## Universidade de São Paulo Instituto de Física e Química de São Carlos

Análise Estrutural de um Complexo de Níquel e de Vários Triterpenos por Olfração de Raios X

André Barros Cota

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

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAS, AO - HOUSC FÍSICA

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Yvonne Primerano Mascarenhas



Departamento de Física de Ciência dos Materiais São Carlos – São Paulo 

 MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

 André Barros Cota
 APRESENTADA

 AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI

 DADE DE SÃO PAULO, EM
 11
 DE
 outubro
 DE 1989.

#### COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Yvonne P.Mascarenhas Orientador

Dr. Glaucius Oliva

And Rea contonic

José Rego de Sousa

A realização deste trabalho foi possível graças ao suporte financeiro dado pelos Instituições de apoio à pesquisa: FAPESP, FINEP, CAPES e CNPq e aos Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto e do Instituto de Física e Química de São Carlos.

Para minha esposa Renata e minha filha Maristella, ternas companheiras e incentivadoras.

### Agradecimentos

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Yvonne P. Mascarenhas, meu agradecimento especial pela orientação, apoio e pelos ensinamentos.

Prof. Dr. Eduardo E. Castellano, pelo apoio e pela constante disposição em colaborar.

Prof. Dr. José Rego de Souza e a Sra. Grácia Silva, pelo fornecimento das amostras cristalinas dos triterpenos.

Prof. Dr. César V. Franco e ao Sr. Noel M. Levy, pelo fornecimento da amostra cristalina do complexo de níquel.

Aos colegas: Carlos Alberto Simone, Carlos Paiva Santos e Stella Maris Fabiane, pelo apoio, estímulo e amizade.

Ao Sr. Valdir Melchior, pela colaboração no uso do computador.

Ao Sr. Geraldo Catarino, pela colaboração no uso do difratômetro automático CAD-4.

Ao Sr. José Augusto Rocha, pelos desenhos.

Ao Sr. Carlos A. Trombella, pela ajuda na parte prática.

## Lista de símbolos usados

Mr	. peso molecular
a, b, c	. parâmetros que definem a cela unitária
α	. àngulo entre os vetores b e $\vec{c}$
β	ângulo entre os vetores a e c
γ	angulo entre os vetores a e b
V	.volume da cela unitária
d <sub>c</sub>	. densidade do cristal calculada
μ	fator de absorção linear
λ	comprimento de onda
R	indice de discordância entre o fator de estrutura observado e
	o calculado
F(h)	fator de estrutura
I(h)	intensidade
Ζ	número de moléculas por cela
£j	vetor de posição do j-ésimo átomo em relação à origem
§	vetor de espalhamento
ρ(ț)	densidade eletrônica
f([h])	fator de espalhamento atômico
φ( <u>μ</u> )	fase
L	fator de Lorentz
p	fator de polarização
σ(x)	desvio padrão estimado
E( <u>h</u> )	fator de estrutura normalizado
U( <u>h</u> )	fator de estrutura unitário

## Tabela de Conteúdo

Agradecimentosi				
Tabela de Conteúdo				
Lista de Tabelasvi				
Lista de Figu	iras		ix	
Resumo	••••••		<b>x</b> i	
Abstract		•	<b>x</b> iv	
Introdução			1	
Capítulo I				
Alguns 1	Fundame	entos da Teoria de Difração de Raios X por		
Cristais	***********		4	
I.1	Geometr	ia dos Cristais	5	
	I.1.1	Introdução	5	
	I.1.2	Sistemas Cristalinos-Simetrias	7	
	I.1.3	Retículos de Bravais	8	
	I.1.4	Grupos Puntuais	9	
	I.1.5	Grupos Espaciais	10	
I.2	Espalhar	nento de Raios X por um Elétron	11	
I.3	Espalhar	nento de Raios X por um Atomo	14	
I.4	Espalhar	nento de Raios X por um Grupo de Atomos	16	
I.5	Difração	de Raios X por um Cristal	17	
	I.5.1	Fator de Estrutura	17	
	I.5.2	Lei de Bragg	19	
	L.5.3	Retículo Recíproco	21	
	I.5.4	Construção de Ewald	22	
	I.5.5	Síntese de Fourier	23	
	1.5.6	Lei de Friedel	24	
Capítulo II	[			
Coleta e	Análise	e dos Dados	26	
_ II.1	Coleta de	e Dados	27	
	II.1.1	Descrição do Arranjo Experimental	27	
	II.1.2	Obtenção dos Parâmetros da Cela	28	
	II.1.3	Medida das Intensidades	30	
II.2	Redução	dos Dados	32	
	II. <b>2</b> .1	Fator de Polarização	33	
,	II.2.2	Fator de Lorentz	34	
	II.2.3	Fator de Transmissão	34	
11.3	O Fator o	de Temperatura	35	
II.4	Extinçõe	s Sistemáticas – Determinação do Grupo Espacial	36	

- iv -

II.5	Método d	e Wilson		37
Capítulo I	II			
Introdu	ição aos N	létodos	de Determinação de Estruturas	
. III.1	0 Problem	na da Fas	e	40
	III.1.1	Método de	e Patterson	40
	a)	Sintese	de Fourier	42
	b)	Sintese	de Fourier Diferença	44
	III.1.2	Métodos I	Diretos	44
	a)	Fatores	de Estrutura Unitário e Normalizado	45
	b)	Estatísti	ca das Intensidades	47
	<b>c)</b>	Teoria d	as Desigualdades	48
		<b>c</b> .1)	Desigualdade de Harker-Kasper	48
		c.2)	Determinante de Karle-Hauptman	49
		c.3)	Equação de Sayre	52
	d)	Invaria	nte e Semi-invariante de Estrutura	53
	e)	Definiçã	o da Origem	55
		<b>e</b> .1)	No Grupo Espacial P1	55
		e.2)	No Grupo Espacial P1	56
		e.3)	Origens Equivalentes	57
		e.4)	Regra Geral para Especificação da	
			Origem	
	- f)	Relaçõe	s de Probabilidades	60
		f.1)	Caso Centrossimétrico	61
		f.2)	Caso não Centrossimétrico	
	g)	0 Méto	to de Multi-solução	
		g.1)	Cálculo de [E]	
		g.2)	Determinação das Fases	
			g.2.1) Relações de fases	68
			g.2.2) Escolha do Conjunto Inicial de	
			Fases	68
			g.2.3) Determinação das Fases	69
			g.2.4) Fórmula da Tangente	
			g.2.5) Figuras de Mérito	71
		g.3)	Mapas de E(h)	72
111.2	2 Refinam	ento por l	Mínimos Quadrados	72
	111.2.1	Álgebra	do Método	72
	III.2.2	Estimativ	ra do Desvio Padrão	75
	111.2.3	Indices of	le Discordância	77
Capitulo	IV		•	
A Estr	utura Cris	stalina e	Molecular de um Complexo de	
Nique	l: [Ni <sup>II</sup> (DP)	EH)2](NO	3) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	78

- v -

IV.1	Intro	dução	79
IV.2	Obter	nção da Cela Unitária e a Coleta de Dados	80
IV.3	Análi	se dos Dados e Determinação do Grupo Espacial	81
IV.4	Soluç	ão e Refinamento da Estrutura	83
IV.5	Descr	ição da Estrutura	87
Capítulo V	r		
As Estr	utura	s Cristalinas e Moleculares de Alguns	
Triterp	enos	·····	92
V.1	Intro	dução	93
V.2	Obter	nção das Celas Unitárias e as Coletas de Dados	95
V.3	Análi	ise dos Dados e Determinação dos Grupos Espaciais	96
V.4	Soluç	ção e Refinamento das Estruturas	99
	a) -	Triterpeno T1	102
	b)	Triterpeno T2	104
	c)	Triterpeno T3	105
	d)	Triterpeno T4	107
	e)	Triterpeno T5	109
V.5	Descr	rição das Estruturas	111
	a)	Triterpeno T1	111
	b)	Triterpeno T2	113
	c)	Triterpeno T3	116
	d)	Triterpeno T4	118
	e)	Triterpeno T5	120
Capítulo V	/I		
Conside	eraçõe	es Finais	133
Apêndice	Α		135
Apêndice	B		144
Apêndice	C		152
Apêndice	D		166
Apêndice	E		172
Apêndice	F		181
Bibliograf	'ia		188
Anexo I			193

# Lista de Tabelas

.

Tabela I.1 –	Os sete sistemas cristalinos	8
Tabela III.1 –	Alguns planos e linhas de Harker	42
Tabela III.2 –	Valores e distribuições teóricas dos [E]'s	47
Tabela III.3 –	Mudança do sinal das reflexões com a mudança de	
	origem no grupo espacial P1	56
Tabela IV.1 –	Resumo dos dados cristalográficos – complexo de Ni	82
Tabela IV.2 –	Picos e vetores interatômicos do mapa de Patterson –	•
	complexo de Ni	83
Tabela IV 3 –	Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura	
145014 14.5	isotrópicos equivalentes – complexo de Ni	85
Tabala IV 6	Desémetres térmises enjectrónices – complexo de Ni	) 07
Tabela $1\sqrt{4}$ –	Parametros termicos anisotropicos – complexo de Ni	00
Tabela IV.5 –	Distâncias e ângulos das ligações – complexo de Ni	88
Tabela IV.6 –	Coordenadas ortogonalizadas dos átomos dos dois	
	anéis piridil – complexo de Ni	89
Tabela IV.7 –	Distâncias e ângulos das pontes de hidrogênio –	
	complexo de Ni	90
Tabela V.1 –	Parâmetros das celas unitárias dos 5 triterpenos	95
Tabela V.2 –	Parâmetros usados nas coletas de dados e o número	
	de reflexões coletadas	96
Tabela V.3 –	Grupos espaciais, número de moléculas e condições de	
	possíveis reflexões para os 5 triterpenos	97
Tabela V.4 –	Fatores de escala e de temperatura isotrópico médio	
	dados pelo método de Wilson para os cinco	
	triterpenos	99
Tabela V.5 –	Parâmetros relacionados com o refinamento das	
	estruturas	100
Tabela V.6 -	Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura	
	isotrópicos equivalentes – triterpeno T1	102
Tabela V.7 –	Parâmetros térmicos anisotrópicos – triterpeno T1	103
Tabela V.8 -	Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura	
	isotrópicos equivalentes – triterpeno T2	104
Tabela V.9 –	Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura	
	isotrópicos equivalentes – triterpeno T3	105
Tabela V.10 -	Parâmetros térmicos anisotrópicos – triterpeno T3	106
Tabela V.11 -	Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura	
	isotrópicos equivalentes – triterpeno T4	107
Tabela V.12 -	Parâmetros térmicos anisotrópicos – triterpeno T4	108

Tabela V.13 –	Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura	
	isotrópicos equivalentes - triterpeno T5	109
Tabela V.14 –	Parâmetros térmicos anisotrópicos - triterpeno T5	110
Tabela V.15 –	Ângulos médios das ligações sp <sup>2</sup> e sp <sup>3</sup> para os 5	
	triterpenos.	122
Tabela V.16 –	Conformação dos anéis de cada triterpeno	122
Tabela V.17 –	Distâncias relevantes das pontes de hidrogênio no	
	triterpeno T2	
Tabela V.18 –	Ângulos de torção (°) do triterpeno T1	124
Tabela V.19.a -	Ângulos de torção (°) da 1ª molécula do triterpeno	
	Τ2	125
Tabela V.19.b -	Ângulos de torção (°) da 2ª molécula do triterpeno	
	Τ2	126
Tabela V.20 -	Ângulos de torção (°) do triterpeno T3	127
Tabela V.21 -	Ângulos de torção (°) do triterpeno T4	128
Tabela V.22 –	Ângulos de torção (°) do triterpeno T5	129

# Lista de Figuras

-

Figura I.1.a:	O retículo tridimensional, mostrando a cela unitária	6
Figura I.1.b:	Parâmetros da cela unitária	6
Figura I.2:	Plano do reticulo cujos índices de Miller são hkl	7
Figura I.3:	Os 14 retículos de Bravais	9
Figura I.4:	Projecão do grupo P21/c	11
Figura 15 -	Espalhamento por um elétron	13
Figura I 6 –	Espalhamento por um átomo	
Figura I.7 –	Curvas de f $\times \frac{\text{sen } \theta}{1}$	16
Figura I.8 -	Grupo de átomos em uma cela unitária	17
Figura 1.9 –	Reflexão nos planos (hkl).	19
Figura I 10 -	Representação do vetor S perpendicular ao plano	
	(hkl)	
Figura I.11 –	0 vetor de espalhamento	
Figura I.12 –	Construção de Ewald	23
Figura II.1 –	Difratômetro automático CAD-4	28
Figura II.2 –	Perfil da intensidade do feixe difratado	
Figura II.3 –	Caminho do feixe difratado em um cristal	
Figura III.1 -	Diagrama representando $F(\underline{h}) = F_c(\underline{h}) + F_L(\underline{h})$	43
Figura III.2 –	Variação do valor do determinante D <sub>3</sub> com $\phi(\overline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{k})$	
	∮( <u>h</u> -k)	50
Figura III.3 –	Interpretação da desigualdade $ U(h) - \delta  \leq r$	52
Figura III.4 –	Gráfico de P+ = $\frac{1}{2}$ + $\frac{1}{2}$ tgh x, onde x = $E(\overline{h}) \cdot E(k) E(h-k)$	62
Figura III.5 –	Gráfico de $P(\phi_{hk})$ versus $\phi_{hk}$	65
Figura III.6 –	Gráfico de V(h,k) versus $K(h,k)$	
Figura III.7 –	Etapas do método de multi-solução	67
Figura IV.1 –	Estrutura do ligante DPEH	79
Figura IV.2 –	Estrutura do complexo [Ni <sup>11</sup> (DPEH) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	80
Figura IV.3 –	O grupo espacial Cc	82
Figura IV.4 –	Vista em perspectiva da molécula do complexo de Ni	87
Figura IV.5 –	Perspectiva do poliedro de coordenação do complexo	
	de Ni	90
Fig. IV.6 –	Projeção estereoscópica do complexo de Ni	91
Figura V.1 –	Fórmula estrutural dos triterpenos.	93
Figura V.2 –	O grupo espacial P2 <sub>1</sub>	
Figura V.3 –	O grupo espacial C2	
Figura V.4 –	U grupo espacial $P2_12_12_1$	
rigura V.) –	vista em perspectiva da molecula do triterpeno T1	

	<i>,</i>
Figura V.6	a e b – Distâncias e ângulos das ligações – triterpeno T1
Figura V.7 –	Vista em perspectiva da molécula do triterpeno T2113
Figura V.8	a e b – Distâncias e ângulos das ligações da 1ª
-	molécula do triterpeno T2114
Figura V.9	a e b – Distâncias e ângulos das ligações da $2^{\underline{a}}$
-	molécula do triterpeno T2 115
Figura V.10 –	Vista em perspectiva da molécula do triterpeno T3 116
Figura V.11 –	a e b – Distâncias e ângulos das ligações – triterpeno
	T3117
Figura V.12 –	Vista em perspectiva da molécula do triterpeno T4118
Figura V.13 –	a e b – Distâncias e ângulos das ligações – triterpeno
	T4
Figura V.14 –	Vista em perspectiva da molécula do triterpeno T5 120
Figura V.15 –	a e b – Distâncias e ângulos das ligações – triterpeno
	T5121
Figura V.16 –	Projeção estereoscópica do triterpeno T1130
Figura V.17 –	Projeção estereoscópica do triterpeno T2130
Figura V.18 –	Projeção estereoscópica do triterpeno T3131
Figura V.19 –	Projeção estereoscópica do triterpeno T4131
Figura V.20 –	Projeção estereoscópica do triterpeno T5132

.

.

•

- x -

# Resumo

Este trabalho consiste em uma introdução teórica dos fundamentos básicos da difração de raios X por cristais, de uma descrição sucinta do difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius, e do método de Patterson e dos métodos diretos usados na determinação de estruturas.

Foram resolvidas as estruturas cristalinas e moleculares de um complexo de níquel(II) e de cinco triterpenos.

Os cinco triterpenos são produtos naturais extraídos<sup>[77]</sup> da casca de madeira *Austroplenckia populnea* (*Celastraceae*). Monocristais desses produtos foram analisados por difração de raios X usando um difratômetro automático CAD-4 e com radiação de MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$ Å) monocromatizada por cristal de grafita. Os principais dados cristalográficos estão resumidos na tabela abaixo:

	triterpenos				
	T1	T2	T3	Τ4	T5
Fórmula Química	C31H48O4	C30H48O3	C31H48O3	C31H50O3	C30H48O4
Mr	484,73	456,71	468,73	470,74	472,71
Grupo Espacial	P21	P1	C2	P212121	P21
a(Å)	6,697(2)	7,271(2)	12,109(2)	6,815(2)	14,695(2)
b(Å)	14,714(7)	12,389(8)	7,346(2)	16,127(2)	13,699(2)
c(Å)	13,866(3)	15,632(2)	30,570(6)	24,695(4)	6,622(3)
α(*)	90	74,95(2)	90	90	90
β(*)	103,53(2)	87,55(2)	99,83(2)	90	104,45(2)
γ(°)	90	86,76(4)	90	90	90
Z	2	2	4	4	2
V(Å3)	1328(1)	1357(1)	2679(2)	2714(2)	1288(1)
$d_c (g \cdot cm^{-3})$	1,211	1,118	1,162	1,152	1,219
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0,726	0,651	0,675	0,668	0,733
F(000)	532	504	1032	1040	520
R	0,0485	0,0996	0,0574	0,0545	0,0420
Nº refl.: $I > 3\sigma(I)$	1395	1972	751	1438	838

O complexo de níquel,  $[Ni^{II}(DPEH)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , foi sintetizado<sup>[70]</sup> a partir de uma solução alcoólica de 2 moles do ligante DPEH (Diacetilmonooxima- $\beta$ -Piridil-(2)-Etilimina) para cada mol de  $[Ni(OH_2)_6](NO_3)_2$ . Um monocristal desse composto foi analisado por difração de raios X, usando um difratômetro automático CAD-4 e radiação de MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$ Å) monocromatizada por cristal de grafita. Dados cristalográficos principais: sistema monoclínico Cc, M<sub>r</sub> = 629,27, a = 8,502(2), b = 18,702(2), c = 18,653(4)Å,  $\beta = 103,22(2)^{\circ}$ , V = 2887(2)Å<sup>3</sup>, Z = 4, d<sub>c</sub> = 1,448g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 7,36cm<sup>-1</sup>, F(000) = 1312, R = 0,0594 e 1656 refleções com I > 2 $\sigma$ (I). O átomo de Ni está coordenado por seis átomos de N com uma configuração octaédrica distorcida.

Abstract

This work consist of a theoretical introduction of the basic principles of X-ray diffraction by crystals, a brief description of the automatic diffractometer CAD-4 Enraf Nonius and the Patterson and direct methods used in structure determination.

The crystals structures of one Ni(II) complex and five triterpenes were solved.

The five triterpenes are natural products extracted from the bark of Austroplenckia populnea (Celastraceae). Single crystals of the products were analyzed by X-ray diffraction, using the CAD-4 automatic diffractometer  $[\lambda(MoK\alpha) = 0.71073A]$  monochromatizated by a graphite crystal. The relevant crystallographic data are summarized in the table below:

	triterpenes				
-	Τ΄ 1	T2	Τ3	T4	Τ5
Chemical Formula	C31H4504	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	C31H48O3	C31H50O3	C30H48O4
Mr	484.73	456.71	468.73	470.74	472.71
Space Group	P21	P1	C2	P212121	P21
a(A)	6.697(2)	7.271(2)	12.109(2)	6.815(2)	14.695(2)
b(Å)	14.714(7)	12.389(8)	7.346(2)	16.127(2)	13.699(2)
$c(\Lambda)$	13.866(3)	15.632(2)	30.570(6)	24.695(4)	6.622(3)
Q(*)	90	74.95(2)	90 ·	90	90
p(°)	103.53(2)	87.55(2)	99.83(2)	90	104.45(2)
<u>(1</u> )	90	86.76(4)	90	90	90
2	2	2	4	4	2
V(33)	1328(1)	1357(1)	2679(2)	2714(2)	1288(1)
d <sub>e</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.211	1.118	1.162	1.152	1.219
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0.726	0.651	0.675	0.668	0.733
F(000)	532	504	1032	1040	520
R	0.0485	0.0996	0.0574	0.0545	0.0420
Reflections I > 3 $\sigma(I)$	1395	1972	751	1438	838

The Ni complex,  $[Ni^{II}(DPEH)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , was synthesized from a 2M alcoholic solution of the ligand DPEH (Diacethylmonoxima- $\beta$ -Pyridil-(2)-Ethylimina) for each mol of  $[Ni(OH_2)_6](NO_3)_2$ . A single crystal of this compound was analysed by X-ray diffraction, using the CAD-4 automatic diffractometer  $[\lambda(MoK\alpha) = 0.71073\text{\AA}]$  monochromatizated by a graphite crystal. Principal crystallographic data are: monoclinic Cc,  $M_r = 629.27$ , a = 8.502(2), b = 18.702(2), c = 18.653(4)\text{\AA},  $\beta = 103.22(2)^{\circ}$ , V = 2887(2) Å<sup>3</sup>, Z = 4, d\_c = 1.448g \cdot cm^{-3},  $\mu = 7.36$  cm<sup>-1</sup>, F(000) = 1312, R = 0.0594 and 1656

reflections with  $I > 2\sigma(I)$ . The Ni atom is coordinated to six N atoms in a distorted octahedrical configuration.

Introdução

O objetivo deste trabalho foi o domínio das técnicas de resolução de estruturas cristalinas de pequenas moléculas por difração de raios X e a familiarização com o uso do difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius e com os programas correlatos.

A determinação da estrutura cristalina e molecular de compostos por difração de raios X se faz necessário porque as informações que são obtidas da análise estrutural, tais como: existência de ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular, o estudo das conformações de anéis, a determinação de poliedros de coordenação e do empacotamento cristalino e o cálculo das distâncias e ângulos interatômicos, são essenciais à Física do Estado Sólido, Mineralogia, Metalurgia, Química, Biologia e outros ramos do conhecimento.

Em função deste objetivo foram resolvidas as estruturas cristalinas e moleculares de alguns compostos, os quais representam um trabalho de pesquisa em colaboração com vários pesquisadores de outras instituições que os obtiveram por síntese ou extração. São seis compostos, a saber:

- um complexo de Ni:  $[Ni^{II}(DPEH)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Dinitrato de bis (Diacetilmonooxima-\beta-Piridil-(2)-Etilimina) níquel(II) dihidratado. O interesse no estudo cristaloquímico desse complexo de níquel(II) está relacionado com o fato de que muitos complexos de metais de transição são essenciais para regular o metabolismo de organismos vivos.$ 

- cinco triterpenos extraídos da casca da madeira do Austroplenckia populnea (Celastraceae):

Triterpeno T1:  $C_{31}H_{48}O_4 \rightarrow 3$ -hidroxi-2-oxo-friedelan-3-en-20 $\alpha$ -carbometoxila.

Triterpeno T2: C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> → ácido-3β-hidroxiolean-12-en-20α-óico. Triterpeno T3: C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> → 3-oxo-olean-12-en-20α-carbometoxila. Triterpeno T4: C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> → 3-oxo-friedelan-20α-carbometoxila. Triterpeno T5: C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> → ácido-3β-hidroxi-2-oxo-. .olean-20α-óico.

O estudo desses triterpenos deve-se ao fato de que vários triterpenos pentacíclicos apresentam atividades farmacológicas (antileucêmicos, antitumorais, antimitóticos,...).

-2-

Este trabalho segue o padrão de desenvolvimento usual de determinação de estruturas e foi subdividido em seis capítulos, a saber:

- **Capítulo I**: são dados alguns fundamentos da teoria de difração de raios X. De uma forma sucinta é feito o estudo da geometria interna dos cristais e da interação dos raios X com a matéria.
- **Capitulo II**: é feita uma descrição do difratômetro automático CAD-4 usado na coleta de dados e dos fatores que afetam a intensidade.
- **Capítulo III**: são descritos os métodos de Patterson e os métodos diretos, os quais foram usados para resolver o problema da fase neste trabalho. Resolvido o problema da fase são descritos os processos para se completar a estrutura e o processo de refinamento por mínimos quadrados.
- **Capítulo IV**: se refere à determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo de níquel(II).
- **Capítulo V**: se refere à determinação das estruturas cristalinas e moleculares dos cinco triterpenos.
- Capítulo VI: considerações finais.

Capítulo I Alguns Fundamentos da Teoria de Difração de Raios X por Cristais

#### I.1 Geometria dos Cristais<sup>[1]</sup>

#### 1.1.1 Introdução

A forma externa regular dos cristais induziu os primeiros observadores a acreditar que eles eram formados pela repetição uniforme de blocos constituintes elementares. Quando um cristal cresce, num ambiente mantido em condições físicas constantes, sua forma permanece imutável durante o crescimento como se os blocos constituintes elementares estivessem sendo empilhados continuamente. Os blocos elementares são contituídos por átomos ou por grupos de átomos. Assim, um cristal é um arranjo tridimensional periódico de átomos.

As primeiras observações experimentais sobre a difração de raios X produzida por cristais foram relatadas por Friedrick e Kinipping. Em 1912, Laue<sup>[2]</sup> apresentou uma teoria elementar para a difração de raios X produzida por uma estrutura periódica de átomos. Ficou decisivamente mostrado que os cristais são constituídos por uma estrutura periódica de átomos.

O arranjo ordenado de átomos que constitui um cristal é conhecido como *estrutura cristalina* 

Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de uma mesma unidade estrutural. A unidade estrutural pode ser um único átomo, um conjunto de átomos ou um grupo de moléculas. Logo, a estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de um retículo com um grupo de átomos ligados a cada ponto do retículo. Este grupo é denominado de *base* e se repete no espaço para formar a estrutura cristalina.

Um cristal ideal é composto por um arranjo de átomos num retículo definido por três vetores fundamentais a, b e c, de modo que as configurações atômicas sejam exatamente iguais tanto para um observador situado em r quanto para um observador situado em r', dado por:

 $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{a} + \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{b} + \mathbf{n}_3 \cdot \mathbf{c}$ , onde  $\mathbf{n}_1$ ,  $\mathbf{n}_2 \in \mathbf{n}_3$  são inteiros.

O conjunto de pontos <u>r</u>' especificados para todos os valores dos inteiros  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  define um retículo, que é um agrupamento periódico regular de pontos no espaco. O retículo assim definido é uma abstração matemática. Para se formar a estrutura cristalina é necessário que exista uma base de átomos ligada a cada ponto do retículo,

#### rede + base = estrutura cristalina

- 5 -

SERVIÇO DE BIBLIOTEDA E INT

Os vetores a, b e c de translação são usualmente utilizados para definir os eixos cristalográficos. O paralelepípedo formado por estes vetores é denominado de *cela unitária* e corresponde à cela de menor volume, dado por:

$$\mathbf{V}_{\mathbf{c}} = \left| \underline{\mathbf{a}} \times \underline{\mathbf{b}} \cdot \underline{\mathbf{c}} \right|$$

A cela unitária preencherá todo o espaço pela ação de operações de translação convenientes. A figura I.1.a mostra um retículo tridimensional, mostrando também a cela. A figura I.1.b mostra os parâmetros a, b, c e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  entre os vetores a, b e c, que definem a cela unitária.



Figura I.1.a: O retículo tridimensional, Figura I.1.b: Parâmetros da cela unitária. mostrando a cela unitária.

As posições de cada átomo no retículo são especificadas por:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{j}} = \mathbf{x}_{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{y}_{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{z}_{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{c}$$

em que as componentes  $x_j$ ,  $y_j$  e  $z_j$  são as coordenadas atômicas do j-ésimo átomo, cujos valores são frações dos comprimentos axiais a, b, c na direção da respectiva coordenada, sendo a origem um vértice da cela.

É de interesse especificar índices que definam os planos do retículo. Esses índices são denominados de *indices de Miller* e são relacionados a uma particular cela unitária. Supondo que o plano ABC, o qual intercepta em a/h, b/k e c/l os eixos da cela unitária, os índices de Miller para este plano são (hkl). Em geral, conhecendo as interseções do plano com os eixos a obtenção

- 6 -

dos indices de Miller é feita da seguinte maneira: toma-se os inversos dos números que caracterizam a interseção, reduzindo-os a três inteiros de mesma razão e tem-se os índices de Miller (hkl).



Figura I.2: Plano do retículo cujos indices de Miller são hkl.

Como exemplo, se considerarmos um plano interceptando os eixos em:  $\overline{OA} = 6a, \overline{OB} = 2b e \overline{OC} = 3c$ , os índices de Miller do primeiro plano a partir da origem são (132).

#### I.1.2 Sistemas Cristalinos-Simetrias

Existem 7 sistemas de coordenadas tridimensionais que são úteis para descrever os cristais e que são a base de sua classificação. Em geral, a cela unitária é caracterizada por seis parâmetros:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , a, b, c, já definidos.

A tabela I.1 fornece a lista dos sistemas cristalinos com os paràmetros da cela unitária que caracterizam cada uma.

No sistema monoclínico um dos eixos é único, no sentido de que ele é perpendícular aos outros dois. Por convenção esse eixo único é escolhido como sendo o eixo b, de modo que  $\beta > 90^\circ$ .

As operações de simetria de um retículo são as operações que transformam o retículo nele próprio. Estas operações são de dois tipos: rotação e reflexão.

A *rotação* é necessariamente em torno de um eixo e é designada como sendo de ordem n se é uma rotação de 360°/n. Os eixos de rotação são designados por um inteiro e são possíveis somente rotações de ordem 1, 2, 3, 4, e 6.

Sistema cristalino	Parâmetros	Simetria do retículo
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	$1$ $\overline{1}$
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	2/m
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	mmm
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	4/mmm
Romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$	$\overline{3}$ m
Hexagonal	$a = b = c, \alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ}$	6/mmm
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	m3m

Tabela I.1 – Os sete sistemas cristalinos.

Se existe um plano no retículo tal que a parte de um lado do plano está relacionada especularmente com a parte do outro lado, o retículo possui um *plano de simetría* ou um *plano de reflexão* designado pela letra m.

Estes elementos podem ser combinados, tal como a operação 2/m, que combina um eixo de ordem 2 com um plano especular perpendicular a ele.

A operação 1, denominada de *inversão*, é caracterizada por uma reflexão através de um ponto denominado *centro de inversão* 

Pode ocorrer também um outro conjunto de elementos de simetria que combina um eixo de rotação com um centro de inversão (são os chamados eixos impróprios). *Como exempla* a operação  $\overline{4}$  combina uma rotação de 90° com uma inversão através do centro de simetria. Nesta operação, se um objeto tem coordenadas xyz, os demais objetos a ele ralacionados por esta operação de simetria terão coordenadas:  $\overline{y}$ , x,  $\overline{z}$ ; y,  $\overline{x}$ ,  $\overline{z}$ ;  $\overline{x}$ ,  $\overline{y}$ , z, sendo o eixo de rotação coincidente com o eixo z.

#### I.1.3 Retículos de Bravais

Existem sete retículos relacionados aos sete sistemas cristalinos (tabela I.1), os quais têm o equivalente a um ponto por cela unitária. Tais retículos são denominados de *primitivos* e são designados pela letra P precedendo o símbolo de simetria (exceto para o romboédrico, para o qual se usa a letra R). No seu estudo dos retículos, Bravais descobriu os retículos *não primitivos* contendo 2 ou mais pontos por cela unitária, mas com a simetria de um dos sete sistemas cristalinos. A figura I.3 mostra os 14 retículos de Bravais. C designa um retículo com um par de pontos centrados em duas faces opostas

- 8 -

(faces ab). Se o retículo tem um ponto no centro da cela, é designado por I. Se todas as faces têm pontos em seus centros, o retículo é designado de F.



Figura I.3: Os 14 reticulos de Bravais.

#### I.1.4 Grupos Puntuais

Se as faces dos cristais são consideradas como planos definindo um sólido idealizado, é fácil ver que elas estão relacionadas pelos elementos de simetria presentes nos retículos: eixos de rotação, espelhos, centros de inversão e eixos de rotação-inversão. Assim, os cristais podem ser classificados em termos dos grupos de operações de simetria que relacionam suas faces. Cada um desses grupos são chamados de *grupos puntuais*, os quais representam combinações únicas dos elementos de simetria cristalográfica.

-9-

Considerando todos os grupos de elementos de simetria tem-se 32grupos puntuais. Esses são divididos entre as 7 classes cristalinas. O retículo que é característico de cada classe sempre tem a simetria mais alta possível dentro da classe e define o grupo puntual holoédrico que pode ser acomodado dentro da classe. Veja tabela I.1.

#### I.1.5 Grupos Espaciais

Quando se combina os 32 grupos puntuais com os 14 retículos de Bravais resultam 230 grupos espaciais, os quais descrevem os únicos meios em que objetos idênticos podem ser arranjados em um retículo infinito. A operação de translação no retículo introduz duas novas espécies de operações de simetria: *eixos helicoidais* e os planos de *reflexão-translação* ("glide"). Quando essas operações são combinadas com os elementos de simetria já descritos resultam nos mesmos 230 grupos espaciais.

*Eiro helicoidal* : é a combinação de uma rotação e uma translação correspondente a uma fração do parâmetro reticular paralela ao eixo de rotação. É designado pelo inteiro n e um sub-índice m. Assim,  $3_1$  designa um eixo helicoidal de ordem 3 (rotação de 120°) com uma translação entre os sucessivos pontos de 1/3 (m/n). Os eixos helicoidais possíveis são:  $2_1$ ;  $3_1$ ,  $3_2$ ;  $4_1$ ,  $4_2$ ;  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_3$ ,  $6_4$ ,  $6_5$ .

*Plano de reflexão-translação*: é a combinação de um plano de reflexão e uma translação paralela no plano. A translação em tal plano é ao longo de um eixo ou ao longo da diagonal da face da cela unitária, de magnitude igual à metade do comprimento do eixo ou da diagonal. É designado por a, b ou c se a translação é a/2, b/2 ou c/2, respectivamente, por n se for (a+b)/2, (a+c)/2 ou (b+c)/2 e d se for a/2 + b/2 + c/2.

Um grupo espacial é designado pela letra maiúscula identificando o tipo do retículo (P, C etc.) seguido pelo símbolo do grupo puntual modificado pela introdução dos elementos de simetria translacional se necessário.

O volume I da International Tables for X-ray Crystallography<sup>[4]</sup> descreve os 32 grupos puntuais e os 230 grupos espaciais.

Como exemplo seja o grupo espacial  $P2_1/c$ , o qual é relacionado ao grupo puntual 2/m e portanto ao sistema monoclínico. O retículo é primitivo com um eixo helicoidal de ordem 2, tomado como sendo o eixo b e um plano de reflexão-translação perpendicular ao eixo, com translação c/2. Este grupo é projetado em ab.



Figura I.4: Projeção do grupo P21/c no plano ab.

 $(1) \rightarrow x, y, z$ . Operando primeiro  $2_1$  tem-se:  $(2) \rightarrow \overline{x}, y + \frac{1}{2}, \overline{z} + \frac{1}{2}$ , lembrando que 1 - x = -x. De (1), operando o plano de reflexão-translação c, temse  $(3) \rightarrow x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}$ . De (2), operando o plano de reflexão-translação c, tem-se  $(4) \rightarrow \overline{x}, \overline{y}, \overline{z}$ . O eixo  $2_1$  e o plano de reflexão-translação produz um centro de inversão. Logo (1) e (4), (2) e (3) estão relacionados por este centro de inversão.

#### I.2 Espalhamento de Raios X Por um Elétron [5]

Oraio X é uma radiação eletromagnética que se encontra na região do espectro eletromagnético entre a radiação ultra-violeta e a radiação gama. O comprimento de onda dos raios X tem um alcance aproximado de 0,1 a 100Å. Estaremos interessados em raios X monocromáticos, tendo um comprimento de onda da ordem de 1Å.

A interação do feixe de raios X com um centro espalhador é usualmente considerada em termos do espalhamento por um único elétron e isso ocorre em dois processos: o espalhamento Thomson ou coerente e o espalhamento Compton ou incoerente. Além das duas radiações oriundas desses dois processos de espalhamento, uma terceira radiação denominada de radiação fluorescente deve ser considerada. Essa radiação surge do processo de absorção e emissão de energia quando o feixe de raios X interage com o átomo. Quando um fóton de raio X incide em um átomo ocorrem transições eletrônicas dentro do átomo, havendo emissão da radiação fluorescente.

No espalhamento Compton<sup>[6]</sup> o comprimento de onda da radiação espalhada é maior que o comprimento de onda da radiação incidente, devido a uma perda de energia no processo de colisão dos fótons de raios X com o elétron. A diferença de comprimento de onda depende do ângulo de espalhamento, sendo maior quanto maior for o ângulo de espalhamento.

Na difração de raios X por um cristal o espalhamento coerente e cooperativo de muitos átomos é significativamente maior que a soma das contribuições incoerentes, o que faz com que, normalmente, se ignore o espalhamento incoerente na cristalografia de raios X e a fluorescência pela escolha adequada do comprimento de onda da radiação utilizada.

Assim, será descrito apenas o espalhamento Thomson ou coerente, quando um feixe de raios X incide sobre um elétron.

#### Espalhamento Thomson<sup>[7,8]</sup>

Quando uma onda eletromagnética choca-se com um elétron, o campo eletromagnético oscilante incidente força o elétron a oscilar com a mesma freqüência da onda incidente. A carga oscilante (acelerada) age como uma fonte secundária de emissão de ondas eletromagnéticas, as quais têm a mesma freqüência da radiação incidente.

O feixe de raios X é espalhado em todas as direções por um elétron, mas a intensidade do feixe espalhado depende do ângulo de espalhamento. J. J. Thomson encontrou que a intensidade  $I_e$  do feixe espalhado por um único elétron de carga e, massa m e a uma distância r do elétron, válida para uma onda plana e polarizada é dada por:

$$I_e = I_0 \cdot \frac{e^4}{r^2 \cdot m^2 \cdot c^4} \sin^2 \alpha$$

onde:

 $I_0 \rightarrow$  intensidade do feixe incidente,

 $e \rightarrow$  carga do elétron,

 $m \rightarrow massa do elétron,$ 

 $c = 3 \times 10^8$  m/s, velocidade da luz,

 $\alpha \rightarrow \hat{a}$ ngulo entre a direção de espalhamento e a direção de aceleração do elétron.

- 12 -



Figura I.5 - Espalhamento por um elétron.

Seja um feixe incidente na direção ox (figura I.5), o qual encontra o elétron em O. Esse feixe não polarizado tem o vetor campo elétrico  $\vec{E}$  situado no plano yz. Esse feixe pode ser resolvido em duas componentes plano polarizadas, tendo os vetores campo elétrico  $\vec{E_y}$  e  $\vec{E_z}$ , onde  $\vec{E}^2 = \vec{E_z}^2 + \vec{E_y}^2$ . Na média  $\vec{E_y} = \vec{E_z}$ , desde que a direção do vetor  $\vec{E}$  é aleatória. Como I  $\propto E^2$ , vem:

$$\frac{1}{2} I_0 = I_{0y} = I_{0z}$$

Supondo um feixe espalhado na direção OD, a qual faz um angulo 20 com a direção do feixe incidente, a intensidade do feixe espalhado nessa direção e a uma distância r do elétron será a soma das duas componentes espalhadas  $I_{ey}$  e  $I_{ez}$ .

A componente  $E_y$  do feixe incidente acelera o elétron na direção y ( $\alpha = 90^\circ$ ). Logo, a intensidade espalhada  $I_{ey}$  é dada por:

$$I_{ey} = \frac{e^4}{2m^2 c^4 r^2} I_0$$

A componente  $E_z$  do feixe incidente acelera o elétron na direção z ( $\alpha = 90^\circ - 2\theta$ ), resultando para a intensidade espalhada  $I_{ez}$ :

- 13 -

SERVIÇO DE BIBLIOTE	CAE	INFORMAÇÃO	H Ó Í Ô
	+141	€ S <sup>1</sup>	ann sa a fi tara

$$I_{ez} = \frac{e^4}{2m^2r^2c^4} I_0 \cdot \cos^2 2\theta$$

A intensidade da radiação espalhada na direção OD e a uma distância r do elétron vale:

$$I_{e} = I_{ey} + I_{ez} = I_{0} \left( \frac{e^{4}}{m^{2} c^{4} r^{2}} \right) \left( \frac{1 + \cos^{2} 2\theta}{2} \right)$$
(I.1)

A quantidade  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = p$  é denominada de *fator de polarização*.

Como  $I_e \propto \frac{1}{m^2}$ , implica que os elétrons são os únicos espalhadores efetivos, pois a massa do próton é 1837 vezes a massa do elétron, tornando o próton um espalhador secundário.

#### I.3 Espalhamento de Raios X por um Atomo<sup>[9]</sup>

Em um átomo, os elétrons ocupam um volume finito, sendo necessário encontrar uma distribuição espacial para os mesmos. Essa distribuição pode ser caracterizada pela função densidade eletrônica  $\rho(\underline{r})$ , isto é, em cada elemento de volume dV do átomo o número de elétrons é  $\rho(\underline{r})$ dV. Se o átomo é atingido por uma onda eletromagnética plana (caracterizada pelo versor  $\underline{s}_0$ ),a amplitude da onda esférica espalhada (caracterizada pelo versor  $\underline{s}$ ) pelo elemento de volume dV é proporcional ao número de elétrons nesse elemento de volume. A amplitude total da onda espalhada pode ser obtida por superposição das ondas parciais emitidas por cada elemento de volume. Para se realizar essa soma, deve-se levar em conta que as fases dessas ondas parciais são diferentes para cada elemento de volume dV. Como referência para os cálculos das fases será usada a figura I.6.

Para simplificar as fórmulas finais, é conveniente que os versores  $\underline{s}$  e  $\underline{s}_0$  tenham módulo  $\frac{1}{3}$ .

A diferença de percurso entre a onda espalhada pelo elemento de volume na origem e o elemento volume em r é dada por:

$$\overline{OC} - \overline{OP} = \lambda \left( \tilde{r} \cdot \tilde{s} - \tilde{r} \cdot \tilde{s}_{0} \right) = \lambda \tilde{r} \cdot \left( \tilde{s} - \tilde{s}_{0} \right) = \lambda \tilde{r} \cdot \tilde{s}$$

onde S é o vetor de espalhamento.

A diferença de fase é:

$$\Delta \phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \lambda \underline{r} \cdot \underline{S} = 2\pi \underline{r} \cdot \underline{S}$$

- 14 -



Figura I.6 – Espalhamento por um átomo.

A onda espalhada na direção § pelo elemento de volume em <u>r</u> será:  $\rho(\underline{r})dV \exp(2\pi i \underline{r} \cdot \underline{S})$ .

A onda total espalhada será:

$$f(\underline{S}) = \int_{\text{Volume do atomo}} \rho(\underline{r}) \exp(2\pi i \, \underline{r} \cdot \underline{S}) \, dV \qquad (1.2)$$

A expressão (I.2) representa o *lator de espalhamento atômico* Os fatores de espalhamento atômico dependem do comprimento de onda e do módulo de S, supondo que o átomo tenha simetria esférica. Com isso, f depende de  $\lambda$  e do ângulo de espalhamento 20. Se o átomo tem simetria esférica, f é real, pois  $\rho(\underline{r}) = \rho(-\underline{r})$ . Os valores de f foram calculados e são tabelados na International Tables for X-ray Crystallography<sup>[4]</sup>, vol. III. A figura I.7 abaixo mostra algumas curvas de f  $\times \frac{\operatorname{sen} \theta}{2}$ .

Se  $\S = 0$ ,  $f(0) = \int \rho(\underline{r}) dV = Z$ , onde Z é o número total de elétrons no

átomo.

Efeitos secundários surgem quando o comprimento de onda do feixe incidente está perto da borda de absorção do elemento espalhador. A correção desse efeito faz-se necessária. Esse efeito é denominado de *espalhamento anômalo*<sup>[10]</sup> e ao considerá-lo duas correções no fator de espalhamento atômico são introduzidas:  $\Delta f' e \Delta f''$ , para cada espécie de átomo.  $\Delta f' é um termo$  $de correção real (usualmente negativo) e <math>\Delta f'' é o termo de correção da com$ ponente imaginária. Assim, o fator de espalhamento atômico será dado por:



Figura I.7 – Curvas de  $f \times \frac{\operatorname{sen} \theta}{\lambda}$ .

### I.4 Espalhamento de Raios X por um Grupo de Átomos<sup>[9]</sup>

Seja um grupo de N átomos, em que  $\underline{r}_j$  é o vetor de posição do j-ésimo átomo em relação à origem da cela unitária. Na equação (I.2), o vetor  $\underline{r}$  no espalhamento pelo j-ésimo átomo torna-se:  $\underline{r} + \underline{r}_j$ . Assim, o espalhamento do átomo j em relação à origem da cela vale:

$$G(at)_{j} = \int_{Volume \ do \ atomo} \rho(\underline{r}) \exp\left[2\pi i (\underline{r} + \underline{r}_{j}) \cdot \underline{S}\right] dV$$
  
ou  
$$G(at)_{j} = f_{j}(|\underline{S}|) \exp\left(2\pi i \underline{r}_{j} \cdot \underline{S}\right)$$

A onda total espalhada por todos os átomos é dada pela soma vetorial das contribuições individuais de cada átomo.

Logo:

$$G(\underline{S}) = \sum_{j=1}^{N} G(at)_{j}$$

- 16 -

(1.3)

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

onde  $G(\underline{S})$  é uma função complexa.





#### 1.5 Difração de Raios X por um Cristal<sup>[9]</sup>

#### 1.5.1 Fator de Estrutura

Para se analisar em detalhe a influência de um arranjo atômico periódico na difração de raios X por um cristal, primeiro analisa-se a difração de um arranjo unidimensional, composto de n átomos, sendo cada átomo separado do seu vizinho por um vetor distância <u>a</u>.

Na direção correspondente ao vetor de espalhamento S, a onda total espalhada é dada por:

$$A(\underline{S}) = f_{a} \sum_{j=1}^{N} \exp\left[2\pi i (j-1) \underline{a} \cdot \underline{S}\right]$$
(I.5)

onde  $f_a$  é o fator de espalhamento atômico. Esta expressão pode ser simplificada, de modo que a intensidade de espalhamento esteja relacionada com

$$\left|A(\underline{S})\right|^{2} = f_{a}^{2} \cdot \frac{\operatorname{sen}^{2} \pi \, \underline{a} \cdot \underline{S}(N-1)}{\operatorname{sen}^{2} \pi \, \underline{a} \cdot \underline{S}}$$
(I.6)

Pela expressão vê-se que a intensidade será máxima, isto é, a difração somente será observada se a diferença de fase  $2\pi \underline{a} \cdot \underline{S}$  entre as sucessivas ondas espalhadas for igual a um múltiplo de  $2\pi$ . Logo,

n i n i n i n	SERVIÇO DE	BIBLIOTECA E	INFORMAÇ.	40 - IFQ	5C
FISIC A		FISH	С л		

ou

(I.4)
$2\pi \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = 2\pi \mathbf{h}$  ou  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{h}$ , onde  $\mathbf{h}$  é inteiro.

Em três dimensões, onde a cela unitária é definida pelos vetores a, b e c, as condições de difração tornam-se:

$$\mathbf{\hat{g}} \cdot \mathbf{\hat{S}} = \mathbf{h}, \ \mathbf{\hat{b}} \cdot \mathbf{\hat{S}} = \mathbf{k} \ \mathbf{e} \ \mathbf{\hat{c}} \cdot \mathbf{\hat{S}} = \mathbf{i}$$
 (I.7)

onde h, k, l são inteiros. Essas equações são conhecidas como as *equações de Laue*.

Pelo teorema da convolução (símbolo \*)<sup>[11]</sup>, a densidade eletrônica do cristal é dada pela convolução de densidade eletrônica da cela com um conjunto de funções  $\delta$  de Dirac, caracterizando o retículo direto

$$\rho_{\text{cristal}}(\underline{r}) = \rho_{\text{cela}}(\underline{r})^* \delta \left[ \underline{r} - \left( n_1 \underline{a} + n_2 \underline{b} + n_3 \underline{c} \right) \right]$$
(1.8)

onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são inteiros.

A onda total difratada pelo cristal tem amplitude  $G_{cristal}(S)$  determinada pela transformada de Fourier (TF) de  $\rho_{cristal}(r)$ ,

$$G_{\text{cristal}}(\underline{S}) = \text{TF}[\rho_{\text{cristal}}(\underline{r})] = \text{TF}[\rho_{\text{cristal}}(\underline{r})] \cdot \text{TF}\left[\delta(\underline{r} - n_1 \underline{a} - n_2 \underline{b} - n_3 \underline{c})\right] \quad (1.9)$$

A transformada de Fourier de  $\delta[\underline{r} - n_1 \underline{a} - n_2 \underline{b} - n_3 \underline{c}]$  é uma nova função  $\delta$ de Dirac, caracterizando o retículo recíproco.

Assim,  $G_{cristal}(\underline{S}) = F(\underline{h}) = F(hkl)$ , é dado por:  $F(\underline{h}) = TF[\rho_{cela}(\underline{r})]$   $\cdot \delta(\underline{S} - h\underline{a}^* - k\underline{b}^* - l\underline{c}^*)$  que fornece uma amostragem da transformada de Fourier da densidade eletrônica da cela unitária em pontos discretos do retículo recíproco, em que  $\underline{h} = (h, k, l)$ . Logo,

$$F(\mathbf{hki}) = F(\underline{\mathbf{h}}) = \sum_{j=1}^{N} f_j(|\underline{\mathbf{h}}|) \exp(2\pi i \underline{\mathbf{r}}_j \cdot \underline{\mathbf{h}})$$
(I.10)

onde F(h) é o fator de estrutura, que é uma quantidade complexa, para o caso de grupos espaciais não centrossimétricos.

Como:

$$\underline{r}_{j} \cdot \underline{h} = x_{j} \underline{a} \cdot \underline{h} + y_{j} \underline{b} \cdot \underline{h} + z_{j} \underline{c} \cdot \underline{h} = x_{j} h + y_{j} k + z_{j} l$$

temos:

$$F(\underline{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left[2\pi i \left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right] = F(hkl)$$
(I.11)

-18 -

Se h = 0, 
$$F(000) = \sum_{j=1}^{N} f_j = n^0$$
 de elétrons na cela unitária.

A intensidade do feixe difratado é relacionada com o fator de estrutura, através da equação

$$I(\underline{h}) \propto F(\underline{h}) \cdot F^{*}(\underline{h}) \text{ ou } I(\underline{h}) \propto |F(\underline{h})|^{2}$$

## I.5.2 Lei de Bragg<sup>[12]</sup>

Bragg(1913)<sup>[13]</sup> deduziu uma equação muito simples tratando a difração de raios X como "reflexão" nos planos do retículo. Considere um feixe de raios X incidindo em alguns planos paralelos, cuja distância interplanar é  $d_{hkl}$ .

O feixe difratado terá intensidade máxima se as ondas estão em fase. A diferença de percurso vale:

$$\overline{BD} + \overline{CD} = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Estando as ondas em fase a diferença de percurso é um número inteiro de comprimentos de onda

$$2d \sin \theta = n\lambda \qquad (I.12)$$

onde n é a ordem da reflexão.



Figura I.9 - Reflexão nos planos (hkl).

A equação (1.12) pode ser reescrita na forma:

$$\frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$$
(I.13)

pois a reflexão de planos com índices (nh nk nl) é a reflexão de n-ésima ordem dos planos com índices (hkl).

Essencialmente a lei de Bragg contribui para identificar os inteiros h, k, 1 das equações de Laue, com os índices de Miller dos planos do retículo. As equações (I.7) podem ser reescritas na seguinte forma:

$$\frac{a}{h} \cdot S = 1, \quad \frac{b}{k} \cdot S = 1 \quad e \quad \frac{c}{1} \cdot S = 1$$

A subtração das duas primeiras equações dá:

$$\left(\frac{\ddot{a}}{h} - \frac{\ddot{b}}{k}\right) \cdot \ddot{S} = 0$$

a qual significa que o vetor  $\S$  é perpendicular ao vetor  $\frac{a}{h} - \frac{b}{k}$ . De modo similar pode ser mostrado que o vetor  $\S$  é perpendicular ao vetor  $\frac{a}{h} - \frac{c}{k}$ . Esses dois vetores definem um plano cujos índices de Miller são hkl. Então o vetor S é perpendicular ao plano (hkl). Figura I.10.

Mas S é um vetor na direção do bissetor do feixe incidente e difratado, desde que  $|g_0| = |g| = \frac{1}{\lambda}$ , Figura I.11.



Figura I.10 – Representação do vetor § Figura I.11 – O vetor de espalhamento. perpendicular ao plano (hkl).

A distância  $d_{hkl}$  dos planos (hkl) é a distância perpendicular do primeiro plano da família de planos paralelos (hkl) à origem. Da figura I.10

vé-se que d<sub>hkl</sub> é a projeção de  $\frac{a}{b}$ ,  $\frac{b}{k}$  ou  $\frac{c}{1}$  sobre o versor da direção de §, isto é,

$$d_{hkl} = \frac{a}{h} \cdot \frac{\underline{S}}{|\underline{S}|} = \frac{1}{|\underline{S}|}$$
(I.14)

A expressão mostra que a distância interplanar é o inverso do módulo do vetor de espalhamento.

Da figura I.11, tem-se:

$$\left| \underbrace{S}{S} \right| = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda}$$

logo,

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \, \text{sen} \, \theta}{\lambda}$$

a qual é idêntica à equação (I.13), que foi obtida por Bragg.

#### I.5.3 Reticulo Reciproco

As direções dos feixes de raios X difratados são determinadas a partir do conhecimento dos valores de S que são soluções das equações de Laue (I.7).

A primeira equação,  $\S \cdot a = h$ , é equivalente a estabelecer que a projeção de  $\S$  em a é constante para um valor fixo de h, isto é, as extremidades do vetor  $\S$  se encontram sobre um plano perpendicular a a. Se h é zero, o plano passa pela origem; se h = 1, o plano faz um certo intercepto em a; se h = 2, ele faz o dobro do intercepto; e assim por diante. Em, outras palavras, um conjunto de planos de espaçamento constante é estabelecido, cada plano do conjunto correspondendo a um particular valor de h. De modo similar, um conjunto de planos equidistantes perpendiculares a <u>b</u> serão estabelecidos, cada plano correspondendo a um valor particular de k; um último conjunto de planos perpendiculares a <u>c</u> corresponderão a diferentes valores de 1. A interseção desses planos representa os pontos que são as extremidades dos vetores <u>§</u> que satisfazem simultaneamente as três equações de Laue. Estes conjuntos de planos definem um retículo de pontos — *o retículo reciproco*.

A cela unitária do retículo recíproco é definida por três vetores  $\underline{a}^*$ ,  $\underline{b}^*$  e  $\underline{c}^*$  e cada ponto do retículo é definido por três números h, k, l. Esses vetores são definidos pelas relações:

$$\underline{\mathbf{a}} \cdot \underline{\mathbf{a}}^{*} = 1, \quad \underline{\mathbf{a}}^{*} \cdot \underline{\mathbf{b}} = \underline{\mathbf{a}}^{*} \cdot \underline{\mathbf{c}} = 0$$
  

$$\underline{\mathbf{b}} \cdot \underline{\mathbf{b}}^{*} = 1, \quad \underline{\mathbf{b}}^{*} \cdot \underline{\mathbf{a}} = \underline{\mathbf{b}}^{*} \cdot \underline{\mathbf{c}} = 0$$
  

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^{*} = 1, \quad \underline{\mathbf{c}}^{*} \cdot \mathbf{b} = \underline{\mathbf{c}}^{*} \cdot \underline{\mathbf{a}} = 0$$
  
(I.15)

Dessas relacões tem-se:

$$\underline{a}^* = \frac{\underline{b} \times \underline{c}}{V}, \quad \underline{b}^* = \frac{\underline{c} \times \underline{a}}{V} \quad e \quad \underline{c}^* = \frac{\underline{a} \times \underline{b}}{V}$$
 (I.16)

em que V =  $|\underline{a}(\underline{b} \times \underline{c})|$  é o volume da cela unitária no espaço direto.

