VASCO NOGUEIRA DE ALMEIDA

ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DO ÁCIDO N-ACETILANTRANILICO

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

Orientador: Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas



IFQSC / USP Departamento de Química e Física Molecular São Carlos

- 1976 -

À Iracema

Aos meus filhos

ÍNDICE

Agradecimentos I	Ε
Patrocinadores I	I
Resumo I	III
Abstract I	٢V
an an ann an	
CAPÍTULO I : FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
Introdução	L
Problema da fase	2
Pedução dos dados	3
Nétalas diretas	7
Metodos alretos	,
CAPÍTULO II : TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DE ESTRU	J-
TURAS	
Redução dos dados 1	17
Cálculo das fases 2	20

Cálculo da	s posições	atômicas	• • • • • • • • • • • •	 . 23
Refinament	o			 . 25

CAPÍTULO III : DETERMINAÇÃO DOS DADOS CRISTALOGRÁFICOS	
Introdução	27
Obtenção dos Cristais	27
Determinação dos dados cristalográficos	28

CAPÍTULO IV : DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA	
Procedimento experimental	29
Redução dos dados	30
Resolução da estrutura	31
Cálculo das posições atômicas	31
Refinamento	32
Discussão da estrutura molecular	33
Discussão da estrutura cristalográfica	34

APÊNDICE 1 : Determinação de densidade	35
APÊNDICE 2 : Determinação do número de moléculas	36
TABELAS E FIGURAS	37
BIBLIOGRAFIA	58

AGRADECIMENTOS

Apresentamos aqui nossos agradecimentos a todos os a migos que nos encorajaram na execução deste trabalho.

Agradecemos ainda com enfase especial:

ao Dr. Nilson Barelli e seu grupo do Instituto de ' Química de Araraquara da UNESP que forneceram os cristais e o problema aqui resolvido;

à Dra. Yvonne Primeranno Mascarenhas por sua orienta ção precisa e encorajadora;

à Dra. Mabel de Medeiros Rodrigues por sua simpática ajuda;

Ao Dr. Johannes Rudiger Lechat por seus ensinamentos, sugestões e conselhos;

à Sra. Regina Helena de Almeida Santos por seus ines timáveis conselhos nas partes experimental e computacional;

aos Srs. Carlos Alberto Trombella e Carlos Alberto ' Simone pela imprescindível assistência técnica;

e finalmente aos colegas, professores e funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal de Goiás, que ' com sacrifício assumiram nossas funções durante a realização deste trabalho.

PATROCINADORES

U.F.Go., CNPq, FAPESP, BNDE-FUNTEC, OEA.

Foi efetuado o estudo cristalográfico do ácido N-ace tilantranílico ($C_9H_90_3N$) sendo apresentados os fundamentos teóri-' cos e computacionais para determinar a sua estrutura.

Os dados de 899, reflexões independentes, foram obti dos num difratômetro automático CADA KAPPA com radiação ka do co-' bre e processados pelo conjunto de programas denominado "STRUCTURE DETERMINATION PACKAGE", (SDP), desde sua redução até à conclusão do trabalho:

Os cristais do ácido N-acetilantranílico são incolores e em forma de placas retangulares e pertencem ao grupo espacial F_{dd2} com a = 10,845 (9) Å, b = 30,204 (7) Å, c = 10,575 (4) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, V = 3464 (5) Å³, d_{cal} = 1,374 g/cm³, d_{obs} = 1,36 g/cm³, Z = 16 moléculas por cela.

As moléculas do ácido N-acetilantranílico são planares e formadas por um anel benzênico ao qual estão ligados em carbonos adjacentes um grupo carboxila e um radical acetamida.

Uma ponte de hidrogênio entre o carboxila e a acetamida fazem a ligação entre as moléculas.

As moléculas assim ligadas formam uma cadeia que se desenvolve em planos alternados, aproximadamente (301) e $(\overline{301})$. Ca deias vizinhas desenvolvem-se nos planos ($\overline{301}$) e ($\overline{301}$).

III

RESUMO

ABSTRACT

In this thesis it is intended to study the N-acetyl Anthranilic Acid $(C_9H_9O_3N)$. Fundamentals of theoretical and computational are presented in order to determine its Structure.

Data of 899 independent reflexions were obtained by --using the Automatic Difratometer (CADA KAPPA) with a ka copper radiation.

"STRUCTURE DETERMINATION PACKAGE" (SDP) Programs were used during this work.

N-Acetyl Anthranilic Acid Crystals are in the form of rectangular plates which are transparent and belong to the spatial group F_{dd2} where a = 10.845 (9) Å, b = 30.204 (7) Å, c = ' 10.575 (4) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, v = 3464 (5) Å³, $d_{cal} = 1,374$ ' g/cm^{3} , $d_{obs} = 1,36$ g/cm^{3} , Z = 16 molecules by cell.

The N-Acetyl Anthranilic Acide Molecules is formed ' by a benzenic ring which is bonded to adjacent carbon, a carboxyl and a acetamide groups.

Two molecules are bonded through Hydrogen bridge '

The molecules are bonded such a way to form a chain with alternate planes (301) and $(\overline{3}01)$. The neibouring chains are in connection with the first chain formed with the planes $(\overline{3}01)$ and (301).

IV

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

INTRODUÇÃO

Os cristais devido à periodicidade de sua densidade eletrônica, podem ser descritos matematicamente por séries de Fou rier. Estas séries representam a densidade eletrônica em cada pon to da cela unitária e os seus máximos correspondem às posições atômicas.

$$\rho(\vec{r}) = V^{-1} \sum_{\substack{\sigma \in \mathbf{n} \\ \mathbf{n} \neq \mathbf{n}}}^{\infty} \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r})$$
(1)

onde $\rho(\vec{r}) \equiv$ densidade eletrônica no \vec{r} da cela unitária.

- r ≡ vetor posição de pontos da cela unitária.
- n = vetor posição de um ponto do espaço recíproco cujos componentes são os índices de Miller. Ele caracteriza também o plano refletor.

$$F \equiv$$
 fator de estrutura do plano refletor \vec{h} .
 $V \equiv$ volume da cela unitária.

O fator de estrutura é da forma

$$F_{\vec{h}} = \begin{vmatrix} F_{\vec{h}} \\ F_{\vec{h}} \end{vmatrix} \exp(i \phi_{\vec{h}})$$
(2)

Onde F = representa a amplitude da onda de raios-X difratados \vec{h} pelo plano \vec{h} do cristal.

 $\phi_{\vec{h}} = 2\pi \sum_{j=1}^{n} \vec{h} \cdot \vec{r}_{j}$, representa a fase da onda difratada pelo atomo que esta na posição \vec{r}

Incorporando a expressão da fase na fórmula (2) tem-se,

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j)$$
(3)

onde f; = fator de espalhamento atômico do j-ésimo átomo.

 \vec{r}_j = posição do j-ésimo átomo na cela unitária.

n = número de átomos na cela unitária.

Os valores de $\begin{vmatrix} F \\ h \end{vmatrix}$ são obtidos experimentalmente' pois relacionam-se com as intensidade I das reflexões pela expressão.

$$\left| \vec{F}_{\vec{h}} \right|^2 \text{ oc I}$$
 (4)

Pelo cálculo de (\vec{r}) usando os $F_{poder-se-ia}$ deter minar \vec{r} . Mas como se conhece somente F_{h} , tem-se o problema da fase.

PROBLEMA DA FASE

No infcio da análise estrutural de cristais, as es truturas eram determinadas por processos de tentativas e erros,' encontrando-se os valores corretos das fases de uma maneira indi reta e geralmente após o conhecimento da estrutura.

Com a criação das funções de Patterson o problema' de determinar estruturas cristalinas, começou a ser equacionado' de uma maneira mais objetiva. As funções de Patterson ⁽¹⁾ são sé ries de Fourier cujos coeficientes são fatores de estrutura elevados ao quadrado e tem máximos nas extremidades de vetores ligando posições atômicas. É possível então conhecer as distâncias interatômicas e para os casos em que existem poucos átomos pesados numa cela unitária conhecer suas posições, identificando os maiores picos que a função de Patterson dá. Posteriormente Harker ⁽¹⁾ descobriu uma relação entre **as funções** de Patterson e a densidade eletrônica que para c**êrtos casos permitia** obter informações diretas sobre as posiç**ões atômicas**.

Mas o problema da fase começou realmente a ser resolvido quando em 1947 Harker e Kasper⁽¹⁾ publicaram um trabalho em que mostram relações explícitas entre amplitudes e fases.

-2-

Este trabalho marcou no campo da análise estrutural o início de uma nova era.

-3-

A partir de então, foram criados diversos metodos que se convencionou chamar "métodos diretos" por se basearem no fato de que se podem deduzir as fases sem que se tenha previamen te fixado qualquer posição atômica. E o problema de resolver uma estrutura passou a ser um problema puramente matemático que uma vez formulado pode ser solucionado através de uma rotineira sequência de etapas em que até mesmo as decisões são de natureza matemática.

Este trabalho será desenvolvido utilizando os méto dos diretos os quais serão oportunamente expostos de uma maneira sucinta, apenas suficiente para o seu entendimento.

REDUÇÃO DOS DADOS

Obtidos os valores das intensidades por técnicas fotográficas ou com um difratômetro automático, é necessário transformá-los em fatores de estrutura. Isto é feito transforman do a relação de proporcionalidade (4) em uma igualdade pela introdução de alguns fatores de correção.

$$I_{\vec{h}} = K A L p |F_{\vec{h}}|^2$$
(5)

onde K = constante de proporcionalidade.

- A = fator de absorção.
- L = fator de Lorentz.
- p ≡ fator de polarização.

Usualmente, devido à sua complexidade, o fator A não é utilizado para corrigir o erro devido à absorção. Eliminase o efeito da absorção trabalhando com um cristal de dimensões adequadas. A espessura do cristal ideal ⁽³⁾ é dada por

 $\tau = \frac{2}{\mu_1}$

(6)

onde $\tau \equiv$ expessura ideal do cristal

 $\mu_1 \equiv \text{coeficiente}$ de absorção linear

com

$$\mu_{\lambda} = \rho \sum_{j=1}^{n} (P_j/100) (\mu/\rho)_j$$

*24-

onde $\rho \equiv$ densidade do composto.

P_i ≡ proporção do j-ésimo elemento existente no composto.

 $(\mu/\rho)_{i} \equiv$ coeficiente de absorção mássico do j-ésimo elemento.

n = número de elementos do composto.

Os fatores de Lorentz e polarização são específicos para o método e geometria do sistema utilizado. Para este trabalho o fator de Lorentz ⁽⁴⁾ é

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta}$$
(7)

onde $\theta \equiv \hat{a}$ ngulo de reflexão de Bragg.

O fator de polarização ⁽⁵⁾ é

$$p = \frac{\cos^2 2\theta + \cos^2 2\theta_M}{1 + \cos^2 2\theta_M}$$
(8)

onde $\theta_{M} \equiv$ ângulo de Bragg do monocromador.

Mas no desenvolvimento teórico que leva à formulação dos fatores de estrutura, os átomos são considerados em repou so, em pontos fixos. Na realidade, os átomos tem movimento térmico nas vizinhanças desses pontos afetando portanto o valor das in tensidades. Para corrigir este efeito é introduzida uma correção no fator de espalhamento atômico que Waller⁽⁶⁾ mostrou ser da for ma

$$f = f_{0} \exp(-B \operatorname{sen}^{2} \theta / \lambda^{2})$$
(9)

onde f = fator de espalhamento atômico do átomo vibrante

 $f_0 = Fator de espalhamento atômico do átomo em repouso$

B = coeficiente de temperatura

Sabe-se que:

$$|F_{\vec{h}}|^2 = F_{\vec{h}} \cdot F_{\vec{h}}^*$$
(10)

onde $|F_{t}|^{2} \equiv$ quadrado dos fatores de estrutura numa escala absoluta.



 $F_{+}^{*} \equiv conjugado complexo do fator de estrutura.$

Desenvolvendo esta expressão na qual se substitui o fator de estrutura, formula (3), chega-se a: ⁽⁶⁾

$$\overline{\left| \begin{array}{c} \mathbf{F} \\ \mathbf{h} \end{array} \right|^{2}} = \overline{\sum_{j} \begin{array}{c} \mathbf{f}^{2} \\ \mathbf{j} \end{array}}$$
(11)

onde $|F_{\frac{1}{2}}|^2 \equiv$ média do quadrado dos fatores de estrutura absolutos $\Sigma f_i^2 \equiv$ média do somatório dos f_i^2

Conhecendo os valores relativos dos fatores de estrutura observados |F_{obs}|, os fatores de estrutura absolutos ficam na forma

$$\left|F_{obs}\right|^{2} = K\left|F\right|^{2}$$
(12)

onde K = fator de escala

A expressão (12) com a introdução da correção devi da à temperatura (9) e pela aplicação de logarítmos transforma-se em

$$\ln \left(\left| F_{obs} \right|^2 / \sum_{j=1}^{\infty} f^2 \right) = \ln \kappa - 2 B \operatorname{sen}^2 e/\lambda^2 \quad (13)$$

Esta é uma função linear que permite a determinação de K e B.⁽⁶⁾

-6-

É conveniente para a utilização dos métodos diretos empregar fatores de estrutura cujo valor máximo seja Um. Estes são chamados fatores de estrutura unitários, ^{(7) (8)} definidos por

$$U_{\vec{h}} = F_{\vec{h}} / \sum_{j} f_{j}$$
(14)

Nesta expressão ocorrem valores máximos quando todos os átomos estiverem emitindo em fase ou seja quando

 $\exp(i\phi_{\vec{h}}) = \exp(n\pi i) = (-1)^n$, n inteiro o que implica

$$-1 \leq U_{+} \leq 1$$
(15)

Define-se fator de espalhamento atômico unitário⁽⁸⁾

por

$$n_{j} = f_{j} / \sum_{i} f_{j}$$
(16)

que é a fração do número total de eletrons por cela unitária, existente no átomo j. O seu máximo ocorre também para

$$\sum_{j=1}^{n} n_{j} = 1$$
(17)

O fator de estrut**ura unitário pode agora ser rees-**

crito como

$$\mathbf{v}_{\vec{h}} = \xi \, \mathbf{n}_{j} \, \exp\left(\frac{1}{2}\right) \tag{18}$$

Para estruturas contendo grande número de átomos é grande o número de fatores de estrutura com valores baixos e sua utilização nos métodos diretos torna-se crítica. Também é necessário considerar as intensidades dos feixes difratados como se fossem obtidos de pontos em repouso em vez de átomos com uma distribuição espacial de densidade eletrôni ca. Isto é feito utilizando as propriedades estatísticas de $|F_{\rm h}|^2$ que permitem definir um fator de estrutura normalizado⁽⁸⁾⁽⁹⁾ da forma-

$$E_{\vec{h}}^{2} = U_{\vec{h}}^{2} / U_{\vec{h}}^{2}$$
(19)

ou sob uma forma mais usual

$$E_{\vec{h}}^{2} = |F_{\vec{h}}|^{2} / \epsilon \Sigma f_{j}^{2}$$
(20)

onde $|F| \equiv$ fatores de estrutura corrigidos para uma escala absoluta pela aplicação de K.

- f_j ≡ fatores de espalhamento atômico após introdução do va lor de B.
 - ε Ξ fator que leva em conta as extinções sistemáticas.

Os fatores de estrutura normalizados são o produto final da redução de dados e representam as amplitudes dos feixes difratados por uma estrutura constituida por átomos considerados como pontos ém repouso.

MÉTODOS DIRETOS

Os métodos diretos para a determinação das fases surgiram a partir da descoberta de Harker e Kasper, ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ de r<u>e</u> lações de desigualdade entre fatores de estrutura. Estas relações são estabelecidas pela aplicação da desigualdade de Schwartz-Cauchy aos fatores de estrutura unitários.

A desigualdade de Schwartz-Cauchy é

 $\sum_{j=1}^{|\Sigma|} a_{j}b_{j}|^{2} \leq (\sum_{j=1}^{|\Sigma|} a_{j}|^{2}) (\mathcal{E}|b_{j}|^{2})$ (21)

onde a; e b; E coeficientes reais ou imaginários

Para uma simetria centrosimétrica em que os átomos ocorrem aos pares e em posições tais como (x,y,z) e (-x,-y,-z) o fator de estrutura unitário fica da forma

$$U_{\vec{h}} = \Sigma n_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j$$
(22)

e pela aplicação da desigualdade Schwartz-Cauchy obtem-se

$$U_{\vec{h}}^2 \stackrel{<}{=} \frac{1}{2} (1 + U_{2\vec{h}})$$
 (23)

Esta expressão estabelece uma relação entre dois fa tores de estrutura unitários e mostra que desde que se tenha um conveniente U, o valor de U é positivo.

