

Estudos Estruturais de Pequenas e Médias Moléculas
por Difração de Raios X em Monocristais

Daniel Ferreira de Souza Maia

**ESTUDOS ESTRUTURAIS DE PEQUENAS E
MÉDIAS MOLÉCULAS POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS X EM MONOCRISTAIS**

DANIEL FERREIRA DE SOUZA MAIA

Orientador: Nivaldo Lúcio Speziali

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS
GERAIS como requisito parcial para a obtenção do grau de MESTRE
EM FÍSICA.

Abril de 2003

Agradecimentos

Aos meus pais, especialmente à minha mãe, por terem me apoiado e incentivado a progredir em meus estudos.

Ao Nivaldo, por ter sido um exemplar orientador e amigo. Sua paciência e dedicação foram fundamentais para o sucesso deste trabalho.

À Núbia, muito obrigado por não me deixar esquecer que a vida é uma dádiva e que devemos vivê-la felizes e com bom humor.

Ao pessoal do laboratório, por proporcionar um ambiente de trabalho agradável e descontraído.

À Dra. Beatriz Guimarães do LNLS pelo envolvimento nos processos de medida e análise do composto de β -CD:TMDP.

Aos professores E. E. Castelhana e J. A. Elena, do Instituto de Física de São Carlos, pela disponibilização do difratômetro CAD4 para as medidas dos complexos de cobre e estanho.

Ao Dr. Carlos B. Pinheiro, da Universidade de Lausanne (Suíça), pelas medidas dos compostos SAS e $C_{19}H_{16}N_4S$.

Aos professores Wagner Teles, Flávia Machado e Heloísa Beraldo pela síntese e caracterização das amostras.

Ao Rodrigo e ao Alexandre pela revisão do texto.

Aos colegas da Física, por esses maravilhosos anos de convivência.

A todos os amigos, pela companhia, pelo apoio e pelas críticas.

Dedico este trabalho aos meus pais e
a todos os meus verdadeiros amigos.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho foi o aprendizado do formalismo envolvido na cristalografia estrutural e o domínio das principais técnicas de obtenção e análise de dados provenientes da difração de raios X em sólidos cristalinos. Para isso foram utilizados diversos equipamentos que variam em complexidade desde uma tradicional câmara de precessão até os modernos coletores CCD no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os compostos escolhidos para estudo têm grande potencial farmacológico e, devido às suas especificidades, foi conveniente a aplicação de diferentes abordagens para a determinação das estruturas, o que proporcionou uma formação mais ampla. As técnicas empregadas estão detalhadas no capítulo 3 e no apêndice 1.

A estrutura do composto *Salicilaldeído semicarbazona* (SAS) $C_8H_{10}O_2N_3$ foi resolvida via métodos diretos. O SAS se cristaliza com simetria monoclinica, grupo de espaço $C 2/c$, $Z=8$. A boa qualidade dos dados permitiu que o refinamento alcançasse um índice de convergência bastante satisfatório.

O segundo composto estudado é um complexo bimetálico de cobre e ácidos furóicos. A estrutura foi determinada, com sucesso, via método do átomo pesado e a subsequente análise de mapas de diferença de Fourier. O composto se cristaliza no grupo de espaço $P2_1$ com 4 unidades de $Cu_2(O_2CC_4H_3O)_4(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ por célula unitária. A convergência foi satisfatória, exceto pela posição das moléculas de água que se mostraram bastante desordenadas no cristal.

A estrutura da pequena molécula de N(4)-fenil-2-benzoilpiridina tiossemicarbazona ($C_{19}H_{16}N_4S$) foi determinada com sucesso via métodos diretos, apesar da baixa resolução das medidas. O refinamento se deu no grupo $C2/m$ ($Z=8$) alcançando um índice de convergência excelente.

Também foi estudado um complexo metálico de estanho e da tiossemicarbazona $C_{19}H_{16}N_4S$. O refinamento convergiu no grupo de espaço Pn com 4 unidades de $SnCl(C_{19}H_{16}N_4S)(C_4H_9)_2$ por célula unitária.

O composto de inclusão β -CD:TMDP pode ser caracterizado como uma molécula média, contendo 208 átomos na sua unidade assimétrica e um total de 832 átomos na célula unitária. Limitações do equipamento usado restringiram a coleta a apenas 1800 reflexões únicas. A molécula de β -ciclodextrina foi localizada através do método de substituição molecular, mas a determinação da estrutura do composto incluso TMDP não pode ser completada com sucesso. A cristalização se deu no grupo de espaço $C 2/m$ ($Z=4$). As medidas foram realizadas em uma câmara de e confirmadas posteriormente por dados obtidos no LNLS.

A descrição mais detalhada sobre a determinação das estruturas destes compostos encontra-se no capítulo 5. As tabelas completas dos resultados dos refinamentos estão no apêndice II.

Abstract

Five compounds, three organic and two organometallic, were studied by x-ray diffraction in single crystals and their structure was successfully determined in four of five compounds. The measurements were made in diverse equipments, depending on the availability, providing data sets of different quality levels.

The structure of the compound $C_8H_{10}O_2N_3$ (SAS) was solved by direct methods. The SAS crystallizes with monoclinic symmetry, space group $C 2/c$ ($Z=8$) and lattice parameters $a = 13.225(3)$, $b = 5.271(1)$, $c = 24.919(5)$, $\beta = 104.12(3)$. The good quality of the data allowed the refinement to achieve a residual index $R_{obs} = 0.040$ ($F^2 \geq 2\sigma$), considered very acceptable.

The second studied compound is a bimetallic complex of copper and furoic acids. The structure was successfully solved, through the heavy atom method and subsequent Fourier difference analysis. The compound crystallizes in the space group $P2_1$ with 4 units of $Cu_2(O_2CC_4H_3O)_4(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ per unit cell. The lattice parameters are $a = 13.225(3)$, $b = 5.271(1)$, $c = 24.919(5)$ e $\beta = 104.12(3)$. The refinement achieved a residual index $R_{obs} = 0.066$. The resolution limit of the data set associated to the occupational disorder of the water molecules prevented further convergence.

The structure of the small molecule N(4)-phenyl-2-benzoylpyridine thiosemicarbazone ($C_{19}H_{16}N_4S$) was successfully solved via direct methods, despite the low resolution of the data set. The refinement converged with the $C 2/m$ ($Z=8$) space group and lattice parameters $a = 17.8336(7)$ Å, $b = 9.1202(9)$ Å, $c = 21.864(1)$ Å e $\beta = 105.286(9)^\circ$. A residual index of $R_{obs} = 0.040$ was achieved.

Following the above work, a metallic complex between tin and the $C_{19}H_{16}N_4S$ thiosemicarbazone was crystallized. The structure determination converged to space group Pn with 4 units of $SnCl(C_{19}H_{16}N_4S)(C_4H_9)_2$ per unit cell. The lattice parameters are $a = 9.8353(5)$ Å, $b = 23.898(1)$ Å, $c = 12.421(5)$ Å e $\beta = 105.286(9)^\circ$. The refinement achieved a residual index $R_{obs} = 0.037$, due to the good quality of the data set.

The organic compound β -CD:TMDP can be characterized as a medium molecule, containing 208 atoms in the asymmetric unit and a total of 832 atoms in the unit cell. Due to the limitations of the equipment used, only 1800 unique reflections were collected. The β -cyclodextrin molecule was located by molecular replacement technique, but the structure determination could not be completed with success. Crystallization happened in the $C 2/m$ space group ($Z=4$) with lattice parameters $a = 19.447(4)$ Å, $b = 24.145(5)$ Å, $c = 16.895(4)$ Å e $\beta = 103.75(3)^\circ$. These results were obtained by the precession technique and confirmed by the measurements made on LNLS.

Índice

Capítulo 1: Simetria em cristalografia	01
1.1 - Transformações isoméricas	01
1.2 - Rede cristalina	02
1.3 - Rede recíproca	03
1.4 - Sistemas cristalinos	04
1.5 - Notação internacional do grupo espacial	05
Capítulo 2: Difração de raios X por cristais	06
2.1 - O espalhamento por elétrons atômicos	06
2.2 - O fator de espalhamento atômico	07
2.3 - Difração em um cristal	10
2.4 - O fator de deslocamento atômico	12
2.5 - Ausências sistemáticas	14
2.6 - Problemas na análise das medidas	15
Capítulo 3: Determinação da estrutura	17
3.1 - Redução de dados	17
3.1.1 - Correção de polarização	18
3.1.2 - Correção de Lorentz	18
3.1.3 - Correção de absorção	19
3.2 - A solução do problema da fase	20
3.2.1 - A interpretação da função de Patterson	20
3.2.2 - Métodos diretos	26
3.2.3 - O método da diferença de Fourier	29
3.3 - Refinando a estrutura	30
3.3.1 - O método de mínimos quadrados	32
3.3.2 - Executando o refinamento	33
3.3.3 - Correções aplicadas durante o refinamento	33
3.3.4 - Dificuldades adicionais durante o refinamento	35

Capítulo 4: Parte experimental	37
4.1 - Preparação das amostras	37
4.2 - Encontrando a matriz de orientação	37
4.3 - O composto β -CD:TMDP	38
4.3.1 - Síntese	40
4.3.2 - Etapas preliminares	40
4.3.3 - Medidas com o difratômetro	41
4.3.4 - Análise dos dados e resultados	42
4.4 - O composto $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44
4.4.1 - Síntese	44
4.4.2 - Medidas	44
4.4.3 - Análise dos dados e resultados	45
4.5 - O composto SAS.....	48
4.5.1 - Síntese	48
4.5.2 - Medidas	48
4.5.3 - Análise dos dados e resultados	48
4.6 - Compostos de tiossemicarbazonas	51
4.6.1 - Síntese	51
4.6.2 - Medidas	51
4.6.3 - Análise dos dados e resultados	52
Capítulo 5: Conclusão	56
Referências Bibliográficas	59
Apêndice I: A técnica de precessão em cristalografia de raios X	62
1 - Introdução	62
2 - O uso da câmara de precessão	62
2.1 - Estudos preliminares	62
2.2 - Centrando o cristal	63
2.3 - Encontrando os planos principais	63
2.4 - Fotografias de orientação	64
2.5 - Fotografias cone-axis	66

2.6 - Fazendo fotografias de precessão	68
2.7 - Interpretação geométrica das fotografias de precessão	69
3 - Referências bibliográficas.....	73
Apêndice II: Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento	74
1 - O composto $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	74
2 - O composto $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ – SAS	78
3 - O composto $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$	79
4 - O composto $\text{SnCl}(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S})(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	81

Capítulo 1

Simetria em cristalografia

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução sobre alguns conceitos relevantes para o entendimento do trabalho como um todo. Não é objetivo desta dissertação detalhar a teoria de física do estado sólido envolvida no estudo de cristalografia estrutural. Textos mais completos e aprofundados são fartos e facilmente encontrados na literatura. O leitor familiarizado com este assunto pode seguir diretamente ao próximo capítulo. No texto abaixo utilizou-se como referência, as notas de aulas do professor Nivaldo L. Speziali, *Introdução à cristalografia de raios X*, e o livro *Fundamentals of Crystallography* de Carmelo Giacovazzo (1992).

1.1 – Transformações isométricas

Ao se observar um motivo pode-se, por vezes, visualizar dois objetos (moléculas, átomos ou íons) idênticos, mas em posições e/ou orientações diferentes. A pergunta que se segue é: quais operações são requeridas para superpor os dois objetos? A resposta se encontra na teoria das transformações isométricas cujos conceitos básicos estão descritos a seguir.