O vetor de espalhamento tem como componentes, no espaço recíproco, os valores h, k, l, isto é

$$S = h = ha^* + kb^* + lc^*$$
 (1.17)

## 1.5.4 Construção de Ewald<sup>[14]</sup>

A condição de difração de raios X por cristais pode ser expressada em termos da lei de Bragg ou em termos das equações de Laue. Ewald propôs uma construção geométrica simples que encerra as duas leis acima, a qual é muito útil na descrição da difração.

Uma esfera é desenhada com centro no cristal (C) e raio  $\frac{1}{\lambda}$ . A origem do retículo é colocada em O, onde o feixe direto intercepta a esfera. A condição de que um raio CB seja um raio difratado é que B seja um ponto do retículo recíproco (hkl), isto é, o vetor  $\overrightarrow{OB}$  é o vetor do retículo recíproco,  $\underline{h} = h\underline{a}^* + kb^* + lc^*$ .

Para que a reflexão hkl se encontre na posição de difração o cristal deve girar, para que este ponto particular do retículo recíproco corte a esfera de reflexão.

É conveniente, em termos práticos, trabalhar com uma esfera de reflexão de raio unitário, de modo que os vetores do espaço recíproco tornam-se quantidades adimensionais. Assim, o módulo de § ou h é dado por

$$|\tilde{S}| = \frac{\lambda}{d_{hkl}}$$

para que seja mantida a relação com a lei de Bragg. Nestas condições a esfera de reflexão terá sempre o mesmo diâmetro, independente do comprimento de onda. Mas, uma variação em  $\lambda$  tem o efeito de encolher (pequenos  $\lambda$ ) ou expandir (grandes  $\lambda$ ) o retículo recíproco.

- 22 -



Figura I.12 – Construção de Ewald.

## I.5.5 Síntese de Fourier<sup>[15,19]</sup>

Considerando  $p(\underline{r})$  como sendo a densidade eletrônica no ponto  $\underline{r}(x, y, z)$ , o qual encerra um elemento de volume dV da cela unitária, o fator de estrutura pode ser determinado da equação:

$$F(\underline{h}) = \int_{V} \rho(\underline{r}) \exp(2\pi i \underline{r} \cdot \underline{h}) dV \qquad (I.18)$$

onde a integral é sobre todo o volume da cela unitária.

A densidade eletrônica é calculada pela transformada de Fourier de F(h), isto é,

$$\rho(\underline{\mathbf{r}}) = \int_{\mathbf{V}^*} \mathbf{F}(\underline{\mathbf{h}}) \exp(-2\pi \, \mathbf{i} \, \underline{\mathbf{r}} \cdot \underline{\mathbf{h}}) \, \mathrm{dV}^* \tag{I.19}$$

onde a integral é feita sobre todo o volume do espaço reciproco em que <u>h</u> é definido.

Ao invés de usarmos a equação (I.19) na representação de um cristal, vamos fazer uso da série de Fourier. Para isso vamos supor que a densidade eletrônica seja periódica em três dimensões, o que implica que a mesma pode ser representada por uma série de Fourier tridimensional. Esta suposição é justificada pela própria definição de um cristal. Então,

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{\mathbf{h}'} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{l}'=-\infty}^{\infty} C(\mathbf{h}', \mathbf{k}', \mathbf{l}') \exp 2\pi i (\mathbf{h}' \mathbf{x} + \mathbf{k}' \mathbf{y} + \mathbf{l}' \mathbf{z})$$
(1.20)

onde h', k' e l' são inteiros.

Inserindo este valor de  $\rho(\underline{r})$  na equação (I.18), vem:

$$F(h) = F(hkl) = \int_{V} \sum_{h',k',l'=-\infty}^{+\infty} C(h',k',l') \exp 2\pi i [(h+h')x + (k+k')y + (l+l')z] dV$$

A exponencial é periódica e a integral num período é zero em geral, exceto se h = -h', k = -k' e l = -l'. Nestas condições,

$$F(hkl) = \int_{V} C(h',k',l') \cdot dV = V \cdot C(-h,-k,-l)$$

ou

$$C(-h,-k,-l) = \frac{1}{V}F(hkl)$$

Inserindo o valor de C(-h, -k, -l) na equação (I.20), vem:

$$\rho\left(r\right) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F(h) \exp\left[-2\pi i(hx + ky + iz)\right]$$
(1.21)

Esta expressão fornece a densidade eletrônica no espaço direto em termos dos fatores de estrutura no espaço recíproco.

### I.5.6 Lei de Friedel<sup>[9]</sup>

O fator de estrutura sendo uma quantidade complexa pode ser determinado conhecendo-se o módulo do fator de estrutura e a fase  $\phi(\underline{h})$ , isto  $\dot{e}$ ,

$$F(\underline{h}) = |F(\underline{h})| \exp[i\phi(\underline{h})] \qquad (I.22)$$

Alternativamente F(h) pode ser representado pelas suas partes reais e imaginárias,

$$F(\underline{h}) = A + iB \tag{1.23}$$

onde:

-24-

 $A = |F(\underline{h})| \cdot \cos[\phi(\underline{h})]$ 

 $B = |F(\underline{h})| \cdot sen[\phi(\underline{h})]$ 

Se a estrutura é centrossimétrica (para um átomo na posição x, y, z existe um outro átomo em -x, -y, -z), B = 0. A fase é  $\phi$  = 0 ou  $\pi$  e F(h) é real.

A lei de Friedel se refere à relação entre a reflexão hkl e seu par centrossimétrico h, k, l (indices negativos). Esta relação pode ser deduzida como se segue:

$$F(\underline{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_{j} \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{j})$$
$$F(\underline{\bar{h}}) = \sum_{j=1}^{N} f_{j} \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{j})$$

Logo

$$|F(\underline{h})| = |F(\underline{\bar{h}})| e \phi(\underline{\bar{h}}) = -\phi(\underline{\bar{h}})$$
(I.24)

ou, como  $I(h) \propto |F(h)|^2$ , vem:

$$I(\underline{\tilde{h}}) = I(\underline{\tilde{h}})$$
(1.25)

A relação (1.25), lei de Friedel, sofre desvios no caso de ocorrer espalhamento anômalo, sempre que o grupo espacial for não centrossimétrico.

# Capítulo II Coleta e Análise dos Dados

## II.1 Coleta de Dados<sup>[21]</sup>

As intensidades dos feixes de raios X difratados por cristais foram coletadas utilizando um difratômetro automático CAD-4 da Enraf Nonius, no laboratório de Cristalografia do Departamento de Física e Ciência dos Materiais da USP de São Carlos.

Os cristais a serem utilizados devem possuir uma estrutura interna uniforme (não devem ser geminados ou compostos de sub-cristais microscópicos), isto é, devem ser monocristais e serem de tamanho e forma adequados para minimizar e eventualmente possibilitar a correção dos efeitos de absorção (dimensões não superiores a 0,5mm).

## II.1.1 Descrição do Arranjo Experimental

O difratômetro consta de um goniômetro de três graus de liberdade (goniômetro Kappa), mais um quarto grau de liberdade para a posição do detetor. O goniômetro Kappa suporta a cabeça goniométrica que mantém o cristal no centro do difratômetro e consta de três partes associadas a três eixos de rotação independentes, como mostra a figura II.1. Estes três eixos se interceptam no centro do difratômetro.

A cabeça goniométrica está montada no eixo  $\phi$ , o qual é suportado pelo bloco kappa. O bloco kappa pode girar em torno do eixo k e é suportado pelo bloco ômega. Por sua vez, o bloco ômega pode girar em torno do eixo  $\omega$ , suportado pela base do difratômetro. O ângulo  $\alpha$  entre os eixos k e  $\omega$  é nominalmente de 50°, que é o mesmo ângulo entre os eixos k e  $\phi$ .

O plano horizontal que passa pelo centro do difratômetro é perpendicular ao eixo  $\omega$ . Os feixes incidente e difratado se encontram sobre esse plano, sendo as intensidades e posições do feixe difratado medidas sobre o mesmo.

Um sistema de coordenadas XYZ é definido. O eixo X está dirigido do centro do difratômetro à fonte de raios X. O eixo Z está dirigido para cima, na direção de  $\omega$  e o eixo Y completa o sistema triortogonal direto.

O difratômetro contém um eixo 2 $\theta$  independente, o qual está associado ao detetor, coincidente com o eixo  $\omega$ .

As posições zero dos ângulos k,  $\omega \in 2\theta$  são definidos em termos da geometria do aparelho. O ângulo k, para os quais os eixos  $\omega \in \phi$  coincidem, é definido como k = 0.  $\omega$  = 0 é definido como a posição na rotação do eixo  $\omega$ para o qual o eixo k fica no plano XZ e o bloco kappa é oposto à direção +X. A

- 27 -

posição 2 $\theta$  é definida como a rotação  $\theta$  na qual o detetor coincide com a direção X.

Finalmente  $\phi = 0$  é definido como o ponto na rotação  $\phi$  em que a trava da cabeça goniométrica é paralela ao eixo +Y, quando k =  $\omega = 0$ .

Partindo de k = 0 e  $\omega$  = 0, os sentidos de rotação se definem da seguinte maneira: rotações positivas 20,  $\omega$  e  $\phi$  levam o vetor Y para o vetor X; rotação em torno do eixo k leva o vetor Y para uma posição abaixo do plano horizontal.



Figura II.1 – Difratômetro automático CAD-4

### II.1.2 Obtenção dos Parâmetros da Cela

Com o cristal geometricamente centrado faz-se a medida das posições angulares de um certo número de reflexões ( $n\leq 25$ ), através de uma simples varredura no espaço recíproco mediante rotações programadas dos ángulos difratométricos. Estas rotações são necessárias para levar o vetor recíproco a bissetar no plano horizontal as direções dos feixes incidente e difratado. Tendo o difratômetro centrado e armazenado as posições angulares destas reflexões, o primeiro passo é encontrar a orientação absoluta do sistema cristalino reciproco a\*, b\*, c\* com relação ao sistema XYZ fixo à cabeça goniométrica.

O próximo passo é calcular a partir das posições angulares das reflexões as componentes dos vetores recíprocos no sistema de coordenadas xyz fíxo ao cristal. Este sistema é definido em termos dos vetores  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ , tal que

- x está na direção de a\*
- y está no plano a\*b\*
- z é perpendicular ao plano a\*b\* e formando uma terna direita.

Conhecendo-se as componentes  $x_i$ ,  $y_i$  e  $z_i$  dos vetores recíprocos, um conjunto de vetores  $\{V\}$  é formado, contendo os vetores recíprocos calculados R, bem como a soma e diferença dos vetores  $R_{i+j}$  de cada combinação de dois vetores recíprocos ou de espalhamento. De  $\{V\}$  três vetores são selecionados usando os seguintes critérios :

- $\mathbb{R}_1 \rightarrow \text{menor vetor de } \{\mathbb{V}\}.$
- $R_2 \rightarrow \text{menor vetor de } \{V\}, \text{ o qual é "mais perpendicular" a } \mathbb{R}_1.$
- $\mathbb{R}_3 \rightarrow \text{menor vetor de } (\mathbb{Y}), \text{ o qual é "mais perpendicular" ao plano definido por <math>\mathbb{R}_1 \in \mathbb{R}_2$ .

O critério de "mais perpendicular" é

$$\underline{R}_{1} \cdot \underline{R}_{2} \times \underline{R}_{3} \geq \frac{|\underline{R}_{1}| \cdot |\underline{R}_{2}| \cdot |\underline{R}_{3}|}{25}$$

A matriz de orientação R(3,3) é constituída pelas componentes destes vetores  $\underline{R}_1$ ,  $\underline{R}_2$  e  $\underline{R}_3$ , onde cada coluna de R(3,3) corresponde a um destes vetores.

Os indices preliminares são calculados usando a expressão:

$$\begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = R(3,3) \cdot \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}$$

Estes indices são normalmente fracionários, pois, R(3,3) é uma matriz aproximada. Um fator comum de multiplicação é calculado e todos os indices são multiplicados por ele para se tornarem o mais próximo possível de inteiros. Após os índices serem calculados, é realizado um refinamento por mínimos quadrados com o intuito de se procurar novos vetores de base  $\mathbb{R}_1$ ,  $\mathbb{R}_2 \in \mathbb{R}_3$ , que sejam o "mais perpendiculares" possível. Obtem-se com isso uma nova matriz de orientação e dessa os índices são recalculados, a partir das reflexões inicialmente armazenadas.

É então definida uma cela unitária reduzida como sendo a que possui os três menores vetores de translação não coplanares no retículo, tal que, A<B<C e os ângulos interaxiais são todos agudos ou obtusos. Para cada um dos 14 retículos de Bravais existe um ou mais tipos de celas reduzidas correspondentes. Assim, encontrando a cela reduzida, pode-se imediatamente obter a cela unitária tentativa correspondente a um dos retículos de Bravais. A análise do tensor métrico associado permite então obter a transformação a qualquer outra cela uniária, eventualmente aquela que possua a simetria máxima do sistema. O tensor métrico é definido como sendo:

$$T = \begin{bmatrix} \underline{a} \cdot \underline{a} & \underline{a} \cdot \underline{b} & \underline{a} \cdot \underline{c} \\ \underline{a} \cdot \underline{b} & \underline{b} \cdot \underline{b} & \underline{b} \cdot \underline{c} \\ \underline{a} \cdot \underline{c} & \underline{b} \cdot \underline{c} & \underline{c} \cdot \underline{c} \end{bmatrix}$$

Como resultado tem-se os parâmetros a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  que definem a cela unitária obtida, bem como os seus desvios padrão.

Todas estas etapas são efetuadas com a ajuda de um conjunto de programas<sup>[26]</sup> que permitem a rápida interação do operador com o sistema.

#### II.1.3 Medida das Intensidades

Encontrada a cela unitária, procede-se à medida das intensidades dos raios X difratados pelos cristais.

Os índices das reflexões a serem medidas são derivados da rotina ZIG-ZAG, que minimiza do movimento do goniômetro. A faixa angular  $\theta$ , na qual é feita a coleta de dados, é fornecida pelo operador.

As varreduras angulares ( $\omega$ -2 $\theta$ ,  $\omega$  ou qualquer outra mais conveniente) devem ser criticamente estabelecidas para se ter certeza de que:

a reflexão foi completamente varrida;

- a radiação de fundo é corretamente estimada;

 a radiação de fundo não é afetada pela presença das reflexões vizinhas.

Com uma varredura angular obtem-se a medida da intensidade integrada a partir do perfil do feixe difratado, figura II.2.



onde:  $\Delta \phi \rightarrow \hat{a}$ ngulo de varredura.

 $A = C = \frac{\Delta \phi}{6} \rightarrow regiões onde só há radiação de fundo.$ 

 $B=\frac{2}{3}\Delta\phi.$ 

Figura II.2 - Perfil da intensidade do feixe difratado.

Sendo  $N_A$ ,  $N_B$  e  $N_C$  o número de contagens medidas pelo detetor nas regiões A, B e C, respectivamente,  $\omega$  a velocidade com que é feita a varredura e  $\omega_{máx}$  a máxima velocidade de varredura, então a inensidade observada é:

$$I_0 = \frac{\omega}{\omega_{max}} \left[ N_B - 2(N_A + N_C) \right]$$
(II.1)

e o desvio padrão:

$$\sigma(I_0) = \frac{\omega}{\omega_{\text{max}}} \sqrt{N_B + 4(N_A + N_C)}$$
(II.2)

## II.2 Redução dos Dados<sup>[22]</sup>

As intensidades observadas  $I_0(h)$  e os seus respectivos desvios padrão  $\sigma(I_0)$ , relativas a cada reflexão hkl, representam todas as informações necessárias para a derivação da estrutura cristalina.

A mais importante quantidade que pode ser derivada das intensidades são os *módulos dos fatores de estrutura observados*,  $F_0(h)$ , quantidades essas que são usadas no cálculo dos mapas de densidade eletrônica, dos quais as posições atômicas podem ser determinadas, isto é, pode-se determinar a estrutura cristalina. A relação entre  $I_0(h)$  e  $|F_0(h)|$  é :

$$|F_0(\underline{h})| \propto \left[I_0(\underline{h})\right]^{1/2}$$

Uma série de fatores geométricos e físicos afetam as intensidades observadas e devem ser condiderados quando se faz a redução dos dados para se determinar os módulos dos fatores de estrutura a partir das intensidades observadas. Os fatores que serão considerados são:

geométricos { - fator de polarização, p
 fator de Lorentz, L
 físico { - fator de transmissão, T

e

Assim, os valores de  $|F_0(\underline{h})|$  e de  $\sigma(F_0)$  podem ser calculados pelas expressões:

$$|F_0(\underline{h})| = \sqrt{\frac{I_0(\underline{h})}{L.p.T}}$$
 (II.3.a)

$$\sigma(F_0) = \frac{\sigma(I_0)}{L.p.T \cdot 2|F_0|}$$
(II.3.b)

Esses fatores, que afetam a intensidade, serão discutidos nos tópicos seguintes.

Uma medida da qualidade dos dados de intensidade pode ser obtida calculando o *indice de consistência interna* dos dados, definido como

$$R_{int} = \frac{\sum_{a} \left\{ N \sum_{b} W \left[ F_{m}(\underline{h}) - F(\underline{h}) \right]^{2} \right\}^{1/2}}{\sum_{a} (N-1) \sum_{b} W F(\underline{h})^{2}}$$

(II.4)

onde:

 $\sum_{\mathbf{x}} \dots \text{ som a sobre todas as reflexões únicas;}$   $\sum_{\mathbf{b}} \dots \text{ som a sobre as N reflexões equivalentes;}$   $N \dots \text{ número dereflexões equivalentes;}$   $F_{\mathbf{m}}(\underline{h}) \dots \text{ valor médio dos fatores de estrutura observados das reflexões equivalentes;}$   $W = \frac{1}{\sigma^2(F_0)} \dots \text{ peso aplicado a cada reflexão, que leva em conta a precisão da medida.}$ 

O índice R<sub>int</sub> dá uma razoável estimativa do fator R (equação III.66) no final do refinamento.

### II.2.1 Fator de Polarização (p)<sup>[23]</sup>

Quando do estudo do espalhamento de raios X por um elétron, devido ao fato de ser o feixe incidente não polarizado e o feixe espalhado parcialmente polarizado, um fator de correção na intensidade espalhada pelo cristal foi determinado. Esse fator, denominado de fator de polarização, é função do ângulo de espalhamento 20 e é dado pela expressão:

$$p = \frac{1}{2} \left( 1 + \cos^2 2\theta \right) \tag{II.5}$$

No difratômetro automático, CAD-4, em que se usa radiação de MoK $\alpha$ , os feixes de raios X são espalhados duas vezes: primeiro pelo cristal monocromador de grafita e em seguida pelo cristal em estudo. Ocorre, portanto, uma redução na intensidade do feixe difratado, caracterizada pelo fator de polarização p.

Dois casos limites podem apresentar-se:

a) se o cristal monocromador é perfeito,

$$\mathbf{p_1} = \frac{\left|\cos 2\theta_{\mathbf{m}}\right| + \cos^2 2\theta}{\left|\cos 2\theta_{\mathbf{m}}\right| + 1}$$

b) se o cristal monocromador não é perfeito,

$$p_2 = \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{\cos^2 2\theta_m + 1}$$

- 33 -

onde  $\theta_m$  é o ângulo de reflexão de Bragg para o cristal monocromador e  $\theta$  é o ângulo para a reflexão hkl.

O fator de polarização é calculado pela expressão:

p

$$= cp_2 + (1 - c)p_1$$
 (II.6)

onde c = 1 no caso b = c = 0 no caso a

Normalmente, como é difícil avaliar o valor de c, é dado ao mesmo um valor 0,5.

### II.2.2 Fator de Lorentz (L)<sup>[1]</sup>

O fator de Lorentz surge devido ao fato de que o tempo requerido para que um ponto do retículo recíproco passe através da esfera de reflexão não é constante, mas varia com sua posição no espaço recíproco e com a direção com que ele se aproxima da esfera.

No caso específico de coleta de dados usando o difratômetro automático, CAD-4, o fator de Lorentz é dado por:

$$L = \frac{1}{\sec 2\theta}$$
(II.7)

#### II.2.3 Fator de Transmissão (T)<sup>[22]</sup>

Quando o feixe de raios X de intensidade I penetra em um cristal de espessura dt a intensidade é reduzida por uma quantidade dI. A quantidade dI é proporcional a I, dt e  $\mu$ , onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear o qual é proporcional a densidade do cristal  $\rho$ ,

$$-dI = I.\mu.dt$$
(II.8)

Denominando de  $I_0$  a intensidade incidente no cristal e de t a espessura do cristal que é atravessada pelo feixe de raios X a integração de (II.8) dá:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu \cdot t) \quad \text{ou} \quad \frac{I}{I_0} = \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho \cdot t\right]$$
(II.9)

onde  $\frac{\mu}{\rho}$  é o coeficiente de absorção mássico, o qual é uma constante para espécie atômica. Os valores de  $\frac{\mu}{\rho}$  podem ser encontrados na International Tables for X-ray Crystallography<sup>[4]</sup>, vol. III, para todos os elementos químicos e vários comprimentos de onda característicos usados na difração.

- 34 -

Quando um cristal difrata raios X, o feixe primário é absorvido quando entra no cristal e o feixe difratado é absorvido quando deixa o cristal. Como resultado desta absorção, o feixe difratado é mais fraco do que se não fosse absorvido. É conveniente definir o *fator de transmissão*, T, como sendo a razão entre a intensidade que é difratada para a intensidade que seria difratada sem absorção.

O valor do fator de transmissão é calculado de:

$$T = \frac{\int_{V} e^{-\mu} dV}{V}$$
(II.10)

onde o caminho total é composto da parte  $t_1$  e  $t_2$ , como mostra a figura II.3.



Figura II.3 - Caminho do feixe difratado em um cristal.

## II.3 O Fator de Temperatura<sup>[24]</sup>

Foi assinalado no item I.3, que o fator de espalhamento de um átomo decresce com o aumento de  $\frac{\operatorname{sen} \theta}{\lambda}$  e isto é atribuído ao tamanho finito da nuvem eletrônica em torno do núcleo do átomo. As curvas do fator de espalhamento são calculadas na base de uma distribuição eletrônica em *átomos estacionários* 

Mas os átomos no cristal estão sempre vibrando em torno de suas posições de equilíbrio. A magnitude dessas vibrações depende da temperatura, massa do átomo, das forças de ligações covalentes ou outras forças.

O efeito de tal movimento térmico é espalhar a nuvem eletrônica em um volume maior, implicando em um decréscimo mais rápido do fator de espalhamento com  $\frac{sen \theta}{\lambda}$  de átomos reais quando comparados aos átomos ideais (estacionários).

Supondo vibrações harmônicas isotrópicas, em que  $\langle u^2 \rangle$  é a amplitude quadrática média, o fator de espalhamento é dado por:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$
(II.11)

onde  $f_0$  é o fator de espalhamento atômico considerando o átomo estacionário e B está relacionado com  $\langle u^2 \rangle$  pela expressão:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$$

Supondo vibrações harmônicas anisotrópicas, o fator de espalhamento é dado por:

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_0 \exp\left(-2 \pi^2 \underline{\mathbf{h}}^T \mathbf{U} \underline{\mathbf{h}}\right) = \mathbf{f}_0 \exp\left(-\frac{1}{4} \underline{\mathbf{h}}^T \beta \underline{\mathbf{h}}\right)$$
(II.12)

onde  $\underline{h} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$ , U é um tensor simétrico com 6 componentes independentes, dado por U =  $\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix}$  e  $\beta_{ij} = 8\pi^2 U_{ij}$ .

Logo, a expressão (I.11) pode ser reescrita na forma:

$$F(\underline{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_{0j} \exp\left(-2\pi^{2} \underline{h}^{T} U \underline{h}\right) \exp\left[2\pi i \left(hx_{j} + ky_{j} + lz_{j}\right)\right] \qquad (II.13)$$

## II.4 Extinções Sistemáticas — Determinação do Grupo Espacial<sup>[14]</sup>

As extinções sistemáticas são infomações essenciais para a determinação do grupo espacial. As extinções sistemáticas são reflexões cujas intensidades são sistematicamente zero, [F(h) = 0], devido às considerações sobre o grupo espacial, isto é, devido ao arranjo particular de átomos na cela unitária.

Tais extinções sistemáticas estão sempre presentes quando está presente um elemento de simetria que envolve uma translação, por exemplo: eixos helicoidais, planos de reflexão-translação e retículos não primitivos.

Serão consideradas as extinções devido a três tipos de elementos de simetria mais comuns.

## Face centrada - C

Atomos ocorrem em pares equivalentes: x, y, z e x +  $\frac{1}{2}$ , y +  $\frac{1}{2}$ , z.

O fator de estrutura é escrito como:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left\{ \exp\left[2\pi i \left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right] + \exp\left[2\pi i \left(hx_j + ky_j + lz_j\right) + \pi i (h+k)\right] \right\}$$
  

$$F(hkl) = 0 \text{ se } h + k = 2n + 1 \text{ para todo } l, \text{ com n inteiro.}$$

### Eixo 21 paralelo a b

Atomos ocorrem em pares: x, y, z e  $\overline{x}$ ,  $\frac{1}{2}$  + y,  $\overline{z}$ 

$$F(hki) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left\{ \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \exp[2\pi i(-hx_j + ky_j - lz_j) + \pi ik] \right\}$$

$$F(0k0) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left\{ \exp(2\pi i ky_j) + \exp[2\pi i ky_j + \pi ik] \right\}$$

$$F(0k0) = 0 \text{ so } k = 2n + 1 \text{ para n inteiro}$$

 $F(0k0) = 0 \operatorname{se} k = 2n + 1 \operatorname{para n inteiro}.$ 

## Plano de reflexão - translação c (1 a b)

Atomos ocorrem aos pares: x, y, z e x,  $\overline{y}$ ,  $\frac{1}{2}$  + z.

F(h0l) = 0 se 1 = 2n + 1, com n inteiro.

Assim, conhecendo-se as condições de extinções sistemáticas e o número de moléculas por cela unitária, pode-se determinar o grupo espacial ou no mínimo restringir a escolha a dois ou três grupos espaciais.

O número de moléculas por cela unitária é calculado da expressão

$$Z = \frac{V.d}{M_{r} \cdot 1,66}$$
(11.14)

onde V é o volume da cela unitária em  $Å^3$ , d a densidade do cristal em g/cm<sup>3</sup> e M<sub>r</sub> é a massa molecular em gramas.

## II.5 Método de Wilson<sup>[25]</sup>

Antes de se iniciar a determinação da estrutura cristalina, um cálculo inicial pode ser feito com o objetivo de se determinar uma estimativa dos efeitos dos movimentos térmicos dos átomos e colocar os fatores de estrutura

- 37 -

observados em uma base aproximadamente absoluta. Tal processo é conhecido como Wilson Plot.

A intensidade observada média, corrigida pelos efeitos  $\frac{1}{LpT}$ , é definida como:

$$\overline{I}_{rel} = \langle |F_{rel}|^2 \rangle \qquad (II.15)$$

Para uma cela unitária contendo N átomos a intensidade média teórica é dada por:

$$\bar{I}_{abs} = \sum_{j=1}^{N} f_{j}^{2} = \sum_{j=1}^{N} f_{0j}^{2} \exp\left(-2B \frac{-2B - 2\theta}{\lambda^{2}}\right)$$
(II.16)

onde B é tomado igual para todos os átomos. Agora, se

$$\overline{I}_{rel} = C \overline{I}_{abs}$$
  
$$\overline{I}_{rel} = C \exp\left(-2B \frac{-sen^2 \theta}{\lambda^2}\right) \sum_{j=1}^{N} f_{0j}$$

e

$$\ln\left(\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum f_{0j}^2}\right) = \ln C - 2B \frac{\operatorname{sen}^2 \theta}{\lambda^2}$$
(II.17)

Plotando  $\ln\left(\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum f_{0j}^2}\right) \times \frac{\sec^2 \theta}{\lambda^2}$ , obtem-se uma reta cuja inclinação é -2B e sua

interseção com  $\frac{\operatorname{sen}^2 \theta}{\lambda^2}$  dá ln C.

Logo, uma estimativa de B é obtida e do valor de C tem-se o fator de escala necessário para converter  $|F_{rel}|$  em  $|F_{abs}|$ , dado por

$$\mathbf{k} = \frac{1}{\sqrt{C}} \quad \mathbf{e} \quad |\mathbf{F}_{abs}| = \mathbf{k} |\mathbf{F}_{rel}| \tag{II.18}$$

Capítulo III Introdução aos Métodos de Determinação de Estruturas

:

### III.1 O Problema da Fase

O cálculo do mapa de densidade eletrônica é feito usando-se a equação (I.21), o que implica no conhecimento de F(h). F(h) é uma quantidade complexa e pode ser expressa na forma:

$$F(\underline{h}) = A + iB$$
 ou  $F(\underline{h}) = |F(\underline{h})| \exp[i\phi(\underline{h})]$ 

onde

$$\Phi(\underline{h}) = tg^{-1} \frac{B}{A}$$
(III.1)

A equação (I.21) pode ser reescrita na forma:

$$\rho(\underline{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}}^{\infty} |F_0(\underline{h})| \exp[i\phi(\underline{h})] \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$
(III.2)

Da coleta de dados conhece-se  $I_0(\underline{h})$  e consequentemente,  $|F_0(\underline{h})|$ . Todas as informações sobre as fases  $\phi(\underline{h})$  são perdidas. Este é o *problema da fase*, o qual é básico na determinação da estrutura dos cristais.

Existem quatro métodos para se resolver o problema da fase, a saber:

- Método de Patterson;
- Métodos diretos;

- Método da substituição isomorfa<sup>[28]</sup>;

Método do espalhamento anômalo[10].

Serão descritos apenas os dois primeiros métodos, os quais foram utilizados neste trabalho.

## III.1.1 Método de Patterson[1.15]

Este método é utilizado na localização de átomos na cela sem o conhecimento das fases e destas posições atômicas são feitas estimativas das fases.

Em 1934 Patterson sugeriu o uso de uma função, cujo valor em um determinado ponto  $\underline{u} = (u,v,w)$  é calculado do produto de dois valores da densidade eletrônica nas posições  $\underline{r} = (\underline{x},\underline{y},\underline{z}) e \underline{r} + \underline{u}$ , somado sobre toda a cela unitária. Ela é definida como:

$$P(\underline{u}) = \int_{V} \rho(\underline{r}) \rho(\underline{r} + \underline{u}) dV \qquad (III.3)$$

Usando a notação h = (h,k,l) e a equação (1.21), a equação anterior pode ser rescrita na forma:

$$P(\underline{u}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}} \left| F_0(\underline{h}) \right|^2 \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{u})$$
(III.4)

Esta função tem picos correspondentes a todos os vetores interatômicos. Então, um pico no ponto uvw no mapa de Patterson indica que existem no cristal átomos em  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$  e  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $z_2$ , tais que

$$u = x_1 - x_2, v = y_1 - y_2 e w = z_1 - z_2$$

Para uma molécula contendo N átomos na cela unitária, o mapa de Patterson mostrará N<sup>2</sup> picos, correspondentes aos N vetores que podem ser traçados de cada um dos N átomos. Destes, N serão vetores nulos para os quais existe um grande pico na origem, em que  $P(000) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}} |F_0(\underline{h})|^2$ . Os retantes N<sup>2</sup> - N picos são distribuídos através da cela.

A função de Patterson apresenta algumas propriedades, a saber:

- é centrossimétrica;
- o seu tipo de retículo (P, C,...) é o mesmo tipo de retículo do grupo espacial original;
- o seu grupo espacial é derivado do grupo espacial original pela troca de todos os elementos de simetria translacionais (eixos helicoidais e planos de reflexão-translação) pelos correspondentes não translacionais (eixos e planos de reflexão) e pela adição de um centro de simetria, caso já não esteja presente.

Isto faz com que a simetria do mapa de Patterson esteja limitada a apenas 24 grupos espaciais.

Se um átomo i contém  $Z_i$  elétrons e um átomo j contém  $Z_j$  elétrons, a altura do pico no mapa de Patterson é proporcional ao produto  $Z_i \cdot Z_j$ . Portanto, como os átomos pesados dão lugar a picos mais altos, este método se presta à determinação das posições de átomos pesados. Devido a este fato o método é `as vezes denominado de *método do átomo pesado* 

Existe uma regra prática que é usada para mostrar se uma estrutura é adequada à utilização do método do átomo pesado. Ela é dada pela razão:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{N_{P}} Z_{i}^{2}}{\sum_{j=1}^{N_{L}} Z_{j}^{2}}$$
(III.5)

onde N<sub>P</sub> e N<sub>L</sub> são os números de átomos pesados e leves na cela, respectivamente. O valor de r deve estar entre 0,5 e 2,0 para se usar o método.

Se r é maior do que 2, as contribuições do átomo pesado tendem a encobrir aquelas dos átomos leves, os quais não podem ser localizados facilmente dos mapas de densidade eletrônica.

Se r é menor do que 0,5, as fases calculadas se desviam muito do valor desejado e o mapa de densidade eletrônica será de difícil interpretação.

Para se localizar o átomo pesado na cela, é necessário localizá-lo com relação aos elementos de simetria da cela e conhecer as relações desses com a origem da cela. Embora os elementos de simetria translacionais do grupo espacial não necessariamente apareçam como tal no mapa de Patterson, eles deixam seu traço numa distribuição característica de vetores. Essas distribuições são conhecidas como *planos e linhas de Harker* <sup>[29]</sup>. A tabela III.1 resume alguns dos planos e linhas de Harker correspondentes a alguns dos elementos de simetria mais comuns.

Tabela III.1 – Alguns planos e linhas de Harker.

Eixo de ordem 2//a, b, c Eixo heliciodal 21//a, b, c	ovw; uow; uvo 1⁄2, v, w; u, 1⁄2, w; u, v, 1⁄2
Plano m 1 a, b, c	uoo; ovo; oow
Plano de reflexão-translação a⊥b, c	$\frac{1}{2}$ , v, o; $\frac{1}{2}$ , o, w
Plano de reflexão-translação b⊥a, c	u, 1/2, o; o, 1/2, w
Plano de reflexão-translação c⊥a, b	$u, o, \frac{1}{2}; o, v, \frac{1}{2}$

Após a localização das posições dos átomos pesados, a estrutura é completada utilizando a síntese de Fourier e a síntese de Fourier diferença.

#### a) Sintese de Fourjer<sup>[15]</sup>

Se N<sub>c</sub> átomos dos N átomos da cela são localizados existirão N<sub>L</sub> átomos leves (não hidrogênio) a serem localizados (N<sub>c</sub> pode ser apenas um átomo, se ele é um átomo pesado). O fator de estrutura F(h) é expresso na forma:

$$F(\underline{h}) = F_{c}(\underline{h}) + F_{L}(\underline{h})$$
(111.6)

onde

ę

$$F_{c}(\underline{h}) = \sum_{j=1}^{N_{c}} f_{j} \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{j}) = A_{c}(\underline{h}) + iB_{c}(\underline{h})$$

$$F_{L}(\underline{h}) = \sum_{k=1}^{N_{L}} f_{k} \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{k})$$

A figura (III.1) mostra o diagrama esquemático da soma (III.6).



Figura III.1 – Diagrama representando  $F(\underline{h}) = F_{c}(\underline{h}) + F_{L}(\underline{h})$ .

A partir das posições dos átomos pesados, faz-se uma estimativa das fases. As fases calculadas,  $\phi_c(\underline{h}) = tg^{-1} \left[ \frac{B_c(\underline{h})}{A_c(\underline{h})} \right]$ , estarão próximas do valor requerido  $\phi(\underline{h})$ , desde que  $F_c(\underline{h})$  esteja próximo de  $F_0(\underline{h})$ .

A estrutura será completada com a localização dos átomos leves (não hidrogênio), utilizando-se a síntese de Fourier, dada pela equação (III.2) em que  $\phi = \phi_c(h)$ .

A resolução dos picos destes átomos leves no mapa de densidade eletrônica pode ser melhorada atribuindo-se pesos<sup>[30]</sup> aos coeficientes  $|F_0(h)|$ . O peso w(h) é dado pela expressão:

$$w(\underline{h}) = \frac{I_1(x)}{I_0(x)}$$
(III.7)

onde  $I_0(x)$  e  $I_1(x)$  são funções de Bessel<sup>[31]</sup> modificadas de ordem zero e primeira ordem da primeira espécie, dadas por:

$$I_0(x) = 1 + \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^4}{2^2 \times 4^2} + \dots \qquad e$$
  
$$I_1(x) = \frac{x}{2} + \frac{x^3}{2^2 \times 4} + \frac{x^5}{2^2 \times 4^2 \times 6} + \dots$$

onde

$$\mathbf{x} = \frac{2 \left| F_0(\underline{h}) \right| \left| F_c(\underline{h}) \right|}{\sum f_i^2}$$
(III.8)

em que  $\sum_{i=1}^{2} f_{i}^{2}$  é a soma sobre todos os átomos não incluídos na determinação da fase.

Logo, o mapa de densidade é calculado da expressão:

$$\rho(\underline{\mathbf{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{\mathbf{h}} = -\infty}^{\infty} \mathbf{w}(\underline{\mathbf{h}}) | \mathbf{F}_{0}(\underline{\mathbf{h}}) | \exp(-2\pi i \underline{\mathbf{h}} \cdot \underline{\mathbf{r}}) \exp[i \phi_{\mathbf{c}}(\underline{\mathbf{h}})]$$
(III.9)

#### b) Sintese de Fourier Diferença<sup>[15]</sup>

Na localização de átomos leves (não hidrogênio) usa-se também a síntese de Fourier diferença,  $\Delta \rho(\underline{r}) = \rho_0(\underline{r}) - \rho_c(\underline{r})$ , dada por:

$$\Delta \rho(\mathbf{\tilde{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{\tilde{h}}} \left( |\mathbf{F}_0| - |\mathbf{F}_c| \right) \exp\left(-2\pi i \, \mathbf{\tilde{h}} \cdot \mathbf{\tilde{r}} \right) \exp\left[ i \, \phi_c(\mathbf{\tilde{h}}) \right]$$
(III.10)

Quando se atribui pesos aos coeficientes, Ap é calculado pela expressão:

$$\Delta \rho(\underline{\mathbf{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{\mathbf{h}}} w(\underline{\mathbf{h}}) (|\mathbf{F}_0| - |\mathbf{F}_c|) \exp[i\phi_c(\underline{\mathbf{h}})] \exp(-2\pi i \underline{\mathbf{h}} \cdot \underline{\mathbf{r}})$$
(III.11)

Ś.

Nos estágios finais de determinação da estrutura, quando da localização dos átomos de hidrogênio, a síntese de Fourier diferença é mais útil que a síntese de Fourier, pois a contribuição dos outros átomos já localizados é subtraída do mapa, evitando-se as flutuações de fundo no mapa de Fourier, que muitas vezes se comparam à altura de pico dos átomos de hidrogênio.

## III.1.2 Métodos Diretos<sup>[32]</sup>

Estes métodos permitem a determinação da estrutura cristalina e molecular diretamente das intensidades dos feixes difratados sem o uso de informações especiais, tais como o conhecimento de posições de átomos pesados que podem estar presentes. Assim, as fases são determinadas diretamente dos fatores de estrutura, através de procedimentos de natureza puramente matemáticos, partindo do fato de que a informação sobre a fase, que parece ser perdida no experimento de difração, está contida no valor das intensidades medidas.

A base física dos métodos diretos são:

- a densidade eletrônica é positiva,  $\rho(\mathbf{r}) \ge 0$ ;
- a densidade eletrônica consiste de átomos discretos esfericamente simétricos.

Expressando essas informações matematicamente pode-se impor restrições nos possíveis valores das fases das reflexões no padrão de difração.

a) Fatores de Estrutura Unitário e Normalizado<sup>[33]</sup>

Do ponto de vista dos métodos diretos é conveniente definir os fatores de estrutura unitário e normalizado.

O fator de estrutura unitário, U(h), é definido por:

$$U(\underline{h}) = \frac{F(\underline{h})}{\sum_{j=1}^{N} f_{j}}$$
(III.12)

onde  $F(\underline{h})$  é dado pela equação (II.13) e  $F(\underline{0}) = \sum_{j=1}^{N} f_j$  é o valor máximo de  $F(\underline{h})$ .

Da equação anterior vê-se que  $|U(\underline{h})| \le 1$ .

Pondo 
$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^{N} f_j}$$
, a equação (III.12) pode ser reescrita na forma:

$$U(\underline{h}) = \sum_{j=1}^{N} n_j \exp(2\pi i \cdot \underline{h} \cdot \underline{r}_j)$$
(III.13)

lembrando que h = (h,k,l).

Aplicando a estatística de Wilson  $(1949)^{[34]}$ , tem-se que:

$$\langle |U|^2 \rangle = \sum_{j=1}^{N} n_j^2$$

e se a estrutura é composta de átomos iguais

$$\left< \left| U \right|^2 \right> = \frac{1}{N} \tag{III.14}$$

O fator de estrutura normalizado E(h), é definido por:

$$E(\underline{h}) = \frac{F(\underline{h})}{\left(\sum_{j=1}^{N} f_{j}^{2}\right)^{1/2}} = \sum_{j=1}^{N} g_{j} \cdot \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{j})$$
(III.15)

com



 $g_{j} = \frac{1_{j}}{\left(\sum_{i=1}^{N} f_{j}^{2}\right)^{1/2}}$ 

$$\left| E(\underline{h}) \right|^{2} = \frac{\left| F(\underline{h}) \right|^{2}}{\varepsilon < I >}$$
(III.16)

onde  $\langle I \rangle$  é a intensidade média local e  $\epsilon$  é um fator que leva em conta a simetria do grupo espacial no valor  $|F(h)|^2$ . Assim, no grupo espacial Pc (eixo único b), as reflexões h0l têm o dobro de  $\langle I \rangle$  de modo que  $\epsilon = 2$  para essas reflexões e  $\epsilon = 1$  para as outras. No grupo espacial Pm, de acordo com Wilson  $(1964)^{[35]}$ , o valor de  $\epsilon$  devido ao efeito do plano de reflexão perpendicular a b é dado por:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\operatorname{sen} 4\pi \, \mathrm{k} \, \alpha}{\pi \, \mathrm{k}(1 - 4\alpha)} \tag{III.17}$$

onde  $\alpha$  é o raio atômico médio expresso como uma fração de |b| e admite-se que nenhum átomo se encontre dentro de uma distância fracionária  $\alpha$  do plano de reflexão.

Da estatística de Wilson (1949), tem-se que:

$$\left\langle \left| E(\underline{h}) \right|^2 \right\rangle = 1$$
 (III.18)

### b) Estatística das Intensidades<sup>[33]</sup>

Como uma ajuda na determinação do grupo espacial, distinções entre grupos cêntricos e acêntricos são feitas utilizando-se as propriedades estatísticas particulares dos fatores de estrutura. Isso se faz necessário quando a simetria de um cristal não é completamente determinada pelas extinções sistemáticas.

Uma checagem computacional dos fatores de estrutura normalizados é feita através da distribuição de Wilson  $(1949)^{[34]}$  dos fatores de estrutura como distribuições cumulativas em termos dos valores de  $|E| = |E(\underline{h})|$  e comparando-as com as distribuições realmente obtidas dos dados experimentais.

Para uma estrutura cêntrica, tem-se:

$$P(|E|) = 1 - erf\left(\frac{|E|}{\sqrt{2}}\right)$$
(III.19)

onde erf(x) é a função erro e P(|E|) é a probabilidade de que |E(h)| excederá |E|.

A correspondente distribuição cumulativa para estruturas acêntricas é-

$$P(|E|) = exp(-|E|^2)$$
 (III.20)

A tabela III.2 fornece os valores teóricos das distribuições calculadas de (III.19) e (III.20) para a comparação com os valores experimentais.

Critério	Acêntrico	Cêntrico
< E 2>	1,0	1,0
< <b> E </b> >	0,886	0,798
< E 2 - 1>	0,736	0,968
Percentual de  E  maiores que:		
$ \mathbf{E}  > 1$	36,8%	31,7%
E  > 2	1,80%	4,6%
E  > 3	0,01%	0,3%

Tabela III.2 – Valores e distribuições teóricas dos |E|'s.

## c) Teoria das Desigualdades

## c.1) Desigualdade de Harker-Kasper<sup>[36]</sup>

A primeira expressão quantitativa da positividade da densidade eletrônica para a determinação das fases foi dada por Harker e Kasper (1948)<sup>[36]</sup>, os quais fizeram uso da desigualdade de Cauchy:

$$\left|\sum_{j=1}^{N} a_{j} b_{j}\right|^{2} \leq \sum_{j=1}^{N} |a_{j}|^{2} \sum_{j=1}^{N} |b_{j}|^{2}$$
(III.21)

onde  $a_i e b_i$  podem ser quantidades reais ou complexas.

As relações de desigualdade são obtidas para cada um dos 230 grupos espaciais. Para uma estrutura com elemento de simetria 1, a equação (III.13) é reescrita na forma:

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

Pondo:  $a_i = \sqrt{n_i} e b_i = \sqrt{n_i} \cos(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i)$ , tem-se:

$$\left|\sum_{j=1}^{N} a_{j}b_{j}\right|^{2} = \left|U\left(\underline{h}\right)\right|^{2},$$
$$\sum_{j=1}^{N} |a_{j}|^{2} = 1$$
$$\sum_{j=1}^{N} |b_{j}|^{2} = \frac{1}{2}\left[1 + U\left(2\underline{h}\right)\right]$$

Da equação (III.21), resulta:

$$\left| U(\underline{h}) \right|^{2} \leq \frac{1}{2} \left[ 1 + U(2\underline{h}) \right]$$
(III.22)

٩.

Essa desigualdade é válida para todas as estrutura cêntricas e pode mostrar que o sinal U(2h) é positivo ou negativo. A única condição é que  $|U(h)| \in |U(2h)|$  sejam grandes.

Por exemplo, se |U(h)| = 0.6 e |U(2h)| = 0.5, isto é, são reflexões fortes, a equação (III.22) dá:

$$0,36 \le \frac{1}{2}(1 \pm 0,5)$$

A desigualdade só será satisfeita se o sinal de U(2h) for positivo:  $[\phi(2h) = 0]$ .

- 48 -

## c.2) Determinante de Karle-Hauptman<sup>[42]</sup>

Desigualdades foram posteriormente desenvolvidas por Karle e Hauptman (1950)<sup>[42]</sup>, que expressaram a condição de que a soma das séries de Fourier seria sempre positiva. Da equação (II.13) constrói-se a forma hermitiana:

$$\sum_{\underline{h}} \sum_{\underline{h}'} X(\underline{h}) X^{*}(\underline{\bar{h}'}) F(\underline{\bar{h}} - \underline{\bar{h}'}) = \int_{V} \rho(\underline{r}) \sum_{\underline{h}} \sum_{\underline{\bar{h}'}} X(\underline{\bar{h}}) \cdot X^{*}(\underline{\bar{h}'}) \exp\left[-2\pi i \left(\underline{\bar{h}} - \underline{\bar{h}'}\right) \cdot \underline{r}\right] dV$$

onde X(h) são variáveis independentes. O lado direito dessa equação pode ser reescrito, usando a lei de Friedel, na forma:

$$y = \int \rho(\underline{r}) \left| \sum_{\underline{h}} X(\underline{h}) \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}) \right|^2 dV$$

Essa expressão é não negativa, isto é, y  $\ge 0$ , pois  $p(\underline{r}) \ge 0$ . Portanto, a forma hermitiana é não negativa e

$$\sum_{\underline{h}} \sum_{\underline{h}'} X(\underline{h}) X^{*}(\underline{h}') F(\underline{h} - \underline{h}') \ge 0$$
(III.23)

A condição necessária e suficiente para que a forma hermitiana (III.23) seja não negativa é que um sistema de determinantes envolvendo os F(h) seja não negativo. Colocando em termos de U(h), a condição pode ser escrita como:

$$D = \begin{bmatrix} 1 & U(\underline{\tilde{h}}_{1}) & U(\underline{\tilde{h}}_{2}) & \dots & U(\overline{\tilde{h}}_{n}) \\ U(\underline{\tilde{h}}_{1}) & 1 & U(\underline{\tilde{h}}_{1} - \underline{\tilde{h}}_{2}) & \dots & U(\underline{\tilde{h}}_{1} - \underline{\tilde{h}}_{n}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ U(\underline{\tilde{h}}_{n}) & U(\underline{\tilde{h}}_{n} - \underline{\tilde{h}}_{1}) U(\underline{\tilde{h}}_{n} - \underline{\tilde{h}}_{2}) & \dots & 1 \end{bmatrix} \ge 0 \quad (III.24)$$

onde U(0) = 1.

A relação de desigualdade (III.22) pode ser obtida deste determinante, no caso especial do determinante de ordem 3:

$$D_{3} = \begin{vmatrix} 1 & U(\underline{\bar{h}}) & U(2\underline{\bar{h}}) \\ U(\underline{\bar{h}}) & 1 & U(\underline{\bar{h}}) \\ U(2\underline{\bar{h}}) & U(\underline{\bar{h}}) & 1 \end{vmatrix} \ge 0$$

Supondo a estrutura cêntrica, de modo que  $U(\underline{h}) = U(\underline{\bar{h}})$ , tem-se:

$$1 - \left| U(2\underline{h}) \right|^{2} + 2 \left| U(\underline{h}) \right|^{2} U(2\underline{h}) - 2 \left| U(\underline{h}) \right|^{2} \ge 0$$
  
ou 
$$\left| U(\underline{h}) \right|^{2} \le \frac{1}{2} \left[ 1 + U(2\underline{h}) \right]$$

Várias relações de desigualdade podem ser obtidas de (III.24), à medida que se aumenta a ordem do determinante. Para o determinante de  $2^{a}$  ordem:

$$|U(\underline{h})| \le U(\underline{0})$$
 ou  $|U(\underline{h})| \le 1$  (III.25)

e para o determinante de 3ª ordem:

$$D_{3} = \begin{vmatrix} 1 & U(\underline{\tilde{h}}) & U(\underline{\tilde{k}}) \\ U(\underline{\tilde{h}}) & 1 & U(\underline{\tilde{h}} - \underline{\tilde{k}}) \\ U(\underline{\tilde{k}}) & U(\underline{\tilde{k}} - \underline{\tilde{h}}) & 1 \end{vmatrix} \ge 0$$
(III.26)



Figura III.2 – Variação do valor do determinante  $D_3 \operatorname{com} \phi(\overline{\underline{h}}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})$ .

Se a estrutura é cêntrica de modo que  $U(\underline{h}) = U(\overline{\underline{h}})$ , a equação (III.26) dá:

- 50 -

$$1 - \left| U(\underline{h}) \right|^{2} - \left| U(\underline{k}) \right|^{2} - \left| U(\underline{h} - \underline{k}) \right|^{2} + 2U(\underline{h}) \cdot U(\underline{k}) U(\underline{h} - \underline{k}) \ge 0 \quad (III.27)$$

tal que, se os módulos de todos os  $U(\underline{h})$  são fixados, a desigualdade depende apenas do sinal do produto  $U(\underline{h}) \cdot U(\underline{k}) \cdot U(\underline{h} - \underline{k})$ . Para módulos suficientemente grandes pode-se provar da expressão anterior que

$$s(\underline{h}) s(\underline{k}) s(\underline{h} - \underline{k}) = +$$
(III.28)

a qual é chamada de *relação de sinais* 

Se a estrutura é acêntrica, de (III.26) tem-se:

$$1 - \left| U(\underline{h}) \right|^{2} - \left| U(\underline{k}) \right|^{2} - \left| U(\underline{h} - \underline{k}) \right|^{2} + 2 \left| U(\underline{h}) - U(\underline{k}) U(\underline{h} - \underline{k}) \right| \cos \left[ \phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) \right] \ge 0 \quad (III.29)$$

Para módulos de fatores de estrutura suficientemente grandes, essa desigualdade (III.29) estabelece uma restrição aos valores permitidos de  $\phi(\bar{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})$ , como mostra a figura III.2.

Karle e Hauptman rearranjaram o determinante  $D_3$  para que este expressasse regiões de fases para um único fator de estrutura em termos de outros dois fatores de estrutura cujas fases sejam conhecidas. Para o determinante  $D_3$  dado na forma:

$$1 \qquad U\left(\underline{\tilde{k}}\right) \qquad U\left(\underline{\tilde{h}}\right) \\ U\left(\underline{k}\right) \qquad 1 \qquad U\left(\underline{k} - \underline{\tilde{h}}\right) \\ U\left(\underline{\tilde{h}}\right) \qquad U\left(\underline{\tilde{h}} - \underline{\tilde{k}}\right) \qquad 1 \qquad 1$$

tem-se:

$$\left| U(\underline{b}) - U(\underline{k}) U(\underline{b} - \underline{k}) \right| \leq \left| \begin{array}{c} 1 & U(\underline{k}) \\ U(\underline{k}) & 1 \end{array} \right|^{\frac{1}{2}} \left| \begin{array}{c} 1 & U(\underline{k} - \underline{b}) \\ U(\underline{b} - \underline{k}) & 1 \end{array} \right|^{\frac{1}{2}} \right|$$

ou

 $\left| U(\underline{h}) - \delta \right| \le r \tag{III.30}$ 

A interpretação de (III.30), feita com o auxílio da figura III.3, é que o fator de estrutura  $U(\underline{h})$  está limitado por um círculo no plano complexo, cujo centro está em  $\delta$  e cujo raio é r. A informação adicional vem do conhecimento de  $|U(\underline{h})|$ , desde que os valores  $U(\underline{h})$  estejam limitados ao segmento de círculo de

raio  $|U(\underline{h})|$  e encerrados dentro do círculo de raio r. Se  $U(\underline{h})$  e  $U(\underline{h} - \underline{k})$  são razoavelmente grandes, a desigualdade (III.30) se torna bastante restritiva, porque r fica muito pequeno. Neste caso,  $\phi(\underline{h})$  (a fase de  $U(\underline{h})$ ), é aproximadamente igual a  $\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})$ , a fase de  $U(\underline{k}) \cdot U(\underline{h} - \underline{k})$ . Desde que, para o mesmo valor de  $\phi(\underline{h})$ , existam muitos pares  $\underline{k}_i \in \underline{h} - \underline{k}_i$ , pode-se estabelecer a relação estatística entre as fases do tipo:

$$\phi(\underline{\mathbf{h}}) \approx \left\langle \phi(\underline{\mathbf{k}}) + \phi(\underline{\mathbf{h}} - \underline{\mathbf{k}}) \right\rangle_{\mathbf{k}}$$
(III.31)

onde  $\langle \rangle_k$  significa a média sobre todos os valores de <u>k</u>.



Figura III.3 – Interpretação da desigualdade  $|U(h) - \delta| \le r$ .

### c.3) Equação de Sayre<sup>[48]</sup>

Após o surgimento das relações de desigualdade de Harker e Kasper e Karle e Hauptaman, o próximo estágio do desenvolvimento dos métodos diretos foi iniciado por Sayre (1952)<sup>[48]</sup>. Ele mostrou que para uma estrutura contendo átomos iguais e espacialmente resolvidos, os fatores de estrutura são inter-relacionados por equações precisas, tais como:

$$F(\underline{h}) = \frac{1}{V} \frac{f}{g} \sum_{\underline{k}} F(\underline{k}) F(\underline{h} - \underline{k})$$
(III.32)

onde f é o fator de espalhamento comum a todos os átomos e g é o fator de espalhamento comum dos átomos quadrados.

