JOSÉ PEREIRA PINTO

DADOS CRISTALOGRAFICOS DE ALGUNS PRODUTOS NATURAIS

Rubrinolídio, rubrenolídio, cristais mistos de rubrinolídio e rubrenolídio e rubranina.

(Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos U.S.P., para obtenção do título de "Mestre em Física").

I. F. Q. S. C.

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

SÃO CARLOS

1975

REF ID: A66666
6-1-66666

OK

DADOS CRISTALOGRAFICOS DE ALGUNS PRODUTOS NATURAIS

Rubrinolídio, rubrenolídio, cris
tais mistos de rubrinolídio e ru
brenolídio e rubranina.

(Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos U.S.P., para obtenção do título de "Mestre em Física")

I.F.Q.S.C

Departamento de Física e Ciências dos Materiais
São Carlos
1975

Dedico:

à minha esposa Geni, pela solidariedade demonstrada,
aos meus filhos Eduardo e Katia, para que lhes sirva
de estímulo.

Agradeço

à Professora Doutora Yvone Primerano Mascarenhas
Livre Docente do Instituto de Física e Química de São Carlos, min
ha orientadora, pelo apoio, dedicação e estímulo para que realiz
asse o presente trabalho,

ao Professor Jacques Allemand pelos ensinamentos
em técnicas de difração de raios x, ministrados nos laboratórios
de raios x do IFQSC,

aos professores em geral, que me permitiram aperf
feiçoar-me em conhecimentos de física,

aos técnicos, especialmente, aos que me foram mai
is próximos, Senhor Carlos Alberto Trombella e Carlos Alberto Sim
one,

às bibliotecárias e demais funcionários do Instit
tuto pela colaboração direta ou indireta que me prestaram,

ao Paulo R.S. Beatrice pela confecção das figur
as,

às datilográficas Ilda Vaz e Minelvina Cabral.

PREFÁCIO

Durante meus estudos de pós graduação, em 1971 e 1972 no Instituto de Física e Química de São Carlos, São Paulo, tive oportunidade de entrar em contato com a Professora Yvonne Primerano Mascarenhas, chefe do grupo de cristalografia que, atendendo minha solicitação, aceitou-me em seu grupo e deu-me todo o apoio e estímulo para que me iniciasse neste fascinante campo da ciência: a cristalografia.

A época, Professora Yvonne entregou-me cristais de produtos naturais, que haviam sido extraídos da planta *Nectandra Rubra* (Louro vermelho) pela química Nídia C. Franca do grupo do Dr. Otto Richard Gottlieb, do Laboratório de Química de Produtos naturais da U.S.P. e que haviam sido denominados rubrenolídio, rubrinolídio e cristais mistos de rubrenolídio e rubrinolídio.

Como do ponto de vista da difração de raios x os cristais não fossem adequados, sugeriu-me Dra. Yvonne que, em primeiro, efetuasse a recristalização e, em seguida, procedesse à determinação de seus dados cristalográficos. Saliento que, posteriormente, foi-me fornecida a substância rubranina para que também se determinasse os dados cristalográficos.

Assim, de posse desses elementos, comecei a trabalhar no Laboratório de raios x do IFQSC, tendo, então, obtido os resultados ora apresentados.

Os dois primeiros capítulos são dedicados, respectivamente, aos fundamentos teóricos e métodos experimentais utilizados. O terceiro, a resultados experimentais, enquanto o quarto são dadas sugestões para trabalhos futuros. Em seguida, são apresentados a bibliografia, apêndices e figuras.

I N D I C E

PREFÁCIO.....	III
CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS.....	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	IX
CAPÍTULO I - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
I. 1 - Introdução.....	1
I. 2 - Natureza e Obtenção de Raios x	1
I. 3 - Geometria dos Cristais.....	2
I. 4 - Difração de Raios x pelos Cristais.....	5
CAPÍTULO II - METODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS USADAS	
II.1 - Câmara de Weissemberg.....	10
II.2 - Técnica de Precessão de Buerger.....	14
CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
III.1 - Descrição dos Cristais.....	21
III.2 - Recristalização.....	21
III.3 - Determinação da massa específica.....	21
III.4 - Montagem Monocristais.....	22
III.5 - Fotografias, Medidas dos Parâmetros e Indexação..	22
III.6 - Refinamento dos parâmetros axiais do rubrinolí - dio, rubrenolídio, cristais mistos e rubranina...	26
III.7 - Dados cristalográficos das substâncias estudadas.	27
III.8 - Considerações sobre as possíveis estruturas das substâncias Rubrinolídio, Rubrenolídio e cristais mistos.....	29
CAPÍTULO IV - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
IV.1 - Rubrinolídio, Rubrenolídio, Cristais mistos.....	32
IV.2 - Rubranina.....	32
TABELAS.....	34
BIBLIOGRAFIA.....	47
APENDICES.....	48
FIGURAS.....	58

- A realização do presente trabalho foi possível graças ao:

I.F.Q.S.C.

- Patrocinado pelo:

GOVERNO DO ESTADO DE GOIÁS,

FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO,

CAPES

CNPQ

BNDE-FUNTEC

OEA

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

Considero que as contribuições originais do presente trbalho são a determinação dos dados cristalográficos dos produtos naturais.

Rubrinolídeo $C_{17} H_{30} O_4$ ↗

Rubrenolídeo..... $C_{17} H_{28} O_4$ ↘

Cristais mistos de Rubrinolídeo e Rubrenolídeo

Rubranina $C_{25} H_{26} O_4$

e a verificação do isomorfismo entre os cristais de rubrinolídeo, rubrenolídeo e cristais mistos de rubrinolídeo e rubrenolídeo. Além disso sugere-se uma possível configuração estereoquímica para esses compostos.

RESUMO

Foram determinados os dados cristalográficos das substâncias denominadas rubrinolídeo, rubrenolídeo, cristais mistos de rubrinolídeo e rubrenolídeo e rubranina.

Além disso, foi verificado o isomorfismo entre os cristais mistos de rubrinolídeo, rubrenolídeo e dos cristais mistos do rubrinolídeo e rubrenolídeo. A partir de considerações derivadas do conhecimento das dimensões da cela unitária e da simetria do grupo espacial foi possível sugerir uma possível configuração estereoquímica para esses compostos.

É dada uma introdução geral dos métodos experimentais utilizados e dos fundamentos da teoria da difração dos raios x pelos cristais.

<u>Rubrinolídeo</u> :	$ \vec{a} = (32,95 \pm 0,08) \text{ \AA}$	$V = (879 \pm 21) \text{ \AA}^3$
	$ \vec{b} = (5,18 \pm 0,04) \text{ \AA}$	$Z = 2 \text{ molec/cela}$
	$ \vec{c} = (5,15 \pm 0,07) \text{ \AA}$	massa específica observada
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$(1,22 \pm 0,16) \text{ g/cm}^3$
	$\beta = 88^\circ 52' \pm 18'$	massa específica calculada $1,13 \pm \text{ g/cm}^3$

<u>Rubrenolídeo</u>	$ \vec{a} = (34,25 \pm 0,17) \text{ \AA}$	$V = (953 \pm 12) \text{ \AA}^3$
	$ \vec{b} = (5,19 \pm 0,03) \text{ \AA}$	$Z = 2 \text{ molec/cela}$
	$ \vec{c} = (5,36 \pm 0,01) \text{ \AA}$	massa específica observada
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$(1,24 \pm 0,21) \text{ g/cm}^3$
	$\beta = 88^\circ 52' \pm 18'$	massa específica calculada $1,08 \text{ g/cm}^3$

<u>Cristais mistos:</u>	$ \vec{a} = (33,66 \pm 0,09) \text{\AA}$	$V = (889 \pm 20) \text{\AA}^3$
	$ \vec{b} = (5,08 \pm 0,01) \text{\AA}$	$Z = 2 \text{ molec/cela}$
	$ \vec{c} = (5,20 \pm 0,08) \text{\AA}$	massa específica ob servada
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$(1,20 \pm 0,18) \text{g/cm}^3$
	$\beta = (88^\circ 52' \pm 18')$	massa específica cal culada $1,12 \text{ g/cm}^3$

<u>Rubranina</u>	$ \vec{a} = (15,62 \pm 0,02) \text{\AA}$	$V = (4102 \pm 106) \text{\AA}^3$
	$ \vec{b} = (11,92 \pm 0,03) \text{\AA}$	$Z = 8 \text{ molec/cela}$
	$ \vec{c} = (26,84 \pm 0,03) \text{\AA}$	massa específica ob servada
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$(1,24 \pm 0,13) \text{g/cm}^3$
	$\beta = (55^\circ 3' \pm 6')$	massa específica cal culada $1,27 \text{ g/cm}^3$

ABSTRACT

The crystal data of the compounds rubrinolideo, rubrenolideo and its mixed crystals and of rubranine were determined using the Weissenberg equi-inclination and the Buerger's precession methods.

The crystal data for these compounds are the following:

Rubrinolideo: $|\vec{a}| = (32,95 \pm 0,08) \text{\AA}$ $V = (879 \pm 21) \text{\AA}^3$
 $|\vec{b}| = (5,18 \pm 0,04) \text{\AA}$ $Z = 2 \text{ molec/cell}$
 $|\vec{c}| = (5,15 \pm 0,07) \text{\AA}$ $d_{\text{obs.}} =$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $(1,22 \pm 0,16) \text{g/cm}^3$
 $\beta = 88^\circ 52' \pm 18'$ $d_{\text{calc}} = 1,13 \pm \text{g/cm}^3$

Rubrenolideo: $|\vec{a}| = (34,25 \pm 0,17) \text{\AA}$ $V = (953 \pm 12) \text{\AA}^3$
 $|\vec{b}| = (5,19 \pm 0,03) \text{\AA}$ $Z = 2 \text{ molec/cela}$
 $|\vec{c}| = (5,36 \pm 0,01) \text{\AA}$ $d_{\text{obs.}} =$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $(1,24 \pm 0,21) \text{g/cm}^3$
 $\beta = 88^\circ 52' \pm 18'$ $d_{\text{calc.}} = 1,08 \text{ g/cm}^3$

Mixed crystals: $|\vec{a}| = (33,66 \pm 0,09) \text{\AA}$ $V = (889 \pm 20) \text{\AA}^3$
 $|\vec{b}| = (5,08 \pm 0,01) \text{\AA}$ $Z = 2 \text{ molec/cell}$
 $|\vec{c}| = (5,20 \pm 0,08) \text{\AA}$ $d_{\text{obs.}}$
 $(1,20 \pm 0,18) \text{g/cm}^3$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $d_{\text{calc.}} = 1,12 \text{ g/cm}^3$
 $\beta = 88^\circ 52' \pm 18'$

Rubranine: $|\vec{a}| = (15,62 \pm 0,02) \text{\AA}$ $V = (4102 \pm 106) \text{\AA}^3$
 $|\vec{b}| = (11,92 \pm 0,03) \text{\AA}$ $Z = 8 \text{ molec/cell}$
 $|\vec{c}| = (26,84 \pm 0,03) \text{\AA}$ $d_{\text{obs.}}$
 $(1,24 \pm 0,13) \text{g/cm}^3$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $d_{\text{calc.}} = 1,27 \text{ g/cm}^3$
 $\beta = 55^\circ 3' \pm 6'$

There is isomorfism in the crystals of rubrenolideo, rubrinolideo and its mixed crystals. From considerations derived from their cell dimensions and space group symmetry it is proposed a possible estereochemical configuration for these compounds.

It is given a general introduction to the used experimental methods and to the fundamental theory of x-rays diffraction by crystals.

CAPÍTULO I

Fundamentos Teóricos

I. 1 - Introdução

O fenômeno da difração dos raios x é o resultado da interação entre os raios x e os cristais. Assim, é conveniente breve relato desses dois importantes fatores para o fenômeno da difração de raios x.

I. 2 - Natureza e Obtenção de Raios x

Elétrons acelerados por altas diferenças de potencial ao chocarem-se com um alvo metálico (target) produzem radiações eletromagnéticas de mesma natureza que a luz. Tais radiações denominam-se raios x e são utilizados em difração. Os comprimentos de ondas usados situam-se no intervalo de 0.5 a 2.5 Å do espectro eletromagnético. (9)

A fig. I.1 apresenta em diagrama um tubo de raios x convencional. O filamento de tungstênio(a) é aquecido por intermédio de uma corrente elétrica, produzindo então, uma região de alta densidade eletrônica em volta ao filamento. Parte desta nuvem é acelerada ao longo do tubo de focalização (c) por intermédio de alta diferença de potencial elétrico aplicada entre o anodo, alvo ou "target" (d) e o filamento (a). No choque com o anodo os elétrons produzem radiações x e uma porção significativa dela passa através a janela (e). Com o choque dos elétrons, o anodo se aquece, sendo necessário seu resfriamento com água - fig. I-1 (9).