Ainda para estruturas centrosimétricas podem ser de duzidas outras relações. Adicionando dois fatores de estrutura unitários, obtem-se com a desigualdade de Schwartz-Cauchy a expres são

$$(\underbrace{U}_{\vec{h}} + \underbrace{U}_{\vec{h}'})^{2} \leq (1 + \underbrace{U}_{\vec{h}} + \underbrace{h}'_{i}) (1 + \underbrace{U}_{\vec{h}} - \underbrace{h}'_{i})$$
(24)

uma relação que envolve três reflexões. Similarmente obtem-se

$$(U_{\vec{h}} - U_{\vec{h}})^2 \leq (1 - U_{\vec{h}}) (1 - U_{\vec{h}}) (25)$$

e a combinação destas últimas fornece outras relações.

Sendo conveniente introduzir-se uma notação de sinais convenciona-se que

$$S(\vec{k}) = 1$$
 seta o sinal de $U(\vec{k}) > 0$

$$e = S(\vec{h}) = -1$$
 seta o sinal de $U(\vec{h}) < 0$

Mostra-se que para os casos de $S(\vec{h}) S(\vec{h}') = 1$ e $S(\vec{h}) S(\vec{h}') = -1$ tem-se

$$\left(\mathbf{U}_{\mathbf{h}}^{\dagger} + \mathbf{U}_{\mathbf{h}}^{\dagger}\right)^{2} = \left(\mathbf{U}_{\mathbf{h}}^{\dagger} - \mathbf{U}_{\mathbf{h}}^{\dagger}\right)^{2}$$
(26)

e de uma forma geral

$$(|\upsilon_{\vec{h}}| + |\upsilon_{\vec{h}'}|)^{2} \leq [1+s(\vec{h}) \ s(\vec{h}') \ s(\vec{h}+\vec{h}')|\upsilon_{\vec{h}+\vec{h}'}|] \times$$

$$\times [1+s(\vec{h}) \ s(\vec{h}') \ s(\vec{h}-\vec{h}')|\upsilon_{\vec{h}-\vec{h}'}|]$$

$$(27)$$

Assim conhecendo-se os sinais e valores de dois fa tores de estrutura unitários, que devem possuir dimensões suficientes, pode-se obter informações que permitam determinar o sinal de um terceiro fator de estrutura.

Um aperfeiçoamento das desigualdades de Harker e Kasper foi efetuado por Sayre.⁽¹¹⁾⁽¹³⁾ Considerando que cristais de átomos iguais, tem função densidade eletrônica similar ao seu quadrado. Sayre desenvolveu equações que relacionam fatores de e<u>s</u> trutura. O quadrado da função densidade eletrônica, expressão (1), é:

$$\sigma^{2}(\vec{r}) = V^{-2} \sum_{\vec{n}}^{\infty} \sum_{\vec{n}}^{\infty} F_{\vec{n}} F_{\vec{n}} \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r})$$
(28)

que em termos do fator de estrutura pode ser escrita como (11)(13)

$$\sigma^{2}(\vec{r}) = V^{-1} \Sigma G \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r})$$
(29)

onde

$$G_{\vec{h}} = \xi g_{j} \exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_{j})$$
(30)

é o fator de estrutura.

como todos os átomos são iguais, os fatores de espa

-9-

lhamento f da expressão (3) e os g da expressão (30) prescindem de índice e por comparação destas expressões obtem-se que

-10-

$$G_{\vec{h}} = \frac{q}{f} F_{\vec{h}}$$
(31)

Introduzindo (31) na expressão (29) obtem-se

$$\rho^{2}(\vec{r}) = \nabla^{-1} \sum_{\vec{h}} \frac{q}{f} F_{\vec{h}} \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r})$$
(32)

que comparada com a expressão (28) da a equação

$$F_{\vec{h}} = \frac{f}{g} \frac{1}{\vec{v}} \sum_{h'} F_{\vec{h}-\vec{h}'} F_{\vec{h}'}$$
(33)

Esta equação é válida com uma boa aproximação para cristais cujos átomos têm pesos atômicos próximos, tais como compostos orgânicos formados por C,O,N, nos quais, numa primeira aproximação, desprezam-se as contribuições dos átomos de H.

Woolfson utilizando a idéia de Sayre criou uma equa ção inteiramente válida para cristais contendo dois tipos de átomos diferentes.⁽¹¹⁾

A equação de Sayre e as desigualdades de Harker e Kasper têm em comum que ambas podem levar, para o caso de cristais centrosimétricos, a uma relação de probabilidade de sinais.

 $S(\vec{h}) \approx S(\vec{h}') S(\vec{h}+\vec{h}')$ (34)

Està relação é válida para fatores de estrutura de valores elevados. Quanto maiores os fatores de estrutura normalizados, maior a probabilidade de ser verdadeira a relação. Esta relação foi demonstrada por cochran da equação de Sayre⁽¹⁵⁾ e por Zachariasen a partir da desigualdade de Harker e Kasper.⁽¹⁶⁾

Um grande passo na solução do problema das fases foi dado por Hauptman e Karle⁽¹⁷⁾ ao deduzirem relações entre sinais de fatores de estrutura unitários. Estas relações mostram existir soluções para o problema das fases desde que hajam bastante dados. Para cristais centrosimétricos existe a expressão "sigma 2" que estabelece relações de probabilidade entre sinais de f<u>a</u> tores de estrutura normalizados

$$\sigma_2 \equiv S(E_{\downarrow}) \stackrel{\sim}{\sim} S(\Sigma = E_{\downarrow})$$
(35)

Para cristais não centrosimétricos Karle e Karle (18)(20) apresentaram a chamada "fórmula da soma das fases"

$$\overset{\phi}{\vec{h}} \stackrel{\tilde{a}}{=} \begin{pmatrix} \phi \\ \vec{h} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \phi \\ \vec{h} - \vec{h} \end{pmatrix} \stackrel{s}{=} \overset{s}{\vec{h}} \stackrel{s}{=} (36)$$

onde $\phi_{\vec{h}}$ é a fase associada com cada $|E_{\vec{h}}|e$, $\vec{h}'_{\vec{r}}$ indica que a média deve ser tomada apenas sobre os \vec{h}' relacionados com os maiores va lores de |E|.

Outra poderosa fórmula para a determinação de fases é a "fórmula da tangente" desenvolvida por Karle e Hauptman⁽¹⁹⁾

$$\tan \phi_{\vec{h}} \approx \frac{\sum_{\vec{h}'} |E_{\vec{h}'}|^{2} \sin(\phi_{\vec{h}'} + \phi_{\vec{h}-\vec{h}'})}{\sum_{\vec{h}'} |E_{\vec{h}'}|^{2} \sin(\phi_{\vec{h}'} + \phi_{\vec{h}-\vec{h}'})}$$
(37)

Para se iniciar a aplicação destas fórmulas é neces sário escolher previamente fases apropriadas para fixar a origem. Esta escolha leva em conta uma série de especificações. A primeira é que os valores de $|E_h|$ sejam os maiores possíveis. A segunda é que as reflexões escolhidas intervenham em grande número de tri pletes h,h' e h-h' para que possa ser dotedo o maior número de fa ses. A última especificação é a mais importante é que as reflexões que fixarão a origem, não sejam sem - invariantes de estrutura (21)(15)

Por exemplo, no grupo espacial Pi é possível consi-

derar oito diferentes origens. Considerando a origem no ponto

(0,0,0) de uma cela unitária com <u>n</u> átomos situados nas coordenadas x_i y_i e z_i, o fator de estrutura de uma reflexão h k 1 é

$$(F_{hkl})_{0,0,0} = \sum_{j} f_{j} \exp \left[2\pi i (h \times j^{+k} \vee j^{+l} z_{j})\right]$$

Se porém a origem considerada for no ponto (1/2,0,0) mostra-se que o fator de estrutura da mesma reflexão é

$$(F_{hk1})_{1/2,0,0} = (F_{hk1})_{0,0,0} (-1)^{n}$$

Se for atribuido um sinal positivo à reflexão F_{hkl} com origem em (0,0,0) vê-se que o sinal de F_{hkl} com origem em (1/2,0,0) depende da paridade de h.

Considerando que existem oito possíveis origens e oito possíveis combinações de paridades de h k l pode-se elaborar a tabela de sinais de fatores de estrutura abaixo. Nesta tabela, <u>e</u> significa par e <u>o</u> significa impar.

		Grupos de paridade						
Origem	h-e	e	е	e	0	0	0	0
	k-e	е	0	0	е	е	0	0
	1-e	0	e	0	e	0	е	0
0,0,0	+	+	+	+	+	+	+	+
0,0,1/2	+	-	+	-	+	-	+	-
0,1/2,0	+	+	-	-	+	+	-	-
0,1/2,1/2	+		-	+	+	-	-	+
1/2,0,0	+	+	+	+	-	-	-	-
1/2,0,1/2	+	-	+	-	-	+	-	+
1/2,1/2,0	+	+	-	-	-	-	+	+
1/2,1/2,1/2	+	-	-	+	-	+	+	-

Observa-se na tabela que o sinal dos fatores de es

-12-

trutura cujos índices pertencem ao grupo de paridade e e e, inde pendem da posição da origem. As reflexões com estes índices são ditas invariantes de estrutura e obviamente não podem definir a origem. Mas se for escolhida uma reflexão do grupo o e e a qual se atribui sinal +, limita-se a origem a quatro possíveis posições nos pontos: (0,0,0)(0,0,1/2)(0,1/2,0) e (0,1/2,1/2).

Escolhendo agora uma reflexão do grupo o o e à qual se atribui o sinal + vê-se que as possíveis posições para a origem ficam reduzidas a duas nos pontos (0,0,0) e (0,0,1/2). Es colhendo a seguir uma reflexão dos grupos e e o, e o o, o e o. e o o o pode-se então discriminar como origem um dos pontos (0,0,0) ou (0,0,1/2).

Para cristais não centrosimétricos, há necessidade de escolher uma quarta reflexão para definir o enantiomorfo.

As expressões (35), (36) e (37), geralmente são su ficientes para calcular as fases de estruturas centrosimétricas ou não. Se insuficientes, existem fórmulas auxiliares como a "Sigma 1". (17)(22)

$$\sigma_1 \equiv S(E_{2h}) \stackrel{\sim}{\sim} S(E_{h-1}^2)$$
(38)

que é normalmente utilizada quando existem fases definidas por símbolos.

Quando se determinam fases por qualquer das fórmulas acima, é necessário ter-se uma estimativa de probabilidade de sua validade. É preciso estimar a probabilidade das fases estarem corretas.

Ao se usar a expressão "sigma 2" estima-se a probabilidade de correção das fases encontradas pela expressão⁽¹⁷⁾ (23)

$$P_{+}(\vec{h}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} t_{2} t_{h} + \sigma_{3} \sigma_{2}^{-3/2} |\vec{h}| = \frac{1}{2} (39)$$

onde $P_+(\vec{h}) \equiv \text{probabilidade do sinal de } E_{\vec{k}} \text{ ser positivo}$

-13-



So.

-14-

Z = número atômico do j-ésimo átomo

A medida de confiança ao se usar as "fórmula da soma" e "fórmula da tangente" é dada pela variância das fases⁽²⁴⁾ (25)

$$V = \frac{\pi^{2}}{3} + \left[I_{0}(\alpha)\right]^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{2n}(\alpha)}{n^{2}} - 4\left[I_{0}(\alpha)\right]^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_{2n+1}(\alpha)}{(2n+1)^{2}}$$
(40)

onde I \equiv função de Bessel do argumento imaginário de ordem <u>n</u> e

$$\alpha = \left\{ \left[\sum_{\vec{h}'} K(\vec{h}, \vec{h}') \cos(\phi_{\vec{h}'} - \phi_{\vec{h}'}) \right]^2 + \left[\sum_{\vec{h}'} K(\vec{h}, \vec{h}') \sin(\phi_{\vec{h}'} + \phi_{\vec{h}'}) \right]^2 \right\}^{1/2} (41)$$

$$\operatorname{com} k(\vec{h}, \vec{h}') = 2\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} \left| E_{\vec{h}'} E_{\vec{h}'} E_{\vec{h}'} \right|^2$$

Se for usada a fórmula "Sigma l" a validade das fases é estimada pela expressão ⁽²⁵⁾

$$P_{+}(\vec{h}) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(\frac{1}{2} \sigma_{3} \sigma_{2}^{3/2} | E_{\vec{h}} | \Sigma_{1})$$
(42)

onde
$$\Sigma_1 = \Sigma_1 (|E_1|^2 - 1) - \Sigma_1 (|E_1|^2 - 1) - \frac{1}{\phi} + \frac{1}{h} + \frac{1}{\phi} + \frac{1}{h}$$

Quando existir a dubiedade na determinação de algumas fases, é usual substituir-se o valor da fase por um símbolo. Assim obtem-se um certo número de fases cujos valores não estão perfeitamente determinados. Se existirem <u>n</u> símbolos e <u>p</u> possíveis valores para cada símbolo, existirão p^n possíveis soluções. Existirão então p^n conjuntos de fases diferentes. Para escolher qual o conjunto que tem maior probabilidade de ser o correto é calcula do um valor chamado "Figura de mérito" que da uma indicação da consistência interna do conjunto. Uma figura de mérito é da forma⁽²⁵⁾

$$Z = \sum_{h} \alpha_{h}$$
(43)

onde α_{+} é definido pela expressão (41)

Uma figura de mérito absoluta é dada por (25)

$$M = (Z - Z_{2}) / (Z_{2} - Z_{2})$$
(44)

onde $Z_a = \sum_{h}^{\infty} < \alpha_{h}^{2} > a^{1/2}_{a}$ em que o índice <u>a</u> indica um caráter aleatório à distribuição das fases pelos αe , $Z_e = \sum_{h}^{\infty} < \alpha_{h}^{2} > e$ em que o índice <u>e</u> indica que estes α são estimados sem conhecimento das fases possíveis

(25) Outra figura de mérito é

onde o somatório interno é feito sobre os termos estimados do conjunto de fases que está sendo determinado, e o externo sobre os termos para os quais E é zero ou desprezível.

A figura de mérito chamada "R index" foi desenvolvida por Karle e Karle, ⁽²⁰⁾ e é da forma

$$R = \sum_{h} |E_{h}| obs^{-|E_{h}|} cal | \sum_{h} |E_{h}| obs$$
(46)

onde

$$|E_{\vec{k}}|_{Cal} = K \sum_{\vec{h}} E_{\vec{h}} E_{\vec{h}}.$$

e K é uma constante escolhida para satisfazer

 $\xi | E |_{obs}^2 = \xi | E |_{cal}^2$

Nesta fase dos trabalhos, começam a ser feitos os mapas de E. Para determinar as posições atômicas, calculam-se as séries de Fourier (1) com as fases determinadas, mas com E substituindo F como coeficientes. Esta substituição aumenta a resolu \vec{h} ção das posições atômicas.

O mapa de E correto será reconhecido por considerações de natureza química, tais como as dimensões das ligações interatômicas, o ângulo entre elas e outras que o conhecimento da substância e o bom senso ditarem.

Para cristais centrosimétricos, geralmente a esta altura, a localização dos átomos na cela unitária é conhecida, restando apenas refinar os parâmetros posicionais.

Nos cristais não centrosimétricos geralmente apenas alguns átomos são localizados. Neste caso, prossegue-se determinando um número maior de fases através da "Fórmula da tangente" proporcionando um maior número de E_h para o cálculo dos mapas de É.

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DE ESTRUTUPAS

Os dados tridimensionais das intensidades dos feixes de raios-X difratados pelo cristal são colhidos através de um difratômetro automático CAD4 ENPAF NONIUS.

REDUÇÃO DOS DADOS

A fim de realizar os cálculos para determinar uma estrutura cristalográfica, com os equipamentos existentes em São Carlos, utiliza-se um computador PDP 11/45 para qual já existe uma coleção de programas chamada SDP, sigla de "THE ENRAF-NONIUS STRUCTURE DETERMINATION PACKAGE". Esta coleção SDP é composta basicamente de sete conjuntos de programas que efetuam todas as op<u>e</u> rações desde a redução dos dados até o refinamento final da estr<u>u</u> tura.

O primeiro conjunto tem como principal objetivo pro cessar as intensidades medidas experimentalmente para obter no seu final os fatores de estrutura normalizados, guardando os dados recebidos e calculados em três arquivos: STRUC. NME, REFL.FOA e REFL.DTE.

O primeiro conjunto deste conjunto é o ALPHA que en cabeça uma série de outros programas que são chamados automaticamente ao término do anterior.

