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

"DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA
E MOLECULAR DE UM PRODUTO NATURAL EX-
TRAÍDO DE EMMOTUM NITENS (BENTH) MIERS
[(2R, 3S)-2-HIDROXI-3-(2'-HIDROXI-ISO
PROPIL)-5-HIDROXIMETIL-8-METOXIMETIL-
1-CETO-1,2,3,4-TETRAHIDRONAFTALENO] "

SANDRA HELENA PULCINELLI

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos,
para a obtenção do título de Mestre
em Física Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas
Co-Orientadora: Profa. Dra. Regina H. A. Santos

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos, 1982

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

SANDRA HELENA PULCINELLI

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 15 DE julho DE 1982.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. YVONNE PRIMERANO MASCARENHAS - Orientador

Dr. REGINA HELENA DE ALMEIDA SANTOS

Dr. ALAIDE BRAGA DE OLIVEIRA

A

meus pais: Walter e Neuza,

José e Dica

minha irmã: Silvia

Este trabalho foi realizado com o apoio das instituições:

FAPESP, CNPq, BID e FINEP.

AGRADECIMENTOS

Agradeço particularmente a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho e especialmente à:

- Profa. Yvonne P. Mascarenhas pela orientação, apoio e confiança;
- Profa. Regina H. A. Santos pela co-orientação, amizade, ensinamentos e valiosas sugestões;
- Profa. Alaíde B. Oliveira pelo fornecimento da amostra utilizada nesta dissertação;
- Prof. Johannes R. Lechat pelas discussões, sugestões e amizade demonstrada;
- Profs. Eduardo E. Castelano, Mabel M. M. Rodrigues e Koychi Tomita pelo apoio e amizade;
- Prof. Robert L. Zimmerman que me incentivou a estudar cristalografia;
- Maria Teresa P. Gambardella, a todos os amigos e colegas do grupo de cristalografia pela amizade, companheirismo e ensinamentos recíprocos;
- Prof. Jan F. W. Slaets, Srs. Valdeci Massaro e Valdir Melchior pela eficiência e boa vontade nos trabalhos ligados à computação;
- Prof. Carlos A. Trombella pelos serviços técnicos e Sr. José G. Catarino pelos desenhos;
- Minha família e ao Celso V. Santilli pelo amor, carinho, paciência e dedicação.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	iii
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - GENERALIDADES DOS MÉTODOS DIRETOS	3
1.1- Introdução	3
1.2- Métodos Diretos	4
1.4- A Equação de Sayre	8
1.5- Relações de Probabilidade	9
1.6- Invariantes e Semi-Invariantes de Estrutura	12
1.7- Determinação do Conjunto de Fases	13
1.8- Medida de Consistência das Fases	14
1.9- Mapas de E	16
CAPÍTULO 2 - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA A PARTIR DO FRAGMENTO OBTIDO NOS MAPAS DE E	18
2.1- Introdução	18
2.2- Cálculo dos Fatores de Estrutura Normalizados	20
2.2.1- Átomos totalmente ao acaso	20
2.2.2- Fragmentos moleculares orientados e posicionados ao acaso	21
2.2.3- Fragmentos moleculares corretamente orientados, mas po sicionados ao acaso	22
2.2.4- Átomos corretamente posicionados	23
2.4- O Fator de Estrutura Quase-Normalizado $\xi(h)$	23
2.4- Estimativa da Fase e Variança das Relações Sigma-2	24
2.4.1- Átomos totalmente ao acaso	25
2.4.2- Fragmentos moleculares orientados e posicionados ao acaso	26
2.4.3- Fragmentos moleculares corretamente orientados, mas po sicionados ao acaso	27

2.4.4- Átomos corretamente posicionados	29
2.5- Avanços nos Métodos Diretos pelo Uso da Informação Estru tural	29
CAPÍTULO 3 - DETERMINAÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA	32
3.1- Introdução	32
3.2- Obtenção dos Dados Cristalográficos	32
3.3- Coleta e Redução dos Dados de Intensidade	33
3.4- Aplicação dos Métodos Diretos	35
3.4.1- Determinação do Fator de Escala e do Fator de Tempera tura Isotrópico Médio	35
3.4.2- Análise Estatística dos E's	37
3.4.3- Resolução do Problema das Fases e Interpretação do Mapa de E	38
3.4.4- Reciclagem	39
3.5- Resolução e Refinamento da Estrutura	40
CAPÍTULO 4 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	43
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
APÊNDICE I	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Sesquiterpenos extraídos de <i>E. Nitens</i> ; a) coletado em Minas Gerais; b) coletado no Espírito Santo	51
Figura 2- Projeção dos átomos de duas moléculas no plano a c, o plano do espelho no grupo espacial Pm	52
Figura 3- Distribuição de probabilidade para uma relação Sigma-2	53
Figura 4- Parte plana da molécula de Emotina B, com estereo <u>q</u> uímica conhecida	53
Figura 5- Gráfico de Wilson e curva de Debye usando a parte plana das moléculas (figura 4) como um fragmento mo <u>l</u> ecular orientado e posicionado ao acaso na cela unitária	54
Figura 6- Fragmento molecular obtido a partir do uso da infor <u>m</u> ação estrutural de um grupo orientado e posiciona <u>d</u> o ao acaso na cela unitária	55
Figura 7- Fragmento molecular obtido a partir do uso da infor <u>m</u> ação estrutural de um grupo corretamente orientado, mas posicionado ao acaso na cela unitária	55
Figura 8- Representação ORTEP das moléculas de Emotina B com os átomos identificados	56
Figura 9- Representação ORTEP das moléculas de Emotina B com os elipsóides de vibração térmica	57
Figura 10-Distâncias e ângulos encontrados para o tetra <u>h</u> idro naftaleno nas estruturas do $C_{16}H_{18}O_3$ e $C_{16}H_{22}O_5$...	58
Figura 11-Projeção de Newman	59

Figura 12- Projeção estereoscópica das moléculas de Emotina B	60
Figura 13- Empacotamento molecular	60
Figura 14- Projeção das moléculas mostrando as ligações hidro gênio	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Distribuição estatística dos fatores de estrutura normalizados	62
Tabela 2- Distribuição dos fatores de estrutura normalizados ao quadrado, com relação à paridade	63
Tabela 3- Distribuição dos fatores de estrutura normalizados com relação à magnitude	63
Tabela 4- Reflexões requisitadas para iniciar a determinação das fases, obtido usando a informação da parte plana da molécula (Figura 4), como um grupo orientado e posicionado ao acaso	64
Tabela 5- Figuras de mérito para os conjuntos iniciadores de fases, obtidos usando a informação estrutural da parte plana da molécula (Figura 4)	65
Tabela 6- Distribuição dos fatores de estrutura normalizados ao quadrado, com relação à paridade após a reciclagem	66
Tabela 7- Distribuição dos fatores de estrutura normalizados com relação à magnitude após a reciclagem	66
Tabela 8- Reflexões requisitadas para iniciar a determinação das fases, obtido usando a informação do grupo corretamente orientado, mas posicionado randomicamente	67
Tabela 9- Figuras de mérito para os conjuntos iniciadores de fases, obtidos usando o fragmento molecular orientado corretamente, mas posicionado ao acaso	68
Tabela 10- Análise de variância	69

Tabela 11- Fatores de estrutura observados e calculados para a Emotina B	70
Tabela 12- Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes para a molécula A	79
Tabela 13- Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes para a molécula B	80
Tabela 14- Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos para as moléculas A e B	81
Tabela 15- Distâncias e ângulos interatômicos para a molécula A	82
Tabela 16- Distâncias e ângulos interatômicos para a molécula B	83
Tabela 17- Melhores planos para os anéis benzênicos nas moléculas A e B, coordenadas ortogonalizadas, distância dos átomos ao plano e ângulos diedro entre os planos	84
Tabela 18- Melhores planos médios dos anéis benzênicos e ciclo-hexano para as moléculas A e B, coordenadas ortogonalizadas, distância dos átomos ao plano e ângulos diedro entre os planos	85
Tabela 19- Ângulos de torção para a molécula A	86
Tabela 20- Ângulos de torção para a molécula B	87
Tabela 21- Valores médios das coordenadas posicionais dos átomos simétricos nas duas moléculas	88
Tabela 22- Afastamento entre as posições encontradas para as duas moléculas em relação ao pseudo-centro de inversão parcial localizado em (0,0846; 0,0622; 0,4174) ...	89
Tabela 23- Distâncias e ângulos envolvidos nas ligações hidrogênio	90

RESUMO

A presente dissertação consta de quatro capítulos, sendo que nos dois primeiros apresentamos alguns tópicos dos métodos diretos para determinação de estruturas e nos dois últimos, o desenvolvimento experimental e os resultados finais obtidos na determinação da estrutura cristalina e molecular de um produto natural extraído de *E. Nitens*, o (2R,3S)-2-hidroxi-3-(2'-hidroxi-isopropil)-5-hidroximetil-8-metoximetil-1-ceto-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, conhecido pelo nome vulgar Emotina B.

A Emotina B, $C_{16}H_{22}O_5$, cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial P1. Os parâmetros da cela unitária encontrados foram: $a = 7,474(2)$, $b = 8,922(5)$, $c = 12,405(4)$ Å, $\alpha = 87,68(4)$, $\beta = 78,96(3)$, $\gamma = 67,40(4)^\circ$; $V = 715,042$ Å³; $d_{calc} = 1,37$ g/cm³; $Z = 2$ moléculas por cela unitária.

Foram coletadas em 1667 reflexões únicas, utilizando o difratômetro automático CAD-4, com radiação monocromatizada de Mo K _{α} , das quais foram mantidas 1010 reflexões, consideradas observadas segundo o critério $I > 2\sigma(I)$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos (MULTAN-80) e por sínteses de Fourier-diferença successivas e refinada por mínimos quadrados (SHELX-76) até um índice de discordância, $R = 0,054$ para apenas as reflexões observadas e 0,067 para todas as reflexões.

As moléculas são aproximadamente planas com variações conformacionais significativas apenas na parte alifática. Relacionam-se através de um pseudo-centro de inversão parcial localizado em (0,0846; 0,0622; 0,4174).

Os esquemas de ligação hidrogênio são diferentes nas moléculas A e B e consistem de ligações intra e intermoleculares.

ABSTRACT

This dissertation consists of four chapters. Chapters 1 and 2 present some theoretical aspects of direct methods for crystal structure determination. Chapters 3 and 4 present the description of the experimental work and the crystal structure determination of a natural product obtained from *E. Nitens*, the (2R,3S)-2-hydroxy-3-(2'-hydroxy-isopropyl)-5-hydroxymethyl-8-methoxymethyl-1-ceto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen (Emmotin - B).

Emmotin - B, $C_{16}H_{22}O_5$, crystallizes in the triclinic system, space group P1. Cell dimensioned are: $a=7.474(2)$, $b=8.922(5)$, $c = 12.405(4)$ Å, $\alpha = 87.68(4)$, $\beta = 78.96(3)$, $\gamma = 67.40(4)^\circ$, $V = 715.042$ Å³; $d_{calc} = 1.37$ g/cm³; $Z = 2$ molecules/unit cell.

The intensities of 1667 unique reflexions were collected using a CAD-4 automatic diffractometer with monochromated Mo K_α radiation of which only 1010 with $I > 2\sigma(I)$ were considered observed. The structure was solved by direct methods (MULTAN-80) and successive applications of difference-Fourier calculations. It was refined by least square methods (SHELX-76). The final agreement index was $R = 0.054$, considering only the observed reflexions and 0.067, considering all reflexions.

The two independent molecules are almost identical showing discrepancies only in conformation of the alifatic side chains. They are mutually related by a partial pseudo center of symmetry located at (0.0846, 0.0622, 0.4174).

The hydrogen bonding schemes are different in both A and B molecules and consist of intra and intermolecular bonds.

INTRODUÇÃO

Entre as linhas de pesquisa do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física e Química de São Carlos salienta-se a de determinação de estruturas cristalinas e moleculares de produtos naturais, através da qual procura-se dar uma contribuição a um programa de âmbito nacional, que tem por objetivo o levantamento da composição dos extratos vegetais de nossa flora e avaliação de seus usos e aplicações potenciais. Para tanto, tem mantido estrita colaboração com diversos grupos, de pesquisas nacionais nesse campo, entre os quais, o do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais.

A substância estudada neste trabalho foi extraída da madeira do tronco do arbusto "*Emmotum Nitens* (Benth) Miers", espécie " *Icacinaceae*", que cresce nas proximidades de Diamantina, Minas Gerais. Sua denominação, de acordo com a nomenclatura oficial da IUPAC, é: (2R, 3S)-2-hidroxi-3-(2'-hidroxi-isopropil)-5-hidroximetil-8-metoximetil-1-ceto-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, sendo denominada vulgarmente como Emotina B.

Os monocristais foram enviados pela Profa. Alaíde B. de Oliveira, em cujo grupo de pesquisas, foi feita a separação, purificação, caracterização e cristalização da substância.

No extrato benzênico desse espécimen foram encontradas duas tetralinas sesquiterpênicas, denominadas emotinas A e B e dois sesquiterpênicos naftalênicos, as emotinas C e D, cujas fórmulas são mostradas na figura 1.a.

Segundo Oliveira, 1981, "as proposições estruturais para estas substâncias se basearam principalmente, em evidências de RMN¹H. A localização dos substituintes em C-5 teve por base evidências de RMN¹³C no caso das emotinas A e B foi considerado um

postulado razoável, também para as emotinas C e D (Fernandes, 1974; Oliveira et al., 1974).

Já o extrato benzênico da madeira de outro espécimen de *E. Nitens*, desta vez coletado na Reserva de Linhares, Rio Doce (ES), levou a três outros sesquiterpenos. Não há dúvida de que as emotinas F, G e H (figura 1.b) apresentam o mesmo esqueleto, uma vez que foram convertidas no mesmo derivado quinoxalínico.

A importância bio-genética destes compostos é ainda salientada por Oliveira, 1981, onde ela afirma que: "Eudesmanos biogeneticamente relacionados às emotinas constituem fitoalexinas de Solanáceas, algumas das quais, economicamente importantes, como a batata inglesa (*Solanum tuberosum*), o tomate (*Lycopersicum escu* *lentum*), o fumo (*Nicotiana tabacum*) e o pimentão (*Capsicum frutes* *cens*). Condições de stress, tais como manifestações por fungos, bactérias e virus, agressão mecânica ou tratamento com substâncias fitotóxicas, levam a profundas alterações no metabolismo destas e de outras espécies de Solanáceas que passam a produzir, como defesa, uma variada gama de sesquiterpenos biogeneticamente relacionados, entre os quais o rishitinol (Stoessl et al., 1976), estruturalmente relacionado às emotinas e presente em *E. Nitens*. É razoável supor que as emotinas constituem defesas das Icacináceas que as produzem, já que foram isoladas de espécimens sadios.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES DOS MÉTODOS DIRETOS

1.1- INTRODUÇÃO

A teoria de difração de raios-X por cristais afirma que a figura de difração e a estrutura cristalina descrita por sua densidade eletrônica estão relacionadas matematicamente pelas respectivas transformadas de Fourier.

A densidade eletrônica em uma cela unitária é dada por:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V_{\text{cela}}} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{\ell=-\infty}^{+\infty} F(hk\ell) \exp [-2\pi i(hx+ky+\ell z)] \quad (1.1)$$

onde x , y , z são as coordenadas fracionárias e $F(hk\ell)$ é o fator de estrutura de uma dada reflexão proveniente de uma família de planos de índices de Miller, h , k e ℓ .

A densidade eletrônica representa a estrutura cristalina, pois ela pode ser calculada a partir dos fatores de estrutura, para todas as reflexões h k ℓ .

O fator de estrutura, em função da densidade eletrônica pode ser visto como:

$$F(hk\ell) = \int_{\text{volume}} \rho(x,y,z) \exp [2\pi i(hx+ky+\ell z)] dV \quad (1.2)$$

e verificamos que o fator de estrutura é um número complexo, e portanto tem módulo e fase, ou seja, pode ser escrito como:

$$F(hk\ell) = |F(hk\ell)| e^{i\phi} \quad (1.3)$$

Entretanto, da figura de difração obtemos as amplitudes dos feixes difratados, pois sua intensidade é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura, ou seja:

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 \quad (1.4)$$

e dessa forma, toda a informação referente às fases fica perdida.

O problema fundamental na determinação de estruturas cristalinas, portanto, é a determinação das fases a fim de que seja possível calcular a distribuição de densidade eletrônica no cristal.

No início da cristalografia estrutural as fases eram obtidas por processos de tentativa e erro. Com o advento da função de Patterson (Patterson, 1934) houve um grande avanço na cristalografia. Esta função é uma série de Fourier, que usando como coeficiente da série o $|F(hkl)|^2$ leva à localização dos átomos e portanto, de forma indireta, soluciona o problema da fase.

Em seguida surgiram outros métodos, tais como o método do átomo pesado, o de substituição isomorfa e o uso da função Patterson-Harker, que nada mais são que aperfeiçoamentos da função de Patterson.

Harker e Kasper, 1948, elaboraram relações implícitas entre as amplitudes e as fases, e a partir daí surgiram os métodos diretos de determinação de fases que permitiram o início de uma nova era no campo da análise cristalográfica.

1.2- MÉTODOS DIRETOS

Os métodos diretos são métodos puramente matemáticos que permitem a determinação das fases dos fatores de estrutura a partir das suas amplitudes.

A propriedade física que permite solucionar o problema das fases a partir das intensidades de difração observadas é a não negatividade da função de distribuição de densidade eletrônica. A densidade eletrônica será positiva nos lugares ocupados por átomos; os átomos são discretos e para fins de aplicação do método são to mados em primeira aproximação como sendo pontuais.

Karle e Hauptman, 1950, baseados na propriedade de não negatividade da densidade eletrônica obtiveram o conjunto completo das desigualdades determinantis, que contém o conjunto obtido an teriamente por Harker e Kasper e desenvolveram também relações probabilísticas entre estas desigualdades.

Para facilitar esse desenvolvimento matemático introdu ziram o conceito de fatores de estrutura normalizados, definidos como:

$$|E(hk\ell)|^2 = \frac{\text{intensidade observada}}{\text{intensidade média esperada}} \quad (1.5)$$

A principal vantagem da utilização do fator de estrutura normalizado é que $\langle |E|^2 \rangle = 1$, ou seja, o valor médio de $|E|^2$ é igual à unidade, e além disso, como os módulos dos fatores de es trutura observados decrescem com o aumento do ângulo de Bragg, ha verá maior possibilidade de que as informações contidas em altos valores de $\sin \theta$ sejam utilizadas.

1.3- RELAÇÕES DE DESIGUALDADE

A primeira expressão quantitativa da não negatividade da densidade eletrônica para a determinação de fases foi obtida por Harker e Kasper a partir da desigualdade de Cauchy (Rogers, 1965).

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \quad (1.6)$$

(onde a_j e b_j são quantidades reais ou complexas) e do fator de estrutura unitário (Woolfson, 1961), dado por:

$$U(\underline{h}) = F(\underline{h}) / \sum_{j=1}^N f_j \quad (1.7)$$

onde $\underline{h} = (h, k, \ell)$

A expressão acima também pode tomar a forma:

$$U(\underline{h}) = \sum_{j=1}^N n_j \exp 2\pi i[(\underline{h} \cdot \underline{r}_j)] \quad (1.8)$$

onde $n_j = f_j / \sum f_j$, é o fator de espalhamento unitário e $\underline{r} = (x, y, z)$.

No caso de uma estrutura centrossimétrica $U(\underline{h})$ é real, assim:

$$U(\underline{h}) = \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi(\underline{h} \cdot \underline{r}_j) \quad (1.9)$$

Se tomamos:

$$a_j = n_j^{1/2} \quad \text{e} \quad b_j = n_j^{1/2} \cos 2\pi(\underline{h} \cdot \underline{r}_j)$$

então:

$$\begin{aligned} \left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 &= |U(\underline{h})|^2 \\ \left| \sum_{j=1}^N a_j \right|^2 &= 1 \\ \left| \sum_{j=1}^N b_j \right|^2 &= \sum_{j=1}^N n_j \cos^2 2\pi(\underline{h} \cdot \underline{r}_j) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N n_j [1 + \cos 2\pi(\underline{h} \cdot \underline{r}_j)] = \\ &= \frac{1}{2} [1 + U(2\underline{h})] \end{aligned} \quad (1.10)$$

E encontramos a desigualdade de Harker e Kasper:

$$|U(\underline{h})|^2 < \frac{1}{2} [1 + U(2\underline{h})] \quad (1.11)$$

Esta equação é a representação matemática da idéia de que se $U(\underline{h})$ e $U(2\underline{h})$ são ambos fortes, então o sinal de $U(2\underline{h})$ deve ser positivo.

Um grande avanço nas relações de desigualdade foi provado por Karle e Hauptman, 1950; a forma geral dessas relações é:

$$\begin{vmatrix} U(0) & U(\underline{h}_1) & U(\underline{h}_2) & \dots & U(\underline{h}_n) \\ U(\underline{h}_1) & U(0) & U(\underline{h}_1 - \underline{h}_2) & \dots & U(\underline{h}_1 - \underline{h}_n) \\ U(\underline{h}_2) & U(\underline{h}_2 - \underline{h}_1) & U(0) & \dots & U(\underline{h}_2 - \underline{h}_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U(\underline{h}_n) & U(\underline{h}_n - \underline{h}_1) & U(\underline{h}_n - \underline{h}_2) & \dots & U(0) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (1.12)$$

E podemos ver que para o caso de um determinante de 3ª ordem a desigualdade de Harker e Kasper será reobtida, mostrando ser um caso particular do determinante de Karle e Hauptman. Dessa forma:

$$\begin{vmatrix} U(0) & U(\underline{h}) & U(2\underline{h}) \\ U(\underline{h}) & U(0) & U(\underline{h}) \\ U(2\underline{h}) & U(\underline{h}) & U(0) \end{vmatrix} \geq 0,$$

ou seja $U(\underline{h})^2 < \frac{1}{2} |1 + U(2\underline{h})|$

Tomando outro determinante de 3ª ordem, trocando $U(0)$ por 1, teremos:

$$\begin{vmatrix} 1 & U(\underline{h}) & U(\underline{k}) \\ U(\underline{h}) & 1 & U(\underline{h} - \underline{k}) \\ U(\underline{k}) & U(\underline{k} - \underline{h}) & 1 \end{vmatrix} \geq 0$$

Para uma estrutura centrossimétrica onde $U(\underline{h}) = U(\underline{\bar{h}})$, temos:

$$1 - U(\underline{h})^2 - U(\underline{k})^2 - U(\underline{h-k})^2 + 2U(\underline{h}) U(\underline{k}) U(\underline{h-k}) \geq 0 \quad (1.13)$$

onde, se os U's são suficientemente grandes pode-se ver que:

$$s(\underline{h}) s(\underline{k}) s(\underline{h-k}) = 1 \quad (1.14)$$

onde s significa sinal de U.

Se não há centro de simetria, a expansão do determinante dá:

$$1 - |U(\underline{h})|^2 - |U(\underline{k})|^2 - |U(\underline{h-k})|^2 + 2|U(\underline{h}) U(\underline{k}) U(\underline{h-k})| \cos[\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h-k})] \geq 0 \quad (1.15)$$

onde ϕ é a fase associada ao fator de estrutura.

Se os $|U|$ forem suficientemente grandes é possível restringir o valor do cosseno e para a combinação de 3 fases teremos:

$$\cos\phi(\underline{h}, \underline{k}) = \cos[\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h-k})] \geq \frac{|U(\underline{h})|^2 + |U(\underline{k})|^2 + |U(\underline{h-k})|^2 - 1}{2|U(\underline{h}) U(\underline{k}) U(\underline{h-k})|} \quad (1.16)$$

1.4- A EQUAÇÃO DE SAYRE

Um passo significativo no desenvolvimento dos métodos diretos surgiu com Sayre, 1952.

A densidade eletrônica pode ser escrita na forma:

$$\rho(\underline{r})^2 = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}} G(\underline{h}) \exp[-2\pi i(\underline{h} \cdot \underline{r})] \quad (1.17)$$

onde $G(\underline{h})$ é o coeficiente de Fourier de índice $\underline{h}$ do quadrado da densidade eletrônica.

Tomando a equação (1.1) e elevando ao quadrado temos:

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

e substituindo: $\underline{h} = \underline{H} + \underline{h}'$

$$\rho(\underline{r})^2 = \frac{1}{V^2} \sum_{\underline{h}} \sum_{\underline{h}'} F(\underline{h}-\underline{h}') F(\underline{h}') \exp[-2\pi i(\underline{h} \cdot \underline{r})] \quad (1.18)$$

Comparando a equação (1.17) e (1.18) obtemos:

$$G(\underline{h}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}'} F(\underline{h}') F(\underline{h}-\underline{h}') \quad (1.19)$$

Se a estrutura é constituída por átomos iguais, ρ e ρ^2 darão a mesma indicação referente à solução da estrutura. Sendo g o fator de espalhamento do átomo, elevado ao quadrado, e f o fator de espalhamento usual, então:

$$G(\underline{h}) = \frac{g}{f} F(\underline{h}) \quad (1.20)$$

Substituindo (1.20) em (1.19) teremos:

$$F(\underline{h}) = \frac{f}{gV} \sum_{\underline{h}'} F(\underline{h}') F(\underline{h}-\underline{h}') \quad (1.21)$$

que é a equação de Sayre, e é uma relação exata entre os fatores de estrutura para átomos idênticos.

