

CESAR CUSATIS

REFINAMENTO DA ESTRUTURA CRISTALINA
DE UM POLIMORFO DO ÁCIDO 5-ETIL-5-
sec-BUTIL BARBITURICO (BUTABARBITAL)

Tese apresentada ao Departamento de Física
e Ciência dos Materiais, do Instituto de Física
e Química de São Carlos - USP, para a obten-
ção do título de Doutor.

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

SÃO CARLOS
1972

CESAR CUSATIS

REFINAMENTO DA ESTRUTURA CRISTALINA
DE UM POLIMORFO DO ÁCIDO 5-ETIL-5-
sec-BUTIL BARBITURICO (BUTABARBITAL)

Tese apresentada ao Departamento de Física
e Ciência dos Materiais, do Instituto de Física
e Química de São Carlos-USP, para a obten-
ção do título de Doutor.

Universidade de São Paulo
Instituto de Física e Química de São Carlos *Onz*

SÃO CARLOS
1972

- INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP -
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
— BIBLIOTECA —

Para Vera Maria

Este trabalho foi realizado sob o patrocínio do Conselho Nacional de Pesquisas (T.C. 10714 e T.C. 14232) e da Universidade Federal do Paraná.

ÍNDICE

	Pág.
Agradecimentos	1
Resumo	ii
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - EXPERIMENTAL	3
3 - REFINAMENTO DOS PARÂMETROS ATÔMICOS	8
3.1 - Primeiro conjunto de dados	8
3.2 - Segundo conjunto de dados	9
4 - DISCUSSÃO	20
4.1 - Problemas de refinamento	20
4.2 - Arranjo estrutural e conformação molecular	25
5 - PROGRAMAS DE COMPUTAÇÃO UTILIZADOS	27
Bibliografia	28

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Pág.</u>
1.1 - Estrutura molecular do Butabarbital	2
2.1 - Diagramas de Debye-Scherer com radiação K Cu e resultados das medidas do ponto de fusão	4
2.2 - Espectros infravermelhos registrados em espectrômetro Perkin-Elmer modelo 180	5
3.1 - Distâncias e ângulos interatônicos para o anel (1º círc.) .	14
3.2 - Distâncias e ângulos interatônicos para a cadeia hidrocarbonada (1º círc.)	15
3.3 - Distâncias e ângulos interatônicos para o anel (2º círc.) .	16
3.4 - Distâncias e ângulos interatônicos para a cadeia hidrocarbonada (2º círc.)	17
4.1 - Distribuição dos erros	21
4.2 - Butabarbital II. Projeção ao longo de b	26

Agradecimentos

O autor agradece a Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas pela sua orientação e encorajamento na realização deste trabalho e também ao Prof. Dr. Sérgio Mascarenhas pela oportunidade que concedeu do estágio em seu laboratório;

Ao Prof. B. M. Craven pelo auxílio e orientação no início desse trabalho;

Ao Prof. Dr. Guilherme F. L. Ferreira pelo seu apoio e exemplo de dedicação à Ciência;

Ao Instituto de Bioquímica da Universidade Federal do Paraná, na pessoa de seu Diretor Dr. A. P. Campello, que concedeu a licença para o estágio em São Carlos;

A N. V. Philips'Glaeilampenfabrieken, Eindoven, Holanda, que gentilmente nos possibilitou a obtenção do segundo conjunto de dados usado nesta tese;

Ao Centro de Processamento de Dados da Escola de Engenharia de São Carlos, ao Centro de Computação Eletrônica da Universidade Federal do Paraná e ao SEMA do IFUSP por nos ter facilitado o uso de seus equipamentos;

Ao Paulinho, ao Gallo, aos professores, aos bolsistas e aos funcionários do Inst. de Física e Química de S. Carlos, pelo ambiente de trabalho agradável e sadio,

o autor é sinceramente grato.

RESUMO

Resultados de medidas de ponto de fusão, análise por raios-x e de espectroscopia infravermelho são apresentados para a identificação de dois polimorfos do ácido 5-etil-5-sec-butil barbitúrico (butabarbital).

A estrutura do polimorfo II foi refinada simultaneamente com dois conjuntos de dados de origens diversas. Os dados cristalográficos são:

$$a = 10,280 \text{ \AA}$$

$$b = 20,091$$

$$c = 11,920$$

$$\beta = 110^\circ 30'$$

monoclinico, grupo espacial I2/c, com oito moléculas por cela unitária.

Os resultados obtidos com os dois conjuntos de dados concordam a menos do erro experimental.

É comprovada a existência de desordem na estrutura e é feita uma análise dos problemas do refinamento.

ABSTRACT

Results of measures of melting point, X-ray analysis and infrared spectroscopy are presented for the identification of two polymorphs of acid 5-ethyl-5-sec-butyl barbiturate (butabarbital).

The structure of polymorph II was refined simultaneously with two sets of data of different origins. The crystallographic data is

$$a = 10,280 \text{ \AA}$$

$$b = 20,091$$

$$c = 11,920$$

$$\beta = 110^\circ 30'$$

monoclinic system, space group I2 / c with eight molecules per unit cell.

The results obtained with the two data sets agree nothing experimental error. It neas proved the existence of disorder in the structure and on analyses done about the problems of refinement.

1 - INTRODUÇÃO

O anel pirimidíne dos barbitúricos tem um caráter pronunciadamente polar ou hidrofílico. Com substituintes C(5) do anel tais como grupos nitro ou hidroxil, esse caráter é reforçado enquanto que com substituintes não polares tais como grupos alquil, a molécula assume duplo caráter hidrofílico/hidrofóbico. Estas moléculas podem associar-se de formas variáveis e complexas. Combinações de ligações iônicas, pontes de hidrogênio, interações de Van der Waals entre anéis pirimidínicos ou entre grupos hidrocarbonetos não polares, interações dipolo-dipolo entre grupos carbonílicos polares e também interações por transferência de carga podem estar envolvidas.

A estrutura cristalina de barbitúricos oferece pois sistemas que são particularmente úteis para observar-se a interrelação de uma grande variedade de interações moleculares. Tal versatilidade na associação molecular poderá, talvez, tornar-se importante para a compreensão da ação farmacológica dos barbitúricos.

A estrutura cristalina do ácido 5-etil-5-sec-butil barbitúrico (butabarbital)* foi resolvida por C. Cusatis (1968) apresentando um índice de discordância final (R) de 16,3%. Como se tratava de dados obtidos em difratômetro automático resolveu-se tentar o refinamento desta estrutura que, além do interesse próprio, poderá ser de grande auxílio na compreensão da natureza de soluções sólidas no sistema binário amobarbital/vinbarbital com o qual é, aparentemente, isocestrutural.

(*) Figura 1.1.

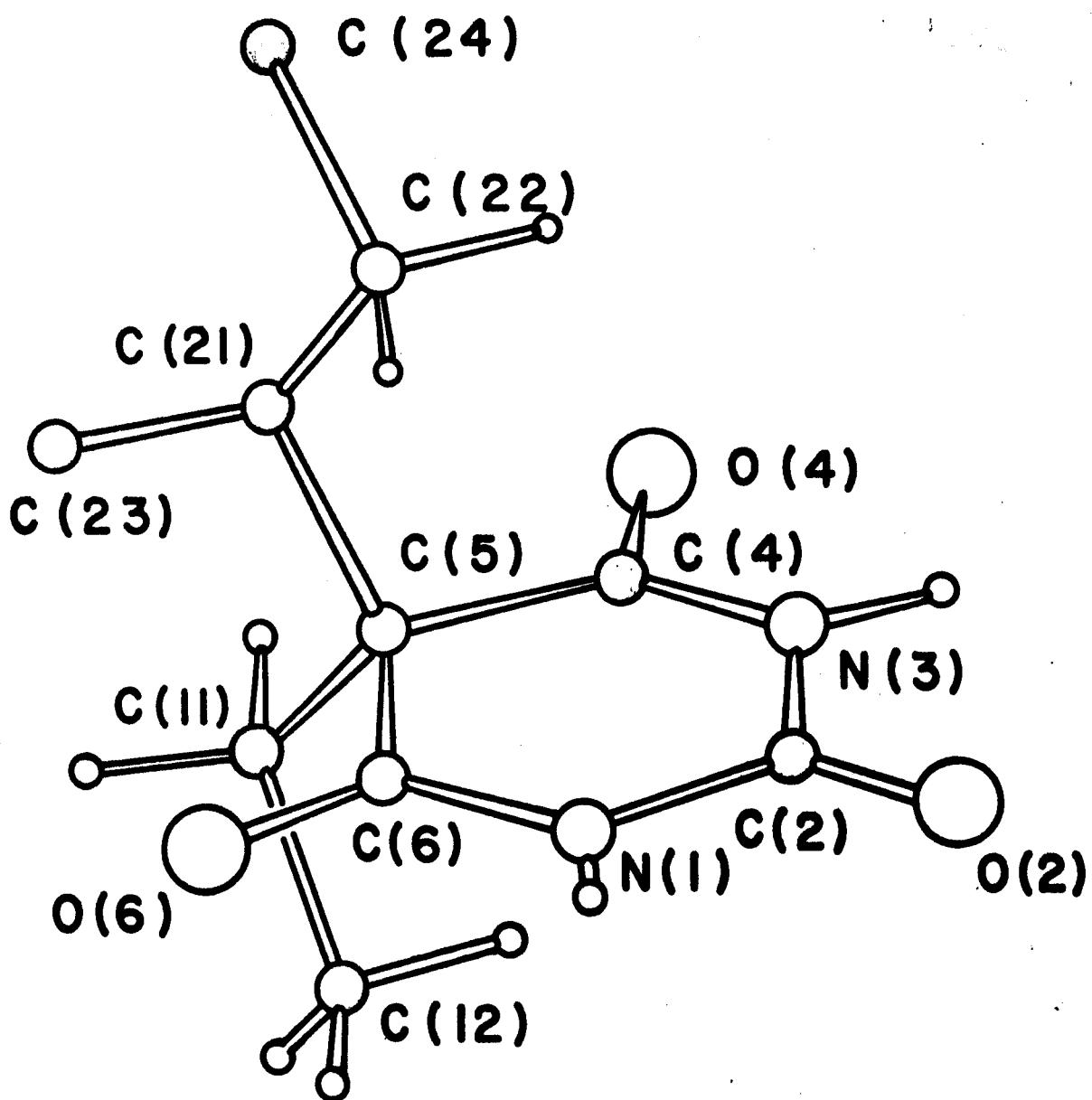


Figura 1.1 - Estrutura Molecular de Butabarbital.

