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

"APLICAÇÕES DOS MÉTODOS DE DETER-
MINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X A PRODU-
TOS NATURAIS E COMPOSTOS INORGÂNI-
COS"

Ivo Vencato

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Car-
los-USP, para a obtenção do
título de Doutor em Ciências
(Física Aplicada).

Orientadora: Yvonne Primerano Mascarenhas

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - São Paulo

1984

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Ivo Vencato

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 01 DE junho DE 1984.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Yvonne P. Mascarenhas - Orientador

Dr. Aldo Félix Craievich

Dr. Lia Queiroz do Amaral

Dr. Enrico Mattievich

Dr. João Bantista Fernandes

A realização deste trabalho foi possível graças ao suporte dado pelas Instituições de apoio à pesquisa como: FAPESP, FINEP, CNPq, SUBIN, CAPES e aos Departamentos de Física da Universidade Federal de Santa Catarina e do Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Dedico este trabalho à minha família, pela tolerância nas infindáveis ausências.

AGRADECIMENTOS

- À profª Drª Yvonne P. Mascarenhas, meu agradecimento especial pela orientação, ensinamentos, discussões e apoio.
- Ao prof. Dr. Aldo F. Craievich, que me orientou num período inicial.
- Ao Dr. Enrico Mattievich, pelo fornecimento das amostras cristalinas, pelas discussões e pela sua constante disposição em colaborar.
- À Drª Maria I.L. Machado e à Drª Lucia Tosi, pelo fornecimento das amostras e proveitosas discussões.
- Ao Dr. Raimundo Braz Fº, pelas discussões e sugestões.
- Aos professores do Departamento de Química e Física Molecular e do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos/USP, pela participação na minha formação.
- Aos colegas Áurea T. Inumaru, Carlos O.P. Santos, Irene Denicoló, Maria T.P. Gambardella, José R. Beltrán e Sandra H. Pulcinelli, pelo apoio, estímulo e amizade.
- Ao prof. Dr. Jan F.W. Slaets, srs. Valdeci Massaro e Valdir Melchior pela colaboração no uso do computador e difratômetro automático e elaboração de programas.
- Ao sr. Carlos A. Trombella, pela colaboração na parte prática.
- Ao sr. Geraldo Catarino, pelos desenhos.
- Ao sr. Carlos Duarte, pela datilografia.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	iv
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
CONTRIBUIÇÕES DA PRESENTE TESE	xi
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - GENERALIDADES SOBRE MÉTODOS DIRETOS	4
I.1.1 - Introdução	4
I.1.2 - O problema da fase	5
I.1.3 - A função de Patterson	8
I.1.4 - Mapa de Patterson	11
I.1.5 - Secções de Harker	14
I.2.1 - Fatores de estrutura	15
I.2.2 - Determinação da escala absoluta de intensidades	22
I.2.2.1 - Método de Wilson	23
I.2.2.2 - Método da curva K	25
I.2.2.3 - Método de Debye	27
I.2.3 - Estatística de intensidades	28
I.3.1 - Relações de desigualdade	32
I.3.2 - Relações de probabilidade	42
I.3.2.1 - Estruturas centrossimétricas	42
I.3.2.2 - Estruturas não centrossimétricas ...	47
I.3.3 - Outras relações de fases	53
I.4.1 - Invariantes de estrutura	55
I.4.2 - Semi-invariantes de estrutura	59
I.4.3 - Especificação da origem	62
I.4.4 - Fixação do enantiomorfo	68
I.5.1 - Método de multi-solução	69
I.5.1.1 - Normalização e estatística de intensidades	72
I.5.1.2 - Relações de fase	74
I.5.2 - Escolha do conjunto inicial de reflexões	75
I.5.3 - Determinação das fases	81
I.5.4 - Fórmula da tangente	85
I.5.5 - Figuras de mérito	89

I.5.6 - Mapas de E	93
CAPÍTULO II - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DA 20-EPIHEINEANINA ACETONA SOLVATADA.	94
II.1 - Introdução	94
II.2 - Medidas preliminares	96
II.2.1 - Medida da densidade	96
II.2.2 - Métodos fotográficos	96
II.2.3 - Cálculo do número de moléculas por cela	97
II.3 - Coleta de dados no difratômetro auto- mático	98
II.3.1 - Obtenção dos parâmetros de cela ...	98
II.3.2 - Coleta de dados de intensidade	98
II.3.3 - Índice de consistência interna	99
II.4 - Redução de dados	100
II.5 - Solução e refinamento da estrutura ..	101
II.6 - Descrição da estrutura molecular e cristalina	108
II.7 - Discussão e conclusão	117
CAPÍTULO III - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO ACETONÍDEO DO ÁCIDO ROTÚNDICO BENZE NO SOLVATADO	127
III.1 - Introdução	127
III.2 - Medida da densidade	128
III.3 - Coleta de dados no difratômetro auto- mático e redução de dados	129
III.4 - Solução e refinamento da estrutura .	131
III.5 - Descrição da estrutura	136
III.6 - Discussão e conclusão	140
CAPÍTULO IV - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO FOS- FATO ÁCIDO DE FERRO TETRA-HIDRATADO	147
IV.1 - Introdução	147
IV.2 - Medida da densidade	150
IV.3 - Coleta de dados no difratômetro auto- mático	151
IV.4 - Solução e refinamento da estrutura ..	152
IV.5 - Descrição da estrutura	157
IV.6 - Discussão e conclusão	164

CAPÍTULO V - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO SULFATO DE COBRE DE BIS-11 AMINO UNDECANÓICO TRI-HIDRATADO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO TETRACLOROCUPRATO DE BIS-11 AMINO UNDECANÓICO	168
V.1 - Introdução	168
V.2 - Estrutura do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$	169
V.3 - Medida da densidade do $\text{Cu}(11 \text{ AU})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	171
V.4 - Coleta de dados do $\text{Cu}(11 \text{ AU})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no difratômetro automático	171
V.5 - Solução e refinamento da estrutura do $\text{Cu}(11 \text{ AU})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	172
V.6.1 - Descrição e discussão da estrutura do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$	174
V.6.2 - Descrição e discussão da estrutura do $\text{Cu}(11 \text{ AU})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	187
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	199
APÊNDICE I	201
APÊNDICE II	208
ANEXO I	212
ANEXO II	216
ANEXO III	221
ANEXO IV	226
ANEXO V	234
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	242

LISTA DAS TABELAS

Tabela I	- Distribuição teórica de $ E $	29
Tabela II	- Valores teóricos para distribuições cumulati- vas de $ E $	30
Tabela III	- Distribuição estatística dos fatores de estru- tura normalizados	103
Tabela IV	- Análise de variância	109
Tabela V	- Parâmetros posicionais e fatores de temperatu- ra isotrópicos equivalentes (20-epiheineanina)	110
Tabela VI	- Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos .	111
Tabela VII	- Parâmetros não refinados dos hidrogênios	112
Tabela VIII	- Distâncias interatômicas e ângulos de valência	114
Tabela IX	- Ângulos de torção	115
Tabela X	- Coordenadas ortogonalizadas da 20-epiheineani- na com distâncias ao plano do sistema indol ..	116
Tabela XI	- Distâncias e ângulos do anel pirrol da 20-epi- heyneanina	118
Tabela XII	- Comparação do nº de reflexões observadas entre alguns alcalóides	119
Tabela XIII	- Equação dos planos do sistema <u>iso</u> - quinuclidí no num sistema ortogonalizado	121
Tabela XIV	- Coordenadas de dobra com desvios padrão	122
Tabela XV	- Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos (acetnídeo do ácido rotúndico) ..	137
Tabela XVI	- Parâmetros não refinados dos hidrogênios	138
Tabela XVII	- Comparação de distâncias interatômicas do ace- tonídeo do ácido rotúndico com três triterpe - nóides	143
Tabela XVIII	- Coordenadas de dobra com desvios padrão (aceto nídeo do ácido rotúndico)	144
Tabela XIX	- Valores dos parâmetros Mössbauer à temperatu- ra ambiente do fosfato S(10)	148
Tabela XX	- Diagrama de pó (câmara de Debye) do fosfato S(10)	150

Tabela XXI	- Dados cristalográficos do fosfato S(10)	152
Tabela XXII	- Coordenadas dos picos de Patterson do fosfato S(10)	153
Tabela XXIII	- Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes (fosfato S(10)) ...	157
Tabela XXIV	- Fatores anisotrópicos de temperatura	158
Tabela XXV	- Distâncias interatômicas (fosfato S(10)) ...	160
Tabela XXVI	- Ângulos de valência	162
Tabela XXVII	- Pontes de hidrogênio (fosfato S(10))	163
Tabela XXVIII	- Balanço de valências de cátions em relação aos ânions	165
Tabela XXIX	- Dados cristalográficos do $\text{Cl}_4\text{Cu}(\text{11 AU})_2$	170
Tabela XXX	- Dados cristalográficos do $\text{Cu}(\text{11 AU})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$..	172
Tabela XXXI	- Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes do $\text{CuCl}_4(\text{11 AU})_2$..	175
Tabela XXXII	- Parâmetros não refinados dos hidrogênios ($\text{CuCl}_4(\text{11 AU})_2$)	176
Tabela XXXIII	- Fatores anisotrópicos de temperatura ($\text{CuCl}_4(\text{11 AU})_2$)	177
Tabela XXXIV	- Distâncias interatômicas e ângulos de valência das cadeias A e B ($\text{CuCl}_4(\text{11 AU})_2$)	179
Tabela XXXV	- Ângulos de torção das cadeias A e B ($\text{CuCl}_4(\text{11 AU})_2$)	180
Tabela XXXVI	- Distâncias e ângulos da coordenação dos íons Cu^{2+} ($\text{CuCl}_4(\text{11 AU})_2$)	180
Tabela XXXVII	- Pontes de hidrogênio para os grupos $-\text{NH}_3^+$ ($\text{CuCl}_4(\text{11 AU})_2$)	181
Tabela XXXVIII	- Valores médios de distâncias interatômicas e ângulos de valência de alguns compostos para a coordenação (4 + 2) em tetraclorocupratos .	184
Tabela XXXIX	- Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes $\text{Cu}(\text{11 AU})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	188
Tabela XL	- Parâmetros não refinados dos hidrogênios ($\text{Cu}(\text{11 AU})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	189

Tabela XLI	- Fatores anisotrópicos de temperatura (Cu (11 AU) ₂ SO ₄ ·3H ₂ O)	190
Tabela XLII	- Distâncias interatômicas e ângulos de valên- cia das cadeias A e B e das coordenações do cobre e do grupo sulfato	193
Tabela XLIII	- Ângulos de torção das cadeias A e B (Cu (11 AU) ₂ SO ₄ ·3H ₂ O)	194
Tabela XLIV	- Pontes de hidrogênio (Cu(11 AU) ₂ SO ₄ ·3H ₂ O ...	195

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Exemplo unidimensional de mapa de Patterson	12
Figura 2	- Valores médios de $ F(\underline{h}) ^2$ e $ \varepsilon(\underline{h}) ^2$	18
Figura 3	- Exemplo de curva K	26
Figura 4	- Distribuições cumulativas $N(z)$	31
Figura 5	- Interpretação da desigualdade $ F(\underline{h}) - F \leq F'$...	37
Figura 6	- Variação do valor do determinante de Karle-Hauptman de 3ª ordem com $\phi(\underline{\bar{h}}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})$	40
Figura 7	- Gráfico de P_+ em função de $N^{-1/2} E(\underline{h}) \sum_k E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})$	46
Figura 8	- Alguns contornos da equação (I.3.41) como função de $ E(\underline{\bar{h}}) E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k}) $	46
Figura 9	- $P(\phi_{\underline{h}\underline{k}})$ em função de $\phi_{\underline{h}\underline{k}}$	48
Figura 10	- Variança em função de $\alpha(\underline{h})$	52
Figura 11	- Esboço do método de multi-solução (MULTAN-80) ..	73
Figura 12	- Diagrama em blocos do processo da convergência .	77
Figura 13	- A função $I_1(K)/I_0(K)$	79
Figura 14	- a) 16 conjuntos de fases (permutação dos quadrantes)	84
	b) 12 conjuntos de fases (inteiros mágicos)	84
Figura 15	- Curva para a SWTR	88
Figura 16	- Heineanina (I) e 20-epiheineanina (II)	94
Figura 17	- Configurações relativas para a Heineanina (III) e 20-epiheineanina (IV)	95
Figura 18	- Gráfico de Wilson para a 20-epiheineanina	102
Figura 19	- Os 14 conjuntos de fases pela permutação de inteiros mágicos	104
Figura 20	- Representação ORTEP da 20-epiheineanina com elipsóides de vibração e átomos identificados	113
Figura 21	- Conformação do cicloheptano como um ciclohexano em forma de bote distorcido	120
Figura 22	- a) Esquema do sistema <u>iso</u> -quinuclidino. b) Projeção ao longo do eixo C(15)-C(18) com os ângulos dos planos dos átomos e o eixo	121

Figura 23 - Conformação das estruturas enantiomorfais no cristal e em solução	125
Figura 24 - Pontes de hidrogênio da 20-epiheineanina	125
Figura 25 - Vista estereoscópica do empacotamento molecular da 20-epiheineanina	126
Figura 26 - Triterpenóide (I) em equilíbrio com o ceto-ácido (II)	128
Figura 27 - Gráfico de Wilson para o acetônio do ácido rotúndico	131
Figura 28 - Molécula do acetônio do ácido rotúndico com os átomos identificados	136
Figura 29 - a) Distâncias interatômicas ($\text{\AA}$) b) Ângulos de valência ($^{\circ}$)	139
Figura 30 - Ângulos de torção ($^{\circ}$) e identificação dos anéis.	141
Figura 31 - Ácido rotúndico (III) e acetônio do ácido rotúndico (IV)	141
Figura 32 - Análogo do ácido rotúndico (V) e acetônio do ácido rotúndico <u>cis</u> (VI)	142
Figura 33 - Acetônio <u>trans</u> (IV) e <u>cis</u> (VI)	142
Figura 34 - Vista estereoscópica do empacotamento molecular do acetônio do ácido rotúndico, com indicação das pontes de hidrogênio	146
Figura 35 - Espectro Mössbauer do fosfato S(10)	149
Figura 36 - Grupo espacial $P2_1/n$ com suas operações de simetria	153
Figura 37 - Coordenação dos Fe^{2+} e Fe^{3+} no fosfato S(10) ...	159
Figura 38 - Diagrama de poliedros e indicação das pontes de hidrogênio no fosfato S(10)	161
Figura 39 - Projeção estereoscópica ao longo do eixo "a" dos poliedros do fosfato S(10)	163
Figura 40 - Projeção das duas cadeias de aminoácidos com elipsóides de vibração térmica e átomos identificados $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$	178
Figura 41 - Empacotamento cristalino em projeção estereoscópica do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$	181

Figura 42 - Projeção da estrutura do $\text{Cu(II AU)}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com elipsóides de vibração térmica e átomos identifi <u>cados</u>	191
Figura 43 - Esquema das pontes de hidrogênio, numa projeção ao longo do eixo Z	195
Figura 44 - Empacotamento cristalino em projeção estereoscópica do $\text{Cu(II AU)}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	196

RESUMO

Foram determinadas as estruturas de dois compostos naturais, um fosfato sintético, um complexo de cobre e refinada a estrutura de outro complexo de cobre. As intensidades das reflexões foram medidas com um difratômetro automático CAD-4. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos com MULTAN-80 ou pela função de Patterson e refinadas por mínimos quadrados com matriz completa. Neste trabalho apresenta-se um capítulo sobre métodos diretos.

Epiheineanina, $C_{21}H_{26}N_2O_3 \cdot C_3H_6O$, é um alcalóide extraído de Peschiera affinis, pertence ao sistema ortorrômbico, $P2_1^2 2_1^2 2_1^2$, $a = 8,626(1)$, $b = 13,490(4)$, $c = 19,181(3)$ Å $Z = 4$, $d_o(\text{flot}) = 1,16(1) \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $d_c = 1,22 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $V = 2232(1) \text{ Å}^3$. O empacotamento molecular é constituído por tiras de moléculas interligadas por pontes de hidrogênio entre N(1) de uma molécula e O(1) de outra relacionada com a primeira através de uma translação em X, atuando N(1) como doador. Uma segunda ponte de hidrogênio ocorre entre O(1) da primeira molécula e o oxigênio de uma molécula de acetona presente como um resultado do processo de cristalização.

Acetonídeo do ácido rotúndico, $C_{33}H_{52}O_5 \cdot C_6H_6$, foi obtido a partir do extrato etanólico de Guettarda angelica, é ortorrômbico, $P2_1^2 2_1^2 2_1^2$, $a = 11,353(2)$, $b = 13,111(4)$, $c = 24,049(3)$ Å, $Z = 4$, $d_o(\text{flot}) = 1,05 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $d_c = 1,12 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $V = 3580(2) \text{ Å}^3$. A estrutura é constituída de 6 anéis hexagonais, com quatro em conformação de cadeira, um em meio bote e o último entre cadeira e meio bote, apresentando-se distorcido. O empacotamento é constituído por moléculas inter-ligadas por pontes de hidrogênio.

Fosfato ácido de ferro tetra-hidratado, $Fe^{2+}Fe_2^{3+}(HPO_4)_4 \cdot 4H_2O$, foi obtido por síntese hidrotérmica, é monoclinico, $P2_1/n$, $\beta = 90,84(1)^\circ$, $a = 5,152(1)^\circ$, $b = 16,629(2)^\circ$, $c = 8,749(1)^\circ$ Å,

$Z = 2$ fórmulas/cela, $d_o(\text{flot}) = 2,7(1) \text{ Mg.m}^{-3}$, $d_c = 2,76 \text{ Mg.m}^{-3}$, $V = 749,5(5) \text{ \AA}^3$. Íon Fe^{2+} em posição especial e íon Fe^{3+} ocupando posição geral, são octaedricamente coordenados por ligantes água e oxigênios dos $(\text{HPO}_4)^{-}$ e $(\text{PO}_4)^{2-}$, formando um arranjo de poliedros acoplados entre si pelos vértices. As águas e os OH^{-} participam de pontes de hidrogênio.

Tetraclorocuprato de bis-11 amino undecanóico $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ $(\text{NH}_3^+ - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH})_2$, foi derivado a partir do ácido 11-amino undecanóico, é triclínico, $P\bar{1}$, $a = 7,237(1)$, $b = 7,536(1)$, $c = 27,605(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 97,98(8)^\circ$, $\beta = 92,45(8)^\circ$, $\gamma = 90,02(8)^\circ$, $Z = 2$, $d_o = 1,35 \text{ Mg.m}^{-3}$, $d_c = 1,36 \text{ Mg.m}^{-3}$, $V = 1489(1) \text{ \AA}^3$. Os dois Cu^{2+} em posição especial são octaedricamente coordenados por ligantes Cl^{-} . Os octaedros, com coordenação $(4 + 2)$ e (6) compartilham vértices e estão arranjados no plano da face C. Duas cadeias de aminoácidos estendem-se aproximadamente nos planos (100) e (200) , dimerizadas através de suas carboxilas em torno dos centros de simetria $1/2, 1/2, 1/2$ e $0, 0, 1/2$. Três carbonos de uma das cadeias apresentam-se desordenados. Os carbonos e nitrogênios terminais das cadeias estão fora do plano médio das respectivas cadeias.

Sulfato de cobre de bis-11 amino undecanóico tri-hidratado, $[\text{Cu}(\text{NH}_3^+ - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COO}^-)_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, foi derivado a partir do ácido 11-amino undecanóico, é triclínico, $P\bar{1}$, $a = 7,745(2)$, $b = 9,535(4)$, $c = 20,343(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 80,91(3)^\circ$, $\beta = 79,28(2)^\circ$, $\gamma = 87,58(3)^\circ$, $Z = 2$, $d_o(\text{flot}) = 1,38(2) \text{ Mg.m}^{-3}$, $d_c = 1,40(1) \text{ Mg.m}^{-3}$, $V = 1460(1) \text{ \AA}^3$. O sulfato tem coordenação tetraédrica e o Cu^{2+} octaédrica distorcida $(4 + 1 + 1)$, com distâncias $\text{Cu} - \text{O}$ longas de $2,238$ e $2,785 \text{ \AA}$. Todos os nitrogênios e as águas participam extensivamente de pontes de hidrogênio. O conjunto de tetraedros e octaedros dispõem-se em torno do plano (001) .

ABSTRACT

The structures of two natural compounds, a synthetic phosphate and a copper complex were determined and the structure of another copper complex was refined. The reflection intensities were measured with a CAD-4 automatic diffractometer. The structures were solved by direct methods using either MULTAN-80 or the Patterson function and were refined by the least squares method, with a full matrix.

Epiheyneanine, $C_{21}H_{26}N_2O_3 \cdot C_3H_6O$, is an alcaloid extracted from Peschiera affinis, belongs to the orthorhombic system, $P2_12_12_1$, $a = 8,626(1)$, $b = 13,490(4)$, $c = 19,181(3)$ Å, $Z = 4$, $d_o(\text{flot}) = 1,16(1) \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $d_c = 1,22 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $V = 2232(1) \text{ Å}^3$. The molecular packing is in strips which are interlinked by hydrogen bonds between the N(1) atom of one molecule and O(1) of another which is translated along the X axis, with the nitrogen acting as the donor. A second hydrogen bond occurs between the O(1) of the first molecule and the oxygen atom of an acetone molecule present as a result of the crystallization process.

Acetonide of rotundic acid, $C_{33}H_{52}O_5 \cdot C_6H_6$, was extracted from Guettarda angelica in ethanol, is orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 11,535(2)$, $b = 13,111(4)$, $c = 24,049(3)$ Å, $Z = 4$, $d_o(\text{flot}) = 1,05 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $d_c = 1,12 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $V = 3580(2) \text{ Å}^3$. The structure consists of six hexagonal rings, with four of them in a chair conformation, one in a half boat conformation and the last is between a chair and a half boat conformation that is distorted. The molecular packing consists of molecules interlinked by hydrogen bonds.

Tetra-hydrated iron phosphate acid, $Fe^{2+} Fe_2^{3+} (HPO_4)_4 \cdot 4H_2O$, was obtained by hydrothermal synthesis, is monoclinic, $P2_1/n$, $\beta = 90,84(1)^\circ$, $a = 5,152(1)$, $b = 16,629(2)$, $c = 8,749(1)$ Å, $Z = 2$ formulae/cell, $d_o(\text{flot}) = 2,7(1) \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $d_c = 2,76 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,

$V = 749,5(5) \text{ \AA}^3$. The Fe^{2+} ion is in a special position and the Fe^{3+} ion is in a general position, both are octahedrally coordinated by water and the oxygen of the (HPO_4) and $(\text{PO}_4)^{2-}$, forming a net of polyhedra joined at the vertices. The water molecules and the OH^- ions participate in the hydrogen bonds.

Bis-11 amino undecanoic chlorocuprate, $(\text{CuCl}_4)^{2-}(\text{NH}_3^+ - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH})_2$, was obtained from the 11-amino undecanoic acid, is triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7,237(1)$, $b = 7,536(1)$, $c = 27,605(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 97,98(8)^\circ$, $\beta = 92,45(8)^\circ$, $\gamma = 90,02(8)^\circ$, $Z = 2$, $d_o = 1,35 \text{ Mg.m}^{-3}$, $d_c = 1,36 \text{ Mg.m}^{-3}$, $V = 1498(1) \text{ \AA}^3$. The two Cu^{2+} ions in special position are octahedrally co-ordinated by Cl^- ions. The octahedra, with $(4+2)$ and (6) co-ordination, share vertices and are distributed in the C face plane. Two aminoacid chains are stretched along the (100) and the (200) planes, dimerized through their carboxyl groups around the symmetry centers $1/2, 1/2, 1/2$ and $0, 0, 1/2$. Three carbons of one of the chains are disordered. The terminal carbons and nitrogen chains are out of the mean plane of their respective chains.

Bis-11 amino undecanoic Cu(II) sulphate tri-hydrate, $[\text{Cu}(\text{NH}_3^+ \cdot (\text{CH}_2)_{10} - \text{COO}^-)_2] \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, was derived from the 11-amino undecanoic acid, is triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7,745(2)$, $b = 9,535(4)$, $c = 20,343(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 80,91(3)^\circ$, $\beta = 79,28(2)^\circ$, $\gamma = 87,58(3)^\circ$, $Z = 2$, $d_o(\text{flot}) = 1,38(2) \text{ Mg.m}^{-3}$, $d_c = 1,40(1) \text{ Mg.m}^{-3}$, $V = 1460(1) \text{ \AA}^3$. The sulphate has tetrahedral co-ordination and the Cu^{2+} ion has distorted $(4+1+1)$ co-ordination, with Cu-O long distances of $2,238$ and $2,785 \text{ \AA}$. All the nitrogen atoms and water molecules participate extensively in the hydrogen bonds. The tetrahedra and the octahedra groups are located around the (001) plane.

CONTRIBUIÇÕES DA PRESENTE TESE

1. Descrição das pontes de hidrogênio intermoleculares e da solvatação da 20-epiheyneanina com a acetona de cristalização.
2. Determinação da estrutura cristalina e da fórmula do acetonídeo do ácido rotúndico e sua solvatação com o benzeno.
3. Determinação da estrutura cristalina e da fórmula cristaloquímica do fosfato ácido de ferro tetra-hidratado.
4. Refinamento da estrutura e descrição das pontes de hidrogênio do tetraclorocuprato do bis-11 amino undecanóico.
5. Determinação da estrutura cristalina, da fórmula cristaloquímica e estabelecimento do número correto de moléculas de água no sulfato de cobre de bis 11-amino undecanóico tri-hidratado e da coordenação $(4 + 1 + 1)$ do íon de cobre (II).
6. Elaboração de programas de computador em FORTRAN para o cálculo das coordenadas de dobra de anéis hexanos e para o cálculo dos respectivos desvios padrão.

INTRODUÇÃO

Os átomos ou as moléculas que constituem a maior parte das substâncias sólidas agrupam-se de maneira regular pela repetição periódica tri-dimensional de um padrão. Em muitos sólidos o seu caráter cristalino é demonstrado a olho nu, pois apresentam faces planas e elementos de simetria que evidenciam uma estrutura interna ordenada.

A análise estrutural por difração de raios-X tem grande importância pois fornece informações imprescindíveis para áreas como a Física do Estado Sólido, Mineralogia, Metalurgia, Química, Biologia Molecular e outros ramos do conhecimento.

Além da difração de raios-X, a difração de neutrons e outras técnicas experimentais — como por exemplo, as espectroscopias do ultravioleta, do infravermelho, de microondas e Mössbauer, ressonância magnética nuclear — são úteis para a investigação de certos detalhes da estrutura da matéria. Na cristalografia estrutural, sempre que possível, os resultados de tais investigações são levados em conta. Em muitos casos a cristalografia estrutural permite tirar dúvidas que outras técnicas não esclarecem, como no presente trabalho, quando foram obtidas as fórmulas estruturais de vários compostos, que não coincidiam completamente com as propostas originalmente.

O objetivo deste trabalho foi o domínio das técnicas de resolução de estruturas cristalinas por difração de raios-X, familiarização com o uso do difratômetro automático CAD-4 e com os pacotes de programas computacionais como MULTAN-80, SHELX-76, SDP, ORTEP, assim como das técnicas fotográficas com as câmaras de Weissenberg e precessão e o microdensitômetro OPTRONIX. Infelizmente o último objetivo não foi integralmente cumprido porque falhou a tentativa de resolver a estrutura cristalina do fosfato ácido de ferro tetra-hidratado por meio da coleta das intensida -

des dos feixes difratados com filmes de precessão e sua medida com o microdensitômetro.

Para a elaboração da parte teórica deste trabalho depa-ramos com um problema inicial: a escassez de livros texto sobre métodos diretos, se bem que existam notas de aula publicadas após as Escolas de Cristalografia, realizadas regularmente. Citamos dois textos conhecidos: o clássico de Woolfson (1961) e o recente de Giacovazzo (1980). Nos cursos de pós-graduação do IFQSC/USP o domínio dos conteúdos sobre métodos diretos é feito através de artigos publicados principalmente na Acta Crystallographica. Por isto foi decidido fazer uma compilação e ordenamento da bibliogra-fia relevante que, embora não seja uma contribuição original, possa servir de roteiro para futuras consultas.

Outros tópicos importantes para a realização do presen-te trabalho, tais como interação dos raios-X com a matéria, des-crição da técnica de obtenção dos dados experimentais com o difra-tômetro automático, simetrias puntuais, fatores que afetam as in-tensidades, refinamento pelo método de mínimos quadrados, etc., foram omitidos por terem sido discutidos em diversas dissertações de Mestrado do IFQSC/USP e porque a sua apresentação implicaria na redação de um texto excessivamente extenso.

A escolha dos compostos aqui apresentados representam um trabalho de pesquisa em colaboração com vários pesquisadores de outras Instituições que os obtiveram, quer por síntese, quer por extração. Por outro lado foram selecionados porque represen-tam uma boa amostragem dos diversos tipos de problemas com que um cristalógrafo se defronta rotineiramente.

Esta tese consta de cinco capítulos e dois apêndices. O primeiro capítulo, subdividido em cinco secções, é dedicado aos fundamentos teóricos dos métodos diretos. Nos capítulos subsequen-tes apresenta-se a resolução da estrutura cristalina dos seguin-tes compostos: 20 - epiheineanina acetona solvatada, acetnídeo do

ácido rotúndico benzeno solvatado, fosfato de ferro ácido tetra-hidratado, tetraclorocuprato de bis-11 amino undecanóico e sulfato de cobre de bis-11 amino undecanóico tri-hidratado. Nos apêndices estão os programas em FORTRAN que permitem calcular as coordenadas de dobra para anéis hexanos e estimar os respectivos desvios padrão.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES SOBRE MÉTODOS DIRETOS

I.1.1 - INTRODUÇÃO

O objetivo da determinação de estruturas cristalinas é localizar as posições atômicas na cela unitária e assim definir a estrutura completamente, pois um cristal possui ordenamento tridimensional e de longo alcance.

Os primeiros passos na determinação de estruturas foram dados com estruturas relativamente simples, baseando-se no método da tentativa e erro, e em aspectos característicos que pudessem ser identificáveis, como as considerações acerca de grupos espaciais, que conduziam a restrições sobre as possíveis posições dos átomos ou grupos de átomos.

O método geral envolvido no trabalho cristalográfico de busca da estrutura cristalina é a repetida comparação entre um modelo proposto com o cálculo de distâncias e ângulos interatômicos e de intensidades das várias reflexões. Desta maneira as estruturas mais simples podem ser solucionadas. Com o aumento da complexidade das estruturas — em alguns casos envolvendo milhares de átomos por cela unitária — estes procedimentos mais simples fornecem informações limitadas. O progresso da cristalografia a partir dos anos vinte consistiu no desenvolvimento detalhado de métodos sistemáticos para desvendar o padrão de difração.

Atualmente a maioria das estruturas é resolvida utilizando-se procedimentos objetivos nos quais as decisões são de natureza matemática, com mínima intervenção humana para julgamento ou interpretação, embora os cristais de maior complexidade não

possam ser resolvidos, a não ser em circunstâncias favoráveis, por exemplo quando houver a presença de átomos pesados.

A partir dos trabalhos de Harker e Kasper, Karle e Hauptman e outros, desenvolveu-se um formalismo denominado genericamente de "métodos diretos", em que se procura obter informações das fases diretamente das intensidades medidas, sem lançar mão de informações especiais, como por exemplo da posição de átomos pesados que possam estar presentes, ou de substituição isomorfa ou espalhamento anômalo. Assim, os métodos diretos representam uma sequência objetiva de operações que fornecem informações das fases. Essas técnicas matemáticas de determinação de fases são de considerável importância porque as decisões envolvidas podem ser programadas num computador, com programas suficientemente flexíveis para permitir a intervenção do cristalógrafo em certos pontos críticos, se for necessário.

I.1.2 - O PROBLEMA DA FASE

(Buerger, 1967; Woolfson, 1970).

A estrutura de um cristal pode ser descrita por uma função contínua $\rho(\underline{r})$ denominada distribuição de densidade eletrônica, cujos valores máximos determinam as posições atômicas. O espaço é dividido em volumes elementares dV , nos quais há uma carga de $\rho(\underline{r})dV$ elétrons, pois $\rho(\underline{r})$ é expressa em elétrons por unidade de volume. O vetor posição de um ponto na cela unitária de parâmetros $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{c}$ é dado por:

$$\underline{r} = x \underline{a} + y \underline{b} + z \underline{c} \quad (\text{I.1.1})$$

onde x , y , z são as coordenadas fracionárias deste ponto.

A amplitude da onda espalhada por um volume elementar

é $\rho(\underline{r})dV$ multiplicado pela amplitude espalhada por um elétron na mesma posição. Desta maneira a amplitude total espalhada pela célula unitária, expressa como fração daquela espalhada por um elétron na origem, é a amplitude por unidade de estrutura, também conhecida por fator de estrutura $F(\underline{h})$:

$$F(\underline{h}) = \int_V \rho(\underline{r}) \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}) dV \quad (\text{I.1.2})$$

$$\text{com} \quad \underline{h} = h \underline{a}^* + k \underline{b}^* + \ell \underline{c}^* \quad (\text{I.1.3})$$

sendo $\underline{a}^*$, $\underline{b}^*$, $\underline{c}^*$ os correspondentes vetores recíprocos de $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{c}$, definidos por:

$$\underline{a}^* = \frac{\underline{b} \times \underline{c}}{V}, \quad \underline{b}^* = \frac{\underline{c} \times \underline{a}}{V}, \quad \underline{c}^* = \frac{\underline{a} \times \underline{b}}{V}; \quad V = \underline{a} \cdot \underline{b} \times \underline{c} \quad (\text{I.1.4})$$

e h , k , ℓ são os índices de Miller.

A equação (I.1.2) relaciona os efeitos de pontos no espaço direto sobre as extremidades dos vetores $\underline{h}$ no espaço recíproco em relação à fase e amplitude. O aspecto de fase decorre das posições dos elementos de volume dV no espaço direto e também das posições de $\underline{h}$ no espaço recíproco, ao passo que o aspecto de amplitude deve-se aos pesos de cada dV .

A transformação do espaço direto para o recíproco é idêntico à transformação de Fourier e goza de todas as suas propriedades. Como $F(\underline{h})$ é a transformada de Fourier de $\rho(\underline{r})$, a transformada inversa é

$$\rho(\underline{r}) = \int_{V^*} F(\underline{h}) \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}) dV^* \quad (\text{I.1.5})$$

Na equação acima tem-se uma expressão para a densidade

eletrônica num cristal em termos da amplitude espalhada $F(\underline{h})$ expressa como uma fração daquela espalhada por um elétron. Admitindo o cristal com extensão infinita, $F(\underline{h})$ existe apenas nos pontos da rede recíproca com pesos nestes pontos iguais a $1/V F(\underline{h})$. Em virtude da periodicidade tridimensional de uma estrutura cristalina, $\rho(\underline{r})$ pode ser representada por uma série de Fourier tridimensional:

$$\rho(\underline{r}) = 1/V \sum_{\underline{h}} F(\underline{h}) \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}) \quad (\text{I.1.6})$$

onde os coeficientes

$$F(\underline{h}) = |F(\underline{h})| \exp[i \phi(\underline{h})] \quad (\text{I.1.7})$$

são os fatores de estrutura, expressos como quantidades complexas, em função dos módulos e de seus argumentos. A representação no plano complexo corresponde a um vetor de comprimento $|F(\underline{h})|$, fazendo um ângulo $\phi(\underline{h})$ com o eixo real. Para um dado ponto da rede recíproca $\underline{h}$ existe uma fase $\phi(\underline{h})$. Para cristais centrossimétricos todas as fases são 0 ou π , ou equivalentemente, os sinais dos fatores de estrutura são + ou -, ao passo que para cristais não-centrossimétricos a fase de um fator de estrutura pode assumir qualquer valor entre 0 e 2π .

Substituindo-se (I.1.7) em (I.1.6) pode-se observar que a densidade eletrônica depende da informação da fase:

$$\rho(\underline{r}) = 1/V \sum_{\underline{h}} |F(\underline{h})| \exp[i \phi(\underline{h})] \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}) \quad (\text{I.1.8})$$

O problema de determinar estruturas cristalinas consiste em obter os valores corretos dos módulos e fases a partir das intensidades relativas $|F(\underline{h})|^2$ obtidas experimentalmente, pois se relacionam com as intensidades integradas $I(\underline{h})$ por:

$$I(\underline{h}) = K' A L_p |F(\underline{h})|^2 \quad (\text{I.1.9})$$

onde K' é uma constante de proporcionalidade, A é o fator de absorção, L é o fator de Lorentz e p é o fator de polarização. Nesta expressão não estão incluídos outros fatores que afetam as intensidades, tais como extinções primária e secundária, decorrentes da mosaicidade do cristal.

Depois de feitas todas as correções através do processo denominado redução de dados obtêm-se as magnitudes dos fatores de estrutura que passam a ser denominados "observados": $|F_{\text{ob}}(\underline{h})|$. Mas para calcular a densidade eletrônica $\rho(\underline{r})$ por meio da equação (I.1.8) falta determinar as fases $\phi(\underline{h})$ que foram perdidas durante as medidas das intensidades integradas $I(\underline{h})$. Este é o chamado problema da fase e o objetivo das diferentes técnicas cristalográficas é tentar o cálculo da densidade eletrônica sem o conhecimento prévio das fases.

Os mais importantes métodos de resolução de estruturas cristalinas visando contornar o problema da fase são: adição e substituição isomorfas, espalhamento anômalo, método de Patterson e Métodos Diretos. Os dois primeiros métodos fogem do âmbito deste trabalho e não serão descritos.

I.1.3 - A FUNÇÃO DE PATTERSON

(Patterson, 1934; Buerger, 1959; Woolfson, 1970)

Patterson desenvolveu um método para determinar os vetores interatômicos nos cristais a partir de considerações sobre séries de Fourier, cujos coeficientes são $|F(\underline{h})|^2$, as intensidades relativas obtidas experimentalmente após as correções.

Pela equação (I.1.5), $\rho(\underline{r})$ é a transformada de Fourier de $F(\underline{h})$ e, analogamente, $\rho(-\underline{r})$ é a transformada de $F(\bar{\underline{h}})$. Lembran-

do que a convolução de duas funções $f(\underline{u})$ e $g(\underline{u})$ é dada por (Brigham, 1974):

$$f(\underline{u}) * g(\underline{u}) = \int f(\underline{r}) g(\underline{u} - \underline{r}) dV \quad (\text{I.1.10})$$

onde $*$ representa a operação de convolução.

Fazendo: $f(\underline{u}) = \rho(\underline{r})$ e $g(\underline{u}) = \rho(-\underline{r})$, obtém-se a função de Patterson:

$$P(\underline{u}) = V \int_V \rho(\underline{r}) \rho(\underline{u} + \underline{r}) dV \quad (\text{I.1.11})$$

em que a integral é calculada na cela unitária real, que é o campo de definição da densidade eletrônica $\rho(\underline{r})$.

Como $P(\underline{u}) = V \rho(\underline{r}) * \rho(-\underline{r})$, então a função de Patterson é a convolução da densidade eletrônica com sua inversão na origem, sendo o volume V da cela unitária um fator de escala.

A equação (I.1.11) implica que, dada a função $\rho(\underline{r})$, para um valor de $\underline{u}$ é formada a função $\rho(\underline{u} + \underline{r})$, correspondente ao deslocamento da forma de $\rho(\underline{r})$ por uma distância $\underline{u}$. Assim, a variável $\underline{u}$ especifica o deslocamento relativo de duas funções de forma idêntica. O grau de superposição entre $\rho(\underline{r})$ e $\rho(\underline{u} + \underline{r})$ varia conforme muda o parâmetro $\underline{u}$, e como decorrência o valor da integral também muda, gerando a função $P(\underline{u})$.

É possível perceber que $P(\underline{u})$ possui valores grandes somente quando $\rho(\underline{r})$ e $\rho(\underline{u} + \underline{r})$ forem ambos grandes, ou seja, para $\underline{u}$ igual ao vetor interatômico. Em outras palavras, esta função mostra picos para todos os vetores interatômicos da estrutura. Estes picos serão mais largos que os picos correspondentes aos átomos individuais na $\rho(\underline{r})$, visto que $P(\underline{u})$ terá valores finitos quando $\rho(\underline{r})$ ou $\rho(\underline{u} + \underline{r})$ forem pequenos. Patterson enfatizou em seu artigo (Patterson, 1934): "*As distâncias entre picos não são reproduzidas exatamente, a não ser em casos mais simples e torna uma inter*

pretação estritamente matemática quase impossível". De maneira semelhante, as distâncias interatômicas estão sujeitas a erros de distorção produzidos por picos vizinhos.

Pelo teorema da convolução (Brigham, 1974), se duas funções $f(\underline{x})$ e $g(\underline{x})$ cujas transformadas de Fourier são $F(\underline{s})$ e $G(\underline{s})$, então a transformada de $c(\underline{x}) = f(\underline{x}) * g(\underline{x})$ é $C(\underline{s}) = F(\underline{s}) G(\underline{s})$.

A equação (I.1.2) fornece a amplitude $F(\underline{h})$ espalhada em função da densidade eletrônica $\rho(\underline{r})$, de modo que a intensidade correspondente é:

$$|F(\underline{h})|^2 = F(\underline{h}) F(\bar{\underline{h}}) = \int_V \rho(\underline{r}) \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}) dV \int_{V'} \rho(\underline{r}') \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}') dV' \quad (\text{I.1.12})$$

Substituindo $\underline{r} - \underline{r}' = \underline{u}$, eliminando $\underline{r}$ e rearranjando:

$$\begin{aligned} F(\underline{h}) F(\bar{\underline{h}}) &= \int_V \left\{ \int_{V'} \rho(\underline{u} + \underline{r}') \rho(\underline{r}') dV' \right\} \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{u}) dV \\ &= \int_V P(\underline{u}) \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{u}) dV \end{aligned} \quad (\text{I.1.13})$$

Constata-se que a transformada inversa da intensidade medida $F(\underline{h}) F(\bar{\underline{h}})$ conduz à função de Patterson $P(\underline{u})$:

$$P(\underline{u}) = \int_V |F(\underline{h})|^2 \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{u}) dV$$

Por analogia com (I.1.6), a função de Patterson pode ser escrita como:

$$P(\underline{u}) = 1/V \sum_{\underline{h}} |F(\underline{h})|^2 \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{u}) \quad (\text{I.1.14})$$

onde $\underline{u} = u\underline{a} + v\underline{b} + w\underline{c}$ e $\underline{h} = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + \ell\underline{c}^*$

Supondo válida a lei de Friedel, $|F(\underline{h})|^2 = |F(\bar{\underline{h}})|^2$, onde $F(\bar{\underline{h}})$ é o complexo conjugado de $F(\underline{h})$, de tal forma que $P(\underline{u})$ se-

ja real, a equação (I.1.14) fica:

$$P(\underline{u}) = 1/V \sum_{\underline{h}} |F(\underline{h})|^2 \cos 2\pi \underline{h} \cdot \underline{u} \quad (\text{I.1.15})$$

ou, mais explicitamente:

$$P(u,v,w) = 1/V \sum_h \sum_k \sum_\ell |F(hk\ell)|^2 \exp[-2\pi i(hu + kv + \ell w)] \quad (\text{I.1.16})$$

em que $u = x_j - x_i$, $v = y_j - y_i$, $w = z_j - z_i$, sendo (x_j, y_j, z_j) e (x_i, y_i, z_i) as coordenadas fracionárias dos átomos i e j , desde que não haja superposição dos picos da função $P(u,v,w)$. Em outros termos, se houver um máximo de $P(u,v,w)$ em algum ponto (u_1, v_1, w_1) então há dois máximos (átomos) na distribuição $\rho(x, y, z)$ cuja separação é dada pelo vetor de componentes (u_1, v_1, w_1) . A função de Patterson é simplesmente a síntese de Fourier tendo as intensidades relativas como coeficientes, e os parâmetros u, v, w têm as mesmas dimensões que x, y, z .

As intensidades relativas $|F(\underline{h})|^2$ são quantidades reais, centrossimétricas, obtidas experimentalmente, então a transformada de Fourier $P(\underline{u})$ é sempre real e centrossimétrica. A perda de informações sobre as fases de $F(\underline{h})$, como resultado da possibilidade de apenas medir-se $|F(\underline{h})|^2$, resulta em dados de difração que implicam num centro de simetria, mesmo que a estrutura seja não-centrossimétrica, na ausência de espalhamento anômalo (Schwartz e Cohen, 1977).

I.1.4 - MAPA DE PATTERSON

Com a finalidade de simplificar a exposição, considere-se uma cela uni-dimensional, constituída de três átomos, onde o valor máximo da densidade eletrônica $\rho(x)$ seja aproximadamente

proporcional a seus respectivos números atômicos Z_i e representada na figura 1(a).

A função de Patterson correspondente, também conhecida por síntese ou mapa de Patterson, representada na figura 1(b), é dada por:

$$P(u) = \int \rho(x) \rho(u+x) dx \quad (\text{I.1.17})$$

Os picos desta função ocorrem para valores de u iguais a $\pm (x_2 - x_1)$, $\pm (x_3 - x_1)$, $\pm (x_3 - x_2)$ e também na origem, porque cada átomo está a uma distância igual a zero de si próprio. Pela equação (I.1.15), se $u = 0$, $P(0) = 1/V \sum_{\vec{h}} |F(\vec{h})|^2$, isto é, $P(u)$ tem seu valor máximo na origem.

Fig. 1 - Exemplo uni-dimensional de mapa de Patterson

Se houver N átomos na cela unitária, haverá N^2 picos, sendo N na origem, onde estarão superpostos, e $N^2 - N$ distribuídos pela cela. Como há um centro de inversão, o número de picos únicos é $(N^2 - N)/2$.

A altura dos picos da função de Patterson é aproximadamente proporcional ao produto dos números atômicos de dois átomos

localizados nas extremidades do vetor $\underline{u}$ e a largura de qualquer pico é maior do que os picos da densidade eletrônica. Este é o motivo que produz uma perda de resolução no mapa de Patterson quando comparado a um mapa de densidade eletrônica.

O emprego da síntese de Patterson se torna cada vez mais complicado e difícil à medida que aumenta o tamanho da estrutura em estudo, como é o caso de compostos orgânicos, nos quais as distâncias interatômicas diferem pouco entre si, ocorrendo frequentemente superposição de picos.

A utilidade prática está na localização das posições de certos átomos pesados na cela unitária. Procura-se os maiores picos do mapa de Patterson admitindo-se que sejam decorrentes de átomos de maiores números atômicos. De posse do vetor interatômico entre estes átomos pesados, determina-se suas coordenadas (x_p , y_p , z_p) na cela unitária.

O fator de estrutura será calculado por:

$$F(\underline{h}) = \sum_{j \neq p} f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] + \sum f_p \exp[2\pi i (hx_p + ky_p + lz_p)] \quad (\text{I.1.18})$$

onde f_j é o fator de espalhamento atômico dos átomos leves e f_p dos átomos pesados.

Como f_p é bem maior que f_j , o segundo termo de (I.1.18) fica predominando e admite-se que as fases dos fatores de estrutura $F(\underline{h})$ sejam aproximadas pelas fases dos átomos pesados. Este modelo inicial, conquanto não seja correto, permite efetuar sucessivas sínteses de Fourier para obter os demais átomos.

I.1.5 - SEÇÕES DE HARKER

(Harker, 1936)

Nos casos em que uma síntese tri-dimensional de Patterson apresenta dificuldades de interpretação, principalmente devido ao problema da superposição e pouca resolução dos picos, pode-se lançar mão de um recurso de simplificação proposto por Harker, em 1936. Ele mostrou que é possível isolar os efeitos de certos elementos de simetria em projeções de Patterson que hoje são conhecidas por secções e linhas de Harker.

Se a cela unitária de um cristal possui planos ou eixos de simetria, pode-se especificar em qual plano, ou ao longo de qual linha, encontra-se uma informação útil, restringindo-se a síntese de Patterson a tal plano ou linha. Por exemplo, considere-se uma cela unitária que possua um eixo de ordem dois paralelo à direção cristalográfica b . Se houver um átomo em x, y, z , haverá outro equivalente em $\bar{x}, y, \bar{z}$. O vetor interatômico correspondente possui componentes $2x, 0, 2z$ e, conseqüentemente, haverá um máximo em $P(u, v, w)$ no ponto $2x, 0, 2z$. No plano $(0\ 1\ 0)$ desta cela unitária haverá um máximo para cada par de átomos cristalograficamente relacionados pelo eixo 2. Então podem ser obtidas as coordenadas x e y dos átomos através do cálculo de $P(u, 0, w)$, ou seja, uma secção de Harker. É necessário lembrar que, para o cálculo de uma secção de Harker, entram todas as reflexões, ao passo que para uma síntese de Fourier em projeção, só as correspondentes reflexões concorrem.

De maneira semelhante, se uma cela unitária de um cristal tiver um plano de simetria perpendicular a seu eixo cristalográfico b , a função de Patterson possui um máximo ao longo deste eixo b , porque um átomo em posição geral x, y, z tem um outro equivalente em $x, \bar{y}, z$, com vetor interatômico de componentes $0, 2y, 0$. Para encontrar este máximo é necessário apenas calcular

$P(0,v,0)$.

Nas International Tables for X-Ray Crystallography (1965) há exemplos para eixos de ordem dois e planos de reflexão-translação, além das formas adequadas de $P(u,v,w)$ para outros elementos de simetria.

I.2.1 - FATORES DE ESTRUTURA

(Giacovazzo, 1980)

O fator de estrutura $F(h k \ell)$ é definido por:

$$F(h k \ell) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + \ell z_j)] \quad (\text{I.2.1})$$

onde N é o número de átomos na cela unitária, f_j é o fator de espalhamento atômico para o j -ésimo átomo e x_j, y_j, z_j suas coordenadas fracionárias.

Uma maneira mais compacta de representar o fator de estrutura e outras grandezas similares é por uma expressão do tipo:

$$F(\underline{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) \quad (\text{I.2.2})$$

em que $\underline{h} \cdot \underline{r}_j$ é o produto escalar entre os vetores $\underline{h} = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + \ell\underline{c}^*$ e $\underline{r}_j = x_j\underline{a} + y_j\underline{b} + z_j\underline{c}$, vetores das redes recíproca e real, respectivamente. Além disso, f_j inclui o efeito da vibração térmica, aqui considerado isotropicamente como uma primeira aproximação, sendo cada átomo j caracterizado por:

$$f_j = f_{oj} \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (\text{I.2.3})$$

onde f_{oj} é o fator de espalhamento atômico de um átomo em repouso, B_j é o fator de temperatura do j -ésimo átomo, dado por:

$$B_j = 8 \pi^2 \overline{\mu_j^2} \quad (\text{I.2.4})$$

em que $\overline{\mu_j^2}$ é o deslocamento quadrático médio do átomo a partir de sua posição de equilíbrio, admitindo-se que sua vibração seja harmônica.

Nos estágios iniciais da determinação de estruturas não estão disponíveis as coordenadas atômicas x_j, y_j, z_j , então adota-se uma simplificação que consiste em considerar todos os B_j 's aproximadamente iguais ao valor médio B . A equação (I.2.2) pode ser escrita como

$$F(\underline{h}) \approx \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \sum_{j=1}^N f_{oj} \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j)$$

ou então

$$F(\underline{h}) \approx F_0(\underline{h}) \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (\text{I.2.5})$$

onde $F(\underline{h})$ representa o fator de estrutura corrigido para uma temperatura T , o fator $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ é conhecido como fator de Debye-Waller, e $F_0(\underline{h})$ corresponde ao fator de estrutura que seria observado para átomos em repouso (a 0°K).

A diminuição de f_j com o aumento de $\sin \theta / \lambda$ é atribuída ao tamanho finito da nuvem eletrônica em torno do núcleo do átomo. Para um dado número de elétrons, quanto maior esta nuvem eletrônica, mais acentuado o decréscimo de f_j com $\sin \theta / \lambda$.

Sob o ponto de vista dos métodos diretos é conveniente utilizar outras expressões derivadas do fator de estrutura, como é o caso da aplicação nas relações de desigualdade, onde se emprega o "fator de estrutura unitário". Na literatura é freqüente encontrar-se a expressão "fator de estrutura normalizado" nas aplicações das relações de fases e nas propriedades estatísticas que permitem fazer a distinção entre grupos espaciais centrossimétricos.

cos e não-centrossimétricos.

Na resolução de estruturas o interesse inicial está voltado para a obtenção das posições atômicas e pode-se abstrair o efeito da forma da densidade eletrônica considerando o fator de espalhamento atômico representado por uma expressão independente de $\sin \theta / \lambda$, isto é, a densidade eletrônica constituída de átomos pontuais.

O fator de estrutura quase-normalizado $\varepsilon(\underline{h})$ é definido por (Karle e Hauptman, 1959):

$$\varepsilon(\underline{h}) = \left(\sum_{j=1}^N f_j^2 \right)^{-1/2} \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) \quad (\text{I.2.6})$$

Admitindo-se que o fator de espalhamento atômico tenha a mesma forma aproximada para todos os átomos da cela unitária, de tal forma que $f_j \approx \hat{f} Z_j$, e

$$\hat{f} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j}{\sum_{j=1}^N Z_j} \quad (\text{I.2.7})$$

onde Z_j é o número atômico, ou número de elétrons do j -ésimo átomo e $\hat{f}$ é o fator de espalhamento atômico unitário, normalizado para o valor um para $\sin \theta / \lambda = 0$.

Substituindo (I.2.7) em (I.2.6) resulta:

$$\varepsilon(\underline{h}) = \left(\sum_{j=1}^N \hat{f}^2 Z_j^2 \right)^{-1/2} \sum_{j=1}^N \hat{f} Z_j \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j)$$

ou

$$\varepsilon(\underline{h}) = \sigma_2^{-1/2} \sum_{j=1}^N Z_j \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) \quad (\text{I.2.8})$$

onde

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n \quad (\text{I.2.9})$$

O valor de $|\varepsilon(\underline{h})|^2$ é dado por:

$$|\epsilon(\underline{h})|^2 = \left(\sum_{j=1}^N z_j^2 \right)^{-1} \sum_j \sum_k z_j z_k \exp[2\pi i \underline{h} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r}_k)]$$

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

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

$$\begin{aligned} \langle |\epsilon(\underline{h})|^2 \rangle &= \left(\sum_{j=1}^N z_j^2 \right)^{-1} \left[\sum_{j=k} z_j^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j \neq k} z_j z_k \langle \exp 2\pi i \underline{h} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r}_k) \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{I.2.10})$$

O segundo termo é desprezível porque supõe-se que a estrutura seja constituída por um grande número de átomos, aleatoriamente distribuídos na cela unitária.

Então:

$$\langle |\epsilon(\underline{h})|^2 \rangle \approx 1 \quad (\text{I.2.11})$$

A equação (I.2.11) não depende do tamanho da estrutura nem de $\sin \theta/\lambda$. Representa-se graficamente $\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle$ e $\langle |\epsilon(\underline{h})|^2 \rangle$ em função de $\sin \theta/\lambda$ na figura 2.

Fig. 2 - Valores médios de $|F(\underline{h})|^2$ e $|\epsilon(\underline{h})|^2$.

Para átomos de números atômicos próximos:

$$\varepsilon(\underline{h}) = (N)^{-1/2} \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) \quad (\text{I.2.12})$$

O fator de estrutura normalizado $E(\underline{h})$ é definido por (Hauptman e Karle, 1953):

$$E(\underline{h}) = \frac{F(\underline{h})}{(\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2)^{1/2}} \quad \text{ou} \quad |E(\underline{h})|^2 = \frac{|F(\underline{h})|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (\text{I.2.13})$$

A normalização leva em conta simultaneamente o decrêscimo do fator de estrutura com $\sin \theta / \lambda$ (através de $\sum f_j^2$) e com o fator ε que considera o efeito da simetria do grupo espacial sobre os valores de $E(\underline{h})$. Mais adiante será discutido este fator, mas para o momento é conveniente enfatizar que $\varepsilon(\underline{h}) = E(\underline{h})$ se ocorrerem reflexões gerais (tipo hkl), quando $\varepsilon = 1$.