Ao chocarem-se com o alvo os elétrons do metal que o constitui, desaceleram os elétrons incidentes de modo desigual, produzindo radiação contínua ou branca. A distribuição da intensidade da radiação contínua, isto é, do número de fótons como função de sua respectiva energia é caracterizada

por um limite de curto comprimento de onda; correspondente a energia máxima dos eletrons excitadores.

A distribuição da intensidade é apresentada na fig. I-2.

Quando a voltagem num tubo de raios x eleva-se acima de um certo valor crítico, característico do metal do alvo, aparecem certos picos de intensidade máxima em certos comprimentos de onda, que são superpostos ao espectro contínuo. Desde que tais picos sejam estreitos e característicos do metal do alvo usado, eles são denominados raios característicos.(5) A radiação característica origina-se da transferência da energia envolvida em rearranjos de eletrons orbitais dos elementos do alvo, quando já tenha havido ejeção de um ou mais de seus eletrons, no processo de excitação pelos eletrons incidentes(9)

As raios característicos são agrupadas em vários conjuntos distribuídos como K,L,M, etc., na ordem de comprimentos de ondas crescentes. O conjunto das raios característicos forma o espectro característico.(5) De ordinário, somente, as raios K são úteis na difração de raios x.

Nas várias experiências de difração de raios x, muitas vezes, exige-se radiação monocromática. No entanto, o feixe de um tubo de raios x operado acima da voltagem crítica necessária à emissão de raios K, contém não somente, a radiação mais forte K_{α} mas também a radiação mais fraca K_{β} e radiação contínua. As intensidades dessas radiações indesejáveis podem ser diminuídas, relativamente, à intensidade da radiação K_{α} pela passagem de feixe de raios x através filtros feitos de materiais que permitam absorção das radiações contínua e K_{β} (5).

I. 3 - Geometria dos Cristais

Cristais ou sólidos cristalinos são sólidos compostos de átomos arranjados em disposição periódica a três dimensões.Ex: NaCl, KBr, etc. Os não cristais não possuem arranjo regular dos átomos. Ex: vidros, líquidos e gases.(11)

Retículo

Nos estudos dos cristais é por vezes, conveniente, ignorar os átomos reais que compõem o cristal em seu arranjo periódico no espaço e, ao invés, pensar-se em um conjunto imaginário de pontos, que tem uma relação fixa no espaço, relativamente, aos átomos do cristal e que possa ser olhado como dispositivo ou arcabouço sobre o qual o cristal é construído. O conjunto de tais pontos pode ser definido por três conjuntos de planos, sendo cada conjunto paralelo a uma direção prefixada. Tal divisão fornece conjunto de celas de tamanhos idênticos. (5)

Cela unitária

As celas do retículo da fig. I-3 são idênticas. Escolhamos uma fortemente traçada e a denominemos cela unitária. Ela é o conjunto de pontos de menor volume, que reproduz o retículo por translação de corpo rígido segundo as três direções. O tamanho e forma da cela unitária podem ser descritos por três vetores $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, construídos a partir de um vértice da cela tomado como origem. Fig. I-4. (5)

Retículos de Bravais

Ao dividir o espaço pelos três conjuntos de planos, podemos, de certo, produzir celas unitárias de várias formas dependendo como são arranjados os planos. O cristalógrafo francês Bravais demonstrou em 1848 que são possíveis somente 14 retículos e não mais. Os retículos de Bravais podem ser distribuídos nos sete sistemas cristalinos conhecidos como cúbico, monoclínico, triclínico, ortorrômbico, hexagonal, romboédrico e tetragonal.

Cela primitiva e cela não primitiva

Celas primitivas são aquelas que possuem somente um ponto reticular por cela. Cela não primitiva possui mais de um ponto reticular por cela. (11)

Simetrias

Os retículos de Bravais, bem como os cristais reais que são sobre eles construídos, exibem simetrias. Diz-se que um corpo ou estrutura possui simetria, quando suas partes componentes são arranjadas, de modo que certas operações podem ser realizadas sobre o corpo ou estrutura, de maneira a trazê-los em coincidência consigo próprio. Tais operações são denominadas operações de simetria. Cada sistema cristalino é distinguido dos demais pelas suas simetrias e cada sistema possui um conjunto mínimo de elementos de simetrias. (5)

Índices de direções e Índices de Miller

A direção de qualquer reta num retículo pode ser especificada construindo-se outra que lhe seja paralela e passe pela origem e indicando-se as coordenadas de qualquer ponto sobre a reta que passa pela origem. Se houver coordenadas fracionárias, os índices de direção são a menor terna de inteiros com a mesma razão das coordenadas do ponto. Escreve-se a terna entre colchetes. Uma barra sobre o número indica valor negativo, fig. I-5. (11)

A orientação de planos num retículo pode também ser indicada simbolicamente de acordo com um sistema popularizado pelo cristalógrafo Miller. Determinam-se as intersecções do plano com os eixos cristalográficos; as distâncias medidas da origem às intersecções são expressas como frações dos parâmetros axiais; em seguida tomam-se as frações inversas e reduzem-nas ao mesmo denominador. Os três números inteiros, h, k, l numerais das frações finais são os índices de Miller do plano e são escritos entre parênteses, (5) fig. I-6.

Planos de uma zona

Planos de uma zona são planos paralelos a uma reta, que é denominada eixo da zona. O conjunto de planos de uma zona pode ser especificado dando-se os índices do eixo da zona. (5)

Espaçamento interplanar

Os vários conjuntos de planos em um retículo têm espaçamentos interplanares de valores diversos. O valor do espaçamento d_{hkl} , distância entre planos adjacentes no conjunto (hkl) é função dos índices h, k, l , do plano e dos parâmetros da cela unitária $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. A relação exata depende do sistema cristalino envolvido e para o sistema cúbico é: (14)

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{I-1}$$

Grupos pontuais

São as trinta e duas possíveis simetrias em torno de um ponto. Diz-se que o reino cristalino divide-se em trinta e duas classes cristalinas. (11)

Grupos espaciais cristalográficos

São os duzentos e trinta grupos resultantes da combinação dos quatorze retículos de Bravais com os trinta e dois grupos pontuais. (11)

Dados cristalográficos

Os dados cristalográficos de um cristal compreendem os parâmetros da cela unitária a, b, c e os ângulos interaxiais α, β, γ , o grupo espacial, o número de unidades assimétricas por cela unitária e os valores medido e calculado da massa específica do cristal. (12)

I. 4 - Difração de raios x pelos cristais

A teoria da difração dos raios x pelos cristais é bem desenvolvida na literatura, onde o fenômeno da difra

ção de raios x é estudado em analogia com o fenômeno da reflexão das ondas eletromagnéticas. Salienta-se aqui, no entanto, a relação fundamental formulada por W.L.Bragg, conhecida como a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad \text{I-2} \quad (14)$$

onde n é a ordem de reflexão, λ comprimento de onda do feixe de raios x incidente, θ_{hkl} o ângulo de incidência do feixe sobre o plano reticular do cristal. A lei de Bragg expressa a condição essencial para que a difração ocorra: (7) Se um raio incidente de comprimento de onda λ encontrar planos reticulares de intervalos d_{hkl} , sob um ângulo θ_{hkl} , originar-se-á um raio difratado na direção do raio refletido por estes planos se for verificada a relação I-2. A relação de Bragg é básica em radiocristalografia. Ela mostra como se pode por medidas de ângulos de difração, medir-se as distâncias interreticulares dos cristais, se for conhecida o comprimento de onda dos raios x utilizados.

Direção de difração

Uma relação geral que fornece o ângulo de difração de qualquer conjunto de planos é obtida pela combinação da relação I-2 e a equação de espaçamento aplicável ao particular cristal envolvido. No caso do cristal cúbico, por exemplo, combinando-se a I-1 e I-2, obteremos:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2 (h^2+k^2+l^2)} \quad \text{I-3}$$

A relação I-3 expressa para determinado comprimento de onda incidente sobre um particular cristal cúbico, de parâmetro axial $\vec{a}$ da cela unitária, todos os ângulos em que a difração pode ocorrer para os planos (hkl) . (5)

Retículo recíproco

Bragg analisou a difração dos raios x em termos de reflexão por planos cristalográficos paralelos de índices de Miller h, k, l .

A observação de "um feixe refletido" impõe que todos os feixes individualmente, refletidos por cada plano estejam em fase. Daí decorre a equação: (12)

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (I-2)$$

Quando se consideram as diferentes direções em que os raios x são difratados pelo cristal, além da orientação relativa dos planos entre si é, também, necessário o conhecimento dos espaçamentos interreticulares d_{hkl} , pois, eles determinam os ângulos de reflexões θ_{hkl} .

A construção do retículo recíproco é conveniente, pois, de modo simplificado e claro ele conserva as principais características do retículo direto, como a orientação dos diferentes planos e distâncias reticulares. Com a lei de Bragg o retículo recíproco auxilia a interpretação dos diagramas de difração. (14)

O retículo recíproco é assim construído:

A cada família de planos (hkl) é construída uma normal, definindo assim, as direções das famílias de planos. Todas as normais são construídas de modo a irradiarem-se duma origem comum e, sobre cada uma delas, escolhe-se um ponto a uma distância $\sigma_{hkl} = 1/d_{hkl}$ da origem. Cada ponto assim obtido dista, pois, da origem de um valor igual ao recíproco do espaçamento interplanar. O conjunto de tais pontos forma um retículo denominado "recíproco do original". Na bibliografia apresentada neste trabalho, nos capítulos dedicados a retículos recíprocos, são apresentados exemplos de sua construção.

Os parâmetros da cela unitária no espaço recíproco (onde se encontra o retículo recíproco) são designadas pe

las mesmas letras que a do espaço direto (onde se encontra o retículo direto) tendo, porém, a aposição do asterisco acima e à direita. As fórmulas que ligam os parâmetros nos dois retículos, tomando-se como coeficiente de proporcionalidade a unidade são:

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}} & \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\text{Sen } \beta \text{ Sen } \gamma} \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{\vec{b} \cdot \vec{c} \wedge \vec{a}} & \cos \beta^* &= \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\text{Sen } \alpha \text{ Sen } \gamma} \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{\vec{c} \cdot \vec{a} \wedge \vec{b}} & \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\text{Sen } \alpha \text{ Sen } \beta}\end{aligned} \quad (\text{I}, 2)$$

onde $\wedge$ indica produto vetorial e $\cdot$ produto escalar

Mostra-se que há a seguinte relação entre os volumes das celas unitárias nos dois espaços. (1) (14)

$$\frac{V^*}{V} = 1/V \quad \text{I-5.}$$

Lei de Bragg no retículo recíproco

A propriedade mais importante do retículo recíproco é que ele permite uma visualização geométrica e simples da lei de Bragg I-2.

Imaginemos um cristal em um feixe de raios x com o comprimento de onda λ e consideremos uma secção $a^* c^*$ do retículo recíproco do cristal, fig. I-7. Admitindo o cristal seja orientado de modo que os raios x sejam paralelos ao plano $a^* c^*$, construamos a linha XO na direção do feixe e passando através da origem O do retículo recíproco. Finalmente, descrevamos um círculo de raio $1/\lambda$ com seu centro C sobre XO e localizado de modo que O seja ponto da circunferência. Consideremos agora as propriedades de um ponto P do retículo recíproco que esteja sobre a circunferência. O ângulo OPB é reto, pois está ins

crito em um semi-círculo. Portanto, podemos estabelecer a relação:

$\text{Sen} \theta_{BP} = \frac{OP}{OB} = \frac{OP}{2/\lambda}$ mas, $\theta_{BP} = \theta$ e sendo P um ponto de retículo recíproco, seu comprimento OP é por definição igual a $1/d_{hkl}$. Assim, substituindo tal valor na relação anterior, teremos:

$$\text{sen} \theta_{hkl} = \frac{1 \cdot \lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{I-6} \quad \text{ou}$$

$$1 \cdot \lambda = 2d_{hkl} \text{sen} \theta_{hkl} \quad \text{I-6} \quad \text{que é justamente a lei de Bragg}$$

I-2 para $n=1$.