Dois objetos são ditos *congruentes* se a cada ponto do primeiro corresponde um ponto no segundo e se a distância entre dois pontos de um objeto é igual à distância entre os pontos correspondentes. A congruência pode ser direta ou oposta, de acordo com os ângulos internos serem de mesmo sinal ou sinais opostos. Se a congruência é direta, um objeto pode coincidir com outro por um movimento conveniente durante o qual ele se comporta como um corpo rígido. Os movimentos podem ser:

- (1) *translação*; quando todos os pontos do objeto sofrem um deslocamento igual na mesma direção.
- (2) *rotação* sobre um eixo; quando todos os pontos sobre o eixo não mudam de posição depois de uma rotação de $2\pi/n$, onde n é um número inteiro.
- (3) *rototranslação* ou movimento *helicoidal*; que pode ser considerado uma combinação (produto) de uma rotação ao redor de um eixo e uma translação ao longo da direção axial (a ordem das duas operações pode ser invertida).

Se a congruência é oposta, os dois objetos podem ser superpostos pelas seguintes operações:

- (4) *inversão*; uma operação de simetria com relação a um ponto.
- (5) *reflexão*; uma operação de simetria com relação a um plano (espelho).

- (6) *rotoinversão*; o produto de uma rotação sobre um eixo por uma inversão com respeito a um ponto no eixo.
- (7) *rotoflexão*; o produto de uma rotação por uma reflexão com respeito ao plano perpendicular ao eixo.
- (8) *plano de deslizamento*; o produto de uma reflexão por uma translação paralela ao plano de reflexão;

Se as operações descritas causarem coincidência não apenas de dois objetos, mas do espaço inteiro, ela será uma *operação de simetria*. Elas são chamadas de *próprias*, quando relacionam objetos de congruência direta, e *impróprias* quando os objetos são de congruência oposta. *Elementos de simetria* são os pontos, eixos ou planos que determinam as operações de simetria descritas acima.

1.2 – Rede cristalina

Sabendo que um cristal nada mais é do que uma translação periódica do motivo, é conveniente criar uma representação matemática onde estudaremos a geometria formada pela periodicidade. Se o motivo é periodicamente repetido em intervalos a , b e c ao longo de três direções não coplanares, a geometria da repetição pode ser completamente descrita por uma seqüência periódica de pontos, separados por intervalos a , b e c , ao longo das mesmas três direções. Esta coleção de pontos é chamada *rede cristalina*. O exemplo da figura 1.1 mostra que se qualquer ponto da rede for escolhido como a origem, a posição de qualquer outro ponto é unicamente definida pelo vetor

$$\vec{Q} = u\vec{a} + v\vec{b} \quad (\text{eq. 1.1})$$

onde u e v são números inteiros positivos ou negativos.

Os vetores \vec{a} e \vec{b} definem um paralelogramo que é chamado *célula unitária primitiva*. A escolha dos vetores de base é arbitrária, restrita apenas pelo fato de que u e v devem ser inteiros (ilustrados na figura 1.1(b)). Isso implica que cada célula unitária deve conter apenas um ponto da rede em seu interior (os pontos nos vértices são compartilhados por outras células e contribuem apenas parcialmente). A figura 1.1(c) ilustra a escolha de células com 2, 3 ou mais

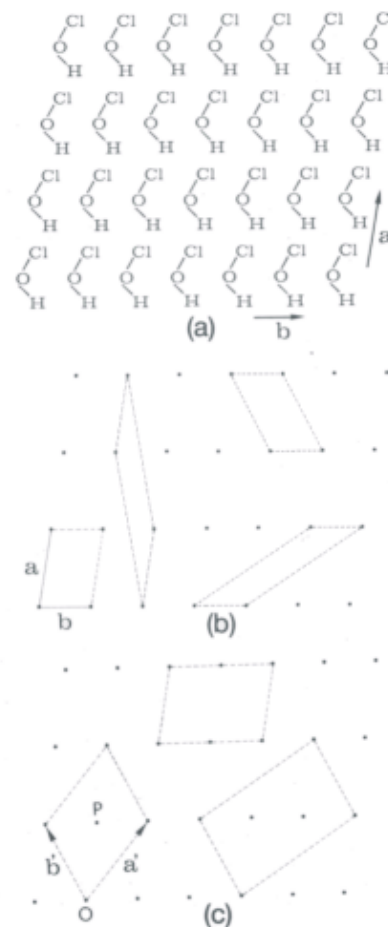


Figura 1.1: (a) Repetição do motivo ClOH em uma rede bidimensional. (b) Possibilidades de célula unitária primitiva. (c) Possibilidades de célula unitária centrada.

pontos em seu interior. Estas escolhas são chamadas células múltiplas ou *células centradas* e, nesse caso, u e v terão valores semi-inteiros. Ao escolher a célula unitária prefere-se aquela que seja a menor possível mas que conserve a simetria da estrutura como um todo.

O raciocínio pode ser facilmente estendido para três dimensões. Dado um ponto de origem e três vetores \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} cada ponto é unicamente definido pelo vetor

$$\mathbf{Q} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (\text{eq. 1.2})$$

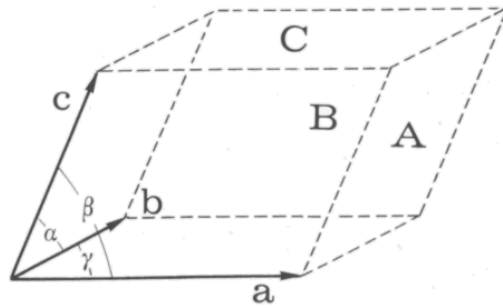


Figura 1.2 – Notação para a célula unitária (Extraída de Giacovazzo, 1992)

Os três vetores de base definem um paralelepípedo, chamado célula unitária. As direções definidas pelos vetores \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} são os eixos cristalográficos A , B , C , enquanto os ângulos formados por eles são α , β e γ , como indicado na figura 1.2. Essas grandezas são chamadas de *parâmetros de rede* e o volume da célula unitária formada por eles é dado por

$$\vec{V} = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \quad (\text{eq. 1.3})$$

1.3 – Rede recíproca

Para o estudo cristalográfico é conveniente trabalharmos com o espaço direto cuja base é definida pelos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} e com o espaço recíproco a este, cujos vetores de base \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* são definidos tais que:

$$\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{para } i \neq j \\ 1 & \text{para } i = j \end{cases} \quad (\text{eq. 1.4})$$

$$\vec{a}_i^* = \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \times \vec{a}_k} \quad \text{respeitando-se} \quad \begin{matrix} i & \rightarrow & j \\ \uparrow & k & \downarrow \end{matrix} \quad (\text{eq. 1.5})$$

$$\cos \theta_i = \frac{\cos \theta_j^* \cos \theta_k^* - \cos \theta_i^*}{\text{sen } \theta_j^* \text{sen } \theta_k^*} \quad (\text{eq. 1.6})$$

Dado um ponto de origem O , qualquer ponto do espaço recíproco é unicamente definido pelo vetor

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (\text{eq. 1.7})$$

onde h , k e l são números inteiros e são chamados *índices de Miller*.

Os ângulos entre \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* são α^* , β^* , γ^* definidos de forma análoga ao espaço direto. Cada vetor \vec{H} (h, k, l) representa a normal a um plano cristalográfico que intercepta os vetores de base \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} em $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$ e $\frac{1}{l}$ respectivamente e ainda, a distância deste plano à origem do sistema cristalográfico é $d = \frac{1}{|\vec{H}|}$. (fig 1.3)

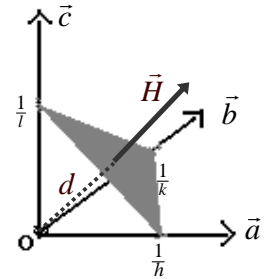


Figura 1.3 – O vetor \vec{H} é a normal a um plano cristalográfico.

1.4 – Sistemas cristalinos

As diversas escolhas dos vetores de base podem levar a sete tipos diferentes de sistemas cristalinos. O conjunto deste sete sistemas associados às possibilidades de célula centrada dá origem às quatorze redes de Bravais. A notação referente às possibilidades de célula unitária segue:

P – célula primitiva

A – face $b \times c$ centrada

B – face $a \times c$ centrada

C – face $a \times b$ centrada

F – todas as faces centradas

I – centragem no centro da célula

R – centragem no sistema hexagonal

Tabela 1.1 – Relação entre o sistema cristalino, a métrica e a simetria mínima necessária a cada um dos sete sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Métrica	Simetria Mínima
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	quaisquer quaisquer
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	quaisquer $\beta = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	quaisquer $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	c qualquer $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal ou Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \text{qualquer}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \text{qualquer}$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	c qualquer $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

1.5 – Notação internacional do grupo espacial

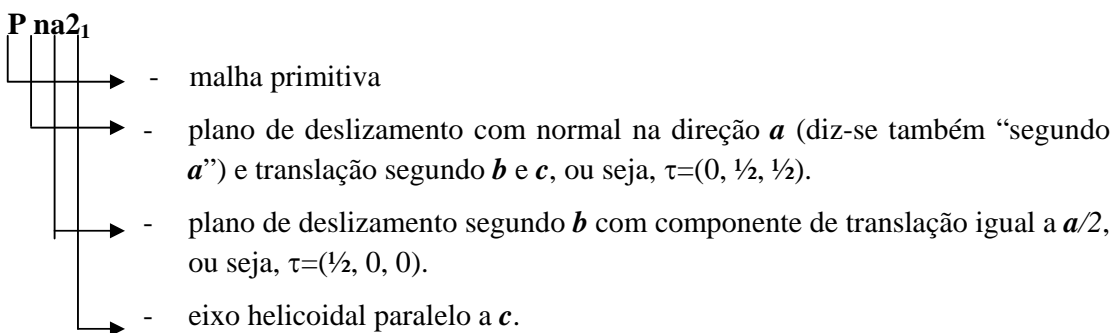
As diversas possibilidades de combinação de todos os elementos de simetria nos sete sistemas cristalinos dão origem a 230 grupos de espaço. Na notação internacional, definida pela União Internacional de Cristalografia (*IUCr*), o símbolo de um grupo espacial tem a forma **Y xxx**, onde **Y** indica o tipo de malha (P, A, B, C, I, F ou R) e **xxx** são os elementos de simetria *geradores* segundo as *três direções não equivalentes* correspondentes ao sistema cristalino em questão.

Um eixo de rotação $2\pi/2$ é escrito na Notação Internacional como **2**. Rotações de ordem superior são escritas como 3, 4, 6, etc. Uma roto-inversão de ordem n é escrita como \bar{n} .

Um eixo helicoidal (roto-translação) é escrito como n_τ , onde n é a ordem da rotação e τ é a componente de translação paralela ao eixo. A translação é dada como uma razão do parâmetro de rede na direção dada.

Um espelho simples é representado pela letra **m** escrita na direção da normal. A notação de um plano de deslizamento ($\tau=1/2$) depende da direção da translação. Ele será representado pelas letras **a**, **b** ou **c**, se o deslocamento for segundo uma destas direções, e **n** se ele deslizar sobre as duas direções perpendiculares à normal.

O exemplo abaixo torna mais claro o uso da notação.



Tendo entendido o significado dos conceitos básicos de cristalografia e a representação dos elementos de simetria na notação internacional, podemos prosseguir para o estudo da teoria de difração de raios X em cristais, a ser desenvolvida no capítulo 2.

Capítulo 2

Difração de raios X por cristais

As propriedades mais importantes dos raios X foram descobertas por Röntgen em 1896. Entretanto, devido à falta de equipamentos adequados, somente em 1913 as primeiras aplicações de medidas de difração em cristais puderam ser feitas. A partir de então os raios X tornaram-se ferramenta de grande importância no estudo de materiais cristalinos. Este capítulo mostra os princípios da teoria de difração em cristais e introduz o conceito do fator de estrutura, essencial à análise estrutural. Efeitos de absorção, reflexões internas múltiplas e dispersão anômala, importantes em muitas situações, serão introduzidos no capítulo 4 como redução de dados e correções de refinamento.