A equação (I.2.13) também pode ser expressa por:

$$E(\underline{h}) = (\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2)^{-1/2} \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) \quad (\text{I.2.14})$$

Comparando (I.2.14) e (I.2.6) verifica-se que:

$$E(\underline{h}) = \varepsilon(\underline{h}) / \sqrt{\varepsilon} \quad \text{ou} \quad |E(\underline{h})|^2 = |\varepsilon(\underline{h})|^2 / \varepsilon \quad (\text{I.2.15})$$

O fator de estrutura unitário $U(\underline{h})$ é definido por:

$$U(\underline{h}) = F(\underline{h}) / \sum_{j=1}^N f_j = \sum_{j=1}^N n_j \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) \quad (\text{I.2.16})$$

onde $n_j = f_j / \sum_{j=1}^N f_j$ é o fator de espalhamento atômico unitário.

É fácil perceber que $\sum_{j=1}^N n_j = 1$, daí o nome.

O maior valor possível de $F(\underline{h})$ é $\sum_{j=1}^N f_j$, correspondendo à situação de $\underline{h} \cdot \underline{r}_j$ inteiro para qualquer valor de j , e $U(\underline{h})$ é o fator de estrutura expresso como uma fração de seu valor máximo igual a um. Portanto:

$$0 \leq |U(\underline{h})| \leq 1 \quad (\text{I.2.17})$$

No caso de uma estrutura com átomos de números atômicos aproximadamente iguais, $U(\underline{h})$ pode ser expresso como:

$$U(\underline{h}) = N^{-1} \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) \quad (\text{I.2.18})$$

Comparando (I.2.18) e (I.2.12):

$$U(\underline{h}) = \epsilon(\underline{h}) / \sqrt{N} \quad (\text{I.2.19})$$

Como $\langle |E(\underline{h})|^2 \rangle = 1$ e $|E(\underline{h})|^2 = |\epsilon(\underline{h})|^2 / \epsilon$, infere-se que:

$$\langle |U(\underline{h})|^2 \rangle = \epsilon / N \quad (\text{I.2.20})$$

isto é, o valor médio de $|U(\underline{h})|^2$ depende do número de átomos na cela unitária.

A existência de elementos de simetria com componentes translacionais faz com que a intensidade média de alguns grupos de reflexões seja um múltiplo da intensidade média geral. Esta intensidade extra é compensada pelas extinções sistemáticas (Buerger, 1967).

Pela estatística de Wilson (1949), a intensidade média de uma reflexão geral é $\langle I \rangle_{h k l} = \sum_{j=1}^N f_j^2$. Se o elemento de simetria for um espelho m perpendicular ao eixo c , dois átomos têm sua projeção na direção c coincidindo, simulando para a classe de reflexões $(h k 0)$ um átomo de fator de espalhamento atômico igual à soma dos fatores de espalhamento atômico individuais. Na presen

ça de um espelho m , tem-se (Wilson, 1950):

$$\langle I \rangle_{h k 0} = 2 \sum_{j=1}^N f_j^2$$

De maneira semelhante, para um grupo espacial com um eixo de rotação de ordem n , para a classe de reflexões $(0 0 \ell)$ n átomos equivalentes simulam um único átomo, então:

$$\langle I_{0 0 \ell} \rangle = \sum_{j=1}^{N/n} (n f_j)^2 = n \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad \text{e} \quad \epsilon = n.$$

Para os elementos de simetria translacionais aplicam-se considerações similares.

No caso de elementos de simetria não-translacional (excluindo o centro de inversão) o método da compensação das intensidades não é evidente e o valor de ϵ se comporta de maneira diferente. Wilson (1964) observou que, devido às dimensões finitas dos átomos, há um volume, através destes elementos de simetria, que não pode ser ocupado por átomos em posições gerais: ocorre uma modulação com a distribuição de intensidades no espaço recíproco. Como exemplo, por ele fornecido, o valor de ϵ devido ao efeito do espelho plano perpendicular ao eixo cristalográfico c , no grupo espacial Pm , é dado por:

$$\epsilon = 1 - \frac{\sin 4\pi\ell\alpha}{\pi\alpha(1 - 4\alpha)} \quad \ell \neq 0$$

onde α é o raio atômico médio expresso como uma fração de c e supõe-se que nenhum átomo esteja a uma distância menor que α do espelho plano. Em outras palavras, há uma espessura 2α onde não há átomos! Para $\ell \neq 0$ ϵ oscila em torno de um e pode ser consideravelmente menor que um para pequenos valores de ℓ . No mesmo trabalho Wilson fornece outra expressão que fornece $\epsilon = 2$ para $\ell = 0$.

O significado físico de ϵ foi discutido por Wilson (1950).

Iwasaki e Ito (1977) mostraram que ϵ é igual à razão do número de posições equivalentes do grupo espacial numa cela unitária para o número de reflexões equivalentes do grupo puntual para aquela reflexão e apresentaram uma tabela com os valores de ϵ para todos os grupos puntuais mais completa para a obtenção dos fatores de estrutura normalizados.

1.2.2 - DETERMINAÇÃO DA ESCALA ABSOLUTA DE INTENSIDADES

Os fatores de estrutura observados obtidos a partir da redução dos dados de intensidade estão numa escala relativa. É necessário encontrar um fator de escala aproximado que transforme estes F 's relativos em absolutos e também um valor médio do coeficiente isotrópico de temperatura, que é igual para todos os átomos da estrutura. Em outros termos, o objetivo é colocar os fatores de estrutura observados $F_{ob}(\underline{h})$ numa escala absoluta, tal que $I(\underline{h}) \propto |F(\underline{h})|^2$ seja relacionado com $I_{ob}(\underline{h}) \propto |F_{ob}(\underline{h})|^2$ por meio de um fator de escala K :

$$K = \frac{I_{ob}(\underline{h})}{I(\underline{h})} = \frac{|F_{ob}(\underline{h})|^2}{|F(\underline{h})|^2} \quad (I.2.21)$$

onde $I_{ob}(\underline{h})$ são as intensidades observadas (e corrigidas) e $I(\underline{h})$ as intensidades absolutas.

Os fatores de estrutura normalizados $E(\underline{h})$ são calculados através da equação (I.2.13), ou pela equação idêntica, bastante freqüente na literatura.

$$|E(\underline{h})|^2 = \frac{I(\underline{h})}{\epsilon \langle I \rangle} \quad (I.2.22)$$

onde $\langle I \rangle$ é a intensidade esperada ou teórica, ϵ é o fator que leva em conta o efeito das simetrias do grupo espacial, já comentado.

As intensidades absolutas são obtidas por um dos métodos a seguir.

I.2.2.1 - Método de Wilson

(Wilson, 1942; 1949)

A intensidade esperada $\langle I \rangle = \langle I(\underline{h}) \rangle = \langle |F(\underline{h})|^2 \rangle$ pode ser expressa por:

$$\langle I \rangle = \sum_j \sum_k f_j f_k \langle \exp 2\pi i \underline{h} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r}_k) \rangle \quad (\text{I.2.23})$$

Se todas as posições atômicas na cela unitária forem igualmente prováveis, correspondendo a uma distribuição aleatória de átomos, a expressão entre $\langle \rangle$ deverá tender a zero para $j \neq k$, porque envolve um grande número de termos que podem ser positivos ou negativos, e igual a um para $j = k$.

Então:

$$\langle I \rangle = \langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2 = \sum \quad (\text{I.2.24})$$

De maneira semelhante à equação (I.2.21), pode-se escrever:

$$\langle |F_{\text{ob}}(\underline{h})|^2 \rangle = K \langle |F(\underline{h})|^2 \rangle$$

$$\text{ou} \quad \langle |F_{\text{ob}}(\underline{h})|^2 \rangle = K \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (\text{I.2.25})$$

Admitindo-se que os fatores de espalhamento atômico f_j^2 sejam corrigidos pelo fator de Debye-Waller e que os valores de B_j sejam considerados aproximadamente iguais a um valor médio representado por B , tem-se:

$$f_j^2 = f_{oj}^2 \exp(-2 B s^2) \quad (\text{I.2.26})$$

onde f_{oj} são os fatores de espalhamento atômico para átomos em repouso e tabelados para valores relevantes de s , que é dado por:

$$s = \sin \theta / \lambda \quad (\text{I.2.27})$$

Assim:

$$\begin{aligned} \langle |F_{ob}(\underline{h})|^2 \rangle &= K \sum_{j=1}^N f_{oj}^2 \exp(-2 B s^2) \\ &= K \exp(-2 B s^2) \sum_{j=1}^N f_{oj}^2 \end{aligned} \quad (\text{I.2.28})$$

Rearranjando:

$$\frac{\langle |F_{ob}(\underline{h})|^2 \rangle}{\sum_{j=1}^N f_{oj}^2} = K \exp(-2 B s^2) \quad (\text{I.2.29})$$

Aplicando logaritmos naturais:

$$\ln \frac{\langle |F_{ob}(\underline{h})|^2 \rangle}{\sum_{j=1}^N f_{oj}^2} = \ln K - 2 B s^2 \quad (\text{I.2.30})$$

Se o lado esquerdo da equação (I.2.30) for avaliado para cada uma das camadas com f_{oj} constante e estes valores representados num gráfico em função do valor médio de s^2 neste intervalo, obtém-se uma reta pelos mínimos quadrados, de inclinação $-2 B$ e intercepto $\ln K$.

O cálculo dos fatores de estrutura normalizados é feito por meio da expressão:

$$|E(\underline{h})|^2 = \frac{I(\underline{h})}{\epsilon \langle I \rangle} = \frac{|F_{ob}(\underline{h})|^2}{\epsilon K \exp(-2 B s^2) \sum_{j=1}^N f_{oj}^2} \quad (I.2.31)$$

I.2.2.2 - Método da Curva K

(Karle, Hauptman e Christ, 1958)

Os valores de s são arranjados em ordem crescente e divididos num certo número de intervalos. Para cada ponto médio destes intervalos calcula-se K , dado por:

$$K = \frac{\sum f_{oj}^2}{\sum |F_{ob}(\underline{h})|^2} \quad (I.2.32)$$

onde a soma é efetuada para os $|F_{ob}(\underline{h})|^2$ e f_{oj}^2 existentes em cada intervalo.

Os intervalos são identificados pelo valor de s em seus centros de tal forma que K resulta uma função de s . Traça-se uma curva monotonicamente crescente por estes pontos. O cálculo de $|F(\underline{h})|^2$ corrigido para os efeitos de vibração térmica e colocado numa escala absoluta é feito por:

$$|F(\underline{h})|^2 = K(s) \cdot |F_{ob}(\underline{h})|^2 \quad (I.2.33)$$

onde $K(s)$ é obtido da curva.

Na figura 3 apresenta-se um exemplo de curva K para complementar o texto (Karle, Hauptman e Christ, 1958).

Fig. 3 - Exemplo de curva K.

Se o fator de temperatura for expresso na forma $\exp(-B s^2)$ deveria resultar em $I_{ob}(\underline{h}) = K I(\underline{h}) \exp(-B s^2)$. Não é necessário supor uma forma para o fator de temperatura porque a equação (I.2.32) pode ser diretamente representada num gráfico como uma função de s , para algum valor médio de s dentro de cada grupo e a curva resultante teria como intercepto $1/K$ quando $s = 0$. A consequência é que curvas deste tipo geralmente não conduzem a uma correção gaussiana para a temperatura (Karle e Karle, 1965).

Os valores de $|E(\underline{h})|^2$ são calculados por:

$$|E(\underline{h})|^2 = \frac{|F_{ob}(\underline{h})|^2 \cdot K(s)}{\sum_{j=1}^N f_{oj}^2} \quad (I.2.34)$$

A curva K obtida por este processo não tem forma analítica previamente conhecida. No entanto este problema pode ser contornado admitindo-se uma forma aproximada para a função relacionando K e s, como foi sugerido por Karle, I.L. (1976): $K = \exp(A + B s^c)$, ou $\ln K = A + B s^c$, e então empregar o método dos mínimos quadrados para obter a melhor curva analítica ajustada aos pontos experimentais. Se o expoente c for igual a 2,0, a expressão é idêntica à curva de Wilson.

I.2.2.3 - Método de Debye

(Main, 1976)

No método de Wilson, o valor esperado de $|F(\underline{h})|^2$ não depende de informações prévias a respeito da estrutura porque a suposição é de um arranjo aleatório dos átomos na cela unitária.

O valor esperado de $|F(\underline{h})|^2$ depende das informações disponíveis sobre grupos atômicos na cela unitária. Em geral, pode-se expressá-lo como:

$$\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = \sum_{i=1}^m |g_i(\underline{h})|^2 \quad (\text{I.2.35})$$

onde $g_i(\underline{h})$ é o fator de espalhamento para o i -ésimo grupo de átomo, e m é o número de grupos na cela unitária.

Para grupos de átomos em posições e orientações aleatórias na cela unitária, a intensidade esperada é calculada pela fórmula de espalhamento devida a Debye [ref. citada: Debye, P. (1915) Ann. Phys. Lpz., 46, 809] dada por:

$$|g_i(\underline{h})|^2 = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m f_j f_k \frac{\sin(t \underline{r}_{jk})}{t \underline{r}_{jk}} \quad (\text{I.2.36})$$

onde: $t = 4\pi \sin \theta / \lambda$.

$\underline{r}_{jk}$ = distância entre os átomos j e k .

m = número de átomos no i -ésimo grupo.

$g_i(\underline{h})$ = média esfericamente calculada da transformada de Fourier deste grupo de átomos.

Se as distâncias interatômicas forem conhecidas, o gráfico de Wilson com g_i^2 no lugar de f_j^2 dará uma linha reta de inclinação $-2B$ e intercepto $\ln K$. Caso forem conhecidas partes da estereoquímica molecular, g_i pode ser calculado para cada fragmento e o resultado é um certo afastamento da linearidade. Se não

houver conhecimento prévio da forma da estrutura os átomos são considerados distribuídos aleatoriamente pela cela unitária, e a curva de Debye coincide com a curva de Wilson.

A curva de Debye é recomendada para cálculos com computador contanto que seja conhecido o suficiente a respeito da geometria molecular, de modo a tornar pequenos os desvios da linearidade. A linha reta obtida neste gráfico é mais precisa do que a obtida com o gráfico de Wilson e, portanto, fornece fatores de escala e de temperatura mais confiáveis.

Se pouco for conhecido sobre a estereoquímica da molécula e se ela mostrar alguma regularidade estrutural então é aconselhado o método da curva K (Main et al., 1980). Por este método, traça-se uma curva não analítica, melhor ajustada aos pontos de Debye, ao invés de traçar uma reta pelos mínimos quadrados. A curva K é extrapolada, para os ângulos baixos, por uma reta de mínimos quadrados a partir do ponto em que a curva de Debye corta a linha reta pela última vez.

I.2.3 - ESTATÍSTICA DE INTENSIDADES

(Rogers, 1965; Woolfson, 1970)

Os fatores de estrutura possuem propriedades estatísticas particulares que são empregadas para fazer as distinções entre grupos espaciais cêntricos e acêntricos porque, às vezes, a simetria de um cristal não é completamente determinada pelas extinções sistemáticas. Algumas distinções adicionais podem ser feitas se for possível mostrar que um cristal é cêntrico ou não.

Um teste útil durante o cálculo dos fatores de estrutura normalizados é expressar a distribuição de Wilson (1949) para fatores de estrutura como distribuições cumulativas em termos dos fatores de estrutura normalizados ($|E| = |E(h)|$) e compará-los

com as distribuições obtidas a partir dos dados experimentais. Para estruturas cêntricas (Giacovazzo, 1980):

$$P(|E|) = \text{erf}(|E|/\sqrt{2}) \tag{I.2.37}$$

onde erf(x) é a função erro e P(|E|) é a probabilidade de que |E(h)| exceda E. Para estruturas acêntricas a distribuição cumulativa é dada por:

$$P(|E|) = 1 - \exp(-|E|^2) \tag{I.2.38}$$

Nas tabelas I e II estão os valores teóricos das distribuições calculadas com (I.2.37) e (I.2.38) para permitir a comparação com os valores experimentais.

Tabela I - Distribuição teórica de |E|

Percentual de E maiores do que:	cêntrica %	acêntrica %
0,5	61,7	77,8
1,0	31,7	36,8
1,5	13,4	10,5
2,0	4,6	1,8
2,5	1,2	0,2
3,0	0,3	0,01

Uma inspeção na tabela I mostra que a distribuição de |E| para cristais acêntricos tendem a ser mais aglomeradas em torno do valor médio do que no caso dos cêntricos. Uma consequência deste fato é que os cristais cêntricos tendem a exibir mais reflexões fracas ou não observadas do que os acêntricos.

Tabela II - Valores teóricos para distribuições cumulativas de $|E|$

critério	cêntrica	acêntrica
$\langle E \rangle$	0,798	0,886
$\langle E ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle E ^3 \rangle$	1,596	1,329
$\langle E ^4 \rangle$	3,000	2,000
$\langle E ^5 \rangle$	6,383	3,323
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736

Na prática, para detectar-se um centro de simetria, emprega-se largamente o teste $N(z)$ proposto por Howells, Phillips e Rogers (1950), em que cada intensidade é expressa como uma fração z ($= I/\langle I \rangle$) da intensidade média local. Os autores estabeleceram duas condições para a teoria proposta:

- i) Que exista um grande número de átomos ocupando posições gerais na cela unitária, de tal forma que um ou poucos átomos não dominem a distribuição de intensidades.
- ii) Que seja utilizado um grande número de intensidades no cálculo das médias.

As frações, $N(z)$, das reflexões cujas intensidades sejam menores do que ou iguais a z são:

$${}_1N(z) = 1 - \exp(-z) \quad (\text{I.2.39})$$

$$e \quad {}_{\bar{1}}N(z) = \text{erf}(1/2 z)^{1/2} \quad (\text{I.2.40})$$

No gráfico da figura 4 estão representadas estas funções.

Fig. 4 - Distribuições cumulativas $N(z)$

A tarefa de fazer a distinção entre as duas distribuições fica simplificada porque há uma diferença apreciável entre as duas curvas ${}_1N(z)$ e ${}_1\bar{N}(z)$.

Infelizmente a presença de certa simetria ou quase simetria na cela unitária, presente ou não entre os elementos do grupo espacial, pode forçar a distribuição a exibir um centro de inversão, mesmo que o cristal seja acêntrico. Lipson e Woolfson (1952) e Rogers e Wilson (1953) mostraram que podem ocorrer outros tipos de distribuições quando houver moléculas com centros de simetria não cristalográficos na cela unitária. Os primeiros autores sugeriram o nome "hipercêntrica" para um caso particular de distribuição de intensidades quando duas moléculas, cada uma com um centro de simetria não cristalográfico, ocupam posições gerais num grupo espacial centrossimétrico. As distribuições acêntricas, cêntricas e hipercêntricas seriam casos especiais de uma família de curvas que correspondem a diferentes "graus" de simetria.

I.3.1 - RELAÇÕES DE DESIGUALDADE

(Harker e Kasper, 1948; Karle e Hauptman, 1950)

Harker e Kasper (1948) mostraram que existiam relações de desigualdade entre os fatores de estrutura unitários de cristais centrossimétricos, e que estas relações eventualmente poderiam conduzir a informações sobre as fases destes fatores de estrutura unitários. Eles empregaram a desigualdade de Cauchy

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left[\sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right] \left[\sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right] \quad (\text{I.3.1})$$

e a relacionada desigualdade de Schwartz:

$$\left| \int f g d\tau \right|^2 \leq \left(\int |f|^2 d\tau \right) \left(\int |g|^2 d\tau \right) \quad (\text{I.3.2})$$

Para aplicar estas desigualdades e obter as relações entre os fatores de estrutura unitários admite-se que as curvas dos fatores de espalhamento atômico dos átomos individuais do cristal sejam proporcionais entre si, ou que $f_j = \hat{f} Z_j$. Esta é uma boa aproximação para estruturas orgânicas contendo apenas carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, visto que o fator de espalhamento atômico do hidrogênio pode ser desprezado.

Como um exemplo, considere-se um eixo de ordem dois, paralelo ao eixo b de um cristal monoclinico: os átomos ocorrem aos pares com coordenadas (x, y, z) e $(-x, y, -z)$ e a equação do fator de estrutura unitário fica:

$$U(h k \ell) = \sum_{j=1}^N n_j \exp(2\pi i k y_j) \cos 2\pi i (h x_j + \ell z_j) \quad (\text{I.3.3})$$

Fazendo: $a_j = n_j^{1/2} \exp 2\pi i k y_j$ e $b_j = n_j^{1/2} \cos 2\pi (h x_j + \ell z_j)$ a terceira desigualdade apresentada por Harker e Kasper (1948) é:

$$|U(h\ k\ \ell)|^2 \leq 1/2 + 1/2 U(2h, 0, 2\ell) \quad (\text{I.3.4})$$

A relação (I.3.4) permite que o sinal de um fator de estrutura unitário grande $U(2h, 0, 2\ell)$ possa ser determinado caso qualquer dos fatores de estrutura unitários $U(h\ k\ \ell)$ tenha magnitude suficientemente grande. Resultados similares podem ser desenvolvidos para outros elementos de simetria, ou para combinações de elementos de simetria que formam os grupos espaciais. Uma extensão do trabalho de Harker e Kasper foi feita por Gillis (1948), que aplicou algumas desigualdades adicionais da análise matemática formal.

Resultam desigualdades interessantes se duas reflexões $\underline{h}$ e $\underline{k}$ forem consideradas simultaneamente. Por exemplo, com a adição ou subtração de dois fatores de estrutura unitários de um cristal centrossimétrico, a desigualdade obtida é (Woolfson, 1970):

$$[U(\underline{h}) \pm U(\underline{k})]^2 \leq [1 \pm U(\underline{h} + \underline{k})][1 \pm U(\underline{h} - \underline{k})] \quad (\text{I.3.5})$$

onde a notação $\underline{h} + \underline{k}$ implica no triplete, $h + h', k + k', \ell + \ell'$, etc.

A relação mais útil ocorre quando o lado esquerdo de (I.3.5) tiver os maiores valores, de modo que o sinal $\pm$ é utilizado em (I.3.5) quando $U(\underline{h})$ e $U(\underline{k})$ tiverem o mesmo sinal, e o sinal $-$ quando tiverem sinais opostos. Se for introduzida a quantidade $s(\underline{h})$, significando "sinal de $U(\underline{h})$ ", pode ser obtida uma relação geral:

$$[|U(\underline{h})| + |U(\underline{k})|]^2 \leq [1 + s(\underline{h}) s(\underline{k}) s(\underline{h} + \underline{k}) |U(\underline{h} + \underline{k})|] \\ [1 + s(\underline{h}) s(\underline{k}) s(\underline{h} - \underline{k}) |U(\underline{h} - \underline{k})|] \quad (\text{I.3.6})$$

Caso os U 's sejam suficientemente grandes, esta relação pode mostrar que, tanto um como outro, ou ambos, sinais de produ-

tos triplos $s(\underline{h}) s(\underline{k}) s(\underline{h} + \underline{k})$ e $s(\underline{h}) s(\underline{k}) s(\underline{h} - \underline{k})$ são positivos.

Uma das maiores limitações no uso das relações de desigualdades, discutida por Hughes (1949), é a necessidade de se ter grandes valores para os U's. Para cela unitária centrossimétrica com N átomos idênticos, os U's têm uma distribuição cêntrica com média zero e raiz quadrada do valor médio quadrático dado por:

$$\hat{\sigma} = \overline{(|U(\underline{h})|^2)}^{1/2} = N^{-1/2} \quad (\text{I.3.7})$$

Se N for suficientemente grande, com a suposição de uma distribuição gaussiana de $|U|^2$, espera-se que apenas 10% dos $|U|^2$ exceda $1,7 \hat{\sigma}$. Parece, portanto, que a resolução de estruturas com o auxílio da determinação de sinais pelas desigualdades está limitada a cristais com poucos átomos por unidade assimétrica.

As desigualdades foram posteriormente desenvolvidas de uma forma mais geral por Karle e Hauptman (1950), utilizando a propriedade da não-negatividade da função distribuição de densidade eletrônica $[\rho(\underline{r}) \geq 0]$. Obtendo as desigualdades na forma determinantal, eles mostraram que existe um extenso e fundamental sistema de desigualdades entre os coeficientes $[F(\underline{h})]$ de uma série de Fourier que representa uma função positiva. Reconhecem que, embora não tenha sido explicitamente mostrado nos artigos originais, a validade das relações de desigualdade de Harker e Kasper (1948) e da extensão de Gillis (1948) dependia da não-negatividade de $\rho(\underline{r})$.

Considere-se uma função distribuição de densidade eletrônica $\rho(\underline{r})$ com coeficientes de Fourier $F(\underline{h})$:

$$F(\underline{h}) = V \int \rho(\underline{r}) \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}) dV \quad (\text{I.3.8})$$

Constrói-se a forma hermitiana:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\tilde{h}} \sum_{\tilde{k}} X(\tilde{h}) F(\tilde{h} - \tilde{k}) X(\tilde{k}) = \\
& = V \int \rho(\tilde{r}) \sum_{\tilde{h}} \sum_{\tilde{k}} X(\tilde{h}) X(\tilde{k}) \exp[-2\pi i (\tilde{h} - \tilde{k}) \cdot \tilde{r}] dV \quad (\text{I.3.9})
\end{aligned}$$

onde $X(\tilde{h})$ é uma variável independente e $X(\tilde{h})$ sua complexa conjugada.

Visto que $\rho(\tilde{r})$ é real, e $F(\tilde{h}) = F(\tilde{h})$ pela lei de Friedel, o lado direito da equação (I.3.9) pode ser expresso como:

$$V \int \rho(\tilde{r}) \left| \sum_{\tilde{h}} X(\tilde{h}) \exp(-2\pi i \tilde{h} \cdot \tilde{r}) \right|^2 dV \quad (\text{I.3.10})$$

Como $\left| \sum_{\tilde{h}} X(\tilde{h}) \exp(-2\pi i \tilde{h} \cdot \tilde{r}) \right|^2$ e $\rho(\tilde{r})$ são quantidades não negativas:

$$\sum_{\tilde{h}} \sum_{\tilde{k}} X(\tilde{h}) F(\tilde{h} - \tilde{k}) X(\tilde{k}) \geq 0 \quad (\text{I.3.11})$$

As desigualdades acima são uma consequência necessária da positividade de $\rho(\tilde{r})$ e também são suficientes para assegurar a não-negatividade de $\rho(\tilde{r})$. A importância disto está no fato de que qualquer conjunto de desigualdades que derivam de $\rho(\tilde{r})$ sendo não-negativa está contido no conjunto derivado das relações (I.3.11).

A forma geral da desigualdade determinantal de Karle-Hauptman é:

$$\begin{vmatrix}
F(0) & F(\tilde{h}_1) & F(\tilde{h}_2) & \dots & F(\tilde{h}_n) \\
F(\tilde{h}_1) & F(0) & F(\tilde{h}_1 + \tilde{h}_2) & \dots & F(\tilde{h}_1 + \tilde{h}_n) \\
\dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
F(\tilde{h}_n) & F(\tilde{h}_n + \tilde{h}_1) & \dots & \dots & F(0)
\end{vmatrix} \geq 0 \quad (\text{I.3.12})$$

onde $F(0)$ é o fator de estrutura para o vetor recíproco nulo e equivale à soma de todos os elétrons da cela unitária.

Seguem algumas características do determinante de Kar-

le-Hauptman:

Os índices (entre parênteses) da primeira coluna iniciam com zero e são distintos, mas por outro lado são arbitrários. No entanto, os índices da primeira fila são os mesmos da primeira coluna, apenas com os sinais trocados, mantendo-se a seqüência. Os índices dos elementos remanescentes do determinante são fixados sem ambigüidades na seguinte forma: os índices do elemento da i -ésima fila e j -ésima coluna são a soma dos índices dos elementos da i -ésima fila com os da primeira coluna e primeira fila com os de j -ésima coluna. Na prática, os fatores de estrutura da primeira coluna são geralmente aqueles de maiores valores. Uma vez especificada a primeira coluna, o restante do determinante é construído facilmente na maneira acima descrita.

A partir do determinante de Karle-Hauptman é possível obter desigualdades de complexidade crescente. As três primeiras, obtidas com os determinantes de primeira, segunda e terceira ordens são, respectivamente:

$$F(\underline{0}) \geq 0$$

$$|F(\underline{h})| \leq F(\underline{0})$$

$$\begin{vmatrix} F(\underline{0}) & F(\underline{\bar{k}}) & F(\underline{\bar{h}}) \\ F(\underline{k}) & F(\underline{0}) & F(\underline{\bar{h}} + \underline{k}) \\ F(\underline{h}) & F(\underline{h} - \underline{k}) & F(\underline{0}) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (\text{I.3.13})$$

O determinante (I.3.13) fornece uma relação entre os fatores de estrutura de significado prático, se escrito na seguinte forma alternativa:

$$\left| F(\underline{h}) - \frac{F(\underline{k}) F(\underline{h} - \underline{k})}{F(\underline{0})} \right| \leq \frac{\left| \begin{matrix} F(\underline{0}) & F(\underline{k}) \\ F(\underline{k}) & F(\underline{0}) \end{matrix} \right|^{1/2} \left| \begin{matrix} F(\underline{0}) & F(\underline{h} + \underline{k}) \\ F(\underline{h} - \underline{k}) & F(\underline{0}) \end{matrix} \right|^{1/2}}{F(\underline{0})} \quad (\text{I.3.14})$$

e compactado como

$$|F(\underline{h}) - F| \leq F' \quad (\text{I.3.15})$$

A interpretação da desigualdade (I.3.15), feita com o auxílio da figura 5, é que o fator de estrutura $F(\underline{h})$ está limitado, no plano complexo, por um círculo cujo centro esteja em F e tenha um raio F' . A informação adicional resulta do conhecimento de $|F(\underline{h})|$, visto que os valores de $F(\underline{h})$ estão limitados ao segmento do círculo de raio $|F(\underline{h})|$ e encerrados dentro do círculo de raio F' . Em outros termos, $F(\underline{h})$ está confinado a uma pequena região do plano complexo, de onde se conclui que as partes real e imaginária de $F(\underline{h})$ são limitadas.

Fig. 5 - Interpretação da desigualdade $|F(\underline{h}) - F| \leq F'$

Se $|F(\underline{h})|$ e $|F(\underline{h} - \underline{k})|$ forem razoavelmente grandes, a desigualdade (I.3.14) se torna bastante restritiva porque F' fica muito pequeno. Neste caso, $\phi(\underline{h})$, a fase de $F(\underline{h})$, é aproximadamente igual a $\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})$, que é a fase de $F(\underline{k}) F(\underline{h} - \underline{k})$, ou

$$\phi(\underline{h}) \approx \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) \quad (\text{I.3.16})$$

Re-escrevendo o determinante de Karle-Hauptman como

$$\begin{vmatrix} F(\underline{0}) & F(\underline{h}) & F(\underline{k}) & \dots & F(\underline{\ell}) \\ F(\underline{\bar{h}}) & F(\underline{0}) & F(\underline{\bar{h}} + \underline{k}) & \dots & F(\underline{\bar{h}} + \underline{\ell}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F(\underline{\bar{\ell}}) & F(\underline{\bar{\ell}} + \underline{h}) & \dots & \dots & F(\underline{0}) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (\text{I.3.17})$$

e considerando que $\rho(\underline{r}) \geq 0$, obtém-se, para estruturas centrossimétricas, onde $F(\underline{h}) = F(\underline{\bar{h}})$:

$$\begin{vmatrix} F(\underline{0}) & F(\underline{h}) & F(2\underline{h}) \\ F(\underline{\bar{h}}) & F(\underline{0}) & F(\underline{h}) \\ F(2\underline{\bar{h}}) & F(\underline{\bar{h}}) & F(\underline{0}) \end{vmatrix} \geq 0$$

$$\text{ou} \quad |F(\underline{h})|^2 \leq 1/2 F(\underline{0}) [F(\underline{0}) + F(2\underline{h})] \quad (\text{I.3.18})$$

o que corresponde a $s(2\underline{h}) = +$.

Se $|F(2\underline{h})|$ e $|F(\underline{h})|$ forem ambos grandes, como decorrência da positividade da densidade eletrônica, o sinal de $|F(2\underline{h})|$ é mais provavelmente positivo do que negativo, independentemente do sinal de $|F(\underline{h})|$.

Para três reflexões fortes $F(\underline{h})$, $F(\underline{k})$ e $F(\underline{h} - \underline{k})$, o determinante fica:

$$\begin{vmatrix} F(\underline{0}) & F(\underline{h}) & F(\underline{k}) \\ F(\underline{\bar{h}}) & F(\underline{0}) & F(\underline{\bar{h}} + \underline{k}) \\ F(\underline{\bar{k}}) & F(\underline{\bar{k}} + \underline{h}) & F(\underline{0}) \end{vmatrix} \geq 0$$

ou

$$[F(\underline{0})]^3 - F(\underline{0}) [|F(\underline{h})|^2 + |F(\underline{k})|^2 + |F(\underline{h}-\underline{k})|^2] + 2F(\underline{h}) F(\underline{k}) F(\underline{h}-\underline{k}) \geq 0 \quad (\text{I.3.19})$$

conduzindo à chamada "relação de sinais":

$$s(\underline{h}) s(\underline{k}) s(\underline{h}-\underline{k}) = +1 \quad (\text{I.3.20})$$

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

Para estruturas não-centrossimétricas

$$[F(\underline{0})]^3 - F(\underline{0}) [|F(\underline{h})|^2 + |F(\underline{k})|^2 + |F(\underline{h}-\underline{k})|^2] + 2 |F(\underline{h}) F(\underline{k}) F(\underline{h}-\underline{k})| \cdot \cos[\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})] \geq 0 \quad (\text{I.3.21})$$

ou seja:

$$\cos[\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})] \geq \frac{-[F(\underline{0})]^3 + F(\underline{0}) [|F(\underline{h})|^2 + |F(\underline{k})|^2 + |F(\underline{h}-\underline{k})|^2]}{2 |F(\underline{h}) F(\underline{k}) F(\underline{h}-\underline{k})|} \quad (\text{I.3.22})$$

Para módulos dos fatores de estrutura suficientemente grandes, e para pequenas estruturas, em que $[F(\underline{0})]^3$ seja suficientemente pequeno, a desigualdade (I.3.22) estabelece uma restrição para os valores permitidos de $\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})$, como mostrando na figura 6.

Fig. 6 - Variação do valor do determinante de Karle-Hauptman de 3ª ordem com $\phi(\bar{h}) + \phi(k) + \phi(h-k)$.

Depois que Harker e Kasper (1948) e Karle e Hauptman (1950) propuseram um método analítico para determinar fases de fatores de estrutura a partir de suas magnitudes, envolvendo desigualdades, a próxima etapa no desenvolvimento dos métodos diretos foi iniciada por Sayre (1952). Ele mostrou que, para uma estrutura constituída de átomos iguais e resolvidos, os fatores de estrutura são relacionados por equações exatas, tais como

$$F(\bar{h}) = (1/V) (f/g) \sum_{\bar{k}} F(\bar{k}) F(\bar{h} - \bar{k}) \quad (\text{I.3.23})$$

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

A equação (I.3.23) representa um conjunto de equações não lineares simultâneas tendo as fases como incógnitas. Estas equações são resolvidas por métodos iterativos, desde que haja uma solução aproximada no início da determinação das fases.

A partir da equação de Sayre pode-se obter a "relação de Sayre", semelhante à "relação de sinais", com a mudança de

para $\approx$, significando "provavelmente igual".

$$s(\bar{h}) \approx s(\bar{k}) \approx s(\bar{h} - \bar{k}) \approx 1 \quad (\text{I.3.24})$$

Normalmente a equação de Sayre não é utilizada em sua forma original, porque foi seguida de outros trabalhos, como o de Cockran (1952), que utilizou um dos resultados de Sayre para chegar a uma relação de probabilidade entre os sinais dos fatores de estrutura.

Zachariasen (1952) observou que a relação de sinais é provavelmente, mas não necessariamente, correta. Observou, também, que a maioria dos procedimentos analíticos para a determinação dos fatores de estrutura envolvem um processo de cadeia. Se um sinal incorreto for introduzido nos primeiros passos haverá um grande número de sinais incorretos à medida que o processo avança. Propôs que os sinais dos fatores de estrutura fossem determinados através de uma expressão equivalente da relação de sinais, dada por

$$s(\bar{h}) = s \langle s(\bar{k}) s(\bar{h} - \bar{k}) \rangle_{\bar{k}} \quad (\text{I.3.25})$$

onde o valor médio é calculado para os valores de $\bar{k}$.

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

$$E(\bar{h}) = N^{1/2} \langle E(\bar{k}) E(\bar{h} - \bar{k}) \rangle_{\bar{k}} \quad (\text{I.3.26})$$

Hauptman e Karle (1953) derivaram, entre outras, as duas seguintes relações, comumente utilizadas para cristais centrossimétricos, e denominadas, respectivamente, de "sigma um" e "sigma dois":

$$\Sigma_1 : s E(2\bar{h}) \approx s [E^2(\bar{h}) - 1] \quad (\text{I.3.27})$$

$$\Sigma_2 : s E(\tilde{h}) \approx s \sum_{\tilde{k}} E(\tilde{k}) E(\tilde{h} - \tilde{k}) \quad (\text{I.3.28})$$

A primeira relação é uma generalização da relação de Harker-Kasper para estruturas centrossimétricas ou refere-se a reflexões particulares, centrossimétricas, relativas a estruturas não-centrossimétricas, como por exemplo a relação sigma um para as reflexões $2h \ 0 \ 2\ell$ do grupo espacial $P2_12_12_1$ (Karle, I.; 1976):

$$s(2h, 0, 2\ell) \approx s \sum_k (-1)^{k+\ell} (|E(h \ k \ \ell)|^2 - 1) \quad (\text{I.3.29})$$

A importância das relações sigma um está na possibilidade de utilizá-las para estimar as fases de certas reflexões diretamente dos módulos dos fatores de estrutura normalizados.

A relação sigma dois é uma generalização da relação de Sayre para vários contribuintes. E como a relação de Sayre é apenas provavelmente verdadeira, é importante saber como estimar o grau de confiabilidade das fases através de técnicas probabilísticas.

I.3.2 - RELAÇÕES DE PROBABILIDADE

I.3.2.1 - Estruturas centrossimétricas

(Cockran e Woolfson, 1955; Giacovazzo, 1980)

As fórmulas que fornecem uma medida quantitativa da veracidade da relação de sinais, (I.3.20), foram publicadas por vários autores. A mais prática é a de Cockran e Woolfson (1955), mas uma versão unificada foi apresentada por Heinerman, Krabben dam e Kroon (1977).

Seja uma função gaussiana $P(x)$:

$$P(x) = K \exp\left[-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (\text{I.3.30})$$

onde x é a variável aleatória, $\langle x \rangle$ é seu valor médio, σ^2 sua variância e $K = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}$.

Considerando $x = E(\vec{h}) \cdot E(\vec{k}) \cdot E(\vec{h} - \vec{k})$, e as relações (I.3.12) e (I.3.15) para reflexões gerais, para uma estrutura centrossimétrica de átomos iguais:

$$x = N^{-3/2} \sum_p \sum_q \sum_r \exp 2\pi i [\vec{h} \cdot \vec{r}_p + \vec{k} \cdot \vec{r}_q + (\vec{h} - \vec{k}) \cdot \vec{r}_r] \quad (\text{I.3.31})$$

O valor médio de x , calculado para todas as incógnitas, as coordenadas atômicas, é:

$$\langle x \rangle = N^{-3/2} \sum_p \sum_q \sum_r \langle \exp 2\pi i [\vec{h}(\vec{r}_r - \vec{r}_p) + \vec{k}(\vec{r}_q - \vec{r}_r)] \rangle \quad (\text{I.3.32})$$

Tal como já foi feito para o cálculo de $\langle |\epsilon(\vec{h})|^2 \rangle$, o valor médio de $\langle \exp \rangle$ é nulo, a não ser para $p = q = r$, quando $\langle \exp \rangle = 1$

$$\langle x \rangle = N^{-3/2} [N + 0] = N^{-1/2} \quad (\text{I.3.33})$$

Pela definição de variância:

$$\sigma^2 = \langle |x|^2 \rangle - |\langle x \rangle|^2$$

O valor médio de $|x|^2$ é dado por:

$$\langle |x|^2 \rangle = 1 + 1/N - 1/N^2 \quad (\text{I.3.34})$$

Assim:

$$\sigma^2 = 1 - 1/N^2 \quad (\text{I.3.35})$$

Para o número N de átomos por cela unitária, normalmen-

te encontrado na resolução de estruturas cristalinas, o valor de $1/N^2$ é pequeno, podendo ser desprezado.

Portanto:

$$\sigma^2 \approx 1 \quad (\text{I.3.36})$$

Retornando à distribuição gaussiana:

$$P(x) = K \exp\left[-\frac{x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2}{2\sigma^2}\right] \quad (\text{I.3.37})$$

Sendo o objetivo da determinação da probabilidade do sinal de x , representada por $P[s(x)]$, pode-se ignorar x^2 e $\langle x \rangle^2$, pois são independentes do sinal, a equação (I.3.37) fica:

$$P[s(x)] = K \exp\left[\frac{x \langle x \rangle}{\sigma^2}\right] \quad (\text{I.3.38})$$

Escrevendo P_+ como a probabilidade de que x seja positivo e P_- , negativo, obtém-se:

$$P_+ = K \exp\left[\frac{|x| \langle x \rangle}{\sigma^2}\right] \quad \text{e} \quad P_- = K \exp\left[-\frac{|x| \langle x \rangle}{\sigma^2}\right] \quad (\text{I.3.39})$$

A normalização é feita fazendo $P_+ + P_- = 1$:

$$\frac{P_+}{P_-} = \frac{P_+}{1 - P_+} = \frac{K \exp\left[\frac{|x| \langle x \rangle}{\sigma^2}\right]}{1 - K \exp\left[-\frac{|x| \langle x \rangle}{\sigma^2}\right]} \quad (\text{I.3.40})$$

Por conveniência, em termos da tangente hiperbólica

$$\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

a equação (I.3.40) fica:

$$P_+ = 1/2 + 1/2 \tanh\left[\frac{|x| \langle x \rangle}{\sigma^2}\right]$$

Após a substituição pelos valores de $|x|$, $\langle x \rangle$ e σ^2 , resulta:

$$P_+ = 1/2 + 1/2 \tanh[N^{-1/2} |E(\underline{h}) E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})|] \quad (\text{I.3.41})$$

Esta é a probabilidade do produto dos três sinais $s(\underline{h}) s(\underline{k}) s(\underline{h} - \underline{k})$ ser positiva. Quanto maior a magnitude do produto dos três E's maior a probabilidade da relação de sinais [(I.3.20)] ser verdadeira. Devido ao fator $N^{-1/2}$ no argumento da tangente hiperbólica, quanto mais átomos contiver a estrutura, mais baixa será a probabilidade indicada pela relação de sinais. Assim fica clara a razão da limitação dos métodos diretos para resolver estruturas muito grandes, como por exemplo as proteínas.

Se os átomos não forem iguais, o fator $N^{-1/2}$ deve ser substituído por $\sigma_3 \sigma_2^{-3/2}$, onde σ_n é dado pela equação (I.2.9). Se houver disponíveis r indicações de sinais a partir dos valores de $E(\underline{k}_1) E(\underline{h} - \underline{k}_1)$, $E(\underline{k}_2) E(\underline{h} - \underline{k}_2)$, ..., $E(\underline{k}_j) E(\underline{h} - \underline{k}_j)$, estas podem ser combinadas como $\sum_{j=1}^r E(\underline{k}_j) E(\underline{h} - \underline{k}_j)$, resultando:

$$P_+ = 1/2 + 1/2 \tanh[\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(\underline{h})| \sum_{j=1}^r E(\underline{k}_j) E(\underline{h} - \underline{k}_j)]$$

ou, em notação mais freqüente na literatura:

$$P_+ = 1/2 + 1/2 \tanh[\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(\underline{h})| \sum_{\underline{k}} E(\underline{h}) E(\underline{h} - \underline{k})] \quad (\text{I.3.42})$$

Na figura 7, com o gráfico da probabilidade em função do argumento da tanh, verifica-se que, quando o valor de $\sum_{\underline{k}} E(\underline{h}) E(\underline{h} - \underline{k})$ for negativo, $P_+ < 1/2$, e quanto maiores os valores dos E's, maiores serão os valores de P_+ .

Fig. 7 - Gráfico de P_+ em função de
 $N^{-1/2} |E(h)| \sum_k E(k) E(h-k)$

Se de um lado N necessita ser grande suficientemente para assegurar uma distribuição uniforme da variável $2\pi i \tilde{h} \cdot \tilde{r}$ no círculo trigonométrico, de outro não pode ser tão grande a ponto de afetar a confiabilidade das relações estatísticas entre as fases. Felizmente os cristais encontrados na prática, em sua maioria, encontram-se dentro destes limites.

Na figura 8 tem-se algumas curvas de probabilidade como parâmetro, da equação (I.3.41) com N em escala logarítmica em função de $|E(\tilde{h}) E(\tilde{k}) E(\tilde{h}-\tilde{k})|$ (Bednowitz, 1970).

Fig. 8 - Alguns contornos da equação (I.3.41)
 como função de $|E(\tilde{h}) E(\tilde{k}) E(\tilde{h}-\tilde{k})|$

Se o limite mínimo de probabilidade for mantido em 0,95, a figura sugere que somente podem ser utilizados os tripletes com produto superior a 10,5, correspondentes a estruturas com $N = 50$. Caso a estrutura tiver, por exemplo, $N = 100$, somente podem ser utilizados tripletes com produtos superiores a 15, encontrados normalmente em menor número.

I.3.2.2 - Estruturas não centrossimétricas

(Heinerman, Krabbendam e Kroon, 1977; Karle e Karle, 1966)

As fórmulas de probabilidade para estruturas não centrossimétricas foram apresentadas por Cockran (1955). Posteriormente Heinerman, Krabbendam e Kroon (1977) unificaram-nas partindo da distribuição circular normal de fase de von Mises [ref. cit: Mises, R. von (1918), Phys. Z. 19, 490-500] aplicada a uma quantidade complexa x , dada por:

$$P(\phi) = [2\pi I_0(K)]^{-1} \exp(K \cos \phi) \quad (\text{I.3.43})$$

onde $K = 2 |x| \langle x \rangle \sigma^{-2}$, e I_0 é a função modificada de Bessel do 1º tipo.

$$I_0(z) = 1 + \frac{z^2}{2^2} + \frac{z^4}{2^2 \cdot 4^2} + \frac{z^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} + \dots \quad [\text{onde } z = K(h,k)] \quad (\text{I.3.44})$$

Substituindo na equação (I.3.43) $x = E(\bar{h}) E(\bar{k}) E(\bar{h} - \bar{k})$, $\langle x \rangle = N^{-1/2}$ e $\sigma^2 = 1$, já discutidos, e com a condição de serem as posições atômicas igualmente prováveis:

$$P(\phi_{\bar{h}\bar{k}}) = \{2\pi I_0[K(\bar{h},\bar{k})]\}^{-1} \exp[K(\bar{h},\bar{k}) \cos \phi_{\bar{h}\bar{k}}] \quad (\text{I.3.45})$$

$$\text{onde } K(\bar{h},\bar{k}) = 2N^{-1/2} |E(\bar{h}) E(\bar{k}) E(\bar{h} - \bar{k})| \quad (\text{I.3.46})$$

$$e \quad \phi_{\underline{h}\underline{k}} = \phi(\underline{h}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) + \phi(\underline{k}) \quad (\text{I.3.47})$$

Na figura 9 é dado um gráfico da função densidade de probabilidade $P(\phi_{\underline{h}\underline{k}})$ em função de $\phi_{\underline{h}\underline{k}}$, tendo como parâmetro $K(\underline{h}, \underline{k})$.

Fig. 9 - $P(\phi_{\underline{h}\underline{k}})$ em função de $\phi_{\underline{h}\underline{k}}$

A distribuição é aproximadamente gaussiana, unimodal e simétrica, com valor máximo para $\phi_{\underline{h}\underline{k}} = 0$, o que fornece a relação de fases

$$\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) = 0 \quad (\text{I.3.48})$$

e ocorre aglomeração mais acentuada para os maiores valores de $K(\underline{h}, \underline{k})$. Por isto a indicação de fase se torna mais digna de confiança à medida que aumenta $K(\underline{h}, \underline{k})$, ou seja, se forem empregados os maiores valores dos E's.

Se houver várias indicações de fase, com $\underline{h}$ constante e $\underline{k}$ assumindo diferentes valores $\phi(\underline{h}) = \phi(\underline{k}_1) + \phi(\underline{h} - \underline{k}_1)$, $\phi(\underline{h}) = \phi(\underline{k}_2) + \phi(\underline{h} - \underline{k}_2), \dots$, etc., a probabilidade total $P[\phi(\underline{h})]$ de que

a fase de $E(\underline{h})$ seja expressa pelo produto das probabilidades individuais e independentes é:

$$P[\phi(\underline{h})] = \prod_{\underline{k}} P(\phi_{\underline{h}\underline{k}}) = A \exp\left[\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos \phi_{\underline{h}\underline{k}}\right] \quad (\text{I.3.49})$$

onde A é uma constante de normalização adequada e a somatória em $\underline{k}$ envolve os maiores valores dos E 's.

Desenvolvendo o lado direito de (I.3.49):

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos \phi_{\underline{h}\underline{k}} &= \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos [\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})] = \\ &= \cos \phi(\underline{h}) \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos [\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})] + \\ &+ \sin \phi(\underline{h}) \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin [\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})] = \\ &= \alpha(\underline{h}) \cos \phi(\underline{h}) \cos \beta(\underline{h}) + \alpha(\underline{h}) \sin \phi(\underline{h}) \sin \beta(\underline{h}) = \\ &= \alpha(\underline{h}) \cos [\phi(\underline{h}) - \beta(\underline{h})] \end{aligned}$$

onde

$$\tan \beta(\underline{h}) = \frac{S(\underline{h})}{C(\underline{h})} = \frac{\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin [\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})]}{\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos [\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})]} \quad (\text{I.3.50})$$

$$e \quad \alpha(\underline{h}) = [S^2(\underline{h}) + C^2(\underline{h})]^{1/2} \quad (\text{I.3.51})$$

A distribuição da densidade de probabilidade combinada fica

$$P[\phi(\underline{h})] = A \exp\{\alpha(\underline{h}) \cos [\phi(\underline{h}) - \beta(\underline{h})]\} \quad (\text{I.3.52})$$

O máximo da curva de probabilidade ocorre para $\phi(\underline{h}) = \beta(\underline{h})$, sendo $\beta(\underline{h})$ dado pela equação (I.3.50), que é a fórmula da tangente.

Há uma notável semelhança entre a equação (I.3.50) e a equação de Sayre proposta por Hughes (1953). No sentido matemático, a equação de Sayre é válida apenas se forem incluídos todos os termos possíveis na somatória, ao passo que (I.3.50) vale para o subconjunto de termos envolvendo os maiores valores dos E's. A fórmula da tangente é matematicamente distinta da equação de Sayre, mas contém a mesma informação física.

O valor de A provém da normalização de

$$\int_0^{2\pi} P[\phi(\underline{h})] d[\phi(\underline{h})] = 1$$

o que resulta em $A = [2\pi I_0(\alpha)]^{-1}$, novamente a distribuição de von Mises. As curvas da figura 9 descrevem também a equação (I.3.52), contanto que $\alpha(\underline{h})$ seja substituído por $K(\underline{h}, \underline{k})$ e $\beta(\underline{h})$ por $\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})$.

O máximo da distribuição de probabilidade $P[\phi(\underline{h})]$ é obtido pela derivação de (I.3.45):

$$\frac{d P[\phi(\underline{h})]}{d \phi(\underline{h})} = A \exp\left[\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos \phi_{\underline{h}\underline{k}}\right] \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin \phi_{\underline{h}\underline{k}} = 0$$

Para esta condição ocorrer é suficiente que

$$\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin \phi_{\underline{h}\underline{k}} = 0$$

$$\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin [\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})] = 0 \quad (\text{I.3.53})$$

Desenvolvendo:

$$\sin \phi(\underline{h}) \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos [\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})] - \cos \phi(\underline{k}) \cdot$$

$$\cdot \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin [\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})] = 0$$

Substituindo $K(\underline{h}, \underline{k})$ por seu valor, (I.3.46), tem-se a fórmula da tangente obtida por Karle e Hauptman (1956), cuja importância está no fato de permitir tanto a determinação de fases como de refiná-las:

$$\tan \phi(\underline{h}) = \frac{\sum_{\underline{k}} |E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})| \sin [\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})]}{\sum_{\underline{k}} |E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})| \cos [\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})]} \quad (\text{I.3.54})$$

Se a função seno da equação (I.3.53) for expandida em série de Taylor, desprezando os termos acima do primeiro, fica:

$$\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) [\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})] \approx 0$$

e, similarmente,

$$\phi(\underline{h}) \approx \frac{\sum_{\underline{k}} |E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})| [\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})]}{\sum_{\underline{k}} |E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})|} \quad (\text{I.3.55})$$

Caso todos os E's tenham aproximadamente a mesma ordem de magnitude, a relação acima fica.

$$\phi(\underline{h}) \approx \langle \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) \rangle_{\underline{k}} \quad (\text{I.3.56})$$

onde $\underline{k}$ se refere aos maiores valores dos E's. As relações (I.3.55) e (I.3.56) são conhecidas como fórmulas "sigma dois" (Σ_2).

Ao invés da probabilidade de tomar um valor particular ao lidar com relações de fases, é de interesse imediato o cálculo da variância, ou seja, a confiabilidade da estimativa de $\phi(\underline{h})$ como função de $\alpha(\underline{h})$.

A variância $V(\underline{h})$ de $\phi(\underline{h})$ é dada por:

$$V(\underline{h}) = \langle [\phi(\underline{h}) - \langle \phi(\underline{h}) \rangle]^2 \rangle = \langle \phi^2(\underline{h}) \rangle - \langle \phi(\underline{h}) \rangle^2 \quad (\text{I.3.57})$$

onde

$$\langle \phi(\underline{h}) \rangle = \int_0^{2\pi} \phi(\underline{h}) P[\phi(\underline{h})] d\phi(\underline{h})$$

e

$$\langle \phi^2(\underline{h}) \rangle = \int_0^{2\pi} \phi^2(\underline{h}) P[\phi(\underline{h})] d\phi(\underline{h})$$

Após o cálculo das integrais o resultado é:

$$\begin{aligned} V(\underline{h}) = & \pi^2/3 + [I_0(\alpha)]^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{2n}(\alpha)}{n^2} - \\ & - 4[I_0(\alpha)]^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_{2n+1}(\alpha)}{(2_{n+1})^2} \end{aligned} \tag{I.3.58}$$

onde α é $\alpha(\underline{h})$, dado pela equação (I.3.51), e as I_n são funções de Bessel de argumento imaginário. As duas séries convergem rapidamente no intervalo de valores onde α ocorre normalmente, o que permite uma boa aproximação com valores de n baixos.

A variação $V(\underline{h})$ está representada na figura 10 como função de $\alpha(\underline{h})$.

Fig. 10 - Variância em função de $\alpha(\underline{h})$.

De acordo com a equação (I.3.52), a confiabilidade de

$\phi(h)$ é tanto maior quanto mais alto o valor de $\alpha(h)$, que por sua vez aumenta com os valores dos E's e com o emprego do maior número de termos na somatória da fórmula da tangente.

1.3.3 - OUTRAS RELAÇÕES DE FASES

Além das relações sigma dois e da fórmula da tangente, várias outras relações de fases são empregadas, freqüentemente referenciadas como fórmulas auxiliares, como é o caso das fórmulas sigma um, sigma três e $B_{3,0}$ (Karle e Hauptman, 1958; Karle, 1970).

