UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Física e Química de São Carlos

Determinação da estrutura de uma
série de tri(hidroximetil) amino
metano complexado com ions
metálicos (Cu, Ag, Ni, Zn).

Lenilda Austrilino Silva

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química
de São Carlos para obtenção do
título de MESTRE EM FÍSICA APLICADA.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

1986

02

16

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Lenilda Austrilino Silva

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 05 DE dezembro DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Eduardo Ernesto Castellano - Orientador

Dr. Johannes Rüdiger Lechat

Dr. Julio Zukerman Schpector

Patrocinadores: CAPES, FINEP e CNPq.

Aos Austrilinos,

à minha filha Ana Elena A. Paz

e ao companheiro Cristian Paz (Mister).

AGRADECIMENTOS

Ao professor E. E. Castellano por ter me orientado neste trabalho, por seus ensinamentos e incentivos sem os quais esse trabalho não teria um final feliz!

A prof. Ivone Mascarenhas e ao prof. Aldo Craievsk por terem me transmitido a beleza e o interesse pela Cristalografia, dando o "piparote inicial" para o meu ingresso nesta área.

Ao prof. Otaciro Rangel do Nascimento pelo fornecimento das amostras e do problema.

A Companhia Jussara Miranda pela leitura e discussão dos temas desse trabalho e sobretudo pela amizade.

A Universidade Federal de Alagoas em especial aos colegas do departamento de física, que facilitaram a minha permanência em São Carlos.

Buriti não tenho palavras para lhe agradecer.

Ao pessoal do grupo de cristalografia, seu Trombella, Gê, Guto, Neuri e Lia Mara.

Aos meus queridos vizinhos e amigos Carlito e Dora Larucci pelo apoio e colaboração.

Aos amigos, José Antonio Malmonge, Lula, Rô, Márcio, Vicente, Neri, Alfredo Jorge, agradeço pela convivência saudável e os bons momentos no trabalho e no lazer.

Ao Valdeci Massaro pela colaboração na parte computacional.

Aos companheiros da pós-graduação que por duas vezes me elegeram representante dos alunos junto ao conselho departamental e a comissão de pós graduação, dando-me assim a oportunidade de ter uma participação maior na vida da

instituição.

Desde a minha chegada à São Carlos algumas pessoas tiveram uma influência marcante na minha formação profissional, entre elas, os amigos os Ecio José Franca, Marco A. Silva e Franklin Matinaga. Entretanto, outras pessoas também contribuíram de forma direta ou indireta com o resultado do trabalho que aqui desenvolvi; as secretárias, as bibliotecárias, o pessoal da secção de alunos, em especial a (Vladeres), o pessoal da limpeza, os guardas noturnos (seu Aristides, Paulinho, seu João, etc); dona Ivone (do cafezinho), enfim quero agradecer a todo o Instituto de Física pela contribuição ao meu desempenho.

RESUMO

As estruturas do tri(hidroximetil) amino metano complexado com cobre Cu(II), $\text{Cu}[\text{NH}_2\text{C}(\text{COH}_3)_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do tri(hidroximetil) amino metano dopado com prata Ag(I), $\text{Ag}[\text{NH}_2\text{C}(\text{COH}_3)_3]$ foram determinados por difração de raios x. O complexo contendo ions de cobre refinou até um R de 0.034 e foram encontradas as seguintes características principais: sistema cristalino monoclinico; grupo espacial C2/c, $a=12.955(2)\text{\AA}$; $b=10.793(1)\text{\AA}$; $c=10.091(2)\text{\AA}$; $\beta=116.62^\circ$ $V=1261.3(6)\text{\AA}^3$; $Z=4$; $\rho_{\text{calc}}=1.694(2)\text{g/cm}^3$; $\lambda(\text{K}\alpha\text{Mo})=0.71073\text{\AA}$; das reflexões medidas 1441 tinham $I>3\sigma(I)$. O ion de cobre está coordenado por pares de átomos de oxigênio e nitrogênio os quais formam uma piramide de base quadrada, o oxigênio da molécula de água ocupa o outro vértice da piramide. A determinação dessa estrutura é utilizada na interpretação da formação de complexos de cobre com tri(hidroximetil) amino metano em função do pH. A estrutura do tri(hidroximetil) amino metano dopado com prata apresentou as seguintes características: sistema cristalino ortorrômbico; grupo espacial $\text{Pna}2_1$; $a=7.800(2)\text{\AA}$; $b=8.810(3)\text{\AA}$; $c=8.850(2)\text{\AA}$; $V=608.85(4)\text{\AA}^3$; $\rho_{\text{calc}}=1.329\text{g/cm}^3$; $\rho_{\text{meas}}=1.337\text{g/cm}^3$; 435 reflexões com $I>3\sigma(I)$; $R=0.13$; o carbono central é coordenado tetraédricamente por três átomos de carbono do tri(hidroximetil) e um nitrogênio do grupo amino. As estruturas do tris dopado com níquel, e do tris dopado com zinco apresentam-se isomorfa com a estrutura do tris dopado com prata.

ABSTRACT

The crystal structures of the tri(hydroxymethyl) amine methane complexed with copper $\text{Cu}[\text{NH}_2\text{C}(\text{COH}_3)_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the silver $\text{Ag}[\text{NH}_2\text{C}(\text{COH}_3)_3]$ doped into the tri(hydroxymethyl) amine methane have been determined by X ray diffraction. The complex involving Cu^{++} refined to final R-factor of 0.034, and the following main features were found: the crystal system is monoclinic and its space group is C2/c , $a=12.955(2) \text{ \AA}$; $b=10.793(1) \text{ \AA}$; $c=10.091(2) \text{ \AA}$; $V=1261.3(6) \text{ \AA}^3$; $Z=4$; $D_c=1.694(2) \text{ g/cm}^3$; $\lambda(\text{K Mo})=0.71073 \text{ \AA}$; from measures done, 1441 had $I > 3\sigma(I)$. The Cu^{++} is coordinated by couples of atoms of oxygen and nitrogen, which form a base of a quadrangular pyramid, the pyramid vertex is formed by the oxygen of the water molecule. The determination of this structure is used to interpret the rise of tri(hydroxymethyl) amine methane and complexed with copper varying the pH. The silver doped into the structures de tris(hydroxymethyl) amine methane presented the following features: crystal system is orthorhombic; space group is $\text{Pna}2_1$; $a=7.800(1) \text{ \AA}$; $b=8.819(3) \text{ \AA}$; $c=8.850(2) \text{ \AA}$; $V=608.85(5) \text{ \AA}^3$; $D_c=1.329(3) \text{ g/cm}^3$; $D_m=1.337(2) \text{ g/cm}^3$; $R=0.13$, 435 reflections with $I > 3\sigma(I)$ the central carbon is coordinated tetrahedrally by three atoms of carbon from tri(hydroxymethyl) and a nitrogen from the amine group.

INTODUÇÃO

O presente trabalho tem dois objetivos fundamentais: o aprendizado dos diversos aspectos experimentais e teóricos que permitem a determinação da estrutura molecular de um cristal por métodos de difracção de raios X e sua aplicação a um problema original de interesse biofísico.

A importância destas técnicas ao estudo de diversos problemas físicos, químicos e biológicos tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, em condições favoráveis podem ser resolvidas estruturas de até milhões de átomos na cela unitária, como é o caso das estruturas cristalinas de alguns vírus. A estrutura teórica e experimental dessas técnicas tem se desenvolvido espetacularmente nas últimas duas décadas. Num trabalho como o presente seria absolutamente impossível descrever, ainda que superficialmente, todas as variantes que são atualmente utilizadas; por essa razão limitamo-nos apenas a uma descrição de alguns princípios e métodos gerais que permitem a compreensão da estrutura experimental e teórica do procedimento.

O termo cristal é usado para designar uma classe de sólidos exibidores de certas propriedades características.

O início dos estudos dos cristais data do século XVII e até o início do século XX a cristalografia limitou-se a medir e classificar cristais naturais de acordo com a sua morfologia. Estes sólidos eram reconhecidos por apresentarem externamente formas regulares, com faces bem definidas. O estudo da orientação dessas faces levou a considerações sobre a natureza periódica do arranjo interno dos cristais, (cap. I).

Em 1912, com a observação do fenômeno de difração de raios X em cristais comprovou-se essa periodicidade.

Uma relação entre o padrão de difração de raios X e o arranjo atômico pode ser derivada sobre dois aspectos: o primeiro, mais comumente usado, se baseia na rede do cristal, as dimensões dessa rede decide as condições necessárias para a produção do feixe difratado; condições essas que podem ser expressas pelas equações de Laue e lei de Bragg. O segundo aspecto, é que a análise das intensidades leva ao conhecimento das posições atômicas na cela unitária, (cap. II).

No capítulo III, dessa dissertação, descreve-se a estrutura do tri(hidroximetil) amino metano complexado com ions metálicos. Esses compostos são usados como solução tampão em estudos de cinética química. É importante conhecer a coordenação do ion metálico antes da interação com o sistema biológico para se obter informações sobre a união -estrutura e função biológica - desse ion.

INDICE

RESUMO	i.
ABSTRACT.....	ii.
INTRODUÇÃO.....	iii.
AGRADECIMENTOS.....	iiii
CAPITULO I - CRISTALOGRAFIA GEOMETRICA.....	13
1.1- HISTÓRICO.....	14
1.2- SIMETRIA.....	16
1.2.1- Simetria Rotacional	20
1.2.2- Simetria Cristalina	21
1.2.2.1- Classes Cristalinas (grupos pontuais)	21
1.2.2.2- Redes de Bravais	25
1.2.2.3- Grupos espaciais	27
1.3- OUTROS ASPECTOS DE SIMETRIA.....	29
CAPITULO II - INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	31
2.1- ESPALHAMENTO DE RAIOS X POR UM CRISTAL.....	32

2.2- ANÁLISE GEOMÉTRICA DA DIFRAÇÃO.....	33
2.2.1- Equações de Laue	33
2.2.2- Lei de Bragg.....	35
2.2.3- Rede recíproca	37
2.2.4- Construção de Ewald	40
2.3- ANÁLISE DOS PESOS DAS INTENSIDADES.....	41
2.3.1- Fator de estrutura	41
2.3.2- Problema da fase	44
2.4- MÉTODO DE PATTERSON.....	45
2.4.1- Seções de Harker	46
2.5- SÍNTESE DE FOURIER.....	48

CAPÍTULO III - ESTRUTURAS DO TRI(HIDROXIMETIL)

AMINO METANO COMPLEXADO COM IONS METÁLICOS.....	54
3.1- INTRODUÇÃO.....	55
3.2- A ESTRUTURA DO TRIS COMPLEXADO COM COBRE.....	56
3.2.1- Parte experimental	57
3.2.2- Medidas dos parâmetros geométricos- Método de Weissenberg	57
3.2.3- Fotografias de níveis	60
3.2.4- Determinação do arranjo atômico	62

3.2.5- Determinação do grupo espacial.....	64
3.2.6- Localização dos átomos pesados	
Método de Patterson	67
3.2.7- Localização dos demais átomos	
Síntese de Fourier	69
3.2.8- Refinamento da estrutura	70
3.2.9- Descrição da estrutura	72
3.3- ESTRUTURA DO TRIS DOPADO COM PRATA.....	74
3.3.1- Solução e refinamento da estrutura.....	77
3.3.2- Descrição da estrutura.....	79
3.4- OUTROS DADOS OBTIDOS.....	79
CONCLUSÕES.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
APÊNDICE I.....	87

CAPITULO I

CRISTALOGRAFIA GEOMETRICA

1.1_ HISTÓRICO

No final do século XVII Hooke, em seu livro intitulado *Micrografia*, julgava que os cristais fossem constituídos por pilhas de partículas esféricas arranjadas de maneira regular. Huygens (1678) [1], endossou a mesma ideia. Alguns cristais fragmentam-se (clivam-se) segundo certos planos, dando origem a fragmentos com superfícies planas especulares. Huygens levantou a hipótese de que os planos de clivagem fossem limites naturais da divisão entre camadas planas de partículas. Os planos de clivagem segundo ele, exibiriam a granulação da estrutura. Pensava também que as últimas partículas fossem pequenas esferas (como na figura 1). A fim de explicar a forma romboédrica de uma menor unidade de clivagem, propôs que as esferas estivessem ligeiramente deformadas (esferóides).