2 - EXPERIMENTAL

Para caracterizar os polimorfos do butabarbital foram usados mo no cristais obtidos por evaporação lenta de solução álcool/água, e o pô obtido no Departamento de Cristalografia da Universidade de Pittsburgh.

Foram obtidos diagramas de Debye-Scherer (figura 2.1), espectros infravermelhos (figura 2.2) e medidos os pontos de fusão dessas duas amostras. Com isso parece estabelecido que o pô original é formado pelo polimorfo I e os monocristais pelo polimorfo II, conforme a nomenclatura usada por Kuhnert-Brandstater e Vlachopoulos (1967). Não foi possível obter-se monocristais do polimorfo I.

Tendo-se comprovado, por comparação com medidas fotométricas de algumas fotografias de Weissenberg, a existência de erros grosseiros na medida das intensidades no primeiro conjunto de dados, foram tomados novos dados em difratômetro automático de 4 círculos Philips, em Eindhoven (Holanda), com monocromador de grafite e radiação de Mo.

Os parâmetros da cela unitária são apresentados na tabela 2.1 e os dados referentes a medida das intensidades e critérios de refinamento na tabela 2.2. Não foram feitas correções para absorção.

Em fotografia de Weissenberg (OKL) obtida na temperatura de -150 °C verificou-se que, quando comparada esta com a obtida na temperatura ambiente, não houve praticamente aumento da intensidade das manchas em senos maiores, ou seja, diminuição da vibração térmica média dos átomos.

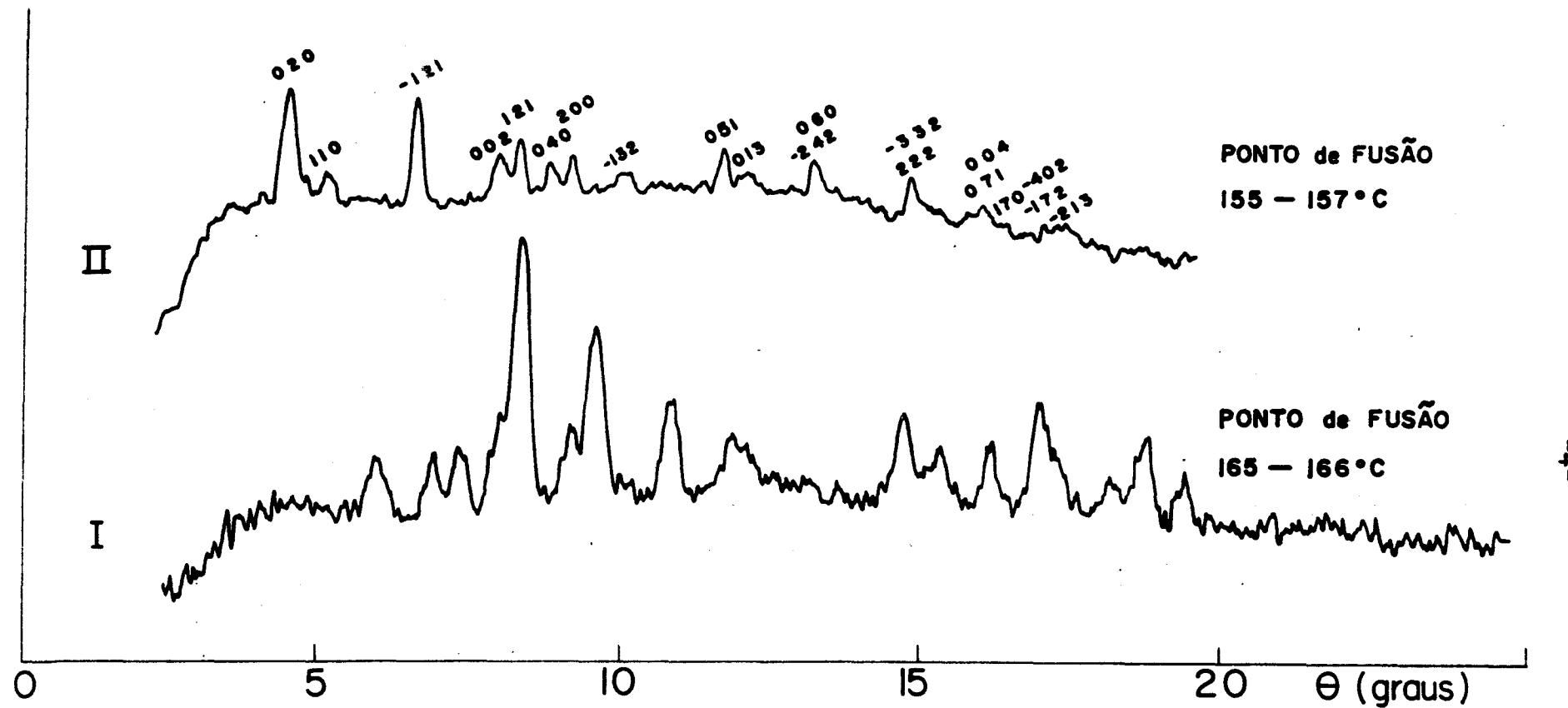


Figura 2.1 – Diagramas de Debye-Scherer com radiação K- C Cu e resultados das medidas do ponto de fusão. I Butabarbital, pô original (polimorfo I). II Butabarbital cristalizado em solução etanol/água (polimorfo II).

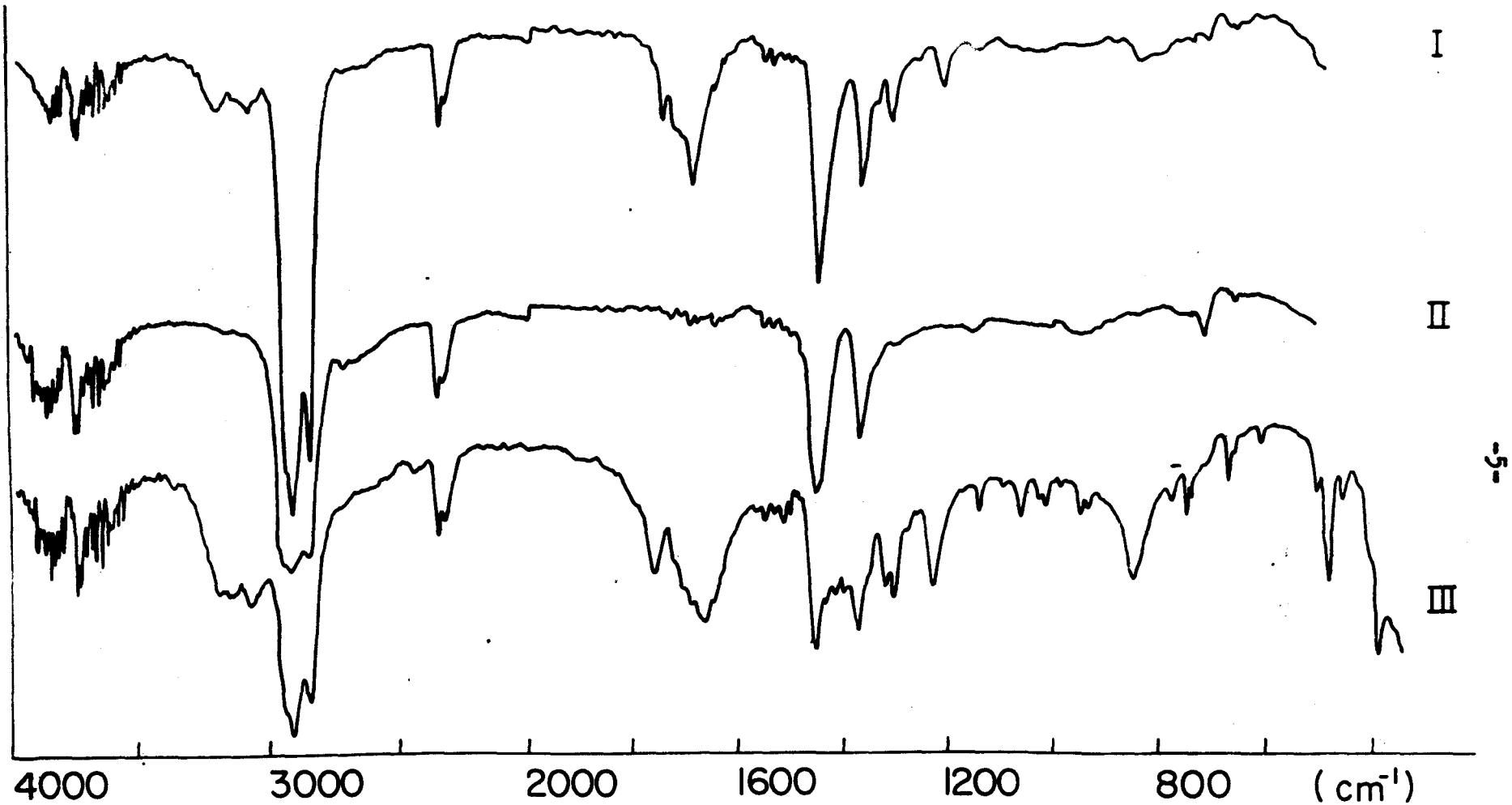


Figura 2.2 - Espectros infravermelhos registrados em espectrômetro Perkin-Elmer modelo 180. As amostras foram preparadas com Nujol e colocadas entre duas lâminas de cristal de CLK. I Butabarbital cristalizado (polimorfo II). II Nujol. III Butabarbital, pó o riginal (polimorfo I).