2.1 - O espalhamento por elétrons atômicos

Um feixe de raios X atravessa um corpo cristalino indiferente aos núcleos dos átomos, mas interage fortemente com os elétrons. A interação ocorre de várias formas. Alguns fótons podem trocar momento com o elétron e, portanto, são espalhados com um comprimento de onda ligeiramente diferente do que o incidente; eles constituem o *espalhamento Compton* (Eisberg, 1928). Este tipo de radiação, chamada inelástica, é incoerente e, portanto, não gera padrões de interferência. Uma outra possibilidade é de que a energia do fóton seja usada para arrancar um elétron interno do átomo alvo. Este átomo retornará ao estado de mínima energia emitindo um fóton de raios X com comprimento de onda característico do elemento; esta emissão é chamada de *radiação fluorescente*. Por fim, parte dos fótons é espalhada elasticamente e coerentemente; este tipo de radiação mantém o comprimento de onda incidente e é chamada *radiação espalhada*. Esta última é a responsável pelos fenômenos de interferência e difração que serão tratados com mais detalhes adiante.

O processo de espalhamento pode ser descrito, em uma primeira aproximação, através de um modelo clássico, onde um elétron livre responde ao campo eletromagnético de uma onda plana monocromática incidente, irradiando de acordo com a equação abaixo, onde 2θ é ângulo entre o feixe incidente e a direção de observação (Jackson, 1962).

$$I_{eTh} = I_i \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (\text{eq. 2.1})$$

Essa situação caracteriza o *espalhamento Thomson*. O termo $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ é chamado *fator de polarização* e sugere que uma onda inicialmente não polarizada será espalhada

com um máximo de intensidade na direção do feixe incidente e um mínimo na direção perpendicular.

Os cálculos da mecânica quântica moderna indicam que os processos de espalhamento coerente e incoerente estão simultaneamente presentes e que a soma de suas intensidades é igual a intensidade do espalhamento Thomson.

$$I_{coe} + I_{inc} = I_{eTh}$$

A teoria quântica de espalhamento por um potencial atômico pode ser vista em Cohen-Tannoudji *et al*, 1977, capítulo VIII.

2.2 - O fator de espalhamento atômico

Consideremos dois centros espalhadores O e O' . Seja \vec{s}_0 o vetor unitário associado à direção de propagação de uma onda plana monocromática que incide sobre ambos os objetos. Os centros O e O' se tornarão fontes secundárias de ondas esféricas que irão se interferir. A diferença de fase entre a onda espalhada por O' na direção definida por \vec{s} e aquela espalhada por O na mesma direção é:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} = 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r} \quad \text{onde} \quad \vec{h} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \quad (\text{eq. 2.2})$$

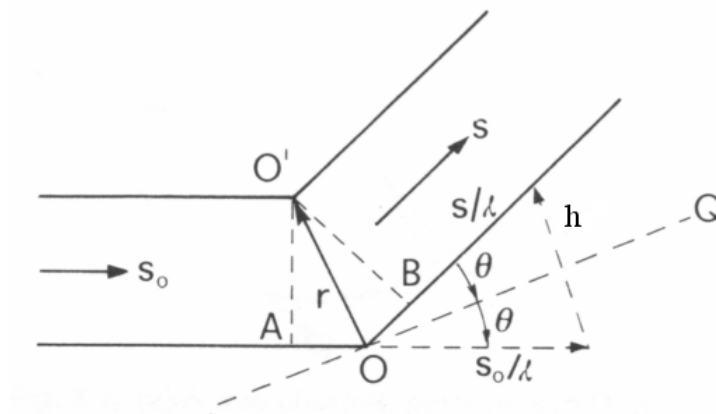


Figura 2.1 – Geometria dos raios espalhados pelos centros pontuais O e O' .
Extraída de Giacovazzo, 1992

Em cristalografia, o espaço dos vetores \vec{h} é chamado **espaço recíproco**. O módulo do vetor pode ser facilmente retirado da figura 2.1.

$$|\vec{h}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{eq. 2.3})$$

Se traçarmos dois planos normais a \vec{h} passando por O e O' podemos considerar a interferência como uma consequência da reflexão especular com respeito a esses planos (figura 2.2). Olhando sob este foco, é simples ver que para obter uma interferência construtiva deve-se respeitar a relação

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{eq. 2.4})$$

que é conhecida como **Lei de Bragg**. Comparando as equações 2.3 e 2.4 fica fácil ver (utilizando a reflexão de 1ª ordem) que

$$d = \frac{1}{|\vec{h}|} \quad (\text{eq. 2.5})$$

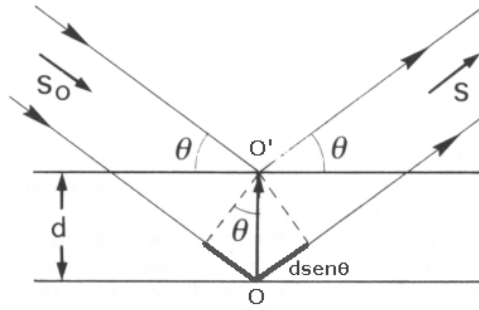


Figura 2.2 – Interpretação do espalhamento como uma reflexão por planos perpendiculares ao vetor \vec{h} . A diferença do caminho óptico dos raios refletidos por O e O' é $2d \sin \theta$. Extraída de Giacovazzo, 1992.

Vamos supor que o centro espalhador O é um átomo com Z elétrons. Um elétron atômico pode ser representado pela sua distribuição $\rho_e(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$, onde $\psi(\vec{r})$ é a função de onda que satisfaz a equação de Schrödinger

$$\left[\frac{\hbar}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

onde m é a massa do elétron, E é a sua energia e $V(\vec{r})$ é o potencial sobre ele.

Cada volume dV contém $\rho_e dV$ elétrons e espalha um elemento de onda. Estas ondas elementares irão se interferir e, para uma dada direção de observação (determinada no espaço recíproco por \vec{h}), a amplitude total da onda espalhada será:

$$f_e(\vec{h}) = \int_V \rho_e(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{eq. 2.6})$$

f_e é o **fator de espalhamento eletrônico** que, portanto, representa a transformada de Fourier da densidade eletrônica. A forma mais simples de calcular o fator de espalhamento eletrônico é supor que a distribuição de carga tem simetria radial (bem justificável para os elétrons s , porém menos para os p e d). Assim sendo, a equação 2.6 pode ser escrita como:

$$f_e(\vec{h}) = \int_0^\infty U_e(r) \frac{\text{sen}(2\pi r h)}{2\pi r h} dr \quad (\text{eq. 2.7})$$

onde $U_e = 4\pi r^2 \rho_e(r)$ é a distribuição radial do elétron e $h = 2 \sin \theta / \lambda$.

Se as funções de onda dos Z elétrons que compõem o átomo O forem independentes, então $\rho_a(\vec{r})dV = \left(\sum_{j=1}^Z \rho_{ej}\right)dV$ é a probabilidade de encontrar um elétron no volume dV . A transformada de Fourier de $\rho_a(\vec{r})$ é chamada **fator de espalhamento atômico** e será denotada por f_a . Embora a densidade eletrônica não tenha, geralmente, simetria esférica, na maioria das aplicações em cristalografia, considera-se assim em primeira aproximação. Neste modelo podemos assumir que:

$$f_a(\vec{h}) = \int_0^\infty U_a(r) \frac{\text{sen}(2\pi r h)}{2\pi r h} dr = \sum_{j=1}^Z f_{ej} \quad (\text{eq. 2.8})$$

onde $U_a = 4\pi r^2 \rho_a(r)$ é a distribuição radial do átomo.

A função $\rho_a(\vec{r})$ é conhecida com considerável precisão para a maioria dos átomos neutros e íons; via Hartree-Fock, para os átomos leves, e via Thomas-Fermi para os mais pesados (Ashcroft, 1976). Detalhes sobre o cálculo de densidade eletrônica e métodos computacionais podem ser encontrados em *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* [Szabo, 1982] e *Computational Physics* [Thijssen, 1999].

A equação 2.8 despreza qualquer efeito de redistribuição dos elétrons de valência devido às ligações químicas mas tal fato causa erros desprezíveis no cálculo da amplitude total espalhada, exceto no caso de h pequeno (baixos ângulos) ou átomos leves, para os quais os elétrons externos representam uma parcela considerável de Z . A figura 2.2(a) mostra o comportamento da função f_a , para alguns átomos leves, que atinge seu máximo, igual a Z , em $\text{sen } \theta / \lambda = 0$. A figura 2.2(b) separa a função entre os elétrons de valência e os interiores, deixando claro que o espalhamento dos elétrons de valência só é eficiente para valores baixos de $\text{sen } \theta / \lambda$.

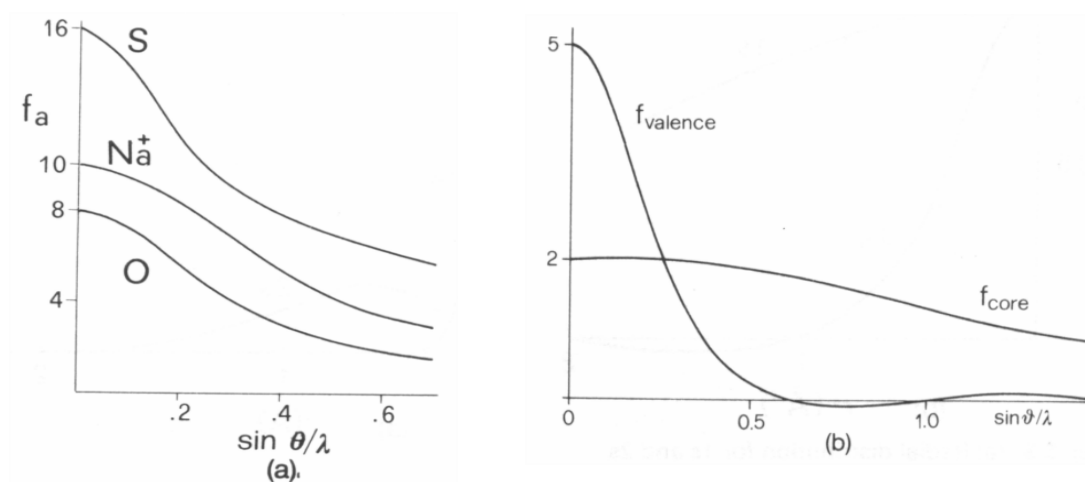


Figura 2.3 - (a) Fatores de espalhamento para S, Na^+ , O. (b) Espalhamento para os elétrons do núcleo, f_{core} , e os de valência, f_{valence} , do átomo de nitrogênio. (Extraída de Giacovazzo, 1992)

A fórmula de Thomson é fundamental para o cálculo dos valores absolutos das intensidades espalhadas. É conveniente expressar f^2 como a razão entre a intensidade observada I e a intensidade espalhada por um elétron livre I_{eTh} , onde f é o fator de espalhamento do objeto. Para obter a intensidade experimental basta multiplicar f^2 por I_{eTh} . Como consequência da equação 2.8 a intensidade da radiação coerente espalhada pode ser obtida somando as amplitudes de cada elétron individualmente

$$I_{eTh} f_a^2 = I_{eTh} \left(\sum_{j=1}^z f_{ej} \right)^2 \quad (\text{eq. 2.9})$$

e a intensidade de radiação incoerente, de acordo com a premissa da seção 2.3 é simplesmente

$$I_{eTh} \sum_{j=1}^z \left[1 - (f_{ej})^2 \right] \quad (\text{eq. 2.10})$$

2.3 - Difração em um cristal

Seja ρ_M a função que descreve a densidade eletrônica da célula unitária. Se, assim como na seção anterior, desprezarmos as deformações nos fatores de espalhamento atômico devido às ligações químicas, a função $\rho_M(\vec{r})$ pode ser escrita como

$$\rho_M(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{eq. 2.11})$$

onde $\rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$ é a densidade eletrônica na posição \vec{r} devido ao átomo com origem na posição \vec{r}_j ; N é o número de átomos presentes na célula unitária.