Sendo a derivação da I-6 completamente geral, ela implica que quando um ponto do retículo recíproco coincida com o círculo construído, a lei de Bragg é satisfeita e ocorre a reflexão.

Generalizando-se para três dimensões verifica-se que o círculo gera uma esfera, por rotação em torno a um de seus diâmetros e podemos concluir que a condição para que se observe uma reflexão do plano (hkl) é que o ponto correspondente do retículo recíproco se encontre sobre a esfera de raio $1/\lambda$. Por tal razão, esta esfera é denominada esfera de reflexão. Os pontos do retículo recíproco possíveis de reflexão são, no máximo, aqueles contidos na esfera de raio $2/\lambda$ e que por isso é chamada esfera limite. (14)

Linhas de Níveis

Por construção do retículo recíproco o plano que contém os eixos a^* e c^* e os planos que lhe são paralelos são perpendiculares ao eixo $\vec{b}$ do cristal.

Nos métodos de cristal giratório, se tivermos o cristal bem orientado segundo o eixo $\vec{b}$ e girarmos o cristal em torno desse mesmo eixo, os pontos do retículo recíproco que acompanharão esse movimento e que serão possíveis de reflexão serão aqueles de índices $h0l$, $h1l$, $h2l$, etc. (14)

No filme cilíndrico desenrolado as manchas originárias das reflexões, alinhar-se-ão segundo retas paralelas e serão denominadas-linhas de níveis, fig. I-8

CAPÍTULO II

MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS USADAS

II.1 - Câmara de Weissenberg

Utilizando-se o método do monocristal, a câmara de Weissenberg, fig. II-1, permite o uso das técnicas:

1) de oscilação para orientar o cristal e verificar as simetrias em torno dos eixos de oscilação;

2) de rotação para se determinar as medidas dos parâmetros axiais e obter-se constantes instrumentais para as fotografias de nível;

3) de Weissenberg que fornece as fotografias de nível utilizadas para as medidas dos parâmetros da célula unitária e para a determinação das extinções sistemáticas que, juntamente com as simetrias, indicam o grupo espacial do cristal. (14) (1), (2).

Montagem do cristal

Montar um cristal segundo um eixo é colocá-lo sobre a cabeça goniométrica, de tal modo que este eixo coincida com o eixo $\vec{b}$, de rotação da câmara, fig. II-1.

Na montagem, o cristal é colado à extremidade de uma fibra de vidro da ordem de grandeza do monocristal e a outra extremidade é colada à ranhura dum pino de latão, usando-se, em geral, goma-laca dissolvida em álcool. Em seguida, o pino é colocado na cabeça goniométrica, fig. II-1-N, que por sua vez é ajustada à câmara, de maneira que pino-fibra de vidro-eixo escolhido do cristal fiquem na direção do eixo de rotação $\vec{b}$, fig. II-1, da câmara. (14)

Técnica de orientação na câmara de Weissenberg

A técnica de orientação, em geral, é feita usando-se o método de oscilação, largamente desenvolvido na lite

ratura (bibliografia apresentada neste trabalho), motivo sua não exposição.

As fotografias de oscilação são feitas até um intervalo angular máximo de 15° , isto é, os controles são mantidos sobre o disco com a escala azimutal (F-fig. II-1) da rotação do cristal, permitindo-lhe oscilação a um ângulo até $\alpha = 15^\circ$, em radiação branca. Se, por acaso, numa primeira fotografia o cristal estivesse completamente orientado, as linhas de níveis produzidas seriam circunferências de centros sobre o eixo de rotação (intersecções dos cones de difração com o filme cilíndrico Fig. I-8-a). No filme desenrolado, tornar-se-iam retas paralelas, fig. I-8-b. Acontece, porém, que na maioria das vezes não se apresentam como na fig. I-8-b e sim como curvas paralelas, o que indica que o cristal não está orientado - a direção do eixo cristalino escolhido não coincide com a direção do eixo de rotação b.

A não orientação do cristal origina-se do erro de posicionamento do eixo cristalino e pode ser:

a) erro no plano vertical, que é perpendicular ao plano definido pelo feixe incidente de raios x e pelo eixo de rotação da câmara. A fig. II-4-a mostra o desalinhamento vertical nível zero.

b) erro no plano horizontal, que é paralelo ao plano definido pelo feixe incidente de raios x e pelo eixo de rotação da câmara. O desalinhamento da linha curva nível zero é mostrado na figura II-4-b.

c) erros em ambos os planos, apresentados pelas figs. II-4-c a II-4-h. As curvas cheias são combinações das curvas em traços (desalinhamento vertical) e em pontos e traços (desalinhamento horizontal).

A orientação do cristal poderá ser feita utilizando-se as figuras II-4*, efetuando-se as devidas correções (apêndice 1) nos arcos horizontal e vertical da cabeça goniométrica. O refinamento da orientação deverá ser feito usando-se o selecionador de nível (slit), fig. II-2.

Simetrias nas fotografias de oscilação

Além de permitir a orientação do cristal, as

* Figuras desenhadas por Jacques Allemand

fotografias de oscilação podem mostrar cinco simetrias: 1 , $\bar{1}$, m_x , m_y e mm (fig. II-5). Destas a simetria m_x é de maior importância prática pois ela indica que o retículo recíproco possui um plano especular perpendicular ao eixo direto de rotação e então o cristal deve pertencer ao sistema monoclinico ou de maior simetria.

Se investigação posterior mostrar que o cristal é monoclinico, o eixo de rotação será identificado como eixo $\vec{b}$. Se por qualquer razão houver suspeita de tratar-se de um eixo de maior simetria que 2 (isto é, o cristal pertença ao sistema tetragonal ou de mais alta simetria) a confirmação poderá ser procurada tomando-se as fotografias de oscilação em novas posições de $360^\circ/n$ ($n=6, 4$ ou 3) da posição original. Se uma destas fotografias for idêntica com a primeira fotografia, confirma-se ser um eixo de rotação de ordem n . (14)

Técnica de Rotação

A técnica de rotação fornece fotografias sobre as quais se acham reflexões de um número de níveis do retículo recíproco, cada um, claramente, separado do outro, o que permite de um modo simples e rápido medir-se o período de rotação; além disso ela fornece as constantes s e μ necessárias às fotografias de níveis superiores ao nível zero nas fotografias da técnica de equi inclinação, de Weissenberg.

As fotografias são obtidas retirando-se os controles de oscilação do disco com a escala azimutal fig. II-1-F o que lhe permitirá a rotação livre. (13)

Se o eixo cristalino escolhido for o eixo $\vec{b}$, os planos do espaço recíproco que lhe são normais e que girarão simultaneamente consistem dos pontos $h0l$, $h1l$, $h2l$, etc. Tais planos cortarão a esfera de reflexão e fornecerão cones de Laue simétricos, coaxiais com o eixo de rotação, fig. I-8-a. (12)

As reflexões são registradas sobre um filme cilíndrico B, fig. II-1, cujo eixo coincide com o eixo de rota

ção. A razão do filme estar enrolado cilíndricamente apresenta vantagem sobre o filme plano:

a) número maior de reflexões é registrado;

b) Os cones interceptam o filme em um conjunto de círculos e quando o filme é desenrolado as reflexões que esboçam os vários círculos apresentam-se como linhas retas - são linhas de níveis, fig. I-8-b, porque elas estão relacionadas aos níveis dos planos reticulares recíprocos;

c) a medida do parâmetro da direção em estudo é mais segura, pois, aqui temos que medir distâncias entre linhas retas, enquanto nas fotografias planas seriam distâncias entre vértices de parábolas. (12)

Determinação do Período reticular direto no eixo de Rotação

A figura II-6 mostra uma secção através do filme cilíndrico, paralela e incluindo o eixo de rotação. O ângulo de semi-abertura $\bar{\nu}$ de um cone de difração depende do espaçamento XY dos planos recíprocos. Se o eixo de rotação b $[010]$ é o escolhido, $XY = d_{010}^*$. Mas, $d_{010}^* = \lambda/b$, então, $\bar{\nu}$ depende do comprimento de onda da radiação incidente λ e do período do eixo de rotação $\vec{b}$. Para o cone de difração de 1.ª ordem, no triângulo OXY

$$\cos \bar{\nu} = XY/OY = d_{010}^*/l = \lambda/b/l = \lambda/b \quad \text{ou}$$

$b = \lambda / \cos \bar{\nu}$ (II-1). Para o cone de n-ésima ordem, $\cos \bar{\nu}_n = nXY = n\lambda/b$.

A medida do ângulo $\bar{\nu}_n$ no filme nos dá $\cot \bar{\nu} = GH/OG = y_n/r$, onde y_n é a distância entre as linhas de níveis n e 0 e r o raio do filme.

Assim, $\bar{\nu}_n = \cot^{-1}(y_n/r)$ (II-2). De II-1 e II-2, tiramos (13)

$$b = \frac{n\lambda}{\cos \cot^{-1}(y_n/r)} \quad \text{(II-3)}$$

Técnica de Equi-inclinação de Weissenberg

A técnica de equi-inclinação de Weissenberg

é uma técnica que permite a obtenção de fotografias de níveis. As fotografias de equi-inclinação para todos os níveis são obtidos inserindo-se o selecionador de níveis, fig. II-2, entre o cristal G e o filme B da fig. II-1, de modo que a fenda h_1 da fig. II-2 entre na placa D à distância s do zero da escala em D, fig. II-1. A fenda equatorial h_2 fig. II-2 permitirá apenas 1 cone de Laue, atingir o filme. Para todos os filmes de níveis, na técnica de equi inclinação, o controle M será usado para permitir o movimento de translação do filme para direita e esquerda. Para níveis superiores ao nível zero, todo o conjunto J, fig. II-1, será girado de um ângulo μ sobre a escala em L, fig. II-1. Os valores de s e μ são calculados a partir dos valores y das fotografias de rotação, usando-se o gráfico II-1(13)

O movimento sincronizado oscilação - translação do filme, frente ao feixe de raios x permite o espalhamento das reflexões por todo o filme e um espectro bi dimensional aparecerá em contraste com os níveis mono-dimensionais produzidos pela técnica de rotação. Cada fotografia terá reflexões de um índice conhecido e cada reflexão terá as coordenadas y e z , como mostra a figura II-7; y , coordenada medida ao longo da circunferência é idêntica à coordenada y sobre os filmes de rotação e acha-se ligada ao ângulo de reflexão γ e ao raio r da câmara, fig. II-8; z , coordenada medida paralelamente ao eixo do filme tem interpretação angular, pois, ela mede a distância percorrida pelo filme enquanto o cristal gira de um ângulo ω . As coordenadas y e z fixam a posição de um ponto do retículo recíproco em relação a outros pontos do nível. (12)

II.2 - Técnica de Precessão Buerger

A técnica de precessão Buerger é uma técnica cujas fotografias obtidas mostram o retículo recíproco não des-torcido. A câmara com a qual se obtém as fotografias pode ser ajustada experimentalmente de tal modo que todos os níveis fotografados sejam ampliados por um mesmo fator de proporcionalida

de. Assim, visualiza-se melhor o retículo recíproco, sua simetria, escolhe-se a cela unitária, medem-se suas dimensões e, por fim, deduz-se a simetria do Grupo Espacial. Comparado à técnica de Weissenberg, a técnica de precessão mostra-se superior no que tange à indexação.

É uma das mais úteis técnicas de monocristal. (13)

Movimento do Cristal

O cristal é mantido para que seu eixo escolhido precesione em torno ao feixe de raios x. O movimento resulta da combinação de dois movimentos oscilatórios simultâneos, de mesmo valor angular, ocasionado por dois eixos dispostos em forma de garfo e onde é mantido o cristal. A figura II-9 mostra o movimento de precessão do cristal.

Em seu movimento o eixo escolhido do cristal descreve um cone coaxial ao feixe de raios x. (13)

Instrumento de Precessão

Um plano recíproco pode ser registrado de forma não destorcida, se o filme e o plano do espaço reticular recíproco realizam simultaneamente o mesmo movimento com referência à direção do feixe de raios x. Tal é realizado no instrumento de precessão, cujo esquema é apresentado na fig.II-10.

O filme é mantido em um garfo com eixos de oscilação H' e V', conforme fig. II-10. Um eixo N, normal ao filme, em seu centro, está conectado com um braço circular que gira em torno a um eixo horizontal D. O ângulo μ que N faz com o eixo horizontal é ajustável no intervalo $0^\circ \leq \mu \leq 30^\circ$.