As fórmulas sigma um dependem do grupo espacial, sendo mais numerosas para aqueles de alta simetria, referindo-se a reflexões de projeções cêntricas de grupos espaciais não centrossimétricos, como exemplo já citado na equação (I.3.29). Um outro exemplo, para o grupo espacial $P2_1/c$ (Karle e Karle, 1965):

$$s E(2h, 0, 2\ell) \approx s \sum_k (-1)^{k+\ell} [E^2(h k \ell) - 1] \quad (I.3.59)$$

onde s significa "sinal de". Não é necessário nenhuma informação prévia da fase porque na sua determinação estão envolvidas apenas as quantidades $E^2(h k \ell) - 1$, h e ℓ fixos, somados os k para os maiores valores dos E's. Aplica-se a seguinte fórmula de probabilidade, a fim de estimar a validade da determinação da fase:

$$P_+[E(2h)] = 1/2 + 1/2 \tanh 1/2 \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(2h)| \cdot \sum_k (-1)^{k+\ell} [E^2(h k \ell) - 1] \quad (I.3.60)$$

onde $P_+[E(2h)]$ representa a probabilidade de que $E(2h)$ tenha um sinal positivo.

A fim de selecionar as fases mais confiáveis obtidas

das relações sigma um são normalmente aceitas as fases cujas probabilidades P_+ (ou P_-) sejam maiores (menores) do que um limite estabelecido, por exemplo 0,95, que representa um limite de probabilidade aceitável.

Por conveniência na computação, o programa MULTAN-80 (Main et al, 1980) apresenta outra abordagem para as relações sigma um, obtidas diretamente como um caso especial da relação sigma dois, na qual duas das reflexões são as mesmas.

$$\phi(\underline{h}) \approx \pm \phi(\underline{k}) \pm \phi(\underline{k}) + \delta \quad (\text{I.3.61})$$

onde δ é um desvio da fase causado por simetria translacional de grupo espacial e $\phi(\underline{h})$ é a fase de um semi-invariante de estrutura (explicado adiante) com uma fase restrita, por exemplo, 0 ou π ou $\pi/3$, etc. Se os dois sinais forem diferentes, então $\phi(\underline{h}) \approx \delta$. Se forem os mesmos, mas $\phi(\underline{h})$ for uma fase restrita, então haverá uma única indicação $\phi(\underline{h}) \approx \pm 2\phi(\underline{k}) + \delta$. Pode haver várias destas indicações para cada semi-invariante, tanto consistentes, como diferindo por π . A probabilidade de que a indicação de fase seja correta é dada por (Lessinger, 1976a):

$$P[\phi(\underline{h})] = 1/2 + 1/2 \tanh[1/2 \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(\underline{h})|_{\Sigma_1}] \quad (\text{I.3.62})$$

onde $\Sigma_1 = \sum_{\underline{k}} [|E(\underline{k})|^2 - 1]_{\phi} - \sum_{\underline{k}} [|E(\underline{k})|^2 - 1]_{\phi+\pi}$ projetada na direção da restrição de fase para $\phi(\underline{h})$, com a primeira somatória efetuada sobre as indicações que fornecem fase ϕ e a segunda sobre a fase oposta $\phi + \pi$.

Os valores das fases restritas e as mudanças de fase para reflexões relacionadas por simetria podem ser determinadas para qualquer grupo espacial, visto que o programa de computação que aplica as relações sigma um deve reconhecer quais reflexões são invariantes de estruturas cêntricas e deduzir as correspondentes relações de fase.

As fórmulas sigma um devem sempre ser empregadas cuidadosamente e, se houver qualquer dúvida sobre a escala dos E's, deve-se elevar o limiar de probabilidade. Ocorre uma situação ruim para as relações sigma um quando a intensidade média de certas classes de reflexões for muito maior do que a intensidade média de todas as classes. Nestas circunstâncias, uma fase pode ser indicada com probabilidade máxima e ainda ser incorreta.

I.4.1 - INVARIANTES DE ESTRUTURA

O conhecimento da teoria dos invariantes e semi-invariantes de estrutura fornece um valioso auxílio nas buscas preliminares do processo de determinação das fases (Hauptman e Karle, 1956). Esta teoria permite decidir quais fases são determinadas pela estrutura cristalina e quais pelas magnitudes de um número suficiente de fatores de estrutura. Ela permite fixar uma origem através da seleção de uma forma funcional para os fatores de estrutura e então especificar de uma maneira adequada os valores de um conjunto de fases apropriados. Fornece, também, meios de distinguir entre duas estruturas enantiomorfas S e S' (relacionadas entre si por reflexão através de um ponto) permitidas por um dado conjunto de magnitudes de fatores de estrutura. Finalmente, a teoria indica que distribuições de probabilidade será útil na determinação das fases.

O fator de estrutura normalizado, calculado por (I.2.14) implica que tenha sido selecionada uma origem adequada, a partir da qual representa-se o vetor posição $\underline{r}_j$ dos átomos. As magnitudes $|E(\underline{h})|$ dos fatores de estrutura normalizados são unicamente determinadas pela estrutura do cristal e são independentes da escolha da origem, mas as fases $\phi(\underline{h})$ dependem também da origem selecionada. Embora os valores das fases individuais dependam da es-

estrutura e da escolha da origem, existam certas combinações lineares das fases, denominadas invariantes de estrutura, cujos valores são determinados apenas pela estrutura e são independentes da origem escolhida.

Caso (I.2.14) seja referida a uma outra origem, deslocada em relação à inicial pelo vetor $\underline{r}_0$, então o novo vetor posição $\underline{r}'_j$ fica

$$\underline{r}'_j = \underline{r}_j - \underline{r}_0 \quad (\text{I.4.1})$$

e o fator de estrutura normalizado $E'(\underline{h})$ fica:

$$\begin{aligned} E'(\underline{h}) &= \sigma_2^{-1/2} \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}'_j) \\ &= \sigma_2^{-1/2} \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i \underline{h} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r}_0)] \\ &= \sigma_2^{-1/2} \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_0) \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) \\ &= E(\underline{h}) \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_0) \end{aligned}$$

Então:

$$|E'(\underline{h})| = |E(\underline{h})|$$

$$\text{e} \quad \phi'(\underline{h}) = \phi(\underline{h}) - 2\pi \underline{h} \cdot \underline{r}_0 \quad (\text{I.4.2})$$

onde $\phi'(\underline{h})$ é a fase do fator de estrutura normalizado $E(\underline{h})$ em relação à nova origem. Verifica-se que uma translação da origem deixa invariante a magnitude do fator de estrutura normalizado, porém a fase fica alterada. A variação da fase é proporcional ao produto escalar $\underline{h} \cdot \underline{r}_0$. Se $\underline{r}_0$ relaciona dois nodos da rede real, como por exemplo $\underline{r}_0 = u\underline{a} + v\underline{b} + w\underline{c}$, com u, v, w inteiros, cada fase é

alterada por um múltiplo inteiro de 2π . Com este resultado apresenta-se o conceito de uma fase reduzida módulo 2π , com valores $-\pi < \phi(\underline{h}) \leq \pi$, que fica subentendido a seguir, a menos que seja explicitamente indicado.

Experimentalmente obtém-se as magnitudes dos fatores de estrutura sem nenhuma informação sobre a posição da origem. Como decorrência, as fórmulas envolvendo apenas as magnitudes não fornecem informações a respeito das fases individuais, mas apenas sobre alguma função das fases ou combinação de fatores de estrutura que seja independente da posição da origem, o citado invariante de estrutura.

Como um exemplo, considere-se a combinação de fatores de estrutura normalizados $E(\underline{\bar{h}}) E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})$, submetida a uma mudança de origem $\Delta \underline{r}$. A nova combinação será:

$$E'(\underline{\bar{h}}) E'(\underline{k}) E'(\underline{h} - \underline{k}) = E(\underline{\bar{h}}) E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k}) \cdot \exp\{-2\pi i [\underline{\bar{h}} \cdot \Delta \underline{r} + \underline{k} \cdot \Delta \underline{r} + (\underline{h} - \underline{k}) \cdot \Delta \underline{r}]\}$$

Resulta:

$$\begin{aligned} |E'(\underline{\bar{h}}) E'(\underline{k}) E'(\underline{h} - \underline{k})| &= |E(\underline{\bar{h}}) E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})| \\ e \quad \phi'(\underline{\bar{h}}) + \phi'(\underline{k}) + \phi'(\underline{h} - \underline{k}) &= \phi(\underline{\bar{h}}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) - \\ &- 2\pi i [\underline{\bar{h}} + \underline{k} + (\underline{h} - \underline{k})] \cdot \Delta \underline{r} \end{aligned}$$

Como $\underline{\bar{h}} + \underline{k} + (\underline{h} - \underline{k}) = 0$, segue que:

$$\phi'(\underline{\bar{h}}) + \phi'(\underline{k}) + \phi'(\underline{h} - \underline{k}) = \phi(\underline{\bar{h}}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})$$

Então $E(\underline{h}) E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})$ é um invariante de estrutura. Qualquer produto de fatores de estrutura normalizados cujos índices somem zero deve ser invariante de estrutura. Outros exemplos: $E(\underline{0})$, $E(\underline{h}) E(\underline{\bar{h}})$, $E(\underline{\bar{h}}) E(\underline{\bar{k}}) E(\underline{\bar{l}}) E(\underline{h} + \underline{k} + \underline{l})$.

Deve-se ressaltar que o fato de uma quantidade ser um

invariante de estrutura não implica que seu valor seja conhecido. Em princípio, os valores dos invariantes de estrutura podem apenas ser uma função dos valores de outros invariantes de estrutura, como por exemplo as intensidades observadas (Schenk, 1980a).

De uma maneira geral, qualquer combinação linear finita dos dois lados de (I.4.2) com coeficientes inteiros $A(\underline{h})$ que dependem de $\underline{h}$ pode ser expressa por (Hauptman, 1980):

$$\sum_{\underline{h}} A(\underline{h}) \phi'(\underline{h}) = \sum_{\underline{h}} A(\underline{h}) \phi(\underline{h}) - 2\pi \left(\sum_{\underline{h}} A(\underline{h}) \underline{h} \right) \cdot \underline{r}_0$$

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

$$\text{então } \sum_{\underline{h}} A(\underline{h}) \phi'(\underline{h}) = \sum_{\underline{h}} A(\underline{h}) \phi(\underline{h}) \quad (\text{I.4.3})$$

e, independentemente do valor de $\underline{r}_0$, a combinação linear das fases (I.4.3) é um invariante de estrutura, visto que tem o mesmo valor para cada origem escolhida.

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

Como as magnitudes são independentes do enantiomorfo (não considerando espalhamento anômalo ou grupo espacial cêntrico), pode-se obter somente uma função par das fases do invariante de estrutura, tal como na expressão $\cos[\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})]$. Esta quantidade está na fórmula de probabilidade de Cockran e também na relação de probabilidade do determinante de ordem 3 de Karle e Hauptman.

Considere-se o determinante de ordem 3:

$$\begin{vmatrix} E(\underline{o}) & E(\underline{h}) & E(\underline{k}) \\ E(\underline{\bar{h}}) & E(\underline{o}) & E(\underline{\bar{h}} + \underline{k}) \\ E(\underline{\bar{k}}) & E(\underline{\bar{k}} + \underline{h}) & E(\underline{o}) \end{vmatrix}$$

Pretende-se mostrar que ele é um invariante de estrutura. Multiplica-se o determinante por $|E(\underline{h})|^2$ a fim de que sua fase fique inalterada e sua magnitude fique alterada por uma quantidade independente de qualquer deslocamento da origem. Assim, a segunda linha é multiplicada por $E(\underline{h})$, a segunda coluna por $E(\overline{\underline{h}})$, a terceira linha por $E(\underline{k})$ e a terceira coluna por $E(\overline{\underline{k}})$. O resultado é:

$$\begin{vmatrix} E(\underline{0}) & |E(\underline{h})|^2 & |E(\underline{k})|^2 \\ |E(\underline{h})|^2 & E(\underline{0}) |E(\underline{h})|^2 & E(\underline{h}) E(\overline{\underline{k}}) E(\overline{\underline{h}} + \underline{k}) \\ |E(\underline{k})|^2 & E(\overline{\underline{h}}) E(\underline{k}) E(\overline{\underline{k}} + \underline{h}) & E(\underline{0}) |E(\underline{k})|^2 \end{vmatrix}$$

É fácil verificar que o determinante é um invariante de estrutura pois cada elemento é também um invariante de estrutura.

I.4.2 - SEMI-INVARIANTES DE ESTRUTURA

Os semi-invariantes de estrutura se originam das simetrias dos grupos espaciais, isto é, do fato de que a escolha da origem não pode ser feita arbitrariamente, com exceção do grupo espacial $P1$, pois está convencionalmente limitada a um conjunto de pontos especiais da cela unitária. Por exemplo, se um cristal tiver um centro de simetria, a origem naturalmente estará neste ponto. Em tal situação a origem permitida estará bastante retrin-gida, e é plausível supor que muitas combinações lineares das fases, além das que fornecem os invariantes de estrutura, permaneçam inalteradas quando a origem for deslocada para as distintas posições permitidas pelas simetrias dos grupos espaciais. Desta maneira, as combinações lineares das fases cujos valores sejam independentes da escolha da origem permitida constituem os chamados semi-invariantes de estrutura.

Visto que os semi-invariantes de estrutura estão fortemente relacionados com as simetrias dos grupos espaciais então para cada grupo espacial eles devem ser derivados separadamente. Este trabalho já foi feito e os resultados estão no volume IV das International Tables for X-Ray Crystallography (1974), capítulo 6, sob a responsabilidade de J. Karle. Originalmente os invariantes e semi-invariantes de estrutura para todos os grupos espaciais foram publicados por Hauptman e Karle, 1953; 1956; 1959; Karle e Hauptman, 1961. Giacovazzo (1974) propôs um novo esquema para tornar os semi-invariantes das tabelas de Hauptman e Karle adequados à notação internacional. Posteriormente algumas correções foram apresentadas por Lessinger e Wondratschek, 1975; Höymöller, 1978.

O sinal do fator de estrutura normalizado $E(2\mathbf{h})$, dado por uma das desigualdades (I.3.27), foi deduzido para uma estrutura centrossimétrica, na qual a origem estava num centro de simetria, restrito às posições $x = 0$ ou $1/2$, $y = 0$ ou $1/2$, $z = 0$ ou $1/2$. Para verificar como muda o sinal de $E(2\mathbf{h})$ em relação a estas origens permitidas, considere-se a mudança de fase:

$$\Delta\phi = 2\pi \mathbf{h} \cdot \Delta\mathbf{r}$$

onde $\mathbf{h} = (2h, 2k, 2l)$ e $\Delta\mathbf{r} = (\Delta x, \Delta y, \Delta z)$

o que torna:

$$\Delta\phi = 2\pi (2h \cdot \Delta x + 2k \cdot \Delta y + 2l \cdot \Delta z)$$

ou $\Delta\phi = 2n\pi$

isto é, $E(2\mathbf{h})$ é um invariante de estrutura quando a origem for restrita a centros de simetria equivalentes. Então $E(2\mathbf{h})$ é denominado semi-invariante de estrutura porque é uma expressão do fator de estrutura (normalizado, neste caso) cujo valor não muda com a mudança de origem para uma outra origem equivalente.

Conquanto os semi-invariantes de estruturas sejam determinados pelo grupo espacial e pela escolha da cela unitária, seus valores, para uma dada estrutura, dependem da forma funcional dos fatores de estrutura. Todo invariante de estrutura é também um semi-invariante de estrutura. Os semi-invariantes de estrutura cujos valores sejam independentes da forma funcional dos fatores de estrutura coincidem com os invariantes de estrutura (Hauptman e Karle, 1956).

Considere-se a combinação linear $2\phi(\bar{h}) + \phi(2\bar{h})$, que é um invariante de estrutura. Para o grupo espacial $P\bar{1}$, onde $\phi = 0$ ou π , se a origem for uma das permitidas pelo grupo espacial, tem-se $2\phi(\bar{h}) = 0$ e a fase $\phi(2\bar{h})$ é um semi-invariante de estrutura para qualquer vetor recíproco $\bar{h}$. Em outros termos, o valor de $\phi(2\bar{h})$ está determinado univocamente pela estrutura cristalina, independentemente de qual das oito origens for escolhida.

Para que um produto de fatores de estruturas $\prod_i F(\bar{h}_i)$ seja um semi-invariante de estrutura a condição é:

$$\sum_i \bar{h}_i \cdot \bar{x} + \sum_i \bar{k}_i \cdot \bar{y} + \sum_i \bar{l}_i \cdot \bar{z} = n$$

No exemplo anteriormente apresentado, correspondendo ao grupo espacial $P\bar{1}$, pode-se notar que x , y e z são todos 0 ou 1/2, então $\sum_i \bar{h}_i$, $\sum_i \bar{k}_i$ e $\sum_i \bar{l}_i$ devem ser todos pares para que a expressão dos fatores de estrutura seja um semi-invariante de estrutura.

Esta condição é mais convenientemente expressa por:

$$(h, k, l) \equiv (0, 0, 0) \text{ mod. } (2, 2, 2)$$

onde $(0, 0, 0)$ representa o resto da divisão de (h, k, l) , o denominado vetor semi-invariante, por $(2, 2, 2)$, conhecido como módulo semi-invariante.

De maneira mais compacta:

$$\bar{h}_S \equiv 0 \text{ mod } w_S$$

Um último exemplo, dado para o grupo espacial $P2_1$. Como a origem deve estar sobre o eixo 2_1 , $x = 0$ ou $1/2$, y não tem restrição, $z = 0$ ou $1/2$, então h deve ser par, $k = 0$, l deve ser par.

Então:

$(\sum h_i, \sum k_i, \sum l_i) \equiv (0, 0, 0) \pmod{(2, \infty, 2)}$ os semi-invariantes de fase única são as reflexões $h\ 0\ l$ com h e l ambos pares.

Sabe-se que os valores de um conjunto suficientemente extenso de cosenos de semi-invariantes de estrutura conduzem sem ambigüidades aos valores das fases individuais. As magnitudes $|E(h)|$ são capazes de fornecer apenas estimativas dos cosenos de semi-invariantes de estrutura ou, de maneira equivalente, as magnitudes dos semi-invariantes de estrutura. Assim, para um enantiomorfo fixo, as magnitudes observadas $|E(h)|$ determinam valores únicos para os semi-invariantes de estrutura; os últimos, por sua vez, conduzem a valores únicos das fases individuais. Resumindo, os semi-invariantes de estrutura servem para correlacionar as magnitudes observadas $|E(h)|$ com as fases $\phi(h)$ dos fatores de estrutura. Este é o princípio fundamental dos métodos diretos.

1.4.3 - ESPECIFICAÇÃO DA ORIGEM

Para definir completamente uma estrutura cristalina é necessário especificar as posições atômicas em relação a um ponto de referência, o que é feito com a escolha de um sistema de eixos com uma origem claramente definida. Normalmente a simetria cristalina sugere direções naturais dos eixos, mas não a sua posição absoluta e, em geral, existe uma possibilidade de escolha da origem.

Já foi visto que as fases dos fatores de estrutura estão inter-relacionadas por expressões do tipo

$$\phi(\tilde{h}) = \langle \phi(\tilde{k}) + \phi(\tilde{h} - \tilde{k}) \rangle_{\tilde{k}} \quad (\text{I.4.4})$$

que são invariantes de estrutura, pois não dependem da especificação da origem. Se um conjunto de fases estiver definido em relação a uma única origem, a eq. (I.4.4) assegura que as demais fases também terão a mesma origem.

No início do processo de determinação de estruturas por métodos diretos o problema consiste em especificar quais, quantas e como definir, de forma unívoca, um conjunto de fases em relação a uma origem dada.

Segundo a maneira tradicional, proposta por Hauptman e Karle (1956), o procedimento para especificar a origem difere para o caso de um grupo espacial centrossimétrico e de um não centrossimétrico. Mais recentemente, Giacovazzo (1980) propôs que o problema seja dividido conforme o número de origens equivalentes seja discreto ou contínuo.

Origens equivalentes, em qualquer grupo espacial, são aquelas geometricamente relacionadas da mesma maneira a todos os elementos de simetria, senão poderiam ser distingüidas através de diferentes relações de fase entre as reflexões relacionadas por simetria. Em outros termos, duas origens são equivalentes se derem a mesma forma funcional ao fator de estrutura $F(\tilde{h})$ (Hauptman e Karle, 1956).

Há uma regra geral, constando no trabalho de Hovmöller (1981) que permite especificar a origem em qualquer grupo espacial.

"Um conjunto de reflexões define a origem se, e apenas se, elas forem linearmente independentes e primitivas em relação ao módulo semi-invariante w_s ".

A condição de primitividade das fases, necessária para a definição única da origem no grupo espacial $P1$, é uma consequência do fato de que há um contínuo de origens permitidas em todas

as direções. Como a origem pode estar em qualquer lugar no espaço tridimensional, o efeito de movê-la a qualquer uma de suas posições permitidas é produzir alterações nas fases de todos os fatores de estrutura que dependem de h , k , ℓ . Definir uma cela primitiva neste grupo espacial significa definir um paralelepípedo cujo volume é V^* , o volume da cela unitária no espaço recíproco.

Sejam $\underline{h}_1$, $\underline{h}_2$ e $\underline{h}_3$ três vetores não-coplanares no espaço recíproco, definindo um paralelepípedo de volume τ , dado por (Main, 1980a):

$$\tau = \underline{h}_1 \cdot (\underline{h}_2 \times \underline{h}_3) \quad (\text{I.4.5})$$

Escrevendo os vetores em termos de suas componentes:

$$\underline{h}_1 = h_1 \underline{a}^* + k_1 \underline{b}^* + \ell_1 \underline{c}^*$$

$$\underline{h}_2 = h_2 \underline{a}^* + k_2 \underline{b}^* + \ell_2 \underline{c}^*$$

$$\underline{h}_3 = h_3 \underline{a}^* + k_3 \underline{b}^* + \ell_3 \underline{c}^*$$

O volume do paralelepípedo fica:

$$\tau = (\underline{h}_1 \underline{a}^* + k_1 \underline{b}^* + \ell_1 \underline{c}^*) \cdot (\underline{h}_2 \underline{a}^* + k_2 \underline{b}^* + \ell_2 \underline{c}^*) \times$$

$$\times (\underline{h}_3 \underline{a}^* + k_3 \underline{b}^* + \ell_3 \underline{c}^*) = (\underline{a}^* \cdot \underline{b}^* \times \underline{c}^*)$$

$$[h_1(k_2\ell_3 - k_3\ell_2) + k_1(\ell_2h_3 - \ell_3h_2) + \ell_1(h_2k_3 - h_3k_2)]$$

Expressando na forma de determinante:

$$\tau = (\underline{a}^* \cdot \underline{b}^* \times \underline{c}^*) \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & \ell_1 \\ h_2 & k_2 & \ell_2 \\ h_3 & k_3 & \ell_3 \end{vmatrix}$$

Como se requer que $\tau = V^*$, para que o volume da cela calculada seja igual ao da cela unitária, e sabendo-se que $V^* = \underline{a}^* \cdot \underline{b}^* \times \underline{c}^*$, isto conduz à seguinte condição de primitividade para o caso de um contínuo (número infinito) de origens:

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = \pm 1$$

A citada regra geral pode ser subdividida em etapas para verificar se um dado conjunto de reflexões define a origem ou não. Através de um método simples, proposto por Gramaccioli e Zechmeister (1972) pode-se obter o número de reflexões que definem a origem e os semi-invariantes de estrutura, partindo das posições equivalentes, para todos os grupos espaciais.

1) O número de reflexões necessário para determinar a origem é idêntico ao número de elementos do vetor semi-invariante do grupo espacial em questão. Em geral, se a origem tiver n graus de liberdade, então n fases escolhidas adequadamente podem ser arbitrariamente designadas para fixá-la. Em alguns casos, o número de graus de liberdade pode ser reduzido porque a forma funcional escolhida para o fator de estrutura impõe condições extras. Se o número de dimensões diminui, o número de reflexões para a definição da origem também diminui.

2) Reduzir todos os índices módulo elementos do vetor semi-invariante. Reduzir um número N módulo M resulta em $N - M \left[\frac{N}{M} \right]$, onde os colchetes representam a parte inteira da expressão que eles limitam.

3) Fazer uma matriz $n \times m$ com as n reflexões reduzidas empregadas na definição da origem.

4) Se houver um ou dois eixos polares, as filas (mas não as colunas) da matriz podem ser subtraídas umas das outras a fim de reduzir os índices a 0 ou 1, se possível. Depois desta operação todos os índices podem reduzir-se novamente módulo semi-invariante.

5) A origem estará fixada se o determinante for +1 ou -1.

Exemplos:

a) $\overline{P1}$.

Neste grupo, quando a origem for fixada num centro de inversão as fases podem assumir arbitrariamente os valores 0 ou π . Assumir "arbitrariamente uma ou mais fases" significa que, tendo selecionado os operadores de simetria, a forma funcional dos fatores de estrutura fica definida, assim como a classe equivalente da origem. Como consequência, ocorrem algumas restrições sobre os possíveis valores das fases para certas classes de fatores de estrutura. No grupo $\overline{P1}$ importa apenas a paridade dos índices e não seus valores reais. Definindo como vetor semi-invariante o vetor (2, 2, 2), para verificar se, por exemplo, as reflexões de paridades $i p i$, $p i i$ e $i i i$ (p = par, i = ímpar) especificam a origem, pode-se reduzi-las módulo (2, 2, 2). Lembrando que um número ímpar módulo 2 é a unidade e um número par módulo 2 é zero, resulta 1 0 1, 0 1 1 e 1 1 1, cujo determinante é igual a +1, fixando, portanto, a origem. Com este conjunto de três reflexões é fácil constatar que, combinadas duas a duas — com relação de paridades iguais resultando par, e diferentes, ímpar — elas geram todas as paridades possíveis. Este conjunto é denominado primitivo.

Deve-se observar que a terceira reflexão não poderia ser $i i p$ porque as três formariam um semi-invariante de estrutura. De maneira semelhante, um semi-invariante de fase única não pode ser empregado na especificação da origem porque, reduzindo o determinante pelo módulo semi-invariante, todos os índices fica

rão nulos e o determinante também seria nulo.

b) $P2_1 \ 2_1 \ 2_1$.

Para verificar se o conjunto de reflexões $(3, 12, 5)$, $(5, 5, 5)$ e $(3, 4, 6)$ fixam a origem, inicialmente reduzimos todos os índices módulo $(2, 2, 2)$, resultado: $(1, 0, 1)$, $(1, 1, 1)$ e $(1, 0, 0)$. Como há três elementos no vetor semi-invariante, constrói-se a matriz 3×3 com os índices reduzidos. O determinante desta matriz é -1 , fixando a origem. Às reflexões $h0\ell$ podem ser atribuídas fases $\pm \pi/2$ se ℓ for ímpar, e 0 ou π se ℓ for par, o que é implícito pela simetria, e pode ser comprovado com o emprego da álgebra de fatores de estrutura de Bertaut (1956).

c) $P2_1$.

O vetor semi-invariante do grupo $P2_1$ é $(h, k, \ell) \equiv (0, 0, 0) \pmod{2, \infty, 2}$. Este grupo espacial é discreto no plano (101) e contínuo ao longo do eixo b . Visto que há três elementos no vetor semi-invariante, a origem, para ser especificada, necessita de três reflexões (h_1, k_1, ℓ_1) , (h_2, k_2, ℓ_2) e (h_3, k_3, ℓ_3) , tais que o determinante seja ± 1 , após a redução de todos os índices módulo $(2, \infty, 2)$. A aplicação desta regra pode ser restritiva demais. Neste caso a regra geral é também simples — o determinante deve ser ímpar e não deve ter fator comum entre os k . É mais simples tomar duas reflexões $h0\ell$ tais que $\begin{vmatrix} h_1 & \ell_1 \\ h_2 & \ell_2 \end{vmatrix} = \pm 1$, já reduzidos $\pmod{2, 2}$, e uma reflexão $h1\ell$, com todas as fases podendo ser 2π . Deve-se lembrar de tentar introduzir no determinante as reflexões relacionadas por simetria. (Como exemplo, para este grupo espacial, se for utilizada h, k, ℓ , também serve $\bar{h}, k, \bar{\ell}$).

I.4.4 - FIXAÇÃO DO ENANTIOMORFO

Para a determinação de estruturas cristalinas os feixes difratados de raios-X são obtidos normalmente sob a condição de validade da lei de Friedel. O comprimento de onda dos raios-X utilizados está bem afastado da aresta de absorção de qualquer átomo do cristal, de maneira que as reflexões em sentidos opostos a um conjunto de planos (reflexões hkl e $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) têm a mesma intensidade. Como consequência, um cristal não centrossimétrico dá um padrão de difração cêntrico no espaço recíproco. Como os dados de raios-X se ajustam bem a duas estruturas, enantiomorfas uma da outra, é necessário definir o enantiomorfo. Naturalmente não há necessidade de definir um enantiomorfo para uma estrutura centrossimétrica.

Além de definir a origem com a finalidade de determinar as fases das reflexões, é necessário especificar para qual dos dois enantiomorfos este cálculo está sendo feito. Se um semi-invariante de estrutura tiver uma fase $\phi(\underline{h})$, para a estrutura enantiomorfa, tomada sem deslocamento de origem, a fase será $-\phi(\underline{h})$, válida para todos os $\underline{h}$. Isto, por sua vez, inverterá os sinais das fases de todos os invariantes de estrutura do tipo

$$S = F(\underline{h}) F(\underline{k}) F(\underline{h} - \underline{k})$$

ou, em termos de fases,

$$S = \phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})$$

Todavia, para separar a fixação do enantiomorfo da especificação da origem — como única maneira de abordar o problema — deve-se observar a mudança de fase do invariante de estrutura, que muda de $\sum_i \phi_i$ para $-\sum_i \phi_i$ por mudança de enantiomorfo e permanece com o mesmo sinal quando muda a origem.

Para fixar o enantiomorfo deve-se limitar a fase de um semi-invariante de estrutura no domínio de 0 a π .

Na prática da determinação de fases, com a finalidade de ter forte discriminação do enantiomorfo, aconselha-se a utilizar para um semi-invariante de estrutura um valor que esteja tão próximo quanto possível de $\pm \pi/2$. (Giacovazzo, 1980).

1.5.1 - MÉTODO DE MULTI-SOLUÇÃO

Pelo método da adição simbólica, que se tornou uma técnica padrão na cristalografia com os trabalhos de Karle e Karle (1963, 1966), emprega-se a relação de fases (I.3.48) para calcular apenas um conjunto de fases. Se os valores de duas fases fossem conhecidos, o terceiro poderia ser determinado admitindo-se que é boa aproximação tomar a relação de fases igual a zero, ou seja

$$\phi(\underline{h}) = \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})$$

Se as reflexões que definem a origem não forem suficientes para determinar outras fases, é possível empregar novas reflexões cujas fases sejam desconhecidas, mas que possam ser representadas por símbolos. As novas fases são obtidas em função destes símbolos e refinadas com a fórmula da tangente.

Foram desenvolvidos vários métodos para processar a decodificação das fases simbólicas, salientando-se: um procedimento computacional para a aplicação da eq. de Sayre a estruturas centrossimétricas (Beurskens, 1964); automação da adição simbólica para estruturas não centrossimétricas (Schenk, 1971a, 1971b, 1971c); estabelecimento de programas computacionais para a geração de tripletes e de novas fases, para o cálculo das figuras de

mérito, etc, com a finalidade de facilitar a aplicação do método (Schenk, 1980b); proposição de um algoritmo para obtenção das fases com o emprego de relações de símbolos afetados de pesos (Beurskens e Prick, 1981).

No método da adição simbólica não podem ser utilizadas indicações de fases envolvendo símbolos diferentes porque essas indicações conduziriam a relações diferentes entre os símbolos. No entanto, as indicações de fase podem apenas ser combinadas quando a parte simbólica das indicações separadas for a mesma. (Main, 1980b).

Se, no lugar do símbolo , for utilizado o valor verdadeiro da fase, as indicações de fase podem sempre ser combinadas usando-se a fórmula da tangente. Caso o valor real da fase seja desconhecido, pode-se tentar diferentes valores, cada um gerando um conjunto diferente de fases. Isto constitui o método de multi-solução, descrito pela primeira vez por Germain e Woolfson (1968), que gera deliberadamente muitos conjuntos de fases, ao invés de apenas um, como ocorre idealmente na adição simbólica.

Algumas vezes o processo de desenvolvimento de fases pela adição simbólica fornece valores numéricos para todos os símbolos, resultando numa única solução. Se isto não ocorrer deve-se atribuir diferentes valores numéricos para cada símbolo desconhecido, e tentar todas as combinações possíveis, tal como na multi-solução. Assim mesmo o número de conjuntos de fase é sensivelmente menor do que o obtido na multi-solução.

Uma vantagem do método da multi-solução é que podem ser usados imediatamente valores explícitos para as fases, especialmente nos primeiros estágios críticos da determinação de fases, quando poucas fases são conhecidas e simples relações de fase não possam ser confiáveis. Visto que as múltiplas indicações de fase podem sempre ser combinadas, a determinação de fases é mais confiável. Esta confiabilidade extra é paga com o tempo de computa -

ção extra que deve ser empregado. Por isto o tempo de computação limita o número de reflexões cujas fases são permutadas.

Outra vantagem do método da multi-solução é que, em virtude dos diferentes valores de fase tentados torna-se possível obter um ótimo valor para uma fase recentemente determinada a partir de fases iniciais imprecisas empregando relações de fase pouco confiáveis. Certamente isto ocorre por acaso, mas é uma observação comum o fato de que o conjunto de fases que revela a estrutura nem sempre é proveniente do ponto de partida mais preciso. Mesmo que a verdadeira solução não seja aquela para a qual a relação de fases seja mais consistente, espera-se encontrar a verdadeira solução entre o conjunto de fases desenvolvido, porque o método da solução múltipla explora uma gama ou distribuição de possibilidades para os invariantes pela escolha de diferentes conjuntos de valores para as fases iniciais. Um conjunto inicial correto de fases pode divergir da verdadeira solução, ao passo que um conjunto relativamente impreciso pode convergir para o conjunto correto de fases, devido à distribuição de invariantes encontrados no decorrer do desenvolvimento de fases. Este é o melhor argumento a favor do método de multi-solução, em oposição à adição simbólica (Lessinger, 1976b).

Um último argumento a favor da multi-solução é que há alguns testes, ou figuras de mérito, que permitem distinguir os poucos conjuntos de fases aceitáveis dentre aqueles calculados.

O sistema de programas computacionais MULTAN-80, que permite resolver automaticamente estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios-X através da determinação direta das fases dos fatores de estrutura, foi desenvolvido por P. Main e outros (Main et al., 1980). Embora o MULTAN-80 tenha sido projetado para tornar a determinação de estruturas tão automática quanto possível, o número de escolhas táticas é bastante pequeno, pois um certo número destas escolhas está embutido nos programas como

parâmetros fixos ou como valores que o usuário pode ignorar. Estas poucas escolhas podem ser cruciais para o sucesso ou fracasso na determinação da estrutura, não existindo regras práticas bem estabelecidas a respeito das razões de certas escolhas e de seus efeitos sobre a operação dos programas.

O MULTAN-80 consiste de 4 partes principais conectadas entre si através de arquivos de dados: NORMAL, MULTAN, EXFFT e SEARCH, cujas descrições sucintas seguem nos próximos tópicos.

Apresenta-se na figura 11 um quadro (Lessinger, 1976a) com as etapas principais seguidas na determinação de estruturas.

I.5.1.1 - Normalização e Estatística de Intensidades

Após a redução de dados e com algumas informações iniciais como os operadores de simetria, do grupo espacial, conteúdo e parâmetros de cela, o programa NORMAL calcula os $E(\underline{h})$'s (I.2.22) a partir dos $|F_{ob}(\underline{h})|$'s, em que $\langle I \rangle$, a intensidade esperada, pode ser calculada de várias maneiras, sendo a melhor de todas a da curva K. Esta é uma etapa crítica em todo o processo de resolver uma estrutura, pois os $E(\underline{h})$'s calculados aqui influenciam decisivamente nos passos subseqüentes (Main et al., 1980).

Para átomos posicionados aleatoriamente na cela unitária $\langle I \rangle$ é calculado pelo gráfico de Wilson (I.2.24), onde o fator ϵ é calculado automaticamente para cada grupo espacial. Caso haja fragmentos moleculares de estrutura conhecida, pode-se considerá-los posicionados aleatoriamente na cela unitária calculando-se para cada fragmento o respectivo fator de espalhamento em média esférica (I.2.36), com $\langle I \rangle$ calculado pelo método de Debye. Isto conduz a valores mais precisos para os fatores de escala e de temperatura, bem como a melhores estimativas para a intensidade esperada.

Fig. 11 - Esboço do método de multi-solução (MULTAN-80)

O programa sempre considera a reta de mínimos quadrados passando pelos pontos de Debye para obter o fator de Debye-Waller e o fator de escala necessário para colocar $\langle I \rangle$ e $|F_{ob}(h)|^2$ numa mesma escala. Caso nenhuma informação estrutural seja fornecida os gráficos de Debye e de Wilson coincidem.

É recomendado o uso de informação estrutural, principalmente quando se tratar de moléculas planas consistindo de anéis benzênicos inter-ligados, porque ocorre redução na altura de picos espúrios dos mapas de E's facilitando a interpretação do mapa de E (Main et al., 1980).

O programa NORMAL inclui uma distribuição de E's por classes de reflexões, permitindo a comparação com os valores teóricos esperados e assim verificar se existe um centro de simetria. A utilidade desta estatística está nos casos em que não é possível uma determinação única do grupo espacial através das extinções sistemáticas. Para que seja produzida a estatística correta o programa exige reflexões únicas e a exclusão daquelas consideradas como sistematicamente ausentes.

O arquivo de saída do NORMAL para entrar no MULTAN contém um determinado número de reflexões mais fortes para iniciar o processo de obtenção das fases e as 100 reflexões mais fracas para calcular a figura de mérito psi (zero).

I.5.1.2 - Relações de Fase

(Main et al., 1980)

Para iniciar a obtenção das relações de fase são selecionados os $|E(h)|$'s de maiores valores, normalmente na faixa de 6 a 10 reflexões por átomo (sem considerar os hidrogênios) por unidade assimétrica, e geradas as equivalentes por simetria. As reflexões são padronizadas, de modo que fiquem numa região parti-

cular do espaço recíproco com h positivo, reduzindo o volume de papel das listagens gerado pelo programa.

A relação de fases empregada é aquela baseada no invariante de estrutura de três fases, a chamada sigma dois: $\phi(\bar{h}) + \phi(\bar{k}) + \phi(\bar{h} - \bar{k}) = \phi(\bar{h} \bar{k})$ (I.3.47). O valor esperado da distribuição de valores de $\phi(\bar{h} \bar{k})$ é dado por (I.3.45). Cada uma das relações sigma dois está associada a um $K(\bar{h}, \bar{k})$ (I.3.46). Quanto maior for o $K(\bar{h}, \bar{k})$ tanto menor será a variância do invariante. Para economizar espaço nas memórias e tempo de computação as relações de fase armazenadas são as de $K(\bar{h}, \bar{k})$ maiores do que 0,6. Para valores menores de $K(\bar{h}, \bar{k})$ do que 0,6 a curva de distribuição de probabilidades é tão larga que as informações decorrentes são pouco confiáveis. (Ver fig. 9).

Enquanto o programa procura relações sigma dois ele também procura possíveis relações sigma um, como por exemplo as (I.3.27), que podem ser tratadas como um caso especial das relações sigma dois. A importância das relações sigma um é que elas podem fornecer informações de fase que dependem apenas das magnitudes dos fatores de estrutura normalizados.

O programa relaciona as fases obtidas pelas relações sigma um, juntamente com sua probabilidade associada, bem como o número de reflexões que contribuíram para o cálculo desta probabilidade. O valor do limiar da probabilidade de aceitação das fases normalmente é 0,95, que pode ser modificado pelo usuário.

I.5.2 - ESCOLHA DO CONJUNTO INICIAL DE REFLEXÕES

A escolha de um conjunto inicial de reflexões é um importante passo que resulta no sucesso ou fracasso na solução da estrutura. As técnicas usuais requerem um conjunto inicial de reflexões, às quais são atribuídas fases definidas, cujos valores

são permutados para abranger uma gama de valores possíveis. Como obter este conjunto inicial? Este é um ponto crítico porque alguns conjuntos iniciais fornecem a solução da estrutura, ao passo que outros não.

Para iniciar o processo de determinação de fases é necessário fixar a origem do sistema de coordenadas no cristal. No espaço recíproco isto corresponde a atribuir valores arbitrários de fases para um pequeno número de reflexões convenientemente escolhidas, normalmente três. Como se obtém poucas fases novas com estas três reflexões, acrescenta-se outras reflexões que tomam parte num grande número de relações de fase através das relações sigma dois. É importante que estas reflexões tenham grandes valores de fatores de estrutura normalizados e entrem em muitas relações, pois a probabilidade dessas relações combinadas é maior do que para indicações simples.

Germain, Main e Woolfson (1970) descreveram o método da convergência para selecionar reflexões que fixam a origem e o enantiomorfo, juntamente com outras reflexões, de modo a formar um bom conjunto inicial. Para o computador há um algoritmo eficiente que fornece o melhor conjunto de reflexões iniciais, mostrado na figura 12 (Main, 1980b), que servirá para acompanhar a descrição um pouco mais detalhada do método da convergência. A rotina incorporada ao MULTAN é denominada CONVERGE.

O método da convergência é iniciado pela eliminação sucessiva das reflexões cujas fases seriam as piores para utilizar, até o processo finalmente convergir para aquelas reflexões que resistiram à eliminação por mais tempo. A partir destas últimas escolhe-se o conjunto inicial, porque no fim sobram as reflexões que estão fortemente relacionadas pela relação de fases sigma dois e que conduzem à determinação confiável de fases através de múltiplas indicações envolvendo relações fortes.

A medida da confiabilidade de cada fase, determinada em

Fig. 12 - Diagrama em blocos do processo de convergência
 $[\alpha] = [\alpha(h)]_{\text{est.}}$

termos de todas as outras remanescentes no conjunto de dados, é feito por meio do valor de $[\alpha(\underline{h})]_{est}$, que pode ser calculado sem o conhecimento prévio das fases pela expressão aproximada (Les-singer, 1976a):

$$[\alpha(\underline{h})]_{est} = \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \frac{I_1[K(\underline{h}, \underline{k})]}{I_0[K(\underline{h}, \underline{k})]} \quad (I.5.1)$$

onde $I_1(K)$ e $I_0(K)$ são funções modificadas de Bessel e $K(\underline{h}, \underline{k})$ da da por

$$K(\underline{h}, \underline{k}) = 2 \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(\underline{h}) E(\underline{h} - \underline{k}) E(\underline{k})| \quad (I.5.2)$$

com
$$\sigma_n = \sum_j z_j^n \quad (I.5.3)$$

Para o cálculo em computador é conveniente expressar $I_1(K)/I_0(K)$ pelo polinômio (Germain, Main e Woolfson, 1970):

$$I_1(K)/I_0(K) \approx 0,5658 K - 0,1304 K^2 + 0,0106 K^3$$

no intervalo $0,0 \leq K \leq 6,0$, com erro máximo em torno de 4%. Para valores de K superiores a 6,0 o valor da função é um, como se pode observar no gráfico da figura 13.

O valor de $[\alpha(\underline{h})]_{est}$ é calculado para todas as reflexões empregando todas as relações. Um grande valor de $[\alpha(\underline{h})]_{est}$ significa que uma dada reflexão está envolvida num grande número e, provavelmente, mais fortes relações sigma dois.

A primeira reflexão a ser eliminada do conjunto é aquela de $[\alpha(\underline{h})]_{est}$ mais baixo, juntamente com todas as relações sigma dois em que ela estiver envolvida, e é feito um novo cálculo de $[\alpha(\underline{h})]_{est}$ para as reflexões restantes. Novamente a reflexão com $[\alpha(\underline{h})]_{est}$ mais baixo é a segunda a ser eliminada e o processo prossegue. À medida que cada reflexão for eliminada o programa ve

rifica se entre as reflexões restantes estão aquelas necessárias para fixar a origem. Se estiverem, a convergência prossegue. Se não, a última reflexão eliminada é separada como uma das necessárias para definir a origem.

Fig. 13 - A função $I_1(K)/I_0(K)$

Uma característica do método da convergência é que, em cada etapa, ele remove do conjunto a reflexão menos bem relacionada às demais, e assim tende a enriquecer a qualidade das inter-relações daquelas que permanecem (Germain, Main e Woolfson, 1970). A convergência prossegue para um conjunto de reflexões fortemente inter-ligado, mantendo, em cada etapa, as reflexões essenciais para a especificação da origem e do enantiomorfo. As reflexões aceitas das relações sigma um estarão na parte inferior do mapa de convergência, pois suas fases são conhecidas desde o início e mantidas até o fim.

Para um bom mapa de convergência Hull (1978) lembra que, se $[\alpha(h)]_{\text{est}} = 0$ para alguma reflexão, e se isto ocorrer no final do mapa de convergência, a reflexão deve ser incluída no con-

junto inicial, senão pode impossibilitar o desenvolvimento das fases. Também não deve haver formação de grupos de reflexões com fortes relações entre si, mas não com outras reflexões.

O programa examina o terço inferior do mapa de convergência, procura a reflexão com menor valor de $[\alpha(h)]_{est}$ no momento em que foi eliminada — considerada o elo mais fraco na cadeia de determinação de fases — inclui-a no conjunto inicial e lhe atribui um determinado número de diferentes valores de fases. Como seu valor é considerado conhecido, não será mais eliminada do processo de convergência, que é repetido. Um novo mapa é obtido, com o mesmo critério sendo seguido na busca da próxima reflexão com menor $[\alpha(h)]_{est}$ de fase desconhecida para ser incluído no conjunto inicial, até este ficar completo. Escolhida a última reflexão, o mapa de convergência é feito pela última vez, aquele que realmente o usuário recebe impresso na listagem de saída do computador. Deve aparecer o conjunto inicial de reflexões na base do mapa que fornece uma ordem esquemática para a determinação de fases na ordem inversa com a fórmula da tangente, pois o programa registra a ordem com que as fases devem ser calculadas (Main et al., 1980).

Conquanto o método da convergência tenha sido descrito como um método para encontrar o mais forte conjunto de reflexões iniciais, na realidade ela busca o menos fraco através da eliminação da reflexão mais fraca em cada etapa do processo iterativo. Andrews (1979) apresentou uma formulação matricial para escolher conjuntos iniciais procurando diretamente o conjunto de reflexões mais fortemente relacionado por sigma dois. Uma vantagem adicional desta formulação é que em cada etapa a informação necessária para construir a rede de fases está inteiramente disponível depois que o conjunto inicial foi escolhido. No método da convergência, as redes devem ser construídas separadamente para cada conjunto inicial.

I.5.3 - DETERMINAÇÃO DAS FASES

Depois de selecionadas as reflexões iniciais pelo método da convergência é necessário especificar os valores numéricos a serem atribuídos às fases para iniciar a determinação do conjunto completo de fases.

As relações sigma um permitem obter as fases das reflexões nelas envolvidas, sendo consideradas como fases conhecidas. As relações sigma um são aplicadas para grupos espaciais centrosimétricos e para aqueles não centrossimétricos que tenham projeções cêntricas, como por exemplo o $P2_1 2_1 2_1$.

Ocasionalmente as indicações de fase dadas pelas relações sigma um são incorretas, embora sejam de alta probabilidade. Como não existe uma maneira simples de saber se uma dada relação sigma um é correta ou não, um recurso é examinar o mapa de convergência para ver se a fase suspeita entra em combinações importantes nos primeiros estágios da determinação de fases. O MULTAN - 80 permite que se aceite ou não tal fase, através de instrução específica, e pode-se tentar a determinação de fases pelas duas maneiras, verificando o resultado.

Para as reflexões que definem a origem os valores das fases dependem do grupo espacial. Dentro das possibilidades o programa seleciona reflexões com fases restritas para definir a origem. Por exemplo, no caso do grupo espacial $P2_1 2_1 2_1$, a origem deve estar em um dos oito pontos equidistantes dos três eixos 2_1 que não se interceptam. As reflexões $h0l$, okl e hko têm fases restritas a 0 , π ou $\pm \pi/2$. Neste caso fica mais fácil encontrar uma reflexão cuja fase seja $\pm \pi/2$ tal que forme um semi-invariante de estrutura com as reflexões que definem a origem. Num outro exemplo, como no caso do grupo espacial $P1$, as três fases que definem a origem podem ter qualquer valor, pois a origem pode estar em qualquer ponto da cela unitária.

Para estruturas centrossimétricas, as fases das reflexões que definem a origem são todas restritas a 0 ou π e mantidas fixas. Para as demais n reflexões que completam o conjunto inicial podem ser tentadas todas as combinações de valores de 0 e π , resultando 2^n combinações de fases.

No caso das estruturas não centrossimétricas, cujas fases podem assumir quaisquer valores numéricos no intervalo de 0 a 2π , as fases permutadas são obtidas em termos dos inteiros mágicos, apresentados por White e Woolfson (1975) e com uma extensão de seu uso descrita por Declercq, Germain e Woolfson (1975, 1979).

A técnica dos inteiros mágicos é uma estratégia que foi desenvolvida para superar as limitações das permutações independentes de fases desconhecidas. Este é um método de correlacionar os valores de fases desconhecidas com as relações sigma dois e então escolher apenas aqueles conjuntos de valores que satisfaçam os requisitos de que estes invariantes sigma dois sejam próximos de zero. Anteriormente a esta técnica, as fases desconhecidas do conjunto inicial de reflexões eram obtidas por todas as combinações dos valores $\pm \pi/4$, $\pm 3\pi/4$, conhecida como permutação dos quadrantes. Se houvesse n fases desconhecidas este tipo de permutação forneceria 4^n conjuntos de fases, limitando o número de fases desconhecidas que poderia ser incluído no conjunto inicial.

Ao invés da permutação dos quadrantes para atribuir valores numéricos às n fases desconhecidas ϕ_i , estas podem ser representadas por uma seqüência de n inteiros m_i , conhecidos por inteiros mágicos, dadas pelas equações (Main, 1978):

$$\phi_i = m_i \times \text{mod}(2\pi) \quad , \quad i = 1 \text{ a } n \quad (\text{I.5.4})$$

onde as fases ϕ_i são expressas em radianos e as equações são aproximadamente satisfeitas para valores da variável x no intervalo $0 \leq x < 2\pi$.

As n equações (I.5.4) são as equações paramétricas de uma reta no espaço de fases n -dimensional. O exemplo mais trivial ocorre para $n = 1$, quando $\phi_1 = x$, representando um espaço de fases unidimensional, onde ϕ_1 está representada sem erro pela variável x .

Com uma sequência de dois inteiros mágicos as equações (I.5.4) ficam:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= m_1 x \\ \phi_2 &= m_2 x\end{aligned}\tag{I.5.5}$$

que representam uma reta no espaço bi-dimensional. Se $m_1 = 2$ e $m_2 = 3$, com as fases expressas em radianos, módulo (2π) , com x restrito ao intervalo $0 < x < 2\pi$, resulta uma família de retas paralelas numa região limitada por $\phi_1 = 0, 2\pi$ e $\phi_2 = 0, 2\pi$.

A permutação dos quadrantes com duas fases desconhecidas resulta em 16 combinações de fase, mostradas na figura 14(a). Caso estas fases sejam representadas pela sequência de inteiros mágicos 2 e 3 e x assumir valores com intervalos de $\pi/6$ radianos, resulta em 12 combinações de fase, mostradas na figura 14(b) (Main, 1978).

Qualquer ponto $A (\phi_1, \phi_2)$ do espaço bi-dimensional representa um conjunto de valores de fases e sua representação em termos de inteiros mágicos é dada pelo ponto sobre uma das retas mais próximo de A (B , na fig. 14(b)). O quadrado da distância $\overline{AB}$ fornece a soma dos quadrados dos erros das fases.

A permutação por inteiros mágicos resulta num número menor de conjuntos de fases gerados, mas cobre o espaço de fases bi-dimensional mais eficientemente do que pela permutação dos quadrantes, empregando-se a sequência de inteiros mágicos proposta por Main (1977). A redução do número de conjuntos é bem significativa à medida que n aumenta, resultado numa grande economia de

tempo de computação. De forma alternativa, pode-se incluir reflexões adicionais no conjunto inicial com o mesmo tempo de computação.

Fig. 14 - a) 16 conjuntos de fases gerados para duas fases desconhecidas pela permutação dos quadrantes.
b) 12 conjuntos de fases gerados para duas fases desconhecidas pela permutação dos inteiros mágicos 2 e 3.

Main (1977) propõe que a melhor seqüência de inteiros deve seguir alguns critérios: a) os inteiros devem ser pequenos; b) o erro nas fases deve ser o menor possível; c) deve haver uma eqüidistribuição de erros entre as fases representadas. Os critérios a) e b) são mutuamente opostos e deve ser feito um compromisso entre eles.

Uma seqüência de inteiros mágicos utilizada para permutação de fases é a série de Fibonacci 1 1 2 3 5 8 13..., gerada quando cada termo é a soma dos dois precedentes. A razão de dois termos adjacentes converge rapidamente para o limite $(1 + \sqrt{5})/2$, sendo esta série uma boa aproximação de uma progressão geométrica de inteiros com razão r no intervalo $1 \leq r \leq 2$. Silverton (1978) argumenta que a série de Fibonacci é rapidamente divergente e pro-

põe outro método para gerar tais inteiros — obedecendo aos critérios de Main para seqüências eficientes — consistindo em utilizar um computador para listar as séries de inteiros que possuam somas e diferenças únicas tais que eles próprios não sejam membros do conjunto.

São empregadas as equações (I.5.4) para atribuir valores numéricos às fases do conjunto inicial de reflexões obtido pelo método da convergência. Assim é possível selecionar qualquer número de conjuntos de valores de fases atribuindo valores adequados à variável x , com intervalos Δx entre 0 e 2π . O intervalo Δx é dado por (Main, 1978):

$$\Delta x = 4\sqrt{\pi} \left[\frac{\Gamma(n+1)/2}{(\sum_i m_i^2)^{n/2}} \right]^{1/(n-1)} \text{ radianos} \quad (\text{I.5.6})$$

A representação por inteiros mágicos é feita apenas para reflexões cujas fases sejam não restritas por simetria, ao passo que para as fases restritas são normalmente dados seus dois valores permitidos (ϕ e $\phi + \pi$).

I.5.4 - FÓRMULA DA TANGENTE

As demais fases precisam ser determinadas depois que foram obtidas as reflexões iniciais com os valores numéricos atribuídos às respectivas fases. Caso as fases $\phi(\underline{k})$ e $\phi(\underline{h} - \underline{k})$ tivessem seu valor verdadeiro na fórmula da tangente (eq. I.3.54), esta forneceria o valor mais provável de $\phi(\underline{h})$. Como as novas fases são determinadas inicialmente com poucas relações sigma dois, seus valores são aproximados, afetados de um certo erro. O emprego de pesos faz com que as fases incertas tenham menor influência na determinação das outras.