Figura 1_ Interpretação de Huygens para a estrutura da calcita.

René Haüy (1740) [2], introduziu maior precisão nas ideias de arranjo regular de partículas. A observação de fragmentos de um cristal de calcita após sucessivas clivagens levou Haüy a ideia de que as faces naturais fossem formadas por

diferentes empilhamentos de minúsculos romboedros, possuidores das características angulares do romboedro de clivagem; figura 2.

Figura 2_ Interpretação de Haüy para a estrutura da calcita.

A discussão sobre a clivagem levou a considerações sobre o interior do cristal. As regularidades observadas foram reunidas nas leis da constância dos ângulos e da racionalidade dos índices [3]. Essa última é chamada lei principal da cristalografia geométrica, e diz: é possível achar um conjunto de eixos e razões axiais para qualquer cristal, tal que seus índices de Miller para qualquer face natural seja um número inteiro pequeno.

Wollaston (1812), sugeriu que as unidades estruturais fôssem consideradas como esferas, segundo a sugestão dada anteriormente por Hooke. Entretanto, esse modelo não se ajustava em muitos casos, tais como substâncias possuidoras de um grande número de átomos de várias espécies, ou grupos de átomos unidos para formar a molécula. Ele superou esse problema, considerando apenas o aspecto geométrico da existência da unidade fundamental, substituindo cada unidade por um ponto representativo; tal como seu centro de gravidade. Ligando esses pontos adjacentes, uma nova unidade fundamental estava formada, mas agora a unidade

estrutural era a - unidade do modelo - contendo uma representação completa das substâncias daquele cristal.

Seeber (1824), referiu-se apenas aos centros de gravidade (pontos representativos) das partículas e expressou a idéia de que esses pontos no cristal, quando ligados, são arranjados na forma de paralelepípedos, chamados cela, ou, que a distribuição desses pontos no espaço formam uma rede. Entretanto, há um número infinito de diferentes celas que podem ser usadas para descrever qualquer rede; figura 3.

Figura 3_ Construção da unidade estrutural.

Uma rede tem as seguintes características: (1) é um conjunto infinito de pontos arranjados no espaço, tais que (2), cada ponto tem arredores idênticos. Arredores idênticos, significa que a vizinhança ao redor de qualquer ponto particular é a mesma que ao redor de qualquer outro ponto. Dessa forma os pontos da rede do cristal podem ser relacionados por operações de simetria.

1.2_ SIMETRIA

Há duas espécies de operação de simetria . As de

primeira espécie "deslocam" o objeto sobre o qual a operação é feita, são elas: translações, rotações ao redor de um eixo (ou rotação própria). A outra - operação de segunda espécie (rotação imprópria) - são rotações ao redor de um eixo precedida ou seguida por uma reflexão no plano normal ao eixo; são chamadas de rotação-reflexão. Considera-se essas últimas operações como rotações precedidas ou seguidas por uma inversão com respeito a um centro situado no eixo, chamando-se rotação-inversão [4]. A operação de reflexão sobre um plano, mais comumente chamada de reflexão espelho, representada pelo símbolo m , é mostrada na figura 4.

Figura 4_ Reflexão em um plano.

O plano de reflexão é o elemento de simetria da operação e é chamado de plano espelho. Uma reflexão rotacionada de 180° é uma inversão, figura 5.

Figura 5_ Inversão por um plano.

Exceto no caso centrossimétrico, as operações de segunda espécie não levam o objeto a ser idêntico ao original; figura 6.

Figura 6_ Objetos relacionadas por operações de segunda espécie. (a) plano com deslizamento, (b) eixos helicoidais.

Figura 7_ Repetição de uma figura congruente
(a) por translação, (b) por rotação.

Objetos que podem ser superpostos por operações de primeira espécie são chamados de objetos congruentes; figura 7. Dois objetos no qual a coincidência é feita por meio de operações de simetria de segunda espécie são chamados de enatiomorfos; figura 8.

Figura 8_ Derivação de uma figura enatiomorfa;
(a) por reflexão, (b) por inversão.

1.2.1_ SIMETRIA ROTACIONAL

Uma rotação por um ângulo de $2\pi/n$ ao redor de um eixo é designada por n , onde o inteiro n representa o eixo n de simetria e é indicado por um polígono de n lados, o qual é omitido para $n = 1$, e recebe a notação seguinte para os demais valores:

eixos diretos

de ordem : 2 , 3 , 4 , 6 .

Eixos de ordem cinco e eixos de ordem superior a seis não são possíveis em cristalografia, pois a repetição de pentágonos regulares ou quaisquer outras figuras cuja simetria seja maior que seis, se repetem deixando espaços vazios, figura 9; sendo dessa maneira incompatível com o paralelepípedo da cela [5].

Figura 9_ Modelos de simetria proibidos em cristalografia

(a) eixo de ordem 8, (b) eixo de ordem 5.

Nas rotações impróprias (rotações seguida de inversão) esses modelos são designados pelo número correspondente ao eixo de ordem n , com uma barra em cima, especificamente, 1 é uma inversão, $2 = m$ é uma reflexão, $3 = 3 \times 1$ significa a existência

simultânea de um eixo de ordem 3 e 1 (inversão); $6 = 3/m$ produz o mesmo modelo que produziria um eixo de ordem 3 e um espelho m perpendicular; figura 10.

Todas essas operações de simetria podem ocorrer em um modelo tridimensional, e também na rede representativa do cristal.

Figura 10_ Modelos gerados por operações de rotação; a operação geradora foi em (a) rotação própria; em (b) rotação imprópria.

1.2.2_ SIMETRIA CRISTALINA

1.2.2.1_ CLASSES CRISTALINAS (GRUPOS PONTUAIS)

Os principais elementos de simetria das figuras com dimensões finitas são : planos de reflexão ou planos de simetria, eixos de rotação, eixos de rotação inversão. O número de combinações possíveis desses elementos , é também o número de simetrias macroscópicas possíveis dos cristais. Dessa maneira podemos questionar: quais as combinações desses elementos de simetria são possíveis tais que deixem um ponto do corpo

invariante? A resposta é que há trinta e duas diferentes maneiras de combinar esses elementos de simetria de orientação ao redor de um ponto no espaço [6,7].

Essas trinta e duas combinações possíveis correspondem as trinta e duas classes cristalinas ou trinta e dois grupos pontuais. A simetria externa da classe do cristal tem as características de cada um dos grupos pontuais.

Os grupos pontuais de simetria, são agrupados de maneira tal que os membros de cada grupo possuam um elemento de simetria em comum. Com esse critério de distribuição os grupos pontuais de simetria são reunidos em sete conjuntos, tabela 1, de acordo com a simetria pontual da rede de Bravais a que dão origem.

Conjunto	simetria da rede	elementos de simetria
TRICLINICO	$\bar{1}$	1 $\bar{1}$
MONOCLINICO	2/m	m, 2, 2/m
ORTORROMBICO	mmm	mm, 222, mmm
ROMBOEDRICO	$\bar{3}m$	3, $\bar{3}$, 3m, 32, $\bar{3}m$
TETRAGONAL	4/mmm	4, $\bar{4}$, 4/m, $\bar{4}2m$, 4mm, 422, 4/mmm
HEXAGONAL	6/mmm	6, $\bar{6}$, 6/m, $\bar{6}m2$, 6mm, 62, 6/mmm
CUBICO	m3m	23, m3, $\bar{4}3m$, 432, m3m

Tabela 2_ Os sete sistemas cristalinos, e os trinta e dois grupos pontuais.

Esses conjuntos são chamados de sistemas cristalinos.

Entretanto, a simetria exigida pelo grupo pontual indica que determinados conjuntos axiais (de eixos cristalográficos) e razões de unidades de distância ao longo desses eixos são mais apropriados para a descrição do grupo. Esses conjuntos axiais são escolhidos considerando-se: (1) a lei dos índices racionais; (2) a concordância da simetria da classe com o conjunto direção e comprimento axial. Assim é possível obter os diferentes conjuntos axiais, mostrados na figura 11.

Figura 11_ Os sete conjuntos axiais possíveis.

Esses conjuntos axiais com os quais a simetria da rede está relacionada representa as diferentes maneiras de desenhar o paralelepipedo representativo da rede, ou cela unitária, mostrados na figura 12. Os sete sistemas cristalinos e suas respectivas constantes estão listadas na tabela 2.

sistema cristalino	constantes
TRICLINICO	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
MONOCLINICO	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
ORTORROMBICO	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ROMBOEDRICO	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
TETRAGONAL	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
HEXAGONAL	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
CUBICO	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabela 2_ Os sete sistemas cristalinos e suas constantes.

Figura 13_ A cela unitária e os parâmetros de rede a, b, c, α , β e γ .

1.2.2.2_ REDES DE BRAVAIS

O aspecto essencial que determina o sistema cristalino é a simetria rotacional. Entretanto, a forma e os lados da cela unitária são importantes para a estrutura do cristal pois, especificam a distribuição no espaço dos pontos da rede.

Colocando-se pontos da rede nos vértices da cela dos sete sistemas cristalinos obtém-se sete diferentes pontos da rede, e cada ponto pode ser levado a qualquer outro por translação [8]. Outros arranjos dos pontos que satisfazem o requisito de pontos da rede, ou seja, que cada ponto tenha arredores idênticos, também é possível. Tal problema foi abordado por Bravais (1848) [9]. Ele determinou haver catorze redes tridimensionais que podem ser deduzidas por translação; sendo elas de quatro maneiras diferentes. (1) As redes simples, onde os pontos são unicamente os vértices do paralelepipedo; (2) as redes de base centrada, onde os pontos da rede ocupam os centros das bases de duas faces quaisquer; (3) as redes centradas, onde um ponto da rede ocupa o centro do paralelepipedo; (4) as redes de face centrada, onde pontos da rede ocupam os vértices do paralelepipedo e também os centros de todas as faces. A tabela 3 mostra a distribuição das redes de Bravais para os sete sistemas cristalinos.

Os paralelepipedos (celas unitárias) das redes de Bravais, mostrados na tabela 3, possuem todos os elementos de simetria pontual do sistema ao qual ele pertence.