O filme pode ser movido para frente ao longo desse eixo, fora do plano dos eixos do garfo, para obtenção das fotografias de níveis.

O movimento do eixo cristalino escolhido, oscilando no garfo que mantém o cristal é sincronizado com o movimento da normal ao filme. A oscilação vertical do garfo do porta filme é transmitida ao cristal pela junta universal LL' e a oscilação horizontal pela junta universal UU'. Se o eixo escolhido do cristal é orientado a coincidir com o feixe de raios x quando o posicionamento $\bar{\mu}$ da normal ao filme é zero, o eixo e a normal ao filme ficam paralelos quando a $\bar{\mu}$ é dado algum valor angular e precessionam simultaneamente, em torno ao feixe de raios x, quando o instrumento é colocado em movimento. Filmes e planos recíprocos, que são normais ao eixo cristalino em precessão, ficam paralelos uns aos outros e executam movimento idêntico no caminho do feixe de raios x durante a precessão.

Um selecionador de níveis M é inserido entre o cristal e o filme para permitir que reflexões de apenas um plano do espaço recíproco alcancem o filme. Em vista das reflexões estarem sobre as superfícies de cones, que são coaxiais com o eixo de precessão, o selecionador de níveis deve ter uma abertura anular, cujo eixo coincida com o eixo de precessão. O selecionador de níveis M é ligado ao eixo horizontal H, por um braço móvel, ao qual se pode atribuir a constante instrumental s (apêndice 5).

Quando o instrumento estiver com a normal N em posicionamento $\bar{\mu} = 0^\circ$, o feixe de raios x deverá passar através o centro do selecionador de níveis. Conforme o problema apresentado poder-se-á usar selecionadores de aberturas anulares com raios de diversos valores. (13)

Fotografias de precessão

Orientação

A fotografia de orientação é destinada à orientação do eixo cristalino escolhido de modo que ele precesione em torno do feixe de raios x. É o primeiro passo para obtenção das fotografias de níveis. (13)

Eixos de cone

Tais fotografias são necessárias para a de_terminação da distância interplanar d^* da família de planos re_cíprocos perpendiculares ao eixo cristalino escolhido que pre_cessiona em torno ao feixe de raios x. O valor de d^* é preciso para se determinar um dos posicionamentos instrumentais nas fo_tografias de níveis. A fotografia de eixo de cone é dispensá_vel, quando já se determinou anteriormente o valor do eixo em fotografia de rotação, já que se pode usar a relação. (13)

$$d^* = \frac{\lambda}{p}$$

Fotografias de níveis

Servem para se determinar os parâmetros da cela unitária, as extinções sistemáticas e simetrias que forne_cerão o grupo espacial a que pertence o cristal. (13)

Técnicas de obtenção de fotografias de orientação, eixo de co-ne e níveis

Orientação:

Uma vez o cristal montado na cabeça goniomê_trica (conforme já foi descrito anteriormente), esta é ajustada ao eixo horizontal H, fig. II-10, que possui um disco com esca_la azimutal.

Estando o cristal devidamente orientado, a fo_tografia de nível zero do retículo recíproco do cristal mostra uma área circular deste nível devidamente ampliada. A área cir_cular será bem definida usando-se radiação branca, devido ao a_parecimento de traços de radiação branca na fotografia, que se irradiam do centro do círculo até a circunferência limitante.

Sendo r o raio do círculo, F a distância cristal-filme $\bar{\mu}$ o ângulo de precessão, a fig. II-11 nos dá

$$r = 2F \text{sen } \bar{\mu}$$

Se o eixo de precessão do cristal foi colocado inadvertidamente a um ângulo $\bar{\mu} + \epsilon$ ao feixe de raios x, então a área não será mais circular e a fotografia mostrará traços de radiação branca com deslocamentos verticais, horizontais ou em outras direções, além da circunferência limitante, fig. II-12 a, II-12 b e II-13.

Usando-se a técnica de correção do erro, $(r + \Delta)\epsilon$ em uma câmara de $F=60$ mm, para um ângulo $\bar{\mu} = 10^\circ$, procede-se:

a) Descreve-se sobre o filme um círculo de raio $r = 2 \times 60 \text{ mm} \times \text{sen } 10^\circ = 20,8 \text{ mm}$ (aplicou-se a relação $r = 2F \text{sen } \bar{\mu}$) centrado sobre a intersecção dos traços de radiação branca;

b) se houver deslocamentos de traços de radiação branca além da circunferência limitante, apenas na direção vertical da fotografia, fig. II-12 a, a partir do centro da fotografia mede-se o comprimento raio + deslocamento, isto é, $(20,8 + \Delta)\epsilon$ mm. Tal valor em mm é convertido em valor angular, pelo gráfico II-2 e a correção deverá ser efetuada no disco com escala azimutal do eixo horizontal H, fig. II-10;

c) Caso os traços de radiação branca apresentem-se apenas com deslocamentos horizontais sobre a fotografia, fig. II-12-b, procede-se como anteriormente e a correção é feita de modo análogo, no arco horizontal da cabeça goniométrica. E, nesse caso, o comprimento raio+deslocamento $(20,8 + \Delta)\epsilon$ mm que se converte em valor angular pelo gráfico II-2.

d) O deslocamento de traços de radiação branca em uma direção qualquer implica em correções simultâneas no disco com a escala azimutal e no arco horizontal da cabeça goniométrica. A fig. II-13 indica como desdobrar o erro em erro

vertical e erro horizontal. A correção deverá ser feita como exposto anteriormente. (13)

Técnica de obtenção de fotografias de eixo de cone

Para a obtenção das fotografias procede - se assim:

a) Posicionar o instrumento a um ângulo $\bar{\mu} = 0^\circ$, colocar o eixo freso, que tem o disco com a escala azimutal, H da figura II-10 em seu valor correto fornecido pela orientação e fixá-lo.

b) As fotografias de eixo de cone apresentam-se com as reflexões distribuídas em anéis concêntricos. Deve-se posicionar o instrumento de modo que o anel correspondente ao nível zero seja o mais interno. Para isto, o ângulo de precessão $\bar{\mu}$ deverá ser de 10° , quando se usar $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ e o eixo cristalino escolhido não exceda a $102 \text{ \AA}$. (13) (1)

c) Escolhe-se o valor s de posicionamento do selecionador de níveis de acordo com o interesse. Coloca - se o filme no envelope apropriado. Nas fotografias obtidas para esta dissertação usou-se $s = 30 \text{ mm}$.

Fotografias de Níveis

1) Fotografia de nível zero

a) Escolha conveniente do ângulo de precessão $\bar{\mu}$;

b) Escolha do selecionador de níveis de raio r_s de acordo com a conveniência ($r_s = 15 \text{ mm}$, 20 mm , 25 mm ou 30 mm);

c) Determinação da distância s de posicionamento do selecionador de níveis, em função do ângulo de precessão $\bar{\mu}$ e raio r_s , usando-se o nomograma fig. II-14; (apêndice 5);

d) Não se esquecer de efetuar uma precessão manualmente, afim de se verificar se não há algum impedimento mecânico, por escolha de posicionamento incorreto.

2) Fotografias de níveis superiores

são $\bar{\mu}$;

a) Escolha conveniente do ângulo de preces
b) Escolha do selecionador de níveis de raio
 r_s ;

c) Deslocar o porta filmes numa distância Fd^* na escala que se encontra atrás do porta filmes, na câmara:

$1Fd^*$ para 1º nível

$2Fd^*$ para 2º nível, etc.

d^* é determinado por fotografias de eixo de cone, como já foi dito anteriormente;

d) Determina-se graficamente a distância s do posicionamento do selecionador de níveis, usando-se o nomograma fig. II-14. O cálculo de s é feito em função de $\bar{\mu}$, r_s e d^* .
(Veja apêndice 5).

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III. 1 - Descrição dos Cristais

Os cristais de rubrinolídio, rubrenolídio e cristais mistos de rubrenolídio e rubrinolídio são transparentes aproximam-se a paralelepípedos, em que a direção $\vec{b}$ é alongada, sendo entretanto a face bc mais desenvolvida que a ab. As direções escolhidas para eixos são apresentada na fig. III-1. Quanto à clivagem os cristais permitem escamação em folhas segundo planos paralelos ao plano (bc), agulhas segundo planos paralelos ao plano (ab).

Quanto à rubranina, os cristais são amarelos, de hábito aproximadamente, equidimensional, não tendo sido observada qualquer direção privilegiada para clivagem.

III. 2 - Recristalização

A obtenção de amostras nonocristalinas de tamanho razoável de rubrinolídio, rubrenolídio e cristais mistos foi bastante difícil. Considera-se que os melhores monocristais obtidos foram os de rubrinolídio. Os monocristais foram obtidos dissolvendo-se as amostras fornecidas em álcool anidro e deixando-se a solução sob evaporação lenta à temperatura ambiente.

Não houve necessidade de recristalização da rubranina, pois a amostra que foi fornecida já apresentava um número razoável de monocristais adequados.

III. 3 - Determinação da massa específica

As massas específicas do rubrinolídio, rubrenolídio e cristais mistos e rubranina foram observadas usando-se

o método de flotação, utilizando-se a balança de Mohr.

Em face da solubilidade dos cristais em várias substâncias orgânicas foi escolhida solução de água e Brometo de Potássio.

Houve alguma dificuldade na observação das massas específicas dos cristais de rubrinolídio, rubrenolídeo e cristais mistos, tendo-se em vista o tamanho dos monocristais obtidos.

III. 4 - Montagem dos monocristais

Usando-se a técnica de montagem conhecida, os monocristais de rubrinolídio, rubrenolídio e cristais mistos foram colocados na cabeça goniométrica segundo os eixos $\vec{b}$ e $\vec{c}$, fig. III-1. Quanto à rubranina a montagem foi feita, segundo o eixo, que posteriormente foi denominado $\vec{b}$, fig. III-2. sendo que após obtenção de fotografias de rotação na câmara de Weissenberg, a cabeça goniométrica foi transferida com o cristal para a câmara de precessão.

III. 5 - Fotografias, medidas de parâmetros e Indexação

A medida dos parâmetros da cela unitária dos monocristais foi feita conforme processos apresentados em várias obras da bibliografia apresentada neste trabalho.

Indexação das reflexões das fotografias de níveis obtidas pelo método de Weissenberg

A indexação foi feita pelo método gráfico, usando-se um gráfico Weissenberg adquirido comercialmente (Uncam Instruments, Cambridge) e apropriado para as condições experimentais, isto é, câmara de 57,3 mm de diâmetro e com 2° de rotação por cada milímetro de translação. Estes gráficos facilitam a escolha dos eixos apropriados do retículo recíproco, a indexação das reflexões de acordo com os eixos escolhidos e a medida dos parâmetros destes eixos.

Indexação das reflexões das fotografias de níveis obtidas pelo método de precessão

As fotografias de precessão permitem indexação imediata e fácil, pois, apresentam o retículo recíproco não des_{torcido}. (1), (2).

Fotografia de oscilação do rubrinolídio $\pm 5^\circ$

O monocristal foi montado ao longo do eixo da agulha, tendo a fotografia revelado simetria m_x . Apenas a rotação a 180° mostrou fotografia idêntica à primeira, donde se concluiu que o eixo era de ordem 2. Tal simetria indica a presença de um plano de reflexão perpendicular ao eixo e que o monocristal pertence ao sistema monoclinico ou de mais alta simetria.

Chamou-se o eixo de b ao ser confirmado que o monocristal pertencia ao sistema monoclinico.

Fotografia de rotação de rubrinolídio

A fotografia de rotação em torno ao eixo $\vec{b}$ apresentou-se com poucas linhas de níveis, isto é, as duas primeiras. Isto indicava que o eixo $\vec{b}$ era pequeno. Feitas as medidas, obteve-se o valor $|\vec{b}| = (5,07 \pm 0,01) \text{ \AA}$. As medidas constam da tabela III.1. Os valores de μ° e s para as fotografias de níveis de Weissenberg constam da tabela III-1a. Feita, também, a fotografia de rotação em torno ao eixo $\vec{c}$, as linhas de níveis foram poucas, o que também evidenciava eixo pequeno. O valor calculado foi $|\vec{c}| = (5,23 \pm 0,04) \text{ \AA}$. As medidas são apresentadas na tabela III-2, enquanto os valores de μ° e s, para as fotografias de níveis de Weissenberg, são apresentados na tabela III-2-a.

