UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE FISICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

> Cristalografia de Alguns Compostos Organo-Sintéticos e Complexos de Transições f e d por Difração de Raios X

Carlos Alberto De Simone



•

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos , WSP, para obtenção do título de Doutor em Ciências Física Aplic<u>a</u> da.

Orientador: Prof.Dr.Eduardo Ernesto Castellano

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FÍSICA

São Carlos - São Paulo 1989

1 m.

 MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

 Carlos Alberto De Simone
 APRESENTADA AO INSTITUTO DE

 FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,

 EM 04
 DE agosto

Comissão Julgadora:



Julio Zukerman Schpector

Prof. Dr Geraldo Vicentini

Prof. Dr. Lea Barbieri Zinner

Este trabalho contou com o apoio financeiro do PICD/CAPES.

Dedico este trabalho a minha mãe, a minha esposa Roseli, e aos meus irmãos.

Tabela de Conteúdo

Agradecim	entosiv		
Tabela de	Conteúdov		
Lista de Fi	gurasix		
Lista de Ta	abelasXii		
Resumo	XVI	i	
Abstract			
Introdução	01		
Capítulo I			
Fundamen	tos Teóricos e Metodologia		
I.1	Redução dos dados4		
I.2	Espalhamento por uma distribuição não uniforme de		
	elétrons		
I.3	Difração por um cristal		
I.4	0 método de Patterson		
I.5	Síntese de Fourier e Fourier-diferença		
1.6	Generalidades sobre Métodos diretos		
	I.6.1 Introdução		
	I.6.2 Fatores de estrutura unitários e normalizados		
	1.6.3 Determinante de Karle-Hauptman		
	1.6.4 Equação de Sayre		
	1.6.5 Invariantes e semi-invariantes estruturais		
	I.6.6 Especificação da origem		
	I.6.7 Relações de probabilidade		
Capítulo I	[
Os elemen	tos lantanóides e as principais geometrias de		
coordenaç	ao dos poliedros formados por seus complexos		
II.1	Introdução		
II.2	Considerações gerais sobre os lantanóides		
11.3	Geometrias de coordenação		
	II.3.1 Poliedros com número de coordenação 7		
	II.3.1.1 Bipirâmide pentagonal (BP), (D _{5h})		
	II.3.1.2 Poliedro intermediário com simetria (C ₂)		
	II.3.1.3 Prisma trigonal monoencapuzado (PTM),		
	(C _{2V})		
	II.3.1.4 Antiprisma trigonal monoencapuzado		
•	(ATM), (C ₃ y)		
	II.3.2 Poliedros com número de coordenação 8		

- v -

Tabela de Conteúdo

]	I.3.2.1	Dodecaedro	44
]	I.3.2.2	Antiprisma quadrado (antiprisma de	
			Arquimedes)	45
]	1.3.2.3	Transição antiprisma de Arquimedes –	
			dodecaedro	46
	II.3.3	Polied	ros com número de coordenação 9	48
]	[1.3.3.1	Prisma trigonal triencapuzado (PTT)	48
]	II.3.3.2	Antiprisma quadrado monoencapuzado –	
			(AAM)	49
]	II.3.3.3	Transição entre os poliedros AAM - PTT	50
Capítulo I	П			
Determina	ição est	rutural	l e estudo dos poliedros de	
coordenaq	zo de c	omplex	os de lantanóides (III)	53
III.1	Introdu	UÇÃO		54
III.2	As estr	uturas	cristalinas e moleculares dos complexos:	
	(INd(No	CS)3 (HN	$(PA)_{3}$ [Nd(NCS) ₃ (HMPA) ₄]), [La(NCS) ₃	
	(HMPA	.)4] e {[N	Id (DMF)3 (H2O)6] (CF3SO3)3)	54
	111.2.1	Experi	mental	54
111.3	Determ	inação (e refinamento da estrutura do complexo	
		PA) Dogodi		55
	111.3.1	Descrit	cao da estrutura	60
111.4	Determ	Anans	e e discussão da estrutura	65
111.4		IIIIAÇAO (DA)	e relinamento da estrutura do complexo	10
		Descriv	são da estevitura	69
	III.4.7	Anális	e e discussão da estrutura	/) 75
111.5	Determ	inacão	e refinamento da estrutura do complexo	/)
	Nd(DM)	F)		R 1
	III.5.1	Descriq	cão da estrutura	01
	111.5.2	Anális	e e discussão da estrutura	
Capítulo I	V			
Aspectos	gerais d	o contr	role de insetos nocivos	
IV.1	Introdu	ıção		94
	IV.1.1	Control	le hormonal no desenvolvimento dos	
		insetos	5	95
	IV.1.2	Ativida	ade Biológica dos Precocenos e Implicações	
x.		no Con	trole de Insetos	99

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Eduardo Ernesto Castellano pelos muitos ensinamentos transmitidos e acima de tudo pela confiança e amizade demonstrada.

A Prof^a. Yvonne P. Mascarenhas pelo apoio desde a minha formação acadêmica, e por introduzir-me na área de cristalografia.

Aos Professores Geraldo Vicentini, Léa B. Zinner, José Tércio B. Ferreira e Antônio Eduardo Mauro pelo fornecimento das amostras e pelas colaborações.

Ao amigo Prof. Julio Zukerman Schpector pelas colaborações e valiosas sugestões.

Aos amigos de grupo Carlos de Oliveira Paiva Santos e André Cota pelos muitos auxílios que me prestaram e pela convivência.

Ao José Geraldo Catarino pela grande ajuda com o difratômetro CAD-4, e sobretudo pela amizade.

Ao Augusto Lopes da Rocha pela confecção dos desenhos.

Ao José Dilton Cruz Pessoa pelo excelente trabalho datilográfico.

Ao Valdir Melchior pelos auxílios prestados na parte computacional.

A todos os colegas do Instituto de Física e Química de São Carlos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

- iv -

Tabela de Conteúdo

Capitulo V

As estrutu	ras cris	stalinas e moleculares do precoceno natural	
(II) e anál	logos su	ulfurado s	101
V.1	Introdu	ução	102
V.2	Determinação e refinamento das estruturas cristalinas e		
	molecu	lares do precoceno natural (II) e dos 4 análogos	
	sintétic	205	103
	V.2.1	Experimental	103
	V.2.2	Solução e refinamento das estruturas	107
	V.2.3	Descrição das estruturas	114
	V 2 4	Análise e discussão das estruturas	125
Canítulo V	,		120
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		132
AS estrutu	IFAS CFI	stalinas dos complexos de Cobre(11) com	120
Aminas Un	Introd	1 3	132
VI.1	Determ	ução e refinamento das estruturas cristalinas e	133
* 1.42	molecu	lares dos complexos: [Cu(NCO)2 (di Meen)]2 e	
	[Cu(N ₂)) (NCO) (diEten)]	134
	VI.2.1	Experimental	
	VI.2.2	Solução e refinamento das estruturas	
	VI.2.3	Descrição e análise da estrutura do complexo	•
		[Cu(NCO) ₂ (diMeen)] ₂	141
	VI.2.4	Descrição e análise da estrutura do complexo	
		[Cu(N ₃) (NCO) (diEten)]	145
Considera	ções Fin	1ais	149
Bibliograf	ia		151
Anexo I			158
Fator	es de es	trutura observados e calculados:	158
	([Nd(N	CS)3(HMPA)3][Nd(NCS)3(HMPA)4]}	158
Anexo II			166
Fator	es de es	trutura observados e calculados:	
	(La(NC	S)3(HMPA)4}	166
Anexo III	**********		173
Fator	es de es	trutura observados e calculados:	173
	{[Nd(D]	MF)3(H2O)6](CF3SO3)3)	173
Anexo IV.			178

.....

Tabela de Conteúdo

Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de	
estrutura observados e calculados:	178
Precoceno natural P1	178
Anexo V	182
Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de	
estrutura observados e calculados:	182
Análogo P2	182
Anexo VI	
Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de	
estrutura observados e calculados:	186
Análogo P3	
Anexo VII	192
Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de	
estrutura observados e calculados:	192
Análogo P4	192
Anexo VIII	198
Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de	
estrutura observados e calculados:	198
Análogo P5	198
Anexo IX	204
Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de	
estrutura observados e calculados:	204
[Cu(NCO)2(diMeen)]2	204
Anexo X	213
Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de	
estrutura observados e calculados:	213
[Cu(N ₃)(NCO)(diEten)]	213

Lista de Figuras

Figura 1	Espalhamento de radiação por uma distribuição de elétrons	6
Figura 2	Geometria do espalhamento	6
Figura 3	Exemplo uni-dimensional do mapa de Patterson	10
Figura 4	Fator de estrutura F(h) como uma soma das componentes	
	$F_p(\underline{h}) + F_L(\underline{h})$	12
Figura 5	Interpretação da desigualdade $ U(h_2) - \delta \leq r$	17
Figura 6	Variação do valor do determinante de Karle e Hauptman	
-	de $3^{\underline{a}}$ ordem com $\phi(\underline{h}_1) + \phi(\underline{h}_2) + \phi(\underline{h}_1 - \underline{h}_2)$	19
Figura 7	Gráfico de P+ em função de $\left(N^{-1/2} \mid E_{\underline{h}} \mid \sum_{\underline{k}} E_{\underline{k}} \mid E_{\underline{h}}^{-} \right)$	27
Figura 8	$P(\phi_{hk})$ em função de $\phi_{hk}($ °)	28
Figura 9	Arranjo de sete partículas na superfície de uma esfera	38
Figura 10	Bipirâmide pentagonal: (a) parâmetros característicos (b) poliedro de coordenação	40
Figura 11	Poliedro com simetria C ₂	41
Figura 12	Prisma trigonal monoencapuzado: (a) parâmetros	
	caracteristicos. (b) poliedro de coordenação	42
Figura 13	Antiprisma trigonal monoencapuzado. (a) parâmetros	
Elauna 14	característicos. (b) poliedro de coordenação	43
FIGURA 14	Dodecaedro (D_{2d})	44
Figura 16	Anuprisma de Arquimedes (D _{4d})	44
rigula 10	(a) em dodecaedro (c) através de um poliedro	
	intermediário(b).	47
Figura 17	Transição entre poliedros de coordenação 8	48
Figura 18	Prisma trigonal triencapuzado (D _{3h})	49
Figura 19	Antiprisma de Arquimedes monoencapuzado (C _{4v})	50
Figura 20	Transições entre poliedros AAM (C_{4v}) $\leftrightarrow C_{2v} \leftrightarrow PTT(D_{3h})$	52
Figura 21	Vista perspectiva da molécula de Nd(HMPA) contendo os	
P ' C	grupos ligantes independentes cristalográficamente	61
rigura 22	Projeção estereoscopica da molécula de Nd(HMPA)	62
rigura 23	Projeção do poliedro com número de coordenação 6 ao longo do eixo c	63

Lista de Figuras

Figura 24	Projeção do poliedro com número de coordenação 7 ao longo do eixo c	63
Figura 25	Vista em perspectiva da molécula de La(HMPA)	75
Figura 26	Projeção estereoscópica da molécula de La(HMPA).	76
Figura 27	Poliedro de coordenação do complexo de La(HMPA) com	
	as distâncias interatômicas	79
Figura 28	Vista em perspectiva da molécula de Nd(DMF)	85
Figura 29	Projeção estereoscópica da molécula de Nd(DMF)	86
Figura 30	Espectro de absorção para Nd(DMF)	88
Figura 31	Espectro de emissão do composto de Eu	89
Figura 32	Poliedro de coordenação do Nd(DMF)	89
Figura 33	Controle hormonal no ciclo de vida dos insetos.	95
Figura 34	Hormônio de muda	96
Figura 35.	Hormônio juvenil	97
Figura 36	Análogos sintéticos dos hormônios juvenis	98
Figura 37	Precocenos naturais I e II.	99
Figura 38	Indução de metamorfose precoce em Dysdercus	
	cinguiatus	100
Figura 39 Elever 40	Análogos dos precocenos	102
rigura 40	Grupo espacial P2 _{1/n} com respectivas operações de	104
Figura 41	Vista em perspectiva da molécula do precoceno De	115
Figura 42	a) Distâncias interatômicas (Å) com desvios padrão entre parênteses b) Angulos interatômicos (⁰) com desvios	1 1)
B: (A	padrão entre parênteses.	116
Figura 43	Vista em perspectiva da molécula do análogo P_2	117
rigura 44	a) Distancias interatômicas (A) com desvios padrão entre parênteses b) Angulos interatômicos (°) com desvios	
Eigung 45	padrao entre parenteses.	118
Figura 4)	vista em perspectiva da molecula do analogo P ₃	119
rigura 40	a) Distancias interatomicas (A) com desvios padrao entre parênteses b) Angulos interatômicos (⁰) com desvios	120
Figura 47	Vista em perspectiva da molécula do apólogo D.	120
	om perspective de molécule de allalego F4	

- x -

Lista de Figuras

Figura 48	a) Distâncias interatômicas (Å) com desvios padrão entre parênteses b) Angulos interatômicos (°) com desvios	
	padrão entre parênteses.	122
Figura 49	Vista em perspectiva da molécula do análogo P5	123
Figura 50	a) Distâncias interatômicas (Å) com desvios padrão entre parênteses b) Angulos interatômicos (°) com desvios	
	padrao entre parenteses.	124
Figura 51	Distâncias e ângulos para o anel cromano: (a) aduto de Dianin com etanol, (b) aduto de Dianin com clorofórmio	125
Figura 52	Vista estereoscópica do empacotamento molecular para o precoceno P ₁	127
Figura 53	Vista em perspectiva paralela ao plano do anel benzênico para o análogo P ₂	129
Figura 54	Vista estereoscópica do empacotamento molecular para o composto P2	131
Figura 55	Geometrias de coordenação de íons Cu(II)	133
Figura 56	Vista em perspectiva da molécula de [Cu(NCO) ₂ (diMeen)] ₂	144
Figura 57	Projeção estereoscópica do empacotamento molecular para [Cu(NCO) ₂ (diMeen)] ₂	145
Figura 58	Vista em perspectiva da molécula de [Cu(N ₃)(NCO)(diEten)]	147
Figura 59	Projeção estereoscópica para [Cu(N ₃)(NCO)(diEten)]	148

Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Configurações eletrônicas e termos espectroscópicos	
	fundamentais de algumas espécies lantanídicas	35
Tabela 2 –	Energias repulsivas (em unidades arbitrárias) para	
	poliedros com simetria D _{5h} , C ₂ , C _{2v} e C _{3v}	39
Tabela 3 –	Parâmetros característicos da bipirâmide pentagonal	40
Tabela 4 –	Parâmetros característicos para o poliedro com simetria C2	41
Tabela 5 –	Parâmetros característicos do prisma trigonal monoencapuzado	42
Tabela 6 –	Parâmetros característicos do antiprisma trigonal monoencapuzado	43
Tabela 7 –	Parâmetros característicos do dodecaedro	45
Tabela 8 –	Parâmetros característicos do antiprisma quadrado	46
Tabela 9 –	Parâmetros característicos do prisma trigonal triencapuzado	49
Tabela 10 –	Parâmetros característicos do antiprisma de Arquimedes monoencapuzado	51
Tabela 11 –	Dados cristalográficos para os compostos Nd(HMPA), La(HMPA) e Nd(DMF)	
Tabela 12 -	Mapa de Patterson para Nd(HMPA)	
Tabela 13 –	Coordenadas atômicas com os desvios padrão estimados entre parênteses e respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (Å ²) para Nd(HMPA).	59
Tabela 14 –	Parâmetros térmicos anisotrópicos com seus desvios padrão estimados entre parênteses para Nd(HMPA)	60
Tabela 15 –	Distâncias interatômicas (Å) com desvios padrão entre parênteses para Nd(HMPA)	64
Tabela 16 –	Angulos interatômicos (°) com desvios padrão entre parênteses para Nd(HMPA)	
Tabela 17 –	Angulos diedros entre os planos do poliedro de Nd(HMPA) (os átomos que determinam os planos estão	
T -6-1-10	dados entre parênteses)	67
1 adeia 18 –	Angulos diedros entre os planos do poliedro de ordem 7, com os átomos que determinam cada plano dados entre parênteses	6
	har arread	00

-

Lista de Tabelas

Tabela 19 –	Parâmetros característicos experimentais do poliedro (ATM) comparados aos ideais	69
Tabela 20 –	Dados cristalográficos do La(HMPA) no sistema monoclínico	70
Tabela 21 –	Mapa de Patterson para La(HMPA) no sistema monoclínico	70
Tabela 22 –	Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos e equivalentes (Å ²) com desvios padrão entre	
	parenteses para La(HMPA)	73
Tabela 23 –	Fatores anisotrópicos de temperatura, com desvios padrão entre parênteses para La(HMPA)	74
Tabela 24 –	Distâncias interatômicas (Å), com desvios padrão entre parênteses para La(HMPA)	76
Tabela 25 –	Angulos interatômicos (°), com desvios padrão entre parênteses para La(HMPA)	77
Tabela 26 –	Distâncias ion-ligante para os complexos Nd(HMPA) e La(HMPA)	78
Tabela 27 –	Angulos entre os átomos do poliedro de La(HMPA)	79
Tabela 28 –	Angulos diedros entre os planos para La(HMPA) (os átomos que formam cada plano estão dados entre parênteses).	80
Tabela 29 –	Parâmetros característicos experimentais do La(HMPA) comparados aos ideais (PTM).	00
Tabela 30 –	Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura equivalentes isotrópicos (Å ²) para Nd(DMF)	01 84
Tabela 31 –	Parâmetros anisotrópicos para Nd(DMF)	94 84
Tabela 32 –	Distâncias interatômicas (Å) com desvios padrão dados entre parênteses para Nd(DMF)	86
Tabela 33 –	Angulos interatômicos (*) com desvios padrão dados entre parênteses para Nd(DMF)	87
Tabela 34 –	Dados de infravemelho (cm ⁻¹)	
Tabela 35 –	Distâncias e ângulos interatômicos no poliedro de Nd(DMF):	90

Lista de Tabelas

Tabela 36 –	Angulos diedros entre os planos do poliedro de Nd(DMF)	
	(entre parênteses estão os átomos que determinam os	
	planos)	1
Tabela 37 –	Angulos diedros entre algumas faces do poliedro ideal	
	(PTT) e do composto Nd(DMF)	1
Tabela 38 –	Desdobramentos dos níveis ⁷ F; e atividade das	
	transições $5D_0 \rightarrow 7F_i$ para o ion Eu(III) em campos	
	ligantes sem centro de simetria	2
Tabela 39 –	Dados cristalográficos do precoceno(II) e análogos10	04
Tabela 40 -	Dados experimentais do precoceno(II) e análogos1	05
Tabela 41 –	Número de moléculas, densidade, condições de	
	existência e grupo espacial para P ₁ , P ₂ , P ₃ , P ₄ e P ₅	06
Tabela 42 -	Dados sobre o refinamento das estruturas de P ₁ a P ₅ 10	80
Tabela 43 –	Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de	
	temperatura isotrópicos equivalentes (Å ²) com os	
T - 1 - 7 4	desvios padrão dados entre parênteses para P110	09
l adela 44 –	ratores de temperatura anisotrópicos com os desvios	~ ~
Tabela 45 -	paul ao dados entre parenteses para P1	99
	temperatura isotrópicos equivalentes (¹ / ₂) com os	
	desvios padrão dados entre parênteses para P2	10
Tabela 46 –	Fatores de temperatura anisotrópicos com os desvios	
	padrão dados entre parênteses para P21	10
Tabela 47 –	Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de	
	temperatura isotrópicos equivalentes (A ²) com os	
m	desvios padrão dados entre parênteses para P31	11
Tabela 48 –	Fatores de temperatura anisotrópicos com os desvios	
Tabela 40 -	Coordonadas atômicas fracionárias a fataras de	[]
	temperatura isotrópicos equivalentes (12) com os	
	desvios padrão dados entre parênteses para P4	12
Tabela 50 –	Fatores de temperatura anisotrópicos com os desvios	
	padrão dados entre parênteses para P411	12
Tabela 51 –	Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de	
	temperatura isotrópicos equivalentes (A ²) com os	
	desvios padrão dados entre parênteses para P511	3

Lista de Tabelas

Tabela 52 –	Fatores de temperatura anisotrópicos com os desvios padrão dados entre parênteses para P5	113
Tabela 53 –	Distância dos átomos da molécula de P1 ao plano médio do anel benzênico	126
Tabela 54 –	Angulos de torsão de algumas ligações para o precoceno P1	127
Tabela 55 –	Distâncias dos átomos ao plano médio passando pelo anel benzênico	128
Tabela 56 –	Angulos de torsão entre alguns átomos nos análogos dos precocenos P2, P3, P4 e P5.	130
Tabela 57 –	Distâncias de ligação (Å) C(sp ²)-S e C(sp ³)-S dos análogos dos precocenos comparadas às ligações obtidas por alguns autores	130
Tabela 58 –	Distâncias intermoleculares para os compostos P2, P3, P4 e P5	131
Tabela 59 –	Dados cristalográficos para os complexos [Cu(NCO)2 (di Meen)] ₂ e [Cu(N ₃) (NCO) (diEten)]	135
Tabela 60 –	Dados experimentais para os complexos [Cu(NCO) ₂ (diMeen)] ₂ e [Cu(N ₃) (NCO) (diEten)]	136
Tabela 61 –	Dados relativos ao refinamento das estruturas dos complexos de cobre(11)	137
Tabela 62 –	Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (A ²) para o complexo [Cu(NCO) ₂ (diMeen)] ₂	139
Tabela 63 –	Fatores de temperatura anisotrópicos para o complexo [Cu(NCO) ₂ (diMeen)] ₂	140
Tabela 64 –	Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (Å ²) para o complexo [Cu(N ₃) (NCO) (diEten)]	141
Tabela 65 –	Fatores de temperatura anisotrópicos para o complexo [Cu(N ₃) (NCO) (diEten)]	141
Tabela 66 –	Distâncias interatômicas (Å), com desvios padrão entre parênteses para [Cu(NCO)2 (diMeen)]2	142
Tabela 67 –	Angulos interatômicos (°) com desvios-padrão entre parênteses para [Cu(NCO)2 (diMeen)]2	143

Cristalografia	de Alguns	Compostos	Organo-Sin	téticos e
Complexos de	Transições	fed por l	Difração de	Raios X

Lista de Tabelas

Tabela 68 –	Distâncias (Å) e ângulos (°) interatômicos para o	
	complexo [Cu(N ₃)(NCO)(diEten)]146	Ś

Resumo

A técnica de difração de raios X por monocristais foi utilizada na resolução dos problemas resumidos a seguir.

- 1) Complexos de lantanóides:
- 1.1) Estrutura cristalina e molecular do complexo de coordenação ([Nd(NCS)₃(HMPA)₃] [Nd(NCS)₃(HMPA)₄]), (HMPA = hexametilfosforotriamida). O composto cristaliza no sistema trigonal, grupo espacial R3, com a = b = 19.947(3); c = 20.106(3)Å; V = 6928(4)Å³; $M_r = 1891.4$; Z = 3; $D_x = 1.360g \cdot cm^{-3}$; $\lambda(M_0K_e) = 0.71073Å$; $\mu = 1.4 \text{mm}^{-1}$; F(000) = 2922. R = 0.035 para 2168 reflexões observadas (I > 3σ) e 296 parâmetros refinados. Há dois íons Nd³⁺ independentes localizados sobre o eixo de ordem 3. A coordenação do poliedro em torno de um deles é a de um octaedro distorcido formado por três átomos de nitrogênio de três anions NCS- relacionados por simetria e três átomos de oxigênio de três grupos HMPA ralacionados por simetria. Em tôrno do outro ion Nd³⁺ o poliedro de coordenação é um antiprisma trigonal encapuzado de simetria pontual C_{3v}, formado por átomos de nitrogênio de três anions NCS- relacionados por simetria, três átomos de oxigênio de grupos HMPA ralacionados por simetria e um átomo de oxigênio de um grupo HMPA localizado sobre o eixo de ordem 3.
- 1.2) Estrutura cristalina e molecular do complexo de coordenação La(NCS)₃ (HMPA)₄. O composto cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial Cmc2₁ (nº36) com a = 18.212(5); b = 13.862(4); c = 20.848(3)Å; V = 5263.2(3)Å³; M_r = 1029.9; Z = 4; D_x = 1.300g·cm⁻³; λ (M₀K_a) = 0.71073Å; μ = 1.09mm⁻¹; F(000) = 1454. R = 0.09 para 1304 reflexões com (I > 3 σ) e 135 parâmetros refinados. O íon La³⁺ coordena-se a três átomos de nitrogênio de grupos NCS⁻ e a quatro oxigênios de grupos HMPA. Há dois grupos NCS⁻ independentes cristalográficamente. Um deles encontra-se em posição especial sobre um plano de reflexão e o outro em posição geral. Quanto aos grupos HMPA, três deles ocupam posições sobre planos de reflexão e um grupo está em posição geral. O número de coordenação é sete e o poliedro é um prisma trigonal monoencapuzado de simetria aproximada C_{2y}.

Resumo

- 1.3) Estrutura cristalina e molecular do complexo de coordenação (Nd(CF₃SO₃)(DMF)₃(H₂O)₆), (DMF = dimetilformamida). Este composto cristaliza no sistema trigonal, grupo espacial R3m (nº160), com a b 18.788(2); c 8.589(4)Å; V 2625.6(1)Å³; M_r = 918.8; Z = 3; D_x = 1.700g·cm⁻³; λ(M₀K_a) = 0.71073Å; μ = 1.7mm⁻¹; F(000) = 1368. R = 0.060 para 1119 reflexões com (I > 3σ) e 83 parâmetros refinados. O cátion Nd³⁺ está localizado numa posição especial (0, 0, 0), sobre o eixo de ordem 3. O poliedro de coordenação em tôrno do íon é um prisma trigonal triencapuzado com número de coordenação nove e simetria pontual D_{3h}. O poliedro é formado por 6 átomos de oxigênio de moléculas de água relacionados por simetria ocupando os vértices do prisma, e 3 átomos de oxigênio de grupos DMF também relacionados por simetria, que formam os três capuzes.
- 2) Composto natural (precoceno) e 4 análogos sintéticos sulfurados.
- 2.1) Estrutura cristalina e molecular e estudo da conformação do produto natural 6,7-dimetoxi-2,2-dimetil-cromeno, um composto com atividade anti-hormônio juvenil em insetos. M_r = 220.0, ortorrômbico, Pca2₁ (n^o29), a = 14.358(2), b = 9.297(1), c = 9.011(1)Å, V = 1202.9(4)Å³, Z = 4, D_x = 1.216g·cm⁻³, λ(M₀K_α) = 0.71073Å, μ = 0.5mm⁻¹, R = 0.044 para 866 reflexões com (I > 30) e 146 parâmetros refinados. Dos dois aneis que compõem a molécula, o anel benzênico apresenta um comportamento planar normal e o heterociclo que contém o átomo de oxigênio é distorcido com uma forma aproximada de meio bote.
- 2.2) Estruturas cristalinas e moleculares e estereoquímica dos compostos análogos dos precocenos: 1) 2, 2, 6-trimetil-2H-1-benzotio-pirano-1, 1-dióxido, M_r = 222.3, ortorrômbico, P212121, a = 7.357(2), b = 10.186(3), c = 15.253(2)Å, V =1143.0(8)Å3, Z = 4, D_x = 1.292g·cm⁻³, R = 0.050; 2) 6,7-dimetoxi-2, 2-dimetil-3, 4-dihidro-3, 4-epoxi-2H-1-benzotiopirano-1, 1-dióxido, M_r = 284.33, monoclínico, P21/n, a = 12.180(5), b = 6.535(2), c = 16.183(7)Å, β = 91.27(4)°, V =1344.3(9)Å3, Z = 4, D_x = 1.405g·cm⁻³, R = 0.053; 3) 6-metoxi-2, 2-dimetil-2H-1-benzotiopirano-1, 1-dióxido, M_r = 238.31, monoclínico, P21/n, a = 6.629(2), b = 17.233(3), c = 10.494(3)Å, β = 92.45(3)°,

Resumo

V =1197.7(9)Å³, Z = 4, $D_x = 1.321g \cdot cm^{-3}$, R = 0.043; 4) 7-etoxi-6metoxi-2, 2-demetil-2H-1-benzotiopirano-1, 1-dióxido, $M_r = 282.36$, monoclínico, P21/c, a = 11.372(2), b = 10.544(3), c = 12.122(3)Å, $\beta = 106.23(2)^\circ$, V = 1396(1)Å³, Z = 4, $D_x = 1.344g \cdot cm^{-3}$, R = 0.042. Os aneis benzênicos dos 4 compostos apresentam-se planares. Os heterociclos são distorcidos e os átomos de enxofre estão numa configuração tetraédrica, com ângulos diédricos entre planos C-S-C e O-S-O que variam de 89.1(1) a 90.3(2)Å. As distâncias de ligações S-C(sp²) variam entre 1.751(8) e 1.763(2)Å e as distâncias S-C(sp³) variam entre 1.766(2) e 1.838(6)Å.

- 3) Estudos estruturais de complexos de coordenação envolvendo cobre(II).
- 3.1) [Cu(NCO)₂(diMeen)]₂: $M_r = 471.08$, monoclínico, P2₁/c (nº14), a = 12.216(2), b = 10.662(1), c = 14.997(4)Å, $\beta = 96.09(3)^\circ$, V = 1942.29(9)Å³, Z = 4, $D_x = 1.610g \cdot cm^{-3}$, $\lambda(M_0K_{es}) = 0.71073Å$, $\mu = 2.14mm^{-1}$, R = 0.043 para 2172 reflexões com (I > 3 σ) e 237 parâmetros refinados. O complexo é dimérico, onde cada átomo de cobre está ligado a 5 átomos de nitrogênio pertencentes a dois grupos cianatos que fazem pontes, um cianato terminal, e os nitrogênios restantes de dois ligantes diMeen. A geometria de coordenação para cada metal é aproximadamente a de uma pirâmide de base quadrada, com os nitrogênios pontes ocupando a posição apical em ambos os casos.
- 3.2) [Cu(N₃) (NCO) (diEten)]: $M_r = 261.54$, monoclínico, P2₁/n, a = 8.336(1), b = 17.405(3), c = 8.376(1)Å, $\beta = 109.73(2)^\circ$, V = 1143.97(5)Å³, Z = 4, D_x = 1.520g cm⁻³, $\lambda(M_0K_{cs}) = 0.71073Å$, $\mu = 1.8 \text{ mm}^{-1}$, R = 0.09 para 1481 reflexões com (I > 3 σ) e 138 parâmetros refinados. Através das operações de simetria as moléculas formam dímeros, com as metades relacionadas por um centro de inversão. O átomo de cobre está ligado a 5 nitrogênios pertencentes a um grupo azido (N₃) que forma ponte entre os cobres simétricos, um grupo cianato, e os nitrogênios restantes do grupo diEten. A geometria de coordenação é aproximadamente a de uma pirâmide de base quadrada, com o nitrogênio ponte ocupando a posição apical.

Abstract

The technique of X-ray diffraction was applied to the solution of the problems summarized bellow:

- 1) Lanthanides complexes:
- 1.1) Crystal and molecular structure of coordination complex $([Nd(NCS)_3 (HMPA)_3] [Nd(NCS)_3(HMPA)_4]), (HMPA - hexam$ ethylphosphorotriamide). The compound crystallizes in the trigonal system, space group R3, with a = b = 19.947(3); c = 20.106(3)Å; V = 6928(4)Å³; $M_r = 1891.4$; Z = 3; $D_x = 1.360g \cdot cm^{-3}; \lambda(M_0K_{cc}) = 0.71073A; \mu = 1.4mm^{-1};$ F(000) = 2922. R = 0.035 for 2168 observed reflections (I > 3 σ) and 296 refined parameters. There are two independent Nd3+ ions located on the three-fold axis. The coordination polyhedron around one of them is a slightly distorted octahedron formed by three nitrogen atoms of three symmetry related NCS- anions and three oxygen atoms of three symmetry related HMPA groups. Around the other Nd^{3+} ion the coordination polyhedron is a capped trigonal antiprism, of crystallographic point symmetry C_{3v} , formed by the nitrogen atoms of three symmetry related NCS- anions, three oxygen atoms of three symmetry related HMPA groups and an oxygen atom of a HMPA group located on the three-fold axis.
- 1.2) Crystal and molecular structure of coordination complex La(NCS)₃ (HMPA)₄. The compound crystallizes in the orthorhombic system, space group Cmc2₁, with a = 18.212(5); b = 13.862(4); c = 20.848(3)Å; V = 5263.2(3)Å³; M_r = 1029.9; Z = 4; D_x = 1.300g·cm⁻³; $\lambda(M_0K_{x}) = 0.71073Å; \mu = 1.09mm^{-1};$ F(000) = 1454. R = 0.09 for 1304 reflections with (I > 3 σ) and 135 refined parameters The La³⁺ ions coordinated to the three nitrogen atoms of NCS⁻ groups and to the four oxygens of HMPA groups. There are two independent crystallographic NCS⁻ groups. One of them is located on a special position on the reflection plane and the other in general position. Three HMPA groups are located on the reflection planes and one HMPA group is in general position. The coordination number is seven and the coordination polyhedron is a capped trigonal prism of crystallographic point symmetry C_{2v}.

Abstract

- 1.3) Crystal and molecular structure of coordination complex $(Nd(CF_3SO_3)(DMF)_3(H_2O)_6)$, (DMF = dimethylformamide). The compound crystallizes in the trigonal system, space group R3m, with a = b = 18.788(2); c = 8.589(4)Å; $V = 2625.6(1)Å^3$; $M_{\Gamma} = 918.8$; Z = 3; $D_{X} = 1.700g \cdot cm^{-3}$; $\lambda(M_0K_{et}) = 0.71073Å$; $\mu = 1.7mm^{-1}$; F(000) = 1368. R = 0.060 for 1119 observed reflections (I > 3\sigma) and 83 refined parameters. The Nd³⁺ cation is located in the special position (0, 0, 0), on the three-fold axis. The coordination polyhedron around the ion is a tricapped trigonal prism with coordination number nine and point symmetry D_{3h}. The polyhedron is formed by six oxygen atoms of symmetry related H₂O molecules located on the vertices of the prism, and three oxygen atoms of symmetry related DMF groups which form the three caps.
- 2) Natural compound (precocenes) and four sulfured synthetic analogues.
- 2.1) Crystal and molecular structure and conformation study of natural product 6,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-cromane, one compound with insect antijuvenile hormone activity. $M_{\Gamma} = 220.0$, orthorhombic, Pca2₁, with a = 14.358(2), b = 9.297(1), c = 9.011(1)Å, V = 1202.9(4)Å³, Z = 4, D_x = 1.216g·cm⁻³, $\lambda(M_0K_{cc}) = 0.71073Å, \mu = 0.5mm^{-1}, R = 0.044$ for 866 reflections with (I > 3\sigma) and 146 refined parameters. There are two rings in the molecule. The benzene ring is not distorted, but the heterocyclic which contains the oxygen atom is distorted with the approximated middle boat form.
- 2.2) Crystal and molecular structure and stereochemistry of analogues compounds of precocenes: 1) 2,2,6-trimethyl-2H-1-benzothiopyran-1,1-dioxide, $M_r = 222.3$, orthorhombic, P2₁₂₁₂₁, a = 7.357(2), b = 10.186(3), c = 15.253(2)Å, V =1143.0(8)Å³, Z = 4, $D_x = 1.292gcm^{-3}$, R = 0.050; 2) 6, 7-dimethoxy-2, 2-dimethyl-3, 4-dihydro-3, 4-epoxy-2H-1-benzothiopyran-1, 1-dioxide, $M_r = 284.33$, monoclinic, P2₁/n, a = 12.180(5), b = 6.535(2), c = 16.183(7)Å, $\beta = 91.27(4)^\circ$, V =1344.3(9)Å³, Z = 4, $D_x = 1.405g \cdot cm^{-3}$, R = 0.053; 3) 6-methoxy-2, 2-dimethyl-2H-1benzothiopyran-1, 1-dioxide, $M_r = 238.31$, monoclinic, P2₁/n,

Abstract

a = 6.629(2), b = 17.233(3), c = 10.494(3)Å, β = 92.45(3)°, V = 1197.7(9)Å³, Z = 4, D_x = 1.321gcm⁻³, R = 0.043; 4) 7-etoxy-6methoxy-2, 2-dimethyl-2H-1-benzothiopyran-1, 1-dioxide, M_r = 282.36, monoclinic, P2₁/c, a = 11.372(2), b = 10.544(3), c = 12.122(3)Å, β = 106.23(2)°, V = 1396(1)Å³, Z = 4, D_x = 1.344g cm⁻³, R = 0.042. The benzene rings of the four compounds are not distorted. The heterocyclics are distorted and the sulfur atom is in tetrahedral configuration with dihedral angle between planes C-S-C and O-S-O varying from 89.1(1) to 90.3(2)Å. The bond distances S-C(sp²) are between 1.751(8) and 1.763(2)Å and the distances S-C(sp³) vary from 1.766(2) to 1.838(6)Å.

- 3) Structural study of coordination complexes with copper(II).
- 3.1) [Cu(NCO)₂ (diMeen)]₂: $M_r = 471.08$, monoclinic, P2₁/c, with a = 12.216(2), b = 10.662(1), c = 14.997(4)Å, $\beta = 96.09(3)^\circ$, V = 1942.29(9)Å³, Z = 4, D_x = 1.610g·cm⁻³, $\lambda(M_0K_{\alpha}) = 0.71073Å$, $\mu = 2.14$ mm⁻¹, R = 0.043 for 2172 observed reflections (I > 3 σ) and 237 refined parameters. The complex is dimeric, each copper atom surrounded by five nitrogen atoms belonging to two bridging cyanato groups, one terminal cyanato, and the remaining nitrogens from the two diMeen ligands. The coordination geometry for each metal is that of an approximate square-based pyramid, with the bridging cyanato's nitrogens occupying the apical positions in both cases.
- 3.2) [Cu(N₃) (NCO) (diEten)]: $M_r = 261.54$, monoclinic, P2₁/n, a = 8.336(1), b = 17.405(3), c = 8.376(1)Å, $\beta = 109.73(2)^\circ$, V = 1143.97(5)Å³, Z = 4, $D_x = 1.520g \cdot cm^{-3}$, $\lambda(M_0K_x) = 0.71073Å$, $\mu = 1.8 mm^{-1}$, R = 0.09 for 1481 reflections with (I > 3\sigma) and 138 refined parameters. The molecules form dimers through the symmetry operation, with the two halves of the dimer related by a inversion center of symmetry. The copper atom is surrounded by five nitrogen atoms belonging to an azide (N₃) group bridging two symmetric coppers, one cyanato group, and the remaining nitrogens from the diEten ligands. The coordination geometry is that of an approximate square-based pyramid, with the bridging azide's nitrogens occupying the apical positions.

Introdução

O presente trabalho é um estudo cristaloquímico de várias substâncias pertencentes a três famílias diferentes de compostos.

- 1) complexos de lantanóides com diferentes tipos de ligantes;
- 2) produtos organo-sintéticos com propriedades farmacológicas
- complexos de cobre(II) contendo como ligantes grupos (NCO), (N₃) e aminas bidentadas.

Apesar dos métodos espectroscópicos serem capazes de fornecer alguma informação específica de uma estrutura, o estudo cristalográfico é fundamental porque possibilita analisar com precisão a geometria do arranjo atômico de uma molécula. Em particular permite o estudo da coordenação e a simetria local de diferentes tipos e números de ligantes em torno de um ion central, bem como determinar a estereoquímica, comprimentos e ângulos interatômicos e empacotamento de moléculas dentro da cela unitária, revelando eventuais ligações intermoleculares.

O trabalho foi dividido em três partes:

- O objetivo da primeira parte foi determinar as estruturas moleculares e cristalinas, com particular interesse nos poliedros de coordenação, de três complexos de lantanóides: ([Nd(NCS)₃ (HMPA)₃] [Nd(NCS)₃ (HMPA)₄]); La(NCS)₃ (HMPA)₄; Nd(CF₃SO₃)₃ (DMF)₃ (H₂O)₆ e a partir dos dados cristalográficos estabelecer relações com as propriedades espectroscópicas dos complexos. No capítulo II abordamos os aspectos gerais dos lantanóides, bem como uma descrição das principais geometrias de coordenação envolvendo números de coordenação 7, 8 e 9 em torno do ion central tripositivo. No capítulo III apresentamos as estruturas cristalinas e moleculares dos referidos complexos.
- Na segunda parte foram determinadas as estruturas moleculares e cristalinas do produto natural (Precoceno): 6,7 - Dimetoxi - 2,2 dimetil-cromeno, e de 4 análogos sintetizados a partir do referido composto contendo enxofre no heterociclo, a saber:
 - a) 2, 2, 6 trimetil 2H 1 benzotiopirano 1, 1 dióxido

-1-

Introdução

- b) 6 Metoxi 2, 2 dimetil 2H 1 benzotiopirano 1, 1 - dióxido
- c) 7 Etoxi 6 Metoxi 2, 2 dimetil 2H 1 benzotiopirano - 1, 1 - dióxido
- d) 6.7 Dimetoxi 2, 2 dimetil 3.4 dihidro 3.4 epoxi 2H 1 benzotiopirano 1, 1 dióxido

Precocenos são hormônios anti-juvenis utilizados como inseticida seletivo contra pestes de plantações e vetores de doenças tropicais. Os análogos foram sintetizados no intuito de se achar compostos que aumentem a atividade biológica. O objetivo desta etapa foi se fazer um estudo comparativo das conformações moleculares entre o precoceno natural e seus análogos sintéticos, visando a compreensão dos mecanismos de ação como fármacos a nível molecular. O capítulo IV contem um resumo sobre alguns insetos nocivos, assim como a forma usual de combatê-los, o ciclo evolutivo dos mesmos com formas alternativas de combate, e a descrição dos hormônios anti-juvenis (precocenos). No capítulo V apresentamos as estruturas cristalinas e moleculares dos cinco compostos com seus respectivos estudos cristalográficos.

3) A terceira parte do trabalho consiste na determinação da estrutura molecular e cristalina de complexos de cobre(II) com aminas bidentadas, contendo grupos ligantes terminais (NCO) e (N₃) coordenados ao ion cobre(II). Foram determinadas as estruturas cristalinas dos seguintes complexos: [Cu(NCO)₂ (diMeen)]₂ e Cu(N₃)(NCO)(diEten) que estão descritas no capítulo VI. O objetivo do estudo cristalográfico nestes complexos foi determinar a forma de coordenação dos grupos terminais (NCO) e (N₃) ao ion cobre(II) uma vez que os dados espectroscópicos de infra-vermelho indicaram formas diferentes de coordenação para os respectivos ligantes.

No capítulo I enfocamos alguns aspectos gerais da difração de raios X por monocristais e a metodologia empregada na realização do trabalho.

Capítulo I

Fundamentos Teóricos e Metodologia

SERVIÇO DE BIBLIUTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FÍSICA Capítulo I

I.1 Redução dos dados

As intensidades I(hkl) dos feixes difratados pelos diversos planos (hkl) de um cristal, são as quantidades físicas mensuráveis nos experimentos de difração de raios X. Estas intensidades, relacionadas com a densidade eletrônica destes planos, dependem das espécies e distribuição dos átomos na cela unitária, e portanto, é a medida destas quantidades que possibilitará a determinação das posições dos diversos átomos dentro da cela, ou seja, a determinação estrutural.

Estas medidas em todos os cristais estudados neste trabalho foram feitas utilizando o difratômetro Automático CAD-4 da Enraf-Nonius do DFCM-IFQSC.

Neste experimento, um monocristal de tamanho adequado, se possível com faces bem definidas, é montado no difratômetro sem a necessidade de uma orientação específica. Embora as dimensões do cristal possam variar, o diâmetro entre 0,1 e 0,5 mm tem se mostrado o mais apropriado. Um cristal muito pequeno não difrataria o suficiente, e muito grande poderia causar problemas de absorção, principalmente se o cristal possuir átomos pesados. As intensidades e direções de alguns feixes difratados (normalmente 25) são medidas através de varredura automática^[1]. Com estas informações é determinada uma matriz de orientação prévia do cristal, que é posteriormente refinada por procedimento de mínimos-quadrados, até obtermos a matriz própria dos eixos recíprocos do retículo da estrutura. Determinados então os parâmetros da cela unitária e o grupo de simetria de Laue, procede-se a coleta de dados das intensidades dos feixes difratados^[1].

Uma vez obtidas, as intensidades necessitam de correções tendo em vista alguns fatores que as influenciam. O primeiro destes fatores, fator de Lorentz^[2] (L), leva em conta o fato dos pontos do retículo recíproco atravessarem a esfera de reflexão, ou esfera de Ewald com diferentes velocidades. O segundo, fator de polarização^[3] (p), aparece pelo fato do feixe incidente de raios X não ser plano polarizado, e um terceiro fator a ser corrigido nas intensidades dos feixes difratados é o fator de absorção^[2], que depende da densidade média de elétrons no cristal, do comprimento do caminho percorrido dentro deste, e do comprimento de onda λ utilizado.

Os dois primeiros efeitos, ou seja, de Lorentz e polarização podem ser introduzidos na correção[•] como fatores multiplicativos que dependem

Capítulo I

unicamente do ângulo de Bragg (θ_B). Logo a expressão para a intensidade corrigida é dada por:

$$I(hki) = K L p |F_0(hki)|^2$$
(1.1)

onde

I(hkl) - intensidade integrada do feixe difratado.

K = fator de escala determinado pelo método "Wilson Plot"^[4].

L = fator de Lorentz =
$$\frac{1}{\sec 2\theta_B}$$

p = fator de polarização.

 $F_0(hkl)$ - fator de estrutura observado.

No caso específico do difratômetro CAD-4 o efeito de polarização (p) tem uma correção adicional devido à polarização parcial causada no processo de monocromatização da radiação incidente^[5]. Neste caso o fator de polarização para a geometria do difratômetro fica expresso como:

$$p = \left[(PERF) \frac{\cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta_B}{1 + \cos 2\theta_m} + (1 - PERF) \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_B}{1 + \cos^2 2\theta_m} \right]$$
(1.2)

onde

PERF = fator de mosaicidade do cristal monocromador e θ_m = ângulo de Bragg do monocromador.

I.2 Espalhamento por uma distribuição não uniforme de elétrons

Suponhamos que uma amostra qualquer é caracterizada pela função densidade eletrônica $\rho(\underline{r})$. Isto é, em cada elemento de volume ΔV da amostra, o número de elétrons é $\rho(\underline{r})dV$. Essa amostra é atingida por uma onda eletromagnética plana, monocromática, de comprimento de onda λ , que no caso dos raios X está num intervalo de $\lambda = 0.7$ a 2.0Å. Neste caso se ignorarmos os efeitos de polarização mencionados na seção anterior, a amplitude da onda esférica emitida por cada elemento de volume ΔV é proporcional ao número de elétrons neste volume (espalhamento Thompson). Se a onda incide na direção do versor \underline{s}_0 e o detetor é colocado para observar a radiação emitida na direção do versor <u>s</u>, a amplitude total da onda espalhada pode ser obtida por superposição das ondas parciais emitidas por cada elemento de volume. Para realizar essa soma, é necessário considerar que as *fases* dessas ondas parciais são diferentes para cada ΔV . Consideremos Capítulo I

a figura 1 e vamos calcular essas fases no ponto P do elemento de volume ΔV , a uma distância <u>r</u> do ponto O, tomado como origem.

Para simplificar as fórmulas finais é conveniente (mas não imprescindível) que os "versores" s₀ e s tenham módulo $1/\lambda$.



Figura 1: Espalhamento de radiação por Figura 2: Geometria do espalhamento uma distribuição de elétrons.

A diferença de caminho entre a onda espalhada pelo elemento de volume na origem O e o elemento de volume localizado em P é:

$$\Delta \mathbf{L} = \Delta \mathbf{1} + \Delta \mathbf{2} = \mathbf{r} \cdot \left(\mathbf{s} \mathbf{0} \, \lambda \right) - \mathbf{r} \cdot \left(\mathbf{s} \, \lambda \right) = \lambda \mathbf{r} \cdot \left(\mathbf{s} - \mathbf{s} \mathbf{0} \right)$$

A diferença da fase é:

$$\Delta \phi = 2\pi \frac{\Delta L}{\lambda} = 2\pi \underline{r} \cdot (\underline{s} - \underline{s}_0) = 2\pi \underline{r} \cdot \underline{s}$$

onde $S = s - s_0$ é o vetor de espalhamento como mostra a figura 2. Portanto, a onda espalhada na direção S pelo elemento de volume dV localizado em r será:

$$\rho(\underline{\mathbf{r}}) d\mathbf{V} \exp[2\pi i \underline{\mathbf{r}} \cdot \underline{\mathbf{S}}]$$
(1.3)

A onda total espalhada por toda distribuição é dada por:

$$A(\underline{S}) = \int \rho(\underline{r}) \exp[2\pi i \underline{r} \cdot \underline{S}] dV \qquad (1.4)$$

-6-

Capítulo I

Exceto pelo fato desta última expressão valer para o caso de três dimensões, ela representa uma integral de Fourier. Portanto, deverá valer a expressão conjugada:

$$\rho(\underline{r}) = \int A(\underline{s}) \exp[2\pi i \underline{r} \cdot \underline{s}] dV \qquad (1.5)$$

I.3 Difração por um cristal

A princípio pareceria que a expressão (1.5) seria a solução de nosso problema: medidas as ondas espalhadas para um número muito grande de posições do detetor, isto é, para muitos valores diferentes do vetor de espalhamento S, a expressão (1.5) poderia ser numericamente estimada e a função $\rho(\mathbf{r})$ seria conhecida. As posições atômicas coincidem com os máximos de $\rho(\mathbf{r})$ e portanto, uma análise desses máximos forneceria a procurada estrutura molecular. Ocorre que $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica de uma amostra macroscópica, e portanto, o número de máximos esperados é da ordem do número de Avogadro.

A solução para isto está em se conseguir produzir uma amostra macroscópica com densidade eletrônica periódica, na qual a parte não periódica seja um número pequeno de moléculas, isto é, se conseguimos cristalizar a amostra, então:

 A(S) será agora discreta, ou seja, tomará valores diferentes de zero apenas para valores de S em pontos discretos. Estes valores discretos de S nada mais são que as posições de funções delta da sequência infinita (periódica em três dimensões) que resulta da transformada de Fourier da sequência infinita de deltas, a rede cristalina, que "suporta" o arranjo molecular cristalino. Equivale a dizer que S pertencerá a uma rede recíproca:

 $S = ha^* + kb^* + lc^*$

em que \underline{a}^* , \underline{b}^* , \underline{c}^* são translações recíprocas das translações cristalinas \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} e h, k, l são números inteiros.

-7-

Capítulo I

 A expressão (1.5) fornecerá agora não a densidade eletrônica da amostra macroscópica, mas aquela da parte não periódica da amostra: a molécula (ou um número pequeno delas).

Vemos assim que, em princípio, a medida de um número grande de ondas espalhadas por uma amostra macroscópica cristalina, permite a determinação da estrutura molecular $\rho(\underline{r})$ por somas de Fourier.

O fato de uma estrutura cristalina ser periódica permite que a expressão para $\rho(\underline{r})$ seja dada por uma série de Fourier tridimensional da forma:

$$\rho(\underline{\mathbf{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{\mathbf{h}}} F(\underline{\mathbf{h}}) \exp\left[-2\pi i \underline{\mathbf{h}} \cdot \underline{\mathbf{r}}\right]$$
(1.6)

onde as amplitudes agora existem apenas nos pontos da rede reciproca com pesos iguais a $\frac{1}{V} F(\underline{h})$.

Similarmente os coeficientes F(h) da série de Fourier, que são os fatores de estrutura, são expressos numa forma discreta como:

$$F(\underline{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_j(\underline{h}) \exp\left[2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j\right]$$
(1.7)

onde N é o número de átomos contidos na cela unitária, r_j é o vetor definindo a posição do j-ésimo átomo e $f_j(\underline{b})$ é o seu respectivo fator de espalhamento atômico^[5].

Assim, vemos que a equação (1.7) é expressa como quantidades complexas, em função dos módulos e de seus argumentos, ou seja:

$$\mathbf{F}(\underline{\mathbf{h}}) = \left| \mathbf{F}(\underline{\mathbf{h}}) \right| \exp\left[i \phi(\underline{\mathbf{h}}) \right]$$
(1.8)

A representação no plano complexo corresponde a um vetor de comprimento |F(h)|, fazendo um ângulo $\phi(h)$ com o eixo real, ou seja, para um dado ponto da rede recíproca h existe uma fase $\phi(h)$. Para cristais centrossimétricos todas as fases são 0 ou π , ou equivalentemente, os sinais são + ou -, enquanto que para cristais não-centrossimétricos a fase de um fator de estrutura pode assumir valores entre 0 e 2π . Substituindo-se a expressão (1.8) em (1.6) pode-se observar que a densidade eletrônica depende da informação da fase:

$$\rho(\underline{\mathfrak{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{\mathfrak{h}}} |F(\underline{\mathfrak{h}})| \exp[i\phi(\underline{\mathfrak{h}})] \exp[-2\pi i\underline{\mathfrak{h}} \cdot \underline{\mathfrak{r}}]$$
(1.9)

- 8 -

Capítulo I

O problema na determinação de estruturas cristalinas consiste em obter-se os valores dos módulos e fases dos fatores de estrutura a partir dos dados obtidos experimentalmente, ou seja, as intensidades relativas $|F(h)|^2$ que relacionam-se as intensidades integradas I(h) como pode ser visto na equação (1.1). Ocorre que no procedimento de medida descrito anteriormente obtem-se as magnitudes dos fatores de estrutura $|F_0(h)|$, e toda a informação relacionada às fases são perdidas no processo. Este é o chamado problema da fase e o objetivo de diferentes técnicas cristalográficas é tentar o cálculo da densidade eletrônica sem o conhecimento prévio das fases. Há dois métodos que são os mais utilizados para esta finalidade, o método de Patterson e os Métodos Diretos, ambos utilizados neste trabalho e que serão descritos a seguir.

I.4 O método de Patterson

A função de Patterson $P(y)^{[6,7]}$ é definida como:

$$P(\underline{u}) = \int_{V_{\underline{r}}} \rho(\underline{r}) \rho(\underline{u} + \underline{r}) dV_{\underline{r}}$$
(1.10)

e representa portanto a auto-correlação da função densidade eletrônica.

Esta função obviamente apresenta picos para valores de y iguais as distâncias interatômicas da estrutura devido à propriedade fundamental de que a função $\rho(\underline{r})$ é essencialmente nula, exceto em pequenas regiões ao redor dos núcleos atômicos.

 $P(\underline{y})$ não pode ser calculada a partir da sua definição já que $\rho(\underline{r})$ não é inicialmente conhecida. Entretanto é fácil mostrar usando o teorema da convolução^[8] que $P(\underline{y})$ é a série de Fourier calculada com as intensidades $|F(\underline{h})|^2$ como coeficientes da forma seguinte:

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{h} \sum_{k} \sum_{i} |F(hki)|^{2} \cos\left[2\pi (hu + kv + iw)\right] \qquad (1.11)$$

onde u = x_j - x_i , v = y_j - y_i , w = z_j - z_i , sendo (z_j , y_j , z_j) e (x_i , y_i , z_i) as coordenadas fracionárias dos átomos i e j, desde que não haja superposição dos picos da função P(u,v,w). Desta forma, se houver um máximo de P(u,v,w) em algum ponto (u_1 , v_1 , w_1), então há dois máximos (átomos) na distribuição $\rho(x,y,z)$ cuja separação é dada pelo vetor de componentes (u_1 , v_1 , w_1).

. Capítulo I

Como exemplo consideremos uma cela unitária uni-dimensional contendo três átomos. A figura 3a mostra as posições dos três picos de densidade eletrônica, com seus valores máximos $\rho(x)$ aproximadamente proporcionais a seus respectivos números atômicos (Z). Na figura 3b esquematizamos o resultado da aplicação da função de Patterson também conhecida por síntese ou mapa de Patterson, que é dada neste exemplo unidimensional por:



$$P(u) = \int \rho(x) \rho(u+x) dx \qquad (1.12)$$

Figura 3: Exemplo uni-dimensional do mapa de Patterson

Os picos desta função ocorrem para valores de y iguais a $\pm(x_2 - x_1)$, $\pm(x_3 - x_1) \pm(x_3 - x_2)$ e também na origem, porque cada átomo está a uma distância igual a zero de si próprio.