A transformada de Fourier da equação 2.11 nos dá a amplitude da onda espalhada pelos átomos da célula unitária

$$\begin{aligned} F_M(\vec{h}) &= \int_S \sum_{j=1}^N \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \sum_{j=1}^N \int_S \rho_j(\vec{R}_j) \exp[2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{r}_j + \vec{R}_j)] d\vec{R}_j \\ &= \sum_{j=1}^N f_j(\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \end{aligned} \quad (\text{eq. 2.12})$$

onde f_j é o fator de espalhamento atômico do j -ésimo átomo. A função $F_M(\vec{h})$ é chamada **fator de estrutura**. A intensidade espalhada é proporcional ao módulo quadrado do fator de estrutura e ao analisar a expressão 2.12 vê-se que $I(\vec{h}) = I(-\vec{h})$. Esta igualdade é conhecida como **Lei de Friedel**, e é usada para analisar a qualidade dos dados de uma medida através da comparação de reflexões equivalentes.

Uma rede tridimensional infinita pode ser representada pela função de rede

$$L(\vec{r}) = \sum_{u,v,w=-\infty}^{+\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{u,v,w}) \quad (\text{eq. 2.13})$$

onde δ é a função de Dirac e $\vec{r}_{u,v,w} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ (com u, v, w inteiros) é um vetor genérico da rede. A densidade eletrônica do cristal como um todo é dada pela convolução de $L(\vec{r})$ com $\rho_M(\vec{r})$.

$$\rho_\infty(\vec{r}) = \rho_M * L(\vec{r}) \quad (\text{eq. 2.14})$$

Para obter a amplitude da onda espalhada pelo cristal basta fazer a transformada de Fourier da densidade eletrônica total que, com a ajuda do teorema da convolução resulta em

$$F_\infty = T[\rho_M(\vec{r})] \cdot T[L(\vec{r})] = F_M(\vec{h}) \cdot \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} \delta(\vec{h} - \vec{r}^*) \quad (\text{eq. 2.15})$$

onde V é o volume da célula unitária e $\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ (com h, k, l inteiros) é o vetor genérico do espaço recíproco.

A função $F_\infty(\vec{h})$ pode ser representada por uma pseudo-rede: cada ponto coincidindo com um ponto da rede recíproca porém com um ‘peso’ $F_M(\vec{h})/V$. Para um dado nó, a intensidade de difração $I(\vec{h})$ será função do quadrado do seu peso e como o objeto espalhador é periódico, observa-se amplitude diferente de zero somente quando \vec{h} coincide com um vetor da rede recíproca \vec{r}^* . A partir da definição (eq. 2.2) de \vec{h} temos:

$$\frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (\text{eq. 2.16})$$

Fazendo o produto escalar, em ambos os lados, da equação acima por \vec{a}, \vec{b} e \vec{c} obtém-se:

$$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda \quad (\text{eq. 2.17 (a)})$$

$$\vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda \quad (\text{eq. 2.17 (b)})$$

$$\vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda \quad (\text{eq. 2.17 (c)})$$

As direções \vec{s} que satisfazem as equações acima são chamadas de direções de difração e as relações 2.27 são conhecidas como **condições de Laue**.

Uma maneira elegante de se visualizar essas condições é a **construção de Ewald**. Desenhamos uma esfera de raio $1/\lambda$ de modo que o feixe incidente passe ao longo do seu diâmetro IO (figura 2.4). A origem do espaço recíproco deve estar em O. Quando o vetor \vec{r}^* está na superfície da esfera, o conjunto de planos correspondentes na rede direta está paralelo a IP e fará um ângulo θ com o feixe incidente. Nessa situação

$$|\vec{r}^*| = \frac{1}{d_H} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta$$

que coincide com a lei de Bragg.

Ao girar o cristal, todo o espaço recíproco gira junto com ele e, desta forma, toda vez que um ponto interceptar a superfície da esfera as condições de Laue (e a lei de Bragg) estarão sendo satisfeitas para aquele ponto.

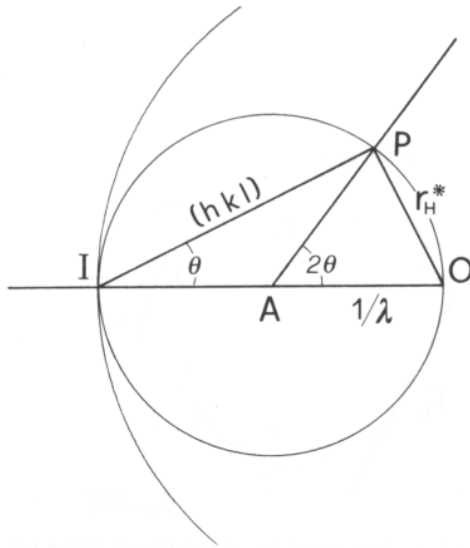


Figura 2.4 – Construção de Ewald (Extraída de Giacovazzo, 1992)

2.4 - O fator de deslocamento atômico

O tratamento mostrado até aqui considera átomos fixos em sua posição de equilíbrio. Em qualquer temperatura diferente de zero, a organização dos átomos de uma rede cristalina não é estática, eles vibram em torno de sua posição de energia mínima, e estes distúrbios aumentam quando a temperatura sobe. As oscilações irão afetar a densidade eletrônica e conseqüentemente a capacidade de espalhamento dos átomos. Para incluir este efeito no estudo, vamos considerar um modelo simples baseado nas seguintes afirmações:

- o movimento térmico de um átomo é independente de todos os outros (o que não é completamente verdade porque as ligações covalentes impõem fortes correlações).
- a escala de tempo de um experimento é muito maior do que o período de vibração dos átomos, logo a descrição do movimento térmico requer apenas o conhecimento da média temporal da distribuição de sua posição em relação à posição de equilíbrio.
- o átomo vibra como um corpo rígido (aproximação adiabática)

Colocando a origem na posição de equilíbrio, podemos escrever a densidade eletrônica correspondente ao átomo termicamente agitado como:

$$\rho_{at}(\vec{r}) = \int_s \rho_a(\vec{r} - \vec{r}') p(\vec{r}') d\vec{r}' = \rho_a(\vec{r}') * p(\vec{r}') \quad (\text{eq. 2.18})$$

onde $\rho_a(\vec{r} - \vec{r}')$ é a densidade eletrônica na posição \vec{r} quando o centro do átomo está na posição \vec{r}' e $p(\vec{r}')$ é a probabilidade de encontrar o centro do átomo na posição \vec{r}' .

Como $\rho_{at}(\vec{r})$ é uma função de convolução, a transformada de Fourier é simplesmente

$$f_{at}(\vec{h}) = f_a(\vec{h})q(\vec{h}) \quad (\text{eq. 2.19})$$

$$\text{onde } q(\vec{h}) = \int p(\vec{r}') \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{eq. 2.20})$$

é a transformada de Fourier de $p(\vec{r}')$, conhecida como **fator de Debye-Waller**.

A função $p(\vec{r}')$ é inversamente proporcional à massa atômica e às forças de ligações químicas, e diretamente dependente da temperatura. Em geral, a função é anisotrópica mas, se assumida isotrópica, o átomo terá vibração com simetria esférica e poderá ser descrito como:

$$p(\vec{r}') = p(r') \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi U}} \exp\left[-(r'^2/2U)\right] \quad (\text{eq. 2.21})$$

onde $U = \langle r'^2 \rangle$ é a média do desvio quadrado do átomo em torno da sua posição de equilíbrio.

A transformada de Fourier correspondente é:

$$q(h) = \exp(-2\pi^2 U h^2) = \exp(-8\pi U \text{sen}^2 \theta / \lambda^2) \quad (\text{eq. 2.22})$$

$$= \exp(-B \text{sen}^2 \theta / \lambda^2) \quad (\text{eq. 2.23})$$

onde $B = 8\pi^2 U (\text{Å}^2)$ é conhecido como fator de temperatura ou mais corretamente como **fator de deslocamento atômico**.

O aumento da temperatura torna a nuvem eletrônica mais difusa, reduzindo progressivamente o poder de espalhamento para valores crescentes de $\text{sen} \theta / \lambda$.

Em geral o átomo não estará igualmente livre para vibrar nas três direções.

Se assumirmos que a probabilidade $p(\vec{r}')$ tem uma distribuição gaussiana tridimensional, após a média temporal, as superfícies de probabilidade constante serão elipsóides. Os eixos desses elipsóides, normalmente, não coincidem com os eixos cristalinos. Assim, para cada átomo, são necessárias 6 coordenadas para descrever seu movimento aniso-trópico: U_{11} , U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} e U_{23} .

$$q(\vec{h}) = \exp\left[-2\pi^2 (U_{11} a^{*2} + U_{22} b^{*2} + U_{33} c^{*2} + 2U_{12} a^* b^* + 2U_{13} a^* c^* + 2U_{23} b^* c^*)\right] \quad (\text{eq. 2.24})$$

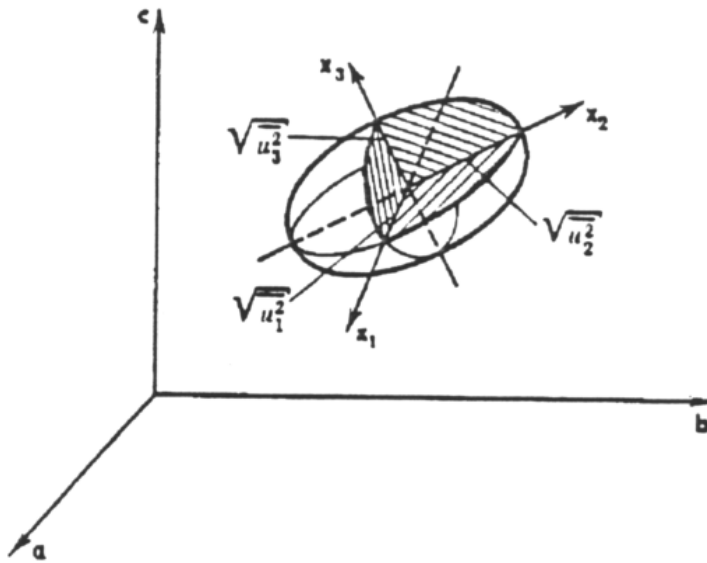


Figura 2.5 – Modelo para um átomo com deslocamento térmico anisotrópico. (Extraída de Vainshtein, 1981)

2.5 - Ausências sistemáticas

Com exceção do grupo de espaço PI , todos os outros grupos apresentam relações de simetria entre as coordenadas de seus pontos, ou seja, existe um conjunto de pontos cujas coordenadas são obtidas a partir das coordenadas de um ponto inicial, aplicando-se as operações de simetria características do grupo [Hanh, 1983]. Nesses casos, a expressão geral para o fator de estrutura (eq. 2.12) pode ser simplificada levando-se em conta o efeito da simetria do grupo. O exemplo mais simples é o do grupo $P\bar{1}$, onde o centro de inversão relaciona um átomo na posição xyz com um outro na posição $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$. O fator de estrutura pode então ser escrito:

$$\begin{aligned}
 F(\vec{h}) &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left[\exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right] \\
 &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)
 \end{aligned}
 \tag{eq. 2.25}$$

A componente de translação de um elemento de simetria dá origem a propriedades interessantes na distribuição das intensidades difratadas por um cristal. Essas propriedades são de importância fundamental na determinação de seu grupo de espaço. Serão analisados dois exemplos representativos que permitirão entender o procedimento de determinação de elementos de simetria de um cristal a partir da observação de ausências sistemáticas nas intensidades de difração desse cristal.

- 1) Consideremos uma malha centrada **B**.