A equação (III.32) representa um conjunto de equações não lineares simultâneas tendo as fases como incógnitas. Estas equações são resolvidas por métodos iterativos.

A equação de Sayre, (III.32), pode ser expressa em termos dos U's ou dos E's, pela forma proposta por Hughes (1953)<sup>[64]</sup>:

$$\mathbf{E}(\underline{\mathbf{h}}) = \sqrt{\mathbf{N}} \cdot \left\langle \mathbf{E}(\underline{\mathbf{k}}) \mathbf{E}(\underline{\mathbf{h}} - \underline{\mathbf{k}}) \right\rangle_{\underline{\mathbf{k}}}$$
(111.33)

onde N é o número de átomos na cela unitária e  $\langle \rangle_k$  significa a média sobre todos os valores de <u>k</u>.

Multiplicando a equação (III.32) em ambos os lados por F(h), vem:

$$\left| F(\underline{h}) \right|^{2} = \frac{1}{V} \frac{f}{g} \sum_{\underline{k}} F(\underline{\bar{h}}) F(\underline{k}) F(\underline{h} - \underline{k})$$

Para  $F(\underline{h})$ ,  $F(\underline{h} - \underline{k}) \in F(\underline{k})$  grandes, obtem-se a *relação de Sayre*, semelhante à equação (III.28), em que o sinal  $\approx$  significa provavelmente igual.

$$s(\underline{\tilde{h}})s(\underline{k})s(\underline{h}-\underline{k})\approx +$$
 (III.34)

válida para estruturas centrossimétricas.

e

Karle e Hauptman (1953)<sup>[37]</sup> derivaram, entre outras, duas relações utilizadas em estruturas centrossimétricas e denominadas de *sigma um* e *sigma dois*:

$$\sum_{1} : s[E(2\underline{h})] \approx s[E^{2}(\underline{h}) - 1]$$
(III.35)

∑ · € ₽(4)]~ « ∑ ₽

$$\sum_{2} : s[E(\underline{h})] \approx s \sum_{\underline{k}} E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k})$$
(III.36)

s,

A relação  $\sum_{1}$  é uma generalização da equação (III.22), relação de Harker e Kasper, e a relação  $\sum_{2}$  é uma generalização da relação de Sayre, equação (III.34).

d) Invariante e Semi-invariante de Estrutura<sup>[32]</sup>

A teoria dos invariantes e semi-invariantes de estrutura permite definir a origem e distinguir entre duas estruturas enantiomorfas S e S', relacionadas entre si por um centro de inversão.

Um *invariante de estrutura* é um único fator de estrutura ou combinação de fatores de estrutura cuja fase é independente da posição da origem em qualquer grupo espacial.

- 53 -
Supondo que a origem mude de  $\underline{r}_0$ , a posição do j-ésimo átomo será dada por  $\underline{r}'_i = \underline{r}_i + \underline{r}_0$  e fazendo uso da equação (III.13), tem-se:

$$U(\underline{h}') = U(\underline{h}) \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_0)$$

ou  $|U(\underline{h}')| = |U(\underline{h})| e \Delta \phi = 2\pi \cdot \underline{h} \cdot \underline{r}_0$ . Dessas duas últimas relações vê-se que  $|U(\underline{h})|$  é um invariante de estrutura e que  $\Delta \phi$ , a mudança de fase, depende da origem.

Como os módulos dos fatores de estrutura são obtidos sem nenhuma informação sobre a origem, as fórmulas envolvendo os módudos dos fatores de estrutura não fornecem informações a respeito das fases individuais, mas sim sobre algumas combinações lineares das fases que sejam invariantes de estrutura.

Seja a combinação de fatores de estrutura unitários  $U(\overline{h}) \cdot U(\underline{k}) \cdot U(\underline{h}-\underline{k})$ . A uma mudança de origem de  $\underline{r}_0$ ,  $|U(\overline{h}) \cdot U(\underline{k}) \cdot U(\underline{h}-\underline{k})|$  permanece invariante e a diferença de fase é zero,  $\Delta \phi = 0$ . Logo, essa combinação é um invariante de estrutura.

De uma maneira geral o produto de fatores de estrutura  $\prod_{i} F(\underline{h}_{i})$ , com a mudança de origem de  $\underline{r}_{0}$ , sofrerá uma mudança de fase de  $\sum_{i} 2\pi \underline{h}_{i} \cdot \underline{r}_{0}$ . Esse produto será um invariante de estrutura se  $\sum_{i} \underline{h}_{i} = 0$ .

Um semi-invariante de estrutura é um único fator de estrutura ou uma combinação desses cuja fase é invariante com a mudança de origem, desde que a mesma se restrinja a pontos na cela unitária com idêntica simetria de grupo puntual. A origem, portanto, não pode ser escolhida de modo arbitrário (a escolha da origem será definida posteriormente). Os semi-invariantes de estrutura são, portanto, combinações lineares de fases (reduzidas módulo  $2\pi$  e sempre no intervalo  $-\pi < \phi(\underline{h}) \le \pi$ ) cujos valores dependem apenas da estrutura e são independentes da escolha da origem para uma dada forma funcional dos fatores de estrutura.

Evidentemente, todo invariante de estrutura é também um semi-invariante de estrutura.

Seja  $\underline{X}_p$  o vetor translação permitido para a origem. Se  $\phi(\underline{h})$  é a fase de  $F(\underline{h})$ , uma mudança na origem acarreta uma mudança de fase  $\Delta \phi = 2\pi \ \underline{h} \cdot \underline{X}_p$ . Diz-se que a fase  $\phi(\underline{h})$  é um semi-invariante de estrutura se seu valor não muda com a mudança da origem de  $\underline{X}_p$ , isto é,

- 54 -

 $\underline{h} \cdot \underline{X}_{p} = n$ , p = 1, 2, ..., (III.37)

onde n é um inteiro positivo, negativo ou nulo.

Para o grupo espacial P1 as origens permitidas são os 8 centros de simetria localizados em x = 0 ou 1/2;y = 0 ou 1/2 e z = 0 ou 1/2. Então,  $\phi(\underline{h})$  com  $\underline{h} = (hk1)$  é um semi-invariante de estrutura quando  $h = 2n_1$ ,  $k = 2n_2$ ,  $1 = 2n_3$ , com  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  inteiros. Introduzindo o simbolismo da álgebra modular, estas condições podem ser expressas na forma:  $(h, k, 1) = (0, 0, 0) \mod(2, 2, 2)$ .

Para o grupo espacial Pm as origens permitidas são: x qualquer, y = 0 ou 1/2 e z qualquer. Logo,  $\phi(\underline{h})$  é semi-invariante de estrutura com  $\underline{h} = (\underline{hkl})$ se k =  $2n_1$ , com  $n_1$  inteiro. Ou (h, k, 1) = (0, 0, 0) mod(0, 2, 0).

Logo, a fase  $\phi(\underline{h})$  é um semi-invariante de estrutura quando o vetor semi-invariante  $\underline{h}_s$  é congruente módulo  $\underline{\omega}_s$ , onde  $\underline{\omega}_s$  é o módulo semi-invariante. Escreve-se

$$h_{s} = 0 \mod(\omega_{s})$$
(III.38)

### e) Definição da Origem<sup>[32]</sup>

Com o objetivo de se definir completamente a estrutura cristalina é necessário especificar todas as posições atômicas em relação a um referencial. A simetria cristalina normalmente determina as direções dos eixos do referencial, mas não sua posição absoluta, o que implica em uma necessidade de escolha de origem.

## e.1) No Grupo Espacial P1

As origens são limitadas a 8 pontos, correspondentes aos 8 centros de símetrias na cela unitária. Eles correspondem a 8 posições distintas para a origem:  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$ , onde  $\varepsilon_1 = 0$  ou 1/2 e i = 1, 2, 3.

Quando a origem é transladada de  $\underline{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ , a mudança de fase é dada por:  $\Delta \phi(\underline{h}) = 2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0)$ . Se  $r_0 = (1/2, 0, 0)$ , todas as reflexões com h par (símbolo e) mudarão a fase de um múltiplo par de  $\pi$ , isto é, não há mudança de sinal de  $|F(\underline{h})|$  e todas as reflexões com h impar (símbolo o) mudarão a fase de um múltiplo  $\pi$ , isto é, ocorre mudança de sinal de  $|F(\underline{h})|$ . Na direção x, portanto, se h é par os sinais independem da origem e se h é impar os sinais dependem da escolha da origem.

Assim, a escolha da origem está relacionada à paridade dos índices h, k, l. A tabela III.3 mostra como os sinais dessas reflexões mudam com a mudança da origem.

	Tipo de reflexão								
Origem	eee	eeo	eoe	<b>e</b> 00	oee	oeo	00e	000	
0 0 0	+	+	+	+	+	+	+	+	
0 0 1/2	+	-	+	-	+	-	+	-	
$0 \ \frac{1}{2} \ 0$	+	+	-	-	+	+	-	-	
$0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$	+	-	-	+	+	-	-	+	
1/2 0 0	+	+	+	+	-	-	-	-	
$1_{2} 0 1_{2}$	+	-	+	-	-	+	-	+	
$1_{2} 1_{2} 0$	+	+	-	-	-	-	+	+ .	
1/2 1/2 1/2	+	-	_	+	-	+	+		

Tabela III.3 – Mudança do sinal das reflexões com a mudança de origem.

As reflexões do tipo eee não podem ser usadas na definição de origem, porque são invariantes de estrutura. Ao escolher uma reflexão do tipo oee, com sinal +, a origem se restringe às posições ooo,  $oo^{1/2}$ ,  $o^{1/20} e o^{1/21/2}$ . Outra reflexão que pode ser escolhida é ooe, restringindo a origem às posições ooo e  $oo^{1/2}$ . A reflexão eoe não pode ser escolhida, pois as 3 reflexões oee, ooe e eoe formam invariantes de estrutura do tipo  $U(\underline{h}) \cdot U(\underline{k}) \cdot U(\underline{h} - \underline{k})$ . Assim, para discriminar a posição da origem, basta escolher uma reflexão dos 4 grupos de paridade restantes (eeo, eoo, oeo e ooo).

e.2) No Grupo Espacial P1

A origem pode estar situada em qualquer posição do espaço. A condição de primitividade das fases é necessária para a definição única da origem nesse grupo e é uma conseqüência do fato de que existe um contínuo de origens permitidas em todas as direções.

Essa condição de primitividade das fases é estabelecida impondo-se que o volume da cela unitária primitiva no espaço recíproco,  $V^* = |\underline{a}^* \cdot \underline{b}^* \times \underline{c}^*|$ , seja igual ao volume do paralelepípedo,  $\tau$ , definido pelos três vetores  $\underline{h}_1$ ,  $\underline{h}_2$  e  $\underline{h}_3$  não coplanares no espaço recíproco. Essas três reflexões  $\underline{h}_1 = (\underline{h}_1, \underline{k}_1, \underline{l}_1)$ ,  $\underline{h}_2 = (\underline{h}_2, \underline{k}_2, \underline{l}_2)$  e  $\underline{h}_3 = (\underline{h}_3, \underline{k}_3, \underline{l}_3)$  são as escolhidas para fixar a origem no grupo espacial P1.

O volume  $\tau$  do paralelepípedo é dado por:

$$\tau = \left| \underline{h}_1 \cdot (\underline{h}_2 \times \underline{h}_3) \right|$$

Na forma de determinante:

- 56 -

$$\tau = \left| \begin{array}{c} (\underline{a}^* \cdot \underline{b}^* \times \underline{c}^*) \\ | & \begin{array}{c} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{array} \right|$$

Como se requer que  $\tau = V^*$ , para que o volume da cela calculada seja igual ao da cela unitária, isto conduz à condição de primitividade para o caso de um contínuo de origens:

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

#### e.3) Origens Equivalentes

Origens equivalentes em um grupo espacial particular são todos aqueles pontos no espaço direto que, quando escolhidos como origem, mantêm os mesmos operadores de simetria C<sub>s</sub> relacionando cada átomo a seus equivalentes. Os operadores de simetria contêm: a componente rotacional  $R_s$  e a componente translacional T<sub>s</sub>, com s = 1, 2,...m em que m é o número total desses operadores.

É possível representar todas as posições  $\underline{r}_{js}$  simetricamente equivalentes a qualquer posição inicial  $\underline{r}_j$  através dos operadores  $C_s$ , ou seja

$$\mathbf{r}_{js} = \mathbf{R}_{s} \cdot \mathbf{r}_{j} + \mathbf{T}_{s} \tag{III.40.a}$$

Seja uma mudança de origem de  $\underline{r}_0$  (vetor translação). No novo sistema de referência os pontos equivalentes por simetria estarão relacionados pela expressão:

$$\mathbf{r}_{js} = \mathbf{C}_{s} \cdot \mathbf{r}_{j} = \mathbf{R}_{s} \cdot \mathbf{r}_{j} + \mathbf{T}_{s}$$

Como

$$\underline{r}_{j} = \underline{r}_{j} - \underline{r}_{0}$$
 e  $\underline{r}_{js} = \underline{r}_{js} - \underline{r}_{0}$ 

obtem-se:

ou

$$\mathbf{r}_{js} = \mathbf{r}_{js} - \mathbf{r}_0 = \mathbf{R}_s(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_0) + \mathbf{T}_s$$

 $r_{is} = R_{s}r_{i} - (R_{s} - I)r_{0} + T_{s}$ 

(III.40.b)

onde I é a matriz identidade.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA Comparando as equações (III.40.a) e (III.40.b), qualquer que seja o valor de <u>r</u><sub>j</sub>, segue-se que:  $R_s = R_s$ . Logo, a mudança de origem não afeta a matriz de rotação, mas somente a componente translacional T<sub>s</sub>. Em geral, tem-se:

$$\mathbf{T}_{\mathbf{s}}' = \mathbf{T}_{\mathbf{s}} + (\mathbf{R}_{\mathbf{s}} - \mathbf{I}) \mathbf{r}_{\mathbf{0}}$$

Desde que a mudança de origem deixa  $R_s = R'_s$ , será suficiente, para manter os operadores de simetria  $C_s$  e a forma algébrica dos fatores de estrutura, que  $T'_s - T_s = V$ , onde V é um vetor com componentes nulas ou inteiras. Assim,

$$(\mathbf{R}_{s} - \mathbf{I}) \cdot \mathbf{r}_{0} = \mathbf{V} \tag{III.40.c}$$

Todas as origens permitidas para fixar a forma funcional dos fatores de estrutura serão conectadas pelos vetores de translação  $r_0$ , segundo a equação acima, válida para grupos espaciais primitivos. Para os grupos espaciais não primitivos deve-se usar como informação adicional as operações de transformação para reduzir uma cela centrada para uma primitiva.

Como exemplo seja o grupo espacial P3, com a origem no eixo de ordem 3. As posições equivalentes são:

As matrizes (R<sub>s</sub> - I) são:

$$\mathbf{R_1} - \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R_2} - \mathbf{I} = \begin{pmatrix} \overline{1} & \overline{1} & 0 \\ 1 & \overline{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{e} \quad \mathbf{R_3} - \mathbf{I} = \begin{pmatrix} \overline{2} & 1 & 0 \\ \overline{1} & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Verifica-se que as translações de origem com componentes  $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$  no plano (a,b) satisfazem a equação (III.40.c) para todos os valores de s, sem restrições na direção z. As posições permitidas para a origem são: 0, 0, z; 2/3, 1/3, z; 1/3, 2/3, z.

Definindo-se as origens equivalentes para todos os grupos espaciais, obtem-se o correspondente vetor semi-invariante  $h_s$  e módulo semi-invariante ( $\omega_s$ ) para cada grupo espacial.

e.4) Regra Geral para Especificação da Origem<sup>[50]</sup>

Uma regra geral e simples foi desenvolvida por Hovmöller (1980)<sup>[50]</sup> para a determinação de quais reflexões seriam usadas para fixar a origem em qualquer um dos 230 grupos espaciais.

- 58 -

O número de reflexões necessárias para especificar a origem é idêntico ao número de elementos no vetor semi-invariante do grupo espacial. Por exemplo, no grupo  $P2_12_12_1$ , o vetor semi-invariante é (hk1) módulo (2,2,2,). Então 3 reflexões são necessárias. No grupo P4,  $h_s = (h + k, 1)$  módulo (2,0), sendo necessário 2 reflexões.

As espécies de reflexões a serem usadas para fixar a origem são obtidas de <u>h</u><sub>s</sub> e mod ( $\omega_s$ ).

A regra geral é: "um conjunto de reflexões especifica a origem se e somente se elas são linearmente independentes e primitivas em relação ao módulo semi-invariante ( $\omega_s$ )".

A seguir são dados os passos a serem seguidos na aplicação dessa regra:

- 1- Reduzir todos os índices das reflexões módulo semi-invariante ( $\omega_s$ ). Reduzir um número N módulo M dá como resultado N - M  $\left[\frac{N}{M}\right]$ , onde [] significa a parte inteira da expressão  $\frac{N}{M}$ .
- 2- Construir uma matriz  $n \times n$  das n reflexões usadas na especificação da origem.
- 3- Se existe um ou dois eixos polares, as linhas (mas não as colunas) da matriz podem ser subtraídas uma das outras com o intuito de reduzir os índices a 0 ou 1 se possível.
- 4- Se é possível reduzir a matriz, de acordo com o ítem 3, e se seu determinante é  $\Delta = \pm 1$ , a origem está fíxada.

#### Exemplos:

- Grupo espacial Pm. Vamos verificar se as reflexões (5, 1, 7), (7, 3, 2) e (0, 9, 1) podem ser usadas para fixar a origem.
- Reduzir todos os indices  $mod(0, 2, 0) \rightarrow (5, 1, 7), (7, 1, 2) \in (0, 1, 1)$
- A matriz torna-se  $\begin{pmatrix} 517\\712\\011 \end{pmatrix}$
- Existem dois eixos polares (x e z), então pode-se reduzir a matriz

$$\begin{pmatrix} 5 & 1 & 7 \\ 7 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$-\Delta = \begin{vmatrix} 100\\010\\011 \end{vmatrix} = 1 \text{ Logo, a origem está fixada}$$

II) Grupo espacial P1. Sejam reflexões: (1, 2, 4), (3, 1, 0) e (3, 0, 1).

- Reduzir módulo  $(2, 2, 2) \rightarrow (1, 0, 0), (1, 1, 0) \in (1, 0, 1)$ 

$$- A matriz \in \begin{pmatrix} 100\\110\\101 \end{pmatrix}$$

 $-\Delta = 1$ . Logo, a origem está fixada.

### Fixação do Enantiomorfo

Da validade da lei de Friedel, um cristal acêntrico dá um padrão de difração cêntrico no espaço recíproco. De fato, quando da formulação do problema da fase, não somente é necessário fixar a origem, mas é também necessário decidir entre as duas estruturas enantiomorfas S e S'.

Se S é uma estrutura qualquer, então a estrutura enantiomorfa S', obtida pela reflexão de S através de um ponto, tem o mesmo conjunto de magnitudes dos fatores de estrutura como S.

O efeito de mudar o enantiomorfo é inverter o sinal das fases dos invariantes de estrutura de  $\phi(\underline{h})$  para  $-\phi(\underline{h})$ .

Para fixar o enantiomorfo deve-se limitar a fase de um invariante de estrutura no domínio de 0 a  $\pi$ .

#### *f) Relações de Probabilidades*

Para se obter um melhor entendimento da aplicabilidade das relações de desigualdades é necessário considerar as propriedades probabilísticas destas desigualdades, no que se refere à validade e confiabilidade das mesmas.

As relações de probabilidades foram obtidas das investigações aplicadas diretamente aos fatores de estrutura usando a distribuição de probabilidade simultânea (Hauptman e Karle, 1953)<sup>[37]</sup> e o teorema do limite central (Woolfson, 1954<sup>[51]</sup>; Cochran e Woolfson, 1955<sup>[52]</sup>; Cochran, 1955<sup>[53]</sup>; Karle e Karle, 1966<sup>[46]</sup>).

# f.1) Caso Centrossimétrico<sup>[52]</sup>

Vários autores têm publicado fórmulas que fornecem uma medida quantitativa da probabilidade de que o sinal da relação (III.34) é verdadeiro. Dessas, a mais prática é a de Cochran e Woolfson (1955)<sup>[52]</sup>.

Considerando  $x = E(\underline{h}) \cdot E(\underline{k}) \cdot E(\underline{h} - \underline{k})$  e a equação (III.15), o valor médio de x e a sua variança valem:

$$\langle x \rangle = N^{-1/2}$$
 e  $\sigma^2(x) \equiv 1$  (III.41)

Se x tem uma distribuição normal ou gaussiana em torno de seu valor médio, com variança unitária, a probabilidade de que x assuma algum valor particular é dada por:

$$P(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \cdot \exp\left[\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2}\right]$$
(III.42)

Reescrevendo a equação anterior na forma:

$$P(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2}{2}\right].$$
 (III.43)

e como o objetivo é determinar a probabilidade do sinal de  $x = E(\overline{h}) \cdot E(\underline{k}) \cdot E(\underline{h} - \underline{k})$  pode-se ignorar  $x^2 \in \langle x \rangle^2$ , pois são independentes do sinal. Escrevendo P<sub>+</sub> como a probabilidade de que o sinal de x seja positivo e P<sub>-</sub> como a probabilidade que o sinal de x seja negativo, de (III.43) vem:

$$P_{+} = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \exp(|x| \langle x \rangle) \qquad e \qquad P_{-} = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \exp(-|x| \langle x \rangle) \quad (III.44)$$

De (III.44) e da condição de normalização  $P_+ + P_- = 1$ , vem:

$$P_{+} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tgh}(|x| < x)$$

ou

$$P_{+} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tgh}\left[ \left| N^{-1/2} \right| E\left(\frac{h}{\tilde{h}}\right) E\left(\frac{k}{\tilde{h}}\right) E\left(\frac{h-k}{\tilde{h}}\right) \right| \right]$$
(III.45)

A equação anterior dá a probabilidade do produto  $s(\underline{h}) \cdot s(\underline{k}) \cdot s(\underline{h} - \underline{k})$ ser positivo. Como já tinha sido estimado, a probabilidade do sinal ser positivo é maior quando o produto dos três módulos é maior.

Nota-se também que, devido ao fator  $N^{1/2}$  no argumento da tgh, quanto maior for o número de átomos na estrutura menor será a probabilidade do sinal ser positivo.

A equação (III.45) foi obtida supondo átomos iguais na estrutura. Se os átomos não são iguais uma análise mais exata mostra que o fator  $N^{-\frac{1}{2}}$  deve ser trocado por  $\sigma_3 \sigma_2^{-\frac{3}{2}[52]}$ , onde:

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^{N} Z_j^n \tag{III.46}$$

em que  $Z_j$  é o número atômico do j-ésimo átomo.



Se, para um dado <u>h</u>, existirem indicações de sinais a partir dos valores de  $E(\underline{k}_j) \cdot E(\underline{h} - \underline{k}_j)$ , com j =1, 2,...r, estas podem ser combinadas como  $\sum_{j=1}^{N} E(\underline{k}_j) \cdot E(\underline{h} - \underline{k}_j)$ . Disto resulta:

$$P_{+} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tgh} \left\{ \sigma_{3} \sigma_{2} \frac{-3/2}{2} \cdot \left| E(\underline{h}) \right| \sum_{\underline{k}} E(\underline{h}) E(\underline{h} - \underline{k}) \right\}$$
(III.47)

A figura III.4 é um gráfico de P<sub>+</sub> versus o argumento da tgh e verificase que, quando o valor de  $\sum_{k}$  for negativo P<sub>+</sub> < 1/2 e quanto maior os valores dos E's, maior os valores de P<sub>+</sub>, quando  $\sum_{k}$  for positivo.

### f.2) Caso não Centrossimétrico

As fórmulas de probabilidade para estruturas acêntricas foram apresentadas por Cochran (1955)<sup>[53]</sup> e posteriormente desenvolvida por Karle e Karle (1966)<sup>[46]</sup>.

Considerando  $x = E(\underline{\tilde{h}}) \cdot E(\underline{\tilde{k}}) \cdot E(\underline{\tilde{h}} - \underline{\tilde{k}})$ , onde  $\langle x \rangle = N^{\frac{1}{2}} e \sigma^2(x) = 1$ , com a condição de serem as posições igualmente prováveis, vem:

$$P\left(\phi_{\underline{h}\underline{k}}\right) = \left\{2\pi I_0\left[K\left(\underline{h},\underline{k}\right)\right]\right\}^{-1} \exp\left[K\left(\underline{h},\underline{k}\right)\cos\phi_{\underline{h}\underline{k}}\right]$$
(III.48)

onde

$$K(\underline{h},\underline{k}) = 2N^{-1/2} \left| E(\underline{\bar{h}}) E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k}) \right|$$
(III.49)

$$\phi_{\underline{h}\underline{k}} = \phi(\underline{\tilde{h}}) + \phi(\underline{\tilde{k}}) + \phi(\underline{\tilde{h}} - \underline{\tilde{k}})$$
(III.50)

e  $I_0(Z)$  é a função de Bessel<sup>[31]</sup> modificada de primeira espécie e de ordem zero, dada por:

$$I_0(Z) = 1 + \frac{Z^2}{2^2} + \frac{Z^4}{2^2 \times 4^2} + \dots$$

onde Z =  $K(\underline{h}, \underline{k})$ .

Na figura III.5 é dado um gráfico de  $P(\phi_{\underline{h}\underline{k}})$  versus  $\phi_{\underline{h}\underline{k}}$ , para 3 valores de  $K(\underline{h}, \underline{k})$ .

A distribuição é aproximadamente gaussiana, com valor máximo  $\phi_{\underline{h}\underline{k}}=0$ , fornecendo a relação de fases

$$\phi(\underline{\tilde{h}}) + \phi(\underline{\tilde{h}} - \underline{\tilde{k}}) + \phi(\underline{\tilde{k}}) = 0 \qquad (III.51)$$

e ocorre uma aglomeração mais acentuada para os maiores valores de  $K(\underline{h}, \underline{k})$ e por isso a indicação de fase se torna mais confiável à medida que se aumenta o valor de  $K(\underline{h}, \underline{k})$ , ou seja, emprega-se os maiores valores dos E's.

A equação (III.48) pode ser usada para dar uma distribuição de probabilidades de fase única  $\phi(\underline{h})$ , dadas as 2 fases  $\phi(\underline{h} - \underline{k}) \in \phi(\underline{k})$ , na relação de fases. Mantendo <u>h</u> constante, um número de distribuições de probabilidades para  $\phi(\underline{h})$  pode ser obtido para diferentes valores de <u>k</u> e essas podem ser combinadas para dar a distribuição de probabilidades,  $P(\phi_{\underline{h}})$ :

$$P(\phi_{\underline{h}}) = \prod_{\underline{k}} P(\phi_{\underline{h}\underline{k}}) = A \exp\left\{\sum_{\underline{k}} K(\underline{h},\underline{k}) \cos \phi_{\underline{h}\underline{k}}\right\}$$
(111.52)

onde A é uma constante de normalização.

De 
$$\sum_{\underline{k}} K(\underline{h},\underline{k}) \cos \phi_{\underline{h}\underline{k}} = \cos \phi(\underline{h}) \cdot \sum_{\underline{k}} K(\underline{h},\underline{k}) \cos \left[ \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) \right] + \\ + \sin \phi(\underline{h}) \sum_{\underline{k}} K(\underline{h},\underline{k}) \sin \left[ \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) \right]$$
$$\text{vem:} \qquad \sum_{\underline{k}} K(\underline{h},\underline{k}) \cos \left( \phi_{\underline{h}\underline{k}} \right) = \alpha(\underline{h}) \cos \left[ \phi(\underline{h}) - \beta(\underline{h}) \right]$$

onde

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

(111.53)

 $tg \beta(\underline{h}) = \frac{\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \operatorname{sen} \left[ \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) \right]}{\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos \left[ \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k}) \right]}$ (III.54)

ę

# A equação (III.52) pode ser reescrita na forma

$$P(\phi_{\underline{h}}) = A \exp\left\{\alpha \cos\left[\phi(\underline{h}) - \beta(\underline{h})\right]\right\}$$
(III.55)

O máximo da curva de probabilidade ocorrerá quando  $\phi(h) = \beta(h)$ , sendo  $\beta(h)$  dado pela equação (III.54), a qual é conhecida como a *fórmula da tangente*.

As curvas da figura III.5 descrevem também a equação (III.55), desde que  $\alpha(\underline{h})$  seja substituído por  $K(\underline{h}, \underline{k}) \in \beta(\underline{h})$  por  $\phi(\underline{h} - \underline{k}) + \phi(\underline{k})$ .

- 64 -



Figura III.5 – Gráfico de  $P(\phi_{hk})$  versus  $\phi_{hk}$ .

Ao invés de tomar o valor máximo das distribuições de probabilidades ao lidar com relações de fases, é de interesse o cálculo da variança. Uma expressão relacionando a variança com  $K(\underline{h}, \underline{k})$  é dada por Karle e Karle (1966)<sup>[46]</sup> como:

$$V(\underline{\hat{h}},\underline{\hat{k}}) = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \frac{I_n[K(\underline{\hat{h}},\underline{\hat{k}})]}{I_0[K(\underline{\hat{h}},\underline{\hat{k}})]}$$
(III.56)

onde  $I_n(Z)$  são as funções de Bessel<sup>[31]</sup> de 1<sup>a</sup> espécie, dadas por:

$$I_{n}(Z) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{Z}{2}\right)^{n+2m}}{m! (n+m)!}$$

onde Z =  $K(\underline{h}, \underline{k})$ .

Na figura III.6 é dado um gráfico da variança V( $\underline{h}$ ,  $\underline{k}$ ) da quantidade  $\phi(\overline{\underline{h}}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})$  como função de K( $\underline{h}$ ,  $\underline{k}$ ).

A variança de  $\phi(\underline{h})$  na equação (III.55) é dado pela equação (III.56), onde K( $\underline{h}, \underline{k}$ ) é trocado por  $\alpha(\underline{h})$ , definido na equação (III.53).

Grandes valores de E(h) levam a varianças pequenas das fases determinadas, o que é uma situação comparável à alta confiabilidade na determinação do sinal com grandes valores de E(h) em cristais cêntricos.



Figura III.6 – Grafico de  $V(\underline{h},\underline{k})$  versus  $K(\underline{h},\underline{k})$ .

#### g) O Método de Multi-solução (55.56)

Pelo método da adição simbólica, Karle e Karle (1966)<sup>[46]</sup>, emprega-se a relação de fase (III.51) para calcular apenas um conjunto de fases, supondo que duas fases fossem conhecidas.

Se as reflexões que definem a origem não forem suficientes para determinar outras fases, é possível usar novas reflexões cujas fases desconhecidas são representadas por símbolos. As novas fases são obtidas em função desses símbolos e refinadas pela fórmula da tangente, equação (III.54).

Para processar a codificação das fases simbólicas, vários métodos foram desenvolvidos.

Se no lugar do símbolo, for usado o valor verdadeiro da fase, a fórmula da tangente permite que essas indicações de fases possam ser combinadas. Se não é conhecido o valor real da fase, pode-se tentar vários valores, cada um gerando um conjunto diferente de fases. Este é o *método de multisolução* Ao contrário do método da adição simbólica que gera apenas um conjunto de fases, o método de multi-solução gera vários conjuntos de fases.

Na figura III.7 é dado um esboço das etapas a serem seguidas na utilização do método de multi-solução, para o programa MULTAN-80<sup>[57]</sup>, na determinação da estrutura cristalina, Lessinger (1976a)<sup>[56]</sup>.



Figura III.7 - Etapas do método de multi-solução

Nos tópicos a seguir, será feito uma explanação sucinta das etapas (1) a (6), que dizem respeito ao cálculo dos módulos dos fatores de estrutura normalizados e à determinação das fases.

g.1) Cálculo de |E|

Das intensidades observadas são calculados os fatores de estrutura observados  $|F_0(h)|$ , das equações (II.3), caracterizando o processo de redução de dados.

A seguir, são calculados os valores esperados das intensidades, <I>, pelo uso da equação (II.16).

Os fatores de estrutura normalizados podem ser obtidos, por exemplo, usando o método da curva K (Karle, Hauptman e Christ, 1958)<sup>[47]</sup>. Nesse método, lança-se em gráfico K(S) versus S =  $\frac{\operatorname{sen}\theta}{2}$  e traça-se a curva alisada

método, lança-se em gráfico K(S) versus S =  $\frac{\operatorname{sen}\theta}{\lambda}$  e traça-se a curva alisada através dos pontos, onde K(S) =  $\frac{\epsilon \sum_{i} f_{i}^{2}}{\langle i \rangle}$ . A quantidade  $|E(\underline{h})|^{2}$  é calculada como:

$$\left| E(\underline{h}) \right|^{2} = \frac{\left| F_{0}(\underline{h}) \right|^{2} K(S)}{\varepsilon \sum_{i} f_{i}^{2}}$$
(III.57)

onde K(S) é obtida da curva e  $\varepsilon$  é um fator que leva em conta a simetria do grupo espacial, o qual já foi discutido anteriormente na definição do fator de estrutura normalizado (III.1.2-a).

Após o cálculo dos valores de |E|, faz-se uma estatística das intensidades (III.1.2-b), com o objetivo de se obter maiores informações na deternimação do grupo espacial.

# g.2) Determinação das Fases [ø( ʰ]] g.2.1) Relações de fases

Na obtenção das relações de fases são selecionados os |E(h)|'s de maiores valores, normalmente na faixa de 6 a 10 reflexões por átomo não hidrogênio por unidade assimétrica e geradas as equivalentes por simetria.

A relação de fases empregadas é a sigma 2, equação (III.36). O valor esperado da distribuição de valores de  $\phi(\underline{h}\underline{k})$  é dado por (III.48). Como cada uma das relações sigma 2 está associada a um K( $\underline{h},\underline{k}$ ), equação (III.49), são computadas apenas as relações de fase com K( $\underline{h},\underline{k}$ ) > 0,6, o que significa que as varianças de  $\phi(\underline{h},\underline{k})$  serão as menores.

Enquanto o programa procura relações sigma 2, ele também procura relações sigma 1, equação (III.35), as quais fornecem informações de fase que dependem apenas dos  $|E(\underline{h})|$ 's. O valor limite da probabilidade de aceitação das fases obtidas pela relação sigma 1 é maior ou igual a 0,95. g.2.2) Escolha do Conjunto Inicial de Fases

Para iniciar o processo de determinação das fases é necessário fixar a origem, atribuindo fases arbitrárias às reflexões (no máximo 3) escolhidas para definir a posição da origem. Dessas, poucas fases novas são obtidas, sendo necessário acrescentar outras reflexões.

Germain, Main e Woolfson (1970)<sup>[58]</sup> descreveram o *método da convergência* para selecionar as reflexões que irão definir a origem e o enantiomorfo, juntamente com outras reflexões, de modo a formar um bom conjunto inicial. O método é iniciado pela eliminação sucessiva das reflexões cujas fases seriam as piores para utilizar, até que o processo finalmente convirja para aquelas reflexões que resistiram à eliminação por mais etapas. A partir dessas últimas escolhe-se o conjunto inicial porque as reflexões que sobram estão fortemente relacionadas pela relação sigma 2 e conduzem à determinação confiável das fases.

A medida da confiabilidade de cada fase, determinada em termos de todas as outras remanescentes no conjunto, é dada pelo valor de  $[\alpha(\underline{h})]_{est}$ :

$$\left[\alpha(\underline{\tilde{h}})\right]_{est} = \sum_{\underline{k}} K(\underline{\tilde{h}}, \underline{\tilde{k}}) \frac{I_1\left[K(\underline{\tilde{h}}, \underline{\tilde{k}})\right]}{I_0\left[K(\underline{\tilde{h}}, \underline{\tilde{k}})\right]}$$
(III.58)

onde  $I_1(K)$  e  $I_0(K)$  são funções de Bessel modificadas e  $K(\underline{h},\underline{k})$  é dado pela equação (III.49).

O valor de  $[\alpha(\underline{h})]_{est}$  é calculado para todas as reflexões, empregando todas as relações. Um grande valor de  $|\alpha(\underline{h})|_{est}$  significa que uma dada reflexão está envolvida num grande número de relações sigma 2.

A primeira reflexão a ser eliminada do conjunto é aquela de  $[\alpha(\underline{h})]_{est}$ mais baixo, juntamente com todas as relações sigma 2 em que ela estiver envolvida e é feito um novo cálculo de  $[\alpha(\underline{h})]_{est}$  para as reflexões restantes. Novamente a reflexão com  $[\alpha(\underline{h})]_{est}$  mais baixo é a segunda a ser eliminada e o processo prossegue para um conjunto de reflexões fortemente interligadas, mantendo em cada etapa as reflexões essenciais para especificação da origem e do enantiomorfo. As reflexões aceitas das relações sigma 1 são mantidas, pois suas fases são conhecidas desde o início.

g.2.3) Determinação das Fases

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

Para as reflexões que definem a origem, os valores das fases dependem do grupo espacial. Por exemplo, no grupo  $P2_12_12_1$ , a origem deve estar em um dos oito pontos equidistantes dos três eixos  $2_1$  que não se interceptam. As reflexões h01, 0k0 e hk0 têm fases restritas a 0,  $\pi$  ou  $\pm \frac{\pi}{2}$ . Neste caso fica fácil encontrar uma reflexão cuja fase seja  $\pm \frac{\pi}{2}$ , tal que forme um semiinvariante de estrutura com as reflexões que definem a origem.

No caso centrossimétrico as fases das reflexões que definem a origem são 0 ou  $\pi$ . Para as demais reflexões que completam o conjunto inicial podem ser tentadas todas as combinações de valores 0 e  $\pi$ .

No caso de estruturas não centrossimétricas as fases podem assumir valores entre 0 e  $2\pi$ . Para uma fase qualquer um símbolo que a represente pode ter qualquer valor entre 0 e  $2\pi$  e o que normalmente acontece é considerar uma indicação de fase através do processo de adição simbólica.

Outra técnica que pode ser usada é a dos *inteiros mágicos* (White e Woolfson, 1975)<sup>[59]</sup>, na qual um único símbolo representa várias fases. Essa técnica correlaciona os valores de fases desconhecidas com as relações sigma 2 e então escolhe apenas aqueles conjuntos de valores que satisfaçam os requisitos de que estes invariantes sigma dois sejam próximos de zero. *g.2.4) Fórmula da Tangente* 

Após atribuir os valores numéricos às respectivas fases do conjunto inicial de reflexões é necessário determinar as demais fases. Caso as fases  $\phi(\underline{k}) = \phi(\underline{h} - \underline{k})$  tenham seu valor verdadeiro a fórmula da tangente, equação (III.54), forneceria o valor mais provável de  $\phi(\underline{h})$ .

Como as novas fases são determinadas com poucas relações sigma 2, seus valores são aproximados e o emprego de pesos se faz necessário para que as fases incertas tenham menor influência na determinação das outras.

O programa MULTAN- $80^{[57]}$  considera o peso w(h) inversamente proporcional à variança V(h) e com uma boa aproximação proporcional a  $\alpha(h)$ , com w(h) =  $0.2\alpha$  se  $\alpha(h) \le 5$  e w(h) = 1 se  $\alpha(h) > 5$ .

A fórmula da tangente ponderada é dada por:

$$\operatorname{tg} \phi(\underline{h}) = \frac{\sum_{\underline{k}} w(\underline{k}) w(\underline{h} - \underline{k}) | E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k}) | \operatorname{sen}[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})]}{\sum_{\underline{k}} w(\underline{k}) w(\underline{h} - \underline{k}) | E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k}) | \cos[\phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h} - \underline{k})]} = \frac{T(\underline{h})}{B(\underline{h})} (111.59)$$

onde

$$\alpha(\underline{h}) = 2N^{-1/2} |E(\underline{h})| \left\{ T^{2}(\underline{h}) + B^{2}(\underline{h}) \right\}^{1/2}$$
(III.60)

# g.2.5) Figuras de Mérito

As figuras de mérito são quantidades que dão uma indicação da consistência interna de cada conjunto de fases.

A primeira figura de mérito que é usada é:

$$Z = \sum_{\underline{h}} \alpha(\underline{h})$$
(III.61)

onde  $\alpha(\underline{h})$  é dado pela equação (III.60). Z expressará a confiabilidade de um conjunto de fases. As melhores indicações de fases correspondem a valores grandes de Z, mas é conveniente, portanto, normalizar Z relacionando-o com o valor esperado de  $\alpha(\underline{h})$ . Desta maneira surge a figura de mérito absoluta, AFOM (absolute figure of merit):

$$AFOM = \frac{\sum_{\underline{h}} \left\{ \alpha(\underline{h}) - \left[ \alpha^{2}(\underline{h})_{R} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}}{\sum_{\underline{h}} \left\{ \left[ \alpha^{2}(\underline{h})_{R} \right]^{\frac{1}{2}} - \left[ \alpha^{2}(\underline{h})_{R} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}}$$
(III.62)

onde o valor esperado de  $\alpha(\underline{h})$  é dado por:

$$\left[\alpha^{2}(\underline{h})\right]_{E} = \sum_{\underline{k}} K^{2}(\underline{h}, \underline{k}) + \sum_{\underline{k}} \sum_{\underline{l}} K(\underline{h}, \underline{k}) K(\underline{h}, \underline{l}) \frac{I_{1}\left[K(\underline{h}, \underline{k})\right] \cdot I_{1}\left[K(\underline{h}, \underline{l})\right]}{I_{0}\left[K(\underline{h}, \underline{k})\right] \cdot I_{0}\left[K(\underline{h}, \underline{l})\right]}$$

com K( $\underline{h},\underline{k}$ ) dado pela equação (III.49), I<sub>0</sub> e I<sub>1</sub> são funções de Bessel<sup>[31]</sup> e se as indicações de fases são aleatórias, o valor esperado de  $\alpha^2(\underline{h})$  é dado por:

$$\left[\alpha^{2}\left(\underline{\tilde{h}}\right)\right]_{R} = \sum_{\underline{k}} K^{2}\left(\underline{\tilde{h}}, \underline{\tilde{k}}\right)$$

Os conjuntos de fases com probabilidade de serem corretas apresentam um AFOM entre 1,0 e 1,4.

Uma outra figura de mérito é  $\psi_0$ , definida como:

$$\Psi_{0} = \sum_{\underline{h}} \left| \sum_{\underline{k}} E(\underline{k}) E(\underline{h} - \underline{k}) \right|$$
(III.63)

onde a soma em  $\underline{k}$  se refere a todas as fases determinadas e a soma em  $\underline{h}$  se refere às reflexões cujos E's são pequenos ou zero.  $\psi_0$  apresenta valores baixos para um conjunto correto de fases.

-71 -

Pode-se também usar a figura de mérito "índice R" descrita por Karle e Karle (1966)<sup>[46]</sup>, dada por:

$$R = \frac{\sum_{\underline{h}} \left\langle \left| E(\underline{h})_{obs} \right| - \left| E(\underline{h})_{c} \right| \right\rangle}{\sum_{\underline{h}} \left| E(\underline{h})_{obs} \right|}$$
(III.64)

onde para cada E(h) no conjunto de fases que está sendo determinado, calcula-se

$$\mathbf{E}(\underline{\mathbf{\tilde{h}}})_{\mathbf{c}} = \mathbf{C}^{\prime} \quad \sum_{\underline{\mathbf{k}}} \mathbf{E}(\underline{\mathbf{\tilde{h}}}) \mathbf{E}(\underline{\mathbf{\tilde{h}}} - \underline{\mathbf{\tilde{k}}})$$

e C' é uma constante escolhida para satisfazer:

$$\sum_{\underline{h}} \left| E(\underline{h})_{obs} \right|^2 = \sum_{\underline{h}} \left| E(\underline{h})_{c} \right|^2$$

É conveniente definir uma figura de mérito C, figura de mérito combinada, baseada em Z,  $\psi_0$  e R:

$$C = w_1 \frac{AFOM - AFOM_{min}}{AFOM_{max} - AFOM_{min}} + w_2 \frac{(\Psi_0)_{max} - \Psi_0}{(\Psi_0)_{max} - (\Psi_0)_{min}} + \omega_3 \frac{R_{max} - R}{R_{max} - R_{min}} (III.65)$$

onde  $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$  são pesos e  $0 \le C \le 3.0$ .

g.3) Mapas de E( h)

Resultam de sínteses de Fourier, tendo como coeficientes os fatores de estrutura normalizados  $E(\underline{h})$ . Após a obtenção dos mapas de  $E(\underline{h})$ , é feita uma pesquisa dos picos mais altos no mapa, colocando-os em ordem decrescente. Em seguida, emprega-se critérios estereoquímicos para calcular distâncias e ângulos entre os picos selecionados, resultando eventualmente uma ou mais interpretações do fragmento molecular encontrado.

Em muitos casos o mapa mostra a molécula inteira e quando mostrar apenas um fragmento pode-se usar, por exemplo, a síntese Fourier diferença para se obter a estrutura completa.

# III.2 Refinamento por Mínimos Quadrados [66,68]

# III.2.1 Algebra do Método

Nos capítulos anteriores foram discutidos alguns métodos que permitem a obtenção de um modelo de estrutura completo. O próximo estágio se refere ao método de refinamento deste modelo com o objetivo de se obter os mais precisos parâmetros posicionais e térmicos que os dados experimentais permitem.

Do modelo aproximado conhece-se as posições atômicas, bem como os fatores de temperatura e desses pode-se calcular os fatores de estrutura para todas as reflexões h = (h, k, 1) medidas. Se o modelo de estrutura obtido é bom, é de se esperar que os fatores de estrutura calculados  $|F_c(h)|$  se aproximem dos fatores de estrutura observados  $|F_0(h)|$ , a menos de um fator de escala K.

Para avaliar a consistência entre o modelo da estrutura e a estrutura real, define-se o índice de discordância, fator R, que é dado por:

$$R = \frac{\sum_{\underline{h}} \left\{ \left| F_{q}(\underline{h}) \right| - \left| F_{q}(\underline{h}) \right| \right\}}{\sum_{\underline{h}} \left| F_{q}(\underline{h}) \right|}$$
(III.66)

onde os  $|F_0(h)|$  são calculados quando da redução de dados e o fator de estrutura calculado é dado pela equação (II.13)

$$F_{c}(\underline{\tilde{h}}) = \sum_{j=1}^{N} f_{j} \exp(2\pi i \underline{\tilde{h}} \cdot \underline{r}_{j})$$
(III.67)

onde  $f_i = f_{0i} \cdot exp(-2\pi^2 \underline{h}^T U \underline{h})$ .

A quantidade mais comumente minimizada é a função:

$$\mathbf{M} = \sum_{j=1}^{n_{r}} \mathbf{w}(\underline{\mathbf{h}}_{j}) \left\{ \left| F_{0}(\underline{\mathbf{h}}_{j}) \right| - \mathbf{K} \right| F_{c}(\underline{\mathbf{h}}_{j}) \right| \right\}^{2}$$
(III.68)

onde  $n_r é$  o número total de reflexões  $(j = 1, ..., n_r)$  e  $w(\underline{h}_j)$  é o peso aplicado a cada reflexão de forma que as observações tenham igual peso estatístico e cujo valor normalmente é o recíproco da variança de cada reflexão,

$$\mathbf{w}(\underline{h}_{j}) = \frac{1}{\sigma^{2} \left[ F_{0}(\underline{h}_{j}) \right]}$$
(III.69)

Da equação (III.67) vê-se de  $F_c(h)$  é função dos parâmetros: posição dos átomos, fatores de escala e térmicos (anisotrópicos ou isotrópicos), isto é,  $F_c(h) = \phi(p_i)$ , com i=1, 2,...,m, onde m é o número de parâmetros (variáveis)  $p_i$ .

Logo, a quantidade M é também função desses parâmetros.

Estando próximo da estrutura real, a função M deve se aproximar de um mínimo, ou seja:

$$\frac{\partial M}{\partial p_i} = 0 \tag{111.70}$$

O conjunto de equações obtidas de (III.70) tem como incógnitas os parâmetros  $p_i$ . Essas equações não são lineares nas incógnitas  $p_i$ , porque elas são funções de  $p_i$  através da equação (III.67).

Com o objetivo de se obter equações lineares em  $p_i$ ,  $|F_c(\underline{h}_j)|$  será expressado como uma série de Taylor, desprezando-se os termos não lineares em  $\delta p_i = p_i - p_i$ , onde  $p_i$  são os parâmetros obtidos do modelo de estrutura. Assim,

$$\left| F_{c}(\underline{h}_{i}) \right| = \left| F_{c}(\underline{h}_{i}) \right|^{o} + \sum_{k=0}^{m} \frac{\partial \left| F_{c}(\underline{h}_{i}) \right|^{o}}{\partial p_{k}} \delta p_{k}$$
(III.71)

para o j-ésimo valor de  $|F_c(h_j)|$ , onde o superíndice "•" indica que a função é calculada em  $p_k$ .

Substituindo (III.71) em (III.68), vem:

$$M = \sum_{j=1}^{n_{r}} w(\underline{h}_{j}) \left\{ \left| F_{0}(\underline{h}_{j}) \right| - K \left| F_{c}(\underline{h}_{j}) \right|^{o} - K \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial \left| F_{c}(\underline{h}_{j}) \right|^{o}}{\partial p_{k}} \delta p_{k} \right\}^{2} \quad (111.72)$$

Aplicando a equação (III.70), tem-se:

$$\sum_{k=1}^{m} c_{ik} \,\delta p_k = b_i \tag{III.73}$$

onde

$$c_{ik} = \sum_{j=1}^{n_r} k w(\underline{h}_j) \frac{\partial |F_c(\underline{h}_j)|^{\circ}}{\partial p_i} \frac{\partial |F_c(\underline{h}_j)|^{\circ}}{\partial p_k}$$
  

$$\Delta_j = |F_0(\underline{h}_j)| - K |F_c(\underline{h}_j)|^{\circ}$$
  

$$b_i = \sum_{j=1}^{n_r} w(\underline{h}_j) \Delta_j \frac{\partial |F_c(\underline{h}_j)|^{\circ}}{\partial p_i}$$
(III.74)

e

Como i =1, 2,..., m, a equação (III.73) dá um conjunto de m equações com m incógnitas  $\delta p_k$ . Essas equações são denominadas de *equações normais*.

Na equação (III.71) foram desprezados os termos não lineares. E de se esperar que os desvios  $\delta p_k$  não levem os valores aproximados  $p_k^{*}$  aos valores reais  $p_k$ , mas sim a novas aproximações. O método deve ser repetido um certo número de vezes, até que a quantidade Q, definida abaixo, seja insignificante:

$$Q = \sum_{k=1}^{m} \left\{ \frac{\delta p_i}{\sigma(p_i)} \right\}^2$$
(111.75)

No último ciclo de refinamento tem-se as melhores aproximações para os parâmetros que os dados permitem.

Da equação (III.73), considerando apenas uma reflexão tem-se:

$$\sum_{k=1}^{m} K \frac{\partial \left| F_{c}(\underline{h}_{j}) \right|^{\circ}}{\partial p_{k}} \delta p_{k} = \left| F_{0}(\underline{h}_{j}) \right| - K \left| F_{c}(\underline{h}_{j}) \right|^{\circ}$$
(III.76)

como j=1,..., n<sub>r</sub>, tem-se n<sub>r</sub> equações, denominadas de *equações observacionais*.

### III.2.2 Estimativa do Desvio Padrão, $\sigma(p_i)^{[69]}$

Da equação (III.73), supondo que a matriz cujos elementos são  $c_{ik}$  possa ser aproximada para seus elementos diagonais, vem:

$$c_{ii} = \sum_{j=1}^{n_r} w(\underline{h}_j) g_j^2$$
(III.77)

onde

$$g_{j} = \frac{\partial \left| F_{c}(\underline{h}_{j}) \right|^{o}}{\partial p_{i}} \qquad e \qquad b_{i} = \sum_{j=1}^{n_{r}} w(\underline{h}_{j}) \Delta_{j} \cdot g_{j}$$

A equação (III.73) é reescrita na forma:

$$\sum_{i} c_{ii} \delta p_i = b_i$$
 (III.78)

O desvio  $\delta p_i$  é determinado de (III.78) e vale:

$$\delta \mathbf{p}_{i} = \frac{\mathbf{b}_{i}}{\mathbf{c}_{ii}} = \frac{\sum_{i} \mathbf{w}(\underline{\mathbf{h}}_{i}) \Delta_{i} \cdot \mathbf{g}_{i}}{\sum_{i} \mathbf{w}(\underline{\mathbf{h}}_{i}) \mathbf{g}_{i}^{2}}$$
(III.79)

A variança do parâmetro i é dada por:

- 75 -

$$\sigma^{2}(\mathbf{p}_{i}) = \frac{\sum_{i} \mathbf{w}^{2}(\underline{h}_{i}) g_{i}^{2} \sigma^{2}(F_{0}(\underline{h}_{i}))}{\left\{\sum_{i} \mathbf{w}(\underline{h}_{i}) g_{i}^{2}\right\}^{2}}$$

(III.80)

Se w( $\underline{h}_{j}$ ) =  $\frac{1}{\sigma^{2}(F_{0}(\underline{h}_{j}))}$ , a equação (III.80) dá:

$$\sigma^{2}(\mathbf{p}_{i}) = \frac{1}{\sum_{j} w(\underline{h}_{j})g_{j}} = \frac{1}{c_{ii}}$$

ou

$$\sigma(p_i) = (c_{ii})^{-1/2}$$
 (III.81)

Se w( $\underline{h}_i$ ) =  $\frac{K}{\sigma^2(F_0)}$ , isto é, se os pesos são proporcionais aos recíprocos

da variança

$$\sigma^{2}(\mathbf{p}_{i}) = \frac{1}{c_{ii}} \frac{\sum_{i} \mathbf{w}(\underline{h}_{i}) \Delta_{i}^{2}}{(n_{r} - m)}$$
(III.82)

Da análise da equação (III.82) vê-se que o desvio padrão do parâmetro  $p_i$  é função de  $\frac{1}{n_r - m}$ , onde  $n_r$  é o número de reflexões medidas e m é o número de parâmetros. O objetivo do processo de refinamento é ajustar os parâmetros posicionais e térmicos dos átomos na cela de modo a se obter uma melhor concordância entre os valores experimentais  $|F_0|$  e os valores calculados  $|F_c|$ . Para que isso ocorra é necessário que  $n_r \gg m$ , onde  $n_r$  é o número de reflexões coletadas e m o número de parâmetros refinados. Na prática, para se obter um refinamento satisfatório, a razão entre o número de reflexões e o número de parâmetros deveria ser  $\frac{n_r}{m} \ge 5$ .

Um refinamento satisfatório implica em se obter uma boa concordância entre os  $|F_0| \in |F_c|$ , expressa em termos de um baixo valor do fator R. Além disso, o mapa de densidade eletrônica não deve apresentar regiões de densidade (positiva ou negativa) inexplicáveis e a máxima razão entre o desvio e o desvio padrão estimado de cada parâmetro refinado deve ser insignificante. Por último, a imagem do modelo deve ser razoável dentro dos limites da geometria molecular conhecida, isto é, os ângulos e distâncias interatômicas das lígações devem ser os esperados dentro dos erros experimentais.