Atribui-se peso $P(P - 1/2)$ às fases obtidas pelas relações sigma um com probabilidade P , peso um às demais fases do conjunto inicial e peso zero às fases indeterminadas. Para cada nova fase $\phi(\underline{h})$ determinada é calculado um correspondente peso $\omega(\underline{h})$ para empregar na fórmula da tangente pesada (Germain, Main e Woolfson, 1971):

$$\operatorname{tg} \phi(\underline{h}) \cong \frac{\sum_{\underline{k}} \omega(\underline{k}) \omega(\underline{h} - \underline{k}) |E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})| \operatorname{sen}[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})]}{\sum_{\underline{k}} \omega(\underline{k}) \omega(\underline{h} - \underline{k}) |E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})| \operatorname{cos}[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})]} = \frac{T(\underline{h})}{B(\underline{h})} \quad (\text{I.5.7})$$

$$\omega(\underline{h}) = \tanh \{ \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(\underline{h})| [T^2(\underline{h}) + B^2(\underline{h})]^{1/2} \} \quad (\text{I.5.8})$$

Schenk (1972a) mostrou que o peso calculado pela eq. (I.5.8) não é proporcional à precisão com que $\phi(\underline{h})$ é estimada. Germain, Main e Woolfson (1971) sugeriram:

$$\omega(\underline{h}) = \min (0, 2\alpha ; 1) \quad (\text{I.5.9})$$

onde α é dado por:

$$\alpha(\underline{h}) = 2N^{-1/2} |E(\underline{h})| [T^2(\underline{h}) + B^2(\underline{h})]^{1/2} \quad (\text{I.5.10})$$

O sistema de pesos empregado no MULTAN-80 considera o peso $\omega(\underline{h})$ inversamente proporcional à variância $V(\underline{h})$ e, com uma boa aproximação, proporcional a $\alpha(\underline{h})$, com $\omega(\underline{h}) = 0,2\alpha$ para $\alpha(\underline{h}) \leq 5$, e $\omega(\underline{h}) = 1$ para $\alpha(\underline{h}) > 5$.

Como a fórmula da tangente é pesada, todas as reflexões são incluídas nos cálculos e não há critério de rejeição para uma fase, a não ser o de que o peso calculado seja muito pequeno ou zero. As fases pobremente determinadas têm pouco efeito na determinação das outras e há um processo rápido de obtenção e refinamento das demais fases por meio da ordem indicada pelo mapa de

convergência.

Embora este sistema de pesos seja importante nos primeiros estágios da determinação de fases, todos os pesos rapidamente atingem o valor máximo, que é a unidade, e deixam de ter efeito durante o refinamento das fases. O seu uso também não é capaz de evitar o problema de soluções erradas, frequentemente caracterizadas por fases cujos valores de $\alpha(\underline{h})$ a elas associado sejam maiores do que seria esperado pela teoria (Giacovazzo, 1979). Para contornar este problema, Hull e Irwin (1978) propuseram um sistema de pesos mais elaborado, denominado "refinamento pela fórmula da tangente estatisticamente pesada", conhecido como SWTR, em conformidade com sua denominação em inglês (statistically weighted tangent refinement).

Quando os valores de $K(\underline{h}, \underline{k})$ são conhecidos a priori e as fases $\phi(\underline{k})$, $\phi(\underline{h} - \underline{k})$ desconhecidas, mas admitidas como satisfazendo a distribuição de probabilidade de Cockran (1955), o valor esperado de $\alpha(\underline{h})$ é dado por (Germain, Main e Woolfson, 1970):

$$[\alpha^2(\underline{h})]_E = \sum_{\underline{k}} K^2(\underline{h}, \underline{k}) + \sum_{\substack{\underline{k} \quad \underline{\ell} \\ \underline{k} \neq \underline{\ell}}} K(\underline{h}, \underline{k}) K(\underline{k}, \underline{\ell}) \frac{I_1[K(\underline{h}, \underline{k})]}{I_0[K(\underline{h}, \underline{k})]} \frac{I_1[K(\underline{h}, \underline{\ell})]}{I_1[K(\underline{h}, \underline{\ell})]} \quad (\text{I.5.11})$$

onde $I_1(x)$ e $I_0(x)$ são funções de Bessel e $K(\underline{h}, \underline{k})$ dado por:

$$K(\underline{h}, \underline{k}) = 2 \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(\underline{h}) E(\underline{h} - \underline{k}) E(\underline{k})| \quad (\text{I.5.12})$$

$$e \quad \sigma_n = \sum_j z_j^n \quad (\text{I.5.13})$$

Se as indicações de fase são aleatórias ("random"), o valor esperado de $\alpha^2(\underline{h})$ é dado por:

$$\alpha^2(\underline{h})_R = \sum_{\underline{k}} K^2(\underline{h}, \underline{k}) \quad (\text{I.5.14})$$

O máximo valor possível de $\alpha^2(\underline{h})$, correspondente a um conjunto de indicações de fase completamente consistente é:

$$\alpha^2(\underline{h})_M = \left[\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \right]^2 \quad (\text{I.5.15})$$

O peso indicado por Hull e Irwin (1978) é calculado por:

$$\omega(\underline{h}) = A \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt \quad (\text{I.5.16})$$

onde $x = \alpha(\underline{h}) / [\alpha(\underline{h})]_E$, e $A = 1,8585$ é uma constante escolhida de tal forma que torne o valor máximo de $\omega(\underline{h})$ igual à unidade. A integral do lado direito da (I.5.16) é a chamada integral de Dawson, que tem seu valor máximo (0,5381) para $x = 1$. $\alpha(\underline{h})$ é calculada com a eq. (I.5.10) e $[\alpha(\underline{h})]_E$ com a eq. (I.5.11).

Um gráfico de $\omega(\underline{h})$ em função de x está na fig. 15.

Fig. 15 - Curva para a SWTR.

Se x for muito menor do que a unidade e na ordem de $[\alpha^2(h)]_R/[\alpha^2(h)]_E$, a confiabilidade desta indicação de fase é baixa e, de maneira similar, se x tende a $[\alpha^2(h)]_M/[\alpha^2(h)]_E$, a indicação é de um desenvolvimento de fases muito consistente. A atribuição de peso deve, portanto, ser correspondentemente reduzida. Para valores de x próximos de um, a estimativa de fase é confiável e o peso atribuído será próximo de um.

O sistema de pesos da SWTR pode ser considerado mais útil do que o empregado normalmente no MULTAN-80, principalmente nos casos em que ocorre pseudo-simetria, fases muito consistentes (caracterizadas por figuras de mérito absolutas muito altas), perda do enantiomorfo num grupo espacial polar e reciclagem de estruturas parciais pela fórmula da tangente.

Estruturas cristalinas que possuem pseudo-simetria translacional, tais como super-estruturas e algumas estruturas contendo átomo pesado tendo certa sub-periodicidade são reconhecidamente difíceis de resolver. Tentativas de resolver tais estruturas pelo método de Patterson ou métodos diretos freqüentemente levam a soluções que contêm várias imagens estruturais relacionadas pela pseudo-simetria translacional. Para contornar estes problemas Hai-Fu, Jia-Xing, Main e Woolfson (1983) propuseram alterações nos programas NORMAL e MULTAN do sistema de programas MULTAN-80 que não impedem a maneira usual de operá-los e põem estas modificações à disposição dos interessados.

I.5.5 - FIGURAS DE MÉRITO

A resolução de estruturas cristalinas pela técnica da multi-solução conduz a muitos conjuntos de fases plausíveis, tais como 16, 32 ou, às vezes, mais conjuntos. É necessário um critério para colocar os conjuntos em ordem de plausibilidade e permi-

tir o exame ordenado dos mapas de E até que a solução correta seja encontrada. Por isto calcula-se quantidades chamadas "figuras de mérito", que dão uma indicação da consistência interna de cada conjunto de fases.

Uma figura de mérito é dada por (Germain, Main e Wo-
olfson, 1971):

$$Z = \sum_{\underline{h}} \alpha(\underline{h}) \quad (\text{I.5.17})$$

onde $\alpha(\underline{h})$ é dada por (I.5.10).

Como $\alpha(\underline{h})$ é uma medida da confiabilidade de uma fase, então Z deve expressar a confiabilidade de um conjunto de fases. No entanto é difícil dizer se um maior ou menor valor de Z corresponde à solução correta, pois depende do número de relações de fase utilizado. Então é conveniente normalizar Z, relacionando-o com o valor esperado de $\alpha(\underline{h})$, dado por (I.5.11), e com o valor aleatório de $\alpha(\underline{h})$, dado por (I.5.14). Desta maneira surge a figura de mérito absoluta AFOM (Absolute Figure of Merit)

$$\text{AFOM} = \frac{\sum_{\underline{h}} \{ \alpha(\underline{h}) - [\alpha^2(\underline{h})_R]^{1/2} \}}{\sum_{\underline{h}} \{ [\alpha^2(\underline{h})_E]^{1/2} - [\alpha^2(\underline{h})_R]^{1/2} \}} \quad (\text{I.5.18})$$

O valor de AFOM tende a zero para um conjunto de fases aleatório, e à unidade para um conjunto correto. Verificou-se na prática que os conjuntos corretos apresentam AFOM no intervalo de 1,0 a 1,4. Em grupos espaciais sem nenhuma simetria translacional as relações sigma dois podem ser perfeitamente satisfeitas quando as fases forem uma função linear dos índices. Estas fases necessariamente produzirão os mesmos valores de AFOM e serão quase sempre incorretas.

A próxima figura de mérito é a Ψ_0 (psi-zero), apresentada por Cochran e Douglas (1955), definida como:

$$\Psi_0 = \sum_{\tilde{h}} \left| \sum_{\tilde{k}} E(\tilde{k}) E(\tilde{h} - \tilde{k}) \right| \quad (\text{I.5.19})$$

onde o somatório interno refere-se às fases determinadas e o somatório externo às reflexões cujos E's sejam pequenos ou zero. Visto que Ψ_0 é essencialmente o lado direito da equação de Sayre para pequenos valores de E, ela deve apresentar valores baixos para o conjunto correto de fases. A prática mostrou que esta figura de mérito é um poderoso discriminador dos conjuntos incorretos, sendo também muito sensível à posição molecular e completamente independente da fórmula da tangente (Main et al, 1980).

A figura de mérito chamada "índice R" foi desenvolvida por Karle e Karle (1966), dada por

$$R = \frac{\sum_{\tilde{h}} [|E(\tilde{h})_{\text{obs}}| - |E(\tilde{h})_{\text{calc}}|]}{\sum_{\tilde{h}} |E(\tilde{h})_{\text{obs}}|} \quad (\text{I.5.20})$$

onde $|E(\tilde{h})_{\text{calc}}| = k \sum_{\tilde{k}} E(\tilde{k}) E(\tilde{h} - \tilde{k})$

e k é uma constante escolhida para satisfazer

$$\sum_{\tilde{h}} |E(\tilde{h})_{\text{obs}}|^2 = \sum_{\tilde{h}} |E(\tilde{h})_{\text{calc}}|^2$$

O programa utiliza uma figura de mérito semelhante ao índice R, baseada em $\alpha(\tilde{h})$, denominada "residual" e dada por (Main, et al., 1980):

$$\text{RES} = 100 \frac{\sum_{\tilde{h}} |k' \alpha(\tilde{h})_E - \alpha(\tilde{h})|}{\sum_{\tilde{h}} |\alpha(\tilde{h})_E|} \quad (\text{I.5.21})$$

onde $k' = 1$ se não houver átomo pesado na estrutura, e calculado em função da figura de mérito absoluta, se houver.

O melhor conjunto de fases deve apresentar o mais baixo

valor do "residual".

Ocorre freqüentemente que um conjunto de fases apresenta um ótimo valor de uma das figuras de mérito e um resultado pior em relação a outra. É conveniente, então, definir uma "figura de mérito combinada" baseada em Z , Ψ_0 e RES:

$$C = \omega_1 \frac{AFOM - AFOM_{\min}}{AFOM_{\max} - AFOM_{\min}} + \omega_2 \frac{(\Psi_0)_{\max} - \Psi_0}{(\Psi_0)_{\max} - (\Psi_0)_{\min}} + \omega_3 \frac{RES_{\max} - RES}{RES_{\max} - RES_{\min}} \quad (I.5.22)$$

onde ω_1 , ω_2 e ω_3 são pesos, de valores usuais 0,6, 1,2 e 1,2, respectivamente, que podem ser modificados, por exemplo, aumentando ω_2 e reduzindo ω_1 , para grupos espaciais não envolvendo simetria translacional.

O valor máximo de C é 3,0, seu valor mínimo é zero e, geralmente, é o maior valor para o conjunto de fases correto. A esse respeito Schenk (1972b) mostrou que, de acordo com o grupo espacial, as estruturas cristalinas podem ser divididas em três grupos:

- a) As que fornecem soluções erradas com as melhores figuras de mérito; ex.: $P\bar{1}$, $P2/m$, $C2/m$, ..., $P1$, $P2$, Pm , $Pmm2$, etc. Trata-se de grupos espaciais sem simetria translacional.
- b) As que geralmente fornecem a melhor figura de mérito coincidindo com a solução correta; ex.: $P2_1/m$, $P2_1/c$, ..., $Pnma$, $P2_1^2 2_1^2$, etc.
- c) As não centrossimétricas, que freqüentemente fornecem uma solução centrossimétrica errada em relação às maiores figuras de mérito; ex.: $P2_1$, Pc , $P2_1mb$, $P4$, etc.

I.5.6 - MAPAS DE E

As sínteses de Fourier obtidas com os fatores de estrutura normalizados $E(h)$, empregados como coeficientes da série, resultam nos mapas de E. Para os conjuntos de fases com maiores figuras de mérito combinadas a rotina EXFFT calcula os mapas de E e os deixa armazenados no computador. Como as figuras de mérito nem sempre são decisivas para selecionar o conjunto correto, é necessário fazer vários mapas até encontrar (possivelmente) a solução.

A rotina seguinte, SEARCH, busca os picos mais altos no mapa selecionado e os coloca em ordem decrescente. Em segunda, emprega critérios estereoquímicos para calcular distâncias e ângulos entre os picos selecionados, imprimindo uma ou mais interpretações do fragmento molecular. Uma descrição dos algoritmos empregados pode ser encontrada nos trabalhos de Declercq, Germain, Main e Woolfson (1973), Koch (1974), Bart e Buseti (1976) e Main e Hull (1978).

Em muitos casos a solução da estrutura é imediata, com o mapa obtido a partir do melhor conjunto de fases, mostrando a molécula inteira ou um fragmento. Se for um fragmento é possível empregar outras técnicas que conduzem à estrutura completa.

CAPÍTULO II

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DA 20-EPIHEINEANINA ACETONA SOLVATADA

II.1 - INTRODUÇÃO

A 20-epiheineanina é um alcalóide indólico extraído de Peschiera affinis (MUELL, arg.) MIERS, um arbusto da família Apocynaceae, encontrada nos arredores de Fortaleza, Ceará, e identificada com base em estudos feito por Ducke (1959).

Este produto natural faz parte de um amplo programa de estudos sistemáticos de plantas do nordeste brasileiro, compreendendo abordagens química, farmacológica e de atividade anti-tumoral (Barros et al., 1970; Fonteles et al., 1969).

O composto foi isolado por cromatografia de coluna de sílica, empregando como eluente uma mistura de benzeno-acetona. A recristalização, também feita com benzeno-acetona (1:1), forneceu um composto puro $C_{21}H_{26}N_2O_3$ (Fonteles et al., 1974). Os estudos por espectrometria ultravioleta, infravermelho, ressonância magnética nuclear 1H e ^{13}C e de massa permitiram caracterizar (Matos et al., 1976 ; Wenkert et al., 1976) este composto inédito como um isômero (II) da heineanina (I) (Govindachari et al., 1975; Kupchan et al., 1966), esquematizados na figura 16.

- (I) $R = CH_3$ $R' = H$
(II) $R = H$ $R' = CH_3$

Fig. 16 - Heineanina (I) e 20-epiheineanina (II)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da heineanina (I) e da 20-epiheineanina (II), na figura 16, registrados em solução de CDCl_3 , foram utilizados para estabelecer a configuração do átomo de carbono que sustenta o grupo hidroxila (carbono 20). Os deslocamentos químicos dos carbonos revelando o efeito γ (proteção) do grupo metila ligado ao carbono hidroxilado foram utilizados para estabelecer a configuração deste centro quiral assumindo conformação através da existência de ponte de hidrogênio intramolecular. Com base nestes dados principais surgiram as configurações relativas (III) e (IV) na figura 17 para a heineanina e 20-epiheineanina, respectivamente (Wenkert et al., 1976).

(III)

(IV)

Fig. 17 - Configurações relativas para a heineanina (III) e 20-epiheineanina (IV), segundo Wenkert et al., (1976).

O objetivo do trabalho cristalográfico é fornecer informação detalhada sobre a conformação do cicloheptano, do sistema tricíclico (iso-quinuclidino) e a posição relativa da hidroxila, sem esquecer de vista a possibilidade remota de CHOHCH_3 ocupar posição α . Pretende-se, também, verificar no cristal a existência de uma ponte de hidrogênio intra-molecular entre o grupo hidroxila e o nitrogênio iso-quinuclidino, evidenciada por espectrometria do infravermelho (Matos et al., 1976) e ressonância magnética nuclear de carbono 13 (Wenkert et al., 1976) em solução de

CHCl_3 e CDCl_3 , respectivamente.

Os cristais foram enviados pelo prof. A.A. Craveiro, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Os cristais obtidos em acetona são transparentes, com hábito irregular, de tamanho variando de 0,2 mm até blocos de 5 mm de dimensão máxima. Os cristais adquirem cor branca quando expostos ao ar, possivelmente como decorrência da perda da acetona de solvatação.

II.2 - MEDIDAS PRELIMINARES

II.2.1 - Medida da Densidade

A densidade do composto foi determinada pelo método da flotação (Stout e Jensen, 1968) com uma solução de brometo de potássio (KBr) em água destilada. A densidade da solução, quando igual à do cristal, foi medida com a balança de Mohr-Westphal dando $d = 1,16 \text{ Mg.m}^{-3}$.

II.1.2.2 - Métodos Fotográficos

Com um cristal de dimensões aproximadas 0,20 x 0,30 x 0,40 mm obteve-se, por métodos fotográficos, usando-se câmaras de Weissenberg e de precessão, fotos de oscilação, rotação, Weissenberg e de precessão (Stout e Jensen, 1968; Nuffield, 1966; Buerger, 1964), os seguintes parâmetros:

$$a = 8,64(2) \text{ \AA}$$

$$b = 13,6(1) \text{ \AA}$$

$$c = 19,3(1) \text{ \AA}$$

$$V = 2,27(3) \times 10^3 \text{ \AA}^3$$

$$\text{com } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

A indexação dos difratogramas de níveis conduz às seguintes extinções sistemáticas: $h\ 0\ 0$ para $h = \text{ímpar}$, $0\ k\ 0$ para $k = \text{ímpar}$ e $0\ 0\ \ell$ para $\ell = \text{ímpar}$ consistentes com o grupo espacial $P2_1\ 2_1\ 2_1$ (nº 19, International Tables for Crystallography, Vol. I, 1965).

II.2.3 - Cálculo do Número de Moléculas por Cella

O número Z de moléculas por cela unitária foi obtido através da fórmula (Ladd e Palmer, 1979):

$$Z = \frac{d_o N V}{M} \quad (\text{II.2.1})$$

onde d_o = densidade observada

N = número de Avogadro

M = massa molecular

V = volume da cela unitária

ou, com a expressão equivalente, após a substituição de N por seu valor tabelado

$$Z = d_o V / (1,66 M) \quad (\text{II.2.2})$$

onde 1,66 é um fator de conversão de unidades.

Como a massa molecular da 20-epiheineanina é $M = 354,50\ \text{g.mol}^{-1}$, obtém-se, com os valores de d_o e V , $Z = 4,5$, o que está bastante afastado de $Z = 4$, o número de posições gerais do grupo espacial $P2_1\ 2_1\ 2_1$. Suspeitou-se, então, da existência de alguma molécula de solvente na recristalização, o que foi efetivamente comprovado durante o refinamento. Assim, considerando a massa molecular da acetona $M_a = 58,09\ \text{g.mol}^{-1}$ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), a verdadeira massa molecular fica $M = 412,59\ \text{g.mol}^{-1}$ e, conseqüentemente, $Z \approx 3,8$,

próximo de $Z = 4$. A densidade calculada, com $Z = 4$, é de 1,22, 5% superior à medida.

II.3 - COLETA DE DADOS NO DIFRATÔMETRO AUTOMÁTICO

II.3.1 - Obtenção dos Parâmetros de Cella

Um monocristal transparente de dimensões 0,20 x 0,43 x 0,48 mm foi colocado numa haste de vidro e colocado numa cabeça goniométrica de um difratômetro CAD4, da Enraf Nonius, centrando o cristal na intersecção dos eixos ϕ , K e ω (CAD4, 1977).

As dimensões da cela unitária foram obtidas a partir do posicionamento angular e refinamento por mínimos quadrados de 18 reflexões centradas automaticamente.

$$\begin{aligned} a &= 8,626(1) \text{ \AA} \\ b &= 13,490(4) \text{ \AA} \\ c &= 19,181(3) \text{ \AA} \\ V &= 2.232(1) \text{ \AA}^3 \\ Z &= 4 \text{ moléculas/cela} \\ \text{Grupo espacial: } &P2_1 2_1 2_1 \end{aligned} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

II.3.2 - Coleta de Dados de Intensidade

A coleta de dados de intensidade foi feita com o tubo de raios-X do difratômetro automático sendo alimentado com uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com radiação $\text{MoK}\alpha$ monocromatizada por cristal de grafite.

As medidas das intensidades foram feitas no modo zig-zag com varredura do tipo θ - 2θ , com velocidade final estabeleci-

da por uma pré-varredura de $20^\circ/\text{min}$, no intervalo de $7^\circ/\text{min}$ e $20^\circ/\text{min}$ e tempo máximo de medida para cada reflexão fixado em 30 s. O ângulo de varredura foi dado por $(1,0 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$. O ângulo θ estava compreendido entre 0° e 22° , com os índices das reflexões variando de -1 a 9 para h, 0 a 14 para k e 0 a 20 para l.

Duas reflexões de controle (1 4 2) e (2 2 2) não apresentaram desvios sistemáticos significativos nas suas intensidades durante a coleta de dados, medidas a cada 60 minutos. Foram medidas 1942 reflexões, sendo 1664 únicas.

II.3.3 - Índice de Consistência Interna

Para obter uma estimativa razoável da qualidade dos dados calcula-se o índice de consistência interna, dado por (Sheldrick, 1976):

$$R_i = \frac{\sum_i^N \left[\sum_{j=1}^N \omega_j (\bar{F}_i - F_j)^2 \right]}{\sum_i (N-1) \left(\sum_{j=1}^N \omega_j F_j^2 \right)} \quad (\text{II.3.1})$$

onde as somas internas são efetuadas sobre as reflexões equivalentes $[F(h k l) = F(\bar{h} \bar{k} \bar{l}) = F(\bar{h} \bar{k} l) = F(\bar{h} k \bar{l}) = F(h \bar{k} \bar{l}) = F(\bar{h} k l) = F(h \bar{k} l) = F(h k \bar{l})]$, para o grupo espacial $P2_1 2_1 2_1$, calculados para dar o valor médio $\bar{F}$, e a soma externa para as reflexões únicas $[F(h k l)]$. Os pesos ω_j são unitários.

O valor de R_i foi de 1,9%, indicando uma boa qualidade dos dados.

II.4 - REDUÇÃO DOS DADOS

De posse das intensidades integradas $I(h)$ é necessário obter os módulos dos fatores de estrutura por meio do processo denominado "redução de dados", o qual leva em consideração dois fatores principais:

- a) Fator de polarização "p", que é uma redução da intensidade do feixe de raios-X devido ao duplo espalhamento produzido pelos cristais monocromador e aquele em estudos (Buerger, 1967).
- b) Fator de Lorentz "L", que leva em conta o fato de os pontos do retículo recíproco atravessarem a esfera de Ewald com velocidades diferentes (Buerger, 1967).

Na equação (I.1.9) a constante de proporcionalidade K' é tomada arbitrariamente igual a 1. O fator de Lorentz - polarização " L_p " depende da geometria do método de coleta, do grau de mosaicidade do cristal monocromador, dos ângulos de Bragg θ_m do monocromador e θ_c do cristal.

$$L_p = [(\text{PERF}) \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2\theta_m} + (1 - \text{PERF}) \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2\theta_m}] \frac{1}{\sin 2\theta_c} \quad (\text{II.4.1})$$

onde PERF é o fator de mosaicidade do monocromador, variando de 0 para o cristal idealmente imperfeito e 1 para um cristal idealmente perfeito. Como é difícil de ser avaliado experimentalmente, utiliza-se $\text{PERF} = 0,5$.

θ_m é o ângulo de Bragg para o cristal monocromador, sendo $12,2^\circ$ com a radiação de Mo.

θ_c é o ângulo de Bragg para o cristal amostra.

Retirando as reflexões sistematicamente ausentes e as equivalentes por simetria, restaram 907 reflexões consideradas como observadas, satisfazendo ao critério $I(h) \geq 3 \sigma(I)$.

Não foi feita a correção por absorção por ser baixo seu coeficiente de absorção ($\mu = 0,48 \text{ cm}^{-1}$).

II.5 - SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA

Empregou-se o programa NORMAL do sistema de programas MULTAN-80 (Main et al., 1980) para obter o gráfico de Wilson (figura 18), que forneceu os fatores de escala e de temperatura isotrópico médio, $K = 0,345$ e $B = 3,8 \text{ \AA}^2$.

O programa calculou os fatores de estrutura normalizados, sendo 564 com $E > 1,2$, selecionando 254 com valor de $E > 1,4$ para a obtenção das relações sigma dois.

A distribuição estatística dos E's (tabela III) mostra que a estrutura apresenta uma distribuição acêntrica, conforme se pode comparar com a tabela II, que contém os valores teóricos das distribuições. Este resultado é consistente com o grupo espacial $P2_1 2_1 2_1$, atribuído ao composto.

O programa MULTAN obteve 4691 relações de fase tipo sigma dois (equação (I.3.56)) e estabeleceu o mapa de convergência para a determinação do conjunto inicial de reflexões.

Nenhuma fase foi aceita pelas relações sigma um (como por exemplo, a equação (I.3.29)) porque a probabilidade associada foi 0,95 e o número de reflexões que contribuíram para a obtenção das fases foi inferior a 3.

A origem foi fixada pelas reflexões 205, 310 e 618, sendo que a última também foi empregada para fixar o enantiomorfo. As fases atribuídas foram: $\phi(205) = 90^\circ$, $\phi(310) = 90^\circ$ porque são reflexões especiais, isto é, cuja projeção é cêntrica, e

Fig. 18 - Gráfico de Wilson para a determinação dos fatores de escala e de temperatura isotrópico médio da 20-epiheineana.

para o enantiomorfo a fase foi $\phi(618) = 45^\circ$.

As outras reflexões do conjunto inicial foram 420, 269 e 6102. A reflexão 420, especial, foi permutada com as fases 180° e 360° . As duas últimas foram permutadas com as fases calculadas pela técnica dos inteiros mágicos, com $\phi(269) = 3x \pmod{360^\circ}$ e $\phi(6102) = 2x \pmod{360^\circ}$. As 14 combinações destas fases

estão na figura 19.

Com o conjunto inicial de 5 reflexões o número de permutações de fases obtido foi de 28, correspondendo ao número de conjuntos de fases. As fases das reflexões que entraram nas relações sigma dois foram calculadas com o emprego da fórmula da tangente e do mapa de convergência.

Tabela III - Distribuição estatística dos fatores de estrutura normalizados.

Valores médios	todos os dados	h k l	0 k l	h 0 l	h k 0
$ E $	0,806	0,810	0,767	0,739	0,866
E^2	1,000	0,992	1,036	0,994	1,159
E^3	1,462	1,419	1,717	1,664	1,844
E^4	2,427	2,287	3,281	3,262	3,344
E^5	4,470	4,064	6,968	7,150	6,764
E^6	8,990	7,838	16,027	16,972	15,038
$ E^2-1 $	0,871	0,847	1,024	1,007	1,014
$(E^2-1)^2$	1,427	1,303	2,209	2,274	2,025
$(E^2-1)^3$	3,710	2,935	8,292	9,168	7,484
$ E^2-1 ^3$	4,345	3,567	9,084	9,976	8,097

O conjunto que apresentou as melhores figuras de mérito, e selecionado para obter o mapa de E, foi o de nº 26: $M_{ab} = 1,0889$, $\Psi_0 = 1,259$, $R_{resid} = 17,94$ e CFM = 2,9427. As fases iniciais deste conjunto foram: $\phi(2\ 0\ 5) = 90^\circ$, $\phi(3\ 1\ 0) = 90^\circ$, $\phi(4\ 2\ 0) = 180^\circ$, $\phi(6\ 1\ 8) = 45^\circ$, $\phi(2\ 6\ 9) = 167^\circ$ e $\phi(6\ 10\ 2) = 231^\circ$.

O mapa de E revelou a posição de 25 átomos compatíveis com a estrutura esperada, faltando apenas um carbono do cicloheptano.

Fig. 19 - Os 14 conjuntos de fases gerados por duas fases desconhecidas pela permutação de inteiros mágicos.

Introduzindo as coordenadas dos 25 átomos no programa para determinação de estruturas SHELX-76 (Sheldrick, 1976), refinou-se o fator de escala k pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa, com a função minimizada (Rollet, 1965; 1970):

$$M = \omega [k |F_{\text{ob}}(\underline{h})| - |F_{\text{c}}(\underline{h})|]^2 \quad (\text{II.5.1})$$

onde ω é o peso aplicado às reflexões, $F_{\text{ob}}(\underline{h})$ e $F_{\text{c}}(\underline{h})$ são os fatores de estrutura observado e calculado, respectivamente.

O índice de discordância R , também conhecido por "fator R " (Buerger, 1967), é dado por:

$$R = \frac{\sum_{\underline{h}} [k |F_{\text{ob}}(\underline{h})| - |F_{\text{c}}(\underline{h})|]}{\sum_{\underline{h}} |F_{\text{ob}}(\underline{h})|} \quad (\text{II.5.2})$$

O índice de discordância consiste no cálculo do resíduo

entre os fatores de estrutura observados e calculados após cada ciclo de refinamento. Um valor baixo de R corresponde a valores de $F_{ob}(\underline{h})$ próximos de $F_c(\underline{h})$ e, conseqüentemente, coordenadas atômicas próximas das reais.

Embora não haja um valor definido de R que assegure uma estrutura correta, ele é largamente empregado como um aferidor do andamento da resolução da estrutura. Nos primeiros estágios da resolução de estruturas deve-se ter em mente um valor de R que forneça uma esperança de obter uma solução. Para uma estrutura de átomos aleatoriamente distribuídos na cela unitária o valor de R é de 83%, se o cristal for centrossimétrico, e de 59% se for não-centrossimétrico (Wilson, 1950).

Com o refinamento do fator de escala o índice R ficou em 32%, portanto o modelo proposto adere satisfatoriamente aos dados experimentais e é possível prosseguir com o refinamento dos parâmetros atômicos. Após 3 ciclos de refinamento por mínimos quadrados das coordenadas fracionárias o fator R caiu para 29% (Cruickshank, 1970). Uma síntese de Fourier diferença revelou a posição do carbono do cicloheptano. Refinando-se novamente o fator de escala, após a inclusão do citado carbono, seguido de 3 ciclos de refinamento das coordenadas posicionais, R convergiu para 25%.

Os quatro maiores picos resultantes de uma Fourier diferença estavam numa conformação que sugeria tratar-se da acetona, o solvente utilizado na recristalização. Ao pico mais alto (de maior densidade eletrônica) foi atribuído o fator de espalhamento atômico do oxigênio; aos demais, do carbono. Refinando 1 ciclo o fator de escala e depois 3 ciclos todas as coordenadas posicionais, o índice R chegou a 15%.

Passou-se ao refinamento dos fatores isotrópicos de temperatura juntamente com as coordenadas posicionais de todos os átomos, ocorrendo a convergência para R em torno de 12%. Neste ponto, com o refinamento anisotrópico efetuado em blocos, por cau

sa da limitada capacidade do computador em armazenar dados, a convergência ocorreu após 5 ciclos, com R chegando a 8,3%.

O fator de temperatura anisotrópico pode ser expresso em três diferentes formas, encontradas na literatura (Buerger, 1970):

$$T(h k \ell) = \exp [-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} \ell^2 c^{*2} + 2U_{12} h k a^* b^* + 2U_{23} k \ell b^* c^* + 2U_{31} \ell h c^* a^*)] \quad (\text{II.5.3})$$

$$T(h k \ell) = \exp [-1/4 (B_{11} h^2 a^{*2} + B_{22} k^2 b^{*2} + B_{33} \ell^2 c^{*2} + 2B_{12} h k a^* b^* + 2B_{23} k \ell b^* c^* + 2B_{31} \ell h c^* a^*)] \quad (\text{II.5.4})$$

$$T(h k \ell) = \exp [-(b_{11} h^2 + b_{22} k^2 + b_{33} \ell^2 + 2b_{12} h k + 2b_{23} k \ell + 2b_{31} \ell h)] \quad (\text{II.5.5})$$

onde a^* , b^* e c^* são as magnitudes dos eixos recíprocos e

$$U_{11} = b_{11}/2\pi^2 a^{*2} = B_{11}/8\pi^2, \text{ etc.} \quad (\text{II.5.6})$$

$$U_{12} = b_{12}/4\pi^2 a^* b^* = B_{12}/8\pi^2, \text{ etc.}$$

No refinamento dos parâmetros atômicos pelo método dos mínimos quadrados (Cruickshank, 1956; 1970) são determinadas as constantes b_{ij} , relacionadas com U_{ij} e B_{ij} pela equação (II.5.6). As constantes b_{ij} são as 9 componentes contravariantes de um tensor simétrico de segunda ordem, já que o fator anisotrópico de temperatura pode ser definido como $\exp [-(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 h_i h_j b_{ij})]$, onde h_i é o i -ésimo índice de uma reflexão $h k \ell$. Os termos com $i \neq j$ podem ser combinados dois a dois: $h_i h_j b_{ij} + h_j h_i b_{ji} = 2h_i h_j b_{ij}$, re

duzindo o número de termos no expoente de 9 para 6, com a introdução do fator explícito 2.

Os mapas de Fourier diferença revelaram picos nas vizinhanças dos átomos da estrutura. A tentativa de considerá-los como hidrogênios conduziu a algumas distâncias C-H e ângulos de valência correspondentes inaceitáveis quimicamente. Optou-se, então, por gerar as coordenadas dos hidrogênios, admitindo-se a configuração e com fator isotrópico de temperatura igual ao do átomo ao qual estão ligados. Apenas 3 dos 32 hidrogênios obtidos por Fourier diferença foram mantidos: HN(1), HO(3) e HC(20). Os dois primeiros participam de pontes de hidrogênio e o último determina a configuração do C(20), com a conseqüente distinção entre os isômeros 20-epiheineanina e heineanina, como será discutido mais adiante. Os parâmetros atômicos dos hidrogênios não foram refinados. Os fatores de estrutura foram calculados com o emprego dos fatores de espalhamento atômico dados por Cromer e Waber (1974).

O sistema de pesos empregado é dado por Sheldrick, 1976):

$$\omega = k/(\sigma^2(F) + gF^2) \quad (\text{II.5.7})$$

com $k = 1,000$ e $g = 0,015716$, onde g e k são parâmetros refinados, e $\sigma(F)$ o desvio padrão.

Duas reflexões, 020 e 002, apresentaram forte atenuação, atribuídas à extinção secundária (Zachariasen, 1963) porque uma inspeção aos fatores de estrutura observados e calculados para estas duas reflexões mostrou que F_c excede F_{ob} por um percentual superior ao fator R . Segundo sugestão de Stout e Jensen (1977), estas reflexões podem simplesmente ser omitidas do refinamento e cálculo de R , caso não se aplique um fator de correção adequado, e assim foi feito.

O refinamento prosseguiu até que os desvios de todos os parâmetros atômicos fossem menores do que seus desvios-padrão. O

fator R, omitindo as reflexões não observadas, foi de 5,6%, e incluindo-as, 13,6%. Considerando o sistema de pesos, o índice $R_w = 5,9\%$ para as reflexões observadas. Na tabela IV está a análise de variância para as classes de reflexões. Os fatores de estrutura observados e calculados estão no ANEXO I.

II.6 - DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINA

Na tabela V estão os parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica equivalentes de todos os átomos, exceto dos hidrogênios. A expressão para o cálculo de B_{eq} é da forma (Hamilton, 1959):

$$B_{eq} = \sum_{ij} T_{ij} B_{ij} \quad (II.6.1)$$

onde T_{ij} são os elementos do tensor métrico e B_{ij} são os elementos do tensor térmico obtido através do refinamento por mínimos quadrados.

Os parâmetros de vibração térmica anisotrópicos com seus respectivos desvios padrão calculados com a equação (II.5.3) estão na tabela VI.

Os parâmetros de vibração térmica dos hidrogênios (tabela VII) foram considerados iguais aos dos carbonos a que estão ligados e suas coordenadas foram geradas admitindo-se a configuração do carbono a que estão ligados, com distância da ligação C-H de $1,0 \text{ \AA}$.

A molécula, com seus átomos identificados, está representada na figura 20 com elipsóides de vibração térmica com 20% de probabilidade (Johnson, 1965); Nelmes, 1969).

Na tabela VIII apresenta-se as distâncias interatômicas e ângulos de valência com seus respectivos desvios padrão.

Tabela IV - Análise de variância

	ppp	ipp	pip	iip	ppi	ipi	pii	iii	todas						
N	126	119	113	113	123	102	113	96	905						
V	108	121	109	105	115	121	102	111	112						
SIN THETA	0.00	- 0.14	- 0.18	- 0.21	- 0.24	- 0.26	- 0.29	- 0.31	- 0.33	- 0.35	- 0.38				
N		96	87	91	107	72	121	97	82	82	70				
V		108	91	118	108	97	102	114	112	131	136				
SQRT (F/FMAX	0.00	- 0.28	- 0.31	- 0.33	- 0.34	- 0.36	- 0.39	- 0.42	- 0.47	- 0.55	- 1.00				
N		92	118	109	52	95	102	85	84	86	82				
V		119	131	120	116	110	104	111	84	90	114				
ABS (H)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	REST
N	124	154	148	136	107	99	77	41	19	0	0	0	0	0	0
V	96	113	103	104	122	132	115	109	127	0	0	0	0	0	0
ABS (K)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	REST
N	78	94	108	108	88	84	71	68	69	46	40	30	14	5	2
V	107	99	114	118	115	91	107	107	107	111	127	121	206	102	92
ABS (L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	REST
N	65	71	74	72	72	71	68	55	51	53	49	40	38	34	92
V	118	125	116	121	119	105	97	100	110	101	116	109	115	119	101

Tabela V - Parâmetros posicionais e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes com os respectivos desvios padrão entre parênteses para a 20-epiheineanina.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	B _{eq} (Å ²)
N(1)	0.1636(6)	-0.0058(4)	1.0345(3)	2.6(2)
C(2)	0.3199(8)	-0.0313(5)	1.0349(4)	2.6(2)
C(3)	0.502(1)	-0.2219(6)	0.9708(5)	4.0(3)
N(4)	0.6006(8)	-0.1496(5)	1.0066(3)	3.3(2)
C(5)	0.610(1)	-0.1616(6)	1.0836(4)	3.8(3)
C(6)	0.522(1)	-0.0865(7)	1.1262(5)	4.9(4)
C(7)	0.3619(8)	-0.0617(6)	1.1000(4)	3.0(3)
C(8)	0.2242(9)	-0.0595(6)	1.1421(4)	3.1(3)
C(9)	0.191(1)	-0.0830(7)	1.2124(4)	4.0(3)
C(10)	0.042(1)	-0.0719(7)	1.2358(5)	5.2(4)
C(11)	-0.076(1)	-0.0332(8)	1.1934(5)	5.0(4)
C(12)	-0.048(1)	-0.0088(7)	1.1243(4)	4.0(3)
C(13)	0.1034(9)	-0.0232(6)	1.1000(4)	3.1(3)
C(14)	0.606(1)	-0.1395(6)	0.8659(4)	3.7(3)
C(15)	0.462(1)	-0.1786(6)	0.8993(4)	3.7(3)
C(16)	0.3461(9)	-0.0918(6)	0.9095(4)	3.7(3)
C(17)	0.4121(9)	-0.0208(6)	0.9678(4)	2.9(3)
C(18)	0.5845(9)	-0.0486(5)	0.9793(4)	2.8(3)
C(19)	0.6669(9)	-0.0479(6)	0.9066(4)	3.1(3)
C(20)	0.8421(9)	-0.0472(6)	0.9140(4)	3.5(3)
C(21)	0.921(1)	-0.0476(9)	0.8418(5)	5.3(4)
C(22)	0.393(1)	0.0863(6)	0.9431(5)	3.4(3)
C(23)	0.475(1)	0.2502(6)	0.9606(6)	6.6(5)
O(1)	0.2962(8)	0.1139(5)	0.9018(3)	5.8(3)
O(2)	0.4847(8)	0.1478(4)	0.9785(3)	5.0(2)
O(3)	0.8939(6)	0.0409(4)	0.9509(3)	3.4(2)
O(1')	0.288(1)	0.3055(7)	1.1352(6)	10.5(5)
C(1')	0.340(2)	0.2409(9)	1.1722(7)	6.4(5)
C(2')	0.249(2)	0.192(1)	1.2248(6)	9.0(6)
C(3')	0.501(2)	0.209(1)	1.1623(8)	10.8(8)

Os ângulos de torção encontram-se na tabela IX.

A equação obtida pelo método dos mínimos quadrados para um plano que contenha o sistema indol e referindo-se aos eixos cristalográficos, está na tabela X, apresentando coordenadas ortogonalizadas e afastamento dos demais átomos em relação a este plano. A equação do plano é da forma $Ax + By + Cz + D = 0$, onde A, B, C e D são constantes e x, y, z são as coordenadas ortogonalizadas.

Tabela VI - Parâmetros de vibração térmica anisotró-
picos com desvios padrão entre parênteses.

ÁTOMO	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
N(1)	0.029(3)	0.031(4)	0.039(4)	0.007(3)	-0.001(3)	0.001(3)
C(2)	0.022(4)	0.035(4)	0.040(4)	0.007(4)	0.001(4)	0.005(3)
C(3)	0.053(6)	0.034(5)	0.066(6)	-0.009(5)	0.010(6)	-0.006(4)
N(4)	0.043(4)	0.029(4)	0.053(4)	-0.002(3)	0.002(4)	0.007(4)
C(5)	0.048(5)	0.051(5)	0.045(5)	0.003(5)	-0.014(5)	0.009(5)
C(6)	0.059(6)	0.074(7)	0.052(6)	0.004(5)	-0.011(5)	0.030(6)
C(7)	0.034(5)	0.042(5)	0.036(4)	0.008(4)	-0.011(4)	0.009(4)
C(8)	0.044(5)	0.033(5)	0.040(5)	-0.011(4)	-0.007(4)	0.001(4)
C(9)	0.044(5)	0.064(6)	0.042(5)	0.002(5)	0.002(5)	0.007(5)
C(10)	0.091(9)	0.057(6)	0.047(6)	-0.005(5)	0.007(6)	-0.012(6)
C(11)	0.060(6)	0.081(8)	0.048(6)	-0.017(6)	0.009(5)	0.002(6)
C(12)	0.053(6)	0.061(6)	0.037(5)	0.005(4)	-0.007(4)	-0.008(5)
C(13)	0.030(4)	0.047(5)	0.040(4)	-0.012(4)	0.005(4)	-0.013(4)
C(14)	0.049(5)	0.048(5)	0.042(5)	-0.019(4)	0.021(4)	0.004(4)
C(15)	0.052(5)	0.048(5)	0.042(6)	-0.010(5)	-0.001(4)	-0.014(4)
C(16)	0.045(5)	0.053(6)	0.042(5)	-0.008(4)	0.003(4)	-0.008(5)
C(17)	0.034(4)	0.039(5)	0.040(5)	-0.014(4)	-0.001(4)	0.002(4)
C(18)	0.042(5)	0.023(4)	0.043(5)	0.001(4)	0.009(4)	-0.006(4)
C(19)	0.037(4)	0.033(4)	0.046(5)	0.005(4)	0.003(4)	-0.005(4)
C(20)	0.036(5)	0.050(5)	0.046(5)	0.001(5)	-0.007(4)	0.008(4)
C(21)	0.029(5)	0.109(8)	0.065(6)	-0.001(6)	0.001(5)	-0.003(6)
C(22)	0.042(5)	0.042(5)	0.044(5)	0.001(5)	0.015(5)	0.007(5)
C(23)	0.105(8)	0.029(6)	0.12(1)	0.001(6)	-0.008(8)	0.007(6)
O(1)	0.081(5)	0.070(5)	0.070(4)	0.017(4)	-0.025(4)	0.029(4)
O(2)	0.076(4)	0.031(3)	0.083(5)	0.004(5)	-0.019(4)	0.002(3)
O(3)	0.038(3)	0.049(3)	0.043(3)	0.006(3)	-0.008(3)	-0.005(3)
O(1')	0.133(8)	0.089(6)	0.177(9)	0.081(7)	0.024(7)	0.010(6)
C(1')	0.11(1)	0.057(7)	0.079(8)	-0.012(7)	0.001(8)	-0.004(7)
C(2')	0.16(1)	0.091(9)	0.086(9)	0.042(8)	0.03(1)	-0.03(1)
C(3')	0.14(1)	0.17(2)	0.10(1)	0.06(1)	0.01(1)	0.01(1)

Tabela VII - Parâmetros não refinados dos átomos
de hidrogênio da 20-epiheineanina.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	B _{eq} (Å ²)
HN(1)	0.1032	0.0252	0.9918	2.60
HC(3)	0.5594	-0.2914	0.9632	3.60
H'C(3)	0.3905	-0.2417	0.9950	3.60
HC(5)	0.7122	-0.1607	1.1056	3.90
H'C(5)	0.5550	-0.2331	1.0952	3.90
HC(6)	0.5865	-0.0177	1.1309	5.00
H'C(6)	0.5220	-0.1008	1.1818	5.00
HC(9)	0.2782	-0.1021	1.2438	4.00
HC(10)	0.0276	-0.0954	1.2889	4.00
HC(11)	-0.1898	-0.0274	1.2196	5.00
HC(12)	-0.1491	0.0225	1.0931	4.00
HC(14)	0.6980	-0.1864	0.8601	3.70
H'C(14)	0.5995	-0.1233	0.8197	3.70
HC(15)	0.4339	-0.2406	0.8706	7.00
HC(16)	0.3439	-0.0490	0.8615	3.70
H'C(16)	0.2382	-0.1219	0.9254	3.70
HC(18)	0.6245	0.0026	1.0169	2.80
HC(19)	0.6298	0.0140	0.8697	3.20
HC(20)	0.8890	-0.1118	0.9387	3.50
HC(21)	0.8833	0.0208	0.8099	5.30
H'C(21)	0.8954	-0.1103	0.8212	5.30
H"C(21)	1.0440	-0.0391	0.8480	5.30
HC(23)	0.5574	0.2924	0.9920	6.80
H'C(23)	0.3610	0.2779	0.9686	6.80
H"C(23)	0.5077	0.2601	0.9058	6.80
HO(3)	0.8188	0.0996	0.9321	3.40
HC(2')	0.3156	0.1353	1.2528	8.90
H'C(2')	0.1479	0.1591	1.2030	8.90
H"C(2')	0.2133	0.2474	1.2640	8.90
HC(3')	0.5384	0.1475	1.1992	11.20
H'C(3')	0.5902	0.2685	1.1733	11.20
H"C(3')	0.5321	0.1808	1.1103	11.20

Fig. 20 - Representação ORTEP da 20-epiheineanina com elipsóides de vibração e átomos identificados.

Tabela VIII - a) Distâncias interatômicas ($\text{\AA}$) com desvios padrão entre parênteses.

N(1)-C(13)	1.380(9)	C(11)-C(12)	1.388(13)
N(1)-C(2)	1.391(9)	C(12)-C(13)	1.402(11)
C(2)-C(7)	1.364(10)	C(14)-C(15)	1.499(12)
C(2)-C(17)	1.519(10)	C(14)-C(19)	1.552(11)
C(3)-N(4)	1.466(11)	C(15)-C(16)	1.549(12)
C(3)-C(15)	1.530(13)	C(16)-C(17)	1.579(11)
N(4)-C(5)	1.487(10)	C(17)-C(18)	1.550(10)
N(4)-C(18)	1.465(9)	C(17)-C(22)	1.529(11)
C(5)-C(6)	1.507(13)	C(18)-C(19)	1.566(11)
C(6)-C(7)	1.507(12)	C(19)-C(20)	1.517(11)
C(7)-C(8)	1.437(10)	C(20)-C(21)	1.545(12)
C(8)-C(9)	1.413(11)	C(20)-O(3)	1.453(10)
C(8)-C(13)	1.407(11)	C(22)-O(1)	1.211(11)
C(9)-C(10)	1.377(14)	C(22)-O(2)	1.330(11)
C(10)-C(11)	1.402(14)	C(23)-O(2)	1.425(11)

b) Ângulos de valência ($^{\circ}$)

C(2)-N(1)-C(13)	108.5(6)	C(3)-C(15)-C(14)	109.3(7)
N(1)-C(2)-C(7)	109.7(6)	C(3)-C(15)-C(16)	108.7(7)
N(1)-C(2)-C(17)	118.6(6)	C(14)-C(15)-C(16)	108.9(7)
C(7)-C(2)-C(17)	131.7(6)	C(15)-C(16)-C(17)	108.4(6)
N(4)-C(3)-C(15)	107.3(7)	C(2)-C(17)-C(16)	110.8(6)
C(3)-N(4)-C(5)	115.2(6)	C(2)-C(17)-C(18)	111.0(6)
C(3)-N(4)-C(18)	113.3(6)	C(2)-C(17)-C(22)	107.2(6)
C(5)-N(4)-C(18)	117.4(6)	C(16)-C(17)-C(18)	107.5(6)
N(4)-C(5)-C(6)	115.8(7)	C(16)-C(17)-C(22)	108.4(6)
C(5)-C(6)-C(7)	115.6(7)	C(18)-C(17)-C(22)	112.0(6)
C(2)-C(7)-C(6)	128.0(7)	N(4)-C(18)-C(17)	107.9(6)
C(2)-C(7)-C(8)	106.8(6)	N(4)-C(18)-C(19)	106.3(6)
C(6)-C(7)-C(8)	125.1(7)	C(17)-C(18)-C(19)	107.9(6)
C(7)-C(8)-C(9)	134.2(7)	C(14)-C(19)-C(18)	112.8(6)
C(7)-C(8)-C(13)	107.2(6)	C(14)-C(19)-C(20)	112.8(6)
C(9)-C(8)-C(13)	118.6(7)	C(18)-C(19)-C(20)	111.7(6)
C(8)-C(9)-C(10)	118.3(8)	C(19)-C(20)-C(21)	111.0(6)
C(9)-C(10)-C(11)	122.1(8)	C(19)-C(20)-O(3)	111.0(6)
C(10)-C(11)-C(12)	121.1(9)	C(21)-C(20)-O(3)	107.6(7)
C(11)-C(12)-C(13)	116.6(8)	C(17)-C(22)-O(1)	124.5(8)
N(1)-C(13)-C(8)	107.7(6)	C(17)-C(22)-O(2)	111.6(7)
N(1)-C(13)-C(12)	129.1(7)	O(1)-C(22)-O(2)	123.5(8)
C(8)-C(13)-C(12)	123.2(7)	C(22)-O(2)-C(23)	116.7(8)
C(15)-C(14)-C(19)	110.2(7)		

Tabela IX - Ângulos de torção.

Sistema de anéis iso-quinuclidinos

C(18)-C(17)-C(16)-C(15)	-14.3
C(17)-C(16)-C(15)-C(14)	69.7
C(16)-C(15)-C(14)-C(19)	-51.1
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	-16.2
C(14)-C(19)-C(18)-C(17)	71.3
C(19)-C(18)-C(17)-C(16)	-52.2

C(18)-N(4)-C(3)-C(15)	-21.8
N(4)-C(3)-C(15)-C(14)	-46.9
C(3)-C(15)-C(14)-C(19)	67.5
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	-16.2
C(14)-C(19)-C(18)-N(4)	-48.5
C(19)-C(18)-N(4)-C(3)	72.8

C(18)-C(17)-C(16)-C(15)	-14.3
C(17)-C(16)-C(15)-C(3)	-49.4
C(16)-C(15)-C(3)-N(4)	71.8
C(15)-C(3)-N(4)-C(18)	-21.8
C(3)-N(4)-C(18)-C(17)	-44.6
N(4)-C(18)-C(17)-C(16)	64.2

Sistema indol

C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	3.4
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	- 3.2
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.1
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	0.6
C(12)-C(13)-C(8)-C(9)	- 0.3
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	- 1.7

C(7)-C(8)-C(13)-N(1)	- 1.2
C(8)-C(13)-N(1)-C(2)	- 0.4
C(13)-N(1)-C(2)-C(7)	1.9
N(1)-C(2)-C(7)-C(8)	- 2.6
C(2)-C(7)-C(8)-C(13)	2.3

Ciclo_heptano

C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	53.3
C(6)-C(7)-C(2)-C(17)	- 5.8
C(7)-C(2)-C(17)-C(18)	1.5
C(2)-C(17)-C(18)-N(4)	-57.1
C(17)-C(18)-N(4)-C(5)	93.5
C(18)-N(4)-C(5)-C(6)	-31.5
N(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-43.0

Radicais

C(21)-C(20)-C(19)-C(14)	-59.1
O(3)-C(20)-C(19)-C(14)	-178.6
HC(20)-C(20)-C(19)-C(18)	-63.4
C(20)-C(19)-C(18)-C(17)	-164.9
C(20)-C(19)-C(18)-N(4)	75.4
C(23)-O(2)-C(22)-O(1)	6.0
O(2)-C(22)-C(17)-C(16)	161.5
O(1)-C(22)-C(17)-C(18)	-143.9
O(1)-C(22)-C(17)-C(2)	94.1

C(21)-C(29)-C(19)-C(18)	-179.4
O(3)-C(20)-C(19)-C(18)	61.0
HC(20)-C(20)-C(19)-C(14)	57.0
C(20)-C(19)-C(14)-C(15)	-139.3
C(23)-O(2)-C(22)-C(17)	179.1
O(2)-C(22)-C(17)-C(18)	43.1
O(2)-C(22)-C(17)-C(2)	-78.9
O(1)-C(22)-C(17)-C(16)	-25.5

Outros

C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-131.4
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	53.3
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	4.6
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	-173.9
C(6)-C(7)-C(2)-N(1)	173.5
C(6)-C(7)-C(2)-C(17)	- 5.8
C(18)-C(17)-C(2)-N(1)	-177.7
C(18)-C(17)-C(2)-C(7)	1.5
C(17)-C(2)-C(7)-C(8)	178.2
C(17)-C(2)-N(1)-C(13)	-178.7

Tabela X - Coordenadas ortogonalizadas dos átomos
da molécula com as distâncias (Å) ao
plano do sistema indol.