Se houver N átomos na cela unitária, então o mapa de Patterson apresentará N² picos, sendo N na origem, onde estarão superpostos, e N² - N distribuidos pela cela. Como há um centro de inversão, o número de picos únicos é $(N^2 - N)/2$. A altura dos picos da função de Patterson é aproximadamente proporcional ao produto dos números atômicos de dois átomos localizados nas extremidades do vetor y, e por esta razão a largura de qualquer pico torna-se maior do que as dos picos da densidade eletrônica.

Capítulo I

As intensidades relativas $|F(h)|^2$ que são os coeficientes das sínteses de Fourier, são quantidades reais, centrossimétricas, obtidas experimentalmente, então a transformada de Fourier P(y) é sempre real e centrossimétrica independente da estrutura ser centro ou nãocentrossimétrica.

A utilidade maior da função de Patterson é quando há na estrutura a ser determinada alguns átomos pesados. Os picos correspondentes à estes átomos no mapa de Patterson se sobressaem, tornando possível determinar as suas coordenadas.

O emprego da síntese de Patterson torna-se cada vez mais complicado e difícil quando a substância em estudo possui átomos com números atômicos aproximados, como é o caso de compostos orgânicos. Neste caso as distâncias interatômicas diferem pouco entre si ocorrendo freqüentemente superposição de picos que resultarão em alturas semelhantes tornando quase impossível a interpretação do mapa.

1.5 Sintese de Fourier e Fourier-diferença

Uma vez determinadas as coordenadas do(s) átomo(s) pesado(s), é possível aplicar a expressão (1.7) de uma forma adequada para calcular F(h), levando em conta a informação da fase obtida para este(s) átomo(s). Um critério para a utilização deste método, também chamado método do átomo pesado, é que se cumpra a relação aproximada $\sum Z_{AP}^2 \equiv \sum Z_{AL}^2$, onde Z_{AP} e Z_{AL} são os números atômicos dos átomos pesados e dos átomos leves respectivamente.

O fator de estrutura $F(\underline{h})$ é uma soma de vetores do plano complexo, cada um com comprimento $f_n(|\underline{h}|)$ e com fase $\phi_n(\underline{h}) = \exp\left[2\pi i\underline{h} \cdot \underline{r}_{\underline{n}}\right]$. Se numa estrutura há N_p átomos pesados e N_L átomos leves, então $F(\underline{h})$ pode ser escrita como:

$$F(\underline{h}) = \sum_{n_p=1}^{N_p} f_{n_p}(|\underline{h}|) \exp\left[2\pi i \underline{h} \cdot \hat{r}_{n_p}\right] + \sum_{n_L=1}^{N_L} f_{n_L}(|\underline{h}|) \exp\left[2\pi i \underline{h} \cdot \hat{r}_{n_L}\right] =$$

$$= F_p(\underline{h}) + F_L(\underline{h})$$
(1.13)

-11-

onde $F_p(h)$ e $F_L(h)$ são os fatores de estrutura dos átomos pesados e leves respectivamente.

Se $F_L(h)$ não é muito grande então $\phi_p(h)$ se aproxima muito de $\phi(h)$, como pode ser visto na figura 4.





Com esta fase pode-se calcular uma síntese de Fourier, como em (1.6), com os coeficientes definidos por:

$$\mathbf{F}(\underline{\mathbf{h}}) = |\mathbf{F}_{0}(\underline{\mathbf{h}})| \cdot \exp\left[i\phi_{\mathbf{p}}(\underline{\mathbf{h}})\right]$$
(1.14)

onde $F_0(h)$ é o fator de estrutura observado, ou seja, o módulo do fator de estrutura total, e $\phi_p(h)$ é a fase de $F_p(h)$. Em condições favoráveis, este mapa de Fourier fornecerá posições de átomos adicionais que, levadas à expressão (1.7) permitem o cálculo de novo F(h). Este processo cíclico continua até que todos os átomos da estrutura sejam localizados. A resolução entre picos de átomos leves neste processo cíclico pode ser melhorada, utilizando-se um peso para cada coeficiente da síntese^[9] definido por:

$$W = \frac{I_{1}(x)}{I_{0}(x)}; \quad x = \frac{z \left| F_{0}(\underline{h}) \right| \left| F_{P}(\underline{h}) \right|}{\sum_{n=1}^{N_{L}} f_{n}(\underline{h})}$$
(1.15)

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

Assim, o melhor mapa de Fourier para localizar átomos leves seria:

- 12 -

Capítulo I

$$\rho(\underline{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}} W |F_0(\underline{h})| \cdot \exp[i\phi_p(\underline{h})] \cdot \exp[-2\pi i(\underline{h}) \cdot (\underline{r})]$$
(1.16)

com W definido na expressão (1.15).

A presença dos átomos pesados produz flutuações de fundo nos mapas de Fourier, as vezes comparáveis à altura dos picos dos átomos leves. Por este motivo, pode-se subtrair a contribuição dos átomos pesados e dos átomos leves já encontrados, o que é feito na síntese de Fourier-diferença^[3] que é dada por:

$$\Delta \rho(\underline{\mathbf{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{\mathbf{h}}} \left(\mathbf{W} \left| \mathbf{F}_{0}(\underline{\mathbf{h}}) \right| - \left| \mathbf{F}_{p}(\underline{\mathbf{h}}) \right| \right) \exp \left[\phi_{p}(\underline{\mathbf{h}}) - 2\pi \underline{\mathbf{h}} \cdot \underline{\mathbf{r}} \right]$$
(1.17)

O "índice de discordância, R" que avalia a consistência entre o modelo da estrutura encontrada e a estrutura real é dado por:

$$R = \frac{\sum_{\underline{h}} (|F_0(\underline{h})| - k|F_c(\underline{h})|)}{\sum_{\underline{h}} |F_0(\underline{h})|}$$
(1.18)

onde $F_c(h)$ é o fator de estrutura calculado no processo de refinamento utilizando o "método dos mínimos-quadrados"^[10], e k é um fator de escala. Análogamente, o índice de discordância ponderado, Rw, que leva em conta o sistema de pesos adotado é dado por:

$$R_{\mathbf{W}} = \frac{\frac{\sum_{\underline{h}} W_{\underline{h}} (|F_0(\underline{h})| - k |F_c(\underline{h})|)^2}{\sum_{\underline{h}} W_{\underline{h}} |F_0(\underline{h})|^2}$$
(1.19)

I.6 Generalidades sobre Métodos diretos

I.6.1 Introdução

Os "Métodos Diretos" são assim chamados porque procuram derivar as fases dos fatores de estrutura diretamente através de meios matemáticos envolvendo desigualdades e probabilidades, utilizando os dados de difração de raios X. Como os módulos dos fatores de estrutura podem ser obtidos por medidas experimentais das intensidades observadas, pode-se estabelecer
Capítulo I

relações entre os fatores de estrutura, que resultarão em relações entre as fases dos mesmos. Para estabelecer estas relações matemáticas, é necessário introduzir informações físicas que a priori são conhecidas. Estas informações são restrições à densidade eletrônica $p(\underline{r})$. Como a densidade eletrônica é uma soma de Fourier (equação 1.6), certas condições impostas sobre a mesma podem ser transladadas como restrições aos coeficientes da soma de Fourier que são os fatores de estrutura. Desta forma, a imposição de um vínculo à $p(\underline{r})$ traduz-se no espaço recíproco em relações de fase. As condições principais sobre a densidade eletrônica e que formam a base física do método são:

- a) $\rho(\mathbf{r})$ é sempre positiva.
- b) $\rho(\mathbf{r})$ consiste de átomos discretos.

I.6.2 Fatores de estrutura unitários e normalizados

Sob o ponto de vista dos métodos diretos é conveniente utilizar algumas expressões derivadas do fator de estrutura como é o caso do "fator de estrutura unitário" que é usado nas relações de desigualdade que veremos mais adiante.

Na resolução de estruturas cristalinas o interesse inicial está voltado para a obtenção das posições atômicas e portanto os efeitos da forma atômica dependente de sen $\theta/\lambda^{[3]}$ podem ser removidos dos fatores de estrutura representando o átomo por um ponto geométrico. O fator de estrutura unitário é dado por:

$$U(\underline{h}) = \frac{F(\underline{h})}{\sum_{n=1}^{N} f_n(\underline{h})}$$
(1.20)

onde N é o número de átomos na cela unitária e $f_n(h)$ o fator de espalhamento atômico para o n-ésimo átomo.

Desde que $\sum_{n=1}^{N} f_n(\underline{h})$ é o máximo valor possível de F(<u>h</u>), U(<u>h</u>) é o fator de estrutura expresso como uma fração do seu máximo valor possível, ou seja, a unidade. Por analogia com a fórmula usual para F(<u>h</u>) podemos escrever:

$$U(\underline{h}) = \sum_{n=1}^{N} \sigma_n \exp\left(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{\underline{n}}\right)$$
(1.21)

- 14 -

onde σ_n chamado fator de espalhamento unitário é definido por:

$$\sigma_{n} = \frac{f_{n}(\underline{h})}{\sum_{n=1}^{N} f_{n}(\underline{h})}$$
(1.22)

Outra quantidade utilizada nos métodos diretos é o fator de estrutura normalizado E(h). Para estruturas com todos os átomos da mesma forma ele é idêntico ao fator de estrutura unitário a menos de um fator de escala. O fator de estrutura normalizado é dado por:

$$\left| E(\underline{h}) \right|^{2} = \frac{\mathbf{k} \left| F(\underline{h}) \right|^{2}}{\epsilon \sum_{n=1}^{N} f_{n}^{2}(\underline{h}) \exp\left(-2B \operatorname{sen}^{2} \frac{\theta}{\lambda^{2}}\right)}$$
(1.23)

onde k é um fator de escala e B é o fator de temperatura isotrópico igual para todos os átomos, ambos calculados pelo método gráfico de $WILSON^{[4]}$. ε é um fator que leva em conta a simetria do grupo espacial sobre o valor de $|F(h)|^2$, e está tabulado por ROGERS^[11] para diferentes elementos de simetria.

I.6.3 Determinante de Karle-Hauptman

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

A importância disto está no fato de que qualquer conjunto de desigualdades que derivam de $\rho(\underline{r})$ sendo não negativo está contido no conjunto derivado das relações que serão descritas a seguir. As relações de desigualdade foram primeiramente obtidas por HARKER e KASPER^[12], mas descreveremos aqui as relações de desigualdade de KARLE e HAUPTMAN^[13], porque estas são mais gerais. A condição de positividade de $\rho(\underline{r})$ pode ser mostrada através de uma forma determinantal da expressão quadrática hermitiana:

$$\mathbf{q} = \mathbf{X} \mathbf{F} \mathbf{X}^{+} \tag{1.24}$$

onde F é uma matriz cujos elementos são do tipo $F(h_1 - h_2)$, X é uma matriz linha do tipo X = $(X(o), X(h_1)...X(h_n))$ e X⁺ é sua adjunta.

Capítulo I

Expressando os fatores de estrutura F(h) em termos de U(h) o determinante de ordem n de KARLE e HAUPTMAN é dado por:

Para qualquer n e X arbitrários mostra-se que q > 0, ou seja, a matriz F é semi-definida positiva, o que é equivalente a dizer que todos os menores de F são maiores que zero.

Um exemplo clássico é dado por KARLE e HAUPTMAN^[13] onde o determinante da matriz de ordem 3 é rearranjado dando uma forma alternativa de expressar a região de fases para um determinado fator de estrutura em função de uma relação aproximada das fases de outros dois, ou seja:

$$\left| U(\underline{h}_{2}) - U(\underline{h}_{1}) U(\underline{h}_{2} - \underline{h}_{1}) \right| \leq \left| \begin{array}{c} 1 & U(\underline{h}_{1}) \\ U(\underline{h}_{1}) & 1 \end{array} \right|^{\frac{1}{2}} \left| \begin{array}{c} 1 & U(\underline{h}_{1} - \underline{h}_{2}) \\ U(\underline{h}_{2} - \underline{h}_{1}) & 1 \end{array} \right|^{\frac{1}{2}} (1.26)$$

Esta relação é representada na figura 5, onde a forma geral para a desigualdade determinantal fica expressa como:

$$\left| U(\underline{h}_{2}) - \delta \right| \leq r \tag{1.27}$$

A figura 5 mostra que os valores de $U(h_2)$ estão contidos num círculo no plano complexo centrado em δ e com raio r. Se $|U(h_2)|$ é conhecido, então o valor de $U(h_2)$ está confinado à linha cheia dentro do círculo.

Se $|U(\underline{h}_2)| \in |U(\underline{h}_2 - \underline{h}_1)|$ forem razoávelmente grandes, a desigualdade (1.26) se torna bastante restritiva porque r torna-se muito pequeno. Neste caso, $\phi(\underline{h}_2)$, ou seja, a fase de $U(\underline{h}_2)$ é aproximadamente igual a $\phi(\underline{h}_1) + \phi(\underline{h}_2 - \underline{h}_1)$ que é a fase de $U(\underline{h}_1) U(\underline{h}_2 - \underline{h}_1)$, e podemos escrever:

$$\Phi(\underline{h}_{2}) \cong \Phi(\underline{h}_{1}) + \Phi(\underline{h}_{2} - \underline{h}_{1})$$
(1.28)





Para o caso de estruturas centrossimétricas, onde $U(\underline{h}_1) = U(\overline{\underline{h}}_1)$ obtém-se:

$$\begin{array}{ccc} U(\underline{9}) & U(\underline{h}_{\underline{j}}) & U(\underline{2} & \underline{h}_{\underline{j}}) \\ U(\underline{\bar{h}}_{\underline{j}}) & U(\underline{9}) & U(\underline{h}_{\underline{j}}) \\ U(\underline{2} & \underline{\bar{h}}_{\underline{j}}) & U(\underline{\bar{h}}_{\underline{j}}) & U(\underline{9}) \end{array}$$

$$(1.29)$$

ou

$$\left| U(\underline{h}_{j}) \right|^{2} \leq \frac{1}{2} U(\underline{0}) \left[U(\underline{0}) + U(2 \underline{h}_{j}) \right]$$
(1.30)

o que corresponde a um sinal positivo para $U(2h_1)$ ou seja, $s(2h_1) = +$.

Se $|U(2h_1)|$ e $|U(h_1)|$ forem ambos grandes, como decorrência da positividade da densidade eletrônica, o sinal de $|U(2h_1)|$ é mais provavelmente positivo do que negativo, independentemente do sinal de $|U(h_1)|$.

Para três reflexões fortes $U(\underline{h}_1)$, $U(\underline{h}_2) \in U(\underline{h}_1 - \underline{h}_2)$, o determinante fica:

$$\begin{array}{ccc} U(\underline{0}) & U(\underline{h}_{1}) & U(\underline{h}_{2}) \\ U(\overline{h}_{1}) & U(\underline{0}) & U(\overline{h}_{1} + \underline{h}_{2}) \\ U(\overline{h}_{2}) & U(\overline{h}_{2} + \underline{h}_{1}) & U(\underline{0}) \end{array} \ge 0 \quad (1.31)$$

ou

$$\begin{bmatrix} U(\underline{0}) \end{bmatrix}^{3} - U(\underline{0}) \begin{bmatrix} U(\underline{h}_{1}) \\ \vdots \end{bmatrix}^{2} + \begin{bmatrix} U(\underline{h}_{2}) \\ \vdots \end{bmatrix}^{2} + \begin{bmatrix} U(\underline{h}_{1} - \underline{h}_{2}) \\ \vdots \end{bmatrix}^{2} \end{bmatrix}^{2} + 2U(\underline{h}_{1}) U(\underline{h}_{2}) U(\underline{h}_{1} - \underline{h}_{2}) \ge 0$$
(1.32)

conduzindo à chamada "relação de sinais":

$$\mathbf{s}\left(\mathbf{\bar{h}}_{1}\right) \, \mathbf{s}\left(\mathbf{h}_{2}\right) \, \mathbf{s}\left(\mathbf{h}_{1} - \mathbf{h}_{2}\right) = +1 \tag{1.33}$$

Se as três reflexões forem fortes os átomos devem ocupar posições que produzam máximos para as três componentes de Fourier simultaneamente. Observe-se que o *produto* dos três sinais é provavelmente positivo, comportando quatro possíveis combinações: (+++, +--, -+-, --+).

Para estruturas não-centrossimétricas temos:

$$\begin{bmatrix} U(\underline{9}) \end{bmatrix}^{3} - U(\underline{9}) \begin{bmatrix} \left| U(\underline{h}_{1}) \right|^{2} + \left| U(\underline{h}_{2}) \right|^{2} + \left| U(\underline{h}_{1} - \underline{h}_{2}) \right|^{2} \end{bmatrix}^{2} + (1.34)$$

$$+ 2 \left| U(\underline{\tilde{h}}_{1}) U(\underline{h}_{2}) U(\underline{h}_{1} - \underline{h}_{2}) \right| \cdot \cos \left[\phi(\underline{\tilde{h}}_{1}) + \phi(\underline{h}_{2}) + \phi(\underline{h}_{1} - \underline{h}_{2}) \right] \ge 0$$

ou seja:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \left[\Phi(\underline{h}_{j}) + \Phi(\underline{h}_{j}) + \Phi(\underline{h}_{j} - \underline{h}_{j}) \right]^{2}$$

$$\geq \frac{-\left[U(\underline{0}) \right]^{3} - U(\underline{0}) \left[\left| U(\underline{h}_{j}) \right|^{2} + \left| U(\underline{h}_{2}) \right|^{2} + \left| U(\underline{h}_{j} - \underline{h}_{2}) \right|^{2} \right]}{2 \left| U(\underline{h}_{j}) U(\underline{h}_{j}) U(\underline{h}_{j}) U(\underline{h}_{j} - \underline{h}_{2}) \right|}$$
(1.35)

Para módulos dos fatores de estrutura suficientemente grandes, e para estruturas em que $[U(\underline{o})]^3$ seja suficientemente pequeno, a desigualdade

(1.35) estabelece uma restrição para os valores permitidos de $\phi(\bar{h}_1) + \phi(\bar{h}_2) + \phi(\bar{h}_1 - \bar{h}_2)$, como mostra a figura 6.



Figura 6: Variação do valor do determinante de Karle e Hauptman de 3^a ordem com $\phi(\overline{h}_1) + \phi(\underline{h}_2) + \phi(\underline{h}_1 - \underline{h}_2)$.

I.6.4 Equação de Sayre

Após a proposição de HARKER e KASPER e KARLE e HAUPTMAN de um método analítico pora determinar fases de fatores de estrutura a partir de suas magnitudes, envolvendo desigualdades, a próxima etapa no desenvolvimento dos métodos diretos foi iniciada por SAYRE^[14], COCHRAN^[15] e ZACHARIASEN^[16]. Eles mostraram que para uma estrutura contendo átomos iguais e resolvidos, os fatores de estrutura são relacionados por equações exatas. Em termos de $\rho(\underline{r})$ pode-se afirmar que a menos de um fator de escala e eventualmente de forma "c", temos que:

$$\rho^{2}(\underline{r}) = \rho(\underline{r}) \cdot \rho(\underline{r}) = c \cdot \rho(\underline{r})$$
(1.36)

A equação (1.6) para a densidade eletrônica, definida anteriormente é dada por:

$$\rho(\underline{\mathbf{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{\mathbf{H}}} F(\underline{\mathbf{H}}) \exp(-2\pi i \,\underline{\mathbf{H}} \cdot \underline{\mathbf{r}})$$
(1.37)



elevando a expressão (1.37) ao quadrado temos:

$$\rho^{2}(\underline{r}) = \frac{1}{V^{2}} \sum_{\underline{H}} \sum_{\underline{H}'} F(\underline{H}) F(\underline{H}') \exp\left(-2\pi i \left(\underline{H} + \underline{H}'\right) \cdot \underline{r}\right)$$
(1.38)

fazendo h = H + H' e h' = H' ficamos com:

$$\rho^{2}(\underline{\mathbf{r}}) = \frac{1}{V^{2}} \sum_{\underline{\mathbf{h}}} \sum_{\underline{\mathbf{h}}'} F(\underline{\mathbf{h}}') F(\underline{\mathbf{h}} - \underline{\mathbf{h}}') \exp(-2\pi i \,\underline{\mathbf{h}} \cdot \underline{\mathbf{r}})$$
(1.39)

Se a estrutura é composta de átomos iguais, o quadrado da estrutura deverá conter átomos iguais ao quadrado nas mesmas posições, e se todos os átomos são resolvidos podemos predizer a forma exata dos átomos ao quadrado. Logo podemos escrever a expressão para o fator de estrutura F(h) como:

$$F(\underline{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_{j}(\underline{h}) \exp\left(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{j}\right) = f \cdot \sum_{j=1}^{N} \exp\left(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{j}\right) \qquad (1.40)$$

onde f é o fator de espalhamento comum para os N átomos. O fator de estrutura $G(\underline{h})$, da estrutura ao quadrado, é dado por:

$$G(\underline{h}) = \sum_{j=1}^{N} g_{j}(\underline{h}) \exp(2\pi i \underline{h} \cdot r_{j}) = g \cdot \sum_{j=1}^{N} \exp(2\pi i \underline{h} \cdot r_{j}) \qquad (1.41)$$

onde g é o fator de espalhamento comum para os N átomos ao quadrado.

Das expressões (1.40) e (1.41) obtemos uma expressão para G(h) em termos de F(h), ou seja:

$$G(\underline{h}) = \frac{g}{f} F(\underline{h})$$
(1.42)

A densidade eletrônica ao quadrado expressa em termos de $G(\underline{h})$ é dada por:

$$\rho^{2}(\underline{\mathbf{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{\mathbf{h}}} G(\underline{\mathbf{h}}) \exp(-2\pi i \, \underline{\mathbf{h}} \cdot \underline{\mathbf{r}})$$
(1.43)

Substituindo a expressão (1.42) em (1.43) obtemos:

$$\rho^{2}(\underline{r}) = \frac{1}{V} \frac{g}{f} \sum_{\underline{h}} F(\underline{h}) \exp(-2\pi i \, \underline{h} \cdot \underline{r}) \qquad (1.44)$$

Temos portanto duas expressões diferentes para $\rho^2(\underline{r})$, (1.39) e (1.44), e a fim de torna-las idênticas os termos individuais na somatória sobre <u>h</u> devem ser idênticos, ou seja:

- 20 -

$$F(\underline{h}) = \frac{1}{V} \frac{f}{g} \sum_{\underline{h}'} F(\underline{h}') F(\underline{h} - \underline{h}')$$
(1.45)

que é a equação de Sayre, uma relação exata. Na prática, é necessário que o somatório à direita da expressão inclua um número suficiente de termos para que a hipótese de resolução atômica seja válida. Multiplicando ambos os lados da expressão (1.45) por F(h) teremos:

$$\left|F(\underline{h})\right|^{2} = \frac{1}{V} \frac{f}{g} \sum_{\underline{h}'} F(\underline{\bar{h}}) F(\underline{\bar{h}}') F(\underline{\bar{h}} - \underline{\bar{h}}') \qquad (1.46)$$

Se |F(h)| é grande, o lado esquerdo de (1.46) será grande, real e positivo. Então podemos esperar que os termos grandes da soma à direita sejam também reais e positivos. Isto significa que se |F(h)| é grande e |F(h')| e |F(h - h')| também o são, então no caso centrossimétrico:

$$\mathbf{s}(\underline{\tilde{\mathbf{h}}}) \cdot \mathbf{s}(\underline{\tilde{\mathbf{h}}}') \cdot \mathbf{s}(\underline{\tilde{\mathbf{h}}} - \underline{\tilde{\mathbf{h}}}') \cong +$$
(1.47)

e no caso não-centrossimétrico:

$$\phi(\underline{\tilde{h}}) + \phi(\underline{\tilde{h}}') + \phi(\underline{\tilde{h}} - \underline{\tilde{h}}') \cong 0 \pmod{2\pi}$$
(1.48)

onde $s(\underline{h})$ representa o sinal de $F(\underline{h})$, $\phi(\underline{h})$ representa a fase de $F(\underline{h})$ e o símbolo " \cong " significa "provavelmente igual".

A expressão "provavelmente igual" é muito vaga para ser utilizada de forma prática. É preciso então uma medida da probabilidade de que por exemplo, o sinal do produto triplo, representado na equação (1.47), seja positivo, conhecidos os módulos dos fatores de estrutura envolvidos. Este estudo das relações de probabilidades será feito posteriormente na seção I.6.7, porém antes faremos algumas definições prévias úteis à continuidade do assunto.

I.6.5 Invariantes e semi-invariantes estruturais

Embora os valores das fases dos fatores de estrutura dependam do arranjo atômico e da escolha de uma origem no cristal, há uma certa combinação de fases, cujos valores são determinados pela estrutura apenas, sendo independentes da posição da origem em qualquer grupo espacial.

Se deslocamos a origem de uma quantidade $\Delta \underline{r}$, a equação (1.7) fica expressa como:

Capítulo I

$$\mathbf{F}'(\underline{\mathbf{h}}) = \sum_{j=1}^{N} \mathbf{f}_{j}(\underline{\mathbf{h}}) \exp\left[2\pi \mathbf{i} \, \underline{\mathbf{h}} \cdot \left(\mathbf{r}_{j} - \Delta \mathbf{r}_{j}\right)\right]$$
(1.49)

logo

$$\mathbf{F}'(\underline{\mathbf{h}}) = \mathbf{F}(\underline{\mathbf{h}}) \cdot \exp\left(-2\pi \mathbf{i} \, \underline{\mathbf{h}} \cdot \Delta \underline{\mathbf{r}}\right)$$
(1.50)

onde

$$|F'(\underline{h})| = |F(\underline{h})| \quad e \quad \phi'(\underline{h}) = \phi(\underline{h}) - 2\pi i \underline{h} \cdot \Delta \underline{r} \qquad (1.51)$$

Dai concluimos que a fase de $F(\underline{h})$ depende da origem de coordenadas e as amplitudes não. O fato de dispormos somente das magnitudes dos fatores de estrutura, e não termos informações acerca da posição da origem é que nos leva a utilização das citadas combinações de fatores de estrutura que denominamos *Invariantes Estruturais*

De uma maneira geral, qualquer combinação linear finita dos dois lados da expressão (1.51) com coeficientes inteiros $A(\underline{h})$ que dependem de \underline{h} pode ser expressa por^[17].

$$\sum_{\underline{h}} A(\underline{h}) \phi'(\underline{h}) = \sum_{\underline{h}} A(\underline{h}) \phi(\underline{h}) \cdot 2\pi \left(\sum_{\underline{h}} A(\underline{h}) \underline{h} \right) \cdot \Delta \underline{r}$$

 $\sum_{\mathbf{h}} \mathbf{A}(\mathbf{\underline{h}}) \mathbf{\underline{h}} = \mathbf{0}$

se

então

$$\sum_{\underline{h}} A(\underline{h}) \phi'(\underline{h}) = \sum_{\underline{h}} A(\underline{h}) \phi(\underline{h})$$
(1.52)

e, independentemente do valor de $\Delta \underline{r}$, a combinação linear das fases (1.52) é um invariante de estrutura, visto que tem o mesmo valor para cada origem escolhida.

O corolário é que, se h + k + l = 0, então $\phi(h) + \phi(k) + \phi(l)$ é um invariante de estrutura para qualquer grupo espacial.

Para um cristal com simetria espacial P1, por exemplo, a simetria interna é o centro de simetria nos nós da rêde, o que gera outros sete centros de simetria independentes na cela unitária^[18]. Se a origem é escolhida sobre um centro de simetria, então um átomo presente em r também estará em -r.

Se temos N átomos na cela unitária, então a expressão para o fator de estrutura é dada por:

$$\mathbf{F}(\underline{\mathbf{h}}) = 2\sum_{j=1}^{N/2} \mathbf{f}_{j}(\underline{\mathbf{h}}) \cos\left(2\pi \, \underline{\mathbf{h}} \cdot \underline{\mathbf{r}}_{j}\right)$$
(1.53)

onde agora a soma é feita sobre os N/2 átomos independentes, o que implica numa simplificação da forma funcional de F(h) com a escolha desta origem levando em conta a simetria espacial. Estes centros de simetria portanto são ditos serem equivalentes, pois qualquer um deles tomados como origem geram a mesma forma funcional para F(h). Assim dizemos que um *semiinvariante estrutural* é qualquer combinação de fatores de estrutura cujo valor não se modifica quando a origem é mudada para outro ponto equivalente. Para que uma única fase seja um semi-invariante de estrutura é preciso que:

$$\Delta \phi = 2\pi (hx + ky + lz) = 2n\pi \qquad (1.54)$$

ou seja:

$$(\mathbf{h}\mathbf{x} + \mathbf{k}\mathbf{y} + \mathbf{l}\mathbf{z}) = \mathbf{n} \tag{1.55}$$

onde xyz assumem os valores das possíveis posições de origens equivalentes do grupo espacial da estrutura. Um produto de fatores de estrutura será um semi-invariante de estrutura se:

$$\sum_{i} h_{i} \mathbf{x} + \sum_{i} k_{i} \mathbf{y} + \sum_{i} l_{i} \mathbf{z} = \mathbf{n}$$
(1.56)

Para o grupo espacial $\overline{P1}$, os valores permitidos para x, y, z (as possíveis coordenadas da origem) são combinações dos números 0 e 1/2. Portanto para que se cumpra a equação (1.55) é preciso que os índices de Miller tenham valores pares, e isto é expresso por:

$$(hki) \equiv (000) \mod (222)$$

onde (000) é o resto da divisão de (hkl) que é o vetor semi-invariante, por (222) que é o módulo semi-invariante. Os valores dos vetores semiinvariantes e dos módulos semi-invariantes encontram-se na literatura já tabelados para todos os grupos espaciais^[19].

I.6.6 Especificação da origem

Para definir completamente uma estrutura cristalina é necessário especificar as posições atômicas em relação a um ponto de referência. Portanto será preciso definir de forma unívoca a origem do sistema para que se possa agora conhecer as fases individuais dos fatores de estrutura e não apenas as relações entre elas. Esta especificação de origem é feita atribuindose, a priori, valores para as fases de alguns fatores de estrutura, em geral três, uma para cada dimensão. Em alguns casos este número pode ser reduzido porque o tipo de origens equivalentes implicará em condições extras para a forma funcional do fator de estrutura.

HOVMOLLER^[20] mostrou em seu trabalho um conjunto de regras operacionais que determinam quando um conjunto de reflexões específica ou não a origem. A condição essencial para a aplicação desta regra geral é que o conjunto de reflexões a serem usadas na fixação da origem seja linearmente independente e primitivo em relação ao módulo semi-invariante.

O procedimento consiste em reduzir todos os índices das reflexões módulo elementos do vetor semi-invariante, o que quer dizer que um número n (módulo m) implica que m seja subtraido de n até que se obtenha um número j tal que $0 \le j \le m$. Por exemplo, 2 (módulo 2) = 0; 5 (módulo 0) = 5; 13 (módulo 4) = 1, portanto a reflexão (2 5 13) módulo (204) = (051). Com estas n reflexões reduzidas forma-se uma matriz nxm, e caso haja eixos polares, as filas da matriz podem ser subtraídas umas das outras a fim de se reduzir os índices a 0 ou 1. Se o determinante da matriz resultante for ± 1 a origem estará fixada.

Consideremos como exemplo o grupo espacial Pm e vamos verificar se a origem é fixada pelas reflexões (5, 1, 7), (7, 3, 2) e (0, 9, 1).

As condições de simetria para este grupo espacial^[19] implicam que estas reflexões devem ser reduzidas ao módulo semi-invariante (0, 2, 0). Obtemos respectivamente (5, 1, 7), (7, 1, 2) e (0, 1, 1), logo a matriz de reflexões reduzidas é dada por:

$$\begin{pmatrix} 517\\712\\011 \end{pmatrix}$$

Para este grupo há dois eixos polares (x e z), logo a matriz pode ser reduzida para se obter índices 0 ou 1, da seguinte forma:

- 24 -

Capítulo I

 $\begin{pmatrix} 5 & 1 & 7 \\ 7 & 12 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 5 & 1 & 7 \\ 2 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 & 17 \\ 2 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & -16 & 0 \\ 2 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

O determinante desta matriz resultante é 1, logo a condição está garantida e pode-se atribuir valores arbitrários de fase, uma vez fixada a origem com estas reflexões.

I.6.7 Relações de probabilidade

As relações de probabilidade fornecem uma medida quantitativa da veracidade da relação de sinais entre as fases dos fatores de estrutura, ou seja, é possível encontrar o valor "mais provável" ao invés de se saber por meio das desigualdades, os "valores possíveis" para as mesmas.

Na teoria probabilistica, a probabilidade de um evento é escrita como função de alguma variável que define completamente o evento, ou seja, a variável aleatória

Em termos de derivação de distribuições de probabilidades relacionadas a fatores cristalográficos, tomemos por exemplo o fator de estrutura normalizado(expressão (1.23)) reescrito para o caso centrossimétrico como:

$$E(\underline{h}) = \xi^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} Z_j \phi_j$$
(1.57)

onde $\phi_j = \cos(2\pi i h \cdot r_j)$

Se a priori não se sabe nada a respeito da estrutura então <u>r</u>j pode assumir qualquer valor na unidade assimétrica. Logo, os ϕ_j 's são as variáveis aleatórias, e portanto o fator de estrutura é uma soma de variáveis aleatórias. O teorema do limite central diz que a distribuição de uma soma de variáveis aleatórias independentes aproxima-se de uma gaussiana quando o número destas variáveis aumenta. Como as variáveis estão associadas às posições atômicas, deve-se ter um número suficiente de átomos para que a distribuição de E(h) seja gaussiana. Com base nestes resultados temos que os invariantes estruturais, que são produtos de fatores de estrutura, deverão ter também distribuições gaussianas. O desenvolvimento probabilístico para uma medida quantitativa das distribuições do invariante triplo foi apresentado numa versão unificada por HEINERMAN, KRABBENDAM e KROON^[21].

A distribuição gaussiana para um produto triplo de fatores de estrutura e dado por:

$$P(\mathbf{x}) = (2 \pi \sigma^2)^{-1/2} \exp\left[\frac{-(\mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle)^2}{2 \sigma^2}\right]$$
(1.58)

onde: $x = E_{b}^{-} E_{k} E_{b-k}$ é uma variável aleatória, $\langle x \rangle$ é o seu valor médio e σ^{2} a sua variância. Se:

$$E_{\underline{h}} = \frac{1}{\epsilon_{\underline{h}} \left(\sum_{i} Z_{i}^{2}\right)^{1/2}} \sum_{j=1}^{N} Z_{j} \exp\left(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{j}\right)$$
(1.59)

então X fica expresso por:

$$X = \frac{1}{N^{3/2}} \sum_{\mathbf{p}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{r}} \exp 2\pi i \left(\underline{\bar{\mathbf{h}}} \cdot \mathbf{\hat{r}}_{\mathbf{p}} + \underline{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{\hat{r}}_{\mathbf{g}} + \left(\underline{\mathbf{h}} - \underline{\mathbf{k}} \right) \cdot \mathbf{\hat{r}}_{\mathbf{g}} \right)$$
(1.60)

onde p, q, r são inteiros.

O valor médio «x» é:

$$<\mathbf{x}> = N^{-1/2}$$
 (1.61)

e

$$\sigma^2 = \langle |\mathbf{x}|^2 \rangle - |\langle \mathbf{x} \rangle|^2 = 1$$
 (1.62)

A função de probabilidade é proporcional a $\exp(-(x - \langle x \rangle)^2/2\sigma^2)$ porém o seu valor será determinado pelo termo $\exp(|x| \langle x \rangle/\sigma^2)$, pois pode-se ignorar os termos $x^2 e \langle x \rangle^2$ do desenvolvimento de $(x - \langle x \rangle)^2$, uma vez que são independentes do sinal de x. Logo a equação (1.58) fica:

$$P(\mathbf{x}) = \left(2\pi\sigma^2\right)^{-1/2} \exp\left(\frac{|\mathbf{x}| < \mathbf{x}>}{\sigma^2}\right)$$
(1.63)

Escrevendo P₊ como a probabilidade do sinal do triplete ser positivo e P₋ a probabilidade de ser negativo e normalizando tal que P₊ + P₋ = 1, temos:

$$\frac{P_{+}}{P_{-}} = \frac{P_{+}}{1 - P_{+}} = \frac{K \exp\left(\frac{|\mathbf{x}| < \mathbf{x} >}{\sigma^{2}}\right)}{1 - K \exp\left(\frac{-|\mathbf{x}| < \mathbf{x} >}{\sigma^{2}}\right)}$$
(1.64)

Por conveniência, em termos da tangente hiperbólica dada por:

$$tg h(x) = \frac{e^{x} - e^{-x}}{e^{x} + e^{-x}}$$
(1.65)

a equação (1.64) torna-se:

$$P_{+} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tg} h\left(\frac{|x| < x >}{\sigma^{2}}\right)$$
(1.66)

Substituindo os valores de |X| e <x> temos:

$$P_{+} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tg} h \left(N^{-1/2} \middle| E_{\underline{h}} E_{\underline{k}} E_{\underline{h}^{-\underline{k}}} \middle| \right)$$
(1.67)

Considerando que $\left(N^{-\frac{1}{2}} \mid E_{\underline{h}} \mid \sum_{\underline{k}} E_{\underline{k}} E_{\underline{h}}^{-\underline{k}}\right)$ são variáveis independentes,

para uma combinação de probabilidade, obtem-se:

$$P(\mathbf{s}(\underline{\mathbf{k}}))_{+} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tg} \mathbf{h} \left(N^{-1/2} \left| E_{\underline{\mathbf{k}}} \right| \sum_{\underline{\mathbf{k}}} E_{\underline{\mathbf{k}}} E_{\underline{\mathbf{k}}^{-}} \underline{\mathbf{k}} \right)$$
(1.68)

Na figura 7, com o gráfico da probabilidade em função do argumento da tg h, verifica-se que, quando o valor de $\sum_{\underline{k}}$ for negativo, $P_+ < \frac{1}{2}$, e pode -se ver que quanto maiores as magnitudes dos fatores de estrutura, melhor será o resultado para a probabilidade.



- 27 -

Capítulo I

Para o caso não centrossimétrico usa-se uma grandeza auxiliar $K = 2|x| \langle x \rangle / \sigma^2$. A probabilidade do ângulo de fase ter valor ϕ é:

$$P(\phi) = \frac{\exp(k \cos \phi)}{2\pi I_0(k)}$$
(1.69)

onde $I_0(K)$ é a função de Bessel modificada e para X valem as definições feitas anteriormente. Fazendo:

$$K_{\underline{h}\underline{k}} = 2N^{-1/2} \left| E_{\underline{h}} E_{\underline{k}} E_{\underline{h}}^{-\underline{k}} \right|$$
(1.70)

$$\phi_{\underline{\mathbf{h}}\underline{\mathbf{k}}} = \phi_{\underline{\mathbf{h}}} + \phi_{\underline{\mathbf{k}}} + \phi_{\underline{\mathbf{h}}^{-}\underline{\mathbf{k}}}$$
(1.71)

temos que:

$$P\left(\phi_{\underline{\mathbf{h}}\underline{\mathbf{k}}}\right) = \frac{\exp\left(K_{\underline{\mathbf{h}}\underline{\mathbf{k}}}\cos\phi_{\underline{\mathbf{h}}\underline{\mathbf{k}}}\right)}{2\pi I_0\left(K_{\underline{\mathbf{h}}\underline{\mathbf{k}}}\right)}$$
(1.72)

Na figura 8 temos um gráfico da função densidade de probabilidade $P(\phi_{bk})$ em função de ϕ_{bk} , tendo como parâmetro K_{bk} .



Figura 8: $P(\phi_{hk})$ em função de $\phi_{hk}(*)$

A distribuição é aproximadamente gaussiana, unimodal e simétrica, com valor máximo para $\phi_{bk} = 0$, portanto usa-se a seguinte relação entre fases:

$$\mathbf{p}_{\mathbf{\bar{h}}} + \mathbf{\phi}_{\mathbf{\bar{k}}} + \mathbf{\phi}_{\mathbf{\bar{h}}^{-}\mathbf{\bar{k}}} = 0 \tag{1.73}$$

e a medida que aumentamos K_{bk} , ou seja empregando os maiores valores dos E's, maior a confiabilidade do resultado.

Para um determinado valor de h pode-se determinar um conjunto com diferentes valores de k:

tal que a probabilidade em cada caso é independente das demais, logo:

$$P(\phi_{\underline{h}}) = \pi P(\phi_{\underline{hk}}) = A \exp\left(\sum_{\underline{k}} K_{\underline{hk}} \cos \phi_{\underline{hk}}\right)$$
(1.75)

onde A = $1/(2\pi I_0(\alpha_b))$, e a somatória em <u>k</u> envolve os maiores valores de E's. Como <u>h</u> é constante temos que:

$$\sum_{\underline{\mathbf{k}}} K_{\underline{\mathbf{h}}\underline{\mathbf{k}}} \cos\left(\phi_{\underline{\mathbf{h}}} + \phi_{\underline{\mathbf{k}}} + \phi_{\underline{\mathbf{h}}^{-}\underline{\mathbf{k}}}\right) = \alpha_{\underline{\mathbf{h}}} \cos\left(\phi_{\underline{\mathbf{h}}} - \beta_{\underline{\mathbf{h}}}\right)$$
(1.76)

onde

$$\alpha_{\underline{h}}^{2} = \left[\sum_{\underline{k}} K_{\underline{h}\underline{k}} \cos\left(\phi_{\underline{k}} + \phi_{\underline{h}^{-}\underline{k}}\right)\right]^{2} + \left[\sum_{\underline{k}} K_{\underline{h}\underline{k}} \sin\left(\phi_{\underline{k}} + \phi_{\underline{h}^{-}\underline{k}}\right)\right]^{2} \quad (1.77)$$

Portanto:

$$\operatorname{tg} \beta_{\underline{h}} = \frac{\sum_{\underline{k}} K_{\underline{h}\underline{k}} \operatorname{sen} \left(\phi_{\underline{k}} + \phi_{\underline{h}^{-}\underline{k}} \right)}{\sum_{\underline{k}} K_{\underline{h}\underline{k}} \cos \left(\phi_{\underline{k}} + \phi_{\underline{h}^{-}\underline{k}} \right)}$$
(1.78)

A distribuição da densidade de probabilidade combinada fica dada então por:

Capítulo I

$$P(\phi_{\underline{h}}) = A \exp \left[\alpha_{\underline{h}} \cos(\phi_{\underline{h}} - \beta_{\underline{h}})\right] = \frac{\exp \left[\alpha_{\underline{h}} \cos(\phi_{\underline{h}} - \beta_{\underline{h}})\right]}{2\pi I_0(\alpha_{\underline{h}})}$$
(1.79)

O máximo da curva de probabilidade ocorre quando $\phi_b = \beta_b$, sendo β_b dado pela fórmula da tangente (equação 1.78) que pode ser reescrita como:

$$\phi_{\underline{h}} = fase de\left(\sum_{\underline{k}} E_{\underline{k}} E_{\underline{h}^{-}\underline{k}}\right)$$
(1.80)

$$\alpha_{\underline{h}} = 2N^{-\frac{1}{2}} \left| E_{\underline{h}} \right| \left| \sum_{\underline{k}} E_{\underline{k}} E_{\underline{h}^{-\underline{k}}} \right|$$
(1.81)

$$\operatorname{tg} \boldsymbol{\phi}_{\underline{h}} = \frac{\sum_{\underline{k}} \left| E_{\underline{k}} E_{\underline{h}^{-}\underline{k}} \right| \operatorname{sen} \left(\boldsymbol{\phi}_{\underline{k}} + \boldsymbol{\phi}_{\underline{h}^{-}\underline{k}} \right)}{\sum_{\underline{k}} \left| E_{\underline{k}} E_{\underline{h}^{-}\underline{k}} \right| \cos \left(\boldsymbol{\phi}_{\underline{k}} + \boldsymbol{\phi}_{\underline{h}^{-}\underline{k}} \right)}$$
(1.82)

Uma forma de se avaliar a confiabilidade da estimativa de ϕ_b como função de α_b é dada pelo cálculo da variança de ϕ_b .

A variança $V(\underline{h})$ de $\phi_{\underline{h}}$ é dada por:

$$\mathbf{V}(\underline{\mathbf{h}}) = \left\langle \left[\boldsymbol{\phi}_{\underline{\mathbf{h}}} - \left\langle \boldsymbol{\phi}_{\underline{\mathbf{h}}} \right\rangle \right]^2 \right\rangle = \left\langle \left| \boldsymbol{\phi}_{\underline{\mathbf{h}}} \right|^2 \right\rangle - \left| \left\langle \boldsymbol{\phi}_{\underline{\mathbf{h}}} \right\rangle \right|^2$$
(1.83)

 $\left\langle \phi_{\underline{h}} \right\rangle = \int_{0}^{2\pi} \phi_{\underline{h}} P(\phi_{\underline{h}}) d\phi_{\underline{h}}$ (1.84)

$$\left\langle \phi_{\underline{h}}^{2} \right\rangle = \int_{0}^{2\pi} \phi_{\underline{h}}^{2} P(\phi_{\underline{h}}) d\phi_{\underline{h}}$$
(1.85)

logo a variança V(h) é dada por:

$$V(\underline{h}) = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \frac{I_n(\alpha_{\underline{h}})}{I_0(\alpha_{\underline{h}})} \quad (\text{radianos}) \quad (1.86)$$

onde

ę

A variância de ϕ_b é minimizada com o uso de reflexões fortes, isto é, aquelas que apresentam os maiores valores de $|E_b|$ e colocando-se o maior número possível de termos na somatória da fórmula da tangente.

Os resultados obtidos até aqui podem ser sistematizados num método bastante utilizado na aplicação de relações probabilisticas denominado "método de multi-solução". Este método criado originalmente por GERMAIN & WOOLFSON^[22] e depois desenvolvido por P. MAIN, L. LESSINGER, J. P. DECLERCO e outros, utiliza um conjunto de valores numéricos para caracterizar os possíveis valores de uma fase. Discutiremos brevemente a sequência de operações do método, que poderá ser encontrado com mais detalhes no trabalho de P. MAIN^[23].

Inicialmente são escolhidos os maiores valores de $|E_b|$ que irão constituir o grupo inicial de fases, e a partir destes valores são construidos os invariantes estruturais e calculados seus valores médios e varianças.

Através do procedimento de convergência de GERMAIN, MAIN & WOOLFSON^[24], são escolhidas as reflexões que definem a origem e mais um pequeno número de outras que levem a múltiplas indicações de novas fases. No início o valor verdadeiro da fase é geralmente desconhecido e diferentes valores são tentados onde cada um deles origina um conjunto de fases diferentes no final. A atribuição de fases ao conjunto inicial das n reflexões é feita para o caso centrossimétrico através de 2ⁿ permutações das n reflexões e os valores iniciais das fases são sempre 0 ou π . No caso não-centrossimétrico os valores numéricos são atribuidos de acordo com o procedimento de permutações dos chamados "Inteiros mágicos"^[25]. Para cada conjunto inicial de fases, novas prováveis fases são geradas através da fórmula das tangentes (equação 1.82). Desta forma, para cada reflexão é calculado o valor de $[\alpha(\underline{h})]_{est}$. (vetor obtido pela adição vetorial de várias indicações de fases), dado pela expressão 1.87.

$$\left[\alpha(\underline{b})\right]_{\text{out}} = \sum_{\underline{k}} k_{(\underline{b}\underline{k})} \frac{I_1(\underline{k}_{\underline{b}\underline{k}})}{I_0(\underline{k}_{\underline{b}\underline{k}})}$$
(1.87)

A seguir são eliminadas as reflexões que apresentarem os menores valores de $\alpha(\underline{h})$, pois estas apresentarão as maiores varianças. Ao eliminar uma reflexão, também são eliminadas todas as relações de fase nas quais ela esteja envolvida e novos valores de $\alpha(\underline{h})$ são calculados para as reflexões

- 31 -

Capítulo I

restantes. É preciso portanto verificar se entre estas últimas reflexões permanecem aquelas necessárias para a fixação da origem. Em caso negativo a reflexão que deveria ser eliminada é escolhida para a fixação da origem. Em caso positivo o processo continua. As últimas reflexões a serem eliminadas vão compor o conjunto inicial de reflexões às quais serão atribuídos valores de fases que serão permutados e resultarão em diferentes conjuntos numéricos. Para cada grupo de fases são calculadas figuras de mérito^[26] que permitem rejeitar grupos obviamente errados, ou para detectar o grupo de fases provavelmente correto.

Escolhido o melhor conjunto de fases iniciais usa-se a fórmula da tangente para a determinação das fases das reflexões com os maiores valores de $|E_b|$. Estes fatores de estrutura são usados para o cálculo da densidade eletrônica e espera-se que este mapa revele ao menos um fragmento da estrutura em estudo. O fragmento obtido constituirá um modelo inicial que deverá ser completado através de cálculos sucessivos de síntese de Fourier-diferença e de refinamento dos parâmetros atômicos pelo método dos mínimos quadrados^[10].

- 32 -

Os elementos lantanóides e as principais geometrias de coordenação dos poliedros formados por seus complexos.

II.1 Introdução

Os trabalhos de pesquisa envolvendo elementos da série dos lantanóides sofreram um grande impulso nos últimos anos com o desenvolvimento de técnicas de separação e purificação dos mesmos. Isto possibilitou a investigação e o estudo de novas aplicações industriais para estes elementos, tais como as descritas por ZINNER^[27]. Entre as diversas aplicações podemos citar por exemplo, a fabricação de ligas metálicas; catalisadores nos processos de "craking" de petróleo que utilizam óxidos de terras-raras; substancias fluorescentes; materiais para polimento de vidros e fabricação de filtros óticos, onde é utilizado o óxido de cério. Estes elementos são também utilizados para aplicações nucleares^[28], e podem também ser utilizados na fabricação de granadas e lasers.

Muitos pesquisadores^[29,30] vem se dedicando ao estudo sistemático dos compostos de adição entre sais das terras-raras e diversos ligantes como contribuição ao conhecimento da química de coordenação destes elementos.

Uma vez preparados, os novos compostos são submetidos a estudos envolvendo métodos físico-químicos e mais particularmente técnicas espectroscópicas^[31].

Os métodos espectroscópicos são capazes de fornecer informações sobre detalhes específicos de uma estrutura; entretanto é múito difícil uma previsão acerca da coordenação precisa de ions-ligantes somente com os dados espectroscópicos.

Diante desta dificuldade, nosso objetivo é empregar os métodos de difração de raios X em monocristais a fim de estudar cristalograficamente alguns complexos desta linha de pesquisa. Mais particularmente estamos interessados no estudo de seus poliedros de coordenação, podendo com isto comparar os resultados cristalográficos com os espectroscópicos, contribuindo para uma melhor interpretação destes últimos no que diz respeito a simetria dos referidos poliedros.

II.2 Considerações gerais sobre os lantanóides

Os elementos conhecidos como "lantanídeos" ou terras-raras, formam a sequência de elementos químicos que se estende do 58Ce ao 71Lu. Estes elementos são caracterizados pela presença de um ou mais elétrons na

- 34 -

camada 4f, junto com outros elétrons nas camadas 5d. O 57La e o 39Y tem propriedades tão próximas às dos lantanídeos, que geralmente são incluídos nos seus estudos^[32]. Seguindo recomendação da IUPAC, adotaremos o termo "lantanóides" para designar o grupo de elementos do 57La ao 71Lu, inclusive os extremos^[33].

Como pode ser visto na tabela 1, não há uma regularidade absoluta no preenchimento dos orbitais 4f dos átomos neutros; porém esta regularidade existe nos cátions trivalentes.

Ln	Z	Ln ⁰	Ln ³⁺
La	57	5d16s2	4f ⁰ (1S ₀)
Се	58	4f15d16s2	4f ¹ (² F5/2)
Pr	59	4f ³⁶ s ²	4f ² (3H ₄)
Nd	60	4f ⁴ 6s ²	4f ³ (4I _{9/2})
Pm	61	4ſ ⁵ 6s ²	4f ⁴ (5I ₄)
Sm	62	4f ⁶ 6s ²	4ſ ⁵ (⁶ H5/2)
Eu	63	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶ (⁷ F ₀)
Gd	64	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
Tb	65	41 ⁹ 6s ²	4f ⁸ (⁷ F6)
Dy	66	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹ (6H _{15/2})
Ho	67	4f ^{116s2}	4f ¹⁰ (5I ₈)
Er	68	4f126s2	4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})
Tm	69	4f136s2	4f ¹² (3H ₆)
Yb	70	4f146s1	4f ¹³ (² F _{7/2})
Lu	71	4f145d16s2	4f ¹⁴ (1S ₀)

Tabela 1 –Configurações eletrônicas e termos espectroscópicosfundamentais de algumas espécies lantanídicas.

Dos estados de oxidação dos lantanóides o trivalente é o mais importante e a sua configuração eletrônica geral é [Xe]4fⁿ, mas a proteção dos elétrons 5d sobre os elétrons 4f práticamente reduz a configuração dos Ln^{3+} à do [Xe]. Devido ao caráter fortemente eletropositivo dos ions lantanóides, eles possuem comparativamente grandes raios iônicos. A redução do raio iônico quando a sub-camada 4f é preenchida está popularmente referenciada à "contração lantanídica". A série dos lantanóides tem uma variação de 22% no raio iônico, ou seja, 1.061 Å para La^{3+} e 0.848 Å para Lu^{3+} . Itrio, tem propriedades químicas muíto similares às dos lantanóides, sendo portanto incluido nos estudos desta seríe de elementos. O raio iônico do Y^{3+} é intermediário entre Ho³⁺ e Er³⁺.

A diminuição da energia potencial e da extensão espacial dos orbitais 4f após o La³⁺, e o efeito de blindagem exercido pelos elétrons 5d reduzem a interação dos elétrons 4f com o ambiente químico que circunda o lantanóide, ao contrário do que ocorre com os orbitais d que desempenham papel importante na interpretação do comportamento dos elementos de transição.Por esta razão, a participação dos elétrons 4f nas ligações químicas não é significativa e estas se caracterizam por serem essencialmente iônicas. Os orbitais 4f, entretanto, são sensíveis ao modo como os ligantes se distribuem ao redor do íon central^[29]. Esta perturbação exercida pela esfera de coordenação sobre os elétrons 4f fornece um meio para o estudo dos aspectos estereoquímicos dos complexos dos lantanóides.

Ligações entre ions lantanóides e ligantes coordenantes dependem primáriamente da eletronegatividade do átomo ligante envolvido. Os ions Ln³⁺ são ácidos de LEWIS^[34,35] e colocados dentro da categoria dos ácidos "duros" ou da classe "a", e espera-se que se coordenem preferencialmente com bases também "duras". Estas bases devem conter átomos doadores de eletronegatividade alta e tamanho reduzido, especialmente O, N, F e S. Complexos dos ions lantanóides contendo ligantes nos quais o oxigênio é o átomo doador são particularmente estáveis, notadamente os multidentados. Neste trabalho discutiremos algumas estruturas de complexos formados por ligantes monodentados contendo átomos de oxigênio e nitrogênio como doadores.

11.3 Geometrias de coordenação

Os compostos lantanóides apresentam uma variedade de estereoquímicas, dependendo do tamanho do íon metal, do tamanho do ligante, da natureza do ânion e em alguns casos do procedimento sintético utilizado. Como o tamanho dos íons Ln³⁺ decresce de La³⁺ para Lu³⁺ a repulsão ligante-ligante torna-se mais acentuada para os complexos contendo elementos mais pesados da série. Quando a repulsão torna-se suficiente para tornar uma estrutura particular instável então o número de coordenação e consequentemente a estrutura trocam.

Os números de coordenação mais frequentes observados na literatura são 6, 7, 8 e 9 especialmente 8 para ligantes pequenos ou bidentados. A esfera de coordenação em torno de um ion lantanóide é descrita em termos de um poliedro cujos vértices são ocupados pelos átomos doadores.

Dentre os fatores que influem na distribuição dos ligantes em torno do átomo central^[36], destacam-se nos complexos de lantanóides os seguintes:

a) A repulsão mútua entre os ligantes.

b) Os impedimentos estéricos dos ligantes polidentados.