# III.2.3 Indices de Discordância

Para avaliar a consistência entre o modelo da estrutura e a estrutura real define-se os índices de discordância:

- fator R, dado pela expressão (III.66):

$$R = \frac{\sum_{\underline{h}} \left[ \left| F_{0}(\underline{h}) \right| - \left| F_{c}(\underline{h}) \right| \right]}{\sum_{\underline{h}} \left| F_{0}(\underline{h}) \right|}$$

- fator  $R_w$  (indice de discordância ponderada):

$$R_{w} = \left\{ \frac{\sum_{\underline{h}} w(\underline{h}) \left[ \left| F_{0}(\underline{h}) \right| - K \left| F_{c}(\underline{h}) \right| \right]^{2}}{\sum_{\underline{h}} w(\underline{h}) \left| F_{0}(\underline{h}) \right|^{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Para um modelo de estrutura bem refinado o valor de R aproxima-se de um valor pequeno. Tipicamente no final do refinamento com parâmetros térmicos isotrópicos o valor de R converge para cerca de 10% e com parâmetros térmicos anisotrópicos o valor de R converge para cerca de 4%. Capítulo IV A Estrutura Cristalina e Molecular de um Complexo de Níquel: [Ni<sup>11</sup> (DPEH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O: Dinitrato de bis (Diacetilmonooxima-β-Piridil-(2)-Etilimina) Níquel(II) Dihidratado

# IV.1 Introdução [70]

O interesse no estudo desse complexo de níquel está relacionado com o fato de que muitos complexos de metais de transição são essenciais para regular o metabolismo de organismos vivos, havendo particular interesse nos complexos de Ni, Fe, Cu e Co em reações de transferência de elétrons e prótons, a exemplo de reações a nível intracelular, onde os ions dos metais estão ligados a sítios ligantes que possuem prótons dissociáveis.

Estes elementos inorgânicos desempenham papel fundamental nos sistemas biológicos auxiliando na captação e transporte de oxigênio e gás carbônico, armazenamento de energia, transporte de elétrons e fornecimento de ions para a manutenção do equilíbrio osmótico e dos mecanismos de ativação da membrana celular. Sua importância se estende ainda à estabilidade conformacional de biomoléculas, além de proporcionarem centros de reatividade extremamente versáteis em enzimas.

É necessário, portanto, para um melhor entendimento destas propriedades que se conheça as estruturas cristalinas e moleculares de complexos destes elementos e no caso presente, do complexo  $[Ni^{II} (DPEH)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ .

Esse complexo de níquel em estudo foi sintetizado pelo Mestre Noel Massinhan Levy<sup>[70]</sup> e pelo Prof. Dr. César Vitório Franco do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, a partir de uma solução alcoólica de 2 moles do ligante DPEH (Diacetilmonooxima- $\beta$ -Piridil-(2)-Etilimina), cuja estrutura está representada na figura IV.1, para cada mol de [Ni (OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]·(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, resultando em cristais em forma de agulhas de coloração marrom avermelhado ([Ni<sup>II</sup> (DPEH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). A figura IV.2 representa a estrutura do complexo [Ni<sup>II</sup> (DPEH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.



Figura IV.1 - Estrutura do ligante DPEH.



Figura IV.2 - Estrutura do complexo [Ni<sup>II</sup> (DPEH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

### IV.2 Obtenção da Cela Unitária e a Coleta de Dados

Dos cristais fornecidos por Noel<sup>[70]</sup>, de coloração marrom avermelhada, foi escolhido um monocristal de forma prismática cujas dimensões aproximadas são  $0.5 \times 0.13 \times 0.08$  mm.

Esse monocristal foi colocado em uma haste de vidro e montado na cabeça goniométrica do difratômetro automático CAD-4, na interseção dos eixos k,  $\phi \in \omega$  (seção II.1.1), à temperatura de 298 K.

Foi utilizada uma fonte de raios X com anodo de molibdênio, alimentada por uma tensão de 40kV e uma corrente de 30mA. A radiação foi monocromatizada com cristal de grafita, tendo o comprimento de onda  $\lambda(MoK\alpha) = 0.71073$  Å.

Para obtenção da cela unitária foram utilizadas 25 reflexões centradas automaticamente com o ângulo  $\theta$  no alcance: 10,0 <  $\theta$  < 16,16°. A cela obtida é monoclínica de face centrada (C), cujos parâmetros, com desvios padrão entre parênteses, são: a = 8,052(2), b =18,702(2), c =18,653(4)Å,  $\beta$  =103,22(2)° e V = 2887(2)Å<sup>3</sup>.

A coleta de dados foi realizada com o método de varredura ômega( $\omega$ ), com o ângulo  $\theta$  variando de 0 a 25°. Como a cela é monoclínica a coleta de dados foi feita em 1/4 do espaço recíproco, com um alcance para os índices h, k, 1 de: -10  $\leq$  h  $\leq$  10, 0  $\leq$  k  $\leq$  22 e 0  $\leq$  1  $\leq$  22. A velocidade de varredura variou de 3,85 a 6,67°/min e o ângulo de varredura variou segundo a equação  $0,80 + 0,35 \times tg \theta$ .

O processo no qual as reflexões a serem coletadas foram derivadas, foi o modo ZIG-ZAG, segundo os limites definidos para os índices h, k e l, iniciando com a reflexão (10, 0, 0), na sequência lhk.

Duas reflexões padrão foram utilizadas:  $(2\ \overline{2}\ 9)$  e  $(0\ 0\ 10)$ , não sendo verificada nenhuma variação apreciável nas intensidades das mesmas durante toda a coleta de dados, as quais foram medidas a cada 3600 s.

Sendo a cela monoclínica centrada, a coleta de dados foi feita levando em conta a ausência de reflexões quando h + k = 2n + 1 (n é um inteiro), reduzindo o número de reflexões a serem coletadas.

## IV.3 Análise dos Dados e Determinação do Grupo Espacial

Utilizando-se as equações (II.3) procedeu-se à redução dos dados levando em conta apenas os fatores de polarização e Lorentz. Não foi realizada nenhuma correção por absorção devido ao baixo valor do coeficiente de absorção,  $\mu = 7,36$  cm<sup>-1</sup>.

Resultarám 2706 reflexões, sendo 2538 reflexões únicas, com  $R_{int} = 4,15\%$  (equação II.4). O número de reflexões com I >  $2\sigma(I)$  e I >  $3\sigma(I)$  foi de 1656 e 1348, respectivamente.

O número de moléculas por cela unitária foi determinado a partir da equação (II.14), onde V = 2887(2) Å<sup>3</sup>, M<sub>r</sub> = 629,27. Na hipótese da existência de quatro moléculas por cela unitária Z = 4, calcula-se uma densidade de 1,448 g·cm<sup>-3</sup>, valor próximo do esperado para complexos de Ni com ligante orgânico.

Conhecendo o número de moléculas e levando em conta as condições de possíveis reflexões:

hk1 : h + k = 2n h01 : l = 2n (h = 2n) 0k0 : (k = 2n)tem-se uma ambiguidade na determinação do grupo espacial, havendo possibilidades dos grupos Cc e C2/c. A estrutura foi resolvida no grupo espacial Cc (n<sup>o</sup>9) e posteriormente a determinação da estrutura indicou que o átomo de Ni não poderia se situar em um centro de inversão, indicando que a escolha do grupo espacial foi correta. A origem está no plano de reflexãotranslação c, com eixo único b. A caracterização desse grupo espacial é feita na figura IV.3, onde:

····· — plano de reflexão-translação c normal ao plano de projeção





Figura IV.3 - O grupo espacial Cc.

Neste grupo, as coordenadas das posições equivalentes são:

$$\left(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) + x, y, z; x, \overline{y}, \frac{1}{2} + z$$

Um resumo dos dados cristalográficos é dado na tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Resumo dos dados cristalográficos.

Fórmula molecular	$[Ni^{11} (DPEH)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
Peso molecular	629,27
sistema cristalino	monoclínico
a(A)	8,502(2)
b(Å)	18,702(2)
c(Å)	18,653(4)
β(*)	103,22(2)
V(Å3)	2887(2)
Z (nº de moléculas/cela unitária)	4
$d_c (g \cdot cm^{-3})$	1,448
$\lambda(MoK\alpha)$	0,71073
μ (cm <sup>-1</sup> )	7,36
dimensões dos cristais (mm)	$0,5 \times 0,13 \times 0,08$
reflexões únicas	2538
reflexões com $I > 3\sigma(I)$	1348
reflexões com $I > 2\sigma(I)$	1656
grupo espacial	Cc
F(000)	1312

# IV.4 Solução e Refinamento da Estrutura

Devido à presença de um átomo pesado (átomo de Ni, nº atômico 28), optou-se pelo *método de Patterson* (seção III.1.1) para se resolver o problema da fase, com a determinação das coordenadas atômicas fracionárias do átomo de Ni. Usou-se na aplicação desse método o sistema de programas SHELXS-86 (Sheldrick, 1986)<sup>[72]</sup>, tendo como critério para as reflexões observadas I >  $2\sigma(I)$ .

A partir das coordenadas das posições equivalentes para o grupo espacial Cc, o vetor interatômico entre átomos de Ni é: 0,0; 2y; 0,5 ou operando a translação 0.5; 0.5; 0 (centrado C): 0.5; 2y + 0.5; 0.5.

Na tabela IV.2 tem-se os picos do mapa de Patterson calculados pela expressão (III.4) e os correspondentes vetores interatômicos.

•				
	X	у	Z	pico
1 -	0,0000	0,0000	0,0000	999
2-	0,5000	0,7500	0,5000	345
3-	0,2098	0,1658	0,4218 ·	134
4-	0,1792	0,0801	0,9948	87
5-	0,9800	0,000	0,1607	68
6-	0,1625	0,1680	0,4824	67
7-	0,1760	0,0000	0,1594	63
8-	0,0594	0,0212	0,1103	63

Tabela IV.2 – Picos e vetores interatômicos do mapa de Patterson.

Analisando a tabela IV.2, vê-se que o pico 2 relaciona átomos de Ni. O vetor interatômico de coordenadas 0,5; 0,75; 0,50 corresponde ao vetor 0,5; 2y + 0,5; 0,5. Logo, pode-se concluir que:

$$2y + 0.5 = 0.75$$
 ou  $y = 0.125$ 

Como as coordenadas x e z da origem neste grupo espacial não são determinadas por simetria, escolheu-se x = 0 e z = 0. Logo, as coordenadas atômicas fracionárias do átomo de Ni são:

$$\frac{x}{a} = 0; \frac{y}{b} = 0,125 e \frac{z}{c} = 0$$

Os fatores de espalhamento para os átomos, exceto os de hidrogênio, são dados por Cromer e Mann(1968)<sup>[74]</sup> e as correções para dispersão anô-

- 83 -

mala são dadas por Cromer e Liberman (1970)<sup>[75]</sup>. Para os átomos de hidrogênio os fatores de espalhamento são aqueles dados por Stewart, Davidson e Simpson (1965)<sup>[76]</sup>.

Uma estimativa do fator de escala e do fator de temperatura isotrópico médio foi obtida pelo *método de Wilson* (seção II.5), resultando nos valores de K = 1,7549 e U<sub>m</sub> = 0,065 Å<sup>2</sup>, respectivamente.

A localização dos demais átomos, exceto os de hidrogênio, foi feita utilizando-se sucessivas *sínteses de Fourier diferença* (seção III.1.1.b) e *refinamento* por mínimos quadrados (seção III.2) com os parâmetros térmicos isotrópicos e mantendo fixas as coordenadas x/a = 0 e z/c = 0 do átomo de Ni. Usou-se como critério para as reflexões observadas I > 3 $\sigma$ (I) e o fator R foi de 0,0731 para todos os átomos localizados, exceto os átomos de hidrogênio.

Os átomos de hidrogênio foram localizados geometricamente com o fator de temperatura igual a 0,10Å<sup>2</sup>. Os átomos de hidrogênio das duas moléculas de água foram localizados nos mapas de Fourier diferença, sendo que nos mesmos não foi possível localizar o hidrogênio H(02) da hidroxila do N(23).

Por último, fez-se o refinamento por mínimos quadrados com matriz blocos de todos os átomos, exceto os de hidrogênio, com fatores de temperatura anisotrópicos. Neste estágio usou-se como critério para as reflexões observadas  $I > 2 \sigma(I)$ , com o intuito de aumentar a razão entre o número de reflexões e o número de parâmetros (seção III.2.b) a refinar em cada ciclo. O número de parâmetros refinados foi de 371.

O esquema de pesos usados nos estágios finais de refinamento foi: w =  $k'[\sigma^2(F_0) + c|F_0|^2]^{-1}$ , com k' = 1,2532 e c = 0,001.

Os fatores R e R<sub>w</sub> finais são: R = 0,0594 e R<sub>w</sub> = 0,0544. A máxima razão entre o desvio (shift) e o desvio padrão estimado de cada parâmetro refinado foi de 0,068 e a máxima e mínima densidade no mapa de Fourier diferenca em eÅ-<sup>3</sup> foi de 0,46 e -0,41, respectivamente.

As coordenadas fracionárias dos átomos, exceto os de hidrogênio, são dadas na tabela IV.3 e os correspondentes fatores de temperatura anisotrópicos na tabela IV.4. As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio e a lista dos fatores de estrutura observados e calculados são dados no apêndice A.

As sínteses de Fourier diferença e o refinamento da estrutura foram feitos usando o programa SHELX-76 (Sheldrick, 1976)<sup>[71]</sup>

Tabela IV.3 – Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura isotrópicos equivalentes com desvios padrão estimados entre parênteses para os átomos, exceto os de hidrogênio.

Atom 	X/A	Y/E	Z/C	BeasA
Ni	0+0	0,1250(1)	0,0	2,38(3)
N(11)	-0,1529(8)	0,0373(4)	0,0214(4)	2,6(3)
N(12)	0,069(1)	0,1478(4)	0+1101(4)	2,9(3)
N(13)	0,200(1)	0,1793(4)	0+0067(5)	3,2(3)
C(11)	-0,214(1)	0:0419(5)	0,0823(8)	3,0(3)
C(12)	-0,286(1)	-0,0170(7)	0,1032(3)	4,5(4)
C(13)	-0;298(2)	-0,0804(7)	0,0608(7)	5,4(5)
C(14)	-0,235(1)	-0,0330(5)	0.0009(5)	4.5/2)
C(15)	-0,161(1)	-0.0213(5)	-0.0142(5)	7,1(7)
0(13)	-0,192(1)	0.1095(5)	0.102(0)	011107
C(17)	-0.021(1)	0.1057/5\	V/140/101	491(4) 4974(4)
0(15)	0,194(1)	0,1884(5)	0,1309(5)	4+1(4)
C(19)	0,276(1)	0,2094(5)	0+0719(7)	2.8(4)
C(110)	0,255(1)	0,2140(6)	0,2079(6)	5,4(4)
C(111)	0,441(2)	0,2410(7)	0,0899(7)	6,6(5)
0(1)	0,2785(8)	0,2172(4)	-0,0439(4)	5,1(3)
N(21)	-0.170(1)	6.0107/45	a	
N(22)	-0.041(1)	0,1019(4)	-0+0222(4)	391(3)
N(23)	0,194(1)	0,0519(4)	-0.0035(4)	2,0(3)
0(21)	-0,295(1)	0,2090(3)	-0,0845(5)	3+2(3)
C(22)	-0,394(1)	0,2689(8)	-0,1049(6)	4+3(4)
0(23)	-0,360(1)	0,3300(6)	-0,0307(3)	4+4(4)
U(24) D(05)	-0+237(2)	0.3318(6)	-0+0012(6)	4+7(4)
0(23)	-0 + 144(1)	0,2696(6)	0,0136(5)	3,5(4)
C(27)	-0:190/21	0+1414(5)	-0,1288(8)	4,3(4)
0(28)	0.059(1)	0+1247(3)	-071348(5)	4:5(4)
C(29)	0,205(1)	0,0383(5)	-0.0723(A)	394(3)
C(210)	0,049(1)	0,0347(6)	-0+2066(6)	5,8(5)
D(21))	0,354(1)	0,0071(7)	-0+0902(7)	7,1(5)
0(2)	0,3262(9)	0,0327(4)	0+0480(4)	5+1(3)
N(31)	-0,632(2)	0.1420/51	-0.7015//)	5 c
0(831)	-0,525(1)	0,1355(5)	-0.3279(5)	01214) 7-7(A)
D'(N31)	-0,639(1)	0,2231(5)	-0+2865(6)	8,5(4)
0*(831)	-0,724(2)	0,1225(5)	-0,2848(9)	13.6(8)
N(32) O(N70)	-0.330(2)	-0+0892(3)	-0,2014(3)	5,4(4)
U(N32) D/(N33)	+0,195(1)	-0,1098(5)	-0+1740(5)	8.0(4)
0 (R32) 0*(N32)	-0:331(1)	-0,0257(3)	-0,2134(7)	10.1(5)
e vnez/	V/DOCESV	-0+1592(0)	-0.518(1)	13+4(7)
Ū(₩1)	0,1291(9)	0,2274(4)	-0,1850(4)	5.173
Ū(₩2)	0,3157(9)	0,0237(4)	0.1835(4)	5+4(3) :

 $B_{eq} = \frac{3}{4} \sum_{i,j} B_{ij} \left( \underline{a}_i \cdot \underline{a}_j \right)$ 

Hamilton, 1959<sup>[78]</sup>.

Tabela IV.4 –	Parâmetros	tér micos	anisotrópicos	com	desvios	padrão	esti-
	mados entre	e parêntes	ses.				

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2.3)	U(1;3)	U(1+2)
Ni	0,0348(6)	0,0349(3)	0,0313(6)	0,0013(8)	0,0061(5)	-0,0009(8)
N(11)	0.021(4)	0,033(5)	0,044(5)	0,000(4)	0,004(4)	0,004(4)
N(12)	0.041(5)	0,037(5)	0,031(5)	-0.001(4)	0,003(4)	0+002(4)
N(13)	0.036(5)	0,041(6)	0,044(6)	-0:010(4)	0,010(5)	0,000(4)
0(11)	0.019(5)	0,050(7)	0,049(7)	0,009(3)	0,017(5)	-0,012(5)
0(12)	0.037(6)	0,09(1)	0,045(7)	0,008(7)	0,014(6)	-0,005(7)
0(12)	0,072(9)	0,072(9)	0,038(9)	0,031(8)	0,027(7)	-0,008(7)
DITAT	0.058(8)	0.050(8)	0.033(3)	-0,008(3)	0,012(7)	-0:010(3)
0(14)	0,038(4)	0.034(7)	0.046(6)	0,002(5)	0+009(5)	-0,002(5)
0(10)	0.049(9)	0.054(8)	0:039(3)	0,002(3)	0,028(5)	0,000(3)
0(10)	0,047(7)	0.047(7)	0.039(6)	-0,003(3)	0,018(6)	0,018(7)
0(1/)	A A70/41	0.040(4)	0.041(6)	0.002(5)	0,000(a)	0,017(5)
	0,037(3)	0,071(4)	0.071(8)	0.0	0,0114	0,0
U(19)	01034(0)		0.049(7)	-0.020(6)	-0.010(7)	0,018(7)
0(110)	0.0/9(9)	0,085(8)	01048(77	-0,010(2)	-0.009(8)	-0.013(8)
6(111)	0+087(9)	0 10(1)	0:022(5)	0.007(5)	0.014(4)	-5,023(4)
0(1)	0,043(5)	0,083(8)	0,088(3)	0,00,00	0,01,010	
87.013	0.045(5)	6-038(5)	0+040(5)	-0,003(4)	0,022(5)	-6+007(4)
8(22)	0.047(5)	0,034(5)	0,030(4)	-0+005(4)	0,015(4)	0,062(4)
N(23)	0.059(6)	0,035(5)	0,040(7)	-0,008(5)	0,027(6)	0,000(5)
0(21)	0,023(6)	0,060(8)	0,031(5)	0,012(3)	-0,005(5)	-0,017(5)
0(22)	0,071(8)	0,042(7)	0,053(7)	0,013(5)	0,020(5)	0,028(6)
6(23)	0.052(8)	0.058(8)	0,050(7)	0,021(7)	0+019(5)	0,031(7)
0(24)	0.075(9)	0,035(8)	0,072(9)	0,011(6)	0,023(8)	0,008(6)
0(25)	0,057(7)	0.039(7)	0,041(6)	0,002(5)	0.017(6)	0,000(3)
E(26)	0.039(7)	0;068(8)	0,055(7)	-0,008(8)	0,004(3)	-0,015(8)
n(27)	0.070(8)	0,034(8)	0,035(6)	0,009(6)	-0,002(6)	-0,007(7)
C(28)	0,060(7)	0,038(4)	0,037(6)	0:009(5)	6,025(8)	-0:008(a)
0(29)	0,044(8)	0,041(3)	0,035(6)	-0,023(5)	0,037(6)	-0,030(3)
6(210)	0.071(9)	0,094(9)	0,033(8)	-0,018(7)	0,033(7)	0,000(7)
07211)	0.058(3)	0,12(1)	0,11(1)	0,011(9)	0,058(8)	0,031(8)
0(2)	0,043(4)	0,078(6)	0,033(5)	0,002(5)	-0,008(4)	0,021(4)
				0 004//0	0.074(7)	-0-014(7)
N(31)	0+085(9)	0+040(7)	0,080(8)	0,004(3)	0.033(7)	0.014(7)
0(N31)	0,039(7)	0,138(9)	0+080(2)		0,043(3)	-0-010(4)
07(031)	0,095(7)	0,047(5)	0,18(;)	-0:019(7)	0,022(77	-0,010(0) -0,005(9)
0"(831)	0,17(1)	0,072(8)	0,33(2)			-0,000(0)
H(32)	0,059(8)	0,070(9)	0,075(8)	-0;012(/)		0.010(7)
0(N32)	0,074(7)	0,137(9)	0+082(7)	- UFU2/(8) A.AA5/AN	0,047/9)	6.012(7)
0,(M35)	0,117(9)	0,084(8)	0+19(1)	010001777 0 015700		-0.003/21
0*(N32)	0,075(9)	0,0/5(8)	0+52(2)	0.010(2)	-0.000755	V7920111/
0(11)	0.044(5)	0.058(5)	0,059(5)	0,015(4)	0.017(4)	-0+007(4)
0/0017	0.047(5)	0+071(4)	0,057(5)	0,011(5)	0.011(4)	0,000(4)
U (Will)	0,001/01	0,0,1,0,				

- 86 -SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO = IFOSC FÍSICA

# IV.5 Descrição da Estrutura

A figura IV.4 é uma vista em perspectiva da molécula do complexo de níquel com elipsóides de vibração térmica (programa ORTEP)<sup>[73]</sup>, com identificação de todos os átomos, exceto os de hidrogênio, mostrando as pontes de hidrogênio.



Figura IV.4 – Vista em perspectiva da molécula com identificação dos átomos, mostrando as pontes de hidrogênio.

Todas as distâncias e ângulos das ligações são os esperados dentro dos erros experimentais. Na tabela IV.5 se encontram as distâncias e ângulos das ligações com desvios padrão estimados entre parênteses para os atomos não H.

# Tabela IV.5 – Distâncias e ângulos das ligações com os desvios padrão entre parênteses.

.

Ni	-	N(11)	2,158(7)	N(11)	-	Ni	-	N(12)	90,9(3)
Ni	-	N(12)	2,048(7)	N(11)	-	Ni	-	N(13)	163+6(3)
Ni	-	N(13)	2,181(8)	N(11)	-	Ni	-	N(21)	100.5(3)
Ni	-	N(21)	2,129(8)	N(11)	-	Ni	-	N(22)	93+2(3)
Ni	-	N(22)	2,040(7)	N(11)	-	Ni		N(23)	92,3(3)
Ni	-	N(23)	2+167(9)	N(12)	-	Ni	-	N(13)	76,5(3)
N(11)	-	C(11)	1,35(1)	N(12)	-	Ni	-	N(21)	93,7(3)
N(11)	-	C(15)	1,33(1)	N(12)	-	Ni	-	N(22)	173+4(3)
N(12)	-	C(17)	1,43(1)	N(12)	-	Nj	-	N(23)	98,1(3)
N(12)	-	C(18)	1+29(1)	N(13)	-	Ni	-	N(21)	91+0(3)
N(13)	-	C(19)	1+25(1)	N(13)	-	Ni	-	N(22)	98,4(3)
N(13)	-	0(1)	1+36(1)	N(13)	<b>-</b> `	Ni	-	N(23)	79,2(3)
C(11)	-	C(12)	1,36(2)	N(21)	-	Ni	-	N(22)	90+7(3)
C(11)	-	C(16)	1+48(1)	N(21)	-	Ni	-	N(23)	162+4(3)
C(12)	-	C(13)	1+42(2)	N(22)	-	Ni	-	N(23)	75,5(3)
C(13)	-	C(14)	1,35(2)	C(11)	-	N(11)	-	C(15)	119,4(8)
C(14)	-	C(15)	1,39(1)	C(17)	-	N(12)	-	C(18)	119,7(8)
C(16)	-	C(17)	1,49(2)	C(19)	-	N(13)	-	0(1)	116,5(8)
C(18)	-	C(19)	1,48(2)	N(11)	-	C(11)	-	E(12)	119,7(9)
C(18)	-	C(110)	1,49(1)	N(11)	-	C(11)	-	Ç(16)	118,4(9)
C(19)	-	C(1))	1+49(2)	C(12)	-	C(11)	-	C(16)	121,8(9)
N(21)	-	C(21)	1,38(1)	C(11)	-	C(12)	-	C(13)	120,(1)
N(21)	-	C(25)	1+32(1)	C(12)	-	6(13)	-	C(14)	120+(1)
N(22)	-	C(27)	1+50(1)	C(13)	-	C(14)	+	C(15)	117,(1)
N(22)	-	C(28)	1,27(1)	N(11)	-	C(15)	-	C(14)	124+1(9)
N(23)	-	C(29)	1+27(1)	C(11)	•	C(16)	-	C(17)	114+6(9)
N(23)	-	0(2)	1,38(1)	N(12)	-	C(17)	-	C(13)	112,0(9)
C(21)	-	C(22)	1+40(1)	N(12)	-	C(18)	-	C(19)	115+3(9)
C(21)	-	C(26)	. 1+48(1)	N(12)	-	C(18)	-	C(110)	124+0(9)
C(22)	-	C(23)	1,40(2)	U(19)	-	C(13)	-	C(110)	120,7(9)
C(23)	-	C(24)	(1+34(2))	N(13)	-	C(19)	-	C(18)	117+1(9)
C(24)	-	C(25)	1+40(2)	N(13)	-	C(19)	-	C(111)	122+(1)
0(23)	-	C(27)	1,48(2)	0(18)	-	U(19)	-	C(111)	121,(1)
C(2S)	-	C(29)	1,52(2)	C(21) C(21)	-	N(21)	-	C(25)	118,5(8)
0(28)	-	C(210)	1+47(2)	0(20)		N(22) N(07)	-	0(28)	118+2(8)
U(29)	-	C(211)	1,50(2)	2(27)	-	N(23)	-	0(2)	115+7(8)
NUSI	-	U(N31)	1,21(2)	N(21)	-	0(21)	-	C(22)	120,8(9)
N(31)	-	U'(N31)	1,18(1)	C(22)	-		-	0(28)	117,1(9)
N(31)	-	U*(N31)	1+17(2)	C(21)	-	C(21)	-	0(28)	12271(9)
N(32)	-	0(832)	1,21(2)	0(21)	-	0(22)	.=		118,(1)
N(32)	-	0 (1632)	1,21(2)	E(23)	-	C(24)	-	0(24)	1227(1)
RESEV	-	0*(432)	1+17(2)	N(21)	-	0(25)	_	0(20)	1109(1)
				C(21)	-	C(26)	_	6(24)	117.4(0)
				N(22)	+	0(20)	-	0(24)	11394(97
				N(22)	-	0(28)	-	C(29)	115.7/01
				N(22)		C(28)	-	C(210)	128.(1)
				C(29)	-	C(28)	-	C(210)	117.1(9)
				N(23)	-	C(29)	-	C(28)	114.7(9)
		,		N(23)	-	0(25)	-	C(211)	123.(1)
				0(28)	-	C(29)	~	C(211)	122,5(9)
				0(N31)	-	N(31)	-	0'(N31)	122,(1)
				0(N31)	+	N(31)	-	0*(N31)	119.(1)
				0'(N31)	•	N(31)	-	0*(N31)	118,(1)
				0(932)	-	N(32)	-	01(N32)	118,(1)
				0(N32)	-	N(32)	-	0 (N32)	122+(1)
				0'(N32)	-	N(32)	-	0*(N32)	120.(1)

Ľ.

As equações dos planos médios obtidas pelo método dos mínimos quadrados para os dois planos que contém os dois anéis piridil estão na tabela IV.6. Essa tabela apresenta as coordenadas ortogonalizadas e o afastamento dos átomos em relação aos respectivos planos médios. A equação do plano médio é da forma Ax + By + Cz - D = 0, onde *A*, *B*, *C* e *D* são constantes e *x*, *y* e *z* são as coordenadas ortogonalizadas. Pela tabela IV.6 verifica-se que os dois anéis piridil são planos, com distância máxima dos átomos aos respectivos planos médios da ordem do dobro do desvio padrão estimado.

Plano nº 1 Equação: $-0.7675x + 0.3013y - 0.5659z + 1.0570 = 0$								
Atomo	X	v	Z	Distância	Desvio			
					Padrão			
N(11)	-1,3912	0,7350	0,3886	0,012	0,007			
C(11)	-2,1705	0,7836	1,4945	-0,001	0,010			
C(12)	-2,8718	-0,3179	1,8740	-0,009	0,011			
C(13)	-2,7930	-1,5036	1,1040	0,009	0,013			
C(14)	-2,0018	-1,5523	0,0163	0,002	0,012			
C(15)	-1,2997	-0,3984	-0,2942	-0,013	0,010			
Plano nº 2 Equ	uação: 0,7	675 <b>x</b> + 0,321	1y - 0,5583z	+ 0,4609 =	0			
N(21)	-1,3506	3,9330	-0,4031	-0,006	0,008			
C(21)	-2,1476	3,9087	-1,5344	0,008	0,010			
C(22)	-2,9023	5,0290	-1,9048	-0,003	0,011			
C(23)	-2,8009	6,1717	-1,1059	-0,004	0,012			
C(24)	-2,0099	6,2053	-0,0218	0,006	0,012			
C(25)	-1,2951	5,0421	0,3014	-0,001	0,010			

Tabela IV.6 – Coordenadas ortogonalizadas dos átomos dos dois anéis piridil com as distâncias (Å) aos seus respectivos planos médios.

A analise espectroscópica<sup>[70]</sup> do complexo de níquel revelou uma configuração octaédrica distorcida para a coordenação do íon metálico Ni, sendo a mesma feita por seis átomos de N.

Com os resultados obtidos da determinação da estrutura deste complexo pode-se comprovar que a coordenação do íon metálico era octaédrica distorcida. As distâncias entre os átomos de N são dadas na figura IV.5, cujo valor médio é de 3,0(2)Å, sendo os valores máximos e mínimos dessas distâncias de 3,29(1) e 2,61(1)Å, respectivamente.

As distâncias interatômicas entre os átomos de N e o átomo de Ni são dadas na tabela IV.5, sendo a distância interatômica média da ligação Ni-N de 2,12(6)Å, a qual é coerente com os valores encontrados na literatura. A
International Table for X-ray Crystallography, vol III<sup>[4]</sup>, traz um valor médio para a ligação Ni-N de 2,11Å.



Figura IV 5 – Perspectiva do poliedro de coordenação do complexe de níquel com as distâncias entre os átomos de N.

O empacotamento molecular é constituído por camadas do complexo de níquel perpendiculares ao eixo c e intercaladas por camadas de moléculas de H<sub>2</sub>O e do íon NO<sub>3</sub>. As duas moléculas de água formam pontes de hidrogênio com as duas hidroxilas do complexo e com dois oxigênios, um de cada íon nitrato. Na tabela IV.7 são dadas as distâncias e ângulos relevantes das pontes de hidrogênio, onde: i = x; y; z, ii = 1 + x; -y; z + 0,5 e iii = 0,5 + x; 0,5 + y; z são as operações de simetria.

	00(Å)	HO(Å)	Ang. 0–HO(°)
$O(1)^{i}-H(01)O(W1)^{i}$	2,62(1)	1,936(7)	125,7(5)
$O(2)^{i}-H(02)O(W2)^{i}$	2,56(1)		
O(W2) <sup>i</sup> -H(OW2)O"(N31) <sup>ii</sup>	2,83(1)	2,03(1)	153,1(6)
O(W1) <sup>i</sup> -H(OW1)O"(N32) <sup>iii</sup>	2,78(1)	1,83(1)	152,2(6)

Tabela IV.7 – Distâncias e ângulos das pontes de hidrogênio

Devido à não localização do hidrogênio H(02) da hidroxila do N(23), não foi possível determinar para a ponte de hidrogênio O(2)-H(02)...O(W2) a distância H...O e o ângulo O-H...O. A figura IV.6 é uma projeção estereoscópica do complexo de Ni produzida com o programa ORTEP<sup>[73]</sup> do empacotamento molecular gerado pelas 4 operações de simetria do grupo espacial Cc.

#### Fig. IV.6 – Projeção estereoscópica do complexo de Ni.

Todos os programas usados estão adaptados aos computadores VAX-11/780 e PDP-11/45, do DFCM-IFQSC-USP.

#### Observação:

A estrutura do complexo de níquel foi posteriormente resolvida no sistema ortorrômbico, por sugestão do Prof. Dr. Glaucius Oliva, cujos os resultados estão no anexo I. Capítulo V As Estruturas Cristalinas e Moleculares de Alguns Triterpenos

#### V.1 Introdução

Neste capítulo serão descritas as estruturas cristalinas e moleculares dos seguintes triterpenos:

```
Triterpeno T1 \rightarrowC31H4804: 3-hidroxi-2-oxo-friedelan-3-en-20x-carbometoxilaTriterpeno T2 \rightarrowC30H4803: acido-3$-hidroxiolean-12-en-20x-oicoTriterpeno T3 \rightarrowC31H4803: 3-oxo-olean-12-en-20x-carbometoxilaTriterpeno T4 \rightarrowC31H5003: 3-oxo-friedelan-20x-carbometoxilaTriterpeno T5 \rightarrowC30H4804: acido-3$-hidroxi-2-oxo-olean-20x-carbometoxila
```

No restante deste capítulo será usada a notação simplificada T1, T2, T3, T4 e T5, relativas aos cinco triterpenos.

A fórmula estrutural dos triterpenos é dada na figura V.1 e a individualização dos mesmos será feita pelos resíduos, R<sub>i</sub>.



Figura V.1 – Fórmula estrutural dos triterpenos.

- Em T1:  $R_1 = R_2 = R_3 = R_6 = R_8 = R_9 = CH_3$ ;  $R_4 = R_5 = R_7 = H$ ;  $R_{11} = OH$ ;  $R_{12} = O$ .
- Em T2:  $R_{3}=R_{5}=R_{7}=R_{9}=R_{10}=CH_{3}$ ;  $R_{1}=R_{4}=R_{6}=R_{8}=R_{12}=H$ ;  $R_{11}=OH$ ,
- Em T3:  $R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = R_9 = R_{10} = CH_3$ ;  $R_4 = R_6 = R_8 = R_{12} = H$ ;  $R_{11} = 0$ ,
- Em T4:  $R_{1} = R_{2} = R_{3} = R_{6} = R_{8} = R_{9} = CH_{3}; R_{4} = R_{5} = R_{7} = R_{10} = R_{12} = H; R_{11} = 0,$
- $Em \ T5: \quad R_{2}=R_{3}=R_{6}=R_{8}=R_{9}=CH_{3}; \ R_{1}=R_{4}=R_{5}=R_{7}=R_{1}0=H; \ R_{11}=OH, \ R_{12}=0.$

Os cristais desses triterpenos foram obtidos pelo Prof. Dr. José Rego de Sousa e pela Mestra Grácia D. F. Silva<sup>[77]</sup>, do Departamento de Química-ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais.

Eles foram isolados<sup>[77]</sup> da casca do arbusto da madeira de Austroplenckia populnea espécie da família Celastraceae. A casca da madeira foi triturada e extraída com metanol. O extrato seco e pulverizado foi então submetido à extração exaustiva em n-hexano, benzeno e acetato de etila.

Não foi possível obter monocristais a partir do ácido isolado para os triterpenos T1, T3 e T4.

T1: foi isolado do extrato hexânico e recristalizado em CHCl<sub>3</sub>|CH<sub>3</sub>OH, obtendo-se assim monocristais do éster metílico. Posteriormente obteve-se cristais semelhantes por metilação de um ácido isolado dos três extratos.

T2: o ácido isolado dos três extratos formou cristais poliédricos e após várias tentativas de recristalização em CHCl<sub>3</sub>|CH<sub>3</sub>OH, obteve-se monocristais do próprio ácido.

T3: é o produto da metilação (com diazometano) de um ácido isolado dos extratos hexânico e benzênico. Foi recristalizado em CHCl<sub>3</sub>|CH<sub>3</sub>OH.

T4: foi isolado do extrato hexânico e recristalizado em CHCl<sub>3</sub>|CH<sub>3</sub>OH. Monocristais também foram obtidos da metilação de um ácido isolado do extrato benzênico.

T5: o ácido isolado formou cristais em bastão e após várias tentativas de recristalização em acetato de etila [CHCl<sub>3</sub>]CH<sub>3</sub>OH, obteve-se monocristais do próprio ácido.

Além da contribuição intrínseca à Química de produtos naturais, o estudo destes triterpenos tem um interesse adicional devido a que vários triterpenos pentacíclicos<sup>[79-81]</sup> apresentam atividades farmacológicas (antileucêmicos, antitumorais, antimitóticos,...). O ácido T4<sup>[77]</sup> (ácido populnônico), por exemplo, tem atividade antibacteriana e antimitótica. Assim, com o intuito de interpretar os resultados de testes biológicos realizados para comprovar a atividade desses triterpenos em estudo, é de grande interesse a determinação das estruturas cristalinas e moleculares dos mesmos, a fim de se caracterizar os respectivos centros ativos, caso existam.

Foram feitos ensaios em microorganismos com estes triterpenos em estudo<sup>[77]</sup>. Em antibiogramas de disco utilizando *E. coli* os ácidos T1 e T5 mostraram atividade inibitória razoável (apenas qualitativa). Porém, limi-

- 94 -

tando a concentração inibitória mínima em 30 µg/ml, todos os triterpenos em estudo resultaram negativos para várias bactérias e fungos (*S. aureus, E. coli, P. aeruginosa, C. perfringens, B. fragilis, C. albicans, C. neoformans e A. fumigatus*).

#### V.2 Obtenção das Celas Unitárias e as Coletas de Dados

Os cristais fornecidos por Grácia<sup>[77]</sup> e Prof. José Rego são transparentes. Os cristais dos triterpenos em estudo são prismáticos, cujas dimensões aproximadas são dadas na tabela V.1. Os monocristais foram colocados em hastes de vidro e montados na cabeça goniométrica do difratômetro automático CAD-4, à temperatura de 298K.

Parâmetros	Triterpenos					
	<b>T</b> 1	T2	T3	T4	T5	
Fórmula química	C31H4804	C30H48O3	C31H48O3	C31H50O3	C30H4804	
Nº refl. usadas						
para obter a cela	23	25	25	25	25	
Faixa de O	4,0-15,24*	7,93-15,22*	6, <b>4</b> 7-17,29*	9,55-19,76°	8, <b>44</b> -18,09*	
Dimensões do					х. Х.	
cristal (mm)	0,23×0,23×0,25	0,20×0,25×0,28	0,20×0,25×0,38	0,20×0,25×0,45	0,20×0,20×0,43	
a(Å)	6,697(2)	7,271(2)	12,109(2)	6,185(2)	14,695(2)	
b(Å)	14,714(7)	12,389(8)	7,346(2)	16,127(3)	13,699(2)	
c(Å)	13,866(3)	15,632(2)	30,570(6)	24,695(4)	6,622(3)	
α(*)	90	74,95(2)	90	90	90	
β(*)	103,53(2)	87,55(2)	99,83(2)	90	104,45(2)	
<b>γ(*)</b>	90	86,76(4)	90	90	90	
V(Å <sup>3</sup> )	1328(1)	1357(1)	2679(2)	2714(2)	1288(1)	
Sist. Crist.	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Ortorrômbico	Monoclínico	
Mr	<b>484</b> ,73	456,71	468,73	470,74	472,71	
μ(cm <sup>-1</sup> )	0,726	0,651	0,675	0,668	0,733	

Tabela V.1 – Parâmetros das celas unitárias dos 5 triterpenos

Foi utilizada uma fonte de raios X com anodo de molibdênio, alimentada por uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. A radiação foi monocromatizada com cristal de grafita, tendo um comprimento de onda  $\lambda(Mok\alpha) = 0.71073$  Å.

As coletas de dados foram feitas no modo ZIG-ZAG e não foi verificada nenhuma variação apreciável nas intensidades das reflexões padrão durante todas as coletas, as quais foram medidas a cada 1800 s.

- 95 –

Na tabela V.1 são dados os parâmetros das celas unitárias, o número de reflexões e o alcance de  $\theta$  usados na obtenção das celas unitárias dos cinco triterpenos.

Na tabela V.2 são dados os parâmetros usados nas coletas de dados e o número de reflexões coletadas para os cinco triterpenos.

Parâmetros			Triterper	105	
	T1	T2	T3	T4	T5
Método de varredura	ω <b>–2</b> 9	ω-28	<b>ω</b> –θ	<b>ω</b> –28	<b>ა–2</b> 9
Faixa de 8	0-25*	0-25*	0-25*	0-25*	0-25*
Faixa de h	-7a7	-8a8	0 a 12	0 a 8	0 a 17
Faixa de k	0 a 17	-14a14	0a7	0 a 19	0 a 16
Faixa de 1	0 a 16	0 a 18	-32 a 32	0 a 29	-17 a 17
Máx vel. de					
varredura (*min <sup>-1</sup> )	6,7	6,7	6,7	10,0	20,0
Min vel. de					:
varredura (*min <sup>-1</sup> )	2,88	2,88	2,88	2,99	2,31
Reflexões padrão	(107)	(1 1 8), (0 5 5)	(4 27)	$(1\ \overline{13}\ 0), (2\ \overline{7}\ \overline{4})$	(8 59), (3 6 3)
Nº de reflexões					
medidas	2538	4979	3800	3042	2464
Nº de reflexões					
únicas	2428	4788	1808	2742	2361
Nº de reflexões			· •		
I>3o(I)	1394	1973	748	1439	838
F(000)	532	504	1032	1040	520
Rint	0,0499	0,0340	0,0256	0,0246	0,0402

Tabela V.2 –	Parâmetros usados nas coletas de dados e o número de refle-
	rões coletadas.

#### V.3 Análise dos Dados e Determinação dos Grupos Espaciais

Utilizando-se as equações (II.3) procedeu-se à redução dos dados, levando em conta apenas os fatores de polarização e Lorentz. Não foi feita correção por absorção para nenhum dos triterpenos devido aos baixos valores do coeficiente de absorção  $\mu$  (Tabela V.1).

Na tabela V.3 são fornecidos o número de moléculas por cela unitária, as condições de possíveis reflexões e o grupo espacial de cada um dos cinco triterpenos.

- 96 -

O triterpeno T2 tem 2 moléculas por cela unitária triclínica, sendo possível o grupo espacial P1 ou  $\overline{P1}$ . A estrutura foi resolvida no grupo espacial P1, com as duas moléculas independentes, pois o C(20) é assimétrico e isso implica que não se pode ter um centro de inversão.

	Triterpenos						
	T1	T2	T3	T4	15		
Nº moléculas/cela	2	2	4	4	. 2		
Condições de possiveis reflexões	hki: nenhuma h0i: nenhuma 0k0: k-2n	nenhuma	hkl: h+k-2n h01: (h-2n) 0k0: (k-2n)	hkl: nenhuma 0kl: nenhuma h01: nenhuma hk0: nenhuma h00: h-2n 0k0: k-2n 001: 1-2n	hki: nenhuma h0i: nenhuma 0k0: k-2n		
Grupo Espacial	P21(nº4)	P1(nº1)	C2(nº5)	P212121(nº19)	P21(nº4)		
Densidade calculada em g cm <sup>-3</sup>	1,211	1,118	1,162	1,152	1,219		

Tabela V.3 – Grupos espaciais, número de moléculas e condições de possíveis reflexões.

O triterpeno T3 tem 4 moléculas por cela unitária monoclínica e as condições de possíveis reflexões são indicadas na tabela V.3. Os possíveis grupos espaciais são C2 e Cm. A estrutura foi resolvida no grupo espacial C2, pois sendo o C(20) assimétrico não pode ter um plano de reflexão (m).





A caracterização do grupo espacial  $P2_1$  é feita na figura V.2, onde  $\rightarrow$  representa um eixo helicoidal  $2_1$  situado no plano de projeção com translação

b/2. A origem está no eixo  $2_1$  e b é o eixo único. As coordenadas das posições equivalentes são:

**I**, **Y**, **Z**; 
$$\bar{\mathbf{x}}$$
,  $\frac{1}{2}$  + **y**,  $\bar{\mathbf{z}}$ 



Figura V.3 - 0 grupo espacial C2.

O grupo C2 é caracterizado na figura V.3, onde  $\rightarrow$  representa um eixo helicoidal 2<sub>1</sub> situado no plano de projeção com translação  $b/2 e \rightarrow$  representa um eixo de rotação de ordem 2 situado no plano de projeção. A origem está no eixo de ordem 2, com eixo único b. As coordenadas das posições equivalentes são:

$$(0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) + x, y, z; \overline{x}, y, \overline{z}$$





O grupo  $P2_12_12_1$  é caracterizado na figura V.4, onde  $\rightarrow$  representa um eixo helicoidal  $2_1$  paralelo ao plano de projeção e  $\oint$  representa um eixo helicoidal  $2_1$  normal ao plano de projeção. A origem está na metade da distância entre os três pares de eixos helicoidais que não se interceptam. As coordenadas das posições equivalentes são:

# $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{1}_{2}' - \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{1}_{2}' + \mathbf{z}, \mathbf{1}_{2}' + \mathbf{x}, \mathbf{1}_{2}' - \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{x}, \mathbf{1}_{2}' + \mathbf{y}, \mathbf{1}_{2}' - \mathbf{z}$

#### V.4 Solução e Refinamento das Estruturas

Devido à ausência de átomos pesados nas estruturas dos triterpenos em estudo, a técnica escolhida para resolver suas estruturas foi os *Métodos Diretos* (seção III.1.2) e o sistema de programas usado foi o SHELXS-86 (Sheldrick, 1986)<sup>[72]</sup>

Os fatores de espalhamento para os átomos, exceto os de higrogênio, são dados por Cromer e Mann (1968)<sup>[74]</sup> e as correções para a dispersão anômala são dadas por Cromer e Liberman (1970)<sup>[75]</sup>. Para os átomos de hidrogênio os fatores de espalhamento são aqueles dados por Stewart, Davidson e Simpson (1965)<sup>[76]</sup>.

Os mapas dos fatores de estrutura normalizados, E(h), para os triterpenos T1, T3, T4 e T5 forneceram as suas moléculas inteiras. No caso do triterpeno T2 os mapas forneceram apenas alguns fragmentos das moléculas.

Uma estimativa do fator de escala e do fator de temperatura isotrópico médio foi feita pelo *método de Wilson* (seção II.5) para cada triterpeno e seus valores são listados na tabela V.4.

i abela V.4 –	Fatores de	escala e	de	temperatura	isotrópico	médio	dados
	pelo métod	o de Wils	on p	oara os cinco t	riterpenos.		

		Triterpenos					
	T1	T2	T3	T4	T5		
k	0,33517	0,28393	2,25161	0,54312	0,48815		
U <sub>m</sub> (Å <sup>2</sup> )	0,054	0,054	0,067	0,053	0,066		

A estrutura do **triterpeno T2** foi parcialmente completada utilizando sucessivas *sínteses ponderadas de Fourier diferença*(seção III.1.1.b).

Fez-se o *refinamento* dos parâmetros posicionais, fator de escala e fatores de temperatura isotrópicos por mínimos quadrados (seção III.2) com matriz blocos, seguidos de sucessivas *sínteses de Fourier diferença* (seção III.1.1.b).

Os átomos de hidrogênio, nesse estágio, foram localizados geometricamente para os grupos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> e CH. Os átomos de hidrogênio das hidroxilas foram localizados no mapa de densidade eletrônica, com exceção das hidroxilas do triterpeno T2 que não puderam ser localizadas.

No estágio final fez-se o refinamento por mínimos quadrados com matriz blocos de todos os átomos, exceto os de hidrogênio, com fatores de temperatura anisotrópicos, com exceção do **triterpeno T2**, para o qual o refinamento foi feito com fatores de temperatura isotrópicos.

O esquema de pesos usados em todo o processo de refinamento foi  $w = k' (\sigma^2(F_0) + c|F_0|^2)^{-1}$  e os valores de k' e c são dados na tabela V.5.

As sínteses de Fourier diferença e o refinamento por mínimos quadrados foram feitos usando o programa SHELX-76 (Sheldrick, 1976)<sup>[71]</sup>.

Os valores R,  $R_W$  e de outros parâmetros relacionados ao refinamento das estruturas são sumarizados na tabela V.5.

·	Triterpenos				
Parâmetros	<u>T1</u>	T2	T3	<b>T4</b>	T5
k'	0,8033	3,7695	0,7670	1,2927	1,1948
C	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0001
Fator R	0,0485	0,0996	0,0574	0,0545	0,0420
Fator R <sub>w</sub> Máximo desvio/	0,0518	0,1039	0,0583	0,0589	0,0415
desvio padrão estimado	0,07	0,087	0,056	0,044	0,066
Máx densidade no mapa	0,16	0,39	0,189	0,215	0,165
Min densidade no mapa	-0,21	-0,203	-0,249	-0,232	-0,144
Nº de variáveis	318	269	311	308	311
Refl. usadas, I>3o(I)	1394	1973	748	1439	838

Tabela V.5 – Parâmetros relacionados com o refinamento das estruturas.

As coordenadas fracionárias dos átomos, exceto os de hidrogênio, são dadas nas tabelas V.6, V.8, V.9, V.11 e V.13 para os **triterpenos T1, T2, T3. T4 e T5**, respectivamente. Os fatores de temperatura isotrópicos equivalentes foram calculados usando a expressão:

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_{i,j} B_{ij} \left( \underline{a}_i \cdot \underline{a}_j \right) \qquad (Hamilton, 1959) [78]$$

Os fatores de temperatura anisotrópicos são dados nas tabelas V.7, V.10, V.12 e V.14 para os triterpenos T1, T3, T4 e T5, respectivamente.

As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio e a lista dos fatores de estrutura observados e calculados são dados nos apêndices B, C, D, E, e F para os **triterpenos T1. T2. T3. T4** e **T5**, respectivamente.

## a) Triterpeno T1

Tabela V.6 – Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura isotrópicos equivalentes com desvios padrão estimados entre parênteses.

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	Beg,A
-19 400 920 400 400 400 400 400	8 488 488 768 889 488 589 489 489 489 488 589 488 589 488 589 48	a 1989 1999 1995 1995 1995 1995 1995 1995	an aine mille mille aile aile aile aile aile mill mill ann ann ann aile	10 alla alla alla ana ana alla ana
C(1)	-0,0823(9)	0,7490(4)	0,6300(4)	3,5(2)
C(2)	-0,2791(9)	0,7945(4)	0/5774(4)	3.8(2)
C(3)	-0;4215(8)	0,7450(4)	0,5021(4)	3.3(2)
C(4)	-0,3846(8)	0,6628(4)	0:4705(4)	7.5(0)
C(5)	-0,1809(8)	0,6138(4)	0.5179(4)	0,70(2)
C(3)	-0,2101(8)	0,5104(4)	0,5140(4)	297(2)
C(7)	-0,0202(3)	0,4598(4)	0+5393(3)	372(2)
0(3)	0,0449(8)	0,4912(3)	0,6770(4)	2.4(2)
C(9)	0,0973(8)	0,5949(3)	0,6833(4)	2.5(2)
C(10)	-0,0987(3)	0,6450(4)	0,5237(4)	2,9(2)
C(11)	0,1356(8)	0,6217(4)	0,7935(4)	3,4(2)
0(12)	0,2951(9)	0,5632(4)	0,8633(4)	3+2(2)
C(13)	0,2382(7)	0,4604(3)	0,8581(4)	2,4(2)
C(14)	0,2073(8)	0,4284(3)	0,7462(4)	2,5(2)
0(15)	0,1247(9)	0,3305(4)	0,7432(4)	3,8(2)
U(16)	0,281(1)	0,2653(4)	0,8035(4)	4,2(2)
U(17)	0,4001(8)	0,2969(4)	0,9119(4)	3,3(2)
0(18)	0,4214(3)	0,4047(3)	0,9201(4)	2+6(2)
	0,3026(8)	0,4320(4)	1,0330(4)	2,9(2)
0(20)	0,4199(8)	0,3836(4)	1,1153(4)	3,3(2)
0(21)	019024(9)	0,2807(4)	1,0967(4)	4,1(2)
C(23)	-0.5714(0)	0,255/(4)	0,9902(4)	3,4(2)
0(24)	-0.0300(0)	V/8208(3)	0,3834(4)	4,3(2)
0(25)	0.2894(9)	V)33/4(3) 0.4000/A)	014450(5)	4,1(2)
C(26)	0,4037(8)	0,0227(9)	013466(5)	3:9(2)
C(27)	0,0400(8)	0.4505/4)	0,0040	3,8(2)
C(28)	0,617(1)	0,2548(5)	0.0077(5)	312(2)
C(29)	0,217(1)	0.4215(5)	1.1700(3)	7,9(0)
0(30)	0,5823(9)	0,4040(4)	1.2147(4)	317(2)
C(31)	0,055(1)	0,5542(5)	1.1671(6)	4,1(7)
0(02)	-0,3160(7)	0,8744(3)	0, 5959(3)	5.5(2)
0(03)	-0,5977(6)	0+7919(3)	0,4658(3)	5.3(2)
0(029)	0,2299(3)	0,5117(3)	1,1433(3)	$4_{13}(2)$
01(029)	0,0387(7)	0,3774(3)	1,1353(3)	4,8(2)

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
					A AAE/71	A 446771
C(1)	0:04/(3)	0,031(3)	0:052(3)	0:005(3)	0,003(3)	-0+002(3) A A14/7)
0(2)	0+058(4)	0:035(3)	0:046(3)	0,010(3)	09027(3)	- 01014(3) A A++/7)
C(3)	0,033(3)	0,045(4)	0:046(3)	0,013(3)	0,010(3)	
C(4)	0,044(4)	0,048(4)	0,044(4)	0+013(3)	0:015(3)	0+001(3)
C(5)	0,034(3)	0,034(3)	0,036(3)	0,005(3)	0,010(2)	-0,001(3)
C(6)	0,047(3)	0,040(3)	0,030(3)	-0,003(3)	0,002(3)	-0,005(3)
C(7)	0,054(3)	0:035(3)	0,026(3)	-0,005(3)	0,003(3)	-0,001(3)
C(R)	0,038(3)	0+034(3)	0.029(3)	0,002(2)	0,009(2)	-0,005(2)
C(Q)	0.037(3)	0.022(3)	0.034(3)	-0.001(2)	0:005(2)	-0+008(2)
C(10)	0.038(3)	0.034(3)	0.041(3)	0+004(3)	0,011(3)	0,002(3)
C(11)	0:052(4)	0.026(3)	0.043(3)	-0,001(3)	-0,001(3)	-0,002(3)
C(12)	0,044(3)	0,031(3)	0,040(3)	-0,007(3)	0,002(3)	-0,005(3)
C(13)	0,034(3)	0,023(3)	0,034(3)	0,000(2)	0,006(2)	-0,002(2)
C(14)	0,042(3)	0,024(3)	0,029(3)	0,002(2)	0,003(2)	0,003(2)
C(15)	0,065(4)	0,029(3)	0,046(4)	-0,005(3)	0,002(3)	-0,003(3)
C(16)	0,082(5)	0,023(3)	0,046(4)	0,002(3)	0,002(3)	-0+004(3)
0(17)	0,045(3)	0,029(3)	0,051(3)	0,002(3)	0,013(3)	0,005(3)
C(18)	0,039(3)	0,025(3)	0,035(3)	-0,003(2)	0,005(3)	0,000(2)
C(19)	0,035(3)	0,029(3)	0,043(3)	0,001(3)	0,004(3)	0,004(3)
C(20)	0,044(3)	0,045(4)	0,035(3)	0,005(3)	0,005(3)	$0 \neq 0 \ge 1 \le 3$
C(21)	0,057(4)	0;042(4)	0,058(4)	0,015(3)	$0 \neq 0 1 \neq (3)$	0:014(3)
C(22)	0,044(4)	0,02/(3)	0+058(4)	0:009(3)		-0,002(3)
0(23)	0;044(4)	0,072(5)	0,048(4)			
0(24)	0:001(4)	0,008(4)	0:046(4)	0,020(3)	07014(3)	-01014(3)
U(20) C(24)	0103/(3)	0:048(4)	01064(4)		0,012(3)	-01004(3)
C(20) C(97)	0,079(7)	0.044/4/	0.075(7)	-07003(3)	0.005(3)	0,000(3)
C(2/) C(20)	01037(3)	01044(4)	0,044(4)	0.005(3)	0.024(7)	0.011(4)
C(20) C(29)	0.047(4)	0.040(5)	0.040(4)	0.004(3)	0:009(3)	0.011(4)
C(30)	0+050(4)	0,102(6)	0.034(3)	0.002(4)	0,009(3)	0,015(4)
C(31)	0,055(4)	0,072(6)	0:104(6)	-0,018(5)	0,020(4)	0,019(4)
0(C2)	0,090(3)	0,047(3)	0,075(3)	0,008(3)	0,022(3)	0,020(3)
0(C3)	0,060(3)	0,062(3)	0,077(3)	0,019(3)	0,010(2)	0,018(2)
0(C29)	0,045(3)	0,049(3)	0,070(3)	-0,010(2)	0,015(2)	0,005(2)
01(029)	0,050(3)	0:068(3)	0,066(3)	0,011(3)	0,018(2)	0,000(3)

## Tabela V.7 – Parâmetros térmicos anisotrópicos com desvios padrão estimados entre parênteses.

.