Sistemas	Simplex	De bases centrado	Centrado	De faces centrado
Triclínico
Monoclínico
Ortorrômico
Trigonal (rhomboédrico)
Tetragonal
Hexagonal
Cúbico

Tabela 3_ Distribuição das redes de Bravais
para os diversos sistemas cristalinos.

1.2.2.3_ GRUPOS ESPACIAIS

As redes de Bravais foram construídas selecionando-se pontos da rede do cristal, e efetuando as translações possíveis de modo que todos os pontos da rede possuíssem mesmos arredores. Trinta anos depois, Soncke (1879), estendeu essa teoria introduzindo operações de simetria com eixos helicoidais (rotações seguidas de translações figura 13). Demonstrando assim a existência de sessenta e cinco combinações diferentes.

Figura 13 _ Exemplo de eixos helicoidais; (a) eixos de ordem 2 e 2_1 ; (b) eixos de ordem 3 e 3_1 .

Schoenflies (1889), adicionou planos de simetria com deslizamento, (reflexão seguida de translação figura 14) e eixos de rotação-inversão às sessenta e cinco combinações obtidas por Soncke, e obteve cento e sessenta e cinco grupos espaciais. Fedorov (1885); Barlow (1894); utilizando métodos diferentes chegaram ao mesmo resultado, isto é, a introdução dessas

operações de simetria admite a possibilidade de cento e sessenta e cinco tipos de arranjos levando a um total de duzentos e trinta grupos espaciais. A tabela 4, mostra a distribuição desses grupos espaciais entre as trinta e duas classes cristalinas.

Figura 14_ Plano com deslizamento (glide plane).

Triclínico	Trigonal
Classe 1 1 } 2	Classe 3 4
.. 1	.. 3 2
Monoclínico	.. 3m 6 } 25
Classe 2 3	.. 3m 6
.. m 4	.. 32 7
.. 2/m 6 } 13	Hexagonal
Ortorrômbico	Classe 6 6
Classe mm2 22	.. 6 1
.. 222 9	.. 6/m 2
.. mmm 28 } 59	.. 6 mm 4 } 27
Tetragonal	.. 6 m2 4
Classe 4 6	.. 622 6
.. 4 2	.. 6/mmm 4
.. 4/m 6	Cúbico
.. 4/m 12 } 68	Classe 23 5
.. 42m 12	.. m3 7
.. 422 10	.. 43m 6 } 36
.. 4/mmm 20	.. 432 8
	.. m3m 10

Tabela 4_ distribuição dos 230 grupos espaciais entre as trinta e duas classes cristalinas.

A descrição para cada um desses duzentos e trinta grupos encontra-se na International Tables for X-ray Crystallography, vol.1, 1965 [10].

1.3_ OUTROS ASPECTOS DE SIMETRIA

Os cristais não são os únicos elementos da natureza a apresentarem simetria. Plantas e animais também exibem simetria em suas formas externas; isto é, redundância em seu aspecto morfológico, figura 15. Nestes casos, entretanto, o número de combinações possíveis é virtualmente infinito.

Figura 15_ Exemplos de simetria na natureza
(a) especular (b) rotacional.

Simetria como um conceito artístico e um meio de expressão também foi utilizado pelo homem. Figuras 16 e 17.

Figura 16_ Modelo africano em ráfia, exibindo com
algumas distorções - plano de simetria 2mm

Figura 17_ Simetria na decoração de cerâmica dos
índios brasileiros (desenho José Sidney)

CAPITULO II

INTRODUÇÃO AOS METODOS DE DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

2.1_ ESPALHAMENTO DE RAIOS-X POR UM CRISTAL

Raios X é radiação eletromagnética, e encontra-se no espectro entre os raios ultra violeta e a radiação gama, possui comprimento de onda na faixa de 0.1 a $100 \text{ \AA}$. São produzidos por desaceleração de elétrons que movem-se rapidamente convertendo essa energia de movimento em quantum de radiação. São também emitidos por certos isótopos radioativos. Foram descobertos em 1895 por Roentgen [11].

Em 1912 Max von Laue [12], sugeriu a observação do fenômeno de difração de raios x em cristais. Difração é um fenômeno característico do movimento ondulatório e, é observável quando uma onda encontra um conjunto regularmente espaçado de objetos espalhadores que têm dimensões comparáveis com o comprimento de onda da mesma. A observação deste fenômeno em raios x provou o caráter ondulatório dos mesmos e a periodicidade do arranjo atômico nos cristais até então só conhecido por especulações.

O padrão de difração do cristal constitui uma característica física da substância, servindo não só para a sua identificação mas também para a elucidação de sua estrutura. Esse padrão pode ser analisado considerando-se que a direção dos máximos de difração dependem da geometria da cela, enquanto suas intensidades dependem do arranjo dos átomos da cela.

2.2_ ANÁLISE GEOMÉTRICA DA DIFRAÇÃO

2.2.1_ EQUAÇÕES DE LAUE

As condições geométricas que devem ser satisfeitas para as ondas produzidas pelos espalhadores interferirem em fase podem ser expressas pelas equações de Laue ou pela lei de Bragg. Apesar de terem usado formulações diferentes ambos se basearam no mesmo conceito físico - interferência construtiva.

Para achar a condição de interferência construtiva, supõe-se que nos pontos da rede de Bravais estão localizados elétrons. A posição desses elétrons será especificada pelo vetor $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, onde a , b e c são os parâmetros da rede e u , v e w são inteiros quaisquer.

Quando o feixe de raios x de comprimento de onda incide no cristal na direção definida pelo vetor $\vec{s}_0$, o campo eletromagnético dessa onda incidente força os elétrons a oscilarem como uma fonte secundária de radiação. A onda total espalhada dependerá da diferença de fase entre as ondas espalhadas por essas "fontes secundárias".

Sendo a direção de espalhamento aquela definida pelo vetor $\vec{s}$, e sendo A_1 e A_2 , figura 18, dois pontos da rede separados pelo vetor $\vec{r}$, A_2M e A_1N serão linhas obtidas nas frentes de onda incidente e difratada, respectivamente.

A diferença de caminho entre duas ondas espalhadas será:

$$D = A_1N - A_2M = \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \quad 1.1$$

$$|\vec{s}| = |\vec{s}_0|$$

Figura 18_ Relação entre as direções dos feixes incidentes e difratados.

Sendo $\vec{s}$ e $\vec{s}_0$ os versores nas direções dos feixes difratados e incidentes, respectivamente; sendo o ângulo de espalhamento igual a 2θ e $|\vec{s}| = |\vec{s}_0|$, então $|\vec{s} - \vec{s}_0| = 2 \sin\theta$; figura 19. O vetor $\vec{S}$ é usado para descrever a posição no espaço de difração do mesmo modo que o vetor $\vec{r}$ é usado para descrever posição no espaço real.

Figura 19_ Relação entre os vetores $\vec{s}_0$, $\vec{s}$ e $\vec{S}$.

A condição de interferência construtiva será obtida quando os raios espalhados por cada um dos pontos estiverem em

fase; ou seja quando a diferença de caminho ótico entre eles for um número inteiro de comprimento de ondas. Da equação 1.1, tem-se:

$$D = \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \lambda$$

$$\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$$

$$D = \vec{r} \cdot \vec{S} = n\lambda$$

$$(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) \cdot \vec{S} = n\lambda \quad 1.2$$

Cada produto separadamente deverá ser um inteiro, vez que u, v e w já são inteiros.

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = h$$

$$\vec{S} \cdot \vec{b} = k$$

$$\vec{S} \cdot \vec{c} = l \quad 1.3$$

As equações acima são conhecidas como equações de Laue; são a expressão matemática para o modelo da rede. Quando são satisfeitas simultaneamente, o feixe de máxima intensidade é produzido.

2.2.2_ LEI DE BRAGG

As ondas espalhadas nas direções A, B e C, pelas condições de Laue, devem ter comprimento de onda h, k e l respectivamente a frente da onda espalhada por O; figura 20. Sucessivos planos da rede do cristal tendo índices de Miller (hkl) interceptam os eixos a, b e c em intervalos a/h, b/k e c/l, de tal forma que as ondas espalhadas por esses planos estarão em fase com aquelas outras.

Figura 20_ Equivalência entre as condições de "Laue" e "reflexão".

A distância perpendicular desde o plano definido por a/h , b/k e c/l até a origem O é o espaçamento $d(hkl)$ dos planos (hkl) da rede; e é a projeção de a/h , b/k e c/l no vetor $\vec{S}$, ou seja:

$$d(hkl) = a/h \cos\alpha = b/k \cos\beta = c/l \cos\gamma \quad 1.4$$

onde $\cos\alpha$, $\cos\beta$ e $\cos\gamma$ são os cosenos diretores do vetor $\vec{S}$, ou , da normal ao plano refletor, referente aos três eixos a , b e c do cristal; figura 21.

Figura 21_ Relação entre o vetor $\vec{S}$ e o plano hkl .

Inserindo a equação 1.4 nas equações de Laue obtém-se:

$$2d(hkl)\sin\theta = \lambda$$

Essa expressão, obtida quando a condição de igualdade no caminho ótico para pontos distribuídos sobre um plano da rede é tida como a condição de reflexão para o feixe incidente, é conhecida como a lei de Bragg, sendo fundamental na radiocristalografia.

A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede. Expressa um tipo de efeito coletivo, no qual os raios espalhados por todos os átomos em certos planos paralelos interferem construtivamente.

2.2.3_ REDE RECÍPROCA

Pela lei de Bragg a condição de interferência construtiva é satisfeita quando: $2\sin\theta = \lambda/d(hkl)$. Sendo o ângulo de incidência inversamente proporcional ao espaçamento $d(hkl)$ de uma família de planos (hkl) .

Pode-se ver da figura 22, que OD é perpendicular ao plano ABC, e OA = a/h então:

$$\vec{OA} \cdot \vec{d}(hkl) = (1/h) \vec{a} \cdot \vec{d}(hkl) = \vec{OA} \cdot \vec{d}(hkl) \cos\chi = d^2(hkl)$$

assim:

$$\vec{a} \cdot \frac{\vec{d}(hkl)}{d^2(hkl)} = \vec{a} \cdot \vec{S}$$

$$\vec{b} \cdot \frac{\vec{d}(hkl)}{d^2(hkl)} = \vec{b} \cdot \vec{S}$$

$$\vec{c} \cdot \frac{\vec{d}(hkl)}{d^2(hkl)} = \vec{c} \cdot \vec{S}$$

Figura 22_ Sucessivos planos refletivos (hkl)
com espaçamento interplanar $d(hkl)$.

Comparando-se essas equações com as de Laue $\vec{a} \cdot \vec{S} = h$, $\vec{b} \cdot \vec{S} = k$ e $\vec{c} \cdot \vec{S} = l$ tem-se que a única solução para $\vec{S}$ é dada por $\vec{S} = \vec{d}(hkl) / d^2(hkl)$. Da figura 23, vê-se que $\vec{S}$ tem a mesma direção que d e seu módulo é $1/d(hkl)$. Essa família de planos, representada pelo vetor cuja direção é normal ao plano, e cujo o módulo é o inverso do seu comprimento, define pontos de uma rede - a rede recíproca. A cela unitária dessa rede é definida por três vetores $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$.