O programa ALPHA cria o arquivo STRUC:NME (se este ainda mão exiştir), registrando nele dados genéricos iniciais tais como identificação nominal, química e cristalográfica da substância. No seu final automaticamente é chamado o programa SCA TER que introduz no STRUC:NME dados já tabelados tais como fatores de Espaçamento atômico, ⁽²⁶⁾ coeficiente de dispersão anômala, ⁽²⁷⁾ coeficiente de absorção atômica ^{(27) (28)} e outros que calcula tais como peso molecular e massa específica. Segue-se o programa SYMMAY que fornece dados sobre a simetria ao STRUC.NME. Se o cristal pertencer dos sistemas tetragonal, ortorrombico, mono-

-17-

clinico ou triclinico, são chamados programas SPACE 1 ou SPACE 2 que inserem no STRUC.NME informações acerca da simetria destes sistemas cristalinos. O SPACE 1 será chamado se o grupo espacial estiver do número 100 ao número 142. O último programa da série ALPHA é o REVEAL que revela o conteúdo do STRUC.NME e é opcionalmente chamado pelos programas ALPHA, SCATER e SYMTRY.

O segundo programa do conjunto é o ATOMS. Este programa tem por finalidade criar (quando não existir) ou acrescentar parâmetros atômicos a um arquivo chamado PARA.DTE. Este arqui vo conterá parâmetros posicionais e térmicos para todos os átomos, seus fatores de multiplicidade e especificações sobre quais parâmetros deverão permanecerem fixos, e quais serão variáveis, isto é, sofrerão refinamento por mínimos quadrados e relações entre eles.

O terceiro programa é o CAD4DT. Lê a fita magnética CAD4 proveniente do difratômetro automático e cria (se não existir) o arquivo REFL.DTE com capacidade para registrar o máximo de 5000 reflexões.

O quarto programa, O ENXDR é o que realmente inicia a redução dos dados. Como os dados colhidos do STRUC.NME e do REFL.DTE obtem os fatores de estrutura observados com os respect<u>i</u> vos desvios padrão que registra em dois arquivos, que cria, denominados REFL.FOA e STD.FOA. As intensidades são inicialmente corrigidas pela expressão⁽²⁹⁾

$$I_{c} = \frac{ATN}{NPI} (C-R;B)$$
(47)

onde ATN E fator de atenuação

- NPI = relação entre a maior velocidade de varredura possíval e a velocidade de varredura de medicão.
 - B = contagem de fundo total
 - R = relação entre os tempos de varredura e tempo de contagem da radiação de fundo. Para o CAD4 usualmente R = 2

-18-

C = contagem total de cada reflexão

I_ ≡ intensidade corrigida

Os valores das intensidades I_C são então transforma dos em fatores de estrutura observados através da expressão(4) que assume a forma:

 $F_{obs} = (I_c/L_p)^{1/2}$

onde L fator de Lorentz e polarização.

Este fator L é calculado pelas expressões (7) e (8), onde o ângulo do monocromador θ_m é 13,3[°] para radiação de CU.⁽³⁰⁾

O programa a seguir é o denominado FAME. Usa os dados contidos em STRUC.NME e REFL.FOA para calcular os valores de estrutura normalizados E pela expressão (20).⁽¹⁹⁾ Calcula e traça o gráfico de Wilson, expressão (13) que fornece na interseção da reta extrapolada para sen² θ = 0 ou seja, com o eixo das ordenadas, o valor de K e o valor de B pela sua inclinação.⁽³¹⁾ Calcula ainda a distribuição dos fatores de estrutura normalizados nos d<u>i</u> ferentes grupos de paridade hkl e uma estatística dos valores dos fatores de estrutura normalizados o que permite uma comparação com valores teóricos e tabelados para estruturas centrosimétricas e não centrosimétricas.⁽³¹⁾⁽³²⁾

	VALORES	TEÓRICOS
	Centricas	Não Centricas
< E >	0,798	0,886
2 < E >	1,000	1,000
< E ² -1 >	0,968	0,736
E > 1,8	32,00	37,00
E > 2,%	5,00	1,80
E > 3,8	0,30	0,01

2

-20-

Os dois últimos programas deste conjunto são o REJET e o SREFL. O REJET elimina do REFL.FOA as reflexões não observadas, as extinções sistemáticas, as reflexões em excesso, isto é, que ultrapassem a 5000^a, ou outras que seja conveniente r<u>e</u> tirar. O SREFL troca valores deste arquivo e automaticamente age nos demais arquivos acertando os valores correspondentes.

CALCULO DAS FASES (MULTAN)

O conjunto de programas que se segue é o denominado MULTAN, Nome derivado de "Múltipla aplicação da fórmula da tange<u>n</u> te". Tem como objetivo calcular as fases dos fatores de estrutura normalizados.

O MULTAN é composto de três programas: SIGMA-2, CO<u>N</u> VEG e FASTAN.

O programa SIGMA-2 utiliza os valores armazenados nos arquivos STRUC.NME e FEFL.FOA. O SIGMA-2 aplica as formulas Sigma-2 (35) e Sigma-1 (38) para a determinação dos tripletes, usando todas as reflexões com <u>E</u> maior que um certo valor mínimo de <u>E</u> (chamado E_{min}) fixado pelo operador. Este é escolhido de tal mo do que se utilize cerca de 10 reflexões por átomo da unidade ass<u>i</u> métrica, exceptuando-se os hidrogênios. Com estes valores estabelece-se o maior número possível de tripletes e estima-se a probabilidade de certeza destas fases pelas expressões (39), (40)e(42).

O programa que se segue é o CONVEG, que utiliza os arquivos MULTAN.TMP. Seu objetivo é escolher as reflexões que irão fixar a origem e o enantiomorfo (no caso dos grupos espaciais não centrosimétricos) e escolhe outras reflexões que serão usadas para a determinação das fases pela aplicação da fórmula da tangente.

Os resultados do programa SIGMA-2 podem ser representados por vetores \vec{K} e cada reflexão terá vários \vec{K} a ela associados e certamente diferentes. A fórmula da tangente, para calc<u>u</u> lar a mais provável ϕ_{\pm} efetua a adição deste \vec{K} . Então a soma será ră un vetor à de cuja grandeza depende a variancia V, expressão (40).

21

Quando $v^{(25)}$ tender a zero, à tendera a a que é un vetor na direção correta da fase. Sendo s o desvio de cada \vec{k} rela tivamente a \vec{a}_0 os componentes de \vec{a}_0 na sua directo e na perpendicular serão K cos o e K sen 6. Então tem-se que

 $a_0 = \sum_{h} K_{hh} \cos \delta_{hh} e 0 = \sum_{h} K_{hh} \sin \delta_{hh}$

Uma distribuição probabilística dos 3 50rá

 $P(\delta/K) = \exp(K \cos \delta)/2\pi I_{O}(K)$

e os valores médios serão

 $< \cos \delta / K > = I_1 (K) / I_0 (K)$ (48)

 $e \qquad < sen \delta/k > = 0$

onde I_o e I_l funções de Bessel modificadas. O computador está pro gramado para usar a forma binomial: ⁽²⁸⁾

 $I_1(K)/I_0(K) = 0,5658 \ K - 0,1304 \ K^2 + 0,0106 \ K^3$, no intervalo $0,0 \le K \le 0,6$ e para K > 0,6 o valor da função é um. A expressão (48) permite estimar a precisão com que qualquer fase $\phi_{\vec{h}}$ será determinada se forem conhecidas todas as outras fases nas relações σ_2, σ_1 e soma das fases nas quais $\phi_{\vec{h}}$ está envolvida.

$$(a_{1}) = \sum_{h \in \mathcal{K}} K_{hh'} \left[I_{1} (K_{hh'}) / I_{0} (K_{hh'}) \right]$$

O CONVEG calcula os <u>a</u> para todas as fases usando t<u>o</u> das as relações possíveis. E elimina a fase cujo <u>a</u> for menor e as relações nas quais esta fase intervem. Sem esta fase e relações <u>e</u> liminadas, recalcula o valor estimado de <u>a</u> para as fases remanescentes. Novamente elimina a fase de menor a e respectivas relações, Prossegue assim até selecionar um conjunto reduzido de re-

flexões que são as mais convenientes para a fixação da origom. Va lores huméricos são então atribuidos a cada fase, levando-se em conta que as fases das reflexões que fixaram a origem, devem obedecer às condições impostas pelo grupo espacial, assim como da propria reflexão. Por exemplo: no grupo espacial C2 a origem deve estar situada sobre um eixo de segunda ordem. Então a fase de uma Feflexão hOl, deve ser 0 ou π , e as fases das outras reflexões po dem ter outros valores. Se for escolhida a reflexão 603, e lhe for atribuida uma fase 0 ou π , a origem está fixada ao longo 05 cixo de ordem 2. Escolhendo agora a reflexão 317, vê-se que existe so um ponto sobre o eixo de ordem 2 em que o valor da fase pode ser qualquer. Então pode-se arbitrar o valor 0 para a fase da reflexão 317 e a origem está fixada nesse ponto do eixo de segunda ordem. O MULTAN procede automaticamente não só na fixação da o rigem mas também na escolha da reflexão que define o enantiomorfo. É então atribuida fase arbitrária a um certo número de reflexões, cuja escolha é também feita nesta fase. Digamos que o operador re solve dar fase arbitrária a três reflexões. O programa -escolherá três reflexões que também se situam no fim do CONVEG, isto é, capazes de gerar um grande número de fases. Para o caso de grupos espaciais não cêntricos, as fases respectivas variarão de 90° em 90° atribuindo-se-lhes inicialmente valor igual a 45°.

O próximo e último programa da série MULTAN é o cha mado FASTAN. Este utiliza os valores das fases encontradas pelo CONVEG para determinar as fases desconhecidas, através da fórmula da tangente. Como as fases usadas têm diversos graus de validade, são introduzidos pesos para que a incerteza no conhecimento de ca da fase tenha pouca influência na determinação das demais. Para as fases geradas pela fórmula σ_1 é atribuido um peso de 2(P-1/2) onde P é a probabilidade de que a fase esteja correta. Para as fa ses geradas pelas outras fórmulas o peso é 1 (um). Para as desco-

-22-

nhecidas o peso é zero e para as recêm determinadas que entrarem nos cálculos o peso é a /5. Geralmente a formula da tandente é ah plicada a um grupo de 60 fases, repetidamente. É o processo da múltinla aplicação da formula da tangente, um processo de refinamento dos valores das fases do término do qual as fases podem ser consideradas como corretas. Estas fases são então utilizadas para determinar as remanescentes através da formula da tangente.

Como resultado final, este programa apresenta o valor de todas as fases de todas as reflexões para as quais $E > E_{min}$ ' resolvendo o problema da fase. Mas, as fases apresentam-se em diversos conjuntos, todos eles viáveis mas apenas um correto. É usu al encontrar o conjunto correto através das figuras de mérito, ex pressões (44) (45) (46) que podem ser aplicadas separadamente e sob uma forma que a prática mostrou ser a melhor. É uma combinação das figuras de mérito. ⁽²⁵⁾

$$C=\omega_{1}\frac{M-M_{\min}}{M_{\max}-M_{\min}} + \omega_{2} \frac{(\psi_{0})_{\max}-\psi_{0}}{(\psi_{0})_{\max}-(\psi_{0})_{\min}} + \omega_{3} \frac{R_{\max}-R}{R_{\max}-R_{\min}}$$
(49)

onde os pesos ω_1 , $\omega_2 = \omega_3$ são usualmente escolhidos como unidade. É porém possível atribuir valores diferentes aos pesos dependendo do grupo espacial.

Estes resultados indicam qual conjunto de fases deve ser escolhido para que no programa seguinte as fases sejam incorporadas aos fatores de estrutura que ficam completos e tornando possível calcular as séries de Fourier.

CÁLCULO DAS POSICÕES ATÔMICAS

Estes cálculos são efetuados pelos programas da série "FOUR". Esta série é composta dos programas FOURA, uma seguên cia de programas FOURB, FOURC e PKSRCH. Ao usar o FOURA o operador fornece certas instruções e coloca os dados para serem processados pelos programas da série. A seguência de programas FOURB calcula os mapas de E. Utiliza para isso a expressão da densidade eletrônica (1) onde os coeficientes de Fourier são fatores de estrutura mormalizados cujas fases foram determinadas pelo MULTAN. O programa de PKSRCH, progura nos mapas de E, os picos e fornece as coordenadas de suas posições assim como os seus valores relat<u>i</u> vos. Tem capacidade para fornecer até 400 picos mas usualmente não são necessários tantos.

Em geral o operador pede uma listagem de um número de picos um pouco maior que o número de átomos que existirem na <u>u</u> nidade assimétrica, excetuando-se os hidrogenios. A altura dos pi cos vem numa escala em que o maior tem altura 1000 e as demais al turas relativas ao primeiro. Um arquivo PARA.PKS guarda estes valores para os cálculos posteriores.

A seguir, tenta-se reconhecer a imagem da molécula usando-se o programa seguinte que é o chamado DISTAN. Por meio deste, aplicam-se as operações de simetria do grupo espacial respectivo a todos os picos fornecidos pelo PKSRCH, calculam-se distâncias entre picos adjacentes e ângulos formados pelas linhas que os unem. Pela análise das distâncias e ângulos é possível escolher as mais prováveis posições para os átomos. O conjunto dos picos escolhidos como possíveis representantes dos átomos constituirá um modelo provável da estrutura cristalina. Por vezes nesta etapa o modelo está completo, mostrando a posição aproximada de todos os átomos.

Mas pode acontecer que se tenha nesta etapa apenas parte da estrutura completa. Utiliza-se então o método de Fourier de diferanças para encontrar os átomos restantes. Este método baseia-se na aplicação da expressão

 $\rho_{0} - \rho_{c} = \frac{1}{V} \sum_{h} (F_{0} - F_{c}) \exp 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}$

onde os índices \underline{o} e \underline{c} indicam respectivamente valores "observados" e "calculados". A aplicação desta fórmula nada mais é do que uma síntese de Fourier de diferanças em que os F_c são fatores de

-24-

estrutura calculados levando em conta apenas os atomos já localizados. Ocorre úm achatamento dos picos relativos a estes atomos e os picos relativos a atomos não encontrados apareserão em deoseque. São usados os programas da série minimos quadrados. O primei ro programa desta série é O ISA que monta os dados e recebe instruções. O programa LSP calcula os hovos fatores de estrutura. Com estes novos fatores os programas da série FOUA efetuam as Pou rier de diferenças apresentando no seu final evidências posiciohais dos átomos. Este processo é repetido até que sejam encontrados todos os átomos da unidade assimétrica. E necessário ressaltar que uma etapa intermediária da procura dos átomos consta do cálculo de distâncias e ângulos para verificação dos picos corretos.

REFINAMENTO

Encontrados todos os átomos, segue-se a etapa de re finamento da estrutura. Uma das formas de se fazer este refinamen to é pelo método dos mínimos quadrados.

A aplicação do método de refinamento de _parâmetros pelos mínimos guadrados é feita através da série de programas LS. Usualmente é feito refinamento dos parâmetros posicionais x, y, z até que estes valores possam ser considerados bons. Passa-se então a um refinamento conjunto dos parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica.

Ouando o refinamento não evoluir mais, faz-se a transformação dos parâmetros de vibração térmica isotrópicos em a nisotrópicos. Novos ciclos de refinamento são feitos até que a va riação dos parâmetros posicionais (x, y, z) e térmicos divididos pelo erro nos mesmos seja menor que 3. ⁽²⁹⁾ O refinamento é acompa nhado passo a passo pelo cálculo de distâncias e ângulos para verificação da melhoria dos mesmos. Neste ponto a estrutura pode ser considerada satisfatória faltando apenas a localização dos á-tomos de hidrogênio a ser realizada com a ajuda do cálculo de Fou

25

rier diferença. Esta função, com todos os átomos da estrutura refinados apresenta um gráfico em que os picos indicam átomos de hi drogênio. Os hidrogênios que por este processo não aparecem, são colocados em posições calculadas considerando-se a geometria das ligações químicas.

-26-

O programa utilizado no cálculo das posições dos átomos de hidrogênio é o HYGEN que levando em conta cálculos geomé tricos fixa posições para os mesmos.

A seguir é feito novo cálculo de fator de estrutura e novos ciclos de refinamento incluindo os parâmetros dos átomos de H até que se atinja novamente a condição de fim de refinamento.

São feitos então cálculos de distâncias e ângulos e a estrutura agora está completa.

CAPITULO III

DETERMINAÇÃO DOS DADOS CRISTALOGRÂFICOS

INTRODUÇÃO

A Triboluminescência, emissão de luz que ocorre quando se fraturam certos cristais, vem sendo pesquisada há alguns anos, sem que até hoje se saiba exatamente a causa ou causas deste fenômeno. Um dado que certamente ajudará a equacionar este problema é o conhecimento das estruturas cristalográficas destes cristais, dos quais, o ácido N-acetilantranílico é um exemplo.