## b) Triterpeno T2

Átom <b>o</b>	X/A	Y/B	Z/C	BearA
2(11)	0.843(2)	0.289/11	0.147/11	7.7/7
(12)	0,000(2)	0,200(1)	0114/(1)	37/(3
(13)	0,826(2)	0,307(1)		413(4
(14)	1.087(2)	0.441(1)	0.004(1)	413(4
(15)	1,132(2)	0.415(1)	0.105(1)	7.4/7
(16)	1,329(2)	0,429(1)	0.127(1)	7.8(7
(17)	1,349(2)	0,435(1)	$0 \cdot 223(1)$	4.2(4
(18)	1,278(2)	0,328(1)	0.2907(9)	2.9(3
(19)	1,087(2)	0,298(1)	0+2620(9)	2.8(3
(110)	1,077(2)	0,299(1)	0,163(1)	3,3(3
(111)	1,020(2)	0,190(1)	0,328(1)	4,0(3
(112)	1+079(2)	0,175(1)	0,4238(9)	3,4(3
(113)	1,184(2)	0,242(1)	0,4504(9)	2,9(3
(114)	1,255(2)	0,350(1)	0+3863(9)	3,0(3
(115)	1,435(2)	0,382(1)	0,413(1)	4,5(4
(117)	1+423(2)	0,359(1)	0:518(1)	4,1(4
(118)	1,220(2)	0,214(1)	0,5511(9)	2,9(3
(119)	1,084(2)	0,275(1)	0,601(1)	3,5(3
(120)	1,106(2)	0,243(1)	0,6988(9)	2,9(3
(121)	1,302(2)	0,276(1)	0,715(1)	4,4(4
(122)	1+118(2)	0,219(1)	010000(1)	416(4
(124)	1,213(2)	0,377(1)	-0,049(1)	4.4(4
(125)	1,177(2)	0,196(1)	0,138(1)	3+8(3
(126)	1,421(2)	0,231(1)	0+2923(9)	3+4(3
(127)	1,111(2)	0,444(1)	0,390(1)	4+1(4
(129)	1/337(2)	0,133(1)	0,53/(1)	4,8(4
(130)	1,078(2)	0,123(1)	$0_{*}743(1)$	4.8(4
(C13)	0,838(1)	0,4380(8)	-0,0946(7)	4,4(2
0(0129)	0,938(2)	0,2846(9)	0,8232(8)	5+2(3
J* (0129)	0,939(2)	0+417(1)	0,701(1)	916(4
(21)	0/495(2)	0+659(1)	0,466(1)	3,4(3
(22)	0,510(2)	0:638(1)	0,589(1)	374(3
(24)	0,821(2)	0,734(1)	0,548(1)	4,1(3
(25)	0,793(2)	0,764(1)	0,447(1)	3,5(3
(26)	07897(2)	0,868(1)	0,393(1)	4,6(4
(22) (28)	$0_{1}911(2)$ $0_{1}711(2)$	0,838(1)	0,294(1)	2.9(3
(29)	0,600(2)	0,781(1)	0,3164(9)	2,6(3
(210)	0>591(2)	0,779(1)	0,4175(9)	2+4(3
(211)	0,403(2)	0,782(1)	-0,722(1)	4+6(4
(212)	0:394(2)	0,818(1)	-0,822(1)	3,3(3
(213) (214)	0,735(2)	0,851(1)	0,1585(9)	2,9(3
(215)	0,855(2)	0,935(1)	0,097(1)	4,4(1
(216)	0,827(2)	0,953(1)	-0,003(1)	4,3(4
(217)	0,622(2)	0,985(1)	0,972(1)	4,3(4
(218)	0,505(2)	0,783(1)	-0,017(1)	3+7(3
(220)	0,498(2)	0,813(1)	-0:1163(9)	2,7(3
(221)	0,627(2)	0,905(1)	-0,166(1)	3,8(3
(222)	0,599(2)	1,006(1)	-0,127(1)	3,4(3
(223)	17023(2) 0+774(2)	0+827(1)	0,594(1)	5+2(4
(225)	0,480(2)	0,878(1)	0,4405(9)	3,6(3
(226)	0,524(2)	0,989(1)	0,246(1)	4,1(4
(227)	0,323(2)	0,731(1)	0,161(1)	4,0(3
(228)	0:553(2)	1:093(1)	-0,004(1)	4,5(4
(227)	0,292(2)	0+213(2)	-0,1380(9)	3+5(3
(023)	0,722(1)	0,5980(9)	0,6862(7)	4,7(2
)(0229)	0,502(2)	0,7123(9)	-0,2279(8)	5,3(3

Tabela V.8 – Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura isotrópicos com desvios padrão estimados entre parênteses.

## c) Triterpeno T3

Tabela V.9 – Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura isotrópicos equivalentes com desvios padrão estimados entre parênteses.

Átamo	X/A	Y/B	Z/C	Bea, Á
	9 1993 9 199 199 1994 999 499 499 499 499 499	i Mile Tota ella alla ella sola esta cut des une une .		
C(1)	0,030(1)	0,737(2)	0,3732(3)	5.0(6)
0(2)	0,022(1)	0+734(2)	0,4227(4)	5,9(3)
C(3)	0,014(1)	0.548(3)	0.4388(4)	4.9(7)
C(4)	0,111(1)	0.414(2)	0.4309/31	5-0777
C(5)	0.123(1)	0.477/01	0,7017/AV	397(0)
C(A)	0.017(1)	0,311/01	093817(4)	492(0)
C(7)	0,1972(9)	0.202/2)	013667(4)	598(6) E 0(E)
C(8)	0,1823(8)	0,469(2)	0,0000(4)	3,2(3)
C(9)	0,1082(8)	0,608(2)	0+3106(3)	3+2(4)
C(10)	0,1277(9)	0,629(2)	0,3629(3)	4.5(5)
C(11)	0,1052(9)	0,790(2)	0,2848(4)	4,3(5)
C(12)	0,1028(9)	0,733(2)	0,2337(3)	5,3(5)
C(13)	0,1170(7)	0,605(2)	0,2153(3)	3,8(4)
C(14)	0+1294(9)	0,421(2)	0,2409(3)	3,9(4)
C(15)	0,2002(8)	0,283(2)	0,2188(3)	4,0(5)
U(13)	0,1765(9)	0,288(2)	0+1686(4)	4,6(5)
	0,1899(9)	0,471.(2)	0,1485(3)	4+4(5)
C(13)	0,1040(3)	0,609(2)	0,1639(3)	3,3(4)
0(19)	-0,01//(8)	0,577(2)	0,1409(3)	4,3(5)
C(21)	-0,0280(9)	0:082(2)	0,0900(3)	4,6(5)
C(22)	0.1705/81	01437(2)		5,0(5)
C(23)	0+0811(9)	0.227(2)	0,0977(3)	4 # 4 (5)
C(24)	0,220(1)	0.470(2)	0.4449(3)	01/(0)
C(25)	0,243(1)	0,740(2)	0,3307(4)	7.1(4)
0(26)	0,3077(8)	0,545(2)	0,2924(3)	4.7(5)
C(27)	0,0116(9)	0,338(2)	0,2376(3)	4,7(5)
C(28)	0,3068(8)	0,551(2)	0,1644(3)	4,4(5)
C(29)	-0,145(1)	0,528(2)	0,0712(4)	5,0(5)
C(30)	-0,0029(3)	0,775(2)	0,0721(3)	5,1(4)
C(31)	-0,2998(9)	0,548(2)	0,0111(4)	6,5(5)
U(C3)	-0,0651(6)	0,487(2)	0,4514(3)	10,1(5)
0(029)	-0,2045(8)	0,429(2)	0,0885(3)	10,1(5)
01 (C27)	-0,1869(6)	0,599(1)	0,0308(2)	6,1(4)

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	 U(3,3)	U(2,3)		(1/1.2)
C(1)	0,08(1)	0,10(1)	0;044(8)	0,001(9)	0,008(7)	0,03(1)
C(2)	0,059(9)	0,10(1)	0,03(1)	-0,06(1)	-0:014(7)	0.03(1)
6(3)	0,07(1)	0,14(2)	0,053(9)	-0.02(1)	0.007(9)	0.07/13
C(4)	0,062(9)	0,11(1)	0.047(8)	-0.007(9)	-0.003(7)	0,02(1)
C(5)	0,061(9)	0+04(1)	0.055(9)	-0.010(9)	-07004(7)	
C(6)	0.08(1)	0.07(1)	0,050(0)		-0,003(8)	0,009(8
0(7)	0.054(9)	0,00/1)		-0,013(9)	-0,025(7)	0,006(9)
P/01		V#U8(1)	0:039(9)	0:019(9)	-0,003(6)	-0,005(9)
	0,049(7)	0:02/(8)	0,039(7)	-0,004(7)	-0+014(6)	-0,004(7)
U(9)	0:047(7)	0,043(9)	0,041(7)	-0,006(8)	-0,009(3)	0,017(7)
0(10)	0,051(9)	0,08(1)	0,043(8)	-0,029(9)	0,002(3)	0,002(9)
0(11)	0,039(8)	0,035(9)	0,067(9)	0,001(3)	0,003(7)	0,029(7)
0(12)	V7V65(8)	0,09(1)	0,039(7)	-0,024(9)	-0,009(6)	0,00(1)
C(13) C(14)	0:032(7)	0,03(1)	0,051(7)	-0+012(8)	0,000(5)	-0,031(8)
0(14)	0.077(8)	0,020(8)	0+048(7)	-0,015(8)	-0,005(6)	-0,013(7)
C(14)	0,070/01		0,050(8)	-0,032(8)	0,010(6)	0,002(8)
C(17)	0,071(0)		0,05/(9)	-0,013(9)	0,030(7)	-0,001(9)
C(18)	0,0/1(7)	07047(9)	0,04/(8)	0,016(8)	0,001(3)	0,000(3)
C(19)	0.054/01	01041(9)	0+043(7)	-0,002(7)	0,020(3)	0,006(8)
0(20)	0.071/01	0,0/(1)		-0,012(7)	0,001(6)	0,003(8)
0(2)	0,0/1(0)	0,000(9)	0+044(/)	-0:017(8)	0,013(6)	-0,011(9)
C(22)	0,070(7)	0,08(1)	0;049(7)	-0,031(9)	0,007(6)	-0,008(7)
C(23)	0.045/01	0,08(1)	07003(/)	-0,009(8)	0,020(4)	0,016(8)
C(24)	0.11(1)	0911(1)	0,0/9(9)	-0,01(1)	0,027(7)	-0,024(9)
0(25)	0.10(1)	0112(1)	0;045(/)	-0,01(1)	0,010(7)	0,02(1)
C(24)	0.045/71	0,07/1)	0 + 0 / 7 (9)	-0,02(1)	0,022(8)	-0,03(1)
C(27)	A.A41/0)	0.05/1)	0,000(/)	-0,002(8)	0,018(3)	0,007(7)
C(28)	A-049771	0:07(1)		-0+014(7)	-0,011(6)	-0,033(7)
C(29)	0:059(9)	0,07(1)	0,044(7)	0,009(8)	0,003(3)	0,015(8)
C(30)	0,056(7)	0.07(1)	0.041(8)	-0,002(8)	-0,020(7)	-0,030(8)
C(31)	0.039(8)	0+11/13	0,097(8) 0,097(0)	-0;014(9)	0,004(6)	-0,051(9)
0(C3)	0,045(5)	0.24/1)	0700/(7) A.A01///	-V)U2(1)	-0,012(7)	-0,019(9)
0(029)	0.049(7)	0.19/15	0,105/01	07028(9)	0,023(5)	-0,014(7)
01(029)	0.054(3)	0.098(9)	0.045/4)	07084(9) A A10775	-0,025(6)	-0.065(9)
		V7V/U(U/	vivaJ(8)	V#V13(6)	-0:00/(4)	-0,035(3)

Tabela V.10 –	Parâmetros	tér micos	anisotrópicos	com	desvios	padrão	esti-
	mados entre	parêntes	ses.				

## d) Triterpeno T4

Tabela V.11 – Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura isotrópicos equivalentes com desvios padrão estimados entre parênteses.

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	Bea,A
C(1)	0,142(1)	0,3696(3)	0,0833(2)	3,9(2)
C(2)	0,266(1)	0,2992(4)	0,0583(3)	4.5(3)
C(3)	0.273(1)	0.3043(A)	-0.0019(3)	Δ.Δ(%)
E(A)	0.330(1)	A.700A/71	-0.0010(7)	
	0,1774/01	V7387V(3) A AE/A/A)	-010248(3)	493(2)
6 ( 3 ) C / 2 )		0,4380(4)	-0,0030(2)	3,9(2)
	09237(1)	0+5421(3)	-0:0233(2)	4+1(2)
D(//) D/01		0,8134(7)	0,0052(2)	4,3(2)
C(0) C(0)	0,001/(0)	V/0103(3) A E007(3)	0,0858(2)	3,1(2)
0(7) P(10)	070714(8)	093293(3) 0.8555(7)		3,0(2)
D(14)	0,1/30(7) 0.1/70(0)	0,4000(3)	V#V8V3(2) A-1EA/(3)	393(2)
D(12)	0,1075(0)	0,4077(7)	0,1004(2)	378(2)
0(13)	0+2047(8)	0,4044(7)	V/1024(2) 0.1575(3)	
C(14)	0.134(1)	0.4070(3)	0,0077(2)	391(2)
C(15)	0.252(1)	0-7450(3)	010773(2)	- 370(2) A.E.O.
0(14)	0.201(1)	0,0000000	0,0000(7)	493(2)
C(17)	0.1996(2)	0,8498(3)	010772(3)	417(3)
C(18)	0+1442(8)	0.7447(3)	0,1000/01	372(2)
C(19)	0,1883(8)	0.7655(3)	0,2513(2)	- 497 (A) 7.7(2)
C(20)	0,3741(9)	0+8098(3)	0,2010(2)	3,5(2)
C(21)	0,423(1)	0,8898(4)	0+2430(3)	4+5(3)
C(22)	0+406(1)	0,8797(4)	0,1811(3)	4.1(2)
C(23)	0,354(1)	0,3876(4)	-0,0862(3)	6.8(3)
C(24)	-0+029(1)	0,4335(4)	-0,0244(3)	4+4(2)
C(25)	-0,1376(9)	0,5223(4)	0,0876(3)	4,6(2)
C(25)	-0,0926(9)	0,7141(4)	0,0934(3)	4,1(2)
C(27)	0,4314(9)	0,6710(4)	0,1610(2)	4,0(2)
C(28)	0,045(1)	0,9150(4)	0,1791(3)	5+1(3)
C(29)	0,339(1)	0,8337(4)	0,3333(3)	4,9(3)
0(30)	0,553(1)	0,7528(4)	0,2749(3)	4,1(2)
C(31)	0,689(1)	0,6278(5)	0,3036(3)	7,3(4)
0(029)	0,7144(8)	0,7724(3)	0,2579(2)	7,1(2)
01(029)	0,5193(7)	0,6824(3)	0,2995(2)	5,1(2)
0(C3)	0,2383(7)	0,2469(3)	-0.0315(2)	5.4(2)

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	U(1,2)	0(1,3)	U(2,3)	U(3,3)	U(2;2)	U(191)	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1 ming hall want site and want want site after and 1	* *** -** *** *** *** *** *** *** **			-	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		A AA6/AA	0.001/7)	0.047(4)	0:046(4)	0,057(4)	C(1)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	~0;002(3	0,002(4)		0.040(4)	0.057(4)	0,037(5)	C(2)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,009(4	-0,001(4)	-0,004(3)	01047(4)		0.054(4)	C(3)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,014(2	-0,009(4)	-0,012(3)	0,053(4)	0,001(4)	0.075/5)	Γ( <u>Δ</u> )
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0,005(4	0,021(4)	-0,010(3)	_0+049(4)	0+040(3)		0(4)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.009(4	-0,004(3)	-0,001(3)	0,042(4)	0,063(4)	0:044(4)	0(J) 6775
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.017/2	0.017(4)	-0,002(3)	0,040(4)	0,039(3)	0,078(5)	6(0)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	870107V 87016.0-	-0+004(4)	0.002(3)	0:033(4)	0+055(4)	0,075(5)	5(7)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0*V1V(4 -0 00*/7	0.004(7)	0.003(3)	0,036(3)	0,045(3)	0,039(4)	C(8)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0,004(3 -0,005/7	-0:001(3)	0,004(3)	0,029(3)	0,042(3)	0,044(4)	C(9)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.004/3	0,001(3)	0,005(3)	0,047(4)	0,036(3)	0,043(4)	U(10)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	07004(3 -07004(7	0+001(3)	0,006(3)	0,040(3)	0,038(3)	0,059(4)	U(11)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.004/7	0,003(3)	0,010(3)	0,035(3)	0,039(3)	0,054(4)	U(12)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.007(7	0,009(3)	0,001(3)	0:039(3)	0,047(3)	0,034(3)	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0,004(3	0,000(3)	0,004(3)	0,042(4)	0,042(3)	0,052(4)	G(14) G(15)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.017/4	0,020(4)	0,005(3)	0;049(4)	0,043(4)	0,080(5)	G(13) D(44)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.001(4	0,000(4)	0,004(3)	0,054(4)	0,037(4)	0,088(3)	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-0.005(3	-0,002(3)	0,003(3)	0:039(4)	0,040(4)	0,045(4)	U(17) 5740)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.000(3	0,007(3)	0,000(3)	0,038(3)	0,040(3)	0,032(3)	C(18) C(18)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,004(3	0,012(3)	0,005(3)	0;041(3)	0+043(4)	0,038(4)	2417) 27385
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,007(3	-0,005(3)	-0,004(3)	0,054(4)	0,046(4)	0,0(33(3))	77745
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,013(4	-0,002(4)	-0,001(3)	0,067(4)	0,039(4)	0,05A(5)	2(22) 2(22)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,006(4	0,004(4)	0,014(3)	0,054(4)	0:04/(4)	V/VU4(3) A.199/71	)(23) )(23)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,007(5	0,028(5)	-0,010(4)	0,061(5)	V7088(5)	0,127(7)	(24)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,009(4	-0,008(4)	0,002(3)	0;047(4)	VIV00(4) 0.050(4)	0.035(4)	2(25)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,013(4	0,004(4)	0,005(4)	0,083(5)	0.050(4)	0.047(4)	(26)
(28) 0,047(5) 0,057(4) 0,052(4) -0,006(3) -0,002(3)	0,013(3	-0,004(4)	0,004(3)	0,058(4)	0,057(4)	0.044(4)	(27)
	0,008(4	-0:002(3)	-0,006(3)	07032(4)	0.057(4)	0,0.7(5)	(28)
(27) 0.067(5) 0.069(4) 0.059(5) 0.002(4) -0.005(4)	0,012(4)	-0,005(4)	0:002(4)	070/3(3) A AED(A)	0.049(4)	0+067(5)	(29)
(30) 0,042(4) 0,070(5) 0,044(4) 0,013(4) -0,007(4)	0,008(4	-0,007(4)	-0:013(4)	VFVJZ(4) 0-011/1	0,070/5)	0,042(4)	(30)
(31) 0,113(8) 0,075(5) 0,000((1) 0,005(4) -0,006(4)	0+004(4)	-0,006(4)		01044(4) 0.000///	0:075/5/	0,113(8)	(31)
(C29) 0,037(3) 0,114(4) 0,117(5) 0,009(5) -0,025(6)	0,044(5)	-0,025(6)	0,009(5)	0.117/5/	0+112(4)	0,037(3)	(C29)
1'(C27) = 0.033(3) = 0.055(3) = 0.074(7) = 0.014(3) = 0.014(3)	0,002(3)	0:015(3)	V+V21(4)	0.074/71	0,055(3)	0,053(3)	(C29)
(C3) 0,079(3) 0,055(2) 0,070(3) -0.017(3) 0,008(3)	0,013(3)	0:008(3)	-0-017(3)	0.070/3/	0,055(2)	0,079(3)	(C3)

Tabela V.12 –	Parâmetros	tér micos	anisotrópicos	com	desvios	padrão	esti-
	mados entre	parêntes	ses.				

## e) Triterpeno T5

Tabela V.13 – Coordenadas fracionárias e os fatores de temperatura isotrópicos equivalentes com desvios padrão estimados entre parênteses.

Átamo	X/A	ͺΥ∕B	Z/C	Bea, Á
E(1)	-0,0052(5)	0.1963(7)	0+316(1)	4.3(3)
C(2)	0+0331(6)	0+1431(7)	0.157(1)	4+5(3)
C(3)	-0:0063(7)	0.0430(7)	0,102(1)	5.7(4)
E(4)	-0,1107(6)	0.0411(6)	0:050(1)	3.7(3)
C(5)	-0,1500(6)	0.0882(6)	0,219(1)	3,7(3)
6(3)	-0,2573(6)	0,0952(6)	0 + 142(1)	4,3(3)
C(7)	-0,3049(5)	0,1609(6)	0,275(1)	3,7(3)
C(3)	-0,2655(5)	0,2540(5)	0,283(1)	2,9(3)
C(9)	-0,1584(5)	0,2625(6)	0,389(1)	3,2(3)
C(10)	-0,1123(5)	0,1949(6)	0,252(1)	3,0(3)
C(11)	-0,1218(5)	0,3680(6)	0,380(1)	3,6(3)
0(12)	-0,1779(5)	0,4463(5)	0,467(1)	3,2(3)
C(13)	-0,2830(5)	0+4470(6)	0,352(1)	3,1(3)
C(14)	-0,3257(5)	0,3434(6)	0,368(1)	3,4(3)
C(15)	-0,4265(5)	0,3451(6)	0,226(1)	3,9(3)
6(16)	-0,4859(5)	0,4220(8)	0,296(1)	5,3(4)
C(17)	-0,4431(5)	0,5242(7)	0,381(1)	4,3(3)
C(18)	-0,3342(5)	0,5209(3)	0,465(1)	3,5(3)
C(19)	-0,2941(3)	0,6275(6)	0,504(1)	3,3(3)
0(20)	-0,3307(6)	0,7093(6)	0,351(1)	4,1(3)
C(21)	-0,4401(5)	0,7066(7)	0,281(1)	4+6(3)
C(22)	-0,4761(6)	0,6030(7)	0,213(1)	4,5(3)
C(23)	-0,1463(6)	-0,0605(7)	-0,024(1)	5,7(4)
C(24)	-0,1261(6)	0:0243(7)	0,418(1)	4,7(3)
C(25)	-0,1298(5)	0,2319(6)	0,623(1)	4,2(3)
C(26)	-0,3314(6)	0,3155(6)	0,589(1)	4,0(3)
0(27)	-0,2903(3)	0,4764(7)	0,127(1)	3,9(3)
C(28)	-0,4858(6)	0,5494(7)	0,569(1)	5,4(4)
C(29)	-0,2905(7)	0,7130(7)	0,159(1)	4,4(3)
6(30)	-0,3013(3)	0,8072(7)	0,465(1)	5,4(4)
0(03)	0,0311(4)	0,0046(5)	-0,0580(9)	7,4(3)
U(C29)	-0,1942(4)	0,7046(5)	0,2174(8)	5,5(2)
01(029)	-0:3346(5)	0,7228(5)	-0,01/0(9)	5,5(3)
0(62)	0+0715(4)	0,1/95(5)	$0_{1}0/(1(9))$	/+4(3)

				بي جي وي بين بين اين اين اين اين اين اين اين اين اين ا		
Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3+3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
			هه برید هم بانه، اعد برید ایب بریا براه این ا			
C(1)	0,053(6)	0,055(6)	0,063(5)	-0,010(5)	0,029(5)	0:000(5)
C(2)	0,051(6)	0,055(7)	0,063(6)	0,017(6)	0.011(5)	0.021(A)
0(3)	0,092(8)	0,051(7)	0,082(7)	-0+022(6)	0.042(A)	0.014(6)
C(4)	0,059(6)	0,045(6)	0,034(5)	0,009(5)	0+009(5)	0.014(5)
C(5)	0,057(6)	0+046(6)	0,039(5)	0.013(5)	0+072(5)	0.002(5)
6(6)	0,073(7)	0,030(5)	0,064(5)	-0.004(5)	0.033(A)	-0.012/5)
C(7)	0:034(5)	0,045(6)	0+064(6)	-0:011(5)	0.019/41	-0.000(5)
6(8)	0.045(5)	0.030/5)	0.047(5)	0.004/5	0.001/147	V 7 V 7 1 ( J 7 A AAT 7 A 1
0(9)	0.035(5)	0.050(4)	0.077/57	01004(J) 0 014/ES	01021(4)	-9:00/(4)
C(10)	0.030(5)	0.040741	0,034(3)	-0:0014(3)		0+00/(5)
C(11)	0+031(5)	0:045(3)	A.AZA/ZY	-07003(J) A.007(A)		
C(12)	0,034(5)	0:024(5)	0,044(5)	-0.015(4)	0,012(4)	
C(13)	0,029(5)	0,050(3)	0:045(5)	-0.009(4)	0,0013(4)	-0:004(4)
C(14)	0,035(6)	0,063(7)	0,029(5)	0.003(4)	0.005(4)	-01004(4)
C(15)	0,030(5)	0,053(6)	0,069(6)	-0,007(5)	0.019(5)	0.000(4)
C(16)	0,041(6)	0,071(3)	0,092(7)	-0:005(5)	0+019(5)	0.000(4)
C(17)	0,031(5)	0,037(7)	0,067(5)	0:002(6)	0,016(5)	0.020(3)
C(18)	0,033(5)	0,051(6)	0,047(5)	-0,017(5)	0,007(4)	-0,005(5)
C(19)	0,044(6)	0,043(6)	0,044(5)	0,001(5)	0+024(4)	0,006(5)
C(20)	0,060(5)	0,042(6)	0,038(3)	-0,001(5)	0,038(5)	0,015(5)
C(21)	0,049(6)	0,070(7)	0,057(6)	0,002(6)	0,019(5)	0,019(3)
C(22)	0,038(4)	0,075(8)	0,055(6)	-0,008(6)	0,005(5)	0,009(5)
0(23)	0,094(8)	0,053(6)	0,072(7)	-0,012(5)	0,025(6)	-0,003(6)
C(24)	0+079(6)	0,049(6)	0,050(5)	0,014(5)	0,017(5)	-0,001(6)
0(25)	0,059(6)	0,060(7)	0+040(5)	0,014(5)	0,013(5)	0,006(5)
	0,04/(3)	0,063(6)	0,047(5)	-0,003(5)	0,020(5)	-0,003(5)
0(27)	07053(6)	0,048(3)	0,055(6)	-0,008(5)	0,024(5)	-0,004(5)
U(28) r/38)	0,038(7)	0+080(8)	0,076(7)	0,007(6)	0,033(6)	0,017(6)
C(ZO)	010/4(8)	0+039(8)	0,050(6)	0,003(6)	0,008(6)	0,009(6)
0(03)	0.084(5)	0.117/41	07074(7) A.A0775	-0,005(6)	0,036(6)	0,015(3)
0(029)	0+068(5)	0.079/5)	01004(3)	-07028(5)	0:030(4)	0,037(5)
0'(029)	0,089(5)	0+108(%)	V7V0/(H) A.ASS//)	0+003(4)	0+022(4)	0,010(4)
0(02)	0,091(5)	0,104(4)	0,102(5)	V7V14(4) A.Ato/si	07021(4) A.ASE/AN	0:019(5) A A4A(E)
				V7V17(J)	VIVJJ(4)	APAIA(2)

Tabela V.14 – Parâmetros térmicos anisotrópicos com desvios padrão estimados entre parênteses.

### V.5 Descrição das Estruturas

### a) Triterpeno T1

A Figura V.5 é uma vista em perspectiva do **triterpeno T1** com elipsóides de vibração térmica (programa ORTEP<sup>[73]</sup>), onde são feitas as identificações dos átomos, exceto os de hidrogênio. As distâncias e ângulos das ligações são dados nas figuras V.6.a e V.6.b, respectivamente.



### Figura V.5 – Vista em perspectiva da molécula com identificação dos átomos

## - 111

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FÍSICA





- 112 -

### b) Triterpeno T2

A Figura V.7 é uma vista em perspectiva do **triterpeno T2** (programa ORTEP<sup>[73]</sup>), onde são identificados os átomos, exceto os de hidrogênio, mostrando as ligações de hidrogênio. As distâncias e ângulos das ligações são dados nas figuras V.8.a e V.8.b para a 1ª molécula e nas figuras V.9.a e V.9.b para a 2ª molécula, respectivamente.



Figura V.7 – Vista em perspectiva da molécula com identificação dos átomos, mostrando as ligações de hidrogênio.



Figura V.8 a – Distâncias das ligações (Å) com desvio padrão médio de 0,02 Å para a 1ª molécula

b – Angulos das ligações (\*) com desvio padrão médio de 1,0\* para a 1<sup>a</sup>
molécula.



Figura V.9 a – Distâncias das ligações (Å) com desvio padrão médio de 0,02 Å para a 2ª molécula

b – Angulos das ligações (\*) com desvio padrão médio de 1,0\* para a 2<sup>ª</sup>
molécula.

### c) Triterpeno T3

A Figura V.10 é uma vista em perspectiva do **triterpeno T3** (programa ORTEP<sup>[73]</sup>) com elipsóides de vibração térmica, onde são identificados os átomos, exceto os de hidrogênio. Nas figuras V.11.a e V.11.b são dadas as distâncias e ângulos das ligações, respectivamente.



Figura V.10 – Vista em perspectiva da molécula com identificação dos átomos



Figura V.11 a - Distâncias das ligações (Å) com desvio padrão médio de 0,02 Å
b - Angulos das ligações (\*) com desvio padrão médio de 1,0\*.

### d) Triterpeno T4

A Figura V.12 é uma vista em perspectiva do **triterpeno T4** com elipsóides de vibração térmica (programa ORTEP<sup>[73]</sup>) e com identificação dos átomos, exceto os de hidrogênio. As distâncias e ângulos das ligações são dados nas figuras V.13.a e V.13.b respectivamente.







Figura V.13 a – Distâncias das ligações (Å) com desvio padrão médio de 0,01 Å b – Angulos das ligações (\*) com desvio padrão médio de 0,5\*.

## e) Triterpeno T5

A Figura V.14 é uma vista em perspectiva do **triterpeno T5** com elipsóides de vibração térmica (programa ORTEP<sup>[73]</sup>) e com identificação dos átomos. Nas figuras V.15.a e V.15.b são dadas as distâncias e ângulos das ligações, respectivamente.







Figura V.15 a – Distâncias das ligações (Å) com desvio padrão médio de 0,01 Å b – Angulos das ligações (\*) com desvio padrão médio de 0,7\*.

Todas as distâncias e ângulos interatômicos são os esperados dentro dos erros experimentais para os cinco triterpenos. Os ângulos médios das ligações sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> são fornecidos na tabela V.15 para os cinco triterpenos.

			Triterpenos		
Ligações	T1	T2	T3	T4	T5
sp <sup>2</sup>	120(5)*	120(3)*	120(5)°	120(4)°	i20(6)°
sp <sup>3</sup>	111(4)*	111(3)°	111(4)*	111(3)°	111(4)*

Tabela V.15 – Angulos médios das ligações  $sp^2 e sp^3$ .

Os ângulos de torção encontram-se nas tabelas V.18, V.19.a e V.19.b, V.20, V.21 e V.22 para os **triterpenos T1, T2, T3, T4** e **T5**, respectivamente.

Estes triterpenos em estudo podem ser individualizados pela conformação de seus anéis. As conformações dos anéis<sup>[83]</sup> de cada triterpeno é apresentada na tabela V.16 e foram determinadas usando o programa PCMODEL<sup>[82]</sup> em um microcomputador. A identificação dos anéis foi feita na figura V.1.

Tabela V.16 - Co	onformação (	dos anéis	de cada	triterpeno.
------------------	--------------	-----------	---------	-------------

	Triterpenos									
Nome do Anel	<b>T</b> 1	T2	Т3	T4	Τ5					
A	meio bote	cadeira	cadeira	cadeira	cadeira					
В	cadeira	cadeira	cadeira	cadeira	cadeira					
C	cadeira	meia cadeira	meia cadeira	cadeira	cadeira					
D	cadeira .	cadeira	cadeira	cadeira	meio bote					
Е	cadeira	cadeira	cadeira	cadeira	cadeira					

Em todas as estruturas as moléculas são interligadas no cristal somente por interações de Van der Waals, exceto T2 onde as duas moléculas presentes na unidade assimétrica são ligadas por pontes de hidrogênio da hidroxila de C(3) à carbonila de C(20) de cada molécula, cujas distâncias relevantes são fornecidas na tabela V.17. Não foi possível determinar os ângulos das ligações de hidrogênio devido à não localização dos átomos de H das hidroxilas para este **triterpeno T2**. A figura V.7 mostra as pontes de hidrogênio no **triterpeno T2**.

Tabela V.17 – Distâncias das pontes de hidrogênio no triterpeno T2.

0–H0	00(Å)
O(C13)-H(13)O'(C229)	2,67(2)
O(C23)-H(23)O'(C129)	2,63(2)

A figura V.16, V.17, V.18, V.19 e V.20 são as projeções estereoscópicas produzidas com o programa ORTEP<sup>[73]</sup> do empacotamento molecular gerado pelas operações de simetria dos grupos espaciais relativos aos **triterpenos T1, T2, T3, T4** e **T5**, respectivamente.

Os programas utilizados estão incorporados aos computadores VAX-11/780 e PDP-11/45 do DFCM-IFQSC/USP.

Atom 1 C(10) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(3) C(3) C(3) C(23) C(23) C(23)	Atom 2 ====== C(1) C(1) C(2) C(2) C(3) C(3) C(4) C(4) C(4) C(4) C(4) C(4)	Atom 3 C(2) C(10) C(10) C(3) C(4) C(4) C(5) C(5) C(5) C(5) C(5) C(5)	Atom 4 ===== C(3) C(5) C(9) C(4) C(23) C(23) C(6) C(10) C(24) C(6) C(10) C(24) C(6) C(10)	Ansl. -21.9 (7) 51.4 (6) -176.1 (4) -4.8 (8) 0,1 (8) -172.8 (5) 148.5 (5) 148.5 (5) 29.8 (7) -93.3 (6) -38.5 (6) -157.1 (4)	Atom 1  C(9) C(11) C(11) C(11) C(12) C	Atom 2 C(11) C(12) C(12) C(12) C(12) C(13) C(13) C(13) C(13) C(13) C(13) C(13) C(13)	Atom 3 C(12) C(13) C(13) C(13) C(14) C(14) C(14) C(14) C(14) C(14) C(14) C(14) C(14) C(14)	Atom 4 C(13) C(14) C(18) C(27) C(8) C(15) C(26) C(15) C(26) C(26) C(9) C(9)	Arisl. ===== -58.4 (6) 56.4 (5) 172.73 (4) -64.77 (5) -54.5 (5) -172.9 (4) 69.5 (5) -172.2 (4) 69.4 (5) -48.1 (5) 63.3 (5)
C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2)	C(55)))))))))))))))))))))))))))))))))))	C(5) C(4) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(10) C(11) C(11) C(11) C(11)	C(24) C(7) C(7) C(7) C(1) C(2) C(1) C(2) C(1) C(2) C(1) C(2) C(1) C(2) C(1) C(2) C(1) C(2) C(1) C(2) C(1) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2	79.6 (6) -171.7 (4) -52.5 (5) 71.9 (5) 174.5 (5) 174.5 (4) -175.4 (4) 53.3 (5) 63.4 (6) -67.7 (6) 58.4 (5) 166.7 (5) 166.7 (5) 173.4 (4) -67.0 (5) 172.1 (4) -57.5 (5) 172.1 (4) -57.5 (5) 172.1 (4) -56.5 (5) 172.4 (5) 172.5.6 (5) 172.6 (5) 174.5 (5) 174.5 (5) 174.5 (5) -170.4 (5) 174.5 (5) 59.7 (5) -170.4 (5) 59.7 (5) -170.4 (5) 53.4 (5) -158.6 (5) 71.2 (5) 53.4 (5) -58.6 (5) -170.4 (5)	C(27) C(12) C(12) C(14) C(27) C(27) C(27) C(27) C(27) C(27) C(27) C(13) C(13) C(15) C(15) C(15) C(15) C(15) C(15) C(15) C(15) C(15) C(29) C(29) C(29) C(29) C(18) C(18) C(18) C(18) C(18) C(18) C(18) C(18) C(19) C(19) C(20) C	C(13) C(14) C(14) C(15) C(14) C(15) C(17) C(17) C(17) C(17) C(17) C(17) C(12)	C(14) C(18)	C(17) C(12) C(12)	$\begin{array}{c} -172, 5 \\ (4) \\ -172, 6 \\ (4) \\ 56, 1 \\ (5) \\ -56, 0 \\ (5) \\ 172, 7 \\ (4) \\ -56, 0 \\ (5) \\ 172, 7 \\ (5) \\ 172, 7 \\ (5) \\ -63, 2 \\ (5) \\ 177, 7 \\ (5) \\ -63, 2 \\ (5) \\ 177, 7 \\ (5) \\ -63, 2 \\ (5) \\ -74, 1 \\ (5) \\ -74, 1 \\ (5) \\ -26, 6 \\ (6) \\ -163, 7 \\ (5) \\ -39, 7 \\ (5) \\ -39, 7 \\ (5) \\ -39, 7 \\ (5) \\ -39, 7 \\ (5) \\ -39, 7 \\ (5) \\ -39, 7 \\ (5) \\ -42, 5 \\ (6) \\ -42, 7 \\ (4) \\ -42, 7 \\ (5) \\ -42, 7 \\ (6)$

Tabela V.18 – Ângulos de torção (°) do triterpeno T1.

- 124 -

Tabela V.19.a – Ângulos de torção (°) da 1ª molécula do triterpeno T2.

.

Atom 1 ======	Atom 2	Atom 3	Atom 4 ======	Ansl.	A1 ==	:om 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4 ======	Angl.
$\begin{array}{c} C(110)\\ C(12)\\ C$	C(111))))))))))))))))))))))))))))))))))	$\begin{array}{c} C(12)\\ C(110)\\ C(110)\\ C(113)\\ C(114)\\ C(114)\\ C(115)\\ C(115)\\ C(115)\\ C(115)\\ C(115)\\ C(115)\\ C(115)\\ C(115)\\ C(115)\\ C(1110)\\ C(110)\\ C(10$	$\begin{array}{c} C(13)\\ C(15)\\ C(15)\\ C(125)\\ C(125)\\ C(123)\\ C(123)\\ C(123)\\ C(123)\\ C(123)\\ C(123)\\ C(110)\\ C(110)\\ C(110)\\ C(110)\\ C(110)\\ C(110)\\ C(112)\\ C(112)\\ C(112)\\ C(112)\\ C(111)\\ C(112)\\ C(111)\\ C(111)\\ C(111)\\ C(112)\\ C(111)\\ C(112)\\ C(111)\\ C(112)\\ C(111)\\ C(112)\\ C(111)\\ C(112)\\ C(112)\\ C(112)\\ C(111)\\ C(112)\\ C($	$\begin{array}{c} -57 & (2) \\ 533 & (1) \\ -69 & (1) \\ 571 & (2) \\ -168 & (1) \\ 778 & (2) \\ 178 & (2) \\ 178 & (2) \\ 178 & (2) \\ 178 & (2) \\ 178 & (2) \\ 163 & (2) \\ 163 & (2) \\ 165 & (2) \\ 165 & (2) \\ 165 & (2) \\ 165 & (2) \\ 165 & (2) \\ 165 & (2) \\ 165 & (2) \\ 165 & (2) \\ 165 & (2) \\ 178 & (1) \\ 167 & (1) \\ 179 & (1) \\ 157 & (2) \\ 178 & (1) \\ 157 & (2) \\ 178 & (1) \\ 157 & (2) \\ 178 & (1) \\ 157 & (2) \\ 178 & (1) \\ 157 & (2) \\ 178 & (1) \\ 157 & (2) \\ 178 & (1) \\ 157 & (2) \\ 178 & (1) \\ 177 & (1) \\ 157 & (2) \\ 178 & (1) \\ 177 & (1) \\ 157 & (2) \\ 178 & (1) \\ 177 & (1) $		(11) (11) (11) (11) (11) (11) (11) (11)	C(19) C(19) C(19) C(19) C(112) C(112) C(112) C(112) C(112) C(113) C(114) C(114) C(112) C(117) C(117) C(117) C(117) C(112) C(12) C(1	$\begin{array}{l} \mathbb{C}(110)\\ \mathbb{C}(110)\\ \mathbb{C}(110)\\ \mathbb{C}(111)\\ \mathbb{C}(111)\\ \mathbb{C}(111)\\ \mathbb{C}(112)\\ \mathbb{C}(113)\\ \mathbb{C}(114)\\ \mathbb{C}(114)\\ \mathbb{C}(114)\\ \mathbb{C}(114)\\ \mathbb{C}(114)\\ \mathbb{C}(114)\\ \mathbb{C}(114)\\ \mathbb{C}(114)\\ \mathbb{C}(115)\\ \mathbb{C}(115)\\ \mathbb{C}(115)\\ \mathbb{C}(115)\\ \mathbb{C}(115)\\ \mathbb{C}(112)\\ \mathbb{C}(112)\\ \mathbb{C}(112)\\ \mathbb{C}(112)\\ \mathbb{C}(112)\\ \mathbb{C}(122)\\ \mathbb{C}(122)\\ \mathbb{C}(122)\\ \mathbb{C}(122)\\ \mathbb{C}(121)\\ \mathbb{C}(122)\\ \mathbb{C}(121)\\ \mathbb{C}$	$\begin{array}{l} \mathbb{C}(11)\\ \mathbb{C}(125)\\ \mathbb{C}(112)\\ \mathbb{C}(12)\\ \mathbb{C}(1$	

.

•
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Angl.	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Angl.
C(210) C(22)	$ \begin{array}{c} C(21) \\ C(21) \\ C(21) \\ C(21) \\ C(22) $	$\begin{array}{c} C(22)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(23)\\ C(24)\\ C(24)\\ C(25)\\ C(25)\\ C(25)\\ C(25)\\ C(25)\\ C(25)\\ C(25)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(229)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(210)\\ C($	$\begin{array}{c} C(23)\\ C(25)\\ C(25)\\ C(25)\\ C(225)\\ C(225)\\ C(225)\\ C(223)\\ C(224)\\ C(225)\\ C(224)\\ C(226)\\ C(226)\\ C(226)\\ C(226)\\ C(226)\\ C(227)\\ C(227)\\ C(227)\\ C(227)\\ C(227)\\ C(2210)\\ C(2$	$\begin{array}{c} -55 & (2) \\ 54 & (2) \\ 167 & (1) \\ -68 & (1) \\ 54 & (2) \\ -52 & (2) \\ -168 & (1) \\ 75 & (2) \\ -179 & (1) \\ 53 & (2) \\ -44 & (2) \\ 168 & (1) \\ 55 & (2) \\ -64 & (2) \\ 168 & (1) \\ 55 & (2) \\ -71 & (2) \\ 162 & (1) \\ -67 & (2) \\ -55 & (1) \\ 64 & (2) \\ -51 & (2) \\ -167 & (1) \\ 60 & (2) \\ -51 & (2) \\ -169 & (1) \\ -67 & (2) \\ -179 & (1) \\ -58 & (2) \\ -179 & (1) \\ -50 & (1) \\ -50 & (1) \\ -$	$\begin{array}{c} C(211)\\ C(211)\\ C(211)\\ C(211)\\ C(28)\\ C(210)\\ C(212)\\ C(22)\\ C($	$\begin{array}{c} C(29)\\ C(29)\\ C(29)\\ C(29)\\ C(29)\\ C(29)\\ C(212)\\ C(212)\\ C(213)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(217)\\ C(212)\\ C(212)\\ C(212)\\ C(2212)\\ C(2220)\\ C(2$	$\begin{array}{l} C(210)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(210)\\ C(211)\\ C(211)\\ C(211)\\ C(212)\\ C(213)\\ C(213)\\ C(213)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(214)\\ C(218)\\ C(215)\\ C(215)\\ C(215)\\ C(215)\\ C(217)\\ C(218)\\ C(218)\\ C(215)\\ C(21212)\\ C(2212)\\ C(2222)\\ C(2222)\\ C(2222)\\ C(2221)\\ C(2222)\\ C(2221)\\ C(2222)\\ C(2221)\\ C(2222)\\ C(22$	$\begin{array}{l} \texttt{C(21)} \\ \texttt{C(25)} \\ \texttt{C(212)} \\ \texttt{C(213)} \\ \texttt{C(213)} \\ \texttt{C(213)} \\ \texttt{C(213)} \\ \texttt{C(222)} \\ \texttt$	$\begin{array}{c} 60 & (1) \\ 173 & (2) \\ 29 & (2) \\ 161 & (2) \\ 29 & (2) \\ 161 & (2) \\ 29 & (1) \\ 29 & (1) \\ 29 & (1) \\ 29 & (2) \\ 170 & (2) \\ 170 & $

٠

Tabela V.20 – Ângulos de torção (°) do triterpeno T3.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Ansl.	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Angl.
C(10) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2	C(1))))))))))))))))))))))))))))))))))))	$ \begin{array}{c} C(2) \\ C(10) \\ C(10) \\ C(3) \\ C(3) \\ C(5) \\$	$ \begin{array}{c} \mathbb{C}(3) \\ \mathbb{C}(2) $	$\begin{array}{c} -57 & (2) \\ 53 & (1) \\ 167 & (1) \\ -73 & (1) \\ 55 & (1) \\ -49 & (2) \\ -170 & (1) \\ 73 & (1) \\ 178 & (1) \\ 47 & (1) \\ 178 & (1) \\ -61 & (1) \\ 166 & (2) \\ -70 & (1) \\ 166 & (1) \\ -64 & (1) \\ -64 & (1) \\ -165 & (1) \\ 174 & (1) \\ -62 & (1) \\ -75 & (1) \\ 174 & (1) \\ 174 & (1) \\ 174 & (1) \\ 174 & (1) \\ 174 & (1) \\ 174 & (1) \\ 174 & (1) \\ 174 & (1) \\ 174 & (1) \\ 174 & (1) \\ 174 & (1) \\ 179 & (1) \\ -57 & (1) \\ 577 & (1) \\ 577 & (1) \\ 179 & (1) \\ 577 & (1) \\ 179 & (1) \\ 577 & (1) \\ 176 & (1) \\ 176 & (1) \\ -51 & (1) \\ 74 & (1) \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} C(11)\\ C(11)\\ C(11)\\ C(12)\\ C($	C(9) C(9) C(9) C(12) C(12) C(12) C(12) C(13) C(12) C(1	$ \begin{array}{c} \mathbb{C}(10)\\ \mathbb{C}(10)\\ \mathbb{C}(11)\\ \mathbb{C}(11)$	$\begin{array}{c} C(1)\\ C(25)\\ C(12)\\ C(12)\\ C(112)\\ C(11$	$\begin{array}{c} 62 \\ (1) \\ 178 \\ (1) \\ -56 \\ (1) \\ 172 \\ (1) \\ -94 \\ (1) \\ 176 \\ (1) \\ -94 \\ (1) \\ -151 \\ (1) \\ -151 \\ (1) \\ -151 \\ (1) \\ -151 \\ (1) \\ -151 \\ (1) \\ -1523 \\ (1) \\ -1523 \\ (1) \\ -1523 \\ (1) \\ -1523 \\ (1) \\ -1523 \\ (1) \\ -1523 \\ (1) \\ -15649 \\ -16549 \\ -15649 \\ -15649 \\ -15649 \\ -15649 \\ -15649 \\ -15649 \\ -15649 \\ -15649 \\ -15649 \\ -15649 \\ -15649 \\ -15649 \\ -1758 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -5736 \\ -556 \\ -1728 \\ -556 \\ -576 \\ -576 \\ -576 \\ -578$

Tabela V.21 – Ângulos de torção (°) do triterpeno T4.

.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Angl.	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Angl.
C(10) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2	C(1))))))))))))))))))))))))))))))))))))	C(110) C(110) C(110) C(110) C(110) C(110) C(110) C(110) C(110) C(110) C(110) C(110) C(110) C(110) C(111) C(110) C(111) C(110) C(111) C(110) C(111) C(	$\begin{array}{c} (3) \\ ((5)) \\ ($	$\begin{array}{c} -47,1 (7) \\ 54,8 (6) \\ -171,8 (4) \\ 50,9 (7) \\ -58,4 (7) \\ 173,9 (6) \\ 177,2 (5) \\ 60,3 (6) \\ -62,7 (6) \\ -56,1 (7) \\ -172,9 (5) \\ 63,9 (6) \\ -165,6 (5) \\ -49,7 (7) \\ 75,1 (6) \\ -60,5 (6) \\ 165,6 (5) \\ -49,7 (7) \\ 75,1 (6) \\ -60,5 (6) \\ 167,2 (4) \\ -178,1 (5) \\ 49,6 (6) \\ 59,2 (6) \\ -72,9 (6) \\ 59,3 (5) \\ 176,4 (4) \\ -50,1 (6) \\ 57,9 (6) \\ 172,6 (4) \\ -56,1 (6) \\ 57,9 (6) \\ 174,2 (4) \\ -57,9 (6) \\ 174,2 (4) \\ -57,9 (6) \\ 174,2 (4) \\ -57,9 (6) \\ 174,2 (4) \\ -57,9 (6) \\ 174,2 (4) \\ -57,9 (6) \\ 174,2 (4) \\ -57,9 (6) \\ 174,2 (4) \\ -57,9 (6) \\ 174,2 (4) \\ -57,9 (6) \\ 171,3 (4) \\ -60,1 (6) \\ 57,9 (6) \\ 164,7 (4) \\ -74,5 (5) \end{array}$	$\begin{array}{l} C(9)\\ C(11)\\ C(11)\\ C(12)\\ C(1$	$\begin{array}{c} C(11)\\ C(12)\\ C(12)\\ C(13)\\ C(113)\\ C(112)\\ C(112)\\$	$ \begin{array}{c} \mathbb{C}(12)\\ \mathbb{C}(13)\\ \mathbb{C}(13)\\ \mathbb{C}(14)\\ \mathbb{C}(14)\\ \mathbb{C}(14)\\ \mathbb{C}(14)\\ \mathbb{C}(14)\\ \mathbb{C}(14)\\ \mathbb{C}(114)\\ \mathbb{C}(118)\\ \mathbb{C}(118)\\ \mathbb{C}(118)\\ \mathbb{C}(118)\\ \mathbb{C}(118)\\ \mathbb{C}(1155)\\ \mathbb{C}(1177)\\ \mathbb{C}(118)\\ \mathbb{C}(112222)\\ \mathbb{C}(22222)\\ \mathbb{C}(2222)\\ \mathbb$	$\begin{array}{c} \mathbb{C}(13)\\ \mathbb{C}(14)\\ \mathbb{C}(18)\\ \mathbb{C}(12)\\ \mathbb{C}(12)\\$	$\begin{array}{c} -57, (6) \\ 58, 58 \\ (6) \\ 1762, (4) \\ -554, 15 \\ (5) \\ -1554, 15 \\ (6) \\ (5) \\ -1554, 15 \\ (6) \\ (5) \\ -1554, 15 \\ -1554, 15 \\ (6) \\ (5) \\ -1554, 15 \\ -155$

Tabela V.22 – Ângulos de torção (°) do triterpeno T5.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Angl.	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Ansl.
C(10) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2	C(1))))))))))))))))))))))))))))))))))))	C(10) C(10)	$\begin{array}{c} C(3)\\ C(5)\\ C(4)\\ C(2)\\ C(2)\\$	$\begin{array}{c} -51,1 (9) \\ 55,8 (8) \\ -170,7 (6) \\ 49,7 (9) \\ -52,5 (9) \\ 174,6 (6) \\ 172,8 (6) \\ 57,1 (8) \\ -58,1 (9) \\ -173,8 (6) \\ 57,1 (8) \\ -68,4 (8) \\ -58,1 (9) \\ -173,8 (6) \\ 60,5 (9) \\ -173,8 (6) \\ 60,5 (9) \\ -173,8 (6) \\ -59,0 (7) \\ 169,2 (6) \\ 73,0 (8) \\ -59,0 (7) \\ 169,2 (6) \\ 73,8 (9) \\ -175,8 (9) \\ -175,8 (9) \\ -175,8 (9) \\ -51,8 (9) \\ -51,8 (9) \\ -52,9 (4) \\ 176,4 (8) \\ -62,9 (6) \\ 176,4 (8) \\ -52,5 (7) \\ -59,3 (7) \\ 58,9 (9) \\ -175,4 (5) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (6) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -57,8 (7) \\ -52,8 (7) \\ -172,6 (6) \\ -72,8 (7) $	$\begin{array}{c} C(9)\\ C(11)\\ C(11)\\ C(12)\\ C(1$	C(11) C(12) C(12) C(13) C(12)	$\begin{array}{c} C(12)\\ C(13)\\ C(13)\\ C(14)\\ C(118)\\ C(122)\\ C(221)\\ C(221$	$ \begin{array}{c} (13) \\ (13) \\ (13) \\ (13) \\ (12) \\ ($	$\begin{array}{c} -58.0 & (8) \\ 57.6 & (7) \\ 174.6 \\ (8) \\ -54.7 & (8) \\ -54.7 & (8) \\ -172.1 & (8) \\ -172.$



Figura V.16 – Projeção estereoscópica do triterpeno T1.



Figura V.17 – Projeção estereoscópica do triterpeno T2.



Figura V.18 – Projeção estereoscópica do triterpeno T3.

.



Figura V.19- Projeção estereoscópica do triterpeno T4.





Figura V.20 – Projeção estereoscópica do triterpeno T5.