Tabela 2.1 - Dados cristalinos do Butabarbital II

Ponto de fusão	155 - 157 °C
Sistema cristalino	Monoclínico
Hábito	Akulhas alongadas na direção \underline{c}
Grupo espacial	$I_{2/c}$

	(1)	(2)
<u>a</u>	$10,280 \pm 0,006 \text{ \AA}$	$10,283 \text{ \AA}^*$
<u>b</u>	$20,091 \pm 0,010$	$20,090$
<u>c</u>	$11,920 \pm 0,006$	$11,932$
β	$110^{\circ}30' \pm 2'$	$110^{\circ}31'$
Z	8	
D_m	$1,215 \text{ } 0,015 \text{ g/cm}^3$	
D_x	1,230	

(1) Refere-se ao primeiro conjunto de dados (Difratômetro Picker)

(2) Refere-se ao segundo conjunto de dados (Difratômetro Philips)

(*) Não foram obtidos os desvios padrão.

Tabela 2.2 - Dados das medidas de intensidade e critérios de refinamento

	(1)	(2)
Dimensões do cristal (mm)	a = 0,10 b = 0,22 c = 0,34	a = 0,15 b = 0,20 c = 0,30
Eixo cristalino paralelo ao eixo	<u>b</u>	<u>b</u>
Número de reflexões independentes	1920	2522
Nº de reflexões não observadas*	535	610
Valor de R, incluídas as reflexões não observadas	12,0%	18,6%
Valor de R, excluídas as reflexões não observadas	8,7%	17,3%**
Desvio padrão em observações de peso unitário	2,3	1,3

(*) Foram consideradas reflexões não observadas aquelas em que $I < 1,5 \sigma$ (I) para o primeiro conjunto e $F < \sigma$ (F) para o segundo conjunto.

(**) Para o segundo conjunto, considerando-se não observadas as reflexões em que $I < 2,0 \sigma$ (I), o valor de R, excluídas tais reflexões (1529), é de 8,0% (para as 993 reflexões restantes).

(1) Refere-se ao primeiro conjunto de dados (Difratômetro Picker).

(2) Refere-se ao segundo conjunto de dados (Difratômetro Philips).

3 - REFINAMENTO DOS PARÂMETROS ATÔMICOS

3.1 - Primeiro Conjunto de Dados

Foram feitos vários ciclos de refinamento por mínimos quadrados, na aproximação por blocos diagonais, utilizando-se o esquema de pesos de Cruickshank

$$w_i = 1/(1,0 - 0,075 |F_o| + 0,0020 |F_o|^2)$$

Foram atribuídos pesos nulos às reflexões não observadas e àquelas suspeitas de estarem afetadas de erros grosseiros de medida (20 reflexões).

Nos vários mapas de densidade eletrônica localizou-se os átomos de hidrogênio do grupo etil e os dois átomos de hidrogênio ligados ao segundo átomo de carbono (C22) do grupo butil. Nestes mapas aparecem também claramente dois picos que foram denominados de C(23A) e C(24A).

Foram feitos vários ciclos de refinamento, ainda na aproximação por blocos diagonais, permitindo-se variar as coordenadas e os parâmetros de vibração térmica anisotrópica de todos os átomos pesados, inclusive dos átomos C(23A) e C(24A), bem como as coordenadas dos átomos de hidrogênio e os fatores de ocupação dos átomos C(22), C(23), C(24), C(23A) e C(24A).

Os dois ciclos finais de refinamento foram feitos com mínimos quadrados em matriz completa, permitindo-se a variação dos parâmetros citados. Os critérios de refinamento estão na tabela 2.2. Os fatores de estrutura observados e calculados estão na tabela 3.1 e os parâmetros atômicos posicionais e de vibração térmica anisotrópica são apresentados na ta

bela 3.2a. Nas figuras 3.1 e 3.2 são mostrados os ângulos de valência e as distâncias de ligações.

3.2 - Segundo Conjunto de Dados

Fez-se também, com este conjunto de dados, vários ciclos de refinamento por mínimos quadrados, na aproximação por blocos diagonais, utilizando-se os desvios padrão obtidos na medida das intensidades para o esquema de pesos. Foi atribuído um peso nulo às reflexões não observadas.

Os mapas de densidade eletrônica calculados com estes dados têm melhor nitidez do que aqueles calculados com os dados antigos porém nos mapas diferenciais não aparecem outros átomos de hidrogênio que aqueles já obtidos. Os átomos denominados C(23A) e C(24A) também aparecem aqui com boa nitidez.

Os dois últimos ciclos de refinamento foram feitos por mínimos quadrados em matriz completa e permitindo-se a variação de todos os parâmetros e fatores de ocupação já mencionados. Os critérios de refinamento para estes dados estão na tabela 2.2. Os fatores de estrutura observados calculados estão na tabela 3.3 e os parâmetros atômicos posicionais e de vibração térmica anisotrópica são apresentados na tabela 3.2b. Nas figuras 3.3 e 3.4 são mostrados os ângulos de valência e as distâncias de ligações.

The figure displays a sequence of ten horizontal panels, each containing a set of data points arranged in two distinct patterns: small black dots and larger open circles. The data points are plotted against an implicit x-axis representing time or sequence. A vertical dashed line is positioned in the middle of the fifth panel. The overall trend of the data is an upward slope, characterized by periods of high-frequency oscillations and occasional sharp rises. The rightmost panel, which contains the label '-10' at its bottom right, shows a notable increase in the density of data points compared to the previous panels.

Tabela 3.1 - Fatores de estrutura observados e calculados (1º conjunto).