Cada ponto (x, y, z) tem um equivalente $(x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2})$. Assim o fator de estrutura será:

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

$$= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left[\exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] [1 + \exp \pi i (h+l)] \quad (\text{eq. 2.26})$$

Vemos que qualquer reflexão $(h k l)$ para a qual $h + l$ é igual a um número ímpar terá intensidade nula, uma vez que $\exp N\pi i = -1$ se N é ímpar. A figura de difração de um cristal com malha centrada **B** terá sistematicamente $F(\vec{h}) = 0$ para reflexões com índices $(h+l) = 2n + 1$.

2) Consideremos a existência de um eixo helicoidal 2_1 segundo a direção \vec{b} .

Nesse caso teremos xyz equivalente a $\bar{x}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$ e

$$F(\vec{h}) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left\{ \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) + \exp 2\pi i (-hx_j + k(y_j + \frac{1}{2}) - lz_j) \right\} \quad (\text{eq. 2.27})$$

Pode-se ver que:

$$F(0 k 0) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp [2\pi i ky_j (1 + \exp \pi i k)] \quad (\text{eq. 2.28})$$

Logo, reflexões com índices $(0 k 0)$ terão intensidade diferente de zero somente quando k for par.

As ausências sistemáticas podem ser classificadas em três tipos:

- *Integrais* – aparecem nas reflexões do tipo $(h k l)$ e dão informação sobre o tipo da rede, seja primitiva ou centrada.
- *Zonais* – aparecem nas reflexões do tipo $(0 k l)$, $(h 0 l)$ e $(h k 0)$ e indicam a existência de planos de reflexão com deslizamento.
- *Seriais* – aparecem nas reflexões do tipo $(0 0 l)$, $(0 k 0)$ e $(h 0 0)$ e definem a existência ou não de eixos helicoidais.

2.6 - Problemas na análise das medidas

Se os fatores de espalhamento são conhecidos em módulo e fase, as posições atômicas estarão univocamente determinadas. A densidade eletrônica será a transformada de Fourier inversa do fator de estrutura.

$$\rho(\vec{r}) = \int_{S^*} F(\vec{h}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) d\vec{h} = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp(-2\pi i (hx + ky + lz)) \quad (\text{eq. 2.29})$$

As coordenadas atômicas corresponderão aos máximos de $\rho(\vec{r})$.

O problema da análise estrutural de um cristal começa no resultado da medida da radiação espalhada. À medida que $\sin\theta/\lambda$ aumenta as intensidades difratadas (e conseqüentemente $|F(\vec{h})|$) enfraquecem, e podem ser consideradas zero para valores acima de $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 1/2d_{\min}$. A quantidade d_{\min} é adotada como uma medida da resolução máxima do experimento de difração. d_{\min} depende da composição química do cristal, da radiação usada e da temperatura do experimento.

Por causa do limite de resolução, a função de densidade eletrônica terá erros provenientes do truncamento dos dados em um certo ângulo. Esse erro pode ser avaliado calculando a função $\rho'(\vec{r})$ através da função

$$F'(\vec{h}) = F(\vec{h})\Phi(\vec{h}) \quad (\text{eq. 2.30})$$

$\Phi(\vec{h})$ é a função de forma, que vale 1 dentro da esfera de reflexão avaliável e 0 fora desta esfera. Fazendo a transformada de Fourier da equação 2.26 obtemos

$$\rho'(\vec{h}) = T[F'(\vec{h})] = \rho(\vec{h}) * T[\Phi(\vec{h})] \quad (\text{eq. 2.31})$$

O resultado desta convolução é o aparecimento de oscilações na base dos picos, bem como uma pequena diminuição da amplitude máxima. Estas oscilações podem inclusive gerar regiões negativas no mapa de densidade eletrônica.

Infelizmente, não é possível utilizar a equação 2.25 com base apenas na informação obtida diretamente com a difração de raios X. Na medida, é registrada a intensidade espalhada em cada direção \vec{h} . Como a intensidade é proporcional ao módulo quadrado do fator de estrutura, a informação sobre a fase é perdida. Esse fato é conhecido em cristalografia como o **problema da fase**. Uma solução geral para esse problema não foi encontrada, mas há métodos que podem ser utilizados para descobrir as fases e determinar as posições atômicas. O capítulo 3 fala sobre métodos de determinação e refinamento de estrutura.

Capítulo 3

Determinação da estrutura

Este capítulo mostra como chegar a uma proposta de estrutura a partir dos dados experimentais. O texto é dividido em três partes: (1) redução de dados; (2) solução do problema da fase e (3) refinamento. A primeira descreve um procedimento para converter os dados de intensidades medidas para uma forma apropriada para os cálculos posteriores; nesta seção estão incluídas discussões sobre correções de Lorentz, polarização e absorção. A segunda parte trata do problema principal da cristalografia: descobrir as fases. Classicamente esse problema é atacado de duas formas, a saber, via função de Patterson ou utilizando-se os chamados Métodos Diretos. A interpretação da função de Patterson será descrita com mais detalhes mas apenas uma breve descrição sobre métodos diretos será apresentada no fim da seção, deixando a cargo do leitor uma consulta mais aprofundada às referências. A última parte fala sobre o refinamento do modelo proposto para a estrutura e introduz algumas correções que devem ser feitas nesta etapa.

3.1 – Redução de dados

Sabemos que a intensidade espalhada é proporcional ao módulo quadrado do fator de estrutura:

$$I(\vec{h}) \sim F(\vec{h})F^*(\vec{h})$$

Esta proporcionalidade pode ser expressa como

$$I(\vec{h}) = t^2 LPA F(\vec{h})F^*(\vec{h}) \quad (\text{eq. 3.1})$$

$L, P,$ e A são as correções de Lorentz, polarização e absorção respectivamente e são funções de \vec{h} . O fator de escala t é uma constante multiplicativa global que em nada afeta o modelo. As subseções adiante descrevem processos que devem ser aplicados aos dados experimentais antes de trabalhar as medidas, sendo por isso chamados de redução de dados. Correções de dispersão anômala e extinções devido a reflexões múltiplas devem ser introduzidas durante o processo de refinamento e serão comentadas em uma seção posterior.

A maioria dos programas de refinamento, inclusive o SHELXL97 (usado neste trabalho), já realiza automaticamente as correções por dispersão anômala.

3.1.1 – Correção de polarização

O fator de correção de polarização depende do estado de polarização do feixe de raios X incidente e do ângulo de espalhamento. No capítulo 2, vimos que quando um feixe não polarizado é difratado a intensidade é afetada pelo seguinte fator:

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (\text{eq. 3.2})$$

Esse caso simples, desconsidera o uso dos monocromadores na produção dos feixes de raios X. A fórmula geral é bem mais complexa [Azaroff, 1955] e tem a forma

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta |\cos^n 2\theta_M|}{1 + |\cos^n 2\theta_M|} \quad (\text{eq. 3.3})$$

onde θ é o ângulo de Bragg e θ_M é o ângulo de reflexão usado no cristal monocromador para selecionar o comprimento de onda. O expoente n é característico do cristal monocromador e varia entre 1 e 2 dependendo da mosaicidade do cristal.

Se a radiação incidente sobre o cristal é produzida por uma fonte síncrotron, a forma do fator de polarização muda para [Kahn et al, 1982].

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\theta) - \frac{1}{2} \zeta \cos 2\rho \sin 2\theta \quad (\text{eq. 3.4})$$

onde ζ é um fator que depende da configuração das instalações e ρ é o ângulo do cristal monocromador.

3.1.2 – Correção de Lorentz

A construção de Ewald nos mostra que toda vez que um ponto do espaço recíproco atravessa a superfície da esfera de reflexão acontece difração. Entretanto, estes ‘pontos’, doravante chamados de nós, possuem um volume não desprezível e ao atravessar a superfície da esfera podem demorar mais ou menos dependendo da velocidade de movimentação do cristal. O tempo em que um nó fica em condição de difração depende de dois fatores: a posição do nó no espaço recíproco e a velocidade com a qual a ele atravessa a esfera de reflexão.

A figura 3.1 mostra a esfera de Ewald para um experimento de difração no qual o cristal é rotacionado em torno de um eixo normal ao plano definido pelos raios incidente e difratado. O cristal, e portanto toda a rede recíproca, gira com uma velocidade angular constante ω em torno de O. A velocidade linear do ponto P é:

$$v = r^* \omega$$

e a sua componente ao longo do raio da esfera de Ewald é:

$$v_p = r^* \omega \cos \theta$$

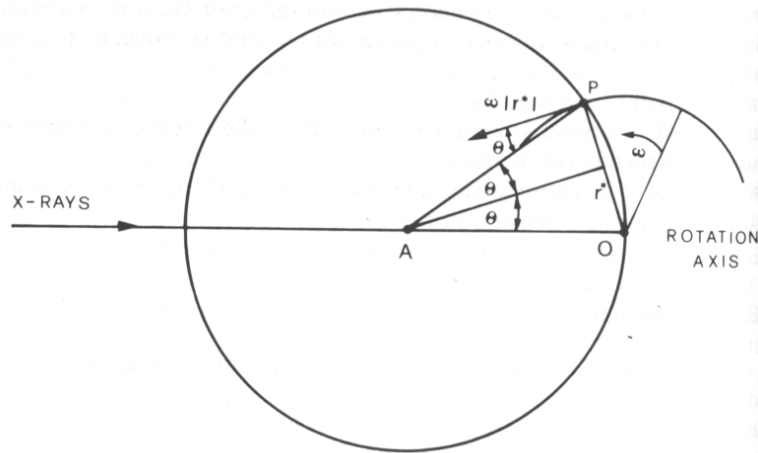


Figura 3.1- Correção de Lorentz para um cristal rotacionado sobre um eixo ao plano definido pelos feixes incidente e espalhado. (Extraída de [Giacovazzo, 1992]).

Se P representa um ponto da rede, então r^* é o módulo do vetor \vec{h} correspondente. Lembrando-nos da definição de \vec{h} (eq. 2.2) podemos reescrever v_p .

$$|\vec{h}| = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda}$$

$$v_p = (\omega / \lambda) 2 \operatorname{sen} \theta \cos \theta = (\omega / \lambda) \operatorname{sen} 2\theta \quad (\text{eq. 3.5})$$

Já que todos os termos constantes podem ser incluídos no fator de escala, definiremos o fator de correção de Lorentz L como o recíproco da parte variável da equação 3.5.

$$L = \frac{1}{\operatorname{sen} 2\theta} \quad (\text{eq. 3.6})$$

Em um caso mais geral, é necessário calcular v_p de acordo com a geometria do experimento de difração. Os valores de L para diferentes montagens estão listados nas Tabelas Internacionais de Cristalografia para raios X, Volume II [Kasper & Lonsdale, 1959].

3.1.3 – Correção de absorção

Ao calcular a amplitude da onda espalhada, devemos lembrar que nem toda a radiação incidente participa da difração; parte dos fótons que atravessam uma amostra cristalina é absorvida no caminho. A intensidade espalhada é portanto atenuada por um fator que depende da composição do cristal e da distância que o feixe percorre dentro dele. Assim, para uma dada reflexão, a relação entre a intensidade incidente e a intensidade espalhada pode ser escrita como

$$A = I/I_0 = e^{-\mu x} \quad (\text{eq. 3.7})$$

A equação 3.7 é conhecida como *Lei de Beer*, onde μ é o coeficiente de absorção linear do cristal e x é a distância total percorrida. Cada reflexão percorre um caminho diferente dentro do cristal; a distância percorrida depende da geometria da amostra cristalina e da direção do vetor \vec{h} . Fórmulas analíticas para esse cálculo foram deduzidas para poliedros perfeitos [Meulenaer & Tompa, 1965], esferas e cilindros [Lipson, 1959]; cálculos para outras geometrias devem ser feitos numericamente. A principal informação utilizada pelos programas de correção que utilizam essas relações analíticas consiste na descrição precisa da forma do cristal, geralmente através da especificação de suas faces.