## Capítulo VI Considerações Finais

No que diz respeito ao objetivo deste trabalho, qual seja, o domínio das técnicas de resolução de estruturas cristalinas por difração de raios X e a familiarização com o difratômetro automático CAD-4 e com os programas correlatos, acreditamos tenha sido ele totalmente atingido. Isso porque, das seis estruturas resolvidas, tivemos oportunidade de aplicar dois métodos na resolução do problema da fase, quais sejam, o método de Patterson e os métodos diretos, bem como a técnica de refinamento por mínimos quadrados.

As estruturas apresentadas neste trabalho inscrevem-se num plano de pesquisa mais amplo do Grupo de Cristalografia de São Carlos, relacionado com a resolução de estruturas de complexos de íons metálicos e de produtos naturais.

As informações obtidas com a determinação das estruturas cristalinas e moleculares de um complexo de níquel (Capítulo IV) e dos cinco triterpenos (Capítulo V) permitiram esclarecer detalhes estruturais desses seis compostos os quais são de extrema valia para a interpretação de suas propriedades espectrais e eventual estabelecimento futuro de relações entre estrutura e função biológica dos triterpenos, quer na planta, quer em aplicações farmacológicas.

Alguns aspectos interessantes das estruturas determinadas nesta dissertação sugerem que seria muito útil a extensão destes trabalhos no futuro. No caso do complexo de níquel acreditamos que seria de interesse a determinação estrutural de outros complexos com ligantes de estrutura similar e com núcleos metálicos diferentes, o que poderia ser feito em colaboração com o Prof. César V. Franco do Departamento de Química da UFSC. No caso dos triterpenos, que são produtos naturais, em colaboração com o Prof. José Rego do Departamento de Química ICEx-UFMG, poder-se-ia dar sequência à determinação estrutural de uma série de triterpenos ou outros produtos naturais e em paralelo a realização de testes farmacológicos. Apêndice A

Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados). Lista dos fatores de estrutura observados e calculados, Complexo de Ni

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	Biso,A
			na ann ann ann ann ann ann ann ann ann	a milita yanga angka panga panga yanga angka panga
H(C12)	-0,3387	-0.0145		Ling in the sec
H(C13)	-0.3520	-0-1947	0/1304	/ +8957
H(C14)	-0.2447	~ V7120/	0,0789	7,8957
H(C15)	-0.1054	-0+1304	-0,0338	7,8957
H(C14)	-0.0705	-0+0221	-0,0647	7,8957
H'(CtA)	-012323	0,1518	0.0900	7,8957
H(C17)	0+0419	0+0996	0,1669	7,8957
H'(C17)	-0.0249	0,0/9/	0,1943	7,8957
H(C110)	0,3284	0,1373	0+2047	7+8957
H'(C110)	0,3272	0.1754	0,2030	7,8957
H*(C110)	0,1550	0.2304	V12423	7,8957
H(C111)	0,5032	0,2198	0,1400	/ #8957
H'(C111)	0,4418	0,2982	011427	//875/
H"(C111)	0,4993	0,2221	0+0480	7,8957
H(OW1)	0,0836	0,2787	-0.1854	//8/3/ 0 /7/0
H'(OW1)	0,1507	0,1831	-0,1584	714/43
H(0W2)	-0,2267	0,4811	0,1831	9.4740
H'(0W2)	-0,1139	0,5490	0,2062	9,1740
H(U1)	0,1835	0,2015	-0,0828	9.4748
H(C2Z)	-0+4951	0,2391	-0,1511	7,8957
H(C23)	-0,4294	0:3777	-0,0771	7,8957
H(C25)	-0,2088	0,3785	0,0336	7,8957
H(C2A)	-0.4334	0,2713	0,0654	7,8957
H'(C26)	-0,3303	V+1454 0-007/	-0+1582	7,8957
H(C27)	-0,2273	0,0070	-0,0900	7,8957
H1(C27)	-0,1610	0,0032	-0,2047	7,8957
H(C210)	0,1322	-0,0013	-0,1920	7,8957
H1(C210)	0,0403	0.0835	-0,2237	7+8957
H*(C210)	-0,0683	0,0108	-0-0151	/ * 8957
H(C211)	0,3029	0,0007	-0.1495	/1895/
H((0211)	0,3833	-0,0435	-0,0656	//070/ 7.00mm
H"(C211)	0,4634	0+0396	-0,0844	7,8957
				6 6 W 6 W 6

Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados).

FOBS - FCAL ENI(DPEH)2)(NO3)2,2H20 I>2SIGMA(I) I>2SIGMA(I) Pase ENI(DPEH)23(NO3)2.2H20 FORS - FCAL 5 Sigma(Fobs) 5 Sisma(Fobs) 5 Fcale - 8 Columns sive values of H + 5 Fobs, 5 Fcalc - 8 Columns sive values of H / 5 Fobs, 11 25 10 21 8#755314357#40246#75531135#86420246#755311357#026#711357#8640246#7551115#115 8#755314357#40246#75531135#86420246#71357#026#711357#8640246#1553115 192 13 2 K= -5 -1 92 975311307#86420248#75311307#4024#53115#420246#7531137#2024#753115# 1235 95 45 62 97927664 2357643 8526484 07818132 77585664 5823159 980677086058099173549415174490321356952115413549212336312717676574 1210271 17114251 282 1191 212310114161221 1122211222 31221114214111511122 976463685 17640 1878978 08373052 95872531 049 0636811 156194 71535 1122211222 312211142141511122 11222 11222 11222 11223 0637681 11511122 111222 1 22223116112724317113311 18111192222104 4321111121112 390781711 69552976 49366981 9960 18012 390015 3713570 1768 146784 1111122 1768 146784 1111122 1768 146784 1111122 1768 146784 1111122 1768 146784 1111122 1768 146784 4 6 K= -1 2113672 6226 2**2** 6372311146 22171144532111811146 52119122313102 1 112221121122 232114 8383901 5541 18438011 158374322 7060860 5968 693478 7949098 599711 11458374322 7060860 5968 693478 1121122 23259971 114 4322321 221 1145421 1116 5211 122313 2 1 112211 11132 2 2211 5384026625541227540029297918842642507088924695624944746268314967501572 521972 12211 11132 2 2211 5 7 K= 

 I
 B22888622171
 G113
 1112211
 S27941
 S279412
 S279412

 11
 226666021
 3113
 2
 1221
 12211
 1216131
 210212
 11111
 202

 500381309210191870800305310337934099341090659827570585081330107028
 5003813090192
 51059033
 716
 369191
 4086

 624662923
 64056667
 75567
 502072
 8148319
 91059033
 716
 369191
 4086
 0 100 465 468 15 L= 108 222 108 216 89 <u>13113552248355864202468</u> 21425112 2 11 21351 11416122 11222211 12 122111 214111 11122 1063638003117471197781779106472132105082633192811746811048174159498 107167 59198 91 460 470 17 11 17 11 22 25311350 10 -8 0410010100-2 1-1-632 13#31#00#535117557#6400046#95511355#86400046#755514555 893 890 473 478 91 76147 2878153 20599950 04880238 527242336 9584712 85115 897845 659670929440507536165500382973801814551720616188109888809554644 8844 245552 1111 111 22 55 21 116818611 321023 112223 18 20 13 20 24 20 24 20 162111210 89661 L7 L8 L8 L755 L93995351 L4305927941 L09892247 L759195L 622520 L89661 L7 L8 L8 L755 L93995351 29554301820 255273912 8214395 111118 9 22 1100 73068551 29554301820 255273912 8214395 12112554501820 255273912 1321476322 5 10 10 26 13 110114400 94361034 939 1614400 94361034 939 110111111310 1142000005 K---- K-5477 17 27 112433470 74473 2 14673212418 118 19 14 10 4 00 24 18 62101370 15 13 43 3 18410248 ----2195353654 12 4 1975311357=64202468 K--- K---217470 1357 17 6310247 25954 6=75311357 87 4 47 15 9531 9421 1254 14 55 2141168186185 71718721 08788 753633 55 2141168186185 7171971 08788 753633 11 1 1 3 8 186115 32102361 7 13223 10 10 4 9 10 4 3 4 13 18421124 20 10 78 49 7 10 11 7 1 K = 1773111373 1373 304NON4 24 10 6 3 4 5 18 4 8 18 16 83 51 14 10 219755790 5 1 9 1 7 K----8 **852112**555 854468 19501135 オフラスキモマリ 24667 1026 1357 11 5 2 19 11 19 11765642 11256300 K----K----12 10 12 15 127 31 124 12 12 1 2 5 21 127 43 8 23 150 17 17 22 K----15742225 K-7531 1763223 11 15 8 17 9 9 5 L= 120 212 K≓ --9 -5 24 K = - 1 Ō

ŝ

Fase

18421239 17

,42224 18

125323447 117

5347

ちてきょう

11

1377557 18

	I>2SIGNA(I)	Pase	FORS - FCAL ENI(DPEH)23(NO3)2.2H20	I>2SIGHA(I)	Pa
FORS - FCAL ENTERPRISE OF H = 5 Fobs	s, 5 Feale #	5 Sisma(Fobs)	Columns sive values of H + - 5 Fobs+	5 Fcalc 1 5 Sisma(Fob	is)
Columns and a set of a description of a	$ \begin{array}{c} 62\\ 319\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43110\\ 329\\ 43170\\ 110\\ 329\\ 43170\\ 110\\ 329\\ 43170\\ 110\\ 329\\ 43170\\ 110\\ 329\\ 43170\\ 110\\ 329\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ 3956\\ 44724\\ $	$\begin{array}{c} 0 & 106 & 2 \\ 1254 & 1226 \\ 4 & 1226 \\ 5 & 5 & 5 \\ 151 & 143 \\ 15 & 151 \\ 151 & 143 \\ 15 & 151 \\ 151 & 151 $	$\begin{array}{c} -5 \\ -5 \\ -7 \\ -7 \\ -7 \\ -7 \\ -7 \\ -7 \\$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	344 943240 2453333492 2224333569 7434597 564460 1155577 965568 066732

٠

٠

- 138 -

Pase

.

FORS - FCAL UNI(UPEH)23(NC	13)2.2H20 1>2516HA	Pa≊€	FORS - FCAL	CNI(DPEH)23(NO3)2.2H20	1>2516MA(1)	Pase	0
Columns sive values of H a	5 Febs, 5 Feale	5 Sisma(Fobs)	Columns siv	e values of H + 5 Fobs	• 5 Feale 1	5 Sigma(Fobs)	
$ \begin{array}{c} 1199\\ 2021903444\\ 120221902444\\ 120221902444\\ 120221902444\\ 120221902444\\ 120221902444\\ 120221902444\\ 120221902444\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022190244\\ 12022224471\\ 12022224712\\ 120222377\\ 120222377\\ 120223777\\ 120223777\\ 120223777\\ 120223777\\ 120223777\\ 120223777\\ 12022377777\\ 12022377777\\ 12022777777\\ 12022777777\\ 120227777777\\ 120227777777777777777777777777777777777$	$ \begin{array}{c} 194\\ 117\\ 2022\\ 2210\\ 38\\ 39\\ 117\\ 12022\\ 2210\\ 38\\ 39\\ 117\\ 12022\\ 2210\\ 38\\ 39\\ 117\\ 12022\\ 2210\\ 38\\ 39\\ 117\\ 12022\\ 2210\\ 38\\ 39\\ 117\\ 12022\\ 2210\\ 38\\ 39\\ 117\\ 12022\\ 2210\\ 38\\ 39\\ 117\\ 110\\ 90\\ 117\\ 110\\ 90\\ 11\\ 110\\ 90\\ 11\\ 110\\ 10\\ 110\\ 1$	$\begin{array}{c} 1 \\ 34 \\ 56 \\ 137 \\ 1246 \\ 137 \\ 1246 \\ 137 \\ 129 \\ 129 \\ 129 \\ 129 \\ 120 \\ 1$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 $	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} -1 & 276 & 57 \\ 128 & 12 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 124 \\ 127 & 125 \\ 137 & 125 \\ 137 & 125 \\ 137 & 125 \\ 137 & 125 \\ 127 & 125 \\ 127 & 125 \\ 127 & 125 \\ 127 & 125 \\ 127 & 125 \\ 127 & 125 \\ 127 & 127 \\ 127 & 12$	- 139 - I SCRVICO DE BISLICYEUR E PUTORMAGAU - NA HISTOR

Ŋ,

LOBS - FOAL ENI(DPEH)23(NO3)2.2H20 I>2SIGMA(I)	Pade	FORS - FCAL ENI(OPEH)23(NO3)2.2H20	I>2SIGHA(I) Pa
Columns sive values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc 4	5 Sidma(Fobs)	Columns sive values of H / 5 Fobs/	5 Fcale & 5 Sigma(Fobs)
$ \begin{array}{c} c_{0} 1 u_{mn} = sive \ values \ of \ H \ 7 \ 6 \ 7 \ 6 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7 \ 7$	$\begin{array}{c} 1 & 12.6 & 13.8 & 12.2 \\ 13 & 147 & 130 & 14.2 \\ 13 & 147 & 130 & 14.2 \\ 13 & 147 & 130 & 12.3 \\ 147 & 130 & 12.3 \\ 147 & 130 & 12.3 \\ 147 & 130 & 12.3 \\ 147 & 130 & 12.3 \\ 147 & 150 & 12.3 \\ 147 & 150 & 12.3 \\ 147 & 150 & 12.3 \\ 147 & 150 & 12.3 \\ 147 & 122 & 147 & 209 \\ 148 & 177 & 184 & 101 \\ 156 & 157 & 184 & 101 \\ 156 & 157 & 184 & 101 \\ 156 & 157 & 184 & 101 \\ 157 & 180 & 177 & 197 \\ 118 & 158 & 109 & 11 \\ 187 & 188 & 109 & 11 \\ 187 & 188 & 109 & 11 \\ 187 & 188 & 109 & 11 \\ 187 & 188 & 109 & 11 \\ 187 & 188 & 109 & 11 \\ 187 & 188 & 109 & 11 \\ 187 & 197 & 110 & 1155 \\ 188 & 109 & 111 \\ 187 & 111 & 155 & 127 \\ 118 & 158 & 109 & 111 \\ 187 & 111 & 155 & 14 \\ 118 & 158 & 109 & 111 \\ 187 & 111 & 155 & 14 \\ 118 & 158 & 109 & 125 \\ 118 & 111 & 155 & 14 \\ 118 & 158 & 109 & 125 \\ 118 & 111 & 155 & 14 \\ 141 & 155 & 168 & 109 \\ 128 & 109 & 128 & 109 \\ 128 & 109 & 128 & 109 \\ 128 & 100 & 174 & 122 \\ 100 & 174 & 128 & 100 \\ 188 & 100 & 178 & 117 \\ 118 & 158 & 114 & 168 & 100 \\ 188 & 100 & 178 & 117 \\ 118 & 158 & 114 & 128 & 100 \\ 188 & 100 & 178 & 117 \\ 118 & 158 & 114 & 128 & 100 \\ 188 & 118 & 128 & 100 \\ 188 & 118 & 128 & 100 \\ 188 & 118 & 118 & 118 \\ 118 & 118 & 118 \\ 118 & 118 & 118 \\ 118 & 118 & 118 \\ 118 & $	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	223   170   13 133   109   17 126   127   23 4   12   107   26 5   12   207   20 95   79   22 107   81   20 8   125   76   21 2   125   76   21 2   125   76   21 2   127   15 6   12   21 104   90   25 112   95   26

.

- 140 -

. 1

.

Fase

.

					:
THE TRANSPORT OF THE CONTRACT OF THE PROPERTY	1<2510MA(1)	Fade	FOBS - FCAL ENI(DPEH)23(NO3)2+2H20	I<2SIGMA(I)	Pase
ross - FUAL ENTERPENDED of H / 5 Fobs/	5 Feale #	5 Si≰ma(Fobs)	Columns sive values of H + 5 Fobs+	✓5 Feale \$	5 Sigma(Fobs)
Columns       Sive       values of H       -	$\begin{array}{c} 32 & 19 & 64 \\ 334 & 18 & 76 \\ 324 & 18 & 76 \\ 334 & 18 & 76 \\ 336 & 54 & 78 \\ 21 & 965 \\ 336 & 54 & 78 \\ 22 & 16 & 578 \\ 22 & 16 & 78 \\ 22 & 16 & 78 \\ 22 & 16 & 78 \\ 22 & 16 & 78 \\ 22 & 16 & 78 \\ 22 & 16 & 78 \\ 22 & 16 & 78 \\ 23 & 54 \\ 21 & 27 \\ 22 & 27 \\ 22 & 16 \\ 33 & 54 \\ 21 & 27 \\ 22$	$\begin{array}{c} -2 & 72 & 83 & 26 \\ -2 & 52 & 51 & 328 \\ -2 & 58 & 15 & 228 \\ -3 & 19 & 84 & 78 & 328 \\ -53 & -11 & 20 & 54 & 84 \\ -53 & -11 & 20 & 54 & 84 \\ -73 & -11 & 20 & 54 & 84 \\ -73 & -11 & 20 & 54 & 84 \\ -73 & -11 & 20 & 54 & 84 \\ -73 & -11 & 20 & 54 & 84 \\ -73 & -11 & 20 & 54 & 84 \\ -73 & -11 & 20 & 54 & 84 \\ -73 & -11 & 20 & 54 & 84 \\ -73 & -11 & -20 & 22 & 328 \\ -73 & -11 & -20 & 22 & 328 \\ -73 & -11 & -20 & -20 & -21 \\ -73 & -11 & -20 & -20 & -21 \\ -73 & -11 & -20 & -20 & -21 \\ -73 & -11 & -20 & -20 & -21 \\ -73 & -11 & -20 & -20 & -21 \\ -73 & -20 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ -73 & -20 & -20 \\ $	$\begin{array}{c} -5 & 63 \\ -7 & 74 \\ -7 & 76 \\ -7 & 74 \\ -7 & 76 \\$	$ \begin{array}{c} 16 \\ 35 \\ 52 \\ 308 \\ 27 \\ 422 \\ 308 \\ 31 \\ 52 \\ 52 \\ 52 \\ 52 \\ 52 \\ 52 \\ 52 \\ 5$	$\begin{array}{c} -73 \\ -73 \\ -75 \\$

•

· · · · ·

ŧ

41

٠

FORS - FCAL [N]()	DPEH)23(NO3)2+2H2O I	<25IGMA(I) Fase	: FORS - FCAL ENI(NPEH)2J(NO3)2.2H	120 I<25IGHA(I) Pa	3 2 6
Columns dive value $R = \frac{1}{2} \frac{40}{40} = \frac{1}{352} \frac{1}{20} \frac{1}{20} \frac{1}{10} \frac{1}{20} \frac{1}{20} \frac{1}{20} \frac{1}{20} \frac{1}{10} \frac{1}{20} \frac{1}{20} \frac{1}{20} \frac{1}{20} \frac{1}{20} \frac{1}{10} \frac{1}{20} \frac{1}{20}$	$ \begin{array}{c} 63\\ 63\\ 63\\ 63\\ 63\\ 63\\ 63\\ 63\\ 63\\ 63\\$	5 F c a l c t 5 Si $gma(Fobs)$ 5 $75$ 44 4 34 93 46 1 $55$ 36 $-1$ 45 56 16 5 $75$ 36 $-1$ 45 56 16 5 $75$ 37 20 1 $93$ 46 1 $99$ 25 7 104 74 20 2 $93$ 46 1 $99$ 25 7 104 107 74 20 1 $91$ 68 -4 30 51 25 1 $91$ 68 -4 30 51 25 1 $91$ 68 -4 30 51 25 1 $95$ 42 25 $-9$ 81 107 29 1 $95$ 42 25 $-9$ 81 107 29 1 $95$ 42 25 $-9$ 81 101 22 1 $95$ 42 25 $-9$ 81 101 22 1 $95$ 42 26 $-9$ 81 101 22 1 $95$ 42 28 $-9$ 81 102 23 1 $05$ 58 28 28 $-9$ 81 102 23 1 $05$ 58 28 28 $-9$ 81 102 23 1 $05$ 58 20 $-9$ 81 $-33$ 59 2 $1005$ 597 20 $-9$ 34 $-23$ 55 7 $99$ 62 $-23$ 37 $-9$ $-23$ 35 1 $01$ 45 $-8$ 35 1 $2 -29$ 23 1 $005$ 597 $-23$ 34 $-23$ 23 1 $005$ 597 $-23$ 35 1 $01$ 4 $-55$ 35 1 $01$ 4 $-55$ 35 1 $01$ 4 $-55$ 35 1 $01$ 4 $-55$ 35 1 $005$ 52 1 $297$ 52 1 $05$ 52 1 $297$ 52 1 $355$ 54 1 $357$ 26 1 $355$ 54 1 $357$ 26 1 $357$ 26 1 $357$ 25 2 $527$ 25 1 $357$ 24 2 $330$ $-27$ 35 1 $46$ 27 1 $357$ 33 1 $46$ 27 1 $357$ 33 1 $46$ 27 1 $357$ 33 1 $46$ 27 1 $357$ 33 1 $46$ 27 1 $357$ 24 2 $333$ 27 2 $44$ 2 $209$ 226 1 $335$ 28 1 $477$ 100 29 1 $387$ 47 1 $087$ 77 1 $05$ 71 1 $038$ 27 1 $05$ 71 1 $038$ 27 1 $05$ 71 1 $038$ 27 1 $05$ 71 1 $05$ 71 2 $27$	Columns dive values of H $\cdot$ 5 F $\frac{1}{2}$ 3 L $+$ 11 5 7 38 49 82 $\frac{1}{2}$ 38 49 82 $\frac{1}{2}$ 38 49 84 33 $\frac{1}{2}$ 46 $\frac{1}{4}$ 4 L $+$ 12 38 -2 33 12 46 $\frac{1}{4}$ 4 4 4 4 4 4 29 $\frac{1}{2}$ 38 -2 33 12 46 $\frac{1}{4}$ 4 4 4 4 4 29 $\frac{1}{2}$ 78 48 43 29 $\frac{1}{2}$ 78 43 $\frac{1}{2}$ 78 48 77 -4 33 46 78 29 $\frac{1}{2}$ 78 78 45 $\frac{1}{2}$ 78 78 45 $\frac{1}{2}$ 78 78 45 $\frac{1}{2}$ 78 78 77 78 78 $\frac{1}{2}$ 78 78 77 78 78 78 78 78 78 78 78 78 78	obs,5Fcelc15Sisme(Fobs)6363175-2598621-576156372303663-576156372303664-576169484356663-57313724-79215429-569803457878421-57313724-79216724-6733127-04528-6743032-44921-674783127-045-7336048K=101421-674312435549-7336048K=111421-7336048K=111423-7336048K=111437-7336048K=111437-7336048K=111437-7336032-77227-73330243351324-7333513243437-733351330-112	- 142 -

•

ļ

9

.

	• •	Data
FORS - FCAL ENI(DPEH)20(NO3)2.2H20 I<2SIGNA(I) 5 Sidma(Fc	Had FORS - FCAL ENI(UPEH)23(NO3)2.2H20	I(2SIGMA(1) rase 5 Feale 1 5 Sidma(Fobs)
FORS - FCALINI(DFEH)20(N03)2.2H20I<2810HA(1)Columnos dive values of H +5Fobs.5Fcalc 15Sigma(Fc-440101Columnos dive values of H +5Fobs.5Fcalc 15Sigma(Fc-440101Columnos dive values of H +5Fcalc 15Fcalc 15Sigma(Fc-4405Fcalc 15Fcalc 15Sigma(Fc-4405Fcalc 15Fcalc 15Sigma(Fc-4405Fcalc 15Fcalc 15Sigma(Fc-4435Fcalc 1Fcalc 1Fcalc 1Fcalc 1-5Sigma(Fc-5Sigma(Fc-5Sigma(Fc-5Sigma(Fc-5Sigma(Fc-5Sigma(	Fast       FORS - FCAL       [NI(UFEH)2](NO3)2.2H20         Obs.       Columns sive values of H r       5 Fobs,         1 69       -4       71       79       42         3 48       0       36       52       77         0 60       -5       60       75       50         9 62       -5       60       75       50         -4       31       -1       92       27         9 28       -4       4       L=       21         -3       37       79       77         9 28       -4       4       L=       21         -3       37       74       74       80         -2       35       41       71       92         -3       38       74       80       92         830       -1       37       74       80         -2       -2       -2       47       31         -3       -2       -2       -2       72       47         830       -2       -2       -2       47       31         -3       -2       -2       -2       47       31         -3       <	I<2SIGMA(I) Fase 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7       27         3       73         4       70         6       71         6       71         7       40         8       37         5       26         4       29         1       32         7       35	•

- 143 -

.

Apêndice B

Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados). Lista dos fatores de estrutura observados e calculados. Triterpeno T1

Átomo	X/A	Y/B	z/c	Biso,A
				400 cmd 400 mm ann ann ann ann ann ann ann ann
H(C1)	-0,0564	0,7666	0,7071	6,3165
H'(C1)	0,0292	0,7707	0,5985	6:3165
H(C6)	-0,2630	0,4345	0,4469	6+3165
H′(C6)	-0,3183	0+5030	0.5417	4.7145
H(C7)	0.0845	0.4755	V/0"(1/ A.5707	073103
H((C7)	-0.0570	0,7000	VIJ37/ A E/A4	0,3100
H(C8)	-0-0740	073002	0,0001	613165
U/04A\		014834	0,7021	6,3165
	-012389	0+6343	0,5547	6,3165
	0,18/3	0+6954	0,8058	6,3165
H <sup>*</sup> (U11)	0,0137	0,6214	0,8166	6,3165
H(C12)	0,4207	0,5727	0,8465	6,3165
H'(C12)	0,3158	0,5807	0,9428	6,3165
H(U15)	0,1168	0,3014	0,6755	6,3165
H'(UID)	0+013/	0,3256	0,7798	6,3165
H(C13) H((C14)	0,208/	0,2017	0,8150	5,3165
H(C18)	0.5451	072021	07/528	6:3165
H(C19)	0,4394	0.5018	V187/8 1-0770	673163
H'(C19)	0,6747	0+4230	1.0582	4.7145
H(C21)	0,3122	0,2520	1.1442	67316J 4.7145
H((CST)	0,5389	0,2595	1,1041	6+3165
H(C22)	0,2874	0,1827	0,9808	6,3165
H'(C22)	0:1394	0,2825	0,9760	6,3165
H(C23)	-0,4598	0,5957	0,3353	6,3165
H'(C23)	-0,6583	0,6443	0,3569	6,3165
H-(623) 470045	-0+5920	0,5777	0,4129	6,3165
H(024) H((CDA)	-0-1979	0:5829	0,4446	6,3165
H*(C24)	0.0137	010473	0+3832	6,3165
H(C25)	0,4374	0.4219	0,4480	873160 4-7145
H1(C25)	0,2999	0,6811	0.6058	613185
H"(C25)	0+2997	0,5812	0,5943	6,3165
H(C26)	0,5002	0+4707	0,7375	6,3165
H'(C23)	0,5163	0,3765	0,7528	6,3165
H*(C26)	0,3224	0,4040	0,6468	6,3165
H(C27)	-0,0898	0,4539	0,8472	6,3165
H*(C27)	0,0662	0,3714	0,9045	6,3165
H(C29)	0,0400	0,4831	0,7581	6,3165
H'(C28)	0.4990	0,2750	0,9024	6,3165
H*(C28)	0,7040	0+2713	0,0000 0.9954	0/3100 2.7129
H(C30)	0,7147	0,3639	1,2011	6,3145
H'(C30)	0,5103	0,3787	1,2665	6,3165
H.(C30)	0,5731	0+4547	1,2717	5,3165
H(C31)	0,0720	0,6275	1+1777	6,3165
B1(U31) H#70745	0,0245	0,5260	1,2363	6,3165
п (COI) Н(ОС7)	-0+0848	0,5425	1,1089	6.3165
	~~******	V1/038	014037	6,3165

Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados).

χ.,

6,3165

FOBS - FCAL 5 Sisma(Fobs) 5 Feale 5 Fobs H Columns give values nf 55552854L 10.2382 122382 11347 1234 1233 13253 1322 1322 1322 1322 14 1 2 1111111 12 2 1127 1225 37444739073 07235250 04 1 2 111111 12 2 1225 124670204146434153220805333512572124533213245325552141355506124127 1 2 111111 12 12 2 125721245332132453225050 04 5552762 7650862188 2552762 7650862188 156 -101234=54 K--NNN NUMNU 103210 241 1 2 1122 1 3 1122 1 4 2304123 252348 4841942455 45714426066663 3 1 12 1 4 947758044443 642306123 252348 5975493334 4 41894150257 43461843910464990619140024021617123 278245 K == 12134 24670315136424 52720705223 2582244532 33453355224 35506123 171810 5 122 4 53223555224 35506123 1768094942833816920776518964083436214552771355993194187135171669949428338169207765189640834362145527713517160949428338169207765189680 0 194 194617= 194617= 19898535 19898535 19898535 19898535 19898535 19898535 19898535 19898535 1989855 198985 199985 19999975 1999975 1999975 199975 199975 199975 199975 199975 199975 1 5223024503530201 1 43126 93017 70410385 26332 4598792 34106 2238 6053 9925222 03162 1 5 23 1 1 21 123555=1234 K 134511231023131112101 K-----33222 2 10 12356565454304 L93947336234L 202 1221 223 1 3 4 1 51 1 631 71 821 9 15795633 65839 /139862 05143 7231 2322 3635353 45672 183382958L22145L0930735L04377L8246L1935L4522432L86135 K 🔤 1003456#43010103456#543010124 KIIII 1235 #45000345#5210034 0 2 2233 1 1 1 0 2 44213 5764877132354 575959895832 2975813 (44.9.188192399291157934877132354 575959895832 2975813 (44.9.18819239929115793487714A891406172622520518831296 3 1404407275 64470389 18863882 1 11 1 11 11 020421522542131578489858188493 2840 320421522542131578480723235515659 3 1064 1064 1098 1098 309 309 BUNNNNNN 45 1222 2 12345 23 2221 K ⇒ KIII KIIII KIIIII KIIIII KIIIII KIIIII KIIIII KIIIII 1 221 K12456 E K----- K----1 122 2243657Ls 2243657Ls 12 12233 していていろ 4302220 121 Ò 23 BUNNHHUNDB NNNN 103 К= 13 4301234 #4321012#3# K′ == 615450101010105615450101018185 2222 ō K = 0 123555221513266192863552 1 311 1 311 222221 123456 -23 ||12 ||12 12 **NADW** 221 133 12232 -----157 3 K=0 12 0112022 2 1=6532101235 12223 Ö 32 NUNNUNUNUN 1234 3 45 K-----6 3221 **K**≔ 100000 12134 0424 121 25

I>35IGMA(I)

C31 H48 O4

FORS - FCAL

Pade

10 1.=

10-

C31 H48 04

I>391GMA(I)

Fage

5 Feale н, 5 Fobs of Columns dive values NNNNN 57 8684& 7787150634 05288344424636562482059332446531432644522570613222928 1 1 211 -1 1 211 -1 1 211 --- J 

 9
 1
 1
 1
 1
 1
 25532
 3046647743
 2582333
 256365582
 28225328
 465364
 233.6070321928

 9
 1
 1
 1
 1
 33.60703219322

 9
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1

 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1

 6 76757151 2312800948 030341433 01468152552 760051288 294654342596 478059544576078892444653809544337316705454264345523454594654342596 1 11 1 1 1 1 - 1210 1 11 3 11 1 4 2 5 57705854 5740786924 365379054 23742671545 264244524 345956543 2586 34687851552637851516428854621522243852291595694180138531563116236 --- .4 NOCKNOV 10213 1 1 2 11 2 2552583343 1 3 2 11 2 255441428593 244855327443 2036757422 2552583343 1 2 11 2 255441428593 244855327443 2036757422 2552583343 1 1 2 11 2 55441428593 244855327443 2036757422 2552583343 1 1 2 11 2 55441428593 244855327443 2036757422 2552583343 1 1 2 11 2 55441428593 244855327443 2036757422 2552583343 K-----19536383353594533275586325433432333452632829 2716310 615814 4514 417 0 0 1112223 959688781 95968878180781 1 3594522365576 2 365576 321 - 2 ..... 0 -4 1905454722401948484848401048848548946193 10034 KIII KII KIII KIII KIIII KIIII KIII BUNNINNINNIN 12045=6543210 K11111 12223 K 🖘 NEURINAN 3201234 2222 K =: 300023302 Madhurda 1010 30522111022 1111 X 1111 X 111 12222 K=5103 4000 うちてもうちょうろう MUNNANANANNN M K - 324 CUALC 4 NOVDEN PROVID K ---3 0 BRANNAG 3 ð 0 983323752 3765475983626 3267 L2726083455L7724667917799L1465 L1465 6530533018 8496473633970 9503 1 22 1 22 1 1210 К 🚥 32121 - 5 -3 KITI KITITA KITITA KII KIIIKI KIII KII KIIIKI KIII - 1 BNNNNNNN ------12233 03567=2654321 333 ろんどう NAMMANAND 433 SUNNANCE -1) 22221 12356=5432 1 12222 345 K-----112232 6 1= 559 39 K-7654 MULAU NNND 3322

T>3516MA(1)

47

FUBS - FCAL

C31 H48 04

5 Sigma(Fobs) of H , 5 Fobs, 5 Feale & Columns sive values 67 0\_1 33 33 К= 330 92 171477015 908423091 195972363635899891 K-----63633322465761 497602965 54255180 1873098 787357 2114 816861 7869 277 932352 x1 x11 x11 x1111 x11111 x11111 x1111 x11111 x1111 x111 3 193330 34179 122353535354179 2523324657 33232453 45338232 4633535 282624 4434 2523324657 332323453 45338232 46335535 282624 4434 1 1 1 2 1 1 1 2 NUNNUN 1=65421 123558855424012848885450155865521012585848546128101 KIIII KIII KIII KIIII KIIII KIIII KIII 0255252164895155801861582832854439886688237123144546232525252234577008 17613164895155580186158283285286660589881960612196101286663883914577008 MUNNNNNNN Neveractores 735065754574 132 2482540943 447566733 1256683 132 2482540943 447566733 1256683 132 2482540943 4475666733 1256683 1 256683 **NUNNNNNNN** NUNUNNUN 824517 607119550 588225405707 811545945 735403 85255 03 15052534132524825409525445507 811545945 7353403 85255 03 1 132525445707 811525254455045 72552546825678535935 2222112222 CLUMINOVINA CONTRACT NUMBER 63623144533820 17823607 1919997812 661922221 11 2 1 11 2 1 11 2 BUNNNNNHNNNN BUNNNNNNNN A AUNDONOND **DDDNNNN** BUNNING PRIMANNAN 10 222222222 NUMBER NUMBER 10 222222222 LACALACACACALALADA 11 SNNNSB 330085 842 422 48 37 42 48 37 42 41 34 41 34 41 34 41 30 326 12 nonon 4BNNNNNBB 2000 LINUNUULU 3=22= K=22= 13 14 23 434 14

1>351GMA(1)

C31 H48 04

FORS - FCAL

Page

S Sisma(Fobs)

8

Page

Page C31 H48 D4 \_T>3SIGMA(I) FORS - FCAL 5 Sigma(Fobs) 5 Feale 8 5 Febsi Columns sive values of н, 
 K1
 K1< 234532213542454067 B 9 0 1 2 33 424 72 2 4 24250733 27252 3 54331573012268954613302051222246801191711226283200016395013499186818 B 9 0 1 2 333 424 72 2 4 24250733 27252 42775229 3 1 2 3 4 5 0 11 1 12 3 3463833648314484748434532832384338438283 13453229354344495446732939333359213433737674932356964545329232299446372 6263046 1140877 40549942 266897 29195 240153 0102546 80796 NUNUNU 0 22224 3222333 0 
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1</t 58 32 6\_L= 58 31 7 ແຜ່ນຈາວຊອດເຊັ່ອເວ 123 182237607 33234341 143201 498958941 805058 K = NUNNNUNN BNND -5 -4 4 -3 NUNUNUM -- 1 **WANNAGG** 0123 – Ś K≂ **NUMPERS** ---6 K-----5 54421561 331 -42 MUNNNNNNN NNGARABB 10 BBRBRA 4=54310 329182291 82412 1532441 07033 30 0810 67 97304 73425863537245337433355375464274473343732828572 SNDNNSSNS 01234 6 28334291043 2943352762433 8334335 22343366348105354 8 323356 10 NUMNING 433 LIT CONTRACTOR CONTRACTOR SIDNOLAGANADB 12 K11 K1111 342 BB さんときき 4700404VM Ganavaa 3 NNNNNN 15 3 BUNNN 0 63519120 73243 63461864 3 11 1 11 1 1 0121421 4040000000 CONDUC KIIII KIIII 3527722 **NNNNN**N - 1 = 32 = 4 30000 **2**000 60 BBBBRNEB 6354518L87007 -3 NONNONON K K - - - - - -34 0385744 3 2000000 1000 K=321 232

2

p

FORS - FCAL 031 H48 D4 I>35IGMA(I)

Fag

 FORS - FCAL 031 H48 04 I>3SIGMA(I)	. Pas	FORS - FCAL C31 H48 04 I<39IGHA(I)	Pade
Columns dive values of H , 5 Fobs: -5 31 28 3 -4 27 26 4 -2 38 30 3 -2 49 50 3 -1 33 32 3 -1 33 32 3 -1 33 32 3 -1 41 4 -2 24 22 3 -4 22 23 -4 22 23 -4 22 23 -4 22 23 -4 22 23 -4 22 23 -4 22 3 -4 22 3 -5 1= 14 -7 1= 14 -2 26 28 4 -3 2 26 28 4 -4 2 31 25 3 -3 24 32 3 -4 2 31 25 3 -4 2 31 25 3 -3 24 32 3 -2 36 37 3 -3 25 23 4 -3 25 23 4 -3 25 23 4 -3 25 23 4 -3 25 25 4 -3 25 4	5 Feale & 5 Sigma(Fobs)	Columns sive values of H , 5 Fobs, 5 Feal 4 K = 0 L= 0 , 4 -7 210 26 4 Y = 222 + 53 K = 0 L= 0 , 4 -7 210 22 22 - 32 22 - 32 22 - 32 - 22 - 22 -	5 Sigma(Fobe) 2 20 24 6 -1 12 2 17 15 12 4 -1 15 12 4 -1 17 15 59 553 5 12 12 17 15 59 553 5 12 12 17 15 59 553 5 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 1

C31 H48 04 FORS - FCAL Columns sive values of H + 5 Febs. 5 Feale & 5 Sigma(Fobs) 5 Feale 8 5 Fobs/ of H , Columns sive values -54145 2546122 17 24 11 7 6 19 138= 20 10 15 12 ĸ⇒ 6112621 1 615236 1.3 16 6 L= 11 20 7 L= 24 14 14 -5 11 15 19 8 13 99 19 29 42 92 16 50 5 645 3 648 8 5755 23 221 19 14 L= 17 18 15 25 23 15 16 16 16 -634 K= K 🚌 34 24 17 ۸ 111512 111512 2224 K---K 4 8 
 1
 2
 1
 2
 1
 2
 1
 2
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1</t 55 Ã. 7 3 163 123 17 5644 KIII KII 2 1191 1 1067 1 107 1 1067 1 107 97923 997 565 K= --2 K-- K--- K- K---- K-K--- K- K-=7635+7645=545=765214=6#6#11=404= 54550 -6 17 2054197 6 1412114 21142 1242202151525 151152 53; 5111521251125125 5129 6667 5344 7155 05039 641 40 97 31 105 815 870 769 94 8 71 .... ï 5565757 6 6 4 5 K = 45=761025=5=4 5 15 = 5 17 15 17 15 17 15 15 13 14 14 Ô -5 332211 11 77 16122195 5494 К≖ 8 8 5 505554 ファッちょ 16 10 19 13 61345=4425=50 57438 7407 099 69 **41**54 5711075 17351 5776711 1235=625=6 67 5566 NN 2400 646 ò 723271112127 71 1171222217 11171217 1 12221340647L00L5359 326459 7 4 4 κ≣ - 3 --1 67776 61121612181216 10 14 15 19 18 9 13 6855 6 8 L= 14 20 12 7565 6 11 7 5 7 9 0 25 16 9 ô 657 743566 7 2111291921 292 192 119119119222120 7 2111291921 292 192 1191191192222120 7 45#5402 -4 4 15 15 0<sup>18</sup> 11 13 1<sup>15</sup> 157 K= 24 5 667556 ø --3 -1 677 8 11 10 10 6 4 656576 210495 413 C335 57847 1355 040 180 C1 373 2 34 1234 154 424 -7 11 K- K-- K--10 75 55 6 668 6020 1040 2 L= 16 3 L= 21 11 14 14 7 5 4 K 📼 é. 11 5156 454 10 10 5 5 3.5 9 119218973111217912111217912061743125 ្រន័ 957 9457 -K-4303= 4 28 10 17 15 4 K=7 5666 19 12 23 21 16 22 18 9 77 85 \* 32212 1212 1218 466458 0-020-020 61126122622271171271117111 266 513 341 54 65 216 744 564 16 5 5 10123 4 4 L= 1565 1065 1066 1066 190 190 12 12 689 8 -01=312=210 - K - K - K - K - K ネ - ペーフ - マ 11 0234=558=4=22352101=0 57 75955 91717 62116121359 5 4822 41224 1020 10 13 Ĺ= 755 0000 0000V40 K 115 9576 18 18 13 15 14 L= 549 N125843183210 K# 45 ມເກເດ К.... ---7 8 6466 K= -7 7 6 10 47 8 499 , 162 5 120 120 120 120 120 120 120 120 - 4 K=36=76= - 65 = 7 56 Å 1 K az 15 55477 7 75 667 85694 5 4 21221 21224 2751 1788 61 12611 2161115 5694 84278 3745 8 10 8 9 -- 5  $\frac{11}{13}$ 8 13 7 L 14 20 8 L 135 9 L 15 10 21 15 10 21 2 2 2 2 3 2 3 2 1 3 2 1 45 K-- K-K-K-K-545 665 8 4 6 -4 \_1 K≢ K-156 8 L= 45 8746 8765 8 0000 4 20 10 -645 143524L9884 55447 S-04 25 10 9 7 77 16 20 K---- K 10 19 18 18 12 15 K≕ --7 1 L= 17 20 4124 3147 476 0 L= 8 17 16 1 L= 22 9 21 8 15 K≕ ~ 6 4 **5** 5 6 10 7 12 14 30 -6 664 6 16 16 21 <sup>^</sup>4 5 04100 10 20 L= 11 15 11 6 568 K= 65 10 2 L= 17 3 L= 7 77 77 10 K≕ -7 - 6555 5 24 5 4 5 . Ľ= K = ŝ 1 L= 10 - 4 κ≝ 11 L= 6

T<3SIGMA(I)

Pase

FOBS - FCAL C31 H48 04 I<3510HA(I)

20

Page

05560

546

5 5 10

567

7655

10 10

9869

655

65467

52659

77月

659

5476

12 23 4 556

5 Sigma(Fobs)

1618137

2 i= 16= 15 16= 15 16= 15 18

19 13 13

14 1622= 1380 155= 184307= 12765= 155= 12775=

10

12

0 =

5

 $\begin{array}{c} 10 & 969, \\ 10 & 829, \\ 10 & 824, \\ 10 & 245, \\ 20 & 2234, \\ 10 & 124, \\ 20 & 2234, \\ 10 & 144, \\ 20 & 90, \\ 10 & 14, \\ 11 & 144, \\ 20 & 90, \\ 10 & 14, \\ 11 & 144, \\ 1$ 

- 7

-6345

K-4=51

K- K- K---K K

6543#213#52113#43212#521#501#234 KIII KI KIII KIII KIIA

K≕

-1 2 3

56559

10

657

5755

6

Â E

9

6

4476

8

6555

496 5759

4 5 5

48

45496

q

515546

20

## 5 Sisma(Fobs) 5 Feale # Columns sive values of H + 5 Fobs/

12 25 18 13 4 7 K = 8 13 10 Ker 2 K == 1 4.4 - 1 923 128 128 121 131 171 - 171 171 - 171 171 - 171 18 19 12 13 13 6 L= 14 20 22 556 11 187 9 K-- K-- K--14 18 19 25 14 19 19 19 A 1 3 - 3 K 1. \*\* 65611 11 5 LC 155 156 18 19 19 -1 0 1 14 17 156 10 11 10 23 15 11 17 -5 555 \$ 7<sup>°</sup>L= 20 18 17 14 129 5°C= 15 . K≃ 5557 605545 5 A 219 19 17 17 470755 2220 2111022 11022 1000 111212 11022 1102200 111212 19 10 8 21  $\begin{array}{r}
 124 \\
 33 \\
 13 \\
 13 \\
 14 \\
 13 \\
 14 \\
 13 \\
 14 \\
 10 \\
 \end{array}$ 5795 446 11 8 L= 20 17 17 9 L= 22 14 10 10 17 14 25 8 5 L= .к≕ 0 11 31 26 15 565 13#54 21 6 L= 16 11 19 7 L= 20 4 15 10 6 L= 17 20 13 17 55 19 55655 K--K-- K---K-- K--3 8 1B 11 12=521 67 K ~ 651 6 E= õ 11 15° 14 25 13 0<sup>1</sup>L= 12 24 9 7 20 18 8 5 17 18 21 19 7 66 10 K - - - 0 7 L= 21 21 11 7 1 K= --4 6 14 8,13 13 13 13 13 556957 1 L= 15 15 15 15 15 15 15 15 15 17 17 13 13 13 7 8 14 21 11 2 L= 14 27 16 9 20 21 57 - i 4 ส`เวื≃ ò 11 67 K = 12#501 14 75 1 K=  $13^{2}_{7}$ 17 26 1 9<sup>°</sup>L 20 15 20 13 2 18 13 16 5767 ã 8 --4 --3 L= 3<sup>°</sup>L= 22 21 14 11 123121200 12121200 18 23 - 11 6 4 7 6 , İş -5 アビニ 14 13 30 15 12 31 29 22 13 12 112 9 L= 12 20 K= 10<sup>°</sup>Ľ= 23 12 8 -5 K= 7587 4 8 8 10 L= - 4 -3 -1 0 13 4<sup>°</sup>L= 14 12 5<sup>°</sup>L= K + K + K + 15 11 -1 4 16 150 21 151 20 15 20 15 13 1A L= 12 143 K110180 ā 13 0 K= 11  $\begin{array}{c}
K = & 10^{\circ} L = \\
-4 & 22 \\
-3 & 23 \\
0 & 14 \\
0 & 14
\end{array}$ 7568 13 20 15 15 19 .7 -1 16 5 21 222 6 23 140 7 7 8 19 25 23 12 24 19 3 -32-10 -1 19 ίb. 67 4) 18 18 18 18 18 18 18 19 6 5 30 18 3 K= 11 16 1 1= 14 9 13 20 13 5 7 0 65 K 77 14 14 16 2 L= 20 13 6 10 17 Q 0 K≓. 19 19 15 13 01=54 556 -2í Hi -5 -3 1 K= 20 17 16 1 ó 2 5 8 5 ō 14 17 14 11 0 K----2 12 0 1.= 57 0 16 L۳ 12 1 1 ... 6 19 19 10 10 16 ıģ 19 18  $\frac{3}{16}$ 1 2 K= 1 L= 8 8 15 13 57 16 3 É= R 10 14 - 3 K≖ -6 668645 2 L= 172115415141 1.= 2 L= 20 3 L= 11 15 18 12 2 25 18 18 17 13 13 14 20 13 16 6 3211284028321 -6 6656 18 15 12 2 L= 11 9 16 26 j L= 7 13 45 0 Q 3 K == 14 19 14 9 12 9 K≖ 3 [= 13 6038653 13 10 15 15 17 6 11 14 14 14 7 8 578 18 --- 6 4 -5 12 13 17 8 ~5 3 6-12 -- 4 14 13 16 15 -3021 5<sup>°</sup>Ë= 16 18 18 9 16 1 • 21 7 13 77 65 16 ÷

## Apêndice C

Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados). Lista dos fatores de estrutura observados e calculados. Triterpeno T2

*** -** *** *** *** *** *** ***	1996 1996 1996 1999 1996 1996 1996 1996		a and 1000 tota and 100 and 100 and 100 and 100 and 100	
Atomo	X/A	Y/B	Z/C	Biso, A
162425				
H(11)	0+7783	0,3415	0+1771	9,4748
H'(11)	0,8289	0,1995	0,1809	9,4749
H(12)	0,6792	0,3054	0,0436	9.4749
H'(12)	0,8975	0+2444	0,0253	0.1710
H(13)	0,8131	0,4800	0.0287	775290
H(15)	1,0488	0.4495	0.1771	1012044
H(16)	1.4777	0,74000 0.7250	091331	10+2644
4//14/	4 77244	V730J2	0+1095	9+4748
11 14 20 7	113/08	0,5106	. 0,0777	9,4748
H(1/)	1,2585	0,5062	0,2332	9,4748
H(17)	1,4870	0,4497	0,2354	9,4748
H(19)	0,9974	0,3703	0,2684	10,2644
H(111)	1,0851	0,1186	0,3066	9,4748
H'(111)	0,8755	0,1879	0,3269	9+4748
H(112)	0,9865	0,1158	0,4101	10,2644
H(115)	1,5479	0,3274	0,3927	9,4743
$H^{+}(115)$	1,4654	0,4368	0,3819	9,4748
H(115)	1,5992	0,3818	0,5308	9,4748
H'(116)	1,3630	0,4193	0,5401	9,4748
8(110) H/110)	1,1998	0,1253	0,5774	10,2644
H//1101	1910/9	0,3652	0,5722	9,4748
H(121)	V174// 1.770%	0,2807	0,5817	9,4748
$H^{\prime}(121)$	1,3000	0+2420	0,7884	9,4748
H(122)	1,5850	0,0500	0,6976	9,4748
H'(122)	1.4584	0,1004	0+6/40	9,4748
H(123)	1,0794	0,4204	0169/4	9+4748
H'(123)	1,0638	0,591X	-0.1007	5+8081
H*(123)	1,2661	0,5557	-0,0399	5,8081
H(124)	1,1918	0,2916	-0.0479	5,8081
H′(124)	1,3542	0,3875	-0.0374	5,0001
H*(124)	1,1752	0,4309	-0+1133	5.9001
H(125)	1,3155	0,2175	0,1179	5.8091
H'(125)	1,1054	0,1817	0,0826	5.8081
H*(125)	1,1763	0,1210	0,1918	5+8081
H(126)	1,3669	0,1530	0,3279	5,8031
H1(126)	1,5343	0,2508	0,3272	5,8081
H*(126)	1,4700	0,2259	0,2268	5,8081
8(127)	1,1821	0,5095	0,3430	5,8081
H'(127) HP(107)	1,1112	0,4592	0,4550	5,8081
H (127) H/190\	099702	0,4444	0,3701	5,8081
UNIZO/ H//1901	173482	0,1337	0,4741	5,8081
H"(128)	1.4054	0,0860	0,5902	5,8081
H(130)	1707J4 A.9170	V#1//Y	0,5438	5,8081
H'(130)	1.0950	V/V/01 A.4077	0,7338	5,8081
H*(130)	1,1894	V#12/3 0.0704	0,8108	5,8081
		V7V/V3	01/287	5,8081

Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados).