Estes fatores revestem-se de importância especial devido à natureza da ligação átomo central-ligante e da participação não significativa dos orbitais 4f nas respectivas ligações.

A estereoquímica de moléculas simples pode ser estudada calculandose a configuração de equilíbrio de qualquer número de partículas idênticas, restritas a uma superfície esférica e interagindo com forças deriváveis de um potencial interpartículas, ou seja, a energia de repulsão ligante-ligante. A energia repulsiva E_{ij} entre dois átomos doadores quaisquer, i e j, pode ser dada por^[37]:

$$\mathbf{E}_{ij} = \mathbf{K} \cdot \sum \left(\mathbf{r}_{ij} \right)^{-n} \tag{2.1}$$

onde K é uma constante e r_{ij} a distância entre os átomos ligantes i e j. As distâncias são calculadas de modo a minimizar a energia de repulsão entre os ligantes. O valor de n depende do tipo de interação considerada, sendo unitário para interações Coulombianas e variando até ∞ para repulsões de Born.

Este procedimento foi utilizado por alguns autores^[36,38-48] no estudo dos poliedros de coordenação de complexos, principalmente para números de coordenação 7, 8 e 9, onde foram adotados dois métodos de cálculo a fim de se obter a mínima energia: o modêlo da esfera rígida (MER) e o modelo do poliedro mais favorável (PMF). No primeiro caso os átomos ligantes são distribuidos na superfície de uma esfera, a uma mesma distância do átomo central, enquanto que no segundo algumas distâncias podem variar livremente, porém mantendo a simetria do conjunto.

Nas seções seguintes faremos algumas considerações sobre a geometria dos principais poliedros de coordenação contendo ligantes monodentados, e

Capítulo II

de seus parâmetros característicos que auxiliam na identificação do poliedro. Alguns autores determinaram estes parâmetros para casos ideais, calculando a mínima energia de repulsão entre ligantes através da expressão (2.1). Estes parâmetros característicos para os casos ideais permitem uma previsão da geometria mais estável para um determinado número de ligantes em tôrno do íon central. A importância fundamental é que um estudo comparativo dos parâmetros ideais com os experimentais possibilita obter-se conclusões importantes acerca de eventuais distorções nos poliedros, e principalmente porque permite estabelecer o grupo pontual correto para a simetria local nos casos em que há dificuldades na interpretação dos dados espectroscópicos.

II.3.1 Poliedros com número de coordenação 7

GILLESPIE^[49] conclui que para qualquer número de partículas ou ligantes de 2 a 8, exceto 7, o arranjamento de energia mínima é independente da lei de força empregada nos cálculos. Para o caso de 7 partículas, quando a lei de força repulsiva assumida é variada, a geometria do poliedro também varia. Na figura 9 estão dadas as três possibilidades sugeridas por Gillespie para geometria 7, ou seja, a bipirâmide pentagonal (BP) com simetria D_{5h}, o prisma trigonal monoencapuzado (PTM) com simetria C_{2v}, o antiprisma trigonal monoencapuzado (ATM) com simetria C_{3v}, e uma geometria transicional intermediária com simetria C₂ sugerida por CLAXTON e BENSON^[50].



Figura 9: Arranjo de sete particulas na superficie de uma esfera.

Capítulo II

CLAXTON e BENSON^[50] utilizaram um método para calcular a configuração de equilibrio das sete partículas idênticas restritas a uma superfície esférica e interagindo com forças deriváveis de um potencial interpartícula da forma r^{-n} (equação 2.1). O método está baseado na determinação do poliedro ideal, ou poliedro mais favorável (PMF). Desta forma ele permite calcular-se a configuração mínima relativa de energia através de processo iterativo, com variações nas coordenadas de cada partícula, restritas à condição de uma esfera com raio unitário, e obedecendo as operações de simetria de cada grupo pontual.

As energias repulsivas dadas na tabela 2, foram calculadas^[50] para as geometrias da figura 9, com valores de n compreendidos entre 2.0 e 5.6.

n	$E(D_{5h})$	E(C ₂)	$E(C_{2v})$	$E(C_{3v})$
2.0	10.2500	10.2502	10.2588	10.2601
2.5	8.7202	8.7202	8.7290	8.7305
3.0	7.4648	7.4641	7.4718	7.4734
3.5	6.4268	6.4248	6.4302	6.4318
3.84165	5.8196	5.8159	5.8196	5.8211
4.0	5.5625	5.5578	5.5606	5.5620
4.2	5.2576	5.2512	5.2532	5.2544
4.6	4.7075	4.6969	4.6973	4.6983
5.0	4.2269	4.2102	4.2102	4.2108
5.598	3.6159	3.5885	3.5885	3.5885

Tabela 2 – Energias repulsivas (em unidades arbitrárias) para poliedros com simetria D_{5h}, C₂, C_{2v} e C_{3v}.

Da tabela 2 vemos que o arranjo mais provável para um potencial interpartículas proporcional a r^{-n} , com grandes valores de n, é a estrutura C_{3v} . Para $n \le 2.5$ a estrutura D_{5h} é energeticamente mais favorável. Para valores intermediários de n, mais particularmente n = 3.84165 onde todas as simetrias possuem energias aproximadas, temos que a simetria C₂ é a mais estável.

Para estas configurações mais estáveis, CLAXTON e BENSON^[50] e Drew^[75] calcularam as características geometricas particulares que descreveremos a seguir. Foram utilizados três valores distintos de n onde ocorrem as mínimas de energia para as diversas simetrias, ou seja, n = 2 para a simetria D_{5h}, n = 4 para simetrias C₂ e C_{2v}, e n = 5.6 para a simetria C_{3v}.

II.3.1.1 Bipirâmide pentagonal (BP), (D5h)

Este poliedro contém dois tipos de sítios ligantes A e B. Os sítios A₁ e A₂ estão sobre o eixo de simetria, enquanto que os sítios B₁, B₂, B₃, B₄ e B₅ estão no plano equatorial e são gerados mutuamente por rotações de 72°, figura 10b. Os parâmetros característicos mostrados na tabela 3 são dados pela razão entre os diferentes comprimentos de ligação metal-ligante, ou seja, M - A / M - B e o ângulo θ_B formado pelos ligantes com o eixo principal de simetria, figura 10a. Outro parâmetro característico utilizado é o ângulo diedro δ formado entre planos que constituem as faces triangulares do poliedro, como por exemplo entre as faces B₁ B₂ A₁ e B₁ B₂ A₂, figura 10b.



Figura 10: Bipirâmide pentagonal: (a) parâmetros característicos (b) poliedro de coordenação.

Tabela 3 – Parâmetros característicos da bipirâmi

n = 2 (expressão (2.1)) M - A = M - B = 1.00 $\theta_B = 90.0^\circ$ B₁ - \widehat{M} - B₅ = 72.0° B₂ - \widehat{M} - B₅ = 144.0° $\delta = 54.4^\circ$

II.3.1.2 Poliedro intermediário com simetria (C2)

Para este poliedro há 4 tipos de sítios ligantes, A, B, C e D, figura 11b. O sítio A está sobre o eixo principal de simetria. Os demais sítios formam pares como B₁, B₂; C₁, C₂; D₁, D₂, onde cada ligante de cada par é obtido a partir do primeiro por uma rotação de ordem 2 em torno do eixo principal. Cada par situa-se sobre linhas paralelas ao equador que estão defazadas entre si por uma rotação de aproximadamente 90°, figura 11b. Os parâmetros característicos dados na tabela 4 são, M - B/M - A, M - C/M - A, M - D/M - A, os ângulos θ_B , θ_C , θ_D , figura 11a, e os ângulos diedros δ .



Figura 11: Poliedro com simetria C₂.

Tabela 4 – Parâmetros característicos para o poliedro com simetria C2.

n = 4 (expressão (2.1)) M - A = M - B = M - C = M - D = 1.00 $\theta_B = 74.3^\circ$ $\theta_C = 86.8^\circ$ $\theta_D = 36.3^\circ$

II.3.1.3 Prisma trigonal monoencapuzado (PTM), (C_{2V})

Neste caso temos 3 tipos de sítios. O sítio A que está sobre o eixo de simetria formando o vértice do capuz, os sítios B_1 , B_2 , B_3 e B_4 , que formam uma das bases quadradas do prisma à qual está ligado o capuz, e os sítios C_1 e C_2 que completam o prisma, figura 12b. Para este poliedro os parâmetros

Capítulo II

característicos dados na tabela 5 são M - A/M - B, M - A/M - C, os ângulos θ_B , θ_C , figura 12a e os ângulos diedros δ .



II.3.1.4 Antiprisma trigonal monoencapuzado (ATM), (C3V)

Para a formação deste poliedro também há necessidade de 3 tipos de sítios, ou seja: tipo A que está sobre o eixo, também formando o vértice do capuz; os sítios B₁, B₂ e B₃ que são gerados por rotações de ordem 3, formando um dos topos triangulares do prisma ao qual se liga o capuz, e os sítios C₁, C₂ e C₃, também gerados por rotações de ordem 3, porém defazados de 60° com relação aos sítios B_s, figura 13b. Os parâmetros característicos mostrados na tabela 6 são M - B/M - A, M - C/M - A, os ângulos θ_B , θ_C , figura 13a, e os ângulos diedros δ .

Capítulo II



Figura 13: Antiprisma trigonal monoencapuzado. (a) parâmetros característicos. (b) poliedro de coordenação.

Tabela 6 –	Parâmetros característicos do antiprisma trigonal monoencapuzado.		
	n = 5.6 (expressão (2.1))		
	M - A = M - B = M - C = 1.00		
	θ _B = 74.5°		
	$\theta_{\rm C} = 130.1^\circ$		
	δ - 24.2°		

II.3.2 Poliedros com número de coordenação 8

As geometrias mais frequentes para este número de coordenação são o dodecaedro e o antiprisma quadrado, ilustradas nas figuras 14 e 15 respectivamente. Outras geometrias como o cubo, bipirâmide hexagonal e prisma trigonal biencapuzado tem sido formuladas^[51], porém todas são menos estáveis do que as duas primeiras e consequentemente pouco frequentes. Por esta razão estas geometrias não serão estudadas neste trabalho, podendo ser encontradas na referência 51.

Capítulo II









II.3.2.1 Dodecaedro

A simetria do dodecaedro é D_{2d} ($\overline{42m}$) e o poliedro contém dois tipos de sítios ligantes denominados por A e B como mostra a figura 14b. Os sítios

Capítulo II

1, 2, 7, 8 e 3, 4, 5, 6, figura 14c, formam trapezóides que situam-se em planos de reflexão mutuamente ortogonais e fixos em concordância com o eixo $\overline{4}$. As arestas são designadas de acordo com a notação geralmente utilizada pelos autores.

Os parâmetros característicos mais empregados para este tipo de poliedro são M - A/M - B, os ângulos $\theta_A e \theta_B$, figura 14a, e o ângulo δ , formado por planos diedros das faces triangulares como por exemplo 1, 5, 7 e 3, 5, 7, que tem em comum a aresta b, figura 14c.

Os valores dos parâmetros característicos do dodecaedro^[51] dados na tabela 7, foram calculados para o modelo da esfera rígida (MER) e para o poliedro mais favorável (PMF) utilizando a expressão 2.1, a fim de obter o valor mínimo para E.

<u> </u>	M - A - M - B - 1.00
	$\theta_{\rm A}$ = 36.9°
MER	$\theta_{\rm B}$ = 69.5°
	a - m - g = 1.20
	b = 1.50
	δ = 29.5°
	M - A / M - B = 1.03
	$\theta_{\rm A}$ = 35.2°
PMF	$\theta_{\rm B}$ = 73.5°
	a = m = 1.17
	g = 1.24
	b = 1.49

Tabela 7 – Parâmetros característicos do dodecaedro.

II.3.2.2 Antiprisma quadrado (antiprisma de Arguimedes)

O antiprisma quadrado com simetria D_{4d} (82m), contém somente um tipo de sítio ligante que resultará em oito vértices simetricamente relacionados, figura 15b. Este poliedro apresenta dois tipos de arestas: arestas s entre os sítios pertencentes à cada uma das faces quadradas, e arestas l ligando os sítios pertencentes às respectivas faces, figura 15c.

Os parâmetros característicos mais usuais são a relação 1/s e o ângulo θ . O fato de 1/s aumentar quando θ decresce faz com que estes parâmetros

sejam dependentes. DREW^[51] relaciona a distância M - L e o ângulo θ , figura 15a, como parâmetros independentes.

MUETTERTIES & GUGGENBERGER^[44] sugerem outros parâmetros como os ângulos δ' , fomados pelos triângulos gerados pelas diagonais d₁ e d₂ das faces quadradas, e δ'' , formados pelas faces que se encontram ao longo das arestas 1, como por exemplo, o ângulo entre as faces 3, 4, 7 e 4, 6, 7, figura 15c.

Os parâmetros característicos do antiprisma quadrado^[36,44,51], estão mostrados na tabela 8.

	1 = s = 1.21
	1/s - 1
MER	$\theta_{\rm A}$ = 59.2°
	δ' = 0.0
	δ" = 52.4°
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1 = 1.258
PMF	s = 1.190
	1/s - 1.057
	$\theta_{\rm A} = 57.3^{\circ}$
•	$\theta_{\rm A} = 57.3^{\circ}$

Tabela 8 – Parâmetros característicos do antiprisma quadrado.

II.3.2.3 Transição antiprisma de Arquimedes – dodecaedro

Os cálculos de BLIGHT & KEPERT^[38] indicam a ausência de barreira energética entre as duas referidas formas, de modo que, na ausência de outros fatores, poderia ocorrer um fluxo contínuo entre as duas estruturas. Assim, a transformação do antiprisma quadrado no dodecaedro é feita com pequenas modificações.

A figura 16 mostra uma visão estereoscópica de uma possível transição entre a simetria D_{4d} , do antiprisma de Arquimedes, e a simetria D_{2d} , do dodecaedro^[43].

A transição para obter-se o prisma trigonal biencapuzado^[44] com simetria C_{2v} , a partir do dodecaedro ou do antiprisma de Arquimedes, figura 17, é descrita a seguir.

A quebra da aresta B_2B_3 do dodecaedro e a formação da face quadrada $A_2B_2A_4B_3$ geram o prisma trigonal biencapuzado. Os ângulos δ , fomados pelas faces que se encontram ao longo das arestas B_2B_3 e B_1B_4 , mudam os seus

- 46 -

Capítulo II

valores de 29.5° para 0° e de 29.5° para 21.8° respectivamente. As faces $A_2B_1B_2$ e $A_4B_3B_4$ do dodecaedro tornam-se as bases do prisma.



Figura 16: Projeção estereoscópica da transformação do antiprisma (a) em dodecaedro (c), através de um poliedro intermediário(b).

A formação das faces quadradas $A_1B_1A_3B_4$ e $A_2B_2A_4B_3$ resultante do rompimento das arestas $B_2B_3 \ e \ B_1B_4$ do dodecaedro, geram o antiprisma quadrado. Os ângulos δ , formados pelas faces que se encontram ao longo das arestas $B_2B_3 \ e \ B_1B_4$, passam de 29.5° no dodecaedro para 0° no antiprisma. Os ângulos δ , das faces que se encontram ao longo das arestas $B_1B_2 \ e \ B_3B_4$, passam de 29.5° no dodecaedro para 52.4° no antiprisma. A formação da aresta B_1B_4 no antiprisma transforma-o no prisma trigonal biencapuzado.

As transições inversas podem ser consideradas apenas invertendo-se o raciocínio.



Figura 17: Transição entre poliedros de coordenação 8.

II.3.3 Poliedros com número de coordenação 9

O arranjamento de nove ligantes ocorre para ions metálicos com grandes raios atômicos. Assim, este número de coordenação se restringe com raras exceções, a complexos de lantanóides e actinóides. Estruturas de complexos com coordenação 9 são sempre descritas em termos do prisma trigonal triencapuzado (PTT) de simetria D_{3h} , e do antiprisma de Arquimedes monoencapuzado (AAM), de simetria C_{4v} .

II.3.3.1 Prisma trigonal triencapuzado (PTT)

Neste poliedro com simetria D_{3h} , as três faces quadradas do prisma trigonal são encapuzadas, figura 18. Há somente dois tipos de sítios ligantes. Um conjunto de três átomos 1, 2, e 3 que são simetricamente relacionados formando os vértices dos capuzes, e um segundo conjunto de seis átomos que formam os vértices do prisma trigonal. Existem três tipos de arestas entre os sítios ligantes, ou seja, h, v e c.

Os valores característicos para este poliedro dados na tabela 9 foram obtidos por GUGGENBERGER & MUETTERTIES^[40], para n = 6 e por ROBERTSON^[47] para n = ∞ . Ambos os autores utilizaram a expressão 2.1 para cálculo da mínima energia considerando o modelo da esfera rígida.

Capítulo II



Figura 18: Prisma trigonal triencapuzado (D_{3h})

	Guggenberger & Muetterties		Robertson	
	v	1.4217	1.491	
arestas	h	1.2182	1.155	
	с	1.1387	1.155	
	Guggenberger & Muetterties			
	face 1	face 2	Angulo (*)	
ângulos	4, 5, 6	7, 8, 9	180	
entre	1, 5, 8	3, 6, 9	146.4	
faces	1, 5, 8	2, 5, 8	26.4	
Γ	Robertson			
Γ	face 1	face 2	Angulo (°)	
	1, 5, 8	2, 5, 8	21.8	
	1, 4, 5	4, 5, 6,	48.2	
	1, 4, 5	1, 5, 8	60.8	

Tabela 9 –	Parâmetros	característicos	do prisma	trigonal	triencapuzado.
------------	------------	-----------------	-----------	----------	----------------

II.3.3.2 Antiprisma quadrado monoencapuzado – (AAM)

Uma das faces do antiprisma de Arquimedes encontra-se encapuzada, figura 19, reduzindo a sua simetria para o grupo C_{4v} . O vértice 2 é simetricamente independente dos demais, que formam dois conjuntos: um deles constituido pelos vértices 5, 6, 8 e 9 e o outro pelos vértices 1, 3, 4 e 7. As arestas são de quatro tipos: s₁, s₂, 1 e c.


Figura 19: Antiprisma de Arquimedes monoencapuzado (C_{4v}).

Os parâmetros característicos deste poliedro foram obtidos também das referências 40 e 47, e estão dados na tabela 10.

11.3.3.3 Transição entre os poliedros AAM – PTT

Na figura 20 mostramos a transição AAM (C_{4v}) -PTT (D_{3h}) com uma possível simetria intermediária C_{2v} , suposta através de estudos feitos por GUGGENBERGER & MUETTERTIES^[40], ROBERTSON^[47] e DREW^[51].

Nesta transição o ângulo formado pelas faces que se encontram ao longo da aresta "a" passa de 0° no AAM, para $26.4^{\circ}(21.8^{\circ} \text{ para } n = \infty)$ no PTT. Os ângulos formados pelas faces que se encontram ao longo das arestas "b" passam de 36.2° no AAM para $26.4^{\circ}(21.8^{\circ})$ no PTT e os ângulos formados pelas faces que se encontram de 36.2° no AAM para $26.4^{\circ}(21.8^{\circ})$ no PTT e os ângulos formados pelas faces que se encontram de 36.2° no AAM para $26.4^{\circ}(21.8^{\circ})$ no PTT e os ângulos formados pelas faces que se encontram ao longo das arestas "d" passam de 36.2° no AAM para 48.2° no PTT.

Os complexos de lantanóides estudados neste trabalho são todos do tipo contendo ligantes monodentados. Por esta razão as considerações geométricas dos principais poliedros de coordenação feitas anteriormente basearam-se específicamente nestes tipos de ligantes.

Considerações gerais sobre ligantes bidentados do tipo $[M(L...L)_3L]$, $[M(L...L)_4] e [M(L...L)_4L]$, poderão ser encontradas nas referências 36, 38 e 40.

Capítulo II

Tabela 10 -	Parâmetros característicos do antiprisma de Arquimedes
	monoencapuzado.

		Guggenberger & Muetterties	Robertson				
	S 1	1.3191	1.329				
arestas	\$ <u>2</u>	1.1300	1.148				
	c	1.1309	1.148				
	1	1.1746	1.148				
		Guggenberger & Muette	erties				
	fa	ce 1face 2	Angulo (°)				
ângulos	1	5, 8 3, 6, 9	163.5				
entre	1	4,5 3,7,9	138.2				
faces	1	3, 4 1, 7, 3	0.0				
		Robertson					
	ſ	ace 1 face 2	Angulo (°)				
	2	, 5, 8 2, 5, 6	59.7				
	2	, 5, 8 1, 5, 8,	36.2				
	1	, 7, 8 1, 3, 4, 7	68.4				
	1	, 5, 8 1, 4, 5	53.7				

Cristalografia	de Alguns (Compostos	Organo-Sintéticos e
Complexos de	Transições I	f e d por L	de Raios X



Figura 20:

Transições entre poliedros AAM $(C_{4v}) \leftrightarrow C_{2v} \leftrightarrow PTT(D_{3h})$.

Determinação estrutural e estudo dos poliedros de coordenação de complexos de lantanóides (III).

III.1 Introdução

Complexos de lantanoides contendo hexametilfosforotriamida (HMPA)

$$0 = P \underbrace{\sum_{\substack{N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2}}^{N(CH_3)_2}$$

como ligante tem sido extensivamente estudados por alguns autores^[52-67], dando-se maior ênfase a compostos contendo percloratos, devido às diferentes composições obtidas. TRYASHIN e colaboradores^[68] descreveram alguns complexos de lantanóides isotiocianatos(NCS) contendo este tipo de ligante. Na tentativa de repreparar tais compostos sob diferentes condições, os profs. C. A. FANTIN, L. B. ZINNER E G. VICENTINI do Instituto de Química da USP-SP sintetizaram dois complexos de fórmula geral [Ln(NCS)₃ xHMPA], onde Ln = Nd e x = 3.5 para um deles e Ln = La e x = 4 para o outro. No intuito de se investigar novos complexos de adição contendo diferentes ligantes estes pesquisadores sintetizaram também o complexo com fórmula geral [Ln(DMF)₃ (H₂O)₆] (CF₃SO₃)₃ onde Ln = Nd e DMF = dimetilformamida.

$$0 = CH - N < CH_3 CH_3$$

Estes complexos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, porém somente através dos métodos de difração de raios X de monocristais podemos obter uma confirmação precisa acerca da geometria de coordenação dos mesmos. Desta forma, nas páginas que se seguem descreveremos a nossa contribuição para o estudo detalhado destes complexos, utilizando a difração de raios X por monocristais.

III.2 As estruturas cristalinas e moleculares dos complexos: Tris-(isotiocianato)-tris-(hexametilfosforotriamida)-tris-(isotiocianato)-tetraquis-(hexametilfosforotriamida)lantanideo(III), (INd(NCS)3 (HMPA)3] [Nd(NCS)3 (HMPA)4]); Tris-(isotiocianato)-tetraquis-(hexametilfosforotriamida)lantanideo(III), [La(NCS)3 (HMPA)4] e Tris-(N-Ndimetilformamida)-hexaaquo-lantanideo(III) trifluorometanosulfonato, (INd (DMF)3 (H2O)6] (CF3SO3)3)

III.2.1 Experimental

A fim de simplificar a descrição que se segue, adotaremos as seguintes notações: Nd(HMPA), La(HMPA) e Nd(DMF).

Capítulo III

O procedimento sintético para a preparação dos complexos e as técnicas empregadas para a caracterização dos mesmos, bem como a obtenção dos cristais, estão descritos nas referências 69 e 70 respectivamente.

As medidas de difração de raios X foram feitas no difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius do Instituto de Física de Química do São Carlos.

As formas e dimensões dos cristais selecionados para a obtenção das reflexões dos três complexos estão dadas na tabela 11.

As dimensões das celas unitárias e matrizes de orientação para a coleta dos dados foram obtidas a partir de 25 reflexões, obtidas por varredura automática (modo normal).

As intensidades dos feixes difratados foram medidas utilizando a técnica de varredura ω - 20 com as velocidades máximas e mínimas dadas na tabela 11. A radiação utilizada foi da linha K_a do M₀, (λ = 0.71073 Å), selecionada por um cristal de grafita. Outros dados de importância relevante estão resumidos na tabela 11.

As reflexões padrão mantiveram-se praticamente constantes em todos os três experimentos com uma variação máxima de 5%.

Os valores das intensidades (I) dos feixes difratados foram reduzidos à módulos de fatores de estrutura observados (equação 1.1) aplicando as correções pelos fatores de Lorentz e polarização. Não foi feita correção por absorção para nenhum dos complexos, que apresentaram fatores de absorção linear relativamente baixos, tabela 11.

III.3 Determinação e refinamento da estrutura do complexo Nd(HMPA)

A análise dos fatores de estrutura observados indicaram as seguintes condições de existência para as reflexões: hkil, -h + k + 1 = 3n e 0001, 1 = 3n. Estas condições caracterizam sem ambiguidade o grupo espacial R3, de nº146 nas tabelas internacionais de cristalografia^[18].

A estrutura foi resolvida pelo método de Patterson descrito na seção 1.4. Foram utilizadas para isso, as 2168 reflexões que apresentavam

Capítulo III

 $I > 3\sigma(I)$. O mapa de Patterson numa escala em que o pico na origem tem valor 1000, apresentou os seguintes picos principais:

	Nd(HMPA)	La(HMPA)	Nd(DMF)
Fórmula	C48 H126 N27 Nd2 07 P7 S6	C ₂₇ H ₇₂ La N ₁₅ O4 P4 S3	C ₁₂ F9 H33 N3 Nd O18S3
Peso molecular	1891.4	1029.9	918.8
Dimensões do cristal	forma esférica ir- regular com diam. aprox. de 0.4mm	0.25 x 0.30 x 0.35mm	0.17 × 0.25 × 0.67mm
Sistema cristalino	trigonal	ortorrômbico	trigonal
Grupo espacial	R3(nº146)	Cmc2 ₁ (nº36)	R3m(nº160)
8	19.947(3) Å	18.212(5) Å	18.788(2) Å
b	_	13.862(4) Å	-
c	20.106(3)Å	20.848(3) Å	8.589(4) Å
V	6928(4) A ³	5263.2(3) Å ³	2625.6(1) Å ³
Nº de moléculas por cela, (Z)	3	4	3
Densidade calculada, (Dc)	1.360g.cm ⁻³	1.300g·cm ⁻³	1.700g.cm ⁻³
F(000)	2922	1454	1368
Comp. de onda $\lambda(M_0K_{\alpha})$	0.71073 Å	0.71073 A	0.71073 Å
Coeficiente de absorção (μ)	1.4mm ⁻¹	1.09mm ⁻¹	1.7mm ⁻¹
Vel. min. e max. de varre.	2.0-10.0 [•] min ⁻¹	3.0-5.0° min ⁻¹	3.0-5.0° min ⁻¹
Intervalo de 8	0 a 25°	0 a 25°	0 a 25°
Intervalo de h	-23 a 11 "	-1 a 21	-19 a O
Intervalo de k	0 a 23	0 a 16	0 a 22
Intervalo de 1	0 a 23	0 a 24	-10 a 10
Nº total de refl. coletadas	4306	2747	6176
Nº de reflexões únicas	2789	2473	1137
Reflexões c/ $I > 3\sigma(I)$	2168	1304	1119
Rint	0.04	0.01	0.03
Nº de variáveis refinadas	296	135	83
R	0.035	0.090	0.060
Rw	0.038	0.090	0.065
Max. Δ/σ .	0.07	0.08	0.08
Densidade residual	0.86 e -0.77 eÅ ⁻³	1.5 e -0.9 eÅ ⁻³	1.7 e -1.9 eÅ ⁻³
Reflexões padrão	4 12 10	10 6 2	(155) e (242)

Tabela 11 – Dados cristalográficos para os compostos Nd(HMPA), La(HMPA) e Nd(DMF).

Nº do pico	altura	x/a	y/b	z/c
1	1000	0.000	0.000	0.000
2	797	0.000	0.000	0.500
3	136	0.000	0.000	0.8086
4	135	0.000	0.000	0.3062
5	121	0.000	0.000	0.3799

Tabela 12 – Mapa de Patterson para Nd(HMPA)

Na hipótese da existência de 3 moléculas por cela unitária, calcula-se uma densidade de 1.360 g \cdot cm⁻³, valor um pouco abaixo do esperado para complexos contendo ions lantanóides.

Inicialmente supunhamos a molécula com um único átomo de Nd³⁺, ou seja, admitiamos a priori a fórmula molecular Nd(NCS)₃ 3(HMPA).

Com estas considerações, certamente o átomo pesado estaria sobre o eixo de ordem 3, ocupando portanto uma posição especial com coordenadas (0,0,z), que é a única posição especial para este grupo espacial.

Analisando o mapa de Patterson da tabela 12, vemos que, excluída a origem, o pico mais alto que supomos ser entre átomos de neodímios equivalentes e que satisfaz as condições desta posição especial é o de nº2. Por tratar-se de um eixo polar e termos livre escolha para uma definição da origem de coordenadas nesta direção, adotamos as coordenadas para o átomo de Nd³⁺ como (0,0,1/2) e fizemos um mapa de Fourier-diferença com fases calculadas à partir desta posição para o átomo pesado.

O índice de discordância R (expressão 1.18) foi de 50%, bastante alto admitindo a existência de um único átomo pesado e cuja posição estivesse correta. Analisando o mapa de Fourier-diferença observamos um pico residual relativamente alto com coordenadas (0,0,0). Isso levou-nos a supor a existência de 2 átomos de neodímio por molécula ocupando estas respectivas coordenadas. Incluindo as duas posições o índice R caiu para 30%. Nesta situação, e ainda supondo a existência de 3 grupos (HMPA) por Nd, ficariamos então com a fórmula molecular: Nd₂(NCS)₆ (HMPA)₆. Deveríamos portanto encontrar 2 grupos (HMPA) e 2 grupos (NCS) independentes cristalográficamente, que através de rotações de ordem 3 gerariam os demais grupos. Através de sucessivos ciclos de refinamento utilizando método de mínimos quadrados e mapas de Fourier-diferença determinamos a presença destes grupos, porém o fator R mantinha-se em torno de 15%. Uma análise

Capítulo III

dos mapas de densidade eletrônica mostraram a existência de alguns picos relativamente altos sendo que dois deles ocupavam posições especiais sobre o eixo de ordem 3. A verificação das distâncias interatômicas entre estes picos e a distância de um deles ao Nd³⁺ posicionado em (0,0,1/2) caracterizou sem dúvida a presença de um terceiro grupo (HMPA) independente. Portanto a fórmula molecular para o complexo ficou determinada como sendo: [Nd(NCS)₃ (HMPA)₃] [Nd(NCS)₃ (HMPA)₄].

O modelo final foi refinado pelo método dos mínimos quadrados com fatores de temperatura anisotrópicos para os átomos de neodímio, e isotrópicos para os demais, até um fator R de 7%. Passando ao refinamento anisotrópico para todos os átomos do modelo, o fator R passou para 3.5%. O parâmetro χ (correção por extinção) da fórmula $F_{corr} = F_c \left(\frac{\chi F_c^2}{sen \theta}\right)$ foi refinado e convergiu para um valor de 8.0 $\times 10^{-8}$.

A função minimizada foi:

$$\sum \mathbf{w} (|\mathbf{F}_0| - |\mathbf{F}_c|)^2 \tag{3.1}$$

onde F_0 e F_c são os fatores de estrutura observados e calculados respectivamente e w é a função peso dada por:

$$\mathbf{w} = \left[\sigma^{2}(\mathbf{F}_{0}) + c(\mathbf{F}_{0})^{2} \right]^{-1}$$
(3.2)

com c = 0.001.

Um mapa diferença final apresentou picos residuais entre 0.7 e -0.5 eÅ⁻³, indicando que todos os picos significativos haviam sido incluidos no modelo da estrutura.

As coordenadas atômicas finais, bem como os fatores de temperatura (Beq)^[71] estão dados na tabela 13, e na tabela 14 apresentamos os parâmetros anisotrópicos dos tensores térmicos. A listagem final de todos os fatores de estrutura observados e calculados está dada nos anexo I. Os fatores de espalhamento atômico utilizados na solução e refinamento da estrutura foram os dados por CROMER & MANN^[72] e os coeficientes de correção por dispersão anômala dados por CROMER & LIBERMAN^[73]

Capítulo III

Todos os cálculos para esta e as demais estruturas foram executados no computador VAX-11/780 do DFCM, utilizando o sistema de programas SHELX76^[74].

Tabela 13 – Coordenadas atômicas com os desvios padrão estimados entre parênteses e respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (Å²) para Nd(HMPA).

Atomo	x/a	а/в	z/c	Bea
11-17-4 L		0	2	7 10 (0)
NG(1)	0	0	0	3+42(2)
P(12)	-0.1945(1)	-0.1446(1)	-0.0600(1)	3.91(3)
0(12)	-0,1082(3)	-0.0844(3)	-0.0606(3)	4.6(2)
N(121)	-0.2238(4)	-0.2094(4)	-0.0013(4)	4.6(2)
N(122)	-0.2471(5)	-0.1039(5)	-0.0496(4)	5,3(3)
N(123)	-0.2121(5)	-0.1897(5)	-0.1329(4)	6.1(3)
C(121)	-0,2292(7)	-0.1886(6)	0.0697(5)	6.0(3)
C(122)	-0.3264(7)	-0.1415(9)	-0.0259(8)	7.8(5)
C(123)	-0.2219(8)	-0.2821(7)	-0,0082(7)	7+6(5)
C(124)	-0.2957(8)	-0.2426(9)	-0.1511(8)	8.9(5)
C(125)	-0.1512(8)	-0,1889(8)	-0.1753(6)	8.0(5)
C(126)	-0.2190(7)	-0.0253(8)	-0.0820(7)	7.3(5)
N(1)	-0.0227(5)	-0.1125(5)	0.0676(5)	5.7(3)
C(1)	-0.0280(6)	-0,1678(6)	0.0909(5)	5.0(3)
S(1)	-0.0422(2)	-0.2485(2)	0.1219(2)	7.5(1)
Nd(2)	0	0	-0.5025(1)	2.50(2)
P(21)	0	0	-0.6920(2)	3.42(9)
P(22)	-0.0375(1)	-0.1817(1)	-0.4115(1)	3.78(6)
0(21)	0	0	-0.6182(5)	4.3(3)
0(22)	-0.0200(3)	-0.1010(3)	-0.4260(3)	4.0(2)
N(211)	-0.0874(4)	-0.0367(5)	-0.7219(4)	5.1(2)
N(221)	0.0052(5)	-0.2167(5)	-0.4593(5)	5.9(3)
N(222)	-0,1296(5)	-0.2421(4)	-0.4198(4)	5.1(2)
N(223)	-0.0096(6)	-0.1840(6)	-0.3362(5)	6,9(3)
C(211)	-0.1199(8)	-0.0955(7)	-0.7751(6)	7.0(4)
C(212)	-0.1382(7)	-0.0084(9)	-0.6929(7)	7.6(5)
C(221)	-0.1838(7)	-0.2169(8)	-0.3979(7)	7.3(5)
C(222)	-0.167(1)	-0.3267(7)	-0.4340(9)	10,8(6)
C(223)	0.0876(8)	-0,1934(9)	-0.4449(9)	9.3(6)
C(224)	-0.018(1)	-0.2291(9)	-0.5321(7)	9.7(6)
C(225)	0.0346(9)	-0.1139(9)	-0.2955(7)	9,3(5)
C(226)	-0.033(1)	-0.2573(9)	-0,3009(8)	10.6(7)
N(2)	-0.1294(4)	-0,1111(5)	-0,5370(4)	5.1(2)
C(2)	-0.1803(5)	-0.1574(5)	-0,5634(5)	4.1(3)
S(2)	-0.2599(2)	-0+2271(2)	-0.5993(2)	8.4(1)

Capítulo III

Tabela 14 – Parâmetros térmicos anisotrópicos com seus desvios padrão estimados entre parênteses para Nd(HMPA).

Atomo	U(1,1)	U(2+2)	U(3,3) U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Nd(1)	0.0364(2)	0.0364(2)	0.0571(4) 0	0	0.0182(1)
P(12)	0.049(1)	0.045(1)	0.052(1) - 0.010(1)	-0.013(1)	0.022(1)
0(12)	0.055(4)	0,055(4)	0+048(3) 0	-0.003(3)	0.017(3)
N(121)	0.053(5)	0.039(4)	0.077(5) 0.001(4)	-0.009(4)	0.019(4)
N(122)	0.073(6)	0.066(5)	0.049(5) = 0.009(4)	-0.014(5)	0 070/5)
N(123)	0.072/4)	0.097(7)	0.040(5) = 0.007(4)		0,030(0). 0.077/5\
0/1011					0+037(3)
0(121)		0+038(8)	0.038(8) - 0.003(3)	-0.005(8)	0+028(8)
	0.082(/)	0.12(1)	0.12(1) 0.005(8)	0.011(7)	0,050(8)
U(123)	0+13(1)	0.055(7)	0.12(1) 0.001(7)	0.007(8)	0.053(7)
C(124)	0.10(1)	0.13(1)	0.12(1) -0.072(9)	-0.071(9)	0.067(9)
C(125)	0.12(1)	0.13(1)	0.080(8) -0.025(8)	-0.014(8)	0.08(1)
C(126)	0.086(8)	0.088(8)	0.12(1) 0.019(8)	-0.012(8)	0.058(7)
N(1)	0.071(6)	0.055(5)	0.092(7) 0.031(5)	0.016(5)	0.031(5)
	0.056(6)	0.061(7)	0.058(6) 0	0.012(5)	0,019(5)
5(1)	0+124(3)	0.068(2)	0.108(3) 0.020(2)	0.001(2)	0.058(2)
Nd(2)	0.0292(2)	0.0292(2)	0.0366(3) 0	0	0.0146(1)
P(21)	0.048(1)	0.048(1)	0+035(2) 0	0	0.0238(7)
P(22)	0.054(1)	0.041(1)	0.051(1) 0.013(1)	0.003(1)	0.026(1)
0(21)	0.064(4)	0+064(4)	0.035(5) 0	0	0.032(2)
0(22)	0.052(4)	0.043(3)	0.057(4) 0.012(3)	0.004(3)	0.024(3)
N(211)	0.053(5)	0.066(5)	0.066(5) -0.004(4)	-0.005(4)	0.024(4)
N(221)	0.092(6)	0.057(5)	0.092(6) 0.017(5)	0.029(5)	0.049(5)
N(222)	0.062(5)	0.045(4)	0.064(5) 0.004(4)	0.005(4)	0.010(4)
N(223)	0.095(7)	0,088(7)	0.079(7) 0.021(5)	-0.021(5)	0.046(6)
	0+094(9)	0.086(8)	0.0/5(8) = 0.031(3)	-0.028(7)	0.036(7)
C(212)		0,16(1)	0.088(9) - 0.004(9)	0.007(7)	0.089(9)
C(221)	0.14(1)		0.11(1) 0.00/(8)		0.051(7)
C(227)	0.09(1)	0.14/1)			-0+001(8)
C(224)	0.19(2)	0.09(1)	0.093(9) = 0.004(1)	0.05(1)	0.04(1)
C(225)	0.12(1)	0.11(1)	0.074(9) 0.014(9)	-0.032(8)	0.004/91
C(226)	0.18(2)	0.12(1)	0.11(1) $0.07(1)$	0.01(1)	0.09(1)
N(2)	0.048(5)	0.059(5)	0.062(5) - 0.002(4)	-0.018(4)	0.008(4)
C(2)	0,057(6)	0.047(5)	0.050(5) -0.006(4)	-0.011(4)	0.023(5)

III.3.1 Descrição da estrutura

A figura 21 mostra uma vista em perspectiva da molécula, contendo somente os grupos ligantes independentes cristalográficamente com os átomos identificados. Na figura 22 temos uma projeção estereoscópica, contendo todos os grupos ligantes gerados por simetria.

Capítulo III



Figura 21: Vista perspectiva da molécula de Nd(HMPA) contendo os grupos ligantes independentes cristalográficamente.

Temos dois ions Nd^{3+} independentes, ambos localizados sobre o eixo c. O ion Nd(1) situado na origem da cela unitária, está coordenado à átomos de nitrogênio de três ânions (NCS^{-}) relacionados por simetria localizados abaixo do plano (x, y, 0), e a átomos de oxigênio de três grupos (HMPA) também relacionados por simetria situados acima do referido plano. O poliedro de

-61-

Capítulo III

coordenação é um octaedro levemente distorcido com distâncias Nd -N = 2.46(1) e Nd - O = 2.312(7) Å, cuja projeção na direção do eixo c é mostrada na figura 23, onde estão dadas também algumas distâncias interatômicas do poliedro. O outro ion Nd(2) localizado em (0, 0, 0.5025(1)) está coordenado à átomos de nitrogênio de três ânions (NCS-) relacionados por simetria, localizados acima do plano (x, y, 0.5), e a átomos de oxigênio de três grupos (HMPA) relacionados por simetria que estão abaixo deste plano. As distâncias metal-ligante neste caso são Nd - N - 2.517(9) e Nd - 0 = 2.404(6) Å. Este ion coordena-se ainda a outro átomo de oxigênio situado sobre o eixo de ordem 3 com uma distância Nd - 0 = 2.326(9) Å, pertencente ao grupo (HMPA) independente. O número de coordenação neste caso é sete e o poliedro é um antiprisma trigonal monoencapuzado levemente distorcido de simetria pontual C_{3v}. Na figura 24 mostramos uma projeção deste poliedro ao longo de c, com algumas distâncias interatômicas do poliedro de coordenação. Nas tabelas 15 e 16 estão dadas respectivamente as distâncias e ângulos interatômicos.



Figura 22: Projeção estereoscópica da molécula de Nd(HMPA).

Capítulo III







Figura 24: Projeção do poliedro com número de coordenação 7 ao longo do eixo c.

Capítulo III

Tabela 15 –	Distâncias interatômicas (A) com desvios padrão entre
	parênteses para Nd(HMPA).

NG(1)	-	Nd(2)	10,103(2)
Nd(1)		0(12)	2.312(7)
Nd(1) -	-	N(1)	2,46(1)
P(12)		0(12)	1.529(7)
P(12)		N(121)	1,628(3)
P(12)		N(122)	1.63(1)
P(12)	` 	N(123)	1,663(9)
N(121)		C(121)	1,51(1)
N(121)	-	C(123)	1.48(2)
N(122)	-	C(122)	1.45(2)
N(122)		C(126)	1.52(2)
N(123)	-	C(124)	1.51(2)
N(123)	-	C(125)	1,48(2)
N(1)	-	C(1)	1.15(1)
C(1)	-	S(1)	1.61(1)
Nd(2)	-	0(21)	2.326(9)
Nd(2)	-	0(22)	2,404(6)
Nd(2)		N(2)	2.517(9)
P(21)	-	0(21)	1,48(1)
P(21)	-	N(211)	1,63(1)
P(22)		0(22)	1,495(7)
P(22)	-	N(221)	1.65(1)
P(22)		N(222)	1.63(1)
P(22)	-	N(223)	1.62(1)
N(211)	-	C(211)	1.48(1)
N(211)		C(212)	1.50(2)
N(221)		C(223)	1.50(2)
N(221)	-	C(224)	1.52(2)
N(222)	-	C(221)	1.47(2)
N(222)	-	C(222)	1.49(1)
N(223)	-	C(225)	1,47(2)
N(223)		U(226)	1.49(2)
N(2)	-	U(2)	1+11(1)
しており		5(2)	1.65(1)

Capitulo III

Tabela 16 –	Angulos interatômicos (°) com desvios padrão entre
	parênteses para Nd(HMPA).

0(12)	-	Nd(1)		N(1)	87.0(3)
0(12)		Nd(1)		N(1)'	178,1(3)
0(12)	-	NH(1)	-	N(1)//	85.7(3)
0(12)		Na(1)		0(12)/	94.8(2)
2127				N/4)/	00 5(7)
A(1)	_		_	N (1 / / /)	7200(0)
	-	F(12)		N(121)	110+3(4)
0(12)	-	P(12)		N(122)	111+2(4)
0(12)	-	P(12)		N(123)	105.6(4)
Nd(1)		0(12)		P(12)	147.4(4)
C(121)		N(121)		C(123)	113,6(9)
C(122)		N(122)		C(126)	115(1)
C(124)		N(123)		C(125)	119(1)
N(1)	-	C(1)	-	S(1)	176(1)
Nd(1)		~N(1)		C(1)	169(1)
0(21)		Nd(2)		0(22)	129,8(2)
0(21)	-	Nd(2)	-	N(2)	74.0(2)
0(22)		Nd(2)	-	0(22)1	83,5(2)
N(2)	-	Nd(2)		0(22)	76,74(2)
N(2)		Nd(2)	-	0(22)/	156.1(3)
N(2)	-	Nd(2)	***	0(22)//	81.0(3)
N(2)	-	Nd(2)		N(2)'	112.7(3)
0(21)		P(21)		N(211)	111.6(4)
0(22)		P(22)	-	N(221)	116.7(5)
0(22)	-	P(22)	***	N(222)	110.3(4)
0(22)		P(22)		N(223)	
Nd(2)	-	U(21)		P(21)	1/9+9(3)
NG(2)	-	0(21)		N(2)	30+0(2)
NG(2)	_	U(22)	_	F(22) F(211)	104.7(9)
F(21) D(01)	_	N(211)	_	C(211)	117.3(8)
C(21)	_	N(211)	-	C(212)	118(1)
C(223)	_	N(221)		C(224)	116(1)
C(223)	_	N(222)	_	C(222)	114(1)
C(225)		N(223)		C(226)	115(1)
N(2)		C(2)		S(2)	177(1)
Nd(2)	-	N(2)		C(2)	167.1(8)

III.3.2 Análise e discussão da estrutura

Alguns complexos com números fracionários de ligantes foram obtidos pelos profs. GERALDO VICENTINI E LEA B. ZINNER^[30], porém não foram estudados por técnicas cristalográficas, tendo sido caracterizados somente por técnicas espectroscópicas. Especulações e sugestões com respeito ao número de coordenação aparente dos lantanóides basearam-se exclusivamente nos espectros infra-vermelho e de fluorescência.

Para o Nd(HMPA), o espectro infra-vermelho não mostrou bandas de água indicando um composto anidro. Para ligantes livres as frequências

Capítulo III

vP = 0, v_{as} P - N - C e v_s P - N - C aparecem a 1200s - 1210sh, 980s e 740s cm⁻¹ respectivamente. Neste complexo essas vibrações estão alteradas para baixas freqüências (vPO = 1190m, 1170w, 1135s, 1090s cm⁻¹) e bandas largas de freqüências altas v_{as} P - N - C = 990 cm⁻¹ e v_s P - N - C = 750s cm⁻¹. Essas mudanças na freqüência são interpretadas em termos de uma coordenação através do oxigênio do grupo fosfóril e desdobramentos de diferentes coordenações dos ligantes. As bandas correspondentes às vibrações alargadas para o C = N a 2030m e 2020s cm⁻¹ são também atribuidas a diferentes modos de coordenação do ligante (NCS) através do nitrogênio^[76]. O δ para a banda (NCS) é observado a 475 cm⁻¹ e também é indicativo de coordenação através do nitrogênio^[77].

Os resultados cristalográficos confirmaram as diferentes formas de coordenação dos ligantes P - O e (NCS) aos ions centrais.

As distâncias interatômicas nos poliedros de coordenação e nos ligantes (HMPA) e (NCS) (tabela 15), bem como os ângulos de ligação nestes últimos (tabela 16) estão dentro dos valores esperados.

O poliedro em torno do íon Nd(1) possui duas distâncias diferentes, ou seja Nd(1) - O(12) = 2.312(7) e Nd(1) - N(1) = 2.46(1) Å. A geometria do poliedro é a de um octaedro não regular levemente distorcido no sentido de rotação do eixo de ordem 3, como pode ser visto na figura 23. Esta distorção resulta em duas distâncias diferentes para as arestas N(1) - O(12) = 3.29(1) e N(1) - O(12)' = 3.25(1) Å. OLIVA^[78] estudou um complexo de La³⁺ cujo poliedro de coordenação é um octaedro distorcido ao longo do eixo de ordem 3. O íon La³⁺ ocupa um centro de inversão 1 com uma distância La - O observada de 2.40(3)Å. Admitindo uma coordenação perfeitamente octaédrica, para esta distância de 2.40(3) Å, calcula-se uma distância de 2.94 Å entre os planos paralelos contendo os seis átomos de oxigênio. A distância entre esses planos obtida por Oliva foi de 2.59 Å devido ao achatamento do octaedro ao longo do eixo de ordem 3.

No nosso caso a distância média entre Nd(1) - O e Nd(1) - N de 2.39 Å, é bastante próxima da distância La - O obtida por $OLIVA^{[78]}$. A distância entre o plano contendo os três oxigênios gerados por simetria e o plano contendo os três nitrogênios também gerados por simetria, é de 2.57 Å, de modo que neste caso também o octaedro está achatado na direção do eixo de ordem 3.

Capítulo III

Os resultados cristalográficos indicam a simetria D_{3d} como a mais aproximada para este poliedro. A tabela 17 apresenta valores dos ângulos diedros entre as faces do poliedro.

F							
plano nº	plano nº	ângulo diedro(°)	plano n ^o	plano n ^o	ângulo diedro(*)		
1(N1, 012, 012')	2(012', N1', 012")	106.14	3	4	2.82		
1	3(012",N1",012)	106.14	3	5	108.44		
1	4(N1, 012', N1')	106.73	3	6	106.73		
1	5(N1', 012", N1")	2.82	3	7	67.37		
1	6(N1, 012, N1")	108.44	3	8	67.37		
1	7(N1, N1', N1")	67.37	4	5	108.94		
1	8(012, 012', 012")	67.37	4	6	108.94		
2	3	106.14	4	7	70.1		
2	5	108.44	4	8	70.1		
2	5	106.73	5	6	108.94		
2	6	2.82	5	7	70.01		
2	7	67.37	5	8	70.01		
2	8	67.37	6	7	70.01		
-	_	-	6	8	70.01		
	-	_	7	8	0.0		

Tabela 17 – Angulos diedros entre os planos do poliedro de Nd(HMPA) (os átomos que determinam os planos estão dados entre parênteses).

Comparando o valor do ângulo δ entre as faces 4 e 7, 4 e 8, 5 e 7, 5 e 8, 6 e 7 e 6 e 8 que é de 70.1°, concluímos que apesar da distorção do poliedro, este valor está bem próximo do calculado por MUETTIERTIES E GUGGENBERGER^[44] para o octaedro ideal que é de 70.5°.

Com relação ao poliedro de ordem 7 em torno do Nd(2), os resultados cristalográficos mostram tratar-se de um antiprisma trigonal monoencapuzado (ATM) de simetria C_{3v} , conforme discutido na seção (II.3.1.4).

Na tabela 18 apresentamos os ângulos diedros formados entre as faces do poliedro.

Este poliedro também apresenta uma pequena distorção no sentido de rotação do eixo de ordem 3. Como mostra a figura 24, isto resulta em

Capítulo III

comprimentos diferentes para as arestas O(22) -N(2) = 3.06(1) e O(22) -N(2)' = 3.20(1) Å.

Tabela 18 – Angulos diedros entre os planos do poliedro de ordem 7, com os átomos que determinam cada plano dados entre parênteses.

plano n ^o	plano n ^o	ângulo	plano	plano	ângulo
		diedro(*)	nº	nº	diedro(°)
1(N2, 022, N2')	2	112.80	4	6	92.08
1	3	106.63	4	7	3.84
1	4(022', N2", 022")	18.12	4	8	88.25
1	6	101.96	4	9	92.03
1	7(N2, N2', 021)	20.64	4	10	56.22
1	8	102.90	5	6	18.12
1	10	74.10	5	7	102.90
2(N2, 022", N2")	5(N2',022',N2")	112.80	5	9	20.64
2	6	106.63	5	10	74.10
2	8(N2,N2",021)	20.64	6	7	88.25
2	10	74.10	6	8	92.03
3(N2', 022, 022')	4	92.08	6	10	56.22
3	5	101.96	7	8	88.19
3	6(N2,022,022")	92.08	7	9	88.19
3	8	3.84	7	10	53.46
3	9(N2',N2",021)	88.25	8	9	88.19
3	10(022,022',022")	56.22	8	10	53.46

A tabela 19 apresenta uma comparação entre os parâmetros característicos obtidos experimentalmente (figura 21, tabela 16 e tabela 18) e aqueles calculados para o poliedro ideal (ATM) (figura 13a e tabela 6) da seção (II.3.1.4).

Capítulo III

Tabela 19 –	Parâmetros característicos experimentais do poliedro (ATM)
	comparados aos ideais.	

	ATM(ideal)	Nd(HMPA)
ângulo diedro(δ)(°)		
entre faces: (tabela 6 e 18)		
1 e 7	24.2	20.64
2 e 8	24.2	20.64
5 e 9	24.2	20.64
ângulos interatômicos(°)		
(tabela 6 e 16)		
0(21) - Nd(2) - N(2)	74.5	74.0
0(21) - Nd(2) - O(22)	130.1	129.8

III.4 Determinação e refinamento da estrutura do complexo La(HMPA)

A estrutura foi resolvida no sistema monoclínico, grupo espacial P2₁ (n^{Q4}) .

A tabela 20 contém os dados experimentais relevantes, referentes às medidas feitas neste sistema.

A posição do átomo de La foi determinada utilizando o método de Patterson, cujos principais picos estão mostrados na tabela 21.

Neste grupo espacial^[18], as duas únicas posições equivalentes são:

2 a 1 x, y, z;
$$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$$

Fazendo-se a diferença entre as coordenadas das duas posições obtemos a seguinte seção de Harker:

$$\pm 2\mathbf{x}, \frac{1}{2}, \pm 2\mathbf{z}$$

Comparando esta seção de Harker com os picos de Patterson e levando em conta a altura dos picos, excluindo a origem, vemos que o pico $n^{0}2$ corresponde às condições desta seção podendo representar um vetor entre átomos de La equivalentes.

Capítulo III

Tabela 20 –	Dados cristalográficos	do La(HMPA)	no sistema	monoclínico.
-------------	------------------------	-------------	------------	--------------

Dimensões do cristal	$0.20 \times 0.45 \times 0.50$ mm
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21 (nº4)
a	11.387(3) Å
b	20.817(4) Å
c	11.436(4) Å
β	105.51(3) Å
V	2612(3) Å ³
Nº de moléculas por cela (Z)	2
Densidade calculada (Dc)	$1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Comprimento de onda $\lambda(M_0K_{\alpha})$	0.71073 Å
Velocidade min. e max. de varredura	$2.0 - 6.7^{\circ} \text{ min}^{-1}$
Intervalo de θ	0 a 25°
Intervalo de h	-13 a 13
Intervalo de k	0 a 24
Intervalo de 1	-1 a 13
Nº total de reflexões coletadas	4732
Nº de reflexões únicas	2602
Reflexões com $I > 3\sigma(I)$	2362
Rint	0.06
Reflexões padrão	3 4 6

Tabela 21 – Mapa de Patterson para La(HMPA) no sistema monoclínico.

Nº do pico	altura	x/a	y/b	z/c
1	1000	0.000	1.000	0.000
2	398	0.3451	0.5000	0.3446
3	102	0.8431	0.1187	0.1580
4	76	0.500	0.5708	0.5000

Calculando então as coordenadas para a respectiva posição obtemos:

$$\pm 2x = 0.3451 \Rightarrow x = \pm 0.1725$$

y = 0.5

e

 $\pm 2z = 0.3446 \Rightarrow z = \pm 0.1723$

Capítulo III

Atribuindo-se portanto as coordenadas (0.1725, 0.5, 0.1723) ao átomo de La, foram feitos 3 ciclos de refinamento para se ajustar o fator de escala e calcular fatores de estrutura, obtendo-se um índice de discordância R de 25%, o que é uma indicação positiva de que a posição do La era a correta. Através de sucessivos ciclos de Fourier-diferença, foram determinados a maior parte dos átomos da estrutura com exceção de alguns átomos de carbono. O índice R até este estágio encontrava-se em torno de 10%. Contudo muitos átomos de nitrogênio e carbono apresentavam altos fatores de vibração térmica e alguns dos picos apresentavam-se duplicados com distâncias interatômicas aproximadas de 0.6 Å.