As colunas são: índice , 10 |F_{obs}|, 10 |F_{calc}|. Os asteriscos ao lado de F_{obs} indicam reflexões não observadas.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 | 137 | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 | 154 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 | 169 | 170 | 171 | 172 | 173 | 174 | 175 | 176 | 177 | 178 | 179 | 180 | 181 | 182 | 183 | 184 | 185 | 186 | 187 | 188 | 189 | 190 | 191 | 192 | 193 | 194 | 195 | 196 | 197 | 198 | 199 | 200 | 201 | 202 | 203 | 204 | 205 | 206 | 207 | 208 | 209 | 210 | 211 | 212 | 213 | 214 | 215 | 216 | 217 | 218 | 219 | 220 | 221 | 222 | 223 | 224 | 225 | 226 | 227 | 228 | 229 | 230 | 231 | 232 | 233 | 234 | 235 | 236 | 237 | 238 | 239 | 240 | 241 | 242 | 243 | 244 | 245 | 246 | 247 | 248 | 249 | 250 | 251 | 252 | 253 | 254 | 255 | 256 | 257 | 258 | 259 | 260 | 261 | 262 | 263 | 264 | 265 | 266 | 267 | 268 | 269 | 270 | 271 | 272 | 273 | 274 | 275 | 276 | 277 | 278 | 279 | 280 | 281 | 282 | 283 | 284 | 285 | 286 | 287 | 288 | 289 | 290 | 291 | 292 | 293 | 294 | 295 | 296 | 297 | 298 | 299 | 300 | 301 | 302 | 303 | 304 | 305 | 306 | 307 | 308 | 309 | 310 | 311 | 312 | 313 | 314 | 315 | 316 | 317 | 318 | 319 | 320 | 321 | 322 | 323 | 324 | 325 | 326 | 327 | 328 | 329 | 330 | 331 | 332 | 333 | 334 | 335 | 336 | 337 | 338 | 339 | 340 | 341 | 342 | 343 | 344 | 345 | 346 | 347 | 348 | 349 | 350 | 351 | 352 | 353 | 354 | 355 | 356 | 357 | 358 | 359 | 360 | 361 | 362 | 363 | 364 | 365 | 366 | 367 | 368 | 369 | 370 | 371 | 372 | 373 | 374 | 375 | 376 | 377 | 378 | 379 | 380 | 381 | 382 | 383 | 384 | 385 | 386 | 387 | 388 | 389 | 390 | 391 | 392 | 393 | 394 | 395 | 396 | 397 | 398 | 399 | 400 | 401 | 402 | 403 | 404 | 405 | 406 | 407 | 408 | 409 | 410 | 411 | 412 | 413 | 414 | 415 | 416 | 417 | 418 | 419 | 420 | 421 | 422 | 423 | 424 | 425 | 426 | 427 | 428 | 429 | 430 | 431 | 432 | 433 | 434 | 435 | 436 | 437 | 438 | 439 | 440 | 441 | 442 | 443 | 444 | 445 | 446 | 447 | 448 | 449 | 450 | 451 | 452 | 453 | 454 | 455 | 456 | 457 | 458 | 459 | 460 | 461 | 462 | 463 | 464 | 465 | 466 | 467 | 468 | 469 | 470 | 471 | 472 | 473 | 474 | 475 | 476 | 477 | 478 | 479 | 480 | 481 | 482 | 483 | 484 | 485 | 486 | 487 | 488 | 489 | 490 | 491 | 492 | 493 | 494 | 495 | 496 | 497 | 498 | 499 | 500 | 501 | 502 | 503 | 504 | 505 | 506 | 507 | 508 | 509 | 510 | 511 | 512 | 513 | 514 | 515 | 516 | 517 | 518 | 519 | 520 | 521 | 522 | 523 | 524 | 525 | 526 | 527 | 528 | 529 | 530 | 531 | 532 | 533 | 534 | 535 | 536 | 537 | 538 | 539 | 540 | 541 | 542 | 543 | 544 | 545 | 546 | 547 | 548 | 549 | 550 | 551 | 552 | 553 | 554 | 555 | 556 | 557 | 558 | 559 | 560 | 561 | 562 | 563 | 564 | 565 | 566 | 567 | 568 | 569 | 570 | 571 | 572 | 573 | 574 | 575 | 576 | 577 | 578 | 579 | 580 | 581 | 582 | 583 | 584 | 585 | 586 | 587 | 588 | 589 | 590 | 591 | 592 | 593 | 594 | 595 | 596 | 597 | 598 | 599 | 600 | 601 | 602 | 603 | 604 | 605 | 606 | 607 | 608 | 609 | 610 | 611 | 612 | 613 | 614 | 615 | 616 | 617 | 618 | 619 | 620 | 621 | 622 | 623 | 624 | 625 | 626 | 627 | 628 | 629 | 630 | 631 | 632 | 633 | 634 | 635 | 636 | 637 | 638 | 639 | 640 | 641 | 642 | 643 | 644 | 645 | 646 | 647 | 648 | 649 | 650 | 651 | 652 | 653 | 654 | 655 | 656 | 657 | 658 | 659 | 660 | 661 | 662 | 663 | 664 | 665 | 666 | 667 | 668 | 669 | 670 | 671 | 672 | 673 | 674 | 675 | 676 | 677 | 678 | 679 | 680 | 681 | 682 | 683 | 684 | 685 | 686 | 687 | 688 | 689 | 690 | 691 | 692 | 693 | 694 | 695 | 696 | 697 | 698 | 699 | 700 | 701 | 702 | 703 | 704 | 705 | 706 | 707 | 708 | 709 | 710 | 711 | 712 | 713 | 714 | 715 | 716 | 717 | 718 | 719 | 720 | 721 | 722 | 723 | 724 | 725 | 726 | 727 | 728 | 729 | 730 | 731 | 732 | 733 | 734 | 735 | 736 | 737 | 738 | 739 | 740 | 741 | 742 | 743 | 744 | 745 | 746 | 747 | 748 | 749 | 750 | 751 | 752 | 753 | 754 | 755 | 756 | 757 | 758 | 759 | 760 | 761 | 762 | 763 | 764 | 765 | 766 | 767 | 768 | 769 | 770 | 771 | 772 | 773 | 774 | 775 | 776 | 777 | 778 | 779 | 780 | 781 | 782 | 783 | 784 | 785 | 786 | 787 | 788 | 789 | 790 | 791 | 792 | 793 | 794 | 795 | 796 | 797 | 798 | 799 | 800 | 801 | 802 | 803 | 804 | 805 | 806 | 807 | 808 | 809 | 8010 | 8011 | 8012 | 8013 | 8014 | 8015 | 8016 | 8017 | 8018 | 8019 | 8020 | 8021 | 8022 | 8023 | 8024 | 8025 | 8026 | 8027 | 8028 | 8029 | 8030 | 8031 | 8032 | 8033 | 8034 | 8035 | 8036 | 8037 | 8038 | 8039 | 8040 | 8041 | 8042 | 8043 | 8044 | 8045 | 8046 | 8047 | 8048 | 8049 | 8050 | 8051 | 8052 | 8053 | 8054 | 8055 | 8056 | 8057 | 8058 | 8059 | 8060 | 8061 | 8062 | 8063 | 8064 | 8065 | 8066 | 8067 | 8068 | 8069 | 8070 | 8071 | 8072 | 8073 | 8074 | 8075 | 8076 | 8077 | 8078 | 8079 | 8080 | 8081 | 8082 | 8083 | 8084 | 8085 | 8086 | 8087 | 8088 | 8089 | 8090 | 8091 | 8092 | 8093 | 8094 | 8095 | 8096 | 8097 | 8098 | 8099 | 80100 | 80101 | 80102 | 80103 | 80104 | 80105 | 80106 | 80107 | 80108 | 80109 | 80110 | 80111 | 80112 | 80113 | 80114 | 80115 | 80116 | 80117 | 80118 | 80119 | 80120 | 80121 | 80122 | 80123 | 80124 | 80125 | 80126 | 80127 | 80128 | 80129 | 80130 | 80131 | 80132 | 80133 | 80134 | 80135 | 80136 | 80137 | 80138 | 80139 | 80140 | 80141 | 80142 | 80143 | 80144 | 80145 | 80146 | 80147 | 80148 | 80149 | 80150 | 80151 | 80152 | 80153 | 80154 | 80155 | 80156 | 80157 | 80158 | 80159 | 80160 | 80161 | 80162 | 80163 | 80164 | 80165 | 80166 | 80167 | 80168 | 80169 | 80170 | 80171 | 80172 | 80173 | 80174 | 80175 | 80176 | 80177 | 80178 | 80179 | 80180 | 80181 | 80182 | 80183 | 80184 | 80185 | 80186 | 80187 | 80188 | 80189 | 80190 | 80191 | 80192 | 80193 | 80194 | 80195 | 80196 | 80197 | 80198 | 80199 | 80200 | 80201 | 80202 | 80203 | 80204 | 80205 | 80206 | 80207 | 80208 | 80209 | 80210 | 80211 | 80212 | 80213 | 80214 | 80215 | 80216 | 80217 | 80218 | 80219 | 80220 | 80221 | 80222 | 80223 | 80224 | 80225 | 80226 | 80227 | 80228 | 80229 | 80230 | 80231 | 80232 | 80233 | 80234 | 80235 | 80236 | 80237 | 80238 | 80239 | 80240 | 80241 | 80242 | 80243 | 80244 | 80245 | 80246 | 80247 | 80248 | 80249 | 80250 | 80251 | 80252 | 80253 | 80254 | 80255 | 80256 | 80257 | 80258 | 80259 | 80260 | 80261 | 80262 | 80263 | 80264 | 80265 | 80266 | 80267 | 80268 | 80269 | 80270 | 80271 | 80272 | 80273 | 80274 | 80275 | 80276 | 80277 | 80278 | 80279 | 80280 | 80281 | 80282 | 80283 | 80284 | 80285 | 80286 | 80287 | 80288 | 80289 | 80290 | 80291 | 80292 | 80293 | 80294 | 80295 | 80296 | 80297 | 80298 | 80299 | 80300 | 80301 | 80302 | 80303 | 80304 | 80305 | 80306 | 80307 | 80308 | 80309 | 80310 | 80311 | 80312 | 80313 | 80314 | 80315 | 80316 | 80317 | 80318 | 80319 | 80320 | 80321 | 80322 | 80323 | 80324 | 80325 | 80326 | 80327 | 80328 | 80329 | 80330 | 80331 | 80332 | 80333 | 80334 | 80335 | 80336 | 80337 | 80338 | 80339 | 80340 | 80341 | 80342 | 80343 | 80344 | 80345 | 80346 | 80347 | 80348 | 80349 | 80350 | 80351 | 80352 | 80353 | 80354 | 80355 | 80356 | 80357 | 80358 | 80359 | 80360 | 80361 | 80362 | 80363 | 80364 | 80365 | 80366 | 80367 | 80368 | 80369 | 80370 | 80371 | 80372 | 80373 | 80374 | 80375 | 80376 | 80377 | 80378 | 80379 | 80380 | 80381 | 80382 | 80383 | 80384 | 80385 | 80386 | 80387 | 80388 | 80389 | 80390 | 80391 | 80392 | 80393 | 80394 | 80395 | 80396 | 80397 | 80398 | 80399 | 80400 | 80401 | 80402 | 80403 | 80404 | 80405 | 80406 | 80407 | 80408 | 80409 | 80410 | 80411 | 80412 | 80413 | 80414 | 80415 | 80416 | 80417 | 80418 | 80419 | 80420 | 80421 | 80422 | 80423 | 80424 | 80425 | 80426 | 80427 | 80428 | 80429 | 80430 | 80431 | 80432 | 80433 | 80434 | 80435 | 80436 | 80437 | 80438 | 80439 | 80440 | 80441 | 80442 | 80443 | 80444 | 80445 | 80446 | 80447 | 80448 | 80449 | 80450 | 80451 | 80452 | 80453 | 80454 | 80455 | 80456 | 80457 | 80458 | 80459 | 80460 | 80461 | 80462 | 80463 | 80464 | 80465 | 80466 | 80467 | 80468 | 80469 | 80470 | 80471 | 80472 | 80473 | 80474 | 80475 | 80476 | 80477 | 80478 | 80479 | 80480 | 80481 | 80482 | 80483 | 80484 | 80485 | 80486 | 80487 | 80488 | 80489 | 80490 | 80491 | 80492 | 80493 | 80494 | 80495 | 80496 | 80497 | 80498 | 80499 | 80500 | 80501 | 80502 | 80503 | 80504 | 80505 | 80506 | 80507 | 80508 | 80509 | 80510 | 80511 | 80512 | 80513 | 80514 | 80515 | 80516 | 80517 | 80518 | 80519 | 80520 | 80521 | 80522 | 80523 | 80524 | 80525 | 80526 | 80527 | 80528 | 80529 | 80530 | 80531 | 80532 | 80533 | 80534 | 80535 | 80536 | 80537 | 80538 | 80539 | 80540 | 80541 | 80542 |<th
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

A rectangular grid of black dots on a white background. The grid consists of 10 horizontal rows and 1000 vertical columns. The dots are arranged in a regular, repeating pattern, creating a visual representation of a large dataset or matrix.

Tabela 3.3 - Fatores de estrutura observados e calculados (2º conjunto).

As colunas são: índice , 10 $|F_{obs}|$, 10 $|F_{calc}|$. Os asteriscos ao lado de F_{obs} indicam reflexões não observadas.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tabela 3.3 - continuação.