A EQUAÇÃO DO PLANO É $-0,2278.X - 0,9347.Y - 0,2728.Z - 5,6673 = 0$

ÁTOMO	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>DISTÂNCIA</u>	<u>DESVIO PADRÃO</u>
----- ÁTOMOS NO PLANO -----					
N(1)	1.4112	-0.0782	19.8427	0.005	0.006
C(2)	2.7595	-0.4222	19.8504	0.018	0.007
C(7)	3.1217	-0.8323	21.0991	-0.022	0.008
C(8)	1.9339	-0.8027	21.9066	0.000	0.008
C(9)	1.6476	-1.1197	23.2550	-0.006	0.009
C(10)	0.3623	-0.9699	23.7039	0.024	0.010
C(11)	-0.6556	-0.4479	22.8906	-0.010	0.010
C(12)	-0.4140	-0.1187	21.5652	-0.011	0.009
C(13)	0.8919	-0.3130	21.0991	0.000	0.007
----- OUTROS ÁTOMOS -----					
C(3)	4.3303	-2.9934	18.6209	2.399	0.008
N(4)	5.1808	-2.0181	19.3076	1.106	0.006
C(5)	5.2619	-2.1800	20.7845	0.836	0.008
C(6)	4.5028	-1.1669	21.6016	-0.161	0.010
C(14)	5.2274	-1.8819	16.6088	1.704	0.008
C(15)	3.9852	-2.4093	17.2495	2.306	0.008
C(16)	2.9855	-1.2384	17.4451	1.385	0.008
C(17)	3.5548	-0.2806	18.5634	0.055	0.008
C(18)	5.0419	-0.6556	18.7840	0.007	0.007
C(19)	5.7527	-0.6462	17.3895	0.217	0.007
C(20)	7.2640	-0.6367	17.5314	-0.175	0.008
C(21)	7.9445	-0.6421	16.1466	0.053	0.011
C(22)	3.3900	1.1642	18.0896	-1.128	0.008
C(23)	4.0974	3.3752	18.4253	-3.448	0.009
O(1)	2.5550	1.5365	17.2974	-1.070	0.007
O(2)	4.1810	1.9938	18.7686	-2.269	0.006
O(3)	7.7108	0.5517	18.2392	-1.581	0.005
O(1')	2.4843	4.1212	21.7743	-4.691	0.010
C(1)	2.9328	3.2497	22.4840	-4.172	0.012
C(2')	2.1479	2.5901	23.4929	-3.652	0.013
C(3')	4.3216	2.8194	22.2941	-4.035	0.018
HC(20)	7.6685	-1.5082	18.0052	0.418	0.000
HN(1)	0.8902	0.3399	19.0237	-0.043	0.000
HO(3)	7.0630	1.3436	17.8786	-2.075	0.000

A equação do plano é:

$$- 0,2278 x - 0,9347 y - 0,2728 z - 5,6673 = 0$$

Este plano forma ângulos de 77° , 21° e 74° com as direções (1 0 0), (0 1 0) e (0 0 1), respectivamente. A distância deste plano à origem cristalográfica é de $5,67 \text{ \AA}$.

II.7 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

O sistema indol [C(2), C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12), C(13) e N(1)] é plano, com as distâncias máximas dos átomos componentes ao respectivo plano de mínimos quadrados na ordem do dobro do desvio padrão, conforme a tabela X. As normais aos planos dos anéis benzênico [C(8), C(9), C(10), C(11), C(12) e C(13)] e pirrol [C(2), C(7), C(8), C(13) e N(1)] formam um ângulo de $0,9^{\circ}$. Por outro lado, os ângulos de torção (tabela IX) indicam um pequeno desvio da planaridade, porém dentro do erro experimental. O valor médio dos ângulos de valência internos do anel benzênico é de $120,0^{\circ}$ e o valor médio das respectivas ligações C-C é de $1,398 \text{ \AA}$, em boa concordância com $120,0^{\circ}$ e $1,395 \text{ \AA}$, respectivamente, dados pelas International Tables for X-Ray Crystallography, vol. III (1974).

Na tabela XI são apresentadas as distâncias C-C e C-N, bem como os ângulos de valência do anel pirrólico, comparados com os valores análogos encontrados em alguns alcalóides indóis selecionados arbitrariamente, tais como a capuronina (Riche, 1980), andranginina (Riche e Pascard-Billy, 1979) e vincamina (Weber e Petcher, 1973). A comparação da estrutura apresentada com os alcalóides citados decorre da escassez de dados na literatura, encontrando-se um único alcalóide semelhante, a ibogaína, na busca efetuada por computador no Cambridge Crystallographic Database

(1978). Com exceção da ibogaína, (Arai, Coppola e Jeffrey, 1960), os três mencionados alcalóides têm em comum com a 20-epiheineanina o sistema indol e, um deles, um cicloheptano. O anel pirrol, comum aos compostos, serve como parâmetro de comparação.

Figura XI - Distâncias e ângulos interatômicos do anel pirrol na 20-epiheineanina, comparados aos equivalentes de alguns alcalóides indóis.

distância ou ângulo	epihei- neanina	capuro- nina	andran- ginina	vinca- mina	média
C(13)-C(8)	1,407(11)	1,407(6)	1,402(3)	1,413(6)	1,407(7)
C(8)-C(7)	1,437(10)	1,436(5)	1,437(3)	1,430(6)	1,435(6)
C(7)-C(2)	1,364(10)	1,369(5)	1,370(3)	1,352(6)	1,364(6)
N(1)-C(13)	1,380(9)	1,391(5)	1,375(3)	1,391(6)	1,384(6)
N(1)-C(2)	1,391(9)	1,386(5)	1,390(3)	1,394(6)	1,390(6)
C(13)-C(8)-C(7)	107,2(6)	106,8(3)	107,0(3)	107,2(4)	107,0(4)
C(8)-C(7)-C(2)	106,8(6)	107,6(3)	107,5(3)	107,4(3)	107,3(4)
N(1)-C(13)-C(8)	107,7(6)	107,6(3)	107,6(3)	107,3(4)	107,6(4)
N(1)-C(2)-C(7)	109,7(6)	109,1(3)	108,4(3)	110,1(4)	109,3(4)
C(13)-N(1)-C(2)	108,5(6)	108,8(3)	109,5(3)	108,0(4)	108,7(4)
C(7)-C(8)-C(9)	134,2(7)	134,4(4)	134,1(3)	133,3(5)	134,0(5)
C(8)-C(7)-C(6)	125,1(7)	124,6(3)	125,2(3)	131,0(4)*	125,0(4)

* Ver explicação no texto.

Na vincamina, o ângulo de valência externo, de $131,0^\circ$, formado por um carbono diretamente ligado ao sistema indol, está em discordância apenas aparente porque ele faz parte de um ciclohexano, o que não acontece com as outras estruturas.

Na tabela XII pode-se observar que o número de reflexões por parâmetro refinado, mais baixo no caso da 20-epiheineanina, é possivelmente uma razão de os desvios padrão serem maiores na estrutura em discussão, quando comparados aos das demais, devido ao menor número de reflexões observadas e, além disso, à inclusão da acetona de solvatação no refinamento. Por outro lado, a inclusão da acetona no refinamento produziu um fator R mais baixo do que seria de esperar porque um modelo com maior número de parâ-

metros geralmente adere mais satisfatoriamente aos dados experimentais (Hamilton, 1965). O fator de temperatura relativamente alto apresentado pelos átomos da acetona é provavelmente uma razão do baixo número de reflexões observadas. A molécula de acetona pode estar relativamente desordenada como se pode constatar pelos seus altos parâmetros de temperatura equivalentes (Tabela V).

Tabela XII - Comparação do nº de reflexões observadas entre alguns alcalóides.

	20-epihej neanina	capuro nina	andran ginina	vinca- mina
nº de refl. observadas	907	1305	2145	1341
nº de át. na unid. assimétrica.	30	25	25	25
nº refl./parâmetro	3,4	5,6	9,5	6,0
R final	5,6%	5,6%	5,1%	4,2%

Na figura 21 apresenta-se as distâncias (positivas, para "cima") dos átomos do cicloheptano ao plano π , de mínimos quadrados, passando pelos carbonos C(6), C(7), C(2) e C(17), cuja normal forma um ângulo de $4,3^\circ$ com a normal ao plano do sistema indol. O cicloheptano é tão plano quanto compatível com os ângulos de valência, correspondendo a uma configuração de bote distorcido. Considerando-se o ponto médio entre os carbonos C(7) e C(2), juntamente com C(6), C(5), N(4), C(18) e C(17), é possível estabelecer-se uma semelhança com um bote distorcido de um ciclohexano. Outros dois alcalóides, a ibogaína e a andranguina, apresentam o cicloheptano com configuração de cadeira distorcida e de meia cadeira, respectivamente.

O eixo central do sistema tricíclico iso-quinuclidino, C(18) - C(15), forma um ângulo de $83,6^\circ$ com o plano do sistema indol. O grupo C(20), C(21) é cis em relação ao nitrogênio iso-quinuclidino N(4), tal como ocorre na ibogaína.

Fig. 21 - Conformação do cicloheptano como um ciclohexano em forma de bote distorcido.

A distância média nas ligações C - C do cicloheptano e do sistema iso-quinuclidino é de 1,534 Å (exceto C(7) - C(2) do anel pirrol) com desvio máximo de 0,032 Å, e o ângulo de valência médio é de 110,7° (exceto C(17) - C(2) - C(7) e C(2) - C(7) - C(6)), em concordância com os comprimentos de ligações esperados para ligações simples.

Na figura 22 esquematiza-se em a) o sistema iso-quinuclidino e em b) uma projeção ao longo do eixo C(18) - C(15) com indicação dos ângulos formados pelos planos que contém cada um dos átomos e o eixo. As equações dos planos são dadas na tabela XIII.

Fig. 22 - a) Esquema do sistema iso-quinuclidino
b) Projeção ao longo do eixo C(15) - C(18) com os ângulos dos planos dos átomos e o eixo.

Tabela XIII - Equações dos planos do sistema iso-quinuclidino num sistema ortogonali-
zado.

C(19)-C(18)-C(15)	- 0,6538x + 0,6815y - 0,3287z + 9,9168 = 0
C(17)-C(18)-C(15)	0,2558x + 0,5447y - 0,7987z + 14,0694 = 0
N(4)-C(18)-C(15)	0,8685x - 0,0982y - 0,4859z + 4,6829 = 0
C(14)-C(15)-C(18)	- 0,5354x + 0,7154y - 0,4490z + 11,6016 = 0
C(16)-C(15)-C(18)	0,3873x + 0,4638y - 0,7968z + 13,3181 = 0
C(3)-C(15)-C(18)	0,9073x - 0,2528y - 0,3359z + 1,5698 = 0

Os três anéis que constituem o sistema iso-quinuclidi-
no apresentam conformação de bote com pequena distorção. A dobra-
dura ("puckering", em inglês) de um anel de N lados ($N > 3$) pode
ser descrita matematicamente por coordenadas propostas por Cremer

e Pople (1975), com os desvios padrão apresentados por Taylor (1980) e também por Norrestam (1981), numa forma simplificada. Nos APÊNDICES I e II apresenta-se uma breve descrição do método de obter as coordenadas de dobra e os respectivos programas de computador para calculá-las e estimar seus desvios padrão.

Na tabela XIV estão as coordenadas de dobra com os desvios padrão entre parênteses, estimados de acordo com Norrestam (1981).

Tabela XIV - Coordenadas de dobra com desvios padrão entre parênteses.

Anel	Q	θ	φ
C (15) ,C (14) ,C (19) ,C (18) ,C (17) ,C (16)	0,887 (8) Å	-88,8 (5) °	14,3 (5) °
C (15) ,C (16) ,C (17) ,C (18) ,N (4) ,C (3)	0,836 (8) Å	87,5 (6) °	17,4 (6) °
C (15) ,C (3) ,N (4) ,C (18) ,C (19) ,C (14)	0,839 (8) Å	-89,0 (6) °	165,8 (6) °

Com o conjunto destas coordenadas polares (Q, θ, φ) para um dado anel é possível calcular as distâncias perpendiculares de cada átomo a um plano médio que passa pelo centro geométrico do sistema. Para o caso de um anel de N = 6 lados estas distâncias são calculadas por:

$$z_j = (2/N)^{1/2} \sum_{m=2}^{N/2-1} q_m \cos [\phi_m + 2\pi m(j-1)/N] + N^{-1/2} q_{N/2} (-1)^{j-1} \tag{II.7.1}$$

onde $m = 2$
 $q_m = q_2 = Q \sin \theta$
 $q_{N/2} = q_3 = Q \cos \theta$
 $\phi_m = \phi$

De acordo com o artigo de Cremer e Pople (1975), o sistema de coordenadas polares (Q, θ, ϕ) permite representar todos os tipos de dobra (para uma dada amplitude Q) sobre a superfície de uma esfera. Assim, pontos localizados sobre o equador desta esfera, com $\theta = 90^\circ$, de tal forma que $q_3 = 0$ e $q_2 = Q$ corresponderiam a uma série de seis conformações tipo bote à medida que variasse o ângulo de fase ϕ ($\phi = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ$) e de uma série de seis conformações de bote torcido ($\phi = 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ, 330^\circ$). Pelo exposto, e examinando a tabela XIV, é fácil constatar-se que os três anéis do sistema iso-quinuclidino têm a configuração de bote levemente distorcido, pois os desvios das fases ϕ em relação a 0° e 180° é superior ao desvio padrão de cada um.

O cicloheptano, considerado como um ciclohexano em forma de bote distorcido, apresenta as seguintes coordenadas de dobra: $Q, \theta, \phi: 0,835(9)\text{\AA} ; 86,1(6)^\circ; 164,4(6)^\circ$. Segundo a interpretação sugerida por Pople e Cremer (1975), com estas coordenadas e com a equação (II.7.1) calcula-se as distâncias z_j de cada um dos átomos do anel, considerado como um ciclohexano, resultado:

$C'(2): z_1 = 0,32 \text{\AA} ; C(17): z_2 = 0,14 \text{\AA} ; C(18): z_3 = -0,49 \text{\AA} ;$
 $N(4): z_4 = 0,37 \text{\AA} ; C(5): z_5 = 0,10 \text{\AA} \text{ e } C(6): z_6 = -0,44 \text{\AA} .$

Nos trabalhos de Matos et al. (1976) e Wenkert et al. (1976) os dados espectrais por infravermelho e ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C), obtidos em soluções de CHCl_3 e CDCl_3 , respectivamente, permitiram inferir que, nesta solução, há uma ponte de hidrogênio intramolecular entre $\text{O}(3)\text{-HO}(3)\dots\text{N}(4)$. O espectro infravermelho em pastilha de KBr, desta substância recristalizada em acetona revelou a presença deste solvente ($\nu \text{ C} = 0\ 1710\ \text{cm}^{-1}$). O espectro infravermelho de cristais obtidos por recristalização em ciclohexano revelou a ausência desta banda.

Bellefon et al. (1975), baseados em espectroscopia do ultravioleta, infravermelho e ressonância magnética nuclear fize-

ram deduções iguais aos trabalhos supra citados, apresentando a estrutura enantiomorfa. O alcalóide analisado é um dos presentes na planta P. mocquerysii (Aug. DC.)Mgf var. pendula Mgf, encontrada na ilha de Madagáscar.

A análise cristalográfica revelou duas pontes de hidrogênio. Duas moléculas de 20-epiheineanina estão ligadas entre si por uma ponte de hidrogênio $N(1)^i - HN(1)^i \dots O(3)$, onde i corresponde à operação de simetria $1 + x, y, z$. Uma molécula de acetona está ligada a uma de 20-epiheineanina por uma ponte de hidrogênio $O(3) - HO(3) \dots O(1')^{ii}$, onde ii corresponde à operação $1/2 + x, 1/2 - y, 2 - z$. As pontes estão indicadas na figura 24 e suas características geométricas na tabela XV. A distância $N(4) \dots O(3)$ é de $3,761 \text{ \AA}$, indicando uma conformação incompatível com a existência de ponte de hidrogênio intramolecular no cristal, como foi detectado para o composto em solução de $CDCl_3$. Em solução as pontes de hidrogênio intermoleculares podem ser destruídas e a unidade contendo o grupo hidroxila pode assumir conformação diferente daquela observada no cristal.

Os dados espectrais e cristalográficos não permitem a distinção entre os dois enantiomorfos V e VI (Figura 23), conduzindo, portanto, a uma configuração relativa (Braz F9, 1984).

A distância do HC(20) ao N(4) é de $2,854 \text{ \AA}$, e do C(21) ao N(4) é de $4,419 \text{ \AA}$, confirmando a estrutura deduzida para a 20-epiheineanina com a análise de dados espectrais.

Na figura 25 apresenta-se uma projeção estereoscópica produzida com o programa ORTEP (Johnson, 1965) do empacotamento molecular gerado pelas quatro operações de simetria do grupo espacial, com as quatro respectivas acetonas de solvatação.

Fig. 23 - Conformação das estruturas enantiomórficas (V) e (VI) da 20-epiheineanina no cristal e conformação em solução (CD ou CHCl_3) (Va) e (VIa).

Fig. 24 - Pontes de hidrogênio. $(i) = 1+x, y, z$;
 $(ii) = 1/2+x, 1/2-y, 2-z$ na 20-epiheineanina.

Tabela XV - Distâncias (Å) e ângulos (°) das pontes de hidrogênio

D-H.....A	D.....A	D-H(*)	H.....A	<D-H....A
N(1) ⁱ -HN(1) ⁱ ..O(3)	2,895(11)	1,057	1,980(5)	143,0(8)
O(3)-HO(3)....O(1') ⁱⁱ	2,802(12)	1,085	1,837(9)	146,0(8)
(*) não refinadas		Código de simetria		
		(i)	l+ x y z	
		(ii)	1/2+ x 1/2-y 2-z

Fig. 25 - Vista estereoscópica do empacotamento molecular da 20-epiheineanina.

CAPÍTULO III

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO ACETONÍDEO DO ÁCIDO ROTÚNDICO BENZENO SOLVATADO

III.1 - INTRODUÇÃO

O uso freqüente de certas plantas para fins medicinais levou inúmeros pesquisadores a procurar conhecer seus princípios ativos. O estudo sistemático destas plantas conduziu os cientistas a tentar modificações estruturais com o objetivo de compreender as correspondentes propriedades químicas e depois passar a sintetizá-las. Com isto houve um distanciamento dos produtos naturais em favor de medicamentos sintetizados em laboratórios, produzidos em escala industrial.

Atualmente há uma revalorização da pesquisa sobre propriedades medicinais de plantas conhecidas pelas tradições popular e indígena. O conhecimento da composição química de uma planta medicinal contribui para a descoberta de suas propriedades biológicas através de testes farmacológicos das substâncias isoladas.

A casca amarela e muito amarga da raiz da planta medicinal da família das Rubiaceae, Guettarda angelica Mart., nativa das regiões nordeste e central do Brasil, tem sido utilizada na medicina popular, entre outros usos, como redutora da febre (Braga, 1976). O extrato aquoso da planta mostrou um efeito hipoglicemiante em ratos (Tavares e Sousa, 1979).

Da Guettarda angelica foi isolado um triterpenóide pouco usual, cujo estudo químico foi tema da Dissertação de Mestrado de Miriam Pinheiro de Sousa (1981). (Uma comunicação foi publicada em Ciência e Cultura, 1982, 34, (Supl.), 491, São Paulo).

A substância, recristalizada em benzeno: acetona (1:1), foi enviada pela Profª Maria Iracema de Lacerda Machado, do Depar

tamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará para esclarecer por difração de raios-X a estrutura inicialmente proposta do triterpenóide (I) $C_{30}H_{42}O_7$, que possivelmente existiria em equilíbrio com o ceto-ácido (II), (Fig. 26).

Fig. 26 - Triterpenóide (I) em equilíbrio com o ceto-ácido (II)

A análise do extrato da planta citada com os espectros ^{13}C NMR e 1H NMR, espectro de massa e isolamento dos componentes foi descrito no artigo submetido à publicação (Sousa et al., 1983).

III.2 - MEDIDA DA DENSIDADE

Os monocristais são transparentes, de forma paralelepipedica, com dimensões maiores em torno de 1 mm. A densidade foi medida pelo método da flotação, dissolvendo brometo de potássio (KBr) em água destilada. A medida da densidade da solução, quando igual à do cristal, foi feita com a balança de Mohr-Westphal, resultando em $d_0 = 1,05 \text{ Mg.m}^{-3}$.

III.3 - COLETA DE DADOS NO DIFRATÔMETRO AUTOMÁTICO E REDUÇÃO DE DADOS

O monocristal selecionado possuía dimensões $0,33 \times 0,28 \times 0,06$ mm e foi colado numa fibra de vidro, sendo colocado numa cabeça goniométrica de um difratômetro automático CAD-4, da Enraf Nonius.

Os parâmetros de cela foram refinados por mínimos quadrados usando-se 23 reflexões centradas automaticamente.

Os dados cristalográficos são:

$$a = 11,353(2) \text{ \AA}$$

$$b = 13,111(4) \text{ \AA}$$

$$c = 24,049(3) \text{ \AA}$$

$$V = 3580(2) \text{ \AA}^3$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ; \text{ Grupo espacial: } P2_1 2_1 2_1$$

Fórmula bruta: $C_{33} H_{52} O_5 \cdot C_6 H_6$ (encontrada nesta determinação de estrutura)

$$Z = 4$$

$$F(000) = 1328$$

$$M = 607,0 \text{ g}$$

$$d = 1,12 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$d_o = 1,05 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$$

As medidas das intensidades foram feitas no modo zig-zag, com varredura do tipo θ - 2θ , com velocidade final estabelecida por uma pré-varredura de $20^\circ/\text{min}$, no intervalo de $3^\circ/\text{min}$ e $20^\circ/\text{min}$ e tempo máximo de medida para cada reflexão de 20 s. O ângulo estava compreendido entre 0° e 21° , com radiação de molibdênio ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), monocromatizada por cristal de grafite.

Duas reflexões, (110) e (232), empregadas para controle de intensidade, não sofreram variação significativa de intensidade dentro de 10%, medidas a cada 60 minutos.

Para a obtenção de um conjunto de reflexões únicas, foram coletadas as intensidades das reflexões correspondentes a 1/8 da esfera de reflexão porque a simetria de Laue é mmm para o sistema ortorrômbico, tendo-se:

$$I_{h k \ell} = I_{\bar{h} k \ell} = I_{h \bar{k} \ell} = I_{h k \bar{\ell}} = I_{\bar{h} \bar{k} \ell} = I_{h \bar{k} \bar{\ell}} = \\ = I_{\bar{h} k \bar{\ell}} = I_{h \bar{k} \bar{\ell}}$$

Assim, foram coletadas as intensidades de 2529 reflexões, sendo 2234 únicas. Os índices das reflexões foram: h variando de -1 a 11, k de 0 a 13 e ℓ de 0 a 24. O índice -1, incluído para h , permitiu o cálculo do índice de consistência interna, calculado com a equação (II.3.1), que resultou em $R = 2,35\%$.

Com a supressão das reflexões sistematicamente ausentes ($h 0 0$, $h = \text{ímpar}$; $0 k 0$, $k = \text{ímpar}$; $0 0 \ell$, $\ell = \text{ímpar}$), foram mantidas aquelas que satisfizessem à relação $I \geq 2\sigma(I)$, restando 720, consideradas observadas.

Foi aplicada a correção L_p , eq. (II.4.1), mas não por extinção secundária. Considerando-se as dimensões do cristal não foi aplicada a correção por absorção ($\mu = 0,36 \text{ cm}^{-1}$, para a radiação $K\alpha$ do molibdênio).

Pela simetria, extinções sistemáticas e parâmetros de cela o grupo espacial atribuído foi $P2_1 2_1 2_1$.

Supondo-se inicialmente que a fórmula molecular correspondia ao triterpenóide $C_{30}H_{42}O_7$, $M = 515 \text{ g}$, $d_0 = 1,05 \text{ Mg.m}^{-3}$, o cálculo de Z com a equação (II.2.1) forneceu $Z = 4,4$. Admitiu-se a presença de uma molécula de um dos solventes de cristalização (acetona: benzeno), como foi comprovado posteriormente.

III.4 - SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA

A fim de usar os Métodos Diretos, procedeu-se à determinação dos fatores de escala e de temperatura médio, por meio do método gráfico de Wilson e à normalização dos fatores de estrutura, com o programa NORMAL do sistema de programas MULTAN-80 (Main et al., 1980). Os fatores de escala e de temperatura isotrópico médio são: $K = 2,94$ e $B = 2,3 \text{ \AA}^2$. O gráfico de Wilson está na figura 27.

Fig. 27 - Gráfico de Wilson para a determinação dos fatores de escala e de temperatura isotrópico médio do acetônídeo do ácido rotúndico.

Foram determinadas as fases de 298 reflexões com valores de $E > 1,2$. A distribuição estatística dos E 's mostrou que a estrutura apresenta uma distribuição acêntrica, sendo consistente com o grupo espacial $P2_1 2_1 2_1$.

O programa MULTAN empregou 8000 relações de fase sigma dois para estabelecer o mapa de convergência a partir do qual foram escolhidas as reflexões que fixam a origem e o enantiomorfo para a temperatura do conjunto inicial de reflexões.

Como a probabilidade associada a cada reflexão obtida pelas relações sigma um foi inferior a 0,95, nenhuma destas fases foi aceita.

As reflexões 0 5 7, 3 0 9 e 0 5 6 fixaram a origem e o enantiomorfo foi definido pela reflexão 1 1 1. Elas foram escolhidas por terem E alto e estarem envolvidas num grande número de relações sigma dois. As fases atribuídas foram $\phi(0\ 5\ 7) = 90^\circ$, $\phi(3\ 0\ 9) = 90^\circ$ e $\phi(0\ 5\ 6) = 90^\circ$. As outras reflexões do conjunto inicial foram 4 10 3, 2 4 17, 7 1 2 e 4 8 6. As reflexões do conjunto inicial foram permutadas com as fases calculadas pela técnica dos inteiros mágicos. A reflexão 1 1 1 teve fases restritas ao intervalo de 0° a 180° .

Através da aplicação da rotina CONVERGE do MULTAN-80 de terminou-se 24 conjuntos de fases prováveis, para os quais são avaliadas as figuras de mérito, que permitem selecionar o melhor conjunto.

O conjunto selecionado para obter o mapa de E foi o de nº 9: $M_{ab} = 0,7970$, $\psi_o = 2,992$, $R_{resid} = 28,41$ e $CFM = 2,5080$. As fases iniciais deste conjunto foram: $\phi(4\ 10\ 3) = 293^\circ$, $\phi(2\ 4\ 17) = 169^\circ$, $\phi(7\ 1\ 2) = 281^\circ$, $\phi(4\ 8\ 6) = 270^\circ$ e $\phi(1\ 1\ 1) = 56^\circ$.

O mapa de E forneceu as coordenadas de 24 dos 44 átomos, excluindo os hidrogênios, com a estrutura apresentando características daquela esperada. O modelo esperado apresenta 5 anéis, mas a estrutura revelada pelo mapa de E mostra 3 anéis concordan-

tes com o modelo, 2 anéis incompletos, faltando um átomo em cada um e, surpreendentemente, um anel adicional, não esperado, com a conformação de cadeira.

Com as coordenadas posicionais destes 24 átomos passou-se ao cálculo da densidade eletrônica e ao processo de refinamento do fator de escala pelo método dos mínimos quadrados, com o índice R em torno de 49%. Os fatores de estrutura calculados podem ser obtidos pela expressão (Buerger, 1964):

$$|F(h k \ell)| = [A^2(h k \ell) + B^2(h k \ell)]^{1/2}$$

Para o caso específico do grupo espacial $P2_1 2_1 2_1$, o fator de estrutura F_c foi calculado utilizando-se a expressão modificada pela simetria (International Tables for x Ray Crystallography (1965)).

$$A(h k \ell) = 4 \cos 2\pi \left(hx - \frac{h-k}{4}\right) \cos 2\pi \left(ky - \frac{k-\ell}{4}\right)$$

$$\cos 2\pi \left(\ell z - \frac{\ell-h}{4}\right)$$

$$B(h k \ell) = -4 \sin 2\pi \left(hx - \frac{h-k}{4}\right) \sin 2\pi \left(ky - \frac{k-\ell}{4}\right)$$

$$\sin 2\pi \left(\ell z - \frac{\ell-h}{4}\right)$$

Para o cálculo da densidade eletrônica para o grupo espacial $P2_1 2_1 2_1$ a expressão usada é dada por (International Tables for X-Ray Crystallography (1965))

$$\rho(XYZ) = \frac{8}{V_c} \left\{ \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{\infty} |F(hkl)| [\cos 2\pi hX \cos 2\pi kY \cos 2\pi \ell Z \cos \alpha(hkl) - \sin 2\pi hX \sin 2\pi kY \sin 2\pi \ell Z \sin \alpha(hkl)] - \right.$$

$$\sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{\infty} |F(hkl)| [\cos 2\pi hX \sin 2\pi kY \sin 2\pi \ell Z \cos \alpha(hkl) - \sin 2\pi hX \cos 2\pi kY \cos 2\pi \ell Z \sin \alpha(hkl)] -$$

$$\sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{\infty} |F(hkl)| [\sin 2\pi hX \cos 2\pi kY \sin 2\pi \ell Z \cos \alpha(hkl) - \cos 2\pi hX \sin 2\pi kY \cos 2\pi \ell Z \sin \alpha(hkl)] -$$

$$\left. \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{\infty} |F(hkl)| [\sin 2\pi hX \sin 2\pi kY \cos 2\pi \ell Z \cos \alpha(hkl) - \cos 2\pi hX \cos 2\pi kY \sin 2\pi \ell Z \sin \alpha(hkl)] \right\}$$

onde V_c é o volume da cela unitária.

Foram utilizados os fatores de espalhamento atômico dados por Cromer e Waber (1974) e os coeficientes de correção por dispersão anômala dados por Cromer e Ibers (1974).

Com uma Fourier diferença foram localizados mais 9 átomos. Refinando a escala após a introdução destes átomos, o índice R caiu para 35%. Nova Fourier diferença forneceu os últimos 5 átomos da estrutura, exceto os hidrogênios. Refinando o fator de escala, $R = 31\%$.

Refinando as coordenadas posicionais em 3 ciclos obteve-se convergência e o índice R ficou em 25%. Um mapa de Fourier diferença forneceu as coordenadas de 6 átomos de uma segunda molécula com aspecto semelhante a um benzeno. Estes 6 picos destacavam-se claramente do "background". Com a introdução destes átomos e refinando-se o fator de escala, $R = 19\%$. Com o refinamento das coordenadas posicionais de todos os átomos, o índice R chegou a 14%.

Os ângulos e distâncias do anel benzênico do solvente apresentavam valores quimicamente inaceitáveis. Por isto optou-se por fixá-los geometricamente na configuração planar de um hexágono, com as distâncias interatômicas de $1,40 \text{ \AA}$ e ângulos de valência de 120° , com os respectivos hidrogênios, por meio da instrução AFIX do programa SHEL-X 76 (Sheldrick, 1976). Os parâmetros de vibração térmica isotrópicos dos carbonos do anel benzênico e seus hidrogênios foram refinados simultaneamente com um mesmo valor e convergiram para $B = 15,5 \text{ \AA}^2$. As coordenadas dos carbonos e hidrogênios do benzeno de solvatação e seus fatores de temperatura foram mantidos fixos até o final do refinamento da estrutura.

Passou-se ao refinamento das coordenadas e fatores de temperatura isotrópicos dos átomos da molécula, com o índice R estacionando em torno de 9%.

Os subseqüentes mapas de Fourier diferença revelaram pi

cos nas vizinhanças dos carbonos e de dois oxigênios, com características de hidrogênios, pelo critério das distâncias estarem em torno de $1,0 \text{ \AA}$. Embora algumas destas distâncias fossem aceitáveis do ponto de vista químico, outras apresentaram grandes discrepâncias. Assim, as coordenadas dos hidrogênios foram geradas geometricamente admitindo-se a configuração tetraédrica e com fator de temperatura isotrópico igual ao do carbono ao qual estão ligados, com exceção dos hidrogênios H(01) e H(03), que participam de pontes de hidrogênio, obtidos por Fourier diferença e não refinados.

Empregou-se no refinamento por mínimos quadrados o sistema de pesos dado por:

$$\omega = k / (\sigma^2 (F) + g F^2)$$

com $k = 1,0000$ e $g = + 0,010240$.

Uma tentativa de refinar anisotropicamente a estrutura foi infrutífera porque o programa acusava fatores de temperatura anisotrópicos sem sentido físico (matriz definida não-positiva) possivelmente devido ao baixo número de reflexões por parâmetro disponível (em torno de 2 refl/par).

O refinamento prosseguiu isotropicamente e com o sistema de pesos acima descrito até que os desvios de todos os parâmetros atômicos fossem menores do que seus desvios padrão. O fator R, omitindo reflexões não observadas, foi de 7,5%, e incluindo-as, 15,2%.

Foram utilizados os fatores de espalhamento atômico dados por Cromer e Waber (1974) e os coeficientes de correção por dispersão anômala dados por Cromer e Ibers (1974).

No ANEXO II encontram-se os fatores de estrutura observados e calculados.

III.5 - DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA

Os parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos de todos os átomos, exceto os hidrogênios, estão na tabela XV. Os parâmetros dos hidrogênios estão na tabela XVI.

Na figura 28 apresenta-se a molécula com elipsóides de vibração térmica com 20% de probabilidade (Johnson, 1965) e com seus átomos identificados. Na figura 29a tem-se o esquema da molécula e do solvente com as distâncias em angstroms e desvio padrão médio de $0,03 \text{ \AA}$. Os ângulos de valência, expressos em graus, com desvio padrão médio de $1,7^\circ$, estão na figura 29b, e os ângulos de torção, em graus, na figura 30.

Fig. 28 - Molécula de acetonídeo do ácido rotúndico com os átomos identificados.

A equação do plano médio, calculada por mínimos quadrados e que passa pelos átomos dos anéis da molécula do composto é dada por:

$$- 0,7972 x - 0,4524 y - 0,3998 z - 15,2582 = 0$$

Tabela XV - Parâmetros posicionais e de vibração
térmica isotrópicos, com desvios entre
parênteses, do acetônídeo do áci
do rotúndico.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	Biso ($\text{\AA}^2$)
C(1)	0.702(2)	0.351(2)	0.6821(9)	3.3(5)
C(2)	0.712(2)	0.261(2)	0.7227(8)	3.3(5)
C(3)	0.834(2)	0.214(2)	0.7115(8)	3.3(5)
C(4)	0.846(2)	0.171(2)	0.6521(9)	3.2(5)
C(5)	0.831(2)	0.260(2)	0.6134(7)	2.4(5)
C(6)	0.855(2)	0.236(2)	0.5516(8)	2.8(5)
C(7)	0.870(2)	0.337(2)	0.5171(9)	4.2(5)
C(8)	0.770(2)	0.415(2)	0.5224(7)	2.6(5)
C(9)	0.730(2)	0.427(2)	0.5844(8)	3.4(5)
C(10)	0.718(2)	0.324(2)	0.6188(9)	4.0(5)
C(11)	0.632(2)	0.504(2)	0.5912(9)	4.0(6)
C(12)	0.637(2)	0.590(2)	0.5524(9)	3.4(5)
C(13)	0.723(2)	0.602(2)	0.5133(8)	2.5(4)
C(14)	0.818(2)	0.524(2)	0.5038(8)	2.8(5)
C(15)	0.862(2)	0.522(2)	0.4409(8)	3.4(5)
C(16)	0.862(2)	0.621(2)	0.4103(9)	3.9(5)
C(17)	0.741(2)	0.674(2)	0.4157(9)	3.4(5)
C(18)	0.713(2)	0.701(2)	0.4777(7)	2.1(5)
C(19)	0.781(2)	0.797(2)	0.5025(8)	3.0(5)
C(20)	0.753(2)	0.889(2)	0.4614(8)	3.3(5)
C(21)	0.802(2)	0.861(2)	0.4034(9)	3.8(5)
C(22)	0.733(2)	0.772(2)	0.3819(8)	3.8(5)
C(23)	0.975(2)	0.137(2)	0.652(1)	4.6(6)
C(24)	0.763(2)	0.078(2)	0.6450(9)	5.5(6)
C(25)	0.600(2)	0.267(2)	0.6010(8)	4.4(6)
C(26)	0.668(2)	0.378(2)	0.4869(8)	3.3(5)
C(27)	0.929(2)	0.561(2)	0.5381(9)	4.3(6)
C(28)	0.638(2)	0.610(2)	0.3943(9)	3.6(5)
C(29)	0.737(2)	0.821(2)	0.5598(9)	4.3(5)
C(30)	0.820(2)	0.984(2)	0.482(1)	4.3(6)
C(31)	0.968(2)	0.093(2)	0.750(1)	4.9(6)
C(32)	0.957(2)	-0.004(2)	0.786(1)	5.2(6)
C(33)	1.058(3)	0.163(2)	0.773(1)	5.3(6)
O(1)	0.906(1)	0.781(1)	0.5054(5)	3.0(3)
O(2)	0.542(1)	0.603(1)	0.4132(6)	3.9(3)
O(3)	0.670(1)	0.567(1)	0.3436(6)	4.4(4)
O(4)	0.852(1)	0.136(1)	0.7531(5)	3.6(3)
O(5)	0.995(1)	0.060(1)	0.6951(7)	5.4(4)
Coordenadas posicionais e fatores de temperatura isotrópicos não refinados do benzeno de solvatação				
C(40)	0.3213	0.2848	0.6862	15.5
C(41)	0.3442	0.3533	0.7292	15.5
C(42)	0.3925	0.3184	0.7791	15.5
C(43)	0.4178	0.2150	0.7858	15.5
C(44)	0.3949	0.1465	0.7428	15.5
C(45)	0.3466	0.1814	0.6930	15.5

Tabela XVI - Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos não refinados dos hidrogênios.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	Biso ($\text{\AA}^2$)
H(O1)	0.9228	0.7541	0.5388	2.99
H(O3)	0.6127	0.5254	0.3450	4.35
H(C1)	0.6185	0.3872	0.6877	3.40
H' (C1)	0.7720	0.4048	0.6936	3.40
H(C2)	0.6430	0.2041	0.7131	3.40
H' (C2)	0.7025	0.2838	0.7651	3.40
H(C3)	0.9005	0.2739	0.7138	3.40
H(C5)	0.8981	0.3104	0.6297	2.50
H(C6)	0.9335	0.1900	0.5487	3.00
H' (C6)	0.7809	0.1930	0.5351	3.00
H(C7)	0.8809	0.3180	0.4743	4.36
H' (C7)	0.9504	0.3746	0.5322	4.36
H(C9)	0.8041	0.4562	0.6083	3.50
H(C11)	0.6310	0.5330	0.6322	4.00
H' (C11)	0.5488	0.4645	0.5825	4.00
H(C12)	0.5690	0.6477	0.5556	3.50
H(C15)	0.8042	0.4690	0.4196	3.50
H' (C15)	0.9498	0.4930	0.4415	3.50
H(C16)	0.9300	0.6700	0.4242	3.90
H' (C16)	0.8754	0.6051	0.3654	3.90
H(C18)	0.6233	0.7303	0.4779	1.90
H(C20)	0.6614	0.9030	0.4599	3.40
H(C21)	0.8918	0.8414	0.4054	3.70
H' (C21)	0.7863	0.9235	0.3755	3.70
H(C22)	0.6422	0.7916	0.3782	3.90
H' (C22)	0.7682	0.7527	0.3410	3.90
H(C23)	1.0284	0.2027	0.6586	4.70
H' (C23)	0.9926	0.1054	0.6109	4.70
H(C24)	0.6773	0.1010	0.6458	5.50
H' (C24)	0.7845	0.0251	0.6790	5.50
H" (C24)	0.7879	0.0408	0.6061	5.50
H(C25)	0.6041	0.2466	0.5591	4.20
H' (C25)	0.5253	0.3163	0.6096	4.20
H" (C25)	0.5914	0.1990	0.6275	4.20
H(C26)	0.5954	0.4322	0.4893	3.40
H' (C26)	0.6384	0.3053	0.5027	3.40
H" (C26)	0.6948	0.3701	0.4442	3.40
H(C27)	0.9999	0.5071	0.5315	4.20
H' (C27)	0.9066	0.5647	0.5810	4.20
H" (C27)	0.9559	0.6351	0.5231	4.20
H(C29)	0.6487	0.8511	0.5571	4.20
H' (C29)	0.7938	0.8776	0.5789	4.20
H" (C29)	0.7369	0.7530	0.5850	4.20
H(C30)	0.7892	1.0055	0.5226	4.30
H' (C30)	0.8035	1.0473	0.4533	4.30
H" (C30)	0.9138	0.9702	0.4833	4.30
H(C32)	1.0417	-0.0436	0.7893	5.40
H' (C32)	0.8922	-0.0559	0.7706	5.40
H" (C32)	0.9318	0.0154	0.8299	5.40
H(C33)	1.0387	0.1858	0.8144	5.40
H' (C33)	1.0680	0.2281	0.7462	5.40
H" (C33)	1.1436	0.1215	0.7732	5.40
H(C40)	0.2839	0.3118	0.6476	15.5
H(C41)	0.3246	0.4333	0.7240	15.5
H(C42)	0.4103	0.3714	0.8124	15.5
H(C43)	0.4552	0.1880	0.8244	15.5
H(C44)	0.4145	0.0665	0.7480	15.5
H(C45)	0.3289	0.1284	0.6596	15.5

Fig. 29 - a) Distâncias interatômicas (Å), com desvio padrão médio de 0,03 Å.

b) Ângulos de valência (°), com desvio padrão médio de 1,7°

e a equação que contém o anel benzênico do solvente é dada por:

$$0,9195x + 0,1514y - 0,3627z - 2,0667 = 0$$

O ângulo diedro entre os dois planos é de -49° . A distância média do solvente ao plano médio da molécula do composto é de $3,36 \text{ \AA}$.

III.6 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Do extrato etanólico da raiz de Guettarda angelica foi extraída a substância denominada RGA₂-FI(I) no trabalho de Dissertação de Mestrado de Míriam Pinheiro de Sousa, identificada como (I) na figura 26, possivelmente em equilíbrio com (II), da mesma figura, com fórmula molecular C₃₀H₄₂O₇.

Do mesmo extrato obteve-se também o ácido rotúndico (III) na figura 31, de fórmula molecular C₃₀H₄₈O₅, do qual se preparou, em laboratório, o acetonídeo (IV) na figura 31, de fórmula molecular C₃₃H₅₂O₅, aquecendo-o suavemente em presença de acetona, ácido p-toluenossulfônico e N,N-dimetilformamida (Machado, 1983).

Pode-se imaginar que, se houvesse no extrato etanólico um composto análogo do ácido rotúndico, (V) na figura 32, então o acetonídeo teria a estereoquímica indicada em (VI), figura 32. Mais detalhadamente, a estereoquímica nos carbonos C(3) e C(4) está representada na figura 33 (IV) e (VI), para as duas situações explicadas, ou seja, os acetonídeos trans e cis, respectivamente.

Fig. 30 - Ângulos de torção ($^{\circ}$) e identificação dos anéis

Fig. 31 - Ácido rotúndico (III) e acetonídeo do ácido rotúndico (IV).

Fig. 32 - Análogo do ácido rotúndico (V) e acetônídeo do ácido rotúndico cis (VI)

Fig. 33 - Acetonídeos trans (IV) e cis (VI)

O acetônídeo (IV) é idêntico àquele resultante da análise por raios-X, como se pode constatar, comparando com a figura 28. Então conclui-se que ele se formou no processo de recristalização em presença da acetona: benzeno (1:1), a partir do ácido rotúndico presente no extrato.

Foi feita uma busca no Cambridge Crystallographic Database (1978) para encontrar algumas estruturas semelhantes com a finalidade de estabelecer-se uma comparação entre os parâmetros.

Alguns triterpenóides apresentam um esqueleto comum com o acetônídeo do ácido rotúndico, constituído pelos cinco anéis hexagonais B, C, D, E, F, a ligação dupla C(12) - C(13), e as ligações C = O, C - O e C - OH.

A comparação da estrutura do acetonídeo do ácido rotúndico (C₃₃H₅₂O₅) com o ácido acetoxi - 3β e oleaneno - 12 (13)óico - 28β a (C₃₂H₅₀O₄) (Roques, Declercq e Germain, 1978), com o dimetoxi - 3β e, 16β e oleaneno - 12 (13) olido - 28 - 21β a (C₃₂H₅₀O₄) (Roques et al., 1977) e com a hederagenina (C₃₀H₄₈O₄) (Roques, Drouet e Comeau, 1978) ressalta os valores das ligações C - O, C - OH, C = O, C = C em concordância com os valores tabelados nas International Tables for X-Ray Crystallography (1974) como está na tabela XVII.

Tabela XVII - Algumas distâncias (Å) interatômicas do acetonídeo do ácido rotúndico com paradas às equivalentes de três triterpenóides.

Ligação	aceto-nídeo*	acetoxi	dimetoxi**	hedera genina	Int. Tables Vol. III
C-O	1,45	1,440 (9)	1,441	1,444 (9)	1,43 (1)
C-OH	1,41 1,39	1,336 (9)	-	1,332 (10)	1,36 (1)
C=O	1,18	1,190 (10)	1,193	1,206 (11)	1,23 (1)
C=C	1,36	1,334 (10)	1,331	1,325 (11)	1,337 (6)
C (8) - C (14)	1,59	1,588 (9)	1,596	1,582 (11)	-
C (11) - C (12)	1,46	1,478 (10)	1,477	1,484 (12)	-

* Desvio padrão médio: 0,03 Å
** Desvios padrão: ausentes

As ligações simples C-C, excluindo C(11) - C(12), adjacente à ligação dupla, têm a maior parte dos valores compreendidos entre 1,51 e 1,57 Å, dentro de valores aceitáveis, considerando-se o desvio padrão médio de 0,03 Å. A ligação C(8) - (14)

apresenta-se alongada nas quatro estruturas. Aparentemente esta ligação está associada a carbonos completamente substituídos, como é o caso dos carbonos C(8), C(14), C(17), C(9), C(10), C(4) e C(31).

Na presente estrutura algumas ligações C-C, adjacentes a carbonos completamente substituídos, apresentam-se alongadas. Duas ligações, C(21) - C(22) = 1,49 Å e C(15) - C(16) = 1,48 Å têm valores anormalmente baixos. A má qualidade do cristal usado pode ser responsável pois se trata de uma lâmina muito fina e a qualidade dos dados tenha sido afetada. Além disso, a presença do benzeno de solvatação, que se apresenta desordenado, com parâmetros de vibração térmica médio de 15,5 Å², é também responsável pelo baixo número de reflexões observadas, que por sua vez não permitiu o refinamento anisotrópico da estrutura.

A conformação dos seis anéis da estrutura do acetônídeo do ácido rotúndico será discutida em termos das coordenadas de dobra, conforme a tabela XVIII. A identificação dos anéis pode ser feita com o auxílio da figura 30.

Tabela XVIII - Coordenadas de dobra com desvios padrão entre parênteses.

Anel	Q	Θ	φ
A	0,59(2)Å	12(2)°	173(10)°
B	0,58(2)Å	170(2)°	228(13)°
C	0,54(2)Å	167(2)°	177(11)°
D	0,55(2)Å	55(2)°	64(3)°
E	0,51(2)Å	26(2)°	197(6)°
F	0,61(2)Å	12(2)°	67(10)°

Os anéis A, B, C e F têm conformação de cadeira, pois os respectivos ângulos Θ estão próximos de 0° ou 180° (cadeira ideal), enquanto o anel D apresenta conformação de meio bote, com

seu ângulo θ próximo de 45° (meio bote ideal). O anel E, com $\theta = 26^\circ$, tem conformação intermediária entre cadeira e meio bote. O anel E apresenta uma pequena distorção porque sua fase ϕ difere 17° de 180° , superior ao respectivo desvio padrão, que é 6° . Dentro do desvio padrão, os anéis A, B, C, D e F não apresentam distorção porque seus respectivos ângulos de fase ϕ coincidem com uma das fases características de cadeira sem distorção: 0° , 60° , 120° , 180° , 240° , 300° . A conformação do anel D em meio bote e a distorção do anel E podem ser atribuídas à ligação dupla C(12)-C(13).

O empacotamento molecular é constituído por moléculas interligadas por duas pontes de hidrogênio O(3) - H(03).....O(5)ⁱ e O(1) - H(01).....O(2)ⁱⁱ, com as operações de simetria $i = -1/2 + x$, $1/2 - y$, $1 - z$ e $ii = 1/2 + x$, $3/2 - y$, $1 - z$. A distância O(3).....O(5)ⁱ é de $2,76(3)\text{\AA}$ e O(1).....O(2)ⁱⁱ é de $2,92(3)\text{\AA}$. Os ângulos O(3) - H(03).....O(5)ⁱ e O(1) - H(01).....O(2)ⁱⁱ são $150(2)^\circ$ e $104(2)^\circ$ respectivamente, e as distâncias H(03).....O(5)ⁱ e H(01).....O(2)ⁱⁱ são $1,99(3)\text{\AA}$ e $2,59(3)\text{\AA}$. As distâncias O(3) - H(01) e O(1) - H(01) são $0,85(2)\text{\AA}$ e $0,90(1)\text{\AA}$, respectivamente.

As distâncias C(28) - O(3) = $1,39(3)\text{\AA}$ e C(19) - O(1) = $1,43(3)\text{\AA}$ são um pouco maiores do que o valor tabelado ($1,36\text{\AA}$) possivelmente porque estes oxigênios participam de pontes de hidrogênio como doadores, ficando submetidos à uma tensão adicional, estirando a ligação.

Na figura 34 apresenta-se uma projeção estereoscópica produzida com o programa ORTEP (Johnson, 1965) do empacotamento molecular gerado pelas quatro operações de simetria do grupo espacial, com os respectivos benzenos de solvatação e com indicação das pontes de hidrogênio.

Os programas utilizados nos cálculos em geral constam no "Structure Determination Package" (Enraf - Nonius, 1975).

Para a realização deste trabalho utilizou-se os computa

dores PDP 11/45 e VAX-11, do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos, SP.

Fig. 34 - Vista estereoscópica do empacotamento molecular do acetônídeo do ácido rotundico, com indicação das pontes de hidrogênio.

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO FOSFATO

ÁCIDO DE FERRO TETRA-HIDRATADO

IV.1 - INTRODUÇÃO

Em sua tese de doutoramento, Mattievich (1974) descreveu a obtenção de diversos fosfatos de ferro hidratados da série homóloga $\text{Fe}^{2+} (\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por meio da síntese hidrotérmica e fez um estudo sistemático empregando espectroscopia Mössbauer para identificar as espécies e fornecer informações importantes tais como o número de sítios e a população relativa do íon Fe^{2+} nos diferentes sítios cristalograficamente não equivalentes (Mattievich e Danon, 1977).

Em 1982 iniciou-se uma colaboração entre o Laboratório de Cristalografia do IFQSC/USP e o Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O prof. Enrico Mattievich, daquela instituição, enviou amostras de alguns fosfatos de ferro com a finalidade de elucidar as estruturas cristalinas por difração de raios-X. Um destes fosfatos, de agora em diante referido como fosfato S(10), apresenta-se transparente, de cor amarela e hábito acicular.

Segundo Mattievich (1983), o fosfato S(10) foi obtido por síntese hidrotérmica, pela reação de um excesso de fosfato férrico e ácido fosfórico, de composição aproximada $\text{Fe}^{3+} \text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, com $\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$ e $\text{Fe}_3^{2+} (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ num tubo de quartzo com rolha de teflon para evitar a contaminação com as paredes do vaso, mantendo durante uma semana a temperatura de 210°C .

A partir dos espectros de ressonância Mössbauer Mattievich (1983) obteve a proporção relativa dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no cristal, na proporção $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$. O espectro foi medido man

tendo a cápsula com o composto a 45° em relação à radiação gama de 14,4 keV, para neutralizar o forte efeito de textura, devido à orientação preferencial dos cristais ao longo do plano da cápsula. O espectro experimental foi ajustado por mínimos quadrados assumindo-se quatro ressonâncias (as lorentzianas 1, 2, 3, 4), o fator de qualidade de ajuste $\chi = 0,91$, indicando excelente ajuste. Na tabela XIX estão os valores dos parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente do fosfato S(10) e, na figura 35, a transmissão relativa em função da velocidade relativa da fonte em relação ao absorvedor (Mattievich, 1983).

Tabela XIX - Valores dos parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente do fosfato S(10)

	I.S.* (mm/s)	Q.S. (mm/s)
Fe ²⁺	1,23 ₉ ± 0,005	2,85 ₄ ± 0,010
Fe ³⁺	0,40 ₈ ± 0,005	0,56 ₃ ± 0,005

* Relativo ao ferro metálico a 295 K

Conseqüentemente, os resultados da espectroscopia Mössbauer neste fosfato indicam que existem pelo menos dois sítios cristalograficamente diferentes. Os deslocamentos isoméricos (I.S.) e as áreas dos dubletes (1,4) e (2,3) indicam uma composição molecular de íons de ferro Fe²⁺ e Fe³⁺ com população relativa Fe²⁺/Fe³⁺ $\approx$ 1/2. Assim, oito cargas e³⁺ devem ser neutralizadas pelos ligantes.

Em decorrência da composição inicial de síntese e temperatura de cristalização, os possíveis ligantes coordenados aos íons de ferro são: (PO₄)³⁻, (HPO₄)²⁻, (H₂PO₄)⁻ e H₂O. A existência de ligantes básicos (OH)⁻ é improvável devido às condições essencialmente ácidas do meio aquoso no qual o fosfato foi sintetizado.

Fig. 35 - Espectro Mössbauer do fosfato S(10) à temperatura ambiente. Pela proporção de áreas a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é 2/1. (Mattievich, 1983)

O teor de água foi determinado pela variação de massa do fosfato S(10) aquecido em atmosfera inerte a 800°C (este processo não permite diferenciar H_2O (como ligante) da água formada como resultado da pirólise dos fosfatos ácidos. Posteriormente à determinação da estrutura cristalina, mediante análise termogravimétrica, foi constatada a existência deste mecanismo de pirô

lise e verificada a presença de $4\text{H}_2\text{O}$ por mol de fosfato S(10).

O diagrama de pó, obtido com uma câmara de Debye (Azároff e Buerger, 1958) — cujos resultados estão na tabela XX — e a composição química do fosfato S(10) não têm correspondência com nenhum dos fosfatos até agora conhecidos. Trata-se de uma nova espécie que, na opinião do prof. Mattievich, é uma das mais interessantes que teve oportunidade de sintetizar nestes dez anos de trabalho. Pelo exposto, foi empreendida a análise por raios-X para dirimir as dúvidas remanescentes.

Tabela XX - Diagrama de pó (câmara de Debye)
do fosfato S(10), com radiação
K - Cr. Filtro de vanádio.

d	I/I ₀ %	d	I/I ₀ %	d	I/I ₀ %
8,30	20	4,225	100	3,070	5
7,72	20	4,154	10	3,005	< 5
6,63	< 5	3,956	< 5	2,869	50
6,07	20	3,933	< 5	2,575	10
6,02	100	3,894	< 5	2,351	< 5
4,923	< 5	3,861	< 5	2,341	10
4,668	5	3,228	10	2,2900	< 5
4,644	5	3,149	< 5	2,1836	10
4,360	10	3,103	5	2,1108	10

* Intensidades estimadas visualmente.

IV.2 - MEDIDA DA DENSIDADE

A densidade do cristal foi obtida pelo método da flotação, com uma mistura de bromofórmio ($d = 2,83 \text{ Mg.m}^{-3}$) e clorofórmio ($d = 1,43 \text{ Mg.m}^{-3}$). Supondo a densidade do cristal igual à densidade da mistura obteve-se o peso desta mistura e aquele cor-

respondente a um volume igual de água destilada. A razão destes dois valores forneceu a densidade do cristal $d_0 = 2,7 \pm 0,1 \text{ Mg.m}^{-3}$. A razão de se obter a densidade por pesagens com uma balança analítica foi devido à pequena quantidade de bromofórmio disponível ($\sim 1,5 \text{ cm}^3$).

IV.3 - COLETA DE DADOS NO DIFRATÔMETRO AUTOMÁTICO

Foi selecionado um monocristal de dimensões $0,25 \times 0,12 \times 0,08 \text{ mm}$, que foi colado numa haste de vidro e fixado à cabeça goniométrica de um difratômetro CAD-4, da Enraf Nonius.

Utilizando-se radiação MoK_α monocromatizada com cristal de grafite, foram centradas automaticamente 23 reflexões, as quais forneceram a cela unitária monoclinica de parâmetros indicados na tabela XXI.

As medidas de intensidade foram feitas no modo zig-zag, com a técnica de varredura $\theta - 2\theta$, com velocidades entre $5^\circ/\text{min}$ e $20^\circ/\text{min}$, determinadas por uma pré-varredura de $20^\circ/\text{min}$, com tempo máximo de medida para cada reflexão de 20 s (CAD-4, 1977). O ângulo θ estava compreendido entre 0° e 30° .

Para o sistema monoclinico, $1/4$ do espaço recíproco é suficiente para fornecer todas as reflexões únicas necessárias para a determinação da estrutura. Foram coletadas 2390 reflexões, sendo 2177 únicas, com os índices: h , de -7 a $+7$; k , de 0 a 23 ; l , de 0 a 12 . O número de reflexões com $I \geq 3\sigma(I)$ foi de 1313, consideradas observadas, e $\sigma(I)$ foi estimado baseado em estatística de contagem.