OBTENÇÃO DOS CRISTAIS

O ácido N-acetilantranílico é preparado pela reação em refluxo do ácido antranílico com anidrido acético. A mistura é aquecida até à temperatura de refluxo e assim mantida por 15 min. Depois de voltar à temperatura ambiente, adiciona-se água através do condensador e eleva-se novamente a temperatura até ebulição. Deixa-se esfriar lentamente, quando então ocorre a formação dos cristais. Estes são retirados por filtragem e lavados em metanol. Em seguida, são dissolvidos em uma mistura de ácido acético e água e a solução é deixada em repouso para que por evaporação lenta haja crescimento de cristais. Obtem-se assim cristais incolores, placóides, aproximadamente retangulares, com dimensões de até 2 mm no máximo.⁽³³⁾

Mas durante a medicão do ponto de fusão, que está entre 188°C el 189°C, ⁽³⁴⁾ observou-se numa plaqueta de vidro do equipamento o aparecimento de cristais, que ali se depositaram. Suspeitou-se então que estes cristais fossem diferentes dos origi nais e que tivesse havido uma mudanca de fase à temperatura de 125°C.

Desta forma foram obtidas duas amostras de cristais do ácido N-acetilantranílico que foram rotuladas neste laboratório como: amostra l a obtida através da evaporação lenta do solvente; amostra 2 a obtida do depósito cristalino na plaqueta de vidro.

27

As amostras por nós estudadas foram produzidas pelo Grupo do Dr. Nilson Barelli, no Instituto de Química de Araraquara da UNESP. (34)

DETERMINAÇÃO DOS DADOS CRISTALOGRÁFICOS

A determinação dos dados cristalográficos do ácido N-acetilantranílico foi por nós realizada no laboratório de Cristalografia do Instituto de Física e Química de São Carlos, USP.

Foram estudados cristais das amostras l e 2 para verificar a suspeitada mudança de fase a $125^{\circ}C$ citada acima.

Trabalhamos primeiro com a amostra 2. Um cristal desta amostra foi orientado numa câmara integradora de Weissenberg. Convencionamos que o eixo paralelo ao eixo de rotação era o <u>a</u> e obtivemos filmes de rotação e de níveis. Os diagramas de Weis senberg foram medidos e calculamos os valores dos parâmetros a, b, c e ângulo α. Uma cuidadosa indexação dos diagramas de nível 0, 1 e 2 forneceram as extinções sistemáticas que levaram à determinação do grupo espacial.

Um outro cristal desta amostra foi colocado numa câ mara de precessão e após orientação fizemos filmes "cone axis" e dos níveis 0 e l dos eixos a, b e c. Destes diagramas calculamos os parâmetros a, b c e os ângulos β e γ .

Foi feito trabalho análogo com a amostra l e os resultados coincidiram com os da amostra 2.

Estes resultados são apresentados nas tabelas 1 e 2.

CAPITULO IV

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

12

O cristal estudado tinha a forma de uma placa trian gular onde a maior dimensão era da ordem de 0,03 em e coeficiente de absorção linear $u = 8,877 \text{ cm}^{-1}$. Tinha portanto dimensões para as quais o fator de absorção era desprezível. ⁽³⁾

OS eixos cristalográficos a e c encontram-se no pla no da placa e o eixo b é perpendicular a este plano.

Os dados tridimensionais das intensidades dos feixes de raios-X difratados pelo cristal foram colhidos com um difratômetro automático CADA KAPPA da ENRAF NONIUS. Este difratômetro difere dos convencionais pela ausência do arco do eixo chi e introducão de um novo eixo chamado KAPPA. O ângulo de intersecção dos eixos Kappa e o convencional ômega é de 50°. O eixo phi está acoplado ao eixo kappa e a intersecção destes eixos é também de 50°. Desta forma o eixo phi através da rotação do eixo kappa descreve uma superfície cônica cujo ângulo é de 100°. A fig. 7 mostra três posições de um cristal num goniômetro convencional e num Kappa. Mostra ainda relações angulares destes goniômetros.

O monocristal foi orientado automaticamente através de operações comandadas pelos programas SEARCH e INDEX. O programa SEARCH comanda o difratômetro na busca e medição de intensidades de até 25 reflexões. Esta busca preliminar foi efetuada com ângulos de varredura de 0,8 graus. Foram encontrados 18 reflexões que através do programa INDEX, foram indexadas e forneceram os va lores dos parâmetros cristalográficos da cela unitária. A tabela 2A mostra estes valores que confirmaram os encontrados nas medidas preliminares efetuadas por métodos fotográficos.

Usando uma variação de θ entre 1^o e 75^o e o comprimento da onda da radiação do Cu Ka, calculou-se o número de refl<u>e</u> xões possíveis de serem colhidas. Das 30.000 possíveis, apenas $\frac{1}{8}$ são independentes por se tratar de um cristal pertencente ao sistema ortorrômbico. Considerando o grupo espacial Fdd2 e suas ex-

29

tinções sistemáticas, o número de reflexões sistematicamente 30sentes faz com que esse, total caia para 1/32 das 30.000.

utilizando o modo zig-zag com um ângulo de varredura de 0,75° e velocidade de 10° por minuto foram obtidas 994 reflexões independentes das quais algumas estão apresentadas na tabela 3.

REDUÇÃO DE DADOS

Das 994 reflexões foram eliminadas 95, por serem muito fracas e consideradas como não observadas.

As intensidades das 899 reflexões restantes foram corrigidas pela expressão (47) e em seguida transformadas em fato res de estrutura observados pela expressão (4), onde os fatores de Lorentz e polarização são os calculados pelas expressões (7) e (8). Estes cálculos são efetuados pelo programa DATARED⁽²⁹⁾ e uma amostra da saída encontra-se na tabela 4.

Pelo método gráfico de Wilson determinaram-se os fa tores de escala K e temperatura B.⁽³¹⁾ A figura 1 mostra o gráfico de Wilson e os valores de K e B dele obtidos.

O fator de escala K é agora utilizado para transfor mar os fatores de estrutura observados que passam a ter seus valo res numa escala absoluta. O coeficiente de temperatura introduzido na expressão (9) efetua a correção dos fatores de espalhamento atômico. Estes novos valores na expressão (20) dão como resultado os fatores de estrutura normalizados. E. Esta sequência de operações são efetuadas com a série de programas FAME.⁽²⁹⁾

Uma amostra da saída destes resultados é apresentada na tabela 5.

Foi ainda calculada uma distribuição estatística dos E que nos mostrou o caráter acêntrico do cristal por comparação com a tabela teórica da página 20.⁽³¹⁾ (³²⁾ Estes resultados são mostrados na tabela 6.

-30-

RESOLUÇÃO DA ESTRUTURA

A estrutura foi resolvida por métodos diretos e por intermédio do conjunto de programes denominado MULTAN.

-31-

Este conjunto, para efeito de aplicação, pode ser dividido em três partes, a saber: SIGMA2, CONVEG e FASTAN.⁽²⁹⁾

Na primeira parte estabeleceram-se as relações de tripletes através das fórmulas SIGMA 2 (35) e SIGMA 1 (38). Foi <u>u</u> sadoum Emin = 1,40 e obtidas 1.470 relações.

Na segunda parte foi fixada a origem pela reflexão (311) à qual foi atribuido um ângulo de fase de 360⁰. No grupo e<u>s</u> pacial Fdd2 é suficiente uma reflexão para definir a origem.

O enantiomorfo foi definido pela reflexão (179) com ângulos de fase de 45[°] e 135[°]. As reflexões (6 2 2) e (3 25 3) compuseram o conjunto inicial.

Na terceira parte foi aplicada a fórmula da tangente (37) que gerou 32 conjuntos de fases que são soluções possíveis. Foram calculadas as figuras de mérito de cada uma destas 32 possíveis soluções. A tabela 7 mostra o conjunto de fases nº 19. A tabela 8 mostra o sumário das figuras de mérito.

CÁLCULO DAS POSIÇÕES ATÔMICAS

Este trabalho foi executado com os programas das se ries de Fourier (29) e DISTAN. (38)

Foi utilizado o conjunto de fases nº 19 cujas figuras de mérito indicaram maior probabilidade de ser o correto para o cálculo de um mapa de E's. A ordem de cálculo foi b c a em intervalos de 0,3 A, segundo cada direção. Os limites de cálculo em coordenadas fracionárias que abrangem uma unidade assimétrica da cela unitária são: 0 a 0,25 para b, 0 a 1,00 para c, 0 a 0,25 para a. Obtivemos 50 picos conforme tabela 9.

Calculou-se a seguir as distâncias e ângulos relativos a estes picos. Foram usados como limites máximos 1,80 Å e limites mínimos 0,10 Å.

Por observação e considerações acerca das possíveis ligações atômicas encontrou-se uma configuração de 13 picos com grande probabilidade de representar a molécula procurada.

REFINAMENTO

O refinamento foi efetuado pelo método dos mánimos quadrados com os programas da série LS, ⁽²⁹⁾ que utílizou a matriz completa.

Utilizou-se o esquema de ponderação nº 3 que atribui peso unitário a todas as reflexões menos ão consideradas não observadas que são eliminadas dos cálculos.⁽²⁹⁾

Inicialmente foi refinado o fator de escala, tendose usado apenas as reflexões situadas entre dois limites dados por sen $\theta / X = 0$ e sen $\theta / X = 0,5$, as coordenadas **atômicas for**necidas pelo mapa de E's e considerando-se todos os átomos como sendo carbonos, com um coeficiente de temperatura conforme suger<u>i</u> do pelo gráfico de Wilson. Obtivemos um novo fator de escala com o valor K = 0,59703 e um fator R = 0,256.

As coordenadas posicionais dos 13 átomos foram então refinadas, tendo-se fixado a coordenada z do átomo nº 1, 0(1) e os parâmetros térmicos de todos os átomos. Obtivemos um fator ·R = 0,145 e o valor das variações com a mesma ordem de grandeza dos desvios padrão de cada coordenada.

Mais três ciclos de refinamento foram efetuados abrangendo as coordenadas posicionais e parâmetros de vibração tér mica anisotrópica e incluindo-se todas as reflexões observadas, o que resultou em baixar o índice de concordância para R = 0,100.

Utilizando o programa HYGEM⁽²⁹⁾ foram calculadas as coordenadas de 6 hidrogênios respectivamente do anel benzênico, da carboxila e do nitrogênio na acetil amida. Uma tentativa para encontrar os 3 hidrogênios da metila, ainda ausentes, foi feito <u>a</u> través do cálculo de uma Fourier diferença mas sem êxito.

Foram feitos mais três ciclos de refinamento dos pa

râmetros posicionals e de vibração térmica anisotrópica dos 13 átomos. Os parâmétros dos 6 hidrogênios não foram refinados. O indice de concordância baixou para R = 0,064. A tabela 10 mostra os valores dos fatores de estrutura, calculados e observados para 806 reflexões.

DISCUSSÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR

As coordenadas atômicas e parâmetros térmicos finais são apresentados na tabela 11.

As distâncias interatômicas e os ângulos entre liga ções são mostrados nas tabelas 12 e 13.

A molécula é constituida por um anel benzênico ao qual estão ligados em carbonos adjacentes um grupamento carboxila e um radical acetamida. Projeções da molécula sobre o plano yz, com distâncias e ângulos interatômicos, são mostrados nas figuras 2 e 3.

Na formação da molécula, excetuando-se os hidrogênios do grupo metila, os átomos situam-se aproximadamente em 3 planos. A tabela 14 mostra as equações destes planos, os átomos neles contidos e seus afastamentos com desvios padrão. Mostra ain da os ângulos entre os planos.

Os valores das distâncias interatômicas apresentam boa concordância com os valores tabelados.⁽³⁸⁾

As distâncias C(1)-C(6), maior que a tabelada; e C(2)-C(3) e C(4)-C(5), menores que a tabelada, sugerem um achatamento do anel. Os valores dos ângulos C(6)C(1)C(2) e C(5)C(6)C(1), menores que 120° , confirmam esse achatamento. Variações significa tivas aparecem nos ângulos dos átomos centrais da carboxila e da acetamida. Possivelmente as distorções encontradas no anel e radi cais, deve-se a interações entre os átomos da mesma molécula e de moléculas vizinhas.

* *.

÷.

-34-

As ligações entre moléculas são feitas por pontes de hidrogênio (2,610 A°) entre o 0(1) do grupo carboxila e o 0(3) do radical acetilamida. Observam-se ainda as distâncias: entre $O(1) \ e \ C(8) \ de \ 3,301 \ A^{\circ}$, e entre $O(1) \ e \ C(9) \ de \ 3,300 \ A^{\circ}$. As molé culas assim ligadas formam uma cadeia que se desenvolve em planos alternados e aproximadamente paralelos aos planos (3 \circ 1)e(3 \circ 1). As distâncias menores entre duas cadeias paralelas ocorrem entre $O(3) \ e \ N(1), 3,434 \ A^{\circ} \ e \ O(3) \ e \ C(8), 3,396 \ A^{\circ}$. As cadeias laterais desenvolvem-se também em planos alternados mas agora aproximadamente paralelos a (3 \circ 1) e (3 \circ 1). As distâncias menores entre duas cadeias laterais ocorrem entre C(2) e C(2), 3,174 A^o e entre C(2) e C(3), 3,428 A^o.

Uma projeção de 6 moléculas ao longo do eixo c é apresentada na figura 4. Duas projeções estereoscópicas, da molécu la e do empacotamento molecular, são mostradas nas figuras 5 e 6.

APÊNDICE 1

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

A densidade dos cristais do ácido N-acetilantraníli co foi determinada por flotação. Sabendo-se por meio de informações químicas que a densidade dos cristais estaria entre 1,0 g/cm³ e 1,5 g/cm³, foram escolhidos dois líquidos cuja mistura pudesse alcançar uma densidade que se enquadrasse dentro destes limites. Escolhemos o clorofórmio com densidade 1,47 g/cm³ e o cloreto de benzila com 1,10 g/cm³.

Com uma pipeta de 1 ml, colocamos em um becker o cloreto de bénzila. Com uma bureta de 20 ml adicionamos clorofórmio agitando a mistura para homogeneizá-la, até ocorrer flotacão do cristal. Efetuamos 5 medicões dos volumes utilizados e através da expressão abaixo, calculamos a densidade observada.

$$d_{obs} = \frac{V_b \cdot d_b + V_c \cdot d_c}{V_b + V_c}$$

onde V_b = volume do cloreto de benzila V_c = volume do clorofórmio d_b = densidade do cloreto de benzila d_c = densidade do clorofórmio

O valor da des está na tabela 2.

APÉNDICE 2

DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE MOLÉCULAS NA CELA UNITÁRIA

A densidade da um corpo é dada por

$$d = Z - \frac{M}{V}$$

onde Z E número de moléculas por cela unitária,

m = massa de uma molécula,

V E volume da cela unitária.

O ácido N-acetilantranílico cuja fórmula é $C_9 O_3 H_9 N_7$, tem massa molecular m = 297,49 x 10⁻²⁴ g.

Conhecidos os parâmetros da cela unitária (tabela 2) calculamos o seu volume $V = 3422, 14 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Então conhecida a densidade obtemos um número de mo léculas por cela unitária.