1.5- RELAÇÕES DE PROBABILIDADE

Para saber qual a probabilidade de que cada fase obtida a partir das relações de desigualdade esteja correta foram desenvolvidas relações de probabilidade envolvendo as fases (Karle e Hauptman, 1956, 1958 e Hauptman e Karle, 1953).

Considerando a função de distribuição de probabilidade de fases normal, a probabilidade de que a relação de fases Sigma-1,

(Σ_1) , correspondente às desigualdades de Harker e Kasper, esteja correta é dada por:

$$P[\phi(\underline{h})] = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tg} h \left[\frac{1}{2} \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(\underline{h})| \Sigma_1 \right] \quad (1.22)$$

onde $\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n$, Z_j é o número atômico do j -ésimo átomo,

$$\Sigma_1 = \sum_{\underline{h}'} [|E(\underline{h}')|^2 - 1]_{\phi} - \sum_{\underline{h}'} [E(\underline{h}')^2 - 1]_{\phi+\pi} \quad (1.23)$$

e as somas são tomadas sobre as indicações que dão a fase $\phi(\underline{h})$ e as de sinal oposto $\pi + \phi(\underline{h})$.

No caso da desigualdade Sigma-2, correspondente às desigualdades de Karle e Hauptman, notamos que existe necessidade de que o sinal de $F(\underline{h})$ na equação (1.21) seja determinado, e a probabilidade de este sinal ser positivo é dada por:

$$P_+[E(\underline{h})] = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tg} h \left[\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(\underline{h})| \sum_{\underline{k}} E(\underline{h}) E(\underline{h}-\underline{k}) \right] \quad (1.24)$$

Portanto, quanto maior o número de átomos na célula unitária, menor será o termo $\sigma_3 \sigma_2^{-3/2}$, e conseqüentemente menor a probabilidade de que o sinal do fator de estrutura esteja correto. Verificamos ainda que quanto maiores as magnitudes das reflexões escolhidas no início da determinação de fases, maior será a probabilidade de que os sinais determinados estejam corretos.

Baseados na equação (1.15), vemos que no caso de estruturas não centrossimétricas, o determinante de Karle e Hauptman será máximo quando:

$$\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k}) = 0 \quad (1.25)$$

Se $\underline{h}$ é constante, $\underline{k}$ varia livremente e assumindo que as

probabilidades sejam independentes teremos:

$$P[\phi(\underline{h})] = \prod_{\underline{k}} P[\phi(\underline{h}, \underline{k})] = A \exp \left[\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos \phi(\underline{h}, \underline{k}) \right] \quad (1.26)$$

onde $A = 1/2\pi I_0[\alpha(\underline{h})]$, com I_0 : função modificada de Bessel e

$$K(\underline{h}, \underline{k}) = 2N^{-1/2} |E(\underline{h}) E(\underline{k}) E(\underline{h}-\underline{k})|.$$

Como $\underline{h}$ é constante:

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos[\phi(\underline{h}) - \phi(\underline{k}) - \phi(\underline{h}-\underline{k})] &= \cos \phi(\underline{h}) \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})] + \\ &+ \sin \phi(\underline{h}) \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})] = \\ &= \alpha(\underline{h}) \cos \phi(\underline{h}) \cos \beta(\underline{h}) + \alpha(\underline{h}) \sin \phi(\underline{h}) \sin \beta(\underline{h}) = \\ &= \alpha(\underline{h}) \cos [\phi(\underline{h}) - \beta(\underline{h})] \end{aligned} \quad (1.27)$$

onde

$$\alpha^2(\underline{h}) = \left\{ \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})] \right\}^2 + \left\{ \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})] \right\}^2 \quad (1.28)$$

e

$$\operatorname{tg} \beta(\underline{h}) = \frac{\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})]}{\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})]} \quad (1.29)$$

Então, para a probabilidade teremos:

$$\begin{aligned} P[\phi(\underline{h}, \underline{k})] &= A \exp \{ \alpha(\underline{h}) \cos [\phi(\underline{h}) - \beta(\underline{h})] \} = \\ &= \frac{\exp \{ \alpha(\underline{h}) \cos [\phi(\underline{h}) - \beta(\underline{h})] \}}{2\pi I_0[\alpha(\underline{h})]} \end{aligned} \quad (1.30)$$

$P[\phi(\underline{h})]$ será máxima quando $\phi(\underline{h}) = \beta(\underline{h})$, significando que o valor mais provável para a fase é dado pela fórmula da tangente (equação (1.29)).

A fórmula da tangente é mais conhecida na forma:

$$\operatorname{tg} \phi(\underline{h}) = \frac{\sum_{\underline{k}} |E(\underline{k}) E(\underline{h}-\underline{k})| \sin[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})]}{\sum_{\underline{k}} |E(\underline{k}) E(\underline{h}-\underline{k})| \cos[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})]} \quad (1.31)$$

Podemos notar que a fórmula da tangente é semelhante à equação de Sayre (1.21); ambas contêm a mesma informação física, mas matematicamente elas são distintas porque a fórmula da tangente é auto-consistente para um sub-conjunto de termos que envolva valores de $|E(\underline{h})|$ elevados, enquanto que a equação de Sayre só se mantém se todos os termos possíveis forem incluídos no somatório.

1.6- INVARIANTES E SEMI-INVARIANTES DE ESTRUTURA

A partir das desigualdades estudadas vimos que para estruturas centrossimétricas podemos determinar o sinal de $U(2\underline{h})$ e no caso de estruturas não centrossimétricas podemos restringir os valores das fases de $U(\underline{h})$, $U(\underline{h}-\underline{k})$, $U(\underline{k})$ para qualquer grupo espacial. Isto é um exemplo de invariantes e semi-invariantes de estrutura, que podem ser definidos como:

- Um invariante de estrutura é um fator de estrutura ou qualquer combinação de fatores de estrutura, cuja fase é independente da posição da origem em um grupo espacial. Desta forma, se o produto de fatores de estrutura $\prod_i F(\underline{h})_i$ sofrer uma mudança de fase de $\sum_i 2\pi(\underline{h}_i \cdot \underline{x})$ através de um deslocamento $\underline{x}$ da origem, se ele for um invariante de estrutura, então $\sum_i \underline{h}_i = 0$. Não devemos esquecer entretanto, que a fase de um invariante de estrutura não é independente do enantiomorfo e vai sofrer alteração com a mudança do enantiomorfo.

- Um semi-invariante de estrutura é um fator de estrutura ou qualquer combinação de fatores de estrutura cuja fase é invariante

com a mudança da origem para pontos da cela unitária com simetria de grupo pontual idêntica.

Em decorrência das definições acima, a origem e o enantiomorfo podem ser fixados unicamente dos valores absolutos das fases dos invariantes e dos semi-invariantes de estrutura. Entretanto, para a obtenção de valores explícitos para as fases individuais tanto o enantiomorfo, quanto a posição da origem devem estar definidos (Hauptman e Karle, 1953, 1956, 1959; Karle e Hauptman, 1961).

1.7- DETERMINAÇÃO DO CONJUNTO DE FASES

Existem dois métodos usados no cálculo de fases. O primeiro é o método da Adição Simbólica (Karle e Karle, 1966), que calcula um único conjunto de fases para a determinação do mapa de E, baseado na equação:

$$\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k}) \approx 0 \quad (1.32)$$

Então a fase de $\phi(\underline{h})$ fica aproximadamente igual a $\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k})$, e pode ser combinada com outras reflexões cujas fases são desconhecidas, mas que podem ser representadas por símbolos.

As novas fases encontradas serão funções destes símbolos e encontrados os valores dos símbolos, as fases terão seus valores determinados. Entretanto, fases que envolvem símbolos diferentes não poderão ser utilizadas.

O segundo método, que é a técnica de Multissolução (Germain e Woolfson, 1968) utiliza valores diferentes para cada valor de fase desconhecido, permitindo que sejam gerados muitos conjuntos de fases. As fases assim determinadas provêm de múltiplas indicações e portanto são provavelmente as mais corretas.

Obtido o valor da fase, ele será usado na fórmula da tangente, que vai refiná-lo e este processo será repetido tantas vezes

quantas forem as indicações múltiplas de fase.

Isto não acontece no método da Adição Simbólica, que utiliza a fórmula da tangente uma única vez.

Neste ponto surge a questão: como escolher as reflexões de forma a se obter o melhor conjunto inicial? A resposta é que as primeiras fases determinadas pela definição da origem e enantiomorfo devem estar fortemente interligadas por relações do tipo Σ_2 .

O processo usado neste ponto é o método de convergência (Germain et al, 1970), que escolhe as reflexões iniciais, que posteriormente serão usadas na determinação dos conjuntos de fases combinadas.

Usando adição vetorial, o valor mais provável de uma fase é obtido pela fórmula da tangente e o vetor resultante é α (equação (1.28)). Inicialmente são calculados os valores de α para todas as reflexões e aquelas fases, cujos valores de α estimados forem os mais baixos serão eliminadas do conjunto de reflexões, assim como todas as relações Σ_2 a elas relacionadas, porque pequenos valores de α significam que as fases estão resolvidas através de um pequeno grupo de relações Σ_2 . As fases restantes deverão ser recalculadas então, sem considerar estas relações Σ_2 .

No final do processo de convergência é obtido um mapa constituído das reflexões com os maiores valores de α , que juntamente com as reflexões que fixam a origem e o enantiomorfo vão formar o conjunto inicial, que será extendido pela fórmula da tangente.

1.8- MEDIDA DE CONSISTÊNCIA DAS FASES

Neste ponto, a técnica de multissolução forneceu muitos conjuntos iniciais de fases, e um deles deve ser escolhido para que se possa obter a solução correta do problema das fases.

Existe um critério para esta escolha, que é a definição de funções, conhecidas como figuras de mérito (Lessinger, 1976).

A primeira figura de mérito usada é:

$$Z = \sum_{\underline{h}} \alpha(\underline{h}) \quad (1.33)$$

Esta figura de mérito Z , mede a consistência da relação de fases e terá um valor elevado quanto maiores forem os valores de α , o que significa melhores indicações das fases. Entretanto, esta figura não é suficiente para mostrar qual o melhor conjunto e deve ser normalizada. Assim:

$$M_{abs} = \frac{Z - Z_{al}}{Z_{esp} - Z_{al}} \quad (1.34)$$

onde: $Z_{esp} = \sum_{\underline{h}} \langle \alpha(\underline{h}) \rangle_{esp}$, é o valor esperado de Z

$$\langle \alpha(\underline{h}) \rangle_{esp} = \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \frac{I_1[K(\underline{h}, \underline{k})]}{I_0[K(\underline{h}, \underline{k})]}$$

com I_0 e I_1 , funções modificadas de Bessel

$$\langle \alpha(\underline{h})^2 \rangle_{al} = \sum_{\underline{h}} K(\underline{h}, \underline{k})^2$$

$$Z_{al} = \sum_{\underline{h}} \langle \alpha(\underline{h})^2 \rangle_{al}^{1/2}, \quad \text{é o valor aleatório de } Z$$

Então, quanto mais M_{abs} se aproxima do valor numérico 1. mais correto é o conjunto de fases, porque $Z \rightarrow Z_{esp}$.

A segunda figura de mérito usada é conhecida como índice residual, R . Esta figura mostra quanto a estrutura proposta e a estrutura observada se assemelham. Ela foi proposta por Karle e Karle, 1966, e é dada para cada $|E(\underline{h})|$ do conjunto de fases

$$E(\underline{h})_{calc} = K \sum_{\underline{h}'} E(\underline{h}') E(\underline{h} - \underline{h}')$$

onde k é a constante que mantém $\sum |E(\underline{h})|_{\text{obs}}^2 = \sum |E(\underline{h})|_{\text{calc}}^2$

$$e \quad R = \frac{\sum_{\underline{h}} |E(\underline{h})|_{\text{obs}} - |E(\underline{h})|_{\text{calc}}}{\sum_{\underline{h}} |E(\underline{h})|_{\text{calc}}} \quad (1.35)$$

A outra figura de mérito é ψ_0 , e é um resíduo para reflexões sistematicamente ausentes.

$$\psi_0 = \sum_{\underline{h}} \left| \sum_{\underline{k}} E(\underline{k}) E(\underline{h}-\underline{k}) \right| \quad (1.36)$$

ψ_0 deverá apresentar um valor pequeno para indicar um bom conjunto de fases, pois a soma interna é obtida sobre todos os termos disponíveis no conjunto de fases e a soma externa estende-se sobre as reflexões para as quais $E(\underline{h})$ é nula, ou tende a zero.

Normalmente um conjunto de fases é bom com relação a uma das figuras de mérito, e pior com relação a outra. Dessa forma tornou-se conveniente definir uma figura de mérito combinada, C , baseada em Z , R e ψ_0 :

$$C = \omega_1 \frac{M - M_{\min}}{M_{\max} - M_{\min}} + \omega_2 \frac{\psi_{0\max} - \psi_0}{\psi_{0\max} - \psi_{0\min}} + \omega_3 \frac{R_{\max} - R}{R_{\max} - R_{\min}} \quad (1.37)$$

onde ω_1 , ω_2 e ω_3 são pesos, frequentemente tomados unitários.

A figura de mérito combinada C é uma soma sobre as figuras de mérito calculadas para cada conjunto de fases, portanto deve ser um máximo para o melhor conjunto.

1.9- MAPAS DE E

De posse do melhor conjunto de fases é necessário calcular a densidade eletrônica, a fim de se obter as posições atômicas. O método usado é calcular-se mapas de E que nada mais são que

sínteses de Fourier, onde os coeficientes são os fatores de estrutura normalizados, considerando as fases calculadas.

Os máximos da série de Fourier serão encontrados, nos mapas, nas posições prováveis para átomos, o que comumente conhecemos como picos de mapas de E.

Em alguns casos os mapas de E permitem encontrar um modelo de estrutura bastante próximo do real; entretanto, nem sempre isto é possível e somente uma informação incompleta referente à estrutura, como por exemplo um fragmento molecular deslocado na cela unitária é obtido. Neste caso, a partir desse fragmento conhecido pode-se obter o restante da estrutura, como será descrito no próximo capítulo.

CAPÍTULO 2

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA A PARTIR DE FRAGMENTO OBTIDO NOS MAPAS DE E (Main, 1975)

2.1- INTRODUÇÃO

Uma das principais vantagens dos métodos diretos é que nenhum conhecimento prévio da estrutura é necessário à sua aplicação. Por outro lado, outro método de obtenção de fases, o método de Patterson, 1934, 1952, requer conhecimentos estruturais, mesmo que este conhecimento esteja limitado à simples presença de um átomo pesado.

É fácil verificar, deste paralelo acima traçado, que a força dos métodos diretos apoia-se no fato de que não há necessidade de qualquer conhecimento da estereoquímica da molécula. Entretanto, se alguma coisa a respeito da molécula é conhecida, uma técnica mais sofisticada, do tipo de uma busca de Patterson, pode resolver o problema exatamente no ponto onde os métodos diretos falham.

Surge daí a idéia de que se os métodos de Patterson são mais poderosos que os métodos diretos quando um conjunto de informação estrutural está disponível, então o poder de resolução dos métodos diretos vai aumentar a partir do momento em que a informação estrutural puder ser utilizada de forma inteligente.

Tracemos um paralelo entre as técnicas mencionadas, para melhor analisar a forma para usar a informação estrutural.

Geralmente o conteúdo da cela unitária é conhecido, embora sua distribuição não o seja. Então podemos supor que os átomos

estão distribuídos randomicamente na cela unitária e esta suposição leva-nos diretamente à aplicação dos métodos diretos usuais.

Entretanto, se parte da estereoquímica da molécula é conhecida, esta informação pode ser usada numa busca utilizando a função de Patterson, para encontrar a orientação da molécula considerada. Nos métodos diretos esta informação pode ser usada como fragmento molecular de estereoquímica conhecida, distribuído ao acaso na cela unitária.

Se a orientação de parte da molécula é encontrada, essa informação pode ser usada nos métodos diretos como um fragmento molecular orientado, embora posicionado ao acaso.

Finalmente, se parte da molécula foi localizada, o restante poderá ser encontrado através dos métodos de Fourier (Buerger, 1967, 1970) ou, se re-introduzido no cálculo dos E's, para fornecer a localização da parte restante da molécula.

Desta forma, os seguintes tipos de informação estrutural poderão ser utilizados nos métodos diretos:

- a) átomos posicionados randomicamente;
- b) fragmentos moleculares com orientação e posição randômicas;
- c) fragmentos moleculares corretamente orientados, mas posicionados ao acaso;
- d) átomos ou fragmentos moleculares corretamente posicionados;

Frequentemente, o conhecimento estrutural disponível vai consistir de informações de diversos tipos, que poderão ser usadas de duas formas:

- 1) no cálculo dos fatores de estrutura normalizados;
- 2) na estimativa das fases esperadas e das varianças das relações sigma-2.

2.2- CÁLCULO DOS FATORES DE ESTRUTURA NORMALIZADOS

De modo geral o fator de estrutura normalizado $|E(\underline{h})|^2$, definido pela equação (1.5), também pode ser visto como:

$$|E(\underline{h})|^2 = \frac{A I(\underline{h})}{\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle \exp(-Bs^2)} \quad (2.1)$$

onde A é um fator de escala

B é o fator de temperatura isotrópico médio total

$$s = \sin \theta / \lambda$$

$\langle F(\underline{h})^2 \rangle$ é o valor esperado para $|F(\underline{h})|^2$ e depende do que já é conhecido da estrutura molecular e pode ser representado por:

$$\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = \sum_{j=1}^m |g_j(\underline{h})|^2 \quad (2.2)$$

onde $g_j(\underline{h})$ é o fator de espalhamento do j-ésimo fragmento molecular e a soma estende-se sobre os m fragmentos moleculares existentes na cela unitária.

Como a informação estrutural deve ser introduzida no cálculo de $\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle$, vamos analisar cada caso separadamente:

2.2.1- Átomos Totalmente ao Acaso

Como a única informação disponível é o número de cada espécie atômica existente na cela unitária, o valor do fator de estrutura será dado pela fórmula de Wilson, 1942, e o fator de espalhamento do grupo de átomos será dado por:

$$|g_j(\underline{h})|^2 = \epsilon \sum_{i=1}^n f_i^2 \quad (2.3)$$

onde f é o fator de espalhamento para o i-ésimo átomo, n é o número

de átomos na cela e ϵ é o fator que leva em conta a simetria do grupo espacial.

Se todos os átomos da cela unitária estão ao acaso, a equação (2.3) representa $\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle$ diretamente.

Vamos fazer um breve parêntese para analisar o fator ϵ . Este fator depende da simetria do grupo espacial em questão, e para compreendê-lo melhor vamos tomar o grupo espacial P_m . Neste grupo vamos nos ater às reflexões $h\ 0\ \ell$, isto é, vamos verificar o que acontece no plano $a\ c$, que é o plano que contém o espelho.

A figura 2 mostra que os átomos das duas moléculas projetam-se no plano $a\ c$, superpondo-se de tal forma que ao invés de aparecerem N átomos (2 moléculas) aparece apenas 1 molécula ($N/2$ átomos), cada qual com fator de espalhamento $2\ f$.

Então, para as reflexões $h\ 0\ \ell$

$$\langle I(\underline{h}) \rangle_{h0\ell} = \langle |F(\underline{h})|^2 \rangle_{h0\ell} = \sum_{j=1}^{N/2} (2\ f_j)^2 = 4 \sum_{j=1}^{N/2} f_j^2$$

Para as reflexões $h\ k\ \ell$:

$$\langle I(\underline{h}) \rangle_{hk\ell} = \langle |F(\underline{h})|^2 \rangle_{hk\ell} = \sum_{j=1}^N f_j^2 = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j^2$$

portanto

$$\epsilon = \frac{\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle_{h0\ell}}{\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle_{hk\ell}} = \frac{4 \sum_{j=1}^{N/2} f_j^2}{2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j^2} = 2$$

2.2.2- Fragmentos Moleculares Orientados e Posicionados ao Acaso

Neste caso a intensidade esperada para uma dada reflexão pode ser estimada a partir da fórmula de Debye, 1915:

$$\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N f_p f_q \langle \cos t_{pq} \rangle \quad (2.4)$$

onde $t = 4\pi \sin \theta / \lambda$, x_{pq} é a distância entre os átomos p e q , e N é o número de átomos na cela.

$$\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = \sum_{j=1}^m |g_j(\underline{h})|^2$$

Considerando o caso de grupos ao acaso:

$$\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = |g_j(\underline{h})|^2$$

$$\langle \cos t x_{pq} \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(t x_{pq} \cos \alpha) 2\pi \sin \alpha \, d\alpha \, \frac{d\phi}{2\pi}$$

$$\langle \cos t x_{pq} \rangle = \frac{\sin(t x_{pq})}{t x_{pq}}$$

portanto

$$|g_j(\underline{h})|^2 = \sum_{p=1}^{n_i} \sum_{q=1}^{n_i} f_p f_q \frac{\sin(t x_{pq})}{t x_{pq}} \quad (2.5)$$

Então $|g_j(\underline{h})|^2$ é o quadrado do fator de espalhamento do fragmento molecular promediado esfericamente, sendo que n_i é o número de átomos do i -ésimo fragmento. Esta fórmula também está sujeita a modificações devido a simetria do grupo espacial de modo que o fator ϵ deve ser levado em conta no cálculo da intensidade esperada.

2.2.3- Fragmentos Moleculares Corretamente Orientados mas Posicionados ao Acaso

Neste caso a intensidade esperada será calculada através de vetores entre átomos, distribuídos por toda a cela unitária.

$$|g_j(\underline{h})|^2 = \sum_{p=1}^{n_i} \sum_{q=1}^{n_i} \sum_{r=1}^R f_p f_q \exp [2\pi i \underline{h} \cdot \underline{C}_r(\underline{x}_p - \underline{x}_q)] \quad (2.6)$$

Devemos notar que $g_j(\underline{h})$ na equação (2.6), acima, depende da simetria do grupo espacial e serão necessárias modificações adi

cionais da fórmula, dadas em função da operação C_r .

2.2.4- Átomos Corretamente Posicionados

Aqui, $g_j(\underline{h})$ é dado pela forma usual do fator de estrutura, e somente os átomos em posição conhecida são incluídos na soma:

$$g_j(\underline{h}) = \sum_{k=1}^{n_j} f_j \exp [2\pi i (\underline{h} \cdot \underline{x}_k)] \quad (2.7)$$

Como a soma é sobre toda a cela unitária, ela inclui a simetria completa do grupo espacial.

2.3- O FATOR DE ESTRUTURA QUASE-NORMALIZADO, $\xi(\underline{h})$

Geralmente possuímos informações pertinentes aos quatro casos acima, de forma que o valor esperado de $|F(\underline{h})|^2$ será calculado para cada caso de acordo com a formulação adequada já especificada.

No caso em que tudo é conhecido a respeito da estrutura teremos:

$$|g_j(\underline{h})|^2 = \langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = |F(\underline{h})|^2,$$

o que significa que $|E(\underline{h})|^2 = 1$, para todos os $\underline{h}$.

Assim $|E(\underline{h})|^2 - 1$ pode ser visto como uma medida do desvio entre a estrutura real e a informação considerada.

Quando parte substancial da estrutura é conhecida, é mais correto usar-se o que se conhece por $\xi(\underline{h})$, fator de estrutura quase-normalizado, que é diferente do fator de estrutura normalizado $E(\underline{h})$.

$\xi(\underline{h})$ é o fator de estrutura definido para átomos pontuais da seguinte maneira:

$$\xi(\underline{h}) = \left(\sum_{j=1}^N f_j \right)^{1/2} \sum_{j=1}^N f_j \exp [2\pi i(\underline{h} \cdot \underline{x}_j)] \quad (2.8)$$

O fator de estrutura quase normalizado, $\xi(\underline{h})$, será usado no cálculo de mapas de E. Se parte substancial da estrutura é conhecida, o fator de estrutura normalizado, $E(\underline{h})$ pode ser muito diverso de $\xi(\underline{h})$; dessa forma, quando temos picos elevados na interpretação do mapa de E, é importante que a amplitude de estrutura correta seja usada neste cálculo.

2.4- ESTIMATIVA DA FASE E VARIANÇA DAS RELAÇÕES SIGMA-2

A probabilidade de distribuição da fase de uma relação Σ_2 é dada pela equação (1.30). A medida da distribuição de $\phi(\underline{h}, \underline{k})$ em torno do valor esperado é dada por $K(\underline{h}, \underline{k})$, ou seja, quanto maior $K(\underline{h}, \underline{k})$, mais estreita é a distribuição da probabilidade.

Introduzida a informação estrutural, a probabilidade $P[\phi(\underline{h}, \underline{k})]$ pode ser ligeiramente modificada para:

$$P[\phi(\underline{h}, \underline{k})] = \frac{\exp\{2Q(\underline{h}, \underline{k}) |E(\underline{h})| |E(\underline{h}-\underline{k})| |E(\underline{k})| \cos[\phi(\underline{h}, \underline{k}) - q(\underline{h}, \underline{k})]\}}{2\pi I_0 [2Q(\underline{h}, \underline{k}) |E(\underline{h})| |E(\underline{h}-\underline{k})| |E(\underline{k})|]} \quad (2.9)$$

onde:

$$Q(\underline{h}, \underline{k}) \exp[i(\underline{h}, \underline{k})] = \frac{\sum_{j=1}^m g_j(\underline{h}, \underline{k})}{<|F(\underline{h})|^2>^{1/2} <|F(\underline{h}-\underline{k})|^2>^{1/2} <|F(\underline{k})|^2>^{1/2}} \quad (2.10)$$

e $g_j(\underline{h}, \underline{k})$ será influenciado pelas considerações da estereoquímica da molécula, somado sobre os m fragmentos moleculares considerados. As quantidades da forma $<|F(\underline{h})|^2>$ são calculados da mesma forma que para a normalização do fator de estrutura (equação (2.2)).