Foi aplicada a correção L_p , mas não por extinção secundária. Não foi aplicada a correção por absorção ($\mu = 32,38 \text{ cm}^{-1}$, MoK_α) considerando-se as dimensões do cristal.

Tabela XXI - Dados cristalográficos do fosfato
S(10)

Fórmula	$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_2^{3+} (\text{HPO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (obtida nesta determinação de estrutura).
Peso "molecular"	623,5
F(0 0 0)	604
Sistema cristalino	monoclínico
a	5,152(1) Å
b	16,629(2) Å
c	8,749(1) Å
β	90,84(1)°
V	749,5(5) Å ³
z	2 fórmulas/cela
d_o	2,7(1) Mg.m ⁻³
d	2,76 Mg.m ⁻³
$\lambda(\text{MoK}_\alpha)$	0,71073 Å
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$	32,38 cm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,25 x 0,12 x 0,08 mm
Ausências sistemáticas	$h\ 0\ \ell$ para $h + \ell = 2n + 1$ $0\ k\ 0$ para $k = 2n + 1$
Grupo espacial	$P2_1/n$
Nº de reflexões coletadas	2390
Nº de reflexões com $I \geq 3\sigma(I)$	1313
Nº de reflexões com $I \leq 3\sigma(I)$	864

IV.4 - SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA

O grupo espacial $P2_1/n$ não aparece explicitamente nas International Tables for X-Ray Crystallography. Apresenta-se na figura 36 o grupo espacial $P2_1/n$ com suas operações de simetria.

A estrutura foi resolvida com aplicação da função de Patterson, que apresentou os principais picos mostrados na tabela XXII.

Fig. 36 - Grupo espacial $P2_1/n$ com suas operações de simetria.

Tabela XXII - Coordenadas dos picos de Patterson do fosfato S(10)

Fator de multiplicação: 0,031

	altura	u/a	v/b	w/c
1	999	0,000	0,000	0,000
2	999	1,000	0,000	0,000
3	259	0,500	0,099	0,500
4	253	0,006	0,500	0,129
5	253	1,006	0,500	0,129
6	209	0,008	0,000	0,375
7	209	1,008	0,000	0,375
8	207	0,006	0,500	0,236
9	207	1,006	0,500	0,236
10	192	0,251	0,202	0,368
11	182	0,245	0,298	0,133
12	182	0,245	0,702	0,133
13	182	0,500	0,500	0,500
14	168	0,000	0,500	0,500
15	168	1,000	0,500	0,500

A partir das posições gerais do grupo espacial $P2_1/n$, obtém-se as seguintes posições para o mapa de Patterson, que são os vetores interatômicos entre átomos gerados por operações de simetria:

1	$\pm$	$(1/2$	$1/2 - 2y$	$1/2)$
2	$\pm$	$(1/2$	$1/2 + 2y$	$1/2)$
3	$\pm$	$(1/2-2x$	$1/2$	$1/2-2z)$
4	$\pm$	$(1/2+2x$	$1/2$	$1/2+2z)$
5	$\pm$	$(2x$	$-2y$	$2z)$
6	$\pm$	$(2x$	$2y$	$2z)$

As relações 1 e 2 correspondem à linha de Harker, representada por $1/2$ v $1/2$ e as relações 3 e 4, ao plano de Harker, representado por u $1/2$ w. Pela tabela XXII, o pico mais alto, o de nº 3, (excluindo os nºs 1 e 2, que representam a superposição de todos os vetores interatômicos na origem) com coordenadas $1/2$ 0,099 $1/2$, é uma linha de Harker, permitindo calcular o valor de y de um átomo pesado. Assim: $v = 0,099 = 1/2 - 2y$.'. $y = 0,201$ ou $v = 0,099 = 1/2 + 2y$.'. $y = -0,201$. Aplicando-se as outras duas operações de simetria possíveis para y, resulta: $y = 0,299$ e $y = 0,701$.

Para calcular as coordenadas x e z recorre-se ao pico nº 4, de coordenadas 0,006, $1/2$ 0,129, que é um plano de Harker. Então: $u = 0,006 = 1/2 - 2x$ e $w = 0,129 = 1/2 - 2z$, resultando: $x = 0,247$ e $z = 0,186$. Aplicando as outras três operações de simetria para x e z tem-se: $x = 0,753$; 0,747; 0,253 e $z = 0,814$; 0,686; 0,314. Ainda não é possível saber qual dos quatro valores calculados para y forma um conjunto de coordenadas com os quatro pares x e y.

Uma rápida inspeção na tabela XXII mostra que há um pico em $1/2, 1/2, 1/2$ no mapa de Patterson, o que leva a concluir pela existência de um átomo pesado na origem. Uma posição equiva-

lente deste pico na origem é outro em $1/2, 1/2, 1/2$, como é fácil comprovar examinando as operações de simetria, constituindo ambos 2 posições especiais equivalentes. O vetor interatômico entre um átomo colocado em $1/2, 1/2, 1/2$ e seu equivalente por simetria na origem tem componentes $1/2, 1/2, 1/2$. Como há um átomo pesado em $0, 0, 0$, o mapa de Patterson fornece diretamente as coordenadas de um outro átomo pesado em posição geral, pois as componentes dos vetores interatômicos entre cada átomo e aquele na origem devem ser: $u = x_2 - x_1 = x_2$ se $x_1 = 0$, etc. No mapa de Patterson do fosfato S(10) o pico geral mais alto (nº 10) apresenta as seguintes coordenadas: $u = 0,251 = x$; $v = 0,202 = y$; $w = 0,368 = z$.

Pela proporção de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} fornecidos pela espectroscopia Mössbauer, que é $1/2$, o ferro que está na origem (ou em $1/2, 1/2, 1/2$) é o Fe^{2+} , ao passo que o Fe^{3+} ocupa posição geral. Outra maneira de concluir que o Fe^{2+} ocupa posição especial é feita partindo-se da fórmula $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_2^{3+} (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, inicialmente suposta como a verdadeira. O peso "molecular" seria $M' = 427,6$ e, com a densidade medida e o volume da cela unitária conhecidos, o número de fórmulas por cela seria $Z = dV/1,66 M' \approx 2,9$. (Surgiu aqui a primeira suspeita de que a fórmula proposta continha algum erro pois Z deveria estar em torno de 2. Refazendo-se os cálculos com a fórmula correta, apresentada na tabela XXI, $Z \approx 2$). Como o grupo espacial $P2_1/n$ admite $Z = 4$, a unidade assimétrica seria constituída por $\text{Fe}_{1/2}^{2+} \text{Fe}^{3+} (\text{PO}_4) (\text{OH}) \text{H}_2\text{O}$, indicando, inequivocamente, que o Fe^{2+} ocupa posição especial, com fator de ocupação $1/2$.

Com as coordenadas dos ferros: $\text{Fe}(1) = \text{Fe}^{2+}$: $1/2; 1/2; 1/2$ e $\text{Fe}(2) = \text{Fe}^{3+}$: $0,251; 0,202; 0,368$ passou-se ao refinamento do fator de escala por mínimos quadrados, com o índice $R = 46\%$. Os fatores de estrutura foram calculados com a expressão (Buerger, 1967):

$$A(h k \ell) = 4 \cos 2\pi (hx + \ell z + \frac{h+k+\ell}{4}) \cos 2\pi (ky - \frac{h+k+\ell}{4})$$

$$B(h k \ell) = 0$$

O valor de B é igual a zero porque a origem do sistema de coordenadas está sobre um centro de simetria (o grupo espacial $P2_1/n$ é centrossimétrico).

Uma Fourier diferença revelou 2 fósforos e seus respectivos oxigênios (8) numa nítida conformação tetraédrica e mais dois picos próximos aos ferros, nomeados OW(1) e OW(2). Introduzindo estes átomos, refinando-se o fator de escala, R caiu para 31%. Refinando-se as coordenadas posicionais do Fe^{3+} e dos fósforos, R caiu para 25%. Refinando-se 3 ciclos as coordenadas posicionais de todos os átomos (exceto o Fe^{2+} , que está em posição especial) o índice R ficou em 19%. Com o refinamento das coordenadas posicionais e dos parâmetros isotrópicos de temperatura, o índice R baixou para 11%. Neste ponto todos os átomos foram refinados anisotropicamente e o índice R baixou para 6%.

Sucessivas Fourier diferença revelaram as posições dos 4 hidrogênios das águas e 2 hidrogênios dos grupos fosfatos. Com novo refinamento, sem refinar os parâmetros dos hidrogênios, mas incluindo-os no cálculo dos fatores de estrutura e adotando o sistema de pesos com $k = 1,000$ e $g = 0,005111$, chega-se aos índices de discordância finais $R = 4,9\%$ e $R_W = 5,7\%$ com as reflexões observadas e $R = 10,0\%$ e $R_W = 6,0\%$, incluindo todas as reflexões.

O refinamento foi feito com o emprego de matriz completa pelo método dos mínimos quadrados empregando o sistema de programas SHEL-X 76 (Sheldrick, 1976) e um computador VAX-11.

Os fatores de espalhamento atômico utilizados são os dados por Cromer e Waber (1974) e os coeficientes de correção por dispersão anômala os dados por Cromer e Ibers (1974).

Os fatores de estrutura observados e calculados encontram-se no ANEXO III.

IV.5 - DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA

Na tabela XXIII apresentam-se os parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes, calculados segundo Hamilton (1959). Na tabela XXIV estão os fatores de temperatura anisotrópicos.

Tabela XXIII - Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes, com desvios padrão entre parênteses, do fosfato S(10)

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	B _{eq} (Å ²)
Fe(1)	0.5000	0.5000	0.5000	1.01(4)
Fe(2)	0.2539(2)	0.2029(1)	0.3683(1)	0.75(2)
P(1)	0.7454(3)	0.3060(1)	0.4938(2)	0.59(4)
P(2)	0.7645(3)	0.0794(1)	0.3054(2)	0.81(4)
O(1)	0.4768(9)	0.2988(3)	0.4210(6)	1.0(1)
O(2)	0.764(1)	0.2648(3)	0.6493(6)	1.3(1)
O(3)	0.7872(9)	0.4008(3)	0.5156(6)	0.9(1)
O(4)	0.9579(9)	0.2772(3)	0.3872(6)	1.0(1)
O(5)	1.0410(9)	0.1061(3)	0.3417(6)	1.3(1)
O(6)	0.563(1)	0.1381(3)	0.3559(7)	1.6(2)
O(7)	0.7337(9)	0.0573(3)	0.1362(6)	1.3(1)
O(8)	0.709(1)	-0.0006(4)	0.3986(8)	2.6(2)
OW(1)	0.310(1)	0.4432(3)	0.3059(7)	1.9(2)
OW(2)	0.237(1)	0.1769(4)	0.6010(6)	1.6(2)
H1W(1)	0.3641	0.3933	0.3536	1.9
H2W(1)	0.1271	0.4381	0.2923	1.9
H1W(2)	0.0612	0.2001	0.6442	1.6
H2W(2)	0.3762	0.1948	0.6852	1.6
H(1)	0.8738	0.4089	0.6177	0.9
H(2)	0.6415	0.0019	0.4965	2.6

* Os parâmetros dos hidrogênios não foram refinados.

Na figura 37 está a representação dos ferros e fósforos com seus respectivos oxigênios e operações de simetria. A figura mostra as coordenações octaédricas do Fe²⁺[Fe(1)] e do Fe³⁺[Fe(2)], com os valores das distâncias interatômicas e ângulos de valência nas tabelas XXV e XXVI, respectivamente.

Tabela XXIV - Fatores anisotrópicos de temperatura, com desvios
padrão entre parênteses.

ÁTOMO	U (1,1)	U (2,2)	U (3,3)	U (2,3)	U (1,3)	U (1,2)
FE (1)	0.0099 (6)	0.0128 (6)	0.0157 (7)	0.0021 (5)	0.0013 (5)	-0.0005 (5)
FE (2)	0.0080 (4)	0.0100 (4)	0.0105 (4)	-0.0009 (4)	-0.0006 (3)	0.0008 (3)
P (1)	0.0070 (7)	0.0078 (7)	0.0076 (7)	-0.0012 (6)	-0.0010 (5)	0.0008 (6)
P (2)	0.0072 (7)	0.0083 (7)	0.0152 (8)	-0.0006 (6)	-0.0003 (6)	0.0002 (6)
O (1)	0.007 (2)	0.012 (2)	0.018 (2)	0.000 (2)	-0.004 (2)	0.001 (2)
O (2)	0.021 (3)	0.020 (3)	0.008 (2)	0.005 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)
O (3)	0.009 (2)	0.011 (2)	0.014 (2)	0.001 (2)	-0.004 (2)	0.000 (2)
O (4)	0.012 (2)	0.017 (2)	0.008 (2)	0.001 (2)	0.002 (2)	0.005 (2)
O (5)	0.005 (2)	0.018 (3)	0.028 (3)	-0.006 (2)	-0.005 (2)	0.004 (2)
O (6)	0.012 (2)	0.018 (3)	0.031 (3)	-0.005 (2)	0.001 (2)	0.004 (2)
O (7)	0.012 (2)	0.018 (3)	0.019 (3)	-0.006 (2)	-0.004 (2)	0.003 (2)
O (8)	0.037 (4)	0.018 (3)	0.044 (4)	0.020 (3)	0.019 (3)	0.002 (3)
OW (1)	0.029 (3)	0.018 (3)	0.025 (3)	0.007 (2)	-0.007 (2)	-0.003 (2)
OW (2)	0.021 (3)	0.028 (3)	0.012 (3)	0.004 (2)	-0.004 (2)	0.002 (2)

Fig. 37 - Coordenação dos Fe^{2+} e Fe^{3+} no fosfato S(10)

Nesta estrutura, os íons Fe^{2+} , em posição especial, e os íons Fe^{3+} , ocupando posições gerais, são octaedricamente coordenados por ligantes água e oxigênio dos fosfatos ácidos $(\text{HPO}_4)^{2-}$. O octaedro ocupado pelo íon Fe^{2+} está formado pela trans-coordenação de dois ligantes água, dois oxigênios dos fosfatos ácidos e dois oxigênios dos fosfatos ácidos do outro grupo. O outro octaedro, ocupado pelo íon Fe^{3+} , está coordenado a cinco oxigênios de fosfatos ácidos e a um ligante água (Figura 37).

Tabela XXV - Distâncias interatômicas ($\text{\AA}$), com desvios padrão entre parênteses, do fosfato S(10).

Fe(1) OCTAEDRO		Fe(2) OCTAEDRO	
Fe(1) - O(3)	2.219 (5)	Fe(2) - O(1)	2.018 (5)
- O(7) ⁱ	2.061 (5)	- O(4) ^{iv}	1.972 (5)
- OW(1)	2.162 (6)	- O(5) ^{iv}	1.960 (5)
		- O(6)	1.928 (5)
		- O(2) ^v	1.932 (5)
		- OW(2)	2.097 (5)
MÉDIA	2.147	MÉDIA	1.984
O(3) - O(7) ⁱ	2.613 (5)	O(6) - O(1)	2.766 (5)
- O(7) ⁱⁱ	2.925 (5)	- O(2) ^v	2.857 (5)
- OW(1) ⁱⁱⁱ	3.079 (5)	- O(5) ^{iv}	2.749 (5)
OW(1) ⁱⁱⁱ - O(7) ⁱⁱ	2.919 (5)	- OW(2)	2.823 (5)
		O(4) ^{iv} - O(1)	2.711 (5)
		- O(2) ^v	2.725 (5)
		- O(5) ^{iv}	2.905 (5)
		- OW(2)	2.842 (5)
		O(1) - O(2) ^v	2.814 (5)
		- OW(2)	2.861 (5)
		O(5) ^{iv} - O(2) ^v	2.971 (5)
		- OW(2)	2.736 (5)
MÉDIA	2.884	MÉDIA	2.813
P(1) TETRAEDRO		P(2) TETRAEDRO	
P(1) - O(1)	1.515 (5)	P(2) - O(5)	1.520 (5)
- O(2)	1.524 (5)	- O(6)	1.498 (5)
- O(3)	1.601 (5)	- O(7)	1.533 (6)
- O(4)	1.523 (5)	- O(8)	1.583 (6)
MÉDIA	1.541	MÉDIA	1.534
O(1) - O(2)	2.527 (5)	O(5) - O(6)	2.519 (5)
- O(3)	2.461 (5)	- O(7)	2.515 (5)
- O(4)	2.524 (5)	- O(8)	2.518 (5)
O(2) - O(3)	2.546 (5)	O(6) - O(7)	2.517 (5)
- O(4)	2.518 (5)	- O(8)	2.451 (5)
O(3) - O(4)	2.505 (5)	O(7) - O(8)	2.492 (5)
MÉDIA	2.514	MÉDIA	2.502

Os índices referem-se às seguintes operações de simetria:

i = $-1/2 + x$, $1/2 - y$, $1/2 + z$; ii = $3/2 - x$, $1/2 + y$, $1/2 - z$; iii = $1 - x$, $1 - y$, $1 - z$; iv = $-1 + x$, y , z ; v = $-1/2 + x$, $1/2 - y$, $z - 1/2$

Sendo a distância $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ de $4,833 \text{ \AA}$ não há possibilidade de os octaedros estarem compartilhando aresta ou vértice comuns. Como se pode observar na figura 38, os octaedros e os tetraedros formam um arranjo de poliedros acoplados entre si pelos

Fig. 38 - Diagrama de poliedros na projeção ao longo do eixo "a". As alturas são dadas como coordenadas fracionárias em x. As pontes de hidrogênios estão pontilhadas. As operações de simetria correspondem às da tabela XXV e os átomos designados correspondem à tabela XXIII.

vértices, com os octaedros e os tetraedros se alternando. Há um único oxigênio de fosfato, o O(8), que não está coordenando nenhum metal de transição e apresenta o maior fator de temperatura isotrópico equivalente.

Todos os hidrogênios da estrutura participam de pontes de hidrogênio, indicadas na tabela XXVII com as respectivas operações de simetria e também representadas na figura 38, numa projeção ao longo do eixo cristalográfico "a".

Tabela XXVI - Ângulos de valência, com desvios padrão entre parênteses, do fosfato S(10).

OW(1) - Fe(1) - O(3)	90.7(2)	O(2) - P(1) - O(1)	112.6(3)
OW(1) - Fe(1) - O(7) ⁱ	87.4(3)	O(3) - P(1) - O(1)	104.3(3)
O(3) - Fe(1) - O(7) ⁱ	86.1(3)	O(3) - P(1) - O(2)	109.1(3)
O(4) ^{iv} - Fe(2) - O(1)	85.6(2)	O(4) - P(1) - O(1)	112.4(3)
O(5) ^v - Fe(2) - O(4) ^{iv}	95.3(2)	O(4) - P(1) - O(2)	111.5(3)
O(2) ^v - Fe(2) - O(1)	89.0(2)	O(4) - P(1) - O(3)	106.6(3)
O(6) - Fe(2) - O(5) ^{iv}	90.0(2)	O(6) - P(2) - O(5)	113.3(3)
OW(2) - Fe(2) - O(1)	88.3(2)	O(7) - P(2) - O(5)	110.9(3)
OW(2) - Fe(2) - O(4)	90.1(2)	O(7) - P(2) - O(6)	112.3(3)
OW(2) - Fe(2) - O(5) ^{iv}	85.1(2)	O(8) - P(2) - O(5)	108.4(3)
OW(2) - Fe(2) - O(6)	89.2(2)	O(8) - O(2) - O(6)	105.4(3)
		O(8) - P(2) - O(7)	106.2(3)
MÉDIA	88.8	MÉDIA	109.4
O(5) ^{iv} - Fe(2) - O(1)	173.3(2)		
O(6) - Fe(2) - O(4) ^{iv}	174.6(2)		
OW(2) - Fe(2) - O(2) ^v	176.2(3)		
MÉDIA	174.7		

* As operações de simetria são as da tabela precedente.

A figura 39 é uma projeção estereoscópica ao longo do eixo "a" do diagrama de poliedros da figura 38. As pontes de hidrogênio estão indicadas por linhas pontilhadas. Por motivo de clareza não foram traçados os octaedros dos ferros em posição geral.

Fig. 39 - Projeção estereoscópica ao longo do eixo "a" dos poliedros do fosfato S(10).

Tabela XXVII - Pontes de hidrogênio (Å) com desvios padrão entre parênteses no fosfato S(10).

D	A	D-A	D-H *	H-A	< D-H-A (°) *
O(3) -H(1).....O(7)	ⁱ	2.614 (6)	1.005	1.942 (4)	121.7
O(8) -H(2).....O(8)	^{iv}	2.808 (6)	0.928	2.037 (5)	139.5
OW(1)-H1W(1)....O(1)		2.736 (7)	0.968	1.772 (5)	173.3
OW(1)-H2W(1)....O(3)	ⁱⁱ	3.36 (1)	0.957	2.713 (4)	125.6
OW(2)-H1W(2)....O(2)	ⁱⁱ	2.882 (7)	1.060	1.874 (5)	157.3
OW(2)-H2W(2)....O(4)	ⁱⁱⁱ	2.843 (7)	1.064	1.872 (5)	149.8
* Não refinadas					
OPERAÇÕES DE SIMETRIA					
(i)	1/2+x	1/2-y	1/2+z		
(ii)	-1+x	y	z		
(iii)	-1/2+x	1/2-y	1/2+z		
(iv)	1-x	-y	1-z		

IV.6 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os dois tetraedros da estrutura são aproximadamente regulares pois os ângulos O-P-O têm valor médio $109,3(3)^\circ$, as distâncias médias P-O são $1,541(5)$ e $1,534(5)$ Å, enquanto o valor médio das distâncias O-O é de $2,514(5)$ e $2,502(5)$ Å, em concordância com os valores publicados de estruturas de fosfatos de ferro (Moore e Araki, 1976; Moore, Kampf e Irving, 1974; Fanfani e Zanazzi, 1967).

Os valores médios das distâncias Fe^{2+} -O e Fe^{3+} -O são, respectivamente, $2,147(5)$ e $1,984(5)$ Å. Estas médias concordam com as indicadas nos três trabalhos citados acima e também com os valores baseados em raios iônicos efetivos empíricos (Shannon e Prewitt, 1969; Shannon, 1976).

Embora os valores médios estejam dentro dos valores aceitáveis, há algumas ligações superiores à média, como Fe^{2+} — O(3) = $2,219(5)$, Fe^{2+} — OW(1) = $2,162(6)$, Fe^{3+} — OW(2) = $2,097(5)$ e P(1) — O(3) = $1,601(5)$ Å. Nota-se que na tabela XXVIII estas distâncias correspondem aos oxigênios compensados e sobre-saturados (Pauling, 1929; 1960; Moore, 1970). A intensidade de uma ligação s é definida como a carga formal do cátion z dividida pelo seu número de coordenação N.C.. Como a valência do fósforo é +5 nos óxidos e está numa coordenação tetraédrica, cada ligação P-O tem uma carga média de $5/4$. Com isto os oxigênios estão mais fortemente ligados aos fósforos do que a outros cátions (Fe^{2+} ou Fe^{3+} , nesta estrutura). Para as ligações O-H, em que o oxigênio é doador de próton numa ponte de hidrogênio, o valor atribuído é $s = 5/6$ para o hidrogênio (Moore e Araki, 1976; Baur, 1970). Se o ânion também estiver coordenado a outros cátions então ela receberá de todos os i cátions vizinhos a soma das intensidades das ligações eletrostáticas que podem ser definidas por

$$p_x = \sum_i s_i = \sum_i z_i / N.C._i$$

Apresenta-se na tabela XXVIII o cálculo do balanço de valência de cátions em relação aos ânions para o fosfato S(10).

Tabela XXVIII - Balanço de valências de cátions em relação aos ânions.*

Ânions	Cátions coordenados	s	p _x	Comentário
O(1)	P(1)+Fe(2)	5/4+3/6	1,75	deficiente
O(2)	P(1)+Fe(2)	5/4+3/6	1,75	deficiente
O(3) = OH ⁻	P(1)+Fe(1)+H	5/4+2/6+5/6	2,42	sobre-saturado
O(4)	P(1)+Fe(2)	5/4+3/6	1,75	deficiente
O(5)	P(2)+Fe(2)	5/4+3/6	1,75	deficiente
O(6)	P(2)+Fe(2)	5/4+3/6	1,75	deficiente
O(7)	P(2)+Fe(1)	5/4+2/6	1,58	deficiente
O(8) = OH ⁻	P(2)+H	5/4+5/6	2,08	compensado
OW(1) = H ₂ O	Fe(1)+2H	2/6+10/6	2,00	compensado
OW(2) = H ₂ O	Fe(2)+2H	3/6+10/6	2,17	sobre-saturado

* (Pauling, 1929; 1960; Moore, 1970).

Pela tabela XXVIII observa-se que p_x se desvia da saturação (2,00) no mesmo sentido que o desvio das ligações individuais fazem em relação aos valores médios nos respectivos poliedros, com os ânions deficientes possuindo valores menores do que as médias e os sobre-saturados, maiores (Ver tabela XXV).

A estrutura apresenta uma ponte de hidrogênio incomum: o oxigênio O(8), que é um grupo ácido (PO₄H)²⁻ do qual o H⁺ forma ponte de hidrogênio com O(8)^{iv}, gerado pela operação de simetria iv = 1-x, -y, 1-z, em torno do centro de simetria localizado em 1/2, 0, 1/2. (Certamente a mesma situação está reproduzida em torno do centro de simetria equivalente, que é 0, 1/2, 0).

Então O(8) é doador de próton e aceitador, simultaneamente. O hidrogênio H(2) foi o que melhor discriminação apresentou em relação às flutuações de fundo da Fourier diferença, quando comparado aos demais hidrogênios. Esta ponte de hidrogênio explicaria a maior ligação $P(2) - O(8) = 1,583(6) \text{ \AA}$ em relação à média, que é $1,534 \text{ \AA}$. Nesta estrutura, a relação do número de reflexões observadas pelo número de parâmetros refinados está na ordem de 10, o que não justificaria uma tentativa de refinar os hidrogênios, a fim de obter melhores valores do que aqueles apresentados na tabela XXVII. Uma tentativa de refinar as coordenadas x, y, z dos hidrogênios levou seus ângulos e distâncias a valores inaceitáveis.

A água OW(1) forma duas pontes de hidrogênio: uma forte ($2,736 \text{ \AA}$) com O(1) e outra fraca com O(3)ⁱⁱ ($3,36 \text{ \AA}$). Moore e Araki (1973) encontraram uma situação idêntica na estrutura da hureaulita ($2,70 \text{ \AA}$ e $3,50 \text{ \AA}$) e na estrutura do $Fe_3^{2+}(H_2O)(PO_4)_2$ ($2,72 \text{ \AA}$ e $3,43 \text{ \AA}$) (Moore e Araki, 1975). Quando o H1W(1) foi obtido por Fourier diferença numa posição compatível com uma ponte de hidrogênio, pois OW(1)...O(1) é $2,736 \text{ \AA}$, no intervalo $2,6$ a $3,0 \text{ \AA}$, verificada em outros hidratos cristalinos estudados por difração de neutrons (Baur, 1965), surgiu a dúvida sobre qual seria o outro aceitador dentre os quatro vizinhos nas distâncias de $2,924$, $3,052$ e $3,36 \text{ \AA}$. Aceitando o ponto de vista de Pauling (1960) de que as ligações hidrogênio são essencialmente eletrostáticas, os três primeiros vizinhos são descartados como possíveis aceitadores de prótons porque fazem parte da mesma esfera de coordenação do Fe^{2+} que a água OW(1). Considerando O(3)ⁱⁱ, que dista $3,36 \text{ \AA}$ de OW(1), como aceitador, o caminho tomado a seguir foi a busca de um pico de Fourier diferença nas imediações de OW(1) e compatível com a ponte procurada. Encontrou-se H2W(1), que forma ângulo H1W(1) - OW(1) - H2W(1) de $104,4^\circ$, bem próximo do valor ideal que é $109,5^\circ$, embora o ângulo O(1) - OW(1) - O(3)ⁱⁱ

seja $82,3^{\circ}$.

Uma característica interessante da estrutura é a presença de uma região vazia, formando um verdadeiro canal ao longo da direção cristalográfica "a" (com mais outras três geradas por operações de simetria, dentro da cela unitária). Este canal, assinalado com um X na figura 38, tem alguma semelhança com o "acid pocket" observado por Moore e Araki (1973) na estrutura da hureaulita no que tange aos limites de águas e a ponte de hidrogênio do O(8) do grupo fosfato ácido que, de certa forma, fecha o canal.

Um aspecto notável nos fosfatos de ferro é a dependência da cor com os estados de valência dos ferros. Os compostos que contêm simultaneamente os ferros Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura cristalina são extremamente pleocróicos, geralmente apresentam forte absorção do espectro visível no vermelho e no infra-vermelho, conseqüentemente apresentam intensas cores verdes e azuis. Isto ocorreria nos fosfatos que tivessem octaedros compartilhando arestas ou faces, visto que a probabilidade de transferência de elétrons (e conseqüentemente de absorção) decresce com o aumento da distância entre os metais de transição (Moore, 1970). No caso do fosfato S(10), a grande distância entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ($4,833 \text{ \AA}$), não permite a superposição dos orbitais eletrônicos e, como decorrência, nesta estrutura os íons de Fe, octaédricamente coordenados e isolados entre si por grupos fosfatos, comportam-se como íons isolados frente a processos de absorção da luz, resultando na cor amarela observada.

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO SULFATO DE COBRE DE BIS-11 AMINO UNDECANÓICO TRI-HIDRATADO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO TETRACLOROCUPRATO DE BIS-11 AMINO UNDECANÓICO

V.1 - INTRODUÇÃO

Tosi (1963) obteve quatro diferentes complexos de cobre e ácido 11-amino undecanóico e fez um estudo comparativo dos espectros de infravermelho destes complexos e seu cloridrato. Com estes dados espectrais e pela análise elementar Tosi (1963) sugere as seguintes fórmulas para dois destes complexos, de interesse neste trabalho:

sulfato de cobre de bis-11 amino undecanóico bi-hidratado

e tetraclorocuprato de bis-11 amino undecanóico

Por simplicidade, os dois complexos serão referenciados como $\text{Cu}(\text{11 AU})_2 \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuCl}_4(\text{11 AU})_2$, onde $(\text{11 AU})_2$ é a abreviação de "bis-11 amino undecanóico".

Em seu trabalho, Tosi deduziu que, no $\text{Cu}(\text{11 AU})_2 \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, os grupos NH_3^+ formam pontes de hidrogênio com os sulfatos e as águas de cristalização também formam pontes de hidrogênio. Admitiu a configuração octaédrica distorcida encontrada em muitos complexos de cobre com quatro ligações curtas e duas longas. A suposição foi de que o metal estava coordenado a dois COO^- , como

nos acetatos, e que os sulfatos se achavam próximos dos NH_3^+ na outra extremidade da cadeia do 11-AU, formando uma espécie de polímero linear.

O outro complexo, o $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$, teve sua estrutura cristalina determinada por Mascarenhas (1971), mas o refinamento foi conduzido até o índice R em torno de 14%.

Na conclusão de seu trabalho, Mascarenhas propõe que o refinamento seja prosseguido a fim de detalhar as pontes de hidrogênio dos nitrogênios com os cloros e avaliar até que ponto a desordem e/ou deformação de uma cadeia de aminoácido afetam a determinação das características particulares da mesma.

Com o objetivo de esclarecer estes detalhes estruturais e fazer um estudo comparativo destes dois complexos foi feita a análise cristalográfica por difração de raios-X.

V.2 - ESTRUTURA DO $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$

O $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$, embora já tivesse sua estrutura determinada, foi utilizado pelo autor como cristal de familiarização com os programas computacionais SHEL-X 76. Assim, sua estrutura foi obtida a partir dos mesmos dados de intensidade corrigidos para o fator L_p empregados por Mascarenhas (1971).

Foi aplicada a função de Patterson para a obtenção das posições dos átomos pesados. Os átomos leves foram obtidos por sucessivas Fourier diferença. O refinamento anisotrópico foi conduzido até o índice de discordância $R = 0,065$ para 4121 reflexões observadas e $R = 0,074$ para todas as 4502 reflexões medidas e com o emprego do sistema de pesos unitário. Todos os hidrogênios foram obtidos geometricamente admitindo-se configuração tetraédrica para os carbonos e nitrogênios e com parâmetro de vibração térmica igual ao dobro do átomo ao qual estão ligados. Não foram obti-

dos os hidrogênios das carboxilas nem dos carbonos C(9), C(10) e C(11), devido à desordem apresentada pelos últimos.

Os dados cristalográficos do $\text{CuCl}_4(\text{11 AU})_2$ são apresentados na tabela XXIX.

Os fatores de estrutura observados e calculados estão no Anexo IV. Os parâmetros atômicos serão apresentados adiante.

Tabela XXIX - Dados cristalográficos do $\text{CuCl}_4(\text{NH}_3^+ - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH})_2$

Fórmula	$\text{CuCl}_4(\text{NH}_3^+ - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH})_2$
Peso "molecular"	609,5
F(0 0 0)	642
Sistema cristalino	triclínico
a	7,237(1) Å
b	7,536(1) Å
c	27,605(2) Å
α	97,98(8)°
β	92,45(8)°
γ	90,02(8)°
V	1490(1) Å ³
Z	2 fórmulas/cela
d_o	1,35 Mg.m ⁻³
d	1,357 Mg.m ⁻³
λ (CuK α)	1,5418 Å
μ (CuK α)	43,85 cm ⁻¹
Tamanho do cristal	1,50 x 0,5 x 0,25 mm
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Nº de reflexões coletadas	4502
Nº de reflexões com $I \geq 3\sigma(I)$	4121
Nº de reflexões com $I \leq 3\sigma(I)$	381

V.3 - MEDIDA DA DENSIDADE DO $\text{Cu}(\text{II AU})_2 \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Os cristais de $\text{Cu}(\text{II AU})_2 \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são de coloração azul celeste, muito moles e na forma de escamas.

A densidade do cristal foi obtida pelo método da flotação, empregando uma mistura de clorofórmio e álcool etílico. Admitindo a densidade do cristal igual à da mistura, esta foi medida com uma balança de Mohr-Westphal, resultando $d_0 = 1,38 \pm 0,02 \text{ Mg.m}^{-3}$.

V.4 - COLETA DE DADOS DO $\text{Cu}(\text{II AU})_2 \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NO DIFRATÔMETRO AUTOMÁTICO.

Um monocristal de dimensões $0,13 \times 0,30 \times 0,42 \text{ mm}$ foi colado numa haste de vidro e fixado na cabeça goniométrica de um difratômetro automático. Com o emprego da radiação $\text{MoK}\alpha$, monocromatizada por cristal de grafite, foram centradas automaticamente 25 reflexões, que forneceram a cela unitária triclinica cujos parâmetros estão na tabela XXX.

As medidas de intensidade foram feitas no modo zig-zag, com a técnica de varredura θ - 2θ , com velocidades entre $4^\circ/\text{min}$ e $20^\circ/\text{min}$, determinadas por uma pré-varredura de $20^\circ/\text{min}$ e tempo máximo de medida de 20s para cada reflexão (CAD-4, 1977), com o ângulo compreendido entre 0° e 24° .

Foram coletadas 4570 reflexões únicas, com os índices: h, de -8 a +8; k, de -10 a +10; l, de 0 a +23. O número de reflexões com $I \geq 3\sigma(I)$ foi de 3384, consideradas observadas e $\sigma(I)$ foi estimado com base em estatística de contagem.

Foi aplicada a correção L_p e não por extinção secundária. Considerando-se as dimensões do cristal e devido à radiação de molibdênio não foi aplicada correção por absorção ($\mu = 8,16 \text{ cm}^{-1}$).

V.5 - SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO $Cu(11\text{ AU})_2\text{ SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Como o grupo espacial pode ser $P1$ ou $P\bar{1}$, para levantar a ambigüidade calcula-se o número de "moléculas" por cela, considerando a fórmula proposta por Tosi (1963) (com duas moléculas de água), onde $M = 598,3$, $d_o = 1,38\text{ Mg.m}^{-3}$ e $V = 1460\text{ \AA}^3$. O cálculo $Z = d_o V / 1,66 M \approx 2,0$ mostra que o grupo espacial é $P\bar{1}$.

Tabela XXX - Dados cristalográficos do $Cu(11\text{ AU})_2\text{ SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula	$[Cu(NH_3^+ - (CH_2)_{10} - COO^-)_2] SO_4\cdot 3H_2O$
Peso "molecular"	616,4
F(0 0 0)	658
Sistema cristalino	triclínico
a	7,745(1) Å
b	9,555(3) Å
c	20,343(1) Å
α	80,91(1)°
β	79,28(1)°
γ	87,58(1)°
V	1460(1) Å ³
Z	2 fórmulas/cela
d _o	1,38(2) Mg.m ⁻³
d	1,40(2) Mg.m ⁻³
λ (MoKα)	0,71073 Å
μ (MoKα)	8,16 cm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,13 x 0,30 x 0,42 mm
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Nº de reflexões coletadas	4570
Nº de reflexões com $I \geq 3\sigma(I)$	3384
Nº de reflexões com $I < 3\sigma(I)$	1186

Um mapa de Patterson forneceu as seguintes coordenadas para o pico mais alto, fora os dois maiores que correspondem à superposição dos vetores interatômicos na origem: $u = 0,839$;

$v = 0,403$; $w = 0,137$. Admitindo que este pico corresponda ao vetor interatômico do átomo mais pesado (cobre) em x, y, z com seu equivalente por simetria em $-x, -y, -z$, as coordenadas deste átomo podem ser obtidas fazendo-se: $\pm 2x = u = 0,839$.'. $x = \pm 0,4195$; $\pm 2y = v = 0,403$.'. $y = \pm 0,2015$; $\pm 2z = w = 0,137$.'. $z = \pm 0,0685$.

Refinando-se o fator de escala, com o Cu^{2+} posicionando com as coordenadas positivas x, y, z acima, o índice R ficou em 55%. Um mapa de Fourier diferença revelou as posições de 14 átomos. Refinando-se o fator de escala após a inclusão dos novos átomos, R ficou em 38%. Nova Fourier diferença forneceu as coordenadas de 9 átomos. Refinando-se o fator de escala com estes novos átomos, R convergiu para 30%. Os últimos átomos, exceto os hidrogênios, foram obtidos por Fourier diferença. Após o refinamento das coordenadas posicionais de todos os átomos por 3 ciclos e novo refinamento por 3 ciclos, incluindo os parâmetros de vibração térmica isotrópicos, o índice R convergiu para 10%.

Deve-se salientar que a Fourier diferença revelou um pico correspondente a um oxigênio adicional, em relação à fórmula proposta por Tosi (1963). Por este motivo a fórmula do complexo será escrita de agora em diante com $3\text{H}_2\text{O}$.

Neste ponto todos os átomos foram refinados anisotropicamente por 3 ciclos e o índice R chegou a 7,7%. Tentou-se obter os hidrogênios por Fourier diferença, mas vários deles apresentavam distâncias e ângulos inaceitáveis do ponto de vista químico. Optou-se, então, por manter os hidrogênios das águas, que foram obtidos por Fourier diferença, e gerar os demais geometricamente, com a configuração do átomo ao qual estivessem ligados e com parâmetro de vibração térmica igual ao dobro do valor do respectivo átomo a que se ligam. Os parâmetros atômicos dos hidrogênios não foram refinados, mas foram incluídos nos cálculos dos fatores de estrutura.

O sistema de pesos empregado no refinamento por mínimos

quadrados, idêntico ao das estruturas anteriores, teve $k = 1,0000$ e $g = -0,038789$.

O refinamento anisotrópico com matriz completa prosseguiu até que os desvios de todos os parâmetros atômicos fossem menores do que seus desvios padrão. O fator R, omitindo as reflexões não observadas, foi de 6,4%, e incluindo-as, 8,9%.

Os fatores de espalhamento atômico são os dados por Cromer e Waber (1974) e os coeficientes de correção por dispersão anômala dados por Cromer e Ibers (1974).

Os fatores de estrutura observados e calculados estão no ANEXO V.

V.6.1 - Descrição e Discussão da Estrutura do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$.

Apresenta-se na tabela XXXI os parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes calculados segundo Hamilton (1959) de todos os átomos, exceto dos hidrogênios, que estão na tabela XXXII. Os fatores de temperatura anisotrópicos estão na tabela XXXIII.

Na figura 40 está uma projeção das duas cadeias dos aminoácidos com elipsóides de vibração térmica, traçados com 20% de probabilidade (Johnson, 1965), e com os átomos identificados.

As distâncias interatômicas e ângulos de valência das duas cadeias encontram-se na tabela XXXIV. Na tabela XXXV são dados os ângulos de torção.

Na tabela XXXVI são dadas as distâncias e ângulos da coordenação dos íons Cu^{2+} posicionados em centros de simetria e suas respectivas operações de simetria. Na tabela XXXVII estão as pontes de hidrogênio propostas para os grupos $-\text{NH}_3^+$, com suas operações de simetria.

Tabela XXXI - Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes, com desvios padrão entre parênteses, do $\text{CuCl}_4(11\text{ AU})_2$.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Cu(1)	0.0000 (*)	0.0000 (*)	0.0000 (*)	1.77 (3)
Cu(2)	0.5000 (*)	0.5000 (*)	0.0000 (*)	1.53 (3)
Cl(1)	0.0020 (2)	0.0813 (2)	0.0837 (1)	2.54 (4)
Cl(2)	0.4871 (2)	0.4919 (2)	0.0826 (1)	2.25 (4)
Cl(3)	0.2736 (2)	0.2823 (2)	-0.0132 (1)	2.06 (4)
Cl(4)	-0.2280 (2)	0.2006 (2)	-0.0100 (1)	2.05 (4)
O(1)	-0.0309 (9)	0.7805 (8)	0.4767 (2)	5.5 (2)
O(2)	0.1327 (9)	0.9990 (8)	0.4491 (2)	5.0 (2)
C(1)	0.073 (1)	0.838 (1)	0.4461 (3)	4.1 (3)
C(2)	0.137 (1)	0.713 (1)	0.4027 (3)	4.5 (3)
C(3)	0.051 (1)	0.528 (1)	0.3957 (3)	4.4 (3)
C(4)	0.124 (1)	0.424 (1)	0.3488 (3)	4.4 (3)
C(5)	0.035 (1)	0.241 (1)	0.3350 (3)	4.3 (3)
C(6)	0.110 (1)	0.148 (1)	0.2865 (3)	4.4 (3)
C(7)	0.022 (1)	-0.034 (1)	0.2711 (2)	4.1 (2)
C(8)	0.092 (1)	-0.124 (1)	0.2225 (2)	4.6 (3)
C(9)	0.005 (1)	-0.316 (2)	0.2106 (3)	6.3 (3)
C(10)	0.077 (2)	-0.419 (3)	0.1619 (4)	13.0 (7)
C(11)	-0.025 (1)	-0.392 (2)	0.1219 (3)	7.6 (4)
N	0.0243 (7)	-0.4974 (7)	0.0745 (2)	2.5 (1)
O(1')	0.547 (1)	1.2890 (8)	0.5081 (2)	6.9 (3)
O(2')	0.533 (1)	1.4101 (8)	0.4388 (2)	6.7 (3)
C(1')	0.567 (1)	1.280 (1)	0.4626 (3)	4.5 (3)
C(2')	0.636 (1)	1.110 (1)	0.4370 (3)	5.1 (3)
C(3')	0.548 (1)	1.052 (1)	0.3859 (2)	3.5 (2)
C(4')	0.627 (1)	0.873 (1)	0.3661 (2)	3.6 (2)
C(5')	0.537 (1)	0.890 (1)	0.3166 (2)	3.7 (2)
C(6')	0.613 (1)	0.6055 (9)	0.3008 (2)	3.5 (2)
C(7')	0.522 (1)	0.515 (1)	0.2520 (2)	3.5 (2)
C(8')	0.601 (1)	0.3346 (9)	0.2361 (2)	3.3 (2)
C(9')	0.507 (1)	0.2429 (9)	0.1884 (2)	3.0 (2)
C(10')	0.591 (1)	0.0687 (9)	0.1698 (2)	3.0 (2)
C(11')	0.491 (1)	-0.0303 (8)	0.1241 (2)	2.8 (2)
N'	0.5244 (7)	0.0624 (6)	0.0798 (2)	2.2 (1)

* Não refinados por estarem em posição especial.

Tabela XXXII - Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos não refinados dos hidrogênios do CuCl_4 (11 AU)₂.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	B _{iso} (Å ²)
HC(2)	0.282	0.699	0.407	9.21
H'C(2)	0.099	0,773	0.370	9.21
HC(3)	0.091	0.460	0.427	9.00
H'C(3)	-0.098	0.537	0.393	9.00
HC(4)	0.267	0.408	0.354	9.21
H'C(4)	0.093	0.501	0.319	9.21
HC(5)	0.069	0.161	0.364	8.80
H'C(5)	-0.113	0.255	0.331	8.80
HC(6)	0.256	0.132	0.291	9.21
H'C(6)	0.078	0.230	0.258	9.21
HC(7)	0.057	-0.118	0.299	8.40
H'C(7)	-0.125	-0.020	0.268	8.40
HC(8)	0.051	-0.046	0.194	9.60
H'C(8)	0.240	-0.135	0.225	9.60
HN	-0.061	-0.458	0.045	5.40
H'N	0.002	-0.638	0.077	5.40
H"N	0.167	-0.474	0.069	5.40
HC(2')	0.781	1.124	0.434	10.20
H'C(2')	0.607	1.006	0.459	10.20
HC(3')	0.579	1.149	0.362	7.60
H'C(3')	0.399	1.040	0.388	7.60
HC(4')	0.772	0.890	0.361	7.60
H'C(4')	0.607	0.781	0.392	7.60
HC(5')	0.563	0.876	0.289	7.60
H'C(5')	0.388	0.781	0.320	7.60
HC(6')	0.759	0.617	0.297	7.41
H'C(6')	0.587	0.522	0.329	7.41
HC(7')	0.544	0.600	0.224	7.20
C'C(7')	0.375	0.502	0.256	7.20
HC(8')	0.746	0.349	0.231	7.20
H'C(8')	0.581	0.252	0.264	7.20
HC(9')	0.516	0.331	0.161	6.21
HC(9')	0.362	0.220	0.195	6.21
HC(10')	0.732	0.092	0.161	6.21
H'C(10')	0.590	-0.016	0.198	6.21
HC(11')	0.345	-0.034	0.130	6.00
H'C(11')	0.543	-0.166	0.117	6.00
HN'	0.452	-0.010	0.048	4.80
H'N'	0.670	0.066	0.074	4.80
H"N'	0.472	0.197	0.086	4.80

Tabela XXXIII - Fatores anisotrópicos de temperatura, com desvios padrão entre parênteses, do $\text{CuC}\ell_4 (\text{11 AU})_2$.

ÁTOMO	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
CU(1)	0.0265(6)	0.0254(6)	0.0148(5)	0.0007(4)	-0.0007(4)	0.0077(5)
CU(2)	0.0248(6)	0.0209(6)	0.0120(5)	0.0012(4)	-0.0009(4)	-0.0058(4)
CL(1)	0.0465(9)	0.0334(8)	0.0159(6)	0.0019(5)	-0.0008(6)	0.0044(6)
CL(2)	0.0447(8)	0.0263(7)	0.0143(6)	0.0031(5)	-0.0006(5)	-0.0027(6)
CL(3)	0.0262(7)	0.0233(7)	0.0276(7)	-0.0004(5)	-0.0006(5)	-0.0061(5)
CL(4)	0.0260(7)	0.0237(7)	0.0272(7)	0.0017(5)	-0.0034(5)	0.0052(5)
O(1)	0.096(5)	0.071(4)	0.041(3)	-0.003(3)	0.022(3)	-0.002(3)
O(2)	0.092(5)	0.058(4)	0.040(3)	0.000(3)	0.016(3)	0.003(3)
C(1)	0.061(5)	0.065(5)	0.027(4)	0.002(3)	-0.001(3)	0.011(4)
C(2)	0.076(6)	0.062(5)	0.028(4)	-0.001(3)	0.005(4)	0.010(4)
C(3)	0.070(6)	0.063(5)	0.033(4)	0.000(4)	0.003(4)	0.008(4)
C(4)	0.067(5)	0.061(5)	0.036(4)	-0.003(4)	0.006(4)	0.006(4)
C(5)	0.067(5)	0.067(5)	0.027(4)	0.000(3)	0.010(4)	0.006(4)
C(6)	0.062(5)	0.072(6)	0.030(4)	-0.005(4)	0.008(4)	0.004(4)
C(7)	0.066(5)	0.065(5)	0.022(3)	-0.003(3)	0.006(3)	0.005(4)
C(8)	0.060(5)	0.096(7)	0.017(3)	-0.006(4)	0.003(3)	0.009(5)
C(9)	0.082(7)	0.111(8)	0.033(4)	-0.042(5)	0.010(4)	-0.007(6)
C(10)	0.080(8)	0.32(2)	0.058(7)	-0.11(1)	-0.012(6)	0.03(1)
C(11)	0.066(6)	0.19(1)	0.024(4)	-0.032(6)	0.000(4)	0.033(7)
N	0.042(3)	0.034(3)	0.015(2)	-0.003(2)	-0.001(2)	0.002(2)
O(1')	0.172(7)	0.061(4)	0.026(3)	-0.010(3)	0.007(4)	0.039(4)
O(2')	0.163(7)	0.057(4)	0.031(3)	-0.009(3)	-0.007(4)	0.035(4)
C(1')	0.080(6)	0.053(5)	0.030(4)	-0.018(3)	-0.011(4)	0.016(4)
C(2')	0.097(7)	0.054(5)	0.031(4)	-0.025(3)	-0.016(4)	0.025(5)
C(3')	0.059(5)	0.044(4)	0.025(3)	-0.015(3)	-0.004(3)	0.006(3)
C(4')	0.059(5)	0.045(4)	0.026(3)	-0.018(3)	-0.004(3)	0.005(3)
C(5')	0.059(5)	0.050(4)	0.023(3)	-0.017(3)	-0.004(3)	0.002(4)
C(6')	0.060(5)	0.043(4)	0.022(3)	-0.017(3)	-0.006(3)	0.003(3)
C(7')	0.062(5)	0.045(4)	0.020(3)	-0.013(3)	-0.006(3)	0.000(3)
C(8')	0.062(5)	0.040(4)	0.019(3)	-0.010(3)	-0.006(3)	0.004(3)
C(9')	0.061(4)	0.036(4)	0.014(3)	-0.005(2)	-0.010(3)	0.003(3)
C(10')	0.055(4)	0.038(4)	0.016(3)	-0.005(3)	-0.008(3)	0.005(3)
C(11')	0.063(4)	0.025(3)	0.019(3)	0.002(2)	-0.005(3)	-0.007(3)
N'	0.045(3)	0.026(3)	0.012(2)	-0.004(2)	0.001(2)	-0.002(2)

Fig. 40 - Projeção das duas cadeias de aminoácidos com elipsóides de vibração térmica e átomos identificados do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$.

Tabela XXXIV - Distâncias interatômicas ($\text{\AA}$) e ângulos de valência ($^{\circ}$) das cadeias A e B (linha), com respectivos desvios padrão, do $\text{CuCl}_4(11\text{ AU})_2$.

	A	B		A	B
C(1)-O(1)	1.269(10)	1.263(9)	O(2)-C(1)-O(1)	124.9(7)	123.3(7)
C(1)-O(2)	1.283(10)	1.270(10)	C(2)-C(1)-O(1)	120.6(7)	117.1(7)
C(1)-C(2)	1.505(10)	1.476(11)	C(2)-C(1)-O(2)	114.5(7)	119.6(7)
C(2)-C(3)	1.514(12)	1.528(10)	C(3)-C(2)-C(1)	115.0(7)	115.0(7)
C(3)-C(4)	1.534(11)	1.505(10)	C(4)-C(3)-C(2)	107.7(7)	108.4(6)
C(4)-C(5)	1.517(12)	1.538(9)	C(5)-C(4)-C(3)	113.1(7)	113.7(6)
C(5)-C(6)	1.541(10)	1.513(10)	C(6)-C(5)-C(4)	110.2(7)	110.6(6)
C(6)-C(7)	1.510(12)	1.540(9)	C(7)-C(6)-C(5)	111.9(7)	112.4(6)
C(7)-C(8)	1.521(10)	1.494(10)	C(8)-C(7)-C(6)	112.1(7)	112.1(6)
C(8)-C(9)	1.560(14)	1.532(8)	C(9)-C(8)-C(7)	109.3(7)	112.1(6)
C(9)-C(10)	1.560(15)	1.484(9)	C(10)-C(9)-C(8)	112.1(9)	113.2(6)
C(10)-C(11)	1.348(13)	1.526(8)	C(11)-C(10)-C(9)	113.6(1.1)	113.8(6)
C(11)-N	1.493(10)	1.516(8)	N-C(11)-C(10)	116.9(1.0)	110.8(5)

Tabela XXXV - Ângulos de torção ($^{\circ}$) das cadeias A e B (linha) do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$.

	A	B
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-7.1	-141.7
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	173.6	39.3
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.1	177.4
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	174.8	-174.6
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-177.8	175.9
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	179.1	-178.3
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-178.5	-178.7
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-176.4	-178.5
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	177.9	-176.0
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	89.0	-176.2
C(9)-C(10)-C(11)-N	174.9	-71.8

Na figura 41 está o empacotamento cristalino em projeção estereoscópica (Johnson, 1965), onde se destacam as pontes de hidrogênio das carboxilas em torno de centros de simetria e a esfera de coordenação em torno dos íons de cobre.

Tabela XXXVI - Distâncias ($\text{\AA}$) e ângulos ($^{\circ}$) da coordenação dos íons Cu^{2+} do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$, com desvios padrão entre parênteses.

Cu(1)-Cl(1)	2.305(1)	Cl(1)	-Cu(1)-Cl(1) ⁱ	180.0
-Cl(1) ⁱ	2.305(1)		-Cl(3)	93.0
-Cl(3)	2.975(1)		-Cl(3) ⁱ	87.0
-Cl(3) ⁱ	2.975(1)		-Cl(4)	90.4
-Cl(4)	2.272(1)		-Cl(4) ⁱ	89.6
-Cl(4) ⁱ	2.272(1)	Cl(3)	-Cu(1)-Cl(4)	88.3
			-Cl(4)	91.7
Cu(2)-Cl(2)	2.296(1)	Cl(2)	-Cu(2)-Cl(2) ⁱⁱ	180.0
-Cl(2) ⁱⁱ	2.296(1)		-Cl(3)	89.0
-Cl(3)	2.300(1)		-Cl(3) ⁱⁱ	91.0
-Cl(3) ⁱⁱ	2.300(1)		-Cl(4) ⁱⁱⁱ	91.3
-Cl(4) ⁱⁱⁱ	2.295(1)		-Cl(4) ^{iv}	88.7
-Cl(4) ^{iv}	2.295(1)	Cl(3)	-Cu(2)-Cl(4) ⁱⁱⁱ	86.6
			-Cl(4) ^{iv}	93.4

Operações de simetria

(i)	-x	-y	-z	(ii)	1-x	1-y	z
(iii)	1+x	y	z	(iv)	-x	1-y	-z

Tabela XXXVII - Pontes de hidrogênio propostas para os grupos -NH_3^+ , com distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$, e desvios padrão entre parênteses.