O coeficiente de absorção linear μ pode ser calculado a partir dos coeficientes de absorção μ_a dos átomos presentes na célula unitária. Nenhum conhecimento estrutural é requerido, apenas a quantidade de elemento presente na célula unitária. Os valores de μ_a para um determinado comprimento de onda podem ser encontrados na Tabela Internacional de Cristalografia para raios X. [Macgillavry *et al*, 1962].

$$\mu = \rho_c \sum_i g_i \mu_a^i \quad (\text{eq. 3.8})$$

g_i é a fração de massa do elemento i presente na célula unitária e ρ_c é a densidade do cristal.

A correção de absorção começa a apresentar efeitos significativos somente para $\mu \geq 2.5 \text{ mm}^{-1}$, sendo portanto desnecessária para a maioria dos cristais orgânicos.

3.2 – A solução do problema da fase

Em cristalografia, é comum chamar de síntese de Fourier a obtenção da densidade eletrônica a partir do fator de estrutura. Para realizar a síntese é necessário o conhecimento de $F(\vec{h})$ em módulo e fase para todo o conjunto de reflexões. Como a informação sobre as fases é perdida durante o processo de medidas, devemos encontrar uma maneira de circundar esse problema. Tradicionalmente, a função de Patterson foi a primeira ferramenta usada para determinação de estruturas. Atualmente, com o advento dos métodos computacionais, os processos chamados ‘métodos diretos’ têm sido amplamente utilizados com comprovada eficiência. O presente trabalho dá ênfase aos métodos de Patterson devido ao seu apelo físico e didático. A subseção 3.2.4 dá uma idéia do funcionamento dos métodos diretos sem entrar nos detalhes fundamentais de sua formulação.

3.2.1 – A interpretação da função de Patterson

A função de Patterson é normalmente definida de acordo com a equação abaixo.

$$P(\vec{u}) = \int_{V^*} F(\vec{h})^* F(\vec{h}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{u}) d\vec{h} \quad (\text{eq. 3.9})$$

Esta função, assim como $F(\vec{h})$, é centrossimétrica mesmo que $\rho(\vec{r})$ não seja. Lembrando que a transformada de Fourier do produto é a convolução das transformadas das parcelas, podemos reescrever a equação 3.9 em função da sua transformada inversa de Fourier.

$$P(\vec{u}) = T^{-1} \left[F(\vec{h})^* \cdot F(\vec{h}) \right] = T^{-1} \left[F^*(\vec{h}) \right] * T^{-1} \left[F(\vec{h}) \right] = \rho(-\vec{r}) * \rho(\vec{r}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r} + \vec{u}) \quad (\text{eq. 3.10})$$

Portanto pode-se dizer que a função de Patterson é a autoconvolução da densidade eletrônica. Desta propriedade, várias informações úteis sobre a geometria da estrutura podem ser obtidas.

Vamos supor que a estrutura possa ser representada por n átomos pontuais. Neste caso a integral 3.10 se transforma em uma soma.

$$P(\vec{u}) \approx \sum_{j=1}^n \rho(\vec{r}_j) \rho(\vec{r}_j - \vec{u})$$

O resultado deste somatório pode ser visualizado da seguinte forma. Desloca-se a estrutura como um todo segundo um vetor \vec{u} . Ao superpor a estrutura original e a deslocada haverá coincidências de pontos somente se o vetor \vec{u} for a diferença de posição entre dois vetores \vec{r} que posicionam um átomo (veja figura 3.2). O peso da função $P(\vec{u})$ será então proporcional ao número de elétrons dos átomos contribuintes. Quando, para um determinado \vec{u} , mais de um par de átomos se superpõe, dizemos que $P(\vec{u})$ tem multiplicidade n , onde n é o número coincidências.

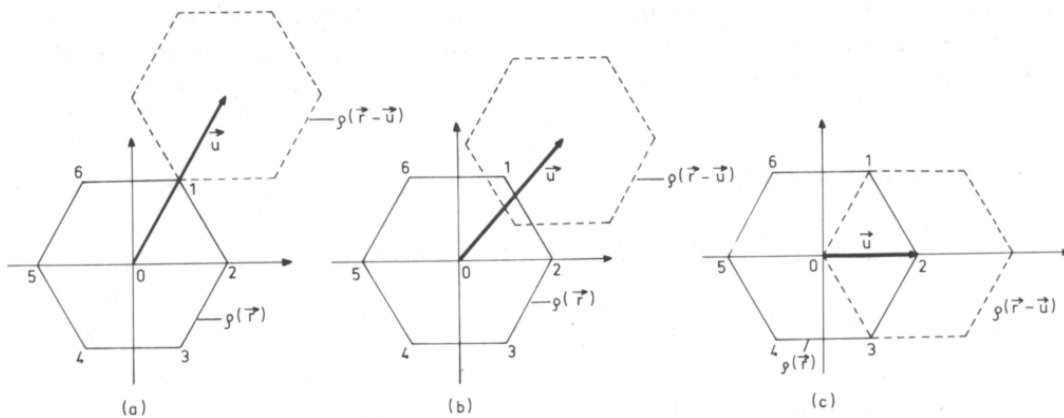


Figura 3.2 – Interpretação da função de Patterson como produto de convolução.

Extraída de [Luger, 1980].

- (a) \vec{u} é igual à diferença vetorial entre as posições de dois átomos (C1–C4) $\rightarrow P(\vec{u}) \neq 0$.
- (b) \vec{u} não coincide com um vetor de diferença de posição atômica. $\rightarrow P(\vec{u}) = 0$.
- (c) \vec{u} é idêntico a dois vetores de diferença de posição (C6–C1) e (C4–C3) $\rightarrow P(\vec{u}) \sim 2 \times 6^2$

A partir das considerações feitas conclui-se que a função de Patterson terá máximos correspondentes a todos os possíveis vetores interatômicos; a altura de cada pico será proporcional ao produto dos números atômicos conectados pelo vetor \vec{u} , multiplicados pela multiplicidade deste vetor.

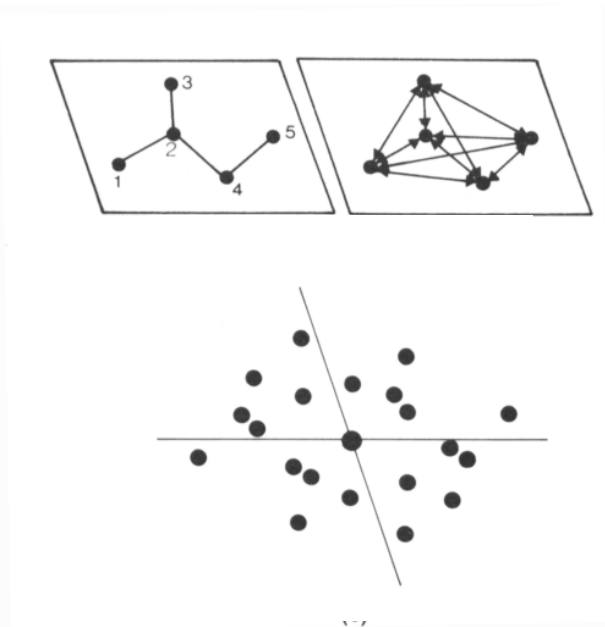


Figura 3.3 – Representação do mapa de Patterson para uma molécula simples (vetores intramoleculares apenas).

Tendo em mãos o mapa da função de Patterson, o problema da determinação da estrutura do cristal pode ser colocado da seguinte forma: como descobrir as posições dos átomos a partir do conjunto de vetores que representam as separações atômicas?

Não existe uma fórmula geral que solucione este problema. Estruturas com geometria bem simples ou contendo um ou mais átomos pesados têm boas chances de serem resolvidas. Os métodos mais comumente utilizados são apresentados adiante.

O método do átomo pesado

O procedimento para a interpretação da função de Patterson é facilitado quando a estrutura contém um número limitado de átomos pesados. Os picos devidos aos vetores entre esses átomos irão se destacar no mapa.

A estratégia para encontrar as coordenadas atômicas depende do grupo de espaço. A função de Patterson irá mostrar todos os vetores de separação dentro de uma molécula mas também aqueles que separam átomos de diferentes moléculas. Os elementos de simetria presentes no cristal irão aparecer no mapa de Patterson na forma de linhas e planos, chamados seções de Harker [Harker, 1936]. Através da análise destas seções especiais, é possível, nos casos favoráveis, identificar a posição dos

átomos pesados. Se estes átomos possuírem um número atômico suficientemente grande, a informação sobre suas coordenadas representa um bom modelo inicial.

A figura 3.4 ilustra o diagrama de Argand para uma molécula com dois átomos pesados (denotados 1 e 2) e outros seis átomos leves, deixando clara a contribuição superior dos primeiros para a determinação do fator de estrutura. Pode-se assumir então que a fase $\phi(\vec{h})$ calculada a partir de um modelo contendo apenas os átomos pesados é uma boa aproximação para a verdadeira fase $\phi(\vec{h})$.

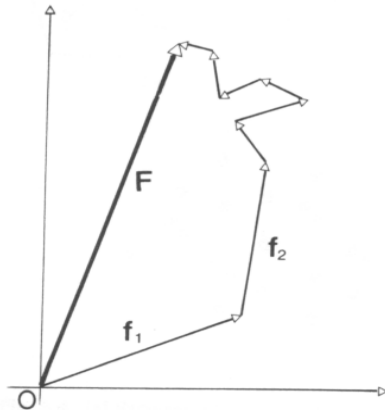


Figura 3.4 – Diagrama de Argand

O método da substituição molecular

Existem procedimentos para a interpretação da função de Patterson que podem ser aplicados mesmo na ausência de átomos pesados, conhecidos como métodos de superposição vetorial [Giacovazzo, 1992; app. 5.B]. Ao tratar moléculas grandes (proteínas, por exemplo) a técnica mais usada é chamada substituição molecular (SM).

É comum que compostos recém-criados ou descobertos tenham pelo menos parte de sua estrutura atômica idêntica a algum composto já conhecido. A figura 3.5 mostra duas estruturas muito parecidas de β -ciclodextrinas deuteradas.

Embora as moléculas hóspedes sejam distintas em número e espécie, os anéis hospedeiros (ciclohexomaltoses) são idênticos. Se as coordenadas atômicas do primeiro anel são conhecidas, as posições dos átomos correspondentes no segundo anel podem, em princípio, ser obtidas simplesmente através de uma rotação e translação adequadas. A partir deste fragmento de estrutura já é possível construir um bom modelo inicial para as fases.

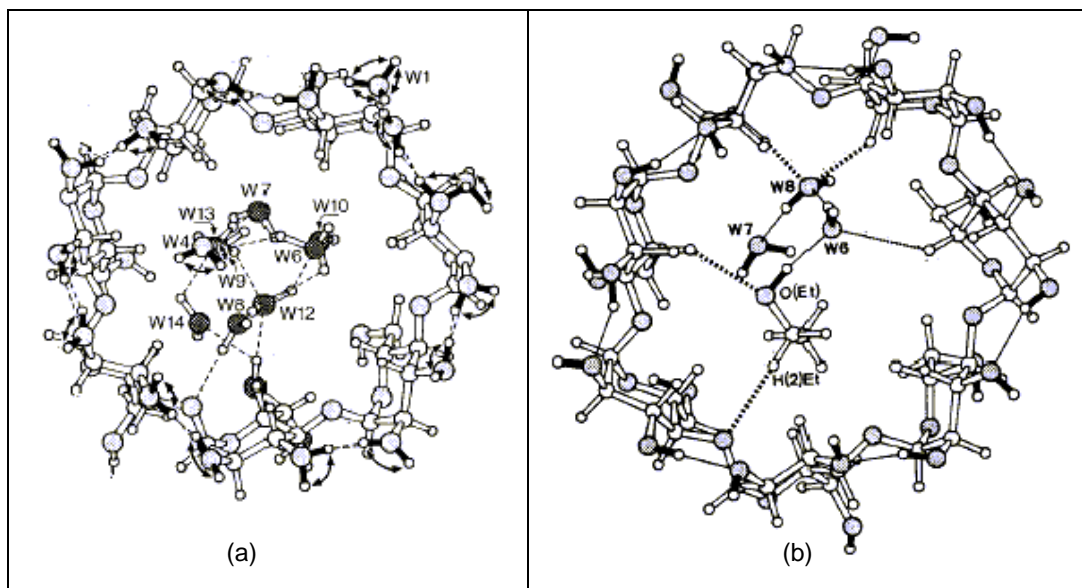


Figura 3.5 – Representação um complexo de β -ciclodextrina deuterada
 (As moléculas de água fora da cavidade não estão representadas)
 Extraída de *Chemical Reviews*, 98, 1998. [Saenger *et al*, 1998]
 (a) β -CD:12 D₂O (b) β -CD:EtOH · 8 D₂O

O objetivo do método de substituição molecular é orientar e posicionar o modelo de procura (fragmento) de modo que ele coincida com o composto no cristal. Para definir a orientação de uma molécula são necessários sempre três parâmetros de rotação. Ao fazer a translação, a posição deve ser definida em relação aos eixos de simetria e necessitará de 0 (grupo de espaço P1), 2 (grupos de espaço polares) ou 3 (outros grupos) parâmetros. Esse problema (rotação e translação) normalmente pode ser separado graças ao dois aspectos importantes do mapa de Patterson:

- vetores intramoleculares são independentes de translação
- vetores intermoleculares são independentes de translação paralelas a um eixo de simetria.