Segundo a equação (2.9), a probabilidade será máxima quando $\phi(\underline{h}, \underline{k}) = q(\underline{h}, \underline{k})$, conforme mostra a figura 3. Dessa forma, $q(\underline{h}, \underline{k})$

é o valor mais provável para $\phi(\underline{h}, \underline{k})$. A largura da distribuição então será dada por $2Q(\underline{h}, \underline{k}) |E(\underline{h}) E(\underline{h}-\underline{k}) E(\underline{k})|$ onde os $E(\underline{h})$ serão calculados na forma descrita anteriormente (equação (2.1)), obedecendo às especificações de cada caso.

Passemos agora a calcular $g_j(\underline{h})$ para cada um dos casos considerados:

2.4.1- Átomos Totalmente ao Acaso

Para átomos posicionados ao acaso $g_j(\underline{h}, \underline{k})$ assume a forma:

$$g_j(\underline{h}, \underline{k}) = f_j(\underline{h}) f_j(\underline{h}-\underline{k}) f_j(\underline{k})$$

onde f_j é o fator espalhamento atômico do j -ésimo átomo.

Se todos os átomos estão dispostos ao acaso $\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2$. Então:

$$Q(\underline{h}, \underline{k}) \exp[i q(\underline{h}, \underline{k})] = \frac{\sum_{j=1}^N f_j(\underline{h}) f_j(\underline{h}-\underline{k}) f_j(\underline{k})}{\left\{ \sum_{j=1}^N f_j^2(\underline{h}) \right\}^{1/2} \left\{ \sum_{j=1}^N f_j^2(\underline{h}-\underline{k}) \right\}^{1/2} \left\{ \sum_{j=1}^N f_j^2(\underline{k}) \right\}^{1/2}} \quad (2.12)$$

Assumindo que todos os átomos tem a mesma forma, então $f_j = \hat{f} z_j$, onde $\hat{f}$ é o fator de espalhamento de um átomo padrão com um elétron. Daí a equação (2.12) torna-se:

$$\begin{aligned} Q(\underline{h}, \underline{k}) \exp[i q(\underline{h}, \underline{k})] &= \frac{\sum_{j=1}^N \hat{f} z_j \hat{f} z_j \hat{f} z_j}{\left\{ \sum_{j=1}^N (\hat{f} z_j)^2 \right\}^{1/2} \left\{ \sum_{j=1}^N (\hat{f} z_j)^2 \right\}^{1/2} \left\{ \sum_{j=1}^N (\hat{f} z_j)^2 \right\}^{1/2}} = \\ &= \frac{\hat{f}^3 \sum_{j=1}^N z_j^3}{\left\{ \hat{f}^2 \sum_{j=1}^N z_j^2 \right\}^{3/2}} = \frac{\sum_{j=1}^N z_j^3}{\left\{ \sum_{j=1}^N z_j^2 \right\}^{3/2}} \end{aligned}$$

Então, se todos os átomos tem o mesmo número atômico:

$$Q(\underline{h}, \underline{k}) \exp[i q(\underline{h}, \underline{k})] = \frac{N Z^3}{N^{3/2} Z^3} = \frac{1}{N^{1/2}}$$

Como $N^{-1/2}$ é real, $q(\underline{h}, \underline{k}) = 0$ e

$$Q(\underline{h}, \underline{k}) = N^{-1/2} \quad (2.13)$$

Substituindo (2.13) em (2.9), a equação (1.30) é reobtida e podemos verificar que a fórmula usada normalmente para a distribuição da probabilidade considera todos os átomos idênticos e distribuídos de maneira randômica.

2.4.2- Fragmentos Moleculares Orientados e Posicionados ao Acaso

Neste caso, o fator de espalhamento para cada grupo, $g_j(\underline{h}, \underline{k})$ é dado por:

$$g_j(\underline{h}, \underline{k}) = \langle g_j(\underline{h}) g_j(\underline{h} - \underline{k}) g_j(\underline{k}) \rangle_R \quad (2.14)$$

e $\langle \rangle_R$ representa a média rotacional sobre todos os $g_j(\underline{h})$,

$$g_j(\underline{h}) = \sum_{j=1}^{n_i} f_j \exp [2\pi i (\underline{h} \cdot \underline{x}_j)] \quad (2.15)$$

e a soma é sobre todos os átomos do fragmento molecular que tem origem e orientação arbitrárias.

Substituindo (2.15) em (2.14) obtemos:

$$g_j(\underline{h}, \underline{k}) = \langle \sum_{p=1}^{n_i} f_p \exp[2\pi i (\underline{h} \cdot \underline{x}_p)] \sum_{q=1}^{n_i} f_q \exp[2\pi i (\underline{h} - \underline{k}) \cdot \underline{x}_q] \sum_{r=1}^{n_i} f_r \exp[2\pi i (\underline{k} \cdot \underline{x}_r)] \rangle_R$$

$$g_j(\underline{h}, \underline{k}) = \langle \sum_p \sum_q \sum_r f_p f_q f_r \exp[2\pi i (\underline{h} \cdot \underline{x}_p + \underline{h} \cdot \underline{x}_q - \underline{k} \cdot \underline{x}_q + \underline{k} \cdot \underline{x}_r)] \rangle_R$$

$$g_j(\underline{h}, \underline{k}) = \sum_p \sum_q \sum_r f_p f_q f_r \langle \exp \{2\pi i [\underline{h} \cdot (\underline{x}_q - \underline{x}_p) + \underline{k} \cdot (\underline{x}_r - \underline{x}_q)] \} \rangle_R \quad (2.16)$$

onde a média rotacional da exponencial é dada pela fórmula $B(z, t)$

de Hauptman, 1965.

$$B(z,t) = \langle \exp[2\pi i(\underline{h} \cdot \underline{r} + \underline{h}' \cdot \underline{r}')] \rangle_{\text{esfera}}$$

$$B(z,t) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{(n!)^2} J_{1/2(4n+1)}(z)$$

onde: $z = 2\pi[q^2 r^2 + 2qrq'r' \cos \phi_q \cos \phi_r + q'^2 r'^2]^{1/2}$

$$t = [2\pi^2 qrq'r' \sin \phi_q \sin \phi_r] / z$$

onde: r e r' , magnitudes de $\underline{r}$ e $\underline{r}'$;

q e q' , magnitudes de $\underline{h}$ e $\underline{h}'$;

ϕ_r , ângulo entre $\underline{r}$ e $\underline{r}'$;

ϕ_q , ângulo entre $\underline{h}$ e $\underline{h}'$.

No caso especial em que ϕ_q ou ϕ_r é igual a zero ou π , $B(z,t)$ reduz-se à fórmula de Debye (equação 2.5).

A fase esperada para a relação Σ_2 , $q(\underline{h}, \underline{k})$, agora pode ser 0 ou π , sendo que só será π para as relações Σ_2 fracas.

2.4.3- Fragmentos Moleculares Corretamente Orientados, mas Posicionados ao Acaso

Quando a posição do grupo é desconhecida, entretanto sua orientação é conhecida, $g_j(\underline{h}, \underline{k})$ será do tipo:

$$g_j(\underline{h}, \underline{k}) = g_j(\underline{h}) g_j(\underline{h}-\underline{k}) g_j(\underline{k}) \quad (2.17)$$

ou seja:

$$g_j(\underline{h}) = \sum_{p=1}^P \sum_{j=1}^{n_j} f_j \exp\{2\pi i \underline{h} \cdot [\underline{C}_p(\underline{x}_j + \underline{X}) + \underline{t}_p]\} \quad (2.18)$$

onde existem n_j átomos no fragmento molecular e P operações de simetria, $\underline{x}_p = \underline{C}_p \cdot \underline{X} + \underline{t}_p$

$\underline{x}_j$ = coordenada relativa dos átomos no grupo

$\underline{X}$ = posição absoluta do grupo na cela unitária.

$$g_j(\underline{h}, \underline{k}) = \sum_{p,q,r} \sum_{j,k,\ell} f_j f_k f_\ell \exp 2\pi i \underline{\bar{h}} \{ \underline{C}_p (\underline{x}_j + \underline{X}) + \underline{t}_p \} \cdot \\ \exp 2\pi i (\underline{h}-\underline{k}) \{ \underline{C}_q (\underline{x}_k + \underline{X}) + \underline{t}_q \} \exp \{ 2\pi i \underline{k} [\underline{C}_r (\underline{x}_\ell + \underline{X}) + \underline{t}_r] \}$$

$$g_j(\underline{h}, \underline{k}) = \sum_{p,q,r} \sum_{j,k,\ell} f_j f_k f_\ell \exp 2\pi i \{ \underline{h} [\underline{C}_q \underline{x}_k + \underline{t}_q - \underline{C}_p \underline{x}_j - \underline{t}_p] + \\ + \underline{k} [\underline{C}_r \underline{x}_\ell + \underline{t}_r - \underline{C}_q \underline{x}_k - \underline{t}_q] \} \cdot \exp 2\pi i [\underline{h} (\underline{C}_q - \underline{C}_p) \underline{X} + \underline{k} (\underline{C}_r - \underline{C}_q) \underline{X}]$$

Como a posição absoluta do fragmento molecular é desconhecida é necessário que seja feita a média sobre todos os $\underline{X}$, isto é, deslizar o grupo por toda a cela unitária. Dessa forma, o valor médio de $g_j(\underline{h}, \underline{k})$ será:

$$\langle g_j(\underline{\bar{h}}) g_j(\underline{h}-\underline{k}) g_j(\underline{k}) \rangle = \sum_{p,q,r} \sum_{j,k,\ell} f_j f_k f_\ell \exp 2\pi i \cdot \\ \cdot \{ \underline{h} [\underline{C}_q \underline{x}_k + \underline{t}_q - \underline{C}_p \underline{x}_j - \underline{t}_p] + \underline{k} [\underline{C}_r \underline{x}_\ell + \underline{t}_r - \underline{C}_q \underline{x}_k - \underline{t}_q] \} \cdot \\ \cdot \int_{\text{cela}} \exp 2\pi i [\underline{h} (\underline{C}_q - \underline{C}_p) + \underline{k} (\underline{C}_r - \underline{C}_q)] \underline{X} d\underline{X}$$

A $\int \exp 2\pi i \underline{h} (\underline{C}_q - \underline{C}_p) + \underline{k} (\underline{C}_r - \underline{C}_q) \underline{X} d\underline{X}$ é nula, exceto no caso particular em que $p = q = r$, quando é igual à unidade. Então, para $p = q = r$:

$$\langle g_j(\underline{\bar{h}}) g_j(\underline{h}, \underline{k}) g_j(\underline{k}) \rangle = \sum_p \sum_{j,k,\ell} f_j f_k f_\ell \exp \{ 2\pi i [\underline{h} \underline{C}_p (\underline{x}_k - \underline{x}_j) + \underline{k} \underline{C}_p (\underline{x}_\ell - \underline{x}_k)] \} \quad (2.19)$$

$\underline{C}_p$ é o operador do grupo pontual, já que apenas as direções são importantes, e não as translações; $\langle g_j(\underline{h}, \underline{k}) \rangle$ é um número complexo; então $q(\underline{h}, \underline{k})$, a fase esperada para a relação Σ_2 , não está restrita a 0 ou π , e pode assumir qualquer valor.

2.4.4- Átomos Corretamente Posicionados

Quando temos átomos, ou fragmentos moleculares corretamente posicionados, o fator de estrutura é calculado na forma usual e $g_j(\underline{h}, \underline{k})$ é da forma:

$$g_j(\underline{h}, \underline{k}) = \sum_j \sum_k \sum_l f_j f_k f_l \exp 2\pi i [\underline{h}(\underline{x}_k - \underline{x}_j) + \underline{k}(\underline{x}_l - \underline{x}_k)] \quad (2.20)$$

Neste caso a soma estende-se por toda a cela unitária, sobre todos os átomos em posição conhecida, incorporando a simetria do grupo espacial.

$g_j(\underline{h}, \underline{k})$ pode também ser visto como:

$$g_j(\underline{h}, \underline{k}) = \sum_j f_j \exp 2\pi i (\underline{h} \cdot \underline{x}_j) \sum_k f_k \exp 2\pi i [(\underline{h} - \underline{k}) \cdot \underline{x}_k] \cdot \sum_l f_l \exp 2\pi i (\underline{k} \cdot \underline{x}_l) \quad (2.21)$$

Notamos que $g_j(\underline{h}, \underline{k})$ neste caso também é complexo, de modo que $q(\underline{h}, \underline{k})$ pode assumir qualquer valor entre 0 e 2π .

Se a estrutura é completamente conhecida, $Q(\underline{h}, \underline{k})$ (equação 2.10) torna-se infinito e $q(\underline{h}, \underline{k})$ dá a fase exata da relação Σ_2 e a probabilidade será dada por uma função delta concentrada em $q(\underline{h}, \underline{k})$ (Heinerman et al, 1977).

2.5- AVANÇO NOS MÉTODOS DIRETOS PELO USO DA INFORMAÇÃO ESTRUTURAL

Para a determinação da fase, a relação sigma-2 é normalmente usada, conforme já vimos, na forma:

$$\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) + \phi(\underline{k}) \approx 0$$

Deste modo, os maiores valores de $K(\underline{h}, \underline{k})$ são os primeiros a contribuir na determinação de novas fases. O uso da informação molecular no cálculo destas relações Σ_2 não só altera os pesos,

como também modifica a relação acima, tornando-a:

$$\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{h}-\underline{k}) + \phi(\underline{k}) \approx q(\underline{h},\underline{k}) \quad (2.22)$$

Consequentemente, a fórmula da tangente (equação 1.29), também vai sofrer alterações e torna-se:

$$\phi(\underline{h}) = \text{fase de } \left\{ \sum_{\underline{k}} Q(\underline{h},\underline{k}) |E(\underline{k}) E(\underline{h}-\underline{k})| \exp i[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k}) - q(\underline{h},\underline{k})] \right\} \quad (2.23)$$

e os pesos e fases são usados durante todo o processo de determinação de fases e refinamento.

A partir da teoria desenvolvida vamos enfatizar os avanços produzidos na aplicação dos métodos diretos:

a) É possível usar totalmente uma grande variedade de informação estrutural nos métodos diretos, de forma tão poderosa quanto, senão mais poderosa que, no método de Patterson, sob as mesmas circunstâncias.

b) Estruturas com átomo pesado podem ser tratadas com mais eficiência. Geralmente pode-se obter a posição do átomo pesado por métodos diretos, entretanto no mapa de E aparece um pico muito alto, mascarando os átomos leves. Usando a informação do átomo pesado posicionando nos cálculos de E, o mapa de E provavelmente mostrará mais claramente tanto os átomos pesados quanto os leves.

c) Frequentemente conjunto de fases gerados pelos métodos diretos levam a mapas de E onde se obtém fragmentos da molécula corretamente orientados, porém deslocados com relação à elementos de simetria. Esta informação agora pode ser usada no processo de reciclagem das relações Σ_2 .

d) Se a estereoquímica da molécula é conhecida em sua maioria, sua orientação poderá ser determinada por métodos diretos

e em seguida usada nos cálculos de mapas de E utilizando $\xi(\underline{h})$.

Toda a teoria apresentada pode ser usada conforme mostra o diagrama de blocos do sistema Multan-80, com informação estrutural:

CAPÍTULO 3

DETERMINAÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA

3.1- INTRODUÇÃO

Os monocristais de Emotina B foram crescidos a partir de solução etanólica, têm hábito tabular e cor levemente rosada.

Foram feitos estudos preliminares usando métodos fotográficos e, em seguida, utilizando métodos difratométricos foram obtidas as informações relativas à cela unitária e ao sistema cristalino.

A estrutura cristalina foi determinada por métodos diretos de resolução de estrutura e foi refinada por métodos de mínimos quadrados.

3.2- OBTENÇÃO DOS DADOS CRISTALOGRAFICOS

Neste estudo inicial foram empregados os métodos de Oscilação, Rotação e Weissemberg (Nuffield, 1966).

Foi escolhido um monocristal de dimensões aproximadamente iguais a: 0,15; 0,2 e 0,3 mm. Este monocristal foi orientado por método de oscilação, com μ , ângulo de oscilação, de 16° . A fotografia de oscilação do monocristal orientado não revelou simetria.

Em seguida foi feita uma fotografia de rotação, que permitiu a medida do parâmetro a da cela unitária e a determinação dos parâmetros necessários para as fotografias de Weissemberg de equi-inclinação.

A fotografia de nível zero de Weisseberg mostrou os ou tros dois eixos cristalográficos do espaço recíproco: $\underline{b}^*$ e $\underline{c}^*$, bem como o ângulo entre eles, $\underline{\alpha}^*$.

A análise das extinções sistemáticas nas fotografias de nível zero, 1 e 2 mostrou que não há restrições para $h\ k\ \ell$.

Os parâmetros obtidos para as dimensões da cela unitária foram os seguintes:

$$a = 7,617\ \text{\AA} \quad b^* = 0,12\ \text{\AA}^{-1} \quad c^* = 0,082\ \text{\AA}^{-1} \quad \alpha^* = 88^\circ$$

Tendo em vista a simetria observada nas fotografias e as extinções sistemáticas concluímos que os grupos espaciais prová veis para o caso foram $P1$ e $P\bar{1}$, do sistema cristalino triclinico.

Então passamos a usar técnicas difratométricas, neste ca so, o difratômetro automático CAD-4, da Enraf-Nonius, em operação neste laboratório.

A partir do posicionamento angular e posterior refinamento de 25 vetores do espaço recíproco a seguinte cela unitária referente a um cristal pertencente ao sistema triclinico, foi obtida:

$$\begin{aligned} a &= 7,494(2)\ \text{\AA} & \alpha &= 87,69(4)^\circ \\ b &= 8,922(5)\ \text{\AA} & \beta &= 78,96(3)^\circ \\ c &= 12,405(4)\ \text{\AA} & \gamma &= 67,40(4)^\circ \\ V &= 715,042\ \text{\AA}^3 \\ d_{\text{calc}} &= 1,37\ \text{g/cm}^3 \\ Z &= 2\ \text{moléculas/cela unitária} \\ \text{Grupo espacial: } &P1\ \text{ou}\ P\bar{1} \end{aligned}$$

3.3- COLETA E REDUÇÃO DOS DADOS DE INTENSIDADE

Estabelecida a cela unitária definitiva, procedemos ã co leta dos dados de intensidade. Durante a coleta de dados foram

usadas 3 reflexões para controle da intensidade, com o intuito de nos certificarmos de que o cristal não se alteraria devido à sua exposição aos raios-X.

As medidas das intensidades foram feitas no modo Zig-Zag (CAD-4, 1977), usando θ entre 0 e 22° , com índices das reflexões variando entre -7 e 7 para h, -9 e 9 para k e 0 e 13 para ℓ .

Foram coletadas 1667 reflexões únicas, usando radiação Mo K_α , monocromatizada por cristal de grafite, com ângulo de varredura $1,2^\circ$ e tempo de contagem 60 s. Aplicando-se o critério de aceitação $I > 2\sigma(I)$, apenas 1010 reflexões do número total foram consideradas como observadas.

As intensidades dos feixes difratados obtidos foram transformadas em módulos de fatores de estrutura observados já que:

$$I = K' L p |F_o|^2 \quad (3.1)$$

onde K' é a constante de proporcionalidade tomada como unitária, L é o fator de Lorentz (Buerger, 1967) que corrige o erro introduzido pelo fato de que os pontos do retículo recíproco não atravessam com a mesma velocidade a esfera de Ewald e p , o fator de polarização, que leva em conta os efeitos de polarização, devido ao fato de que o feixe de raios-X não é totalmente polarizado.

O fator L , além de depender da geometria do método de coleta, depende também do grau de mosaicidade do cristal monocromador, neste caso, um cristal de grafite.

$$L p = \left[(\text{PERF}) \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2\theta_m} + (1-\text{PERF}) \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos 2\theta_m} \right] \frac{1}{\sin 2\theta_c} \quad (3.2)$$

onde $\text{PERF} = 0,5$ é a constante que depende do grau de mosaicidade do cristal monocromador e que pode variar de 0,0 para cristal idealmente imperfeito, até 1,0 para cristal idealmente perfeito.

θ_m é o ângulo de Bragg para o cristal monocromador ($12,2^\circ$ para radiação de M_o).

θ_c é o ângulo de Bragg para o cristal em estudo.

3.4- APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DIRETOS

3.4.1- Determinação do Fator de Escala e do Fator de Temperatura Isotrópico Médio

Os fatores de estrutura observados obtidos a partir da redução dos dados de intensidade estão numa escala relativa que depende do método experimental. Então é preciso encontrar um fator de escala que os transforme em absolutos.

Além disso os átomos vibram em torno da posição de equilíbrio, isto é, dependem da temperatura.

O fator de escala e o fator de temperatura isotrópico médio podem ser determinados pelo método gráfico de Wilson (Wilson, 1942), cujo desenvolvimento matemático segue:

A intensidade média relativa é da forma:

$$\langle I_{rel} \rangle = \langle |F_o|^2 \rangle \quad (3.3)$$

enquanto que a intensidade média teórica é proporcional a:

$$\langle I_{abs} \rangle = \sum_{j=1}^N f_{oj}^2 \exp[-2B \sin^2 \theta / \lambda^2] \quad (3.4)$$

onde f_{oj} é o fator de espalhamento atômico do j -ésimo átomo em repouso (International Table, 1965); λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e a soma é sobre os N átomos da cela.

Mas,

$$\langle I_{rel} \rangle = C \langle I_{abs} \rangle = C \exp[-2B \sin^2 \theta / \lambda^2] \sum_{j=1}^N f_{oj}^2$$

admitindo-se que o termo exponencial é o mesmo para todos os f_{oj} .

C é o fator de escala.

$$\frac{\langle I_{rel} \rangle}{\sum_{j=1}^N f_{oj}^2} = C \exp[-2B \sin^2 \theta / \lambda^2]$$

Portanto:

$$\ln \frac{\langle I_{rel} \rangle}{\sum_{j=1}^N f_{oj}^2} = \ln C - 2B \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (3.5)$$

Portanto, para obter C e B basta graficar $\ln[\langle I_{rel} \rangle / \sum_{j=1}^N f_{oj}^2]$ em função de $\sin^2 \theta / \lambda^2$ e obtém-se uma reta cuja inclinação é $-2B$ e o intercepto é $\ln C$.

Para construir o gráfico de Wilson os fatores de estrutura que restaram após o critério de rejeição $\sigma(I) < 2\sigma(I)$, foram divididos em 20 intervalos de $\sin^2 \theta / \lambda^2$ e para cada um dos intervalos foi calculado $\langle I_{rel} \rangle$ e $\sum_{j=1}^N f_j^2$, onde f_j é o fator de espalhamento atômico para cada átomo relativo ao $\sin \theta / \lambda$ de cada intervalo. A reta interpolada entre os pontos experimentais, dá o fator de escala e o fator de temperatura isotrópico médio.

Entretanto, se assumirmos fragmentos moleculares distribuídos randomicamente, conforme descrição do item 2.2.2, devemos considerar o fator de espalhamento atômico do grupo de átomos, g_j (equação 2.5), no lugar do fator de espalhamento atômico, f_j e dessa forma obtemos a curva de Debye (Debye, 1915). Se a geometria molecular não é completamente conhecida, g_j será calculado para cada fragmento molecular conhecido.

No início da normalização dos E's tomamos toda a parte plana da molécula, mostrada na figura 4, e a fornecemos como informação estrutural: um fragmento molecular orientado e posicionado ao acaso na cela unitária.

O gráfico de Wilson e curva de Debye obtido neste caso são mostrados na figura 5. O fator de escala encontrado foi 0,57

e o fator de temperatura isotrópico médio B, foi de $3,1 \text{ \AA}^2$.

3.4.2- Análise Estatística dos E's

Até este ponto do trabalho persiste a dúvida entre os grupos espaciais P1 e P $\bar{1}$. A análise estatística de E deveria mostrar ou não a presença do centro de inversão.

Então passamos ao estudo estatístico dos E's (Heinerman et al., 1977), que compara os valores encontrados com os valores calculados teoricamente para distribuições cêntricas e acêntricas. Dessa forma pode-se verificar se o grupo espacial é centrossimétrico ou não.

Essas distribuições estatísticas foram derivados (Wilson, 1949) a partir do "teorema do limite central", que afirma que "a soma de um grande número de variáveis aleatórias independentes terá uma distribuição de probabilidade normal, com média igual à soma das variáveis independentes e variância igual à soma de suas variâncias".

As funções de distribuição dos fatores de estrutura normalizados, para os casos cêntrico e acêntrico são as seguintes:

$$\begin{aligned} P(E)_{\text{cêntrico}} &= (2\pi)^{1/2} \exp(-E^2/2) \\ P(E)_{\text{acêntrico}} &= 2E \exp(-E^2) \end{aligned} \tag{3.6}$$

Para as duas distribuições $\langle |E|^2 \rangle = 1$. A tabela 1 mostra estas distribuições calculadas para $\langle E \rangle$, $\langle E^2 \rangle$, $\langle E^2 - 1 \rangle$ e para frações de reflexões que são menores que uma fração específica do valor médio.