## Anexo I: Estrutura do complexo de Ni resolvida no sistema cristalino ortorrômbico

	0 TA UAO 0'C	SIGMACI	<b>,</b> ·	Pase
FORS - FCAL	<u>СЗ0 Н48 05 -</u>	5 Fobst	5 Feale \$	5 Sigma(Fobs)
Columns siv	e values of H f		50 119 2	2 71 107 3
0 31 38	$5  3  71  6 \\ 4  72  11$			4 81 129 3 K≖ 9 L≖ 0
	4 <u>5</u> 88 11'	93 <u>2</u> 3	27 90 2	
K = -11 L = 9 -1 34 54	4 -6 46 5	9 <b>34</b> 62 K≕	3L = 0	
1 34 39 2 36 42			91 130 2 67 80 2	
K=10L= 0 57 51	3 -2 68 6	5 2 - i	47 45 2 37 88 2	K= 10 L= 0 -2 46 78 3
22 46 78 22 8 9 9	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		155 199 1	2 55 91 3 K= 11 L= 0
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		97 137 2	-2 37 42 4 1 32 54 4
	3 4 89 13 3 4 40 4	6 <del>2</del> 5	100 100 2	K = -11 L = 1 0 30 59 4
2 32 51	$4  K = -2  L = 0 \\ -8  28  3$	3 4 K≝		Ž 45 55 3 K≖−10 L≖ 1
	3 -4 65 19	4 2 -5		
	3 -2 369 44	$\begin{array}{cccc} 7 & 1 & -3 \\ 2 & 1 & -2 \end{array}$	73 82 2 47 82 2	3 30 42 4
$\frac{1}{\kappa = -7} \frac{109}{L = 0} \frac{154}{0}$		ö 2 −1 0 1 0	64 78 2 99 97 2	
	3 3 168 22		$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1 53 75 3
-3 49 79	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8 2 3	41 64 2	2 42 42 3 3 47 60 3
-1 151 249	2 6 49 / 2 8 29 3	6 5 5		K≈ -8 L≈ 1 -1 102 162 2
	2 K= −1 L= 0 5 -4 58 6	0 <u>2</u> K≝	$5_{-5}^{\prime} = 0$	0 69 104 3 1 60 124 3
4 45 74		4 2 -5	23 147 2	2 89 104 3 7 45 82 3
K = -6 l = 0	0 70 9 0 70 9	9 1 -3 5 1 -2	56 70 3 84 97 2	4 41 59 3 6 70 42 3
-4 152 270 -3 81 147			71 142 2	$K_{\pm} = -7 E_{\pm} = \frac{1}{2} K_{\pm} = \frac{1}{2} K$
5 58 86 -1 123 167			127 254 2 70 106 2	
0 74 69 1 65 37	$\frac{2}{2}$ $K = 0$ $L = 0$		38 80 3 45 87 3	-1 41 59 2
	$\frac{2}{3}$ $\frac{-5}{-4}$ $\frac{60}{100}$ $\frac{1}{2}$	32, 54	130 209 2	1 76 120 2
4 61 96	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	δ 1 K=	6 L= 0	2 48 23 2 3 59 40 2
-6 42 51	3 -1 153 18	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	47 52 2	4 29 30 4 4 28 40 5
-5 132 209 -4 46 87	2 176 20	50 1 -2	47 34 4 58 37 3	K = -6L = 1
-3 45 80 -2 70 106	2 4 54 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	70 69 2	-4 59 82 3
	$\frac{2}{2}$ K = 1 L =		55 86 2 77 147 3	
	2 -8 30 2 -6 44		156 270 2	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
3 63 96		25 2 -5	48 69 3	
	$\frac{3}{2}$ $\frac{-3}{-2}$ $\frac{111}{52}$ $\frac{1}{1}$	65 1 -2	45 53	3 4 92 107 3 5 58 73 3
K= -4 L= 0	7 2 89	78 1 -1 78 1 9	101 131	5 K= -5 L= 1 5 -5 93 145 3
		44 2 1 90 2 2	30 23	
-4 118 224 -3 44 <u>64</u>	2 K= 2 L=	0 3 76 3 4	45 79 9	-1 115 149 3
-2 44 28 -1 65 116	2 -5 53	98 3 5 15 9 K=	78 109 3 8 L= 0	
0 100 97 1 63 78	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	20 2 -1	106 154 71 114	2 <u>95</u> <u>75</u> <u>7</u> 3 <u>4</u> <u>47</u> <u>9</u> 9 <u>3</u>
2 5ŏ 8ž	2 -2 143 1	62 I I	7 A - A A	

i

•

Pase

•

· · ·

52

Page

5 Feale 1 2 5 Sigma(Fobs) Columns sive values of H + 5 Fobs, 5 Feale 5 Fobs, Columns sive values of H . 107553356535444444654655648574785444777389554443598534742022 727666103 7056695 107553356535444446546556485747855444777389554443598534742022 727666103 7056695 219749 3 223355367367376525534624324301662432355624375894673408027550243758994 121 1 31112 1 251 1 251 1 1122 1 1122 1 1122 1 K----K----K----895 497 437 413 335 35 

 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 #
 3334 33 1 L 797 559 154 168 108 32 67 = 3210 37 79 2928391558 677828235920 111 311 1 1 1 122887226895235920 1 1231 16 11 1 32312 11112 1 42 1 142121 321 1 742505830085916562522618571458724310657786184254884158012299245894 15662263875862 7497610748776 3869596247056 7536754833 822716844 56854321012348753210145883210 81111 K1111 K111 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 212 1 221 1 222 1 221 1 222 1 221 1 17 41 5 4 1 5 1 528416494 L11646902 L297676476 L93716132 L0798329 052622 46409542233 395730514 733627362 35443753 2354553 2354553 1403566 58108524115 577890842 593518525 711822729 945588 8259845 8 14020 3379773356537435174350842 5935183255 711822729 9455888 8259845 8 11221 11422 11442 1133221 11114925 711882825 71183257374083336077973738986038 0 111 13 1 20211 2 111 2 21 3 2111 4 121 3 36346598609542 3763924304173 3881355789252 3968894336 376822669 6L54544007394439L4171285200666L1650645646649L6304322757L240904865 6 5 1 1583851317L969010922L177687821L614669731L80009393L6997345L67529 7062859363 255534836 434352933 495493637 49805654 4847863 34354 0 11 11 4354 22212222 ドーフロン MANNANANA 43322 3 4544 33 6=6543210 - 4 333222213324 33 33 33 1 L= 35 28 5 0 4 685174004 468226101513 444663558942 643226945473 149162144659L402116832663L33756543265L204155645397 111222211 2 1 121 2 3 13 11 1 43 SPOCO SPOCO 45 28 31 49 47 9 47 46 42 37 57 45 57 45 57 39 -7 40 32212124 1334 550000000 456=7654 33 38=654321013=543210 2333243 43330222111223 1234 3334 4332222222 K-------- 3 N TO 332394344 22212312 67485635271405416223916891422082285235687 1 11 1 1 11 1 1 1 1 1 1 1 222224 -7 40328= 5528= -6 29459519= -5 -5 3334 3233222324 12345=64321 5=7543210 4322 BUNNADA 4321212223 ADMMMMMMDD SUGGENSERE 23 = 54 340 103 = 210 1122234 433333334 43422244 1040404 322212122224 <u>uuuuuuuu</u> 56#6543210 K===1 4222212233 4332211122 3337 NUNNUN 33003043 33535394 37 10 L= 102 44 52 46 39 57 1 L= 58 33 3422121223 K=2 -1 0 E922210103 3343443 432211222 ~~~~~~~~~~ 3000000 4 L= 68 109 149 361 250 32221 43433 123 K= -2 3

FOBS - FCAL C30 H48 D3 1>391GHA(1)

3

3

434

Fast

57

3000000

5 Sisma(Fobs)

73 47 40

×-----

1234 #4321012345 #65420

12=5430 K----0

31 90 50

°L≓ 57

K--- K--- K---- K----

6=6421

3

Page

nnnnnn

41313131313

4500555

A LUN

3333222224

5 Sigma(Fobe) 5 Feale £ 5 Fobs, of H values Columns sive 28 47 3434 7534 1845948 6#64210234#321025#5101#2125#0# 1645795536655439725779686974408499548239233565936915198094442220989 1645795536655439725779686974408499548239233565936915198094442220989 11 11 11 12 11 2 MULAN 0 H4345 445633903 673656153 5350465 436327143723 345869417 333377546 41692L043076743L325168047L9654969L1500999907413L143397693L858122040 71 42 34 84 -1\_L= 37 37 486 98386870786856784458568569491659905566694610194985405595719676930 198386870786856784458568569491659905566694610194985405595719676930 1122 KII KII KII K K 12 4 MININIPARIN SUGGIN 1034 1030100347 1 6010 473737 2 3 K= -1 L= 60 109 31 57 266 0 L= 0 L= 63202 333 26 51 64 30 79 80 300 6 53 6413675 = 7 45010 = 8471 = 4 9 60 386 30 10 3663 33443 554 13543 44000000 , 3368427 32545824526 356365032 342635433 3557334 3483532345 1205892L58473493664L517122486L837767814L0031857L15352345 2 3 56365032 342635433 3557334 3483532345 4=653210 344355546 125426425518 1254266625518 1254266625518 1254266625518 1254266625518 1254266625518 1254266625518 1254278 1254278 125478 125478 125478 125478 125478 125478 125478 125478 125478 125478 125578 33 5599751997599997**84**9794 BUNNNDUNDA ~ 4 DODODONA PD 3 4 4=65210 13#12#1#D10#210123#54210 3 4 BUNNNNN 4 3 544 345 K 10 434 1 4 5 K= 433322225 MNMMAN - 533234564 533234564 634543 59133448 477 14 15 14 15 14 15 14 15 14 15 11 43333822239224 3 K= 3 K= 10 67 47 10 37 31 46 23=313=10 K-- K-0 4555005 6=210 434223343 12345#6410 5425094897308995058722 1994897308995058722 1995058722 105772 100772 100772 1007772 100772 100772 100772 100772 100772 1007720 12#552210 14 = 210124 = 510551 43 4 DOGOOOND BABNB K=52 -2 4332233 1 1 1 X 040401040 134 154 1101 NI NUNGGUG ちちちちろろろろち 3232 4=4321 43232334 45 66 132 161 322 32

1>351GHA(1)

C30 H48 03

FOBS - FCAL

--- Ä

43211230

N----0

KI1111

S=74130

45=64311

26

K----

3335529998

Page

7 โ=

Pade

FORS - FCAL	C30 H48 03	1>351GMA(1)	Pade	FOBS- FCAL C30 H4B 03 I<3SIGHA(I)	1
Columns si	ve values of H +	5 Fobs+ 5 Fcalc &	5 Sigma(Fobs)	Columns dive values of H + 5 Fobs+	5 Fcalc \$ 5 Sisma(Fobs)
$ \begin{array}{c} \textbf{A}  \textbf{L} = & 1 \\ \textbf{2} \\ \textbf{B} \\ \textbf{B} \\ \textbf{B} \\ \textbf{10} \\ \textbf{7} \\ \textbf{5} \\ \textbf{30} \\ \textbf{2} \\ \textbf{11} \\ \textbf{6} \\ \textbf{2} \\ \textbf{30} \\ \textbf{2} \\ \textbf{11} \\ \textbf{6} \\ \textbf{2} \\ \textbf{30} \\ \textbf{2} \\ \textbf{11} \\ \textbf{6} \\ \textbf{3} \\ \textbf{8} \\ \textbf{5} \\ \textbf{30} \\ \textbf{2} \\ \textbf{11} \\ \textbf{6} \\ \textbf{3} \\ \textbf{8} \\ \textbf{5} \\ \textbf{30} \\ \textbf{2} \\ \textbf{11} \\ \textbf{6} \\ \textbf{3} \\ \textbf{8} \\ \textbf{5} \\ \textbf{30} \\ \textbf{2} \\ \textbf{11} \\ \textbf{6} \\ \textbf{3} \\ \textbf{8} \\ \textbf{5} \\ \textbf{5} \\ \textbf{30} \\ \textbf{2} \\ \textbf{11} \\ \textbf{6} \\ \textbf{3} \\ \textbf{8} \\ \textbf{5} \\ \textbf{5} \\ \textbf{5} \\ \textbf{30} \\ \textbf{2} \\ \textbf{11} \\ \textbf{6} \\ \textbf{3} \\ \textbf{8} \\ \textbf{5} \\ \textbf{5} \\ \textbf{5} \\ \textbf{5} \\ \textbf{11} \\ \textbf{5} \\ \textbf{5} \\ \textbf{5} \\ \textbf{5} \\ \textbf{11} \\ \textbf{5}	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3 4 $K = 4$ 3 4 $S = 14$ 3 4 $S = 14$ 3 1 $43$ 4 3 $53$ 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3		$ \begin{array}{c} \mathbf{x}_{\mathbf{r}} = -14 \\ 1 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 1 \\ 5 \\ 7 \\ $	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

- 159 -

Pase

160

I<35IGMA(I)	•		Pase Fr	DRS- FCAL	C30 H48 O3	1<3910	4A(I)		Pas
, 5 Fobs	5 Feale #	5 Sigma(Fobs)	)	Columns s	ive values of H	, 5F	Fobs, 5 Feale \$	5 Sisma	(Fobs)
012345=32101234=1012=321012=4321012=43210123=432101234=6543202345=6542234 7 66879 8746867 867423 60878 795582 36356 87041 7867 45306560 7715 9 755564 0568578 322028 400005 601750 13809 211172 2226 79242213 1940 11 11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	7       316       14         9       14       12         15       15       12         11       15       12         12       15       12         13       15       12         14       12       12         15       12       12         14       12       12         15       12       12         14       12       12         15       12       12         14       12       12         15       12       12         14       12       12         15       12       12         14       12       12         15       12       12         16       12       12         17       12       12         18       9       14         12       12       12         13       12       9         14       12       12         15       12       12         14       12       12         12       12       12         12       12       12	$ \begin{array}{c} 181 \\ 191 \\ 181 \\ 195 $	83 7746485670 1144066029 777599 867 2776 29667 950698 95965 671 31		$\begin{array}{c} \textbf{8} & 1 & 13 \\ \textbf{8} & \textbf{7} & \textbf{14} & \textbf{12} \\ \textbf{8} & \textbf{7} & \textbf{12} & \textbf{12} \\ \textbf{12} & \textbf{12} & \textbf{13} \\ \textbf{12} & \textbf{13} & \textbf{12} \\ \textbf{13} & \textbf{13} & \textbf{13} \\ \textbf{14} & \textbf{277 } \\ \textbf{14} & \textbf{14} & \textbf{277 } \\ \textbf{15} & \textbf{16} & \textbf{157 } \\ \textbf{16} & \textbf{11} & \textbf{177 } \\ \textbf{10} & \textbf{11} & \textbf{11} \\ \textbf{10} & \textbf{11} & \textbf{10} \\ \textbf{10} & \textbf{10} & \textbf{10} & \textbf{10} \\ \textbf{10} & \textbf{10} & \textbf{10} \\ \textbf{10} & \textbf{10} & \textbf{10} \\ 1$	23212312272212221111222231 2311223112111123111223212233121312 13213 2116 38627146 39137631 1985 4754 32376654 6075903671 554709486 845 10286 72176987 70984970 6690 4158 50899223 7008798878 708699672 288	$ \begin{array}{c} 67068 \\ 11085290 \\ 1122290 \\ 118512330 \\ 1185290 \\ 112230037761 \\ 12234137761 \\ 12234224132724134523222 \\ 1185211064 \\ 1122320037761 \\ 12234224132724134523222 \\ 1185211064 \\ 112232241327261 \\ 12232241327261 \\ 12232241327261 \\ 12232241327261 \\ 12232241327261 \\ 12232241327261 \\ 1223224132726 \\ 118521 \\ 1223224132726 \\ 118521 \\ 122322413272 \\ 118521 \\ 12232241327 \\ 12232241 \\ 12232241 \\ 12232241 \\ 12232241 \\ 1223222409 \\ 118522652200 \\ 118522652233 \\ 118529 \\ 11889 \\ 1188 \\ 11889 \\ 11889 \\ 11889 \\ 11889 \\ 11889 \\ 11889 \\ 1188$	78#875578#8745678#875578#875578#87678#778#74567#7245678#764567#2221 11122 01 1111 111222111122112429756 -1 1122 01 11111 112221111228756L4595L31941L4436109L9788880L7356 	13323343 3 3112113 2 13 4131 31131131 121654132446332313362 33243 80 812159 7286055 5292 969092 05268 6751 19217 2986141 692249 2432 85 206442 9172877 3768 669889 72796 7685 75761 06286141 692249 2432 85 206442 9172877 3768 669889 72796 7685 75761 06286141 692249 2432

FOBS- FCAL

C30 H48 03 Columns sive values of H /

FOBS- FCAL	C30 H48 03	I<3510MA(I)	Pase	FORS- FCAL	C30 H48 D3	I<3516MA(I)		Fa
Columns s	ive values of H	, 5 Fobs, 5 Feale S	5 Sisma(Fobs)	Columns d	live values of H	l, 5 Fobs,	5 Feale 🛔	5 Sigma(Fobs)
$ \begin{array}{c} 475\\ 779\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\ 2\\$	$\begin{array}{c} 9 & -3 & 24 \\ 7 & 1 & 21 \\ 100 & 5 = -9 & 26 \\ 100 & 5 = -9 & 26 \\ 100 & 5 = -9 & 26 \\ 212 & 98 \\ 100 & 5 = -9 & 26 \\ 212 & 98 \\ 100 & 5 = -9 & 26 \\ 111 & 116 \\ 118 \\ -8 & 216 \\ 212 \\ 119 \\ 108 \\ 7 & -1 \\ 119 \\ 108 \\ 7 & -1 \\ 119 \\ 108 \\ 100 \\ 119 \\ 119 \\ 118 \\ 100 \\ 119 \\ 118 \\ 100 \\ 119 \\ 118 \\ 100 \\ 119 \\ 118 \\ 100 \\ 119 \\ 118 \\ 100 \\ 119 \\ 119 \\ 118 \\ 100 \\ 119 \\ 110 \\ 110 \\ 1$	$ \begin{array}{c} 55 \\ 40 \\ 55 \\ 7 \\ 126 \\ 420 \\ 7 \\ 126 \\ 420 \\ 7 \\ 126 \\ 110 \\ 126 \\ 110 \\ 127 \\ 110 \\ 110 \\ 100 \\ 110 \\ 1$	$ \begin{array}{c} K = & A & 10 \\ 15 & 6 & 15 \\ 15 & 6 & 74 & 6 \\ 15 & 6 & 74 & 6 \\ 15 & 6 & 74 & 6 \\ 12 & 10 & 54 & 78 \\ 12 & 12 & 54 & 12 \\ 12 & 12 & 54 & 12 \\ 12 & 12 & 54 & 12 \\ 12 & 12 & 11 & 9 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 & 12 \\ 12 \\ 12 & 12 \\ 13 \\ 14 $	$\begin{array}{c} 117\\ 117\\ 12\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 13\\ 20\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 1$	97 $\frac{6}{137} = -\frac{6}{2125} =$	68#876425678#87542678#873678#7431478#765245678#73567#6012346#65411 6708876768666 86066470668 73178476 767547 97377601 97594727 81656 7188767250648555 47082540312 01432800 672410 02029503 08919769 17121 11 97594727 81656 81-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-	$\begin{array}{c} 329\\ 78\\ 1\\ 1\\ 5\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 1\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 2\\ 2\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\ 1\\$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

.

16.

1

Fade
CODD. CCAL	C30 HAB 03	T<3SIGMA(I)	•	Fado	FORS- FCAL C30 H48 03	I<381GMA(1)	Pase
	ve velues of H	• 5 Fobs/	5 Feale 🖁	5 Sigma(Fobs)	Columns sive values of	H + 5 Fobs+ 5 Fcalc #	5 Sigma(Fobs)
$ \begin{array}{c} \text{Columns}  \text{si} \\ \text{Solutions}  \text{si} \\ \text{Columns}  \text{si} \\ \text{Solutions} \\ Soluti$	v=1       H         y=1       0         y=1       0         y=1       12         y=	• 16122435113 613521262412122362132 41611 34122613342422612218331672   • 21086678845 083480 54600228 3693824 02631675 29096632 15915833 73   • 26122435113 613521262412122362412122362132 41611 34122613342422612218331672	5 Fcalc <b>*</b> 117 555 869 9981 699 981 699 981 699 981 699 981 699 981 102242242 61277 211 122452 55 300 921 112 61272 120 512 112 61272 120 512 112 61272 120 512 112 61272 120 512 112 61272 120 512 112 61272 120 512 112 6127 120 512 112 6127 120 512 112 6127 120 512 112 6127 120 512 112 6127 120 512 112 6127 120 512 112 6127 120 512 112 6127 120 512 112 6127 120 512 622 622 612 612 612 612 612 612 612 6	5 Sisme (Fobs) -1 20 45 8 17 47 9 12 21 27 8 5 12 12 21 23 18 4 5 20 12 12 22 1 27 8 5 11 25 10 12 21 27 8 5 11 25 10 12 13 12 13 4 5 20 12 10 12 13 12 20 12 12 12 13 12 20 12 12 12 13 12 13 12 14 12 13 12 13 12 14 12 13 12 14 12 14 12 14 12 14 12 14 12 15 12 16 64 70 12 20 12 20	Columns dive values of -5 12 21 11 -5 16 -3 17 21 0 -2 7 1 -5 7 24 9 7 113 -5 7 24 9 0 11 1 -5 7 24 9 0 1 1 -5 7 24 9 0 -7 21 -5 11 10 9 9 -7 21 -5 12 21 10 -2 22 -7 12 9 0 0 -7 21 -6 12 21 11 0 9 9 -7 21 -6 21 12 22 41 16 24 9 0 -5 21 -7 24 41 5 6 7 8 2 19 -7 12 0 1 1 8 10 7 5 -6 123 -1 1 15 28 10 7 7 16 7 8 3 19 -7 24 9 10 6 7 8 3 15 -7 4 21 10 7 5 -6 223 -1 1 15 28 10 7 7 -6 223 -1 1 15 28 10 7 7 -6 223 -1 1 15 28 10 7 7 -6 223 -1 1 226 8 10 7 7 -6 223 -7 24 10 7 5 -6 4 23 -5 24 10 7 7 -5 24 -7 24 10 7 7 -6 223 -7 24 10 7 7 -7 220 -7 24 10 7 7 -7 220 -7 24 10 7 7 -7 220 -7 3 16 7 -7 2 20 -7 3 16 7 -7 2 20 -7 4 6 7 -7 2 20 -7 4 6 7 -7 2 20 -7 5 4 7 6 7 7 7 21 -1 1 2 7 8 8 -7 6 11 -7 20 -7 2 10 7 7 6 7 7 12 -7 4 6 7 -7 7 21 -7 4 6 7 -7 7 12 -7 4 6 7 -7 7 12 -7 4 10 -7	H , 5 FOBS, 5 FCalc I 13 7 6 21 27 7 18 8 7 6 21 27 7 18 8 7 6 21 27 7 18 8 7 6 21 27 7 19 9 -5 8 7 12 6 10 7 0 7 -4 7 25 11 30 8 2 24 12 24 9 9 -5 8 7 12 10 21 22 11 30 7 7 -3 22 24 12 24 12 20 11 22 12 20 11 24 12 20 11 27 8 65 -4 21 20 20 24 12 20 11 14 225 7 7 9 46 -4 21 20 20 27 8 65 -3 10 22 17 28 20 10 10 5 -4 20 22 24 50 10 22 17 26 6 -3 20 22 24 50 10 22 17 26 6 -3 20 22 24 50 10 10 22 17 26 10 10 22 17 26 10 10 20 10 7 7 7 9 48 11 10 10 7 7 12 25 5 4 12 20 5 10 10 10 10 17 7 7 21 12 25 5 4 12 20 10 10 10 7 20 5 11 20 5 111 20 5 111 20 5 11 20 5 11 20 5 11 20 5 11 20 5 11	$\begin{array}{c} 5 & 51 \pm 8 \pm 1 (1 - 0 - 0 - 5) \\ 1 & 5 & 25 + 17 \\ -1 & 25 & 12 \\ -1 & 21 & 5 & 7 \\ -1 & 21 & 21 & 22 \\ -1 & 21 & 21 & 22 \\ -1 & 12 & 12 \\ -3 & 11 & 22 & 54 \\ -3 & 11 & 22 & 54 \\ -3 & 11 & 12 \\ -1 & 10 & 12 \\ -1 & 10 & 12 \\ -1 & 10 & 12 \\ -1 & 10 & 12 \\ -1 & 10 & 12 \\ -1 & 10 & 12 \\ -1 & 10 & 12 \\ -1 & 10 & 12 \\ -1 & 10 & 12 \\ -2 & 27 \\ -1 & 10 & 14 \\ -3 & 11 & 10 \\ -3 & 21 & 12 \\ -1 & 22 & 27 \\ -1 & 22 & 21 \\ -1 & 22 & 27 \\ -1 & 22 & 21 \\ -1 & 22 & 27 \\ -1 & 22 & 22 \\ -1 & 22 & 21 \\ -2 & 22 & 21 \\ -2 & 22 & 21 \\ -2 & 22 & 21 \\ -2 & 22 & 21 \\ -2 & 22 & 21 \\ -2 & 22 & 21 \\ -2 & 21 \\ -3 & 12 & 4 \\ -3 & 24 & 21 \\ -3 & 12 & 4 \\ -4 & 17 \\ -2 & 21 \\ -3 & 12 \\ -2 & 21 \\ -2 & 11$

- 162 -

.

Pase

.

•

FARS- FCAL Columns S	C30 H48 D3 I<39IC ive values of H + 5	SMA(I) Fobs, 5 Feale #	Pase 5 Sigma(Fobs)	FOBS-FCAL C Columns sive	30 H4B D3 I<3SIGHA(I) values of H , 5 Fobs	5 Fcale 1	5 Sigma(Fobs
$\begin{array}{c} 367 \\ \text{K}_{} \\ \text{K}_$	$ \begin{array}{c} 10 \\ 0 \\ 23 \\ 114 \\ 195 \\ 124 \\ 225 \\ 114 \\ 195 \\ 124 \\ 225 \\ 114 \\ 112 \\ 225 \\ 114 \\ 112 \\ 225 \\ 112 \\ 22$	$ \begin{array}{c} 10\\ 329\\ 41\\ 10\\ 10\\ 329\\ 41\\ 4111\\ 10\\ 78299 \\ 9238299 \\ 11\\ 11\\ 10\\ 11\\ 10\\ 11\\ 11\\ 10\\ 11\\ 11$	$\begin{array}{c} 7 \\ k^{-} - 4 \\ - 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\$	$ \begin{array}{c} \textbf{B} \ \textbf{L}_1 \ \textbf{C}_1 \ \textbf{C}_2	$\begin{array}{c} 2 \\ = \\ -8 \\ 29 \\ -8 \\ 29 \\ -9 \\ 22 \\ = \\ -9 \\ 29 \\ 10 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -8 \\ 29 \\ 10 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 23 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 23 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 23 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ 22 \\ -7 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ 22 \\ -7 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ 22 \\ -7 \\ -7 \\ -7 \\ -10 \\ 12 \\ 22 \\ 22 \\ -7 \\ -7 \\ -7 \\ -7 \\ -7 \\ -$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} -3 \\ -3 \\ -3 \\ -3 \\ -3 \\ -3 \\ -3 \\ -3 $

Pase

	Parte	FOBS- FCAL C30 H4B 03 1<3510HA(1) Pa
FORS- FCAL C30 H48 U3 13310H417	5 Sigma(Fobs)	Columns sive values of H / 5 Fobs/ 5 Fcalc 4 5 Sisma(Fobs)
$ \begin{array}{c} 31 & 7 \\ 7 & 31 \\ 7 & 11 \\ 7 & $	$\begin{array}{c} -4 & 9 & 35 & 11.9 \\ -1 & 17 & 11.9 \\ 133 & 234 & 7.9 \\ 149 & 124 & 17.9 \\ 133 & 234 & 129 \\ 149 & 129 & 129 \\ 129 & 134 & 149 \\ 129 & 129 & 129 \\ 120 & 24 & 129 \\ 120 &$	$\begin{array}{c} 7 \\ 9 \\ 9 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1$

.

ŧ

- 164 -

.

.

Pase

1<3510MA(1) C30 H48 03 FORS- FCAL

- 4

- MUONA

K====

10NB4515804NB6154

Ģ

I<3SIGMA(I)

5 Sigma(Fobs)

Columns sive values of H + 5 Fobs, 5 Sisma(Fobs) Columns sive values of H + 5 Fcalc 5 Fobs, -3 -3 ×1045 20 26 -3 1122112212642131L75774603L 18 18 38 12 11 21 16 10 9 7 19 -ĭ -2 -1 ĨĨ K=32 18 -1 13 7 9 11 11 K= 14 7 12 1 1 1 X 1 1 1 17 5 11222616L350111374 7 7 - 4 5 5 10 ŝ NUTRAD BADNOTRA IONUL IN 2384 = 2284 = 7 28291970 -2 8 8 -3 -2 -1 K= 12 16 16 7 31 10 10 79 10 221 21 17 -3 12 18 K= -2 -1 1592782738 1592782738 1592738 Ō 27 14 K= 123=21012=21 FIX FIFIZ 10 8 1723131387 7 12212317 10 23 23 0 L= 150 149 167 156 156 156 Δ 6 L= 11 21 7 8 19 20 21 -3 K= -4 -3 Â Õ 7 12 12 12 K= -1 28 18 13 9 18 21 25 5=43210 - 18 18 14 = 216473759 345 # 439944 89 73 13 ? 7 26 23 124 25 577 K=32 73 = 2 12=210 4=43210 10 5 27 877 12884 12 19 20 12 19 11 Ĝ tò 17 17 12 20 Õ õ 3 10 19 1345=101234 K-13 47 75 - 9 13 9 6 16969 L65428 -245L K= 9 L= 205 205 205 200 208 14 13 8 4 508777 κ= -1 L= 25 19 25 10 10 6 6 11 5 10 8 8 57 155 152 127 K= -1 1/= 8 24 227 223 132 10 7 11 -3 κ= -3 -1 K=4 --1 12 2232151 21311115 22 22212 2232151 21311115 22 22212 Ŕ 29 18 12=01=01= 20 17 21 25 25 234 = 4324 - 9 8 10 4=2101234 10 L = 28 23 19 17 22 õ K≖ 16 14 1 N DU I A DUO 10 11 11 10 13 18 22 21 64=320 10 10 19 26 10 79 20 11 24 8 13 11 29 20 12 H 210 17 17 0\_L= 274 10 21 17 17 17 17 17 11 28 222 17 -1012 K 13 11 10 12 94112505L 31 7 5 1205 К= 11010MIO 12=2=10 19 9 Å K≓ L = 17 15 16 8 11 L= 8 17 21 14 10 11 9 -1 K= 10 137 1 j -4-3-2-1 17 10 8 8 7 13 10 8 K= 2 3 400007 ō Ľ= 89 5#4321012345 14 -1=012= 3 K≓ 1159 Ą -5 Kæ 12 25 11 19 C --- 1 0 7 9 11 ĩġ Ŕ 12345+4320 -1 01 2 K 15 14 9 11 10 11 18 Q КÊ 1 = K--012= 20 13 7 21 -3 L= 12 87 16 K≟ -3 2 K≢0 -3 L= 16 17 9 14 3 K= 1ģ -1 19 21 19 îĭ 8 17 8 23 5 21 -1 23 21 22 15 1Õ 17<sup>1</sup> 8 11 7 ĝ 15 11 12 K= -4 ĨĘ= 

5 Fcalc &

Apêndice D

Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados). Lista dos fatores de estrutura observados e calculados. Triterpeno T3

	•			
Átomo	X/A	Y/B	Z/C	Biso,Å
H(C1)	0,0349	0,8670	0,3591	8+6853
H'(C1)	-0,0465	0,6659	0,3564	8,6853
H(C2)	-0,0451	0,8241	0,4265	8,6853
H'(02)	0,1025	0,8114	0+4381	8.4853
H(C5)	0.0370	0.3794	0.3479	7.2143
H(CA)	0.3012	0.7447	0,3772	9.4857
HICCAN	0.212	0,1797	· 0.7070	0.4057
	074120 0.5400	071702 A 5465	V9303V A 7A70	0100JJ 0 /087
144477	V92027 A 44777	0,2085	0,30/9	8,6833
	V#11//	0,2094	0,3089	8,6803
H(U9)	0+0246	0,5424	0,3043	7,2143
H(C11)	0,1858	0,8364	0,2973	8,6853
H'(C11)	0,0383	0,8722	0,2905	8,6853
H(C12)	0,0618	0,8660	0,2139	7+2143
H(C15)	0+2879	0,3207	0,2299	8,6853
H1(015)	0,1869	0,1485	0,2310	8,6853
H(L16) H//C12)	0,0707	0+2387	0,15/9	8+6853
H(C18)	0.1287	0,7499	0,155A ·	878833 7-0147
H(C19)	-0:0557	0.4447	0,1440	772193
H'(C19)	-0,0765	0,6842	0+1464	8.4857
H(C21)	0,0454	0,4270	0,0396	8,6853
H'(C21)	0,0283	0,2975	0,0835	8,6853
H(C22)	0,2241	0,3682	0,0843	8,6853
H'(C22)	0,1919	0,6021	0,0854	8,6353
H(C23)	0,0092	0,1586	0,4223	9,9351
h/(C23)	0,0382	0,2349	0,4759	9,9351
H*(C23)	0,1552	0,1448	0,4405	9,9351
H(U24) U(7003)	0+2525 0-0717	0,5811	0+4539	9,9351
H*(C24)	0.2052	0,4900	0,4047	7;7331 0.0751
H(C25)	0,3294	0+4902	0.7980	777331
H'C25)	0,2185	0,7894	0+4096	9.9351
H*(C25)	0,2433	0,8498	0,3563	9,9351
H(C26)	0,2795	0,6530	0+2698	9,9351
H1(C23)	0,3790	0,4781	0,2838	9,9351
H*(C26)	0,3266	0,5971	0,3260	9,9351
H(U27)	0,0114	0+2293	0,2623	9,9351
H1(U27)	-0,0339	0,2914	0,2064	9,9351
H(C28)	-090221	0,4381	V # 2483 0.1000	999301 0.0751
H/(C28)	A.2021	01000	011702	777331 8.8754
H"(C28)	0.3409	0-4737	0.1457	717001 0.0751
H(C30)	0,0777	0,8302	0,0874	9,9351
H'(C30)	-0,0685	0,8628	0,0805	9,9351
H*(C30)	-0,0078	0,7742	0,0365	9,9351
H(C31)	-0,3038	0+6191	-0;0195	9,9351
H'(C31)	-0,3362	0,6294	0,0345	9,9351
H*(C31)	-0,3439	0,4217	0,0052	9,9351

Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados).

I>3SIGMA(I) C31 H48 O3 FORS - FCAL 5 Sigma(Fobs) Columns sive values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc Columns sive values of H + 5 Fobs, 7 10 320 113 1\_L 23433452779760 77591573794 9552599681 8897927 10 23131 12352231 111127 72184001090664905788740 11111 1 11111 1 1 4111 1 51 1 61 1 0 5 11 44221112 3221 3 1 131 41 2 151033 510L057789 177749 0908 97349 393779350 99020099 9674019 193580 0 65 510L057789 107714091465364L890160942L31202345L5380833L495427 4 93 406 960378 74714 9528 67781 596721157 14667304 9161235 072164 2 09 6052073992658658289163976493288178249309919098385730483299468930464 1 111 1 1 1 1 4 1 30 1 30 -20240 99 936776 114999 296 474 217 1111 1 0 668506775677109182772775089067219868816780629871899576186778175557 42452 109182772775089067219868814514 3005999 412256 35955 6 57 331 11 1 2111 2 121111 31212 41111 0 112 11 1 11467 686600409 71366018 01879 48018 90233846 10421L140826478L8509479L67778L17449L64467300L # # # # # ୫୫ ୩୨୮୦୭୨୮୦୦ ଅଟେ ଅଟେମ୍ବର ଅଟେ 33421 22221 112 112 1154621 11 45231 11414 1 1243 11 2455647955959595959595598632895598679019601044607867442396936 11454621 11 45231 11414 1 1243 11 
 11
 15
 16
 7
 011
 1
 11
 221412211624
 113
 421
 41
 5

 26161
 77
 7
 25
 90817
 086518938
 409473935
 826298
 18986
 1

 27002
 1
 1
 1
 11
 221412211624
 8409473935
 826298
 190317

 2002
 1
 1
 1
 11
 221406483824
 1988455025
 1593289
 190317

 2002
 1
 1
 1
 1
 1
 221406483824
 1608455025
 1593289
 190317

 2002
 1
 1
 1
 1
 1
 2214122211624
 1624
 113
 18986

 2002
 1
 1
 1
 1
 1
 11
 2214122211624
 1624
 113

 2002
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 10
 221
 1624

 2002
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1

 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1

 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 </ 12 68 241 195 71 1 201 4211 12111 1 C 1 121 2 1 1218 66336096909382103580276987043799037009171151 66336096909382103580276987043799037009171151 .9=020260 12462322111134 21 31111 1 41 51610 1111 2 11 11421412 11 87201861 132106717 00109177 067976 0 0 700635498 772191203 728 14445766 790209661 71058172 931175 19 71124275801 366869966 1920 402 II 3579 II 074 1 322222 4 2 1516 011758211111 57231 211415 1 3 124314 11 48 2657968 983650 0 788 3218061 388224328 103326579 855750 825 45L3595676L245151L3L071L8908412207748360L598841305L002906L133 9 9 1521 21221131 42 1 5127 42 1710 12115111212093412 2154 2 6999 95120 357 266897 45799 380 0 12115111212093412 2154 2 6056690 1211511121209341274701521141122115111212093412 2154 2 9 1 1 10 8 8 9 1111 11 12 1111 211 2 32153 2 313151 1 113112 121 1845302 925996 73889 7 256170326 031856641 793726533 290 6 9 10 K = 87 5 K≖ noward 10 074680 = 1 K 9 10 54456 10 7 8 8 11 135779=004=1=208626=197531 K K11=== K1==== 10 75 8 9 9 
 415700635578586410313425627

 1111
 2

 1114213425627

 11142131

 11142131
 76 36 B2B40 76062260 12088 122122 1 12 131128 1 12 122 1 12 131128 1 12 1311124 4 111276331 2144 1 939172846616059199 21491139647 3162918 7 4 7 11 K----1K---- K---1357=0342024 5 L= 74 112 80 61 6 L= Ş K=5 -3 -1 0 L≖ 115 274 K=31 -11 7 7 239 160 5

Pase

FORS - FCAL

C31 H48 O3

1>3SIGMA(1)

5 Fcalc

- 1

Pase

5 Sigma(Fobs)

1>351GMA(1)

FOBS - FCAL

C31 H48 O3

I>3SIGMA(I) 5 Feale 8 5 Fobs,

Pase

5 Sigma(Fobs)

C31 H48 D3

FORS - FCAL

Pase

I<3SIGMA(I) C31 H48 O3 FORS - FCAL 5 Sisma(Fobs) 5 Fcalc 4 values of H + 5 Fobsi Columns sive 17 10 22 

 1
 2
 3
 4
 5
 1
 4
 5
 4
 1
 1
 2
 3
 4
 5
 1
 1
 4
 1
 1
 3
 2
 4
 5
 1
 1
 5
 1
 1
 1
 3
 3
 4
 5
 1
 1
 5
 1
 1
 1
 1
 3
 3
 4
 5
 4
 1
 1
 1
 3
 3
 4
 5
 4
 1
 1
 1
 3
 3
 4
 5
 4
 1
 1
 1
 3
 3
 3
 4
 5
 4
 1
 1
 1
 3
 3
 3
 4
 5
 4
 1
 1
 1
 3
 3
 3
 4
 5
 5
 1
 1
 5
 3
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1663484341243443 9344233577434482423625 8513245554455127,666355 2469 268 00 16 6632 5665959 25621 59352 30 797 7 86 9390 1554961 0 06=533=2460=1 K-- K1-1K1 5553358495232422443355572 67 0 15 16 K≔ 0 1 2 3 6 7 0 1 2 3 4 5 1222248124131125551315515208165251 1212248124131125551315515208165251 1 2 3 6 7 0 1 2 3 4542 6644 687#179#24#19#0480#9751357#86446#55113#22#191#0#79#0626#9755157 1K1 K1 K1-K1 1K--- K--- K111K1 1K1K- K1- K----14 18 K== 11 47 0260 17 22 12 24 22 14 23 R112=79 17 9465526265575 19 23 13 13 27 18 К 10 13 15 266 55595 i8 9 16 20 11 8 8 1579 800 89755 864202 851 87 8 7 1K 1 1 K 46 13 14 17 ĸā 12 13 15 - 4 14 12 18 16 9 22 57 62364176621454613577 24723275147147357359712 27 7575 39572 602 0258 442 396 60413 607 03 18 21 74 15 24 11 K = 7640 8203 8436 75 464 49 638 52 431175 5 13 17 28 13 1257 157 17 14 18 13 15 14 16 12 15 17 12 21 16 15 5 63554L62L4 33354L62L4 332462L4 7 2431L4 0 4 23 19 20 30 16 132 17 17 19 11 13 19 К= - 6 21 11 31 16 10 20 16 13 22 13 26 15 31 32 13 30 518731 9003 354 20342153 2034632 18 28 11 15 1 L= 15 22 155 12 12 18 14 22254558L8 3 3555079 224 20 14 11 19 23 10 28 13 10 13 κ= -6 

4 L ==

-- 6

Pase

Pade

11= 67 28 2 U

28 47

32

C31 H48 03 Columns sive values of H

FORS - FCAL I<3SIGHA(1)

Pase

21

17 12

14

15 22

24

31

L =

12

2722222345575657604330261724412564

## Pase

 $\begin{array}{c}
18 & 31 \\
24 & 27 \\
30 & 13 \\
15 & 1' \\
51 & 2 \\
2 & 7
\end{array}$ 

21 24 31 39 25

5 Sigma(Fobs)

420=420=5=2

5 Feale

12 17

16 30

20 21

Apêndice E

Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados). Lista dos fatores de estrutura observados e calculados. Triterpeno T4 Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados).

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	8iso,A
H(C1)	-0.0307	0.7470	A A757	
H'(C1)	0.1440	V73037 A 7/34	0,0733	9,4/40
H(C2)	V71702 A.9994	V/30/4	0+1233	9,4740
4//001	V72224 0 A007	0,2348	0,0743	9,4740
0 (G2) 87045	0,4073	0,3219	0,0676	9,4740
H ( C 4 )	9:3531	0,4437	-0,0003	9,4740
H(LO)	0+34/9	0,5842	-0,0195	9,4740
H <sup>2</sup> (U6)	9,2777	0,5438	-0,0614	9,4740
H(C7)	0,1983	0,6715	-0,0187	9+4740
H'(C7)	-0,0244	0,6182	0,0020	9.4740
H(C8)	0,3151	0,6087	0.0472	0.2720
H(C10)	0,3608	0,4675	0+0704	777774V 9.4740
H(C11)	0,0665	0,4776	0,1716	9,4740
H'(C11)	0,3098	0,5044 .	0,1553	9,4740
H(U12)	0,1454	0,5994	0,2207	9+4740
H(C15)	-0:0528	0,6228	0,1843	9+4740
H'(C15)	0.4040	01/895	0,0288	9+4740
H(C16)	0+0432	01/032	0,0751	9,4740
H'(C16)	0,2908	0,8979	0,0833	9+4740
H(C18)	-0,0249	0,7727	0.1909	719/40
H(C19)	0,1630	0,7006	0,2611	9.4740
H'(C19)	0,0717	0,7836	0,2741	9,4740
H(C21)	0,5548	0,9181	0,2550	9,4740
H'(U21)	0,3676	0,9439	0,2556	9,4740
H((C22)	074285	0,9399	0,1616	9,4740
H(C23)	0,3024	0,8259	0,1770	9,4740
H1(C23)	0.2103	0,3743	-0,1021	9+4740
H*(C23)	0,4554	0+3394	-0,1024	9+4740
H(C24)	-0,1071	0,4949	-0.0382	9+4/40
H'(C24)	-0,1403	0,4032	0,0055	9.4740
H*(C24)	0,0023	0,4356	-0+0679	9,4740
H(U2S)	-0,1943	0,5633	0,0616	9,4740
H*(C23) H*(C23)	-0,1965	0,5538	0+1240	9+4740
H(C24)	-012294	0,4804	0,0817	9,4740
H <sup>(</sup> (C26)	-0.1730	0,7048	0,0536	9,4740
H*(C26)	-0,0341	0,7905	0,1010	9,4740
H(C27)	0,4800	0,6150	0,1018	714/40
H1(C27)	0,5060	0,7322	0.1541	9.4740
H*(C27)	0,4545	0,6512	0,1981	9.4740
H(C28)	-0,1000	0+8992	0,1624	9+4740
H*(C28)	0+0171	0,9060	0,2199	9,4740
H(C30)	010084	0:9757	0,1773	9,4740
H'(C30)	0,4710	V10/6/ 0.9%10	0:3377	9,4740
H*(C30)	0,3072	0.7779	V/348/ 0.7557	7:4740 9:4740
H(C31)	0,7884	0,6402	0,3384	714/40 9.8788
H*(C31)	0,6650	0,5634	0,2872	9,4740
H*(C31)	0,6584	0,5863	0,3394	9,4740

FOBS - FCAL

C31 H50 03

115

4

I>3SIGMA(I)

Page

C31 H50 03 I>3SIGMA(I) FORS - FCAL

### 5 Sisma(Fobs) 5 Feale 1 Columns sive values of H + 5 Fobs,

### 5 Sigma(Fobs) 5 Feale 2 Columns sive values of H + 5 Fobs, 46 \_L= 136 195 41 88 44 53 51 103 84 69 324 \_3 К= 0 37018 81625 751 48 8 3 671914 905764 868053 901954 3706807 53860 11 338333333347846961376410295546330574371636434972 32111 2212 2111 2212 211 47 49 23456 100344 680058585086 00185758100 034778774307 90070507009 03644630 768972 122 201 122 121 11 52423 11 1 1 1 1 1 111111 1 122 201 122 122 189922226111711622328935070507009 03644630 768972 180 2126 1360 865 14230 1554 1554 1554 1635 93 44 86 47 102 -2 -1 100 N345= 11 12 5 11 11 6 1111 7 8 1 8 8 1 9584366 763327366 763327366 889523L50155236894L2325757L288L10802131995L704594965 0016851 16530903561 9444390 636 61914441916 7759649977 0149999410 87 12 1 11 11 11111 11111 11111 1 **NUNNA** 3 1 2 2 2 132 1123 3211 1 3 3 1 1 211 112 1 158610 77270767022404031720 313030595030314417494614172617535716271508875 88610 5521765676902L27574578303 0 L: 519 80 1 L: -----K=24 K= 47 82 47 100 24345 3234 563616 21115787410951951111 1 1 1 1 1 03211876458102531893953119070418544744 21540141095195195111 1 1 1 1 1 03211876458102531893953119070418544744 22111 3 1 42 3 15 3 111 42 3 15 3 111 42 3 15 3 111 42 3 15 627 85 0 444 171745 = 017174 = 0 23 4 1234 BUNNNNDAA 9°L\* 31 103 94 129 45 128 222111231 3 114 211 1 52 1 612 17211 82 9 L07060 295287 1761080 126109168 847723 214543 47773 L07060 1995287 1761080 126109168 84288 1784532 847723 1 1 52 1 612 17211 82 9 12333 1007 78 190 203 89 203 89 203 89 433 773 75 1 L≖ 544 194921 NUNNA 12 K--012=3210 4568193408 81 91 212 91 97 BABBOOCTOBRA 4333 ă 2200044 455 4 K≢ 0 1034 #43034 #52404013#54040 NNNNNA NUMBER 1 97 187 127 127 127 1287 1287 4 13 8741 127210 127210 14 3557239 14 3557239 14 3557239 443524235945 6 0132 1 123 321 1 3 1 3 1 111 112 1 4 1 2 1 <t 14=13=2=2= 4 34244 . К≠ CUCUDIO NNNEB 1046=023 K 222334 123 0 12346=543010 35555554 3 5= m20 14554541731662438553287699979711 5795269625975 14584541731662438553287699979711 5795269625313568 4 41211 5 11161 1 71119 1830518205902381023297 552444 0456≡0 SCHERNA 432343 44332123543 511 324775 11 6 1 7 11111 8 1 670465 L375654073013L3L764275168L40153681L513941 100554 123 456≡ K≡ 4777777447 NUNNUNAND 345 K= 12345 3 1 3 К= 15 15 6 014 1 1212 21 2 1215121 73 76 39963 76600891778 8653236324 175L07L30201L945612800002L9979254521 # # # # 25 02"111" K11111 K111111 K11111 K11111 4 37374 2045 NUNNDID 33 noncoundona 23456=543040 9 423456=042345=0 K K ĸ≡ 0 K 01234 SUND 400000000000 112223 NUNNA 134 4 SUSSAND K= 555454 53554 K = PURINUMUM NUDNAN 123467 8 697 1097 939 939 5 68 9 48 5 68 K≣ 0 BRADBURGA 3333444 1111 X 1111 X 1111 2123333 332333 4400000000000000 к-Ï. 33344 23 343543 0 4 5 7 K=5 6 K= 4 L= 4 L= 4 L= 4 L= 4 L= 7 0 234 7 0 234 7 0 234 7 0 234 7 0 2 5 4 252555 0 4333221223344 9 L2 101 50 120 120 41 10 123456=754321 121345 = 0 K 4000000 43333445 0 1 0123457=0 K 34443 443 12345 233 K≖ 11 338 94 1 L= 521 199 22334 38 38 98 95 25 3343 4 0 34552 0 L = 105 84 36 35 10 123 4410121 343 63 69 83 12 12 33 Õ K ==

Fase

1>3SIGMA(1) C31 H50 D3 FORS - FCAL 5 Sigma(Fobs) 5 Fobs, 5 Feale 8 5 Sigma(Fobs) Columns sive values of H 1 5 Feale values of H 5 Fobs, . Columns give 82 91 312 116 32 64 6 L= 207 116 33 57 7 213 113834107590489314463679456116583546345634344635959014028312134767912656139344563434563434563434563435521194767912655613552119 39 2 L= 311 37 102 54 59 647 L825 343 5 5470 3 9 7283378 989994 9252 2845 8438 42897 831 373 15 47 47 24 8 0 28927694688734308850786352801668616748455807488583384383385849 56=01734=0136= 34 023=3=01234=0 K K 1234=0 HNOHWNHUGWN 101340 H 10340 H 40623 = 9 73496 L 0 10 7 8503637 088415 209549 0485495 461941 860722 14564 8794 8235 09 5 358140256521924951142025927920757710585263265574732526385744758559 5 4 6549744036497 40111 1 6 

 45
 5421110
 711182
 8
 102573
 85853
 2174
 5850
 343
 555
 74
 4
 7

 45
 5854037
 11882
 8
 352573
 85853
 2174
 5850
 343
 555
 74
 4
 7

 45
 5850
 343
 555
 74
 4
 7
 11
 12
 343
 555
 74
 4
 7

 45
 6
 7
 11
 12
 343
 555
 74
 4
 7

 45
 6
 7
 11
 12
 343
 555
 74
 4
 7

 45
 6
 7
 10
 12
 343
 556
 6
 74
 4
 7

 45
 6
 7
 10
 11
 12
 13
 14
 5
 6
 7

 45
 6
 7
 7
 14
 14
 16
 16
 7
 16
 7
 16
 7
 16
 7
 16
 7
 16
 7
 16
 7
 16
 43 **4**5 Ξ, K K K K K K012345 NNBNABD -6 NNUMMMM х 1011/1041 NUNUN 13 343 Characteria (Characteria) 3 0314 9788 3103 702378 4531097 394759 0494 8440 040 92 747 2 0344 91174990589941556935735459911759395454935549534964954498 0 249 54 125 110 7 L 130134 1142 112 19508045480 45780 189072065 691410 939931 866191 75966 59265 180672664 107459866 7072642 190672664 1114 190580672664 16 3 5 59 35 ő 5334 31199 312937 12937 1301 8=01234 CANCINA L= 44 40 **D**MMMM5 NNNNNN 151 203 592 591 80 4 5 K=124 10 01=12345=01234 3343 3 12345=-K-5485582 5582 11693 127586 127586 1349 1349 4334 0 `L= 93 94 33334 25545 1245 K= 91485 854723 91485 854723 221 221 4 31 6 Κ= DIMINITIA 012345 H K == 42053001 370001 573801910 12831910 1010410104 3243 Ó 0 10650236 1050236 972177 1050236 972177 10502 11512 223345 1740 = 1270 = 0122 = 01245 = X 343 0 124#0123#1#0#1# -0-1213415 # מממממת 10094 012345 # 0 MUNUM 13459 K 3224 20104 6 00400 3244 K = t 235 K= NNIDMAAA 0 NNDADDD 3 01010 8 200 # 0 200 # 123456=0. K 3 NCVCVDDD-SUNCE 1007456#010845#00054#0104 14<sup>77</sup> 49 15\_L= 50 10 3 43 КŦ 3434 1 4 K≖ 11 63131 733111 8 733111 8 45 58 242 42 17 3 3 BUDAD <u>CIDNDD</u> 2 ×= 10042 1246=0124=012346=123456= 3111 1 43 5 1 6122 7 11 579415 6766 357 6819893 370296 1033925L2030L955L3439495L423220 12345001234 NBBBAB 12 **D**DDDDD4 К = NADA 4 0174 1 K= 13 3 4 71 50 14 L= 53 15 L= 3333 00031103101101101101101 K = K≡ 1 K= 4 K= 333343 3134 4 123 22234 2334 4 4 3 4 36 47 16 L= 40 17 L= 37 222334 K = 2012 Го ј З К≓ 16 3 5 0 6 = 121341 K 4 3 334 2334 К÷ 0 32454 5 22354 33 K040755 2 1052437 105420 4 ຠຠຠຠຨຨຏຏ 2333334 K= K K K K 4 344 9` 2638) 7347 7347 35 4 4 3 4 4 0 0 657683L623273 14283L623273 10 K≖ 32334 4 NUNNNNA 4 1234 123 3 4 L# 91 79 33 76 5 L= 191 63 54 10 57 57 47 46 K = -01234 -11 33334 **NUNN** 3 10 85 53 43 334 9 L= 88 51 41 0174 **DDD44D** 0 K= K≠ 456 o≡01005 4 0<sup>°</sup>L= 353 104 77 70 NNNNN 78 82 51 12 11L = 48 = 42 = 4210 59 58 75 340 98 85 71 K= 34 3 4 3 2343 024 K= 10 3 4 1234 232 3322 0 1 3 61 59 78 38 38 12 70 54 8 L= К = 3 K= 13 L= 3 Q 0 14ō 63 1

Page

FORS - FCAL

Pase

I>3SIGMA(I)

C31 H50 O3

3344

334

33334

4

ă

333

S

I>3SIGMA(T) Pade Pade FORS - FCAL C31 H50 O3 1>3SIGMA(1) FORS - FCAL 5 Sigma(Fobs) 5 Feale 5 Feale 5 Sigma(Fobs) 5 Fobs/ Columns sive values of H 5 Fobs, . 1 values of H / Columns sive 729 13589359 38 169 58 58 39 2 6 K≓ 106 69 54 5\_L= 104 76 754 421 41 40 85 77 571 743 743 K = **NICHOL** K= 11 L= 4 L= 59 105 46 58 51 105 52 K=024 69 374 27 535 125 8 4 234 K ON R 57 12 787 737 142 196 110 59 41 K≢ 6 L 134 201 106 62 46 38 70 45 70 61 47 50 K=0245 7517 10575 11575 K == 5 K= 118 87 58 79 φ 6=023=0 K023=0 1017550 H 403 49 38 91 51 27 81 115573 114952 114952 11 κΞ 1576 640 52 81 16 4 K ≕ 7 L 305 167 137 587 1 85 29179 151526659051294 1210216659051294 K≢ 312 174 143 , OCINA 117 91 361 42 932 642 158 139 139 78 K= 165203 25455 165203 25455 1675761503968055  $\begin{array}{c} 10 \\ 44 \\ 49 \\ 43 \\ 57 \\ 11 \\ 12 \\ 55 \\ 74 \\ 13 \\ 44 \\ 13 \\ 44 \\ 44 \\ 13 \\ 44 \\ 45 \\ 14 \\ 14 \\ 44 \\ 14 \\ 44 \\ 14 \\ 44 \\ 14 \\$ TNAD # DD # OTDA # OTNE 1253 222 7 291 1187 88 48 91 17 75 49 51 K K K K 12134 H O K = 36 = L\_ 59 4 K= \_\_\_\_2^2 κ≡ 7 L 108 95 34 96 73 40 5 L= ĸ≠ 158 56 100 121 11 12 10134 HOM34 HO K= Q 52 74 K= 125643375434173 13475434554 1557 1234=0 K 1705 E O 2 K= K = Â. K == 524 9 L 69 300304M 237 237 237 2135 2135 2135 674154 73140 674245242143 1311 1 ŬĽ= 67 30 12=0=1=0 K 1=0 8 L= 67 74 62 66 1010410 101004000 104000 10 . K∓ 2 K= 666 277 022 15473969 **NULLA** 8 L# 366 955 L# 477 10 5602 11 505 11 505 341 7855772 153782 139 Sincle 44 99 77 49 61 123 = K= 7489 7489 7773884 46 78 404067.80 K 9 L= 48 43 36 10 L= 18533997 18573997 18573997 185738 185738 18573 18556 18556 1 L 371 119 121 483 16 5294 16 294 16 29 41 15 7 15 7 NUSION K= 10 L= E 8738 578 K⇔ 36543 3 1 K= 0 ĸ 37 72 47 37 39 1 211 1 31 411 5 12114 23772 11470 16419222 C.L. 275 112 29 39 48 5 1557355666344 1577355666344 163445 К= 49 45 367 K=02 K= K= 40 65 K= 77 48 81 41 к÷ -12/35 E 4 K= 69 59 1122 113 113 2 Ĺ= κ= î 4 4 145780 8487 . 11726225782 1234 = 88 56 4 5 59 45 157 120 111 45 126=056=0 K 056=0 2 K= °Ĺ= 56 45 K # 3.4 2°É= 54 41 54 41 3 K= Ē= κ≚ 2 κ≓ 54 \_36 2 K= 987 59 596 56 56 CIMMN M Ò 73 38 1 L 240 72 82 100 54 45 K1234 1 50 46 5380 51878 94773 1 157 5380 51878 94773 - 14 2 K= 1/ 45 57 17 57 43 1 43 75 40 76 K= K= MUM K= 46 55 62 111 5 L= K≊ K=0 147 84 55 97 37 02 # 0125 4 K0104056#0 5 L 149 107 33 478444 47 53 101  $\begin{array}{r}
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 2 \\
 1 \\
 1 \\
 2 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 2 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 2 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 2 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 2 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 2 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 2 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 2 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\$ `o Ó 33 45 48 12345 = 012346 40794156 #040915 #09 ĸ= N≣ 137 64 2 L ĸ≖ 70 85 41 59 40 74 57 171 1370 88 12345=0 K 53 51 40 K= 3 5567829 15867829 47 K= 35 68 97 39 449 55 12 43 40 53 6 L= NNDA 1734 =-K K = 67 43 50 62 43 58 730 40 ¥135≡0 К 96344 621040 1755633 86 59 38 6 1267 1427 17 5085 1 1564 1 564 1144 132 18 56 57 45 К= 0 43 43 2 K= 765 7530 3 L= 972 972 933 Gund 67 ĸ⇒ 10 = 0 1 2 B K≖ ۲<u>i</u>ō 51 17 133 171 K≞ 124=0 K K= 70 635 42 55 32 32 Ò 58 46 98 36 52 ちちちもち 41 104 44 12 54 73 κ≞ 0 1 5 L= 134 168 

O

<u>i</u>

## C31 H50 03

Fade C31 H50 03 I<3SIGHA(I) I>35IGMA(I) FORS - FCAL C31 H50 03 FOBS - FCAL 5 Feale 1 5 Sisma(Fobs) Columns sive values of H + 5 Fobs, Columns sive values of H / 5 Fobs, 5 Fcalc 8 5 Sigma(Fobs) 3704 3704 433 45 481 561 561 29 15 13 
 2
 3
 136
 2083
 408
 7
 80
 1
 75
 1
 0