Figura 23_ Relação entre o vetor $\vec{S}$ e o espaçamento $d(hkl)$ entre os planos do cristal.

Cada ponto da rede recíproca pode ser representada por um vetor $\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ onde h , k e l são três inteiros. Se $\vec{r}^*$ é um vetor recíproco ele deve satisfazer as equações de Laue, ou seja:

$$(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \vec{a} = h$$

$$(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \vec{b} = k$$

$$(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \vec{c} = l$$

de modo que

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0$$

e

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1$$

Sendo o produto escalar de $\vec{a}^*$ com $\vec{b}$ e $\vec{c}$ igual a zero significa que ele é perpendicular a cada um deles e consequentemente perpendicular ao plano definido por eles, figura 24.

Figura 24_ Construção de um dos vetores fundamentais da rede recíproca.

O uso da rede recíproca nos problemas de difração representa uma simplificação, já que substitui a consideração de

planos da rede cristalina pela de uma rede de pontos no espaço recíproco (espaço que contém os vetores recíprocos, ou seja onde aparecem as intensidades espalhadas).

2.2.4_ CONSTRUÇÃO DE EWALD

Em 1913, Paul Ewald [14] expressou as condições de reflexões ($2d(hkl)\sin\theta = \lambda$) em termos da rede recíproca a partir de uma construção conhecida como construção de Ewald, figura 25.

Na figura 25, $\vec{PO}$ é o vetor $\vec{s}_0/\lambda$ na direção do feixe incidente. Da mesma forma, $\vec{QO}$ é o vetor correspondente a direção de difração máxima. Então $\vec{OQ}$ está na direção do vetor $\vec{S}$, sendo normal a um dos planos (hkl). O comprimento de $\vec{OQ}$ é $(2/\lambda)\sin\theta$, valor que de acordo com a condição de difração (lei de Bragg), é igual a $1/d(hkl)$. $\vec{OQ}$ é portanto, um vetor na direção da rede recíproca e tem o mesmo módulo que ele. Assim o vetor $\vec{PO}$ é escolhido tal que O seja a origem da rede recíproca, e Q outro ponto da rede de coordenadas (hkl). Toda vez que um ponto da rede recíproca interceptar a esfera de Ewald, ele estará obedecendo a condição de difração e a reflexão será observada.

Figura 25_ Construção de Ewald para a difração máxima usando a rede recíproca e a esfera de reflexão.

2.3_ ANÁLISE DOS PESOS DAS INTENSIDADES

O fenômeno da difração de raios x por um cristal analisado do ponto de vista de que os feixes difratados são produzidos por cada espalhador quando certas condições geométricas são satisfeitas -equações de Laue e lei de Bragg-, não dão informações sobre a intensidade espalhada por esse feixe. A geometria do feixe máximo difratado leva ao conhecimento do tamanho, forma e orientação da cela unitária não sendo suficiente para a completa determinação da estrutura do cristal. Para isso é necessário saber sobre o arranjo dos átomos na cela unitária e essas informações são obtidas a partir da análise das intensidades dos feixes difratados.

2.3.1_ FATOR DE ESTRUTURA

A intensidade do espalhamento de uma onda é proporcional ao quadrado do módulo da amplitude dessa onda. Podendo também ser expressa pelo produto da amplitude complexa pelo seu conjugado.

$$I \approx |A|^2 = A \cdot A^*$$

A amplitude, $A(\vec{S})$, espalhada por uma onda é a transformada de Fourier da densidade eletrônica $\rho(r)$ do elemento espalhador.

$$A(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r} dv$$

$$\rho(\vec{r}) = \int A(\vec{S}) \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dv$$

Onde $\exp 2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}$ é a fase, $\vec{S}$ é o vetor espalhamento e $\vec{r}$ é o vetor posição do elemento espalhador em relação a origem.

- Se o elemento espalhador é um cristal, a onda total espalhada será a soma de todas as ondas espalhadas por cada cela unitária. Cada uma dessas ondas tem amplitude proporcional a superposição dos fatores de espalhamento dos átomos da cela. A onda total espalhada pela cela unitária, é:

$$F(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2i\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j$$

Onde N é o número de átomos da cela, $\vec{S}$ é o vetor recíproco ($\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$); f_j é a onda espalhada pelo átomo j , medida em unidades de ondas que dispersará um elétron na origem, e chama-se fator de forma.

Se o átomo n possui coordenadas x_n, y_n, z_n cujas magnitudes são frações das dimensões da rede (coordenadas fracionárias) figura 26, sua posição na cela unitária pode ser representada pelo vetor $\vec{r}_n = x_n\vec{a} + y_n\vec{b} + z_n\vec{c}$, então a onda total espalhada pelo cristal passa a ser:

$$F(\vec{S}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp 2i\pi (x_n\vec{a} + y_n\vec{b} + z_n\vec{c}) \cdot \vec{S}$$

O máximo de difração ocorre quando as condições de Laue são satisfeitas, isto é, $\vec{a} \cdot \vec{S} = h$, $\vec{b} \cdot \vec{S} = K$ e $\vec{c} \cdot \vec{S} = l$, então substituindo $\vec{S}$, temos:

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)$$

O fator de estrutura $F(hkl)$ depende do tipo (f_n) e da posição (x_n, y_n, z_n) dos átomos na cela unitária. Essa dependência das coordenadas dos átomos na cela unitária, mostra que, o fator de estrutura contém informações sobre a simetria do grupo espacial ao qual o cristal pertence, tornando possível derivar a simetria da rede diretamente do espaço recíproco pela análise das intensidades do espectro de difração.

Figura 27_ Parâmetros estruturais x, y e z.

Redes não primitivas e elementos de simetria, tais como espelhos com deslizamentos e eixos helicoidais, produzem o efeito de extinguir algumas classes do espectro de difração. Cada uma dessas extinções é característica do elemento de simetria que a produz, e portanto, pode ser usada como critério para a determinação do tipo da rede e do grupo espacial.

2.3.2_ PROBLEMA DA FASE

Devido a periodicidade do cristal pode-se expressar a densidade eletrônica em termos de uma série de Fourier, cujos coeficientes são os fatores de estruturas $F(hkl)$.

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l}^N F_{hkl} \exp 2\pi i(hx+ky+lz)$$

Cada coeficiente complexo da série $\rho(xyz)$ corresponde a um ponto hkl na rede recíproca. A magnitude de todos esses coeficientes podem ser medidos (vez que as intensidades são proporcionais a $|F|^2$ ou a FF^*), mas experimentalmente não é possível detectar as fases. Essa limitação é conhecida como o problema da fase.

Existem alguns métodos para contornar esse problema de obter a densidade eletrônica sem o conhecimento prévio das fases. Entre eles os métodos diretos, o método de Patterson, substituição isomorfa e dispersão anômala. Os dois últimos normalmente são empregados na solução de estruturas macromoleculares ou moléculas biológicas como as de proteínas [15] e vírus [16].

Nos métodos diretos a estrutura pode ser determinada utilizando-se diretamente as medidas das intensidades. As informações sobre as fases são obtidas por relações probabilísticas entre as reflexões [17].

2.4_ METODO DE PATTERSON

Sendo que só os valores de $|F_{hkl}|^2$ são obtidos diretamente através de medidas, Patterson (1935) [18], mostrou que esses valores podem ser usados para obter informações sobre a estrutura do cristal fazendo uso de uma síntese de Fourier cujos coeficientes são os $|F|^2$. Essa síntese dá a função auto correlação da distribuição densidade eletrônica no cristal. Representando a distribuição eletrônica no cristal em termos dos átomos individuais, ou seja, em função dos fatores de espalhamento desses átomos, denominados f_j ($j=1$ a N) então:

$$|F_{hkl}|^2 = \left| \sum_{n=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right|^2$$
$$P(u, v, w) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \exp 2\pi i (h\vec{u}_{ij} + k\vec{v}_{ij} + l\vec{w}_{ij})$$

A função de Patterson é uma série de Fourier com coeficientes que podem ser determinados experimentalmente. Entretanto, os picos na função de Patterson não representam a posição dos átomos. Sendo $(\vec{u}_{ij}, \vec{v}_{ij}, \vec{w}_{ij}) = \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, obviamente essa função não contém informações sobre as coordenadas individuais dos átomos x_j, y_j, z_j mas, sobre os vetores interatômicos $\vec{u}_{ij}, \vec{v}_{ij}, \vec{w}_{ij}$. Assim esses vetores representam o deslocamento de um átomo em relação a qualquer outro átomo. A determinação da estrutura por esse método consiste em deduzir as coordenadas atômicas x_j, y_j , e z_j a partir dos

vetores interatômicos.

Sendo $|F(hkl)|^2 = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2$ a equação torna-se centossimétrica e pode ser escrita na forma:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2(hu + kv + lw)$$

Se há N átomos na cela unitária haverá N^2 pares de átomos, tais que produzirão N^2 picos na função de Patterson. Sendo que N se encontram na origem, representando as auto distâncias. Para estruturas com muitos átomos na cela unitária a interpretação do mapa de Patterson torna-se difícil e as vezes inviável, vez que o número total de picos é $N(N-1)$.

2.4.1_ SECÇÕES DE HARKER

Harker (1936) [19], mostrou que picos, da função de Patterson, devido a átomos relacionados por elementos de simetria, tais como : eixos e planos de simetria, eixos helicoidais e planos de deslizamento ocorrem em posições específicas chamadas de linhas ou secções de Harker. Essas aparecem porque os vetores entre os átomos ou moléculas relacionados por aqueles elementos de simetria tem uma ou duas coordenadas que se repetem.

Por exemplo, em uma estrutura possuindo um eixo de simetria de ordem 2, se há um átomo com coordenadas x, y, z haverá outro com coordenadas $\bar{x}, \bar{y}, z$. Os vetores diferença entre esses átomos terá coordenadas $2x, 2y, 0$, i.é estão concentrados no plano de Harker $w = 0$. A função de Patterson neste caso assumirá

a forma :

$$P(uv0) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv)$$

A equação pode ser reduzida a uma série de Fourier bidimensional, se for feita a substituição

$$C_{hk} = \sum_l |F_{hkl}|^2$$

$$P(uv0) = \sum_h \sum_k C_{hk} \cos 2\pi(hu + kv)$$

A tabela 6, lista algumas linhas e secções de Harker correspondente aos elementos de simetria mais comuns.

Eixos de ordem 2 // a, b, c	0vw; u0w; uv0	
Eixos 2 screw // a, b, c	1/2vw; u1/2w; uv1/2	
Plano m __ a, b, c	u00; 0v0; 00w	
Glide a __ b, c	1/2v0; 1/20w	
Glide b __ a, c	u1/20; u1/2w	
Glide c __ a, b	u01/2; 0v1/2	

Tabela 5_ Algumas linhas e secções de Harker.

A função de Patterson é muito útil quando a estrutura a

ser determinada possui um átomo pesado. Os máximos correspondentes aos vetores entre os átomos pesados diferenciam-se dos demais possibilitando a determinação de suas coordenadas. Por essa razão o método de Patterson também é chamado de método do átomo pesado. Após os átomos pesados serem localizados é necessário obter informações sobre os outros átomos da cela unitária, que geralmente é feito através de uma síntese de Fourier.