A análise desta tabela mostra que uma distribuição hipercêntrica é mais provável para o nosso caso, indicando o grupo espacial P $\bar{1}$. Entretanto, optou-se pelo grupo espacial P1, não centrossimétrico. A razão para esta escolha baseia-se no fato de que a

molécula apresenta 2 carbonos assimétricos, e como temos duas moléculas na cela, não seria permitida a presença de um centro de inversão relacionando-as. Entretanto, pode-se supor que um elemento de simetria não cristalográfico, do tipo de um pseudo centro de inversão ou pseudo eixo de ordem 2 seria possível, explicando assim a distribuição hipercêntrica da tabela 1.

A tabela 2 mostra a distribuição dos 1917 maiores valores do fator de estrutura normalizado relativamente aos 8 grupos de paridade que os índices de Miller podem assumir, e a tabela 3 mostra sua distribuição com respeito à magnitude. Assim, na tabela 3, verificamos que o valor mínimo que E vai assumir no processo de determinação das fases é 1,2.

3.4.3- Resolução do Problema das Fases e Interpretação do Mapa de E

A partir das 333 reflexões com $E > 1,2$, mostrados na tabela 4, foram geradas aproximadamente 4700 semi-invariantes de estrutura (relações de fases do tipo Σ_2).

Assim foi estabelecido o mapa de convergência e por uma escolha automática do programa a origem foi fixada pelas reflexões: 2 1 1, 2 1 2 e 1 1 11, com fases iguais a 360° .

Além destas reflexões foram escolhidas outras, cujas fases seriam permutadas no conjunto inicial: 2 $\bar{5}$ $\bar{3}$, 2 9 1, 0 5 $\bar{6}$, 2 1 $\bar{8}$, 0 8 0 e 3 $\bar{4}$ $\bar{1}$, sendo que a reflexão 2 $\bar{5}$ $\bar{3}$ é a responsável pela fixação do enantiomorfo.

De posse desse "conjunto iniciador de fases", começamos o processo de determinação das outras fases do conjunto de fases (as 333 reflexões selecionadas com $E > 1,2$), usando a fórmula da tangente, que nos últimos ciclos do refinamento, refina também as fases atribuídas ao conjunto iniciador.

Assim foram gerados 40 conjuntos de fases, mostrados na

tabela 5, sendo que o de número 38 apresentou os melhores valores para as figuras de mérito: $M_{abs} = 1,334$, $\psi_0 = 2,84$, $R = 26,56$ e $C = 2,4$, e foi escolhido para o cálculo do mapa de E.

Da interpretação do mapa de E foi possível obter um fragmento molecular constituído de 18 picos, que pode ser visto na figura 6.

Tentativas de completar a molécula usando sínteses de Fourier-diferença foram infrutíferas e concluímos que este fragmento molecular deveria estar corretamente orientado, mas posicionado ao acaso na cela unitária. Dessa forma, ele foi re-introduzido no cálculo de normalização dos E's, usando $\xi(h)$, ou seja o fator de estrutura quase normalizado, e iniciamos todo o processo de reciclagem.

3.4.4- Reciclagem

A partir desse processo de reciclagem, onde foi fornecido o fragmento molecular obtido, como um grupo de átomos iguais (C) corretamente orientado, mas em posição randômica na cela, obtivemos os seguintes resultados parciais:

Novo gráfico de Wilson e curva de Debye, resultaram em fatores de escala e de temperatura isotrópico médio, assumiram os valores 0,64 e $2,7 \text{ \AA}^2$, respectivamente.

As tabelas 6 e 7 mostram respectivamente a distribuição dos maiores valores de E com relação aos 8 grupos de paridade e a sua distribuição relativamente à magnitude ($E > 1,2$).

Para gerar as novas relações de fases estabeleceu-se o mapa de convergência e foram requisitadas as reflexões mostradas na tabela 8.

As reflexões que definem a origem agora são: $4\ 2\ \bar{7}$, $3\ 7\ \bar{4}$, $2\ 3\ \bar{3}$. Para gerar o conjunto iniciador foram usadas também as

reflexões: $1\ 6\ \bar{5}$, $2\ 1\ 2$, $2\ 2\ 1$ e $5\ \bar{3}\ 0$; o enantiomorfo fica fixado pelos invariantes.

Então as novas fases foram determinadas, usando a fórmula da tangente, que assume a forma modificada mostrada na equação 2.23. Após o refinamento de todas as fases obtidas, usando o mesmo método foram gerados 30 conjuntos de fases (tabela 9), dos quais o de número 10 apresentou as melhores figuras de mérito, e foi escolhido: $M_{abs} = 1,2389$, $\psi_0 = 1,84$, $R = 21,11$ e $C = 2,1283$.

A análise do mapa de E assim construído mostrou 28 picos, distribuídos em 2 moléculas, conforme mostra a figura 7. Estes picos foram identificados como sendo 25 carbonos e 3 oxigênios, do total de 32 carbonos e 10 oxigênios existentes nas 2 moléculas, cuja fórmula estrutural pode ser relembrada com o auxílio da figura 1.a.

3.5- RESOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA

A partir do refinamento posicional dos átomos obtidos e de sínteses de Fourier-diferença (Sheldrick, 1976) encontramos todos os 42 átomos da cela unitária.

O refinamento final da estrutura cristalina foi feito utilizando-se o método dos mínimos quadrados (Rollet, 1965, 1970), onde a função a ser minimizada é:

$$M = \omega [K |F_{obs}| - |F_{calc}|]^2 \quad (3.7)$$

onde ω é o peso e K o fator de escala.

Durante este processo a avaliação foi feita por intermédio do índice de discordância entre o modelo real e o modelo proposto, R, dado por:

$$R = \frac{\sum_h [K|F_{\text{obs}}(\underline{h})| - |F_{\text{calc}}(\underline{h})|]^2}{\sum_h |F_{\text{obs}}(\underline{h})|} \quad (3.8)$$

No início do refinamento o fator R assumiu o valor de 0,33, com os 42 átomos na unidade assimétrica. A partir do refinamento das coordenadas posicionais este índice R caiu para 0,22.

Novos ciclos de refinamento, incluindo os fatores de temperatura isotrópicos individuais para cada átomo foram efetuados, e a convergência ocorreu quando $R = 0,123$.

Neste estágio os fatores de temperatura isotrópicos foram transformados em anisotrópicos e o refinamento foi efetuado incluindo, além dos parâmetros posicionais, os de vibração térmica anisotrópicos para todos os átomos. A expressão do fator de temperatura na fórmula do fator de estrutura toma a seguinte forma, que é usada no refinamento:

$$\exp - (b_{11} h^2 + b_{22} k^2 + b_{33} \ell^2 + 2b_{12} hk + 2b_{13} h\ell + 2b_{23} k\ell) \quad (3.8)$$

As constantes b_{ij} são determinadas no refinamento e estão relacionadas aos U 's, tensores que descrevem o efeito de temperatura sobre um átomo, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} U_{11} &= b_{11}/2\pi^2 a^{*2} & U_{12} &= U_{21} = b_{12}/4\pi^2 a^*b^* \\ U_{22} &= b_{22}/2\pi^2 b^{*2} & U_{13} &= U_{31} = b_{13}/4\pi^2 a^*c^* \\ U_{33} &= b_{33}/2\pi^2 c^{*2} & U_{23} &= U_{32} = b_{23}/4\pi^2 b^*c^* \end{aligned}$$

Durante o refinamento a estrutura foi dividida em blocos pois, como há um número grande de parâmetros a serem refinados (3 parâmetros posicionais e 6 de vibração térmica, para cada átomo, além do fator de escala) e a memória do computador é limitada, não é possível fazer o refinamento de todos os parâmetros ao mesmo tempo.

Tentativas de obter os átomos de H por métodos de Fourier-diferença foram infrutíferas e dos 44 átomos de H, 38 foram introduzidos assumindo a geometria dos átomos de C a que eles se ligam. Só então os 6 átomos de H, pertencentes aos grupos OH foram encontrados por Fourier-diferença.

Os hidrogênios foram incluídos nos cálculos de fator de estrutura, embora seus parâmetros não tenham sido refinados.

Neste estágio do refinamento, $R = 0,079$, deixamos de usar o sistema de pesos unitário, e passamos a utilizar o seguinte esquema de pesos:

$$\omega = \frac{K}{\sigma^2(F) + p F^2} \quad (3.9)$$

com $K = 2,6694$ e $p = 1,56 \times 10^{-4}$, onde p e K são parâmetros refinados e $\sigma(F)$ é o desvio padrão de F baseado apenas na estatística de contagem. Desse modo visa-se a diminuição da contribuição das reflexões muito fortes.

Quando verificamos que as coordenadas posicionais e de vibração térmica estacionaram, ou seja, suas variações tornaram-se menores que seus respectivos desvios padrão, demos por terminado o refinamento da estrutura. O valor final para R , incluindo todas as reflexões foi 0,067 e para R incluindo apenas as reflexões com $I < 2\sigma(I)$ foi 0,054. O fator de escala assumiu o valor de 1,176 e a análise de variância para todas as classes de reflexões está mostrada na tabela 10. A tabela 11 mostra os fatores de estrutura observados e calculados.

CAPÍTULO 4

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A estrutura da Emotina B apresenta duas moléculas independentes na unidade assimétrica, que estão mostradas na figura 8, com todos os átomos identificados e na figura 9, temos a representação das mesmas, com os elipsóides de vibração térmica, ambas a 20% de probabilidade (Johnson, 1956).

Apresentamos nas tabelas 12 e 13 os parâmetros posicionais de todos os átomos e os parâmetros de vibração térmica isotrópicos equivalentes de todos os átomos, exceto os átomos de hidrogênio. Os parâmetros de vibração térmica dos átomos de hidrogênio foram tomados iguais àqueles dos carbonos a que estão ligados e por essa razão foram excluídos da tabela.

Na tabela 14, apresentamos os valores encontrados para os parâmetros de vibração térmica anisotrópicos normalizados relativamente às dimensões da cela unitária, conforme a equação 3.8.

Nas tabelas 15 e 16, são dadas todas as distâncias e ângulos intramoleculares, com seus respectivos desvios padrão, os quais se encontram dentro dos limites dos valores observados experimentalmente para os diferentes tipos de ligação apresentadas. As distâncias e ângulos foram calculados a partir da formulação matemática descrita no Apêndice 1.

As distâncias e ângulos encontrados para o tetrahidronaftaleno estão de acordo com os obtidos por Karlson et al., 1977, na determinação da estrutura do 1,4-eteno-2,7-dihidroxí-2,4,6,8-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-3-ona (figura 10).

As distâncias C-C nos anéis benzênicos das moléculas A e B variam entre 1,334(11) e 1,426(9) Å, e 1,337(12) e 1,442(9) Å, respectivamente, com valores médios de 1,394 Å para a molécula A e 1,392 Å para a molécula B. Os ângulos variam de 113,1 a 126,7 e 115,8 a 124,8° para as moléculas A e B respectivamente, com valores médios de 119,95 e 119,96° para as duas moléculas. Estes valores são compatíveis com os valores tabelados de 1,395(3) Å e 120° (International Tables, 1965).

Os anéis ciclo-hexano apresentam-se ligados aos benzenos, sendo as distâncias C(9)-C(10) e C(9')-C(10') respectivamente de 1,398(10) e 1,365(10) Å para as moléculas A e B, as menores encontradas nestes anéis.

Usando o método dos mínimos quadrados foram calculados os melhores planos para os anéis benzênicos, que estão apresentados na tabela 17, juntamente com as coordenadas ortogonalizadas e o afastamento, em relação aos planos benzênicos, dos outros átomos das moléculas. Assim fica caracterizada a conformação de meia cadeia dos anéis ciclo-hexanos, que pode ser observada pelo afastamento dos átomos C(2), C(3) e C(2'), C(3'), carbonos assimétricos, com relação aos respectivos planos médios benzênicos a que pertencem.

As equações para os melhores planos médios dos anéis benzênicos e ciclo-hexano estão apresentadas na tabela 18. Os baixos valores, 9,7 e 5,6°, encontrados para os ângulos diedro entre os anéis benzênico e ciclo-hexano, para as duas moléculas, evidenciam a quase planaridade das mesmas.

Podemos notar ainda que nas equações obtidas para os planos médios os valores dos coeficientes x, y e z da equação são muito próximos, evidenciando um quase paralelismo existente entre as duas moléculas.

Para uma perfeita caracterização das moléculas foram calculados os ângulos de torção das ligações, apresentados nas tabelas 19 e 20 e a região do isopropil está mostrada na figura 11.

Uma análise dos ângulos entre as ligações envolvendo os carbonos C(2), C(3) e C(2'), C(3') permite-nos verificar que os mesmos apresentam configuração tetraédrica ligeiramente distorcida, sendo que O(4) e O(4') ligam-se aos carbonos C(2) e C(2') respectivamente em posição equatorial, bem como os grupamentos isopropil das duas moléculas ligam-se, com a mesma posição aos carbonos C(3) e C(3').

Na figura 12 vemos a projeção estereoscópica das moléculas e na figura 13 apresentamos o empacotamento molecular.

Embora a simetria $P1$ tenha sido confirmada pela própria resolução da estrutura, o arranjo das moléculas sugere a possibilidade da existência de uma pseudo simetria parcial. Investigamos particularmente a possibilidade do relacionamento através de um eixo de ordem 2 ou de um centro de inversão (Srinivasan e Parthasarathy, 1976).

A presença de um pseudo-eixo de ordem 2 foi descartada pois, um eixo de ordem 2 perpendicular ao plano das moléculas exigiria que elas fossem coplanares, e elas não o são; um eixo de ordem 2 paralelo ao plano das moléculas também não é possível pois as moléculas não são suficientemente paralelas. A presença de um pseudo-centro de inversão parcial foi então considerada e procuramos localizá-lo no centro de massa dos átomos contidos na parte plana das moléculas. Tomando tais coordenadas, tabela 21, foi determinada a posição desse "centro de simetria", que se localiza em (0,0846; 0,0622; 0,4174).

Calculamos a distância de todos os átomos até este ponto e notamos que o afastamento entre a posição encontrada para a molécula B e a que corresponderia à sua posição relacionada pelo pseudo-

-centro de simetria, em relação à molécula A, apresentado na tabela 22, é pequeno. As maiores distâncias, como era de se esperar, foram encontradas nos carbonos assimétricos e substituintes nas moléculas.

A presença deste pseudo-centro de inversão parcial pode ser tomada como uma possível causa da distribuição hipercêntrica dos E's, apresentada na tabela 1 e discutida no capítulo 3.

Os oxigênios O(1), O(3), O(4) e O(5) da molécula A e os oxigênios O(1'), O(3'), O(4') e O(5') da molécula B são os determinantes da diferente conformação assumida pelas moléculas, pois o esquema de ligações por pontes de hidrogênio (figura 13) apresenta-se de forma distinta em cada uma delas.

A molécula A apresenta uma ligação intermolecular através dos oxigênios O(5) da molécula original e O(1), com translação $x, 1+y, z$, sendo as distâncias O(1)-O(5) 2,765 Å, O(1)-H(01) 0,829 Å e O(5)···H(01) 1,979 Å e o ângulo O(1)-H(01)···O(5) de 158,8°. Apresenta também uma ligação intramolecular envolvendo os oxigênios O(5) e O(4) com distâncias O(5)-O(4) 2,670 Å, O(4)-H(04) 0,872 e O(5)···H(04) 2,124 Å e o ângulo O(4)-H(04)···O(5) de 120°, sendo que ambas as pontes têm valores razoáveis considerando-se a precisão associada aos parâmetros.

A molécula B apresenta apenas uma ponte intermolecular envolvendo o O(4') da molécula original e O(1') da molécula transladada de $x, y, 1-z$, sendo que as distâncias O(1')-O(4') 2,953 Å, O(1')-H(01') 1,06 Å e O(4')···H(01') 1,923 Å e o ângulo O(1')-H(01')···O(4') de 162,9°.

Isso explica a diferente orientação assumida pelos oxigênios 1 e 5 das moléculas A e B, que se envolvem de forma diferente nas ligações tipo ponte de hidrogênio.

Além dessas ligações podemos considerar o esquema do tipo

do proposto por Jeffrey et al., 1977 na estrutura do metil- α -D-glucopiranosídeo e por Brown e Levy, 1973, na estrutura da sucrose.

As moléculas A e B encontram-se ligadas através de pontes inter e intra-moleculares envolvendo o esquema: os átomos O(3)-O(4) e O(3')-O(4') estão envolvidos em ligações intramoleculares de 2,554 e 2,620 Å de comprimento respectivamente, e ângulos O(3)...H(04)-O(4) de $74,87^{\circ}$ e O(3')...H(04')-O(4') de $66,44^{\circ}$; O(3')-O(4) e O(4')-O(3) estão envolvidos em ligações intermoleculares medindo respectivamente 2,747 e 2,776 Å e os ângulos O(3')...H(04)-O(4) $77,05^{\circ}$ e O(4')-H(04')...O(3) $76,07^{\circ}$. As distâncias nos grupos hidroxila são 0,871 e 0,872 Å para O(4)-H(04) e O(4')-H(04') respectivamente e as distâncias O(3)...H(04) 2,637 Å, O(3')...H(04) 2,809 Å, O(3)...H(04') 2,855 Å e O(3')...H(04') 2,847 Å.

Embora as distâncias OH, mencionadas no último parágrafo sejam suficientemente grandes, de acordo a podermos classificá-las como fracas ou não ligantes, elas devem contribuir nas interações de empacotamento, que se dão competitivamente entre as moléculas.

Na tabela 23 apresentamos resumidamente as interações do tipo ponte de hidrogênio.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a tendência de compostos estruturalmente relacionados com o aqui estudado (Gambardella et al, 1981; Fernandes et al., 1981) apresentarem sempre mais de uma molécula por unidade assimétrica, julgamos que seria do maior interesse determinar as estruturas cristalográficas de todos esses compostos.

Conhecida a estrutura cristalográfica dever-se-á fazer o cálculo da energia de cada molécula, em cada conformação apresentada no cristal, a fim de ver qual a de menor energia. A seguir, cremos que um cálculo em que se levasse em consideração as interações entre as moléculas no cristal, poderá levar à conclusão de que a associação de duas ou mais moléculas por unidade assimétrica, com conformações diferentes, conduz a uma energia mínima para o cristal.

APÊNDICE 1

FORMULAÇÃO MATEMÁTICA BÁSICA ENVOLVIDA
NO CÁLCULO DE PARÂMETROS MOLECULARES

A cela unitária, ou seja, a base no espaço vetorial pode ser descrita por

$$D \text{ ou } D| = \begin{vmatrix} \underline{a} \\ \underline{b} \\ \underline{c} \end{vmatrix}$$

onde $\underline{a}$, $\underline{b}$ e $\underline{c}$ são os vetores que definem a cela unitária.

Em decorrência, o tensor métrico terá a forma:

$$T = D \cdot D^t = D| \cdot \underline{D}$$

Resolvendo o produto escalar teremos:

$$T = \begin{vmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{vmatrix}$$

com a propriedade

$$|T| = V^2$$

ou, o determinante de T reproduz o volume ao quadrado, da cela unitária.

Definida a base, podem ser calculados, a partir das coordenadas posicionais fracionárias (x,y,z):

- 1) distâncias entre átomos quaisquer;

2) ângulos interatômicos.

1) Distâncias interatômicas

Sejam 2 átomos (1) e (2) de coordenadas $x_1 y_1 z_1$ e $x_2 y_2 z_2$.

A distância entre eles será dada por:

$$d_{12} = (\underline{\Delta X}^T \Delta X)^{1/2} [\text{\AA}]$$

onde

$$\Delta X = \begin{bmatrix} x_2 - x_1 \\ y_2 - y_1 \\ z_2 - z_1 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \underline{\Delta X}, \text{ o seu transposto.}$$

T é tensor métrico, e sua aplicação é necessária pelo fato de usarmos coordenadas fracionárias (adimensionais).

2) Ângulos interatômicos

Dados 3 átomos de coordenadas:

$$(1) \quad x_1 \quad y_1 \quad z_1$$

$$(2) \quad x_2 \quad y_2 \quad z_2$$

$$(3) \quad x_3 \quad y_3 \quad z_3$$

o ângulo θ formado por $\overset{\frown}{1 \quad 2 \quad 3}$ será dado por:

$$\theta = \arccos \frac{\underline{\Delta X}^T \Delta Y}{d_{12} \cdot d_{23}}$$

$$\text{onde: } \underline{\Delta X} = [x_2 - x_1 \quad y_2 - y_1 \quad z_2 - z_1]$$

$$\Delta Y = \begin{bmatrix} x_2 - x_3 \\ y_2 - y_3 \\ z_2 - z_3 \end{bmatrix}$$

d_{12} é a distância entre os átomos 1 e 2

d_{23} é a distância entre os átomos 2 e 3.

EMOTINA A

EMOTINA B

EMOTINA C

EMOTINA D

(a)

EMOTINA F

EMOTINA G

EMOTINA H (b)

Figura 1- Sesquiterpenos extraídos de *E. Nitens*; a) coletado em Minas Gerais; b) coletado no Espírito Santo.

Figura 2- Projeção de átomos de duas moléculas no plano *a c*, o plano do espelho no grupo espacial *Pm*.

Figura 3- Distribuição de probabilidade para uma relação Σ_2 .

Figura 4- Parte plana da molécula de Emotina B, com estereoquímica conhecida.

Figura 5- Gráfico de Wilson e curva de Debye, mostrando a parte plana das moléculas (Figura 4) como um fragmento molecular orientado e posicionado ao acaso na cela unitária.

Figura 6- Fragmento molecular obtido a partir do uso da informação estrutural do grupo orientado e posicionado ao acaso na cela unitária.

Figura 7- Fragmento molecular obtido a partir do uso da informação estrutural de um grupo corretamente orientado, mas posicicionado ao acaso na cela unitária.

Figura 8- Representação ORTEP das moléculas de Emotina B com os átomos identificados.

Figura 9- Representação ORTEP das moléculas de Emotina B com os elipsóides de vibração térmica.

Figura 10- Distâncias e ângulos encontrados para o tetrahidronafta leno nas estruturas do $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ e do $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$.

MOLECULA A

MOLECULA B

Figura 11- Projeção de Newman.

Figura 12- Projeção estereoscópica das moléculas de emotina B.

Figura 13- Empacotamento molecular.

Figura 14- Projeção das moléculas mostrando as ligações hidrogênio.

Tabela 1- Distribuição estatística dos Fatores de Estrutura Normalizados.

EXPERIMENTAL					
VALORES MÉDIOS	TOCOS OS DADOS	HKL	OKL	MOL	HKM
E	0,791	0,800	0,781	0,697	0,786
E**2	1,000	1,037	0,958	0,797	0,871
E**3	1,666	1,805	1,521	1,236	1,164
E**4	3,644	4,039	2,893	2,454	1,819
E**5	9,553	10,999	6,172	5,765	3,251
E**6	28,493	34,598	14,101	14,992	6,468
E**2-1	0,459	0,969	0,914	0,859	0,742
(E**2-1)**2	2,644	2,965	1,977	1,860	1,077
(E**2-1)**3	20,061	24,593	7,297	9,021	2,622
(E**2-1)**3	20,698	25,226	7,953	9,743	3,203

TEORICO			
VALORES MÉDIOS	ACENTRICO	CENTRICO	HIPERCENTRICO
E	0,886	0,798	0,718
E**2	1,000	1,000	1,000
E**3	1,329	1,596	1,916
E**4	2,000	3,000	4,500
E**5	3,323	6,383	12,260
E**6	6,000	15,000	37,500
E**2-1	0,736	0,968	1,145
(E**2-1)**2	1,000	2,000	3,500
(E**2-1)**3	2,000	6,000	26,000
(E**2-1)**3	2,415	8,691	26,903

Tabela 2- Distribuição dos Fatores de Estrutura Normalizados ao Quadrado, com relação à Paridade.

	TOUAS	EEE	OEE	EOE	OOE
E**2	1,022	1,185	0,929	1,146	0,815
NUMERO	1917	250	254	247	246
	EEO	OEO	EOO	OOO	
E**2	1,127	0,868	1,227	0,887	
NUMERO	227	237	227	229	

Tabela 3- Distribuição dos Fatores de Estrutura Normalizados com relação à magnitude.

INTERVALO DE E	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	
NUMERO	161	114	125	173	86	70		
INTERVALO DE E	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	
NUMERO	58	35	35	25	15	16		
INTERVALO DE E	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	...
NUMERO	17	23	12	12	8	8	34	

Tabela 4- Reflexões requisitadas para iniciar a determinação das fases, obtido usando a informação da ponte plana da molécula (figura 4), como um grupo posicionado e orientado ao acaso.