Fotografias de níveis de Weissenberg de rubrinolídio

As medidas dos parâmetros feitas a partir das fotografias de níveis são apresentadas nas tabelas III-3, III-4 e III-5. A indexação revelou as seguintes extinções sistemáticas: $k=2n+1$ em $0k0$, o que indicava a existência de eixo helicoidal de ordem 2. Não há extinções sistemáticas em hkl , o que implica ser a cela unitária primitiva.

Foram feitas as fotografias dos níveis 0,1 e 2.

Fotografia de oscilação do rubrenolídio $\pm 5^\circ$

Como no caso do rubrinolídio o monocristal foi montado ao longo do eixo da agulha, tendo a fotografia revelado simetria m_x . Feita a rotação, apenas aquela de 180° mostrou fotografia idêntica à primeira, donde se concluiu que o eixo escolhido era de ordem 2. Tal simetria indica a existência de um plano especular perpendicular ao eixo e o monocristal deverá pertencer ao sistema monoclinico ou de mais alta simetria. O eixo foi denominado $\vec{b}$ ao ser confirmado que o monocristal pertencia ao sistema monoclinico.

Fotografia de rotação do rubrenolídio

A fotografia de rotação em torno ao eixo $\vec{b}$ apresentou-se com os dois primeiros níveis, o que evidenciava o pequeno valor do eixo. Feitas as medidas, em milímetros, achou-se o valor $|\vec{b}| = (5,17 \pm 0,03) \text{ \AA}$. As medidas são apresentadas na tabela III-6. Quanto aos valores de μ° e s para as fotografias de níveis constam na tabela III-6-a.

A fotografia de rotação em torno ao eixo denominado c permitiu determinar-se o valor $|\vec{c}| = (5,13 \pm 0,01) \text{ \AA}$, sendo que as medidas constam da tabela III-7. Os valores de s e μ° para as fotografias de níveis de Weissenberg são apresentados na tabela III-7-a.

Fotografias de níveis de Weissenberg do rubrenolídio

As fotografias de níveis zero e um possibilitaram, apenas, verificar-se que não havia extinções sistemáticas gerais, o que indicava a cela ser primitiva. As reflexões em sua distribuição e intensidade assemelham-se aquelas da substância - rubrinolídio. As medidas dos parâmetros feitas a partir das fotografias de níveis são apresentadas nas tabelas III-8, III-9 e III-10. As distâncias de d_{010} e d_{001} são aproximadas.

Fotografia de oscilação de cristais mistos $\pm 5^\circ$

O monocristal montado ao longo do eixo da agulha permitiu fotografia que apresentava simetria m_x . Rotação de

180° a partir da posição inicial do monocristal apresentou fotografia idêntica aquela da primeira posição, donde se concluiu que o eixo escolhido era de ordem 2. Tal simetria indica a existência de um plano especular perpendicular ao eixo e que o monocristal deve pertencer ao sistema monoclinico ou de mais alta simetria. Confirmado o sistema monoclinico o eixo foi denominado $\vec{b}$.

Fotografia de rotação dos cristais mistos

A fotografia de rotação em torno ao eixo $\vec{b}$ apresentou-se com as duas primeiras linhas de níveis, permitindo determinar-se o valor $|\vec{b}| = (5,081 \pm 0,005)\text{\AA}$. As medidas são apresentadas na tabela III-11. Os valores de s e μ° para as fotografias de níveis de Weissenberg constam da tabela III-11-a.

Fotografias de níveis de Weissenberg dos cristais mistos

As fotografias de níveis zero e um possibilitaram, apenas, verificar-se ausência de extinções sistemáticas gerais, o que indica ser a cela unitária primitiva. As reflexões em sua distribuição e intensidade assemelham-se aquelas das fotografias de rubrinolídio. As medidas dos parâmetros são apresentadas nas tabelas III-12 e III-13. O Valor de d_{001} foi obtido com aproximação e o valor de d_{010} não foi possível obter-se, já que fotografias de níveis foram tiradas apenas segundo o eixo $\vec{b}$.

Fotografia de oscilação da rubranina

O cristal montado ao longo do eixo escolhido fig. III-2 forneceu fotografia que apresentou simetria m_x . Rotação a 180° da posição inicial forneceu fotografia idêntica, o que permitiu concluir-se que o eixo era de ordem 2. Tal simetria indica um plano de reflexão perpendicular ao eixo e que o cristal pertence ao sistema monoclinico ou de mais alta simetria.

Posteriormente, denominou-se o eixo $\vec{b}$ ao ser confirmado que o cristal pertencia ao sistema monoclinico.

Fotografias de rotação e de eixos de cone

A fotografia de rotação em torno ao eixo $\vec{b}$,

apresentando-se com várias linhas de níveis permitiu determinar-se o valor $|\vec{b}| = (12,42 \pm 0,31) \text{ \AA}$. As fotografias de eixos de cone obtidas na câmara de precessão permitiram os valores

$|\vec{c}| = (22,02 \pm 0,01) \text{ \AA}$ $|\vec{a}| = (15,41 \pm 0,01) \text{ \AA}$. As medidas são apresentadas nas tabelas III-14, III-15 e III-16.

Fotografias de níveis de rubranina

As fotografias de níveis obtidas pela técnica de precessão Buerger permitiram a indexação, cujas extinções sistemáticas apresentadas são as seguintes: $h + l = 2n + 1$ em $h0l$, indicando um plano de reflexão translação perpendicular ao eixo $\vec{b}$, com translação $|\vec{a}|/2 + |\vec{c}|/2$;

$h = 2n + 1$ em $h00$, já implícita na condição acima;

$l = 2n + 1$ em $00l$, também implícita em $h + l = 2n + 1$;

$k = 2n + 1$ em $0k0$, indicando existência de um eixo helicoidal de ordem 2.

Não há extinções sistemáticas em hkl , indicando que a cela é primitiva. O grupo espacial obtido é $P2_1/n$

As medidas dos parâmetros são apresentadas nas tabelas III-17, III-18, III-19.

III. 6 - Refinamento dos parâmetros axiais do rubrinolídeo, rubrenolídeo, cristais mistos e rubranina

Sabe-se que a precisão das medidas dos parâmetros axiais cresce, de um modo geral, com o valor de θ e, afim de se obter valor mais preciso compatível com as medidas obtidas dever-se-ia usar o método de Kettman. É um método bem simples, sendo que não é o mais indicado, quando se deseja medir parâmetros com extrema precisão.

O método de Kettman consiste em lançar d contra θ e extrapolar para $\theta = 90^\circ$. É bem apresentado na bibliografia (2).

A utilização do método no presente trabalho foi tentada, mas não concluída, já que as melhores fotografias,

obtidas dos monocristais em estudo apresentavam reflexões a ângulos em torno de 30° . Assim, a extrapolação de θ a 90° não seria precisa.

Será, pois, necessário o refinamento, quando da obtenção de fotografias a partir de monocristais que permitam maior número de reflexões.

III. 7 - Dados cristalográficos das substâncias estudadas

Rubrinolídeo

Os cristais de rubrinolídeo são de hábito acicular, sistema monoclinico, classe 2, grupo espacial $P2_1$, nº 4 da International Tables. (8)

Apresentavam os valores:

$$\begin{aligned} |\vec{a}| &= (32,95 \pm 0,08) \text{ \AA} & V &= (879 \pm 21) \text{ \AA}^3 \\ |\vec{b}| &= (5,18 \pm 0,04) \text{ \AA} & Z &= 2 \text{ molec/cela} \\ |\vec{c}| &= (5,15 \pm 0,07) \text{ \AA} & \text{massa específica observa-} \\ & & \text{da } (1,22 \pm 0,16) \text{ g/cm}^3 \\ \alpha = \gamma &= 90^\circ \\ \beta &= 88^\circ 52' \pm 18' & \text{massa específica calcula-} \\ & & \text{da } 1,13 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Como o grupo espacial $P2_1$ possui duas posições equivalentes, havendo duas moléculas por cela unitária, haverá uma molécula por unidade assimétrica e as posições admitidas são x, y, z e $\bar{x}, 1/2+y, \bar{z}$

Rubrenolídeo

Os cristais de rubrenolídeo são de hábito acicular, sistema monoclinico e há fortes razões para incluí-los na classe 2, grupo espacial $P2_1$, nº 4 da International Table (8), tendo em vista a marcante semelhança de suas fotografias com aquelas do rubrinolídeo.

Apresentam os valores:

$$\begin{array}{ll}
 |\vec{a}| = (34,25 \pm 0,17) \text{\AA} & V = (959 \pm 12) \text{\AA}^3 \\
 |\vec{b}| = (5,19 \pm 0,03) \text{\AA} & Z = 2 \text{ molec/cela} \\
 |\vec{c}| = (5,36 \pm 0,01) \text{\AA} & \text{massa específica observa-} \\
 & \text{da } (1,24 \pm 0,21) \text{ g/cm}^3 \\
 \alpha = \gamma = 90^\circ & \text{massa específica calcula-} \\
 \beta = 88^\circ 52' \pm 18' & \text{da } 1,08 \text{ g/cm}^3
 \end{array}$$

Como o grupo espacial $P2_1$ possui duas posições equivalentes e há duas moléculas por cela unitária, haverá uma molécula por unidade assimétrica e as posições admitidas pelo grupo espacial são:

$$x, y, z \text{ e } \bar{x}, 1/2+y, \bar{z}$$

Cristais mistos de rubrinolídeo e rubrenolídeo

Os cristais mistos são de hábito acicular.

Há fortes razões para incluí-los como sistema monoclinico, classe 2, grupo espacial $P2_1$, nº 4 da International Tables (8) em vista a marcante semelhança de suas fotografias com aquelas do rubrinolídeo.

Apresentam os valores:

$$\begin{array}{ll}
 |\vec{a}| = (33,66 \pm 0,09) \text{\AA} & V = (889 \pm 20) \text{\AA}^3 \\
 |\vec{b}| = (5,08 \pm 0,01) \text{\AA} & Z = 2 \text{ molec/cela} \\
 |\vec{c}| = (5,20 \pm 0,08) \text{\AA} & \text{massa específica observa-} \\
 & \text{da } (1,20 \pm 0,18) \text{ g/cm}^3 \\
 \alpha = \gamma = 90^\circ & \text{massa específica calcula-} \\
 \beta = 88^\circ 52' \pm 18' & \text{da } 1,12 \text{ g/cm}^3
 \end{array}$$

Como o grupo espacial $P2_1$ possui duas posições equivalentes e há duas moléculas por cela unitária, haverá uma molécula por unidade assimétrica e as posições admitidas pelo grupo espacial são:

$$x, y, z \text{ e } \bar{x}, 1/2+y, \bar{z}$$

Rubranina

Os cristais apresentam hábito aproximadamente equidimensional. Após transformação de eixos verificou-se serem de classe 2/m, grupo espacial $P2_1/c$, nº 14 da International Tables. (8)

Apresentam os valores:

$ \vec{a} = (15,62 \pm 0,02) \text{Å}$	$V = (4102 \pm 106) \text{Å}^3$
$ \vec{b} = (11,92 \pm 0,03) \text{Å}$	$Z = 8 \text{ molec/cela}$
$ \vec{c} = (26,84 \pm 0,03) \text{Å}$	Massa específica observada $(1,24 \pm 0,13) \text{ g/cm}^3$
$\alpha = \gamma = 90^\circ$	Massa específica calculada $1,27 \text{ g/cm}^3$
$\beta = (55^\circ 3' \pm 6')$	

Como o grupo espacial $P2_1/c$ possui quatro posições equivalentes e o número de moléculas por cela unitária é oito, haverá duas moléculas por unidade assimétrica. As posições admitidas pelo grupo espacial $P2_1/c$ são:

$$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, 1/2+y, 1/2-z; x, 1/2-y, 1/2+z$$

III. 8 - Considerações sobre as possíveis estruturas das substâncias rubrinolídeo, rubrenolídeo e cristais mistos

A semelhança entre as fotografias de níveis Weissenberg é marcante, permitindo-nos afirmar isomorfismo entre as substâncias estudadas.

Assim, convém salientar que a possível estrutura do rubrinolídeo, substância que permitiu melhores fotografias possa ser estendida ao rubrenolídeo e cristais mistos de rubrinolídeo e rubrenolídeo.