D-H.....A	D.....A	D-H(*)	H.....A	< D-H...A(*)
N-H.....Cl(3) ⁱ	3.255(5)	1.079	2.257(1)	152.8
N-H'.....Cl(1) ⁱⁱ	3.221(5)	1.072	2.151(1)	171.2
N-H''.....Cl(2) ⁱⁱ	3.351(5)	1.072	2.350(2)	154.4
N'-H.....Cl(4) ⁱ	3.290(5)	1.076	2.288(1)	153.7
N'-H'.....Cl(1) ⁱⁱⁱ	3.456(5)	1.080	2.406(1)	164.8
N'-H''.....Cl(2)	3.244(5)	1.080	2.239(1)	152.0

(*) não refinados

Operações de simetria

(i)	-x	-y	-z
(ii)	x	-1+y	z
(iii)	1+x	y	z

Fig. 41 - Empacotamento cristalino em projeção estereoscópica do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$. Aparecem claramente as coordenações dos íons Cu^{2+} e as pontes de hidrogênio das carboxilas em torno dos centros de simetria em 0, 1/2, 1/2 e 1/2, 1/2, 1/2.

Os íons Cu(1) e Cu(2) estão posicionados nos centros de simetria 0, 0, 0 e 1/2, 1/2, 0, respectivamente. Os íons CuCl_4^{2-} formam quadrados planos com as ligações curtas apresentando valor médio de 2,289 e 2,295 Å, e ângulos Cl - Cu - Cl médio de 90,0°, para o Cu(1) e para o Cu(2). A equação do plano, obtida pelos mínimos quadrados, contendo os átomos Cl(1), Cl(4), Cl(1)ⁱ e Cl(4)ⁱ é:

$$0,6915 x + 0,7193 y - 0,0663 z = 0$$

O plano passa pela origem, portanto contém o Cu(1). A equação do plano que passa pelos átomos Cl(2), Cl(2)ⁱⁱ, Cl(4)ⁱⁱⁱ e Cl(4)^{iv} é dada por:

$$-0,7475 x - 0,6525 y - 0,1244 z - 5,1632 = 0$$

O Cu(2) está contido no plano acima. As operações de simetria são as mesmas da tabela XXXVI.

Os dois planos formam um ângulo diedro de 12° entre si e ângulos respectivos de 86° e 83° com a face C da cela unitária.

A esfera de coordenação em torno de cada íon de cobre é completada por dois cloros adjacentes de íons CuCl_4^{2-} vizinhos, com distâncias Cu - Cl longas de 2,975 Å e 2,300 Å, formando um arranjo octaédrico tetragonalmente distorcido para o Cu(1) — ou coordenação (4 + 2), que é freqüentemente encontrada em complexos de cobre (Gazo et al., 1976) — e octaédrico regular para o Cu(2). Uma situação particular ocorre com a coordenação do Cu(2), que seria intermediária entre as coordenações (2 + 4) e (4 + 2). Segundo Gazo et al (1976), a coordenação (2 + 4) é formada por duas ligações curtas (axial) e quatro longas (planar) e a coordenação (4 + 2), por duas longas (axial) e quatro curtas (planar). Assim, considerando-se a ligação Cu(2) - Cl(3) = 2,300(1) Å praticamente igual à ligação curta 2,296(1) Å, chega-se ao octaedro regular.

Os octaedros estão acoplados pelos vértices, formando

um arranjo bi-dimensional infinito no plano xy. A distância entre os íons Cu(1) e Cu(2) é de 5,22 Å. Entre estes octaedros, nos dois lados da camada, há cavidades formadas por 8 cloros vizinhos, nas quais se alojam alternadamente os íons -NH_3^+ terminais de cada cadeia de aminoácido, formando pontes de hidrogênio. (Ver tabela XXXVII). Isto leva a crer que a estabilidade deste tipo de estrutura depende da formação destas pontes de hidrogênio. Steadman e Willet (1970) sugerem que todos os compostos que assumem este tipo de estrutura têm cátions do tipo RNH_3^+ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) nas quais os RNH_3^+ são capazes de se alojar nas cavidades formadas pelos átomos de cloro. Lembrem que o K^+ e o Rb^+ têm praticamente o mesmo raio iônico que o grupo -NH_3^+ , e não formam tetraclorocupratos. De forma similar, os íons R_2NH_2^+ e R_3NH^+ não assumem esta estrutura possivelmente porque tanto o -NH_2^+ como o -NH^+ não se encaixam nas cavidades entre os cloros.

Smith (1976) afirma "*Parece que todos os tetraclorocupratos (II) com cátions RNH_3^+ têm essencialmente a mesma estrutura que o $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ (com a condição de que R seja um grupo alquil de cadeia linear), até $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$* ". Para a estrutura do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$ $\text{R} = 11 \text{ AU}$ e, por analogia, os comentários são pertinentes.

Para estabelecer uma comparação desta estrutura com outras similares efetuou-se uma busca bibliográfica no Cambridge Crystallographic Database (1978). A triagem das referências bibliográficas obedeceu aos seguintes critérios: a) íons de cobre localizados em centros de simetria; b) Coordenação (4 + 2); c) Como ligantes apenas os íons Cl^- ; d) Presença do grupo amino. São três as referências selecionadas: Steadman e Willet (1970), Larsen (1974) e Barendregt e Schenk (1970).

Na tabela XXXVIII apresenta-se valores médios de algumas distâncias interatômicas e ângulos de valência na coordenação (4 + 2) para as estruturas do $\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

Tabela XXXVIII - Valores médios de distâncias interatômicas ($\text{\AA}$)
e ângulos de valência de alguns compostos para
a coordenação (4 + 2) em tetraclorocupratos.

	$\text{CuCl}_4(11 \text{ AU})_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4^*$
Cu-Cl (longa)	2,975 (1)	2,975 (5)	2,9178 (5)	3,04
Cu-Cl (curta)	2,29 (2)	2,28 (7)	2,2906 (6)	2,29
Cl - Cu - Cl	90,0	90,0 (3)	89,68 (2)	89,8
N - Cl	3,30 (8)	3,39 (4)	3,31 (5)	-

* Desvios padrão não fornecidos.

(Steadman e Willet, 1970), $(C_6H_5NH_3)_2 CuCl_4$ (Larsen, 1974) e $(C_3H_7NH_3)_2 CuCl_4$ (Barendregt e Schenk, 1970).

Cabe uma observação a respeito das pontes de hidrogênio propostas para os grupos $-NH_3^+$, na tabela XXXVII. Como os grupos $-NH_3^+$ estão envolvidos pelos cloros, os critérios seguidos para discriminação entre as possíveis ligações N-H...Cl foram as distâncias curtas N-Cl na ordem de $3,2 \text{ \AA}$, reforçados pelos ângulos Cl-N-Cl que idealmente estão próximos de 109° na suposição de ligação N-H...Cl linear, com exceção de N'....Cl(1)ⁱⁱⁱ $3,456 \text{ \AA}$, considerada longa. Os ângulos Cl-N-Cl encontrados foram: Cl(3)ⁱ - Cl(1)ⁱⁱ 125° , Cl(3)ⁱ - Cl(2)ⁱⁱ 134° , Cl(1)ⁱⁱ - Cl(2)ⁱⁱ 91° , Cl(2) - Cl(4)ⁱ 119° , Cl(2) - Cl(1)ⁱⁱⁱ 93° e Cl(1)ⁱⁱⁱ - Cl(4)ⁱ 132° , com as mesmas operações de simetria da tabela XXXVII. As demais distâncias N-Cl são: Cl(4)ⁱ $3,421 \text{ \AA}$; Cl(4)ⁱⁱ $3,479 \text{ \AA}$; Cl(3)ⁱⁱ $3,339 \text{ \AA}$ e as distâncias N'-Cl: Cl(3)^{iv} $3,337 \text{ \AA}$; Cl(4)ⁱⁱⁱ $3,396 \text{ \AA}$ e Cl(3)^{iv} $3,337 \text{ \AA}$, com valor médio de $3,38 \text{ \AA}$ e desvio padrão $0,05 \text{ \AA}$ e a última operação de simetria $iv = 1 - x, -y, -z$.

A estrutura é constituída por duas cadeias de aminoácidos, cristalograficamente independentes, denominadas cadeias A e B. Os planos de mínimos quadrados formados pelos átomos C(1) até C(8) para a cadeia A e C(1') até C(8') para a cadeia B são

$$-0,7365 x + 0,4460 y - 0,5085 z - 4,2664 = 0$$

e
$$0,7465 x + 0,4931 y - 0,4467 z + 1,0274 = 0$$

O ângulo diedro formado pelos planos das cadeias A e B é de $84,1^\circ$, e em cada plano as cadeias estão inclinadas de 45° e 39° em relação ao eixo Z da cela unitária. Os átomos que compõem a cadeia A estão situados próximos do plano (1 0 0) e os da cadeia B, do plano (2 0 0), como pode ser constatado pelas coordenadas x próximas de 0,0 no primeiro caso e próximas de 0,5 no segundo (Ver tabela XXXI). Desta maneira, as cadeias alternam-se com dis-

tância aproximada de $a/2$ na direção do eixo X e não $b/2$ na direção do eixo Y, como está no trabalho de Mascarenhas (1971).

Os carbonos C(9) da cadeia A, C(9') e C(10') da cadeia B estão nos planos de mínimos quadrados das respectivas cadeias, dentro do erro experimental. Os carbonos e nitrogênios terminais C(11), C(11'), N e N' estão afastados do plano médio das respectivas cadeias de 1,29 , -0,35 , 1,37 e 0,84 Å .

Os carbonos C(9), C(10) e C(11) apresentam-se desordenados, com valores elevados de parâmetros de vibração térmica (tabela XXXI). A desordem pode ser constatada pelo alongamento das ligações C(8) - C(9) e C(9) - C(10), com 1,560(15) Å e encurtamento pronunciado da ligação C(10) - C(11), com 1,348(13) Å , além destas ligações terem desvios padrão maiores do que as demais (tabela XXXIV).

Na cadeia A, as ligações C(8) - C(9) - C(10) - C(11) são cis em relação à ligação C(9) - C(10) e na cadeia B, os átomos C(9') e N' são cis em relação à ligação C(10') - C(11'). Isto pode ser comprovado com o auxílio da tabela XXXV.

O valor médio das ligações C - C para as cadeias A e B são, respectivamente, 1,51(6) e 1,51(2) Å , em boa concordância com 1,54(1) Å encontrado por Sim (1955) para outro complexo derivado do ácido amino undecanóico, que é o Br(11 AU).1/2 H₂O, e em boa concordância com o valor publicado nas International Tables for Crystallography, 1,545 Å . Os ângulos médios C - C - C das cadeias A e B são 111,7° e 112,4°, um pouco maiores do que 109,5° esperado para ligações tetraédricas. De forma semelhante, os valores médios das distâncias entre carbonos alternados nas duas cadeias são 2,52(1) e 2,52(1) Å , dentro do erro experimental, quando se espera um valor de 2,522 Å para uma estrutura com ligações tetraédricas de valor médio C - C igual a 1,545 Å .

As cadeias A e B apresentam carboxilas dimerizadas formando pontes de hidrogênio em torno dos centros de simetria situa

dos em 0, 0, 1/2 e 1/2, 1/2, 1/2, com as distâncias O(1).....
 ..O(2)ⁱ de 2,586(7) Å e O(1').....O(2')ⁱⁱ de 2,604(7) Å, com
 as operações de simetria $i = -x, 2-y, 1-z$ e $ii = 1-x, 3-y, 1-z$,
 respectivamente. Os possíveis doadores de prótons são O(2) e O(2'),
 pois suas distâncias C-O são maiores do que as distâncias C-O
 para O(1) e O(1') (tabela XXXIV). Por espectroscopia do infraver-
 melho Tosi (1963) observou a presença de uma banda média dupla
 na região 1429 - 1404 cm⁻¹, interpretada como uma vibração C O aco-
 plada com um OH numa vibração de deformação planar.

A cadeia A', localizada no prolongamento das pontes de
 hidrogênio das carboxilas através do centro de simetria 0, 0, 1/2,
 e obtida com a aplicação da operação de simetria $i = -x, 2-y, 1-z$,
 é coplanar com a cadeia A e o mesmo ocorre com a cadeia B', com
 $ii = 1-x, 3-y, 1-z$, coplanar com a cadeia B. No entanto o plano da
 carboxila C(1), O(1), O(2) forma um ângulo diedro de 8,1° com o
 plano da cadeia A (e A') e o plano de C(1'), O(1'), O(2'), um ân-
 gulo de -39,7° com o plano da cadeia B (e B'). Segundo Sim (1955),
 normalmente as cadeias de hidrocarbonetos se agrupam paralelamen-
 te ao eixo de suas cadeias.

V.6.2 - Descrição e Discussão da Estrutura do Cu(11 AU)₂SO₄.3H₂O

Na tabela XXXIX são fornecidos os parâmetros posicio-
 nais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes (Hamilton,
 1959), de todos os átomos, com exceção dos hidrogênios, que estão
 na tabela XL. Na tabela XLI são dados os fatores de temperatura
 anisotrópicos.

Uma projeção da estrutura com elipsóides de vibração
 térmica, traçados com 20% de probabilidade (Johnson, 1965), com
 os átomos identificados está na figura 42. Esta figura ilustra as
 coordenações (4 + 1 + 1) do cobre e tetraédrica do grupo sulfato.

Tabela XXXIX - Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes do $\text{Cu}(\text{II-AU})_2\cdot\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com desvios padrão entre parênteses.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	Beq ($\text{\AA}^2$)
C	0.4202 (1)	0.2022 (1)	0.0688 (0)	1.42 (2)
OW (1)	0.3555 (5)	-0.0019 (4)	0.0834 (2)	2.5 (2)
OW (2)	0.3130 (5)	0.2215 (4)	-0.0110 (2)	1.9 (1)
OW (3)	0.3868 (5)	0.4085 (4)	0.0716 (2)	2.3 (1)
S	0.8417 (2)	0.2752 (1)	-0.0062 (1)	1.47 (4)
OS (1)	0.6875 (4)	0.1809 (4)	0.0064 (2)	2.1 (1)
OS (2)	0.9291 (5)	0.2860 (4)	-0.0779 (2)	2.5 (1)
OS (3)	0.7889 (5)	0.4155 (4)	0.0109 (2)	2.3 (2)
OS (4)	0.9657 (5)	0.2110 (4)	0.0379 (2)	2.7 (2)
O (1)	0.4497 (6)	0.3907 (4)	0.8766 (2)	2.9 (2)
O (2)	0.4874 (5)	0.1917 (4)	0.8311 (2)	2.5 (2)
C (1)	0.5071 (7)	0.3229 (6)	0.8285 (3)	2.1 (2)
C (2)	0.6046 (8)	0.4046 (6)	0.7631 (3)	2.7 (2)
C (3)	0.5741 (8)	0.3462 (7)	0.7006 (3)	2.7 (2)
C (4)	0.6734 (8)	0.4229 (7)	0.6336 (3)	2.8 (2)
C (5)	0.6467 (8)	0.3535 (7)	0.5732 (3)	3.1 (3)
C (6)	0.7510 (8)	0.4234 (7)	0.5060 (3)	3.1 (3)
C (7)	0.7205 (9)	0.3557 (7)	0.4456 (3)	3.3 (3)
C (8)	0.8255 (8)	0.4219 (7)	0.3788 (3)	3.0 (3)
C (9)	0.7895 (8)	0.3622 (6)	0.3176 (3)	2.5 (2)
C (10)	0.9034 (7)	0.4271 (6)	0.2513 (3)	2.5 (2)
C (11)	0.8571 (7)	0.3778 (6)	0.1901 (3)	2.3 (2)
N	0.9927 (6)	0.4184 (5)	0.1290 (2)	2.5 (2)
O (1')	0.5023 (5)	0.1724 (4)	0.1532 (2)	1.9 (1)
O (2')	0.2189 (5)	0.2051 (5)	0.1972 (2)	2.9 (2)
C (1')	0.3733 (7)	0.1703 (6)	0.2045 (3)	1.9 (2)
C (2')	0.4191 (8)	0.1257 (6)	0.2722 (3)	2.6 (2)
C (3')	0.2838 (8)	0.1614 (6)	0.3315 (3)	2.6 (2)
C (4')	0.3358 (8)	0.1102 (6)	0.3999 (3)	2.8 (2)
C (5')	0.2019 (9)	0.1520 (7)	0.4597 (3)	3.1 (3)
C (6')	0.2531 (8)	0.1039 (7)	0.5282 (3)	2.9 (2)
C (7')	0.1158 (9)	0.1441 (7)	0.5870 (3)	3.2 (3)
C (8')	0.1642 (8)	0.1108 (7)	0.6561 (3)	2.9 (2)
C (9')	0.0183 (9)	0.1541 (8)	0.7109 (3)	3.6 (3)
C (10')	0.0736 (9)	0.1665 (7)	0.7778 (3)	3.0 (2)
C (11')	0.1089 (6)	0.0264 (6)	0.8200 (3)	3.9 (3)
N'	0.1620 (6)	0.0552 (5)	0.8832 (2)	2.3 (2)

Tabela XL - Parâmetros posicionais e de vibração
têrmica isotrópicos não refinados
dos hidrogênios do $\text{Cu(II AU)}_2\cdot\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	B _{iso} (Å ²)
H1(W1)	0.334	-0.068	0.045	5.00
H2(W1)	0.403	-0.074	0.122	5.00
H1(W2)	0.342	0.273	-0.061	4.00
H2(W2)	0.178	0.234	0.0078	4.00
H1(W3)	0.369	0.467	0.023	4.60
H2(W3)	0.414	0.465	0.099	4.60
H(N)	1.006	0.532	0.120	5.00
H'(N)	0.952	0.384	0.086	5.00
H''(N)	1.116	0.369	0.136	5.00
H(N')	0.187	-0.045	0.914	4.60
H'(N')	0.056	0.111	0.911	4.60
H''(N')	0.278	0.117	0.870	4.60
H(C2)	0.744	0.398	0.764	5.20
H'(C2)	0.562	0.514	0.759	5.20
H(C3)	0.592	0.235	0.711	5.40
H'(C3)	0.437	0.356	0.696	5.40
H(C4)	0.631	0.532	0.627	5.60
H'(C4)	0.814	0.419	0.636	5.60
H(C5)	0.689	0.250	0.579	6.00
H'(C5)	0.506	0.354	0.572	6.00
H(C6)	0.890	0.413	0.508	6.20
H'(C6)	0.715	0.534	0.498	6.20
H(C7)	0.582	0.368	0.443	6.40
H'(C7)	0.754	0.245	0.454	6.40
H(C8)	0.796	0.535	0.370	5.80
H'(C8)	0.964	0.405	0.381	5.80
H(C9)	0.814	0.248	0.326	5.00
H'(C9)	0.652	0.380	0.314	5.00
H(C10)	1.038	0.400	0.253	5.00
H'(C10)	0.887	0.542	0.246	5.00
H(C11)	0.731	0.427	0.181	4.80
H'(C11)	0.842	0.265	0.200	4.80
H(C2')	0.419	0.017	0.280	5.00
H'(C2')	0.522	0.156	0.279	5.00
H(C3')	0.265	0.263	0.338	5.20
H'(C3')	0.159	0.123	0.325	5.20
HC(4')	0.360	0.0040	0.410	5.80
H'(C4')	0.458	0.162	0.401	5.80
H(C5')	0.077	0.104	0.459	6.20
H'(C5')	0.186	0.266	0.452	6.20
H(C6')	0.270	-0.011	0.535	5.80
H'(C6')	0.378	0.151	0.528	5.80
H(C7')	0.978	0.091	0.593	6.40
H'(C7')	0.092	0.258	0.577	6.40
H(C8')	0.194	0.0015	0.663	5.80
H'(C8')	0.278	0.171	0.658	5.80
H(C9)	0.942	0.091	0.718	7.40
H'(C9')	-0.034	0.258	0.692	7.40
H(C10')	0.978	0.190	0.798	6.00
H'(C10')	0.179	0.218	0.767	6.00
H(C11')	0.213	-0.031	0.791	7.80
H'(C11')	-0.0087	-0.038	0.832	7.80

Tabela XLI - Fatores anisotrópicos de temperatura, com desvios
padrão entre parênteses, do $\text{Cu(II AU)}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ATOMO	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
CU	0.0160(3)	0.0225(3)	0.0156(3)	-0.0039(2)	-0.0039(2)	0.0029(2)
OW(1)	0.050(2)	0.023(2)	0.027(2)	-0.004(2)	-0.015(2)	0.001(2)
OW(2)	0.023(2)	0.032(2)	0.016(2)	0.003(2)	-0.004(1)	-0.002(2)
OW(3)	0.035(2)	0.022(2)	0.033(2)	-0.007(2)	-0.013(2)	0.002(2)
S	0.0139(6)	0.0248(6)	0.0171(6)	-0.0036(5)	-0.0019(5)	0.0004(5)
CS(1)	0.020(2)	0.032(2)	0.030(2)	-0.015(2)	0.002(2)	-0.007(2)
CS(2)	0.036(2)	0.034(2)	0.020(2)	-0.006(2)	0.009(2)	-0.003(2)
OS(3)	0.033(2)	0.028(2)	0.029(2)	-0.011(2)	-0.004(2)	0.001(2)
OS(4)	0.020(2)	0.042(2)	0.036(2)	0.009(2)	-0.010(2)	0.001(2)
O(1)	0.052(3)	0.035(2)	0.023(2)	-0.011(2)	0.002(2)	-0.001(2)
O(2)	0.045(2)	0.023(2)	0.026(2)	0.004(2)	-0.005(2)	-0.006(2)
C(1)	0.019(3)	0.037(3)	0.026(3)	-0.003(2)	-0.013(2)	0.000(2)
C(2)	0.036(3)	0.041(3)	0.027(3)	-0.009(3)	-0.007(3)	-0.001(3)
C(3)	0.033(3)	0.051(4)	0.022(3)	-0.015(3)	-0.003(2)	-0.005(3)
C(4)	0.038(3)	0.045(4)	0.024(3)	-0.007(3)	-0.006(3)	-0.007(3)
C(5)	0.041(4)	0.050(4)	0.027(3)	-0.012(3)	-0.003(3)	-0.005(3)
C(6)	0.040(3)	0.053(4)	0.024(3)	-0.009(3)	-0.002(3)	-0.009(3)
C(7)	0.047(4)	0.052(4)	0.025(3)	-0.008(3)	-0.004(3)	-0.008(3)
C(8)	0.043(4)	0.049(4)	0.021(3)	-0.009(3)	0.000(3)	-0.008(3)
C(9)	0.038(3)	0.035(3)	0.021(3)	-0.005(2)	-0.001(2)	-0.009(3)
C(10)	0.032(3)	0.033(3)	0.028(3)	-0.008(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
C(11)	0.031(3)	0.034(3)	0.025(3)	-0.011(2)	-0.002(2)	-0.004(2)
N	0.034(3)	0.036(3)	0.024(2)	-0.007(2)	0.002(2)	-0.011(2)
O(1')	0.026(2)	0.026(2)	0.019(2)	-0.003(2)	-0.005(2)	0.001(2)
O(2')	0.029(2)	0.054(3)	0.024(2)	-0.002(2)	-0.007(2)	0.004(2)
C(1')	0.023(3)	0.031(3)	0.020(3)	-0.007(2)	-0.005(2)	-0.002(2)
C(2')	0.036(3)	0.040(3)	0.020(3)	0.000(2)	-0.004(2)	-0.006(2)
C(3')	0.035(3)	0.045(3)	0.023(3)	-0.008(3)	-0.009(2)	-0.004(3)
C(4')	0.049(4)	0.042(3)	0.015(3)	0.001(2)	-0.006(3)	-0.003(3)
C(5')	0.054(4)	0.048(4)	0.018(3)	-0.006(3)	-0.006(3)	0.001(3)
C(6')	0.050(4)	0.047(4)	0.015(3)	-0.007(3)	-0.005(3)	0.000(3)
C(7')	0.047(4)	0.055(4)	0.018(3)	-0.002(3)	-0.005(3)	-0.001(3)
C(8')	0.042(4)	0.055(4)	0.013(3)	-0.010(3)	-0.003(2)	0.002(3)
C(9')	0.043(4)	0.064(4)	0.023(3)	-0.008(3)	-0.006(3)	0.005(3)
C(10')	0.052(4)	0.043(4)	0.019(3)	-0.006(3)	-0.007(3)	0.008(3)
C(11')	0.057(4)	0.049(3)	0.041(3)	-0.005(3)	-0.008(3)	-0.006(3)
N'	0.043(3)	0.023(2)	0.019(2)	0.002(2)	-0.006(2)	0.004(2)

Fig. 42 - Projeção da estrutura do $\text{Cu(11 AU)}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com elipsóides de vibração térmica e átomos identificados.

As distâncias interatômicas e ângulos de valência das duas cadeias de aminoácidos, também designadas A e B, e das coordenações do cobre e do grupo sulfato estão na tabela XLII. Os ângulos de torção estão na tabela XLIII.

As pontes de hidrogênio estão esquematizadas na figura 43, com os dados quantitativos e operações de simetria na tabela XLIV. O empacotamento cristalino em projeção estereoscópica está na figura 44.

A coordenação quadrada planar em torno do íon de cobre consiste de três oxigênios das águas OW(1), OW(2), OW(3) e um oxigênio O(1') do grupo COO⁻ terminal da cadeia de um aminoácido. O íon Cu²⁺ dista 0,24 Å do plano de mínimos quadrados passando pelas águas e O(1'). Por sua vez, a distância destes átomos ao plano é -0,15 , 0,15 , -0,14 e 0,14 Å , respectivamente. A coordenação quadrada planar não é ideal pois os quatro lados têm as seguintes dimensões: OW(1) - OW(2) 2,690 Å , OW(2) - OW(3) 2,782 Å , OW(3) - O(1') 2,800 Å e O(1') - OW(1) 2,754 Å .

Como os quatro oxigênios mencionados participam das ligações curtas, de valor médio 1,959 Å , eles constituem o agrupamento fundamental da estrutura. A configuração de um octaedro distorcido é obtida quando se considera as duas ligações longas do cobre com um oxigênio do grupo sulfato, Cu - OS(1) 2,238 Å e do cobre com o outro oxigênio do grupo COO⁻, Cu - O(2') 2,785 Å . Em virtude da razão entre as ligações longas ser igual a 1,22 Gazo et al (1976) sugerem que este tipo de coordenação seja (4 + 1 + 1). É interessante ressaltar que a estrutura do sulfato de cobre anidro apresenta a coordenação (4 + 2), embora as distâncias Cu - O na coordenação quadrada planar não sejam exatamente iguais (Rao, 1961).

Tabela XLII - Distâncias interatômicas (Å) e ângulos de valência (°) das duas cadeias de aminoácidos e das coordenações do cobre e do grupo sulfato, com desvios padrão, do $\text{Cu(II AU)}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

A		B		A		B	
C(1)-O(1)	1.259(7)	1.302(6)		O(2)-C(1)-O(1)	124.3(4)	122.1(5)	
C(1)-O(2)	1.261(7)	1.257(7)		C(2)-C(1)-O(1)	117.9(5)	116.1(5)	
C(1)-C(2)	1.516(7)	1.479(8)		C(2)-C(1)-O(2)	117.8(5)	121.7(4)	
C(2)-C(3)	1.526(9)	1.517(8)		C(3)-C(2)-C(1)	112.7(5)	115.8(5)	
C(3)-C(4)	1.526(7)	1.520(8)		C(4)-C(3)-C(2)	114.6(5)	113.5(5)	
C(4)-C(5)	1.535(9)	1.538(8)		C(5)-C(4)-C(3)	112.1(5)	113.3(5)	
C(5)-C(6)	1.522(8)	1.516(8)		C(6)-C(5)-C(4)	113.3(5)	114.0(5)	
C(6)-C(7)	1.535(10)	1.532(8)		C(7)-C(6)-C(5)	113.0(5)	113.0(5)	
C(7)-C(8)	1.506(8)	1.504(8)		C(8)-C(7)-C(6)	113.7(6)	116.1(5)	
C(8)-C(9)	1.522(9)	1.526(8)		C(9)-C(8)-C(7)	114.7(5)	111.8(5)	
C(9)-C(10)	1.524(7)	1.523(9)		C(10)-C(9)-C(8)	113.3(5)	115.3(6)	
C(10)-C(11)	1.506(9)	1.516(8)		C(11)-C(10)-C(9)	113.3(5)	114.8(5)	
C(11)-N	1.482(7)	1.489(8)		N-C(11)-C(10)	111.5(5)	108.7(5)	
Cu-OW(1)	1.996(4)	OW(1)-Cu-OW(2)	86.3(2)	OW(3)-Cu-OS(1)		105.0(1)	
-OW(2)	1.938(4)	OW(3)	157.5(2)	-O(1')		91.7(2)	
-OW(3)	1.986(4)	OS(1)	97.3(1)	-O(2')		78.0(1)	
-OS(1)	2.238(3)	O(1')	89.5(2)	OS(1)-Cu-O(1')		94.3(1)	
-O(1')	1.916(4)	O(2')	84.9(2)	O(2')		147.4(1)	
-O(2')	2.785(3)	OW(2)-Cu-OW(3)	90.3(2)	O(1')-Cu-O(2')		53.0(1)	
		-OS(1)	91.1(1)				
		-O(1')	173.5(1)				
		-O(2')	121.5(1)				
S-OS(1)	1.486(4)	OS(1)-S-OS(2)	109.6(2)				
-OS(2)	1.478(4)	-OS(3)	110.9(2)				
-OS(3)	1.461(4)	-OS(4)	107.9(2)				
-OS(4)	1.484(4)	OS(2)-S-OS(3)	110.5(2)				
		-OS(4)	109.4(2)				
		OS(3)-S-OS(4)	108.5(2)				

Tabela XLIII - Ângulos de torção (°) das cadeias
A e B (linha) do Cu(II AU)₂SO₄.3H₂O.

	A	B
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	146.2	-163.8
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-33.3	15.7
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	178.5	-178.7
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-176.4	-177.6
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	177.3	179.1
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	178.7	178.8
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	178.9	175.0
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	176.6	179.6
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	177.6	162.4
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	174.9	72.9
C(9)-C(10)-C(11)-N	168.0	-179.7

Tabela XLIV - Pontes de hidrogênio, com distâncias
(Å) e ângulos (°), e desvios padrão
entre parênteses, do Cu(II AU)₂SO₄ .
.3H₂O.

D-H.....A	D.....A	D-H*	H.....A	D-H.....A*
OW(1)-H1(W1)...OS(1) ⁱ	2.763(5)	1.112	1.655(5)	174.1
-H2(W1)...O(2) ⁱⁱ	2.720(5)	1.075	1.662(5)	167.2
OW(2)-H1(W2)...O(1) ⁱⁱⁱ	2.653(5)	1.046	1.677(5)	153.3
-H2(W2)...OS(4) ^{iv}	2.689(5)	1.057	1.652(5)	165.6
OW(3)-H1(W3)...OS(3) ^v	2.695(5)	1.082	1.783(5)	138.9
-H2(W3)...O(1) ^{vi}	2.781(5)	0.891	1.950(5)	154.7
N-H(N).....OS(2) ^{vii}	2.900(5)	1.077	1.856(5)	162.0
-H'(N).....OS(4)	2.957(7)	1.084	2.035(5)	141.0
-H''(N).....O(2') ^{viii}	2.976(6)	1.077	2.061(5)	141.0
N'-H(N').....OS(4) ⁱ	2.891(6)	1.087	2.030(6)	133.7
-H'(N').....OS(2) ^{ix}	2.903(6)	1.069	1.930(5)	148.5
-H''(N').....O(2)	2.832(6)	1.076	1.789(5)	164.2

(*) não refinados

operações de simetria

(i)	1-x	-y	-z
(ii)	1-x	-y	1-z
(iii)	x	y	-1+z
(iv)	-1+x	y	+z
(v)	1-x	1-y	-z
(vi)	1-x	1-y	1-z
(vii)	2-x	1-y	-z
(viii)	1+x		
(ix)	-1+x		1+x

Fig. 43 - Esquema das pontes de hidrogênio, numa projeção ao longo do eixo Z. As linhas tracejadas unem possíveis doadores e aceptadores. As posições dos hidrogênios não foram incluídas por motivo de clareza. As operações de simetria são as mesmas da tabela XLIV.

Fig. 44 - Empacotamento cristalino em projeção estereoscópica do $\text{Cu}(\text{11 AU})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Segundo Zahrobsky e Baur (1968), o poliedro de coordenação em torno do Cu^{2+} é um arranjo tipicamente encontrado em compostos de cobre (II) de coloração azul celeste, como é este caso. O valor médio das ligações C-O curtas é $1,959 \text{ \AA}$, e o das longas, $2,512 \text{ \AA}$. As cifras correspondentes para o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ são $1,97$ e $2,41 \text{ \AA}$ (Bacon e Curry, 1962), para o $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $1,96$ e $2,42 \text{ \AA}$ (Zahrobsky e Baur, 1968) e para o CuSO_4 $1,94$ e $2,37 \text{ \AA}$ (Rao, 1961).

O valor médio de $1,477 \text{ \AA}$ das quatro distâncias S-O está em excelente concordância com o valor médio de $1,473 \text{ \AA}$ determinado para 20 distâncias S-O (Baur, 1964). As distâncias S-OS(1) e S-OS(4) são significativamente maiores do que o valor médio, possivelmente correlacionadas com o fato de que OS(1) participa na coordenação do Cu^{2+} e OS(4) atua como aceitador de prótons em três pontes de hidrogênio (tabela XLIV).

A estrutura é constituída por dímeros formados pelos octaedros da esfera de coordenação do cobre e pelos tetraedros dos grupos sulfatos, já que compartilham um vértice. Os dímeros, arranjados em torno da face C, são interligados por pontes de hi-

drogênio. Nos dois lados desta camada estendem-se as cadeias de aminoácidos com a seqüência do grupo COO^- ao nitrogênio terminal de uma cadeia em ordem inversa em relação à outra. Os planos de mínimos quadrados formados pelos carbonos C(1) até C(8) para a cadeia A e C(1') até C(8') para a B são:

$$- 0,7886 x + 0,6065 y - 0,1017 z - 3,8572 = 0$$

e
$$0,4773 x + 0,8752 y - 0,0789 z - 3,4006 = 0$$

O ângulo diedro formado pelos planos das cadeias A e B é de $80,7^\circ$ e em cada plano as cadeias estão inclinadas de $18,4^\circ$ e $17,8^\circ$ em relação ao eixo Z da cela unitária. Desta maneira, as cadeias de aminoácidos se estendem praticamente ao longo do eixo maior da cela unitária, como pode ser constatado na projeção estereoscópica da figura 44.

Os carbonos C(9) e C(9') estão contidos nos planos acima calculados, dentro do erro experimental.

Os átomos C(10), C(11), N, C(10'), C(11') e N' afastam-se dos planos das respectivas cadeias de $-0,11$, $0,09$, $-0,32$, $0,57$, $-0,38$ e $0,25$ Å. Possivelmente estes afastamentos dos planos médios resulta de tensões produzidas pelas pontes de hidrogênio dos grupos $-\text{NH}_3^+$. Calculando-se os planos de mínimos quadrados de cada cadeia incluindo todos os carbonos e o nitrogênio terminal, o ângulo diedro é $90,0^\circ$, o que evidencia um empacotamento compacto ("closest packing"), conforme se verifica nas cadeias alifáticas longas (Kitaigorodskii, 1973).

O valor médio das ligações C-C para as cadeias A e B são, respectivamente, $1,522$ e $1,517$ Å e os valores médios dos ângulos C-C-C são $113,4^\circ$ e $114,2^\circ$. As distâncias médias C-C alternadas são $2,546$ e $2,550$ Å. Os alargamentos de $0,024$ Å e $0,028$ Å estão relacionados com o aumento dos ângulos de valência acima descritos. Segundo Sim (1955) esta expansão das ca-

deias é mais provável de ser causada por forças inter do que por intramoleculares. Para o $\text{Br(11 AU) } \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ Sim (1955) havia detectado esta expansão da cadeia do aminoácido e ressaltou que o esclarecimento deste ponto deveria aguardar a análise de outros derivados do ácido 11-amino undecanóico.

Pelo exposto, a expansão das cadeias dos aminoácidos, que também foi detectada nestas duas estruturas derivadas do ácido 11-amino undecanóico, permite supor que o estiramento das cadeias seja devido às tensões aplicadas, de um lado, pelas interações com cátions, e de outro, pelas pontes de hidrogênio.

Os planos dos grupos COO^- formam, respectivamente, ângulos diedros de $31,9^\circ$ com o plano da cadeia A e $-16,7^\circ$ com o da cadeia B.

Um ponto a ser destacado refere-se à interpretação do espectro do infravermelho apresentado por Tosi (1963). Em seu artigo, Tosi afirma que possivelmente os dois oxigênios do grupo COO^- são diferentes, estando um deles mais próximo do metal, o que foi confirmado pela estrutura. Outra observação refere-se ao abaixamento da simetria do grupo sulfato, explicado no artigo. Embora os sulfatos sejam tetraédricos, como dois oxigênios [OS(2) e OS(4)] estão ligados por pontes de hidrogênio ao grupo $-\text{NH}_3^+$ e um outro [OS(3)] também por ponte de hidrogênio a uma molécula de água — fora o que coordena o metal [OS(1)] — é possível admitir o abaixamento da simetria do grupo sulfato.

Informada do resultado da resolução da estrutura do $\text{Cu(11 AU)}_2 \text{ SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ por difração de raios-X, Tosi (1983) sugeriu que a representação do complexo fosse feita como $\text{Cu(11 AU) SO}_4 \cdot 11 \text{ AU} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sua argumentação é que, nesta estrutura, o cobre está coordenado a um grupo COO^- e a um grupo SO_4^{2-} ; a segunda molécula do ácido aminado forma uma ligação eletrostática, sendo um contra-íon que compensa o excesso de carga negativa sobre o metal.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seria interessante obter cristais do composto isômero, a heineanina, com a finalidade de estabelecer uma comparação entre as estruturas da 20-epiheineanina e a heineanina. Para evitar a interação com o solvente, o composto poderia ser recristalizado em ciclohexano. Eventualmente poderia ser constatada a ponte de hidrogênio intramolecular observada por espectrometria do infravermelho. Outro problema a ser resolvido refere-se à configuração absoluta através do espalhamento anômalo por um átomo pesado introduzido na estrutura.

No 5º encontro regional de Química, realizado em outubro de 1983, em Araraquara, SP, foi apresentada uma comunicação (Gower et al, 1983), referente a um alcalóide indólico extraído de Peschiera campestris, uma nova espécie descoberta em Brasília por C.T. Rizzini. A estrutura apresentada na comunicação é bastante semelhante à 20-epiheineanina, e o problema a ser resolvido refere-se à configuração de um carbono da cadeia lateral. Assim poderia estabelecer-se um contato com os referidos autores no sentido de obter monocristais e tentar a resolução da estrutura por difração de raios-X.

O fosfato ácido de ferro tetra-hidratado poderia ser utilizado para estudo de propriedades magnéticas, medidas de susceptibilidade a baixa temperatura e dos produtos da termodecomposição deste fosfato. Três novos fosfatos foram sintetizados a partir do fosfato ácido de ferro tetra-hidratado e tiveram seus dados de intensidade colhidos no difratômetro automático CAD-4. Os parâmetros de cela destes fosfatos, designados S(41), S(38) e S(27) são semelhantes, e todos pertencem ao sistema cristalino triclinico.

A resolução das estruturas cristalinas dos citados fosfatos faz parte de um plano de trabalho envolvendo o Instituto de

Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, o Instituto de Física e Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo e o Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

Dentro das possibilidades, o fosfato ácido de ferro tetra-hidratado poderia ser submetido à análise por difração de neutrons, com o objetivo de encontrar as posições dos hidrogênios aqui apresentadas com maior precisão.

Em relação ao tetraclorocuprato de bis-11 amino undecanóico, um trabalho a ser feito refere-se à análise da fase termocrômica deste complexo a baixa temperatura, para verificar a correspondente variação estrutural, como foi sugerido por Mascarenhas (1971).

Havendo possibilidade de obter monocristais dos outros dois derivados do ácido 11-amino undecanóico, obtidos por Tosi (1963); o $[\text{Cu}(\text{NH}_3^+ - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COO}^-)_4] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Cu}(\text{NH}_2 - \text{CCH}_2)_{10} - \text{COO})_2$, conviria tentar a resolução destas estruturas por difração de raios-X com o objetivo de fazer um estudo comparativo das estruturas dos derivados do ácido 11-amino undecanóico.

APÊNDICE I

CÁLCULO DAS COORDENADAS DE DOBRA: PROGRAMA "PUCK"

(Cremer e Pople, 1975)

Cremer e Pople (1975) propõem uma definição geral de coordenadas de dobra que possa ser aplicada a qualquer molécula cíclica partindo das coordenadas posicionais de seus átomos. O método requer a definição de uma direção perpendicular a um certo plano médio (que não é o plano de mínimos quadrados).

Dadas as coordenadas fracionárias x_j/a , y_j/b , z_j/c dos N átomos que formam um anel dobrado, com o auxílio do programa computacional PLANE (Enraf - Nonius, 1975) do Structure Determination Package pode-se obter as coordenadas ortogonalizadas X_j , Y_j , Z_j com j variando de 1 a N .

Fornecendo estas coordenadas ortogonalizadas na entrada do programa "PUCK", as coordenadas do centro de gravidade seriam calculadas pelas equações

$$X_G = \frac{\sum_{j=1}^N m_j X_j}{\sum_{j=1}^N m_j} ; \quad \text{etc.} \quad (\text{A.1})$$

Mas o programa PUCK foi elaborado para calcular as coordenadas de dobra para o caso particular de $N = 6$ e serem carbonos os átomos componentes do anel. Desta forma, o centro de gravidade coincide com o centro de massa, resultando:

$$X_M = \frac{\sum_{j=1}^6 X_j}{6,0} ; \quad Y_M = \frac{\sum_{j=1}^6 Y_j}{6,0} ; \quad Z_M = \frac{\sum_{j=1}^6 Z_j}{6,0} \quad (\text{A.2})$$

Com a nova origem coincidindo com o centro de massa, as novas coordenadas ortogonalizadas são:

$$X'_j = X_j - X_M \quad ; \quad Y'_j = Y_j - Y_M \quad ; \quad Z'_j = Z_j - Z_M \quad (A.3)$$

Com esta origem os vetores posição satisfazem:

$$\sum_{j=1}^6 \vec{R}_j = 0 \quad (A.4)$$

onde $\vec{R}_j$ representa X'_j ou Y'_j ou Z'_j

$$e \quad \vec{R}_j = X'_j \vec{i} + Y'_j \vec{j} + Z'_j \vec{k} \quad (A.5)$$

O sistema de coordenadas $X'Y'Z'$ tem a origem coincidindo com o sistema XYZ . O plano $X'Y'$ define o plano médio. O átomo nº 1, arbitrariamente definido, está contido no plano $Y'Z'$.

Devido à eq. (A.4), e ao requisito de que a nova origem coincida com o centro de massa, constata-se que

$$\sum_{j=1}^6 Z_j = 0 \quad (A.6)$$

A orientação do plano médio é determinada a partir $\vec{R}'$ e $\vec{R}''$, calculados por:

$$\vec{R}' = \sum_{j=1}^N \vec{R}_j \sin [2\pi(j-1)/N] \quad (A.7)$$

$$\vec{R}'' = \sum_{j=1}^N \vec{R}_j \cos [2\pi(j-1)/N] \quad (A.8)$$

onde $\vec{R}'$ representa r'_x ou r'_y ou r'_z

e $\vec{R}''$ representa r''_x ou r''_y ou r''_z .

Os vetores posição $\vec{R}'$ e $\vec{R}''$ são dados por:

$$\vec{R}' = r'_x \vec{i} + r'_y \vec{j} + r'_z \vec{k} \quad e \quad \vec{R}'' = r''_x \vec{i} + r''_y \vec{j} + r''_z \vec{k} \quad (A.9)$$

O vetor unitário $\vec{n}$, perpendicular a $\vec{R}'$ e $\vec{R}''$, define o

eixo Z' :

$$\tilde{n} = \tilde{R}' \times \tilde{R}'' / |\tilde{R}' \times \tilde{R}''| \quad (A.10)$$

e
$$n = n_{\tilde{x}} i + n_{\tilde{y}} j + n_{\tilde{z}} k \quad (A.11)$$

As distâncias dos átomos do anel ao plano médio são dadas pelo produto escalar:

$$z_j = \tilde{R}_j \cdot \tilde{n} \quad (A.12)$$

As coordenadas de dobra generalizadas são calculadas por

$$q_m \cos \phi_m = (2/N)^{1/2} \sum_{j=1}^N z_j \cos [2\pi m(j-1)/N] \quad (A.13)$$

$$q_m \sin \phi_m = -(2/N)^{1/2} \sum_{j=1}^N z_j \sin [2\pi m(j-1)/N] \quad (A.14)$$

As fórmulas acima aplicam-se para $m = 2, 3, \dots, (N-1)/2$ e representam um conjunto de coordenadas de dobra com amplitudes q_m ($q_m \geq 0$) e ângulos de fase ϕ_m ($0 \leq \phi_m < 2\pi$). Caso o número de átomos N no anel seja par, as coordenadas em (A.13) e (A.14) aplicam-se até $m = 1/2 N - 1$, levando a mais uma coordenada de dobra:

$$q_{N/2} = N^{-1/2} \sum_{j=1}^N (-1)^{j-1} z_j \quad (A.15)$$

As distâncias dos átomos do anel ao plano médio também podem ser obtidas em função das coordenadas de dobra q_m e ϕ_m , para o caso de $N = \text{par}$, pela expressão:

$$z_j = (2/N)^{1/2} \sum_{m=2}^{N/2-1} q_m \cos [\phi_m + 2\pi m(j-1)/N] + N^{-1/2} q_{N/2} (-1)^{j-1} \quad (A.16)$$

A amplitude total de dobra $Q(\geq 0)$ é definida por

$$Q^2 = \sum_{j=1}^N z_j^2 = \sum_m q_m^2 \quad (\text{A.17})$$

Para um anel de seis átomos ($N = 6$) há três graus de liberdade de dobra, sendo descritos por um par amplitude fase (q_2, ϕ_2) e uma coordenada de dobra q_3 .

Alternativamente, estas coordenadas podem ser substituídas por um conjunto de coordenadas esférico-polares (Q, θ, ϕ) , onde Q é a amplitude total de dobra, ϕ é a fase definida pelas equações (A.13) e (A.14) e θ um ângulo ($0 \leq \theta < \pi$) tal que

$$q_2 = Q \sin \theta \quad (\text{A.18})$$

$$q_3 = Q \cos \theta$$

Este sistema de coordenadas permite mapear todos os tipos de dobras (para uma dada amplitude total Q) na superfície de uma esfera (figura A.1). As posições polares ($\theta = 0^\circ$ ou 180° e $q_2 = 0, q_3 = \pm Q$) correspondem à conformação cadeira.

Fig. A.1 - Octante da esfera sobre a qual as conformações de anéis de seis átomos podem ser mapeados ($Q = \text{cte}$).

C = cadeira; B = bote; BT = bote torcido; MB = meio bote; MC = meia cadeira; $\theta = 0^\circ; \phi = 0^\circ$; $\theta = 90^\circ; \phi = 0^\circ$; $\theta = 90^\circ; \phi = 90^\circ$.

C

B

BT

```

C      PROGRAMA  "PUCK"
C
C      IVO VENCATO - IFQSC - USP
C
C      SERVE PARA CALCULAR AS COORDENADAS PUCKERING
C      PARA ANEIS DE 6 LADOS
C
      DIMENSION X(6),Y(6),Z(6),XL(6),YL(6),ZL(6),ALPHA(6),ZP(6)
      DIMENSION BETA(6),ZF(6)
      PI=3.1415926
      RAD=PI/180.
      DO 10 J=1,6
10     READ(1,20,END=50)X(J),Y(J),Z(J)
20     FORMAT(3F11.4)
      CONTINUE
50     XX=0
      YY=0
      ZZ=0
      DO 60 J=1,6
60     XX=XX + X(J)
      CONTINUE
      DO 62 J=1,6
62     YY=YY + Y(J)
      CONTINUE
      DO 63 J=1,6
63     ZZ=ZZ + Z(J)
      CONTINUE
      XM=XX/6.0
      YM=YY/6.0
      ZM=ZZ/6.0
      DO 70 J=1,6
70     XL(J)=X(J)-XM
      CONTINUE
      DO 71 J=1,6
71     YL(J)=Y(J)-YM
      CONTINUE
      DO 72 J=1,6
72     ZL(J)=Z(J)-ZM
      CONTINUE
      DO 73 J=1,6
73     ALPHA(J)=2.0*PI*(J-1)/6.0
      CONTINUE
      RLX=0
      RLY=0
      RLZ=0
      RLLX=0
      RLLY=0
      RLLZ=0
      CONTINUE
      DO 80 J=1,6
80     RLX=RLX + XL(J)*SIN(ALPHA(J))
      CONTINUE
      DO 81 J=1,6
81     RLY=RLY + YL(J)*SIN(ALPHA(J))
      CONTINUE
      DO 82 J=1,6
82     RLZ=RLZ + ZL(J)*SIN(ALPHA(J))
      CONTINUE
      DO 83 J=1,6
83     RLLX=RLLX + XL(J)*COS(ALPHA(J))
      CONTINUE
      DO 84 J=1,6

```

```

84  RLLY=RLLY + YL(J)*COS(ALPHA(J))
    CONTINUE
    DO 85 J=1,6
85  RLLZ=RLLZ + ZL(J)*COS(ALPHA(J))
    CONTINUE
    RLRLLI=((RLY*RLLZ)-(RLZ*RLLY))
    RLRL LJ=((RLZ*RLLX)-(RLX*RLLZ))
    RLRL LK=((RLX*RLLY)-(RLY*RLLX))
    AMODRLRL=SQRT(RLRL LI**2+RLRL LJ**2+RLRL LK**2)
    ANI=RLRL LI/AMODRLRL
    ANJ=RLRL LJ/AMODRLRL
    ANK=RLRL LK/AMODRLRL
    AMODN=SQRT(ANI**2+ANJ**2+ANK**2)
    DO 90 J=1,6
90  ZP(J)=ANI*XL(J) + ANJ*YL(J) + ANK*ZL(J)
    CONTINUE
    WRITE(6,500)
500  FORMAT(2X,'COORDENADAS ORIGINAIS')
    DO 95 J=1,6
95  WRITE(6,100)X(J),Y(J),Z(J)
100  FORMAT(3F10.4,/)
    CONTINUE
    WRITE(6,550)
550  FORMAT(2X,'COORDENADAS EM REL. AO CENTRO DE MASSA')
    DO 105 J=1,6
105  WRITE(6,110)XL(J),YL(J),ZL(J)
110  FORMAT(3F12.4)
    CONTINUE
    WRITE(6,600)
600  FORMAT(2X,'COORD. CENTRO DE MASSA')
    WRITE(6,111)XM,YM,ZM
111  FORMAT(3F8.4)
    WRITE(6,650)
650  FORMAT(2X,'RLXYZ      E      RLLXYZ')
    WRITE(6,120)RLX,RLY,RLZ,RLLX,RLLY,RLLZ
120  FORMAT(3F10.4,4X,3F10.4,/)
    WRITE(6,700)
700  FORMAT(2X,'MOD. DE R - COMP. VET. UNIT. - MOD. UNIT.').
    WRITE(6,140)AMODRLRL,ANI,ANJ,ANK,AMODN
140  FORMAT(F10.4,2X,3F8.4,2X,F8.4,/)
    WRITE(6,750)
750  FORMAT(2X,'COORD. PUCK. Z(J)')
    DO 145 J=1,6
145  WRITE(6,160)ZP(J)
160  FORMAT(F10.4)
    DO 200 J=1,6
200  BETA(J)=4.0*PI*(J-1)/6.0
    CONTINUE
    AUXC=0
    DO 201 J=1,6
201  AUXC=AUXC + ZP(J)*COS(BETA(J))
    CONTINUE
    AUXS=0
    DO 202 J=1,6
202  AUXS=AUXS + ZP(J)*SIN(BETA(J))
    CONTINUE
    AA=0.5773502
    CC=0.4082482
    AUXKS=-AA*AUXS
    AUXKC=AA*AUXC
    PHI=ATAN(AUXKS/AUXKC)
    PHIG=PHI/RAD
    QUE2=AUXKC/COS(PHI)

```

```

WRITE(6,203)
203  FORMAT(2X,'AUXS',4X,'AUXC')
WRITE(6,204)AUXS,AUXC
204  FORMAT(2F10,6)
      QUEN2=0
      DO 210 J=1,6
210  QUEN2=QUEN2 + CC*((-1)**(J-1))*ZF(J)
      QQ=0
      DO 220 J=1,6
220  QQ=QQ + ZF(J)**2
      CONTINUE
      Q=SQRT(QQ)
      THETA=ATAN(QUE2/QUEN2)
      THETAG=THETA/RAD
      WRITE(6,211)
211  FORMAT(2X,'PHI EM GRAUS',2X,'QUE2',6X,'QUEN/2',6X,'Q',6X,'THETA')
      WRITE(6,350)PHIG,QUE2,QUEN2,Q,THETAG
350  FORMAT(F8.2,6X,F8.4,5X,F8.4,5X,F8.4,1X,F8.2)
      DO 351 J=1,6
351  ZF(J)=AA*(QUE2*COS(PHI+BETA(J)))+CC*QUEN2*((-1)**(J-1))
      CONTINUE
      WRITE(6,352)
352  FORMAT(2X,'COORDENADAS CALCULADAS PUCKERING')
      DO 353 J=1,6
353  WRITE(6,354)ZF(J)
354  FORMAT(F10,4)
      CONTINUE
      STOP
      END

```

APÊNDICE II

ESTIMATIVA DOS DESVIOS-PADRÃO DAS COORDENADAS

DE DOBRA: PROGRAMA "PUCKER"

(Norrestam, 1981)

Norrestam (1981) apresenta expressões para estimar o desvio padrão das coordenadas de dobra na suposição de que os desvios padrão das posições atômicas sejam aproximadamente isotrópicos:

$$\sigma_j' = [(\sigma_{xj}^2 + \sigma_{yj}^2 + \sigma_{zj}^2)/3]^{1/2} \quad (B.1)$$

onde σ_{xj} , σ_{yj} , σ_{zj} são os desvios padrão das coordenadas ortogonalizadas, calculadas com o programa PLANE (Enraf-Nonius, 1975) a partir dos desvios padrão das coordenadas fracionárias.

Na entrada do programa "PUCKER" são fornecidos os valores de σ_j' e também ϕ , q_2 , $q_{N/2}$, Q e θ , calculados pelo programa "PUCK".