CODE	H	K	L	E	CODE	H	K	L	E	CODE	H	K	L	E	CODE	H	K	L	E	CODE	H	K	L	E	CODE	H	K	L	E	CODE	H	K	L	E
85	2	0	12	2,264	209	0	2	11	1,465	163	0	1	-11	1,619	94	0	1	-5	2,223	33	0	1	10	2,565	266	0	2	-11	1,322	269	0	2	11	1,465
27	0	2	-5	2,412	144	0	2	-2	1,552	323	0	2	2	1,221	329	0	2	3	1,204	255	0	2	4	1,339	70	0	2	5	2,134	270	0	2	-2	1,552
318	0	2	11	1,227	263	0	3	-8	1,324	317	0	3	-3	1,227	156	0	3	0	1,654	170	0	3	5	1,599	288	0	4	-6	1,276	271	0	3	-3	1,227
134	0	4	-1	1,752	18	0	4	0	2,719	253	0	4	2	1,342	181	0	4	7	1,563	35	0	5	-6	2,514	45	0	5	-5	2,361	281	0	6	0	1,300
283	0	5	0	1,294	225	0	5	1	1,414	257	0	5	2	1,338	41	0	6	-5	2,446	281	0	6	0	1,300	37	0	6	4	2,481	282	0	6	-1	1,344
29	0	6	5	2,594	226	0	6	6	1,416	210	0	7	-7	1,452	252	0	8	-1	1,344	64	0	8	0	2,202	241	1	-7	0	1,381	242	0	8	-1	1,344
246	1	-7	1	1,256	62	1	-7	2	2,225	273	1	-6	-3	1,307	302	1	-6	-2	1,252	140	1	-6	0	1,727	246	1	-6	1	1,363	247	1	-6	1	1,363
249	1	-6	5	1,332	121	1	-6	6	1,466	58	1	-5	-3	2,259	186	1	-5	1	1,543	48	1	-5	2	2,334	11	1	-5	6	3,183	248	1	-6	1	1,363
7	1	-5	7	3,407	201	1	-5	8	1,273	118	1	-4	-10	1,887	76	1	-4	-5	2,106	322	1	-4	1	1,222	135	1	-4	5	1,743	249	1	-6	1	1,363
125	1	-4	10	1,827	61	1	-3	2	2,249	144	1	-3	7	1,694	262	1	-3	9	1,326	96	1	-3	11	2,012	106	1	-2	-7	1,947	250	1	-6	1	1,363
325	1	-2	2	1,219	81	1	-2	11	2,089	195	1	-1	-11	1,513	120	1	-1	0	1,878	231	1	-1	1	1,411	98	1	-1	2	2,000	251	1	-6	1	1,363
223	1	-1	6	1,423	116	1	-1	7	1,840	175	1	-1	9	1,577	177	1	0	-11	1,573	12	1	0	-10	3,160	19	1	0	-9	2,709	252	1	-6	1	1,363
197	1	0	-5	1,499	227	1	0	1	1,415	202	1	0	11	1,482	206	1	1	-11	1,462	55	1	1	-9	2,281	132	1	1	-3	1,781	253	1	-6	1	1,363
327	1	1	0	1,241	228	1	1	2	1,414	271	1	1	7	1,309	222	1	1	10	1,428	5	1	1	11	3,773	63	1	1	12	2,220	254	1	-6	1	1,363
150	1	2	-11	1,655	54	1	2	-5	2,282	26	1	2	0	2,603	153	1	2	1	1,656	66	1	3	-9	2,181	16	1	3	-4	2,750	255	1	-6	1	1,363
248	1	3	6	1,359	242	1	3	8	1,299	191	1	4	-7	1,521	330	1	4	-1	1,203	308	1	4	0	1,254	178	1	5	-4	1,568	256	1	-6	1	1,363
233	1	5	-2	1,426	53	1	5	-1	2,289	193	1	5	0	1,514	276	1	5	1	1,304	208	1	5	2	1,455	296	1	5	4	1,262	257	1	-6	1	1,363
68	1	6	-6	2,180	2	1	6	-5	3,956	114	1	6	-4	1,894	77	1	6	-1	2,104	264	1	6	0	1,324	143	1	6	-5	1,723	258	1	-6	1	1,363
56	1	7	-0	2,277	268	1	7	-2	1,315	315	1	7	1	1,231	105	1	7	4	1,953	137	1	8	-2	1,736	292	1	8	-1	1,270	259	1	-6	1	1,363
320	1	8	0	1,222	239	1	8	2	1,369	267	2	-7	0	1,322	149	2	-7	1	1,676	99	2	-6	2	1,986	73	2	-6	8	2,113	260	1	-6	1	1,363
47	2	-5	-4	2,336	8	2	-5	-3	1,529	256	2	-5	1	1,339	230	2	-5	7	1,411	111	2	-4	-3	1,921	129	2	-4	6	1,792	261	1	-6	1	1,363
40	2	-4	7	2,461	145	2	-3	-8	1,693	237	2	-3	-6	1,393	92	2	-3	1	2,033	52	2	-3	2	2,297	245	2	-2	-2	1,367	262	1	-6	1	1,363
290	2	-2	2	1,273	247	2	-2	5	1,360	212	2	-2	11	1,446	69	2	-1	-4	2,231	150	2	-1	-3	1,674	304	2	-1	4	1,252	263	1	-6	1	1,363
122	2	-1	7	1,277	174	2	-1	12	1,578	38	2	0	-9	2,481	167	2	0	6	1,604	286	2	0	9	1,286	67	2	0	12	2,180	264	1	-6	1	1,363
75	2	1	-9	2,113	43	2	1	-8	2,398	1	2	1	1	4,792	4	2	1	2	3,813	198	2	1	11	1,497	180	2	1	12	1,565	265	1	-6	1	1,363
319	2	2	-10	1,226	328	2	2	-4	1,252	42	2	2	1	2,401	166	2	2	2	1,626	50	2	2	11	2,314	126	2	2	12	1,827	266	1	-6	1	1,363
93	2	3	-4	2,225	46	2	3	-3	2,336	297	2	3	0	1,261	201	2	3	3	1,482	202	2	3	6	1,479	236	2	3	7	1,393	267	1	-6	1	1,363
327	2	4	-2	1,213	257	2	4	1	1,356	97	2	4	6	2,203	142	2	4	7	1,719	203	2	4	10	1,479	308	2	5	0	1,241	268	1	-6	1	1,363
221	2	5	1	1,427	124	2	5	2	1,834	222	2	5	6	1,424	185	2	6	-4	1,545	272	2	6	-3	1,308	258	2	6	4	1,336	269	1	-6	1	1,363
235	2	7	-6	1,125	332	2	7	-5	1,210	90	2	7	-4	2,040	89	2	7	-4	2,044	164	2	7	5	1,617	44	2	7	6	2,396	270	1	-6	1	1,363
25	2	7	7	2,618	243	2	8	-8	1,376	30	2	8	6	2,519	173	2	9	-2	1,581	157	2	9	-1	1,652	158	2	9	0	1,651	271	1	-6	1	1,363
15	2	9	1	2,787	123	3	-6	3	1,846	270	3	-5	0	1,310	211	3	-4	-3	1,451	88	3	-4	-2	2,034	69	3	-4	-1	2,142	272	1	-6	1	1,363
121	3	-4	7	1,287	6	3	-4	8	3,747	86	3	-4	9	2,068	128	3	-3	-7	1,814	234	3	-3	-4	1,400	161	3	-3	-2	1,625	273	1	-6	1	1,363
274	3	-3	0	1,307	194	3	-2	-8	1,514	333	3	-2	-4	1,200	265	3	-2	1	1,323	312	3	-2	3	1,235	254	3	-2	4	1,301	274	1	-6	1	1,363
128	3	-2	5	1,433	279	3	-1	-6	1,301	259	3	0	7	1,331	22	3	1	-9	2,624	110	3	1	-8	1,930	139	3	1	-4	1,728	275	1	-6	1	1,363
216	3	1	-2	1,434	71	3	2	-8	2,133	117	3	2	-7	1,888	107	3	2	-6	1,934	162	3	2	0	1,623	301	3	2	1	1,253	276	1	-6	1	1,363
212	3	2	2	1,379	42	3	2	4	2,282	10	3	2	12	3,232	84	3	3	-10	2,078	277	3	3	-9	1,301	115	3	3	-1	1,891	277	1	-6	1	1,363
225	3	3	0	1,472	189	3	3	8	1,537	316	3	3	10	1,227	109	3	3	12	1,930	207	3	4	-8	1,457	190	3	4	-4	1,535	278	1	-6	1	1,363
321	3	4	-3	1,223	320	3	4	1	1,225	331	3	4	5	1,201	311	3	4	8	1,236	152	3	5	-8	1,668	314	3	6	-3	1,232	279	1	-6	1	1,363
229	3	6	-2	1,413	159	3	6	-1	1,649	39	3	6	0	2,478	148	3	6	5	1,677	136	3	7	-7	1,741	182	3	7	-5	1,561	280	1	-6	1	1,363
23	3	7	-4	2,619	32	3	7	-3	2,568	285	3	7	2	1,292	74	3	8	-4	2,112	104	3	8	-3	1,957	328	3	8	-2	1,207	281	1	-6	1	1,363
107	3	8	0	1,686	49	3	8	5	2,315	112	3	9	-1	1,910	313	4	-4	-3	1,233	3	4	-4	-2	3,869	119	4	-4	8	1,883	282	1	-6	1	1,363
155	4	-3	-2	1,654	31	4	-3	8	2,577	87	4	-2	-7	2,047	179	4	-2	7	1,565	217	4	-2	3	1,433	214	4	-1	-2	1,441	283	1	-6	1	1,363
59	4	-1	3	2,239	165	4	0	-3	1,611	113	4	0	-2	1,905	278	4	0	5	1,301	168	4	1	-8	1,602	219	4	1	-5	1,430	284	1	-6	1	1,363
280	4	1	1	1,320	132	4	1	7	1,778	293	4	2	-8	1,267	24	4	2	-7	2,616	65	4	2	2	2,181	14	4	2	3	2,792	285	1	-6	1	1,363
83	4	2	4	2,079	72	4	3	2	2,131	28	4	3	3	2,600	306	4	3	11	1,241	100	4	3	12	1,983	209	4	4	-8	1,256	286	1	-6	1	1,363
21	4	4	-3	2,452	36	4	4	-2	2,089	238	4	4	6	1,389	141	4	5	-2	1,723	287	4	5	-1	1,282	326	4	5	3	1,215	287	1	-6	1	1,363
275	4	5	8	1,376	172	4	6	-5																										

Tabela 5- Conjuntos iniciadores de fases e respectivas figuras de mérito, obtidos usando a informação estrutural da ponte plana da molécula (figura 4).

	ABS FOM	PSI ZERO	RESID
MAXIMUM VALUE	1.4008	3.498	30.28
MINIMUM VALUE	1.3346	2.843	26.56
RELATIVE WEIGHTS (FOR COMBINED FOM)	0.60	1.20	1.20

NUMSET	ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COMBINED FOM
1	1.3898	3.398	29.45	0.9506
2	1.3945	3.461	29.80	0.7651
3	1.3907	3.405	29.52	= SET 1
4	1.3890	3.381	29.39	= SET 1
5	1.3852	3.379	29.11	= SET 1
6	1.3907	3.409	29.52	= SET 1
7	1.3741	3.246	28.26	1.4692
8	1.3971	3.464	30.01	= SET 2
9	1.3977	3.483	30.05	= SET 2
10	1.3948	3.449	29.83	= SET 2
11	1.3917	3.436	29.60	= SET 1
12	1.3560	3.056	26.97	2.0708
13	1.3961	3.469	29.93	= SET 2
14	1.3880	3.391	29.32	= SET 1
15	1.3991	3.487	30.16	= SET 2
16	1.3991	3.489	30.15	= SET 2
17	1.3614	3.177	27.38	1.7642
18	1.4008	3.497	30.28	0.6019
19	1.3961	3.455	29.93	= SET 2
20	1.3977	3.474	30.05	= SET 2
21	1.3943	3.438	29.79	= SET 1
22	1.3897	3.402	29.45	= SET 1
23	1.3835	3.320	28.97	1.1903
24	1.3881	3.377	29.32	= SET 1
25	1.3829	3.329	28.93	= SET 23
26	1.3960	3.468	29.92	= SET 2
27	1.3902	3.402	29.49	= SET 1
28	1.3837	3.356	28.99	= SET 23
29	1.3957	3.461	29.90	= SET 2
30	1.3953	3.447	29.87	= SET 2
31	1.3975	3.470	30.04	= SET 2
32	1.3927	3.441	29.67	= SET 1
33	1.4005	3.497	30.26	= SET 18
34	1.3880	3.378	29.32	= SET 1
35	1.4005	3.498	30.26	= SET 18
36	1.3963	3.467	29.95	= SET 2
37	1.3902	3.391	29.48	= SET 1
38	1.3346	2.843	26.56	2.4000
39	1.3979	3.484	30.07	= SET 2
40	1.3933	3.432	29.72	= SET 1

Tabela 6- Distribuição dos fatores de estrutura normalizados ao quadrado, com relação à paridade após a reciclagem.

	TODAS	EEE	OEE	EOE	OOE
E**2	1,012	1,182	0,920	1,133	0,801
NUMERO	1917	250	254	247	246
	EEO	OEO	EOO	OOO	
E**2	1,116	0,859	1,210	0,884	
NUMERO	227	237	227	229	

Tabela 7- Distribuição dos fatores de estrutura normalizados com relação à magnitude após a reciclagem.

INTERVALO DE E	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
NUMERO	157	111	127	111	91	68	

INTERVALO DE E	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9
NUMERO	58	41	30	28	15	15	

INTERVALO DE E	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	...
NUMERO	16	20	13	3	9	7	35	

Tabela 8- Reflexões requisitadas para iniciar a determinação das fases, obtidas usando a informação

do grupo corretamente orientado, mas posicionado randomicamente.

CONF	M	A	L	F	CONF	M	A	L	F	CONF	M	A	L	F	CONF	M	A	L	F
280	2	2	1	1,594	280	2	2	1	1,594	280	2	2	1	1,594	280	2	2	1	1,594
33	2	2	1	1,594	33	2	2	1	1,594	33	2	2	1	1,594	33	2	2	1	1,594
69	2	2	1	1,594	69	2	2	1	1,594	69	2	2	1	1,594	69	2	2	1	1,594
296	2	2	1	1,594	296	2	2	1	1,594	296	2	2	1	1,594	296	2	2	1	1,594
47	2	2	1	1,594	47	2	2	1	1,594	47	2	2	1	1,594	47	2	2	1	1,594
37	2	2	1	1,594	37	2	2	1	1,594	37	2	2	1	1,594	37	2	2	1	1,594
243	2	2	1	1,594	243	2	2	1	1,594	243	2	2	1	1,594	243	2	2	1	1,594
252	2	2	1	1,594	252	2	2	1	1,594	252	2	2	1	1,594	252	2	2	1	1,594
12	2	2	1	1,594	12	2	2	1	1,594	12	2	2	1	1,594	12	2	2	1	1,594
141	2	2	1	1,594	141	2	2	1	1,594	141	2	2	1	1,594	141	2	2	1	1,594
108	2	2	1	1,594	108	2	2	1	1,594	108	2	2	1	1,594	108	2	2	1	1,594
74	2	2	1	1,594	74	2	2	1	1,594	74	2	2	1	1,594	74	2	2	1	1,594
22	2	2	1	1,594	22	2	2	1	1,594	22	2	2	1	1,594	22	2	2	1	1,594
131	2	2	1	1,594	131	2	2	1	1,594	131	2	2	1	1,594	131	2	2	1	1,594
67	2	2	1	1,594	67	2	2	1	1,594	67	2	2	1	1,594	67	2	2	1	1,594
299	2	2	1	1,594	299	2	2	1	1,594	299	2	2	1	1,594	299	2	2	1	1,594
201	2	2	1	1,594	201	2	2	1	1,594	201	2	2	1	1,594	201	2	2	1	1,594
117	2	2	1	1,594	117	2	2	1	1,594	117	2	2	1	1,594	117	2	2	1	1,594
321	2	2	1	1,594	321	2	2	1	1,594	321	2	2	1	1,594	321	2	2	1	1,594
269	2	2	1	1,594	269	2	2	1	1,594	269	2	2	1	1,594	269	2	2	1	1,594
261	2	2	1	1,594	261	2	2	1	1,594	261	2	2	1	1,594	261	2	2	1	1,594
241	2	2	1	1,594	241	2	2	1	1,594	241	2	2	1	1,594	241	2	2	1	1,594
219	2	2	1	1,594	219	2	2	1	1,594	219	2	2	1	1,594	219	2	2	1	1,594
36	2	2	1	1,594	36	2	2	1	1,594	36	2	2	1	1,594	36	2	2	1	1,594
1	2	2	1	1,594	1	2	2	1	1,594	1	2	2	1	1,594	1	2	2	1	1,594
42	2	2	1	1,594	42	2	2	1	1,594	42	2	2	1	1,594	42	2	2	1	1,594
309	2	2	1	1,594	309	2	2	1	1,594	309	2	2	1	1,594	309	2	2	1	1,594
122	2	2	1	1,594	122	2	2	1	1,594	122	2	2	1	1,594	122	2	2	1	1,594
92	2	2	1	1,594	92	2	2	1	1,594	92	2	2	1	1,594	92	2	2	1	1,594
178	2	2	1	1,594	178	2	2	1	1,594	178	2	2	1	1,594	178	2	2	1	1,594
214	2	2	1	1,594	214	2	2	1	1,594	214	2	2	1	1,594	214	2	2	1	1,594
128	2	2	1	1,594	128	2	2	1	1,594	128	2	2	1	1,594	128	2	2	1	1,594
326	2	2	1	1,594	326	2	2	1	1,594	326	2	2	1	1,594	326	2	2	1	1,594
110	2	2	1	1,594	110	2	2	1	1,594	110	2	2	1	1,594	110	2	2	1	1,594
167	2	2	1	1,594	167	2	2	1	1,594	167	2	2	1	1,594	167	2	2	1	1,594
278	2	2	1	1,594	278	2	2	1	1,594	278	2	2	1	1,594	278	2	2	1	1,594
212	2	2	1	1,594	212	2	2	1	1,594	212	2	2	1	1,594	212	2	2	1	1,594
324	2	2	1	1,594	324	2	2	1	1,594	324	2	2	1	1,594	324	2	2	1	1,594
182	2	2	1	1,594	182	2	2	1	1,594	182	2	2	1	1,594	182	2	2	1	1,594
332	2	2	1	1,594	332	2	2	1	1,594	332	2	2	1	1,594	332	2	2	1	1,594
118	2	2	1	1,594	118	2	2	1	1,594	118	2	2	1	1,594	118	2	2	1	1,594
224	2	2	1	1,594	224	2	2	1	1,594	224	2	2	1	1,594	224	2	2	1	1,594
228	2	2	1	1,594	228	2	2	1	1,594	228	2	2	1	1,594	228	2	2	1	1,594
60	2	2	1	1,594	60	2	2	1	1,594	60	2	2	1	1,594	60	2	2	1	1,594
194	2	2	1	1,594	194	2	2	1	1,594	194	2	2	1	1,594	194	2	2	1	1,594
298	2	2	1	1,594	298	2	2	1	1,594	298	2	2	1	1,594	298	2	2	1	1,594
229	2	2	1	1,594	229	2	2	1	1,594	229	2	2	1	1,594	229	2	2	1	1,594
245	2	2	1	1,594	245	2	2	1	1,594	245	2	2	1	1,594	245	2	2	1	1,594
177	2	2	1	1,594	177	2	2	1	1,594	177	2	2	1	1,594	177	2	2	1	1,594
301	2	2	1	1,594	301	2	2	1	1,594	301	2	2	1	1,594	301	2	2	1	1,594
174	2	2	1	1,594	174	2	2	1	1,594	174	2	2	1	1,594	174	2	2	1	1,594
217	2	2	1	1,594	217	2	2	1	1,594	217	2	2	1	1,594	217	2	2	1	1,594
82	2	2	1	1,594	82	2	2	1	1,594	82	2	2	1	1,594	82	2	2	1	1,594
153	2	2	1	1,594	153	2	2	1	1,594	153	2	2	1	1,594	153	2	2	1	1,594

Tabela 9- Conjuntos iniciadores de fases e respectivas figuras de mérito, obtidos usando o fragmento molecular orientado corretamente, mas posicionado ao acaso.

	ABS FOM	PSI ZERO	RESID
MAXIMUM VALUE	1.3214	2.708	25.46
MINIMUM VALUE	1.2389	1.584	21.11
RELATIVE WEIGHTS (FOR COMBINED FOM)	0.60	1.20	1.20

NUMSET	ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COMBINED FOM
1	1.3148	1.616	24.87	1.8804
2	1.2980	2.708	23.91	0.8552
3	1.3164	1.598	25.07	■ SET 1
4	1.3167	1.600	25.04	■ SET 1
5	1.2855	1.822	24.20	1.6309
6	1.3207	1.595	25.46	1.7819
7	1.2941	1.985	24.15	1.5333
8	1.3130	1.709	24.97	1.7395
9	1.3169	1.632	25.16	■ SET 1
10	1.2389	1.838	21.11	2.1283
11	1.2848	1.833	24.00	■ SET 5
12	1.3214	1.584	25.37	■ SET 6
13	1.3186	1.595	25.11	■ SET 1
14	1.3146	1.621	24.88	■ SET 1
15	1.3167	1.603	25.11	■ SET 1
16	1.3108	1.659	25.08	1.7450
17	1.2820	1.739	24.06	1.7343
18	1.3185	1.624	25.40	■ SET 6
19	1.3171	1.587	25.29	■ SET 6
20	1.3105	1.767	24.80	1.7055
21	1.3047	1.616	24.90	■ SET 1
22	1.3114	1.633	24.92	■ SET 1
23	1.2925	1.724	24.41	1.7296
24	1.2979	1.691	24.09	1.8919
25	1.3199	1.587	25.23	■ SET 1
26	1.3153	1.652	25.11	1.7772
27	1.3008	1.940	24.71	1.4752
28	1.3071	1.721	25.04	1.6625
29	1.3044	1.866	24.68	1.5903
30	1.3159	1.660	25.27	■ SET 8

Tabela 10- Análise de variância.

	GGG	UGG	GUG	UUG	GGU	UGU	GUU	UUU	ALL	
N	223	221	229	219	202	200	197	196	1687	
V	142	144	133	148	127	144	149	138	141	

SIN THETA	0,00 - 0,17 - 0,21 - 0,24 - 0,27 - 0,29 - 0,31 - 0,33 - 0,35 - 0,36 - 0,38									
N	195	160	151	202	159	182	190	194	114	140
V	139	121	110	134	160	142	150	141	159	150

SQRT(F/FMAX)	0,00 - 0,14 - 0,17 - 0,18 - 0,19 - 0,21 - 0,24 - 0,26 - 0,29 - 0,36 - 1,00									
N	176	267	122	130	157	228	123	151	175	158
V	201	155	179	163	142	95	79	77	88	166

ABS(H)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	REST
N	165	332	312	271	249	179	125	54	0	0	0	0	0	0	0
V	143	148	127	138	147	150	140	118	0	0	0	0	0	0	0

ABS(K)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	REST
N	133	270	257	240	224	189	155	122	77	20	0	0	0	0	0
V	134	140	140	141	128	138	151	147	155	182	0	0	0	0	0

ABS(L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	REST
N	190	185	184	180	168	163	147	127	108	90	69	49	26	1	0
V	132	109	134	136	174	153	139	144	127	158	130	158	137	318	0

Tabela 11- Fatores de estrutura observados e calculados para a Emotina B.