TABELA]

REFLEXÕES OBSERVADAS POR PROCESSOS FOTOGRAFICOS

hkl	:	h + k, k + l, (1 + h) = 2h
Okl	:	k + l = 4n; (k, l = 2n)
h01	:	l + h = 4n; (l,h = 2n)
hk0	:	(h, k = 2n)
h00	:	(h = 4n)
0k0	:	(k = 4n)
001	:	(1 = 4n)

TABELA 2

DADOS CRISTALOGRÁFICOS DO C9H903N

(Obtidos por processos fotográficos)

Sistema cristalino: ortorrômbico
Grupo Espacial: Fdd2
Parâmetros: $a = 10,53$ Å $\alpha = 90^{\circ}$
$b = 10,88 \beta = 90^{\circ}$
$c = 29,87 \text{ Å} \qquad \gamma = 90^{\circ}$
V = 3422 Å
Densidade: $d_{cal} = 1,39 \text{ g/cm}^3$, $d_{obs} = 1,36 \text{ g/cm}^3$
Número de moléculas por cela Unitária: 7 = 16

TABELA 2A

DADOS CRISTALOGRÁFICOS DO C9H903N

(Obtidos com difratômetro automático)

Sistema cristalino: ortorrômbico Grupo Espacial: Fdd2 Parâmetros: a = 10,845(9) $A = 90^{\circ}$ b = 30,204(7) $A = 90^{\circ}$ c = 10,575(4) $A = 90^{\circ}$ v = 3464 (5) A^{3} Densidade: $d_{cal} = 1,374$ g/cm³, $d_{obs} = 1,36$ g/cm³ Número de moléculas por cela unitária: Z = 16

-37-

AMOSTRA DE SAIDA DOS DADOS OBTIDOS PELO DIPRATOMETRO AUTOMÁTICO

	N º	b	k	1	tipo		NPI	Bl	I	B2	
	630	Ø	- A	6	N +	9.00	S	S	13	3	
	631	Ø	-4	4	Nectro	0.00	7	18	2919	33	
	632	Ø	-4	2	Notet	0.00	3	9	2394	17	
	633	Ø	-3	3	NEETER	0,00	4	23	2573	25	
	634	1	- 3	35	NEVER	0.00	8	3	17	Ø	
	635	1	- 3	33	NEREX	0.00	2	3	17	4	
	636	1	- 3	31	Néziez	0.00	2	S	21	4	
	637	1	- 3	29	NERLES	0.00	. 3	3	41	4	
	638	1	-3	27	Nrtrtt	0,00	19	41	2526	47	
	639	1	- 3	25	Nertet	0.00	22	25	3111	54	
te	642	1	-3	23	NEFRE	0.00	5	1	30	4	
	641	1	an 3	21	Neżyzz	0.00	16	16	3006	55	
	642	1	- 3	19	Needite	6.00	2	7	22	1	
	643	1	- 3	17	Nevee	0.00	5	5	1159		
	644	1	- 3	15	NXXXXX	0.00	6	9	2568	45	
	645	1	- 3	13	N*±±±	8.88	34	51	1172	53	
	646	1	-3	11	NEEZE	0.00	19	28	2935	58	
·	667	1	= 3	9	Nexeet	0.00	5	5	2585	31	
	648	1	- 3	7	Newsey	0.00	2	6	2866	22	-
	649	1	m 7	5	Nxyxx	2.20	6	14	2588	19	at which
	650	1	= 3	3	N = 7 = = = =	2.22.	2	12	7588	1 55	(datua
	651	1	= 3	t	Nxxxxx	0,20	- 2	2	2900	3	Unut
	652	3	- 3	35	NFEFEF	2,02	2	2	27	3	
	653	. 3	= 3	33	Nerret	2.00	5	4	37	5	
	654	3	= 7	31	Neeret	2.00	5	1	19	1	
	655	3	- 3	59	NXXXX	2.88	2	5	42	1	the second
	656	3	= 3	27	NXXXXX	8.82	29	31	2756	44	
	657	3	-3	25	N # # # # #	2.20	14	22	3339	52	
	658	3	-3	23	NERIEF	0.00	31	33	2150	59	
	659	3	-3	21	Nesse	0.08	18	30	3126	54	
	660	3	-3	19	NEEKER	2.00	2	Ø	35	5	
	661	3	= 3	17	Nrinte	2,00	26	29	3197	59	
	662	3	-3	15	NERWER	0.00	2	3	15	5	
	663	3	-3	13	*****	0.00	25	35	2572 -	- 45	
	664	- 5	Ø	5	Ĩŧ±±±	0.00	2	11	14681	16	
	665	-2	5	Ø	1.*****	0.00	2	11	27335	55	
	666	- 7	1	1	Ĩ±±±±±	0.00	5	6	7414	14	
	667	3	= 3	11	N±±±±	8.22	7	7	2719	49	
	66B	3	- 3	9	N××××	0,00	5	4	2840	26	
	669	. 3	= 3	7	Nerrett	0,00	5	4	- 3819	31	
	672	3	-3	5	N*****	0.00	3	7	2970	16	
	671	3	-3	3	N×××××	0.20	3	4	3684	53	
	672	3	- 3	1	NxxXxx	8,88	5	3	33	3	
	673	5	= 7	33	NXXXXX	0,20	23	4 B	2158	B1	
	674	5	- 3	31	NTTHET	2,20	5	S	12	3	
	675	5	-3	59	NERNER	0.00	5	5	23	- 2	
	676	5	-3	27	N****	0,00-	28	3	50	S	
	677	. 5	* 3	25	NXXXXX	0.00	59	32	1643	57	
	67.6		F.5.	23	N****	0 - 20	21	44	3566	72 1	

	h	k	1	Fobs	s SINL	FLP	
	-13 -13 -13	9 7 5 7	1 1 1	11.08 9.72 8.31	0,6199 0,6127 0,6073	1.28 1.16	
	-13	ר 1 5	1	10.90	0,6036	1.13	
	-13	1	a M L	12.58	0,6166	1.38	
	-12	5	6	6,15	0.6234	1.60	
	-12	8	6	8,79	0.6225	1.56	
	-12	10	4	11 28	0,6182	1,42	
	-12	8	4	15.51	0.6002	1.05	
	-12	6	4	7.25	0.5937	0.96	
	-12	5	4	40.89	0,5891	0.90	
	-12	Ø	4	55,88	0.5853	0.85	
	-12	15	5	11.79	0.6213	1.52	
	-12	12	2	8,45	0.5960	1.18	
	-12	10	5	5.89	0.5858	0.87	
	12	0.0	5	3,56 5,21	0.5772 0.5705	0.79	
	H	K	L	FOBS	SINL	FLP	
	12	5	2	7.63	0.5627	0.71	
	12	Q	2	5.42	0.5617	0.69	
	12	12	(d) 10	12.41	0.6139	1.31	
	12	8	ø	6.41	0,5693	0,90	
	12	6.	Ø	25.72	0.5625	0.69	
	15	Ø	0	11,69	0.5576	0.66	
	11	21	1	18.40	0.5173	1.40	
	11	19	1	9.87	0,5992	1.03	
1.	11	11	1	10,95	0.5825	0.84	•
	11	9	1	20.42	0.5312	0.55	
	11	7	1	12.31	2.5228	0.53	•
ł	11	N.	1	21.45	0.5122	0.51	
-	11	19	3	18,98	0.5141	1.31	
	11	17	3	17.56	8.5976	1.01	

AMOSTRA DE SAIDA DOS FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS

AMOSTRA DE SAIDA DOS FATORES DE ESTRUTURA NORMALIZADOS

	h	k	1	E	E×E-1	n s	paridade
	h 015213215416422156654824052395723212	k 478859839196402976632648470755385230 1316402976632648470755385230	1 0 9 0 6 3 5 0 9 7 5 5 0 8 8 6 7 1 4 8 5 4 6 0 8 4 9 0 3 7 1 3 8 1 2 1 8 1 2 1 8 1 2 1 8 1 2 1 8 1 8 1	E 22.491323736273154560447535052934965655 1.7699656913 2.22222222222222222 2.2222222222222 1.1997656044755350 1.7764996 1.66555 1.66555 1.66555 1.66555 1.65555 1.6555 1.6555 1.6555 1.65555 1.6555 1.65555 1.65555 1.65555 1.65555 1.65555 1.65555 1.65555 1.65555 1.65555 1.65555 1.65555 1.65555 1.65555 1.655555 1.65555 1.65555 1.655555 1.655555 1.655555 1.655555 1.655555 1.6555555 1.655555 1.6555555 1.6555555 1.6555555 1.6555555 1.65555555 1.65555555555 1.6555555555555555555555555555555555555	ExE-1 6.590 5.214 5.243 4.212 3.814 4.212 3.848 3.767 3.453 3.339 3.339 3.339 3.339 3.339 3.3453 3.359 3.359 3.359 3.359 3.359 3.359 3.243 3.359 3.359 3.245 3.359 3.359 3.245 3.359 3.359 3.245 3.359 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.245 3.359 3.260 3.259 3.259 3.259 3.260 3.259 3.260 3.299 3.299 3.299 3.299 3.299 3.299 3.299 3.299 3.299 3.299 3.299 3.793 1.753 1.740	n 9 1357913579135791357913579135791357913579	paridade EEE 000 EEE EEE 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 EEE D00 EEE EEE EEE EEE EEE EEE EEE EEE EEE D00 EEE EEE EEE EEE D00 D00 D00 EEE 000 EEE 000
an an anna ann a bhanna ann an ann an ann		25 12 13 20	1.2.1.8	1.575 1.674 1.671 1.659	1.878 1.803 1.793 1.753	63 65 67 69 71	EEE 000 EEE 000 EEE
de freisen ander was wie der under nicht eine in der seine	-2 -2 -3	17 2 24 3	7 10 4 9	1.649 1.649 1.641 1.635	1.719 1.719 1.694 1.675	73 75 77 79	000 EEE 000
	- 5 - 9 - 1 - 4	15 21 1 26	11 9 4	1.629 1.617 1.6Ø6 1.596	1.655 1.614 1.581 1.546	81 83 85 87	000 000 000 EEE -
т титег Алектория издая вида , аконолиция - Макада	-4 -3 -3 -6 -2	20 4 5 17 24 16	4 8 7 1 4 Ø	1,581 1,553 1,554 1,548 1,519 1,509	1.501 1.443 1.414 1.397 1.308 1.278	89 91 93 95 95 97	EEE EEE 000 000 EEE EEE
			•				S. Street and a

-40-

DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA DOS FATORES DE ESTRUTURA NORMALIZADOS

	i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	
	GRÁFICO DE WILSON	VALORES PARA (E)=1
$\langle E \rangle$	0.813	0.861
$\langle E^2 \rangle$	1.027	1.000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.818	0.804
E>1,%	35.26	34.26
E>2 %	3.45	3.11
E>3 %	0.00	0.00
-		
FATOR DE TEMPE FATOR DE ESCAI	CRATURA USADO	B = 3.774 K = 0.640

FIGURA 1



GRÁFICO DE WILSON

TABELA 7

CONJUNTO DE FASES INICIAL Nº 19

10

T

h	k	l	E	0	DEFINIÇÃ O
3	l	1	2.67	0 0	ORIGEM
1	7	9	2.68,	135⁰	ENANTIOMORFO
6	2	2	2.08	22 5 º	_
3	25	3	2.44	45 ⁰	

TABELA 8

SUMÁRIO DAS FIGURAS DE MÉRITO

Nº CONJ.	FOM ABS	PSI ZERO	RESD	FOM CONE
1	1.7479	0.0002E 03	22,85	2.1249
2	1,5296	0.0000E 00 ·	25,85	1,1137
3	1.7414	8.8383E 09	23,40	2.2536
4	1.7491	8,2803E 80	23.30	2,2854
5	1.8703	B.9400E BU	17.76	2.9611
6	1.8741	2.0000E 85	17.78	2.9785
7	1.8702	8.0200E 00	17.75	2.9625
8	1.8730	2.0000E 20	17.55	2.9881
9	1,8754	2.8080E 00	17.65	2.9891
10	1.5842	0.2008E 22	24.54	1.4938
11	1.8716	8.8023E 00	17.75	2,9645
	1.8778	C. BRARE BR	17.73	2,9853
13	1.6903	S. BESE BØ	24.69	1.7535
14	1.6659	0.0000E 00	26.06	1.5834
15	1.6470	8.2882E 20	25.07	1.3372
16	1,6305	C. SOCRE ND	26,85	1,4251
17	1.7516	8.8388E P8	22.99	2,1217
18	1.7519	B, BUCCE ØØ	23,29	2.2944
19	1.8759	R. ABBRE BO	17.61-	2,9913
20	1.7405	0.0000E 00 -	23.92	2.0015
21	1.5715	5.0202E-03	25.36	1.3793
55	1.5538	B. KBRBE RB	26.85	1.1857
23	1.8775	0.0300E BU	17.76	2,9816
24	1,8703	R. BEBLE BR	15.68	2.9312
25	1.8774	B-BBBBE BB	17.79	2.9791
26	1.8735	0.0000E 00	17.69	2.9567
27	1,5942	0.0303E 82	24.49	1.0144
20	1.8563	0.8388E 86	16,49	2,6517
29	1.6226	2.2300E SO	26.63	1.4847
50	1.6265	B.0000E 82	25.37	1.53581
51	1.6872	2.0000E 20	25.47	1.7809
35	1.7398	b. Bebee we	23.65	2.0001]

ÍABELA 9

MAPA DE E'S DO CONJUNTO DE FASES Nº 19

£					and the second sec	- THE CONTRACTOR - MARKED CONTRACTOR (MARKED) - CONTRACTOR (CONTRACTOR	And the second the set of the second state of
Pi	eo nº	altura		E/Axx3	×	v	7.
	Λ	999 0		0 125		J	-
1	2	074 5		4.135	0.1.1.4	0.1367	0.5000
1	C 7	7/0.2		Ø-156	0.1348	0.0586	2.4160
1		701.0		0.130	0.1374	0.2977	0,5273
	4	-16.0		0.124	0.0527	0.0761	0.6094
- uperate		891.2		0.125	0.1575	0.1172	0.2773
	6	897.2		0.122	0.1348	0,0195	0.4434
10	7	628.1		0.112	0.1575	0.0781	0.3047
- and - and -	8	_ 783.5		0.106	0.3841	8 2363	a 6794
	9	763.4		0.103	0.9727-	a 1074	3 9140
-	10	732.9		0.099	0 1-21	3 9382	0,7100
The second se	11	579.3		0.092	A 1527	3 2461	U. 5334
	51	575.7		0 092	0 1575	0.2401	0.2030.
-	13	545.0		0.087	0 4333	N. 6000	0.2000
	14	529.4		0.072	Q 21 d R	0.1210	0.0041
2	15	524.5		0.071	Ø - ⊒ = = = = = Ø - ⊒ = = = = =	0.0071	0.2201
	16	520.5		0.071	0.3757	0.1210	0.02/3
	17	512.0		0.041	0.7127	0.2461	0.0000
1	18	478.6		0.065	0.9797	+CJ(9 - 300-	0.7454
*	19	425.3		0.058	0	0.0000	0.7150
	20	422.5		0.050	0.1709	9.2205	1921.9
	21	413 1		0.011	0.1340	3,12/4	0.4160
	22	391 9		0.053	0,101-	0.0586	0.5273
	23	323 1		0.023	0.19/4	0.1777	0.4707
	24	380 *		0.052	D.0521	2.1172	0.6094
	25	102.1		0.012	0.2595	2,1875	0.9707
	26	367 3		0.052	0.3527	0.1582	0.6934
	27	222,2		0.043	0.8254	0.0586	4.7207
	28			0.045	0.1375	2.2461	0.9434
	20	238.2		0.095	0.0527	0.1074	0.7207
1	20	220,3		0.044	0,2527	0.0000	0.6934
	20	215.3		0.042	0,1875	0.1973	0.3320
	10	271.3		0,040	0.0801	2.1680	0.5547
; }	22	243.5		0.040	1875	0.0391	0.3320
	2.2 ()	201.d		0.033	0,9727 .	0.1973	0.2500
	2 4	211.2		0,233	0.2422	0.0293	0.1094
	35	265.9		0.236	0.2322	0.2168	2.8594
1	56	265.4		0.036	0.2374	0.0536	0.0820
	57	253.4		0.036	0.1348	0.2559-	0.5273
	58	200.2		0.035	0.9727	2.1680	0.0547
	39	254,9		0.235	0.9727	0.1580	7.9434
1	40	249.8		0.234	0. 2527	3, 1391	2.6650
L. PARTING	41	248.2		0.034	0.2148	2.2559-	0.0547
	42	245.5		0,233	0.1521	0 2070	0.0820
	43	245.4		0.033	0.1074	0 0098	3 2777
	44	244.9		0.933	0.1875	0.2270	2 5000
	45	243.1		0.233	0.8373	1 1875	0 1327
	46	234.1		0.932	0.2252	0.1075	0.1307
	47	229.5		0.031	0.1621	3 1/RA	3 3504
	48	229.3		0.031	0.21-8	- 0 2344	4 2262
	49	6.855		1.231	0 9727	0 0057	3.2001
	50	228.5		A 331	Q 1631	0.7005	0.504/
1			-	0.051	0.1021	0.0/01	0.1500