 7
 2
 21
 120
 12
 20
 20
 20
 1
 75
 1
 0

 7
 2
 21
 120
 12
 20
 20
 20
 1
 75
 1
 0

 7
 2
 21
 120
 12
 20
 20
 20
 20
 20
 20
 31 17 13 

 1
 2
 3
 4
 5
 7
 8
 0
 1
 2
 3
 4
 5
 7
 8
 0
 1
 2
 3
 4
 5
 7
 8
 0
 1
 1
 2
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 3
 2001479740#675756#54571505# 44 81183 1001 BBB 25 18 20 κ= 0 26 1 17 14 15 198 6101 1900 85 2 2 2 2 2 2 1 3 0 4 3 3 7 3 3 130 97 113 - K- K-5 8111 9 10 76677519335173641 K≖ κ= 1 K= 14 10 12 K=67 K≟ 0 ,7 11 25 25 21 123#12= S=4204 K=1=2=3=1= K K K K 28 19 14 K= 1019 1194 1 K 194 1 16 5 35 12 17 21 8 40 8 20 40 8 20 40 21 10 17 35 16 713221122 713221122 713221122 19222 8221 8221 120 217 13 17 10 217 5 Ŕ ----K----0000 0000 - 5 K---012=211= 3 L= 16 26 4 L= Ĺ≖. K=35 K= -3 7 10 6 11 8 11 9 332343 L099 2 K≡ 5 1= 5 37 1067 6 L= 1087 5 L= 7 52 5` 7 L= 62 77 25 L= 14 т. К= 0123=034=12= K K K 9 9 Ŷ 31 9 13 80 7 6 87 427 32 37 9 87 427 32 37 9 87 427 K K K 460035 12 25 71 5 28 21 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 10 9 2 8 9 8 14 L= 159= 15249 249 242 242 242 1629= 215= 17\_L= 8 17 11 91 ₩ 0 2 ¨0 K≠ 2 321222212212212212222 2 2 7 L= 57 8 62 45 12 41 47 3 40 0 L= 13467#446#761367#656#5485#33456#544#5#301 13467#446#761367#656#5#654#33456#544#5#301 4 12225 = 225 = 223 2 500 07 686 101 01345 #534 #321013 #34012#0158 #58 K K K K K 18 10 10 89 9 678#78#878#747#557# K = 4 Со 82 К= K - K κ. 5 6 13211 15655516 6011 4 223551777 14268 11 223551777 14268 11 12235 10 12 °о 3 К≡о 13 L= 11 17 14 L= 25 28 9 K≞ 7 `4 5 K≓ Ŷ 87 69 13 277 2295 18 183 1230 19 12 237 24 237 254 к ё з 9 9 **κ**≞ 0 34:3 K = 15 25 35 16 1 1 2 17 2 18 20 18 20 25 18 20 9 5 K=25 ×≣ 0 9 12 11 11 10 К= 5 K≢ 0 K⇒ 4 16 - K- K K 12 J4 22524 22524 1285229 13 J1 229 13 J1 226 14 9 33559 K≖ 531 19 Ĵ K≓ 21331 3213213231311431 3 K= 13 3 K N 7 13 K = 1677 9 4 28 31 19393943058 Ë.≡ 8 13 K= 2 K ģ 233 235 252 K≖ ີ່ໄສ 1399 97479 2429 9 11 2<sup>2</sup>L= 26 3 L= 31 4 L= 27 -7 6 7 15 1 L= 2 23 28 2 27 28 2 27 3 27 3 27 3 27 16 3225 # 188091 6 K= κ= 1 κ= 4 K≝ 1 K≡ K--057= -7 7 K= 41 31 11 9 8 18 11 10 8 0 L= 47 78 1 L= 65 77 77 70 1. --4 13=24=0 K Ò 13=25 18756×7 L= 45 47 6<sup>2</sup>L= 24 36 7 L= 22 2` 62 46 79 49 20 3°Ľ≕ 36 38 38 K≞. 4 K=  $\begin{array}{r}
 40 \\
 21 \\
 31 \\
 21 \\
 33
 \end{array}$ L= 30 31 21 29 31 29 Ģ 24 25 25 14 7 6<sup>°</sup>L 53 37 9 10 -6 -5 -1 Ĺ= 11 23  $\frac{1}{K=10}$ L= 39 Ká 5 à K = 2 Ľ= 

Fage

C31 H50 D3 I<3SIGHA(I) Page FORS - FCAL I<3SIGMA(I) C31 H50 D3 FORS - FCAL 5 Sisma(Fobs) 5 Feale # 5 Sigma(Fobs) '5 Fobs, Columns give values of H / 5 Fobs+ 5 Fcalc 1 Columns sive values of H + 26 15 L= 28 16 L= 11 22 30 17 L= 31 18 L= 8 5215 7 21 6 20 20 16 2 25 21 21 34 4 К= 1.= 25 26 35 25 26 35 -3 199990998448999634 1996448999634 10 24#0234#3#2#1#7# 123 18 18 18 18 18 18 18 19 19 1 K= 28 L= ğ 19693L 4 K≖ K 0123 8 23 K= 1332 332 11 11 Š. K=02 8 6 11 L= 28  $\kappa = 11$ K≃ 7 11 2 3 K= 16 īž 31 20 24 34 Ā. К = 1= K = L =  $\begin{array}{c} K = & 12 \\ 0 \\ 24 \\ 5 \\ 29 \\ 14 \\ 29 \\ 29 \\ 29 \\ 29 \\ 213 \\$ 12 10 37 14 кĒ 15 26 3 К=0 3L32 322 17 2 622 9433522 10 5 11 \_6 K= 15 30 18 κ≖ К= 47 - 180537-6 Ò 8 1 3 8 11 7 229 кĒ 1234 = 34 K 15 15 K == K= 17 3 K= 18 0 1 ģ L∓ 15 20 K= 5 2 L 31 02 #012 #357 io. 21 K K K K L= 11 27 29 K∎35= ) L= 31 15 15 17 39 24 20 31 13 10 `í == 4577 433 936 51 02 4 1010 90 89 0 24 131 26 33 19 16 16 28 26 18 L= 33 20 9743546 í = 4=3=02= 1Õ 14 17 0 L= 27 13 14 21 10 18 5=174 0 11 22 12 14 15 22 10 14 15 22 13 122 33 12 2 L= 7 10 30 10 17 13 25 11 21 8 18 9 K=467=0467  $10 \\ 10 \\ 13 \\ 13$ 12 14 1/= 13 10 32L= 20 52 52 52 52 52 52 52 ²Ľ= 15 20 Кź 12 13 7 **K** ≕ 138210 33 17 25 L= 10 10 , ™345 9 7 K= 3 4 8 160 0611 0 L= 17 122= 31 23= 28= 3 L= Ĵ 2 L= 10 2357 3 L= 4 P= 8 6645 7425 K K K K K K K K= 7 13 1075 103575 103575 Ā 98 L= 20 17 K≖ K == κ= 367 17 11 11 6 K= 0 4 7 K= 7 10 Ĵ. 12 12 14 11 6 Ľ= 5 Ľ= κ<del>π</del> 18 10 8 6 10 13 8 0567=35= K 55= 19 23 18 K02=57 K K K K K K K K K  $\begin{array}{c}
 15 & 18 \\
 8 \\
 27 & 10 \\
 15 & 8
 \end{array}$ K= 7 3 97 17<sup>°</sup>L= 25 167=67= K= 4 Ĺ= 27 31 ĺΒ. 7 6 507 1737 ัก κ÷ 7 643 668 565 97638 866 591 37 65 77 26 7<sup>1</sup>L= 24 17 K= 1115 1116 2195 2164 1127 1127 1127 1137 1127 11331 11 15 5<sup>°</sup>L= 17 21 14 21 12 ĸ≞ L= 20 1 i 157 16 13 65 168 37 302 490 890 04 06 268 101219 102210 102120 04 06 268 К<u></u> 16 12 11 18 1.L= 5 7 1/ 8 L= 23 9 L= 24 14 30 27 10 L= 31 26 12 11 Ĩ = К<u>=</u> 7 525 15215 9 10 7 6 K K 567= Ż 4 13004 2224 5 187 9 1289 1 1989 7 1 2897 125 = \_ К≖ К=́= K K K K K К 157 ĭ2 11 K 3 1 5 6 9 3 1 K 1 0 5 10 6 L= 20 18 25 7 L= 20 17 27 20 43 402 8 97 18 72 41 11 19 9 21 6 7 K = 11 5 κ≖ К= 57 642 41629 8 12 11 8 10 4 3 8 10 18 4 3 8 4 3 9 4 3 9 4 3 3 3 4 5 9 4 3 3 3 7 2 4 3 7 2 4 3 7 2 L= 205= 15L78497 2727 13 К÷ 9 L= 216 15 L= 233 10 185 233 11 227 27 L= 17 27 13 27 13 27 13 27 14 L= 11 13 72122373377227 R 56 K= K= 7 í = L= 22 26 K == 7 232 L373 L220 9 2230 L К= 57 509 454 400 744 7803 15 50350000 744 7803 15 10 83 10 779 712 5570 83 7 L = 8 Ľ= -12174-0 = 0 K 5 9 iģ 18 19 15 5 8 18 K 0341 3<sup>2</sup>L= 28 16 28 K = K'= 12 5 222 24 11 329 9 L= 24 24 12 K = 13 K = 13 K = 14`0 6 7 145=056= K 13 5 K = 4<sup>-</sup>L= \_13 20= 35 29 11 L= 123 16 13 7 12 - 6 24 28 кé 322 18 23 11 29 312 29 312 12 12 12 12 10 17 K≞ 7 184 27 8 K = 1219 14 9  $\begin{array}{c}
x = 1 \\
y = 3 \\
x = 15 \\
x = 15 \\
y = 15 \\
y = 16 \\
y = 16 \\
y = 12 \\
x = 19 \\
x = 15 \\
y = 16 \\
y = 10 \\
x = 19 \\
x = 10 \\
y = 10$ 33 14 27 30 15 K≡ 7 K≡0 Ĺ≖ 17 19 3 K= 25 IO 8 8 б#35 13 14 10°L= 19 19 33 24 25 10 18 10 26 13 23 10 25 16 9 1 7 1 ģ 18 17 18 10 16 19 3 7 15 5 κ= .13 38 21 26 27 28 ×= 0 2 4 21 K= 16 L= . 1 25 7,1 14 11 17 9 8 7  $\begin{array}{c} K = 13 \\ 1 \\ 4 \\ 29 \end{array}$ κ≞ ġ. 1/= 22 19 23 -3Ĭ **1** 9 14 24 22 32 15 L= 31 14 к÷ 8 L≖ K= 1 4 K= 14<sup>°</sup>Ĺ≖ 15 17 23 11 L= 14 28 K=  $\frac{1}{3}$ K = 17 K=267 L≖ 4 30 3 (= 18 4 L= 15 31 835 35 33 K=24 49 28 10 ĸ≖ 33 30 9 8 11 11 15 11 , **L**= 35 27 7<sup>~</sup>L= 25 29 18 K = Ľ= 25 к= K≓ 1Ŏ 3õ K = 16 Ĺ= K = L= 

 $\infty$ 

Pade

C31 H50 03 I<3SIGMA(I) FOBS - FCAL Columns give values of H / K=67 128 124 120 0 L= 32 1 L= ĸĘ K= к<u></u> ...7 Ľ= К= 3 K≞ К=27

31 2

20 42

181 1225

16 14

11 34

 $L = 12^{1}$ 30 44 9 24 31 3

 $7^{\circ}L = 12^{\circ}$  $27^{\circ} 35^{\circ}$  $28^{\circ} 29^{\circ}$ 

L =

L = 

30 32

K≓

K ==

> 1 51

> 8

202 = 288

23

30 26

26

1 =

1 .....

зğ

ЗÍ

K=37 K=

K=356

K 456 F

AN I O GIAGH

K=

K#785 

K ==

K == 

K = 

K=567

K =

ŝ

5 Fcalc

5 Fobs,

Pase

5 Sigma(Fobs)

K= 16 12  $\begin{array}{c} \mathbf{K} = & \mathbf{14} \quad \mathbf{L} = & \mathbf{16} \\ \mathbf{0} \quad \mathbf{17} \quad \mathbf{9} \quad \mathbf{11} \\ \mathbf{1} \quad \mathbf{9} \quad \mathbf{21} \quad \mathbf{16} \\ \mathbf{3} \quad \mathbf{15} \quad \mathbf{7} \quad \mathbf{9} \end{array}$ L= 23 22 17 27 K= - 8 -Ê= 30 18 K≠ Ő 7 9 231723 9655 6 75516 171127371 2316 171127371 2316 1 Ŏ 8 1 L= 18 10 29 9 κ÷ 5 к= 3 Ĺ≖ 35 17 27 226 K= q 9 8 9 5<sup>°</sup>L≠ 21 6 L= K= K= K= 6 K= K≖ 1ģ K≖ K= 9 11 8 K= 15 31 17 17 45 26 18 K≡. Ĺ= 9 2 K= 5°É= 38 22 ) L= 

FOBS - FCAL

C31 H50 D3 I<38IGMA(I)

5 Fobs,

5 Feale 1

ġ

7 10

ġ

Ø

5 Sigma(Fobs)

FOBS - FCAL	C31 H50 O3 I<	3518HA(1)		Pase
Columns s	ive values of H +	5 Fobs,	5 Feale 1	5 Sisma(Fobs)
FOBS - FCAL Columns s: 5 - 25 - 5 4 - 22 - 15 5 - 5 - 13 - 113 5 - 5 - 13 - 113 4 - 21 - 22 - 131 4 - 21 - 22 - 131 4 - 21 - 22 - 133 5 - 22 - 131 4 - 21 - 22 - 133 5 - 22 - 131 4 - 32 - 22 - 133 5 - 22 - 133 7 - 1 - 22 - 232 7 - 1 - 22 - 232 7 - 2 - 323 7 - 333 7 - 333	C31 H50 03 I ive values of H, 6 3 25 11 15 0 30 L= 24 15 0 30 L= 24 1 1 1 12 11 2 11 5 12 K= 1 L= 24 11 K= 2 L= 24 12 S= 19 13 22 7 6 4 30 26 16 K= 4 L= 24 10 1 6 26 30 10 1 16 26 16 K= 4 L= 24 10 2 22 13 10 K= 5 L= 24 12 0 14 6 10 2 22 14 18 0 32 25 24 19 1 25 24 10 K= 5 L= 24 10 2 25 24 11 C= 24 10 1 16 26 10 2 25 24 10 1 25 24 10 2 25 24 10 1 25 24 10 2 25 24 10 2 25 24 10 1 2 25 25	3510HA(I) 5 Fobs, 9 1 15 Fobs, 9 1 15 K= 19 K= 10 K= 10 K= 10 K= 10 K= 10 K= 11 K= 11 K= 11 K= 12 K= 11 K= 12 K= 13 K= 12 K= 13 K= 14 K= 13 K= 14 K= 10 K= 13 K= 14 K= 10 K	5 Fc = 1c 29 18 6 29 13 8 6 12 25 13 8 6 12 25 14 9 12 9 13 8 6 12 12 16 7 22 14 9 12 9 15 8 L= 25 13 9 2 25 13 9 2 2 6 17 0 L= 26 8 1 2 24 9 2 3 10 9 2 4 24 12 1 2 3 28 9 2 4 22 11 2 5 26 17 3 L= 26 9 2 4 12 11 2 5 26 17 3 L= 26 9 2 4 12 11 2 5 26 17 3 L= 26 9 2 4 12 11 2 5 26 17 3 L= 26 9 2 4 12 11 2 5 26 17 3 L= 26 9 3 L= 26 17 3 L= 26 9 3 L= 26 17 1 2 3 3 10 9 3 L= 26 11 2 5 13 1 2 5 13 1 2 2 6 17 1 2 2 4 9 2 1 3 17 2 1 2 2 6 11 2 1 2 19 3 L= 26 9 3 L= 26 19 5 L= 26 19 7 L= 26 19 7 L= 26 10 7 L= 26	Pase 5 Sisma(Fobs) $ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c} 13 & 23 \\ 23 \\ 21 & 23 \\ 21 & 23 \\ 21 & 23 \\ 21 & 23 \\ 21 & 23 \\ 21 & 23 \\ 21 & 23 \\ 21 & 23 \\ 21 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 13 \\ 12 & 23 \\ 12 & 23 \\ 13 \\ 13 \\ 13 \\ 14 \\ 13 \\ 13 \\ 14 \\ 15 \\ 13 \\ 15 \\ 15 \\ 15 \\ 15 \\ 15 \\ 15$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	K=2=01 13 K 01 7 10 K 13=12=01 K 012=01 K 2=012=01 K 010=02=02=02=02=02=02=02=02=02=02=02=02=02	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	

Pase

180

Apêndice F

Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados). Lista dos fatores de estrutura observados e calculados. Triterpeno T5 Coordenadas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos para os átomos de hidrogênio (não refinados).

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	Biso, Á
H(C1)	0,0231	0,2722	0,3383	6,3165
H'(C1)	0,0211	0,1609	0,4716	6,3165
H(C3)	0,0178	-0,0066	0.2395	9.4748
H(C4)	-0,1383	0.0844	-0.0902	9.4749
H(CA)	-0,2735	0.1271	-0-0174	4.7145
H'(CA)	-0.2882	0.0070	V7V4/7 A.1909	4.74/5
H(C7)	-0.0017	0,1000	V71272 A 400A	673100
4//07/	-012713	V 9 1 2 0 0 A 4 / 4 7	· 014280	010100
	-013803	0,1013	0,2050	6,3165
H(C8)	-0+2/31	9+2940	0,1305	9,4748
H(010)	-0,1387	0,2273	0,0933	9,4748
H(C11)	-0,1261	0,3875	0.2191	4.3145
H'(C11)	-0,0481	0,3709	0+4664	A-3145
H(C12)	-0,1720	0,4271	0,6363	6,3165
H'(C12)	-0,1471	0,5173	0,4673	6,3165
H(C13)	-0,4235	0,3609	0,0356	6,3165
H'(C15)	-0,4596	0,2745	0,2275	6,3165
H(C16)	-0,5453	0+4409	0,1590	6,3165
H/(C13)	-0,5167	0,3912	0,4129	6,3165
H(C18)	-0,3199	0,4882	0,6197	9,4748
H(U19)	-0,2178	0,6194	0,5227	6,3165
H'(U19)	-0,3031	0,6483	0,6593	6,3165
M(U2)) U//CO4/	-0,4/08	0 # / 308	0,4065	6+3165
- M (G2() - N/COON	-0:44662	09/381 A 507A	0,1480	6+3165
H((C22))	-0.5500	0+0834	0+0833	6,3165
H(C23)	-0.2215	-0.0733	-0:0715	5:3165
H'(C23)	-0+1145	-0.0795	-0,1459	
H*(C23)	-0,1173	-0.1064	0+1131	J70420 5.9400
H(C24)	-0,0528	0,0122	0,4997	5.8428
H'(C24)	-0,1648	0,0436	0,5316	5,8428
H*(C24)	-0,1541	-0,0438	0,3430	5,8428
H(C25)	-0,1703	0:1391	0,6385	5,8428
H'(C25)	-0,0561	0,2156	0,6683	5,8428
H*(C25)	-0,1452	0,2913	0,7185	5,8428
HICZO	-0,2/15	0,3338	0,7137	5,8428
H (UZO)	-0,3708	0+3621	0,6027	5,8428
H(COD)	-0-7470	0,2408	0,59/3	5,8428
H((C27)	-0,0507	074700	0,00038	5,8428
H <sup>1</sup> (C27)	-0.2363	0,0414	0,1107	5,8428
H(C28)	-0.4594	0.4952	0.4991	0104/8
H/(C28)	-0,4640	0,6211	0+4341	5.0420
H*(C28)	-0,5581	0,5497	0,4907	5.8428
H(C30)	-0,3309	0,8136	0,5958	5,8428
H'(C30)	-0,2259	0,8234	0,5139	5,8428
H*(C30)	-0,3340	0,8560	0,3426	5,8428
H(0C3)	0,0672	-0,0259	0,0632	11,0540
H(UC29)	-0,2175	0,7213	0,0409	11,0540

- 182 -

				<b>. т</b> ъ	TOTOMA(T)	•			Pase	FOBS - FC	CAL	C30 H4	8 04	1>391	(GMA(I)					Fa	96
EÜB	S - FCAL	C30	ндз U -	4 (.·	E Estra	5 Feale	1	5 Sigma(Fobs	; )	Column	ns sive	e value	s of H	, 5	Fobs,	5 Fe	alc 8	5	Sigma(	Fobs)	
	Columns siv	ve va	lues o	т <sup>.</sup> Н +	5 - 0037	AD 45	2	4 72 69	3	K≖ 7_L=	1		39	36 4	-8	72	Z4 3	3	44	42 3	
R 1024567903 = 12345678904 = 0 11k	$\begin{array}{c} \text{Columns} & \text{sin} \\ \text{Columns} & \text{sin} \\ \text{Columns} & \text{sin} \\ \text{Columns} & \text{sin} \\ \text{Columns} & \text{columns} \\ \text$	e Horocomponer torrecomponer of	1 79701=01034870=034578901=0 79701=01034870=034578901=0 8 11K 11K 11 11K 11K	- 98950L35072063L31022L450L5 1 121 12 1 1221872090624872214666	235681=4320876545210123456 1×1111	5633952         423284         13         423384         13         423384         13         423384         13         423384         13         13         13         13         13         13         13         13         13         13         13         13         13         13         13         13         13         14         15         15         13         14         15         15         16         17         18         17         18         190         100         110         120         130         14         15         16         170         18         170         18         170         18         170	(งณภาษณ ทุกสถานสุขาวเกณฑณฑณฑายาว	67 = 210 974 1771 25778 178 1 129776 974 13125778 1129 133 334 238 0 1351 54 1351 55 1551 55 1551 55 1551 55 1551 55 1551 55 1551 55 1551 55 1551 55 1551 55 1551 55 1	ומ מממממממאאאאאאאיאאיאאאאא אזמא	======================================	440000400004000 0400000040400 188737062000626 66586318745 1 1 1	8=0=21876543210123467+41097	39 = 39 = 39 = 39 = 39 = 39 = 39 = 39 =	4 4 433222332224352223523723523723523555249 3152222453246940515013081 050001 3152222453224924537932872355684	876543210123567=32109865421 	756507753861111 22290412 122873862694111 12597472047472987 11028597472987 110287472987	32333333333323333333333333333333333333	55680#297543240434#30986432 181111111 11111 1111111111	44624L7036B4721374L45043340 ====================================	33732 442333526355 43634357 20362 663714835373 37349577 20562 663714835373 37349577	
010345690=123456 18	-1011 - 663 -1011 - 663 -1011 - 663 -1011 - 663 -1011 - 663 -1011 - 663 -1011 - 651 -1011	านกระการระดา เป็นสาวารระดา		4793710 41 20182 95833740 850834282 2798892250834242 8922501301824342	434662355 33 34443 11 11 11 11 11	10030 1101 1111 1101 1111 110 1101 1101	904 040000000000000	$\begin{array}{c} -131\\ 8703\\ 87358\\ 8735$	ସେ ସାସ ସାହାର କାର୍ଯ୍ୟ କ କାର୍ଯ୍ୟ କାର୍ଯ୍ୟ br>କାର୍ଯ୍ୟ କାର୍ଯ୍ୟ	12347#8752103# 945539 447074861 103#752103#98 104707486177	04454 07710,447, 69 55994 1348565 88 5445416457480164		455 1 10530 2 9836 1 13703 1 13703 1 13703 1 13703 1 1482 1 1177 2 12 2 1	4042983330083003033 1 1995315098006441	-10234690=4087643	11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	15077753528474747 15077753526554747		959 4718956200 10015457 10011 10115457	522 33433433 C354 193 33263482 043	
28902=01234567	994468.9728940889 897420492432430889 89775345574326739 49775345574326739	reamoury convioundances	$ \begin{array}{c} \kappa = 11 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ \kappa = 12 \\ \kappa = 13 \\ \kappa = 13 \end{array} $	$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 $	1233457788 #421408 511111 511111 511111	1974 1451 974 1451 11775 557 1 11775 557 1 3 257 1 3 257 1 3 271 356 3 271 456 3 361	ANGLAN NGGIGGIGG	$\begin{array}{c} 57\\ 8\\ 159\\ 10\\ 9\\ 10\\ 159\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10\\ 10$	54455 55525255	-32 	0004801 3041520 47545214539094 194 194	- 1432110754322 	64 900 438 406 1038	693344463842797 693344463842797		68274953796011 122371223712231	92 <b>15333334</b> 545 9865487049008 9865487049008	0345=3010105 K	1039 774 3906 11 56 555 555 5769	742343 2332244 014325 2506762	
1111 1111 1111 1111 1111 1111 1111 1111 1111	346954 376954 33648 23648 2013712253 223648 2013712253 2241 3341 344 344 344 354 354 354 354 354 354 354	00487 <u>0600</u> 034	18 0 -12 1 -12 1 -43 1 -22 1 -33 1 -23 1 -33	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	54 BBBBBRERET	27 85 85 11380 294 1137 195 295 1350 294 1375 294 145 294 145 294 145 294 145 294 145 294 145 294 145 294 145 294 145 294 145 294 145 294 145 294 145 294 145 145 294 145 145 294 145 145 145 145 145 145 145 145 145 14	พระพระคราม	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	30173 <b>4</b> 130174 (5)513	$\begin{array}{c} 4 & 71 \\ 7 & 52 \\ -7 & 54 \\ -9 & 245 \\ -1 & 54 \\ 0 & 262 \\ -1 & 54 \\ 0 & 262 \\ -1 & 34 \\ $	7411 2199 74514523142		574 577 755 107 3 107 3 107 107 107 107 107 107 107 107 107 107	324342 3323 161462 644 1062 644 19577662 644 19577662 644 19577662 644 19577662 644		5 5685 5685 5685 5685 655 655 655 655 65	3324332223 3089725266	57=165105=6	45 12 L= 27 33 56 37 40 13 L= 40	13 4433223 4 14 584960 9 14 222353422	

-

- 183 -

•

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC

FORE - FCAL	C30 H48 D4	L>3SIGMA(1)	F a s	TOBS - FCAL	C30 H48 04	I>3SIGMA(I)	Fa
Columns div	ve values of H	, 5 Fobs, 5 Foale	& 5 Sisma(Fobs)	Columns siv	ve values of H	• 5 Fobs+ 5 Feale &	5 Sisma(Fobs)
$ \begin{array}{c} \text{Columns}  \text{eix} \\ \text{Columns} \\ Co$		$ \begin{array}{c} 5 & F = 1 \\ 5 & F = 1 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 3$	$ \begin{array}{c} \mathbf{x} & \mathbf{y} \\ \mathbf$	Columns six -4 46 45 73 67 103 -103 52 -103 52 -103 52 -103 52 -103 52 -103 52 -1023 54 -1023 54 -1122 55 -1122 55 -1102 55 -1102 55 -1025 55 -102	Percent of the set of th	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	

.

184

.

Fase

C30 H48 D4 C30 H48 04 I<3SIGMA(I) Fase FORS - FCAL FORS - FOAL 5 Sigma(Fobs) Columns sive values of H 5 Fobsi 5 Feele & 5 Sidma(Fobs) 5 Fobs, 5 Feale 8 Columns sive values of H + 797 1398 17 68088 361409982 9188185948 85080 754694091 8080886705008 338718743 813113 111571131224 2252151 1123121 114213 121121222 262952458 818 141 19982 9188185948 85080 754694091 8080886705008 338718743 -5 -4 1 1894917988544291950027103210756011476087091194595134802041432112213211 211221 223512231223132056011476087091134595134802041438450705 5 4 5 10 139 10 9 9 10 10 12  $\begin{array}{c}
 12 \\
 18 \\
 226 \\
 31 \\
 31
 \end{array}$ 687 97 11 8540576 226528918366 5003358024701 3638497453 34343444 39262 69428 619 4655787 871690572 864398160 54483965001 2080834661 033483312218 11 7 18 345 # 4579-144 # 454478445 # 544987495 # 54579624 # 5447589424 # 45945744 # 45447589424 # 45945744 # 45447589424 16 10 10 76 8 11 85 5 11 2 211211221122 222 333322 212 22249 1335222111 22212 111 121 5284 1663171565130 10758106014 1665863817249 1740674360 17663699363 1996 12 13 10 21 24 31 ? 1 1 221 1211 131 122123331313111 22 313131 2133122112223121122232 5544 46 915372277349 553738323231 7981447206 59136473 222475912 77 1221122 1 111221 2113231111 1222133403221 122121 12121 22 12 112 870598 645803562098 98248152056 8429621275080 5757926550891589 2259 2423201110 124110 1021211 11 2 211113 12111 2231 1211 . 263274 441 804904 092 960 6562672396 617857387 67575902738 
 3
 4
 5
 6
 0
 1
 1
 1
 1

 3
 4
 5
 6
 0
 1
 1
 1
 1
 1
 20110 1471=7 11 9 95 111K-1111K 1111111K1111K11111K 11114K 1111K 1K 6801#109865446890#0987491634689#450285578#864554456#50123#74316 03510 60003 11784 3552 10 11=579 13 9 8 7 

 0
 1
 1102111
 23
 24
 1302123894073355813966527886109102799.1920834160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 1302124160123
 5

 1
 1102111
 23
 24
 140213
 5

 80 15179999478692 1478692 1133954081591 11591 13 10848896988998 999999994754 11 1 758 795493 309 323 0177469958 1079973700992 8389817091783 97881119951 1 11 1 1 11 1 1111951 79798 K K K K K1111-- 11K11111 111K11-- 111K11111 1111K1-- 11K11111 111K11--14 14 12 90 10 13 69 87278 1278 15 111224342221121212 C2 3122232311111111 111 7873231034 310579930615 1C1534037 2C2897439 5796979720 10 17 95 10 12 11 89 69 17 80 89 10 80 88 16 11 13 69 84 89 2 99 88 97 37 42 9 11 29 98 89 737 42 9 03113013221201210213122031232110412 B729 970023 10159158 10743899 1078877905410 970871060158567 1 111 11 111 1115567 14 16 4 6 39 30 10 10 1103111 1111 111 180 789 9011750 10 13 87 987 14 19 989898888 108 1279230 1279230 13063 ÷ 904550 156950 150 11k 11k 1K 1 1200000934=1070=450 109585607580 107580 8007.920 107.920 9084767364 1387568097 1097 8 11 14 14 11 89367749738 25 3 200 120 130 130 130 130 130 18 12122410 137 10 10 17 13 1452220 îġ **?** 17 9 11 1 15 12 8 13 7 12 8 14 10 10 12 L. = K =

5 2

Fage

I(3SIGMA(I)

Ó	
$\infty$	
1	

1

F 01	S - FCAL	(	30 H49	04	1<39	IGMA(I)			Pase	EOBS	S - FCAI	L	C30 H48	8 04	1<35166	A(1)				
	Columns :	sive	values	of H	, 5	Fobs	5 Feale 8	5 Sism	a(Fobs)	· (	Columns	sive	value	s of H	, 5 Fo	ibs, 5	Feale &	5 5	isma(F	obs)
11K11:1- 11K11:1- 1K11111- 1K11111- 1K11111- 1K11111- 1K11111- 1K1111- 1 1 1 1		5 47052813914 134820676 552069733 065624022561 615585838647 74519 9 4 49 16885240598 278080049 851801929 477710777350 212848597194 71019 9 69 16885240598 134820676 552069733 065624022561 615585838647 74519	val - K K K-K K-K K K K	0 1212 2 2152245212 32 4 21222 2 5 0 2212222101212121111111122222 3 2 5 0 1212 2 215224525266916175316121708704962522101467869719305130570105612 4 7 7 7 11111112222	D         1751         2599046038892         241511         6         9632         11 <td>+ - - - - - - - - - - - - -</td> <td>5       31       5       888       9       10       21       11       9       11       9       11&lt;</td> <td>=====================================</td> <td>- 1005 2219 2219 2219 2219 2219 2219 2219 2219 2219 2219 2219 11350 11350 11040 11043 220802 11350 11040 11043 120802 113109 1131009 11310000 11310000 113100000 1131000000 1131000</td> <td>1201013600#43219871134679#4321347890#321982037#5430985345#42198312 111-1 1211-1 1111</td> <td>495344133419824179996349916601861356160380030611342777189142305766 1222232175119824179996349916601861356160380030611342777189142305766</td> <td>1111 3 31 53232 411233 2 513 1243 1513331333154221321521222531143343 6586794596 067544007210087 9115930308 720898632 46722988904 11 1108 1114 1115 3 0945555 0.675945191111 1 9115930308 720898632 46722988904 11 1108 1114 1115 3 0945555 4007221001 9115930308 720898632 46722988987 50080364 1115 3 0945555 4007221001 9115930308 720898632 46722988987 50080364 1115 3 09555 4007221001 9115930308 720898632 46722988987 50080364 1115 3 09555 4007221001 9115930308 720898632 46722988987 50080364 1115 3 09555 4007221001 9115930308 720898632 46722988987 50080364 1115 3 095556 00000000000000000000000000000000</td> <td></td> <td>6       1       2       2       1       3       3       1       3       2       1       3       3       1       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       1       3       2       1       1       1       3       2       1       1       1       1       1       3       2       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1       3       2       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1</td> <td>1 199027496078458 210489959632 74898036 1609417924924 110806 506587 1 199027496078458 2104899599632 74898036 1609417924924 110806 506587 111 111 111 111 111 111 111 111 111 11</td> <td>7       180774700       1211111111111111111111111111111111111</td> <td>9 8812063 10852813712 06809936271 40041458823170 25808095861657 90 152 22 89 42257087286 50025743823 53724196666656 71407425699713 49 612241321 116121232 33 12216 11323211 112 6</td> <td> K11 K11 K11 K11 K11 K1 /td> <td>1 1211222 5 2322 22222112 231123232 7 122323311312 8 7 223 12121 222 899359899 L98021937228868L175821024 L471223066366166 8 7 223 12121 2121 212 0 2 13121 2 23112322 7 122323311312 8 7 223 123121 212 124 124 124 124 124 124 124 124</td> <td>138100705 78888140057244711 094159694 653907843849 829800 627382117 092 11222 11133612212112112146159553607 300961442204 6539669 2011781311 1121 1122 11122 6 1222 202 11311111146153553607 30096144220 6 1222 262 1 1212126221</td>	+ - - - - - - - - - - - - -	5       31       5       888       9       10       21       11       9       11       9       11<	=====================================	- 1005 2219 2219 2219 2219 2219 2219 2219 2219 2219 2219 2219 11350 11350 11040 11043 220802 11350 11040 11043 120802 113109 1131009 11310000 11310000 113100000 1131000000 1131000	1201013600#43219871134679#4321347890#321982037#5430985345#42198312 111-1 1211-1 1111	495344133419824179996349916601861356160380030611342777189142305766 1222232175119824179996349916601861356160380030611342777189142305766	1111 3 31 53232 411233 2 513 1243 1513331333154221321521222531143343 6586794596 067544007210087 9115930308 720898632 46722988904 11 1108 1114 1115 3 0945555 0.675945191111 1 9115930308 720898632 46722988904 11 1108 1114 1115 3 0945555 4007221001 9115930308 720898632 46722988987 50080364 1115 3 0945555 4007221001 9115930308 720898632 46722988987 50080364 1115 3 09555 4007221001 9115930308 720898632 46722988987 50080364 1115 3 09555 4007221001 9115930308 720898632 46722988987 50080364 1115 3 09555 4007221001 9115930308 720898632 46722988987 50080364 1115 3 095556 00000000000000000000000000000000		6       1       2       2       1       3       3       1       3       2       1       3       3       1       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       3       2       1       1       1       3       2       1       1       1       3       2       1       1       1       1       1       3       2       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1       3       2       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1       1	1 199027496078458 210489959632 74898036 1609417924924 110806 506587 1 199027496078458 2104899599632 74898036 1609417924924 110806 506587 111 111 111 111 111 111 111 111 111 11	7       180774700       1211111111111111111111111111111111111	9 8812063 10852813712 06809936271 40041458823170 25808095861657 90 152 22 89 42257087286 50025743823 53724196666656 71407425699713 49 612241321 116121232 33 12216 11323211 112 6	K11 K11 K11 K11 K11 K1	1 1211222 5 2322 22222112 231123232 7 122323311312 8 7 223 12121 222 899359899 L98021937228868L175821024 L471223066366166 8 7 223 12121 2121 212 0 2 13121 2 23112322 7 122323311312 8 7 223 123121 212 124 124 124 124 124 124 124 124	138100705 78888140057244711 094159694 653907843849 829800 627382117 092 11222 11133612212112112146159553607 300961442204 6539669 2011781311 1121 1122 11122 6 1222 202 11311111146153553607 30096144220 6 1222 262 1 1212126221

1

I<3SIGMA(I)

C30 H48 04 FORS - FCAL Pase

I<3SIGNA(I)

Pase

### FOBS - FCAL C30 H48 04 1(3510HA(1)

## Columns sive values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sisma(Fobs)

Fase

187

# Bibliografia

- Stout, G. H. & Jensen, L. H. X-ray Structure Determination Macmillan, London - 1968.
- [2] Laue, M. von Sitzber. Math. Physik. Kl. Bayer. Akad. Wiss. Munchen (303) - 1912.
- [3] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics Wiley, N. York 1976.
- [4] International Table for X-ray Crystallography, vol. I, II, III, e IV. Kynoch Press. England.
- [5] Cowley, J. M. Diffraction Physics Elsevier Science Publishers 1981.
- [6] Compton, A. H. The Intensity of X-ray Reflection and the Distribution of the Electrons in Atoms Phys. Rev., 9(29)-1917.
- [7] Thomson, J. J.- Conduction of Electricity throught Gases Cambridge Univ. Press, England - 1903.
- [8] Cullity, B. D. Elements of X-ray Diffraction Addison-Wesley, USA -1956.
- [9] Blundell, T. L. & Johnson, L. N. Protein Crystallography. Academic Press, London - 1976.
- [10] Ramaseshan, S. Advanced Methods of Crystallography. Edited by G. N. Ramachandran. Academic Press, N. York – 1964.
- [11] Lipson, H. & Taylor, C. A. Fourier Transform and X-ray Diffraction. G. Bell, London - 1958.
- [12] Lipson, H. & Cochran, W. The Determination of Crystal Structures. G.
   Bell, London. 1968.
- [13] Bragg, W. L. Proc. Cambridge Phil. Soc, 17(43) 1913.
- [14] Nuffield, E. W. X-ray Diffraction Methods Wiley, N. York 1966.
- [15] Ladd, M. F. C. & Palmer, R. A. Structure Determination by X-ray Crystallography. Plenum Press, London - 1977.
- [16] Phillips, F. C. An Introduction to Crystallography. Wiley, N. York 1964.
- [17] Azaroff, L. V. & Buerger, M. J. The Power Method in X-ray Crystallography. McGraw-Hill, N. York - 1958.
- [18] Buerger, M. J. X-ray Crystallography. Wiley, N. York 1949.
- [19] Woolfson, M. M An Introduction to X-ray Crystallography. Cambridge Univ. Press, England - 1970.

- [20] Zachariasen, W. H. Theory of X-ray Diffraction in Crystals Wiley, N. York - 1945.
- [21] CAD-4 Operation Manual Enraf Nonius. Delft, Holland 1977.
- [22] Buerger, M. J. Crystal Structure Analysis Wiley, N. York 1960.
- [23] Kerr, K. A. & Ashmore, J. P. Acta Cryst, A30(176) 1974.
- [24] Castellano, E. E. & Main, P. Acta Cryst, A41(156) 1985.
- [25] Wilson, A. J. C, Nature (150) 1942.
- [26] Enraf Nonius Structure Determination Package Delft, Holland 1975.
- [27] Oliva, G. Tese de Mestrado IFQSC, USP 1983.
- [28] North, A. C. T. Acta Cryst, 18(212) 1975.
- [29] Harker, D. J. Chem. Phys. 4(381) 1936.
- [30] Sim, G. A. Acta Cryst, 12(813) 1959.
- [31] Watson, G. N. The Theory of Bessel Functions 2nd ed. C. U. P. -1958.
- [32] Giacovazzo, Carmelo Direct Methods in Crystallography. Academic Press, London - 1980.
- [33] Main, P. Introdução aos Métodos Diretos Notas Preparatórias para a Escola Latino-americana de Cristalografia IFQSC, USP – 1976.
- [34] Wilson, A. J. C. Acta Cryst, 2(318)–1949.
- [35] Wilson, A. J. C. Acta Cryst, 17(1591)–1964.
- [36] Harker, D. & Kasper, J. S. Acta Cryst, 1(70)-1948
- [37] Hauptman, H. & Karle, J. Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymetric Crystal A.C.A. - Monography nº 3. Polycrystal Book Service - 1953.
- [38] Hauptman, H. & Karle, J. Acta Cryst, 9(45)-1956.
- [39] Hauptman, H. & Karle, J. Acta Cryst, 12(93)–1959.
- [40] Hauptman, H.; Fisher J.; Hancock H. & Norton, D.- Acta Cryst, B25(811)-1969.
- [41] Karle, J. Acta Cryst, B26(1614)-1970.
- [42] Karle, J. & Hauptman, H. Acta Cryst, 3(181)-1950.
- [43] Karle, J. & Hauptman, H. Acta Cryst, 9(635)–1956.

- [44] Karle, J. & Hauptman, H. Acta Cryst, 11(264)–1958.
- [45] Karle, J. & Hauptman, H. Acta Cryst, 14(217)–1961.
- [46] Karle, J. & Hauptman, H. Acta Cryst, 21(849)-1966.
- [47] Karle, J.; Hauptman, H. & Christ, C. L. Acta Cryst, 11(757)–1958.
- [48] Sayre, D. Acta Cryst, 5(60)-1952.
- [49] Hovmöller, S. Acta Cryst, A34(826)–1978.
- [50] Hovmöller, S. Acta Cryst, **A37**(133)–1981.
- [51] Woolfson, M. M. Acta Cryst, 7(61)–1954.
- [52] Cochran, W. & Woolfson, M. M. Acta Cryst, 8(1)–1955.
- [53] Cochran, W. Acta Cryst, 8(473)-1955.
- [54] Cochran, W. Acta Cryst, 5(65)–1952.
- [55] Main, P. Multisolution Methods. In: Computing in Crystallography. Bangarole, India - 1980.
- [56] Lessinger, L. Multisolution Direct Methods. In: Escola Latino-americana de Cristalogratia – IFQSC, USP – 1976.
- [57] Main, P.; Fiske, S. J.; Hull, S. E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq, J. P. & Woolfson, M. M. - MULTAN-80-1980.
- [58] Germain, G.; Main, P. & Woolfson, M. M. Acta Cryst, B26(274)-1970.
- [59] White, P. & Woolfson, M. M. Acta Cryst, A31(53)–1975.
- [60] Tsoucaris, G. Acta Cryst, A26(492)–1970.
- [61] Vencato, I. Tese de Doutorado IFQSC, USP 1984.
- [62] Zachariasen, W. H. Acta Cryst, 5(68)-1952.
- [63] Klug, A. Acta Cryst, 11(515)–1958.
- [64] Hughes, E. W. Acta Cryst, 6(871)–1953.
- [65] Goedkoop, J. A. Acta Cryst, 3(374)–1950.
- [66] Rollet, J. S. Least Square Procedures in Crystal Structure Analysis Crystallographic Computing. Edited by F. R. Ahmed. Otawa - 1965.
- [67] Rollet, J. S. Computing Methods in Crystallography. Pergamon Press, Oxford. - 1965.
- [68] Cruickshank, D. W. J. Least Square Refinement of Atomic Parameters Crystallographic Computing. Edited by F. R. Ahmed. Otawa - 1965.

- [69] Cruickshank, D. W. J. Computing Methods in Crystallography. Pergamon Press, Oxford. - 1965.
- [70] Levy, N. M. Tese de Mestrada UFSC, Dep. de Química 1988.
- [71] Sheldrick, G. M. SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination Univ. de Cambridge, England - 1976.
- [72] Sheldrick, G. M. SHELXS-86. Program for Crystal Structure Solution Univ. of Gothingen, Federal Republic of Germany - 1986.
- [73] Johnson, C. K. ORTEP. Report ORNL: 3794 Oak Ridge National Laboratory, Ten. USA - 1965.
- [74] Cromer, D. T. & Mann, J. B. Acta Cryst, A24(321) 1968.
- [75] Cromer, D. T. & Liberman, D. *J. Chem. Phys.*, **53**(1891) 1970.
- [76] Stewart, R. F.; Davidson, E. R. & Simpson, W. T. J. Chem. Phys., 42(3175) - 1965.
- [77] Silva, G. D. F. Comunicação Pessoal UFMG, Dep. Química, ICEx 1988.
- [78] Hamilton, W. C. Acta Cryst, 12(609) 1959.
- [79] Monache, F. D.; de Mello, J. F.; Marini-Bettolo, G. V.; de Lima, O. G. & d'Alburquerque, I. L. - Gazz. Chim. Ital, 102(636) - 1972.
- [80] Nozaki, H.; Suzuki, H.; Lee, K. H. & McPhail, A. T. J. Chem. Soc., Chem. Commun, 18(1048) - 1982.
- [81] Ramaiah, P. A.; Devi, P. U.; Frolow, F. & Lavie, D. Phytochemistry, 10(2251) - 1984.
- [82] Henkel, G. J. & Clarke, F. H. *PCMODEL. Molecular Graphics on the IBM/PC* -*Microcomputer.* Academic Press – 1985.
- [83] Cremer, D & Pople, J. A. Journal of the American Chemical Society 97:6 – 1975.

# Anexo I: Estrutura do complexo de Ni resolvida no sistema cristalino ortorrômbico

Uma análise posterior dos dados cristalográficos indicou que a transformação de cela:

conduz a uma nova cela pertencente ao sistema ortorrômbico, com parâmetros:

a=36,317(2); b=18,702(4); c=8,502(2)Å;  $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ ; V=5774(3)Å<sup>3</sup>.

Transformando-se os Índices de Miller das reflexões do sistema monoclínico para o sistema ortorrômbico e promediando-se as reflexões equivalentes no novo sistema, produziu como resultados:

F(000)	2624
n. de reflexões medidas	2706
n. de reflexões únicas	1435
n. de reflexões com I)3ơ(I)	839
n. de reflexões com I)2ơ(I)	993
Rint	0,0171

A conclusão é portanto que o sistema cristalino correto é ortorrômbico e analisando as condições de extinções sistemáticas ;

hkl	h+k, h+l, k+l=2n
Okl	h+l=4n, k,l=2n
h01	h+l=4n, h,l=2n
Okl	h,k=2n

h00	h=4n
0k0	k=4n
001	1=4n ,

concluindo-se que o grupo espacial é Fdd2 (n. 43), com 8 moléculas por cela e estando o átomo de Ni sobre um eixo de ordem 2.

Pela análise do mapa de Patterson concluiu-se que o átomo de Ni se encontra em 1/4, 1/4 e 1/4 da origem.

Na tabela abaixo são fornecidos os principais dados relacionados com o refinamento por mínimos quadrados com parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não hidrogênio, com esquema de pesos  $W = k \cdot (\sigma^2(F_o) + 0.001 \cdot |F_o|^2)^{-1}$ :

k	1,4977				
parâmetros refinados	185				
máxima razão entre desvio e desvio					
padrão estimado	0,04				
R	0,0636				
Rw	0,0592				
maxima e mínima densidade					
no mapa	0,56 ; -0,54				
I >2σ(D	9.93				

A seguir é fornecida a tabela com as coordenadas atômicas e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes, a tabela com os fatores de temperatura anisotrópicos para os átomos não hidrogênios e as tabelas com os ângulos e distâncias das ligações.

Tabela 1. Coordenadas fracionárias e parâmentros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos com desvios padrão estimados entre parênteses.

- -

,

Atomo	X/A	Y/B	Z/C	BearA
Ni	0,2500	0,2500	0,2500	2,62(5)
N(1)	0,2616(2)	0,3351(4)	0,0929(9)	2,9(3)
N(2)	0,3048(2)	0,2274(3)	0,2656(9)	3,2(2)
N(3)	0,2527(2)	0,1758(4)	0,449(1)	3,4(3)
C(1)	0,2927(2)	0,3351(5)	-0,003(1)	3,0(3)
C(2)	0,3024(2)	0,3924(5)	-0,087(1)	3,8(3)
C(3)	0,2811(3)	0,4541(6)	-0,075(1)	5,2(4)
C(4)	0,2513(3)	0,4573(5)	0+017(1)	4,8(4)
C(5)	0,2420(2)	0,3948(5)	0,101(1)	3,3(3)
C(6)	0,3132(2)	0,2680(5)	-0,004(1)	4,2(3)
C(7)	0,3315(2)	0,2500(5)	0,149(1)	4,4(4)
C(8)	0,3157(3)	0,1869(4)	0,382(1)	3,5(3)
C(9)	0,2852(3)	0,1655(4)	0,493(1)	3,2(3)
C(10)	0,3543(3)	0,1601(5)	0,404(2)	5,7(5)
C(11)	0,2943(3)	0,1343(7)	0,651(2)	7,1(5)
0(1)	0,2259(2)	0,1578(3)	0,5554(9)	5,0(3)
N(4)	0,3998(3)	0,2858(6)	-0,225(2)	5+4(4)
D(N4)	0,4134(3)	0,2651(5)	-0,106(1)	7,7(4)
0'(N4)	0,3926(3)	0,3484(4)	-0,240(1)	9,3(5)
0"(N4)	0,3914(4)	0,2467(5)	-0,328(2)	13,5(7)
0(W)	0,3423(2)	0,3525(3)	-0,5240(9)	5,1(3)
H(C2)	0,3255	0,3941	-0+1695	3,9478
H(C3)	0,2885	0,5027	-0,1408	3,9478
H(C4)	0,2332	0,5035	0,0244	3,9478
H(C5)	0,2173	0,3963	0,1689	3,9478
H(C6)	0,3341	0,2704	-0,0995	3,9478
H'(C6)	0,2950	0,2227	-0,0353	3,9478
H(C7)	0,3524	0,2082	0,1248	3,9478
H'(C7)	0,3460	0,2976	0,1850	3,9478
H(C10)	0,3619	0,1237	0,4940	3,9478
H'(C10)	0,3698	0,2085	0,4102	3,9478
H"(C10)	0,3575	0,1357	0,2892	3,9478
H(C11)	0,3248	0,1257	0,6276	3,9478
H'(C11)	0,2828	0,0815	0,6661	3,9478
H"(C12)	0,2922	0,1646	0,7556	3,9478

Atomo	U(1+1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1;3)	U(1,2)
Ni	0,0316(7)	0,0324(8)	0,0353(8)	0,0	0+0	0,0
N(1)	0,040(4)	0,039(5)	0,031(5)	-0,003(4)	-0,007(4)	-0+003(4)
N(2)	0,037(4)	0,036(4)	0,049(5)	-0,012(5)	-0:011(4)	0+006(3)
N(3)	0,046(5)	0,043(5)	0,040(5)	0.001(4)	-0.008(4)	0.000(2)
C(1)	0,030(5)	0,052(6)	0,031(5)	-0.013(5)	0.011(5)	-0-011(4)
C(2)	0,043(6)	0,049(6)	0,051(6)	0.012(5)	0.009(5)	-0.001(5)
C(3)	0,065(7)	0,084(9)	0,050(6)	0.022(6)	0.002(6)	-0.045(7)
C(4)	0;075(7)	0,042(6)	0,054(7)	0,008(6)	-0+014(7)	-0-001(4)
C(5)	0,038(6)	0,037(5)	0,049(£)	0.004(5)	-0.002(5)	-0.001(4)
C(6)	0+043(5)	0.072(7)	0.04414)	-0-017/4)	0.011/4	······································
C(7)	0:034(5)	0.061(7)	0.070(7)		0.014(5)	-0,003(5)
C(8)	0,044(5)	0,040(2)	0,047(7)	-0.011(5)	-0.017(5)	-0,010(5)
C(9)	0,057(6)	0+038(5)	0.027(5)	0+000(5)	-0.023(5)	0.013(4)
C(10)	0+058(7)	0+077(8)	0,081(9)	-0,004(8)	-0,021(7)	0.013(6)
C(11)	0+13(1)	0,088(9)	0,055(8)	0,010(7)	-0,043(9)	0,001(8)
0(1)	0,067(5)	0,072(5)	0,053(5)	0;022(4)	0,015(4)	-0+004(4)
N(4)	0,078(7)	0,059(7)	0,069(8)	-0,010(7)	-0,010(7)	-0,010(5)
0(N4)	0,076(3)	0,134(8)	0+084(7)	0+031(7)	-0,029(6)	-0,020(5)
0'(N4)	0,18(1)	0,061(5)	0,111(8)	0+000(7)	0,007(8)	0,002(6)
D*(N4)	0.31(2)	0,074(7)	0,13(1)	-0,026(8)	-0+12(1)	-0,013(8)
ü(W)	0,060(4)	0,038(2)	0,066(5)	-0,011(5)	-0,002(4)	-0+010(4)

•

Tabela 2.	Fatores de temperatura entre parênteses.	anisotrópicos	com desvios	padrão estimados	
Tabela 3. Distâncias das lisações com desvios padrão entre parênteses.

-

Ni	-	N(1)	2,120(8)
Ni	-	N(2)	2,039(6)
Ni	-	N(3)	2,190(8)
N(1)	-	C(1)	1,39(1)
N(1)	-	C(5)	1,33(1)
N(2)	-	C(7)	1,45(1)
N(2)	-	C(8)	1,31(1)
N(3)	-	C(9)	1,25(1)
N(3)	-	0(1)	1,37(1)
E(1)	-	C(2)	$1 \cdot 34(1)$
C(1)	-	D(A)	1.44(1)
	_		1,70/1)
6(2)	-	6(3)	1137(1)
C(3)	-	C(4)	1,34(2)
C(4)		C(5)	1,41(1)
C(6)	-	C(7)	1,50(2)
C(8)	-	C(9)	1,51(1)
C(8)	-	C(10)	1,50(1)
C(9)	-	C(11)	1,50(2)
NZAN		DINAN	1.10(0)
167.445	-	U(R4/	1117(2)
N(4)		0'(N4)	1,21(1)
N(4)	-	0°(N4)	1,18(2)

Tabela 4. Ângulos das ligações com desvios padrão estimados entre parênteses.

N(1)	-	Ni	-	N(2)	90,2(3)
N(1)	-	Ni	-	N(3)	162+4(3)
N(2)	-	Ni	-	N(3)	77+0(3)
C(A)		N(1)	-	C(5)	117,8(8)
C(7)	-	N(2)	-	C(8)	118,9(7)
	_	N(3)	-	0(1)	115,7(8)
	· _	C(1)	-	C(2)	121,8(8)
N(1)	_	0(1)	-	C(6)	114.7(8)
R(1) -	-		_	C(4)	123.5(8)
U(2)			-		110.4/01
C(1)	<b>—</b> 11	E(2)		L(3)	
C(2)	-	C(3)	-	C(4)	122,(1)
C(3)		C(4)	<del>, -</del>	C(5)	117+(1)
N(1)	-	C(5)	-	C(4)	122,9(8)
C(1)	-	C(6)		C(7)	114,5(8)
N(2)	-	C(7)	-	C(6)	111,2(8)
N(2)	-	C(8)	-	C(9)	113,9(8)
N(2)	-	C(8)		C(10)	124,8(8)
C(9)	-	C(8)		C(10)	121,3(8)
N(3)	-	C(9)	-	C(8)	117,6(8)
N(3)	-	C(9)		C(11)	122,3(9)
C(8)	-	C(9)	-	C(11)	120,1(8)
D(NA)	-	N(4)		0'(N4)	120,(1)
O(NA)	-	N(4)	-	0*(N4)	122,(1)
0///24	-	NIA	-	0" (NA)	118,(1)
0.1441	-	R \ 7 /		<b>W</b> 11117	