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
-6	-8	0	44	68	5	-4	0	36	39	4	0	0	106	107	2	4	0	145	139	-2	-9	1	74	69
-5	-8	0	22	14	-7	-3	0	55	63	5	0	0	24	71	3	4	0	50	39	-1	-9	1	41	47
-4	-8	0	42	45	-6	-3	0	12	55	7	0	0	41	15	4	4	0	59	62	-6	-8	1	40	60
-3	-8	0	104	95	-4	-3	0	52	61	-6	1	0	34	32	5	4	0	48	72	-5	-8	1	93	97
-1	-8	0	65	70	-3	-3	0	218	219	-5	1	0	33	27	6	4	0	46	49	-4	-8	1	31	32
0	-8	0	122	122	-2	-3	0	262	263	-4	1	0	43	42	-4	5	0	52	59	-3	-8	1	35	29
1	-8	0	52	6	-1	-3	0	47	28	-3	1	0	39	39	-3	5	0	86	77	-2	-8	1	71	82
-6	-7	0	24	39	0	-3	0	348	333	-2	1	0	237	239	-2	5	0	43	46	-1	-8	1	69	62
-4	-7	0	54	61	1	-3	0	36	37	-1	1	0	496	509	-1	5	0	52	56	0	-8	1	72	71
-3	-7	0	80	92	2	-3	0	81	81	0	1	0	352	345	0	5	0	151	136	1	-8	1	60	48
-2	-7	0	77	82	4	-3	0	82	92	1	1	0	460	448	1	5	0	172	164	-6	-7	1	41	43
-1	-7	0	75	82	5	-3	0	119	110	2	1	0	217	224	2	5	0	167	166	-5	-7	1	40	49
0	-7	0	22	13	-7	-2	0	11	27	3	1	0	121	126	3	5	0	56	59	-4	-7	1	62	79
1	-7	0	72	79	-6	-2	0	39	46	4	1	0	167	165	4	5	0	88	84	-3	-7	1	48	46
2	-7	0	58	53	-5	-2	0	12	11	5	1	0	87	90	5	5	0	39	52	-2	-7	1	76	81
-7	-6	0	11	26	-4	-2	0	114	118	6	1	0	118	101	6	5	0	75	74	-1	-7	1	39	16
-6	-6	0	44	39	-3	-2	0	278	289	7	1	0	55	47	7	5	0	27	33	0	-7	1	85	82
-5	-6	0	35	20	-2	-2	0	135	132	-6	2	0	82	81	-2	6	0	44	22	1	-7	1	71	63
-4	-6	0	111	104	-1	-2	0	719	675	-5	2	0	63	60	-1	6	0	128	129	2	-7	1	84	80
-3	-6	0	175	182	0	-2	0	64	68	-4	2	0	68	62	0	6	0	106	97	-7	-6	1	20	11
-1	-6	0	94	90	1	-2	0	216	220	-3	2	0	35	23	1	6	0	82	90	-6	-6	1	71	66
0	-6	0	101	97	2	-2	0	190	196	-2	2	0	194	196	2	6	0	31	55	-4	-6	1	48	60
1	-6	0	133	124	3	-2	0	24	23	-1	2	0	222	220	3	6	0	168	182	-3	-6	1	111	113
2	-6	0	37	22	4	-2	0	63	62	0	2	0	55	68	4	6	0	112	104	-2	-6	1	59	61
3	-6	0	25	23	5	-2	0	61	60	1	2	0	731	675	5	6	0	31	28	-1	-6	1	144	152
-7	-5	0	39	33	6	-2	0	91	81	2	2	0	136	133	6	6	0	53	39	0	-6	1	20	37
-6	-5	0	70	74	-7	-1	0	52	47	3	2	0	277	289	7	6	0	42	26	1	-6	1	97	99
-5	-5	0	32	52	-6	-1	0	116	101	4	2	0	115	118	-2	7	0	63	53	2	-6	1	38	24
-4	-5	0	75	84	-5	-1	0	89	90	6	2	0	35	46	-1	7	0	74	79	-7	-5	1	19	37
-3	-5	0	60	59	-4	-1	0	161	165	-5	3	0	115	110	0	7	0	22	13	-6	-5	1	123	123
-2	-5	0	155	166	-3	-1	0	120	125	-4	3	0	96	92	1	7	0	77	82	-4	-5	1	106	108
-1	-5	0	170	164	-2	-1	0	222	224	-3	3	0	23	10	2	7	0	88	82	-2	-5	1	51	38
0	-5	0	146	136	-1	-1	0	463	448	-2	3	0	73	81	3	7	0	64	92	-1	-5	1	264	258
1	-5	0	23	56	0	-1	0	351	345	-1	3	0	49	37	4	7	0	47	60	0	-5	1	100	106
2	-5	0	25	46	1	-1	0	491	509	0	3	0	347	334	5	7	0	45	45	1	-5	1	110	110
3	-5	0	85	77	2	-1	0	233	239	1	3	0	45	28	-1	8	0	26	6	2	-5	1	106	99
4	-5	0	60	59	3	-1	0	23	39	2	3	0	269	263	0	8	0	114	122	3	-5	1	42	39
-6	-4	0	51	49	5	-1	0	39	27	3	3	0	223	219	1	8	0	69	70	-7	-4	1	16	15
-5	-4	0	59	73	6	-1	0	45	32	4	3	0	46	61	2	8	0	25	3	-6	-4	1	48	52
-4	-4	0	65	62	-6	0	0	35	46	6	3	0	15	55	3	8	0	96	95	-5	-4	1	61	59
-3	-4	0	50	39	-5	0	0	52	71	7	3	0	63	63	4	8	0	59	45	-4	-4	1	116	126
-2	-4	0	139	139	-4	0	0	98	107	-5	4	0	45	39	6	8	0	72	68	-3	-4	1	71	80
-1	-4	0	200	185	-3	0	0	80	85	-4	4	0	73	82	1	9	0	32	56	-2	-4	1	117	132
0	-4	0	457	442	-2	0	0	202	197	-3	4	0	49	34	2	9	0	73	71	-1	-4	1	182	174
1	-4	0	37	34	-1	0	0	199	203	-2	4	0	77	83	3	9	0	43	30	0	-4	1	284	291
2	-4	0	91	83	1	0	0	204	203	-1	4	0	38	34	4	9	0	41	50	1	-4	1	146	140
3	-4	0	36	34	2	0	0	202	197	0	4	0	467	442	-4	-9	1	16	12	2	-4	1	92	83
4	-4	0	66	62	3	0	0	79	85	1	4	0	208	185	-3	-9	1	75	86	3	-4	1	43	21

Tabela 11- (continuação)

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
4	-4	1	37	36	0	0	1	494	473	-1	4	1	72	69	-2	-7	2	100	104	-6	-2	2	71	74
5	-4	1	54	40	1	0	1	535	517	0	4	1	145	150	-1	-7	2	96	103	-5	-2	2	26	31
-7	-3	1	11	15	2	0	1	265	271	1	4	1	97	105	0	-7	2	46	34	-4	-2	2	36	36
-6	-3	1	30	66	3	0	1	82	82	2	4	1	232	226	1	-7	2	118	112	-3	-2	2	144	150
-5	-3	1	30	50	4	0	1	16	25	3	4	1	166	170	2	-7	2	19	50	-2	-2	2	115	120
-4	-3	1	80	78	5	0	1	43	33	4	4	1	81	86	-7	-6	2	40	34	-1	-2	2	113	122
-3	-3	1	283	274	6	0	1	44	38	5	4	1	67	73	-4	-6	2	27	23	0	-2	2	403	387
-2	-3	1	76	72	7	0	1	32	18	6	4	1	19	33	-3	-6	2	97	99	1	-2	2	238	228
-1	-3	1	196	208	-6	1	1	26	27	-3	5	1	25	23	-2	-6	2	90	93	2	-2	2	228	237
0	-3	1	145	148	-5	1	1	31	39	-1	5	1	30	21	-1	-6	2	70	77	3	-2	2	122	115
1	-3	1	93	100	-4	1	1	74	80	0	5	1	158	159	0	-6	2	24	37	4	-2	2	123	124
2	-3	1	300	294	-3	1	1	113	119	1	5	1	151	154	1	-6	2	10	51	5	-2	2	54	60
3	-3	1	54	61	-2	1	1	242	250	2	5	1	198	218	2	-6	2	151	142	6	-2	2	35	46
4	-3	1	39	51	-1	1	1	74	76	4	5	1	86	94	-6	-5	2	54	79	-7	-1	2	35	26
5	-3	1	81	84	0	1	1	448	455	6	5	1	42	60	-5	-5	2	74	79	-6	-1	2	33	36
-7	-2	1	43	25	1	1	1	54	57	7	5	1	27	14	-4	-5	2	133	131	-5	-1	2	33	55
-6	-2	1	78	76	2	1	1	1310	1342	-3	6	1	37	6	-3	-5	2	73	79	-4	-1	2	90	86
-5	-2	1	76	80	3	1	1	155	144	-2	6	1	73	59	-2	-5	2	134	125	-3	-1	2	205	204
-4	-2	1	101	107	4	1	1	192	206	-1	6	1	24	29	-1	-5	2	144	150	-2	-1	2	234	217
-3	-2	1	56	66	5	1	1	45	45	3	6	1	46	32	0	-5	2	75	78	-1	-1	2	294	293
-2	-2	1	113	116	6	1	1	56	47	4	6	1	73	75	1	-5	2	156	155	0	-1	2	184	196
-1	-2	1	253	243	7	1	1	38	19	5	6	1	10	20	2	-5	2	73	81	1	-1	2	469	475
0	-2	1	131	134	-6	2	1	117	112	6	6	1	31	8	3	-5	2	43	32	2	-1	2	133	135
1	-2	1	38	48	-3	2	1	88	88	-2	7	1	25	17	4	-5	2	36	33	3	-1	2	77	83
2	-2	1	179	192	-2	2	1	63	69	-1	7	1	52	48	-7	-4	2	19	44	4	-1	2	39	33
3	-2	1	151	158	-1	2	1	162	158	1	7	1	93	98	-5	-4	2	69	74	5	-1	2	48	53
4	-2	1	55	51	0	2	1	145	157	3	7	1	47	71	-4	-4	2	229	210	6	-1	2	30	54
5	-2	1	20	28	1	2	1	430	431	4	7	1	38	57	-3	-4	2	116	120	-6	0	2	32	12
6	-2	1	35	36	2	2	1	586	568	5	7	1	75	78	-2	-4	2	197	187	-5	0	2	41	44
-6	-1	1	29	46	3	2	1	210	215	6	7	1	57	52	-1	-4	2	78	78	-4	0	2	183	181
-5	-1	1	30	35	4	2	1	100	100	7	7	1	23	24	0	-4	2	152	144	-3	0	2	159	170
-4	-1	1	145	150	5	2	1	68	86	0	8	1	58	44	1	-4	2	127	132	-2	0	2	233	251
-3	-1	1	159	178	6	2	1	14	18	1	8	1	30	12	2	-4	2	86	78	-1	0	2	130	132
-2	-1	1	68	81	-5	3	1	70	69	4	8	1	48	47	4	-4	2	15	60	0	0	2	254	251
-1	-1	1	101	107	-4	3	1	101	100	1	9	1	46	14	5	-4	2	59	54	1	0	2	253	255
0	-1	1	122	114	-3	3	1	40	59	2	9	1	126	122	-6	-3	2	40	52	2	0	2	180	187
1	-1	1	387	374	-2	3	1	111	105	3	9	1	49	56	-5	-3	2	47	47	3	0	2	65	64
2	-1	1	153	149	-1	3	1	55	57	4	9	1	32	36	-4	-3	2	39	47	4	0	2	30	6
3	-1	1	168	179	0	3	1	62	67	5	9	1	42	49	-3	-3	2	13	40	5	0	2	110	119
4	-1	1	29	52	1	3	1	81	78	-4	-9	2	67	53	-2	-3	2	179	163	7	0	2	36	35
5	-1	1	79	81	2	3	1	68	65	-2	-9	2	67	61	-1	-3	2	169	157	-6	1	2	35	32
-7	0	1	38	27	3	3	1	176	190	-5	-8	2	147	148	0	-3	2	87	86	-5	1	2	28	27
-6	0	1	47	34	4	3	1	115	113	-4	-8	2	168	153	1	-3	2	306	301	-4	1	2	113	107
-5	0	1	62	61	5	3	1	96	102	-3	-8	2	68	71	2	-3	2	320	313	-3	1	2	130	127
-4	0	1	97	95	6	3	1	69	77	-2	-8	2	56	59	3	-3	2	66	74	-2	1	2	98	99
-3	0	1	165	165	7	3	1	32	22	-1	-8	2	94	104	4	-3	2	50	55	-1	1	2	38	23
-2	0	1	109	117	-4	4	1	73	66	0	-8	2	47	31	5	-3	2	59	57	0	1	2	191	202
-1	0	1	4	25	-3	4	1	149	146	-4	-7	2	101	96	-7	-2	2	22	20	1	1	2	403	426

Tabela 11- (continuação)

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
2	1	2	965	1002	4	5	2	67	78	-2	-6	3	99	109	5	-2	3	22	32	2	2	3	253	262
3	1	2	55	55	5	5	2	42	48	-1	-6	3	69	94	6	-2	3	43	42	3	2	3	120	122
4	1	2	144	152	6	5	2	71	89	0	-6	3	77	89	-6	-1	3	21	18	4	2	3	387	399
5	1	2	49	67	7	5	2	33	38	1	-6	3	38	9	-5	-1	3	33	49	5	2	3	26	23
6	1	2	63	55	-2	6	2	51	72	3	-6	3	81	82	-4	-1	3	99	95	6	2	3	54	63
7	1	2	33	38	-1	6	2	98	96	-7	-5	3	49	27	-3	-1	3	99	105	7	2	3	36	36
-5	2	2	54	49	0	6	2	56	60	-6	-5	3	30	23	-2	-1	3	107	118	-5	3	3	57	48
-3	2	2	61	67	1	6	2	36	57	-5	-5	3	74	82	-1	-1	3	378	401	-4	3	3	46	64
-2	2	2	223	226	2	6	2	63	73	-4	-5	3	55	38	0	-1	3	193	213	-3	3	3	43	54
-1	2	2	93	102	3	6	2	70	93	-3	-5	3	21	20	1	-1	3	116	127	-2	3	3	44	59
0	2	2	308	317	4	6	2	71	67	-2	-5	3	66	69	2	-1	3	153	165	-1	3	3	98	100
1	2	2	253	264	5	6	2	42	67	-1	-5	3	81	79	3	-1	3	96	97	0	3	3	174	187
2	2	2	383	400	7	6	2	16	20	0	-5	3	59	65	4	-1	3	210	218	1	3	3	91	97
3	2	2	235	252	-2	7	2	42	19	2	-5	3	34	34	5	-1	3	41	29	2	3	3	287	293
4	2	2	324	344	-1	7	2	35	29	3	-5	3	37	33	6	-1	3	41	28	3	3	3	89	91
5	2	2	95	101	0	7	2	47	61	4	-5	3	53	71	-6	0	3	41	55	4	3	3	354	376
6	2	2	100	112	1	7	2	67	66	-7	-4	3	34	24	-5	0	3	47	31	5	3	3	78	74
7	2	2	26	23	2	7	2	27	36	-6	-4	3	54	75	-4	0	3	128	128	6	3	3	54	41
-4	3	2	144	138	3	7	2	90	96	-5	-4	3	17	42	-3	0	3	58	55	7	3	3	35	43
-3	3	2	105	116	4	7	2	85	94	-4	-4	3	208	223	-2	0	3	125	132	-4	4	3	68	73
-2	3	2	53	58	5	7	2	42	5	-3	-4	3	125	120	-1	0	3	228	243	-3	4	3	111	115
-1	3	2	152	160	6	7	2	42	56	-2	-4	3	31	41	0	0	3	101	101	-2	4	3	145	149
0	3	2	35	34	7	7	2	36	9	-1	-4	3	77	98	1	0	3	106	119	-1	4	3	84	83
1	3	2	134	132	0	8	2	12	24	0	-4	3	22	36	3	0	3	141	158	0	4	3	60	69
2	3	2	89	88	1	8	2	75	91	1	-4	3	51	54	4	0	3	111	122	1	4	3	162	167
3	3	2	12	53	2	8	2	55	42	3	-4	3	21	38	5	0	3	35	3	2	4	3	74	73
4	3	2	295	295	3	8	2	63	65	5	-4	3	39	23	6	0	3	46	61	3	4	3	64	56
5	3	2	86	93	4	8	2	32	16	-7	-3	3	45	48	7	0	3	28	28	4	4	3	66	83
6	3	2	29	30	2	9	2	59	40	-5	-3	3	47	80	-6	1	3	35	38	5	4	3	51	59
-4	4	2	242	228	3	9	2	50	20	-4	-3	3	36	30	-5	1	3	65	51	6	4	3	103	112
-3	4	2	157	164	4	9	2	20	62	-3	-3	3	96	99	-4	1	3	57	51	7	4	3	28	25
-2	4	2	25	35	-5	-8	3	28	44	-2	-3	3	412	437	-3	1	3	110	118	-3	5	3	15	34
0	4	2	209	230	-4	-8	3	122	131	-1	-3	3	81	79	-2	1	3	295	301	-2	5	3	319	326
1	4	2	180	176	-3	-8	3	101	90	0	-3	3	232	279	-1	1	3	152	153	-1	5	3	151	171
2	4	2	164	168	0	-8	3	33	14	1	-3	3	95	103	0	1	3	190	210	0	5	3	92	104
3	4	2	31	43	1	-8	3	33	41	2	-3	3	82	102	1	1	3	158	167	1	5	3	54	60
4	4	2	94	109	-6	-7	3	41	28	3	-3	3	35	38	2	1	3	102	110	2	5	3	30	22
5	4	2	54	55	-5	-7	3	48	53	-6	-2	3	42	39	3	1	3	74	76	3	5	3	93	93
6	4	2	24	27	-4	-7	3	10	51	-5	-2	3	54	34	4	1	3	131	140	4	5	3	101	118
7	4	2	34	26	-3	-7	3	197	205	-4	-2	3	39	62	5	1	3	100	103	5	5	3	32	42
-4	5	2	38	33	-2	-7	3	185	182	-3	-2	3	35	40	6	1	3	31	35	6	5	3	39	23
-3	5	2	58	70	-1	-7	3	63	66	-2	-2	3	96	98	-5	2	3	28	33	7	5	3	50	49
-2	5	2	72	66	1	-7	3	37	31	-1	-2	3	102	93	-4	2	3	14	4	-3	6	3	43	21
-1	5	2	49	22	2	-7	3	43	12	0	-2	3	69	80	-3	2	3	45	31	-2	6	3	59	79
0	5	2	130	130	-6	-6	3	74	60	1	-2	3	141	161	-2	2	3	137	137	-1	6	3	98	102
1	5	2	152	144	-5	-6	3	67	69	2	-2	3	104	108	-1	2	3	96	105	0	6	3	30	54
2	5	2	237	244	-4	-6	3	27	43	3	-2	3	131	147	0	2	3	258	284	1	6	3	49	59
3	5	2	87	93	-3	-6	3	81	65	4	-2	3	109	123	1	2	3	19	21	2	6	3	90	102

Tabela 11- (continuação)

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
3	6	3	40	35	4	-5	4	22	45	-6	0	4	40	23	-3	4	4	31	38	-4	-7	5	41	56
4	6	3	136	149	-6	-4	4	37	31	-5	0	4	27	42	-2	4	4	85	104	-3	-7	5	88	76
5	6	3	81	79	-5	-4	4	103	106	-4	0	4	18	13	0	4	4	67	67	-2	-7	5	85	93
6	6	3	53	50	-4	-4	4	70	72	-3	0	4	44	72	1	4	4	137	144	-1	-7	5	101	103
-2	7	3	28	11	-3	-4	4	126	139	-2	0	4	36	51	2	4	4	61	57	1	-7	5	34	61
-1	7	3	59	75	-2	-4	4	109	111	-1	0	4	38	60	3	4	4	69	68	2	-7	5	30	33
0	7	3	29	41	0	-4	4	108	117	0	0	4	120	137	4	4	4	70	78	-6	-6	5	35	36
1	7	3	74	80	1	-4	4	70	79	1	0	4	102	104	5	4	4	43	46	-4	-6	5	115	117
2	7	3	67	73	2	-4	4	72	92	2	0	4	115	122	6	4	4	188	204	-3	-6	5	60	63
4	7	3	96	127	4	-4	4	21	31	3	0	4	73	87	7	4	4	15	27	-2	-6	5	54	79
6	7	3	31	10	5	-4	4	16	31	4	0	4	48	75	-3	5	4	15	21	-1	-6	5	286	293
0	8	3	32	20	-6	-3	4	28	29	6	0	4	111	113	-2	5	4	192	218	0	-6	5	212	227
1	8	3	45	42	-5	-3	4	10	67	-6	1	4	30	40	-1	5	4	56	81	1	-6	5	93	101
2	8	3	28	45	-4	-3	4	33	62	-5	1	4	40	63	0	5	4	75	88	2	-6	5	21	36
3	8	3	43	20	-3	-3	4	105	102	-4	1	4	41	59	1	5	4	94	97	3	-6	5	46	47
4	8	3	18	14	-2	-3	4	306	323	-3	1	4	40	61	2	5	4	62	66	-6	-5	5	19	16
5	8	3	17	53	-1	-3	4	385	415	-2	1	4	335	382	3	5	4	85	83	-5	-5	5	6	46
6	8	3	61	79	0	-3	4	81	92	-1	1	4	40	53	4	5	4	32	31	-4	-5	5	42	36
2	9	3	44	41	1	-3	4	146	158	0	1	4	122	134	5	5	4	43	48	-3	-5	5	43	81
-4	-8	4	27	44	2	-3	4	62	74	1	1	4	98	103	7	5	4	70	67	-2	-5	5	54	40
-3	-8	4	102	106	3	-3	4	43	30	2	1	4	204	222	-2	6	4	41	49	-1	-5	5	36	50
-2	-8	4	78	80	4	-3	4	24	28	-1	6	4	47	63	0	6	4	216	251	0	-5	5	187	199
-1	-8	4	43	29	-6	-2	4	32	61	4	1	4	37	43	0	6	4	35	48	2	-5	5	17	62
0	-8	4	16	30	-5	-2	4	14	25	5	1	4	98	101	1	6	4	35	48	3	-5	5	47	46
-5	-7	4	48	40	-4	-2	4	56	50	6	1	4	73	67	2	6	4	104	109	4	-5	5	44	29
-4	-7	4	69	59	-3	-2	4	38	15	7	1	4	25	36	3	6	4	22	41	-6	-4	5	41	33
-3	-7	4	169	180	-2	-2	4	213	228	-5	2	4	42	52	4	6	4	99	94	-5	-4	5	42	31
-2	-7	4	171	193	-1	-2	4	158	170	-4	2	4	20	66	5	6	4	70	72	-4	-4	5	75	74
-1	-7	4	156	173	0	-2	4	215	224	-3	2	4	83	90	6	6	4	44	77	-3	-4	5	53	65
0	-7	4	21	22	1	-2	4	47	65	-2	2	4	109	106	-1	7	4	35	15	-2	-4	5	64	73
1	-7	4	37	19	2	-2	4	142	153	-1	2	4	150	174	0	7	4	47	65	-1	-4	5	39	68
-5	-6	4	53	84	3	-2	4	128	142	0	2	4	259	296	1	7	4	132	144	0	-4	5	31	43
-4	-6	4	54	50	4	-2	4	26	73	1	2	4	40	75	2	7	4	42	29	1	-4	5	127	142
-3	-6	4	79	84	5	-2	4	23	14	2	2	4	76	76	3	7	4	48	56	2	-4	5	35	59
-2	-6	4	120	123	6	-2	4	19	28	3	2	4	313	332	4	7	4	27	13	3	-4	5	49	50
-1	-6	4	130	139	-6	-1	4	38	42	4	2	4	273	291	5	7	4	31	33	4	-4	5	72	83
0	-6	4	97	103	-5	-1	4	40	87	5	2	4	108	122	6	7	4	60	52	-6	-3	5	109	112
1	-6	4	33	61	-4	-1	4	35	61	6	2	4	48	68	0	8	4	40	26	-5	-3	5	75	71
2	-6	4	50	43	-3	-1	4	190	198	-5	3	4	41	34	1	8	4	38	58	-4	-3	5	48	83
3	-6	4	32	70	-2	-1	4	132	142	-3	3	4	95	96	3	8	4	18	46	-3	-3	5	79	79
-6	-5	4	31	31	-1	-1	4	138	152	-2	3	4	56	70	4	8	4	42	61	-2	-3	5	35	48
-4	-5	4	80	89	0	-1	4	186	213	0	3	4	72	81	6	8	4	67	61	-1	-3	5	93	95
-3	-5	4	65	64	1	-1	4	36	65	1	3	4	104	107	3	9	4	23	57	0	-3	5	27	33
-2	-5	4	76	82	2	-1	4	224	255	2	3	4	123	123	-4	-8	5	47	31	1	-3	5	41	47
-1	-5	4	113	116	3	-1	4	28	30	3	3	4	113	114	-2	-8	5	49	73	2	-3	5	56	54
0	-5	4	38	42	4	-1	4	40	54	4	3	4	127	132	-1	-8	5	46	60	3	-3	5	66	62
1	-5	4	71	84	5	-1	4	86	99	5	3	4	61	76	0	-8	5	43	51	4	-3	5	42	50
2	-5	4	15	22	6	-1	4	38	59	6	3	4	153	170	-5	-7	5	28	40	5	-3	5	22	33

Tabela 11- (continuação)