Neste ponto suspeitou-se que a verdadeira simetria do cristal pudesse não ter sido descoberta na análise inicial. De fato uma análise crítica do tensor métrico no grupo P2₁ sugeriu que o sistema cristalino seria ortorrômbico, razão pela qual optou-se para refazer a coleta de dados das intensidades.

Um novo cristal com dimensões aproximadas de $0.25 \times 0.30 \times 0.35$ mm foi montado no difratômetro CAD-4.

A matriz de Niggli^[79] mostrou realmente tratar-se de um sistema cristalino ortorrômbico. Através de uma matriz de transformação adequada obteve-se a matriz de orientação final no sistema ortorrômbico centrado C.

As principais condições experimentais para a nova coleta dos dados são as descritas no início do capítulo (seção III.2.1), e os dados cristalográficos relevantes estão dados na tabela 11.

As condições de existência para as reflexões neste sistema são:

hkl: $h + k = 2n$	hØØ:	(h = 2n)
\emptyset kl: (k = 2n)	ØkØ:	(k = 2n)
$h\emptyset l: l = 2n; (h = 2n)$	ØØ1:	(l = 2n)
$hk\emptyset$: (h + k = 2n)		

Com estas condições pode-se caracterizar o grupo espacial $Cmc2_1$, $(n^{\circ}36)$ das tabelas internacionais de cristalografia^[18].

O volume .da cela unitária passou a ser exatamente o dobro do anterior, logo ao invés de 2 moléculas por cela temos agora 4. De modo que para ter 4 átomos de La por cela unitária, os mesmos deverão ocupar posições sobre um plano de reflexão (m) que é dado neste caso por:

4 a m 0, y,
$$\overline{z}$$
; 0, \overline{y} , $\frac{1}{2}$ + z

Com a estrutura já resolvida no sistema monoclínico, foi feita uma transformação de coordenadas posicionais atômicas deste sistema para o ortorrômbico, através da expressão^[79]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{x}' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{y}^{\mathbf{T}} \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{x} \end{bmatrix}$$
(3.3)

onde x é a matriz coluna das coordenadas posicionais no sistema monoclínico, e y é uma matriz (3×3) de transformação.

Para o presente caso, a transformação de monoclínico para ortorrômbico centrado C, se faz através da matriz:

$$\gamma = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$
(3.4)

Com as novas coordenadas, efetuamos sucessivos ciclos de refinamento e mapas de Fourier-diferença, porém não foi possível a localização de alguns átomos de carbono. O fator de vibração térmica permaneceu bastante alto para alguns átomos de carbono e nitrogênio dos grupos (HMPA) indicando a existência de uma certa desordem. Entretanto, os átomos que compoêm o poliedro de coordenação que é o maior interêsse neste estudo, apresentam bom comportamento. Portanto o poliedro está muito bem caracterizado.

Nos últimos ciclos de refinamento os fatores de temperatura dos átomos que se apresentavam muito altos foram fixados, sendo os demais átomos tratados anisotrópicamente (tabela 23). O índice de discordância R obtido foi de 9%.

A função minimizada foi a mesma dada na expressão (3.1) com o sistema de pesos dado pela expressão (3.2), onde c = 2 × 10⁻³. Os fatores de espalhamento atômico utilizados foram os da referência 72 e os coeficientes de correção por dispersão anômala dados pela referência 73.

Os fatores de estrutura observados e calculados encontram-se no anexo II.

III.4.1 Descrição da estrutura

Na tabela 22 mostramos os parâmetros posicionais finais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes^[71]. Na tabela 23 estão os fatores de temperatura anisotrópicos.

Tabela 22 – Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos e equivalentes (A²) com desvios padrão entre parênteses para La(HMPA).

Atomo	x/a	я/р	z/c	Beq
la	0.5	-0.1749(1)	0.25	4,46(5)
0(1)	0.5	0.003(2)	0,25	9(1)
D/1)	0.5	0.0978(8)	0.2172(7)	8.0(5)
_ F(1) 	0.5	0.157(4)	0,286(2)	14+0
	0.5	0.086(5)	0.340(4)	14.5
C(111)	0.5	0.265(4)	0.286(4)	14.5
U(112)	0.422(2)	0.125(2)	0.181(2)	18(1)
R(12) C(101)	0.409(3)	0.087(3)	0.115(2)	14.5
0(2)	0.5	-0.302(2)	0.168(1)	5.9(8)
D(2)	0.5	-0.3680(6)	0.1181(5)	6.1(4)
F(27 N(21)	0.5	-0.322(4)	0.045(1)	14.0
C(21)	0.5	-0.220(3)	0.021(4)	14.5
0(212)	0.5	-0.338(4)	-0.026(2)	14.5
N(22)	0.570(1)	-0.443(2)	0.119(2)	14.0
R(22)	0.619(3)	-0.440(4)	0.177(2)	14.5
C(221)	0.583(3)	-0.502(4)	0.060(2)	14.5
0(7)	0.590(1)	-0.140(2)	0.335(1)	6,9(8)
0(3)	0.4549(8)	-0.1570(8)	0.3731(6)	9.0(5)
P(3)	0.455(3)	-0.085(3)	0.430(2)	14.0
N(31)	0.447(2)	-0.255(3)	0.416(2)	14.0
N(32)	0.738(3)	-0.169(3)	0.338(3)	14.0
N(337	0.619(2)	-0.155(3)	0.183(2)	8(1)
C(1)	0.659(3)	-0.137(4)	0,145(2)	9(1)
G(1)	0.7333(8)	-0.152(1)	0.1012(9)	13,9(7)
N(2)	0.5	-0.335(2)	0.311(2)	7(1)
C(2)	0.5	-0.411(3)	0.334(1)	7(1)
S(2)	0.5	-0.513(1)	0.374(1)	15(1)

A figura 25 mostra uma vista em perspectiva da molécula, onde para maior clareza estão identificados somente os átomos pertencentes aos grupos de ligantes independentes cristalográficamente. Na figura 26 está dada uma projeção estereoscópica que permite apreciar a geometria do poliedro.

O ion La³⁺ está localizado numa posição especial sobre um plano de reflexão (m), ocupando a posição (0, -0.175, 0.25). A ele estão coordenados três átomos de nitrogênio de grupos isotiocianato (NCS) e quatro oxigênios de 4 grupos hexametilfosforotriamida (HMPA). Há dois grupos (NCS) independentes cristalográficamente, sendo que um deles, o grupo do

Capítulo III

nitrogênio N(2), figura 25 está contido sobre o plano de reflexão, e o outro do N(1), está em posição geral, que através da operação de reflexão do plano (m) gera o terceiro grupo. As distâncias dos nitrogênios ao La^{3+} são La - N(1) = 2.59(4) e La - N(2) = 2.56(3) Å. Quanto aos grupos (HMPA), há três independentes. Dois grupos ocupam posições especiais sobre o plano (m), que são os grupos dos oxigênios O(1) e O(2), e o terceiro, do O(3) está em posição geral, gerando portanto por simetria o quarto grupo. As distâncias do ion a cada oxigênio são La - O(1) = 2.47(2), La - O(2) = 2.45(2) e La - O(3) = 2.46(2) Å. O número de coordenação é sete e a geometria é a de um prisma trigonal monoencapuzado de simetria pontual aproximada C_{2v}, bastante distorcido a notar pelas diferentes distâncias ion-ligantes.

Tabela 23 –	Fatores anisotrópicos de temperatura, com desvios padrão
	entre parênteses para La(HMPA).

Atomo	U(1;1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2+3)	U(1+3)	U(1+2)
La	0.0630(9)	0.0576(9)	0.0487(8)	0.004(1)	0	0
0(1)	0.11(2)	0.07(1)	0.15(2)	0.02(3)	0	Ö
P(1)	0.099(8)	0.067(7)	0.14(1)	0.006(6)	0	0
N(12)	0.27(5)	0.12(2)	0.27(5)	0.02(3)	-0.20(5)	0.01(3)
0(2)	0.10(2)	0.07(1)	0.05(1)	-0.01(1)	0	0
P(2)	0.074(6)	0.081(6)	0.077(6)	-0.018(6)	0	0
0(3)	0.08(1)	0.09(1)	0.10(1)	0	-0.03(1)	0.00(1)
P(3)	0.14(1)	0.102(7)	0.105(8)	0.012(6)	-0.063(8)	-0.016(6)
N(1)	0.07(2)	0.14(3)	0.10(2)	0.01(2)	0.02(2)	-0.02(2)
C(1)	0.09(3)	0.15(3)	0,11(3)	-0.08(3)	-0.01(2)	-0.06(3)
S(1)	0.13(1)	0.21(1)	0.19(2)	0	0.07(1)	-0.030(8)
N(2)	0.10(2)	0.08(2)	0.07(2)	Ó	0	0
C(2)	0.17(4)	0.07(2)	0.03(2)	0	0	0
S(2)	0.32(3)	0.071(8)	0.20(2)	0.03(1)	0	0

As distâncias e ângulos interatômicos determinadas para a molécula estão apresentadas nas tabelas 24 e 25 respectivamente.



Figura 25: Vista em perspectiva da molécula de La(HMPA).

III.4.2 Análise e discussão da estrutura

Os dados cristalográficos revelam que a geometria do poliedro é a de um prisma trigonal monoencapuzado distorcido de simetria aproximada C_{2v} , conforme discutido anteriormente na seção (II.3.1.3).

-75-

Figura 26: Projeção estereoscópica da molécula de La(HMPA).

Tabela 24 – Distâncias interatômicas (Å), com desvios padrão entre

parênteses para La(HMPA).La-0(1)2.47(2)La-0(2)2.45(2)La-0(3)2.46(2)La-N(1)2.59(4)La-N(2)2.56(3)

La	-	0(3)	2.46(2)
La		N(1)	2.59(4)
La	-	N(2)	2.56(3)
0(1)		P(1)	1.48(2)
N(12)		C(121)	1.49(6)
0(2)	-	P(2)	1.39(2)
0(3)		P(3)	1,44(3)
P(3)	-	N(31)	1.55(5)
P(3)		N(32)	1.63(4)
P(3)	-	N(33)	1.69(6)
N(1)	-	C(1)	1.10(6)
C(1)	-	S(1)	1.65(5)
N(2)	-	C(2)	1.16(5)
C(2)	-	S(2)	1.64(4)
Distan	cias	fixadas	
P(1)	-	N(11)	1.65
P(1)	-	N(12)	1.65
P(2)	-	N(21)	1.65
P(2)		N(22)	1.65
N(11)	-	C(111)	1.50
N(11)	·	C(112)	1.50
N(21)	-	C(211)	1.50
N(21)		C(212)	1.50
N(22)		C(221)	1.50
N(22)	-	C(222)	1.50

Capítulo III

Tabela 25 – Angulos interatômicos (°), com desvios padrão entre parênteses para La(HMPA).

D(1)	-	La	-	0(2)	135.9(5)
0(1)	-	La	-	0(3)	78.7(6)
D(1)	-	La	-	N(1)	83.9(8)
0(1)	-	La	-	N(2)	150.2(6)
0(2)	-	La	-	0(3)	130.0(7)
0(2)	-	La	+	N(1)	72.6(9)
0(2)	-	La	-	N(2)	74.0(7)
0(3)	-	La	-	N(1)	79(1)
0(3)	-	La	-	N(2)	79.2(8)
N(1)	-	La	-	N(2)	111(1)
0(1)	-	P(1)	-	N(11)	92(1)
0(1)	-	P(1)	-	N(12)	114(1)
N(11)	-	P(1)	-	N(12)	106(1)
P(1)	-	N(11)	-	C(111)	109(1)
P(1)	-	N(11)	-	C(112)	120(1)
C(111)	-	N(11)	-	C(112)	131(1)
P(1)	-	N(12)	-	C(121)	118(1)
0(2)	-	P(2)	-	N(21)	116(1)
0(2)	-	P(2)	-	N(22)	114(1)
N(21)	-	P(2)	-	N(22)	105(1)
P(2)	-	N(21)	-	C(211)	132(1)
P(2)	-	N(21)	-	C(212)	149(1)
6(211)	-	N(21)	-	C(212)	79(1)
P(2)	-	N(22)	-	C(221)	117(1)
P(2)	-	N(22)	-	C(222)	117(1)
C(221)	-	N(22)	-	C(222)	126(1)
0(3)	-	P(3)		N(31)	108(1)
0(3)	-	P(3)	-	N(32)	120(1)
0(3)	-	P(3)	-	N(33)	121(1)
N(31)		P(3)	-	N(32)	97(1)
N(31)	-	P(3)	-	N(33)	113(1)
N(32)	-	P(3)	-	N(33)	95(1)
N(1)	-	C(1)	-	S(1)	156(1)
N(2)	-	C(2)	-	S(2)	174(1)

As distâncias interatômicas no poliedro e nos ligantes estão dentro dos valores esperados (tabela 24), com exceção de algumas distâncias entre átomos dos grupos (HMPA) que se apresentaram alteradas. Estas alterações ocorrem nos grupos (HMPA) posicionados sobre o plano de reflexão e envolvendo justamente os átomos que apresentam os maiores fatores de vibração térmica. As distâncias N - C variam de 1.24 a 1.72 Å enquanto que as distâncias P - N ficaram entre 1.54 e 1.78 Å. Diante disto resolvemos fixar as distâncias entre estes átomos durante o refinamento com os valores dados na tabela 24. Os ângulos de ligações entre os átomos dos dois grupos de ligantes também estão dentro do esperado (tabela 25)

A distância média La - 0 de 2.46 Å, apresenta-se intermediária às distâncias médias La - 0 de 2.40 e de 2.54(1) Å observadas por $OLIVA^{[78]}$ e CASTELLANO E BECKER^[80] respectivamente. Entretanto devemos levar em conta que há diferentes vizinhanças a serem consideradas, e diferentes números de coordenação nos três casos, sendo um octaedro distorcido de simetria (O_h) no. caso de Oliva e um antiprisma quadrado monoencapuzado de simetria aproximada (C_{4v}) no caso de Castellano e Becker. A tabela 26 mostra uma

Capítulo III

comparação das distâncias ion-ligante do poliedro La(HMPA) com o poliedro também de ordem sete Nd(HMPA) estudado neste trabalho.

Nd(HMPA) (tabela 15)	La(HMPA) (tabela 24)
Nd(2) - N(2) = 2.517(9) Å	La - N(1) = 2.59(4) Å
	La - N(2) = 2.56(3) A
Nd(2) - O(21) = 2.326(9) Å	La - O(1) = 2.47(2) Å
Nd(2) - O(22) = 2.404(6) Å	La - O(2) = 2.45(2) Å
	La - O(3) = 2.46(2) Å

Tabela 26 – Distâncias ion-ligante para os complexos Nd(HMPA) e La(HMPA)

Apesar dos complexos possuirem ligantes idênticos e mesmo número de coordenação, podemos constatar pela tabela 26 um acentuado aumento em todas as distâncias para o complexo de Lantânio. Embora os raios iônicos destes lantanóides sejam bem próximos ($r_{La} = 1.05(+3)$, $r_{Nd} = 0.99(+3)$), este aumento nas distâncias se justifica pelos diferentes números atômicos dos elementos ($N_{La} = 57$, $N_{Nd} = 60$). Esses elementos possuem a camada eletrônica mais externa idêntica ($6s^2$), diferindo apenas nas camadas mais internas [$5d^1(La)$ e $4f^4(Nd)$], assim, aumentando-se o número atômico temos mais carga positiva a atrair a camada externa que determina o raio do átomo, que, consequentemente é reduzido.

A figura 27 mostra o poliedro de coordenação com as respectivas distâncias interatômicas, e na tabela 27 temos os principais ângulos de formação do mesmo.



Figura 27: Poliedro de coordenação do complexo de La(HMPA) com as distâncias interatômicas.

Tabela 27 – Angulos entre os átomos do poliedro de La(HMPA).

átomos	ângulos (°)	
O(3) - O(1) - N(1)	58.73	
N(1) - O(1) - N(1)	79.70	
N(1) - O(2) - N(2)	89.78	
N(1) - O(3) - N(2)	83.24	
N(2) - O(3) - O(3)'	59.08	
O(1) - O(3) - N(1)	65.04	
O(1) - O(3) - O(3)	58.30	
N(1) - O(3) - O(3)'	99.71	
O(1) - N(1) - O(3)	56.23	
O(2) - N(1) - O(3)	91.53	
O(3) - N(1) - N(1)'	80.29	
O(3) - N(2) - O(3)'	61.85	
O(2) - N(2) - O(3)	91.31	

Capítulo III

Na tabela 28 apresentamos os ângulos diedros entre as faces do poliedro formadas pelos átomos segundo a nomenclatura da figura 27.

plano nº	plano nº	ângulo	plano	plano	ângulo
		diedro(*)	n ^o	<u>n</u> º	diedro(*)
1	2	1.20	3	7	171.88
1	3	80.94	3	8	112.37
1(N(2), O(3), O(3)')	4(N(2), 0(2), 0(3)',N(1)')	80.94	3	9	67.81
1	5	76.02	4	5	50.84
1	6(0(1), 0(3), N(1))	92.27	4	6	171.88
1	· 7	92.27	4	7	81.49
1	8(0(1),0(3),0(3)')	51.49	4	8	112.37
1	9	22.30	4	9	67.81
2	3	81.69	5	6	131.89
2(0(2), N(1), N(1)')	4	81.69	5	7	131.89
2	5(0(3),N(1),O(3)',N(1)')	77.21	5	8	127.51
2	6	91.45	5	9	53.71
2	7(0(1),0(3)',N(1)')	91.45	6	7	94.41
2	8	50.29	6	8	59.59
2	9(0(1),N(1),N(1)')	23.50	6	9	107.10
3(N(2), O(3), N(1),O(2))	4	101.68	7	8	59.59
3	5	50.84	7	9	107.10
33	6	81.49	8	9	73.80

Tabela 28 – Angulos diedros entre os planos para La(HMPA) (os átomos que formam cada plano estão dados entre parênteses).

Os parâmetros experimentais (figura 25, tabela 25 e tabela 28), comparados aos calculados para o poliedro ideal (PTM) (figura 12, tabela 5), da seção II.3.1.3, estão dados na tabela 29.

Capítulo III

Tabela 29 –	Parâmetros característicos experimentais do La(HMPA)
	comparados aos ideais (PTM).

	PTM (ideal)	La(HMPA)
ângulo diedro (δ)		
entre faces: (tabelas 5 e 28)		
1 e 8		51.49°
	41.5 *	
2 e 9		23.50°
ângulos interatômicos		
(tabelas 5 e 25)		
O(1) - La - O(3)	79.9°	78.7(6)
O(1) - La - N(1)	79.9 *	83.9(8)
O(1) - La - N(2)	143.7°	150.2(6)
O(1) - La - O(2)	143.7°	135.9(5)

111.5 Determinação e refinamento da estrutura do complexo Nd(DMF)

Similarmente ao complexo de La(NCS), esta estrutura também foi resolvida e refinada inicialmente num grupo espacial de menor simetria. Mais particularmente no sistema triclínico, grupo espacial P1. Os principais dados neste sistema são a = 8.589(4), b = 11.222(2), c = 12.271(2)Å, $\alpha = 56.83(2)^\circ$, $\beta = 62.13(2)^\circ$, $\gamma = 75.14(2)^\circ$, V = 875.2(2)Å³, Z = 1, Dc = $1.73g \cdot cm^{-3}$, F(000) = 456. Foram coletadas 6176 reflexões, sendo 3100 independentes e 2979 apresentaram I > $3\sigma(I)$. As condições experimentais de medida das intensidades dos feixes difratados são as mesmas especificadas na tabela 11. As intensidades foram corrigidas pelos fatores de Lorentz e de polarização, mas não por absorção.

A estrutura foi resolvida colocando-se o átomo pesado na origem da cela unitária. Os demais átomos da molécula foram determinados por sucessivos ciclos de refinamento por mínimos-quadrados e mapas de Fourier-diferença. O refinamento final de 390 parâmetros, com fatores de temperatura anisotrópicos para todos os átomos (menos hidrogênios) conduziu a um índice R de 5.6% e $R_w = 5.7\%$. Um mapa diferença final apresentou flutuações nos picos residuais entre 1.3 e -1.5 eÅ-3

Em virtude da publicação desta estrutura na Inorg. Chim. Acta, 146, 123-127 (1988), (referência 70), fomos contactados pelo Prof. Richard E.

Marsh do Institudo de Tecnologia da California sobre a possibilidade desta estrutura ser refinada num grupo de maior simetria. Seguindo sua sugestão fizemos uma análise minusciosa dos dados e do tensor métrico, concluindo realmente tratar-se do sistema trigonal, grupo R3m, de nº160 das tabelas internacionais de cristalografia^[18].

Os parâmetros de rede no novo grupo foram obtidos através da expressão^[79]:

$$[G]' = \gamma[G] \gamma^{T}$$
(3.5)

onde y é a matriz de transformação, que neste caso específico de triclínico para trigonal com eixos hexagonais é dada por:

$$Y = \begin{bmatrix} 1 & \overline{1} & \overline{1} \\ 0 & 2 & \overline{1} \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
(3.6)

e a matriz G, definida como a *matriz tensor métrico* é expressa como:

$$G = a | \cdot a = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} (a b c) = \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix}$$
(3.7)

onde a, b, c, α , β , γ são os parâmetros de rede.

Substituindo os valores dos parâmetros no sistema triclínico em 3.7 obtemos:

$$G = \begin{pmatrix} 73.771 & 24.719 & 49.269 \\ 24.719 & 125.933 & 75.342 \\ 49.269 & 75.342 & 150.577 \end{pmatrix}$$

logo

$$\gamma \cdot [G] = \begin{pmatrix} -0.217 & -176.556 & -176.65 \\ 0.169 & 176.524 & 0.107 \\ 73.771 & 24.719 & 49.269 \end{pmatrix}$$

e 3.5 resulta:

$$\begin{bmatrix} G \end{bmatrix}' = \gamma \cdot \begin{bmatrix} G \end{bmatrix} \gamma^{\mathsf{T}} = \begin{pmatrix} 352.989 & -176.462 & -0.217 \\ -176.462 & 352.941 & 0.169 \\ 0.217 & 0.169 & 73.771 \end{pmatrix}$$

Capítulo III

Então, os parâmetros no sistema hexagonal, diante da definição da matriz do tensor métrico 3.7, são:

a = $\sqrt{352.989}$ = 18.788 Å b = $\sqrt{352.941}$ = 18.786 Å c = $\sqrt{73.771}$ = 8.589 Å $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ e $\gamma = 120^{\circ}$ v = 2625.6 Å³

Para este volume e uma densidade aproximada de 1.7 g·cm⁻³ calculase 3 moléculas por cela unitária. A posição para o íon Nd³⁺ fica portanto muito bem estabelecida na única posição especial que gera 3 átomos para o grupo R3m, que é (0, 0, z). Foram feitos 3 ciclos de refinamento com o átomo de Nd³⁺ em (0, 0, 0) e o índice R chegou a 30%. Os demais átomos da estrutura foram encontrados através de sucessivos ciclos de refinamento e mapas de Fourier-diferenca. Com 0 átomo pesado refinando anisotropicamente e todos os outros átomos (menos hidrogênios) refinando isotropicamente o índice R chegou a 8%. Nos últimos ciclos com muitos átomos refinando anisotropicamente o R atingiu 6% e Rw 6%.

Os átomos que estavam sobre planos de reflexão, ocupavam posições especiais do tipo (x, 2x, z), ou ($2\overline{x}$, \overline{x} , z). Nestas condições, foram impostas restrições no refinamento, tendo sido refinados somente dois parâmetros posicionais para os respectivos átomos, ou seja, x e z. Para o refinamento dos fatores de temperatura anisotrópicos destes átomos em posições especiais também foram impostas restrições dadas por PETERSE E PALM^[81]. O parâmetro χ da fórmula de correção por extinção $F_{corr} = F_c \left(\frac{\chi F_c^2}{sen \theta}\right)$, convergiu para um valor de 2 × 10⁻⁷. A função minimização e função peso foram as mesmas das expressões (3.1) e (3.2) com o valor de c = 5 × 10⁻³.

Os picos residuais do mapa-diferença final ficaram entre 1.7 e -1.9 eÅ⁻³, indicando que com exceção de hidrogênios, todos os picos significativos haviam sido incluidos no modelo da estrutura. Os fatores de espalhamento atômico utilizados foram os dados por CROMER E MANN^[72] e os coeficientes de correção por dispersão anômala dados por CROMER e LIBERMAN^[73].

A listagem final de todos os fatores de estrutura observados e calculados está dada no anexo III.

III.5.1 Descrição da estrutura

As coordenadas atômicas fracionárias e os fatores de temperatura equivalentes isotrópicos^[71] estão dados na tabela 30. A tabela 31 contem os parâmetros anisotrópicos dos tensores térmicos.

Tabela 30 – Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura equivalentes isotrópicos (Å²) para Nd(DMF).

Atomo	x/s	ч/р	z/c	Bea
Nd	0	0	0	2,90(3)
S	0,2058(2)	0.1029(1)	0.4885(5)	6.37(5)
QW(1)	0.0553(2)	0.1105(5)	1.202(1)	4.6(2)
OW(2)	0.0553(2)	0.1105(5)	0,794(1)	5.0(2)
0(1)	0.1479(6)	0.0740(3)	0,998(1)	6.0(2)
0(2)	0.182(2)	0.091(1)	0.632(2)	10(1)
0(3)	0.197(1)	0.1594(9)	0.381(2)	11.0(6)
N	0.289(1)	0,1445(6)	0.987(2)	7.2(3)
C(1)	0.207(3)	0.104(1)	0.992(3)	12.0(6)
C(2)	0.333(3)	0.109(2)	0,980(4)	14(1)
C(3)	0.3194(6)	0.1597(3)	0.494(2)	10.6(3)
F(1)	0.335(1)	0.107(2)	0.593(3)	12(1)
F(2)	0.354(4)	0.177(2)	0.346(4)	14(1)

Tabela 31 – Parâmetros anisotrópicos para Nd(DMF)

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Nd S	0.0330(4) 0.054(2)	0.0330(4) 0.054(2)	0.0442(5) 0.075(3)	0.010(2)	0	0.0165(2)
OW(1) OW(2)	0.050(5) 0.053(5)	0.050(5)	0.069(6)	-0.019(4)	0.019(4)	0.022(8)
0(1)	0.037(4)	0.037(4)	0.082(8)	-0.006(6)	0.006(6)	-0+035(7)
0(3)	0.12(1)	0.16(2)	0.15(1)	0.01(1)	-0.03(1)	-0.12(5) 0.08(1)
C(1)	0.18(3)	0.18(3)	0.10(2)	0.040(9) 0.03(2)	-0.040(9) -0.03(2)	-0.02(1) 0.06(4)
C(3)	0.20(4) 0.13(2)	0.16(3) 0.13(2)	0.13(2) 0.07(2)	-0.01(2) 0.04(2)	0 -0.04(2)	0.07(3) 0

O cátion Nd^{3+} está localizado numa posição especial com coordenadas (0, 0, 0), sobre o eixo de ordem 3. Este eixo é a linha de intersecção de três planos de reflexão (m). O átomo de Nd^{3+} coordena-se a dois átomos de oxigênio independentes cristalográficamente pertencentes a moléculas de água, e a um terceiro átomo de oxigênio também independente pertencente ao grupo dimetilformamida (DMF). Os dois oxigênios das moléculas de água

Capítulo III

estão localizados sobre um mesmo plano de reflexão a distâncias Nd - OW(1) = 2.499(9) e Nd - OW(2) = 2.52(1) Å. Pela operação de simetria de ordem 3 estes átomos geram os vértices de um prisma trigonal. O átomo de oxigênio do grupo (DMF) ocupa uma posição sobre um plano de reflexão a 120° do plano que contem os átomos de oxigênio das águas, a uma distância Nd - O(1) = 2.41(1) Å. Este átomo e os gerados por simetria de ordem 3 a partir dele formam os três capuzes com as faces retangulares do prisma. O número de coordenação é portanto nove e o poliedro de coordenação é um prisma trigonal triencapuzado de simetria pontual aproximada D_{3h}. O grupo trifluorometanosulfonato (CF₃SO₃) não está coordenado ao cátion. Entretanto ele ocupa uma posição especial, com os átomos de carbono e enxofre posicionados sobre um plano de reflexão.

A figura 28 mostra uma vista em perspectiva da molécula de Nd(DMF) com os átomos identificados.



Figura 28:

Vista em perspectiva da molécula de Nd(DMF).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

FÍSICA
O refinamento desta estrutura foi feito também no grupo espacial R3. Entretanto devido à uma desordem, nos dois grupos espaciais nota-se um comportamento inadequado para o grupo ligante (DMF).

Para melhor se apreciar o poliedro de coordenação, apresentamos na figura 29 uma projeção estereoscópica da molécula.



Figura 29: Projeção estereoscópica da molécula de Nd(DMF).

As tabelas 32 e 33 contém as distâncias e ângulos interatômicos respectivamente, para o ligante (DMF) e o ânion (CF_3SO_3).

Tabela 32 – Distâncias interatômicas (Å) com desvios padrão dados entre parênteses para Nd(DMF).

-	OW(1)	2.499(9)
-	OW(2)	2.52(1)
***	0(1)	2,41(1)
****	0(2)	1.29(2)
	0(3)	1,48(2)
-	C(3)	1.85(1)
-	C(1)	0,96(5)
	C(1)	1.33(5)
-	C(2)	1.30(6)
	F(1)	1.44(3)
	F(2)	1.39(4)
		- OW(1) - OW(2) - O(1) - O(2) - O(3) - C(3) - C(1) - C(1) - C(2) - F(1) - F(2)

Capítulo III

Tabela 33 –	Angulos interatômicos (°) com desvios padrão dados entre
	parênteses para Nd(DMF).

OW(1)	-	Nd	-	OW(2)	88.5(3)
0W(1)		Nd	-	0(1)	69.2(3)
OW(2)	-	ЪИ	-	0(1)	68+8(3)
0(2)		S		0(3)	125(1)
0(2)		S		C(3)	106(1)
0(3)	-	S		C(3)	96+5(8)
C(1)		N		C(2)	124(1)
0(1)		C(1)	-	N	178(1)
S	-	C(3)	-	F(1)	101(1)
S	-	C(3)	-	F(2)	112(1)
F(1)		C(3)	. ··· —	F(2)	118(1)

III.5.2 Análise e discussão da estrutura

A fim de se fazer uma análise comparativa dos dados espectroscópicos com os cristalográficos, descrevemos inicialmente os resultados obtidos pelos Profs. Geraldo Vicentini e Lea B. Zinner, utilizando várias técnicas, para o complexo Nd(DMF).

As freqüências espectrais de infra-vermelho, para o Nd(DMF), bem como de uma série de compostos isomorfos a ele, contendo deferentes ions lantanóides estão dadas na tabela 34.

Ln	vs CO	v CN	vas SO3	v _s SO3	δ_{as} SO ₃	δ ₅ SO3
La	1669	1500	1260	1035	640	521
Ce	1665	1500	1270	1031	640	522
Pr	1661	1500	1275	1032	640	522
Nd	1670	1501	1270	1032	640	522
Sm	1665	1500	1280	1031	641	522
Eu	1665	1500	1270	1031	640	522
Tb	1665	1500	1270	1030	640	522
Dy	1670	1500	1275	1030	635	522
DMF	1675	1500			-	-

Tabela 34 – Dados de infravemelho (cm⁻¹)

Foram observadas bandas fortes de água na região de 3500cm⁻¹, pequenos desvios de vCO para baixo, e freqüências inalteradas para vCN em

Capítulo III

relação ao ligante livre, indicando a presença de moléculas de água coordenadas e coordenação do (DMF) através do oxigênio. Bandas atribuídas ao ânion mostram que (CF₃SO₃) não está ligado ao íon central.

A figura 30 mostra o espectro de absorção para o neodímio à temperatura ambiente (linha sólida) e a 77K (linha tracejada), na região de transição ${}^{4}G_{5/2}$, ${}^{2}G_{7/2} \leftarrow {}^{4}I_{9/2}$.



O número de bandas a 77K indica a existência de sítios de simetria não cúbica. Do espectro a temperatura ambiente foi determinado o baricentro aplicando-se a regra de Simpson^[82] (G = 17227cm⁻¹) e comparado com a mesma transição padrão: LaF₃ (G = 17329cm⁻¹). O parâmetro nefelauxético (β = 0.994) também foi calculado, indicando uma ligação essencialmente eletrostática entre o ion central e os ligantes.

O espectro de emissão do composto de európio a 77K é apresentado na figura 31.

O espectro contém uma banda ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ cuja existência indica que somente simetrias C_n , $C_{n'v}$ ou C_s são possíveis^[83], um pico com ombros devidos a transição ${}^{5}D_0 \rightarrow {}^{7}F_1$, e dois picos e um ombro devidos a transição ${}^{5}D_0 \rightarrow {}^{7}F_2$. O espectro foi interpretado em termos da existência de uma

Capítulo III

simetria C_{3v} , como pode ser constatado através das transições apresentadas e da tabela $38^{[84]}$.



Figura 31: Espectro de emissão do composto de Eu.

Os dados cristalográficos confirmaram a não coordenação dos ânions (CF_3SO_3) ao ion central.

As distâncias interatômicas no poliedro de coordenação e os principais ângulos estão dados na tabela 35, segundo a nomenclatura apresentada na figura 32.



Figura 32: Poliedro de coordenação do Nd(DMF).

Tabela 35 –	Distâncias e âng	ulos interatômicos n	o poliedro de N	d(DMF).

Estas distâncias e as do ligante DMF (tabela 32), bem como os ângulos de ligação (tabela 33 e 35) estão dentro dos valores esperados.

A distância média Nd - O é de 2.48 Å, sendo que a distância entre o átomo de neodímio e o oxigênio do (DMF) é bem menor (Nd - O(1) = 2.41 Å) do que entre o neodímio e os átomos de oxigênio das águas (média = 2.51 Å).

Comparando os dados experimentais com os parâmetros característicos dos poliedros de coordenação nove estudados na seção II.3.3, podemos constatar que se trata do prisma trigonal triencapuzado (PTT) de simetria D_{3h} (figura 18). Tomando-se os valores das arestas v = 3.504Å, h = 3.114Å, c = 2.786Å da tabela 35, e normalizando com respeito à distância média Nd - 0 = 2.48 Å obtemos 1.41, 1.25 e 1.12, bastante próximos dos parâmetros característicos do prisma trigonal triencapuzado dados na tabela 9.

A tabela 36 apresenta valores de ângulos diedros entre algumas faces do poliedro do composto Nd(DMF), e na tabela 37 comparamos alguns desses valores com os do poliedro ideal (PTT) (tabela 9).

- 90 -

Capítulo III

Tabela 36 –Angulos diedros entre os planos do poliedro de Nd(DMF)
(entre parênteses estão os átomos que determinam os planos).

plano n ^o	plano n ^o	ângulo diedro (°)
1(OW(1), OW(1)', OW(1)")	2	180
1	5(OW(1), O(1), OW(1)))	49.29
1	6(OW(1), OW(2), OW(1)', OW(2)')	90.0
2(OW(2), OW(2)', OW(2)"	7(OW(2), O(1) OW(2))	49.29
3(OW(1)", OW(2)", O(1))	8(OW(2), OW(2)", O(1))	52.29
4(O(1), OW(1), OW(2))	9(OW(1), OW(2), O(1)')	31.12

Tabela 37 – Angulos diedros entre algumas faces do poliedro ideal (PTT) e do composto Nd(DMF)

faces	ângulo (°)			
(tabela 36)	(PTT)(tabela 9)	Nd(DMF)(tabela 36)		
1 e 2	180	180		
1 e 5	48.2	49.29		
3 e 8	60.8	52.29		
4 e 9	26.4	31.12		

Capítulo III

Tabela 38 – Desdobramentos dos níveis ${}^{7}F_{j}$ e atividade das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{j}$ para o ion Eu(III) em campos ligantes sem centro de simetria.

Sinetria	J+0	J+1	J=2	23	3+4
	rà de de	T DE DN	T DE DI	P DE DI	r DE DH
•	A1 • •	τ _ι • •	\$ · · · 1 ₂ · ·	$\begin{array}{c} A_2 \\ T_2 \\ T_1 \\ T_2 \\ T_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathbf{A}_1 & \mathbf{C} \\ \mathbf{B}_1 & \mathbf{C} \\ \mathbf{T}_1 & \mathbf{C} \\ \mathbf{T}_2 & \mathbf{C} \end{array}$
T _d	A 1 • •	τ ₁ - •	8 · · · T2 · ·	A, T, - • T, • -	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Þ	Az • •	\$º : :	A 3 3 5 8 8	$\begin{array}{c} A_2 & \bullet \\ B_1 & \bullet \\ B_2 & \bullet \\ 2E^2 & \bullet \end{array}$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
»,	A <u>1</u> • •	Å2 E ²	A ₁ 2E ¹ + +	$\begin{array}{c} \mathbf{A}_1 & - & -\\ \mathbf{2A}_2 & 0 & 0\\ \mathbf{2E} & 0 & 0 \end{array}$	2A ₁ A ₂ + + 3E + +
9 ⁷⁷	A1	81 - + 81 - +	A1 K2 - • B' • - B' - •	Az - + B' + - A'i A'i B' - +	41 22 + - 41 42 + - 42 + -
B ₂₄	A <u>1</u>	Å2 E ²	$\begin{array}{cccc} A_1 & \cdot & \cdot \\ B_1 & \cdot & \cdot \\ B_2 & \cdot & \cdot \\ B & \cdot & \cdot \end{array}$	A2 - + B1 B2 + - 2E + +	$2A_1 A_2 B_1 B_2 B_2$
Þ ₁	A • •	b1 + + + + + + + + + + + + + + + + + + +	2A B1 • • B2 • • B3 • •	A 201 • • 202 • • 201 • •	3A $2B_1 + -$ $2B_2 + -$ $2B_2 + -$
C _{4.} ,	A3 • -	A2 • • B ² • •	A ₁ • - B ₁ B ₂ B • •	$\begin{array}{c} A_2 & - & \bullet \\ B_1 & - & - \\ B_2 & - & - \\ 2E & + & \bullet \end{array}$	$ \begin{array}{c} 2A_1 + - \\ A_2 - + \\ B_1 \\ B_2 \\ 2\Gamma + - \\ \end{array} $
c3.4	A 1 • • .	Å2	A1 + - 2E + +	A1 • - 2A2 - • 28 • •	2A1 • • A2 • • 3E • •
c ³⁷	R ₃ - •	# - • F - •	R 1' 1"	A' - + 2' + - 2A'' + - 2A'' - +	# - + 21 · + - 2A - + -
¢2,	A1 + -	$\begin{array}{c} A_2 & - & \bullet \\ B_1 & \bullet & \bullet \\ B_2 & \bullet & \bullet \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathbf{2A}_1 \bullet \bullet \bullet \\ \mathbf{A}_2 \bullet \bullet \\ \mathbf{B}_1 \bullet \bullet \\ \mathbf{B}_2 \bullet \bullet \end{array}$	A ₁ • - 2A ₂ - • 2B ₁ • • 2B ₂ • •	3A1 + - 2A2 - + 251 + + 252 + +
с ₄	A ••	: ::	A • • • 21 • • 1 • •	A • • 28 • • • 28 • •	34 · • 25 · • 2E · •
دع	A + +	1::	A • • • 2E • •	3A • • 2E • •	3A • • 3E • •
c3	* • •	A 2B	3A • • 23 • •	3A • • 48 • •	SA • • 45 • •
¢,	A	A* • • 2A* • •	34" • • 34" • •	3A' • • 2A" • •	5A' • • 4A" • •

5 - Transições fortes de caráter alpolo magnético espendas somente para ⁵D₀ ---- ⁷F₁, ⁵D₀ ---- ⁷F₂ (Jeimpar) é usualmente fraca para transições de caráter dipolo elétrico.

b - Abreviações e símbeles: r representação irredutive], DE, transição permitida por dipele elétrice; DN, transição permitida por dipelo megaético.

Capítulo IV

Aspectos gerais do controle de insetos nocivos

SERVIÇO DE BIBLIGTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FÍSICA

IV.1 Introdução

Dentre as três milhões de espécies de insetos existentes segundo estimativas feitas por WILLIANS^[85] e MEM & BEROZA^[86], aproximadamente 3 mil espécies são nocivas ao homem e animais, compreendendo pragas de agricultura ou vetores de doenças. Muitos esforços tem sido dispendidos pela humanidade para o controle dessas espécies nocivas, porém, a constante necessidade do aumento de produção de alimentos implica num aumento das áreas de cultivos, e, consequentemente num crescimento dessas espécies de insetos^[87]. Diante disto, tem-se lançado mão de inseticidas para a proteção das plantações, bem como para a proteção da saúde pública contra doenças transmissíveis por vários vetores.

Os inseticidas tradicionais, ou de 2ª geração^[85], desenvolvidos até agora como hidrocarbonetos clorados, ciclodienos, organofosforados, carbamatos e piretróides, apresentam um espectro de ação bastante amplo. Isto significa que os mesmos não só atuam como agentes tóxicos aos insetos nocivos, mas também atuam sobre outras espécies inócuas ou benéficas, ocasionando um desequilíbrio ecológico^[88,89]. Quando aplicados em grande escala, aumentando sua concentração, e passam através das cadeias alimentares, estes inseticidas apresentam prejuízos irreparáveis a outros seres vivos, inclusive ao homem^[89]. Além disso, existe outra dificuldade com relação a estes inseticidas que é a habilidade que os insetos apresentam para desenvolverem resistência aos mesmos. Como exemplo, temos OS triatomíneos, transmissores da doença de Chagas, que em certas regiões do país desenvolveram resistência ao BHC^[90], e também dentre uma classe de 25 artrópodes, que são pragas do algodão existentes nos EUA, 17 estão completamente resistentes a todas as cinco classes que compõem os inseticidas da 2ª geração^[91].

A solução ideal seria o desenvolvimento de agentes específicos, que atuem somente sobre as espécies de insetos consideradas pragas, mantendose efetivos, e principalmente que não sejam nocivos ao homem e a outros organismos.

Estudos desenvolvidos da bioquímica fundamental dos insetos, mostraram que em face da divergente evolução dos vertebrados e invertebrados a bioquímica entre eles deixou lugar para o desenvolvimento de inseticidas seletivos que podem discriminá-los. Nos insetos por exemplo existe uma troca de certos mecanismos de controle, isto é, o sistema que

Capítulo IV

organiza a bioquímica básica, incluindo hormônios e feromônios que são reguladores do desenvolvimento, crescimento, metabolismo, comunicação e reprodução. Assim, possíveis interferências, nesses mecanismos de controle, constituem uma grande promessa para o futuro controle de insetos^[85,86]. A interferência nesses mecanismos pode ser entendida através de uma abordagem que se segue do controle hormonal nos ciclos de vida dos insetos.

IV.1.1 Controle hormonal no desenvolvimento dos insetos

O desenvolvimento dos insetos se faz, na maioria dos casos, através das etapas^[88]: ovo, larva, pupa e adulto.

O crescimento e as mudanças de um estágio para outro, ou seja, a muda, são regulados basicamente por três tipos de hormônios^[92]: hormônio do cérebro (HC), hormônio juvenil (HJ) e hormônio de muda (HM). O modo de ação desses hormônios segue o esquema clássico de muda segundo WIGGLESWORTH^[93], figura 33.



Figura 33: Controle hormonal no ciclo de vida dos insetos.

Capítulo IV

Em essência, o hormônio do cérebro estimula as glândulas protorácicas a secretar hormônio de muda (presente em toda a vida do inseto para seu constante desenvolvimento) e o hormônio juvenil é secretado independentemente, tendo como função manter as características larvais na fase imatura e função reprodutiva no inseto adulto.

Os hormônios de muda foram isolados e caracterizados por alguns autores ^[94-97] e sua estrutura plana está mostrada na figura 34. Contudo, devido à sua estrutura esteroidal complexa, seu potencial como inseticida tem recebido pouca atenção, apesar de alguns investigadores já terem desenvolvido inibidores da síntese de hormônio de muda, de estrutura não esteroidal, que podem levar a um método eficiente de contrôle de insetos^[98].





Por outro lado, o hormônio juvenil mostrado na Figura 35, possue estrutura mais simples, e tem recebido maior atenção, sendo que o seu potencial como inseticida já está estabelecido^[85,86]. Este tipo de hormônio, presente na maioria dos insetos, é sintetizado e secretado pelas glândulas corpora allata onde a sua principal função envolve a inibição da metamorfose e a estimulação do desenvolvimento dos ovários.

O ponto de partida dos estudos sobre hormônios de insetos deu-se com o trabalho de WIGGLESWORTH^[93], o qual mostrou que o centro de diferenciação é localizado na cabeça do inseto e, além disso, identificou a glândula responsável por tal ação. Seu trabalho foi a base para a descoberta do hormônio juvenil por WILLIANS^[85] em 1956. Esse hormônio foi obtido a partir de extratos abdominais de machos adultos de *Hyalophora cecropia* (vaga-lume) e mostrou que a sua aplicação no inseto o induz à juvenilização ou contínuo desenvolvimento imaturo. Essa descoberta foi o início de

Capítulo IV

intensas investigações que levaram à descoberta dos hormônios juvenis, e à síntese de vários análogos.

OCH3

Figura 35: Hormônio juvenil.

Como podemos ver na figura 33, o hormônio juvenil é secretado em certos estágios, e em outros deve estar ausente. Por exemplo, a larva imatura tem absoluta necessidade de hormônio juvenil para progredir através dos estágios normais da fase larval. Para que a larva madura sofra metamorfose, passando ao adulto sexualmente maduro, o fluxo de hormônio juvenil deve cessar. Neste momento, se aplicarmos hormônio juvenil, emergirá um estágio larval extra com características mixtas de pupa e adulto não conseguindo chegar à maturidade e portanto, não se reproduzindo e morrendo rapidamente, contribuindo assim para uma redução populacional ou até o extermínio da espécie.

Diante dos efeitos da aplicação do hormônio juvenil e sua implicação no controle de insetos, grandes esforços foram dirigidos no sentido de se desenvolver análogos de hormônio juvenil^[98], mostrados na figura 36, sendo algumas centenas de vezes mais ativo do que o natural.

O metopreno, figura 36c, composto desenvolvido pela ZOECON^[99] e 1070 vezes mais potente que os hormônios juvenis naturais, é atualmente utilizado no controle de pernilongos de águas paradas e de moscas de estábulo. É ainda utilizado, na sericicultura para aumentar a produção de fios^[99].

O hormônio juvenil é específico aos insetos sendo completamente atóxico ao homem e animais domésticos e, assim, representa a terceira geração de inseticidas^[85]. Capítulo IV



Figura 36: Análogos sintéticos dos hormônios juvenis.

Entretanto, o hormônio juvenil é somente efetivo durante o último estágio do desenvolvimento larval. Como a maioria dos danos à agricultura geralmente são causados pelo estágio larval, o hormônio juvenil atua muito tarde para evitá-los, sendo este portanto o maior obstáculo para a aplicação prática do hormônio juvenil como inseticida^[100].

Fisiologicamente, a presença do hormônio juvenil mantém o inseto no estágio larval e, na sua ausência o inseto sofre metamorfose ao adulto reprodutivo. Ainda, após completo desenvolvimento do adulto, o hormônio juvenil deve estar presente e tem como função desenvolver o ovário e estimular a biossíntese de feromônios. Portanto, um método eficiente de controle de insetos, seria o desenvolvimento de substâncias que impeçam a produção ou secreção de hormônio juvenil, já que este é necessário tanto na fase larval como na fase adulta, sendo estas as fases que causam danos à agricultura, agindo tanto como vetores de doenças como contribuindo para o aumento populacional da espécie.

Esta possibilidade surgiu com a descoberta dos precocenos^[101], figura 37, cujo modo de ação, atividade biológica e implicações no controle de insetos serão discutidos a seguir.

Capítulo IV





CH₃0 CH₃0

Precoceno II 6,7-dimetoxi-2,2-dimetil-cromeno

Figura 37: Precocenos naturais I e II.

IV.1.2 Atividade Biológica dos Precocenos e Implicações no Controle de Insetos

Os precocenos se caracterizam por apresentarem uma atividade Antihormônio juvenil (Anti-HJ), descoberta por BOWERS e $col.^{[101,102]}$ a partir do tratamento de ninfas de *Oncopeltus fasciatus* (Dallas) com extrato bruto de *Ageratum houstonianum*.

Entre as consequências da atividade Anti-HJ dos precocenos, a mais interessante é a indução de metamorfose precoce, que é mostrada na figura 38, onde o tratamento do segundo estágio ninfal de *D. cinguiatus* leva a um estágio adicional, que então muda ao adulto precoce e, portanto, a um encurtamento do seu ciclo de vida.

Como pode ser visto na figura 38 o tratamento do segundo estágio ninfal com precocenos, leva ao terceiro estágio que então muda ao adulto precoce.

Do ponto de vista prático, uma característica importante dos adultóides formados pela aplicação dos precocenos é que as fêmeas possuem um ovário bem formado que não chega à maturidade em todo seu curto período de vida e, os machos, na sua grande maioría, não conseguem o acasalamento com fêmeas normais. Com isso além de terem seu ciclo de vida diminuído e, consequentemente, minimizados os danos à agricultura, os adultóides formados não contribuem para o aumento populacional da espécie.

Outra consequência Anti-HJ dos precocenos é a sua ação antigonadotrópica. A aplicação de precoceno II em fêmeas com ovários

Capítulo IV

completamente desenvolvidos causa sua regressão ao estágio não desenvolvido^[85,100,103]

Outros hemipteras são também sensíveis a precocenos. Uma das mais sérias doenças endêmicas no Brasil é a doença de Chagas para a qual o inseto *Ponstrogylus megistus* (barbeiro) é o vetor. Quando *P. megistus* foi tratado com o precoceno I observou-se uma pequena Anti-HJ, porém quando o precoceno II foi testado, no 3° e 4° estágios do ciclo evolutivo resultou uma alta porcentagem de precoce dos adultos^[104].

A implicação do uso de precocenos no controle de insetos é intrínseco às atividades biológicas descritas acima. Com a aplicação na fase larval, o inseto transforma-se em adulto precoce e estéril, e, com aplicação na fase adulta impede o desenvolvimento dos ovários. Portanto, os precocenos podem funcionar como um inseticida de duplo efeito, induzindo a metamorfose precoce (fase larval), eliminando assim, as fases que causam danos à agricultura, e ou produzindo adultos estéreis que não contribuirão para o aumento populacional da espécie.

Com essas propriedades, os precocenos preenchem um critério importante de substâncias químicas altamente seletivas, que atacam somente o sistema endócrino dos insetos, produzindo efeitos não tóxicos mas, desarranjando unicamente o seu processo de desenvolvimento e reprodução.



Figura 38: Indução de metamorfose precoce em Dysdercus cinguiatus.

Capítulo V

As estruturas cristalinas e moleculares do precoceno natural (II) e análogos sulfurados

Capítulo V

V.1 Introdução

No intuito de se desenvolver inseticidas seletivos, como foi discutido no capítulo IV, CATANI^[105], sintetizou alguns análogos dos precocenos mostrados na figura 39. O procedimento sintético detalhado para a obtenção dos compostos está dado na mesma referência.



 $R = a + 6 - CH_3; b + 6 - OCH_3; c + 6, 7 - OCH_3; d + 6 - OCH_3 = 7 - OEt$

Figura 39: Análogos dos precocenos.

A equivalência biológica entre moléculas que se diferenciam pela presença de grupos isoeletrônicos tais como: O, S, NH, CH_2 são muito comuns em farmacologia molecular^[106], e em alguns casos, a substituição de um grupo por outro aumenta significativamente a atividade biológica da substância.

O objetivo da síntese foi preparar bioisósteros dos precocenos contendo enxofre no heterociclo visando um aumento na atividade biológica. Em acréscimo, obtida a metodologia sintética de preparação dos tiocromenos análogos, pode-se sintetizar os sulfóxidos e sulfonas correspondentes, e assim variar consideravelmente a densidade eletrônica sobre o heteroátomo e consequentemente a interação fármaco-receptor, levando a um possível aumento da atividade biológica.

As variações estruturais conferem novas propriedades e alteram a reatividade de uma molécula ou fármaco nos centros ativos de receptores, nas velocidades de reação em tais centros, e nos modelos de excreção. Mesmo uma alteração aparentemente muito pequena na estrutura química pode revelar efeitos biológicos que haviam estado latentes ou eclipsados pelos efeitos colaterais na substância de partida.

Na complexidade dos sistemas biológicos e a série de fenômenos que ocorrem desde que o fármaco, na dose adequada, é introduzido no organismo,

Capítulo V

até a sua interação final com um receptor específico em que se inicia o estímulo desejado, ocorrem várias etapas envolvendo diversos fatores[107-109].

Entre estes importantes fatores que influem na interação fármacoreceptor e nos seus resultados, podemos citar a importância especial de duas grandezas: a distribuição de carga eletrônica no fármaco e no receptor, e as suas conformações, uma vez que as propriedades farmacológicas de um composto não dependem somente da natureza e propriedades dos grupos constituintes da molécula, mas também da maneira como estes grupos se distribuem no espaço. Decorre daí, que a atividade dos fármacos depende de três fatores essenciais:

- a) estereoquímica da molécula;
- b) distâncias entre átomos ou grupos;
- c) distribuições e configurações eletrônicas.

Nesta etapa do trabalho objetivamos desenvolver um estudo detalhado dos ítens (a) e (b) acima, bem como comparar estes fatores entre 5 compostos, sendo um deles o Precoceno natural (II) (Figura 37), e 4 análogos sintetizados a partir do mesmo. Com isto visamos dar uma importante contribuição para a compreensão dos seus mecanismos de ação como fármacos, a nível molecular.

V.2 Determinação e refinamento das estruturas cristalinas e moleculares do precoceno natural (II) e dos 4 análogos sintéticos a saber: P₁ = 6, 7 - Dimetoxi - 2,2 - dimetil-cromeno, P₂ = 2, 2, 6 - Trimetil - 2H - 1 - benzotiopirano - 1,1, - dióxido, P₃ = 6,7 - Dimetoxi - 2, 2 - dimetil - 3, 4 - dihídro - 3, 4 - epoxí - 2H - 1 - benzotiopirano - 1, 1, - dióxido, P₄ = 6 - Metoxí - 2, 2 - dimetil - 2H - 1 - benzotiopirano - 1, 1, - dióxido, P₄ = 6 - Metoxí - 2, 2 - dimetil - 2H - 1 - benzotiopirano - 1, 1, - dióxido, P₄ = 6 - Metoxí - 2, 2 - dimetil - 2H - 1 - benzotiopirano - 1, 1 - dióxido, P₅ = 7 - Etoxí - 6 - metoxí - 2, 2 - dimetil - 2H - 1 - benzotiopirano - 1, 1 - dióxido.

V.2.1 Experimental

Na descrição subsequente, utilizaremos a notação simplificada P_1 a P_5 , quando nos referimos a cada um dos compostos.

Todo o procedimento de síntese, caracterização e obtenção dos cristais poderá ser encontrado com detalhes na referência 105.

Capítulo V

As medidas de difração de raios X foram feitas no difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius do Instituto de Física e Química de São Carlos.

As formas e dimensões dos cristais selecionados para a obtenção das reflexões dos cinco compostos estão dados na tabela 39.

As dimensões das celas unitárias (tabela 39), e matrizes de orientação para a coleta dos dados foram obtidas após o posicionamento e refinamento pelo método de mínimos quadrados de 22 reflexões obtidas por varredura automática para os compostos P_2 e P_5 e 25 reflexões para os demais.

A radiação utilizada foi da linha K_{α} do M_0 , ($\lambda = 0.71073$ Å), selecionada por um cristal de grafita.

As medidas das intensidades foram feitas usando-se o modo de varredura ω - 20. Os intervalos de alcance de θ estão dados na tabela 39.

A tabela 40 contém os demais dados relevantes sobre as medidas experimentais.

As intensidades das reflexões padrão escolhidas como controle de intensidade e medidas a cada 1800 segundos, mantiveram-se praticamente constantes durante o experimento, para todas as amostras.