2.5_ SINTESE DE FOURIER

Quando parte da estrutura é conhecida existem vários tipos de síntese que podem ser empregadas para determinar o restante da estrutura. Entre elas as sínteses conhecidas como α , β , γ , β' e γ' propostas por Ramachandran & Raman [20] e Srinivasan [21].

Nestas sínteses uma combinação entre as medidas das intensidades $|F|^2$, devido a todos os átomos da estrutura, com o fator de estrutura dos átomos conhecidos $|F_p|$ dão origem aos coeficientes das sínteses α e β . Na síntese α é utilizada a técnica da multiplicação entre os $|F_n(h)|^2$ e F_p , levando aos coeficientes $|F_n(h)|^2 \cdot F_p \exp i\varphi_p$. Na síntese β a técnica utilizada é a da divisão, a qual leva aos coeficientes $[|F_n(h)|^2 / F_p] \exp i\varphi_p$.

Supondo que a posição de um número P de átomos de uma estrutura que possui N átomos na cela unitária, seja conhecido tal que o número de átomos desconhecidos seja Q=N-P, o fator de estrutura F_n desse cristal para uma reflexão hkl é:

$$F_n(hkl) = \sum_{j=1}^N f_{n_j} \exp 2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_{n_j} = |F_n| \exp i\varphi_n$$

De modo que podemos escrever:

$$F_n(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_{p,j} \exp 2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_{p,j} + \sum_{j=1}^N f_{o,j} \exp 2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_{o,j}$$

$$|F_n(\vec{S})| = F_p(\vec{S}) + F_o(\vec{S})$$

O fator de estrutura pode ser representado no plano complexo por:

Com esses dados pode-se calcular uma síntese de Fourier cujos coeficientes são definidos como:

$$|F(\vec{S})| = |F_n(\vec{S})| \exp i \varphi_p$$

Essa síntese é convencionalmente usada quando parte da estrutura é conhecida, é chamada de síntese δ' . Ela contém picos na posição dos átomos desconhecidos. Com essas novas posições conhecidas e com as posições determinadas anteriormente calcula-se novas fases para o fator de estrutura que combinadas vão

melhorando os sucessivos mapas de Fourier, até completar a estrutura.

A síntese pode ser derivada utilizando-se as relações geométricas entre os fatores de estrutura, representadas na figura 27. Onde F_N representa o fator de estrutura de todos os átomos da estrutura, F_P dos átomos conhecidos e F_O dos átomos procurados.

figura 27_ Relações entre os fatores de estrutura F_N , F_P e F_O .

Pela lei dos cossenos:

$$|F_O|^2 = |F_P|^2 + |F_N|^2 - 2|F_N||F_P|\cos\alpha \quad 2.1$$

As quantidades $|F_O|^2$ e $\cos\alpha$ podem ser determinadas a partir dos seus valores esperados:

$$\langle |F_0|^2 \rangle = \sum Q \quad (\text{Wilson, 19420}) [22] \text{ e}$$

$$\langle \cos \alpha \rangle = \frac{I_1(X)}{I_0(X)} \quad (\text{Sim, 1960}) [23]$$

$$X = \frac{2|F_n||F_p|}{\sum Q}$$

$$\sum Q = \sum_{i=1}^n f_{Qi}^2$$

então:

$$\langle |F_0|^2 \rangle = |F_p|^2 + |F_n|^2 - 2|F_p||F_n|\langle \cos \alpha \rangle$$

fazendo $|F_n|^2 = (F_p + F_0)(F_p^* + F_0^*)$ e substituindo em 2.5, dividindo por $2F_p^*$ têm-se:

$$|F_n|\langle \cos \alpha \rangle \exp i\varphi_p = F_p + \frac{F_0}{2} + \frac{F_0^* \exp 2i\varphi_p}{2} + \frac{\langle |F_0|^2 \rangle - |F_0|^2}{2 F_p^*}$$

Entretanto, nessa síntese os picos nas posições dos átomos desconhecidos tem a metade do peso dos picos nas posições conhecidas.

As alturas dos picos em posições atômicas conhecidas podem ser alteradas, adicionando-se um múltiplo de F_n aos coeficientes de Fourier; de modo que os pesos dos picos conhecidos e desconhecidos sejam aproximadamente os mesmos. Por exemplo, a síntese com coeficientes $(2|F_n| - |F_p|)\exp i\varphi_p$ tem aproximadamente o mesmo peso para os picos nas posições conhecidas e desconhecidas.

$$(2|F_n| \langle \cos \alpha \rangle - |F_p|) \exp i \varphi_p = F_p + F_o + F_o^* \exp 2i \varphi_p$$

$$+ \frac{\langle |F_o|^2 \rangle - |F_o|^2}{F_p^*}$$

Uma maneira conveniente de melhorar a resolução para o restante dos átomos na estrutura é utilizar um sistema de pesos para os fatores de estrutura observados. Woolfson 1956 [24], propôs um sistema de pesos para estruturas centrossimétricas, neste caso o fator peso é $w = \tanh(1/2X)$, onde $X = \frac{2|F_n||F_p|}{\sum_{i=1}^n f_{oi}}$

Para o caso não centrossimétrico Sim (1959) [21], propôs que o fator peso fosse $w = \frac{I_1(X)}{I_0(X)}$. Onde $I(X)$ é a função de Bessel

modificada de primeira espécie de ordem n ; e X assume o mesmo valor que no caso anterior.

Entretanto, cada uma dessas sínteses deve ser usada de acordo com a natureza dos dados disponíveis. Deisenhofer & Steigemann (1975) [25], mostraram que a síntese $2F_o - F_c$ é melhor que a χ' ou a $3F_o - F_c$ no refinamento de proteínas.

Numa comparação teórica entre as sínteses β , χ' e $2F_o - F_c$ Peter Main (1979) [26], concluiu que: a razão entre a altura do picos dos átomos procurados e o background é a mesma nas três sínteses; a síntese $2F_o - F_c$ suprime com mais eficiência os picos interpretados erroneamente como átomos e que a síntese $2F_o - F_c$ é melhor para estruturas não centrossimétricas enquanto que a síntese é melhor para estruturas centrossimétricas.

Em geral, pode-se utilizar sínteses com coeficientes do tipo $nF_o - (n-1)F_c$ onde n não é necessariamente um inteiro, podendo ser escolhido de modo que os picos conhecidos e desconhecidos

tenham o mesmo peso, e que os picos dos átomos posicionados indevidamente tenham densidade reduzida a zero.

CAPITULO III

ESTRUTURAS DO TRI(HIDROXIMETIL) AMINO METANO COMPLEXADO COM IONS METALICOS

3.1_ INTRODUÇÃO

O Tri(hidroximetil) amino metano, designado na literatura simplesmente por tris, é extensivamente usado como solução tampão em estudos de cinética química assim como em estudos biológicos. O tris é membro de substituição dos compostos pentaerythritol, que são designados como $[R-C-(CH_2OH)_3]$. Doshi, Furnan e Rudman (1973) [27] mostraram que componentes de substituição desses compostos sofrem transição de fase para cristais plásticos.

Uma série desses compostos de tris complexados com vários íons metálicos foi sintetizada e cristalizada no laboratório de Biofísica do IFQSC/USP pelo grupo do professor Otaciro Rangel Nascimento. Recentemente este grupo vem estudando a adição de íons metálicos em diferentes moléculas de mioglobina, usando distintos valores de pH, com o objetivo de estudar câmbios conformacionais através de técnicas de EPR. Nesse trabalho utiliza-se normalmente tampão básico de tris complexado com íons metálicos tornando portanto importante o conhecimento prévio da coordenação do tris com o íon metálico antes da sua interação com o sistema biológico. É comum estudar a formação de complexos de tris em função do pH utilizando-se técnicas químicas, como titulação potenciométrica, absorção eletrônica, etc. Essas técnicas são úteis para verificar os ligantes dos íons metálicos, as simetrias de ligação e obter informações a respeito do grau de covalência nesses complexos [28]. No entanto estes estudos não dão informações explícitas sobre a estrutura desses complexos mas, apenas indicações sobre ela. Para melhor compreensão dos resultados obtidos por essas técnicas é útil determinar a

estrutura da fase cristalina desses complexos, por difração de raios-x por ser a técnica mais "poderosa" para a completa elucidação das estruturas [29,30].

Durante a resolução da estrutura dessa série de tris complexado com ions de níquel, prata, cobre e zinco. observou-se que alguns dos cristais dessa série quando foram crescidos, não incluíram o ion metálico ordenadamente em sua estrutura. De modo que, as estruturas dos cristais de tris complexados com prata, níquel e zinco eram apenas tris com impurezas desses ions. O único complexo que deu origem à estrutura cristalina ordenada foi aquele complexado com cobre.

3.2_ A ESTRUTURA DO TRIS COMPLEXADO COM COBRE

Devido a importância biológica dos complexos com metais de transição com ion Cu^{++} , e sua presença como parte integrante em várias proteínas, algumas técnicas têm sido usadas para obter informações sobre a união - estrutura e função biológica - desse ion. Por causa da complexidade dos sistemas biológicos e do alto peso molecular, vários desses estudos têm sido feitos em sistemas modelos de Cu^{++} com aminoácidos, pequenos peptídeos e compostos orgânicos [28].

O estudo desses compostos por técnicas químicas Não dão informações precisas sobre os complexos formados, sendo estes controvertidos na literatura. Melhores explicações são dadas, quando os complexos formados em solução são também obtidos e investigados em estado sólido. A obtenção desses monocristais forneceu a circunstância ideal para dirimir as controvérsias.

3.2.1_ PARTE EXPERIMENTAL

O tri(hidroximetil) amino metano complexado com cobre, de fórmula química $\text{Cu}[\text{NH}_2\text{C}(\text{COH}_2)_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, designado na literatura simplesmente por tris-Cu(II), foi obtido a partir de uma solução de tris 0.05M e CuClO_4 0.005M. O controle do pH, que varia no intervalo de 3.0 a 12.0, foi feito com o uso de soluções concentradas de NaOH e HCl. Em geral, esse composto tem a cor azul se o valor do pH é em torno de 8.5.

O cristal escolhido para ser estudado por difratometria tinha a forma de um paralelepípedo com dimensões $0.10 \times 0.10 \times 0.52\text{mm}$. Determinou-se que a face maior é paralela ao plano ac, tendo índices de Miller (111) e sendo os eixos b e c paralelos as arestas menores, conforme a figura 28.

Figura 28_ Forma e dimensões do cristal de Tris-Cu(II).

3.2.2_ MEDIDAS DOS PARAMETROS GEOMETRICOS (METODO DE WEISSENBERG)

Inicialmente foi feito um estudo fotográfico utilizando-se o método de oscilação. Após a escolha do cristal, ele foi montado numa cabeça goniométrica e centrado

convenientemente na câmara de difração. Os raios difratados são recebidos por um filme colocado no interior de um suporte cilíndrico, o qual é concêntrico com o eixo de rotação do cristal.

Nas fotografias de rotação e oscilação o feixe primário fica numa posição fixa enquanto o cristal tem movimento de rotação em torno de um eixo, ou movimento de oscilação. As fotografias de oscilação são usadas para: alinhar o cristal, medir o lado da cela unitária ao longo do eixo de oscilação e obter informações preliminares sobre a simetria do cristal [31].