Observa-se que o valor médio medido do eixo $|\vec{a}|$ dos cristais mistos é aproximadamente igual à média aritmética dos valores dos eixos $|\vec{a}|$ das celas unitárias de rubrinolídeo e rubrenolídeo, parecendo seguir a lei de Vegard. (5)

"Em soluções sólidas contínuas o parâmetro a xial da cela unitária da solução é diretamente proporcional ao percentual atômico do soluto presente". Assim, considerando-se que os cristais mistos sejam constituídos de 50% de cada substância, pode-se verificar que o parâmetro axial $|\vec{a}|$ dos cristais mistos deverá ser a média aritmética dos parâmetros medidos $|\vec{a}|$ das celas unitárias das substâncias constituintes.

Quanto à estrutura, comparando-se as substâncias em estudo com outras de cadeia longa, que já tem estruturas determinadas e são apresentadas na literatura (4), a primeira hipótese seria de que as duas moléculas se encontrassem dispostas uma ao longo da outra, paralelamente ao eixo mais longo da cela unitária isto é, o eixo $\vec{a}$. Montou-se, então, o modelo estereoquímico da molécula, usando-se o "framework molecular models", da Prentice Hall inc; Englewood cliffs, N.J., tendo-se obtido o modelo da molécula apresentado na fig. III-4. Neste modelo a parte B constitui a parte alifática da cadeia e não oferece problemas conformacionais, devendo constituir-se pela cadeia plana em zig-zag com ângulos e comprimentos de ligação usuais. Quanto à parte A, vemos que o anel pentagonal não terá seus átomos coplanares e o restante da cadeia que se segue terá rotação livre que permitirá inúmeras variações na estrutura da molécula. Pode-se então encarar várias hipóteses:

- a) - A cadeia lateral a partir do anel tem a mesma direção da cadeia alifática longa que denominamos B. Isto implicaria que o comprimento total da molécula seria 18.48 Å o que resultaria num valor total de 36.96 Å para as duas moléculas alinhadas. Comparando-se com $|\vec{a}| = 32.95 \text{ Å}$ (parâmetro axial mais longo) da cela unitária do rubrinolídio, com a diagonal segundo a direção $[101]$ de valor 35,87 Å e ainda com a diagonal principal, direção $[111]$, de valor 36.23 Å, esta hipótese ficaria assim prejudicada;
- b) - Tentou-se, então, outras configurações levando em conta a possibilidade de rotação livre da cadeia alifática pequena ligada ao anel. Dentre as configurações possíveis para rotação dos átomos da parte A, obteve-se a configuração mostrada na

fig. III-5, em que a molécula passa a ter comprimento de valor igual a $17.80 \text{ \AA}$. Duas moléculas com essa configuração, alinhadas, teria um comprimento total igual a $35.60 \text{ \AA}$, o que mostra a possibilidade de arranjo segundo a direção $[101]$ ou mesmo segundo $[111]$ admitindo-se a possibilidade, de uma certa sobreposição dos extremos da cadeia.

A disposição relativa das duas moléculas na cela unitária

Uma vez que as duas moléculas existentes na cela unitária tem que estar relacionadas pela operação de simetria correspondente ao eixo 2_1 , tem-se obrigatoriamente que elas devam estar colocadas respectivamente com a extremidade A de uma adjacente à correspondente extremidade A da outra molécula, o mesmo acontecendo com as respectivas partes B. Isto terá esquematizado na fig. III-3. (3), (10)

A explicação do fato de não haver clivagem segundo o plano (ac) é reforçado pela configuração mostrada na fig. III-5, uma vez que esta configuração facilita a formação de pontes de hidrogênio, que existirão entre as extremidades A e A' de duas moléculas dispostas espacialmente, como foi exposto acima, por exigência da simetria do grupo espacial e cuja força de ligação é bastante superior à das forças de Van der Waals.

CAPÍTULO IV

SUGESTÕES PARA OS TRABALHOS FUTUROS

IV. 1 - Rubrinolídio, rubrenolídio e cristais mistos

Os resultados apresentados neste trabalho são marco inicial na determinação das estruturas cristalográficas dos produtos naturais em estudo.

Como primeira iniciativa o autor recomendaria a obtenção de melhores monocristais, afim de que a coleta das intensidades fosse feita a partir de fotografias com maior número de reflexões ou ainda, através um difratômetro automático.

Considerando-se as suposições feitas anteriormente e, além disso, levando-se em conta que as moléculas das substâncias em estudo são constituídas de átomos de carbono e o o xigênio, elementos leves e cujos números atômicos são próximos, a introdução de um átomo pesado na molécula possibilitaria o uso do método do átomo pesado para a determinação da estrutura. Estruturas que possuem um ou mais átomos pesados são resolvidas mais facilmente pelo método do átomo pesado, pois, a localização dos átomos pesados na cela unitária é possível sem o conhecimento a priori das fases. A seguir, uma vez que tais átomos pesados estejam localizados, algumas fases poderão ser determinadas e outras posições atômicas poderão ser obtidas.

Tal método exige aplicação da Função de Patterson, cujas propriedades formam a base do método. (14)

IV. 2 - Rubranina

Não é possível deduzir a partir das informações contidas nos dados cristalográficos desta substância qualquer informação a respeito da disposição das moléculas na cela unitária.

ria. Trata-se de substância de molécula complexa, que se apresenta com vários anéis não coplanares. A aplicação do método do átomo pesado seria apropriado para a solução da estrutura desse composto, devendo-se para tal fim preparar um derivado que contenha um átomo pesado adequado. Outra possibilidade seria tentar-se a aplicação de métodos diretos.

Considerando-se o grupo espacial $P2_1/c$ a que pertence a rubranina, o centro de simetria possuído pela célula unitária favorece a aplicação do método direto. O número de átomos encontrados na unidade assimétrica é um tanto elevado, mas pode-se dizer que ainda se encontra no limiar da aplicabilidade do método.

RubrinolídeoTabela III-1

Valor do eixo $|\vec{b}|$ a partir da fotografia de rotação

n	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	t_n ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)
1	18,39	$5,045 \pm 0,005$
	18,30	$5,068 \pm 0,005$
	18,33	$5,060 \pm 0,005$
	18,32	$5,063 \pm 0,005$
	18,26	$5,078 \pm 0,005$
2	43,88	$5,072 \pm 0,004$
	44,01	$5,062 \pm 0,004$
	43,96	$5,066 \pm 0,004$
	43,98	$5,064 \pm 0,004$
	43,96	$5,066 \pm 0,004$

$|\vec{b}|$ médio $(5,064 \pm 0,009) \overset{\circ}{\text{\AA}}$

Tabela III-1a

Valor das constantes instrumentais, μ e s para as fotografias de níveis, calculadas a partir da fotografia de rotação eixo $\vec{b}$, usando-se o gráfico I

n	y_n (mm) ($\pm 0,02$)	μ°	s (mm)
1	9,16	$8^\circ 48'$	4
2	21,97	$17^\circ 54'$	8,3

Rubrinolídeo

Tabela III-2

Valor do eixo $|\vec{c}|$ a partir da fotografia de rotação

n	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	t_n
1	17,87	$5,179 \pm 0,005$
	17,67	$5,232 \pm 0,005$
	17,61	$5,248 \pm 0,005$
	17,58	$5,257 \pm 0,005$
	17,40	$5,306 \pm 0,005$
2	41,83	$5,230 \pm 0,004$
	42,03	$5,214 \pm 0,004$
	42,20	$5,200 \pm 0,004$
	42,20	$5,200 \pm 0,004$
	42,21	$5,200 \pm 0,004$

$|\vec{c}|$ médio $(5,227 \pm 0,037)\text{\AA}$

Tabela III-2a

Valores das constantes instrumentais μ e s para as fotografias de níveis calculadas a partir da fotografia de rotação eixo $\vec{c}$, usando-se o gráfico I

n	y_n (mm) $\pm 0,02$	μ_o	s (mm)
1	8,81	8,42'	3,9
2	21,04	17,40'	8,1

Rubrinolídeo

Tabela III-3Valor de d_{00l} a partir da fotografia de nível zero $h0l$

$00l$	$2y_n(\text{mm})$ ($\pm 0,04$)	d_{00l} $\text{\AA}$	d_{00l} $\text{\AA}$
001	17,17	5,16	$5,16 \pm 0,02$
002	35,63	2,52	$5,04 \pm 0,01$
003	52,92	1,73	$5,19 \pm 0,01$
004	72,82	1,30	$5,20 \pm 0,01$

 d_{00l} médio ($5,15 \pm 0,07$) $\text{\AA}$ Tabela III-4Valor de d_{l00} a partir da fotografia de nível zero $h0l$

$h00$	$2y_n(\text{mm})$ ($\pm 0,04$)	d_{h00} $\text{\AA}$	d_{l00} $\text{\AA}$
800	21,53	4,12	$33,02 \pm 0,12$
900	24,36	3,65	$32,88 \pm 0,11$
1000	27,14	3,28	$32,86 \pm 0,10$
1100	29,87	2,99	$32,90 \pm 0,09$
1300	35,48	2,53	$32,89 \pm 0,07$
1500	41,17	2,19	$32,89 \pm 0,06$
1600	44,10	2,05	$32,86 \pm 0,06$
1900	52,82	1,73	$32,93 \pm 0,05$
2000	55,56	1,65	$33,08 \pm 0,04$
2200	61,72	1,50	$33,06 \pm 0,04$

 d_{l00} médio = ($32,94 \pm 0,08$) $\text{\AA}$

Rubrinolídeo

Tabela III-5

Valor de d_{010} a partir da fotografia de nível zero $hk0$

$0k0$	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	d_{0k0}	d_{010}
010	17,26	5,14	$5,14 \pm 0,02$
	17,20	5,16	$5,16 \pm 0,02$
	17,28	5,13	$5,13 \pm 0,02$
002	34,41	2,60	$5,21 \pm 0,01$
	34,38	2,61	$5,22 \pm 0,01$
	34,43	2,60	$5,21 \pm 0,01$

 d_{010} médio ($5,18 \pm 0,04$) Å

Tabela III-6

Rubrenolídeo

Valor eixo $|\vec{b}|$ a partir da fotografia de rotação

n	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	t_n
1	17,71	$5,22 \pm 0,01$
	17,82	$5,19 \pm 0,01$
	17,96	$5,15 \pm 0,01$
	17,99	$5,15 \pm 0,01$
	17,96	$5,14 \pm 0,01$

 $|\vec{b}|$ médio ($5,17 \pm 0,03$) Å

Rubrenolídeo

Tabela III-6a

Valores das constantes instrumentais μ e s para as fotografias de níveis calculadas a partir da fotografia de rotação eixo $\vec{b}$ usando-se o gráfico I

n	$y_n(\text{mm})$ ($\pm 0,02$)	μ_o	$s(\text{mm})$
1	8,94	$8^\circ 46'$	4

Tabela III-7

Valor do eixo $|\vec{c}|$ a partir da fotografia de rotação

n	$2y_n(\text{mm})$ ($\pm 0,04$)	t_n
1	28,69	$5,12 \pm 0,01$
	28,60	$5,13 \pm 0,01$
	28,58	$5,13 \pm 0,01$
	28,62	$5,13 \pm 0,01$
	28,66	$5,12 \pm 0,01$

($5,13 \pm 0,01$)

Tabela III-7a

Valores das constantes instrumentais μ e s para as fotografias de níveis calculadas a partir da fotografia de rotação do eixo $\vec{c}$, usando-se o gráfico I.

n	$y_n(\text{mm})$ ($\pm 0,02$)	μ^o	$s(\text{mm})$
1	14,31	$8^\circ 36'$	3,9

Rubrenolídeo

Tabela III-8Valor de d_{100} a partir da fotografia de nível zero $h0l$

$h00$	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	d_{h00}	d_{100}
300	7,78	11,35	$34,09 \pm 0,35$
400	10,28	8,60	$34,42 \pm 0,27$
500	12,99	6,81	$34,08 \pm 0,21$
800	20,80	4,27	$34,16 \pm 0,13$
900	23,39	3,80	$34,23 \pm 0,12$
1000	25,85	3,44	$34,47 \pm 0,10$

 d_{100} médio ($34,24 \pm 0,17$) ÅTabela III-9Valor de d_{00l} a partir da fotografia de nível zero $h0l$