	P1	P2	P3	P4	P5
Fórmula química	C13H1603	C12H1402S	C13H1605S	C12H1403S	C14H1804S
Peso molecular	220.0	222.3	284.33	238.31	282.36
Dimensões aproximadas	0.40	0.17	0.15	0.28	0.23
do cristal (mm)	×0.50	×0.23	×0.20	×0.50	×0.28
	×0.50	×0.37	×0.25	×0.50	×0.30
Sistema cristalino	ortorrôm.	ortorrôm.	monocli.	monocli.	monocli.
a (Å)	14.358(2)	7.357(2)	12.180(5)	6.629(2)	11.372(2)
b (Å)	9.297(1)	10.186(3)	6.535(2)	17.233(3)	10.544(3)
c (Å)	9.011(1)	15.253(2)	16.893(7)	10.494(3)	12.122(3)
β(*)			91.27(4)	92.45(3)	106.23(2)
V (Å ³)	1202.9(4)	1143.0(8)	1344.3(9)	1197.7(9)	1396(1)
Intervalo de 9 (*)	0 a 25	0 a 22	0 a 25	0 a 25	0 a 22
Coeficiente de absorção $\mu (mm^{-1})$	0.5	2.48	2.42	0.21	0.19

Tabela 39 – Dados cristalográficos do precoceno(II) e análogos.

Capítulo V

	P1	P2	P3	P4	P5
Intervalo de h	0 a 10	-7 a 7	-12 a 12	-7 a 7	-11 a 11
Intervalo de k	0a11	0 a 10	-1 a 6	0 a 20	0 a 11
Intervalo de l	-2 a 17	0 a 16	0 a 17	0 a 12	0 a 12
Veloc. max. de varredura (*min ⁻¹)	10.0	6.7	6.7	6.7	6.7
Veloc. min. de varredura (*min ⁻¹)	2.8	1.9	2.6	2.6	2.6
Nº total de refl. coletadas	1464	1001	2653	2292	1990
Nº de reflexões únicas	1113	948	2165	2102	1703
Reflexões padrão	(600) e (0012)	(600)	$(0\overline{1}12) e (\overline{71}9)$	(2100) e (462)	(804) e (404)
F(000)	472	472	600	504	600
R _{int}	0.013	0.01	0.02	0.011	0.014

Tabela 40. Dados experimentais do precoceno(II) e análogos.

Os dados foram reduzidos a módulos de fatores de estrutura e corrigidos pelos fatores de Lorentz e polarização mas não por absorção devido aos baixos valores para os coeficientes de absorção linear (μ), tabela 39.

Admitindo-se uma densidade entre 1.3 e 1.6 g \cdot cm⁻³, foi calculado o número de moléculas por cela unitária para cada um dos compostos.

Uma análise dos dados revelou as condições de existência para as reflexões.

A tabela 41 contém o número de moléculas por cela unitária, a densidade calculada, as condições de existência para as reflexões e o grupo espacial para os compostos.

As reflexões para o precoceno natural P1 apresentaram as seguintes condições de existência:

hkl: nenhuma	hko: $h = 2n$
oki: nenhuma	hoo: $h = 2n$
hoi: 1 = 2n	oko: nenhuma
	ool: 1 = 2n

- 105 -

I

FISICA

Tabela 41. Número de moléculas, densidade, condições de existência e grupo espacial para P1, P2, P3, P4 e P5.

	P1	P2	P3	P4	P5
N^{o} de mol. por cela(Z)	4	4	4 4 4		4
Densidade g.cm ⁻³	1.216	1.292 1.405 1.321		1.321	1.344
Condições de	hkl: nenhuma	hkl: nenhuma			
existência para	okl: 1 = 2n	okl: nenhuma	hkl: nenhuma hko: nenhuma		hkl:nenhuma hol: l = 2n
as reflexões	hol: h = 2n	hol: nenhuma			
	hko: nenhuma	hko: nenhuma	okl: nen	huma	oko: k = 2n
	hoo: h = 2n	hoo: h = 2n	hol: h + l = 2n		
	oko: nenhuma	oko: k = 2n	oko: k = 2n		
	ool: 1 = 2n	ool: l = 2n			
grupo espacial	Pca21 (nº29)	P212121 (nº19)	P21/	'n	$P2_{1}/c(n^{2}14)$

Estas condições não são compatíveis com nenhum dos grupos espaciais desse sistema, portanto para que insidíssemos no grupo espacial $Pca2_1$ foi necessária a troca dos índices h por 1 de todas as reflexões, bem como dos parâmetros de rede a por c.

O grupo espacial $P_{21/n}$ consta somente na última edição das Tabelas Internacionais de Cristalografia, não aparecendo explicitamente na tabela citada como referência para os demais grupos, ou seja, referência 18. Assim apresentamos na figura 40 o referido grupo com suas operações de simetria.



 $4 e 1 x, y, z; \overline{x}, \overline{y}, \overline{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$



40: Grupo espacial $P_{21/n}$ com respectivas operações de simetria.

- 106 -

Capítulo V

V.2.2 Solução e refinamento das estruturas

As cinco estruturas dos precocenos foram resolvidas utilizando os Métodos Diretos discutidos na seção I.6. Os programas utilizados foram SHELX 76^[74] e SHELXS 86^[110].

Com as coordenadas posicionais dos átomos identificados nos mapas de E's(h) e os valores dos fatores de escala e dos fatores de temperatura médios estimados pelo método de WILSON^[4] dados na tabela 42, passou-se ao processo de refinamento dos modelos propostos para as estruturas.

Foram refinados pelo método dos mínimos quadrados seguidos de sucessivos ciclos de Fourier Diferença os fatores de escala, parâmetros posicionais e fatores de temperatura isotrópicos, obtendo-se índices R entre 6 e 7% para os cinco compostos.

Neste estágio, foram encontradas as posições de muitos dos átomos de hídrogênios nos mapas de Fourier Diferença, entretanto uma boa parte deles, principalmente dos grupos CH₃ foram colocados geometricamente.

Nos ciclos finais utilizando matrizes completas, passou-se ao refinamento anisotrópico para todos os átomo menos hidrogênios. Para estes foram refinados somente fatores de temperatura isotrópicos comuns, cujos valores estão dados na tabela 42.

A tabela 42 também contém o número de parâmetros refinados para cada estrutura, a densidade residual máxima e mínima após a introdução de todos os picos, e os índices finais R e Rw.

A função minimizada no refinamento foi $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$, onde w = $(\sigma^2(F_0) + c F_0^2)^{-1}$. Os valores de c estão dados na tabela 42.

Os fatores de espalhamento atômico para os átomos não hidrogênios são os dados por CROMER & MANN^[72] e as correções por dispersão anômala dadas por CROMER & LIBERMAN^[73]. Para os átomos de H os fatores de espalhamento são os dados por STEWART, DAVIDSON & SIMPSON^[111].

O programa utilizado no refinamento foi o SHELX 76^[74].

As coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura isotrópicos equivalentes^[71] para os átomos de P1, P2, P3, P4 e P5 estão dados nas

Capítulo V

tabelas 43, 45, 47, 49 e 51 respectivamente. As tabelas 44, 46, 48, 50 e 52 apresentam respectivamente os fatores de temperatura anisotrópicos.

	P1	P2	P3	P4	P5
Fator de escala estimado	0.118	0.286	0.855	0.257	0.737
pelo método "Wilson Plot"			, v		
Fator de temp. isotrópico	0.047	0.060	0.062	0.054	0.079
médio por "Wilson Plot"					
R	0.044	0.050	0.053	0.043	0.042
Rw	0.053	0.054	0.060	0.050	0.045
Nº de parâmetros refinados	146	137	173	146	173
U p/ hidrogênios (A ²)	0.079	0.110	0.083	0.092	0.077
Densidade residual	0.15	0.30	0.25	0.22	0.21
máxima (eÅ ⁻³)					
Densidade residual	-0.13	-0.26	-0.27	-0.28	-0.25
mínima (eÅ-3)					
с	0.005	0.002	0.002	0.001	0.0005
Desvio máximo	0.01	0.002	0.003	0.005	0.003
nos parâmetros					
Reflexões com $I > 3\sigma(I)$	866	664	1242	1595	1265

Tabela 42. Dados sobre o refinamento das estruturas de P1 a P5.

Os fatores de estrutura observados e calculados bem como as coordenadas fracionárias para os átomos de hidrogênio de cada composto estão dados nos anexos IV, V, VI, VII e VIII. Capítulo V

Tabelas para o precoceno P1:

Tabela 43 – Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (Å²) com os desvios padrão dados entre parênteses para P₁.

Atomo	x/a	ч/р	s/b z/c	
0(1)	-0.1291(2)	0.8606(3)	0.2280(3)	4,58(9)
0(2)	0.2037(2)	0.6355(2)	0.4272(4)	4,92(9)
0(3)	0.0580(2)	0.6276(3)	0.5954(4)	4.94(9)
C(2)	-0.1502(3)	0.8681(4)	0.0687(5)	4.2(1)
C(3)	-0.0650(3)	0.9104(4)	-0.0156(5)	4.4(1)
C(4)	0.0201(3)	0.8781(4)	0.0333(5)	4.1(1)
C(5)	0.1162(2)	0.7495(3)	0.2269(4)	3.5(1)
C(6)	0.1241(2)	0.6925(3)	0.3661(4)	3.7(1)
C(7)	0.0452(2)	0.6882(3)	0.4593(4)	3.7(1)
C(8)	-0.0399(2)	0.7412(3)	0+4093(4)	3.8(1)
C(9)	-0.0454(2)	0.7994(3)	0+2672(4)	3.7(1)
C(10)	0.0311(2)	0+8047(3)	0.1748(4)	3.6(1)
C(11)	-0.1831(3)	0.7186(4)	0.0209(6)	5.2(1)
C(12)	-0.2277(3)	0.9744(4)	0.0559(6)	6.1(2)
C(13)	0,2825(3)	0.6252(5)	0.3323(6)	5,9(2)
C(14)	-0.0209(3)	0.6191(5)	0.6910(5)	5.7(2)

Tabela 44.-Fatores de temperatura anisotrópicos com os desvios padrãodados entre parênteses para P1.

Atomo	U(1+1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1+3)	U(1,2)
0(1)	0.044(1)	0.080(2)	0.050(2)	0	0	0.011(1)
0(2)	0.039(1)	0.085(2)	0.063(2)	0.013(1)	0.004(1)	0.010(1)
0(3)	0.055(1)	0.086(2)	0.047(1)	0.013(2)	0.005(1)	0.008(1)
C(2)	0.049(2)	0.061(2)	0.050(2)	0.003(2)	-0.006(2)	0.005(2)
C(3)	0.060(2)	0.054(2)	0.054(2)	0.009(2)	-0.003(2)	0,001(2)
C(4)	0.051(2)	0.058(2)	0.048(2)	0.006(2)	0.002(2)	-0.007(2)
C(5)	0.042(2)	0.044(2)	0.049(2)	0.001(2)	0.008(1)	-0.006(1)
C(6)	0.037(2)	0.050(2)	0.053(2)	-0.002(2)	0	-0.004(1)
C(7)	0.044(2)	0.055(2)	0.041(2)	0	0	-0.002(2)
C(8)	0.043(2)	0.056(2)	0.046(2)	-0,002(2)	0.008(2)	0
C(9)	0.043(2)	0.050(2)	0.046(2)	-0.001(2)	-0.003(2)	0.005(2)
C(10)	0.044(2)	0.051(2)	0.041(2)	0.001(2)	0,002(2)	-0.006(2)
C(11)	0.059(2)	0.060(2)	0.077(3)	0.004(2)	-0.003(2)	0
C(12)	0.071(3)	0.082(2)	0.078(3)	0.001(2)	-0.007(2)	0.015(2)
C(13)	0.048(2)	0.103(3)	0.075(3)	0.010(3)	0.010(2)	0.015(2)
C(14)	0.065(3)	0.088(3)	0.064(3)	0.020(2)	0,010(2)	-0.001(2)

Capítulo V

Tabelas para o análogo P2:

Tabela 45.-Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura
isotrópicos equivalentes (Å2) com os desvios padrão dados
entre parênteses para P2.

Atomo	x/a	s/p	z/c	Beq
S	0,3433(3)	0.3887(2)	0,8164(1)	3.73(8)
0(1)	0.3135(8)	0,4159(5)	0,7256(3)	4,7(2)
0(2)	0,5162(7)	0.3343(6)	0.8419(3)	5.1(3)
Ċ(2)	0.167(1)	0.2822(8)	0+8567(5)	3.7(3)
C(3)	0.166(1)	0.2900(8)	0.9556(6)	4.2(3)
C(4)	0.207(1)	0.392(1)	1.0024(4)	4.3(4)
C(5)	0.252(1)	0.6378(8)	1.0137(4)	3.3(3)
C(6)	0.287(1)	0.760(1)	0.9765(6)	3.9(4)
C(7)	0.328(1)	0.7657(7)	0.8879(5)	3.9(3)
C(8)	0.343(1)	0,3533(9)	0.8392(4)	3.4(3)
C(9)	0.306(1)	0.5330(8)	0.8761(5)	2.9(3)
C(10)	0.258(1)	0.5225(7)	0.9667(5)	3.0(3)
C(11)	0.2813(9)	0.8796(7)	1.0339(5)	5.9(4)
C(12)	-0.016(1)	0.3276(7)	0.8208(4)	5.6(4)
C(13)	0.2118(9)	0.1425(8)	0.8244(4)	6.6(4)

Tabela 46.-Fatores de temperatura anisotrópicos com os desvios padrão
dados entre parênteses para P2.

Atomo	U(1+1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1+3)	U(1,2)
S	0.046(1)	0.055(1)	0.041(1)	-0.009(1)	0.004(1)	0.001(1)
0(1)	0.076(5)	0.074(4)	0,030(3)	-0.012(3)	0.010(3)	-0.015(4)
0(2)	0.038(4)	0.079(4)	0.077(5)	-0.018(4)	0.005(4)	0.021(4)
C(2)	0.053(6)	0.033(5)	0.056(6)	0.007(5)	-0.002(6)	-0.002(5)
C(3)	0.044(5)	0.055(5)	0.063(6)	0.012(5)	0.013(7)	0.005(6)
C(4)	0.044(6)	0.082(7)	0.036(5)	0.008(6)	0.010(4)	0.009(6)
C(5)	0.040(5)	0.053(6)	0.030(5)	-0.001(5)	0.008(4)	-0.011(5)
C(6)	0.025(6)	0.074(7)	0.048(6)	-0.014(5)	0.009(5)	0.002(5)
C(7)	0.044(6)	0.053(6)	0.053(6)	0.008(5)	0.004(4)	-0.006(6)
C(8)	0.040(5)	0.059(5)	0.031(5)	0.002(5)	0.005(5)	0.001(6)
C(9)	0.026(5)	0.052(6)	0.031(5)	-0.004(5)	-0.003(4)	-0.002(5)
C(10)	0.034(5)	0.045(6)	0.035(5)	0.007(5)	0.006(4)	0.004(5)
C(11)	0.069(8)	0.075(7)	0.080(7)	-0.038(7)	0.025(A)	-0.011(6)
C(12)	0.060(7)	0.085(7)	0.066(6)	-0.009(6)	-0.018(5)	-0.008(6)
C(13)	0.087(8)	0.065(6)	0.100(8)	-0.008(7)	0.004(7)	-0.013(6)

Capítulo V

Tabelas para o análogo P3:

Tabela 47.-Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura
isotrópicos equivalentes (Å2) com os desvios padrão dados
entre parênteses para P3.

Atomo	x/a	s/p	z/c	Bea
S ·	0.6883(1)	0.2280(2)	0.0498(1)	2,74(4)
0(1)	0.7745(2)	0.0845(5)	0.0683(2)	3.9(1)
0(2)	0.6101(3)	0.1681(5)	-0.0105(2)	3,9(1)
0(3)	0.4320(3)	0.3945(6)	0.3325(2)	4.5(1)
0(4)	0.3795(3)	0.0905(5)	0.2451(2)	4.3(1)
0(5)	0.8475(2)	0.4661(5)	0.1545(2)	4.1(1)
C(2)	0.7484(4)	0.4728(7)	0.0215(3)	3.2(2)
C(3)	0.7957(4)	0.5826(7)	0.0927(3)	3.5(2)
C(4)	0.7447(4)	0.5733(7)	0.1699(3)	3.5(2)
C(5)	0.5855(4)	0.4866(7)	0.2520(3)	3,2(2)
C(6)	0.4966(4)	0.3674(8)	0.2691(3)	3.1(2)
C(7)	0.4666(4)	0.2010(8)	0.2209(3)	3.1(2)
C(8)	0.5254(3)	0.1631(7)	0.1536(2)	2.7(2)
C(9)	0.6158(3)	0.2848(7)	0.1358(2)	2.5(2)
C(10)	0.6482(3)	0.4456(7)	0.1853(2)	2.5(2)
C(11)	0.6562(4)	0.6037(7)	-0.0162(3)	4.9(2)
C(12)	0.8391(4)	0,4184(7)	-0.0376(3)	4.6(2)
C(13)	0.3490(4)	-0.0837(8)	0.1998(3)	4.8(2)
C(14)	0.4527(4)	0.5697(8)	0.3817(3)	5.2(2)

Tabela 48.-

3.- Fatores de temperatura anisotrópicos com os desvios padrão dados entre parênteses para P₃.

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1+3)	U(1,2)
S	0.0402(7)	0.0281(8)	0.0360(7)	-0.0031(6)	0.0064(5)	-0.0038(6)
0(1)	0.048(2)	0.031(2)	0.071(2)	0.002(2)	0.011(2)	0.010(2)
0(2)	0.062(2)	0,051(2)	0.036(2)	-0.009(2)	0.002(2)	-0.019(2)
0(3)	0.063(2)	0.060(3)	0.049(2)	-0.020(2)	0.022(2)	-0.011(2)
Ü(4)	0.051(2)	0.058(3)	0+054(2)	-0.018(2)	0.017(2)	-0.022(2)
0(5)	0.042(2)	0.053(2)	0.059(2)	-0.003(2)	-0.003(2)	-0.006(2)
C(2)	0.051(3)	0.026(3)	0.045(3)	0.008(2)	0.007(2)	-0.005(3)
C(3)	0.043(3)	0.036(3)	0.052(3)	0.001(3)	0.005(3)	-0,007(3)
C(4)	0.048(3)	0.043(4)	0.043(3)	-0.011(3)	0.004(2)	-0.007(3)
C(5)	0.048(3)	0.032(3)	0.039(3)	-0.006(2)	-0.006(3)	-0.003(3)
C(6)	0+041(3)	0.042(3)	0.033(3)	-0:004(3)	0.006(2)	0.002(3)
C(7)	0.040(3)	0.043(3)	0.036(3)	0	Ō	-0.002(3)
C(8)	0.039(3)	0.029(3)	0.035(3)	-0.003(2)	0.003(2)	-0.003(2)
C(9)	0.039(3)	0.027(3)	0.028(2)	0.005(2)	0.001(2)	0,002(2)
C(10)	0.037(3)	0.031(3)	0.028(2)	-0.002(2)	-0.001(2)	0
C(11)	0.081(4)	0.044(4)	0.061(4)	0.014(3)	-0.016(3)	0.008(3)
C(12)	0.068(4)	0.043(4)	0.067(4)	0.001(3)	0.030(3)	-0.013(3)
C(13)	0.062(4)	0.059(4)	0.061(4)	-0.004(3)	0.018(3)	-0.024(3)
C(14)	0.077(4)	0.071(4)	0.052(3)	-0.031(3)	0.023(3)	-0.003(4)

Capítulo V

Tabelas para o análogo P4:

Tabela 49.-Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura
isotrópicos equivalentes (A2) com os desvios padrão dados
entre parênteses para P4.

Atomo	x/a	s/b	z/c	Bea
S	0.2747(1)	0+1501(0)	-0.2166(1)	3.75(3)
0(1)	0.3251(3)	0.2297(1)	-0.2363(2)	5,55(8)
0(2)	0.3933(3)	0.0931(1)	-0.2784(2)	5.69(8)
0(3)	0.3276(3)	0.1156(1)	0.3380(2)	5,19(7)
C(2)	0.0109(4)	0,1375(1)	-0.2591(3)	3,99(9)
C(3)	-0.1072(4)	0,1818(2)	-0,1635(3)	4.4(1)
C(4)	-0.0569(4)	0.1892(2)	-0.0409(3)	4.3(1)
C(5)	0.1488(4)	0.1490(1)	0.1517(3)	3.94(9)
C(6)	0.3224(4)	0.1183(2)	0.2083(2)	3.85(9)
C(7)	0.4788(4)	0.0929(2)	0.1354(2)	4.02(9)
C(8)	0.4571(4)	0.0996(2)	0.0037(2)	3.77(9)
C(9)	0.2864(3)	0.1312(1)	-0.0524(2)	3.11(8)
C(10)	0.1264(4)	0.1568(1)	0.0204(2)	3.35(8)
C(11)	-0.0410(5)	0.0513(2)	-0.2551(3)	5.9(1)
C(12)	-0.0222(5)	0.1705(2)	-0.3942(3)	5.8(1)
C(13)	0.5149(5)	0.0964(2)	0.4014(3)	4.1(1)

Tabela 50.-

 Fatores de temperatura anisotrópicos com os desvios padrão dados entre parênteses para P₄.

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
S	0.0415(4)	0.0634(5)	0.0375(4) 0.0056(3)	0.0026(3)	-0.0033(3)
0(1)	0.066(1)	0.079(1)	0.065(1)	0.025(1)	-0.003(1)	-0.026(1)
0(2)	0.066(1)	0.113(2)	0.038(1)	-0.006(1)	0.0068(9)	0.025(1)
0(3)	0.087(2)	0.075(1)	0.035(1)	-0.0031(9)	0.009(1)	-0.002(1)
C(2)	0.044(2)	0.055(2)	0.051(2)	0.003(1)	-0.005(1)	-0.003(1)
C(3)	0.039(2)	0.060(2)	0.068(2)	0.008(1)	0.001(1)	0.001(1)
C(4)	0.045(2)	0.056(2)	0.063(2)	0	0.007(1)	0.004(1)
C(5)	0.056(2)	0.048(2)	0.047(2)	-0.007(1)	0.014(1)	Δ
C(6)	0.064(2)	0.047(2)	0.036(1)	-0.004(1)	0.008(1)	-0.005(1)
C(7)	0.055(2)	0.057(2)	0.041(1)	0.002(1)	0	0.004(1)
(8)	0.046(2)	0.059(2)	0.039(1)	-0.002(1)	0.004(1)	0.005(1)
C(9)	0.040(1)	0.042(1)	0.034(1)	-0.001(1)	0.005/1)	-0.007(1)
C(10)	0.043(1)	0.038(1)	0.047(1)	-0.001(1)	0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 +	
C(11)	0.072(2)	0.059(2)	0.093(2)	-0.012(2)	-0.011(7)	-0+001(1)
C(12)	0.053(2)	0.103(2)	0.051(2)	0.008(2)	-0.017(2)	
C(13)	0.095(3)	0.096(3)	0.039(2)	0.004(2)	-0.007(2)	0.008(2)

Capítulo V

Tabelas para o análogo P5:

Tabela 51.- Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (Å²) com os desvios padrão dados entre parênteses para P₅.

Atomo	x/a	ч∕Ъ	z/c	Bea
S	0.4236(1)	0.6399(1)	0.3170(1)	2.40(3)
0(1)	0.4365(2)	0.7613(2)	0.3737(2)	3,45(9)
0(2)	0.5115(2)	0.5437(2)	0.3684(2)	3.41(8)
0(3)	-0.0711(2)	0.4496(3)	0.2769(2)	A. A(1)
0(4)	0.1072(2)	0.3619(2)	0.4378(2)	7.47(9)
C(2)	0.4216(3)	0.6631(3)	0,1694(3)	2.2(1)
C(3)	0.3097(3)	0.7413(3)	0.1129(3)	2.7(1)
C(4)	0.2021(4)	0,7245(3)	0.1339(3)	2.9(1)
C(5)	0.0606(3)	0.5895(3)	0.2069(3)	2.7(1)
C(6)	0.0401(3)	0.4990(4)	0.2809(3)	2,8(1)
C(7)	0.1379(3)	0.4506(3)	0.3698(3)	2.6(1)
C(8)	0.2559(3)	0.4932(3)	0.3808(3)	2,3(1)
C(9)	0.2748(3)	0.5827(3)	0.3023(3)	2.1(1)
C(10)	0.1792(3)	0.6329(3)	0.2150(3)	2.3(1)
C(11)	0.5410(3)	0.7311(4)	0.1707(3)	3.5(1)
C(12)	0.4141(3)	0.5345(3)	0.1100(3)	3.3(1)
C(13)	0.1984(3)	0.3250(4)	0.5405(3)	4.0(1)
C(14)	0.1372(4)	0.2350(4)	0.6037(3)	4.4(2)
C(15)	-0.1700(4)	0.4744(5)	0.1769(4)	5.2(2)

Tabela 52.- Fatores de temperatura anisotrópicos com os desvios padrão dados entre parênteses para P₅.

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
S	0.0308(6)	0.0336(6)	0.0266(6)	-0.0005(5)	0.0077(5)	-0.0061(5)
0(1)	0.063(2)	0.039(2)	0.040(2)	-0.016(1)	0.020(2)	-0.021(1)
0(2)	0.030(2)	0.054(2)	0.042(2)	0.020(2)	0.004(1)	0.001(1)
0(3)	0.026(2)	0.079(2)	0.057(2)	0.020(2)	0.003(2)	-0.015(1)
0(4)	0.038(2)	0.054(2)	0.037(2)	0.017(2)	0.005(1)	-0.016(1)
C(2)	0.029(2)	0.031(2)	0.025(2)	0.004(2)	0.010(2)	0.002(2)
C(3)	0.036(2)	0.030(2)	0.037(2)	0.009(2)	0.011(2)	0.002(2)
C(4)	0.041(3)	0.036(2)	0.033(2)	0.007(2)	0.010(2)	0.010(2)
C(5)	0.030(2)	0.040(3)	0.035(2)	0.006(2)	0.011(2)	0.002(2)
C(6)	0.024(2)	0.047(3)	0.032(2)	-0.001(2)	0,004(2)	-0.001(2)
C(7)	0.035(2)	0.036(2)	0.026(2)	0.004(2)	0.008(2)	-0.004(2)
C(8)	0.027(2)	0.032(2)	0.029(2)	-0.003(2)	0.006(2)	-0.004(2)
C(9)	0.029(2)	0.026(2)	0.026(2)	-0.001(2)	0.009(2)	0.001(2)
C(10)	0+030(2)	0.029(2)	0.030(2)	0.003(2)	0.011(2)	0.003(2)
C(11)	0.036(2)	0.055(3)	0.043(3)	0.011(2)	0.013(2)	-0.004(2)
C(12)	0,051(3)	0.040(3)	0.036(2)	-0.003(2)	0.016(2)	0.007(2)
C(13)	0.042(3)	0.061(3)	0.042(3)	0.025(2)	0.003(2)	-0.012(2)
C(14)	0.054(3)	0.065(3)	0.045(3)	0.023(2)	0.010(2)	-0.009(2)
C(15)	0.033(3)	0.090(4)	0.063(3)	0.017(3)	-0.007(2)	-0.013(2)

Capítulo V

V.2.3 Descrição das estruturas

As figuras 41, 43, 45, 47 e 49 mostram as vistas em perspectivas com os átomos identificados, das moléculas dos compostos P1, P2, P3, P4 e P5 respectivamente. Os átomos foram desenhados com os respectivos elipsóides de vibração térmica utilizando o programa ORTEP^[112].

Nas figuras planas 42, 44, 46, 48 e 50 estão dadas as distâncias e ângulos interatômicos, para cada um dos compostos.

Capítulo V

1) Precoceno P1



Figura 41 Vista em perspectiva da molécula do precoceno P₁.

- 115 -





Figura 42: a) Distâncias interatômicas (Å) com desvios padrão entre parênteses
 b) Angulos interatômicos (⁰) com desvios padrão entre parênteses.

Capítulo V

2) análogo P_2



[.] Figura 43: Vista em perspectiva da molécula do análogo P₂.

Capítulo V





Capítulo V

3) análogo P3







Cristalografia de Alguns Compostos Organo-Sintéticos e



Capítulo V

4) análogo P₄



Figura 47 Vista em perspectiva da molécula do analogo P₄.


Figura 48:a) Distâncias interatômicas (Å) com desvios padrão entre parêntesesb) Angulos interatômicos (*) com desvios padrão entre parênteses.

Capítulo V

5) análogo P5





Vista em perspectiva da molécula do análogo P5.



Figura 50: a) Distâncias interatômicas (Å) com desvios padrão entre parênteses
b) Angulos interatômicos (*) com desvios padrão entre parênteses.

SERVIÇO	DE	BIBLIUTECA	E	INFORMAÇÃO - IFOSC		
FISICA						
			_			

V.2.4 Análise e discussão das estruturas

As distâncias e ângulos interatômicos para as cinco estruturas se encontram dentro dos valores esperados.

Os valores obtidos para as distâncias e ângulos do anel cromano (precoceno natural P₁), estão de acordo com os encontrados por FLIPPEN^[113] na determinação da estrutura de dois adutos de 4-p-hidroxifenil-2,2,4-trimetilcromano (comumente chamado Dianin) com etanol e com clorofórmio. A figura 51 contém os valores das distâncias e ângulos obtidos por Flippen para as duas estruturas, que poderão ser comparados com os obtidos por nós para o precoceno P₁ (figura 42).



Figura 51: Distâncias e ângulos para o anel cromano: (a) aduto de Dianin com etanol,
(b) aduto de Dianin com clorofórmio.

Através de ajuste pelo método dos mínimos quadrados foi calculado o melhor plano passando por todos os átomos do anel benzênico de P_1 . Na tabela 53 estão dadas as distâncias de cada átomo do anel benzênico ao

Capítulo V

plano médio ajustado, bem como as distâncias dos demais átomos da molécula ao referido plano.

átomos do niano	distância ao plano (Å)	desvio
		uesv10
U(3)	0.003	0.003
C(6)	-0.001	0.003
C(7)	-0.003	0.003
C(8)	0.004	0.003
C(9)	-0.001	0.003
C(10)	-0.002	0.003
outros átomos		
O(1)	-0.104	0.003
O(2)	0.009	0.002
O(3)	0.017	0.003
C(2)	0.425	0.004
C(3)	0.059	0.004
C(4)	-0.118	0.004
C(11)	1.946	0.004
C(12)	-0.162	0.004
C(13)	0.139	0.004
C(14)	0.051	0.004

Tabela 53 – Distância dos átomos da molécula de P₁ ao plano médio do anel benzênico.

Tomando-se o átomo C(3) do anel hidropirano que mais se aproxima do plano do anel benzênico, e os átomos C(9) e C(10) comuns aos dois anéis determinou-se o plano passando pelos três átomos. O ângulo resultante entre os planos médios dos dois anéis é de 1.5°.

Os átomos C(2), $O(1) \in C(4)$ distam deste plano passando pelo anel hidropirano 0.367, 0.132 e 0.148 Å respectivamente. O átomo C(2) encontrase em direção oposta aos átomos $O(1) \in C(4)$ com relação ao plano do anel resultando numa conformação aproximada de meio bote.

As distâncias dos átomos das metoxilas ao plano médio do anel benzênico estão dadas na tabela 53.

Para uma perfeita caracterização desta conformação apresentamos na tabela 54 os ângulos de torsão de algumas ligações.

Tabela 54 –	Angulos de	e torsão de	e algumas	ligações	para o	precoceno P1.
-------------	------------	-------------	-----------	----------	--------	---------------

átomo 1	átomo 2	átomo 3	átomo 4	ângulo de torsão (°)
C(9)	0(1)	C(2)	C(3)	-41.36 (0.40)
0(1)	C(2)	C(3)	C(4)	28.90 (0.49)
C(2)	C(3)	C(4)	C(10)	-2.37 (0.56)
C(2)	0(1)	C(9)	C(8)	-155.66 (0.30)
C(3)	C(4)	C(10)	C(5)	171.39 (0.34)
C(3)	C(4)	C(10)	C(9)	-13.76 (0.50)
C(2)	0(1)	C(9)	C(10)	28.93 (0.44)

No empacotamento molecular, há apenas ligações fracas de Van der Walls entre as 4 moléculas. As menores distâncias intermoleculares são 3.411Å do O(2) ao C(11) gerado pela operação de simetria $(\bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z)$ e 3.131Å do O(3) ao C(13) gerado pela operação de simetria (1/2 - x, y, 1/2 + z).

A figura 52 contém uma vista estereoscópica do empacotamento molecular do precoceno natural P1.





Figura 52: Vista estereoscópica do empacotamento molecular para o precoceno P₁.

As figuras 43, 45, 47 e 49 mostram que o anel de seis átomos contendo o átomo de enxofre para os 4 análogos dos precocenos P_2 , P_3 , P_4 e P_5 não é planar e não é fácil descrever a conformação deste anel de uma forma simples. Na tabela 55 estão dadas as distâncias de todos os átomos de

Capítulo V

cada molécula ao plano médio ajustado por mínimos quadrados, passando pelos seis átomos do anel benzênico.

átomos do	distâncias ao plano (Å) para os 4 análogos							
anel benzênico	P2	desvio	P3	desvio	P4	desvio	P5	desvio
C(5)	-0.007	0.008	0.006	0.004	0.007	0.002	-0.011	0.002
C(6)	-0.009	0.008	0.010	0.005	-0.005	0.003	0.011	0.002
C(7)	0.021	0.009	-0.017	0.005	-0.001	0.003	-0.001	0.002
C(8)	-0.017	0.008	0.007	0.004	0.006	0.003	-0.008	0.003
C(9)	0.00 2	0.007	0.009	0.004	-0.004	0.002	0.008	0.003
· C(10)	0.010	0.008	-0.015	0.004	-0.002	0.002	0.001	0.004
outros átomos								
S	-0.186	0.002	0.025	0.001	-0.203	0.001	-0.034	0.005
0(1)	0.376	0.006	-1.324	0.003	-1.581	0.002	-1.386	0.003
0(2)	-1.559	0.005	0.873	0.003	0.395	0.002	0.593	0.004
0(3)			0.018	0.003	-0.029	0.002	0.037	0.004
0(4)			-0.053	0.003			0.020	0.002
0(5)			-1.077	0.003				
C(2)	0.826	0.010	0.826	0.005	0.727	0.002	0.983	0.003
C(3)	0.487	0.010	0.301	0.005	0.314	0.003	0.453	0.005
C(4)	0.124	0.009	-0.055	0.005	0.012	0.003	0.037	0.002
C(11)	-0.061	0.007	2.336	0.005	2.220	0.003	0.865	0.004
C(12)	2.299	0.008	0.485	0.005	0.354	0.003	2.431	0.006
C(13)	0.491	0.007	-0.133	0.005	-0.262	0.003	-0.216	0.005
C(14)			0.138	0.005			-0.251	0.007
C(15)							0.317	0.006

Tabela 55 –	Distâncias dos átomos ao plano médio passando pelo anel
	benzênico.

A figura 53 mostra uma projeção da molécula na direção paralela ao plano do anel benzênico, onde pode se ver as elevações dos átomos do heterocício em relação ao plano e consequentemente a conformação aproximada do mesmo. Esta conformação é aproximadamente a mesma para todos os análogos.

Os átomos de S e C(4) estão mais próximos do plano médio do que os átomos C(2) e C(3) com um afastamento bem mais acentuado para o C(2) no sentido oposto do átomo de enxôfre (tabela 55).

Capítulo V

Na tabela 56 estão dados os ângulos de torsão entre as ligações dos atomos do heterocício.



Figura 53: Vista em perspectiva paralela ao plano do anel benzênico para o análogo P₂.

As distâncias e ângulos para as moléculas dos 4 compostos estão dadas nas figuras 44, 46, 48 e 50, entretanto na tabela 57 apresentamos um sumário das distâncias $C(sp^2)$ -S e $C(sp^3)$ -S para as 4 moléculas comparadas as distâncias obtidas por alguns autores^[114,115] para compostos com anéis contendo grupos sulfonas.

AMMON, WATTS & STEWART^[116] discutiram distâncias de ligação $C(sp^2)$ -S e concluíram que as distâncias normais para carbono-enxofre estão no intervalo de 1.75 a 1.80Å. Eles sugerem portanto que distâncias de ligação carbono-enxofre trigonal de 1.73Å ou menores provavelmente resultam de uma significante contribuição de ligação π , $C(sp^2)$ -S(VI) normal, e não há

Capítulo V

evidência para a delocalização de elétron π entre os átomos de enxofre e carbono. Esta conclusão também é consistente com as análises feitas por KOCH & MOFFITT^[117], que sugeriram que uma apreciável conjugação pode ocorrer quando um grupo sulfona é paralelo a um orbital π de um átomo de carbono adjacente.

Tabela 56 –	Angulos de torsão entre alguns átomos nos análogos dos
	precocenos P2, P3, P4 e P5.

	áto	mos	·		ângulos d	ângulos de torção (*)		
1	2	3	4	P2	P3	P4	P5	
S	C(9)	C(10)	C(4)	-11.64 (1.02)	-1.22 (0.60)	-7.88 (0.31)	-3.56 (0.21)	
C(3)	C(4)	C(10)	C(9)	-14.81 (1.36)	-17.69 (0.69)	-15.49 (0.39)	-20.09(0.33)	
C(2)	C(3)	C(4)	C(10)	1.86 (1.61)	4.28 (0.69)	1.78 (0.44)	1.86 (0.20)	
S	C(2)	C(3)	C(4)	32.26 (1.24)	35.80 (0.54)	35.78 (0.34)	39.76 (0.63)	
C(9)	S	C(2)	C(3)	-47.06 (1.67)	-43.41 (0.36)	-47.71 (0.20)	-51.30 (0.42)	
<u>C(2)</u>	S	C(9)	C(10)	40.06 (1.71)	27.54 (0.41)	37.45 (0.21)	36.70 (0.10)	

Os ângulos diedros entre os planos contendo os átomos S, $O(1) \in O(2) \in$ os átomos S, $C(2) \in C(9)$ são de 89.4(4), 90.3(2), 89.1(1) e 90.1(1)° para os compostos P₂, P₃, P₄ e P₅ respectivamente. Esta configuração tetraédrica para o referido grupo não favorece portanto a conjugação.

Tabela 57 – Distâncias de ligação (Å) C(sp²)-S e C(sp³)-S dos análogos dos precocenos comparadas às ligações obtidas por alguns autores.

ligações	P2	P3	P4	P5	Yasuoka[114]	Ealick[115]
SC(9)	1.751(8)	1.756(4)	1.752(2)	1.758(4)	1.761(6)	1.763(2)
<u>S-C(2)</u>	1.799(9)	1.827(5)	1.799(3)	1.800(3)	1.838(6)	1.766(2)

A figura 54 contém uma vista estereoscópica do empacotamento das 4 moléculas na cela unitária para o análogo dos precocenos P2.

As menores distâncias intermoleculares para os compostos P₂, P₃, P₄ e P5 estão dadas na tabela 58.

Capítulo V



Figura 54: Vista estereoscópica do empacotamento molecular para o composto P2.

composto	átomos	distância (Å)	simetria relacionada
P2	O(1)-C(5)	3.313(8)	$C(5)\left(\frac{1}{2} - x, 1 - y, z - \frac{1}{2}\right)$
	O(2)C(8)	3.48(1)	$C(8)\left(1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z\right)$
P3	O(1) - C(3)	3.315(6)	$C(3)(\mathbf{x}, \overline{\mathbf{y}}, \mathbf{z})$
	O(2)-C(13)	3.294(6)	$C(13)(1 - x, \overline{y}, \overline{z})$
P4	O(1)-C(5)	3.251(3)	$C(5)\left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}\right)$
	O(2)-C(13)	3.574(4)	$C(13)(1 - x, \overline{y}, \overline{z})$
P5	O(1)-C(12)	3.322(5)	$C(12)\left(1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right)$
	O(2)-C(11)	3.360(5)	$C(11)\left(1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right)$
	O(3)-C(4)	3.150(5)	$C(4)\left(\overline{x},\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z\right)$

Tabela 58 – Distâncias intermoleculares para os compostos P2, P3, P4 e P5.

As estruturas cristalinas dos complexos de Cobre(II) com aminas bidentadas

VI.1 Introdução

Um exame da literatura revela que tem sido grande o interesse na obtenção de complexos de metais de transição, bem como o estudo das suas características estruturais, propriedades eletrônicas e magnéticas. Dentre eles são particularmente importantes os de cobre devido a possuirem as mais diversas aplicações como por exemplo em catálise, em química analítica e em sínteses.

Dentre os metais da primeira série de transição, o cobre ocupa lugar de destaque pela grande variedade de geometrias com as quais se coordena e por isso os seus complexos são interessantes sob o ponto de vista estrutural^[118,119,120]

Os complexos contendo como ion o cobre(II), apresentam números de coordenação que variam de 4 a 7, como pode ser visto na figura 55.





Compostos de cobre(I) e de cobre(II) tem sido estudados pelo grupo de Química Orgânica do Instituto de Química de Araraquara - UNESP e as estruturas cristalinas e moleculares de alguns deles foram determinadas por métodos de difração de raios X por monocristais^[121-124]. Poucos

pesquisadores tem se dedicado à linha de complexos sintéticos de cobre contendo grupos cianatos^[125] e azidos^[126] quando comparados aos complexos com outros pseudohalogêneos. Recentemente o grupo do Prof. A. E. Mauro do Instituto de Química de Araraquara - UNESP, vem desenvolvendo trabalhos de sínteses de complexos de cobre(II) contendo aminas bidentadas, grupos azido e cianatos^[127]. Os parâmetros estruturais que emergem dos complexos de cobre-pseudohalogênios contendo aminas são interessantes porque eles relacionam-se à aqueles de interesse biológico, tais como proteínas contendo cobre^[128].

VI.2 Determinação e refinamento das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos: 1) Di-µ-cianato-bis [cianato (N, N-dimetiletilenodiamina)]cobre(II), [Cu(NCO)₂ (di Meen)]₂, 2) Di-µ-azido-bis [cianato (N, N-dietiletilenodiamina)] cobre(II), [Cu(N₃) (NCO) (diEten)]

VI.2.1 Experimental

Os complexos de cobre(II), $[Cu(NCO)_2(diMeen)]_2$ e $[Cu(N_3)$ (NCO) (diEten),



foram sintetizados pelo professor A. E. Mauro do Instituto de Química de Araraquara - UNESP. Os cristais dos complexos nos foram fornecidos para terem as suas estruturas cristalinas e moleculares determinadas por métodos de difração de raios X.

Cristais azuis de ambos os complexos, com as dimensões aproximadas dadas na tabela 59 foram montados no difratômetro automático CAD-4, Enraf-Nonius.

Os dados cristalográficos relevantes para os complexos estão resumidos na tabela 59.

As dimensões das celas unitárias foram obtidas a partir da medida e do refinamento de 25 reflexões. As intensidades dos feixes difratados foram

Capítulo VI

medidas usando-se o modo de varredura ω - 20 utilizando radiação de molibdênio, $\lambda(M_0 K_{\alpha}) = 0.71073 \text{ Å}$, monocromatizada por cristal de grafite. Os demais dados referentes ao procedimento experimental estão contidos na tabela 60.

···	[Cu(NCO) ₂ (di Meen)] ₂	[Cu(N3) (NCO) (diEten)]
fórmula química	Cu ₂ C ₁₂ H ₂₄ N ₈ O ₄	Cu C7 H14 N6 O1
peso molecular	471.08	261.54
dimensões aproximadas do cristal (mm)	$0.12 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}$	$0.15 \times 0.30 \times 0.45 \text{ mm}$
sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
a (Å)	12.216(2)	8.336(1)
b (Å)	10.662(1)	17.405(3)
c (Å)	14.997(4)	8.376(1)
β(*)	96.09(3)	109.73(2)
V (A3)	1942.29(9)	1143.97(5)
intervalo de θ (*)	0 a 25°	0 a 25°
coeficiente de absorção (µ) (mm ⁻¹)	2.14	1.8

Tabela 59 – Dados cristalográficos para os complexos [Cu(NCO)₂ (di Meen)]₂ e [Cu(N3) (NCO) (diEten)]

As intensidades das reflexões padrão escolhidas para controle de intensidade mantiveram-se praticamente constantes durante os experimentos.

As intensidades dos feixes difratados foram corrigidas pelos fatores de Lorentz e de polarização para a obtenção dos módulos dos fatores de estrutura observados. Não foi aplicada correção para os efeitos de absorção.

Capítulo VI

[Cu(N3) (N	CO) (diEten)]	_
	[Cu(NCO) ₂ (di Meen)] ₂	[Cu(N3) (NCO) (diEten)]
intervalo de h	-14 a 14	0 a 9
intervalo de k	0 a 12	0 a 20
intervalo de l	0 a 17	-9 a 9
velocidade máx. de varredura (°min ⁻¹)	6.7	10
velocidade min. de varredura (°min ⁻¹)	2.9	6.9
n ^o total de reflexões	3791	2232
n ^o de reflexões únicas	3406	1985
reflexões padrão	(704)	(1016)e(251)
F(000)	968	540
R _{int}	0.013	0.015
n ^o de moléculas por cela unitária (Z)	4	4
densidade (g·cm ⁻³)	1.61	1.52
grupo espacial	$P2_{1}/c(n^{0}14)$	P21/n

Tabela 60:Dados experimentais para os complexos [Cu(NCO)2 (diMeen)]2 e[Cu(N3) (NCO) (diEten)]

VI.2.2 Solução e refinamento das estruturas

A análise dos dados indicou os grupos espaciais $P2_1/c$ para o complexo $[Cu(NCO)_2 (diMeen)]_2$ e $P2_1/n$ para $[Cu(N_3) (NCO) (diEten)]$. As condições de extinção para as reflexões nos respectivos grupos espaciais estão contidas na tabela 41 da seção V.2.1.

As estruturas foram resolvidas através do programa SHELX86^[110] que utiliza os Métodos Diretos discutidos na seção I.6. Os mapas de E's(\underline{h}) calculados a partir das soluções que apresentaram os melhores valores para as figuras de mérito forneceram as posições dos íons cobre e de alguns nitrogênios coordenados aos íons. Os valores dos fatores de escala e fatores de temperatura médios estimados pelo Método de Wilson Plot estão dados na tabela 61.

Os demais átomos das estruturas tiveram suas posições determinadas por cálculos sucessivos de Fourier-diferença. Aos átomos não hidrogênios, foram associados os respectivos fatores de espalhamento atômico dados por CROMER & MANN^[72] com correções por dispersão anômala dadas por CROMER & LIBERMAN^[73]

Capítulo VI

O refinamento foi feito minimizando a função $\sum w(|F_{obs}| - |F_{calc}|)^2$, através de cálculos iterativos de mínimos quadrados, usando matriz completa para os dois complexos. As reflexões observadas foi atribuído o peso w_i:

$$\mathbf{w}_{i} = (\sigma^{2}(F_{0}) + cF_{0}^{2})^{-1}$$

onde os valores de c estão dados na tabela 61.

Inicialmente todos os átomos (exceto hidrogênios) da unidade assimétrica foram refinados isotropicamente. Após a obtenção de um modelo razoável da estrutura, os fatores de temperatura isotrópicos associados aos átomos foram transformados em anisotrópicos. As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram determinadas geometricamente e a eles foram atribuídos um fator de temperatura isotrópico comum dado na tabela 61. Os fatores de espalhamento atômico associados aos átomos de hidrogênio foram

······································	[Cu(NCO) ₂ (di Meen)] ₂	[Cu(N3) (NCO) (diEten)]
fator de escala estimado pelo método de Wilson plot	1.28	0.59
fator de temperatura isotr <u>ó</u> pico médio por Wilson Plot	0.067	0.067
R	0.043	0.089
Rw	0.046	0.10
n ^o de parâmetros refinados	236	137
U para hidrogênios (A ²)	0.09	0.09
densidade residual máxima (eÅ-3)	0.66	1.07
densidade residual mínima (eÅ-3)	-0.62	-1.05
c	0.001	0.002
desvio max. nos parâmetros	0.005	0.001
reflexões com $I > 3\sigma(I)$	2172	1481

Tabela 61 – Dados relativos ao refinamento das estruturas dos complexos de cobre(II)

Os refinamentos das estruturas foram conduzidos até que as alterações nos parâmetros atômicos se tornaram menores que os respectivos desvios padrão. Os fatores R atingiram os valores de 4,3% e 8,9%. Os valores finais das coordenadas atômicas fracionárias são mostrados na tabela 62 para

Capítulo VI

 $[Cu(NCO)_2 (diMeen)]_2$ e na tabela 64 para $[Cu(N_3) (NCO) (diEten)]$. Nestas tabelas estão incluídos os fatores de temperatura isotrópicos equivalentes^[71]. As tabelas 63 e 65 contém os fatores de temperatura anisotrópicos para os dois complexos. Os anexos IX e X apresentam os valores dos fatores de estrutura observados e calculados, bem como as coordenadas calculadas para os átomos de hidrogênio.

Capítulo VI

Tabela 62 – Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (A²) para o complexo [Cu(NCO)₂ (diMeen)]₂

Atomo	x/a	я/р	z/c	Bea
Cu(1)	0.8121(1)	0.0985(1)	0,2072(0)	2.72(2)
Cu(2)	0.7107(1)	-0.0779(1)	0.3546(0)	2,68(2)
C(1)	0.6824(6)	0.3266(6)	0,2034(4)	5.3(3)
C(2)	0.6504(5)	0.2592(7)	0.1181(4)	5.1(2)
C(3)	0.7024(6)	0.0981(6)	0.0200(4)	4.8(2)
C(4)	0.8276(5)	0.2657(6)	0.0549(4)	5.0(2)
C(5)	0.9939(5)	-0.0529(6)	0.1426(4)	3.7(2)
C(6)	0.9567(5)	0.0386(6)	0.3440(4)	4.2/2)
C(7)	0,7853(5)	-0.2438(6)	0.5029(4)	4.1(2)
C(8)	0+8398(5)	-0.2873(5)	0.4228(4)	4.0(2)
C(9)	0.6718(6)	-0.3417(6)	0.3304(5)	5.4(3)
C(10)	0.8326(6)	-0.2763(A)	0.2410(5)	5 0 (7)
C(11)	0.5825(6)	-0.0694(6)	0.1819(4)	J+0(3)
C(12)	0.5242(6)	0.0810(6)	0.7949(A)	7 0 () \
N(1)	0.7392(3)	0.2373(4)	0.2699(3)	3.0(2)
N(2)	0.7444(3)	0.1339(4)	0.0913(3)	3+4(2)
N(3)	0.9149(4)	0.0037(5)	0.1441(3)	4.7(2)
N(4)	0.8702(4)	0.0342(4)	0.3305(3)	7.5(2)
N(5)	0.7515(3)	-0.1122(4)	0,4852(3)	3.0(1)
N(6)	0.7693(4)	-0.2594(4)	0.3390(3)	3.5(2)
N(7)	0.6666(4)	-0.0572(4)	0.2244(3)	3.5(2)
N(8)	0.6141(4)	0.0606(4)	0.3855(3)	3.9(2)
0(1)	1.0745(4)	-0.1139(5)	0,1390(4)	7.9(2)
0(2)	1.0467(4)	0.0402(7)	0.4039(5)	10.5(3)
0(3)	0.4974(4)	-0.0808(A)	0.1360(A)	Q.Q(7)
0(4)	0.4303(4)	0.1065(5)	0.4040(4)	8.0(7)
	······································		**************************************	0+0107

Capítulo VI

Tabela 63 –Fatores de temperatura anisotrópicos para o complexo[Cu(NCO)2 (diMeen)]2

Atomo	U(1+1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
011713	A A750/A	A A700/A	A 4770/A			
	V+V3J0(4)	0+0329(4)	0.0339(4	0.0010(3)	-0.0004(3)	0.0024(3)
60(2)	0.0359(4)	0.0328(4)	0.0322(4) 0.0007(3)	-0+0001(3)	0.0023(3)
U(1)	0.103(6)	0.052(4)	0.048(4)	-0.001(3)	0.006(4)	0+037(4)
C(2)	0.075(5)	0.069(5)	0.049(4)	0.012(4)	0.001(3)	0.035(4)
C(3)	0.078(5)	0+058(4)	0.042(4)	-0.003(3)	-0.010(3)	-0.010(4)
C(4)	0.071(4)	0.058(4)	0.060(5)	0.017(4)	0.002(4)	-0.007(4)
C(5)	0.048(4)	0.040(4)	0.055(4)	0.003(3)	0.011(3)	0.002(3)
C(6)	0.048(4)	0.046(4)	0.061(4)	0.014(3)	-0.008(3)	-0.004(3)
C(7)	0.074(4)	0.049(4)	0.031(3)	0.005(3)	0.005(3)	0.014(7)
C(8)	0.064(4)	0.041(4)	0.046(4)	0.009(3)	0.009(3)	0.020(7)
C(9)	0.087(5)	0.042(4)	0.081(5)	-0.009(4)	-0.017(4)	-0.017(4)
C(10)	0.116(6)	0.062(5)	0.049(4)	0.005(4)	0.030(4)	0.072/4)
C(11)	0.058(4)	0.056(4)	0.047(4)	0.012(3)	0.002(4)	-0.004(3)
C(12)	0.057(4)	0.048(4)	0.042(4)	0.014(3)	0.007(3)	0.005741
N(1)	0.059(3)	0.031(3)	0.041(3)	-0.003(2)	0.007(2)	0.005(7)
N(2)	0.041(3)	0.041(3)	0.032(3)	0.005(2)	0	0.007(2)
N(3)	0.047(3)	0.056(3)	0.061(4)	0.007(3)	0.015(3)	0.015(3)
N(4)	0.043(3)	0.045(3)	0.044(3)	0.008(2)	-0.010(2)	-0.004(2)
N(5)	0.045(3)	0.035(3)	0.032(3)	-0.001(2)	0.003(2)	0.008(2)
N(6)	0.057(3)	0.037(3)	0.040(3)	-0.006(2)	0.009(2)	-0.001(2)
N(7)	0.046(3)	0.049(3)	0.036(3)	0.006(2)	-0.007(2)	-0.002(2)
N(8)	0.045(3)	0.046(3)	0.058(3)	0.008(3)	0.011(3)	0.014(7)
0(1)	0.079(4)	0.088(4)	0.134(5)	0.014(4)	0.022(4)	0.010(3)
0(2)	0.065(4)	0.148(6)	0.172(6)	0.047(5)		
0(3)	0.064(3)	0.160(6)	0.103(5)	0.012(4)		
0(4)	0.042(3)	0.138(5)	0.111(5)	0.040(4)	0+043(3) 0 070/7/	~~V+V1/(4) A A74/7
		*******	~~~~~~\U/	V+V+V(4)	V+V37(3)	0+031(3)

Capítulo VI

Tabela 64 –Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura
isotrópicos equivalentes (A2) para o complexo
[Cu(N3)(NCO)(diEten)]

Atomo	s/x	ч/р	z/c	Bea
Cu	0.9409(2)	0.0938(1)	0.4779(2)	2,94(5)
N(1)	1.141(1)	0.0321(6)	0.474(1)	3.8(3)
N(2)	0.850(1)	0.1112(5)	0.212(1)	2.9(%)
N(3)	0.720(1)	0.1424(7)	0.468(1)	4.1(7)
N(4)	1.049(2)	0.1405(6)	0,700(2)	5.4(4)
N(5)	1.281(2)	0.0574(7)	0.525(1).	0+7(7) 8.7(8)
N(6)	1.425(2)	0.078(1)	0.573(2)	7.7(4)
C(1)	0.699(2)	0.1614(8)	0,178(2)	4.3(4)
C(2)	0.597(2)	0,1405(8)	0.288(2)	4.7(4)
C(3)	0,809(2)	0.0342(7)	0, 127(2)	4.3(4)
C(4)	0.740(2)	0.039(1)	-0.068(2)	5.6(5)
C(5)	0.988(2)	0.1517(7)	0,162(2)	3.6(4)
C(6)	1.067(2)	0.2173(9)	0.274(2)	5 4/5)
C(7)	1.155(2)	0.1568(7)	0.828(1)	7 7 ())
0(1)	1+260(1)	0.1788(7)	0.953(1)	6.3(4)

Tabela 65 – Fatores de temperatura anisotrópicos para o complexo [Cu(N₃) (NCO) (diEten)]

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2+3)	U(1,3)	U(1+2)
Cu	0.0329(9)	0.037(1)	0.0360(9)	0.0014(6)	0.0043(4)	-0 0000/71
N(1)	0.026(5)	0.052(7)	0.063(7)	0.007(5)	0.010(5)	
N(2)	0.043(5)	0.033(5)	0.034(5)	0.002(4)	0.012(4)	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
N(3)	0.028(5)	0.062(7)	0.056(7)	0.013(5)	0.002(5)	
N(4)	0.076(8)	0.042(7)	0.062(8)	-0.002(6)	-0.011(7)	
N(5)	0.059(8)	0.054(7)	0.046(6)	0.017(5)		
N(6)	0.059(9)	0.12(1)	0.10(1)	-0.01(1)	0+013(8) 0 070(0)	
C(1)	0.058(8)	0.048(8)	0.051(8)	-0.002(4)		
C(2)	0.051(8)	0.060(9)	0.055(8)	-0.019(7)	0+007(7)	
C(3)	0.071(9)	0.038(7)	0.047(7)	-0.001(4)		0.009(7)
C(4)	0.08(1)	0.07(1)	0.052(8)	-0.017(0)	$0 \cdot 0 \cdot 2(7)$	-0.004(6)
C(5)	0.053(7)	0.040(7)	0.048(7)	0.010(4)		-0.004(8)
C(6)	0.059(9)	0.053(9)	0.09(1)	0.014(0)	V+V23(6) A A07/61	-0.002(8)
C(7)	0.064(8)	0.045(7)	0.024(4)	0 000/5)		-0.012(8)
0(1)	0.069(7)	0.081(8)	0.066(7)	0.001(6)	-0.009(6)	-0.002(6) -0.021(6)

VI.2.3 Descrição e análise da estrutura do complexo [Cu(NCO)₂ (diMeen)]₂

As distâncias e ângulos interatômicos da estrutura estão dentro dos valores esperados. Nas tabelas 66 e 67 estão dadas as distâncias e os ângulos respectivamente.