1

VALORES FINAIS DOS FOBS E FCALS

TABELA 10

	FCALC	00	10	370			1	1	1001	172	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	AL.	n n n		10	540	200	11	102							N + 1	530				00	330	56 1		10					3	5	1984	ne-
	F083	C V	010	160	50 N	219	5 V 0 E	13	161	171	249	2.8	387	1 2 1	50	564	612	112	269	124	101	014	202	041	14	172	226	92.	594	671	66	306	262	126	181	011		000	22	133	75	110	100
		6	2	5	5	- 0	×	•		5	7	6		- 0		-1	m	ŝ	~ 1	5			n r	- 0	-	ŝ	1	σ.		<u>م</u> ۱	0		n	in i	-			0 E		. 0	_		4
	X	0	2	-	-		-	-9 pr	m	m	۳ .	m	ហេរ	n or	n JN	2	~	Ń	~ 1	- 1	- 0	r c	- 0	0	11	1 1	11		2	0 -	m	5	ะก	n i	5	n P	- *			1	0	0	3
4	I		-	1 =	1.				1	7	2 =				1	1.	1	1	- 7	- ;					1	1	L .			- 1-		1.	-		- 1				-		F =	1 - 1	1
3 CE	1										•																																
d	FCALC	236	571	1 5 1			111	163	00	270	169	169	2 5	342	252	240	160	153	1 6 5			2007	181	202	283	84	236	001		191	212	146	108	561	500		2000	06	104	47	80	117	37
	F083	247	30	464	212	10 D D D D D D D D D D D D D D D D D D D	100	153	64	162	611	171	917	327	258	102	174	9 6 1	5 C 1		111 HA	A C A	27	179	282	100	203	112	011	160	181	138	126	511			110	N6	69	50	61	601	6.11
	_	ณ	4	-0	0	บฮ		Ð	0	9	n ·	00	0 0	0	N	3	-01		4 4		o n	1 3	r •0	8	0	ณ	8		c n	. =	8	6	N :		0 5	5 0	5	5	6	17	6	~	1
	×	9	9	ъ.	Ð		9	8	8	01	01	0	2 2	N N	12		2:		7 6		t 1 	2	10	91	18	18	1 8	00	2 5	5	0	N				10		1	90	92	0	8	0.
	I	8	8	00 a 1			1	. 8	8	8	0			8 -	00 1	10 1 1							0 0	21	18	8	e :	0 <		0	8	0	00	0 0				0	0.	1.	0.	01	0.
	FCALC	311	120	240	00	134	146	011	10 10	174	9.6	101	120	09	114	681	211	U . U	6 3	A A	162	194	284	162	108	173	LC 10 D F	141	179	144	339	321	537	010	111	512	6.6	201	115	266	. 40	84	164
	FOUS	311	83	231	04	110	131	167	10.6	181		000	86	75	011	119	() I () I () I () I () I () I () I () I		5 K.		210	184	276	167	103	101	201	129	166	110	351	337	510	000	181	201	64	222	193	273	19	13	511
	ر	٢	o	- *	n ư	F	6		n i	ຄ	7 2	~	-	5		n -	- *	⊳ ⊮		-	• •	S	-	m	5	- •	n 1/	n m	-	0	4	-	ne	u a	-	•	01	Б	ĉ	4	8	01	2
	×	5	ŝ	~ *		. ~	٢	6	0 1	5	7 -		51	13	<u> </u>	2				61	6	61	12	12	2	20	2 0	0 L	27	Ø	5	0 r	u n	u n	1	1		4	1	e		4 .	e
	,	6				1	6	6			1		5	5	6 (1	1				6 1	1 0	61	6 -	6 .	5- 1 1	1			6 -	5	0	1				01	0.	0.	C 1	8	0		2
	FCALC	240	ស	212	108	154	53	57	337	24	5 T T	113	174	159	66	10	- 4	1 0 4	121	75	120	215	161	132	15	ם ר ש ש	20	164	85.	223	136	140	001	619	261	192	514	424	310	120	162	124	0.11
	F083	235	69	000	103	101	77	01	559 04	121	62	120	191	139	5 2 T	100	00	0 5 7	120	63	101	961	291	111	16	100		132	89	217	161	000	911	619	194	111	218	619	330	611	513	011	002
	_ ر	9	01	u a	Ð	~	9	00	n c	u .c	0	t	9	1 0 (20		9	n	D D	4	0	2	9	-0	0 r	5	r -0	n	4	6	9 8	s n		• m	5	1	-	m	so.	σ.	- P	~ e	n
2	×	N		10	4	¢	•	00	0 0		01	0	10	01			-	10	14	14	16	16	91	0	0		18	50	50	2 2			-	-	-	-	n	~	m*	•••	n :	n =	•
د» - -	I				01-			1				01.	011	0			-		01-	01-	01-	61-	0					-10	-10	5				6.	6.	6.	6.			50	5 0		
	FCALC	76	5 6	198	66	176	5 1	515	001	10	165	186	50	5		10	63	166	180	148	185	191	121	2.01			177	114	101	181	14	10	148	16	139	62	101	133	263		111	140	
	F083	59		F -9	12	149		24	1 1 1	91	146	168	101	ער ער	200	10	11	-176	191	135	119	142	221	101	00	158	159	133	9.9	111		0 10	137	11	115	64	124	021	212	101	216	112	
-	1	n.)	-	3.	0 =	3 6	n n		9	0	4	3 0	4 4	Ю	N	n	ł۵	~		n :	n :	n -		i en	-	-	n •		n kr		n	-	r		n .		U =		n		
	¥		٦v	-	6	0 0	2 1	9	a	4	4	9	00	1 -		91	16	-	-	-	'n	~ ,	าบ	• •		*	~	•	• •		•	5	1 5	11	11	6	-	2	0 0	2 6	2 ~	2 10	
2	r				13					21	12	2		-		2	ru T		11	-	-						-	11						11	-				2 6	20	5	0	

-44-

TABELA 10 CONT.

r

DAGE

VALORES FINAIS DO3 FOB3 E FCALS

FCALC		5.4	1216.	560	5 0	020	210	202	100 m	319	370	293	10	10 2	054	357	301	N L N	310	0101	361	605	561	395	15.6	9119	050	355	180	6.2	7 1	111	292	535	364	121	319	538	377	114	265	038	508	310	601	111	505	200
F003		51	1124	575	14	624.	259	192	365	202	412	265	5.7	105	250	507	100	369	298	1070	310	611	134	305	011	200	210	348	283	66	75	130	005	539	368	1 4 4	321	513	368	192	562	1017	535	594	138	143	605	110
		G	ณ	E.4	\$	Ð	91	1	0	~	D	Ð	0	2	5	. n.	đ	9	8	6	2	U	9	5	1.6	0	A	10	9	0	01	0	N	4	9	0	N	đ	Ð	10	0	ŝ	11	9	0	10	0	ĉ
жč		Ø	0	Ø	0		0	8	01	0	01	61	10	6	n	2	n. –	2	2	11	1 (1	1 14	14	UI	17	91	5	9	9	16	91	8	18	1.0	18	20	50	50	38	50	25	25	22	25	25	25	24	2 4
Ĩ		an ()	10 mi	54 13	17 600	1) all	m (m (j	17 ma	47 and	aa ()	17 **	[] we	10 =	n ()	an (1	() w	17 **	er (1	en ()		1	17 - 44	7 2		17 4			17 -	17 m	17	17	17 44	17	1	. 4	17 1		17 ==	17 -	7.	11	- 4	17 -	7 .	17 - 17	01	01
FCALC		316	212	070	361	193	0220	266	409	103	428	198	427	212	1001	151	1 4 4	202	117	206	167	1101	245	54	118	100	7 0 0	- L - L - L		649	885	655	242	503	162	34	469	966	964	1961	642	193	119	726	518	101	11.5 M	145
F003		335	191	424	344	207	266	242	392	140	408	187	4 2 3	189	101	170		200	69	204	131	101	206	63	126	101	7 7 3	- 202	261	668	126	703	277	583	111	69	1994	1064	1011	208	691	189	162	201	538	0.0	691	141
	7	P ²	ŝ	1		m	5	6	-	3	ŝ	1	-	, r.	F		• •	n n	7	-	5	-	1	-	• i=	1 6		r ø	2		n	1	ç	C	10	12	6	ຎ	4	9	•	01	12	N	4	\$	B.	1 1
×		19	61	61	12	51	512	2	23	53	52	2 2	10	11 1 1	5	10	10	1	21	29	62	15	-			15	0	. 2	0 0	, r			2	2	2	2	4	4	4	4	4	4	*	9	9	£	9	9
I		5 **	л Е	5 "	1	R N	1	¥ ۲	1 1 1 1		10	۳. ا		ະ ນົ ເ	1	່ ມີ ເ	I II	5 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	1	E.	1	1	1	1	1	1 3				1	1	1) #	1	-	11	1	1	1			44	4		1		21		
PCALC,		661	699	553	263	350	179	169	770	314	03	605	123	174	251	175	817	278	151	269	525	2	363	172	5	158	101		141	126	162	438	4 14 13	375	303	191	111	288	507	265	92	167	152	329	224	111	376	204
F08\$		202	720	561	266	353	151	171	830	364	10	619	101	111	. U . J	612	849	263	133	274	532	151	205	371	C 4 C	125	1.1	5 5 5	149	1 17 1	162	456	916	411	323	118	110	293	115	265	80	141	139	341	230	410 .	371	505
ب	1	11		m	ហ	~	6	11	-	2	5	-	0			-	ť	-	6	11	-	-	5	-	5	11	-	- m	5	0	11	-	m	ŝ	7	0	11	-1	m	ŝ	2	6	11	-	m	<u>د.</u>	-	6
¥		-	m	2	M	2	3	5	5	5	S	5	5	5		-	~	4	5	-	0	0	6	6	C	0					11	-	13	13	1.5	13	13	15	15	15	15	15	15	17	11	11	11	11
I		€ \$∩	•	1	5	E U	ហ •	1 1 2	1	1 I	:JD #		ະ ເ	1	1 1	1		E	1	1	5	1		1	1	5 M.		1 U	1 1 1	1 1 1 1 1 1 1	r L	1	۳	5	یں 1	5	5 -	-5	•	5	.5	.5	5.	51		5.+	5.	S
FCALC	2	1 4 2	182	160	259	17 41	249	198	197	184	000	513	167	001	176	368	c	0.2.17	176	182	332	315	440	110	210	118	147	011	100	128	332	294	202	147	101	332	56	460	95	150	78	105	66	1050	698	254	174	505
FOBS		169	198	1 4 7	273	180	254	204	1,83	202	593	6617	158	100	177	165	121	010	172	101	317		1 1 1	150	501	51 1	271	161	204	130	330	295	205	156	0.5	330	16	4.35	16	141	83	16	19	1990	730	202	194	165
_	I.	ស	\$	01	0	N	4	0	0	D	2	3	4		5		2		\$	Ð	6	•	0			5	2	4 4	r, «	•	5	3	\$	Ð	N	4	•	0	n.	4	9	9	r.	-	m	\$	+	•
×		21	12	12	14	7	14	14	1 4	91	16	16	16			01		81	8	9	5	0	5	n n	. 0	2 0		1 0	10	10		50	24	24	26	26	26	28	28	28	2.8	30	32	-	-	1	-	-
r		9 m	9	9 ==	9 ==	9 ==	e () =	9 **	9	9 =	• •	9 -	9.	4	1 .				-0	-0	- p	1	-							9	-0	0	9.	9.	10 1	9.	9.	4	9 .	9	9 .	9 •	9.	1	5.	5. 1	1	1.5
FCALC		131	203	202	170	425	291	326	51	251	137	157	8.8	101	210		100	110	221	64	1861	0 4 5	790	1338	180		100		108	155		317	138	121	484	238	526	452.	333	176	617	14	173	506	320	233	14	219
FOHS		118	061	276	158	0 1 1	174	320	. 93	207	100	0 1 1	66	521	1 5	135	1 J 1 J		104	63	1889	5 11 9	921	1359	281	136		510	819	174	370	300	110	139	536	258	547	468	325	158	599	5.6	146	526	105	200	19	225
_	I	ø	-	n	ŝ	-	~	5	٢	-	n	s)	~	-		1-		an an	-	2	r.	2	6	n n	1			5	•		-	•	01	Ð	N	đ	•	0	01	0	N	•	01	N	•	8	01	0
×		61	2	12	12	23	53	53	23	52	52	25	52	27	10	50	00	0	1	15	0	S	•	5	n	n n	1 1	1	9 9	3	9	4	а.	9	9	•	•	9	9	8	.0	0	0	01	10	10	01	12
I				-	-	-	-			-		-	-	-	-	-	-	5	-	-	-0-1	-	-	-	4	-	-		-	-	-	-0-	9.	-	•	9 .	9.	-	-	-	-	9.	-	9.	9.	•	9.	•