A função de rotação

De forma geral, os vetores intramoleculares são menores do que os vetores intermoleculares. Sendo possível distinguí-los, a função de rotação pode ser calculada, com pouca contaminação, exclusivamente através dos vetores intramoleculares. A função rotação é dada pelo produto da função de Patterson nativa (original) pela função de Patterson do modelo, após aplicada uma rotação.

$$R(\kappa, \phi, \varphi) = \int_{u_{\min}}^{u_{\max}} P_{nat}(\bar{u}) P(\kappa, \phi, \varphi, \bar{u}) d\bar{u} \quad (\text{eq. 3.11})$$

Kappa, phi e psi são os ângulos de Euler na convenção zyz (ver figura 3.6). u_{\min} tem um valor arbitrário, pequeno o suficiente para retirar o máximo absoluto. u_{\max} é o raio estimado entre o tamanho máximo dos vetores intramoleculares e o mínimo dos

vetores intermoleculares. Usualmente o raio limite de integração é aproximadamente 75% da maior dimensão.

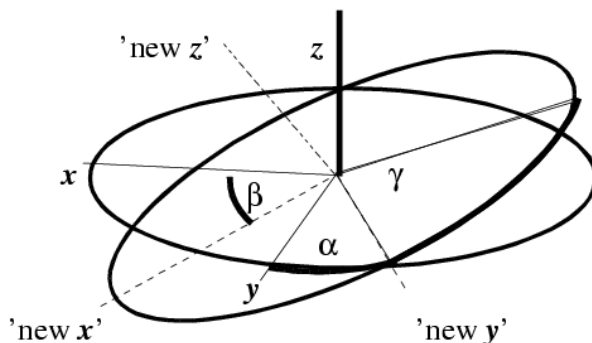


Figura 3.6 – Definição dos ângulos de Euler na convenção zyz.
 Extraída de <http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/MolRep/molrep.html>

A função $R(\kappa, \phi, \varphi)$ terá um valor máximo quando a orientação estiver próxima da correta, mas em alguns casos pode aparecer mais de uma solução convincente. Isto acontece quando existem múltiplas cópias do fragmento de procura, presentes na unidade assimétrica do cristal (fato também conhecido como simetria não cristalográfica ou SNC). Uma forma especial de $R(\kappa, \phi, \varphi)$, chamada função de auto-rotação, compara o mapa nativo de Patterson com ele mesmo, revelando picos em orientações com SNC. Há entretanto duas exceções onde a função de auto-rotação não é capaz de distinguir simetrias não-cristalográficas. O primeiro caso é quando um eixo SNC é paralelo a um eixo de simetria real da mesma ordem (figura 3.7). O segundo caso acontece quando os dados apresentam geminação merohédrica¹.

O coeficiente de volume de Matthews também pode ser usado para descobrir o número de moléculas idênticas presentes na célula unitária. Normalmente ele é utilizado para determinar a quantidade de solvente presente na estrutura, mas, se isso é conhecido ou o cristal contém muito pouco solvente, o coeficiente de Matthews será uma estimativa direta do número de fragmentos na unidade assimétrica.

$$\text{Coef. Matthews} = \frac{\text{Volume da unidade assimétrica}}{\text{Massa molecular do fragmento}}$$

¹ Casos de geminação serão discutidos na seção 3.3.5

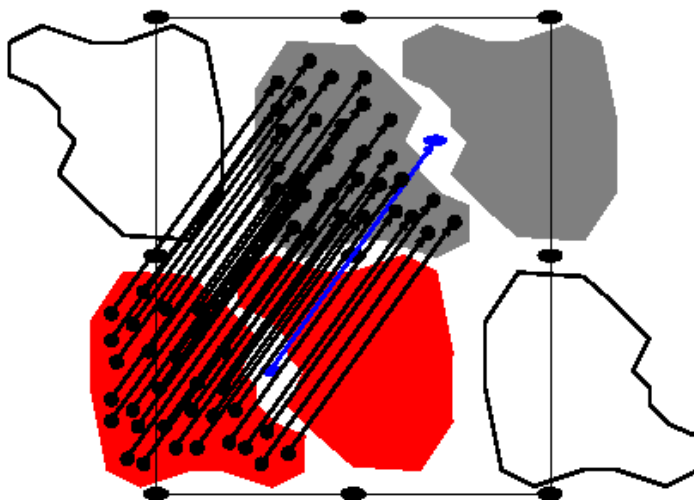


Figura 3.7: Quando um dímero, apresentado em vermelho, está orientado de forma que o eixo SNC (elipsóides azuis) é paralelo a um eixo 2 de simetria cristalográfica (elipsóides pretos) então o dímero SNC e seu equivalente pelo eixo 2 (cinza) estão relacionados por uma translação (vetor azul). Todos os átomos do dímero estão relacionados por esse mesmo vetor ao seu equivalente no outro dímero e portanto geram um enorme pico fora da origem no mapa de Patterson. As moléculas representadas por contornos são relacionadas a outras por translação da célula unitária.

A função de translação

Após encontrar a orientação do modelo, o passo seguinte é posicioná-lo corretamente dentro da célula unitária; a posição é escolhida relativa aos eixos de simetria do cristal. A função de translação é calculada através do produto da função de Patterson nativa pela função de Patterson do modelo, deslocada por um vetor \vec{t} . Retirando a origem, o resultado será um pico máximo para o valor correto de \vec{t} .

$$T(\vec{t}) = \int_{cel} P_{mod}(\vec{u} - \vec{t}) P_{nat}(\vec{u}) d\vec{u} \quad (\text{eq. 3.12})$$

Quando existem múltiplas cópias do modelo na unidade assimétrica, a metodologia padrão é orientar e posicionar cada molécula individualmente. Para todos os casos, recomenda-se refinar a orientação após o resultado da busca de translação.

3.2.2 – Métodos diretos

São chamados de métodos diretos aqueles que tentam obter as fases do fator de estrutura diretamente das amplitudes observadas através de relações matemáticas. As primeiras relações foram obtidas por Harker e Kasper em 1948 na forma de inequações [Harker & Kasper, 1948]. Em 1953, Hauptman e Karle estabeleceram os fundamentos probabilísticos dos métodos diretos [Hauptman & Karle, 1953]. O grande poder destes

métodos para resolver estruturas complexas teve o seu maior reconhecimento em 1985 quando o Prêmio Nobel de Química foi conferido ao matemático H. Hauptman e ao físico J. Karle.

Em geral, a fase e a amplitude de uma onda são quantidades independentes. Para o caso da difração de raios X, é possível relacionar essas grandezas considerando duas propriedades importantes da função densidade eletrônica:

- o $\rho(\vec{r})$ é sempre positiva (positividade)
- o $\rho(\vec{r})$ é composta por átomos discretos (atomicidade)

A exigência de positividade restringe os valores possíveis para as fases. Com o intuito de entender essa relação, estudaremos dois exemplos ilustrativos (extraídos de Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography*, app. 5C).

Consideremos a princípio uma estrutura unidimensional centrossimétrica na qual as amplitudes $|F(h)|$ e $|F(2h)|$ são bastante intensas e contribuem destacadamente para a densidade eletrônica $\rho(x)$. Sabemos que $\rho(x)$ é transformada inversa de Fourier do fator de estrutura e, para o caso centrossimétrico, $F(h) = F(-h)$. Visto isso, a densidade eletrônica para o caso unidimensional será dada por:

$$\rho(x) = (1/a) \sum_h F(h) \cos(2\pi hx) \quad (\text{eq. 3.13})$$

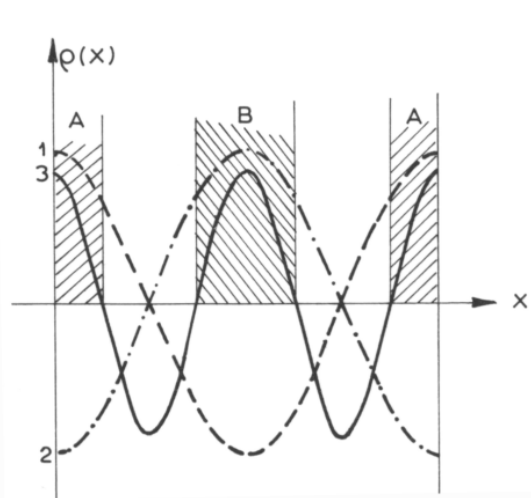


Figura 3.8- Contribuição dos fatores de estrutura associados às reflexões mais intensas para o cálculo da densidade eletrônica nas regiões A, B e C. As curvas 1 e 2 representam a contribuição de $F(h)$ com sinais positivo e negativo, respectivamente. A curva 3 representa $+|F(2h)|\cos(2\pi 2hx)$. (Extraída de Giacovazzo, 1992)

Podemos estender o raciocínio do exemplo acima para três dimensões, tomando agora as amplitudes $|F(\vec{h})|$, $|F(\vec{k})|$ e $|F(\vec{h} - \vec{k})|$ como as contribuições intensas para a densidade eletrônica. A figura 3.8 representa os máximos das funções $\cos(2\pi \vec{h} \cdot \vec{r})$, $\cos(2\pi \vec{k} \cdot \vec{r})$ e $\cos[2\pi(\vec{h} - \vec{k}) \cdot \vec{r}]$ com linhas cheias e seus respectivos mínimos com linhas pontilhadas. Para ocorrer um máximo na densidade eletrônica todas as três

reflexões devem contribuir com valores positivos, assim o sinal de $F(\vec{h})$ deve ser o mesmo de $\cos(2\pi\vec{h}\cdot\vec{r})$; isto se aplica também aos outros termos.

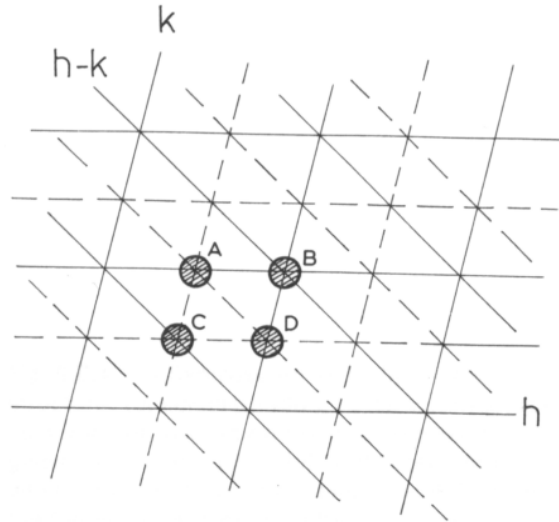


Figura 3.9 - Máximos das funções $\cos(2\pi\vec{h}\cdot\vec{r})$, $\cos(2\pi\vec{k}\cdot\vec{r})$, $\cos[2\pi(\vec{h}-\vec{k})\cdot\vec{r}]$ representados em linhas cheias e seus respectivos mínimos com linhas pontilhadas

Dessa forma os possíveis máximos, indicados na figura por A, B, C e D, aparecerão se os sinais $S(\vec{h})$, $S(\vec{k})$, $S(\vec{h}-\vec{k})$ dos três fatores de estrutura obedecerem a tabela 3.1.