- 141 - _ '

Capítulo VI

Tabela 66 – Distâncias interatômicas (Å), com desvios padrão entre parênteses para [Cu(NCO)₂ (diMeen)]₂.

Cu(1)		Cu(2)	3.2464(9)
Cu(1)	-	N(1)	2.004(4)
Cu(1)	-	N(2)	2.057(4)
Cu(1)	-	N(3)	1,936(5)
Cu(1)	-	N(4)	2,028(5)
Cu(1)		N(7)	2.466(5)
Cu(2)	-	N(4)	2.346(5)
Cu(2)		N(5)	2.003(4)
Cu(2)		N(6)	2.085(5)
Cu(2)		N(7)	1.982(5)
Cu(2)		N(8)	1,976(5)
C(1)	-	C(2)	1.483(9)
C(5)	-	0(1)	1,186(8)
C(6)		0(2)	1,183(9)
C(7)	-	C(8)	1.507(8)
C(11)		0(3)	1.191(9)
C(12)	-	0(4)	1.201(9)
N(1)		C(1)	1,486(8)
N(2)	-	C(2)	1,491(8)
N(2)	-	C(3)	1.458(7)
N(2)		C(4)	1.473(8)
N(3)	-	C(5)	1,140(8)
N(4)		C(6)	1.133(8)
N(5)		C(7)	1.479(7)
N(6)		C(8)	1,476(7)
N(6)		C(9)	1.474(8)
N(6)		C(10)	1.480(8)
N(7)	-	C(11)	1,157(8)
N(8)		C(12)	1,143(8)

÷.

Capítulo VI

Tabela 67 – Angulos interatômicos (°) com desvios-padrão entre parênteses para [Cu(NCO)₂ (diMeen)]₂.

N(1)	-	Cu(1)		N(2)	84.5(2)
N(1)		Eu(1)	-	N(7)	94+J(2) 1/3 3/3)
N(1)		Cu(1)	-	NIAN	102+/(2)
NICIN	_	00(1)		14(4)	87+6(2)
214.02			-	N(7)	95.1(2)
N(Z)		Cu(1)	-	N(3)	92.4(2)
N(2)		Cu(1)	-	N(4)	172.1(2)
N(2)	-	Cu(1)	•••	N(7)	99.0(2)
N(3)	**	Cu(1)	-	N(4)	95.0(2)
N(3)	-	Cu(1)	-	N(7)	100 0/01
N(4)	-	Cu(1)	-	X1 / 7 X	102+2(2)
			-	R(Z)	82.2(2)
N(4)	-	Cu(2)		N(5)	96.8(2)
N(A)	_		-	N(6)	98.9(2)
N(4)	-			N(Z)	86.3(2)
N(5)		Cu(2)	_	N(8)	100.5(2)
N(5)		Cu(2)	_	N(0)	83.5(2)
N(5)		Cu(2)	_		1/5./(2)
N(6)	-	Cu(2)	_	N(7)	90+0(2)
N(6)		Cu(2)		N(8)	73+1(2)
N(7)	-	Cu(2)	-	N(R)	10V+2(2) 07 A(7)
N(1)		C(1)	_	C(2)	108.9(5)
N(2)		C(2)	-	C(1)	110.7(5)
N(3)		C(5)		D(1)	178.0(7)
N(4)	-	C(6)		0(2)	178.3(7)
N(5)		C(7)	-	C(8)	106.7(4)
N(6)		C(8)		C(7)	110.4(5)
N(7)		C(11)	-	0(3)	178.1(7)
N(8)	-	C(12)		0(4)	177.8(7)
Cu(1)		N(1)	-	C(1)	111.5(3)
Cu(1)	-	N(2)	-	C(2)	105.2(3)
Cu(1)		N(2)	-	C(3)	114.9(3)
Cu(1)		N(2)	-	C(4)	109.1(3)
C(2)		N(2)		C(3)	108.3(4)
U(2)	-	N(2)		C(4)	110.8(4)
C(3) C(4)	-	N(2)	-	C(4)	108.5(4)
		N(3)		C(5)	151.7(5)
CU(1)		N(4)		Cu(2)	95.5(2)
Cu(1)		N(4)		C(6)	129.3(5)
CU(2) Cu(3)	_		-	0(7)	112.7(3)
Cu(2) Cu(2)	_	N(6)	-	(8)	105.5(3)
Cu(2)	_	N(G)	-	C(9)	106.2(4)
C(8)	-	11 (G) N (A)		L(10) C(0)	114,6(4)
C(8)		N(A)	_	6(7) 6(10)	110.3(4)
C(9)	-	N(A)		C(10) C(10)	110+0(4)
Cu(1)		N(7)		C(10)	110+1(3)
Cu(2)		N(7)		C(11)	73+1(2) 171 に/にい
Cu(2)	-	N(8)	-	C(12)	141.0(5)
				· ··· ·	

Na figura 56 mostramos uma vista em perspectiva da molécula com os átomos identificados.

- 143 -



Figura 56: Vista em perspectiva da molécula de [Cu(NCO)₂ (diMeen)]₂

Os resultados cristalográficos mostram tratar-se de um dímero, onde cada átomo de cobre está coordenado a 5 átomos de nitrogênio, dois pertencentes a grupos cianatos que fazem ponte N(4) e N(7), um grupo cianato terminal N(3) e N(8), e os demais átomos de nitrogênio pertencem aos dois grupos ligantes diMeen. A geometria de coordenação para cada metal é aproximadamente a de uma pirâmide de base quadrada, com os nitrogênios dos cianatos pontes ocupando a posição apical em ambos os casos. As distâncias dos átomos de cobre aos planos médios passando pelos átomos N(1), N(2), N(3), N(4) e N(5), N(6), N(7), N(8) são de 0.161(1) e 0.194(1) Å Embora respectivamente. planos os basais sejam paralelos cristalograficamente, as duas metades do dímero não estão relacionadas por um centro de inversão. Os ângulos entre os nitrogênios apical e basal das pirâmides variam de 82.2 a 102°, em tôrno do valor teórico de 90°. Esses

Capitulo VI

ângulos e aqueles entre o metal e os nitrogênios do plano basal são próximos a aqueles encontrados para o complexo $[Cu(N_3)_2 (tMeen)]_2$, onde a geometria em tôrno dos átomos de cobre é similar^[129]. Os dados cristalográficos obtidos portanto confirmam os resultados espectroscópicos de infra-vermelho obtidos pelo prof. Mauro que indicaram diferentes formas de coordenação dos grupos (NCO) ao ion cobre(II). A figura 57 mostra uma projeção estereoscópica do empacotamento molecular.



Figura 57: Projeção estereoscópica do empacotamento molecular para [Cu(NCO)₂ (diMeen)]_{2.}

VI.2.4 Descrição e análise da estrutura do complexo [Cu(N₃) (NCO) (diEten)]

As distâncias e ângulos interatômicos da estrutura estão dentro dos valores esperados. Seus respectivos valores estão contidos na tabela 68.

Capítulo VI

Tabela 68 –	Distâncias (Å) e ângulos (°) interatômicos para o complexo				
		CO)(diEt	en)l		
	100(113)(11		CII)].		
	C 11	_	C		117 va ta an
	сu С.	-			3+395(2)
		****	N(1)		1.99(1)
	Cu		N(1)'		2.37(1)
	ťu	****	N(2)		2+118(9)
	Cu	-	N(3)		2.00(1)
	Cu	-	N(4)		1.95(1)
	N(1)	-	N(5)		1,18(2)
	N(2)	-	C(1)		1.48(2)
	N(2)		C(3)		1,50(2)
	N(2)		C(5)		1.52(2)
	N(3)		C(2)		1.51(2)
	N(4)		C(7)		1.17(2)
	N(5)	-	N(6)		1.19(2)
		-	C(2)		1+49(2)
	C(5)	_	C(4)		1.54(2)
	C(7)	-	0(1)		1+48(2)
					1+10(2)
N(1)		Cu	-	N(2)	93.7(4)
N(1)	-	Cu	-	N(3)	171.8(5)
N(1) N(2)	-	Cu	-	N(4)	96.9(5)
N(2)	-	С. С.		N(3)	84,2(4)
N(3)		Cu	_	N(4) N(4)	146.1(5)
N(1)	-	Cu	-	N(1)	78,19(3)
N(2)		Cu	-	N(1)'	106.84(5)
N(3)	-	Cu		N(1)'	94,82(4)
N(4)		Cu	-	N(1)'	106.87(4)
Cu Cu	_	N(2)		N(5)	121,5(9)
Cu		N(2)	_	0(1)	105.4(8)
Cu		N(2)		C(5)	108.7(7)
C(1)	-	N(2)		C(3)	113(1)
C(1)	-	N(2)	-	C(5)	110(1)
C(3)	-	N(2)	-	C(5)	110.8(9)
Cu	-	N(3)		C(2)	109.7(8)
68 1011	-	N(4)	-	C(7)	160(1)
N(2)	-	C(1)	_	N(6) C(2)	175(1)
N(3)		C(2)		C(1)	104(1)
N(2)		C(3)	-	C(4)	113(1)
N(2)		C(5)	-	C(6)	113(1)
N(4)	-	C(7)	-	0(1)	175(1)

Uma vista em perspectiva da molécula é mostrada na figura 58 com os átomos identificados.





Similarmente ao caso do complexo anterior, os resultados cristalográficos mostram tratar-se de um dímero. Entretanto neste caso somente uma metade do dímero é independente cristalograficamente. A outra metade, perfeitamente simétrica da primeira por um centro de inversão é gerada pelas operações de simetria do grupo espacial. O dímero portanto é formado pelo empacotamento molecular (figuras 58 e 59).

O átomo de cobre está coordenado a 5 átomos de nitrogênio: N(1) do grupo azido, N(4) do grupo cianato, N(2) e N(3) do ligante diEten e N(1)' dos grupos azidos gerados por simetria, que neste caso formam as pontes entre os átomos de cobre relacionados por simetria. A geometria de coordenação no empacotamento é aproximadamente a de uma pirâmide de base quadrada com o nitrogênio N(1) do azido ponte ocupando a posição apical. Os nitrogênios N(1), N(3) e N(4) estão no plano da base da pirâmide, enquanto

- 147 -

Capitulo VI

que o N(2) está mais afastado com uma distância de 1.317(9)Å deste plano passando pelos átomos N(1), N(3) e N(4). A distância do átomo de cobre ao plano passando pelos átomos da base N(1), N(3) e N(4) é de 0.09(1)Å. Os ângulos entre os nitrogênios apical e basal da pirâmide variam de 78.2 a 106.8° em tôrno do valor teórico de 90°. A figura 59 mostra uma projeção estereoscópica do dímero gerado por simetria.

Figura 59: Projeção estereoscópica para [Cu(N₃)(NCO)(diEten)].

Considerações Finais

Com os resultados cristalográficos, foi possível determinar com precisão e esclarecer detalhes sobre as geometrias dos poliedros em torno dos ions centrais para todos os complexos de lantanóides. Através de comparações dos parâmetros característicos experimentais de cada geometria com os parâmetros característicos calculados para casos ideais, foi possível estabelecer distorções e achatamentos nos poliedros de coordenação e esses resultados nos permitem predizer a estrutura de bandas dos espectros de emissão.

No caso do Nd(HMPA), embora ambos os poliedros de coordenação 6 e 7 estejam sujeitos a uma operação de simetria de ordem 3, e os espectros infra-vermelho tenham acusado diferentes coordenações para os ions, somente através da difração de raio-X pode-se identificar o octaedro e o antiprisma trigonal monoencapuzado pertencentes à mesma molécula. Para o caso do La(HMPA), como vimos, o poliedro de coordenação que é um prisma trigonal monoencapuzado, apresenta-se bastante distorcido. Devido a isto a interpretação do espectro de emissão para o complexo pode ter sido feita em termos das simetrias aproximadas C_{2v} ou C_2 , entretanto pudemos constatar que a aproximação mais apropriada é a C_{2v} .

Quanto aos compostos organo-sintéticos, análogos dos precocenos, foi possível se fazer uma análise conformacional comparativa entre os 4 análogos e o precoceno natural (II), principalmente no que diz respeito à conformação do heterociclo contendo enxofre. Pudemos constatar que a conformação deste anel para o precoceno natural pode ser descrita em termos de meio bote e com a substituição dos grupos sulfonas resultou numa distorção bem mais acentuada, difícil de ser caracterizada de forma simples. Este trabalho permitiu constatar que os planos O-S-O dos grupos sulfonas são perpendiculares aos planos médios passando pelos átomos de carbono do heterociclo, o que justifica a não conjugação das ligações dos átomos de enxofre com os átomos de carbono. Os resultados das distâncias e ângulos obtidos para estes compostos são fundamentais para se efetuar cálculos quânticos no sentido de investigar os centros preferenciais de ligações da molécula (fármaco) à determinados receptores.

Com relação aos complexos de cobre(II), foi possível investigar o tipo de coordenação do metal com os diferentes ligantes amina, (NCO) e (N_3) . Este estudo foi particularmente interessante porque a resolução das estruturas mostrou tratar-se de moléculas diméricas, esclarecendo os resultados

Considerações Finais

específicos dos espectros infra-vermelho obtidos pelo Prof. Antônio E. Mauro que indicaram coordenações diferentes dos ligantes aos ions.

Paralelamente, a resolução das estruturas descritas, este trabalho nos proporcionou um amplo aprendizado de diversas técnicas para determinação de estruturas cristalográficas bem como das técnicas de refinamento e análise das mesmas.

- [1] Manual do difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius (1977).
- [2] BUERGER, M. J. Crystal Structure analysis. New York, John Wiley & Sons, Inc. (1967).
- [3] STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. X-ray Structure determination: A pratical guide. New York, The MacMillan Company (1968).
- [4] WILSON, A. J. C. Acta Cryst. 2, 318 (1949).
- [5] International Tables for X-ray Crystallography III, The Kynoch Press Birmingham, England(1962).
- [6] PATTERSON, A. L. Phys. Rev., 46, 372 (1934).
- [7] PATTERSON, A. L. Z. Krist., A90, 517(1935).
- [8] BRIGHAM, E. O. The Fast Fourier Transform. New Jersey, Printece-Hall, p. 57-58(1974).
- [9] SIM, G. A., Acta Cryst. 13, 511(1960).
- [10] ROLLET, J. S., Least-Squares Procedures in Crystal Structure Analysis.(Topic D).
- [11] ROGERS, D. The scaling of Intenseties In: Computing Methods in Crystallography. Oxford, Pergamon Press(1965).
- [12] HARKER, D. & KASPER, J. S. Acta Cryst., 1, 70 (1948).
- [13] KARLE, J. & HAUPTMAN, H. Acta Cryst. 3, 181(1950).
- [14] SAYRE, D. Acta Cryst. 5, 60 (1952).
- [15] COCHARAM, W. Acta Cryst. 5, 65 (1952).
- [16] ZACHARIASEN, W. H. Acta Cryst. 5, 68 (1952).
- [17] GIACOVAZZO, C., Direct Methods in Crystallography, Academic Press(1980).
- [18] International Tables for X-ray Crystallography. Vol. I, Birmingham, The Kynock Press(1962).
- KARLE, J. In: International Tables for X-ray Crystallography Vol. IV, Birmingham, The Kynoch Press(1974).
- [20] HOVMÖLLER, S.- Acta Cryst. A37, 133 (1981).

- [21] HEINERMAN, J. J. L., KRABBENDAN, H. & KROON, J. Acta Cryst. A33, 873 (1977).
- [22] GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. Acta Cryst., B24, 91(1968).
- [23] MAIN, P. Recent Developments in Multan. In: Direct Methods in Crystallography, Univers. of York. (1980).
- [24] GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. Acta Cryst., B26, 274 (1970).
- [25] WHITE, P. S. & WOOLFSON, M. M. Acta Cryst., A31, 53 (1975).
- [26] GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. Acta Cryst., B27, 368 (1971).
- [27] ZINNER, L. B. Produção e aplicações das terras-raras. Um campo pouco explorado no Brasil. Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP -(1982).
- [28] ABRÃO, A. Pesquisa e Aplicações de Terras-raras no Instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN). Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP – (1982).
- [29] SINHA, S. P. Complexes of the Rare-Earths. New York, Pergamon Press (1966).
- [30] GIESBRECHT, E., VICENTINI, G. & ZINNER, L. B. Química Nova, 7, 273 (1984).
- [31] SINHA, S. P. Some Spectroscopic Aspects of the lanthanides. Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP – (1982).
- [32] MOELLER, T. The lanthanides. In: Balcar, J. C. et all Comprehensive Inorganic Chemistry. New York, Pergamon (1975).
- [33] TOMY, A. Química Nova, 9(1), 68 (1986).
- [34] PEARSON, R. G. J. Chem. Ed., 45: 581 (1968).
- [35] PEARSON, R. G. J. Am. Chem. Soc., 85: 3533 (1963).
- [36] HOARD, J. L. & SILVERTON, J. V. Inorg. Chem., 2(2): 235 (1963).
- [37] PAULING, L. The nature of the chemical bond. 3rd. New York, Cornell University Press, 1960.
- [38] BLIGHT, D. G. B. & KEPERT, D. L. Inorg. Chem., 11(7), 1556 (1972).

- [39] GLEN, G. L.; SILVERTON, J. V. & HOARD, J. L., Inorg. Chem., 2(2), 250 (1963).
- [40] GUGGENBERGER, L. J. & MUETTERTIES, E. L., J. Am. Chem. Soc., 98(23):
 7221 (1976).
- [41] KEPERT, D. L. J. Chem. Soc.: 4736 (1965).
- [42] LIPARD, S. J. Progr. Inorg. Chem., 8, 109 (1967).
- [43] LIPARD, S. J. & RUSS, B. J. Inorg. Chem., 7(8), 1686 (1968).
- [44] MUETTERTIES, E. L. & GUGGENBERGER, L. J. J. Am. Chem. Soc., 96(6), 1748 (1974).
- [45] PARISH, R. V. –. J. Chem. Soc. (A): 2882 (1968).
- [46] PARISH, R. V. & PERKINS, P. G. J. Chem. Soc. (A): 345 (1967).
- [47] ROBERTSON, B. E. Inorg. Chem., 16(11), 2735 (1977).
- [48] SILVERTON, J. V. & HOARD, J. L. Inorg. Chem., 2(2): 243 (1963).
- [49] GILLISPIE, R. J., Can. J. Chem. 38, 818 (1960).
- [50] CLAXTON, T. A. AND BENSON, G. C. Can. J. Chem. 44(2), 157 (1966).
- [51] DREW, M. G. B. Coord. Chem. Rev., 24: 179 (1977).
- [52] PNEUMATICAKIS, G. A. Chem. Ind(London) 26, 882(1968).
- [53] DONOGHUE, J. T. & PETERS, D. A. J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 467(1969).
- [54] RADONOVICH, L. J. & GLICK, M. D. J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 2745(1973).
- [55] DONOGHUE, J. T., FERNANDEZ, E., MC.MILLAN, J. A. & PETERS, D. A. J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1431(1969).
- [56] GIESBRECHT, E. & ZINNER, L. B. Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 575(1969).
- [57] DURNEY, M. T. & MARIANELLI, R. S. Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 895(1970).
- [58] SCHOLER, R. P. & MERBACH, A. E. Inorg. Chim. Acta. 15, 15(1975).
- [59] THOM, K. F., us pat. 3796738; cf. Chem. Abstr. 81, 13114n(1974).
- [60] SYIVANOVICH JR., J. A. & MADAN, S. K. J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 1675(1972).
- [61] SINHA, S. P., Z. ANORG. Allg. Chem. 434, 227(1977).

- [62] MELO, S. M. & SERRA, O. A., Proc. 12th Rare Earth Research Conf., 180(1976).
- [63] KUYA, M. K., MELO, S, M. & SERRA, O. A., An. Acad. Brasil. Ciênc. 51, 239(1979).
- [64] MIKLEEV, N. B., KAMENSHAYA, A. N., KONOVALOVA, N. A., BIADAKOVA, T. A.
 & MIKLEEVA, L. M., Zh. Neorg. Khim. 22, 3243(1977) apred Chem. Abstr. 88, 57755w(1978).
- [65] SINHA, S. P., Inorg. Chim. Acta. 28, 145(1978).
- [66] SINHA, S. P., VICENTINI, G., ZINNER, L. B. & BARTECKI, A., 14th Rare Earth Research Conf.(1979).
- [67] FELICISSIMO, A. M. P., VICENTINI, G. & ZINNER, L. B., An. Acad. Brasil. Ciênc. 54, 65(1982).
- [68] TRYASHIN, A. S., SIDORENKO, V. N. & RUDYKA, V. V., Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSRS Ser B. Geol. Khim. Biol. Nauk(4), 328(1977) apred Chem. Abstr. 87, 776787(1977).
- [69] SIMONE, C. A. DE, CASTELLANO. E. E., FANTIN, C. A., ZINNER, L. B., & VICENTINI, G. Lanthanide and Actinide Research 2, 127 (1987).
- [70] MELO, M.M. A., VICENTINI, G., ZINNER, L. B., SIMONE, C. A. DE, & CASTELLANO, E. E.- Inorg Chim. Acta, vol. 146, pp. 123(1988).
- [71] HAMILTON, W. C. Acta. Cryst. 12, 609(1959).
- [72] CROMER, D. T. & MANN, J. B. Acta. Cryst. A24, 321(1968).
- [73] CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. J. Chem. Phys. 53, 1891(1970).
- [74] SHELDRICK, G., SHELX76, Program for Crystal Structure determination, University of Cambridge. England(1976).
- [75] DREW, M., G. B. Progress in Inorganic Chemistry, 23, 67 (1977).
- [76] MITCHELL, P. C. H., & WILLIANS, R. J. P. J. Chem. Soc. 1912(1960).
- [77] SABATINI, A. & BERTINI, S. Inorg. Chem. 4, 959(1965).
- [78] OLIVA, G., Dissertação apresentada ao Inst. de Física e Química de São Carlos, Univ. de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada(1983).
- [79] NIGGLI "A Theoretical Extension of the Reduced-cell Concept in Crystalography."

- [80] CASTELLANO. E. E., & BECKER, R. W. Acta Cryst., B37, 1998 (1981).
- [81] PETERSE, W. J. A. M. & PALM. J. H. Acta Cryst., 20, 147 (1966).
- [82] CASPERS, H. H., RAST, H. E. & BUCHANAM, R. A. J. Chem. Phys. 42, 3214(1965).
- [83] PORCHER, P. & CARO. P. "Étude en phase solide du chélate de dipivaloylmethane d'europium", Séminaires de Chemie de l'État Solide, 5:141-163(1972).
- [84] FORSBERG, J. H., Coord. Chem. Rev. 10, 195 (1973).
- [85] WILLIAMS, C. M. Sci. Am. 217: 13 (1967).
- [86] MEM. J. J. & BEROZA, M. Insect juvenile hormones chemistry and action. New York, Academic Press (1972).
- [87] BRUCE, H. W. BioScience, 35: 286 (1985).
- [88] ADKISSON, P.; NILES, G. A.; WALKES, J. K.; BIRD, R. S.; SCOTT, B. Science, 216: 19 (1982).
- [89] BROWN, A. W. A. Ecology of pesticides. New York, John Wiley & Sons, (1978).
- [90] OLIVEIRA F^Q, A. M.; PINCHIN, R.; FIGUEIREDO, M. J; MULLER, C. A.; GONÇALVES, J. R. S.; GILBERT, B. – Rev. Brasil. Biol. 41; 197 (1981).
- [91] MLOT, C. BioScience, 35: 216 (1985).
- [92] BERKOFF, C. E. J. Chem. Ed. 48: 577 (1971).
- [93] WIGGLESWORTH, V. B. Quart. J. Micr. Sci. 77: 191 (1934).
- [94] BUTERNANDT, A. & KARLSON, P. Z. Naturforsch. 9b: 389 (1965).
- [95] HUBER, R. & HOPPE, W. Chem. Ber. 98: 2304 (1965).
- [96] HOCKS, P. & WIECHERT, R. Tetrahedron lett. 2989 (1966).
- [97] HOFFMEISTER, H.; GRUETZMACHER, H. F.; DUENNEBELL, K. Z. Naturforsch. 21b: 335 (1966).
- [98] SCHNEIDERMAN, H. A. Insect hormones and insect control In: Mem, J. J.
 & Morton, B. Insect juvenile hormones chemistry and action. New York, Academic Press (1972).
- [99] HENDRICK, G. B.; STAAL, G. B.; SIDDALL, J. B. J. Agr. Food Chem. 21: 354, (1973).

- [100] BOWERS, W. S. Discovery of insect antiallatotropins. In: Gilbert, L. I. -The juvenile hormones. New York, Plenum Press, p. 394 (1976).
- [101] BOWERS, W. S.; OHTA, T.; CLEERE, J. S.; MARSELA, P. A. Science, 193: 542, (1976).
- [102] BOWERS, W. S. The search for fourth-generation pesticides. In: Whitehead, D. L. & Bowers, W. S. - Natural products for innovative pest management. New York, Pergamon Press, V.II, p. 47 (1983).
- [103] BOWERS, W. S. Anti-juvenile hormones from plants: chemistry and biological activity. In: Produits naturales et la protection des plantes. Citta des Vaticano, Pontificie Academie Scientiarum, p. 129 (1977).
- [104] OLIVEIRA FILHO, A. M.; PINCHIN, R.; SANTOS, C. E.; BOWERS, W. S. Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg., 74, 545 (1981).
- [105] CATANI, V. Síntese de 2,2-Dimetil-2H-1-Benzotiopiranos. Dissertação de mestrado em Química-orgânica apresentada a Univ. Federal de S. Carlos em 1986.
- [106] KOROLKOVAS, A. Essentials of molecular pharmacology. New York, John Wiley (1970).
- [107] ARIEUS, E. J. Progr. Drug. Res. 10, 429 (1966).
- [108] ARIEUS, E. J., Farmaco., Ed. Sci., 23, 52 (1968)
- [109] BRODIE, B. B. & HOGBEN, C. A. M., J. Pharm. Pharmacol., 9, 345 (1957).
- [110] SHELDRICK, G. M., SHELXS86. Program for crystal structure solution. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany (1986).
- [111] STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. J. Chem. Phys. 42, 3175 (1965).
- [112] JOHNSON, C. K. ORTEP: A fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U. S. A. (1965).
- [113] FLIPPEN, J. L., KARLE, J. & KARLE, I. L. J. Am. Chem. Soc., 92, 3749, (1970).
- [114] YASUOKA, N., KASAI, N., TANAKA, M., NAGAI, T. & TOKURA, N. Acta Cryst. B28, 3393 (1972).
- [115] EALICK, S. E., HELM, D. VANDER & BAKER, J. R. Acta Cryst. B35, 495 (1979).

- [116] AMMON, H. L., WATTS, P. H. & STEWART, J. M. Acta Cryst. B26, 1079 (1970).
- [117] KOCH, H. P. & MOFFITT, W. E. Trans. Faraday Soc. 47, 7 (1951).
- [118] PURCELL, K. F. & KOTZ, J. C., Inorganic Chemistry. W. B. Saunders Company, U. S. A., (1977).
- [119] HUHEEY, J. E., Inorganic Chemistry, Principles of Struture and Reactivity. Harper & Row Puplishers, U. S. A., (1978).
- [120] HATHAWAY, B. J., Coord. Chem. Rev., 35, 211 (1981).
- [121] FRANCISCO, R. H. P., SANTOS, R. H. DE A., LECHAT, J. R. & MASSABNI, A. C., Acta Cryst., B37, 232 (1981).
- [122] SCHPECTOR, J. Z., CASTELLANO, E. E., OLIVA, G., MAURO, A. E. & ROVERI, M. R., Acta Cryst., C41, 204 (1985).
- [123] SCHPECTOR, J. Z., CASTELLANO, E. E., MAURO, A. E. & ROVERI, M. R., Acta Cryst., C42, 302 (1986).
- [124] KLEIN, S. I., MAURO, A. E., MOMESSO, M. A., PORTA, C. C., SANTOS, R. H. A. & GAMBARDELLA, M. T. P., Química Nova, 10, 314 (1987)
- [125] KOHOUT, J., HVASTIJOVA, M. & GAZO, J. Coord. Chem. Rev., 27, 141 (1978).
- [126] BKOUCHE-WAKSMAN, I., BOILLOT, M. L., KAHN, O. & SIKORAV, S., Inorg. Chem. 23, 4454 (1984).
- [127] CASABRANDE, O. L., KLEIN, S. I., MAURO, A. E. & TOMITA, K., Trans. Met. Chem. (in press).
- [128] CHAUDHURI, P., ODER, K., WIEGHARDT, K., NUBER, B. & WEISS, J., Inorg Chem., 25, 2818 (1986).
- [129] WAKSMAN, I. B., SIKORAV, S. & KAHN, O., J. of Crystallog. Spectrosc. Res., 13, 303 (1983).
Anexo I

Fatores de estrutura observados e calculados:

([Nd(NCS)₃(HMPA)₃][Nd(NCS)₃(HMPA)₄])

C48 H126 N27 Nd2 07 P7 S6	I>3*sisma(I)		C48 H126 N27 Nd2 07 P7 S6	I>3%sisma(I)
Columns sive values of H	+ 5 Fobs+ 5 Feale &	5 Sigma(Fobs)	Columns sive values of H +	5 Fobs+ 5 Fcalc & 5 Sisma(Fobs)
$ \begin{array}{c} {\color{red} \texttt{K}} = & 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 4 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 4 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 4 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 4 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 4 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2$		$ \begin{array}{c} \mathbf{x} = & \mathbf{x} \\ \mathbf{x} =$	$\begin{array}{c} 3 & 1559 \\ 6 & 1559 \\ 7 & 109247 \\ 7 & 101245 \\ 118 \\ 1255 \\ 118 \\ 1255 \\ 118 \\ 1255 \\ 118 \\ 1255 \\ $	30 4450 4540 1100 100 <td< td=""></td<>

A.

τ.

•

1

- 159 -

Columns sive values of H + 5 Fobs+ 5 Fcalc 1 5 Sisma(Fobs)	Columns sive values of H ,	SFobs, Sfeale &	5 Sigma(Fobs)
	$\begin{array}{c} -2 \\ +17 \\ 565 \\ -19 \\ +119 \\ +119$	$ \begin{array}{c} 4 & -4 & 345 & 349 & 16 \\ 10 & 1864 & 1974 & 10 \\ 21 & 1864 & 1974 & 10 \\ 22 & 1364 & 1957 & 10243 \\ 10 & 213 & 21544 & 10243 \\ 2133 & 2155409 & 113 \\ 22414 & 35257 & 12546 & 113 \\ 22414 & 35257 & 12546 & 115 \\ 22573 & 12555 & 1446 & 115 \\ 22755 & 1446 & 115 \\ 10 & 113 & 12755 & 1446 & 115 \\ 10 & 113 & 12755 & 1446 & 115 \\ 10 & 113 & 1255 & 1146 & 1155 \\ 10 & 11555 & 1448 & 11556 & 11556 \\ 10 & 1164 & 121 & 11003 & 177 \\ 10 & 1164 & 121 & 1103 & 177 \\ 10 & 1164 & 121 & 1103 & 177 \\ 10 & 1164 & 121 & 1103 & 177 \\ 10 & 1164 & 121 & 1163 & 1177 \\ 10 & 1164 & 121 & 1164 & 1177 \\ 10 & 1164 & 121 & 1164 & 1177 \\ 10 & 1164 & 1215 & 11646 & 1177 \\ 10 & 1164 & 1215 & 11646 & 1177 \\ 10 & 1164 & 1215 & 11646 & 1177 \\ 10 & 1164 & 11572 & 11666 & 1177 \\ 111 & 111277 & 11666 & 1177 \\ 111 & 111277 & 11666 & 1177 \\ 111 & 11352 & 11656 & 1177 \\ 111 & 1135 & 1166 & 1316 & 1177 \\ 111 & 1135 & 11556 & 1177 \\ 111 & 1135 & 11556 & 1177 \\ 111 & 1135 & 11556 & 1177 \\ 111 & 1135 & 11556 & 1177 \\ 111 & 1135 & 11557 & 1177 \\ 111 & 1135 & 1177 \\ 111 & 1135 & 1177 \\ 111 & 1135 & 1177 \\ 111 & 1135 & 1177 \\ 111 & 1135 & 1177 \\ 111 & 11377 & 1139130 \\ 111 & 111 \\ 111 & 11 & 11351 \\ 111 & 11351 \\ 111 & 11351 \\ 111 & 11351 \\ 111 & 11351 \\ 111 & 11351 \\ 111 & 11351 \\ 111 & 11351 \\ 111 & 11351 \\ 111 & 11351 \\ 111 & 11351 \\ 111 & 1177 \\ 111 & 11377 \\ 111 & 11377 \\ 111 \\ 111 & 111 \\ 111 & 111 \\ 111 \\ 111 \\ 111 \\ 111 \\ 111 $	$\begin{array}{c} 2 & 8128 & 7662 & 11 \\ 8 & 79662 & 11 \\ 8 & 87938 & 66793 & 66793 & 109 \\ 8 & 87938 & 10231958 & 100 \\ 1 & 435156 & 10231958 & 100 \\ 1 & 435156 & 10231958 & 100 \\ 1 & 435138 & 10231958 & 100 \\ 1 & 435138 & 10231958 & 100 \\ 1 & 102495 & 10231958 & 100 \\ 1 & 102495 & 1023449 \\ 1 & 105039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 1074965 & 1339776576893 & 1033 \\ 1 & 1039 & 10074965 & 100 \\ 1 & 105736 & 10337776 & 10333777 & 1033 \\ 1 & 105736 & 10337776 & 10333777 & 1033 \\ 1 & 105736 & 10337776 & 10333777 & 103377 & 1033777 & 1033777 & 1033777 & 1033777 & 1033777 & 1037777 & 1037777 & 1037777 & 1037777 & 1037777 & 1037777 & 1037777 & 1037777 & 10$

.

.

.

C48 H126 N27 Nd2 07 P7 86

•

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Feale & $\begin{array}{c} 97398\\ 979388\\ 9793596\\ 9793596\\ 9793596\\ 9793596\\ 9793596\\ 9793596\\ 9793596\\ 9793596\\ 9793596\\ 979359\\ 97539\\ 977421\\ 133439\\ 979359\\ 977421\\ 133439\\ 9793512\\ 977932\\ 133432\\ 9793512\\ 9793512\\ 977932\\ 9793512\\ 973512\\ 977932\\ 9793512\\ 977932\\ 9793512\\ 977932\\ 9793512\\ 977932\\ 9793512\\ 979320\\ 9793512\\ 9793512\\ 979320\\ 9793512\\ 9793512\\ 9793512\\ 979320\\ 979320\\ 9779932\\ 979320\\ 977992\\ 979320\\ 9777992\\ 979320\\ 9777992\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979320\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 977792\\ 979200\\ 9777922\\ 9792002\\ 977792\\ 9792002\\ 977792\\ 9792002\\ 977792\\ 97920$ $\begin{array}{c} 117\\ 2419\\$ 11 7 6 15 11 13 14 -1258 774514476878643444856835024997259854484535459888453774444454543283555443233554432335544824543283497574 77345 4476878643 458568362 44755664 45364545453 4445443 3354443 3354443 335 7688660507562847567562137951598 146951201263483556260666073899682426262664634 73945 44768786478 458568362 4475556647885564666060605388 -----12 13 15 15 14 12 14 11 ŏ 3 ž K214185214 #9 2366665520 46778683 448787030 31987892 7688896 -163074-12 -174-12 18529-65058 ----K1110741=852 15 16 19

C48 H126 N27 Nd2 07 F7 56

σ

I>3*sisma(I)

C48 H126 N27 Nd2 07 F7 S6

I>3#sisma(I)

7

107

10 9 8

10

9 8 11

11 8 10

1109229911

110302901

1120033330112 112013330112

12212

10

1016

ä

C48 H126 N27 Nd2 07 P7 S6 I>3*sisma(I)

.

Columns	sive values of	H . 5 Fobs	5 Fcalc 1 5	Sigma(Fobs)	Columns give	values of H +	5 Fobs,	5 Fcale 🐇	5 Sigma(Fobs)
Columns 5117488451444587456154175200745554405745745555440574574555554405745745555544057455555555	Sive values of 4 14 16 18 34 14 16 18 34 15 1 14 33 14 16 17 33 17 17 4 33 17 17 17 17 17 17 17 17	H , 5 Fobs 430 -1607 430 1543 430 1574 430 199 -177 430 71187 -177 430 71187 -177 430 71187 199 -117 430 71187 799 -1177 430 771187 797 430 771199 1517 7 430 71199 1277 -1725 430 7199 1199 -129 430 1199 11927 -174 430 19911 1191 129 -174 42395 11929 -1897 1911 11914 209 11929 -114 1920 111929 -114 1920 11929 -114 1920 111929 -114 1920 11929 1119 $11111111111111111111111111111$	$\begin{array}{c} 5 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	Si $4ma$ (Fobs) 957 929 11 1 L= 12 9803 834 11 688 712 8 3 L= 12 803 834 11 688 712 8 3 L= 12 803 834 11 688 712 8 840 842 8 665 842 8 665 842 8 665 842 8 665 842 8 803 863 12 747 771 9 575 582 10 5 L= 12 699 702 9 672 681 12 7575 582 10 5 L= 12 1153 1147 9 529 543 10 645 322 10 963 991 12 807 812 10 9683 991 12 969 733 749 10 807 812 10 968 10 713 732 719 12 807 452 472 12 8 L= 12 8 L= 12 969 70 13 755 10 755 10 755 10 755 10 755 10 755 10 755 10 755 10 757 10	Columns sive K= 11 L= 12 -19 428 417 14 -13 407 112 -19 726 702 155 -1 400 417 12 -10 726 706 122 -1 400 706 122 -1 400 706 122 -1 400 706 122 -1 400 706 122 5 451 312 -1 400 706 122 5 451 12 -1 400 706 122 -1 400 116 -2 450 5587 129 -1 400 400 116 -2 5587 400 116 -1 400 5580 112 -1 400 400 117 -1 4 421 20 111 -1 4 421 3395 110 -1 4 425 351 11 -1 4 425 351 11 -1 4 425 351 11 -1 4 425 351 110 K= 1598 414 12 -1 4 420 336 336 129 K= 1598 414 12 -1 4 420 336 129 K= 1598 414 12 -1 4 420 336 129 -1 4 420 336 129 -1 4 420 336 129 -1 4 420 336 109 -1 4 420 10	$\begin{array}{c} \mathbf{y} = 1 \\ \mathbf{y}$	5 85839712=503=56=0=21=412=6303=805214=074125=2963 111111 1124 6 98 88 8939 8887 8956 388 810 11111 1184 6 98 88 8939 8887 8956 388 810 11111 118 118 110 11111 118 118 118 110 11111 118 118 118 110 11111 118 118 118 110 11111 118 118 118 118 118 118 118 118 1	$\begin{array}{c} 5 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	$\begin{array}{c} 5 & \text{Sigma}(\text{Fobs}) \\ & \text{Sigma}(\text{Sigma}(\text{Fobs}) \\ & \text{Sigma}(Sigm$
-118-7555314736 -118-7555314736 -118-755629 -14755629 -147555314736 -147555314736 -14755629	$\begin{array}{c} 21/2\\ 1/2\\ 2/2\\ 1/2\\ 2/2\\ 1/2\\ 2/2\\ 1/2\\ 2/2\\ 1/2\\ 2/2\\ 1/2\\ 2/2\\ 1/2\\ 2/2\\ 1/2\\ 2/2\\ 1/2\\ 2/2\\ 1/2\\ 2/2\\ 1/2\\ 1$	$\begin{array}{c} 1009 \\ 9 \\ 1209 \\ 1201 \\ 2011 \\ 9 \\ 1201 \\ 149 \\ 1249 \\ 1249 \\ 1249 \\ 1270 \\ 11 \\ 127 \\ 117 \\ 10 \\ 127 \\ 110 \\ 127 \\ 10 \\ 127 \\ 10 \\ 110 $	$\begin{array}{c} 15 \ L^{\ast} & 11 \ 9 \ 8 \ 8 \ 163 \ 12 \ -15 \ 235 \ 270 \ 16 \ -12 \ 210 \ 210 \ 210 \ 11 \ -9 \ 15 \ 235 \ 270 \ 16 \ -12 \ 210 \ 11 \ -9 \ 15 \ 122 \ 125 \ 120 \ 16 \ -3 \ 122 \ 125 \ 120 \ 16 \ -3 \ 135 \ 141 \ 14 \ 13 \ 31 \ 16 \ 135 \ 141 \ 14 \ 8 \ -5 \ 135 \ 141 \ 14 \ 8 \ -5 \ 135 \ 141 \ 14 \ 8 \ -5 \ 141 \ 16 \ 18 \ -5 \ 144 \ 116 \ 18 \ -5 \ 144 \ 116 \ 18 \ -5 \ 213 \ 19 \ 14 \ 116 \ 18 \ -5 \ 213 \ 19 \ 14 \ 116 \ 18 \ -5 \ 213 \ 19 \ 14 \ 116 \ 18 \ -5 \ 213 \ 19 \ 14 \ 116 \ 18 \ -5 \ 213 \ 19 \ 14 \ 116 \ 18 \ -5 \ 213 \ 19 \ 14 \ 116 \ 18 \ -5 \ 213 \ 19 \ 14 \ 116 \ 18 \ -5 \ 213 \ 19 \ 14 \ 14 \ 15 \ 4 \ 169 \ 19 \ 7 \ 0 \ L \ 12 \ 10 \ 14 \ 15 \ 4 \ 169 \ 19 \ 7 \ 16 \ 12 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10$	$\begin{array}{c} 42y & 31 & 11 \\ 436 & 466 & 12 \\ 753 & 748 & 11 \\ 700 & 683 & 10 \\ 786 & 778 & 13 \\ 556 & 598 & 14 \\ 608 & 637 & 10 \\ 757 & 771 & 11 \\ 365 & 369 & 10 \\ 365 & 369 & 10 \\ 10 & L^{\pm} & 12 \\ 340 & 10 \\ 428 & 443 & 12 \\ 774 & 770 & 11 \\ 428 & 443 & 12 \\ 774 & 770 & 11 \\ 428 & 443 & 12 \\ 774 & 770 & 11 \\ 428 & 443 & 12 \\ 774 & 770 & 11 \\ 456 & 460 & 12 \\ 272 & 272 & 10 \\ 413 & 416 & 11 \\ \end{array}$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 4 \\ 8 \\ 1 \\ 3 \\ 2 \\ 1 \\ 3 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1$	$\begin{array}{c} 1 \\ - \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0$	$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 $	$\begin{array}{c} -8 \\ -8 \\ -8 \\ -8 \\ -8 \\ -8 \\ -8 \\ -8 $

.

.

C48 H126 N27 Nd2 07 P7 56

C48 H126 N27 Nd2 07 P7 56

I>3×sisma(I)

5 Signa(Fobs)

K = 6 - 3	8 L≖ 306 3027	22822	17
κ≖	21=	23	15
1	128	107	
K=	3 L=	23	18
-4	140	136	

5 Fcalc Columns sive ٥ť н, 5 F values 1 223324122233241512611711181911111423233224232352223336233372233 12223241222323331415126117111819111142323322423235222333623337233 122233241222323331415126117111819111142323322423235222333623337233 122233241222332331415126117111819111142323322423235222333623337233 122233241222332314151261171118191111142323322423235222333623337233 122233241222332314151261171118191111142323322423235222333623337233 99381 9904 774 6 5 72 74 422 7 632 6 6 40 035 6078 04935 4500 912 0451100181409171918141147135712194716272082066224363247999214032701
 Image: Construction of the state o 2 22 0 3 73 4 4 2 6 5 93 460 9725 89525 626300 206106 094293 41262 312310939109591989400047094800783029795040379801646640057387084935 3123111111211112111211124235535400783029795040379801646640057387084935 #29630#1852#074#0#1#4##63#121#2#0#06#0#7#1#50#554#7412#9650#1852##741 #111 K1111K111K K11K11K11 K K11 K1K1K1 K11 K111 K111 K111 K111 1 1 1 | + | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | K | - | 17 18 12 13 1414 13 20 11 12 14 13 13 9 10 13 19 19 18 14 14 18 12 11582110 9262522 02166110 0158221 165679 17682 7532 35 9 13 16 17 18 15 13 11 12 14 15 12 16 17 21 18 17 1534 32022 239831 111111 111931 21 16 15 12 15 12 9 12 $10 \\ 15 \\ 11$ 129910 220722 112111 122122 11 15 12 9 15 17 18 10 16 14 16 12 13 14 12 20

L= 30 28 28 28 28 7 67

 112
 9688
 7
 4
 188
 53
 85
 0533906330
 0481
 6838974
 74
 92711163
 3230075
 814403

 71
 5440
 0
 6
 33
 12
 42
 233222272
 14
 3
 2336072
 33
 4448886
 31115223
 3444378

 71
 593836383372
 1242
 233222272
 14
 3
 2336702
 33
 4448886
 31115223
 3444378

 73
 14
 5524403
 0734
 85866702
 33
 4448886
 3171553409
 92002

 74
 13
 14
 5524403
 0734
 85866702
 33
 4448886
 3171553409
 92002

 75
 14
 1552403
 0734
 85866702
 33
 4448886
 1123171553409
 92002

 76
 14
 13
 1240532403
 1443
 126171163
 314408
 11231715533409
 140000
 11401
 111161
 111161
 111161
 111161
 111161
 111161
 111161
 111161
 111161
 111161
 111161
 111161
 11116
 Image: State of the state o 95600602 899933 6733 33 1 2 964 9 966 220 1920366 41 264 955027 901 29779974 648777 8519 72 8 1 2 964 9 966 220 1920366 41 264 955027 901 3271886237481677 8519 72 8 1 200 2 433 736 519333 3 62 533 2255223 341 1511111111157955699 21855289 31475694 703 1=93478+1559967974+455889679745811-181769684718812998047048260585996880744824 80 9 L= 24 10 L= 89 11 L= 53 76 13 L= 119 76 4 L= 104 97 31 97 81 5 88 74 87 67 80 70 15 K211 K211 K1 K1111 K1111 K K211 K1 K1111 K1111 K 1 20 122 123 86 137 133 149 83 86 3 15255 523155 912 -195930#1 L= 30 1 68 89 89

I<3*sisma(I)

5 Fobs/

5 Feale 1

5 Sisma(Fobs)

52

49

14 31 20

47

21 30 68

1<3*sisma(I)

C48 H126 N27 Nd2 U7 P7 S6

C48 H126 N27 Nd2 07 P7 56

Columns give values of H +

δ Ā

C48 H126 N27 Nd2 07 P7 56

Columns sive values of H , 5 Fobs; 5 Fcalc % 5 Sisma(Fobs)

51 8 10 41 89 64 112 10 11 109 2 1=

 33
 7
 14
 2
 80
 14
 2
 12
 12
 14
 2
 12
 12
 14
 2
 12
 12
 14
 2
 12
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14
 14</t 670 94620 1447 5 6 3 342 340 14 12 579 L21996 H 169 L91 L122 59 L219970 L71 L125 79 L21996 H 169 L91 L125 79 L21996 H 169 L91 L1262 4999 L21809 L2180 97 J311 L20 1102231 L6819999 L21809 L2301 L0 1112231 L6819999 L21809 L2301 L0 11112231 L6819999 L21809 L2301 L0 11112231 L6819999 L21809 L2301 L0 11112231 L6819999 L2300 L23 13 71 1321 3731 63 129 5 080 4042917 325192 061 5822358 092697 551 4525523 133161 132 1236442 342313 5=5263 Ō ģ -11 -0 -5 14#342#8529334#741814 K1- K1111- K1111-

 $\begin{array}{r}
10\\
43\\
13\\
13\\
11\\
11\\
10\\
14\\
44\\
62\\
01\\
=
\end{array}$ 96 1990 652 1965 1965 1968 21 14 56 14 14 14 57 80 0 L= 102 1 L= 152 41 21 81 12 21 101 59 91 34 2 13 7 4 15114 L804 L602 L2250 L4 L902 L125 L6 L4 L3 L4 10 L1 921 15 L6 L4 L6 L1 109 0121 L5 L6 L4 L3 L4 10 L1 9 11 10 11 2 3 41 115 6 10 L1 10 59 34 37 42 49 51 28 44 21 31 28 20 29 2286 49 1233 13 64 90 46 16 15 40 32 32 69 40 45 40 23 32 61 14 60 41 239 80 92 12 23 112 13

.

Anexo II

Fatores de estrutura observados e calculados:

(La(NCS)₃(HMPA)₄)

C27 H72 La1 N15 04 P4 S3 Columns sive values of H / 3 Fobs, 3 Feale 1 3 Sigma(Fobs) Columns sive values of H + 3 Fobsi 3 Fcalc 3 Sigma(Fobs) 3912 2352 1525 1255 1255 14 917416 4395092 20 0565441 06276 34 2 206406053203010520811842900345109709 12111 2122111 11 1221111 2111109709 9 46 1 13579 102468021 13591 104 115579 1024680 1024 1155791357 10246802461 135 1111 K K K 111 K 1111 K 1111 K 1111 K 1111 K 1111 K K* 024 1 688534111 584322 1 363212 1 174433121 20211 4322111 2422121 094313727366942246949541471929074730282412847711240383832848693963 63 104= 344561 3455688 8399298 17012890 144839298 5589111841211119 11 02123995638 7773 532211 54821298 93714952 88739031 8829 18915318 8891 1 9 5714629 13329091 54821298 93714952 88739031 8829 18915318 8891 1 9 11 12 109 087643222111653322123232221138629 9302029592201049882827396724522448 08764516063139779511677394291019900904116001271786225461807840909 115 66 86

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1
 1

 1 5791=02 938 ŏ 1 2111 32552419 5447094 11870 00 96579 017860 494 655297658 851399750 518 045730041854053419920438407641437511114310576808634954206612845432 3445539111 3319111 C 44332911 101111 1111 291111 1 111 26455397493237139033488341957363931697469340419304954493909843432 364553974932437139033488341957363931697469340419304954493909843432 K 11111K 15579 998 598 334 182 164 12 14 16 18 13 1357913=24= K 5240 4351237 31973 68024=135791 2 [1] 43222114 426483188 20019288 463 43222114 426483189 20019288 463 1118901388174590978 11118712909 463 332207 81 Ō 1223448 2534 1675522 12373111 1 317443312 1432211533321111 63432121 94369485 571888888 3862923391 87016 47224519 0722772 94369485 571888888 3862923391 87016 47224519 0722772 9436941552829887641562921989961454562 354569 7 66 4677882 68779 1 68779 13 K≡ 0 10597882555144422739992400480°53248888270212438444227399912888195329141422140880°53291788892702111111119 1357913#02468#28#1# K K K K 143211 391122121429 99289392 270 1111K 11111K 11111K 1K 1K 1111K 11 Ř≖ 4 K≕ â 12 14 K= 476780 67761 3113 00123455 135791=02460=246= 9 6 11 13 13 12 13 17 K= 5 11 1 34346778 5557 135791357 = 02468024 = 135795 = 024 11 10 294 180 111 38 102415 2022116844452001721 8 6820 4404200 20827022 457 9 102415 2022116844550717017912 13579135=024680246= 1111K 1111K 14 K= Ó 122111 999237949 424 8 73433121 12 - 666587 11 13 K= BOCOMDOG 12 ţ 67 11 14 12 3 10 13593=135 1K135 1024#13510 K 12 14 16 K 13 7 Ĺ= 21 8 79 8 14 13

I > 3*sigma(I)

027 H72 La1 N15 04 P4 S3

 $I > 3 \pm sigma(I)$

168 SURVIÇO DE BIBLIUTECA E INFORMAÇÃO FÍSICA L IFOSC

C27 H72 La1 N15 04 P4 S3

Columns sive values of H +

2375652

2000000

2455577

564550

7

5 11

8

ō

4577

11

3 Sisma(Fobs)

1 > 3*sisma(1)

3 Feale

- 1

3 Fobs,

C27 H72 La1 N15 D4 P4 S3

11

10

11

455

ÿ

45

11(9(565))

óA

÷:

45

•

115

C	27 H72 Lai N15 04 P4 S	3 I > 3*sisma(I)	÷	C27	7 H72 La1 N15 04 P	41 53		I > 3 * sisma(I)		
	Columns sive values	of H / 3 Fobs/ 3 Fcalc &	3 Sigma(Fobs)		Columns sive valu	es of H +	3 Fobs	• 3 Feale &	3	Sisma(Fobs)
	10 11 11 11 11 10 11 10 11 10 11 11 11 10 11 10 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9 93 101 9 14 192 14 14 5 191 1492 144 5 191 1492 144 5 4 192 144 192 144 5 10 84 101 10 10 84 101 10 10 84 101 10 11 83 194 155 7 11 83 194 10 11 80 9 11 10 10 4 10 10 7 11 10 4 10 10 7 10 10 10 7 11 10 4 10 10 7 10 10 10 7 10 10 10 7 1	480211135791111357910102481024810246802114780246821113579113579102468012411 11K K 1 K K K K K K 11K K 1	37 m 1 m 357 9 m 024 680 m 1357 m 1357 m 024 6 m 02 m 024	$\begin{array}{c} 860 & 1 & 785921 & 3259915 & 762913 & 6954 & 59908 & 7651 & 72 & 2 & 464388 & 0445 & 31146 \\ 11697948921 & 11221842299977647207303373111168332388 & 01812108128860608 & 2651 & 72 & 2788781 & 11221376988 & 26827888 & 268278888 & 268278888 & 268278888 & 268278888 & 268278888 & 26828888 & 26828888 & 268288888 & 26828888888888$	95 1 466809 6667723 567792 5889 65992 6766 58 7 57871 5900 7289 10 468135980246808024680818 K K 507469024690818 K K K K K K K K K K K K K K K K K K	$\begin{array}{c} \textbf{B4} & \textbf{93} & \textbf{13} \\ \textbf{10} & \textbf{13} & \textbf{13} \\ \textbf{13} & \textbf{13} & \textbf{13} \\ \textbf{14} & \textbf{13} & \textbf{13} \\ \textbf{14} & \textbf{14} & \textbf{15} \\ \textbf{14} & \textbf{14} & \textbf{15} \\ \textbf{14} & \textbf{14} & \textbf{15} \\ \textbf{14} & \textbf{15} \\ \textbf{14} & \textbf{15} \\ \textbf{14} & \textbf{15} \\$	л н — молекованан на нов са носта К — молекованан на нов са носта	92 76 14 7 1 94 16 102 94 16 94 16 139 133 3 134 15 120 103 134 15 120 169 16 7 1 120 169 16

.