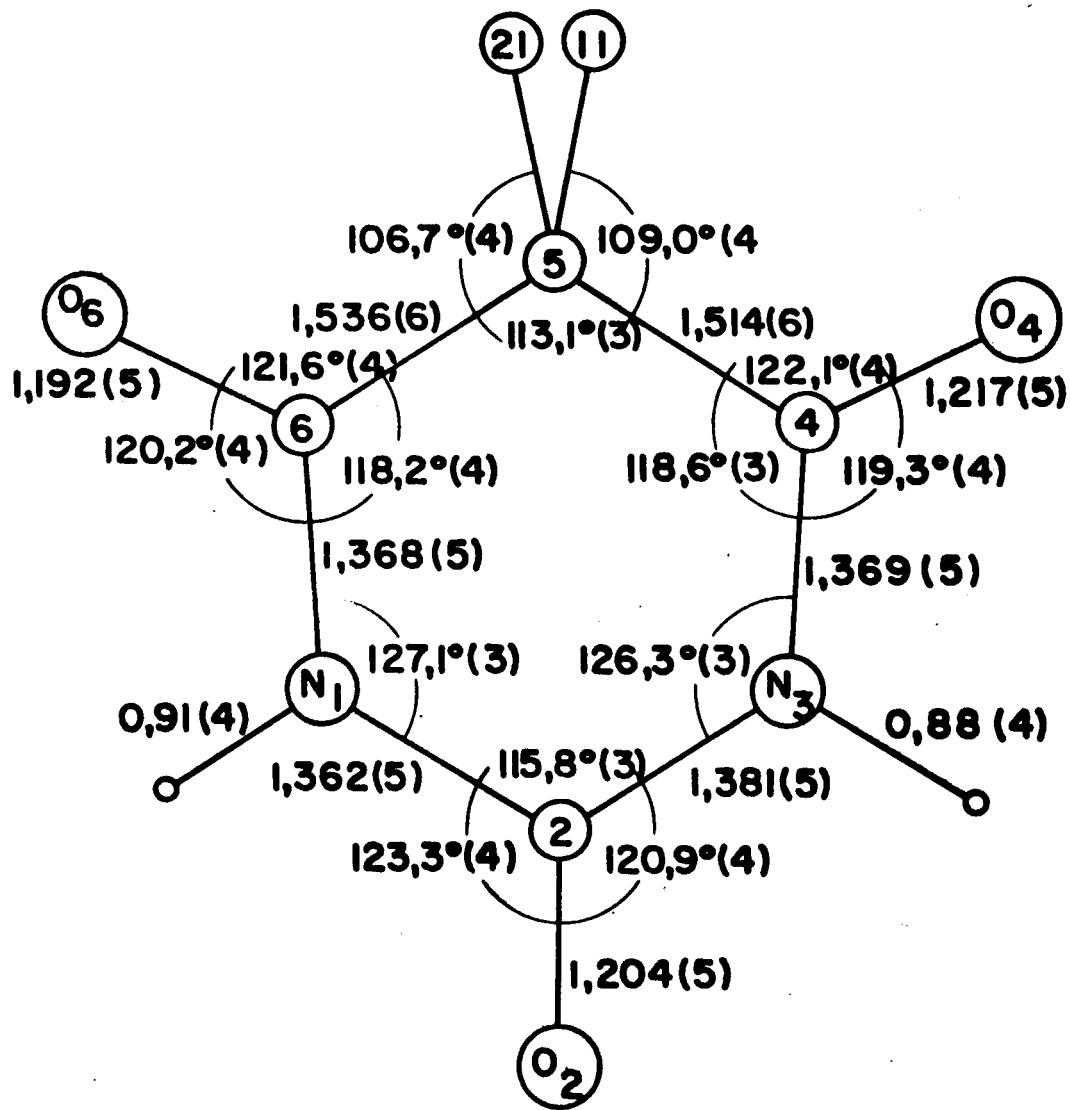


Figura 3.1 - Distâncias e ângulos interatômicos para o anel, calculados com os resultados do primeiro conjunto de dados. Os desvios padrão entre parêntesis referem-se ao último algarismo significativo no valor do parâmetro.

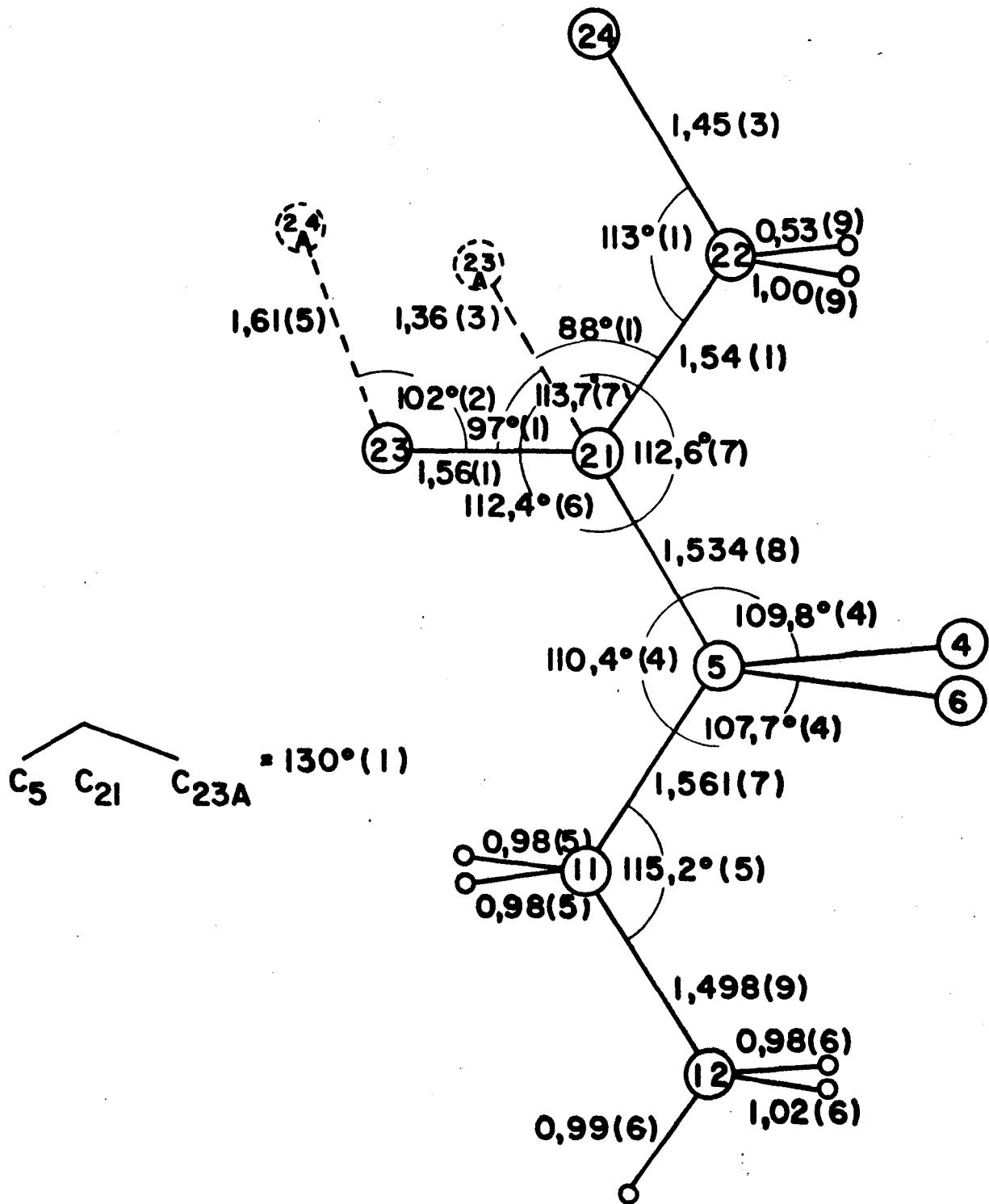


Figura 3.2 - Distâncias e ângulos interatômicos para a cadeia hidrocarbônica, calculados com os resultados do primeiro conjunto de dados. Os desvios padrão entre parêntesis referem-se ao último algarismo significativo no valor do parâmetro.