O programa "PUCKER" calcula (para $N = 6$ e $m = 2$):

$$\sigma_o = 1/N \left[\sum_{j=1}^N (\sigma_j')^2 \right]^{1/2} \quad (B.2)$$

$$\sigma_j = [(\sigma_j')^2 + \sigma_o^2]^{1/2} \quad (B.3)$$

$$\sigma^2(\text{cm}) = (2/N) \sum_{j=1}^N \{ \sigma_j \cos [2\pi m(j-1)/N] \}^2 \quad (B.4)$$

$$\sigma^2(\text{sm}) = [2/N \sum_{j=1}^N \sigma_j^2] - \sigma^2(\text{cm}) \quad (B.5)$$

$$\sigma^2(q_2) = [\sigma^2(\text{cm}) \cos^2 \phi + \sigma^2(\text{sm}) \sin^2 \phi] \quad (B.6)$$

$$\sigma^2(\phi) = [\sigma^2(\text{cm}) \sin^2 \phi + \sigma^2(\text{sm}) \cos^2 \phi] / q^2 \quad (B.7)$$

$$\sigma^2(q_{N/2}) = (1/N) \sum_{j=1}^N \sigma_j^2 \quad (\text{B.8})$$

Para o conjunto de coordenadas esférico-polares (Q, θ, ϕ) os desvios padrão são calculados por:

$$\sigma^2(Q) = \sigma^2(q_{N/2}) \cos^2 \theta + \sigma^2(q_2) \sin^2 \theta \quad (\text{B.9})$$

$$\sigma^2(\theta) = [\sigma^2(q_{N/2}) \sin^2 \theta + \sigma^2(q_2) \cos^2 \theta] / Q^2 \quad (\text{B.10})$$

$$\sigma(Q) = \sigma \quad \text{e} \quad \sigma(\theta) = \sigma/Q \quad (\text{B.11})$$


```

C
C      PROGRAMA "PUCKER"
C
C      IVO VENCATO - IFQSC - USP
C
C      SERVE PARA CALCULAR OS DESVIOS-PADRAO DAS COORDENADAS
C      PUCKERING
C
C      ATENCAO: E' NECESSARIO ENTRAR COM OS DESVIOS-PADRAO
C      ISOTROPICOS ORTOGONALIZADOS
C      (VER ACTA CRYST. 1981, A37,764)
C
      DIMENSION SIGL(6),SIGMA(6),BETA(6)
      PI=3.1415926
      RAD=PI/180.
      DO 10 J=1,6
10      READ(1,20,END=50)SIGL(J)
20      FORMAT(F11.4)
      CONTINUE
50      SIG00=0
      DO 30 J=1,6
30      SIG00=SIG00 + (SIGL(J))**2
      CONTINUE
      SIG0=(1.0/6.0)*SQRT(SIG00)
      DO 40 J=1,6
40      SIGMA(J)=SQRT((SIGL(J))**2 + (SIG0)**2)
      CONTINUE
      WRITE(6,500)
500     FORMAT(2X,'DESVIOS-PADRAO ORIGINAIS',3X,'SIGMA(J)')
      DO 501 J=1,6
501     WRITE(6,502)SIGL(J),SIGMA(J)
502     FORMAT(F12.4,10X,F12.4)
      CONTINUE
      SIGQUE2L=0
      DO 45 J=1,6
45      SIGQUE2L=SIGQUE2L + (SIGMA(J))**2
      CONTINUE
      SIGQUE2N=SQRT((1.0/6.0)*SIGQUE2L)
      DO 60 J=1,6
60      BETA(J)=4.0*PI*(J-1)/6.0
      CONTINUE
      SIGCMP=0
      DO 65 J=1,6
65      SIGCMP=SIGCMP + (SIGMA(J)*COS(BETA(J)))**2
      CONTINUE
      SIGSQCM=(2.0/6.0)*SIGCMP
      SIGSMP=0
      DO 70 J=1,6
70      SIGSMP=SIGSMP + (SIGMA(J)*SIN(BETA(J)))**2
      CONTINUE
      SIGSQSM=(2.0/6.0)*SIGSMP
      TYPE 200
200     FORMAT(2X,'PHI EM GRAUS',4X,'FORMAT F7.2')
      ACCEPT 8000,PHIG
      PHI=PHIG*RAD
8000    FORMAT(F7.2)
      TYPE 201
201     FORMAT(2X,'QUE2',4X,'FORMAT F7.4')
      ACCEPT 8001,QUE2
8001    FORMAT(F7.4)
      TYPE 202
202     FORMAT(2X,'QUEN/2',4X,'FORMAT F7.4')
      ACCEPT 8002,QUEN2

```

```

8002  FORMAT(F7,4)
      TYPE 203
203   FORMAT(2X,'Q',4X,'FORMAT F7,4')
      ACCEPT 8005,Q
8003  FORMAT(F7,4)
      TYPE 204
204   FORMAT(2X,'THETA',4X,'FORMAT F7,2')
      ACCEPT 8004,THETAG
      THETA=THETAG*RAD
8004  FORMAT(F7,2)
      SIGSQQM1=SIGSQCM*((COS(PHI))**2)
      SIGSQQM2=SIGSQSM*((SIN(PHI))**2)
      SIGSQQM=SIGSQQM1 + SIGSQQM2
      SIGQM=SQRT(SIGSQQM)
      SIGSQPHI1=SIGSQCM*((SIN(PHI))**2)
      SIGSQPHI2=SIGSQSM*((COS(PHI))**2)
      SIGSQPHI=(SIGSQPHI1 + SIGSQPHI2)/(QUE2**2)
      SIGPHI=SQRT(SIGSQPHI)
      SIGPHIG=SIGPHI/RAD
      WRITE(6,9000)
9000  FORMAT(2X,'PHI EM GRAUS',2X,'QUE2',8X,'QUEN/2',8X,'Q',8X,'THETA')
      WRITE(6,9001)PHIG,QUE2,QUEN2,Q,THETAG
9001  FORMAT(F8.2,6X,F8.4,5X,F8.4,5X,F8.4,1X,F8.2)
      SIGSQQ1=(SIGQUE2N**2)*((COS(THETA))**2)
      SIGSQQ2=(SIGQM**2)*((SIN(THETA))**2)
      SIGSQQ=SIGSQQ1 + SIGSQQ2
      SIGQ=SQRT(SIGSQQ)
      SIGSQTH1=(SIGQUE2N**2)*((SIN(THETA))**2)
      SIGSQTH2=(SIGQM**2)*((COS(THETA))**2)
      SIGSQTH=(SIGSQTH1 + SIGSQTH2)/(Q**2)
      SIGTH=SQRT(SIGSQTH)
      SIGTHG=SIGTH/RAD
      WRITE(6,7000)
7000  FORMAT(2X,'SIGPHIG',4X,'SIGQUE2',4X,'SIGQUEN/2',4X,
1      'SIGQ',4X,'SIGTHETAG')
      WRITE(6,7001)SIGPHIG,SIGQM,SIGQUE2N,SIGQ,SIGTHG
7001  FORMAT(F8.5,5X,F8.4,4X,F8.4,4X,F8.4,5X,F8.3)
      STOP
      END

```

ANEXO I

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS DA

20-EPIHEYNEANINA ACETONA SOLVATADA

170	172	K=	2	12	182	94	4	159	181	K=	2	L=	19
151	167	L=	4	12	168	94	5	96	95	K=	2	L=	57
123	122	L=	4	12	110	133	5	5	15	K=	2	L=	57
173	173	L=	4	12	111	143	5	225	217	K=	2	L=	99
240	231	L=	4	12	101	143	5	208	227	K=	2	L=	99
66	50	L=	4	12	268	143	5	192	191	K=	2	L=	84
116	114	L=	4	12	135	158	5	180	183	K=	2	L=	84
116	119	L=	4	12	118	106	5	218	229	K=	2	L=	84
146	166	L=	4	12	11	144	5	79	76	K=	2	L=	84
101	94	L=	4	12	140	139	5	130	121	K=	2	L=	84
141	126	L=	4	12	145	142	5	7	15	K=	2	L=	84
31	11	L=	4	12	162	161	5	180	199	K=	2	L=	84
114	126	L=	4	12	131	120	5	140	157	K=	2	L=	84
125	121	L=	4	12	76	111	5	8	15	K=	2	L=	84
130	113	L=	4	12	2	2	5	102	98	K=	2	L=	84
119	34	L=	4	12	1	1	5	0	16	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	342	346	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	122	112	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	118	121	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	1	16	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	193	210	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	2	16	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	135	131	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	196	190	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	191	96	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	3	16	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	132	126	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	84	86	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	4	16	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	106	112	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	81	90	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	137	140	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	16	16	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	116	119	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	7	16	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	119	113	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	0	17	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	117	97	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	1	17	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	131	124	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	143	147	K=	2	L=	84
11	1	L=	4	12	1	1	5	141	132	K=	2	L=	84
11													

97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

ANEXO II

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS DO ACETONÍDEO DO ÁCIDO ROTÚNDICO BENZENO SOLVATADO

[illegible][illegible]

0	165	127
1	201	144
2	237	161
3	273	178
4	309	195
5	345	212
6	381	229
7	417	246
8	453	263
9	489	280
10	525	297
11	561	314
12	597	331
13	633	348
14	669	365
15	705	382
16	741	399
17	777	416
18	813	433
19	849	450
20	885	467
21	921	484
22	957	501
23	993	518
24	1029	535
25	1065	552
26	1101	569
27	1137	586
28	1173	603
29	1209	620
30	1245	637
31	1281	654
32	1317	671
33	1353	688
34	1389	705
35	1425	722
36	1461	739
37	1497	756
38	1533	773
39	1569	790
40	1605	807
41	1641	824
42	1677	841
43	1713	858
44	1749	875
45	1785	892
46	1821	909
47	1857	926
48	1893	943
49	1929	960
50	1965	977
51	2001	994
52	2037	1011
53	2073	1028
54	2109	1045
55	2145	1062
56	2181	1079
57	2217	1096
58	2253	1113
59	2289	1130
60	2325	1147
61	2361	1164
62	2397	1181
63	2433	1198
64	2469	1215
65	2505	1232
66	2541	1249
67	2577	1266
68	2613	1283
69	2649	1300
70	2685	1317
71	2721	1334
72	2757	1351
73	2793	1368
74	2829	1385
75	2865	1402
76	2901	1419
77	2937	1436
78	2973	1453
79	3009	1470
80	3045	1487
81	3081	1504
82	3117	1521
83	3153	1538
84	3189	1555
85	3225	1572
86	3261	1589
87	3297	1606
88	3333	1623
89	3369	1640
90	3405	1657
91	3441	1674
92	3477	1691
93	3513	1708
94	3549	1725
95	3585	1742
96	3621	1759
97	3657	1776
98	3693	1793
99	3729	1810
100	3765	1827

0	165	127
1	201	144
2	237	161
3	273	178
4	309	195
5	345	212
6	381	229
7	417	246
8	453	263
9	489	280
10	525	297
11	561	314
12	597	331
13	633	348
14	669	365
15	705	382
16	741	399
17	777	416
18	813	433
19	849	450
20	885	467
21	921	484
22	957	501
23	993	518
24	1029	535
25	1065	552
26	1101	569
27	1137	586
28	1173	603
29	1209	620
30	1245	637
31	1281	654
32	1317	671
33	1353	688
34	1389	705
35	1425	722
36	1461	739
37	1497	756
38	1533	773
39	1569	790
40	1605	807
41	1641	824
42	1677	841
43	1713	858
44	1749	875
45	1785	892
46	1821	909
47	1857	926
48	1893	943
49	1929	960
50	1965	977
51	2001	994
52	2037	1011
53	2073	1028
54	2109	1045
55	2145	1062
56	2181	1079
57	2217	1096
58	2253	1113
59	2289	1130
60	2325	1147
61	2361	1164
62	2397	1181
63	2433	1198
64	2469	1215
65	2505	1232
66	2541	1249
67	2577	1266
68	2613	1283
69	2649	1300
70	2685	1317
71	2721	1334
72	2757	1351
73	2793	1368
74	2829	1385
75	2865	1402
76	2901	1419
77	2937	1436
78	2973	1453
79	3009	1470
80	3045	1487
81	3081	1504
82	3117	1521
83	3153	1538
84	3189	1555
85	3225	1572
86	3261	1589
87	3297	1606
88	3333	1623
89	3369	1640
90	3405	1657
91	3441	1674
92	3477	1691
93	3513	1708
94	3549	1725
95	3585	1742
96	3621	1759
97	3657	1776
98	3693	1793
99	3729	1810
100	3765	1827

[illegible][illegible]

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

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

[illegible]

K=	8	L=	18	3	14	128	3	78	61	1	127	24	
0	96	103		4	130	126	4	12	85	K=	2	L=	24
1	146	70		6	9	32	K=	15	21	0	13	13	
2	97	95		0	2	20		109	55				
3	150	87		0	101	53	1	153	85				
4	0	19		3	165	93	1	16	46				
5	13	77		4	13	33	1	136	21				
6	49	104		6	164	100	1	6	10				
7	181	167		0	33	22	1	143	7				
8	145	154		1	111	7	1	0	100				
9	139	150		1	103	7	2	0	30				
10	145	119		2	156	151	2	12	22				
11	113	15		4	14	52	1	107	78				
12	1	197		4	93	61	1	14	45				
13	15	47		6	11	17	1	148	15				
14	66	119		6	127	67	4	1	22				
15	140	142		4	4	20	K=	1	1				
16	78	123		1	17	86	0	147	1				
17	52	104		3	9	96	1	107	10				
18	106	90		6	66	90	3	126	120				
19	155	133		6	72	48	4	156	133				
20	6	83		0	5	20	0	162	149				
21	2	19		0	5	20	0	124	164				
22	170	210		1	10	66	1	134	75				
23	132	199		1	112	27	1	123	14				
24	32	9		6	80	91	4	120	1				
25	11	144		6	14	91	4	120	1				
26	133	185		1	111	11	0	116	23				
27	13	199		0	6	30	1	14	143				
28	14	19		0	11	90	1	110	66				
29	14	13		0	55	90	3	12	37				
30	90	176		4	125	104	4	80	18				
31	19	144		4	17	117	K=	4	23				
32	13	9		0	7	20		13	15				
33	149	125		0	112	14	1	16	14				
34	5	19		1	79	60	2	13	40				
35	147	47		2	10	56	K=	15	1				
36	90	208		0	0	21	0	13	36				
37	13	14		1	116	163	0	9	22				
38	131	99		2	12	49	1	150	31				
39	54	55		2	11	48	2	0	33				
40	124	76		4	111	127	1	135	107				
41	6	19		K=	1	21	1	96	36				
42	14	91		0	17	137	2	112	26				
43	6	87		1	52	106	K=	156	23				
44	162	80		3	139	148	1	14	144				
45	16	109		1	18	185	1	15	64				
46	125	117		0	202	21	2	13	59				
47	7	19		0	13	80	0	15	23				

ANEXO III

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS DO

FOSFATO ÁCIDO DE FERRO TETRA-HIDRATADO

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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	8												

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

[illegible]

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

[illegible]

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

[illegible]

PAGE 7

225

ANEXO IV

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS DO **TETRACLOROCUPRATO DE BIS-11 AMINO UNDECANÓICO**

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

[illegible]

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

177	180	183	186	189	192	195	198	201	204	207	210	213	216	219	222	225	228	231	234	237	240	243	246	249	252	255	258	261	264	267	270	273	276	279	282	285	288	291	294	297	300	303	306	309	312	315	318	321	324	327	330	333	336	339	342	345	348	351	354	357	360	363	366	369	372	375	378	381	384	387	390	393	396	399	402	405	408	411	414	417	420	423	426	429	432	435	438	441	444	447	450	453	456	459	462	465	468	471	474	477	480	483	486	489	492	495	498	501	504	507	510	513	516	519	522	525	528	531	534	537	540	543	546	549	552	555	558	561	564	567	570	573	576	579	582	585	588	591	594	597	600	603	606	609	612	615	618	621	624	627	630	633	636	639	642	645	648	651	654	657	660	663	666	669	672	675	678	681	684	687	690	693	696	699	702	705	708	711	714	717	720	723	726	729	732	735	738	741	744	747	750	753	756	759	762	765	768	771	774	777	780	783	786	789	792	795	798	801	804	807	810	813	816	819	822	825	828	831	834	837	840	843	846	849	852	855	858	861	864	867	870	873	876	879	882	885	888	891	894	897	900	903	906	909	912	915	918	921	924	927	930	933	936	939	942	945	948	951	954	957	960	963	966	969	972	975	978	981	984	987	990	993	996	999	1002	1005	1008	1011	1014	1017	1020	1023	1026	1029	1032	1035	1038	1041	1044	1047	1050	1053	1056	1059	1062	1065	1068	1071	1074	1077	1080	1083	1086	1089	1092	1095	1098	1101	1104	1107	1110	1113	1116	1119	1122	1125	1128	1131	1134	1137	1140	1143	1146	1149	1152	1155	1158	1161	1164	1167	1170	1173	1176	1179	1182	1185	1188	1191	1194	1197	1200	1203	1206	1209	1212	1215	1218	1221	1224	1227	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1248	1251	1254	1257	1260	1263	1266	1269	1272	1275	1278	1281	1284	1287	1290	1293	1296	1299	1302	1305	1308	1311	1314	1317	1320	1323	1326	1329	1332	1335	1338	1341	1344	1347	1350	1353	1356	1359	1362	1365	1368	1371	1374	1377	1380	1383	1386	1389	1392	1395	1398	1401	1404	1407	1410	1413	1416	1419	1422	1425	1428	1431	1434	1437	1440	1443	1446	1449	1452	1455	1458	1461	1464	1467	1470	1473	1476	1479	1482	1485	1488	1491	1494	1497	1500	1503	1506	1509	1512	1515	1518	1521	1524	1527	1530	1533	1536	1539	1542	1545	1548	1551	1554	1557	1560	1563	1566	1569	1572	1575	1578	1581	1584	1587	1590	1593	1596	1599	1602	1605	1608	1611	1614	1617	1620	1623	1626	1629	1632	1635	1638	1641	1644	1647	1650	1653	1656	1659	1662	1665	1668	1671	1674	1677	1680	1683	1686	1689	1692	1695	1698	1701	1704	1707	1710	1713	1716	1719	1722	1725	1728	1731	1734	1737	1740	1743	1746	1749	1752	1755	1758	1761	1764	1767	1770	1773	1776	1779	1782	1785	1788	1791	1794	1797	1800	1803	1806	1809	1812	1815	1818	1821	1824	1827	1830	1833	1836	1839	1842	1845	1848	1851	1854	1857	1860	1863	1866	1869	1872	1875	1878	1881	1884	1887	1890	1893	1896	1899	1902	1905	1908	1911	1914	1917	1920	1923	1926	1929	1932	1935	1938	1941	1944	1947	1950	1953	1956	1959	1962	1965	1968	1971	1974	1977	1980	1983	1986	1989	1992	1995	1998	2001	2004	2007	2010	2013	2016	2019	2022	2025	2028	2031	2034	2037	2040	2043	2046	2049	2052	2055	2058	2061	2064	2067	2070	2073	2076	2079	2082	2085	2088	2091	2094	2097	2100	2103	2106	2109	2112	2115	2118	2121	2124	2127	2130	2133	2136	2139	2142	2145	2148	2151	2154	2157	2160	2163	2166	2169	2172	2175	2178	2181	2184	2187	2190	2193	2196	2199	2202	2205	2208	2211	2214	2217	2220	2223	2226	2229	2232	2235	2238	2241	2244	2247	2250	2253	2256	2259	2262	2265	2268	2271	2274	2277	2280	2283	2286	2289	2292	2295	2298	2301	2304	2307	2310	2313	2316	2319	2322	2325	2328	2331	2334	2337	2340	2343	2346	2349	2352	2355	2358	2361	2364	2367	2370	2373	2376	2379	2382	2385	2388	2391	2394	2397	2400	2403	2406	2409	2412	2415	2418	2421	2424	2427	2430	2433	2436	2439	2442	2445	2448	2451	2454	2457	2460	2463	2466	2469	2472	2475	2478	2481	2484	2487	2490	2493	2496	2499	2502	2505	2508	2511	2514	2517	2520	2523	2526	2529	2532	2535	2538	2541	2544	2547	2550	2553	2556	2559	2562	2565	2568	2571	2574	2577	2580	2583	2586	2589	2592	2595	2598	2601	2604	2607	2610	2613	2616	2619	2622	2625	2628	2631	2634	2637	2640	2643	2646	2649	2652	2655	2658	2661	2664	2667	2670	2673	2676	2679	2682	2685	2688	2691	2694	2697	2700	2703	2706	2709	2712	2715	2718	2721	2724	2727	2730	2733	2736	2739	2742	2745	2748	2751	2754	2757	2760	2763	2766	2769	2772	2775	2778	2781	2784	2787	2790	2793	2796	2799	2802	2805	2808	2811	2814	2817	2820	2823	2826	2829	2832	2835	2838	2841	2844	2847	2850	2853	2856	2859	2862	2865	2868	2871	2874	2877	2880	2883	2886	2889	2892	2895	2898	2901	2904	2907	2910	2913	2916	2919	2922	2925	2928	2931	2934	2937	2940	2943	2946	2949	2952	2955	2958	2961	2964	2967	2970	2973	2976	2979	2982	2985	2988	2991	2994	2997	3000
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

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

[illegible]

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

161	165	360	333	208	238	0	316	300	3	215	202	5	155	14
49	58	340	331	208	238	0	316	300	3	215	202	5	155	14
203	201	285	258	199	196	196	276	259	4	134	134	131	131	129
160	114	411	378	214	214	214	196	174	5	122	118	147	147	124
315	253	159	149	103	103	103	149	130	6	152	142	162	162	187
445	420	184	143	261	261	261	75	55	7	64	64	67	67	100
607	532	113	107	185	185	185	60	39	8	52	46	46	46	137
213	214	109	100	167	167	167	119	110	9	36	30	30	30	177
492	454	159	149	170	170	170	150	144	10	74	63	63	63	193
443	408	113	107	190	190	190	150	144	11	52	46	46	46	193
283	270	109	100	167	167	167	119	110	12	36	30	30	30	177
190	180	103	99	225	225	225	150	144	13	50	40	40	40	193
67	64	103	99	225	225	225	150	144	14	50	40	40	40	193
39	39	103	99	225	225	225	150	144	15	50	40	40	40	193
0	0	103	99	225	225	225	150	144	16	50	40	40	40	193
106	106	103	99	225	225	225	150	144	17	50	40	40	40	193
32	32	103	99	225	225	225	150	144	18	50	40	40	40	193
206	206	103	99	225	225	225	150	144	19	50	40	40	40	193
104	104	103	99	225	225	225	150	144	20	50	40	40	40	193
619	55	34	33	183	183	183	165	165	21	50	40	40	40	193
646	57	34	33	183	183	183	165	165	22	50	40	40	40	193
331	37	34	33	183	183	183	165	165	23	50	40	40	40	193
287	270	34	33	183	183	183	165	165	24	50	40	40	40	193
265	261	34	33	183	183	183	165	165	25	50	40	40	40	193
41	41	34	33	183	183	183	165	165	26	50	40	40	40	193
95	95	34	33	183	183	183	165	165	27	50	40	40	40	193
11	11	34	33	183	183	183	165	165	28	50	40	40	40	193
31	31	34	33	183	183	183	165	165	29	50	40	40	40	193
32	32	34	33	183	183	183	165	165	30	50	40	40	40	193
41	41	34	33	183	183	183	165	165	31	50	40	40	40	193
70	70	34	33	183	183	183	165	165	32	50	40	40	40	193
239	239	34	33	183	183	183	165	165	33	50	40	40	40	193
39	39	34	33	183	183	183	165	165	34	50	40	40	40	193
134	134	34	33	183	183	183	165	165	35	50	40	40	40	193
209	209	34	33	183	183	183	165	165	36					
101	101	34	33	183	183	183	165	165	37					
150	150	34	33	183	183	183	165	165	38					
67	67	34	33	183	183	183	165	165	39					
86	86	34	33	183	183	183	165	165	40					
22	22	34	33	183	183	183	165	165	41					
50	50	34	33	183	183	183	165	165	42					
349	349	34	33	183	183	183	165	165	43					
274	274	34	33	183	183	183	165	165	44					
440	440	34	33	183	183	183	165	165	45					
42	42	34	33	183	183	183	165	165	46					
842	842	34	33	183	183	183	165	165	47					
504	504	34	33	183	183	183	165	165	48					
248	248	34	33	183	183	183	165	165	49					
33	33	34	33	183	183	183	165	165	50					
675	675	34	33	183	183	183	165	165	51					
166	166	34	33	183	183	183	165	165	52					
115	115	34	33	183	183	183	165	165	53					
78	78	34	33	183	183	183	165	165	54					
86	86	34	33	183	183	183	165	165	55					
217	217	34	33	183	183	183	165	165	56					
124	124	34	33	183	183	183	165	165	57					
62	62	34	33	183	183	183	165	165	58					

[illegible]

133	133	-2	509	485	3	714	721
138	133	-2	568	521	5	607	580
159	147	0	362	329	5	389	280
185	198	1	900	846	2	2	322
125	114	2	292	257	-6	324	322
-18	11	1	271	252	-4	494	487
238	254	3	81	63	-3	28	60
185	185	3	181	188	-3	74	77
121	122	5	197	188	-3	62	62
78	88	5	62	58	0	120	120
142	139	7	171	175	0	641	582
-7	11	-7	-2	11	0	170	164
148	174	-3	239	246	3	836	884
350	321	-3	335	448	5	92	90
84	108	-3	255	254	5	149	131
155	131	-3	258	240	6	111	101
128	160	0	727	705	6	434	429
132	281	0	60	77	7	47	47
135	163	0	789	731	-7	283	283
238	204	1	240	216	-6	334	334
157	176	1	1055	987	-6	147	147
-6	11	1	238	222	-6	217	217
74	75	1	139	122	-6	141	141
128	145	1	235	216	-6	212	212
228	220	1	407	391	-6	163	176
103	128	1	93	97	-6	241	241
111	146	1	-1	11	-6	51	51
132	163	1	145	149	-6	100	100
354	324	1	179	174	-6	212	212
62	93	1	123	121	-6	44	44
264	256	1	468	480	-6	309	309
-15	11	1	424	413	-6	216	216
11	11	1	445	411	-6	216	216
111	114	1	47	47	-6	216	216
238	238	1	930	879	-6	149	149
453	334	1	644	612	-6	149	149
353	328	1	184	179	-6	268	268
309	328	1	265	262	-6	268	268
218	224	1	78	77	-6	268	268
131	225	1	157	162	-6	268	268
117	130	1	0	11	-6	268	268
118	122	1	114	115	-6	268	268
-4	11	1	471	450	-6	268	268
91	90	1	92	92	-6	268	268
142	142	1	414	391	-6	268	268
224	222	1	108	108	-6	268	268
231	231	1	1309	1315	-6	268	268
144	130	1	633	581	-6	268	268
225	199	1	332	334	-6	268	268
455	421	1	866	827	-6	268	268
182	167	1	89	89	-6	268	268
353	177	1	145	139	-6	268	268
366	336	1	158	157	-6	268	268
80	64	1	203	196	-6	268	268
143	150	1	861	805	-6	268	268
232	215	1	108	108	-6	268	268
206	205	1	1222	1116	-6	268	268
112	107	1	639	607	-6	268	268
595	595	1	38	14	-6	268	268

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

[illegible]

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

[illegible]

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

[illegible]

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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80																				

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

4	201	216	-2	189	191	K =	-3	L =	26
-1-K	70	24	1	531	245	-4	79	99	99
-1-K4	250	267	1	247	274	-2	304	335	335
-1-2	72	78	1	64	52	-1	48	65	65
-1-1-0	107	121	3	400	428	0	276	282	282
-1-2	181	172	4	157	177	1	414	424	424
-1-2	305	315	5	182	205	2	333	21	21
-1-2	98	115	K =	0	25	3	173	172	172
-1-3	100	103	-4	199	194	4	40	34	34
-1-3	4	24	-2	598	597	K =	-2	L =	26
-1-3	94	101	-1	79	67	-4	332	353	353
-1-3	269	280	0	573	562	-3	237	243	243
-1-1-0	216	249	2	465	485	-1	319	315	315
-1-1-0	156	158	3	45	49	-2	251	246	246
-1-1-2	79	85	4	383	422	0	448	440	440
-1-1-2	139	156	K =	1	25	1	222	234	234
-1-1-2	204	234	-2	74	79	3	335	364	364
-1-1-2	173	198	-1	102	102	4	49	65	65
-1-1-2	-6	25	1	186	170	-5	199	233	233
-1-1-2	109	130	1	223	227	-4	-1	26	26
-1-1-2	103	94	1	165	163	-5	199	235	235
-1-1-2	172	179	1	190	237	-4	110	110	110
-1-1-2	158	163	4	78	98	-2	118	125	125
-1-1-2	98	97	-4	269	222	-1	266	249	249
-1-1-2	42	65	-3	100	102	1	183	183	183
-1-1-2	376	381	-2	201	202	2	34	34	34
-1-1-2	121	129	1	107	118	3	50	50	50
-1-1-2	119	133	0	337	35	4	189	189	189
-1-1-2	269	306	1	175	189	5	264	264	264
-1-1-2	-4	25	2	216	210	6	225	225	225
-1-1-2	99	110	4	213	213	7	225	225	225
-1-1-2	202	250	-4	138	138	8	225	225	225
-1-1-2	32	33	-3	161	161	9	225	225	225
-1-1-2	270	261	0	225	225	10	225	225	225
-1-1-2	380	339	1	225	225	11	225	225	225
-1-1-2	380	339	2	225	225	12	225	225	225
-1-1-2	380	339	3	225	225	13	225	225	225
-1-1-2	380	339	4	225	225	14	225	225	225
-1-1-2	380	339	5	225	225	15	225	225	225
-1-1-2	380	339	6	225	225	16	225	225	225
-1-1-2	380	339	7	225	225	17	225	225	225
-1-1-2	380	339	8	225	225	18	225	225	225
-1-1-2	380	339	9	225	225	19	225	225	225
-1-1-2	380	339	10	225	225	20	225	225	225
-1-1-2	380	339	11	225	225	21	225	225	225
-1-1-2	380	339	12	225	225	22	225	225	225
-1-1-2	380	339	13	225	225	23	225	225	225
-1-1-2	380	339	14	225	225	24	225	225	225
-1-1-2	380	339	15	225	225	25	225	225	225
-1-1-2	380	339	16	225	225	26	225	225	225
-1-1-2	380	339	17	225	225	27	225	225	225
-1-1-2	380	339	18	225	225	28	225	225	225
-1-1-2	380	339	19	225	225	29	225	225	225
-1-1-2	380	339	20	225	225	30	225	225	225
-1-1-2	380	339	21	225	225	31	225	225	225
-1-1-2	380	339	22	225	225	32	225	225	225
-1-1-2	380	339	23	225	225	33	225	225	225
-1-1-2	380	339	24	225	225	34	225	225	225
-1-1-2	380	339	25	225	225	35	225	225	225
-1-1-2	380	339	26	225	225	36	225	225	225
-1-1-2	380	339	27	225	225	37	225	225	225
-1-1-2	380	339	28	225	225	38	225	225	225
-1-1-2	380	339	29	225	225	39	225	225	225
-1-1-2	380	339	30	225	225	40	225	225	225
-1-1-2	380	339	31	225	225	41	225	225	225
-1-1-2	380	339	32	225	225	42	225	225	225
-1-1-2	380	339	33	225	225	43	225	225	225
-1-1-2	380	339	34	225	225	44	225	225	225
-1-1-2	380	339	35	225	225	45	225	225	225
-1-1-2	380	339	36	225	225	46	225	225	225
-1-1-2	380	339	37	225	225	47	225	225	225
-1-1-2	380	339	38	225	225	48	225	225	225
-1-1-2	380	339	39	225	225	49	225	225	225
-1-1-2	380	339	40	225	225	50	225	225	225
-1-1-2	380	339	41	225	225	51	225	225	225
-1-1-2	380	339	42	225	225	52	225	225	225
-1-1-2	380	339	43	225	225	53	225	225	225
-1-1-2	380	339	44	225	225	54	225	225	225
-1-1-2	380	339	45	225	225	55	225	225	225
-1-1-2	380	339	46	225	225	56	225	225	225
-1-1-2	380	339	47	225	225	57	225	225	225
-1-1-2	380	339	48	225	225	58	225	225	225
-1-1-2	380	339	49	225	225	59	225	225	225
-1-1-2	380	339	50	225	225	60	225	225	225
-1-1-2	380	339	51	225	225	61	225	225	225
-1-1-2	380	339	52	225	225	62	225	225	225
-1-1-2	380	339	53	225	225	63	225	225	225
-1-1-2	380	339	54	225	225	64	225	225	225
-1-1-2	380	339	55	225	225	65	225	225	225
-1-1-2	380	339	56	225	225	66	225	225	225
-1-1-2	380	339	57	225	225	67	225	225	225
-1-1-2	380	339	58	225	225	68	225	225	225
-1-1-2	380	339	59	225	225	69	225	225	225
-1-1-2	380	339	60	225	225	70	225	225	225
-1-1-2	380	339	61	225	225	71	225	225	225
-1-1-2	380	339	62	225	225	72	225	225	225
-1-1-2	380	339	63	225	225	73	225	225	225
-1-1-2	380	339	64	225	225	74	225	225	225
-1-1-2	380	339	65	225	225	75	225	225	225
-1-1-2	380	339	66	225	225	76	225	225	225
-1-1-2	380	339	67	225	225	77	225	225	225
-1-1-2	380	339	68	225	225	78	225	225	225
-1-1-2	380	339	69	225	225	79	225	225	225
-1-1-2	380	339	70	225	225	80	225	225	225
-1-1-2	380	339	71	225	225	81	225	225	225
-1-1-2	380	339	72	225	225	82	225	225	225
-1-1-2	380	339	73	225	225	83	225	225	225
-1-1-2	380	339	74	225	225	84	225	225	225
-1-1-2	380	339	75	225	225	85	225	225	225
-1-1-2	380	339	76	225	225	86	225	225	225
-1-1-2	380	339	77	225	225	87	225	225	225
-1-1-2	380	339	78	225	225	88	225	225	225
-1-1-2	380	339	79	225	225	89	225	225	225
-1-1-2	380	339	80	225	225	90	225	225	225
-1-1-2	380	339	81	225	225	91	225	225	225
-1-1-2	380	339	82	225	225	92	225	225	225
-1-1-2	380	339	83	225	225	93	225	225	225
-1-1-2	380	339	84	225	225	94	225	225	225
-1-1-2	380	339	85	225	225	95	225	225	225
-1-1-2	380	339	86	225	225	96	225	225	225
-1-1-2	380	339	87	225	225	97	225	225	225
-1-1-2	380	339	88	225	225	98	225	225	225
-1-1-2	380	339	89	225	225	99	225	225	225
-1-1-2	380	339	90	225	225	100	225	225	225
-1-1-2	380	339	91	225	225	101	225	225	225
-1-1-2	380	339	92	225	225	102	225	225	225
-1-1-2	380	339	93	225	225	103	225	225	225
-1-1-2	380	339	94	225	225	104	225	225	225
-1-1-2	380	339	95	225	225	105	225	225	225
-1-1-2	380	339	96	225	225	106	225	225	225
-1-1-2	380	339	97	225	225	107	225	225	225
-1-1-2	380	339	98	225	225	108	225	225	225
-1-1-2	380	339	99	225	225	109	225	225	225
-1-1-2	380	339	100	225	225	110	225	225	225
-1-1-2	380	339	101	225	225	111	225	225	225
-1-1-2	380	339	102	225	225	112	225	225	225
-1-1-2	380	339	103	225	225	113	225	225	225
-1-1-2	380	339	104	225	225	114	225	225	225
-1-1-2	380	339	105	225	225	115	225	225	225
-1-1-2	380	339	106	225	225	116	225	225	225
-1-1-2	380	339	107	225	225	117	225	225	225
-1-1-2	380	339	108	225	225	118	225	225	225
-1-1-2	380	339	109	225	225	119	225	225	225
-1-1-2	380	339	110	225	225	120	225	225	225
-1-1-2	380	339	111	225	225	121	225	225	225
-1-1-2	380	339	112	225	225	122	225	225	225
-1-1-2	380	339	113	225	225	123	225	225	225
-1-1-2	380	339	114	225	225	124	225	225	225
-1-1-2	380	339	115	225	225	125	225	225	225

232

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	8												

[illegible]

ANEXO V

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS DO
SULFATO DE COBRE DE BIS-11 AMINO UNDECANÓICO TRI-HIDRATADO

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

[illegible]

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

348	338	-1	505	547	4	129	154	4	135	128	4	70	453	410
244	260		505	365	6	138	133	7	232	198	6	70	597	600
145	135	L	327	257	8	331	240	8	102	104	5	229	114	246
172	164		328	248	K	3	3	11	144	197	5	214	651	808
108	105		334	300		101	143	12	309	304	4	330	454	467
136	147		335	215		137	383	13	123	132	3	311	351	336
302	328		336	300		370	455	14	186	183	2	182	274	328
113	143		72	211		461	413	15	79	85	1	55	337	357
147	163		L	36		439	65	16	307	272	1	142	148	188
456	424		L	135		69	74	17	131	130	0	142	465	201
434	426		L	211		64	148	18	292	274	5	139	310	136
81	122		216	211	1	192	148	19	2	2	5	151	0	0
129	96		111	131	4	423	380	20	208	218	1	14	196	137
82	117		130	98	7	429	442	21	162	171	1	66	147	168
132	135		130	487	7	187	379	22	335	217	1	84	117	123
273	256		334	114	L	32	00	23	261	265	1	244	234	241
222	247		334	491		32	00	24	395	373	1	177	405	377
121	112		334	82		32	00	25	115	130	1	380	793	866
669	645		334	377		32	00	26	194	206	1	279	244	242
234	233		334	490		32	00	27	109	106	0	433	267	243
73	58		334	269		32	00	28	111	115	1	193	74	74
53	55		334	89		32	00	29	312	312	0	434	98	95
164	169		334	14		32	00	30	159	157	4	434	232	222
108	102		334	264		32	00	31	110	173	3	434	333	333
360	326		334	506		32	00	32	116	140	3	162	273	307
470	441		334	765		32	00	33	163	164	3	162	126	137
417	400		334	733		32	00	34	198	193	3	226	444	172
273	286		334	648		32	00	35	135	147	3	445	395	90
539	508		334	327		32	00	36	123	146	3	155	187	200
60	67		334	196		32	00	37	213	204	1	161	101	124
424	406		334	115		32	00	38	154	136	1	184	264	260
163	156		334	240		32	00	39	115	104	0	130	755	893
190	178		334	274		32	00	40	211	216	1	131	444	444
81	71		334	103		32	00	41	180	281	3	113	613	506
296	305		334	305		32	00	42	146	152	5	114	564	89
110	103		334	178		32	00	43	205	220	5	144	139	601
13	25		334	333		32	00	44	117	141		144	119	307
158	191		334	104		32	00	45	204	223		144	119	307
304	281		334	333		32	00	46	87	99		144	119	307
61	111		334	224		32	00	47	255	244		144	119	307
65	348		334	684		32	00	48	230	229		144	119	307
70	58		334	344		32	00	49	127	109		144	119	307
96	55		334	368		32	00	50	363	364		144	119	307
96	55		334	368		32	00	51	166	174		144	119	307
198	205		334	340		32	00	52	198	195		144	119	307
58	45		334	231		32	00	53	129	140		144	119	307
96	99		334	15		32	00	54	371	358		144	119	307
211	197		334	257		32	00	55	143	137		144	119	307
337	337		334	143		32	00	56	293	275		144	119	307
95	99		334	197		32	00	57	301	310		144	119	307
00	99		334	339		32	00	58	244	236		144	119	307
9	9		334	339		32	00	59	189	208		144	119	307
4	4		334	123		32	00	60	110	157		144	119	307
4	4		334	339		32	00	61	172	188		144	119	307
4	4		334	339		32	00	62	282	242		144	119	307
4	4		334	339		32	00	63	232	231		144	119	307
4	4		334	339		32	00	64	14	14		144	119	307

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

[illegible]

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

245	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

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

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

BIS-11-AMINO-UNDECANOIC CU(II) SULFATE TRIS-HYDRATE (FOE>6SIGFOE) PAGE 10
COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	8												

[illegible]

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREWS, L.C. (1979). Acta Cryst., A35, 695-696.
- ARAI, G.; COPPOLA, J. & JEFFREY, G.A. (1969). Acta Cryst., 13, 553-564.
- AZÁROFF, L.V. & BUERGER, M.J. (1958). The powder method in x-ray crystallography. McGraw-Hill, New York.
- BACON, G.E. & CURRY, N.A. (1962). Proc. Roy. Soc., A266, 95-108.
- BARENDREGT, F. & SCHENK, H. (1970). Physica 49, 465-468.
- BARROS, G.S.G.; MATOS, F.J.A.; VIEIRA, J.E.V.; SOUSA, M.P. & MEDEIROS, M.C. (1970). J. Pharm. Pharmac., 22, 116-122.
- BART, J.C.J. & BUSETTI, A. (1976). Acta Cryst., A32, 927-933.
- BAUR, W.H. (1964). Acta Cryst., 17, 1361-1368.
- BAUR, W.H. (1965). Acta Cryst., 19, 909-916.
- BAUR, W.H. (1970). Trans. Am. Crystallogr. Assoc., 6, 129-155.
- BELLEFON, M.; DEBRAY, M.M.; LE MEN-OLIVIER, L. & LE MAN, J. (1975). Phytochemistry, 14, 1649-1652.
- BEDNOWITZ, A.L. (1970). Crystallographic computing. Munksgaard, Copenhagen.
- BERTAUT, E.F. (1956). Acta Cryst., 9, 769-770.
- BEURSKENS, P.T. (1964). Acta Cryst., 17, 462.
- BEURSKENS, P.T. & PRICK, P. (1981). Acta Cryst., A37, 180-183.
- BRAGA, R. (1976). Plantas do nordeste especialmente do Ceará. Escola de Agricultura, Mossoró, RN, V. 42, p. 39.
- BRAZ, Fº, R. (1984). Comunicação pessoal.
- BRIGHAM, E.O. (1974). The fast Fourier transform. Prentice-Hall, New Jersey. U.S.A.
- BUERGER, M.J. (1959). Vector space and its application in crystal-structure investigation. John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
- BUERGER, M.J. (1964). The precession methods. John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
- BUERGER, M.J. (1967). Crystal structure analysis. John Wiley & Sons, New York, U.S.A.

- BUERGER, M.J. (1970). Contemporary crystallography. McGraw-Hill, New York, U.S.A.
- CAD4 (1977). Operation Manual. Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATABASE (1978). User manual. Cambridge, England.
- COCHRAM, W. (1952). Acta Cryst., 5, 65-67.
- COCHRAM, W. (1955). Acta Cryst., 8, 473-478.
- COCHRAM, W. & DOUGLAS, A.S. (1955). Proc. Roy. Soc., A227, 486-500.
- COCHRAM, W. & WOOLFSON, M.M. (1955). Acta Cryst., 8, 1-12.
- CREMER, D. & POPLER, J.A. (1975). J. Am. Chem. Soc., 97, 1354-1358.
- CROMER, D.T. & IBERS, J.A. (1974). International tables for x-ray crystallography, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- CROMER, D.T. & WABER, J.T. (1974). International tables for x-ray crystallography, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- CRUICKSHANK, D.W.J. (1956). Acta Cryst., 9, 747-753.
- CRUICKSHANK, D.W.J. (1970). "Least-squares refinement of atomic parameters". In: Crystallographic Computing, Munksgaard, Copenhagen, p. 187-197.
- DECLERCQ, J.O.; GERMAIN, G.; MAIN, P. & WOOLFSON, M.M. (1973). Acta Cryst., A29, 231-234.
- DECLERCQ, J.P.; GERMAIN, G. & WOOLFSON, M.M. (1975). Acta Cryst., A31, 367-372.
- DECLERCQ, J.P.; GERMAIN, G. & WOOLFSON, M.M. (1979). Acta Cryst., A35, 622-626.
- DUCKE, A. (1959). Anais Acad. Brasil. Ciênc., 31, 211-308.
- ENRAF-NONIUS (1975). Structure determination package (SDP). Delft, Holland.
- FANFANI, L. & ZANAZZI, P.F. (1967). Acta Cryst., 22, 173-181.
- FONTELES, M.C.; SAMPAIO, M.C.; CARDOSO, J.H.; PEREIRA, M.E. & MATOS, F.J.A. (1969). Ciência & Cultura (São Paulo), 21, 508-509.
- FONTELES, M.C.; JERRAM, D.; MATOS, F.J.A. & AHLQUIST, R.P. (1974). Planta Med., 25, 175-182.

- GAZO, J.; BERSUKER, I.B.; GARAJ, J.; KABESOVA, M.; KOHOUT, J.; LANGFELDEROVA, H.; MELNIK, M.; SERATOR, M. & VALACH, F. (1976). *Coordination Chemistry Reviews*, 19, 253-297.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M.M. (1968). *Acta Cryst.*, B24, 91-96.
- GERMAIN, G.; MAIN, P. & WOOLFSON, M.M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274-285.
- GERMAIN, G.; MAIN, P. & WOOLFSON, M.M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-376.
- GIACOVAZZO, C. (1974). *Acta Cryst.*, A30, 390-395.
- GIACOVAZZO, C. (1979). *Acta Cryst.*, A35, 757-764.
- GIACOVAZZO, C. (1980). *Direct methods in crystallography*. Academic Press, London.
- GILLIS, J. (1948). *Acta Cryst.*, 1, 76-80.
- GOVINDACHARI, T.R.; JOSHI, B.S.; SAKSENA, A.K.; SATHE, S.S. & VISWANATHAN, N. (1965). *Tetrahedron Letters*, 43, 3873-3878.
- GOWER, A.E.; PEREIRA, B.A.S. & MARSAIOLI, A.J. (1983). "Estudo fitoquímico da *Peschiera campestris*". In: 5º ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, Araraquara, outubro 1983.
- GRAMACCIOLI, C.M. & ZECHMEISTER, K. (1972). *Acta Cryst.*, A28, 154-158.
- HAI-FU, F.; JIA-XING, Y.; MAIN, P. & WOOLFSON, M.M. (1983). *Acta Cryst.*, A39, 566-569.
- HAMILTON, W.C. (1959). *Acta Cryst.*, 12, 609-610.
- HARKER, D. (1936). *J. Chem. Phys.*, 4, 381-390.
- HARKER, D. & KASPER, J.S. (1948). *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- HAUPTMAN, H. (1980). *Lecture notes in direct methods in crystallography*. In: NATO ADVANCED STUDY, York, England.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the phase problem I. The centrosymmetrical crystal*. A.C.A. Monograph nº 3. Pittsburgh, U.S.A.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1954). *Acta Cryst.*, 7, 369-374.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1956). *Acta Cryst.*, 9, 45-55.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1959). *Acta Cryst.*, 12, 93-97.
- HEINERMAN, J.J.L.; KRABBENDAM, H. & KROON, J. (1977). *Acta Cryst.* A33, 873-878.

- HOVMOLLER, S. (1978). Acta Cryst., A34, 826-827.
- HOVMOLLER, S. (1981). Acta Cryst., A37, 133-135.
- HOWELLS, E.E.; PHILLIPS, J. & ROGERS, D. (1950). Acta Cryst., 3, 210-214.
- HUGHES, E.W. (1949). Acta Cryst., 2, 34-37.
- HUGHES, E.W. (1953). Acta Cryst., 6, 871.
- HULL, S.E. (1978). Acta Cryst., A34, 38-42.
- HULL, S.E. & IRWIN, M.J. (1978). Acta Cryst., A34, 863-870.
- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY (1965). Vol. I. The Kynoch Press, Birmingham, England.
- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY (1974). Vol. III. The Kynoch Press, Birmingham, England.
- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY (1974). Vol. IV. The Kynoch Press, Birmingham, England.
- IWASAKI, H. & ITO, T. (1977). Acta Cryst., A33, 227-229.
- JOHNSON, C.K. (1965). ORTEP: A fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- KARLE, I.L. (1976). Practical aspects of direct phase determination. In: ESCOLA LATINO-AMERICANA DE CRISTALOGRAFIA. São Carlos, SP.
- KARLE, I.L. & KARLE, J. (1963). Acta Cryst., 16, 969-975.
- KARLE, J. (1970). Acta Cryst., B26, 1614-1617.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1950). Acta Cryst., 3, 181-187.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). Acta Cryst., 9, 635-651.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1958). Acta Cryst., 11, 264-269.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1959). Acta Cryst., 12, 404-410.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1961). Acta Cryst., 14, 217-223.
- KARLE, J. & KARLE, I.L. (1965). "Phase determination for centrosymmetric crystals by probability methods". In: Computing Methods in Crystallography. Editado por J.S. Rollet. Pergamon Press, London.
- KARLE, J. & KARLE, I.L. (1966). Acta Cryst., 21, 849-859.
- KARLE, J.; HAUPTMAN, H. & CHRIST, C.L. (1958). Acta Cryst., 11, 757-761.

- KITAIGORODSKII, A.I. (1973). Molecular crystals and molecules. Academic Press, New York.
- KOCH, M.H.J. (1974). Acta Cryst., B30, 67-70.
- KUPCHAN, S.M.; CASSADY, J.M. & TELANG, S.A. (1966). Tetraedron Letters, 12, 1251-1254.
- LADD, M.F.C. & PALMER, R.A. (1979). Structure determination by x-ray crystallography. Plenum Press, New York.
- LARSEN, K.P. (1974). Acta Chemica Scandinavica, A28, 194-200.
- LESSINGER, L. (1976a). Multisolution direct methods. In: ESCOLA LATINO-AMERICANA DE CRISTALOGRAFIA. São Carlos, SP.
- LESSINGER, L. (1976b). Acta Cryst., A32, 538-550.
- LESSINGER, L. & WONDRATSCHEK, H. (1975). Acta Cryst., A31, 521.
- LIPSON, H. & WOOLFSON, M.M. (1952). Acta Cryst., 5, 680-682.
- MAIN, P. (1976). Calculation of normalized structure amplitudes. In: ESCOLA LATINO-AMERICANA DE CRISTALOGRAFIA. São Carlos, SP.
- MAIN, P. (1977). Acta Cryst., A33, 750-757.
- MAIN, P. (1978). Acta Cryst., A34, 31-38.
- MAIN, P. (1980a). On defining the origin and enantiomorph. In: NATO ADVANCED STUDY, York, England.
- MAIN, P. (1980b). "Multisolution methods". In: Computing in Crystallography, Bangalore, India.
- MAIN, P. & HULL, S.E. (1978). Acta Cryst., A34, 353-361.
- MAIN, P.; FISKE, S.J.; HULL, S.E.; LESSINGER, L.; GERMAIN, G.; DECLERCQ, J.P. & WOOLFSON, M.M. (1980). MULTAN-80. A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from x-ray diffraction data. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MASCARENHAS, Y.P. (1971). Determinação da estrutura cristalina do clorocuprato de bis-11 amino undecanóico. Tese de Livre Docência. IFQSC-USP, São Carlos, SP.
- MACHADO, M.I.L. (1983). Comunicação pessoal.
- MATOS, F.J.A.; BRAZ Fº, R.; GOTTLIEB, O.R.; MACHADO, F.W.L. & MADRUGA, M.I.L.M. (1976). Phytochemistry, 15, 551-553.

- MATTIEVICH, E. (1974). Síntese e estudo por efeito Mössbauer dos fosfatos ferrosos da série homóloga $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ e de seus produtos oxidados. Uso da espectroscopia Mössbauer nos fósseis. Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro.
- MATTIEVICH, E. (1983). Comunicação pessoal.
- MATTIEVICH, E. & DANON, J. (1977). J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 569-580.
- MOORE, P.B. (1970). Am. Mineral. 55, 135-169.
- MOORE, P.B. & ARAKI, T. (1973). Am. Mineral., 58, 302-307.
- MOORE, P.B. & ARAKI, T. (1975). Am. Mineral., 60, 454-459.
- MOORE, P.B. & ARAKI, T. (1976). Inorg. Chem., 15, 316-321.
- MOORE, P.B.; KAMPF, A.R. & IRWING, A.J. (1974). Am. Mineral. 59, 900-905.
- NELMES, R.J. (1969). Acta Cryst., A25, 523-526.
- NORRESTAM, R. (1981). Acta Cryst., A37, 764-765.
- NUFFIELD, E.W. (1966). X-ray diffraction methods. John Wiley & Sons, New York.
- PATTERSON, A.L. (1934). Phys. Rev., 46, 372-376.
- PAULING, L. (1929). J. Amer. Chem. Soc., 51, 1010-1026.
- PAULING, L. (1960). The nature of chemical bond. Cornell University Press, New York, U.S.A.
- RAO, B.R. (1961). Acta Cryst., 14, 321-322.
- RICHE, C. (1980). Acta Cryst., B36, 1573-1576.
- RICHE, C. & PASCARD-BILLY, C. (1979). Acta Cryst., B35, 666-669.
- ROGERS, D. (1965). "Statistical properties of reciprocal space". In: Computing Methods in Crystallography. Editado por J.S. Rollet. Pergamon Press, London.
- ROGERS, D. & WILSON, A.J.C. (1953). Acta Cryst., 6, 439-449.
- ROLLET, J.S. (1965). "Matrix inversion and solutions of equations". In: Computing Methods in Crystallography. Editado por J.S. Rollet. Pergamon Press, London.
- ROLLET, J.S. (1970). "Least-squares procedures in crystal structure analysis. In: Crystallographic Computing. Munksgaard, Copenhagen.

- ROQUES, R.; COMEAU, L.C.; FOURME, R.; KAHN, R. & ANDRE, D. (1977). Acta Cryst., B33, 1682-1687.
- ROQUES, R.; DECLERCQ, J.P. & GERMAIN, G. (1978). Acta Cryst., B34, 2367-2370.
- ROQUES, R.; DRUET, D. & COMEAU, L.C. (1978). Acta Cryst., B34, 1634-1639.
- SAYRE, D. (1952). Acta Cryst., 5, 60-65.
- SCHENK, H. (1971a). Acta Cryst., B27, 2037-2039.
- SCHENK, H. (1971b). Acta Cryst., B27, 2039-2040.
- SCHENK, H. (1971c). Acta Cryst., B27, 2040-2042.
- SCHENK, H. (1972a). Acta Cryst., A28, 412-422.
- SCHENK, H. (1972b). Acta Cryst., A28, 661-662.
- SCHENK, H. (1980a). "Structure invariants and seminvariants; their calculation and use". In: Computing in Crystallography. Bangalore, India.
- SCHENK, H. (1980b). Automatic symbolic addition. In: NATO ADVANCED STUDY. York, England.
- SCHWARTZ, L.H. & COHEN, J.B. (1977). Diffraction from materials. Academic Press, New York, U.S.A.
- SHANNON, R.D. (1976). Acta Cryst., A32, 751-767.
- SHANNON, R.D. & PREWITT, C.T. (1969). Acta Cryst., B25, 925-946.
- SHELDRICK, G.M. (1976). SHELX-76. Program for crystal structure determination. University of Cambridge, England.
- SILVERTON, J.V. (1978). Acta Cryst., A34, 634.
- SIM, G.A. (1955). Acta Cryst., 8, 833-840.
- SMITH, D.W. (1976). Coordination Chemistry Reviews, 21, 93-158.
- SOUSA, M.P. (1981). Contribuição ao conhecimento químico de plantas do nordeste - Guettarda angelica. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFCE.
- SOUSA, M.P.; MATOS, M.E.O.; MACHADO, M.I.L.; BRAZ Fº, R; VENCATO, I. & MASCARENHAS, Y.P. (1983). Triterpenóides from Guettarda angelica. Submetido à publicação na revista Phytochemistry.
- STEADMAN, J.P. & WILLET, R.D. (1970). Inorg. Chim. Acta., 4, (3), 367-371.

- STOUT, G.H. & JENSEN, L.H. (1968). X-ray structure determination. A practical guide. The MacMillan Co., New York, U.S.A.
- TAVARES, Z.M. & SOUSA, M.P. (1979). *Ceará Médico* 1, 26.
- TAYLOR, R. (1980). *Acta Cryst.*, A36, 828-829.
- TOSI, L. (1963). *Spectrochimica Acta* 19, 1097-1105.
- TOSI, L. (1983). Comunicação pessoal.
- WEBER, H.P. & PETCHER, T.J. (1973). *J. Chem. Soc.; Perkin II*, 2001-2006.
- WENKERT, E.; COCHRAM, D.W.; GOTTLIEB, H.E.; HAGAMAN, E.W.; BRAZ Fº, R.; MATOS, F.J.A. & MADRUGA, M.I.L.M. (1976). *Helv. Chim. Acta* 59, 2437-2442.
- WHITE, P.S. & WOOLFSON, M.M. (1975). *Acta Cryst.*, A31, 53-56.
- WILSON, A.J.C. (1942). *Nature* 150, 152-156.
- WILSON, A.J.C. (1949). *Acta Cryst.*, 2, 318-321.
- WILSON, A.J.C. (1950). *Acta Cryst.*, 3, 258-261.
- WILSON, A.J.C. (1964). *Acta Cryst.*, 17, 1591-1592.
- WOOLFSON, M.M. (1961). *Direct methods in crystallography*. Oxford University Press, England.
- WOOLFSON, M.M. (1970). *An introduction to x-ray crystallography*. Cambridge University Press, England.
- ZACHARIASEN, W.H. (1952). *Acta Cryst.*, 5, 68-73.
- ZACHARIASEN, W.H. (1963). *Acta Cryst.*, 16, 1139-1144.
- ZAHROBSKY, R.F. & BAUR, W.W. (1968). *Acta Cryst.*, B24, 508-513.