٨

1

1

169 -

C27 H72 La1 N15 04 F4 S3

1

•

1021	/ H/2 L	at niu	04 14 33	1 '	2421388(1)		027 H72 Lai Nig	0 04 64 53		1 % 3#\$19ma(1)		
	Column	s sive	values of H +	3 Fobs,	3 Feale A	3 Sisma(Fobs)	Columns sive	values of H +	3 Fobs,	3 Feele &	3 Sigma(Fobs	>
K2K111112K1112K112K1112K1111K112K 11111K111K	0 1 232357 2 5 3 7 4 5 5 3 5 5 6 7 . 8 9 1 1 1 1 1 2 3 8 27 5 3 4 5 5 5 3 5 3 7 8 3 5 237243 553 554 6 22557 8 8 27 0 8 27 3 2555 3 5 3 3 3 7 8 3 5 237243 553 554 6 22557 8 8 27 22557 8 8 27 2 22522243 553 554 6 225557 8 8 27 225522243 555 1 1 2 3 2 22522243 555 1 1 2 3 3 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	0 0	$ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 $	7 9 113 = 0.2 4 80 = 15 551 13 = 0.2 4 80 = 15 551 13 = 0.2 4 80 = 15 552 207 298 1 6 = 15 57 8 0 2 4 = 157 9 1 = 4 680 = 97 10 2 4 = 157 9 1 = 2 4 680 = 157 9 = 80 2 = 57 9 = 80 2 = 4 4 6 5 5 4 2 6 80 2 4 = 157 9 = 10 2 4 5 5 7 9 = 80 2 4 4 4 6 7 5 5 6 8 0 2 4 5 1 7 9 = 10 2 4 5 5 7 9 = 10 2 4 5 7 7 7 = 10 2 4 5 7 7 7 = 10 2 4 5 7 7 7 = 10 2 4 5 7 7 7 = 1	000000000000000000000000000000000000	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	K 7115 # 024 680 # 1357 8 6 6 4 9 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	50 51 80 11 54 57 14 12 14 108 14 108 14 108 14 108 14 108 14 108 14 108 14 108 14 108 14 108 14 108 10 11 <td>3591357#24681135#2468024#91#324680#1357#324680#2#85398 90 6146 11111K111K111K 111K 1K 1K 1K 1K K K12K11K112K1K112K1K1K1K1</td> <td>$\begin{array}{c} 25 \\ 21154157 \\ 280 \\ 3785 \\ 26779997 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 10$</td> <td>$\begin{array}{c} 9 & 97 \\ 9 & 97 \\ 1 & 1 & 509 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 1 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 1 & 115 \\ 1 & 175 \\ 1 & 115 \\ 1 &$</td> <td>トララートガガラートール こうごうしん シューズス ジェネスタイド ドアシンス ひごした また しひ まみをえる またま いん ますする オイト クロス ひかり ひやりや シントル マオス ひがかりひり うひろイン ひおくか ひこうまる まんせんや おとち アモー むちや</td>	3591357#24681135#2468024#91#324680#1357#324680#2#85398 90 6146 11111K111K111K 111K 1K 1K 1K 1K K K12K11K112K1K112K1K1K1K1	$\begin{array}{c} 25 \\ 21154157 \\ 280 \\ 3785 \\ 26779997 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 11 \\ 2002 \\ 10 \\ 10$	$\begin{array}{c} 9 & 97 \\ 9 & 97 \\ 1 & 1 & 509 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 1 & 175 \\ 9 & 97 \\ 1 & 6 & 175 \\ 1 & 115 \\ 1 & 175 \\ 1 & 115 \\ 1 &$	トララートガガラートール こうごうしん シューズス ジェネスタイド ドアシンス ひごした また しひ まみをえる またま いん ますする オイト クロス ひかり ひやりや シントル マオス ひがかりひり うひろイン ひおくか ひこうまる まんせんや おとち アモー むちや

.

.

1.1

C27 H72 La1 N15 04 P4 S3

• C27 H72 La1 N15 04 F4 S3

I < 3*si⊴ma(I)

•

j

ł 171 -

	· · ··································		1 . 0441380(1)
Columns give values of H /	3 Fobs/ 3 Fcalc 1 3 Sigma(Fobs)	Columns sive values of H + - 3	Fubsy 3 Feale ¥ 3 Sis
$\begin{array}{c} 4 & 57 & 128 & 17 & 5 & 42 & 60 & 24 \\ 12 & 61 & 73 & 165 & 11 & 288 & 37 & 37 \\ 12 & 61 & 73 & 165 & 11 & 288 & 37 & 37 & 37 \\ 13 & 26 & 16 & 340 & 288 & 162 & 188 & 37 & 37 & 37 \\ 14 & 27 & 15 & 122 & 104 & 63 & 57 & 128 & 164 & 311 & 166 & 168 & 177 & 189 & 122 \\ 15 & 122 & 61 & 65 & 325 & 113 & 54 & 188 & 324 & 177 & 189 & 122 \\ 24 & 15 & 122 & 104 & 63 & 57 & 126 & 135 & 64 & 18 & 168 & 133 & 188 & 168 & 113 & 168 & 168 & 128 & 168 & 114 & 188 & 168 & 114 & 188 & 188 & 168 & 133 & 188 & 168 & 133 & 188 & 168 & 133 & 188 & 168 & 133 & 188 & 168 & 133 & 188 & 168 & 133 & 188 & 168 & 133 & 188 & 168 & 133 & 188 & 168 & 133 & 188 & 168 & 133 & 188 & 168 & 114 & 188 & 188 & 188 & 11798 & 233 & 443 & 334 & 424 & 188 & 188 & 11798 & 233 & 238 & 168 & 133 & 168 & 133 & 188 & 168 & 1133 & 188 & 168 & 1133 & 188 & 168 & 1133 & 188 & 168 & 1133 & 188 & 168 & 1133 & 188 & 168 & 1133 & 188 & 1133 & 188 & 11798 & 233 & 238 & 168 & 1133 & 188 & 188 & 188 & 188 & 188 & 11798 & 336 & 114 & 188 & 188 & 11798 & 336 & 114 & 1993 & 364 & 114 & 1993 & 364 & 114 & 1993 & 364 & 117992 & 2133 & 116 & 117992 & 2133 & 116 & 117992 & 2133 & 116 & 117992 & 2133 & 116 & 117992 & 2133 & 116 & 117992 & 2133 & 116 & 117992 & 2133 & 116 & 117992 & 2133 & 116 & 117992 & 2133 & 116 & 117992 & 2133 & 116 & 117992 & 1168 & 117992 & 1168 & 117992 & 1168 & 117992 & 1168 & 117992 & 1168 & 117992 & 1168 & 117992 & 1168 & 1$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11 6 7 7 14 7 7 11 6 11 <td>$\begin{array}{c} 6 \\ 29 \\ K \\ 1 \\ 30 \\ 21 \\ 21 \\ 21 \\ 31 \\ 21 \\ 21 \\ 21 \\ 21$</td>	$ \begin{array}{c} 6 \\ 29 \\ K \\ 1 \\ 30 \\ 21 \\ 21 \\ 21 \\ 31 \\ 21 \\ 21 \\ 21 \\ 21$

.

C27 H72 La1 N15 04 P4 53

I < 3*sisma(I)

C27 H72 La1 N15 D4 F4 S3

1

ľ < 3∗sí⊴ma(I)

÷ .

.

Ì.

.

- 172 -

. 4

Anexo III

Fatores de estrutura observados e calculados:

 $([Nd(DMF)_3(H_2O)_6](CF_3SO_3)_3)$

C9 F9 H33 N3 Nd1 012 S3

0= K+2= K-K-K-K-1= S=1

K= -3

K-K--K--K--K-

-1 K= -3

-2 K= -7 -4

· K =

Columns sive values of H + 10 Fobs+ 10 Fcalc % 10 Sisma(Fobs) Columns give values of H / 10 Fobs/ 10 Feale & 10 Sisma(Fobs) $\begin{array}{c} -3 & 407 & 443 & 15 \\ 570 & 540 & 18 \\ -144 & 411 & 152 \\ -144 & 411 & 411 & 152 \\ -144 & 411 & 411 & 152 \\ -144 & 411 & 411 & 152 \\ -144 & 411 & 411 & 152 \\ -144 & 411 & 411 & 152 \\ -144 & 411 & 411 & 152 \\ -144 & 411 & 411 & 152 \\ -283 & 441 & 270 \\ -283 & 441 & 270 \\ -283 & 429 & 297 \\ -283 & 429 & 297 \\ -24 & 337 & 568 \\ -146 & 2770 & 499 \\ -27 & 204 & 429 \\ -27 & 204 & 429 \\ -146 & 2770 & 499 \\ -27 & 326 & 429 \\ -116 & 377 & 499 \\ -27 & 326 & 429 \\ -116 & 517 & 568 \\ -144 & 428 \\ -259 & 964 \\ -17 & 3374 & 455 \\ -14 & 3372 \\ -458 & 182 \\ -295 & 964 \\ -118 & 2273 \\ -295 & 864 \\ -118 & 2295 \\ -295 & 668 \\ -295 & 297 \\ -418 & 229 \\ -295 & 465 \\ -295 & 297 \\ -418 & 229 \\ -297 & 418 \\ -117 & -588 \\ -30 & 852 \\ -297 & 418 \\ -118 & 290 \\ -28 & 455 \\ -28 & 499 \\ -130 & 80 \\ -28 & 455 \\ -28 & 109 \\ -43 & 113 \\ -258 \\ -29 & 944 \\ -11 \\ -118 \\ -29 & 901 \\ -28 & 459 \\ -29 & -43 \\ -14 & 648 \\ -16 & -28 \\ -28 & -28 \\ -2$ $\begin{array}{c} -2 \\ \text{Kio} \\ +10 \\ \text{H} \\ +2 \\ \text{H} \\ +10 \\ \text{H} \\ +399 \\ +12 \\ \text{H} \\ +4 \\ +11 \\ \text{H} \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +5 \\ +399 \\ +4 \\ +399 \\ +5 \\ +5 \\ +110 \\ +4 \\ +39 \\ +111 \\ +5 \\ +129 \\ +110 \\ +4 \\ +5 \\ +110 \\ +100 \\ +10 \\ +100 \\$ $\begin{array}{c} & 3 \\ & 0 \\ & 15 \\ & 7 \\ & 15 \\ & 1410 \\ & 15 \\ & 1410 \\ & 15 \\ & 15 \\ & 1410 \\ & 11 \\ & 15 \\ & 11 \\ & 12 \\ & 15 \\ & 11 \\ & 12 \\ & 11 \\ & 12 \\ & 12 \\ & 11 \\ & 12 \\ & 11 \\$ $\begin{array}{c} 34\\ & 24\\ & 32\\ & 24\\ & 32\\ & 24\\ & 32\\ & 24\\ & 32\\ & 24\\ & 32\\ & 24\\ & 32\\ & 34\\ & 24\\ & 34\\ & 31\\ & 15\\ & 45\\ & 31\\ & 15\\ & 45\\ & 31\\ & 15\\ & 11\\ & 12\\ &$ $\begin{array}{c} -6 \\ -7.5$ $\begin{array}{c} 2023 \\ 2023 \\ 3122 \\ 32327 \\ 2222 \\ 220 \\ 0 \\ 3212 \\ 32327 \\ 2223 \\ 2222 \\ 220 \\ 0 \\ 3212 \\ 32327 \\ 2223 \\ 2222 \\ 220 \\ 0 \\ 111 \\ 112 \\ 76 \\ 122 \\ 111 \\ 112 \\ 76 \\ 122 \\ 111$ 1 L = -10 3 44 - 386 - 32 2 L = -10 265 - 334 - 42 3 L = -10 - 276 - 252 - 29 3 79 - 393 - 19 3 L = -9 3 62 - 348 - 33 4 45 - 422 - 23-4352363272228239230 -4352363272228239230 -43523632722282392372 -13924392 -1435236327228239239 -143523632722 -143523632722 -143523632722 -143523632722 -143523632722 -1435236327222 -143523722 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -1435237222 -143523722 -143523722 -143523722 -143523722 -143523722 -143523722 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -1435272 -14 10 L = 388 373 212 446 - 43339 - 43339 - 43339 - 43339 - 43339 - 1 27 17 31 16 11 L= 359 20 347 K= 14 L= -2

575 607 593 883 -õ 599 573 11 11 11 15 -3 9 6 6 K11052#630741 7 6 7 97 13 14 88 K= -129 9 9 10 -30 10 9 10 9 13 K1741952= 15 10 11 9 10 -13 -13 -107 -17 11 11 10 11 11 -1=529 --3 K= 11211156 111156 111121 111126 -11 -8 K= 0 5 K-K-K-0 1332235 $\begin{array}{c} 1802 & 1843 \\ 5 & L = -1 \\ 880 & 963 \\ 1430 & 1528 \\ 6 & L = -1 \\ 1012 & 815 \\ 514 & 452 \\ 7 & L = -1 \\ 1342 & 1338 \end{array}$ K= -2 8 5 K# -4 8 -1 K#

6

-18

C9 F9 H33 N3 Nd1 012 S3

16423 137 17

1 > 3*sisma(1)

Columns mive values of H + 10 Fobs, 10 Fcalc 8 10 Sisma(Fobs)

 9
 4
 6
 94
 4
 3
 5
 9
 4
 3
 6
 94
 4
 3
 5
 9
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1 $\begin{array}{c} 3480 \\ 78490 \\ 78494 \\ 75948 \\ 5564 \\ 1347 \\ 75948 \\ 5564 \\ 1348 \\ 5564 \\ 1343 \\ 1855$ 0 $\begin{array}{c} 4598\\ 4598\\ 5506\\ 51\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 298\\ 5506\\ 1122\\ 208\\ 1122\\ 1122\\ 208\\ 1122\\$ ç $\begin{array}{c} -3 & 1439 & 1543 & 5\\ 0 & 866 & 1008 & 8\\ K = & 6 & 1008 & 8\\ -52 & 97 & 844 & 8\\ -7 & 17863 & 1552 & 7\\ 17863 & 1552 & 7\\ 17863 & 1552 & 7\\ 17863 & 1552 & 7\\ 17863 & 1552 & 7\\ 17863 & 1552 & 7\\ 138 & 1316 & 6\\ -1 & 12963 & 13437 & 10\\ 12971 & 1318 & 16\\ -1 & 12963 & 13437 & 10\\ K = & 10013 & 1686 & 13\\ -0 & 10971 & 1013 & 366\\ -1 & 0013 & 1686 & 13\\ -1 & 1012 & 11866 & 13\\ -1 & 1012 & 11866 & 13\\ -1 & 1012 & 11866 & 13\\ -1 & 1012 & 11866 & 13\\ -1 & 1012 & 11866 & 13\\ -1 & 1012 & 10013 & 366\\ -1 & 1012 & 10013 & 366\\ -1 & 1012 & 10013 & 1666 & 13\\ -1 & 1012 & 10013 & 1666 & 13\\ -1 & 1001 & 10013 & 1666 & 13\\ -1 & 1001 & 10013 & 10032 & 8\\ -1 & 1001 & 10013 & 10032 & 8\\ -1 & 1001 & 10013 & 10032 & 8\\ -1 & 1001 & 10013 & 10032 & 13\\ -1 & 1001 & 10013 & 10032 & 13\\ -1 & 1001 & 10013 & 10014 & 10\\ -1 & 1001 & 10013 & 10014 & 10\\ -1 & 1001 & 10013 & 10014 & 10\\ -1 & 1001 & 1001 & 10014 & 10\\ -1 & 1001 & 1001 & 10014 & 10\\ -1 & 1001 & 10014 & 100\\ -1 & 1001 & 10014 & 100\\ -1 & 1001 & 10014 & 10\\ -1$ 0741=29630#418558830741#559630#7418569630#7418569630#7418569630#7418569630#7418569630#7418569630#7418589630741#35696387418589630741#35696387418589638741858963874185896387418589638741858963874185896387418589638741858963874185896387418589638741858963874185896387418589638741858963874185896387418589638741858963874185896387841858963878418589638784185896387841858963887841858963887841858963887841858963888895841858963888963888638978418 41852#9430741#852943#4485#30#0#2#1#30#0##41#650#86#1#52#9430#1#52#9430#1#52#9430#1#52#9430#1#52#9430#1#52# $1 \circ$ $1 \circ$ $1 \circ$ $1 \circ$ x | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x | 1 | x 11 11 9 11 14 15 10 11 10 11 12211 312214 722128 652149 245260 58568 491 3 11111 11112 211111 212112 241112 21111 212 1 7 8 K≖

I > 3*sigma(I)

6

7

9 8 9

10

11000

11

19 152 12

14

C9 F9 H33 N3 Nd1 012 S3

22

I > 3*sigma(I) C9 F9 H33 N3 Nd1 012 53 1 > 3#sigma(1) C9 F9 H33 N3 Nd1 012 S3 10 Feale Columns sive values of H + 10 Fobs+ 10 Fcalc 1 10 Sisma(Fobs) Columns sive values of H + 10 Fobs, 2 10 Sisma(Fobs) 289 2 238 3 341 2 283 3 338 24 10 378 35 10 345 32 10 261 32 291 = 9575 25450 = 1087 = 1087 = 356 = 356 = 355 = 355 = 355 = 251 7 -K---K-K-K K-74684979784031478526585356575454554545545545247244338071924329223 29924177164211478526585356575454554549993463354247244331824329232 15668535452455454995346335424724433824329223 156697197545183730149386318424724433824329223 229 001 942 8983 8325 3155 93647 09918 65251 685821 10017 4206 617 757 597 795 3174 4785 6575 56574 54554 34544 335424 24423 2432 233 1115 800 102 4912 9102 2212 31226 84234 54265 995583 54419 9687 183 2212 322 102 4 5 9 58 95 35 54 453 343 243 4234 3333 322 33 3 43 3 33 23 23 32 33 34 35 54 453 343 243 4234 3333 322 33 34 45 4 32 46 13 33 19 26 17 -1 КŦ 34 15 17 21 24 13 14 15 13 29 26 16 18 31 16 18 18 33 19 25 2222 2222 2222 2231 20 29 17 24 34 20 25 30 25 42 26 31 -9-6-30 ×= -11 -8 -5 28 29

٦,

1 Ъ,

K= 0 L≠ −9 0 278 350 63		
K = 4 L = -9 0 223 260 46		
K= 947 - 75 AT		
0 112 222 71 K# 13_L= -7		
-6 1/9 185 35 K= 17 L= -4 -17 209 311 41		
K≡ 19 L≝ -4 -3 175 284 35 K≡ 20 L≡ -4		
-14 138 258 50 K⊭ 18 L= -3 -18 228 245 41	1	
Ř≖ 19 L= -1 0 230 260 40 K= 18 L= 3		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
К= 0 L= 9 0 88 351142 К= 6 L= 9		
-6 219 258 44 K= 9 L■ 9 0 202 232 52		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
	i	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

Anexo IV

Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de estrutura observados e calculados:

Precoceno natural P1

Coordenadas Posicionais dos Atomos de Hidrogênio

H(C3)	-0.0770	0.9558	-0.0992
H(C4)	0+0777	0.9014	-0.0230
H(C5)	0+1796	0.7505	0.1576
H(C8)	-0.0988	0.7224	0.4747
H(C11)	-0.1410	0.6323	0.0449
H(C11)/	-0.2424	0.7046	0.0657
H(C11)*	-0.2049	0.7303	-0.0999
H(C12)	-0.2080	1.0307	0.0776
H(C12)/	-0.2904	0.9446	0.1191
H(C12)*	-0.2489	0.9410	-0.0544
H(C13)	0.3084	0.7437	0.3089
H(C13)/	0.2574	0.5745	0.2293
H(C13)*	0.3354	0.5941	0.4199
H(C14)	-0.0274	0.7129	0.7099
H(C14)/	-0.0732	0,5760	0.6231
H(C14)*	0.0055	0.5413	0.7758

	Columns si	ve value	s of H	, 10	Fobs,	10	Fcalc	t	lO Siam	a(Fobs)	Colu	nns siv	e value	s of	Н 🖡	10	Fobsi	10	Fcalc	8	10	31 สพล	(fobs	5)
x 8021 0 123 4 3 6 7 8 9 0 123 1 K 4 5 6 7 8 9 0 123 4 5 6 7 8 9 0 121 1 K 1 1 1 1 1 K 1 1 2 3 7 8 1 1 1 1 1 K 1 1 1 1 1 K 1 1 2 3 7 8 1 1 1 1 1 K 1 1 1 1 1 K 1 1 1 1 1 K 1 1 1 1 1 K 1 1 1 1 1 K 1 1 1 1 1 K 1 1 1 1 1 K 1 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 1 K 1 K 1 1 K 1 K 1 1 K 1 K 1 1 K 1 K 1 1 K 1 K 1 1 K 1 K 1 1 K 1 K 1 1 K 1 K 1 1 K 1 K 1 1 K 1 K 1 K 1 1 K 1		1013456789787878787878787878787878787878787878	1 81 823 1 6 1 6734382353 226028604 07442242 339 325333 1641332 3733122 501135760 L227951235760 226028604 07442242 339 325333 1641332 37331 501135760 L227951235760 2260285810893 89187566L324 2321094 27228916 266666	14214201420142 2444200000000000000000000	78901234 # 23456789012345 # 2345678012345 # 12345678901234 # 12345678245 # 1 111111K 111111K 111111K 111111K	2 1 1 2122 11 11 3322 13 11 41311 2 578787878787878787878787878787878787878	2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		735678901111737456780111107345801111357911241024680241345678901234567012 1008626657747066323382496434 9 1008626657747066323382496434 9 100833831437662201106617434 8 100833831437662201106617434 8 10078216789011116617434 9 10078216789011116617434 9 10078216789011116617434 9 100783783143766220109517654 1007821002100210021009517654 10078378174540210021009517654 10078378174540210021009517654 1007837811111111111111111111111111111111	80987377517479663353131339643412735412221 788 86437167 00896157480300 366 915450047 0534958476 0658954 23221 788 86437167 00896157480300 366 313 324 111 184342499 314 32224 111 184342499	14524970725242590455989002559012600253452590234525904075594525497045804044422472453590434454954047345534525242744728425480404442380424445959464385	1 2 1 <td>111112222223 111111222222222 1112122222222</td> <td>7 11 8552 8520836324 644503252 9552 8520836324 644503252 9 0 0314 11 33 1 2111 11178375 273686416745233399 8 1 9 0 0314 11 33 1 2111 111 11 33 1 2111 11 133 1 2111 111 11 133</td> <td>8644 87583777258 372580428 63 7118 98171061 611448049807128 2315438 1 1 111 1 111 23 1 33 1 4 5942580428 63 7118 98171061 611448049807128 2315438</td> <td>VIERS REFERENCESE STADDADED FOR BEING LITERORES ANGLAROROGEDBERS ILLITER</td> <td>8901035=10345678901=1034567801023457890124=1034568901=10345690 111111K 1155=10345678901=1034567801023457890124=1034568901=10345690</td> <td>11 1 32 2211 1 421 1 1 5 1 5 1 6111 1 7 1 1324613 68540276153 5461322938864 351978254442 5215653164 73289765 1 6111 1 7 1</td> <td>1048485 30767732519 4121514590192 419979779527 0581147675 52395687 124813338939255443346624429298543250067254442353156531643842806687</td> <td>1010101011 11111101010101 1100101010101</td> <td>x x x x x x x x x x x x x x x x x x x</td> <td></td> <td>5403.622 c2 64773 56 60793709 944267361235634648202654403662443460920 1 4073562 c2 64773 56 60793709 94426736123563464822285440366243460920 2 11 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</td> <td></td>	111112222223 111111222222222 1112122222222	7 11 8552 8520836324 644503252 9552 8520836324 644503252 9 0 0314 11 33 1 2111 11178375 273686416745233399 8 1 9 0 0314 11 33 1 2111 111 11 33 1 2111 11 133 1 2111 111 11 133	8644 87583777258 372580428 63 7118 98171061 611448049807128 2315438 1 1 111 1 111 23 1 33 1 4 5942580428 63 7118 98171061 611448049807128 2315438	VIERS REFERENCESE STADDADED FOR BEING LITERORES ANGLAROROGEDBERS ILLITER	8901035=10345678901=1034567801023457890124=1034568901=10345690 111111K 1155=10345678901=1034567801023457890124=1034568901=10345690	11 1 32 2211 1 421 1 1 5 1 5 1 6111 1 7 1 1324613 68540276153 5461322938864 351978254442 5215653164 73289765 1 6111 1 7 1	1048485 30767732519 4121514590192 419979779527 0581147675 52395687 124813338939255443346624429298543250067254442353156531643842806687	1010101011 11111101010101 1100101010101	x x x x x x x x x x x x x x x x x x x		5403.622 c2 64773 56 60793709 944267361235634648202654403662443460920 1 4073562 c2 64773 56 60793709 94426736123563464822285440366243460920 2 11 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	

•

C13 H16 03

•

I > 3*sisma(I)

C13 H16 03

I > 3#sisma(I)

- 179 -

,	1
FÍSICA	SERVIÇO DE BIDLICTUCA E INFORMAÇÃO LI POSO

C13 H16 D3

	Columns	sive	values	of H ≠	10	Fobs,	10 Feale	2	10	Sigma(Fobs)	
567890147345 = 01234567890 = 01234678901411X 11111111 01234567901 = 11234678901423 = 0124567901 = 01234567901 =	Columns 4 1083441145776726470970528845339 5 108344114577684754899029796399 5 108344114577684754989029796399 5 1083738767 0930528845339 5 1083738767 0930528845339 5 1083738767 09305287796339 5 1083738767 09305287796339 5 1083738767 09305287796339 5 1083738767 09305287796339 5 1083738767 093052877964796339 5 1083738767 093052877964796339 5 1083738767 09305287796339 5 1083738767 09305287796339 5 1083738767 093052877964796339 5 1083738767 093052877964796339 5 1083738767 0930528779647964796339 5 1083738767 0930528779647964796339 5 1083738767 09305287796479647964796479647964796479647964796		va K K K K 11 K K K 11 K 11 11 11 K 11 11	<pre>- 445 316 4317 7 648915 50 60 81 11 1 2 52 94 53 1 427 82 9 83 4 45 - 229 434 62 63 1 4 11 1 3 58 92 4 4 11 7 7 65 85 85 1 4 57 7 42 59 23 2 5 4 62 7 8 2 9 8 3 4 42 - 2 6 1 2 1 3 4 6 1 1 = 1 1 1 1 3 58 92 1 4 1 1 7 7 65 85 85 1 4 57 7 42 59 23 2 5 4 6 2 9 8 3 4 4 9 - 2 6 1 2 1 3 4 6 1 1 = 1 1 1 1 3 58 92 1 4 1 1 7 7 65 85 85 1 4 57 7 4 2 59 2 3 2 5 4 6 2 9 8 3 4 4 9 - 2 7 8 4 3 4 6 2 6 3 1 1 = 1 1 1 1 3 58 92 1 4 1 1 7 7 65 85 85 1 4 57 7 4 2 59 2 3 2 5 4 6 2 9 8 3 4 4 9 - 2 7 8 4 3 9 8 3 4 4 1 1 7 7 6 5 8 5 8 5 1 4 5 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 5 8 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 8 8 4 9 8 3 4 9 7 7 6 6 7 8 8 4 9 8 4 9 8 4 9 7 7 4 2 5 9 2 7 6 8 7 8 8 4 9 8 4 9 8 4 9 7 7 6 6 7 8 8 7 8 8 4 9 8 4 9 8 4 9 7 7 6 6 7 8 8 7 8 8 4 9 8 4 9 8 4 9 8 4 9 7 7 6 6 7 8 8 7 8 8 4 9 8 4 9 8 4 9 7 7 6 6 7 8 8 7 8 8 4 9 8 4 9 8 4 9 7 7 6 6 7 8 8 7 8 8 4 9 8 4 9 8 4 9 7 7 6 6 7 8 8 7 8 8 4 9 8</pre>	ס אשש אששששמי ש שמכוממני ששששכונוניניניני ששכומניניני שונימניממממניני שמממנינימיממ	Fob 6789=12345678901=123457890=12346789=23=13=0246800=01234567891 K K K K 12345678901=11K 123457891	$ \begin{array}{c} 10\\ 2 \\ 6 \\ 7 \\ 7 \\ 2 \\ 6 \\ 8 \\ 7 \\ 7 \\ 8 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 1 \\ 1$	CIDENCI 1ENVERTIDENCIPUM ENCLOSEDENCIANS ENFERENCES ENCLOSEDENCES ENTERCORENCES ENTERCORENCES	0 34567890123101234567890131012345678101345678911238078101345810 1111K K K K	$ \begin{array}{c} \text{Sisse}(\text{Fobs}) \\ \begin{array}{c} 111 \\ 109 \\ 1113 \\ 12238 \\ 109 \\ 1113 \\ 12238 \\ 109 \\ 12238 \\ 109 \\ 100 \\ 1$	
K=023	8 L= 4 30 2 31 3 42 4	7 2	K= 2 3	4 L= 5 40 46 49 62 63 57	1 1 2	11 12 K= 0	42 48 22 21 2 L= 6 78 77	2 3 2	0124	95 104 3 29 28 2 42 46 2 32 32 3	
4	70 7	2 3	Ą	35 .29	Ž	į	144 141	1	K=	9 L= 6	

I > 3*sisma(I)

Colum	ns give	value	s of i	н ,	10	Fobsi	10 F	calc	1
L087006L509145907582L22574715680L851706637726L592684L5995709L5649L5 0137844L509145678907582L22574715680L851706633726L22552684L5995709L5649L5 = 246802=123456789012=12345678901=12345678901=124570=1235789=123517 = 246802=123456789012=12345678901=12345678901=124570=1235789=123517 = 246802=12345678907582L22574715680L851706633726L592684L5995709L5649L5 = 246802=12345678907582L22574715680L851706633726L592684L5995709L5649L5 = 246802=12345678907582L22574715680L851706633726L592684L5995709L5649L5 = 246802=12345678907582L22574715680L8517066633726L5926844L5995709L5649L5 = 246802=12345678907582L22574715680L8517066633726L5926844L5995709L56449L5 = 246802=12345678907582L22574715680L8517066633726L5926844L5995709L56449L5	1222200 2402030033 142220033 12202033 122020343522352352535545575555455755554553554557555554553557555557 7137774475555450338521777709114558537245348928 445819 6662835 0581 5 71311 1 111 1 111 1 111	2461112102468=012345789=01234567890=012347890=01234869=0123=0134=X K K K K K K	8 0 1 1 2 1 3 1 4 5 6 0 1213 23 82793 446670432 274375236363 760695343 9332454 7423 2332 484 783148 1 2 1 5 6 0 6 0 1 2 1 5 6 0 6 6 0 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	4018 23 83743 174448992 54024919238 45400743338933234487423822219583 232723882743385444776423858544523344524678740743338933234487423822219583 1	CIMCI MA CICLOUM CHARGINGING NON-NEUCOMCIMMUNICICIANA CHARGENA CICLOU MAND CICLO	h 19412-919 1619491 1619419 1619491 16196691 16196791 16	1 6534223 57345 2285 45342 4444 7 332 242 23 2 6534223 57345 2285 45342 4444 7 332 242 23 2 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	965341239533459237594534194453070333420242022 96534123953345923759453419445307033320242022 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	יונוטראשטי הוטוטועי אשאיר הוטוטוע מישאיר אין אוועי אטיער איז

1 A.

C13 H16-03

٨

	C13 H14 03 Columns give values of H + 10 Fobs, 10 Focle 4 10 Simme(Fobs) R= 0 L = 5 5 R= 0 L = 1 4 4 113 200 255 5 113 5 10 R = 110 5 0 0 111 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	Columns sive values of H +. 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sisma(Foos) K = 5 L = 7.5 4 12.5 11 7 4 1 4 7 3 11 1 1 4 7 4 1 4 3 10 12 K 3 3 4 1 1 4 1 4 3 10 12 K 3 3 4 1 1 4 1 4 5 3 10 12 K 3 3 4 1 1 4 1 5 7 1 4 1 1 4 6 6 1 7 1 1 1 1 1 6 6 6 1 7 1 1 1 1 1 6 6 6 1 7 1 1 1 1 1 1 6 6 K 3 1 2 1 1 1 1 6 6 K 4 1 1 2 1 1 1 1 6 1 1 1 6 K 5 1 2 1 2 1 1 1 1 6 6 1 7 1 2 1 1 1 1 6 6 1 7 1 2 1 1 1 1 6 6 1 8 1 1 6 6 1 9 1 1 6 1 1 6 1 9 1 1 6 6 1 9 1 1 1 1 1 1 6 1 9 1 1 1 6 6 1 9 1 1 1 1 1 1 1 6 1 9 1 1 1 1 1 K 5 6 1 1 9 1 1 1 6 1 9 1 1 1 1 1 K 5 6 1 1 9 1 1 1 6 1 9 1 1 1 1 1 K 5 6 1 1 9 1 1 1 6 1 9 1 1 1 1 1 K 5 6 1 1 9 1 1 1 K 5 6 1 1 9 1 1 1 K 5 7 1 9 1 9 1 1 K 6 7 1 9 1 9 1 1 K 7 5 1 8 1 9 1 1 K 7 5 1 8 1 9 1 1 K 7 5 1 8 1 9 1 1 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 8 0 1 1 9 1 1 1 8 K 9 0 1 1 1 1 8 K 9 0 1 1 8 K 9	
--	---	---	--

•

- 181 -

Anexo V

Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de estrutura observados e calculados:

Análogo P2

Coordenadas Posicionais dos Atomos de Hidrogênio

H(C3)	0.1354	0.2095	0,9905
H(C4)	0.2075	0.4276	1.0631
H(C5)	0.2465	0.6177	1.0805
H(C7)	0.3584	0.8553	0.8597
H(C8)	v.3519	0.2508	0.7736
H(C11)	0.3105	0.9659	0.9957
H'(C11)	0.3821	0.8699	1,0855
H*(C11)	0.1482	0,8887	1.0634
H(C12)	-0.0136	0.3214	0.7496
H'(C12).	-0.0417	0.4284	0.8395
$H^{*}(C12)$	-0.1244	0.2661	0.8453
H(C13)	0.3408	0.1115	0.8507
H'(C13)	0.2198	0.1442	0.7533
H*(C13)	0.1067	0.0753	0.8442

Columns sive values of H 5 Fobs/ 5 Fcalc &

 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 "
 5#4543040425456#543040425456#543040423454#6548040425#4843040423456#54#6548654865486548654#6548648484864640423 K≠246 × Ó 0 L 408 86 179 62030268871092001910090143857831387583 711112110090143857831387583 198 307 198 309 196 309 67 181 64 180 303 226 141 3 11111111 L0739291724300L7090307985415L47077021541L253810382L7457349300 L0739291724300L7090307985415L47077021541L253810382L7457349300 MDM2220M344 32111 221 1 32 11 42 1 5 024408 128116 45433 94514021 1574597 152978 14514021 á 87 0821112711090 43858921298583 4572233323756 21 1112711090 43858921298583 45722233323756 2139780 211170 25459 211 225459 249 6=01234 1941000001014D K 123456 =012367 1675 18501 507201 1440 842660 3003840945 413 1113840945 413 11160 417 K≖ - ราวาราว 84265 89722 8974 85 1954 9534 81 9534 81 9534 15345=0 1 405564 12214 14150 14226604 1226664 12345=24= N N N 5 L² 178 178 172 171 171 171 10 L 70 171 10 L 70 29 24 11339 169930 169930 1813 17725 0 L 199 110 264 85 85 85 85 85 K123 120 234 87 0 1 54 45=452 K---

73 81

2 1

K--54

C12 H14 02 S1

I>3*sisma(I)

1>3*sisma([)

C12 H14 02 S1

5 Sisma(Fobs) 84 96 190 121

NT IN

BNNNN

A

46 51

C12 H14 U2 S1

5 Fcalc & 5 Sisma(Fobs) Columns give values of H / 5 Fobs, 59 86 31435516649921 435516649921 52983 n 7 64122 k 9 0 22539 1 49 9 0 22539 10000 10000 1 194797196972177 NUMBER CHENNE 4 L= CALLED L 90 37 102 2 L= 39 26 116 77 3 L= 108 104 29 K2134 K 01235 10 64 51 5 L= 63 95 577 K K1=1234= K 22233 24 3 4 K= 6 430 = 3 430 = 7 630 = 8 255 8 = 7 35 8 = 7 34 5 K 10.04 NULO I WING A 0 # 0 GLANFO # 0 GLUNFC 511= 102 422 642 38 65 738 738 5 57 36 3 56 36 12 01234 = 021 1 3 K= 6 L= 36 0 L≠ 1325599 13588426 1# 234 # 0234 # 0134 # 5 73 84 2 K# 04 5393609 29577 270 3186384 1942518 5489 118668358959867784577787843358 118668358959867784577787843358 0 29944597L^m 19944597L^m 19944597L^m 19945287 199622 6401 151 1 # 234 = 0-53 53 1 L 90 43 8 L 90 67 52 11 957 81 1273455 E 6=02345= 3 K= 94 51 1907 909 59 573 3 192 963 62 1 - 6127 11 0 51 55 134 13 いいいいいいい 12345¥ 012#2#012# K K 012# ~~~~ 4 L ≂ 40 3 5 K= 66 37 67 40 13 3 95996836L3508199L3006 12345= K K 1019 8 4 119 792 = 912 5 29 530 = 530 11275183355 400 5 88972 155415528872 0110110000 LOND HOND HOND HOND 48 1 4 K# 72 57 63 47 84 72 10134 = K # 64 58 47 -0401010-0-0-0 L23 55 L = 55 L = 78 78 101 689 2 52 8544 273288 1973288 15405 15405 K 123456#1345# 57 55 35 7 56 35 10 101 43 51 123=0= K 2 Ĺ₩ 46 74 45 73 14 48 50 0 = 0 = 0 = 0 3'L= 47 53 5 L= 37 1 L= ~~~~~

39 15

A

Columns sive values of H , 5 Feale 1 5 Sigma(Fobs) 5 Fobs.

15 37 36 2°L≠ 34 33 к= 0 1

6 L=

C12 H14 02 S1

I<3*sisma(I) C12 H14 02 51

Columns sive values of H + 5 Fobs+

5 Feale & 5 Sigma(Fobs)

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} 0 \\ 27 \\ 0 \\ 41 \\ 41 \\ 7 \\ 0 \\ 27 \\ 40 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10$	$\begin{array}{c} 4 & 26 \\ K = & 10 \\ -2 & 12 \\ -1 & 11 \\ 0 & 11 \\ 1 & 11 \\ 2 & 16 \\ F = & 26 \\ -2 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1$	25 9 21 20 19 15 13 20 19 22 20 19 22 20 29	$\begin{array}{cccc} 0 & 21 \\ 4 & 11 \\ K = & 9 & L = \\ 1 & 11 \\ K = & 10 & L = \\ 0 & 10 \\ 2 & 25 \\ K = & 0 & L = \end{array}$	$22 \\ 19 \\ 27 \\ 19 \\ 20 \\ 17 \\ 3 \\ 6 \\ 18 \\ 9 \\ 9 \\ 9 \\ 18 \\ 9 \\ 18 \\ 9 \\ 10 \\ 17 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10 \\ 10$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5 1 32 5 8 7 41 22 5 9 14 20	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	29 5 8 7 12 8 24 12 8 7	1=15=245 K 245	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	K = 0 K = 0 K = 0 1 = 0 K = 0	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0 17 18 10 21 13 0 4 18 0 3 9	K= 25 K= 31 K= 3L= -7 28 K= 3L= 7 18 K= 4L= K= 4L=	965 965 97 11 13 1	$\begin{array}{c} \mathbf{x} & \mathbf{x} \\ 3 & 1 \\ 7 & 10 \\ \mathbf{K} = & 1 \\ 1 \\ \mathbf{K} = & 2 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \end{array}$	796 1717 4 397 4 244 296 247	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c} 10 \ 20 \\ 7 \ 6 \\ 12 \ 9 \\ 19 \ 11 \\ 6 \\ 2 \ 13 \\ 2 \ 3 \ 3 \\ 2 \ 3 \ 3 \\ 2 \ 3 \ 3 \\ 2 \ 3 \ 3 \ 3 \ 3 \\ 2 \ 3 \ 3 \ 3 \ 3 \ 3 \ 3 \ 3 \ $	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	35 15 18 21 12 8 14 21 15 8 14 5 8	леолаа Колааарао Колааарао	$\begin{array}{c} 2 \\ 1 \\ 9 \\ 20 \\ 11 \\ 21 \\ 19 \\ 7 \\ 3 \\ 11 \\ 28 \\ 17 \\ 3 \\ 10 \\ 25 \\ 22 \\ 7 \\ 4 \\ 10 \\ 20 \\ 13 \\ 13 \\ 13 \\ 13 \\ 10 \\ 13 \\ 10 \\ 13 \\ 10 \\ 10$	K1=12=01	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c} 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ 3 & 1 \\ 5 & 1 \\ 5 & 1 \\ 5 \\ 1 & 2 \\ 4 & 1 \\ 4 & 1 \\ 5 \\ 4 & 1 \\ 5 \\ 5 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7 24 K= 5 L= -6 27 K= 6 L= -6 11 -5 23 5 21	11 9 128 14 228 7 24 20 19 6	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4 26 10 41 14 41 14 11 10 20 18 4 20 12	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	* 5 16 8 * 6 10 32 5 34 9 * 6 20 18	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	25 6 15 11 7 19 13 20 8 7 19 24 8		$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	K= 0 1 K= 0	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	25 20 243 7 29 8 297 6 29 10	6 24 K= 6 L= 5 23 6 27 K= 7 L= 2 25 4 10	27 4 21 9 19 7 20 7 4 29 6 31 16	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	* 6 29 16 17 18 18 16 17 6 11 20	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	17 12 95 14 35 5 20 7	K#34=145= K	$\begin{array}{c} 0 L = 12 \\ 10 11 15 \\ 10 11 17 \\ 1 L^{u} 12 \\ 25 30 6 \\ 27 30 6 \\ 2 12 \\ 2 12 \\ \end{array}$		
~7 20 7 19 K= 2 L# -7 24 4 9 7 24 K= 3 L# 7 3 L#	23 10 22 6 128 8 29 9 27 8 45 8	-4 29 -3 21 -2 18 3 12 4 10 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	7237 7234 134 224 1222 222 10 224 10	5 32 K 8 8 L * 0 17 3 9 L = 0 28 23 23	36 6 4 6 16 14 34 7 35 9	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	* 27 20 20 17 * 7 26 8 6 9 * 7 18 8	$\begin{array}{cccc} 0 & 9 \\ K = & 6 \\ 2 & 21 \\ 3 & 11 \\ K = & 7 \\ K = & 7 \\ 1 & 11 \\ 2 & 23 \\ \end{array}$	20 11 90 7 22 17 95 7 24 17 37 5	3=02=14 K=14 K=	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
A L= -5 11 K= 5 24 -5 229 5 12	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-1 21 0 11 1 20 2 23 K= 0 L= 5 10 7 29 K= 1 L=	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13 19 4 10 10 20 29 7 5 9 9 28 8	6 26 K= 2 L 5 8 K= 3 L 5 22 6 20 K= 4 L 5 11	$\begin{array}{c} 27 & 6 \\ 7 & 10 & 11 \\ 7 & 7 & 7 \\ 27 & 7 & 9 \\ 7 & 9 \\ 7 & 22 & 17 \end{array}$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	25 11 9 7 29 7 21 20 10 2 4 9 12	2#02#0#1	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
6 L= 6 L= 12 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	10 20 18 18 10 17 10 16 5 38 5 17 17	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	29 7 32 5 30 4 26 19 3 29 17	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	50 6 59 6 51 12 15 13	K= 5 L 5 24 K= 6 L 22 10 5 15	• 7 29 8 • 7 • 23 6 • 23 6 • 13 15 10 • 19	4 20 6 16 K= 1 L= 5 23 K= 2 L= 5 27 K= 3 L= 2 L=	$ \begin{array}{c} 2 & -7 \\ 2 & 13 \\ 10 \\ 35 & 5 \\ 10 \\ 27 & 5 \\ 10 \\ 16 & 7 \\ 16 & 7 \end{array} $	K#1 K 2 K 3 K 0	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
6 7 12 K 0 7 14 K 0 8 L -5 12 K 9 24 K 9 24	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} & 7 & 11 \\ k = & 5 & 17 \\ 6 & 27 \\ k = & 6 & 12 \\ k = & 6 & 12 \\ 2 & 10 \\ 3 & 25 \\ k = & 7 \\ r = & $	18 21 32 6 226 7 19 10 32 5	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1237 1137 1137 1137 1137 1137 1137 1137	K= 7 0 10 3 11 4 27 K= 8 2 25 K= 9 L 7 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	$\begin{array}{c} & 7 \\ & 1 \\ 13 \\ 13 \\ 37 \\ 9 \\ \hline 37 \\ 9 \\ \hline 35 \\ 6 \\ 79 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ 7 \\ $	K= 6-1. 1 23 1 20 4 7 L= K= 7 L= 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 10 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	10 29 5 17 17 16 8 10 5 19 18	13#23#1 K 23#1	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
-j 12 3 30	22 19 22 7	5 32 K= 0 L=	45 7 3	$ \begin{array}{ccc} 0 & 11 \\ 3 & 19 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 13 \\ 36 \\ 11 \end{array} $	K = 1 L 1 8	8 20 7	K≖ 8¯Ľ≖ 0 27	10 7	0	-25 -2 6 30 48 7		

185

Anexo VI

Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de estrutura observados e calculados:

Análogo P3

Coordenadas Posicionais dos Atomos de Hidrogênio

H(C3)	0.9413	0.7097	0.0678
H(C4)	0.7510	0,6877	0,2097
H(C5)	0.6172	0.6160	0,2845
H(C8)	0.5059	0.0490	0.1172
H(C11)	0.5160	0.5303	-0.0660
H'(C11)	0.6852	0.7520	-0.0336
H*(C11)	0.5988	0.6217	0.0312
H(C12)	0.3052	0.3493	-0.0907
H'(C12)	0.9130	0.3382	-0.0194
H*(C12)	0.8535	0.5769	-0.0491
H(C13)	0.2747	-0.1215	0.2301
H'(C13)	0.4039	-0.2139	0.2015
H*(C13)	0.3296	-0.0449	0.1390
H(C14)	0.4532	0.7050	0.3448
H((C14)	0.3820	0.5730	0.4189
H*(C14)	0.5267	0.5660	0.4182

20000

69 K-3

2322 1 434

2782295

ろろろろろ

44-515

1757-17

52235

30011

C13 H16 05 C 1>3*** imma(I)

1>3#618Ma(1)

C13 H16 05 S

78

K = 11

) <u>(</u> 75 43

1 77 43 3

Stato134567891101010101034578999762113456781701034578947787
C 2111121 1 7 583407141072447404190409140398407545754 5704741507 L3243902220 L84245984071407 L3243902220 0 2111121 1 7 58340714121 1 21 1 1 1 1 21 1 1 1 21 1 1 1 1 57 57 57 04741507 1 507 L324390222 0 0 2111121 1 1 7 583409 L 0 107 23439022 0 0 2111121 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
0 2121121 2121221 2121221 2121222 212222 2121222 2121222 2121222 2121222 2121222 2121222 2121222 2121222 212122 212122 2122
s transmuchu ogunoratidennung sabiennennu adunungunug supporten
// - K1 - C1
1 2 41 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 2 41 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
5 72113122 321131111111111112222 1112311122225555 57227212422242555 65433 65433
0 - K K K K K K - K - K -
1 1111 5 1 14 02 1112 111 22 1 1111 2 12111 1 703230544455 542790 545444 2424931357 71268996078281141573 72374475 5 43179039787015425141537252217234591809125435585042428554259170327930 F
G 1 111 1 22 1 1111 12111 12111 122 11 11
ANDEDADKOKKEE DEEDE DEEDEE DAEDEE DAEDE NOETTETTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT
5 1245690111854323456795887654210123456788543123468412886422468289876
8 1 2 2 2 2 4 2 2 5 7 5 7 5 7 5 7 5 7 4 2 5 7 4 2 5 7 4 5 7 4 5 6 5 4 6 6 2 7 4 4 1 0 2 7 6 4 0 2 7 4 4 1 0 2 7 6 1 4 2 9 7 0 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 1 1 2 1 1 1 1 2 1 1 1 1 2 1 1 1 1 2 1 1 1 1 2 1
(F 11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
ColitA55012263457903L04710201044631499L24711455622607332L4519517847300553545045562607352450496341455562607352L4556260735178451951784506558
a 111111111111111111111111111111111111
V 1 KL - KL - LK1 11K
1 1 6 1 0 1 2 1 121 1 2 1 121 1 2 1 11 1 2 1 11 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
unedess genunnunde aggununenerenunus anterius gestadg eddead a
F 0 K = 1 =
1 4 11 1 1 5 6 7 7 4 5 4 7 5 7 1 1 5 7 8 7 5 7 8 1 4 5 6 6 8 6 5 7 9 5 5 7 8 1 4 5 7 8 1 4 5 8 6 6 8 6 5 7 8 1 4 5 8 6 6 8 7 7 6 7 6 7 6 7 8 1 4 5 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7
1 1 <th1< th=""> <th1< th=""> <th1< th=""> <th1< th=""></th1<></th1<></th1<></th1<>
r CCCDBA BRDGGBBBBBAAA GAGABA DAGACRGBB ABRNAARARBBCGCBBAA DAB
59439734114958L07455430945L77519724237044182L740178L7L5115328L32453 68539734114958L07455430945L77519724237044182L740178L7L5115328L32453 6
F 11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
CUSICION COUNTRY CONTRACTOR DEPENDENCES CONTRACTOR A COUNTRY OF CO

4

C13 H16 05 S

a the second second

I>3¥sidma(I) Calumpa dina malana ad II

1**9**

C13 H16 05 S I>3*sisma(I)

ŧ

. .

A 1 1 1 1 1 1

- 188 Ł

C13 1116 05 S	I>3#sidma(I)	· · · · ·	C13 H14 OS C I>3*siss	ma(I)	
Columns aive valu	ues of H / S Fobs/ S Feale & S	Simma(Fobs)	Columns sive values of H .	/ 5 Fobs/ 5 Feale % 5 S	Sidma(Fobs)
		$\begin{array}{c} 47 \\ 38 \\ 548 \\ 400 \\ 225 \\ 459 \\ 550 \\ 457 \\ 459 \\ 550 \\ 457 \\ 459 \\ 550 \\ 457 \\ 255 \\ 455 \\ 550 \\ 457 \\ 550 \\ 5$	55 5-5-5-33 57 5-5-5-33 57 5-5-5-33 57 5-5-5-33 57 1-6 57 1-6 57 1-6 57 1-6 57 1-6 57 1-6 57 1-6 57 1-6 57 1-6 57 1-6 57 1-7 <td></td> <td>· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·</td>		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

٨

4

.

1>3*sisma(1)

- 189 -

C13 H16 05 S

I>3*sidma(I)

SERVICO DE BIBLIUTECA E INFORMAÇÃO FÍSICA 1 IFOSC

190

C13 H15 D5 S

1<3#44339m2(1)

2 5 Gidma(Fobs) 08 11 5 5 Feale Columns give values Fubsi 8 10 18 5 227 21 2273 312723231 1133 73 31 7344421314172 2 3 122 003720 037895080 7303840538240 88481333 2719252914 414541583610 0 24 8 8 1 45 5 34345542 1355462 3745433655840490 2344355441435 5 6858 234435 588 094 8 18058 03765840 2734925 26712540490 2344355554555 588 1811 118111 11811 118181 1181 1181 1181 1181 1876567655425 16213 121 11K1111 K11 - 1K11 - 111K11 - 11K11 - 11K11 - 11K11 - 1K1 - 13349 17537409 841 18312 2 2382 721 7 83237122 842 111114 82 5 25 91 122 125854 613 12 362 211 6 212 631 212224 212326 11 33142517 613 12 362 211 6 212 631 212224 212326 11 33142517 2537452 1221 122 1 1 211 2 1 12 12 2 2 100778085 10000 201101 2212 127270 15 12 12 4 7 8 10 10 K #

12757

12191738833

867544943 11 21

9937761975 2

67867 167

C13 H15 05 S I(3#Gisma())
C13 H16 05 S I<3#Gigma(1) C13 H16 05 S I<3#sisma(I) Columns dive values of H > Columns give values of H / 5 Fobs/ 5 Feale 1 5 Sidma(Fobs) S Fobs/ 5 Feale 2 5 Sidma(Fobs) 3004020 17532165 87 987 10
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v
 v</t 2014770000125411104251021480304859 159 930342 10230342 35709=97549 11 3243425064525136493525497331 2342723284525136493525497331 11113411 50576789 1356230010103767157474748466666670086562104010 44 352746 1801227 14 23 9 11 29 14 13 -12 40 1957380 23 23 94122 34 311232 3112510 38053B 13999 999 81 ×2+052 331323 1 1024404 11080445431 020 71899 1 1024404 11080445431 020 71899 11 7 27 31 10 1 21 1 111 12 1 1212 2 211
 3
 4
 5
 5
 6
 12112
 11121
 111212
 12112

 107445
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1

 10745
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1

 10
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1

 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1

 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1 122 111111 2 1 12 2 24 10 3437062 255945 1222 40407033940830 21 1 112 22 11 22 21 112 1771237 3 12440 12 242 537708 11 - 85514578 808880005 5197200 418871 5495818148 3549 48112 1841312 389 41114 115888 846 2118781115 1 1 1 1 1 202 115 12 167 1 2777 102 50754 123709#54 29 24 30 20 3 125811062343L25514 133811062343L25514 4322233923 11 25 27 319740:875 539700:5570570 373 100:4030:430950114014 0 19 6 1437 2811 1332031578 2212 222 1000 121 01 1 3345 3102 455426075 121 01 1 3345 3102 455426075 11 11 13 078576543 1112 11 2 11 22979407925 7705704 44 73675244474 10 22122 7768977980 5 1231222232124 31221 12313 5 1231222232124 31221 12213 5 1231222232124 31221 12213 5 5 10000044001001201000001041000210 2000044001001201000010410020210 3100000440010012010000010410000010 13127367827 B701518375 7247848 907700 4747097 137 1-10790:907 C11773L728193C14211 4 1693405306377726525517 1753063777265255177 12345671500134584586801971 - OHNE CHART 1267 K 123454 F32402 F72575 F0984 11 0003 04362 05003503 11 0003 04362 05003503 11 23 15 7 122222223 124242424232 -3 221 222 16101 545 122 33 3 95067 4281 1 23 33 3 95067 4281 1 33 - non 11 30 11 23 19 2345+19791+1 146709=8654 94347093 400313221 17 6 13 11 * 11 13 37 13 33 11 13 103 35NO 11 21 8 7 11 8 1 L# 18 31 27 14 7 6 5 37 1 Ln 11 22 10 7 32 0

4

, A. . . .