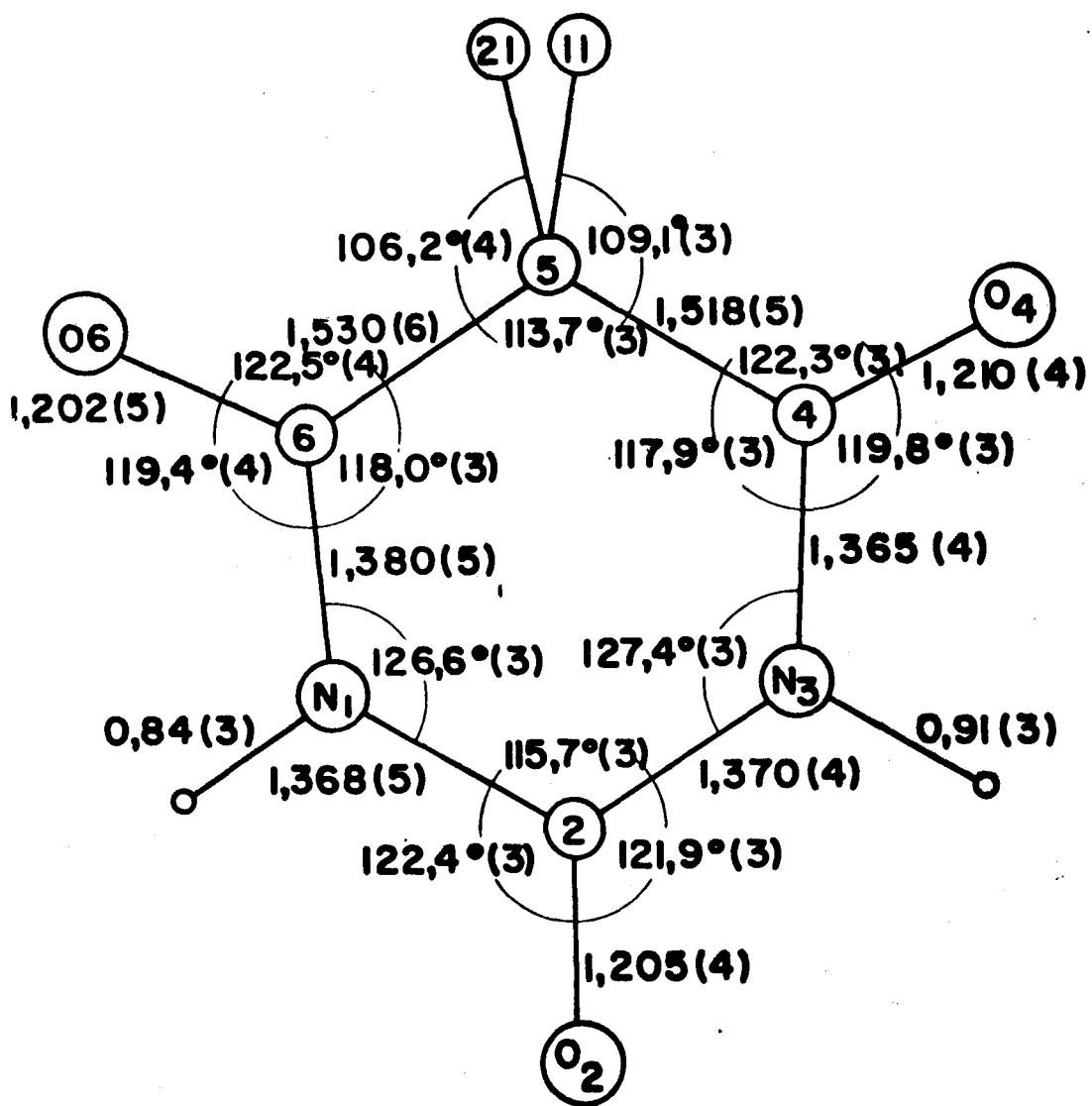


Figura 3.3 - Distâncias e ângulos interatômicos para o anel, calculados com os resultados do segundo conjunto de dados. Os desvios padrão entre parêntesis referem-se ao último algarismo significativo no valor do parâmetro.

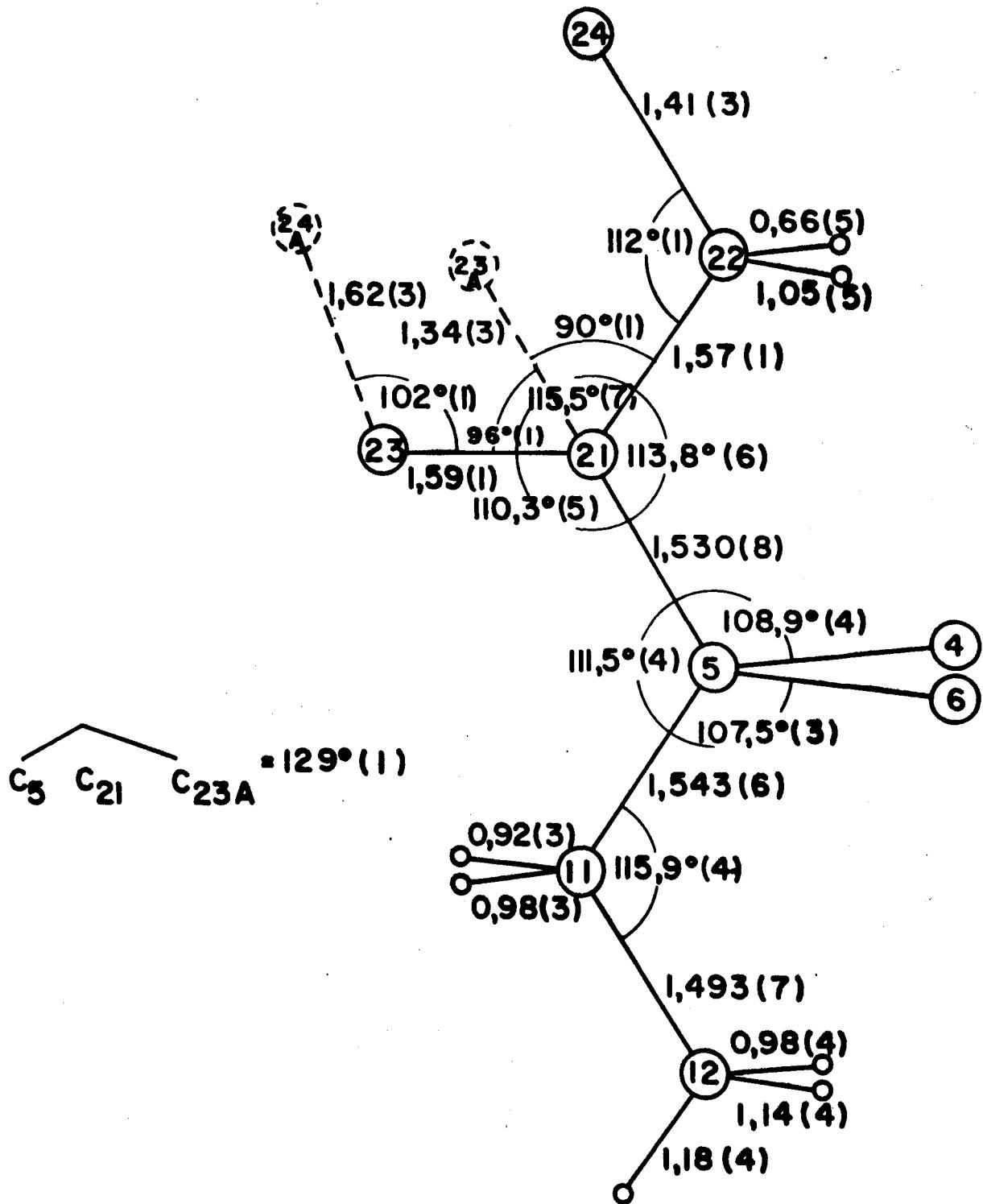


Figura 3.4 - Distâncias e ângulos interatônicos para a cadeia hidrocarbonada, calculados com os resultados do segundo conjunto de dados. Os desvios padrão entre parêntesis referem-se ao último algarismo significativo no valor do parâmetro.

Tabela 3.2 - Parâmetros atômicos com os desvios padrão. Os parâmetros posicionais são dados em frações de translações unitárias da rede. Os parâmetros térmicos são dados de acordo com a expressão:

$$T = \exp -(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl)$$

a) Primeiro conjunto de dados

	ocupação	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(1)	1,00	.3161(3)	.0933(2)	.3608(3)	.0066(4)	.0055(2)	.0069(3)	.0004(2)	.0024(3)	.0007(2)
H(1)	1,00	.234(4)	.093(2)	.372(3)						
C(2)	1,00	.4281(4)	.0858(2)	.4632(4)	.0082(4)	.0040(2)	.0070(4)	.0005(2)	.0022(3)	.0002(2)
O(2)	1,00	.4203(3)	.0816(2)	.5614(3)	.0101(4)	.0076(2)	.0063(3)	.0008(2)	.0034(3)	.0005(2)
N(3)	1,00	.5557(3)	.0821(2)	.4487(3)	.0070(3)	.0041(1)	.0058(2)	.0002(1)	.0016(2)	.0002(1)
H(3)	1,00	.624(4)	.074(2)	.517(3)						
C(4)	1,00	.5782(4)	.0819(2)	.3421(3)	.0077(4)	.0045(1)	.0068(3)	-.0002(2)	.0018(3)	.0001(2)
O(4)	1,00	.6946(2)	.0711(2)	.3419(2)	.0066(3)	.0070(1)	.0075(2)	.0006(1)	.0024(2)	.0001(1)
C(5)	1,00	.4578(4)	.0979(3)	.2284(3)	.0083(4)	.0059(2)	.0073(3)	.0002(2)	.0025(3)	.0013(2)
C(6)	1,00	.3171(4)	.1000(3)	.2466(3)	.0085(4)	.0056(2)	.0067(3)	.0006(2)	.0015(3)	.0009(2)
O(6)	1,00	.2106(3)	.1063(2)	.1644(2)	.0082(3)	.0098(2)	.0073(2)	.0013(2)	.0004(2)	.0014(2)
C(11)	1,00	.4487(4)	.0433(4)	.1327(4)	.0093(5)	.0089(3)	.0052(3)	.0002(3)	.0021(3)	.0001(2)
H(111)	1,00	.391(4)	.063(3)	.057(4)						
H(112)	1,00	.543(4)	.034(3)	.132(3)						
C(12)	1,00	.3996(7)	-.0235(4)	.1571(5)	.0191(8)	.0063(3)	.0101(5)	.0009(4)	.0035(5)	-.0012(3)
H(121)	1,00	.310(6)	-.018(3)	.170(4)						
H(122)	1,00	.406(6)	-.060(3)	.099(5)						
H(123)	1,00	.455(6)	-.040(3)	.237(5)						
C(21)	1,00	.4790(6)	.1668(4)	.1818(6)	.0184(8)	.0060(3)	.0173(7)	.0010(3)	.0077(6)	.0042(4)
C(22)	0,93(3)	.490(1)	.2227(6)	.273(1)	.026(2)	.0062(4)	.036(2)	.0007(6)	.0129(1)	.0072(7)
H(221)	1,00	.416(9)	.214(4)	.309(9)						
H(222)	1,00	.534(9)	.214(4)	.310(9)						
C(23)	0,83(3)	.5994(9)	.1674(5)	.1308(9)	.019(1)	.0086(5)	.027(1)	-.0011(5)	.011(1)	.0068(6)
C(24)	0,89(5)	.486(3)	.289(1)	.223(3)	.105(9)	.0076(8)	.116(1)	.009(2)	.081(8)	.012(2)
C(23A)	0,32(2)	.390(3)	.206(2)	.096(2)	.033(5)	.011(2)	.012(2)	.003(2)	.000(2)	.001(1)
C(24A)	0,51(2)	.588(4)	.241(2)	.075(4)	.047(8)	.023(4)	.050(8)	-.003(4)	.012(6)	.025(4)

b) Segundo conjunto de dados:

ocupação	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
N(1)	1,00	.3161(3)	.0930(2)	.3613(2)	.0052(3)	.0067(2)	.0069(2)	.0002(2)	.0016(2)	.0005(2)
H(1)	1,00	.239(3)	.084(2)	.370(2)						
C(2)	1,00	.4294(3)	.0854(2)	.4638(3)	.0072(4)	.0046(2)	.0079(3)	.0005(2)	.0025(3)	.0000(2)
O(2)	1,00	.4197(2)	.0822(2)	.5614(2)	.0098(3)	.0087(2)	.0064(2)	.0011(2)	.0030(2)	.0068(2)
N(3)	1,00	.5554(2)	.0821(2)	.4483(2)	.0061(3)	.0050(1)	.0053(2)	.0003(2)	.0009(2)	.0000(1)
H(3)	1,00	.630(3)	.076(2)	.516(2)						
C(4)	1,00	.5790(3)	.0823(2)	.3427(3)	.0072(4)	.0054(2)	.0058(3)	-.0000(2)	.0014(3)	.0004(2)
O(4)	1,00	.6949(2)	.0719(2)	.3422(2)	.0069(3)	.0083(2)	.0075(3)	.0006(2)	.0022(2)	.0003(1)
C(5)	1,00	.4577(3)	.0982(3)	.2291(3)	.0077(4)	.0066(2)	.0061(3)	.0003(2)	.0018(3)	.0017(2)
C(6)	1,00	.3173(3)	.1004(2)	.2468(3)	.0085(4)	.0070(2)	.0067(3)	.0003(2)	.0014(3)	.0007(2)
O(6)	1,00	.2097(2)	.1068(2)	.1648(2)	.0072(3)	.0115(2)	.0072(2)	.0016(2)	-.0001(2)	.0017(2)
C(11)	1,00	.4490(4)	.0444(4)	.1343(3)	.0083(5)	.0102(3)	.0057(3)	.0014(3)	.0016(3)	.0000(3)
H(111)	1,00	.384(3)	.056(2)	.062(3)						
H(112)	1,00	.537(3)	.031(2)	.127(2)						
C(12)	1,00	.4004(5)	-.0232(3)	.1576(4)	.0199(8)	.0071(3)	.0094(4)	-.0003(4)	.0019(5)	-.0008(3)
H(121)	1,00	.287(4)	-.032(2)	.156(3)						
H(122)	1,00	.395(4)	-.066(2)	.093(3)						
H(123)	1,00	.457(3)	-.041(2)	.235(3)						
C(21)	1,00	.4796(5)	.1678(4)	.1853(6)	.0150(7)	.0069(3)	.0183(7)	.0010(4)	.0053(6)	.0059(5)
C(22)	0,90(2)	.4882(8)	.2239(5)	.277(1)	.030(1)	.0043(4)	.040(2)	-.0020(5)	.012(1)	.0037(6)
H(221)	1,00	.397(5)	.197(2)	.266(4)						
H(222)	1,00	.548(5)	.219(2)	.322(5)						
C(23)	0,98(2)	.6022(7)	.1662(4)	.1329(6)	.028(1)	.0112(5)	.029(1)	-.0004(6)	.0156(9)	.0073(5)
C(24)	0,91(4)	.494(2)	.290(1)	.230(2)	.126(7)	.007(1)	.119(8)	.009(2)	.093(7)	.010(2)
C(23A)	0,37(2)	.393(2)	.205(2)	.098(2)	.031(4)	.016(2)	.018(2)	.005(2)	.002(2)	.001(1)
C(24A)	0,41(2)	.583(3)	.235(2)	.064(2)	.044(5)	.023(3)	.037(4)	-.008(3)	.013(3)	.017(2)

4 - DISCUSSÃO

4.1 - Problemas de Refinamento

Em vista da curva de distribuição dos erros (figura 4.1) e da tabela 4.1 conclui-se que o problema do refinamento desta estrutura está localizado nas reflexões fracas, que no caso, representam a maioria das reflexões. Além do índice de discordância aumentar exageradamente com a diminuição de $|F_o|$, o fator de escala é uma função de $|F_o|$. Constatou-se que estes efeitos são menos pronunciados se analisados como função de $\text{sen } \theta$.

A primeira hipótese feita foi a da existência de erro sistemático na medida das intensidades, ainda que de difícil explicação. Foi tentada uma correção deste possível erro multiplicando-se os $|F_o|$ por um fator de escala variável em função de $|F_o|$. O refinamento por mínimos quadrados deste novo conjunto de dados não foi convincente e dos mapas de densidade eletrônica e diferenciais calculados não foi possível obter-se quaisquer novas informações sobre a estrutura. Consequentemente a hipótese de erro sistemático de medida foi abandonada.

Procurou-se refinar o conjunto formado somente pelas reflexões fracas, permitindo-se inclusive a variação do fator de escala do conjunto. Ainda aqui os resultados não foram convincentes e o fator de escala permaneceu praticamente constante.

Outra tentativa foi feita, a de usar-se fatores de ocupação menores e constantes para os átomos com maior vibração térmica, C(22), C(23), C(24), C(23A) e C(24A), no refinamento por mínimos quadrados, esperando-se com isso diminuir a vibração térmica média e, consequentemente, aumentar os valores de $|F_c|$ para $\text{sen } \theta$ maiores. Porém o aumento verificado em

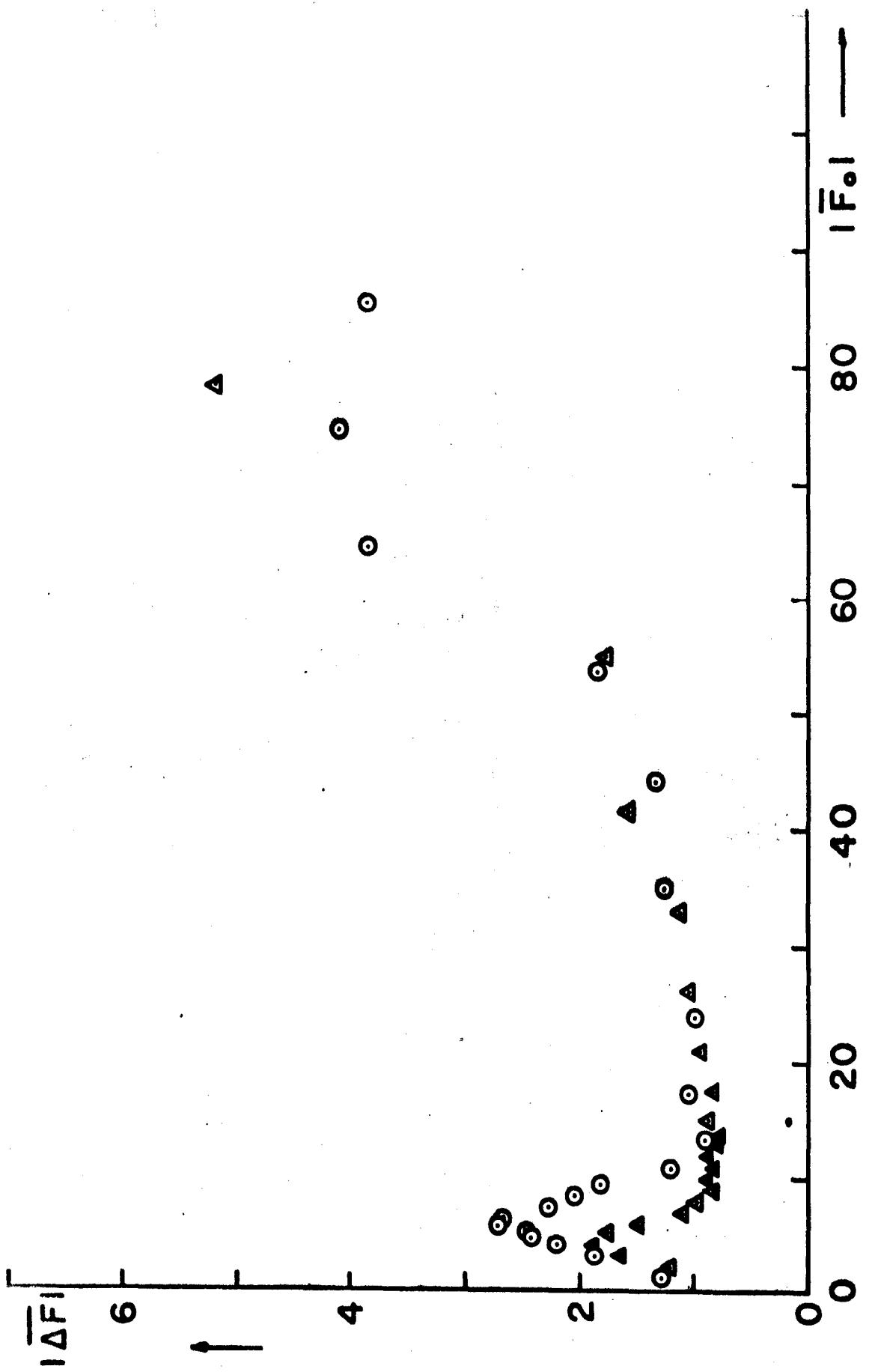


Figura 4.1 - Desempenho dos erros. Os triângulos referem-se ao primeiro conjunto de dados e os círculos ao segundo conjunto.