Alinhamento: consiste em orientar numa direção real ao longo do eixo de rotação ou, o que é a mesma coisa, uma família de planos recíprocos perpendiculares ao dito eixo. Figura 29, mostra a fotografia feita para verificar a orientação do cristal.

Figura 29_ Fotografia de oscilação.

Medida do comprimento axial: a distância entre a camada zero e a n -ésima camada de linha na fotografia de oscilação (figura 29) é proporcional a distância perpendicular E_n entre o

nível zero e o n-ésimo, figura 30. y_n medido na fotografia é a distância entre a camada zero e a n-ésima. R é o raio do filme,

Figura 30_ Relação entre E_n na rede recíproca e o espaçamento entre as camadas de linha

A partir da fotografia, figura 30, mede-se $y_1=3.6\text{mm}$, $y_2=7.2\text{mm}$ e sendo $2R=57.3\text{mm}$, então:

$$E_n = \frac{y_n}{\sqrt{R^2 + y_n^2}} = 0.125$$

Devido o eixo de rotação ser o eixo direto e ser perpendicular ao nível da rede recíproca, e assim paralelo a E_n , a distância r que se repete ao longo desse eixo, em A° , será :

$$r = \lambda / E_n = 12.35$$

Sendo o comprimento de onda dos raios X igual a $1.54 \text{ \AA}$ para a linha K_α do cobre.

Nas fotografias de oscilação, as intensidades contidas num plano da rede recíproca estão condensadas numa linha o que

não permite normalmente, encontrar os índices de Miller associados.

Inúmeros métodos existem para esse fim, porém o mais usado é o sugerido por Weisseberg em 1924 [32].

Essa técnica consiste em selecionar uma linha com uma fenda convenientemente escolhida que barra todos os outros raios difratados. Quando o cristal é rotacionado o filme é movido simultaneamente, paralelo ao eixo de rotação e reflexões que ocorrem para diferentes ângulos são registradas em diferentes pontos do filme, figura 31.

Figura 31_ Uso da fenda para seleção das camadas de linha

3.2.3_ FOTOGRAFIAS DE NIVEIS

Da fotografia de nível pode-se ver que o cristal está orientado segundo o eixo único b , figura 32, a partir daí identifica-se os eixos cristalinos e determina-se os parâmetros de rede $a = 9.84 \text{ \AA}$, $c = 10.10 \text{ \AA}$ e $\gamma = 90^\circ$.

Identificando-se os eixos principais $\vec{a}$ e $\vec{c}$ escolhendo-se $\vec{a}^*$ (+) e a 180° $\vec{a}^*$ (-) e da mesma forma $\vec{c}^*$ (+) e $\vec{c}^*$ (-). Na região entre $\vec{a}^*(+)$ e $\vec{a}^*(-)$ os índices serão positivos de modo que se pode prosseguir com a indexação dos pontos, figura 33.

Figura 32_ Nível zero na fotografia de Weissenberg.

Figura 33_ Fotografia de Weissenberg mostrando a indexação das linhas no espaço recíproco.

Pela fotografia de oscilação, figura 32, pode-se ver que não há planos de simetria perpendiculares ao eixo de rotação. Pela fotografia de Weissenberg se observa as relações do tipo $h+k=2n$, que corresponde ao tipo centrado B.

A localização das reflexões, nas várias fotografias de difração de raios X, permitiu deduzir os parâmetros geométricos da cela unitária, mas a intensidade relativa dessas reflexões constituem um dado relevante do qual a estrutura do cristal pode vir a ser derivada.

3.2.4_ DETERMINAÇÃO DO ARRANJO ATOMICO

As intensidades das reflexões foram medidas (utilizando-se o mesmo cristal orientado pelo método de oscilação) no difratômetro do laboratório de cristalografia do DFCM/IFQSC/USP, que é o CAD-4 da Enraf-Nonius [33].

Neste equipamento, o feixe de raios X e o detetor de radiação estão no mesmo plano, chamado plano equatorial. O cristal montado na cabeça goniométrica é colocado na intersecção dos eixos difratométricos. Passando pelo cristal pode-se imaginar a esfera de reflexão, cuja intersecção com o plano horizontal é um círculo. A coleta de dados consistirá em levar a cada vetor recíproco a coincidir com esse círculo e medir, na direção determinada pela lei de Bragg, a intensidade correspondente, figura 34.

Obtém-se, através de varredura automática de uma certa região do espaço, as coordenadas angulares de n (<25) reflexões, daí calcula-se os seus respectivos vetores coordenados XYZ do sistema fixo à cabeça goniométrica e determina-se a cela reduzida

que define a rede do cristal. A cela unitária determinada difratometricamente forneceu os parâmetros de rede indicados na tabela 6.

	$a = 12.954 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = 90^\circ$	
	$b = 10.090 \text{ \AA}$	$\gamma = 116.62^\circ$	
	$c = 10.793 \text{ \AA}$	$V = 1261.296 \text{ \AA}^3$	

Tabela 6_ parâmetros de rede para o tris - Cu.

Figura 34_ Geometria do CAD - 4.

Encontrada a cela unitária, procede-se as medidas das intensidades das reflexões com θ no intervalo $0^\circ < \theta < 25^\circ$, usando-se a radiação K_α do molibdênio, de comprimento de

onda $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ monocromatizada com um cristal de grafite.

O número de reflexões medidas incluindo-se as extinções sistemáticas foi 3602, com índices de Miller entre $-15 < h < 15$, $0 < k < 12$ e $-4 < l < 12$. A reflexão $(3 \bar{1} \bar{5})$ foi usada como controle de intensidade a cada uma hora, mantendo-se constante durante a realização do experimento (variação de 2%). Das intensidades medidas 1840 dessas tinham intensidade $I > \sigma(I)$, onde $\sigma(I)$ é o desvio padrão da intensidade; 1461 tinham $I > 2\sigma(I)$ e 1441 tinham $I > 3\sigma(I)$. Utilizou-se a técnica de varredura $\omega - 2\theta$ (na qual ambos cristal e detetor se movimentam de forma acoplada, numa relação 2:1) com velocidade variável entre $2.4^\circ/\text{min}$ e $8.0^\circ/\text{min}$. Foram refinados 118 parâmetros.

3.2.5_ DETERMINAÇÃO DO GRUPO ESPACIAL

As intensidades foram corrigidas pelos fatores de Lorentz [34] (corrige a diferença introduzida pelo fato dos pontos do retículo recíproco atravessarem com velocidades diferentes a esfera de Ewald) e polarização [35] (corrige a redução na intensidade do feixe de raios x, devido a sua não polarização). Apesar das dimensões do cristal serem muito pequenas e o coeficiente de absorção ser igual a 16.83 cm^{-1} fez-se a correção por absorção.

A partir das intensidades observadas e corrigidas pelos fatores que as afetam, obtêm-se os módulos dos fatores de estrutura e seus respectivos desvios padrão.

Para o grupo espacial ser apresentado de acordo com a convenção cristalográfica (C2/c) foi necessário fazer uma permutação nos índices h e k e nos parâmetros de rede relativos

as direções $\vec{a}$ e $\vec{c}$.

A análise dos fatores de estrutura observados indicou as seguintes condições de existência: para reflexões gerais do tipo hkl são $h + k = 2n$; para reflexões do tipo $h00$, $h = 2n$ e para reflexões do tipo $0k0$, $k = 2n$. Essas condições caracterizam os grupos espaciais monoclinicos de face centrada. Como há a condição suplementar $h0l$, $l = 2n$ o grupo espacial possível é o $C2/c$, de número 15 nas International Tables, vol. I [10].

Na figura 35, encontra-se a fotocópia da International Tables for X Ray Crystallography para o grupo espacial $C2/c$.

Figura 35_ Grupo espacial $C2/c$.

fórmula química	$\text{Cu}[\text{NH}_2\text{C}(\text{COH}_3)_3]_2 + \text{H}_2\text{O}$
peso molecular	321.81 uma
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	C2/c nº 15
a	12.955(2) Å
b	10.793(1) Å
c	10.091(2) Å
β	116.62(4)°
volume	1261.29(6) Å ³
densidade calculada	1.694(2) g/cm ³
$\lambda(\text{K}\alpha \text{ Mo})$	0.71073 Å
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$	1.68 mm ⁻¹

Tabela 7_ Resumo dos dados cristalográficos

Considerando que a densidade do cristal deve ser em torno de 1.5 g/cm³ supõe-se a existência de quatro moléculas por cela unitária .

O fato de só existirem quatro moléculas no grupo espacial cujo o número de simetria é oito, indica que o átomo pesado (cobre) deve estar localizado numa posição especial de simetria. A única posição especial de número de simetria n=4 possível é o eixo de ordem 2. Como o cobre (Cu⁺⁺) é provavelmente tetraédrico são excluídas as outras posições por serem eixos de inversão.

3.2.6_ LOCALIZAÇÃO DO ÁTOMO PESADO (MÉTODO DE PATTERSON)

A localização do átomo pesado foi feita utilizando-se o método de Patterson. A expressão geral da função de Patterson para o grupo $C2/c$, extraído das International Tables vol.1 [36] é:

$$P(u,v,w) = \frac{4}{V_c} \left\{ \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + lw) + |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu - lw) \right\} \cos 2\pi kv$$

Com essa expressão foi elaborado um programa, apêndice 1, para determinar o mapa de Patterson do cristal, figura 36, em um sistema monoclinico com eixo único b .

Figura 36_ Mapa de Patterson para o tris-Cu.

O mapa de Patterson numa escala cujo o pico da origem tem valor 12.31 apresentou mais cinco picos principais, tabela 8.

Pico	Coordenada			
	X	Y	Z	
12.31	0	0	0	
9.06	0	0.47	0.50	
5.01	0.50	0	0.50	
4.78	0	0.50	0.50	
4.30	0	0.50	0.50	
3.30	0.47	0	0.50	

Tabela 8_ Principais picos da função de Patterson.

A simetria do grupo espacial implica que um átomo em posição geral, excluindo-se as posições de centrado, na cela unitária aparece também em outras três posições relacionadas da seguinte forma ; tabela 9.

Posição	Coordenada			
	X	Y	Z	
1	X	Y	Z	
2	$\overline{X}$	$\overline{Y}$	$\overline{Z}$	
3	X	Y	1/2-Z	
4	X	$\overline{Y}$	1/2+Z	

Tabela 9_ Posições equivalentes do grupo C2/c.

Neste caso os vetores interatômicos dos átomos equivalentes, tabela 10, dentro de uma mesma cela unitária terão a seguinte forma:

Tipo	átomos		coordenadas dos
	envolvidos		vetores interatômicos
a	1-2	3-4	$2x, 2y, 2z$
b	1-3	2-4	$2x, 0, 1/4$
c	1-4	2-3	$0, 2y, 1/2$

Tabela 10_ Vetores interatômicos do grupo C2/c.

Destaque-se que todos os vetores interatômicos dos átomos equivalentes possuem a equação de um plano de Harker.