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
-5	-2	5	29	54	-5	2	5	42	31	5	6	5	27	53	2	-4	6	142	162	-1	1	6	56	64
-4	-2	5	55	58	-3	2	5	13	56	6	6	5	52	43	4	-4	6	18	54	0	1	6	106	106
-3	-2	5	83	91	-2	2	5	27	34	7	6	5	11	4	-6	-3	6	110	115	1	1	6	89	96
-2	-2	5	49	71	0	2	5	350	389	0	7	5	56	73	-5	-3	6	57	74	2	1	6	90	99
-1	-2	5	326	348	1	2	5	88	99	1	7	5	18	54	-4	-3	6	41	57	3	1	6	101	99
0	-2	5	439	462	2	2	5	86	93	2	7	5	132	138	-3	-3	6	56	83	4	1	6	66	63
1	-2	5	121	125	3	2	5	102	111	4	7	5	64	75	-2	-3	6	34	48	5	1	6	33	55
2	-2	5	163	186	4	2	5	63	57	5	7	5	40	13	-1	-3	6	87	94	6	1	6	44	45
3	-2	5	147	141	6	2	5	82	83	6	7	5	77	74	0	-3	6	90	98	7	1	6	25	27
5	-2	5	46	55	-4	3	5	54	56	1	8	5	44	9	1	-3	6	19	33	-4	2	6	67	65
6	-2	5	11	7	-3	3	5	30	44	2	8	5	49	58	2	-3	6	62	58	-3	2	6	60	51
-6	-1	5	16	21	-2	3	5	41	38	3	8	5	110	100	3	-3	6	40	80	-2	2	6	37	42
-4	-1	5	112	110	-1	3	5	85	85	4	8	5	27	18	4	-3	6	49	71	-1	2	6	72	73
-3	-1	5	65	71	0	3	5	226	249	5	8	5	32	25	5	-3	6	29	24	0	2	6	94	100
-2	-1	5	45	60	1	3	5	83	80	-3	-8	6	33	52	-6	-2	6	47	49	1	2	6	40	66
-1	-1	5	127	130	2	3	5	134	136	-2	-8	6	11	28	-5	-2	6	95	102	2	2	6	73	72
0	-1	5	389	410	3	3	5	48	51	-1	-8	6	55	50	-4	-2	6	92	102	3	2	6	90	87
1	-1	5	50	48	4	3	5	41	55	-4	-7	6	83	79	-3	-2	6	136	137	4	2	6	53	36
2	-1	5	32	53	5	3	5	108	102	-3	-7	6	45	65	-2	-2	6	52	52	5	2	6	85	88
3	-1	5	84	98	6	3	5	168	178	-2	-7	6	84	77	-1	-2	6	72	73	-3	3	6	44	33
4	-1	5	32	12	7	3	5	47	59	-1	-7	6	39	3	0	-2	6	63	78	-2	3	6	110	112
5	-1	5	66	67	-3	4	5	33	36	0	-7	6	51	53	1	-2	6	132	142	-1	3	6	71	73
6	-1	5	33	34	1	-7	6	28	20	1	-7	6	28	20	2	-2	6	22	48	0	3	6	56	61
-6	0	5	36	23	-5	-6	6	47	62	-5	-6	6	47	62	3	-2	6	55	67	1	3	6	145	146
-5	0	5	30	30	-4	-6	6	15	28	-4	-6	6	15	28	4	-2	6	23	35	2	3	6	189	200
-4	0	5	40	42	-3	-6	6	62	66	5	-2	6	62	66	5	-2	6	55	53	3	3	6	59	53
-3	0	5	52	90	-2	-6	6	48	61	-4	-1	6	17	49	-4	-1	6	17	49	4	3	6	45	42
-2	0	5	27	44	-1	-6	6	171	181	-3	-1	6	38	65	-3	-1	6	38	65	5	3	6	37	20
-1	0	5	225	239	0	-6	6	51	30	-2	-1	6	37	34	6	3	6	37	34	6	3	6	52	60
0	0	5	208	222	-1	-1	6	36	13	-1	-1	6	36	13	-3	4	6	184	193	-3	4	6	14	10
1	0	5	54	54	0	-1	6	184	193	0	-1	6	184	193	-2	4	6	186	206	-2	4	6	43	43
2	0	5	113	121	1	-1	6	186	206	1	-1	6	186	206	-1	4	6	132	132	-1	4	6	24	33
3	0	5	38	37	2	-1	6	132	132	2	-1	6	132	132	1	4	6	62	73	1	4	6	32	44
4	0	5	116	124	3	-1	6	62	73	3	-1	6	62	73	2	4	6	74	72	2	4	6	187	177
6	0	5	64	76	4	-1	6	74	72	4	-1	6	74	72	3	4	6	92	85	3	4	6	89	101
7	0	5	36	32	5	-1	6	92	85	5	-1	6	92	85	4	4	6	27	32	4	4	6	109	117
-5	1	5	26	33	6	-1	6	27	32	6	-1	6	27	32	5	4	6	58	56	5	4	6	30	20
-3	1	5	44	42	7	4	6	33	43	-4	0	6	58	56	7	4	6	90	88	7	4	6	33	43
-2	1	5	42	41	-2	5	6	90	88	-2	0	6	90	88	-2	5	6	154	148	-2	5	6	12	19
-1	1	5	87	96	4	-5	6	48	43	-1	0	6	154	148	-1	5	6	81	90	-1	5	6	35	18
0	1	5	12	26	-6	-4	6	90	92	0	0	6	81	90	0	5	6	38	52	0	5	6	10	22
1	1	5	36	40	-5	-4	6	34	33	1	0	6	38	52	1	5	6	247	255	1	5	6	68	74
2	1	5	186	170	-4	-4	6	28	38	2	0	6	247	255	2	5	6	88	80	2	5	6	109	113
3	1	5	108	113	-3	-4	6	44	49	3	0	6	88	80	3	5	6	46	66	3	5	6	69	77
4	1	5	14	4	-2	-4	6	34	33	4	0	6	46	66	4	5	6	45	58	4	5	6	13	60
5	1	5	56	44	-1	-4	6	43	75	5	0	6	45	58	5	5	6	23	9	5	5	6	87	86
6	1	5	17	60	0	-4	6	105	103	-4	1	6	23	9	-4	1	6	83	90	6	5	6	30	14
7	1	5	48	30	1	-4	6	43	37	-3	1	6	83	90	-3	1	6			-2	6	6	23	20

Tabela 11- (continuação)

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
0	6	6	102	107	-2	-3	7	64	65	-2	2	7	36	36	-2	-7	8	30	3	2	-1	8	60	57
1	6	6	31	29	-1	-3	7	39	67	-1	2	7	133	131	-1	-7	8	20	16	3	-1	8	52	52
3	6	6	61	61	0	-3	7	40	40	0	2	7	73	69	-4	-6	8	28	36	4	-1	8	50	61
4	6	6	126	124	1	-3	7	117	124	1	2	7	82	97	-3	-6	8	58	60	-4	0	8	33	28
5	6	6	23	40	2	-3	7	39	54	2	2	7	52	44	-2	-6	8	39	68	-3	0	8	40	35
6	6	6	27	40	3	-3	7	74	88	3	2	7	57	43	0	-6	8	34	42	-2	0	8	75	96
0	7	6	56	48	4	-3	7	69	70	4	2	7	47	43	2	-6	8	91	87	-1	0	8	33	27
1	7	6	26	19	-5	-2	7	105	121	6	2	7	44	42	-4	-5	8	19	12	0	0	8	39	60
2	7	6	155	158	-4	-2	7	216	220	7	2	7	36	39	-3	-5	8	86	93	1	0	8	36	23
4	7	6	38	31	-3	-2	7	126	125	-3	3	7	95	86	-2	-5	8	33	30	2	0	8	73	74
5	7	6	29	40	-2	-2	7	59	47	-2	3	7	19	51	-1	-5	8	35	31	3	0	8	70	92
6	7	6	45	32	0	-2	7	22	9	0	3	7	47	36	1	-5	8	70	73	4	0	8	92	96
1	6	6	46	12	1	-2	7	28	32	1	3	7	78	84	2	-5	8	39	35	-2	1	8	39	44
2	8	6	114	122	2	-2	7	74	79	2	3	7	131	129	-5	-4	8	49	62	-1	1	8	65	63
3	8	6	48	38	3	-2	7	40	28	4	3	7	35	43	-4	-4	8	73	72	0	1	8	33	40
4	8	6	34	60	4	-2	7	57	45	5	3	7	24	16	-3	-4	8	97	1 09	1	1	8	28	9
5	8	6	23	27	5	-2	7	38	68	7	3	7	51	41	-2	-4	8	40	32	2	1	8	77	74
-3	-7	7	70	64	-5	-1	7	33	26	-3	4	7	25	20	0	-4	8	34	16	3	1	8	46	23
-2	-7	7	43	11	-4	-1	7	41	92	-2	4	7	11	30	1	-4	8	69	61	4	1	8	46	55
-1	-7	7	29	70	-3	-1	7	46	67	-1	4	7	43	54	2	-4	8	41	47	5	1	8	47	47
0	-7	7	69	81	-2	-1	7	22	9	0	4	7	118	118	3	-4	8	200	1 95	-3	2	8	81	96
1	-7	7	37	31	-1	-1	7	112	119	1	4	7	69	77	4	-4	8	82	81	-2	2	8	17	6
-4	-6	7	61	51	0	-1	7	51	51	2	4	7	132	134	-4	-3	8	65	69	-1	2	8	38	16
-3	-6	7	34	64	1	-1	7	210	210	3	4	7	74	86	-3	-3	8	14	14	0	2	8	80	79
-2	-6	7	52	54	2	-1	7	210	212	4	4	7	41	80	-2	-3	8	43	25	1	2	8	30	46
-1	-6	7	57	31	3	-1	7	47	70	5	4	7	68	58	-1	-3	8	33	14	2	2	8	66	57
0	-6	7	63	41	4	-1	7	34	43	-2	5	7	35	36	0	-3	8	100	98	3	2	8	35	43
1	-6	7	44	17	-5	0	7	20	25	-1	5	7	18	9	1	-3	8	56	29	4	2	8	19	29
2	-6	7	27	15	-3	0	7	84	77	1	5	7	60	87	2	-3	8	66	86	5	2	8	24	31
-5	-5	7	28	19	-2	0	7	25	47	3	5	7	78	78	3	-3	8	89	93	-3	3	8	37	34
-4	-5	7	45	46	-1	0	7	68	65	4	5	7	93	80	4	-3	8	148	1 43	-2	3	8	111	122
-1	-5	7	63	68	0	0	7	43	17	5	5	7	63	73	-5	-2	8	36	35	0	3	8	87	86
0	-5	7	73	90	1	0	7	83	80	6	5	7	53	56	-4	-2	8	80	1 07	1	3	8	83	76
1	-5	7	273	277	2	0	7	94	96	-1	6	7	25	4	-3	-2	8	168	1 82	2	3	8	25	25
2	-5	7	94	106	3	0	7	101	108	0	6	7	56	72	-2	-2	8	62	60	3	3	8	98	98
3	-5	7	37	48	4	0	7	45	36	1	6	7	19	44	-1	-2	8	60	67	4	3	8	29	8
-5	-4	7	27	44	5	0	7	56	47	2	6	7	86	77	0	-2	8	45	42	6	3	8	40	41
-4	-4	7	22	48	-2	1	7	37	49	4	6	7	69	77	1	-2	8	31	46	-2	4	8	41	58
-3	-4	7	68	67	-1	1	7	76	79	5	6	7	40	72	2	-2	8	79	70	1	4	8	64	49
-2	-4	7	25	11	0	1	7	51	42	6	6	7	33	59	3	-2	8	82	75	0	4	8	39	40
-1	-4	7	100	94	1	1	7	153	161	1	7	7	51	58	4	-2	8	10	56	1	4	8	74	71
0	-4	7	76	76	2	1	7	96	92	2	7	7	153	153	5	-2	8	48	39	2	4	8	21	25
1	-4	7	43	60	3	1	7	83	85	3	7	7	66	66	-4	-1	8	97	1 00	3	4	8	88	89
2	-4	7	213	225	4	1	7	141	149	4	7	7	53	44	-3	-1	8	142	1 70	4	4	8	95	87
3	-4	7	118	124	5	1	7	41	43	5	7	7	22	9	-2	-1	8	182	1 95	5	4	8	48	38
4	-4	7	44	26	7	1	7	23	5	6	7	7	49	46	-1	-1	8	23	12	6	4	8	20	2
-5	-3	7	94	95	-4	2	7	100	115	3	8	7	11	15	0	-1	8	60	67	1	5	8	23	14
-4	-3	7	46	60	-3	2	7	52	45	4	8	7	69	64	1	-1	8	71	76	2	5	8	64	59

Tabela 11 - (continuação)

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
3	5	8	42	50	4	-1	9	48	72	1	6	9	39	17	4	1	10	31	32	0	0	11	96	97
4	5	8	107	121	5	-1	9	36	10	2	6	9	35	27	-1	2	10	66	63	1	0	11	95	91
5	5	8	30	36	-4	0	9	38	37	3	6	9	38	57	0	2	10	57	38	2	0	11	32	19
0	6	8	33	5	-3	0	9	38	11	4	6	9	40	39	1	2	10	57	67	3	0	11	41	51
1	6	8	26	14	-2	0	9	214	206	5	6	9	38	21	2	2	10	78	76	4	0	11	35	45
3	6	8	30	52	-1	0	9	185	180	3	7	9	12	15	3	2	10	41	29	-1	1	11	75	60
5	6	8	37	40	0	0	9	73	69	-2	-5	10	20	29	4	2	10	31	52	0	1	11	75	72
6	6	8	61	40	1	0	9	63	56	-1	-5	10	40	28	5	2	10	63	54	1	1	11	237	222
1	7	8	28	10	2	0	9	97	92	-3	-4	10	43	42	6	2	10	44	28	2	1	11	110	108
3	7	8	35	30	3	0	9	79	80	-2	-4	10	24	10	-1	3	10	46	49	4	1	11	27	60
4	7	8	81	85	4	0	9	78	66	-1	-4	10	58	87	0	3	10	15	32	0	2	11	72	79
5	7	8	34	28	5	0	9	24	6	1	-4	10	94	73	1	3	10	27	15	1	2	11	62	82
1	-6	9	33	58	-2	1	9	43	45	2	-4	10	29	3	2	3	10	25	25	2	2	11	152	147
-3	-5	9	12	64	-1	1	9	40	59	-3	-3	10	84	79	3	3	10	82	92	4	2	11	24	57
-2	-5	9	58	74	0	1	9	92	110	-2	-3	10	60	58	4	3	10	47	36	5	2	11	45	25
-1	-5	9	46	60	1	1	9	76	80	-1	-3	10	34	70	5	3	10	41	34	-1	3	11	20	28
1	-5	9	36	43	2	1	9	61	81	0	-3	10	46	54	-1	4	10	72	67	1	3	11	43	25
2	-5	9	38	39	3	1	9	68	65	1	-3	10	33	20	0	4	10	66	79	3	3	11	39	43
-4	-4	9	34	13	4	1	9	32	34	2	-3	10	41	18	1	4	10	30	3	4	3	11	68	60
-3	-4	9	39	10	5	1	9	31	32	3	-3	10	27	28	2	4	10	99	99	5	3	11	50	21
-2	-4	9	18	32	-3	2	9	37	18	-3	-2	10	47	41	3	4	10	31	32	0	4	11	30	40
-1	-4	9	44	57	-1	2	9	17	10	-2	-2	10	80	77	4	4	10	21	37	2	4	11	48	36
0	-4	9	20	31	0	2	9	67	60	-1	-2	10	51	55	0	5	10	47	52	3	4	11	43	38
1	-4	9	40	12	2	2	9	21	34	0	-2	10	36	33	1	5	10	63	54	4	4	11	35	27
2	-4	9	55	67	4	2	9	49	47	1	-2	10	73	62	4	5	10	31	30	5	4	11	43	27
3	-4	9	88	92	6	2	9	27	40	2	-2	10	79	77	5	5	10	20	28	2	5	11	28	44
-3	-3	9	72	88	-2	3	9	44	83	3	-2	10	44	59	2	6	10	66	64	3	5	11	46	16
-2	-3	9	87	90	-1	3	9	53	69	4	-2	10	43	31	-2	-4	11	43	43	4	5	11	43	58
-1	-3	9	168	158	0	3	9	49	65	-2	-1	10	43	46	-1	-4	11	45	50	0	-3	12	11	34
0	-3	9	22	10	2	3	9	78	87	-1	-1	10	36	59	0	-4	11	62	55	1	-3	12	37	36
1	-3	9	102	99	3	3	9	44	50	0	-1	10	26	51	-2	-3	11	44	24	-1	-2	12	34	18
2	-3	9	52	66	4	3	9	52	50	1	-1	10	80	87	-1	-3	11	35	25	1	-2	12	16	26
4	-3	9	19	12	5	3	9	30	21	2	-1	10	36	25	0	-3	11	36	19	-1	-1	12	25	33
-4	-2	9	27	19	-2	4	9	53	61	3	-1	10	60	53	1	-3	11	97	122	0	-1	12	52	40
-3	-2	9	26	23	0	4	9	51	63	5	-1	10	22	29	2	-3	11	16	14	1	-1	12	43	44
-2	-2	9	53	53	1	4	9	40	52	-3	0	10	42	56	-2	-2	11	43	17	2	-1	12	79	82
-1	-2	9	43	68	2	4	9	62	58	-2	0	10	24	13	-1	-2	11	84	91	3	-1	12	55	69
0	-2	9	36	2	3	4	9	45	17	-1	0	10	239	224	0	-2	11	82	92	0	0	12	61	53
2	-2	9	67	67	4	4	9	48	45	1	-2	11	113	118	1	-2	11	113	118	1	0	12	41	39
3	-2	9	72	64	5	4	9	40	32	0	0	10	32	48	2	-2	11	84	75	2	0	12	120	100
5	-2	9	101	95	6	4	9	19	4	2	0	10	47	59	-2	-1	11	67	64	-1	1	12	33	22
-4	-1	9	11	34	-1	5	9	28	24	4	0	10	43	45	-1	-1	11	78	83	0	1	12	27	42
-3	-1	9	150	141	0	5	9	56	85	-3	1	10	40	39	0	-1	11	110	107	1	1	12	100	87
-2	-1	9	191	200	1	5	9	46	49	-2	1	10	32	36	1	-1	11	41	13	2	1	12	85	89
-1	-1	9	157	160	2	5	9	15	25	-1	1	10	54	35	2	-1	11	50	24	3	1	12	25	62
0	-1	9	24	39	3	5	9	46	65	0	1	10	225	213	3	-1	11	37	7	4	1	12	26	26
1	-1	9	106	102	4	5	9	11	37	1	1	10	103	96	4	-1	11	37	44	1	2	12	52	46
2	-1	9	95	93	5	5	9	38	66	3	1	10	76	66	-1	0	11	82	66	2	2	12	96	99

Tabela 11- (continuação)

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
3	2	12	141	137	1	3	12	43	52	3	3	12	72	87	4	3	12	84	79	1	0	13	12	43
4	2	12	23	19	2	3	12	46	74															

Tabela 12- Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes para a molécula A.

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
C(1)	0,4361(9)	-0,1606(8)	0,4896(7)	3,0(1)
C(2)	0,4496(9)	-0,2241(8)	0,5979(8)	3,9(1)
C(3)	0,2351(9)	-0,1723(8)	0,6658(8)	4,3(1)
C(4)	0,1633(9)	0,0194(8)	0,6739(7)	3,2(1)
C(5)	0,1037(9)	0,2712(8)	0,5685(7)	3,1(1)
C(6)	0,1418(9)	0,3372(9)	0,4724(8)	4,7(1)
C(7)	0,2544(9)	0,2582(8)	0,3792(7)	4,2(1)
C(8)	0,3566(9)	0,0875(8)	0,3751(7)	3,4(1)
C(9)	0,1982(9)	0,0988(8)	0,5722(7)	2,5(1)
C(10)	0,3259(9)	0,0168(8)	0,4766(8)	3,6(1)
C(11)	-0,0163(9)	0,3684(8)	0,6624(7)	3,1(1)
C(12)	0,4731(9)	0,0045(8)	0,2740(7)	4,0(1)
C(13)	0,5865(9)	0,0141(9)	0,0835(8)	5,7(1)
C(14)	0,2138(9)	-0,2482(8)	0,7749(7)	3,1(1)
C(15)	0,0033(9)	-0,1883(8)	0,8330(8)	4,4(1)
C(16)	0,3502(9)	-0,2509(9)	0,8497(8)	6,5(1)
O(1)	0,0706(8)	0,3620(7)	0,7566(6)	4,7(1)
O(2)	0,4880(8)	0,0971(7)	0,1820(6)	4,9(1)
O(3)	0,5201(8)	-0,2517(7)	0,4098(6)	5,2(1)
O(4)	0,5489(8)	-0,3990(7)	0,5903(7)	5,3(1)
O(5)	0,2580(8)	-0,4220(7)	0,7434(7)	5,7(1)
H(01)	0,10290	0,44120	0,74460	
H(04)	0,42650	-0,38630	0,59380	
H(05)	0,28110	-0,41550	0,82240	
H(21)	0,54191	-0,17823	0,62987	
H(31)	0,15640	-0,21080	0,61280	
H(041)	0,24105	0,04637	0,73387	
H(042)	0,00690	0,07260	0,70921	
H(061)	0,05646	0,47734	0,47026	
H(071)	0,27828	0,32377	0,30236	
H(111)	-0,07176	0,49239	0,63585	
H(112)	-0,13848	0,33060	0,68873	
H(121)	0,40829	-0,07783	0,25734	
H(122)	0,62033	-0,06551	0,29145	
H(131)	0,58847	0,10237	0,02262	
H(132)	0,54909	-0,05696	0,06447	
H(133)	0,73584	-0,06411	0,08992	
H(151)	-0,05168	-0,06118	0,85766	
H(152)	-0,01568	-0,25821	0,90476	
H(153)	-0,00852	-0,20152	0,77715	
H(161)	0,32117	-0,12632	0,86895	
H(162)	0,49792	-0,30878	0,80265	
H(163)	0,32464	-0,31516	0,91932	

Tabela 13- Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos equivalentes isotrópicos para a molécula B.

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
C(1°)	-0,2440(9)	0,2937(8)	0,3491(8)	3,9(1)
C(2°)	-0,1748(9)	0,3657(8)	0,2354(7)	3,4(1)
C(3°)	-0,1415(9)	0,2593(8)	0,1409(7)	3,1(1)
C(4°)	0,0164(9)	0,0985(8)	0,1527(7)	3,0(1)
C(5°)	0,0566(9)	-0,1521(8)	0,2719(7)	3,1(1)
C(6°)	0,0233(9)	-0,2157(9)	0,3696(8)	4,8(1)
C(7°)	-0,1004(9)	-0,1258(8)	0,4609(8)	4,4(1)
C(8°)	-0,1939(9)	0,0458(8)	0,4547(7)	3,7(1)
C(9°)	-0,0275(9)	0,0215(9)	0,2607(7)	3,7(1)
C(10°)	-0,1490(9)	0,1110(8)	0,3519(7)	3,4(1)
C(11°)	0,1972(9)	-0,2575(8)	0,1747(8)	5,4(1)
C(12°)	-0,3147(9)	0,1348(8)	0,5523(7)	2,8(1)
C(13°)	-0,4248(9)	0,1232(9)	0,7460(8)	5,0(1)
C(14°)	-0,0898(9)	0,3391(8)	0,0311(7)	4,0(1)
C(15°)	0,0756(9)	0,4009(9)	0,0373(8)	6,3(1)
C(16°)	-0,2560(9)	0,4722(8)	-0,0011(8)	7,2(1)
O(1°)	0,2764(8)	-0,4214(7)	0,1946(7)	7,2(1)
O(2°)	-0,3173(8)	0,0428(7)	0,6450(6)	4,8(1)
O(3°)	-0,3702(8)	0,3793(7)	0,4219(7)	6,8(1)
O(4°)	-0,3273(8)	0,5222(7)	0,2350(6)	5,3(1)
O(5°)	-0,0056(8)	0,2058(7)	-0,0513(6)	4,8(1)
H(01°)	0,40400	-0,42260	0,22020	
H(04°)	-0,21330	0,52400	0,23870	
H(05°)	-0,12140	0,22370	-0,05410	
H(021°)	-0,09469	0,25796	0,27527	
H(31°)	-0,27601	0,24325	0,13594	
H(041°)	0,03615	0,01609	0,08706	
H(042°)	0,15132	0,11773	0,15079	
H(061°)	0,09104	-0,35041	0,37656	
H(071°)	-0,13410	-0,17939	0,53738	
H(111°)	0,31426	-0,21689	0,13714	
H(112°)	0,10949	-0,24708	0,10704	
H(121°)	-0,46411	0,19969	0,54266	
H(122°)	-0,25627	0,22420	0,57320	
H(131°)	-0,41197	0,03131	0,80797	
H(132°)	-0,57363	0,18867	0,74092	
H(133°)	-0,35691	0,20281	0,76647	
H(151°)	0,02710	0,49989	0,09991	
H(152°)	0,12944	0,44451	-0,04003	
H(153°)	0,20530	0,30293	0,06201	
H(161°)	-0,33448	0,57098	0,05567	
H(162°)	-0,37780	0,42002	-0,01023	
H(163°)	-0,22503	0,51400	-0,08335	

Tabela 14- Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos para as mo
léculas A e B.

ATOMO	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
C(1)	0,055(1)	0,066(1)	0,004(1)	-0,010(1)	0,000(1)	-0,035(1)
C(2)	0,036(1)	0,038(1)	0,069(1)	0,009(1)	-0,004(1)	-0,010(1)
C(3)	0,066(1)	0,034(1)	0,062(1)	-0,011(1)	0,009(1)	-0,029(1)
C(4)	0,048(1)	0,029(1)	0,035(1)	0,024(1)	-0,013(1)	-0,006(1)
C(5)	0,040(1)	0,035(1)	0,045(1)	-0,003(1)	-0,015(1)	-0,012(1)
C(6)	0,076(1)	0,045(1)	0,060(1)	0,007(1)	-0,015(1)	-0,024(1)
C(7)	0,062(1)	0,059(1)	0,049(1)	0,018(1)	-0,015(1)	-0,060(1)
C(8)	0,074(1)	0,049(1)	0,033(1)	-0,005(1)	-0,018(1)	-0,047(1)
C(9)	0,028(1)	0,051(1)	0,013(1)	0,003(1)	-0,002(1)	-0,021(1)
C(10)	0,031(1)	0,040(1)	0,059(1)	0,012(1)	0,003(1)	-0,012(1)
C(11)	0,072(1)	0,009(1)	0,039(1)	0,015(1)	-0,039(1)	-0,009(1)
C(12)	0,068(1)	0,092(1)	0,028(1)	0,026(1)	-0,042(1)	-0,056(1)
C(13)	0,061(1)	0,104(1)	0,053(1)	-0,006(1)	0,000(1)	-0,039(1)
C(14)	0,056(1)	0,022(1)	0,031(1)	0,005(1)	-0,002(1)	-0,006(1)
C(15)	0,049(1)	0,045(1)	0,066(1)	0,035(1)	-0,010(1)	-0,014(1)
C(16)	0,121(1)	0,064(1)	0,076(1)	0,010(1)	-0,058(1)	-0,043(1)
O(1)	0,072(1)	0,030(1)	0,078(1)	0,003(1)	-0,014(1)	-0,020(1)
O(2)	0,075(1)	0,083(1)	0,026(1)	0,013(1)	0,006(1)	-0,034(1)
O(3)	0,114(1)	0,045(1)	0,036(1)	0,006(1)	0,013(1)	-0,043(1)
O(4)	0,044(1)	0,038(1)	0,104(1)	0,008(1)	-0,006(1)	-0,001(1)
O(5)	0,076(1)	0,041(1)	0,102(1)	0,020(1)	-0,013(1)	-0,030(1)
C(1')	0,036(1)	0,045(1)	0,068(1)	-0,001(1)	0,005(1)	-0,021(1)
C(2')	0,073(1)	0,003(1)	0,044(1)	0,011(1)	-0,017(1)	-0,003(1)
C(3')	0,070(1)	0,027(1)	0,039(1)	0,016(1)	-0,016(1)	-0,036(1)
C(4')	0,046(1)	0,044(1)	0,032(1)	-0,015(1)	-0,022(1)	-0,017(1)
C(5')	0,031(1)	0,033(1)	0,036(1)	0,001(1)	0,013(1)	-0,002(1)
C(6')	0,057(1)	0,056(1)	0,051(1)	0,024(1)	0,008(1)	-0,014(1)
C(7')	0,059(1)	0,045(1)	0,061(1)	0,016(1)	-0,004(1)	-0,022(1)
C(8')	0,054(1)	0,050(1)	0,052(1)	0,013(1)	-0,011(1)	-0,038(1)
C(9')	0,042(1)	0,054(1)	0,029(1)	0,000(1)	0,004(1)	-0,007(1)
C(10')	0,041(1)	0,020(1)	0,071(1)	0,017(1)	-0,014(1)	-0,016(1)
C(11')	0,058(1)	0,038(1)	0,111(1)	0,017(1)	-0,013(1)	-0,024(1)
C(12')	0,051(1)	0,030(1)	0,020(1)	0,013(1)	-0,021(1)	-0,003(1)
C(13')	0,078(1)	0,085(1)	0,038(1)	0,003(1)	-0,004(1)	-0,048(1)
C(14')	0,068(1)	0,028(1)	0,062(1)	0,008(1)	-0,025(1)	-0,021(1)
C(15')	0,063(1)	0,052(1)	0,112(1)	0,023(1)	-0,010(1)	-0,038(1)
C(16')	0,094(1)	0,026(1)	0,113(1)	0,039(1)	-0,007(1)	0,010(1)
O(1')	0,093(1)	0,033(1)	0,150(1)	0,005(1)	-0,015(1)	-0,033(1)
O(2')	0,067(1)	0,080(1)	0,031(1)	0,017(1)	-0,006(1)	-0,026(1)
O(3')	0,067(1)	0,045(1)	0,103(1)	-0,012(1)	0,028(1)	-0,020(1)
O(4')	0,055(1)	0,034(1)	0,095(1)	0,002(1)	-0,010(1)	-0,001(1)
O(5')	0,069(1)	0,044(1)	0,073(1)	-0,016(1)	-0,009(1)	-0,027(1)

Tabela 15- Distâncias e ângulos interatômicos para a molécula A.