$00l$	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	d_{00l}	d_{001}
001	16,50	5,37	$5,37 \pm 0,03$
001	16,54	5,36	$5,36 \pm 0,03$
001	16,58	5,35	$5,35 \pm 0,03$

 d_{001} médio ($5,36 \pm 0,01$) Å

Rubrenolídeo

Tabela III-10

Valor de d_{010} a partir da fotografia de nível zero $hk0$

$0k0$	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	d_{0k0} ($\text{\AA}$)	d_{010} ($\text{\AA}$)
010	17,00	5,22	$5,22 \pm 0,02$
	17,06	5,20	$5,20 \pm 0,02$
	17,10	5,19	$5,19 \pm 0,02$

d_{010} médio ($5,19 \pm 0,03$) $\text{\AA}$

Tabela III-11

Cristais mistos

Valor do eixo $|\vec{b}|$ a partir da fotografia de rotação

n	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	$ \vec{b} $ $\text{\AA}$
2	43,68	$5,086 \pm 0,004$
	43,73	$5,081 \pm 0,004$
	43,80	$5,078 \pm 0,004$
	43,83	$5,076 \pm 0,004$
	43,68	$5,086 \pm 0,004$

$|\vec{b}|$ médio ($5,081 \pm 0,005$) $\text{\AA}$

Cristais Mistos

Tabela III-11a

Valores das constantes instrumentais μ e s para as fotografias de níveis $\vec{b}$, calculadas a partir da fotografia de rotação do eixo $\vec{b}$, usando-se o gráfico I.

n	y_n (mm) ($\pm 0,02$)	μ°	s(mm)
1	8,80	$8^\circ 48'$	4

Tabela III-12

Valor de d_{100} a partir da fotografia de nível zero $h0l$

h00	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	d_{h00}	d_{100}
600	15,74	5,63	$33,78 \pm 0,17$
800	21,14	4,20	$33,62 \pm 0,13$
900	23,81	3,73	$33,63 \pm 0,11$
1000	26,56	3,35	$33,56 \pm 0,10$

d_{100} médio ($33,65 \pm 0,09$) $\text{\AA}$

Cristais Mistos

Tabela III-13

Valor de d_{001} a partir da fotografia de nível zero $h0l$

$00l$	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	d_{00l}	d_{001}
001	16,96	5,23	$5,23 \pm 0,02$
001	17,03	5,19	$5,19 \pm 0,02$
001	17,10	5,19	$5,19 \pm 0,02$

$$d_{001} \text{ médio } (5,20 \pm 0,02) \text{ \AA}$$

Rubranina

Tabela III-14

Valor do eixo $|\vec{b}|$ a partir da fotografia de rotação

n	$2y_n$ (mm) ($\pm 0,04$)	t_n
1	7,30	$12,83 \pm 0,04$
2	15,10	$12,32 \pm 0,04$
3	24,01	$12,45 \pm 0,05$
4	34,27	$12,08 \pm 0,05$

$$|\vec{b}| \text{ médio } (12,42 \pm 0,31) \text{ \AA}$$

Rubranina

Tabela III-15Fotografia de eixo de cone $[100]$

$$\mu = 10^\circ \quad \lambda = 1,5418$$

$$s = 35 \text{ mm}$$

r_n (mm) ($\pm 0,04$)	$\tan \psi$	$\cos \psi$	$\cos \mu - \cos \psi = n d^* d^*/n$	d^*/n
r_1 18,32	0,52	0,890	0,980 - 0,890	0,09
r_2 28,22	0,81	0,780	0,980 - 0,780	0,10

$$d_{100}^* \text{ média} = (0,10 \pm 0,01)$$

$$|\vec{a}| = \frac{\lambda}{d^*} = (15,42 \pm 0,01)$$

Tabela III-16Fotografia de eixo^{de} cone $[001]$

$$\mu = 10^\circ \quad \lambda = 1,5418$$

$$s = 35 \text{ mm}$$

	r_n (mm) ($\pm 0,04$)	$\tan \psi$	$\cos \psi$	$n d^* = \cos \mu - \cos \psi$	d^*/n
r_1	16,04	0,46	0,906	0,980 - 0,906	0,074
r_2	22,77	0,65	0,840	0,980 - 0,840	0,073
r_3	29,54	0,84	0,760	0,980 - 0,760	0,074

$$d_{001}^* \text{ médio} = (0,07 \pm 0,01)$$

$$|\vec{c}| = \frac{\lambda}{d^*} = (22,02 \pm 0,01)$$

Rubranina

Tabela III-17

Valor do eixo $|\vec{a}|$ a partir da fotografia de precessão, nível zero hk0

h00	$2y_n = F2d_{h00}^*$ (mm) ($\pm 0,04$)	$\frac{F2d_{h00}^*}{2h}$
100	11,89	5,95
200	23,53	5,88
300	35,49	5,92
400	47,36	5,92
500	59,21	5,92
600	70,93	5,91

$$F = 60 \text{ mm}$$

$$\lambda = 1,5418$$

$$d_{100}^* = \frac{F d_{100}^*}{F}$$

$$|\vec{a}| = \frac{\lambda}{d_{100}^*}$$

$$|\vec{a}| = (15,62 \pm 0,03) \text{ \AA}$$

Rubranina

Tabela III-18

Valor do eixo $|\vec{b}|$ a partir da fotografia de precessão, nível zero $hk0$

$0k0$	$2y_n = F 2d_{0k0}^*$ mm ($\pm 0,04$)	$\frac{F 2d_{0k0}^*}{2k}$
010	15,57	7,79
020	31,16	7,79
030	46,43	7,73
040	61,92	7,74
050	77,30	7,73
$ \vec{b} = (11,92 \pm 0,03) \text{ \AA}$		

$$F = 60 \text{ mm}$$

$$\lambda = 1,5418$$

$$d_{010}^* = \overline{F d_{0k0}^*} / F$$

$$|\vec{b}| = \frac{\lambda}{d_{010}^*}$$

Rubranina

Tabela III-19

Valor do eixo $|\vec{c}|$ a partir da fotografia de precessão, nível zero $0kl$

$00kl$	$2y_n = F2d_{00l}^*$ (mm) ($\pm 0,04$)	$F2d_{00l}^*/2$
001	8,39	4,20
002	16,61	4,15
003	25,05	4,18
004	33,43	4,18
005	41,65	4,17
006	49,93	4,16
007	58,28	4,16
008	66,68	4,17
009	74,98	4,17
0010	83,34	4,17
0011	91,74	4,17

$$F = 60 \text{ mm}$$

$$\lambda = 1,5418$$

$$d_{00l}^* = \overline{F d_{00l}^*} / F$$

$$|\vec{c}| = \frac{\lambda}{d_{00l}^*}$$

$$|\vec{c}| = (22,15 \pm 0,01) \text{ \AA}$$

BIBLIOGRAFIA

- (1) Buerger, Martin J. Crystal Structure Analysis, John Wiley & Sons, Inc. 1960.
- (2) Buerger, Martin J. -X- Ray Crystallography, John Wiley & Sons, 1960.
- (3) Bunn, C.W. Chemical Crystallography, Oxford at Carendon Press, 1961.
- (4) Craven, B.M. The Molecular configuration of Erucic and cis nervonic acids in the crystal structures, Acta Crystallographica, agosto 1959, vol. 63, 1296-1297.
- (5) Cullity, B.D. Elements of X Ray-Diffraction-Addison Wesley Publishing Company, Inc., 1967.
- (6) Franca, Nidia C. Tese de doutorado - Instituto de Quimica U.S.P., 1970.
- (7) Guinier, A. Theorie et Technique de la Radiocristallographie Dunod, 1964.
- (8) International Tables for X Ray Cristallography, Vol.I The International Union of cristallography the kynoch.
- (9) Jenkins, R. & J.L. De Vries-X-Ray spectrometry, Philips Technical Library.
- (10) Kitaigorodsky, A. Introduction Physics, Foreign Languages Publishing House, Moscow.
- (11) Lana, Vera Pinhão-Tese de mestrado-Escola de Engenharia de São Carlos, U.S.P., 1971.
- (12) Mascarenhas, Yvonne Primerano-tese de doutorado Escola de Engenharia de São Carlos, U.S.P., 1963.
- (13) Nuffield, E.W.-X-Ray Diffraction Methods John Wiley & Sons Inc. London, N.York.
- (14) Stout, George H. e Jensen, L.H-X-Ray structure determination The Macmillan Company, 1968.

Apêndice 1

Correções a serem feitas para a orientação do Cristal, na Técnica de oscilação, referindo-se às figuras II-4.

A interpretação das fotografias é feita usando-se as convenções seguintes:

- 1) As distâncias $OM = ON = 4,5 \text{ cm}$
- 2) Os raios x são considerados na direção do observador;
- 3) O corte do filme é feito à esquerda e acima
- 4) e_v indica que o erro é vertical, por conseguinte a correção deverá ser feita no arco vertical da cabeça goniométrica;
- 5) e_H indica que o erro é horizontal, por conseguinte a correção deverá ser feita no arco horizontal da cabeça goniométrica;
- 6) hor. indica que o sentido de correção sobre a cabeça goniométrica é horário;
- 7) anti hor. indica que o sentido de correção sobre a cabeça goniométrica é anti horário.
- 8) A cada 1 mm medido no filme corresponde a 20° nos arcos da cabeça goniométrica.

Figuras II-4-a

apresentam apenas erro vertical.

- a-1) correção e_v anti hor. valor MP
- a-2) correção e_v hor. valor MP

Figuras II-4-b

apresentam apenas erro horizontal.

- b-1) correção e_H anti hor. valor MP
- b-2) correção e_H hor. valor MP

Figuras II-4-c,d,e,f,g e h.

apresentam erros vertical (curva em traços) e horizontal (curva em traço e ponto).

c-1) $e_v = e_H$ O sistema $e_v + e_H = MP$

(NQ=0) $e_v - e_H = NQ$ fornecem $e_v = MP/2$ e $e_H = MP/2$

correção e_v hor valor $MP/2$

e_H hor valor $MP/2$

c-2) $e_v > e_H$ correção e_v hor valor $(MP+NQ)/2$
 correção e_H anti hor valor $(MP-NQ)/2$

d-1) $e_v < e_H$ correção e_v hor valor $(MP-NQ)/2$
 correção e_H anti hor valor $(MP+NQ)/2$

d-2) $e_v = e_H$ correção e_v hor valor $NQ/2$
 correção e_H anti hor valor $NQ/2$

e-1) $e_v > e_H$ Correção e_v hor valor $(MP+NQ)/2$
 Correção e_H hor valor $(MP-NQ)/2$

e-2) $e_v < e_H$ Correção e_v hor valor $(NQ-MP)/2$
 Correção e_H hor valor $(NQ+MP)/2$

f-1) $e_v = e_H$ Correção e_v anti hor valor $NQ/2$
 correção e_H anti hor valor $NQ/2$

f-2) $e_v > e_H$ Correção e_v anti hor valor $(MP+NQ)/2$
 correção e_H anti hor valor $(NQ-MP)/2$

Apêndice 1-continuação

g-1) $e_v < e_H$ correção e_v anti hor valor $(NQ-MP)/2$
 correção e_H anti hor valor $(NQ+MP)/2$

g-2) $e_v = e_H$ correção e_v anti hor valor $MP/2$
 correção e_H hor valor $MP/2$

h-1) $e_v > e_H$ correção e_v anti hor $(MP+NQ)/2$
 correção e_H hor $(MP-NQ)/2$

h-2) $e_v < e_H$ correção e_v anti hor $(MP-NQ)/2$
 correção e_H hor $(MP+NQ)/2$

Apêndice 2 - Fator de estrutura e extinção sistemáticas

Define-se o módulo do fator de estrutura como razão de amplitudes $|F|$ = amplitude da onda difratada por todos os átomos da cela unitária / amplitude da onda difratada por um elétron.

O fator de estrutura pode ser escrito

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)}$$

$\sum_{j=1}^N$: abrange todos os átomos da cela;

f_j : fator de espalhamento atômico do j-ésimo átomo.

h, k, l : família de planos que produz a difração (h, k, l são inteiros)

Neste apêndice serão justificadas as extinções sistemáticas apresentadas nas fotografias do rubrinolídeo e rubranina.

Rubrinolídeo: $P2_1$

O eixo helicoidal de ordem 2 sendo o eixo $\vec{b}$, os pontos de coordenadas fracionárias x, y, z e $\bar{x}, y+1/2, \bar{z}$ tornam-se equivalentes.