Excluindo o pico da origem, o pico mais alto tem as coordenadas (0, 0.47, 0.5). Esse pico foi interpretado como sendo a distância entre dois átomos de cobre da estrutura. Vez que o átomo de cobre deve estar necessariamente numa posição de simetria especial, (eixo de ordem dois), as coordenadas são do tipo (0, y, 0.25) possuindo vetores interatômicos do tipo (0, 2y, 0.5).

A determinação de y é feita utilizando-se os planos de Harker, do tipo (0, 2y, 0.5); obtendo-se $y = 0.23$ e $z = 0.25$. As coordenadas do átomo de cobre são portanto (0, 0.23, 0.25).

3.2.7_ LOCALIZAÇÃO DOS DEMAIS ÁTOMOS (SINTESE DE FOURIER)

Introduzindo essas coordenadas, interpretadas como as do átomo de cobre, no cálculo do fator de estrutura, obteve-se

o índice de discordância R [37] (índice que avalia a consistência entre o modelo da estrutura encontrada e a estrutura real), é dado por $R = \frac{\sum_n (|F_o| - |F_c|)}{\sum_n |F_o|}$. O valor de R = 0.3525 foi

$$\sum_n |F_o|$$

considerado uma boa indicação para a posição do átomo pesado.

Uma síntese Fourier diferença com as fases calculadas a partir da posição do átomo de cobre forneceu todos os outros átomos restantes (hidrogênio inclusive).

3.2.8_ REFINAMENTO DA ESTRUTURA

O refinamento das coordenadas dos átomos foi feito pelo método dos mínimos quadrados, [37] usando a função minimização $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ onde w representa o sistema de pesos, F_o o fator de estrutura observado e F_c o fator de estrutura calculado.

O refinamento da estrutura foi realizado até atingir um índice de discordância R = 0.034 e um índice de discordância ponderado de $R_w = 0.03$.

Os fatores de espalhamento para os átomos não de hidrogênios foram obtidos de Cromer & Mann [38] e com correção por dispersão anômala por Cromer & Liberman [39]. para os átomos de hidrogênio foram obtidos por Stewart, Davison e Simpson [40].

As coordenadas atômicas finais para os átomos não hidrogênios e equivalentes fatores de vibração térmica anisotrópicos [39] são dados na tabela 11.

Atom	x/a	y/b	z/c	* Beq
Cu	0.0	0.2315(1)	0.25	1.63(2)
C(1)	0.1047(3)	0.2081(3)	0.0605(5)	1.8(1)
O(1)	-0.0069(2)	0.2180(2)	0.0527(3)	1.68(7)
C(2)	0.3124(3)	0.1514(4)	0.2260(5)	1.9(1)
O(2)	0.3909(2)	0.0935(2)	0.3596(3)	2.40(9)
C(3)	0.1538(3)	0.0056(3)	0.2012(5)	1.8(1)
O(3)	0.1698(2)	-0.0611(3)	0.0912(3)	2.40(9)
C(4)	0.1879(3)	0.1414(3)	0.2021(4)	1.3(1)
N	0.1716(3)	0.2027(3)	0.3235(4)	1.6(1)
O(W)	0.0	0.4343(4)	0.25	3.9(2)

Tabela 11_ coordenadas atômicas e fatores de
vibração térmica .

$$* Beq = \frac{4}{3} \sum_{ij} (a_i a_j) B_{ij}, [43]$$

A lista dos fatores de estrutura, os parâmetros de vibração térmica anisotrópicos [41,42,43] e coordenadas fracionárias dos hidrogênios estão no Depository de Unpublished Data. Distâncias e ângulos para o tri(hidroximetil) amino metano e para a coordenação ao redor do átomo de cobre são dados na tabela 12

Cu - O(1)	1.958(2)	O(1) - Cu - N	84.5(1)
Cu - N	2.028(4)	O(1) - Cu - O(W)	94.3(1)
Cu - O(W)	2.189(4)	N - Cu - O(W)	98.8(1)
C(1) - O(1)	1.416(6)	O(1) - C(1) - C(4)	111.2(3)
C(1) - C(4)	1.530(6)	O(2) - C(2) - C(4)	112.1(3)
C(2) - O(2)	1.419(5)	O(3) - C(3) - C(4)	110.4(3)
C(2) - C(4)	1.524(6)	C(1) - C(4) - C(2)	111.5(3)
C(3) - O(3)	1.414(5)	C(1) - C(4) - C(3)	111.4(3)
C(3) - C(4)	1.530(5)	C(1) - C(4) - N	105.0(3)
C(4) - N	1.488(5)	C(2) - C(4) - C(3)	110.6(3)
		C(2) - C(4) - N	111.6(3)
		C(3) - C(4) - N	106.5(3)

Tabela 12_ Distâncias e ângulos para o Tris-Cu

3.2.9_ DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA

O átomo de cobre está localizado em um eixo de simetria de ordem dois e é coordenado por cinco outros átomos, os quais formam aproximadamente uma pirâmide de base quadrada.

A base da pirâmide é formada por pares de átomos de oxigênio e nitrogênio. Os átomos de cada par estão relacionados pelo eixo de ordem dois, e pertencem aos dois grupos de tris desta forma relacionados. O outro vértice está localizado sobre o eixo de ordem dois sendo ocupado pelo oxigênio da molécula de água, figura 37.

Na cela unitária há quatro complexos de coordenação do tipo da figura 37, que estão ligados uns aos outros por ligações de hidrogênio, figura 38. A tabela 13, mostra as distâncias e ângulos para as ligações hidrogênio.

	O...O	H...O	Ang. O-H...O
O(3)-H(03)...O(1)	2.585(4)	0.72(4)	165.(1)
O(2)-H(02)...O(1)	2.716(4)	0.67(4)	175.(1)
O(W)-H(OW)...O(2)	2.752(4)	0.75(4)	162.(1)
N -H(N) ...O(3)	3.113(5)	0.79(3)	168.(1)

Tabela 13_ Distâncias (Å) e ângulos (°) para as ligações tipo ponte de hidrogênio.

Figura 37_ Poliedro de coordenação para o Tris-Cu.

Figura 38_ Vista estereoscópica da cela unitária do tris-Cu.

Essa estrutura é essencialmente diferente da prevista pela técnica de EPR, devido a presença da molécula de água que aparece no vértice da pirâmide de coordenação. Entretanto, os resultados de EPR podem ser compatibilizados com os cristalográficos devido a que os átomos de nitrogênio e oxigênio conformam a base da pirâmide num arranjo quadrado planar, com o átomo de cobre 0.1476 Å acima deste plano. Por outro lado, os resultados do EPR a baixa temperatura também sugerem distorção no quadrado base da pirâmide. Essa distorção aparece devido a não equivalência entre os ligantes oxigênio e nitrogênio.

3.3_ ESTRUTURA DO TRIS DOPADO COM PRATA.

Um cristal transparente de tri(hidroximetil) amino metano dopado com ions de prata, de fórmula química $\text{Ag}[\text{NH}_2\text{C}(\text{COH}_3)_3]$; com formato de uma placa retangular com dimensões 0.10 * 0.34 * 0.20 mm foi montado no difratometro CAD-4 da Enraf Nonius do laboratório de cristalografia do DFCM/IFQSC/USP.

Vinte e cinco reflexões encontradas por varredura automática e centradas por critérios de mínimos quadrados forneceu as dimensões da cela unitária e a matriz de orientação para a coleta de dados. O sistema cristalino é ortorrômbico.

As faces maiores do cristal, como vista na figura 39, são paralelas ao plano cristalino bc tendo índices de Miller (1 0 0) sendo o eixo b paralelo a aresta maior (0.34mm) e o eixo c paralelo a aresta menor da face (0.20mm).

Figura 39_ Forma e orientação do cristal de tris.

A intensidade dos feixes difratados foram medidas utilizando-se a técnica de varredura $\omega - 2\theta$ com velocidades variáveis de $2.8^\circ/\text{min}$ e $8.0^\circ/\text{min}$; para reflexões com θ entre 0° e 25° , usando-se a radiação $K\alpha$ do molibdênio ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) selecionada por um cristal de grafite. As intensidades das reflexões $(1 \bar{3} \bar{3})$ foram medidas como controle a cada 3600s de exposição permanecendo constante durante todo o experimento. Dessa forma foram medidas 851 reflexões com os índices de Miller variando no intervalo $-2 < h < 9$; $0 < k < 10$; $0 < l < 10$. Das 851 reflexões medidas 435 tinham intensidade $I > 3\sigma(I)$. Um resumo dos dados cristalográficos encontra-se na tabela 14.

Os módulos dos fatores de estrutura com seus respectivos desvios padrão foram então obtidos a partir das intensidades medidas e corrigidas pelos fatores de absorção, polarização e de Lorentz. A análise dos fatores de estruturas observados indicou as seguintes condições de existência: para reflexões do tipo $h k l$ e $0 k l$ sem restrições; $h 0 l$, $l = 2n$; $h k 0$, $h + k = 2n$; $h 0 0$, $h = 2n$; $0 k 0$, $k = 2n$; $0 0 l$, $l = 2n$. Estas condições levam ao grupo espacial $P2_1cn$. Devido a convenções cristalográficas é necessário se fazer uma permutação entre os índices h e l , a qual levará ao grupo espacial $Pna2_1$, de número 33 na International Tables vol.I [10]; figura 40.

Fórmula molecular	$\text{Ag}[\text{NH}_2\text{C}(\text{COH}_3)_3]$
Peso molecular	121.32 u.m.a.
Sistema cristalino	ortorrômbico
Grupo espacial	$\text{Pna}2_1$
a	7.800(1) Å
b	8.819(3) Å
c	8.850(2) Å
Volume	608.85(5) Å ³
Densidade medida	1.337(2) g/cm ³
Densidade calculada	1.329(3) g/cm ³
(k_α Mo)	0.71073 Å

Tabela 14_ Resumo dos dados cristalográficos .

Orthorhombic $m m 2$

$\text{Pna}2_1$

No. 33

$\text{Pna}2_1$
 C_{2v}^9

Origin on 2_1

Number of positions
Hermann notation
Point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

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

hkl : No conditions
 $0kl$: $k+l=2n$
 $h0l$: $h=2n$
 $hk0$: No conditions
 $h00$: $(h=2n)$
 $0k0$: $(k=2n)$
 $00l$: $(l=2n)$

Symmetry of special projections

(001) pgg ; $a' = a, b' = b$

(100) $cm1$; $b' = b, c' = c$

(010) plg ; $c' = c, a' = a/2$

Figura 40_ Grupo espacial $\text{Pna}2_1$.

É interessante destacar que a cela unitária e o grupo espacial do tris já foram determinados anteriormente por Rose e Van Camp (1955) [46] e Durovic e Kupick (1959) [47]. Eles determinaram que o grupo espacial era $P2_12_12_1$ e $Pbnm$ respectivamente. Entretanto, em (1982) Engin Kendi utilizou a distribuição dos fatores de estrutura normalizados e os resultados dos testes $N(Z)$ (Howells et al. 1950) [48] que foram consistentes com o grupo espacial não centrossimétrico, para confirmar a escolha do grupo espacial $Pna2_1$, concluindo assim que os grupos espaciais determinados anteriormente estavam errados. As dimensões da cela unitária, por ele obtidas, a partir das fotografias de oscilação e nível zero de Weissenberg foram: $a=8.807(6)\text{\AA}$, $b=8.872(7)\text{\AA}$, $c=7.709(2)\text{\AA}$, $V=602.0\text{\AA}^3$.