Tabela 4.1 - Variação do fator de escala E e do índice de discordância como função de \bar{F}_o médio

a) Primeiro conjunto de dados

	$ \bar{F}_o $	$E = \frac{\bar{F}_o}{\bar{F}_o}$	R	Número de reflexões
1	136,86	1,133	0,134	14
2	89,56	1,022	0,036	7
3	75,14	1,047	0,078	14
4	64,12	0,985	0,037	11
5	54,41	1,029	0,055	23
6	44,18	0,975	0,048	35
7	35,02	0,988	0,041	54
8	27,33	1,016	0,053	53
9	22,25	0,991	0,069	81
10	17,07	1,001	0,071	116
11	14,48	0,998	0,058	40
12	13,43	1,008	0,066	42
13	12,41	0,991	0,078	38
14	11,49	1,036	0,111	49
15	10,47	1,008	0,092	75
16	9,45	1,018	0,133	68
17	8,47	1,014	0,107	78
18	7,46	0,962	0,145	89
19	6,48	0,941	0,251	102
20	5,50	0,792	0,264	127
21	4,57	0,748	0,373	182
22	3,64	0,782	0,562	87
23*	2,21	0,888	0,569	535

(*) Reflexões não observadas.

b) Segundo conjunto de dados

	$ \overline{F}_o $	$E = \frac{F_c}{ \overline{F}_o }$	R	Número de Reflexões
1	145,37	1,004	0,060	14
2	85,50	0,994	0,044	9
3	74,53	1,029	0,055	10
4	64,59	0,982	0,059	15
5	53,70	0,981	0,034	18
6	44,24	0,993	0,030	32
7	35,11	0,999	0,036	63
8	24,00	1,008	0,042	127
9	17,24	1,006	0,061	113
10	13,33	0,996	0,069	136
11	10,94	0,966	0,109	123
12	9,49	0,934	0,191	72
13	8,48	0,866	0,243	104
14	7,48	0,786	0,304	134
15	6,46	0,671	0,418	149
16	5,72	0,632	0,478	104
17	5,23	0,643	0,470	95
18	4,75	0,643	0,510	132
19	4,25	0,609	0,515	205
	3,72	0,594	0,527	170
21	3,22	0,711	0,609	85
22*	2,81	0,602	0,587	286
23*	1,37	1,367	0,915	124
24*	0,00	-	-	182

(*) Reflexões não observadas.

$|F_c|$ não foi suficiente para modificar sensivelmente o problema da esca-
la.

Finalmente foi testada a hipótese de menor simetria do grupo espacial. Em fotografias de Weissenberg de longa exposição não foram encontradas reflexões que violassem a regra das extinções sistemáticas para o grupo espacial corpo-centrado ($h + k + \ell = \text{par}$). Ainda que a análise estatística de Wilson feita com o segundo conjunto de dados indique francamente a existência de centro de simetria, tentou-se o refinamento da estrutura por mínimos quadrados, inclusive com matriz completa, no grupo espacial não-centrado I_c . Apesar de melhoria na concordância entre os fatores de estrutura observados e calculados, resultado esperado pois diminuiu-se a relação número de reflexões/número de parâmetros, os mapas de densidade eletrônica e diferencial não forneceram novas informações sobre a estrutura e a hipótese foi rejeitada.

A vibração térmica acentuada dos átomos de carbono terminais dos substituintes 5-alquil e a existência de desordem em estruturas cristalinas de barbitúricos do tipo "fita-dupla" (v. Craven & Vizzini, 1969) como neste caso é uma consequência do tipo de associação molecular que permite a existência de grandes espaços vazios nas vizinhanças desses átomos.

A matriz de correlação calculada pelo programa de mínimos quadrados em matriz completa mostra uma correlação bastante grande entre quase todos os parâmetros dos átomos terminais citados, resultado esse esperado pois, além da vibração térmica, o ângulo da cela unitária escolhida difere bastante de 90° . Isto mostra a necessidade do refinamento de tais estruturas por mínimos quadrados em matriz completa.

Em conclusão, a hipótese da existência de desordem na estrutura parece comprovada, e, o grande número de reflexões não observadas em dados tomados a temperatura ambiente (e mesmo a -150 °C), impede um melhor refinamento e a caracterização mais precisa dessa desordem.

4.2 - Arranjo Estrutural e Conformação Molecular

O tipo de arranjo molecular desta estrutura é bastante comum aos barbitúricos (Craven & Vizzini, 1969; Bideau, 1971; Cusatis, 1968) e já foi exaustivamente descrito pelos autores. (Figura 4.2).

A desordem verificada na estrutura pode ser explicada pela existência, na rede, de moléculas com diferente conformação nas quais houve uma rotação de 120° do grupo sec-butil em torno da ligação C(5)—C(21), indo os átomos C(23) e C(24) ocupar as posições de C(23A) e C(24A), respectivamente. A possibilidade da existência de moléculas de um mesmo barbitúrico com diferentes conformações foi aventada anteriormente (Craven & Cusatis, 1969).

As pequenas variações nas distâncias das ligações C-N e C-O no butabarbital II e em estruturas cristalinas de barbitúricos similares parecem estar relacionadas de maneira sistemática com o modo de ligação ponte-hidrogênio intermolecular. Tais efeitos são discutidos por Craven, Cusatis, Gartland & Vizzini (1972).

Os desvios, de valores aceitos, verificados para algumas distâncias e ângulos interatônicos nos substituintes 5-alquil podem ser creditados aos desvios padrão bastante grandes com que estão determinados esses parâmetros.

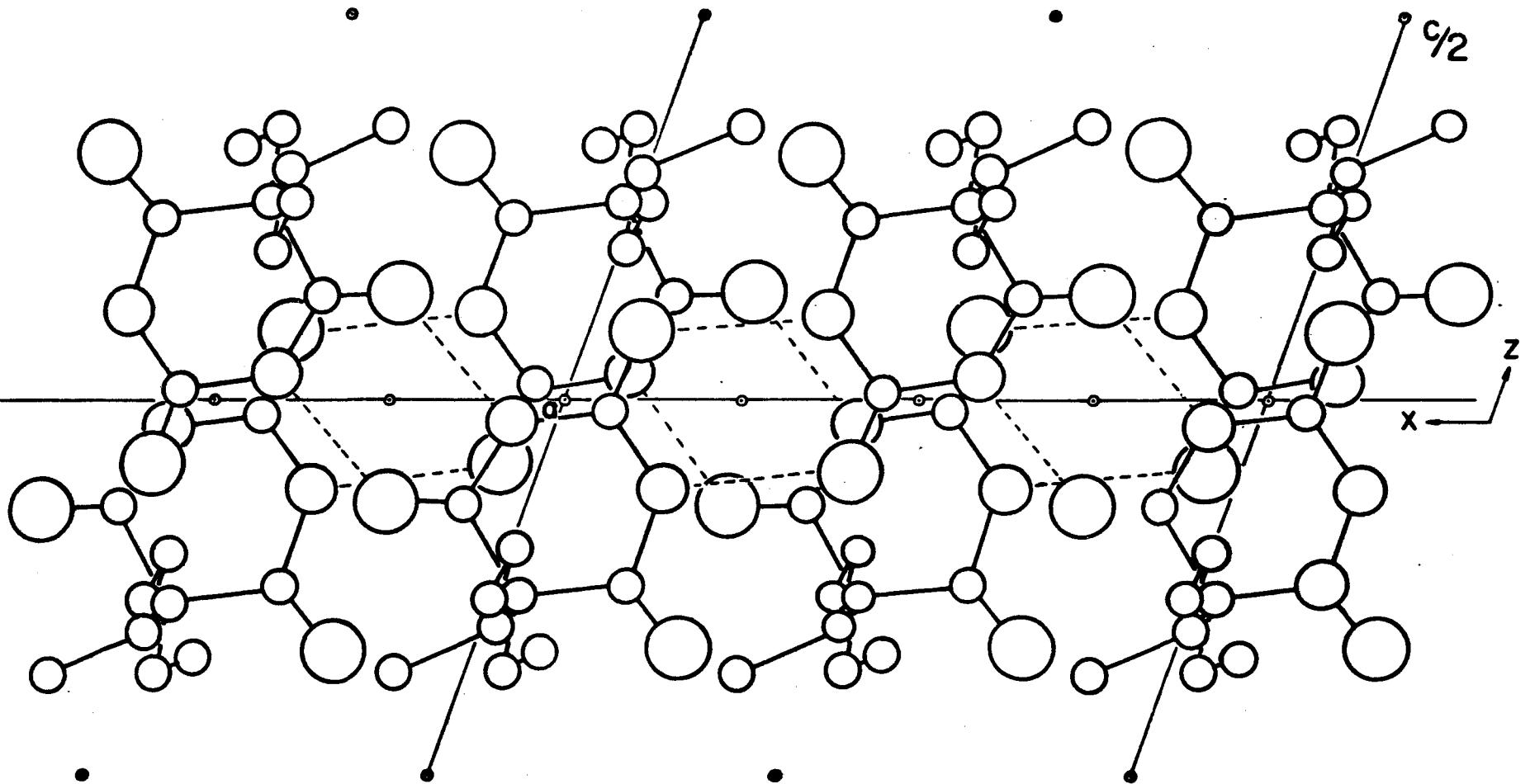


Figura 4.2 - Butabarbital II. Projeção ao longo de b .

5 - PROGRAMAS DE COMPUTAÇÃO UTILIZADOS

O programa de mínimos quadrados em matriz completa usado neste trabalho foi escrito por Drs. Busing, Martin e Levy, e adaptado para o computador IBM/360-44 por Dr. R. Shiono. Os programas usados no computador IBM/1130 (mínimos quadrados em blocos diagonais, síntese de Fourier, distâncias e ângulos, etc.) foram escritos e/ou modificados pelo Dr. R. Shiono.

- INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO PAULO -
Departamento de Física e Química dos Materiais
— BIBLIOTECA —

BIBLIOGRAFIA

BIDEAU, J. P. - C. R. Ac. Sc. Paris, t.272-C (757) - 1971.

BRANDSTATTER-KUHNERT, M. e VLACHOPOULOS, A. - Mikrochim. Acta 201 - 1967.

CRAVEN, B. M. e CUSATIS, C. - Acta Cryst. B25, 2291 - 1969.

CRAVEN, B. M., CUSATIS, C., GARTLAND, G. L. e VIZZINI, E.A. - J. Molec.
Structure (submetido à publicação) - 1972.

CRAVEN, B. M. e VIZZINI, E. A. - Acta Cryst. B25, 1993 - 1969.

CUSATIS, C. - Tese de Mestrado, University of Pittsburgh - 1968.