ELINOU	TNIOD
	DT
K THUK KI	TADELLA

VALORES FINAIS DOS FOBS E FCALS

FCALC H L FOUS FOUS FOUS FCALC H L FOUS FCALC H <th>FCALC H L FOHS FCALC H L FOHS</th> <th>FCALC H K L FOALC H K L FOBS FCALC H K L FOBS F</th> <th>FCALC H L FOUS FCALC H L FU H L F L FU FU<th>FCALC H L FOBS FCALC H L FOBS F</th></th>	FCALC H L FOHS	FCALC H K L FOALC H K L FOBS FCALC H K L FOBS F	FCALC H L FOUS FCALC H L FU H L F L FU FU <th>FCALC H L FOBS FCALC H L FOBS F</th>	FCALC H L FOBS F
H K L FOUS FCALC H K F	H K L FOUS FCALC H L FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FOUS FOUS FOUS FOUS <	H K L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FUS	H K L FOUS FCALC H K L F <td< td=""><td>H K L FOUS FCALC H K L FOUS FOUS FCALC H K L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FU FU FU FU FU FU FU FU FU</td></td<>	H K L FOUS FCALC H K L FOUS FOUS FCALC H K L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FU FU FU FU FU FU FU FU FU
X L FOHS FCALC H K L FOHS FCALC H K L FOHS FCALC H K L FOHS FOHS FOHS FOHS FOHS FOHS FOHS FOHS FOHS FCALC H L FOHS FOHS FOHS FOHS FOHS	X L FCALC H FCALC	X L FOHS FCALC H L FOHS FCALC H L FOHS FCALC H L FOHS FOHS FOHS FOHS FOHS	X L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS	K L FOHS FCALC H L FUHS FUHS </th
L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS <td>L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS<td>I FOHS FCALC H L FOHS FCALC H</td><td>L FOUS FCALC H K L FCALC H L FCALC H L F</td><td>L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FOUS FOU</td></td>	L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS <td>I FOHS FCALC H L FOHS FCALC H</td> <td>L FOUS FCALC H K L FCALC H L FCALC H L F</td> <td>L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FOUS FOU</td>	I FOHS FCALC H L FOHS FCALC H	L FOUS FCALC H K L FCALC H L FCALC H L F	L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FOUS FOU
FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FUUS FUUS FUUS FCALC H L FUUS FUUS FUUS FUUS FUUS	FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H L FOUS FCALC H <thl< th=""> <thfous< th=""> FCALC<!--</td--><td>FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FILT FILT</td><td>FOHS FCALC H L FOHS FCALC H L FOHS FCALC H L FOHS FCALC H L FUHS FUHS</td><td>FOUS FCALC H L FOUS FOUS</td></thfous<></thl<>	FOUS FCALC H L FOUS FOUS FOUS FILT	FOHS FCALC H L FOHS FCALC H L FOHS FCALC H L FOHS FCALC H L FUHS	FOUS FCALC H L FOUS
FCALC H K L FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L FUBS FCALC H L FCALC H L FUBS FCALC H L FUBS FCALC H L FUBS FCALC F FUBS FCALC F F F F F F F F F F F F F F F F F <td>FCALC H K L FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L FCALC H L FCALC H L F<td>FCALC H K L FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L F005 F105 F105</td><td>FCALC H K L FOBS FCALC H K L FO FOBS FOBS FOSS FOSS</td><td>FCALC H K L FOBS FCALC H L FCALC H L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC</td></td>	FCALC H K L FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L FCALC H L FCALC H L F <td>FCALC H K L FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L F005 F105 F105</td> <td>FCALC H K L FOBS FCALC H K L FO FOBS FOBS FOSS FOSS</td> <td>FCALC H K L FOBS FCALC H L FCALC H L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC</td>	FCALC H K L FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L F005 F105	FCALC H K L FOBS FCALC H K L FO FOBS FOBS FOSS	FCALC H K L FOBS FCALC H L FCALC H L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC
H K L FOBS FCALC H K L K L F0BS FCALC H K L F0BS FCALC X X X X X X X X X X X <td< td=""><td>H K L FOBS FCALC H K L FCALC H L FCALC L FCALC</td><td>H K 1</td><td>H K L FOBS FCALC H K L F0BS FCALC H L FCALC H K L FCALC H L FCALC</td><td>H K L FOBS FCALC H K L F0BS F0S</td></td<>	H K L FOBS FCALC H K L FCALC H L FCALC L FCALC	H K 1	H K L FOBS FCALC H K L F0BS FCALC H L FCALC H K L FCALC H L FCALC	H K L FOBS FCALC H K L F0BS F0S
X L FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC FCALC FCALC </td <td>X L F0BS FCALC H X L F0BS FCALC H X L X L 83 L 101 101 101 101 269 260 266 214 269 111 269 265 265 265 266 214 269 111 269 266 216 126 <t< td=""><td>X L FOBS FCALC H K L X L 709 7 70 90 101 80 7 70 X L 83 31 1 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 111 101 80 101 80 101 80 101 101 101 101 101 101 100 100 101</td><td>X L FOBS FCALC H K L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC H L FCALC H</td><td>X L FOBS FCALC H K L F0BS FCALS F0BS <</td></t<></td>	X L F0BS FCALC H X L F0BS FCALC H X L X L 83 L 101 101 101 101 269 260 266 214 269 111 269 265 265 265 266 214 269 111 269 266 216 126 <t< td=""><td>X L FOBS FCALC H K L X L 709 7 70 90 101 80 7 70 X L 83 31 1 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 111 101 80 101 80 101 80 101 101 101 101 101 101 100 100 101</td><td>X L FOBS FCALC H K L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC H L FCALC H</td><td>X L FOBS FCALC H K L F0BS FCALS F0BS <</td></t<>	X L FOBS FCALC H K L X L 709 7 70 90 101 80 7 70 X L 83 31 1 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 101 80 111 101 80 101 80 101 80 101 101 101 101 101 101 100 100 101	X L FOBS FCALC H K L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC H K L FCALC H L FCALC H L FCALC H L FCALC H	X L FOBS FCALC H K L F0BS FCALS F0BS <
I FOHS FCALC H K L FUBS FCALC I I H H K L FUBS FCALC I I H H K L FUBS FCALC I H H L FUBS FCALC H K L I H H H S IS IS IS S I H H H K L FUBS FCALC I H H H K L FUS FIS IS I H H H K L FUS FUS FUS I H K L FUS L FUS FUS FUS I FUS FUS FUS FUS FUS FUS FUS I FUS FUS FUS FUS FUS FUS FUS I FUS FUS FUS FUS FUS FUS FU	I FOBS FCALC H K L 7 78 98 18 185 76 1 1 1 18 185 76 3 191 88 12 12 8 3 191 88 1314 269 3 191 88 126 11 3 99 111 126 126 3 75 12 12 14 6 88 12 12 14 7 795 11 126 146 7 795 12 14 6 7 75 14 6 177 6 605 14 6 166 100 6065 126 266 110 126 126 126 111 126 126 126 111 126 126 126 111 126 126 126 111 126 126 126 111 126 126 126 111 126 126 140 111 126 14 <t< td=""><td>I FOHS FCALC H K L 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 1 1 1 1 1 1 1 1 1 <</td><td>I FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L FUBS FCALC H K L FUSS FUSS FUSS FUSS FUSS FUSS FUSS FUSS FUSS FCALC H K L K L FUSS FUSS</td><td>I FOBS FCALC H L F0BS FCALC H L 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 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1</td></t<>	I FOHS FCALC H K L 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 1 1 1 1 1 1 1 1 1 <	I FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L FOBS FCALC H K L FUBS FCALC H K L FUSS FUSS FUSS FUSS FUSS FUSS FUSS FUSS FUSS FCALC H K L K L FUSS	I FOBS FCALC H L F0BS FCALC H L 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 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
7085 FCALC H K L F085 FCALC H K L 101 101 105 12 12 12 5 314 2659 101 101 105 12 12 12 12 269 269 101 101 105 12 12 12 269 269 269 101 111 12 14 6 12 14 266 245 101 101 12 14 6 12 14 157 146 101 111 12 14 6 14 157 146 157 101 12 14 6 12 14 6 156 156 156 156 156 156 166 156 166 156 156 156 156 156 156 166 156 156 156 156 156 156 156 156 156 156 156 156 156 156 156 </td <td>70BS FCALC H L F0BS FCALC H L 718 78 98 18 185 12 12 14 265 269 214 265 269 214 265 269 266</td> <td>7085 7085</td> <td>70BS FCALC H K L FUES FUES</td> <td>70BS FCALC H K L F085 FCALC H L F085 FCALC H L F085 FCALC H F</td>	70BS FCALC H L F0BS FCALC H L 718 78 98 18 185 12 12 14 265 269 214 265 269 214 265 269 266	7085 7085	70BS FCALC H K L FUES	70BS FCALC H K L F085 FCALC H L F085 FCALC H L F085 FCALC H F
085 FCALC H K L F085 FCALC 78 98 12 12 6 314 269 99 111 80 12 12 6 314 269 99 111 80 12 12 6 314 269 99 111 73 12 14 279 778 279 79 111 72 14 6 446 157 707 678 779 795 778 795 707 678 12 14 6 446 707 678 12 14 6 445 707 678 12 14 156 1665 1104 1270 12 16 1665 1665 1665 1104 1270 12 16 1665 1665 1665 1665 1045 779 264 179 1665 1665 1665 1665 1045 16 16	7085 FCALC H K L F085 FCALC H K L 70 70 90 110 80 12 80 12 80 12 12 80 13 14 26 314 26 10 26 314 26 21 21 26 314 26 21 26 21 26 21 26 21 26 21 26 21 26 21 26	78 79 710 79 710 78 78 78 78 78 78 78 79 711 78 79 711 79 714 79 714 79 714 79 714 79 714 79 714 79 714 79 714	0035 FCALC H K L F0055 FCALC H K L F	0035 FCALC H K L F0035 FCALC H K L F0035 F 706 998 13 135 75 314 259 314 269 86 280 999 111 805 125 15 146 157 125 32 86 280 999 1111 805 125 146 157 125 32 86 86 799 1111 126 157 146 157 125
FCALC H K L FCALC 998 128 128 6 314 1055 128 128 128 6 111 128 128 126 8 111 128 128 126 8 111 128 126 126 8 111 128 144 8 795 128 14 117 1266 157 1353 128 14 18 7795 111 128 14 117 146 1598 1266 1568 2662 2662 1696 1270 16 1260 1665 1709 1709 160 1479 1662 1709 1709 1449 1665 1665 1709 1270 16 1449 1662 1709 1270 16 1449 1665 1709 1270 16 1449 1669 110 1270 16 1449 <td>7 7</td> <td>7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 9 9 1 8 3 1 8 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</td> <td>FCALC H K L F085 L F 998 1865 12 8 136 8 314 269 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 1 8 1 8 1 8 1 8 1 8 1 8 1<td>FCALC H K L FUBS FCALC H K L 105 FCALC H K L FUBS FCALC H K L 105 FCALC H K L FUBS FCALC H K L 105 FCALC H K L FUBS FCALC H K L 111 FUBS H L FUBS FCALC H K L 111 FUBS H L FUBS FCALC H K L 111 FUBS H Z<!--</td--></td></td>	7 7	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 9 9 1 8 3 1 8 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	FCALC H K L F085 L F 998 1865 12 8 136 8 314 269 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 8 1 8 1 8 1 8 1 8 1 8 1 8 1 8 1 <td>FCALC H K L FUBS FCALC H K L 105 FCALC H K L FUBS FCALC H K L 105 FCALC H K L FUBS FCALC H K L 105 FCALC H K L FUBS FCALC H K L 111 FUBS H L FUBS FCALC H K L 111 FUBS H L FUBS FCALC H K L 111 FUBS H Z<!--</td--></td>	FCALC H K L FUBS FCALC H K L 105 FCALC H K L FUBS FCALC H K L 105 FCALC H K L FUBS FCALC H K L 105 FCALC H K L FUBS FCALC H K L 111 FUBS H L FUBS FCALC H K L 111 FUBS H L FUBS FCALC H K L 111 FUBS H Z </td
Наменания Наменания Наменания	Написканизация Написканизация Написканизация Написканизация Написканизация Написканизация Написканизация Написканизация Написканизация Написканизация Написканизаци	I I	Н Н Н Н Н Н К Г Г Г Н К Г Г Г 1 К Г Г Г 1 К Г Г Г 1 К Г Г Г 1 К Г Г Г 1 К Г Г Г 1 К Г Г Г 1 К К К Г 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К К 1 К К К </td <td>H K F 003 F 6 314 7</td>	H K F 003 F 6 314 7
H K F.085 H K L F.085 F.085 F.12 6 F.12 8 F.12 8 F.12 8 F.14 8 F.15 14 F.15 14 F.15 14 F.14 14 F.15 145 F.15 F.15	Н Х Г Т В 1 Х Г Т В 1 Х Г В В 1 Х Г В В 1 К Г В В 1 К Г В В 1 К Г В В 1 К Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В В 1 Г Г В </td <td> Н Х. К. К.</td> <td>Н Х. ГОВ5 Г. Г. Г. Г. 1 Х. Г. Г. Г. Г. 1 Х. Г. Г. Г. Г. 1 Х. К. Г. Г. Г. 1 Х. К. К. К. К. 1 К. <td< td=""><td>H K F085 FCALC H K F083 H K L F085 FCALC H K F H H Z F Z Z Z Z H H Z F Z Z Z Z H H Z Z Z Z Z Z H H H Z Z Z Z Z H H Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z <!--</td--></td></td<></td>	 Н Х. К. К.	Н Х. ГОВ5 Г. Г. Г. Г. 1 Х. Г. Г. Г. Г. 1 Х. Г. Г. Г. Г. 1 Х. К. Г. Г. Г. 1 Х. К. К. К. К. 1 К. К. К. К. К. 1 К. <td< td=""><td>H K F085 FCALC H K F083 H K L F085 FCALC H K F H H Z F Z Z Z Z H H Z F Z Z Z Z H H Z Z Z Z Z Z H H H Z Z Z Z Z H H Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z <!--</td--></td></td<>	H K F085 FCALC H K F083 H K L F085 FCALC H K F H H Z F Z Z Z Z H H Z F Z Z Z Z H H Z Z Z Z Z Z H H H Z Z Z Z Z H H Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z </td
A F C C A L F C B 1 4 L A L C A L A C A C L A C A C L A C A C L A C A C L A C C C L A C C C L A C C C L A C C C L C C C C L C C C C L C C C C L C C C C L C C C C L C C C C L C C C C L C C C C L C C C C L C C C C L C C C C L C C <td>К Г 7085 Г 7 7065 Г 7 7065 Г 7 7055 Г 7 7055 Г 7 7055 Г 7 7056 Г <</td> <td>К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К<!--</td--><td>К. Г. F085 FCALC К. Г. F085 FCALC 1.12 6 314 1.25 314 1.25 314 1.25 2559 1.195 7195 1.195 7195 1.195 7195 1.195 7195 1.195 1111 1.196 1266 1.199 1266 1.199 1268 1.199 1268 1.111 1111 1.199 1268 1.199 1268 1.199 1268 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111<</td><td>X L F085 FCALC H F085 FCALC 12 6 314 2669 219 2669 12 6 314 2669 2699 12 1357 1357 312 2699 12 1356 210 312 2699 12 1356 210 322 2699 12 1356 210 322 2699 14 10 1266 1577 322 2693 14 10 1266 1593 322 2693 15 1568 1568 1577 322 2739 16 1266 1568 1577 11 17 16 2339 1511 1 16 1669 16 106 1568 11 17 1669 16 106 1568 11 17 17 16 106 108 111 17 17 16 109 108 111 17 19 16 109 109 109 109 109 16 109 109 100 100 16 <</td></td>	К Г 7085 Г 7 7065 Г 7 7065 Г 7 7055 Г 7 7055 Г 7 7055 Г 7 7056 Г <	К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К К </td <td>К. Г. F085 FCALC К. Г. F085 FCALC 1.12 6 314 1.25 314 1.25 314 1.25 2559 1.195 7195 1.195 7195 1.195 7195 1.195 7195 1.195 1111 1.196 1266 1.199 1266 1.199 1268 1.199 1268 1.111 1111 1.199 1268 1.199 1268 1.199 1268 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111<</td> <td>X L F085 FCALC H F085 FCALC 12 6 314 2669 219 2669 12 6 314 2669 2699 12 1357 1357 312 2699 12 1356 210 312 2699 12 1356 210 322 2699 12 1356 210 322 2699 14 10 1266 1577 322 2693 14 10 1266 1593 322 2693 15 1568 1568 1577 322 2739 16 1266 1568 1577 11 17 16 2339 1511 1 16 1669 16 106 1568 11 17 1669 16 106 1568 11 17 17 16 106 108 111 17 17 16 109 108 111 17 19 16 109 109 109 109 109 16 109 109 100 100 16 <</td>	К. Г. F085 FCALC К. Г. F085 FCALC 1.12 6 314 1.25 314 1.25 314 1.25 2559 1.195 7195 1.195 7195 1.195 7195 1.195 7195 1.195 1111 1.196 1266 1.199 1266 1.199 1268 1.199 1268 1.111 1111 1.199 1268 1.199 1268 1.199 1268 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111 1111 1.111<	X L F085 FCALC H F085 FCALC 12 6 314 2669 219 2669 12 6 314 2669 2699 12 1357 1357 312 2699 12 1356 210 312 2699 12 1356 210 322 2699 12 1356 210 322 2699 14 10 1266 1577 322 2693 14 10 1266 1593 322 2693 15 1568 1568 1577 322 2739 16 1266 1568 1577 11 17 16 2339 1511 1 16 1669 16 106 1568 11 17 1669 16 106 1568 11 17 17 16 106 108 111 17 17 16 109 108 111 17 19 16 109 109 109 109 109 16 109 109 100 100 16 <
 L FU85 B B B B B B C A C <li< td=""><td>1 7085 7085 8 314 8 314 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1566 8 1566 8 1566 1566 1566 8 1566 1566 1566 8 1566 16 1566 8 1566 8 1566 8 1566 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 <t< td=""><td>1 9<!--</td--><td>L FUBS FCALC H K L FUBS 1146 2150 314 250 350 551 117 117 117 117 117 117 117 117 117</td><td>1 F085 FCALC H K L 8 136 216 216 H K L 8 136 216 216 H K L 8 136 217 263 33 6 264 2 136 137 126 137 32 6 266 2 136 137 126 157 32 6 266 1 17 1446 136 125 36 6 266 1 156 156 256 33 6 269 1 158 156 156 36 26 1 158 156 166 169 1 158 156 166 169 1 166 166 169 169 1 166 166 1673 169 1 166 166 166 169 1 166 166 1673 1 166 166 169 1 166 166 169 1 16 1673 166 1 166 166</td></td></t<></td></li<>	1 7085 7085 8 314 8 314 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1456 8 1566 8 1566 8 1566 1566 1566 8 1566 1566 1566 8 1566 16 1566 8 1566 8 1566 8 1566 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 8 1666 <t< td=""><td>1 9<!--</td--><td>L FUBS FCALC H K L FUBS 1146 2150 314 250 350 551 117 117 117 117 117 117 117 117 117</td><td>1 F085 FCALC H K L 8 136 216 216 H K L 8 136 216 216 H K L 8 136 217 263 33 6 264 2 136 137 126 137 32 6 266 2 136 137 126 157 32 6 266 1 17 1446 136 125 36 6 266 1 156 156 256 33 6 269 1 158 156 156 36 26 1 158 156 166 169 1 158 156 166 169 1 166 166 169 169 1 166 166 1673 169 1 166 166 166 169 1 166 166 1673 1 166 166 169 1 166 166 169 1 16 1673 166 1 166 166</td></td></t<>	1 9 </td <td>L FUBS FCALC H K L FUBS 1146 2150 314 250 350 551 117 117 117 117 117 117 117 117 117</td> <td>1 F085 FCALC H K L 8 136 216 216 H K L 8 136 216 216 H K L 8 136 217 263 33 6 264 2 136 137 126 137 32 6 266 2 136 137 126 157 32 6 266 1 17 1446 136 125 36 6 266 1 156 156 256 33 6 269 1 158 156 156 36 26 1 158 156 166 169 1 158 156 166 169 1 166 166 169 169 1 166 166 1673 169 1 166 166 166 169 1 166 166 1673 1 166 166 169 1 166 166 169 1 16 1673 166 1 166 166</td>	L FUBS FCALC H K L FUBS 1146 2150 314 250 350 551 117 117 117 117 117 117 117 117 117	1 F085 FCALC H K L 8 136 216 216 H K L 8 136 216 216 H K L 8 136 217 263 33 6 264 2 136 137 126 137 32 6 266 2 136 137 126 157 32 6 266 1 17 1446 136 125 36 6 266 1 156 156 256 33 6 269 1 158 156 156 36 26 1 158 156 166 169 1 158 156 166 169 1 166 166 169 169 1 166 166 1673 169 1 166 166 166 169 1 166 166 1673 1 166 166 169 1 166 166 169 1 16 1673 166 1 166 166
7085 1085	 Полики и мини и	7 7 7 </td <td>F085 FCALC H X L T 314 269 214 269 214 X</td> <td>FU85 FCALC H K L F083 FCALC H K L 314 2569 1175 328 6 285</td>	F085 FCALC H X L T 314 269 214 269 214 X	FU85 FCALC H K L F083 FCALC H K L 314 2569 1175 328 6 285
「 し し し し し し し し し し し し し	 MMMMMMM I WUNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN		С	FCALC FCALC R 1000 R 1000 R
				 I I I I I I I I I I I I I I I I I I I
				 Н. М. И. И.