O valor da densidade calculada $D=2.50\text{g/cm}^3$ foi muito maior que a densidade medida (método da flotação) [49] $D_m=1.337\text{g/cm}^3$. Esse resultado levou a suposição de que os íons de prata não se encontram na estrutura de forma ordenada. Excluindo-os do cálculo do peso molecular obtivemos que a $D_c \approx D_m$.

Como a estrutura do tris já se encontra na literatura, comparou-se os resultados dos parâmetros de rede, grupo espacial, e densidade medida; sendo esses valores aproximadamente iguais concluímos que esse complexo cristalizou com a prata desordenada na estrutura.

3.3.1_ SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA.

A estrutura foi resolvida por métodos diretos, usando MULTAN - 78.[50]

Os dados de intensidade foram reduzidos a módulos dos fatores de estrutura, após correção pelos fatores de Lorentz e

polarização e absorção. Os fatores de escala e temperatura isotrópico médio foram encontrados pelo método de Wilson, figura 41.

Figura 41_ Gráfico de Wilson

O refinamento da estrutura feito em sucessivos ciclos de síntese de Fourier diferença e ajustados pelo método dos mínimos quadrados levou a um índice de discordância $R = 0.13$.

Esse alto índice de discordância se deve ao fato dos átomos de prata estarem de forma desordenada na estrutura, dessa maneira eles só contribuem para a radiação de fundo, não permitindo um melhor ajuste entre os dados coletados e os dados calculados.

3.3.2_ DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA

O carbono central é ligado tetraédicamente por três átomos de carbono do hidroximetil e um átomo de nitrogênio do grupo amino. A configuração ao redor do átomo de carbono central é aproximadamente um tetraedro distorcido, figura 43.

Figura 43_ Coordenação do carbono central.

3.4_ OUTROS DADOS OBTIDOS

Foi também coletado os dados para os compostos de tris complexados com íons de níquel e zinco. Após a redução de dados esses compostos também mostraram evidências de serem apenas tris com impurezas desses íons metálicos.

A semelhança entre os valores dos parâmetros de rede; o mesmo grupo espacial; o valor da densidade calculada ser muito maior que a densidade medida e que a exclusão desses átomos pesados para o cálculo da densidade fez com que os valores para as densidades observada e calculada fossem os mesmos levou a concluir que esses compostos cristalizaram com os íons de zinco e níquel de forma desordenada em suas estruturas. Por isso não se levou adiante a resolução da estrutura.

A tabela abaixo mostra os valores dos dados obtidos para esses compostos.

	Fórmula química	$\text{NH}_2\text{C}(\text{COH}_3)_3$	
	Peso molecular	121.32 u.m.a.	
	Sistema cristalino	Ortorrômbico	
	Grupo espacial	$\text{Pna}2_1$	
	a	7.839(2) Å	
	b	8.832(7) Å	
	c	8.862(1) Å	
	V	616.66(5) Å ³	
	D _c	1.329(3) g/cm ³	
	D _m	1.337(2) g/cm ³	
	λ (K Mo)	0.71073 Å	
	μ	0.71 mm ⁻¹	
	Número de reflexões	759	
	I>3σ(I)	325	
	R	0.16	

Tabela 15_ Dados experimentais para o
tri(hidroximetil) amino metano

CONCLUSÃO

O objetivo proposto neste trabalho, qual seja, o de uma introdução à teoria e métodos de determinação de estruturas por difração de raios x e a aplicação a um problema original, cremos ter sido ele atingido, vez que determinamos as estruturas do tris complexado com cobre e a do tris dopado com prata.

Entretanto, o fato de alguns compostos da série de tris complexados com íons de Ni e Zn não terem cristalizados incluindo esses íons em sua estrutura sugere que nova tentativa de cristalização deve ser feita e posteriormente a determinação de sua estrutura.

Seria interessante também, um estudo mais detalhado do fato de que ao se aquecer o cristal de tris complexado com cobre ele muda de cor sem haver mudanças em sua estrutura cristalina.

LISTA DE REFERÊNCIAS

- 1 _ C.Huygens, Traité de la lumière, 1678 (publicado em Leyden, 1690).
- 2 _ R.J. Haüy. J.phys., 19, 366 (Maio, 1782.)
- 3 _ Philips, M.A., An Introduction to crystallografy, Addison-Wesley, EEUU, 1963.
- 4 _ Ladd, M. F. C. & Palmer, R. A. Structure Determination by X Ray Crystallography. New York, Plenum Press, 1979.
- 5 _ H.Hilton, Mathematical Crystallography, Oxford University Press, 1903, page 43.
- 6 _ Buerger, M.J., Contemporary Crystallography, Mc Graw-Hill, New-York, 1970
- 7 _ Zachariasen, W.H., Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, Dover Publications Inc. (1967)
- 8 _ Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Canada, 1977.
- 9 _ Bravais, M.A. Journal de l'Ecole Polytechnique, Cahier 33, Tome XIX, pages 1-128. Paris 1850.
- 10_ International Tables for X-Ray Crystallography. (1962) Vol.I, The Kynoch Press, Birmingham, England.
- 11_ Roetgen, W. C. Ann. der Phys. 64, 1 (1886) reprinted.
- 12_ W. Friedrich, P. Knipping, and M.v. Laue, Ann. Physik, 41, 971 (1912).
- 13_ W.L.Bragg, Proc.Cambridge Phil.Soc., 17, 43 (1912)
- 14_ Ewald, P. P., Z. Kryst. 56, 129 (1921).
- 15_ Herzberg, O. & James, N.G., Nature 313, 653 (1985).
- 16_ Rossman, M. et al., Nature 317, 145 (1985).
- 17_ Giacobazzo, Carmelo, Direct Methods in Crystallography,

Academic Press, London, 1980.

- 18_ Patterson, A.L., Phys Rev. 46, 372 (1934).
- 19_ D.Harker, J. Chem.Phys., 4, 381 (1936)
- 20_ Ramachadran, G.N. & Raman, S., Acta Cryst. 12, 957-964 (1959)
- 21_ Srinivasan, R., Acta Cryst. 14, 601-611 (1961)
- 22_ Wilson, A. J. C., Nature 150, 151-152 (1942)
- 23_ Sim, G.A., Acta Cryst., 13, 511-512 (1960)
- 24_ Woolfson, M.M., Acta Cryst., 9, 804-810 (1956)
- 25_ Deisenhofer, J. & Steigemann, W., Acta Cryst. B31, 238-250 (1975)
- 26_ Main, P., Acta Cryst., A 35, 779-785, (1979)
- 27_ Doschi, N., Furman, M., Rudman, R., Acta Cryst. B29, 143-144 (1973).
- 28_ Colombo, M.F., Austrilino, L., Nascimento, O.R., Castellano, E.E., e Tabak, M., On the Interaction of Copper with TRIS(hidroximetil) Amino Metane, aceito para publicaco no Canadien Journal, 1986.
- 29_ Kendrew, J. C., Science, 139, 1259, (1963)
- 30_ Perutz, M. F., Science, 140, 863, (1963).
- 31_ Stout, G. H., & Jensen, L. H., X-Ray Structure Determination, The Macmillan Company, New York, 1968.
- 32_ Weissenberg, K., Z. Physick 23, 229 (1924).
- 33_ CAD-4 Operation Manual. ENRAF-NONIUS, Delft, Holland, (1977).
- 34_ Buerger, M.J., Crystal Structure Analysis, Jonh Willey & Sons (1960).
- 35_ Compton, A.H., & Allison, S.K., X-Ray in Theory and Experiment, D. Van Nostrand Company, Inc. Princeton, N.J. (1967).

- 36_ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.I, The Kynock Press, Birmingham, England, (1963) pag.539
- 37_ Rollet, J.S., Least-Squares Procedures in Crystal Structure Analysis. In: Crystallographic Computing, Copenhagen, Menksgaard, (1970).
- 38_ Cromer, D.T. & Mann, T.B., Acta Cryst. A 24, 321, (1968).
- 39_ Cromer, D.T. & Liberman, D.J., Chem. Phys., 53, 1891, (1970).
- 40_ Stewart, R.F., Davidson, E.R. & Simpson, N.T., J. Chem. Phys., 42, 3175 (1965).
- 41_ Jonhson, C.K. & Levy, H.A., In: International Tables for X-Ray Crystallography, vol.IV, Birmingham, The Kynoch Press, (1974).
- 42_ Willis, B .T. M. & Pryor, A. W., Thermal Vibration in Crystallography. Cambridge, University Press, 1975.
- 43_ Hamilton, W.C., Acta Cryst., 12, 609, 1959.
- 44_ Sheldrick, G.M., Shelx-76, A Program for Crystal Structure Determination, Universty of Cambridge, England (1976).
- 45_ Johson, C. K., ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge, National Laboratory, Tennessee (1965).
- 46_ Rose, H., Van Camp, A., Anal Chem. 27, 1356 (1955).
- 47_ Durovic, S., Kupick, V., Chem. Zvesti. 13, 565-571 (1959).
- 48_ Howells, E. R., Phillips, D.C., Rogers, D., Acta Cryst. 3, 210 - 214, (1950).
- 49_ Lechat, J.P., Tese de Doutorado, IFQSC, São Carlos, 1972.
- 50_ Main, P., Hull, S.E., Lessinger, L., Germain, G., Declereq, J.P., Woolfson, M.M., MULTAN 78. A system of Computer Programes for the Automatic Solution of Crystals Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. York, England, (1978).

APENDICE I

CALCULO DA SINTESE DE PATTERSON
 PARA SISTEMA MONOCLINICO EIXO UNICO B

```

implicit none

integer*4 h(5000), k(5000), l(5000), i, np, nu, nv, nw, u, v, w
real*4      arg, arg1, val, aa, bb, cc
type (a) ', '$ forneca aa, bb, cc = '
accept *, aa, bb, cc

nu = aa/2
nv = bb/2
nw = cc/2

type '(a) ; '$ forneca vc = '
accept *, vc

dpi= 8.0*atan(1.0)
call assing(1, 'shel.dat',8)
i = 0
1  i = i+1

read(1, fmt='(3i4,f8.2)')h(i), k(i), l(i), f(i)
if(f(i) .eq. -1.0) go to 2
go to 1

2  np = i-1
type *, 'no. de pontos = ', np
do v = 0, nv
  vv = v/bb
  write(6,100) vv
  write(6,200) (w/cc, w = 0, nw)
  do u = 0, nu
    uu = u/aa
    do w = 0, nw

```

```

      ww = w/cc
      p(w) = 0.0
      do i = 1, np
        arg = dpi*(h(i)*uu + sign(1,h(i))*l(i)*ww)
        arg1= dpi*(k(i)*vv)
        val = f(i)**2*cos(arg)
        p(w) = p(w)+val*cos(arg1)
      end do
      p(w) = p(w)*4./vc*1.e-03
    end do
    write(6,300) uu, (p(w),w = 0, nw)
  end do
end do
100 format(1hI,'vv = ',f6.4/)
200 format(11x,(nw+1)(1x,f6.4)/)
300 format(5x,f6.4,(nw+1)(1x,f6.2))
stop
end

```