 $13 \\ 15 \\ 10 \\ 12$

121221222

1312917

1721251 31375138 1375133

Anexo VII

Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de estrutura observados e calculados:

Análogo P4

Coordenadas Posicionais dos Atomos de Hidrogênio

H(C3)	-0.2280	0.2037	-0.2062
H(C4)	-0.1495	0.2211	0.0269
H(C5)	0.0563	0.1720	0.2022
H(C7)	0.5999	0.0613	0.1739
H(C8)	0.5594	0.0827	-0.0606
H(C11)	0.0409	0.0148	-0.3175
H'(C11)	-0.2011	0.0417	-0.2697
H*(C11)	0.0030	0.0375	-0.1544
H(C12)	0.0584	0.1455	-0.4710
H/(C12)	0.0198	0.2316	-0.3847
H*(C12)	-0.1827	0.1670	-0.4155
H(C13)	0.4742	0.1032	0.4992
H'(C13)	0.6337	0.1369	0.3808
H"(C13)	0.5678	0.0379	0.3866

C12 H14 D3 S I>3#sisma(I)

C12 834 03 S 33#51845(1)

Columns sive values of H $_{\prime}$	5 Fobs/ 5 Fcale 2 5 Sisma(Fobs)	Columns size values of H > - 5
$ \begin{array}{c} \text{Columns five values of H} \\ \textbf{K} = 0 \ \textbf{L}^{n} \ 0 & 6 \ \textbf{57} \ \textbf{57} \\ \textbf{4} \ 101 \ 107 \ 0 & \textbf{K}^{n} \ 10 \ \textbf{L}^{n} \ \textbf{9} \\ \textbf{4} \ 101 \ 107 \ 0 & \textbf{K}^{n} \ 10 \ \textbf{L}^{n} \ \textbf{9} \\ \textbf{5} \ \textbf{1} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \\ \textbf{5} \ \textbf{1} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \\ \textbf{5} \ \textbf{1} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \\ \textbf{5} \ \textbf{1} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \\ \textbf{5} \ \textbf{1} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \\ \textbf{5} \ \textbf{1} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \ \textbf{5} \\ \textbf{6} \ \textbf{6} \ \textbf{5} \ $	$ \begin{array}{c} 5 \ Fobs / \\ 5 \ Fcalc \\ 2 \\ 5 \ Sides (Fobs) \\ 1 \\ 2 \\ 0 \\ -7 \\ -8 \\ -7 \\ -8 \\ -8 \\ -7 \\ -8 \\ -8$	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} $

ана стана на селото н

atva value	25 01 1 /	5 Fobsy	5 Feste	2 5	i Siama	(Fubs)
1100100000000000000000000000000000000		5 121 12 01000 1100000010040 214000000114 10000000112 81000000 F0 K-1-1-1 10000000040040 K 11-1 K 11-1 K 11-1 K 100000000000000		2 CC CT110000000111 CT11000000011 CT1110000000111C T100000001111 C 2 CC CT1100000000111 CT110000000011 CT1100000000111C T10000000000		(((())))))))))))))))))))))))))))))))))

• } •

.

	Columns dive	values or	H / 5	Fubs/	5 Feale	¥ 5	Sidma(Fobs)
- : - : X			5 % 1400111142 %1111401140% %111100114% %11111111 %1111111 %	F 6 K		111113 11110000011 21110000001112 21100013 22 2221 2321012 23211312 24 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
31	40 52 1 33 30 1		32 i 41 i	0 1	201 271 44 41	о к= 0 - 6	9 19 18 2

I>3#sisma(I) C12 H14 03 S

.

.

1>3#sigma(1) C12 H14 03 S

.

1

.

C12 H14 D3 S I>3#sidwa(I)		C12 H14 03 S I>3*siama(I)	•
Columns give values of H /	S Fobs/ 5 Foald & 5 Sidma(Fobs)	Columna nive values of H /	5 Fubsy 5 Feale 2 5 Sigma(Fobs)
29 14 25 25 14 27 27 11 14 14 15 14 12 14 14 15 14 14 15 14 14 15 14 15 14 14 15 16 14 15 16 14 15 16 16 17 16 16 17 16 16 17 16 <t< td=""><td>$\begin{array}{c} 243 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\$</td><td>235, 3553456453356, 042559435, 02252436, 02264 235, 355345645336, 042559435, 02252443, 02264 235, 355345, 042535, 042559, 022524 235, 355345, 042555, 04255, 04255, 042</td><td></td></t<>	$\begin{array}{c} 243 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 213 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\ 244 \\ 210 \\$	235, 3553456453356, 042559435, 02252436, 02264 235, 355345645336, 042559435, 02252443, 02264 235, 355345, 042535, 042559, 022524 235, 355345, 042555, 04255, 04255, 042	

٨

C12 H14 D3 S I>3¥sidma(I)

- 195 -

1

5 Feale 2

5 Fobur

н 5 Feale

5 Sigma(Fobs)

10

4755 55

3 7

ั 15 3 ค

15

รายหลา

i 9 3

1Ŏ

ŝ

з

з

Ó

-6235 15

8

11

1 ...

12 12

12 11

10 11

- 7 1. л

(j.« 12 10

and the second

C12 H14 03 S

I)S#sisma(I) Columns give values of H / S Fobs/

I(3*simma(I) Q12 HJ4 03 S

C12 H14 03 S I<3%sigma(1)

C12 H14 03 S 1<3#sidma(1)

5 Sidma(Fobs)

ĨŌ

Columns give values of H / 5 Fobs/ 5 Feale # 5 Sigma(Fobs) Columns alve values of H / 5 Fobs/ 5 Feale 2 K - 82-21 3#31# 2 1 2 0 2 4 ۲. ۱0 ۲ K - 531 5, 5 3 10 ĩ K≖ Lr L -1 Ĩ. 54 7 3 1201 P300 3 37 12 4 7 ζĽ, 7 12 7 8 Í 🖷 Ца 5 4 Ĩ٥ . 71 - 6 12 K-K K 18 1.... 12 13 14 - Å 7 L≞ 1 L≖ 1 1 1 K ... Ō Kn .7 3 0 13 -5 7 10 3 2 (= ÎÓ 8 Õ 11 13 10 12 K-X-57 K: -6 K: 5 -3 **ទ**ី ក្រ K K - X - X - X ? 7 La 5 K= ۲Ľ. 13 د. ج A LOI TI -3 4 11 ĭ2 7 12 - 4 10 L# L.= 4 _13 - Š K# - 1 ģ 5 12 12 5 12 K-765 ື5 K≘ íg 51 1152 K 7 CIESTO 2 15 6°∁а 10 _14 K== 2 Ľ, 1 K = í u 11 8 ١Ó K-5=50 K-K-K-K-K-K-K 16 5 Ç.# K 19642945 8 1.57 イルジャンジョ 'n. 2 11 5 11 12 9 1 12 2 1<u>0</u> 3 1 K= ี้ เม 6=645=55 iş 8,57 3 0 2 7 5 7 Lu 7 3 15 - - - K Č.et. Ò -6 3 K∺ _1 K≖ j Ĺm 5 2 10 Í.a Kö **k**, ≈: íz ຄ.ເຼື∺ 7 ຍຸ 8 Ĺ= SBROKABBARBOBERNO 3 -1345=522442555 K--:K-2555L4 MP313CVED Q ΚÝ K - 07 = 0 = -K-K-K-K-Én. 10 10 1 9 1.-Ť 12, 4 1. 4 12 7 1 12 5 1. 4 12 7 8 Ĩ.⊶ 4 103 103 100 6 1 イーボー し、ボー 104 24 = 65 7 4 7 1Ž 72 AOHEAGAEABAEADAEADEAGE 1 1 5 Ľ. 547 51312 155 B 0 9 1 2 0 1 7 1 7 Ø К 4 n 955 ソマクタイ 12 12 11 к∺ 10 ò 5 5 0 10 [ar E. m ALL AND A S 12 12 L 12 La 17 5 13 K54 1 K54 1 K4 1 K4 1 -20 Ē.v. 1Ō 55750 15 10 10 20 33 11 5 Ľ.ª Ç.a じいてすい 14 15 14 3-17 4 Ũ.m. 4324 m2455 m 4 575 m 4 52 4 m2455 m 5 15 5 5 m 6 15 5 4 5 m 15 7 インペン 8) ۳Ĵ, L-757 10 10 NAL AURA 2¹⁰ 2¹⁰ 50 11 3¹ 7⁵ 5¹ 11 15 12 10 10 11 1275540 150 7 -1 Õ "L." 4 5 100 × Ō K - K - K 8 Î 3 4 -3 9 Ð -1 9 5 Ka 16 La K-3211 13 Én 11 17 13 5 ١Ö 1 1 K-NOVE 2 ý 10 Q. 4 2 L= 5 6¹¹ 12 1 1 9 15 8⁵ 0 10 "12 9 5 5 10 5 8 9 L= 15

.

_3 K∍

-2

Кл 6 Кл

ŝ

7 K#

101 K K

-K- K--

- K - 1253

-52 K

-4

K=

- 4

, 5 K 5

-5

and the states of the

Anexo VIII

Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de estrutura observados e calculados:

Análogo P5

Coordenadas Posicionais dos Atomos de Hidrogênio

H(C3)	0.3243	0.8204	0.0582
H(C4)	0.1218	0.7718	0.0874
H(C5)	-0.0151	0.6354	0.1421
H(C8)	- 0.3366	0.4576	0.4485
H(C11)	0.5530	0.8220	0.2139
H'(C11)	0.5367	0.7448	0.0814
H*(C11)	0.6171	0.6702	0.2107
H(C12)	0.4971	0.4845	0.1513
H'(C12)	0.4103	0.5537	0.0215
H*(C12)	0.3357	0.4782	0.1131
H(C13)	0.2360	0.4193	0.5857
H'(C13)	0.2765	0.2901	0.5289
H(C14)	0.0619	0.2863	0.6210
H'(C14)	0,1991	0.2034	0.6833
H*(C14)	0.1014	0.1538	0.5501
H(C15)	-0.2449	0.4207	0.1931
H'(C15)	-0.1570	0.4451	0.0959
H*(C15)	-0.1920	0.5741	0.1739

C14 H18 D4 S

I>3#sisma(I)

C14 H18 04 S

1>3*sisma([)

3457

11 K=

9 10 KP

		Columns s	81ve	values	of H ,	, 5	Fobs,	5	Fcalc	Ł	5	Sisma	(Fobs	5)	C	olumn	s siv	e valu	≥s of	нь	5	Fobs,	5	F
– 200 –	ОЗ45.018 СОХАВАТОТСКА:	51 41 51 44 51 44 53 34 54 55 55 54 55 54 55 54 55 54 56 35 57 158 58 158 57 158 58 158 57 158 58 158 57 158 58 158 59 158 59 158 50 158 50 158 50 158 50 158 50 158 50 158 50 158 50 168 50 168 50 168 50 168 50 168 50 168 50 168 50 168 50 168 50	0180674 331294410487975 2385550188303900 84731235 055 51158 534564	K1 K1 K1	2223312222 1111 11 22 212 12 12 22 12 12 12 1	100000111122 2231121010101111123 221110011111222 235112112111125 4334 369263605586 838982564478386326 05293550416853 85941854957160 0998		26387406374671601078692642675291657161617899071617899041617493315541491595959 2638740638674716010786926426752916459437211350232 6586753631355 87459 1213 13000836 44483552157106 10786923716135926 6586753631355 87459	278388344505943 94018267181252 09142966 011334 8135529005576 55113 1213 11117 3543448356222571974450447 14461332246586752641255488549	JARRANANACIONS CONTRACTORY DISCOUNCE TOCOMS CONDUCTORY MADE	12334 #32410 #10984574321012346789 #098745232102345547#1098745747411111111111111111111111111111111	182219549L0357549945742429332L7973779348934804L3843437971514437818 4345 4037 94244398223472211104 4074371208229592 3344859080344477818 0 1 1 2 1 1 1 1 1 2 1 1 1321 1 1 3 4 485908034467383 1	4152 7504 4615849663841379592 1618842968270017 480220091176977736	dond made brochanning and the bootstanding and the second standing the second standing and the second standing the second standing stand		47863846245859 57182606246352 64553635642576 832689193L9158431534L34 71976488260762L0740691723927L34003375357050L225889193L9158431534L34	47973844235829555 0511304057151 83181349255127 07779325 4400061524 84 11 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 1	03#321111211241243 4322011132234 4622020234 462202024 46220202 4710 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	" " " " " " " " " " " " " " " " " " "	87 0179 6721081551960116623 638454735693240526 14840510393330 5512 25507236895451875612373419367554625114 3173498645568396546253 11 1 12312 11 2367554623 638454735693240526 14840510393330 5512	מע מממע מנומנישטעעעעעעענייטע מנומנניעעעעענייטען אנואטעעעעעעניט אנואטעעעעעעניטט פאטע	 ₩1	94020153574305048575358474898247025299824470134071349839334449994319 640991783 537498043747 5825345695686897 7279742558 535664444444 558 1111 1 14 21 1 115 11 121 6 1 11 7 8	

.

C14 H18 04 S

1.

I>3*sisma(I)

- --

÷

C14 H18

04 \$	I≥3¥si≦ma(
uns sive	values of H	, 5	Fobs,	5 Fcalc	L 5	Sisma(Fobs)
	U3=3210=1098745432101235678=109875432101234578=87654321024678=0987 536-11599=14537783381854168790L8550449875432101234578=87654321024678=0987 K=1K=1	34 3334 3030431111111111000034 3030011111011112003 001111111111100380 55400503 4331 87 0179 67010815519601166003 638454735693040506 14840510393330 5540 87 0179 67010815519601166003 638454735693040506 14840510393330 554053	+ K11 K11	201484909 499113424111 5407499975399826 9018998927 0583975455 524	имь выяжаясы вылазыланаы алантылатынала азаалаттыла интала интала интала интала 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	234 35333 37511111 5111135047 3002111111120003 30300011111100003 97594 749 202138 7040041555500248 102047 759482438 7040041555557483153 120843941405988 08941757072701045 988 1437 45613455554471024437 46518609444059988 08941757070708 888 1437 456134555544710244374651860968431477373789789784709 113 111 112 988 444955798 114 115 114 112 988 64855798 114 115 114 311 311 311 311 311 112 988 644955798 115 111 1111 111 111 311 311 311 1112 988 644955798 115 111 111 111 111 111 111 311 311 1112 988 644955798 115 111 111 111 111 111 111 111 111 111

UNIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC

- 201 -

1. 11 m

C14 H18 04 S

I>3*sigma(I)

5 Fcalc Columns sive values of H 5 Fobs - 1 5 Sisma(Fobs) 89 77208044 678950887440 594480578074985858587845065 280648599079 3418 11182 11182 1118711 11182 1118711 11182 1118711 87 2234 4843 53584 42755 783758578124 83445542 834484462 908929157 3227938 4843 53584 42755 783758578124 83445542 834484462 908929157 3227938 376395258594 -1 9815538 943484558 07564648938 56636495 424354 54 918495045628797 73 985538 943484558 07564648938 56636495 424354 54 918495045628797 73 11 5 0 11 11 6 7 11 19 8 24354 54 91849504562747903320 97 73 100 -1024 #7630 2020 87 109 799 750 750 412 8 8 8 10748475543890644950736979547192519218939487097484709749245379345813979444 107484755438966495073697954719251921893948709748709749245379345813979444 0 916487933484572361 044147588651 51869846 190730 02 539914854840456 869688795548511859484642686778845 01869886 190730 02 539914864648648670867 018696887
 KITIT
 <th **HUNCH** Cucurorosa Societa Contra La La La 1=4324=098543242345=874543210124=98754310124=75421012=845 2012 9565 407369694570 251925441893 48539329011771833176731831 9565 406656375921814860384954941893 9326537 34370397 443 12 11 1 1 1 1 5 くいいいい MULTINGUNG Manunus and a second 12220 4323221 **MUNUMUNUMUM** Americana +0000000 P CACANONO 4 **NUCLEANDARCENN** mmemmat MULLINNOULUN 4 MMANAGAMAM 2221221 うちょうできょうできょう MUNNANAU BUNNNNN 12 1030000 54227777 שושנעני K= -8 -4 22 Ż 3

C14 H18 D4 S I>3*sisma(I)

ns sive values of H + 5 Fobs+ 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

Co	lumns sive	values	of H 🛌	5 Fobs,	5 Fcal	c %	5 Sisma	(Fobs)		Column	s sive	values	of H	, 5	Fobs,	5 F	calc	L 5	Sisma	(Fobs)	
K1K1K1K K K K K K K K K K K K 111K 111	L9 L7 0 L2 1 2 1 1 5 80 1 5 1 4 1 5 4 4 5 5 6 5 5 5 1 1 7 3 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1	- K K1-1010=780=1=3:29=986102=983238=766=60=::::::::::::::::::::::::::::::::	21 22 20 9 5 33 84 11 22 1 25 20 24 12 25 33 84 12 25 12 25 12 25 12 25 12 25 12 21 22 12 21 22 1	55 7 3 53 3439 567 7 555 53 577 7 555 53 757 75 557 75 555 73 55 73 56 34046 735 4457 54 	6943344 81537144 8460348 8596904 832458 815370 80005474 1913442 19821589519 111333 8460348 19338859409 1535242 141 8111333 8460348 19338859409 1535242 141 8111333 8460348 19338859409 1535242 141 8111333 8460348 19338859409 1535242 141 910459104 10791409937 10202 11112 11122 1122 1122 1122 1122 1122 1122 1141 141 141 141 14114<	5054585 0775 5838 5 8072456 995453407 767 566 633 6397411 8543737 1111 KI	66 = 75158 = 9832114567 = 75421024567 = 74 = 32 = 412 = 75 = 14189 = 57 = 182368 = 05246 5 121 11 1 1 2 11 2 12 2 121 8 9 0 8 Log	124 1122411112 12224312221 22 411421432 5215 1 1 5 15 2 11 5 1 51 51 97 89 33566 07 776566 84851 96 19346 7794861260 65646003545 65 51 977 89 33566 07 776566 84851 96 19346 7794861260 65646003545 65 51 977 89 33566 07 776566 84851	8 4 4 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	6 21 7 212 2112 2 2 1121 10 1 21 2 16 10 2 18 2 9 886 L08 2 9 L09 2 1 2 1121 10 1 2 12 13 2 14 2 15 16 L09 349 3 L09 9 L 2 15 9 L09 9 8 L92 9 886 L08 L09 349 3 L09 9 L 2 15 9 L92 9	580 97614866 745 666728 3 82 155685 7690459 449888 88 825556 723 201 26502703 L13 746888 7 91 850614 5664931 853331 69 231414 L27 111 115685 7690459 449888 88 115568 7167	K K1-K1 K K1- K K K K-	12221 9 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 1 12221 9 1 2 3 4 5 6 7 1 2 212 2 1 2 211 2 21 1 1 1 1 1 1 1 1	12112161 71 711 1 71 17 127 1113 7123 7 1 1 74211712182118111 267797 115 22 33243 440 7684 2054074 1056 42151 4421 208 515 00515 1 111 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	16#03456#923#0245#8710#76213#542123#510#7601#0935#6235#986334#7451 K1 K1 K1 K1 K11 K111 K111 K11 K11 K11	12 22 3 4 121 2 6 210231L028998L097L1989L9527L000999L9969 12 22 3 4 121 2 6 210231L028998L097L1989L8379L9527L000999L9969 11 1 2 12 12 3 121 112 9 9 L9527L000999L9969 19 10 1 1 1 2 1 12 3 121 112 9 9 L9527L000999L9969	45 74343 912 9548 7422 55558 663476 760 6205 9616 3641 875246 4523 14 37676 157 0151 0603 31230 261499 803 6970 3753 9558 652510 2025 1111 11 11 111 111 111 111 111 111 111	3#764393#654#222#976543#74034#9543#64210#60#65310#54242#8#8762#7484#8753#6	917391410801191197109755147001819961941909301019191809313954164 91739141080119119129710945514700181996194190930101919181099313954164	9 71535 555 88 663484 80996 4399 46198 38 13848 42829 8418 6710 1 9 71535 555 88 663484 80996 4399 46198 38 13848 42829 8418 6710 1 1 11 1 11 100120001 001 030031 00101 10111 1 1 11 1 1 11 1 1 11 1 1 11 1 1 11 1	リーシュース・スクス ジネースネシジュレース・スタンス アスシス コイスネシーション コンション シャンション アンキレーン ジョン・シン

4

and the second

C14 H18 04 5

I<3*sisma(I)

C14 H18 04 S

÷

•

.

I<3¥sisma(I)

1



....

-

- 203 -

1.2. 5

Anexo IX

Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de estrutura observados e calculados:

[Cu(NCO)₂(diMeen)]₂

Coordenadas Posicionais dos Atomos de Hidrogênio

H(C1)	0.7410	0.3966	0.1876
H'(C1)	0.6158	0.3706	0.2333
H(C2)	0.5855	0.1918	0.1233
H1(C2)	0.6302	0.3172	0.0596
H(C3)	0.7690	0.0457	-0.0038
H'(C3)	0.6669.	0.1599	-0.0324
H"(C3)	0.6401	0.0341	0.0384
H(C4)	0.8655	0.3219	0.1120
H'(C4)	0.7934	0.3266	0.0037
H*(C4)	0.8887	0.2053	0.0327
H(C7)	0.7119	-0.2991	0.5068
H'(C7)	0.8432	-0.2616	0.5607
H(C8)	0.9091	-0.2246	0.4225
H'(C8)	0.8684	-0.3832	0.4242
H(C9)	0.6145	-0.3289	0.3800
H1(C9)	0.6992	-0.4381	0.3316
H*(C9)	0.6315	-0.3194	0.2648
H(C10)	0.7807	-0.2575	0,1995
H'(C10)	0.8596	-0.3729	0.2612
H*(C1Q)	0.9037	-0.2153	0.2650
H(N1)	0.8067	0.2863	0.3050
H'(N1)	0.6877	0.1956	0.3152
H(N5)	0.6848	-0.0899	0.5241
H'(N5)	0.8202	-0.0505	0.5039

Cu2 C12 H24 N8 04	1>3×sisma(1)	Cu2 C12 H24 N8 04	I>3*sisma(I)
Columns sive values of H /	5 Fobs; 5 Fcalc & 5 Sisma(Fobs)	Columns give values of H ᠇	5 Fobs: 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)
$ \begin{array}{c} \textbf{K} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} \end{array} \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} = \begin{array}{c} 0 & \textbf{L} \\ 1 & \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} \end{array} \\ \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} \end{array} \\ \textbf{L} \end{array} \\ \textbf{L} \end{array} \\ \textbf{L} \end{array} \right) \\ \textbf{L} \end{array} \\ $	$ \begin{array}{c} -1 \\ -2 \\ -2 \\ -2 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\$	$\begin{array}{c} 103122 \\ 95 \\ 122 \\ 22 \\ 122 $	5 1 222732.6469 6 4433.02210.000.334679 35433350.23334555 87.6454555455 7 22582.6469 6 4433.02210.000.334679 35433350.23334555 87.6454555455 7 2268867 124571213890704212139907042121390677723346579111102123316672212139070421213906777255445332255110012335222128929161.33130217231465454557911112213380477596473312010920113110212334651970201331201111112213380475567911112213380475596821212299161.331403191731465111122133804755968211221299161.33145567891112213380475596821212295122121299161.3314556789111122133804755968212221289161.331456777255544557911112215524352111221338047559682112212299161.331456777255596821010000111221554667772555968210277555445559682102775554455596821122755264657725559682112275526466777255596821122755264667772555968211227552646677725559682112275526664755966821122755266667772555968211227552666677725559682112275526666777255596821122755266667772555968211227552666677725559682112275526666777255596821122755266667772555968211227552666677725559682112275526666777255596821122755266667772555968211227552668203334352112275526666777255596821122755266820333435211227552668203334352111221555968211227552668203334352111122155596821122755266820333435211221555968211227552668203334352112275526682033343521122755266820333435211227552668203334352112275526682033343521122755266820333435211227552668203334352112275526682033343521122755266820333435211227552668203334352112275526682033343521122755266820333435211227552668203334352112275526682033343521122755266820333435520233343521122755266820333435211227552668203334352112275526682033343555968211223353435666777755559682112233534555596821122335345555968211223555968211223555968211223555968211223555968211223555968211223555968211223555968211223555968211223555968211223555968211223555968211223555968211223555968211223555596821122355556678955111112215555667895555567895555567895567895556789555555567895555678555567895555678955555678

•

.

.

The second se

- 205 -

Columns sive	values of H ;	5 Fobs:	5 Feale	1 5 Sisma(Fobs)
$\begin{array}{c} 794\\ 745\\ 9745\\ 978\\ 978\\ 978\\ 978\\ 978\\ 978\\ 978\\ 978$	3314 3874	- 2012345678902111102234767802678097551111124 9535521111112452221212121212121212121212121	21122222344677 65433221223344 86433542333334568 965433233755668 966 48273907676735672226921223344 86433542333334568 965423332311 1823323111 516 73 567222692188099 744311180 18755253668 966 33464885644388 81777099998999 744311182 56895670611875536626526385 3115 18735655844238 81777099998999 744311182 56895670611875536626526385 3115 18735655844388 81777099998999 744311182 56895670611875536626526385 3115 18755558467438 817770999999999 744311182 56895670611875536626526385 3115 18755558467438 817770999999999999979540120225536668 966	55534558 9195577558 9195558 9195558 9195577558 9195577558 9195577558 9195577558 9195577558 91955775558 9195577516 995577716 995577716 995577716 995577716 911227557 L 10011 113496000 1 1 1 1 1000 1 1 1 1 10000 1 1 1 1 1000 0 1 0

I>3#sisma(I)

	Columns siv	e values of H +	5	Fobs,	5	Fcal		5	Sisma	(Fobs)
1	$ \begin{array}{c} c \\ c$	$ \begin{array}{c} \mathbf{v}_{a} 1 \mathbf{u}_{b} \mathbf{s} \mathbf{s} 0 \mathbf{f} \mathbf{H} \mathbf{h} \mathbf{h} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{f} \mathbf{h} \mathbf{h} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{f} \mathbf{h} \mathbf{h} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{s} \mathbf{s} s$	ม ภทม มงสวดแขนขณาขณามารถม งามสมภาณาขณะแนนเนาวาสรร กฎประสะทุฎภาพวิทรุปรา ป	\$ 642012345790#840101039798#84301010407#57#53146#31097654321012345689 6 F	5 5743711158456L03380154771L92249541984L02550L89312774404590636788 792409306270 63057042803 54916504430 85722 93 07710904065937045248 11221111 1 1911111212 11 1101 1111111 11112 1 14111263 31457044590636788	F	* 6442444446609 76553555568 78956855891 882222 756432111111131122237	5 98765432101234568902*08654321012345601*1098765432101234567902*8 111111111111111111111111111111111111	a a b c c c c c c c c c c c c c	(F 21423111252526 2 31 1 22 11211 11 1 11212 1133234211 21 1 0 1 22 11233 2 47101127256 2 31 1 22 1125350655384495072546596101177256 4 89804401914061909356 50355725318293339 6713388439711654735468 2 9
- 5	266 26B	$\frac{2}{2}$ $\frac{-8}{-7}$ $\frac{136}{136}$ $\frac{142}{142}$	5	- 11 K≈	197	197	5	-10	114	107

.

I>3*sisma(I)

うういいいてい

0121515

0594

022333757

5

Cu2 C12 H24 NB 04

.

.

. **4** • • • •

Cu2 C12 H24 N8 04

- 206 1

Cu2 C12 H24 N8 04	1>3¥si⊴ma(1)	Cu2 C12 H24 N8 04	I>3×sisma(I)
Columns sive values of	f H , 5 Fobs, 5 Feale %	5 Sigma(Fobs) Columns sive values of H ,	5 Fobs; 5 Fcale 1 5 Sisma(Fobs)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			7667 7453355766233334569 4434335665135644497 972442 90 1114 101445597476233354569 11142972409 111424774795365517747069 91 1124 11101447954479550200346457747069 11142972446 111111774769667 90 1114 111125477479566515574567 1111117772326651186671557667 11168887113667155766788 90 1114 111125477478567 11111177723266511866715574567 11188577186671557947698 90 11111125477788517669 111111177723266511866715574567 111885971186671557988 111885971186671557988 90 111111125477788517669 11111117772326451867718567788567118687118677188588 11111117778851867718988771399838688 90 111111111111111111111111111111111111

A.

+

•

- 207 -

a Aret in a c

4

1

	0.2 012 1124 119 04		Cu2 C12 H24 NR G4	
		1/34515Ha(1) E Cobe - E Combo f E Cidena(Kobe)	Columns dive values of H	1/34515ma(1) 6 5-5-6 6 5-6-6 5 5-6 5
- 208 -	Cu2 C12 H24 N8 04 Columns sive values of H , -5 156 155 4 4 1155 123 -4 60 63 4 6 154 158 -3 50 45 4 8 9 L= 8 -1 276 271 2 -5 1225 225 2 194 154 3 K= 9 L= 8 -1 366 371 2 -5 225 225 2 195 182 197 3 3 76 685 4 110 119 3 4 71 65 5 1143 140 4 5 144 148 9 1147 118 6 7 1445 156 10 7 6 88 9 K= 10 47 -1 2260 4 1 104 9 -1 2260 157 3 3 1064 94 -1 1266 157 1 3 1064 94 -1 1266 157 1 3 1064 94 -1 1266 157 3 3 0 1 139 144 0 2 138 49 4 -7 103 104 94 -1 1266 157 1 3 1064 94 -1 1266 157 1 3 2 2 110 8 5 1 435 128 49 4 -7 397 433 67 99 134 192 5 -4 3997 4139 9 134 192 5 -4 399 419 9 134 192 5 -4 399 419 -1 1266 155 192 5 4 43 -1 1266 155 192 5 4 43 -1 1266 155 1 22 249 1 446 4 -7 397 433 67 99 134 4 133 5 -4 399 419 9 134 192 5 -4 399 419 -1 266 74 192 5 5 4 43 10 1262 2491 -5 1 95 192 4 5 5 146 106 190 -5 1 419 124 3 10 116 119 -75 1 887 168 4 2 6 1064 1009 1 419 414 3 10 116 119 -77 188 5 -4 399 419 -10 2035 192 4 5 5 1475 128 819 9 -10 2035 192 4 -113 182 192 164 106 1009 1 419 414 3 10 116 119 -79 193 186 4 2 9 40 1262 2491 469 -77 1885 192 4 -11 172 166 10 10 168 199 -10 128 119 -9 9 140 190 7 -11 1172 166 10 10 168 199 -10 128 119 -9 9 140 190 7 -11 1128 114 168 -9 9 140 190 7 -11 1188 199 -10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1	$ \begin{array}{c} 1>34 \text{ sidma}(1) \\ 5 \ Fobs, \ 5 \ Fcalc \ 1 \ 5 \ \text{Sidma}(Fobs) \\ 6 \ -2 \ 1300 \ 125 \ 3 \ 2 \ 67, \ 57, \ 77 \ 8 \ 6 \ 1667 \ 8 \ 74 \ 657 \ 77 \ 8 \ 6 \ 1667 \ 8 \ 74 \ 657 \ 77 \ 7 \ 8 \ 74 \ 657 \ 77 \ 7 \ 8 \ 74 \ 657 \ 77 \ 7 \ 8 \ 74 \ 657 \ 77 \ 7 \ 74 \ 64 \ 74 \ 74 \ 77 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7$	Cu2 C12 H24 NB 04 Columns sive values of H , -3 387 395 3 8 8 8 8 1 = 10 -1 468 466 3 -7 86 80 -1 468 466 3 -7 86 80 -1 200 213 22 0 86 80 -2 213 227 3 4 -3 90 1 60 23 277 20 3 4 -3 90 1 60 23 277 20 3 4 -3 90 1 60 23 277 20 3 4 -3 90 1 60 24 1 150 4 1 192 1 995 1 80 81 6 1 192 1 995 1 80 81 6 -1 200 209 8 192 187 6 1 192 1995 1 80 81 6 -2 884 90 1 90 132 187 6 1 192 1 995 1 0 194 194 8 K= 10 4 -3 10 88 -7 20 6 -2 84 90 1 90 1 122 135 6 1 109 -14 60 6 -12 136 K= 4 L= 10 7 20 209 9 9 9 10 10 4 194 8 K= 10 L= 1124 -7 220 2211 4 K= 1 188 90 -7 10 193 184 2 - 4 388 3380 -7 264 60 6 -12 1885 10 -4 388 3380 -1 100 193 184 2 - 4 3109 100 -1 100 193 184 2 - 4 3109 100 -1 100 195 4 -12 135 6 8 100 -1 100 4 5 1221 266 4 -2 20 -2 104 90 4 5 1221 266 4 -1 2 104 104 4 -6 2210 209 -1 100 195 4 -12 100 4 107 95 4 -12 100 -2 264 2047 8 112 100 - 4 5 1221 266 20 -1 100 7 95 4 -12 100 -2 266 20 -2 104 90 101 4 K= 2 71 260 20 -2 104 90 101 4 K= 2 71 260 20 -2 104 90 101 4 K= 2 71 260 20 -1 107 95 4 -12 100 -2 260 20 -2 104 90 101 4 K= 2 271 260 20 -1 107 95 4 -10 20 -2 104 90 101 4 K= 2 271 260 20 -1 107 95 4 -10 20 -2 104 90 101 4 K= 2 271 260 20 -1 107 95 4 -10 20 -2 104 90 101 4 K= 2 20 -2 100 90 101 4 K= 2 100 20 -1 100 90 101 4 K= 2 20 -2 100 90 100 4 K= 2 100 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
. •	• 4.•• , a i			

Cu2 C12 H24 N8 D4	I>3#sigma(I)	× .	Cu2 C12 H24 N8 04	I(3*sisma(I)	
Columns sive values of H +	5 Fobsø 5 Fcalc &	5 Sigma(Fobs)	Calumns sive values of H	l, 5 Fobs, 5 Fcale &	5 Sisma(Fobs)
$\begin{array}{c} -3 & 84 & 91 \\ 443 & 145 \\ 76 & 12 & 76 \\ 143 & 145 \\ 77 & 145 \\ 97 & 1231 \\ 1778 & 1231 \\ 1231 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1123 \\ 1232 \\ 1132 \\ 1232 \\ 1132 \\ 1232 \\ 1132 \\ 1232 \\ 1132 \\ 1132 \\ 1232 \\ 1132 \\ 1132 \\ 1232 \\ 1132 \\ 1132 \\ 1232 \\ 11$	$\begin{array}{c} 7 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 & 5 & 6 & 8 & 9 & 8 & 8 & 6 & 4 & 7 & 9 & 8 & 6 & 6 & 9 & 7 & 6 & 5 & 7 & 6 & 7 & 7$	0 77 76 7 1 182 182 7 3 204 207 8 -7 91 89 9 -6 151 134 7 -5 104 107 8 -4 119 112 7 0 125 119 5 2 238 232 7 4 207 219 7 4 207 219 7 4 207 219 7 -4 112 105 6 -4 12 151 156 6 -4 76 92 10 -3 88 74 7 -2 151 144 5 K= 32L* 16 -4 76 92 10 -3 88 74 7 0 240 254 8 K= 4 L28 7 0 240 254 8 K= 4 L28 128 7 0 240 254 8 K= 1 L= 17 8 -3 18 155 11 K= 5 188 175 8 -1 72 19 107 7 -1 183 205 9 1 183 205 9	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} 13 \\ 14 \\ 14 \\ 20 \\ 13 \\ 14 \\ 20 \\ 13 \\ 14 \\ 12 \\ 14 \\ 12 \\ 12 \\ 12 \\ 11 \\ 12 $	$\begin{array}{c} 97\\ 53\\ 1\\ 97\\ 7\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12$	063 860841 71703 073607 1869601 7271594 12180 935627820731144 4617 120 2120 21201 23120 3442025 2422492 20592013 1 12122 41224 132222 11 11331 420 2436 087520 60463 44224 970245 2059204 12122 4244 13222 4247 122 341850 * 442411 7221587492 970245906 41077 42 411224 132252 11 11331 4122 9 341850 * 442411 72221587492 970245906 41077 42 1311211324 13223 11342 4457 9 341850 * 442411 72221587492 42442570255032 * 11 113214350567850 2013 112211323244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122113244947 8912 * 1122112 * 1122113244947 8912 * 1122112 * 1122113244947 8912 * 1122112 * 1122113244947 8912 * 1122112 * 1122113244947 8912 * 1122112 * 1122113244947 8912 * 11221* * 112212 * 112212 * 112212 * 11221* * 112212 * 112212 * 112212

٨

r.

Cu2 C12 H24 N8 04

-

I(3#sisma(I)

- 209 -

ļ

, .

Cu2 C12 H24 N8 04

	Column	s sive	values	of H i	5	Fobsi	5 F	calc 1	5	Signa	(Fobs)	Colum	ns sive	values	of H	•	5 Fobs	, 5	Feale a	i 5	Sisna(Fabs)
4138210811#21075189012#2186480#0#65439#965545678#87520245786421015 11K1111-1K1111- 111K11-1 1K11-1- K-1 K-1	234 234 234 234 234 234 234 234 234 234	850 949965 62218289436 2393122 0965013 127431259 421430194 9514737 541 283528 2301562314 22 1232 2222111 412113333 522113215 2551212 2143 4214 3411112312 13427123 3 32 4263244552221348 813580716 6762209	K K 11 K 1K			1K1 K K K K K K K	8 11511122514441225262246632222736722241144122311216123141334 0L981889L08881890L89047L12571917L665166L0856679L0297391L901071714L 0	9 869394 10991130 98724 13878326 752956 3168020 3044031 968497347 3 32 223 412 1134 55145 42411345 523125 411114 4232131 33111 211 3 4 1423344 64 12436613457 256 141025816 3428485 9630514 713983914 3 52 223 412 1134 55145 42411345 523125 411114 4232131 33111 211	3281#2872712#21098765245568901#072579#0325689#9754314788841136#64113	1009 L4425889 L5437993643786709 L982717 L1888990 L099898590 L9828252 2511 5 5541141 553441133122211121 113353 211144332 2324252 2524252 254 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	43354 6094551 2731862071346079 573120 3558203 261998582 3411826 475 46675 3677011 3477549162531641 427245 3528155 067705958 9780108 143 46675 3677011 3477549162531641 427245 3528155 067705958 9780108 143 434352632341543425421133344135144 625 21355 5 116222454 463451125 522	 1 255 2725 5132 12244131454 3411344 441 3231214 12441122 431214314 2 8 8 441 3231214 12441122 431214312 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	351 0413 1703 0438655406 0693704 642 0618668 93086431 96 7754559 3 367 7643 1400 8143854872 9059077 980 2704289 62063949 69 5374774 0 367 7643 1400 8143854872 9059077 980 2704289 62063949 69 5374774 0	-035489=9102468=7450356=54334=45=1091901=3209878912=20901901=27457 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	4443412 9734424 5621362 26622 11 5141131 2211114354 53112143 21313 7167490119806011362 26622 11 5141131 2211114354 53112143 21313 9 0 0 1 2 6622 11 214131 2211114354 53112143 21313	1 11134 42 1150 2450274 52235 14 1014345 45288244997 63005058 18040 63436 466414435696 39361655 7 175362 417 5 31 142723 1222 724514	0803282 6084482 4512666 63504 27 2910984 3876400409 45707040 45010 K1 1K1 K1	8 2010598825921284489701034011490510851483881871044019795519455717928 20105988259212844897010340114905108514511311122242544 4214222 11113 5131 0 1 1 1 0 11113 5131	4 054295043 58333511 2500142369 494271412 9435400 84712 04230 5931 3 4122 1131 12112214 4113111311 41122133 5522124 15355 41111 1212 8 883049690 24722994 4806162342 425539281 1457143 66098 16189 0242 37 31624125751141533735632 13477 5 1431217247365 76561 8 113 85322	01412=32103901=9864121=+6781=210976180=1632678=070469=9875300257=86 11K11111 11K1111 1K1 11 1K1 1K1 1K111111	12211 24553145 1413311 14135 424411132 3343132 242114 834234155 24 49889L96712881L8493237L80748L700699670L5906885L076894L203097952L02	20941 86387963 0029636 52667 093376880 6311950 233738 102440639 90 62230 20723102 6468853 70828 991604188 6083733 126748 611709729 90 62230 20723102 6468853 70828 991604188 6083733 126748 611709729 90 123 18 45331768 32314 826 20828 991604188 6083733 126748 611709729 90 123 18 45331768 32314 826 20828 991604188 6083733 126748 611709729 90

.

A

Columns sive values of H . 5 Fobs. 5 Fcalc 1 5 Sigma(Fobs) values oť H 5 Fobs, Columns sive 5 Fcalc 2 5 Sisma(Fobs) 20 34 29 29 39 309389 " 14 206027039244 430096 67863562 80321567 5232541 037192463 85733094 13 4411012 132 111311 03111131 1121332 6541123 432011114 130210101 84 88845934145 908688 00617531 57518173 8464318 589444600 66051150 130051150 1 11 13233143544 2333 551442135 7237325454621 1 11 1323313544 2333 551442135 7237325454621 1 1 1 512422 3211252 613331521 623222153 6 7 1 2 2 2242312 222253 512422 3211252 613331521 623222153 4326 52422 444132 2242312 22253 5 6 7 1 2 2 2242312 222253 67L00399275595L147877L69202797L58355111333225855211111442L20888870 41 224317L34137554135331444314655551113332258552211111442L20888870 10319887 8887 104197 1041977 7743808 9934408 84799354 28588 73458 28332880 9145054051 374085184 112613118312 22554135455252 31212633332862 9145054051 376085184 26233 302155559 5741924225 55740934 0040475 7305704 00 74072209 59082 121 100 1509 439 439 1938
 Image: Constraint of the second sec 42333015 505841190 319923 19923 2109842114890"25544"109427890"8098754079"086420"855236"8655452113456 9942284814645 8049 955166382 191773587 373819 132532 240108082012 1 54 32515061820344221452035341324201 22520 32410525747434523 13132221111311 10111 413223114 131112111 431113 11113 11111314 4313112 42111 23112 13122314 1331122121 213112232 224128 981638 1354214 144 23838 10 52723133 4000010 11 41449945 1121324582 1121324582 344 124 1487 224 413322 4411313314 21411 1231 2331 41313121134 111111 82832 86995387 2767 3955 11311 93 1191 1121 1312234401 41874491 62134347 701478734590415 681748 97328 990538 13122111 1411221122 3323 131233 3331 1312218 125720582 1477374490181166 997485 79823 893278 11243312218 11243312451461 997485 1114 621893278 1423926752 1223122312 5825032 5998302 43 64593079 54025 4141142 2331142 44 13111133 42111 7323164 545 3554629372411 4393554 432112977881290420 19 29 41 11 18 44 14 44 44 145 15 14 15 14 14 14 131936 301417457303 140101311104 4242273312 11 901#97653113 19 29 210 21 21 21 21 10 11 44001345 4400134 $\begin{array}{r}
 2 \\
 13 \\
 34 \\
 32 \\
 21 \\
 15 \\
 \end{array}$ 1443 450 2154600 34= -11 -10 -12 -1 43 43 40 141 3 Ŭ.º 49 48 48 48 46 19 19 17 23

211

4.00

Cu2 C12 H24 N8 04

1<3*sisma(1)

Cu2 C12 H24 N8 04

1<3*sisma(1)

12 C12 H24 NB I	4	I<3¥sisma((1)		
Columns sive	values of H +	5 Fobs,	5 Feale	1 5	Sigma(Fobs)
3 1 5 1 5 1 1 5 1	$\begin{array}{c} -2 & 0 & 3 \\ -2 & 48 \\ -1 & 520 \\ 1 & 33 \\ -1 & 520 \\ -1 & 520 \\ -1 & 520 \\ -1 & 520 \\ -1 & 520 \\ -1 & 520 \\ -1 & 520 \\ -1 & -1 \\$	429 1424 1924 1924 1924 1924 1924 1924 1			

.

A A ST ST

a...

.

. . .

.

.

•

Anexo X

Coordenadas posicionais dos átomos de hidrogênio e fatores de estrutura observados e calculados:

[Cu(NC₃)(NCO)(diEten)]

-

Coordenadas Posicionais dos Atomos de Hidrogènio

H11	0.7652	0.2150	0.2161
H12	0.6059	0.1670	0.0525
H21	0.4730	0.1637	0.2186
H22	0.5976	0.0794	0.2632
H31	0.9203	0.0053	0.2111
H32	0.6962	0.0108	0.1465
H41	0.7149	-0.0177	-0.1264
H42	0.8280	0.0391	-0.1129
H43	0.6221	0.0700	-0.0975
H51	0.9295	0.1687	0.0314
H52	1.0864	0.1103	0.1733
H61	1.1570	0.2618	0.2745
H62 H63 HN1 HN2	1.0992 0.9400 0.6964 0.6640	0.1933 0.2420 0.2035 0.1159	0.2380 0.4633 0.5536

.

A

4

Cu1 C7 H14 N6 O1

I > 3*sisma(I)

Cu1 C7 H14 N6 D1

(()simia() 3

- 214

1

ъ.,

Cui C7 H14 N6 01

K----

67=876543210

1005647404304

134 # B65351-0

1 X 9 E 9 CIGRUM

.

.

I > 3*sisma(I)

5450465766

875454434455789

67554543458609

8656544434466788

8966544

12

10 Sisma(Fohs)

345677

87775545455566799

1776665453575978

868665546567

8777555457

Cui C7 H14 N6 O1

$1 > 3 \times sisma(1)$

	Columns sive	values of H 🔸	10	Fob.,	10 Fcal	င်းနို	10	รี นสพล (Fob.	. 1
341341711111111111111111111111111111111	6 6 7 6 8 8 6 7 5 5 5 4 5 6 6 7 7 7 6 7 5 7 4 6 7 7 8 0 7 8 7 6 5 6 6 9 8 6 7 7 7 8 7 5 6 7 7 6 7 8 8 8 7 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	$\begin{array}{c} 242 & 699966 & 433331 & 0918 & 551 & 87986932 & 95841253721655 & 4576059788484 \\ 10003996465 & 7011635892371 & 0918 & 551 & 8798672351 & 3188412537210 \\ 111399644861 & 848519237 & 70707 & 4902 & 008 & 179538802 & 2955528418 & 32121415802950049 & 842344 \\ 11132 & 70707 & 4902 & 008 & 179538802 & 2955528411 & 32121415802950049 & 83134 \\ 1112 & 81837 & 70707 & 4902 & 008 & 179538802 & 2955528411 & 32121415802950049 & 83134 \\ 1112 & 81837 & 70707 & 4902 & 008 & 179538802 & 2955528411 & 32121415802950049 & 83134 \\ 1112 & 81 & 1129 & 111010107958802 & 2955528411 & 321214415802950049 & 83134 \\ 1112 & 81 & 1129 & 111010107958802 & 2955528411 & 321214415802950049 & 83134 \\ 1112 & 81 & 1129 & 111010107958802 & 2955528411 & 321214415802950049 & 83134 \\ 1112 & 81 & 1129 & 111010107958802 & 29555208411598841253721012345602950049 & 83134 \\ 1112 & 81 & 1129 & 1111010107958802 & 29555208411598481253721012345602950049 & 83134 \\ 1112 & 81 & 1129 & 111010107958802 & 2955520841159841253721012345602950049 & 83134 \\ 1112 & 81 & 1129 & 1111010107958802 & 2955520841159824 & 9849643570077 & 20040 \\ 1112 & 81 & 1129 & 81 & 11010107958802 & 2955220 & 101234560029500049 & 83134 \\ 1112 & 81 & 1129 & 81 & 11010107958802 & 2955220 & 1100123455602950049 & 83134 \\ 1112 & 81 & 1129 & 81 & 11010107958802 & 2955220 & 11001234556029500049 & 83134 \\ 1112 & 81 & 1129 & 81 & 11010107958802 & 2955820000000000000000000000000000000000$	779 87770 07861 9968 867 76543667 987844443566667 7545444465799 7675	1	21453 114 213154443 2215111133 612161 12414512117111113413125111 8 933704920 84812201516212 8202287155 189074494484940839 119432515981269 1 9337049310 84812201516212 111 347122 1 125149449449408 9337049310 87016927210671755 18907551204471723070 1506618675581269 1 93370494717251567516212 8202287155 1004471723070 1506618675581269 1 1111134131544443 22115111133612161 124145121171111134131251111 8	555356878 94755444358677 7465554356 886646356668 8867655654556788		8548946004.144559460.414832.1423584679799.130084.5251.1949.65588.20.1348 69278186462.8137680.23620.67 557.528448930.48986331688.0945023822.1648 72278186482.8137680.614832.1423584679799.1300084.5251.949.6558851.01348 111 13 3101.21120111.3001.13001.11120111.3001.11120111.13001.1112011.1112011.111201.111	30 41 401 110 2013 2411 11 11 43 21 124 24 4102941127244011142244032694403269440524405244569456945694	キャムリビビるかビディー・アンドのからにする人はから、ショオアム・シキノングアームソンカウムビデビタ・ドグアリアムビアをバイムシードノアドー

- 215 -

Columns sive values of H + 10 Fobs+ 10 Fcalc 1

Cu1 C7 H14 Nó O1	I > 3‡sigma(I)	Cu1 C7 H14 N6 01	I > 3*sigma(I)
Columns sive values of H + 10 Fol	obs, 10 Feale & 10 Sisma(Fobs)	Columns sive values of H ;	10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sisma(Fobs)
$\begin{array}{c} 239 \\ 2433 \\ 2554 \\ 2552 \\ 2452 \\ 2452 \\ 2449 \\ 2552 \\ 2452 \\ 2452 \\ 2449 \\ 2552 \\ 2452 \\ 2554 \\ 255 \\ 25$	$\begin{array}{c} 1 \\ 3 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 2 \\ 9 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 1$	$\begin{array}{c} 99.644.07 \\ 112.221.083.99.07.56.09.07.56.09.02.111.02.016.07.44.02.09.000.000.000.000.000.000.000.000.0$	$ \begin{array}{c} 4 \\ 9 \\ 9 \\ 9 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1$

٨

(

.

.

.

.

- 216

ł

•

1: *

a de la casa de la casa

•

.

•

.

	Гил Г7 Н14 N6 OL I > Зжијања(I)	Cut C7 H14 N6 D1 1 3 Km dwo (1)
	Columns give values of H + 10 Fobs; 10 Fcalc % 10 Sigme(Fobs)	Columns dive values of H + 10 Fonds, 10 Forday i 10 Symmutications
- 217 - •	Colomns are vertee of the product of the product of the color of the product of	3 1

udust geze and the second s

Cu1 C7 H14 N6 O1

Cu1 C7 H14 N6 D1

1.

1 < 3*sisma(1)

.

τ.

Fcale & 10 Sigma(Fobs)

	Columns sive	values of H	→ 10	Fobs: 10	Feale 8	10	Sidma(Fobs)	C	Columns s	sive v	/alues	of H	, 1	O Fobs	, 10
X X X X X X X X X X X X X X X X X X X X X X X X X	10 11 10 11 <td< td=""><td>- 2 4 # 7551-15 # 7 64154 # 6545 # 5165 # 65 # 7 65 # 7 55 8 1 4 55 6 6 5 4 4 5 1 6 5 5 6 6 7 5 5 4 4 5 1 6 5 5 6 6 1 6 5 6 6 1 6 9 8 4 0 4 # 6 1 # 7 6 4 1 5 5 6 4 4 5 1 6 5 5 6 6 1 4 4 4 2 5 5 5 4 5 1 6 1 7 6 1 6 5 5 6 3 1 5 5 6 6 1 6 9 8 7 5 1 4 4 4 2 5 5 5 1 6 4 4 5 1 6 5 5 6 3 4 4 6 3 1 5 5 6 6 1 2 9 6 2 4 3 5 4 3 4 1 2 9 7 5 1 4 4 4 2 5 5 5 4 3 1 1 6 5 5 6 3 4 4 6 3 1 5 5 5 6 1 2 9 8 4 3 5 4 3 4 1 2 9 7 5 1 4 4 4 2 5 5 5 4 3 1 1 6 5 5 6 3 4 4 6 3 1 5 5 5 6 1 2 9 8 4 3 5 4 3 4 1 2 9 7 5 1 8 1 4 1 7 1 6 5 5 6 1 1 2 9 7 5 8 1 4 3 5 4 3 4 5 1 1 6 5 5 6 1 1 2 9 7 5 8 1 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 3 5 1 1 6 5 5 6 1 6 9 8 9 8 1 8 9 1 7 1 8 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1</td><td>133445852486 3445325421 43558042334457548654335 53353565445555521 122 32121 121112 1121 121 31111 22111 1 111 32111 2113 31 177 86500 835566 3478 732 96531 52560 5 039 34233 81 311 98 528 17 178 86500 835566 3445325421 4355804233445758 039 34233 81 311 98 528 17 179 86500 835566 3445325421 4355804233445758 039 34233 81 311 98 528 17</td><td>1135#64#8765014#7123#13#64202#513#6312#549L021L3#862#97515#98652413259L4 9 30 10 313222 24 45534 245 36327L2#549L021L3#862#97515#98652413259L4 9 30 10 313222 24 45534 245 36312#54920#431#7#862#97515#98652413259L4 1 2 2 3 3 35652413259L4 1 5 36312#549L0241L3#L476901#518#6312#549L024L2#L3#862#897515#98652413559L4</td><td></td><td>●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●</td><td>$\begin{array}{c} \mathbf{x} = \mathbf$</td><td>3=864204371487513874886287531184740286512812843184318862874518862</td><td>3 615524 467 3773715727171221472712587634 7527489 55548 3544 7545 473773715727171221472712587634 7525 4873255548 3544 875 14 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15</td><td>5 127147 756 7854 31 600 00771 7 5902 2484 50 581 859 172 3544 759 545573 958 6114 89 565 86718 6 5945 5669 45 260 760 307 2949 811</td><td>K-1K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-</td><td>3 42334 427 2452 31 451 17413 554 323 21 3 5 41 55 4521 43 54212 54212 542112 54212 54212 54212 54212 54212 54212 542112 542120</td><td>284 61 9225811 7841838 82 521825281128328195871956824139359631 91 / 366149 345 5560 04 3306 83596 241 701 20 9 4 36 63 9658 40 42737 1</td><td>3 15929 892 8709 85 542 93545 767 572 83 3 6 15 76 1570 83 44100 9 KTKTE</td><td>9 1 1 65 8 41 45</td></td<>	- 2 4 # 7551-15 # 7 64154 # 6545 # 5165 # 65 # 7 65 # 7 55 8 1 4 55 6 6 5 4 4 5 1 6 5 5 6 6 7 5 5 4 4 5 1 6 5 5 6 6 1 6 5 6 6 1 6 9 8 4 0 4 # 6 1 # 7 6 4 1 5 5 6 4 4 5 1 6 5 5 6 6 1 4 4 4 2 5 5 5 4 5 1 6 1 7 6 1 6 5 5 6 3 1 5 5 6 6 1 6 9 8 7 5 1 4 4 4 2 5 5 5 1 6 4 4 5 1 6 5 5 6 3 4 4 6 3 1 5 5 6 6 1 2 9 6 2 4 3 5 4 3 4 1 2 9 7 5 1 4 4 4 2 5 5 5 4 3 1 1 6 5 5 6 3 4 4 6 3 1 5 5 5 6 1 2 9 8 4 3 5 4 3 4 1 2 9 7 5 1 4 4 4 2 5 5 5 4 3 1 1 6 5 5 6 3 4 4 6 3 1 5 5 5 6 1 2 9 8 4 3 5 4 3 4 1 2 9 7 5 1 8 1 4 1 7 1 6 5 5 6 1 1 2 9 7 5 8 1 4 3 5 4 3 4 5 1 1 6 5 5 6 1 1 2 9 7 5 8 1 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 3 5 1 1 6 5 5 6 1 6 9 8 9 8 1 8 9 1 7 1 8 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 1 8 9 1 4 1 3 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	133445852486 3445325421 43558042334457548654335 53353565445555521 122 32121 121112 1121 121 31111 22111 1 111 32111 2113 31 177 86500 835566 3478 732 96531 52560 5 039 34233 81 311 98 528 17 178 86500 835566 3445325421 4355804233445758 039 34233 81 311 98 528 17 179 86500 835566 3445325421 4355804233445758 039 34233 81 311 98 528 17	1135#64#8765014#7123#13#64202#513#6312#549L021L3#862#97515#98652413259L4 9 30 10 313222 24 45534 245 36327L2#549L021L3#862#97515#98652413259L4 9 30 10 313222 24 45534 245 36312#54920#431#7#862#97515#98652413259L4 1 2 2 3 3 35652413259L4 1 5 36312#549L0241L3#L476901#518#6312#549L024L2#L3#862#897515#98652413559L4		●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●	$ \begin{array}{c} \mathbf{x} = \mathbf$	3=864204371487513874886287531184740286512812843184318862874518862	3 615524 467 3773715727171221472712587634 7527489 55548 3544 7545 473773715727171221472712587634 7525 4873255548 3544 875 14 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15	5 127147 756 7854 31 600 00771 7 5902 2484 50 581 859 172 3544 759 545573 958 6114 89 565 86718 6 5945 5669 45 260 760 307 2949 811	K-1K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-K-	3 42334 427 2452 31 451 17413 554 323 21 3 5 41 55 4521 43 54212 54212 542112 54212 54212 54212 54212 54212 54212 542112 542120	284 61 9225811 7841838 82 521825281128328195871956824139359631 91 / 366149 345 5560 04 3306 83596 241 701 20 9 4 36 63 9658 40 42737 1	3 15929 892 8709 85 542 93545 767 572 83 3 6 15 76 1570 83 44100 9 KTKTE	9 1 1 65 8 41 45

۸.

•

at the second

16 -

1

•

1