Consequentemente o fator de estrutura torna-se

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left[e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)} e^{2\pi i (h \bar{x}_j + k y_j + \frac{k}{2} + l \bar{z}_j)} \right] = \\ &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left[e^{2\pi i k y_j} \left[e^{2\pi i (h x_j + l z_j)} + e^{-2\pi i (h x_j + k y_j)} e^{\pi i k} \right] \right] \end{aligned}$$

Para $h = \ell = 0$

$$F_{0k0} = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left[e^{2\pi i k y_j} \{1 + e^{\pi i k}\} \right]$$

Para reflexões do tipo $k = 2n$, $F_{0k0} \neq 0$ e $I_{0k0} = |F_{0k0}|^2 \neq 0$

Para reflexões do tipo $k = 2n+1$, $F_{0k0} = 0$ e $I_{0k0} = |F_{0k0}|^2 = 0$

Rubranina P21/n

São equivalentes os pontos de coordenadas x, y, z ;
 $x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{y}$; $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ e $\bar{x} - \frac{1}{2}, \bar{y} - \frac{1}{2}, \bar{z} - \frac{1}{2}$.

Assim,

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{j=1}^{N/4} f_j \left[e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} + \right. \\ &\quad + e^{2\pi i (hx_j + \frac{h}{2} - ky_j + lz_j + \frac{l}{2})} + \\ &\quad \left. + e^{2\pi i (-hx_j + ky_j + \frac{k}{2} - lz_j)} + e^{-2\pi i (hx_j + \frac{h}{2} + ky_j + \frac{k}{2} + lz_j + \frac{l}{2})} \right] = \\ &= \sum_{j=1}^{N/4} f_j \left[e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} + \right. \\ &\quad + e^{2\pi i (hx_j - ky_j + lz_j)} \cdot e^{\pi i (h+l)} + \\ &\quad \left. + e^{2\pi i (-hx_j + ky_j - lz_j)} \cdot e^{\pi i k} \right] \end{aligned}$$

$$+ e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \cdot e^{-\pi i(h+k+l)} \Big] =$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N/4} f_j \left[e^{2\pi i(hx_j + lz_j)} \left\{ e^{2\pi iky_j} + e^{-2\pi iky_j} \cdot e^{\pi i(h+l)} \right\} + e^{-2\pi i(hx_j + lz_j)} \left\{ e^{2\pi iky_j} \cdot e^{\pi ik} + e^{-2\pi iky_j} \cdot e^{-\pi i(h+k+l)} \right\} \right]$$

a) Para as reflexões do tipo $h0l$:

$$F_{h0l} = \sum_{j=1}^{N/4} f_j \left[e^{2\pi i(hx_j + lz_j)} \left\{ 1 + e^{\pi i(h+l)} \right\} + e^{2\pi i(hx_j + lz_j)} \left\{ 1 + e^{-\pi i(h+l)} \right\} \right]$$

se

$$\rightarrow h+l = 2n \Rightarrow F_{h0l} \neq 0 \Rightarrow I = |F_{hkl}|^2 \neq 0$$

$$\rightarrow h+l = 2n+1 \quad F_{h0l} = 0 \rightarrow I = |F_{hkl}|^2 = 0$$

b) Para as reflexões do tipo $0k0$:

$$F_{0k0} = \sum_{j=1}^{N/4} f_j \left[e^{2\pi iky_j} + e^{2\pi iky_j} \cdot e^{\pi ik} + e^{-2\pi iky_j} + e^{-2\pi iky_j} \cdot e^{-\pi ik} \right] =$$

$$= \sum_{j=1}^{N/4} f_j \left[e^{2\pi iky_j} (1 + e^{\pi ik}) + e^{-2\pi iky_j} (1 + e^{-\pi ik}) \right]$$

para reflexões do tipo $k = 2n \Rightarrow F_{Ok0} \neq 0 \rightarrow I = |F_{Ok0}|^2 \neq 0$

para $k = 2n + 1 \Rightarrow F_{Ok0} = 0 \rightarrow I = |F_{Ok0}|^2 = 0$

Apêndice 3: Determinação de d^* a partir da
Fotografia de eixo de cone (13)

μ escolhido 10°
 s escolhido 35 mm

Tabela

r_n	$\tan \psi$	$\cos \psi$	$nd^* = \cos \mu - \cos \psi d^*/n$
-------	-------------	-------------	-------------------------------------

- 1º) Medem-se as distâncias entre as tangentes externas aos círculos da fotografia, obtendo-se os valores dos diâmetros. Aham-se os valores de r_n .
- 2º) Calculam-se os valores de $\tan \psi = r_n/s$.
- 3º) Determinam-se os valores de $\cos \psi = \cos \arctan (r_n/s)$.
- 4º) Aham-se os valores $nd^* = \cos \mu - \cos \psi$
- 5º) Aham-se os valores de d^*/n e procura-se o valor médio.
- 6º) O parâmetro do eixo escolhido do cristal que precessiona será igual a λ/d^* .

Apêndice 4: Determinação do parâmetro de um eixo a partir da fotografia nível zero precessão (13)

Tabela para o eixo $|\vec{a}|$

$(y_2 - y_1) = 2y_n = F 2 d_{h00}^*$ (mm) $\pm 0,04$	$\frac{F 2 d_{h00}^*}{2h}$
---	----------------------------

1º) Medem-se na fotografia nível zero as distâncias $2y_n$ correspondentes aos níveis $h00$ e $\bar{h}00$;

2º) Obtém-se os valores $2y_n = F 2 d_{h00}^*$

3º) Determinam-se os valores $F 2 d_{h00}^*/2h$ e calcula-se seu valor médio

4º) O valor médio encontrado é $\overline{F d_{100}^*}$, onde $F = 60 \text{ mm}$ para o mível zero.

5º) Obtém-se $d_{100}^* = \overline{F d_{100}^*}/F$

6º) O eixo $|\vec{a}| = \frac{\lambda}{d_{100}^*}$

Apêndice 5: usando o nomograma para se determinar a constante instrumental s das fotografias de níveis de precessão (Fig. II - 14)

1º) Para as fotografias de nível zero

Une-se por uma reta o traço que dá o valor de $\bar{\mu}$ (escolhido para precessão) que se encontra no arco do 2º quadrante ao valor r_s do selecionador de níveis (escolhido) que se encontra no arco do 4º quadrante. A intersecção da reta com a escala horizontal no interior do círculo dá o valor de s .

2º) Para as fotografias de níveis superiores a zero.

Une-se por uma reta o traço que dá o valor de d^* (obtido em fotografia de eixo de cone que se encontra na escala vertical à direita ao valor de μ (escolhido para precessão) encontrado na escala vertical que passa pelo centro do círculo. A reta interceptará a tangente ao círculo em algum ponto que poderá ser denominado P. Com o compasso com abertura OP e ponta seca em O, traça-se um arco de círculo até que ele intercepte o círculo em outro ponto Q. Unindo-se esse ponto Q por reta ao valor r_s (do selecionador de níveis escolhido) no 4º quadrante, a intersecção da reta com a escala horizontal interior ao círculo fornecerá o valor de s .

Fig. I-1 Tubo de raios x

- a) filamento
- b) anteparo
- c) tubo focalizador
- d) ânodo
- e) janela

Fig. I-2 Distribuição da intensidade de um tubo de raios x com ânodo de tungstênio a 100 Kv e picos de intensidade máxima superpostos ao espectro contínuo.

Fig. I-3 Retículo puntual

Fig. I-4 Cela unitária

Fig. I-5 Índices de direção

Fig. I-6 Orientação de planos

Fig. I-7 Rêde recíproca

$a^* c^*$

Fig. I-8 a
Mostra os cones de Laue

Fig. I-8 b
Apresenta as linhas de níveis

Fig.II-1 Esquema da câmara de Weissenberg

A-motor

B-Filme

C-cilindro maciço onde se apoia o aparador de feixe de raios x "beam stop", fig. II-3

D-placa onde se encaixa a fenda h do aparador de feixe de raios x, fig.II-3 e a fenda h_1 do seletor de níveis

E-Fibra de vidro

F-Disco com escala azimutal (de rotação do monocristal)

G-Monocristal

J-Todo o conjunto que deverá ser girado, quando das fotografias de níveis superior ao nível zero.

M-dispositivo que permite movimento de translação do filme

N-cabeça goniométrica

a- direção do feixe de raios x

b- eixo de rotação da câmara

c- direção perpendicular às direções anteriores.

Fig. II-3
Aparador de feixe
(beam stop)

h-fenda que se ajusta
em D da fig. II-1

Fig. II-2 Seletor de
níveis

h_1 fenda que se ajusta
em D da fig. II-1 h_2
fenda equatorial que per-
mite passagem de um só ní-
vel.

h_3 fenda para ajustar
o aparador de feixe.

Fig. II-4-a-1

Fig. II-4-a-2

Fig. II-4-b-2

Fig. II-4-b-1

Fig.II-4-c-1

Fig.II-4-c-2

Fig.II-4-d-1

Fig.II-4-d-2

Fig. II-4-e-1

Fig. II-4-e-2

Fig. II-4-f-1

Fig. II-4-f-2

Fig.II-4-g-1

Fig.II-4-g-2

Fig.II-4-h-1

Fig.II-4-h-2

Fig. II-5-simetrias apresentadas nas fotografias de oscilação.

Fig. II-6-Secção através o filme cilíndrico

Fig.II-7-Coordenadas y e z de cada reflexão nas fotografias de níveis de Weissenberg.

Fig. II-8-ângulo de reflexão γ coordenada y .

Fig. II-2

As diversas posições do movimento de precessão do monocristal.

Fig. II-10

Esquema da câmara de precessão

D- eixo horizontal

N- eixo normal ao centro do filme

H,V,- eixos de oscilação formando o garfo que mantém o monocristal.

H'V'-eixos de oscilação formando o garfo que mantém o porta filme.

LL'- Junta universal que transmite oscilação vertical do porta filme ao monocristal.

UU'- Junta universal que transmite oscilação horizontal do porta filme ao monocristal.

 $\bar{\mu}$ - ângulo de precessão.

Fig.II-11-Valor de $r=2F\text{sen } \bar{\mu}$, raio da área circular observada na fotografia de orientação de precessão para um monocristal bem orientado.

$P'Q' = r$ raio do círculo sobre a fotografia.

SN	Seletor de níveis
PQ	distância no retículo recíproco
O	Centro da esfera de reflexão
$\bar{\mu}$	ângulo de precessão.

Fig. II-12-a-1-Correção horária
no disco com escala azimutal.

Fig. II-12-a-2-Correção anti-horária
no disco com escala azimutal.

Fig.II-12-b-1-Correção horária no arco horizontal da cabeça goniométrica.

Fig.II-12-b-2-Correção anti-horária no arco horizontal da cabeça goniométrica.

Fig.II-13-Erro de orientação em direção qualquer, desdobrados em erro vertical $(r+\Delta)\epsilon_I$ a ser corrigido no disco com escala azimutal e horizontal $(r+\Delta)\epsilon_{II}$ a ser corrigido no arco horizontal da cabeça goniométrica.

Fig.II-14-Nomograma que permite a determinação da constante experimental s para as fotografias de níveis na câmara de preces são.

Fig. III-1

Eixos cristalinos escolhidos para
as substâncias rubrinolídio, rubre
nolídio e cristais mistos.

Fig. III-2 - Eixo cristalino escolhido para a substância rubranina. Posteriormente denominado b.

Fig. III-3 Disposição relativa das duas moléculas na cela unitária

Fig. III-4 A molécula estirada

Fig.III-5 A molécula não estirada com A possibilidade de rotação livre da parte A.

Gráfico I - Que permite a determinação de μ e s para as fotografias de níveis de Weisenberg a partir de y das fotografias de rotação.

Gráfico - 2 - Que permite a transformação do erro $(r+\Delta)\epsilon$ calculado na fotografia de orientação (precessão) em milímetros para graus.

Correção

Capa e contracapa

Onde se lê Rubrinolídio, Rubrenolídio e Cristais Mistos de Rubrinolídio e Rubrenolídio, leia-se Rubrinolídeo, Rubrenolídeo e Cristais Mistos de Rubrinolídeo e Rubrenolídeo.

Em agradecimentos - retirar o me redundante, linha..

Prefácio, linha 10, substituir Rubrinolídio por Rubrenolídeo.

Pg. 5- linha 5, acrescentar o expoente 2 em $1/d_{hkl}$

Pg. 6- linha 22, corrija-se

$$\text{Sen}^2 \theta = \frac{n^2 \lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Pg. 13 linha 23- Leia-se $\cotg \varphi = nGH/OG$

Pg. 14 linha 13, não há o II

Pg. 20 linha 4, leia-se 15,42 Å

Pg. 20r linha 7 Leia-se técnicas de equi-inclinação Weissenberg e

Precessão Buerger

Pg. 32- Linha 5- Leia-se monocristais

Pg. 48-Item 8- A cada 1 mm corresponde 1°

Pg. 61- c* paralelo à rede