1	ÁTOMO 2	3	D(1-2) [Å]	D(2-3) [Å]	ÂNGULO [°]
C(2)	C(1)	C(10)	1,442(12)	1,495(9)	120,0(7)
C(2)	C(1)	O(3)	1,442(12)	1,212(9)	119,3(6)
C(10)	C(1)	O(3)	1,495(9)	1,212(9)	120,7(7)
C(1)	C(2)	C(3)	1,442(12)	1,564(9)	107,6(6)
C(1)	C(2)	O(4)	1,442(12)	1,445(8)	110,1(7)
C(3)	C(2)	O(4)	1,564(9)	1,445(8)	110,9(6)
C(2)	C(3)	C(4)	1,564(9)	1,582(10)	102,4(6)
C(2)	C(3)	C(14)	1,564(9)	1,496(12)	116,1(6)
C(4)	C(3)	C(14)	1,582(10)	1,496(12)	113,7(7)
C(3)	C(4)	C(9)	1,582(10)	1,450(11)	116,4(6)
C(6)	C(5)	C(9)	1,337(12)	1,426(9)	116,4(7)
C(6)	C(5)	C(11)	1,337(12)	1,413(10)	121,5(6)
C(9)	C(5)	C(11)	1,426(9)	1,413(10)	122,1(7)
C(5)	C(6)	C(7)	1,337(12)	1,334(11)	126,7(7)
C(6)	C(7)	C(8)	1,334(11)	1,414(9)	121,0(8)
C(7)	C(8)	C(10)	1,414(9)	1,402(12)	113,1(7)
C(7)	C(8)	C(12)	1,414(9)	1,428(10)	120,2(7)
C(10)	C(8)	C(12)	1,402(12)	1,428(10)	126,7(6)
C(4)	C(9)	C(5)	1,450(11)	1,426(9)	119,2(6)
C(4)	C(9)	C(10)	1,450(11)	1,398(10)	123,8(6)
C(5)	C(9)	C(10)	1,426(9)	1,398(10)	116,9(7)
C(1)	C(10)	C(8)	1,495(9)	1,402(12)	120,3(6)
C(1)	C(10)	C(9)	1,495(9)	1,398(10)	114,1(7)
C(8)	C(10)	C(9)	1,402(12)	1,398(10)	125,6(6)
C(5)	C(11)	O(1)	1,413(10)	1,431(12)	117,8(5)
C(8)	C(12)	O(2)	1,428(10)	1,393(11)	118,1(6)
C(3)	C(14)	C(15)	1,496(12)	1,497(9)	111,5(6)
C(3)	C(14)	C(16)	1,496(12)	1,498(13)	118,0(7)
C(3)	C(14)	O(5)	1,496(12)	1,506(10)	102,8(7)
C(15)	C(14)	C(16)	1,497(9)	1,498(13)	112,4(7)
C(15)	C(14)	O(5)	1,497(9)	1,506(10)	103,1(6)
C(16)	C(14)	O(5)	1,498(13)	1,506(10)	107,3(5)
C(12)	O(2)	C(13)	1,393(11)	1,375(10)	117,1(6)

Tabela 16- Distâncias e ângulos interatômicos para a molécula B.

1	ÁTOMO 2	3	D(1-2) [Å]	D(2-3) [Å]	ÂNGULO [°]
C(2')	C(1')	C(10')	1,603(12)	1,507(9)	113,6(6)
C(2')	C(1')	O(3')	1,603(12)	1,211(9)	122,6(6)
C(10')	C(1')	O(3')	1,507(9)	1,211(9)	124,2(8)
C(1')	C(2')	C(3')	1,603(12)	1,460(12)	112,2(6)
C(1')	C(2')	O(4')	1,603(12)	1,424(7)	103,5(5)
C(3')	C(2')	O(4')	1,460(12)	1,424(7)	114,5(7)
C(2')	C(3')	O(4')	1,460(12)	1,490(8)	109,3(7)
C(2')	C(3')	C(14')	1,460(12)	1,562(12)	110,8(6)
C(4')	C(3')	C(14')	1,490(8)	1,562(12)	111,8(5)
C(3')	C(4')	C(9')	1,490(8)	1,517(12)	112,7(5)
C(6')	C(5')	C(9')	1,337(12)	1,441(10)	119,9(7)
C(6')	C(5')	C(11')	1,337(12)	1,513(10)	121,1(6)
C(9')	C(5')	C(11')	1,441(10)	1,513(10)	118,8(7)
C(5')	C(6')	C(7')	1,337(12)	1,372(11)	123,6(7)
C(6')	C(7')	C(8')	1,372(11)	1,422(9)	119,4(8)
C(7')	C(8')	C(10')	1,422(9)	1,415(12)	115,8(7)
C(7')	C(8')	C(12')	1,422(9)	1,420(10)	117,5(7)
C(10')	C(8')	C(12')	1,415(12)	1,420(10)	126,6(6)
C(4')	C(9')	C(5')	1,517(12)	1,441(10)	121,3(6)
C(4')	C(9')	C(10')	1,517(12)	1,365(10)	122,4(6)
C(5')	C(9')	C(10')	1,441(10)	1,365(10)	116,3(7)
C(1')	C(10')	C(8')	1,507(9)	1,415(12)	114,6(6)
C(1')	C(10')	C(9')	1,507(9)	1,365(10)	120,6(7)
C(8')	C(10')	C(9')	1,415(12)	1,365(10)	124,8(6)
C(5')	C(11')	O(1')	1,513(10)	1,381(9)	114,6(8)
C(8')	C(12')	O(2')	1,420(10)	1,387(10)	114,9(6)
C(3')	C(14')	C(15')	1,562(12)	1,553(12)	110,3(7)
C(3')	C(14')	C(16')	1,562(12)	1,507(9)	113,3(6)
C(3')	C(14')	O(5')	1,562(12)	1,459(10)	104,8(6)
C(15')	C(14')	O(5')	1,553(12)	1,459(10)	106,5(5)
C(16')	C(14')	C(15')	1,507(9)	1,553(12)	111,2(6)
C(16')	C(14')	O(5')	1,507(9)	1,459(10)	110,3(7)
C(12')	O(2')	C(13')	1,387(10)	1,405(10)	118,4(6)

Tabela 18- Melhores planos médios dos anéis benzênicos e ciclo-hexano para as moléculas A e B, coordenadas ortogonalizadas, distâncias dos átomos ao plano e ângulos diedro entre os planos.

PLANE NO.	A	B	C	D	ATOM	X	Y	Z	DISTANCE	ESD
-----	-	-	-	-	----	-	-	-	-----	---
1	-0,9576	-0,1075	-0,2672	-4,4901	-----ATOMS IN PLANE-----					
					C(5)	3,0575	1,9803	6,9126	0,002	0,007
					C(6)	3,3405	2,5659	5,7441	-0,019	0,008
					C(7)	3,6920	1,9570	4,6108	0,012	0,008
					C(8)	3,8634	0,5542	4,5610	0,012	0,007
					C(9)	3,1839	0,5600	6,9576	0,022	0,007
					C(10)	3,6325	-0,0725	5,7951	-0,029	0,007
					-----OTHER ATOMS-----					
					C(1)	3,8816	-1,5381	5,9532	-2,152	0,007
					C(4)	2,8923	-0,1384	8,1942	0,046	0,007
					C(11)	2,7145	2,7387	8,0543	-0,056	0,007
					C(12)	4,2116	-0,0041	3,3317	0,076	0,007
2	-0,8982	-0,2172	-0,3821	-5,5594	-----ATOMS IN PLANE-----					
					C(1)	3,8816	-1,5381	5,9532	0,132	0,007
					C(2)	4,0228	-2,1085	7,2701	-0,374	0,008
					C(3)	2,7545	-1,7123	8,0957	0,364	0,008
					C(4)	2,8923	-0,1384	8,1942	-0,139	0,007
					C(9)	3,1839	0,5600	6,9576	-0,081	0,007
					C(10)	3,6325	-0,0725	5,7951	0,098	0,008
					-----OTHER ATOMS-----					
					C(5)	3,0575	1,9803	6,9126	-0,258	0,008
					C(8)	3,8634	0,5542	4,5610	0,226	0,008
					C(14)	2,5943	-2,3851	9,4223	0,147	0,008
					O(3)	4,0092	-2,2525	4,9829	0,543	0,007
					O(4)	4,1497	-3,5444	7,1776	-0,141	0,007
3	-0,9581	-0,0928	-0,2708	-1,3196	-----ATOMS IN PLANE-----					
					C(5')	0,5497	-1,3719	3,3061	0,025	0,007
					C(6')	0,3146	-1,9384	4,4941	-0,019	0,008
					C(7')	-0,0872	-1,2390	5,6042	0,000	0,008
					C(8')	-0,2148	0,1758	5,5288	0,012	0,008
					C(9')	0,4874	0,0616	3,1699	-0,012	0,008
					C(10')	0,1005	0,7578	4,2789	-0,006	0,007
					-----OTHER ATOMS-----					
					C(1')	0,0077	2,2625	4,2448	-0,047	0,007
					C(4')	0,8233	0,7430	1,8567	-0,041	0,007
					C(11')	1,0110	-2,1962	2,1242	-0,021	0,008
					C(12')	-0,5831	0,8650	6,7156	-0,021	0,007
4	-0,9795	-0,0974	-0,1762	-1,0155	-----ATOMS IN PLANE-----					
					C(1')	0,0077	2,2625	4,2448	0,040	0,007
					C(2')	0,5024	2,9053	2,8623	-0,264	0,007
					C(3')	0,1629	2,0115	1,7152	0,352	0,007
					C(4')	0,8233	0,7430	1,8567	-0,191	0,007
					C(9')	0,4874	0,0616	3,1699	-0,027	0,008
					C(10')	0,1005	0,7578	4,2789	0,089	0,007
					-----OTHER ATOMS-----					
					C(5')	0,5497	-1,3719	3,3061	0,028	0,007
					C(8')	-0,2148	0,1758	5,5288	0,235	0,007
					C(14')	0,5624	2,7767	0,3782	0,127	0,007
					O(3')	-0,4716	2,9347	5,1300	0,288	0,007
					O(4')	-0,1052	4,1933	2,8574	0,206	0,007

DIEHEDRAL ANGLES BETWEEN PLANES:		
-----	-----	-----
PLANE NO.	PLANE NO.	DIEHEDRAL ANGLE
-----	-----	-----
1	2	9,7
1	3	0,9
1	4	5,4
2	3	10,2
2	4	14,5
3	4	5,6

Tabela 19- Ângulos de torção para a molécula A.

ÁTOMO 1	ÁTOMO 2	ÁTOMO 3	ÁTOMO 4	ÂNGULO (°)
C(13)	O(2)	C(12)	C(8)	-174,501
O(2)	C(12)	C(8)	C(7)	2,312
O(2)	C(12)	C(8)	C(10)	-178,969
C(12)	C(8)	C(7)	C(6)	178,632
C(8)	C(7)	C(6)	C(5)	-2,995
C(7)	C(6)	C(5)	C(9)	1,977
C(7)	C(6)	C(5)	C(11)	179,054
C(6)	C(5)	C(11)	O(1)	-118,354
C(6)	C(5)	C(9)	C(10)	2,100
C(6)	C(5)	C(9)	C(4)	-180,000
O(1)	C(11)	C(5)	C(9)	58,558
C(11)	C(5)	C(9)	C(10)	-174,960
C(11)	C(5)	C(9)	C(4)	2,933
C(5)	C(9)	C(4)	C(3)	167,507
C(5)	C(9)	C(8)	C(10)	175,071
C(5)	C(9)	C(10)	C(1)	173,810
C(5)	C(9)	C(4)	C(3)	167,507
C(9)	C(4)	C(3)	C(2)	47,976
C(9)	C(4)	C(3)	C(14)	174,044
C(9)	C(10)	C(8)	C(7)	4,510
C(9)	C(10)	C(1)	O(3)	165,043
C(2)	C(1)	C(10)	C(9)	-17,300
C(4)	C(3)	C(14)	C(15)	60,858
C(4)	C(3)	C(14)	C(16)	-71,349
C(4)	C(3)	C(14)	O(5)	170,788
C(15)	C(14)	C(3)	C(2)	179,255
C(16)	C(14)	C(3)	C(2)	47,049
O(5)	C(14)	C(3)	C(2)	-70,814
C(14)	C(3)	C(2)	O(4)	50,067
C(14)	C(3)	C(2)	C(1)	170,520
C(4)	C(3)	C(2)	C(1)	-65,054
C(4)	C(3)	C(2)	O(4)	174,493
C(3)	C(2)	C(1)	C(10)	54,516
C(3)	C(2)	C(1)	O(3)	-127,790
O(4)	C(2)	C(1)	O(3)	-6,821
O(4)	C(2)	C(1)	C(10)	175,485
C(2)	C(1)	C(10)	C(8)	162,080
O(3)	C(1)	C(10)	C(8)	-15,579
C(1)	C(10)	C(8)	C(12)	6,410
C(1)	C(10)	C(8)	C(7)	-174,794
C(1)	C(10)	C(9)	C(5)	173,810
C(10)	C(8)	C(7)	C(6)	0,248

Tabela 20- Ângulos de torção para a molécula B.

ÁTOMO 1	ÁTOMO 2	ÁTOMO 3	ÁTOMO 4	ÂNGULO (°)
C(13')	O(2')	C(12')	C(8')	176,619
O(2')	C(12')	C(8')	C(7')	3,755
O(2')	C(12')	C(8')	C(10')	-173,186
C(12')	C(8')	C(7')	C(6')	-177,607
C(8')	C(7')	C(6')	C(5')	-2,739
C(7')	C(6')	C(5')	C(9')	4,993
C(7')	C(6')	C(5')	C(11')	179,081
C(6')	C(5')	C(11')	O(1')	3,319
C(6')	C(5')	C(9')	C(10')	-4,000
C(6')	C(5')	C(9')	C(4')	176,575
O(1')	C(11')	C(5')	C(9')	177,471
C(11')	C(5')	C(9')	C(10')	-178,227
C(11')	C(5')	C(9')	C(4')	2,348
C(5')	C(9')	C(4')	C(3')	154,963
C(5')	C(9')	C(8')	C(10')	1,045
C(5')	C(9')	C(10')	C(1')	179,762
C(5')	C(9')	C(4')	C(3')	154,963
C(9')	C(4')	C(3')	C(2')	54,910
C(9')	C(4')	C(3')	C(14')	177,970
C(9')	C(10')	C(8')	C(7')	1,051
C(9')	C(10')	C(1')	O(3')	171,096
C(2')	C(1')	C(10')	C(9')	-4,316
C(4')	C(3')	C(14')	C(15')	-72,520
C(4')	C(3')	C(14')	C(16')	162,053
C(4')	C(3')	C(14')	O(5')	41,745
C(15')	C(14')	C(3')	C(2')	49,662
C(16')	C(14')	C(3')	C(2')	-75,765
O(5')	C(14')	C(3')	C(2')	163,928
C(14')	C(3')	C(2')	O(4')	58,095
C(14')	C(3')	C(2')	C(1')	175,728
C(4')	C(3')	C(2')	C(1')	-60,632
C(4')	C(3')	C(2')	O(4')	-178,265
C(3')	C(2')	C(1')	C(10')	35,639
C(3')	C(2')	C(1')	O(3')	-139,885
O(4')	C(2')	C(1')	O(3')	-15,902
O(4')	C(2')	C(1')	C(10')	159,623
C(2')	C(1')	C(10')	C(8')	174,526
O(3')	C(1')	C(10')	C(8')	-10,062
C(1')	C(10')	C(8')	C(12')	-0,753
C(1')	C(10')	C(8')	C(7')	-177,735
C(1')	C(10')	C(9')	C(5')	179,763
C(10')	C(8')	C(7')	C(6')	-0,339

Tabela 21- Valores médios das coordenadas posicionais dos átomos simétricos nas duas moléculas.

ATOMO	ATOMO	(X+X')/2	(Y+Y')/2	(Z+Z')/2
C(1)	C(1')	0,0461	0,0666	0,4194 *
C(2)	C(2')	0,1374	0,0708	0,4167
C(3)	C(3')	0,0468	0,0435	0,4034
C(4)	C(4')	0,0899	0,0590	0,4133 *
C(5)	C(5')	0,0802	0,0596	0,4202 *
C(6)	C(6')	0,0826	0,0608	0,4210 *
C(7)	C(7')	0,0770	0,0662	0,4201 *
C(8)	C(8')	0,0814	0,0667	0,4149 *
C(9)	C(9')	0,0854	0,0602	0,4165 *
C(10)	C(10')	0,0885	0,0639	0,4143 *
C(11)	C(11')	0,0905	0,0555	0,4185 *
C(12)	C(12')	0,0792	0,0697	0,4132
C(13)	C(13')	0,0809	0,0687	0,4148
C(14)	C(14')	0,0620	0,0455	0,4030
C(15)	C(15')	0,2129	0,0750	0,4435
C(16)	C(16')	-0,1314	0,1420	0,4160
O(1)	O(1')	0,1735	-0,0297	0,4757
O(2)	O(2')	0,0854	0,0670	0,4136
O(3)	O(3')	0,0750	0,0638	0,4158 *
O(4)	O(4')	0,1108	0,0616	0,4127
O(5)	O(5')	0,1262	-0,1081	0,3461

* Átomos usados no cálculo da posição do pseudo-centro de inversão parcial coincidente com o centro de massa das duas moléculas.

Tabela 22- Afastamento entre as posições encontradas para as duas moléculas com relação ao pseudo-centro de inversão localizado em (0,0846; 0,0622; 0,4174).

ATOMO	D (A)	ATOMO	D (A)	D (A)
C(1)	2,905	C(1')	2,791	0,112
C(2)	3,936	C(2')	3,655	0,285
C(3)	3,756	C(3')	4,142	0,386
C(4)	3,324	C(4')	3,397	0,073
C(5)	2,760	C(5')	2,766	0,006
C(6)	2,777	C(6')	2,795	0,018
C(7)	2,587	C(7')	2,542	0,055
C(8)	2,181	C(8')	2,187	0,006
C(9)	2,518	C(9')	2,356	0,032
C(10)	1,968	C(10')	1,962	0,006
C(11)	3,951	C(11')	3,976	0,045
C(12)	2,974	C(12')	2,976	0,004
C(13)	6,265	C(13')	6,151	0,054
C(14)	5,181	C(14')	5,443	0,262
C(15)	6,246	C(15')	6,592	0,346
C(16)	5,544	C(16')	5,493	0,051
O(1)	5,236	O(1')	4,793	0,243
O(2)	5,572	O(2')	3,764	0,108
O(3)	3,589	O(3')	3,483	0,114
O(4)	4,975	O(4')	4,663	0,112
O(5)	5,743	O(5')	6,011	0,268

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BROWN, G.M. and LEVY, H.A. (1973) Acta Cryst., B29, 790.
- BUERGER, M.J. (1967), "Crystal Structure Analysis", John Willey and Sons Inc., New York, USA.
- BUERGER, M.J. (1970), "Contemporary Crystallography", McGraw-Hill Inc., New York, USA.
- CAD-4 (1977), "Operation Manual", Enraf Nonius, Delf, Holanda.
- DEBYE, P. (1915) Ann. Phys., Lpz, 46, 809.
- FERNANDES, M.L.M. (1974), "As Emotinas: Novos Sesquiterpenos Aromáticos do *Emmotum Nitens* Miers", Tese de Mestrado, ICEx-UFMG, Belo Horizonte.
- FERNANDES, M.L.M. (1981) comunicação privada.
- GAMBARDELLA, M.T.P.; ZUKERMAN, J.S. e MASCARENHAS, Y.P. (1981) Ciência e Cultura, 33, 459.
- GERMAIN, G.; MAIN, P. and WOOLFSON, M.M. (1970) Acta Cryst., B26, 274.
- GERMAIN, G. and WOOLFSON, M.M. (1968) Acta Cryst., A27, 368.
- JEFFREY, G.A.; McMULLAN, R.K. and TAKAGI, S. (1977) Acta Cryst., B33, 728.
- HARKER, D. and KASPER, J.S. (1948) Acta Cryst. 1, 70.
- HAUPTMAN, H. (1965) Z. Krist., 121, 1.
- HAUPTMAN, H. and KARLE, J. (1953), "Solution of the Phase Problem I. The Centrossimetric Crystal", A.C.A. Monograph nº 3, Polycrystal Book Service, USA.
- HAUPTMAN, H. and KARLE, J. (1956) Acta Cryst., 9, 45.
- HAUPTMAN, H. and KARLE, J. (1959) Acta Cryst., 12, 93.
- HEINERMAN, J.J.L.; KRABBENDRAM, H. and KWON, J. (1977) Acta Cryst., A33, 873.

- International Tables for X-Ray Crystallography (1965), The Kynoch Press, Birmingham, Inglaterra.
- JOHNSON, C.K. (1965), "ORTEP: A Fortran Thermal-ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration", Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- KARLE, J. and HAUPTMAN, H. (1950) Acta Cryst., 3, 181.
- KARLE, J. and HAUPTMAN, H. (1956) Acta Cryst., 9, 635.
- KARLE, J. and HAUPTMAN, H. (1958) Acta Cryst., 11, 264.
- KARLE, J. and HAUPTMAN, H. (1961) Acta Cryst., 14, 217.
- KARLE, J. and KARLE, I. (1966) Acta Cryst., 21, 849.
- KARLSON, B.; PILLOTTI, A. and SÖDERHOLM, A. (1977) Acta Chem. Scand., B31, 619.
- LESSINGER, L. (1976), "Multisolution Direct Methods; Escola Latinoamericana de Cristalografia", São Carlos.
- MAIN, P. (1975), "Recent Developments in the MULTAN System - The use of Molecular Structure - Crystallographic Computing Techniques", F.R. Ahmed, Munksgaard, Copenhagen.
- MAIN, P. (1980), "MULTAN-80 - A System of Programs for the Automatic Solution of Crystal Structure from X-Ray Diffraction Data". Universidade de York, York, Inglaterra.
- NUFFIELD, E.W. (1966), "X-Ray Diffraction Methods", John Willey and Sons Inc., New York, USA.
- OLIVEIRA, A.B.; FERNANDES, M.L.M.; GOTTLIEB, O.R.; HAGAM, E.W. e WENKERT, E. (1974) Phytochemistry, 13, 1199.
- OLIVEIRA, A.B. (1981), "Memória Acadêmica e Científica Relativa ao Período de 1960-1981", ICEX-UFMG, Belo Horizonte.
- PATTERSON, A.L. (1934) Phys. Rev., 46, 372.
- PATTERSON, A.L. (1972), "Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis", Pergamon Press, State College, Pennsylvania, USA.

- ROGERS, D. (1965), "The Scaling of Intensities, Computing Methods in Crystallography", Pergamon Press, Oxford, Inglaterra.
- ROLLET, J.S. (1965), "Matrix Inversion and Solutions of Equations; Computing Methods in Crystallography", Pergamon Press, Oxford, Inglaterra.
- ROLLET, J.S. (1970), "Least-squares Procedures in Crystal Structure Analysis; Crystallographic Computing", Munksgaard, Copenhagen.
- SAYRE, D. (1952) Acta Cryst., 5, 60.
- SCHELDRIK, G.M. (1976), "SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination", University of Cambridge, Inglaterra.
- SRINIVASAN, R. and PARTHASARATHY, S. (1976), "Some Statistical Application in X-Ray Crystallography", Pergamon Press, Hungria.
- STOESSL, A.; STOTHERS, J.B. e WARD, W.B. (1976), Phytochemistry, 15, 855.
- WILSON, A.J.C. (1942) Nature, 150, 152.
- WILSON, A.J.C. (1949) Acta Cryst., 17, 1591.
- WOOLFSON, M.M. (1961), "Direct Methods in Crystallography", Oxford University Press, Inglaterra.