-46-

0														-	4	7-																									
			A E. C		•				P]																																
			1																																						
			088																																						
			ta.																•																						
			_																																						
			×																																						
ê		3	I																																						
		PAGE	U									-																													
T.L.			FCAL																																						
			083																						•					•											
			<u>h1</u>																																			•			
			-					•							-				ĩ																						
			×																										an a											-	
			I											. •																											
	.TV		FCALC	6 n	174	010	83	001				-																•													•
	CO.		33	5	0		5	25										;																							
	10		FOR	210		- 0		1.5																											-						
	LA		ר	98				5 4																																	
	TABE		I	มัก	50	20	5	0 3																																	
22			FCALC	130	150		624	201	842	1896	£58	0	263	000	749	2176	472	001	. 0	299	344	827	4 4 6 6 7 1 6 7 1	0	733	951	362	139	1139	730	173	629	619	101	761	217	0	1153	110	159	-
			FOBS	105	5 7 1	200	637	196	854	1815	888	80	5 1 2	16	735	2062	4 5 7	175	6.0	284	342	869	100	31	122	159	346	818	9211	101	177	636	698	1 2 2	173	273	4.4	9111	011	115	
						ŧ.0	5	e la	-C 1	0 3	60	0	Ν.	5 80	2	5	Ð	00	2 3	\$	0		D A	5	9	00	1 40	N .	05		8	2		5 n	4	9	D	~ .			•
			×	ມາທ	~ 0	9 6	0	1	~ ·	- v 4	4	-		o -o	9	Ð	8		00	0	10	സ 1		* 1 J	4	- 4		Ð	- -	0	Ø	N	n n	- 1	4	4	1 1	۰. م	-	0 0	
		CALS	I	мн 		9 6	D	Ø	0	0 6	0	0		0 0	0	0	60	50 6	- 0	0	0	01	00	00	1	0 5	00	0	00	00	20	0	5	50	0	0	5	0			
		اند ها																									•								•						
		085	۲C	392	553	181	328	102	1 1 1	200	167	289		0 1 0	804	512	231	000	695	345	062	591	191	111	116	659	387	129	112	346	180	158	181	2 4	540	119	301	66		94	
		۹ ۱	FC																																						•
		VAIS DO	FOBS	312	662	164	332	130	010 .	071	43	203	66	4 5 1	781	530	202	101	682	346	1 1 2	174	2 2 2	336	106	19	373	121	16	312	191	158	174	601	252	104	247	96	110	86	
		114	ر	10		n in	2	6		าเก	*	ъ.			ŝ	~	•		- n	ŝ	2	σ,		5	~		n	-	- -	• m	n	-		n 10		-	~	n •			
		JRE S	×	11	5	12	5	51			11	11			6	61	6		1	12	12	2		53	23	5 5	22	52	5 5	1	21	21	5 0		62	31	15			200	
	•	VALC	r	11			-				ī	1		1 1	-	-	-	77	1	-	-	-		īī	•	77		7				7	7			-	7	-		17	
2																																									

FABELA 11

C

Q4

•

Parametros posicionais e túrmicos com dusvios padrão

1,3) B(2,3)	0094(8) *0,0000(2	0071(8) 0,0007(3	2045(8) 	3011(8) -0.0307(3	2013(9) 0.0003(3	3006(11)	029(13) -0,0015(0	1042(10) .0.0006(3	1013(9) 0.000213	1019(10) *0.0007(3	004(10) 0.0011(4)	1017(13) 0.0006(4)					
B(1,2) B(1	0.0005(3) 0.6	-0.0007(3) 0.e	4.0002(3) 0.0	0.0000(3) 0.0	• 0 · 0 0 0 4 (3) 0 • 0	0.0001(3) 0.0	0.0006(4) 0.0	0.0003(4) 0.0	-0.0000(3) 0.0	0.0002(3) 0.0	-0.0003(3) 0.0	4°0,0009(4) 0.0					
B(3,3)	0,00661 (3) 0,0080741	0.0064(3)	0,0060(4)	(4) 8400.0	0,0071(5)	0,0083(5)	0.4041 (5)	0.0060(5)	(5) 2900.0	0.0063(5)	0.0072(5)	0,0098(6)					
B(2,2)	0.00072(4)	0.00109(5)	0,00078(5)	0,00068(5)	0,00070(5)	0.00066(5)	(1) 26000.0	(7) 46000.0	0,00078(6)	(9) 19999, 9	(4)06000 (4)	0,00089(6)					
H (1,1)	0.0178(6) 0.0173(6)	0.0158(5)	0.0103(5)	0,0069(5)	0,0077(5)	0,0102(6)	0.0120(7)	0.0114(7)	0,0075(5)	0,0086(5)	0,0492(6)	0.0113(7)	3.8114(0)	2.8979(0)	2.8185(0)	3,3601(0)	
~ *	0,5052(0) 0,5052(5)	0,0668(4)	0.2712(5)	0.4232(5)	0,4554(6)	0,3698(6)	0,2482(6)	0,2159(6)	Ø.2998(5)	0,5194(6)	0.1635(6)	0.1736(7)	(0)0001.0	0,3350(0)	0.5428(0)	0.3950(0)	
> 1	0.0794(1) 0.1372(1)	0,1207(2)	0,1216(2)	0,0640(2)	0.0191(2)	•0,0137(2)	-0.0013(2)	0,0427(2)	0.0759(2)	0.0976(2)	0.1415(2)	0,1907(2)	W. 1000 (0)	M.1370(0)	(0)1010.0	(0)0570.0"	
×é	0,1138(5)	0,2531(5)	0,1902(5)	0,1424(5)	0,1369(6)	0.1666(5)	0,2010(6)	0,2092(6)	0,1812(6)	0,1069(6)	0,2298(6)	0,2404(7)	0,0400(0)	0,1750(0)	0,1094(0)	0.1668(0)	
0																	

-48-

-49-

TIT	9	m	17	NT	1	2	DAD THOMA GAMMA
11	. L	11	÷ _ *	UL		5	T'ITT UTTOND

	The Music Human Heat, 201 May 2 Hallow Associated and the state	CALINE AND INCOMENTATION AND				
and a second state of the second state of the second s	0(1)0(7) 0(2)0(7) 0(3)0(8) N(1)0(6) N(1)0(8) C(1)0(2)	1.327 1.210 1.227 1.417 1.375 1.401	(4) (4) (5) (4) (5) (4)	C(4)C(5) C(5)C(6) C(8)C(9) O(1)H(1) N(1)H(2) C(2)H(3)	1.381 (5 1.386 (5 1.495 (5 1.042 (2 0.863 (3 1.008 (4)))))
	C(1)C(6) C(1)O(7) C(2)C(3)	1.417 1.487 1.380	(5) (4) (5)	C(3)H(4) C(4)H(5) C(5)H(6)	0.931 (4 0.994 (4 1.003 (4))))
The second second	C(3)C(4)	1.391	(6)			

TABELA 13

ANGULOS INTER-ATOMICOS

- .--

						-
$C(6)C(1)C(2) C(2)C(3)C(4) C(2)C(3)C(4) C(3)C(4)C(5) C(4)C(5)C(6) C(4)C(5)C(6) C(1)C(2)C(3) C(1)C(2)C(3) C(1)C(2)C(1) C(2)C(1)C(2) C(2)C(1)C(2) C(2)C(1)C(2) C(5)C(6)T(1) C(5)C(6)T(1) C(6)^{(1)}C(3) C(9) C(1)C(1)C(1) C(1)C(3)C(9) C(1)C(3)C(1)C(1) C(1)C(3)C(1)C(1) C(1)C(1)C(1)C(1)C(1) C(1)C(1)C(1)C(1)C(1) C(1)C(1)C(1)C(1)C(1)C(1) C(1)C(1)C(1)C(1)C(1)C(1)C(1)C(1)C(1)C(1)$	118.80 118.40 121.33 120.65 119.05 121.74 112.55 125.06 118.92 122.28 117.64 123.31 129.24 113.92	(29) (33) (33) (33) (30) (33) (33) (28) (32) (29) (29) (29) (21) (31) (31)	N(1)C(8)O(3) O(3)C(8)C(9) C(7)O(1)H(1) C(6)N(1)H(2) C(8)N(1)H(2) C(1)C(2)H(3) C(2)C(3)H(4) C(2)C(3)H(4) C(3)C(2)H(3) C(4)C(3)H(4) C(3)C(4)H(5) C(5)C(4)H(5) C(5)C(4)H(5) C(6)C(5)H(6) C(6)C(5)H(6) O(1)C(1)O(2)	129.48 123.59 118.81 110.82 119.59 119.75 118.51 120.70 120.87 119.40 119.26 119.97 119.38 122.38	<pre>(33) (37) (28) (31) (34) (33) (32) (38) (38) (38) (38) (38) (39) (40) (35) (35) (36) (32)</pre>	
					101	

2

2

PLANOS, ÁTOMOS E SEUS MAPEAMENTOS AOS PLANOS, COM DESVIOS PADRÃO

Plano	Equação	Átomos	Afast. (Å)
7	-0.9531x - 0.0174y - 0.3021z = 2.8772	0(1)	0.019 (6)
		0(2) C(3) C(4) C(5) C(6) N(1)	-0.003 (6) -0.019 (7) 0.007 (7) 0.009 (7) 0.006 (6) -0.019 (5)
2	-0.9483x + 0.01005y - 0.3010z = 2.4503	N(1) C(8) C(9) O(3)	0.001 (5) -0.003 (7) 0.001 (8) 0.001 (5)
, N	-0.92942 + 0.0143y - 0.3637z = 3.0588	C(1) C(7) O(1) O(2)	0.001 (6) -0.002 (6) 0.001 (5) 0.001 (5)
	Angulos entre planos		
Ent	re plano 1 e plano 2 6.8°		
Ent	re plano 1 e plano 3 4.4°		•
Ent	re plano 2 e plano 3 6.4°	•	

Q

VALORES DOS FATORES DE TEMPERATURA

3

1 - 1 -

									4					
o i z i		U(1,1)	U(2,2)	U (3, 3)	U(1,2)	U (1, 3)	U(2,3)		1,1)	(2,2)	8(3,3)	B(1,2)	8(1,3)	B(2,3)
-	10	0,10625	0.04219	0.03439	0.00445	0.02738	11000.0-	۹C	389	3,331	2.715	0.351	2,162	** Ø * Ø13
~	02	0.10333	0.03346	04553	-0.40043	0,02556	02600.0-	۳O	.158	2,642	3,595	•0°034	2,018	· C . 735
2	03	90760.0	0,05016	0,03625	• 0 • 0 0 3 7 W	0,02062	0.00597	2	427	3,960	2,862	-0-450	1.628	0.472
a .	11	0.06142	0.03596	0.03373	0.00176	0.01311	~0.00231	IJ	850	2,839	2,663	0.139	1,035	-0.183
n	13	0.04096	0.03159	0.02703	0,00008	0.04322	.0.00604	•	. 234	2,494	2.134	0.006	0,255	-0.417
•	C 2	0.04613	0.63219	0.04010	-0.00354	19200.0	0.00267	m	542	2,542	3,166	.0.279	0.309	115.0
7	CS	0.06090	0.03067	0.04711	0.00055	0.94230	-0.00102	4	609.	2.422	3.719	0.043	0.181	.0.001
۵	C 4	0.07173	0,04277	0.04607	0, 20539	0,00833	-0.01195	5	. 664	3,377	3.637	0.426	0.658	2 h6 * Q -
6	3	0.06776	0.04352	0-03420	0.00222	11210.0	-0.00521	ις.	.350	3,436	2,700	0.175	0,956	= D • 412
10	C 6	0.04470	0.03600	0.03545	-0.00029	0,00369	0.00154	n	530	2,843	5.799	-0,023	0,292	0.121
11	C1	0.05153	0.03750	0.03547	18100.0	0,00554	-0.00533	3	.068	2,961	2.801	0.143	0.437	m Ø . 421
12	8	0.05456	8+148	0,04087	-0.99243	0,00125	0,00851	4	308	3,275	3,227	-0.192	660.0	0.672
13	60	0.06748	0.04123	0,05545	-0.00773	86498	0.00503	1 0	.328	3,255	4.378	-0°+610	0,393	0.397

-51-



FIG. 2





PROJEÇÃO AO LONGO DE X EM COORDENADAS FRACIONÁRIAS

-53-



ÁCIDO N - ACETIL ANTRANILICO EMPAGOTAMENTO MOLEGULAR











FIGURA 7



 $\begin{bmatrix} \omega_{e} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} \chi \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} \varphi_{e} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \omega_{\kappa} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} \kappa \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} \varphi_{\kappa} \end{bmatrix}$ $\sin \frac{\chi}{2} = \sin \frac{\pi}{3.6} \cdot \sin \frac{\kappa}{2}$ $\omega_{\kappa} = \omega_{e} - \delta$ $\tan \delta = \cos \frac{\pi}{3.6} \cdot \tan \frac{\kappa}{2}$

BIBLIOGRAFIA

-58-

- 1 Lipson, H. e Cochran, W. The Determination of Crystal Structures, pag. 12, 144. (1966).
- 2 Harker, D. e Kasper, J.S. Acta Cryst., 1, 70 (1948).
- 3 Stout, G. H. e Jensen, L.H. X-Ray Structure Determination, pag. 67 (1968).
- 4 International Tables for X-Ray Crystallography, pag 266, Vol.
 II.
- 5 Azaroff, L. V. Acta Cryst. 8 701 (1955).
- 6 Buerger, M. J. Crystal Structure Analysis pag. 231 (1961).
- 7 Woolfson, M.M. Direct Methods in Crystallography, pag 4(1961)
- 8 Stout, G.H. e Jensesn L.H. X-Ray Structure Determination, pag. 319. (1968).
- 9 Karle, J. e Hauptman, H. Acta Cryst. 9 635 (1956).
- 10 Harker, D. e Kasper, J.S. Acta Cryst. 1 70 (1948).
- 11 Lipson, H. e Cochran, W. The Determination of Crystal Structures, pag. 235 (1966).
- 12 Woolfson, M.M. Direct Methods in Crystallography, pag. 45 (1961).
- 13 Sayre, D. Acta Cryst. 5 60 (1952).
- 14 Woolfson, M.M. Acta Cryst. 11 227 (1958).
- 15 Cochran, W. Acta Cryst. 5 65 (1952).
- 16 Zachariasen, W.H. Acta Cryst. 6 131 (1953).
- 17 Hauptman, H. e Karle, J. American Association Monograph Volume 3 (1953).
- 18 Karle, I.L. e Karle, J. Acta Cryst. 17 835 (1964).
- 19 Karle, I. Hayptman, H. Acta Cryst. 9 635 (1956).
- 20 Karle, J. e Karle, I.L. Acta Cryst. 21 849 (1966).
- 21 Woolfson, M.M. Direct Methods in Crystallography pag.21 (1961).
- 22 Lipson, H. e Cochrane, W. The Determination of Crystal Structure, pag. 258 (1966).

- 23 Karle, J. e Karle, I.L., M.T.P. International Review of Science, Series one, Vol. II, pag. 252.
- 24 Cochran, W. Acta Cryst. <u>8</u> 473 (1955).
- 25 Lessinger, L. Métodos Diretos, Escola Latino Americana de Cristalografia, VIII (1976).
- 26 International Tables for X-Ray Crystallography Vol. IV T 2.2.
- 27 International Tables for X-Ray Crystallography Vol. IV T 2.3.1.
- 28 Cromer, B.T. e Liberman, D.J., Chem. Phys. 53 1891 (1970).
- 29 Frenz, B. The SDP User's Guide (1975).
- 30 H. Hope, Acta Cryst. 27 392 (1971).
- 31 Stout, G.H. e Jensen, L.H. X-Ray Structure Determination: Pag 205 (1968).
- 32 Howells, E. R. e Phillips, D.C. e Rodgers, D. Acta Cryst. <u>3</u> 210 (1950).
- 33 Erikson, J. Journal of Chem. Education 49, 10, 688, (1972).
- 34 Barelli, N. e Leite, C.R. e Fachini. VI Reunião da S.B.C. (1976)
- 35 Jeffrey, I. Zink. Inorganic Chemistry, 14 555 (1975)
- 36 Jeffrey, I. Zink, Gordon E. Hardy, and James E. Sutton. The Journal of Physical Chemistry. Vol. 80, nº 30, (1976).
- 37 Gordon E. Hardy, James C. Baldwin, Jeffrey I. Zink, Willian
 C. Kaska, Po-Hsin Lin and Lawrence Dubois. Journal of the
 American Chemical Society. 99:11 may 25 (1977.
- 38 International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. III. T 4.2.2, T 4.2.4.