Região	$S(\vec{h})$	$S(\vec{k})$	$S(\vec{h}-\vec{k})$
A	+	-	-
B	+	+	+
C	-	-	+
D	-	+	-

Tabela 3.1 – Relações entre sinais dos fatores de estrutura mais intensos para contribuição máxima nas regiões destacadas.

Em todos os casos têm-se sempre $S(\vec{h})S(\vec{k})S(\vec{h}-\vec{k}) \geq 0$.

Essa inequação também foi alcançada por Sayre [Sayre, 1953]. Considerando a condição de atomicidade da densidade eletrônica, ele demonstrou que em uma estrutura formada por átomos parecidos, as funções $\rho(\vec{r})$ e $\rho^2(\vec{r})$ são bastante similares e apresentam máximos nas mesmas posições.

Para o caso de todos os átomos iguais a transformada de Fourier de $\rho(\vec{r})$ é dada por:

$$\frac{1}{V}F(\vec{h}) = \frac{1}{V}f(\vec{h}) \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i\vec{h}\cdot\vec{r}_j) \quad (\text{eq. 3.14})$$

Podemos também definir o fator de estrutura correspondente a $\rho^2(\vec{r})$.

$$\frac{1}{V} G(\vec{h}) = \frac{1}{V} g(\vec{h}) \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{eq. 3.15})$$

Lembrando que o quadrado de uma função pode ser representado por sua operação de autoconvolução, a transformada de Fourier de $\rho^2(\vec{r})$ também pode ser escrita como

$$\frac{1}{V} G(\vec{h}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) F(\vec{h} - \vec{k}) \quad (\text{eq. 3.16})$$

Dividindo a equação 3.13 pela 3.14 e substituindo $G(\vec{h})$ pela expressão da equação 3.15 chegamos à expressão

$$F(\vec{h}) = \frac{\theta(\vec{h})}{V} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) F(\vec{h} - \vec{k}) \quad (\text{eq. 3.17})$$

onde $\theta(\vec{h})$ é $f(\vec{h}) / g(\vec{h})$. A equação 3.16 é conhecida como *equação de Sayre*, válida tanto para estruturas centrossimétricas quanto para as não centrossimétricas

Se multiplicarmos ambos os lados da equação 3.16 por $F(-\vec{h})$ obteremos

$$|F(\vec{h})|^2 = \frac{\theta(\vec{h})}{V} \sum_{\vec{k}} |F(\vec{h}) F(\vec{k}) F(\vec{h} - \vec{k})| \exp\{i[\phi(-\vec{h}) + \phi(\vec{k}) + \phi(\vec{h} - \vec{k})]\} \quad (\text{eq. 3.18})$$

Se o valor de $|F(\vec{h})|$ é grande, ambos os lados da equação serão grandes, reais e positivos. É portanto provável que os maiores termos na soma da direita também sejam reais e positivos. Segue disso que, se $|F(\vec{k})|$ e $|F(\vec{h} - \vec{k})|$ também são grandes, teremos

$$\phi(-\vec{h}) + \phi(\vec{k}) + \phi(\vec{h} - \vec{k}) \cong 0 \quad (\text{eq. 3.19})$$

que para o caso centrossimétrico se torna

$$S(\vec{h}) S(\vec{k}) S(\vec{h} - \vec{k}) \cong + \quad (\text{eq. 3.20})$$

onde $S(\vec{h})$ é o sinal do fator de estrutura e o símbolo ' \cong ' significa 'provavelmente igual'. (Note que a equação 3.20 coincide com o resultado da tabela 3.1)

As relações expressas acima indicam a necessidade da aplicação de métodos probabilísticos para estimar a sua confiabilidade. A descrição formal da implementação destes métodos não será feita aqui, mas pode ser encontrada em Sheldrick, G. M., 1985, *Crystallographic Computing*, Oxford Press.

3.2.3 – O método da diferença de Fourier

Tendo em mãos uma proposta inicial de estrutura, obtida por métodos diretos ou pela interpretação da função de Patterson, uma maneira eficiente de completar o modelo é a *diferença de síntese de Fourier*. Para que o método funcione eficientemente o modelo de estrutura parcial deve representar uma parcela significativa (>50%) do

poder de espalhamento total da célula unitária; para isso ele deve conter alguns átomos pesados ou um fragmento da estrutura.

Uma função dada pela equação 3.21 terá máximos nas posições dos átomos do modelo enquanto a série da equação 3.22 representa a estrutura verdadeira.

$$\rho_c(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_c(\vec{h}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (\text{eq. 3.21})$$

$$\rho_o(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_o(\vec{h}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (\text{eq. 3.22})$$

F_c é o fator de estrutura calculado a partir do modelo parcial e F_o é fator de estrutura cujo módulo vem das amplitudes observadas e a fase é assumida igual à calculada. Essa aproximação é baseada na prerrogativa do parágrafo anterior: quanto mais completo for o modelo melhor será a aproximação.

Para saber o quanto o modelo inicial difere da estrutura real, a diferença entre as séries 3.21 e 3.22 deve ser calculada.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} \left[F_o(\vec{h}) - |F_c(\vec{h})| \right] \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r} + i\phi^c(\vec{h})) \quad (\text{eq. 3.23})$$

Se um átomo estiver faltando no modelo, ρ_c será zero na posição correspondente enquanto ρ_o terá um máximo. A diferença de síntese também irá mostrar um pico na mesma posição mas será praticamente zero nas posições dos átomos modelo (se estiverem corretos). Uma propriedade importante da diferença de síntese de Fourier é que ela quase não é afetada por erros de truncamento de série. Na verdade, devido ao número limitado de observações, os mapas de Fourier calculados por meio das equações 3.21 e 3.22 apresentarão oscilações em torno dos picos; o tamanho destas aumenta com a altura do pico. Como consequência disso, átomos leves próximos a um átomo pesado podem ser encobertos pelas oscilações. Uma vez que o número de termos nas séries 3.21 e 3.22 é o mesmo, os erros de truncamento serão aproximadamente iguais e desaparecerão na diferença. Dado um modelo razoavelmente refinado, a diferença de Fourier é sensível o suficiente para localizar átomos de hidrogênio, mesmo que eles estejam próximos a átomos de tamanho médio.

3.3 Refinando a estrutura

O primeiro modelo proposto por qualquer método de determinação de estrutura é sempre uma aproximação. Após todos os átomos da unidade assimétrica terem sido encontrados, as coordenadas atômicas, os fatores de deslocamento de cada átomo e o fator de escala devem ser refinados de forma a encontrar o melhor ajuste possível entre o modelo e a estrutura real. Efeitos adicionais, previamente desconsiderados, devem ser introduzidos como correções nesta etapa.

A análise da precisão do modelo é feita através do cálculo do *índice residual*, denotado pela letra 'R'. Essa quantidade representa a diferença relativa média entre as amplitudes calculadas $|F_c|$ e as amplitudes observadas $|F_o|$.

$$R = \frac{\sum_{\vec{h}} |F_o(\vec{h})| - |F_c(\vec{h})|}{\sum_{\vec{h}} |F_o(\vec{h})|} \quad (\text{eq. 3.24})$$

Este valor é sempre menor do que 1.0, mesmo que o modelo esteja completamente errado. Wilson [Wilson, 1950] mostrou que o valor de R para uma estrutura orientada aleatoriamente na célula unitária depende da existência de um centro de inversão. Os valores calculados teoricamente são:

$$\begin{aligned} R(\text{centrossimétrico}) &= 0.828 \\ R(\text{não centrossimétrico}) &= 0.586 \end{aligned} \quad (\text{eqs. 3.25})$$

Logo, é claro que o valor calculado para R deve ser significativamente menor do que os valores dados pelas equações 3.25 para indicar que uma solução é pelo menos parcialmente correta.

É comum definir uma variação do índice residual denotado R_{obs} . Este índice tem a mesma definição de R , dada na equação 3.24, mas utiliza para o cálculo somente as reflexões com $F \geq 4\sigma$ (chamadas observadas), onde σ é o erro estimado (e.s.d.). Normalmente, os valores R e R_{obs} serão bastante próximos a não ser que o cristal difrate pouco ou o tempo de exposição esteja aquém do necessário.

O principal requisito para que o refinamento atinja uma convergência satisfatória é um bom conjunto de dados. Na maioria dos experimentos algumas reflexões são medidas mais de uma vez. Uma análise dessas reflexões redundantes pode dizer se as medidas são confiáveis. A equação 3.26 define um parâmetro muito usado para essa análise, denotado R_{int} , onde $I(\vec{h})_i$ é a i -ésima medida da reflexão \vec{h} e $\langle I(\vec{h}) \rangle$ é a média das reflexões redundantes.

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{\vec{h}} \sum_{i=1}^N \langle I(\vec{h}) \rangle - I(\vec{h})_i}{\sum_{\vec{h}} \sum_{i=1}^n I(\vec{h})_i} \quad (\text{eq. 3.26})$$

Em estruturas centrossimétricas os pares de Friedel ($I(\vec{h})$ e $I(-\vec{h})$) também podem ser mesclados para o cálculo de R_{int} , mas quando o grupo de espaço é não-centrossimétrico, a lei de Friedel deixa de ser válida se correções de dispersão anômala forem aplicadas (ver seção 3.3.3).

Nos casos em que R_{int} é calculado usando reflexões independentes que deveriam ter intensidades iguais por razões de simetria, a notação R_{sym} é usada.

3.3.1 – O método de mínimos quadrados

Sejam x'_1, \dots, x'_n todos os n parâmetros que descrevem um dado modelo estrutural M' . Os x'_i podem ser posições atômicas, componentes U_{ij} dos tensores de deslocamento, fator de escala e alguns outros parâmetros que serão discutidos mais tarde. O problema do refinamento da estrutura consiste em obter um outro modelo \bar{M} cujos parâmetros $\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n$ levam a uma melhor aproximação aos dados experimentais.

Em termos das amplitudes de espalhamento, o problema pode ser colocado da seguinte forma. Dado um conjunto de funções F_c dos parâmetros x'_1, \dots, x'_n como encontrar parâmetros $\bar{x}_j = x'_j + x_j$ tais que as novas funções \bar{F}_c sejam melhores aproximações do conjunto F_o . Esse é um problema típico de ajuste e pode ser resolvido através do método proposto por Gauss e Lagrange há quase duzentos anos: o *método de mínimos quadrados*.

No caso da análise estrutural, o princípio do método de mínimos quadrados é expresso como:

$$Q = \sum_{\vec{h}} |F_o(\vec{h})| - |\bar{F}_c(\vec{h})| = \text{mínimo} \quad (\text{eq. 3.27})$$

Fatores de peso $w(\vec{h})$ são geralmente introduzidos na soma acima, a fim de se levar em conta as diferentes precisões dos $|F_o|$. Assim a equação 4.26 torna-se:

$$Q = \sum_{\vec{h}} w(\vec{h}) |F_o(\vec{h})| - |\bar{F}_c(\vec{h})| = \text{mínimo} \quad (\text{eq. 3.28})$$

Para as correções, assume-se que $x_j \ll x'_j$, portanto, a função $|\bar{F}_c(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)|_h$, pode ser expandida em uma série de Taylor considerando-se apenas os termos lineares:

$$\begin{aligned} |\bar{F}_c(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)|_h &= |F_c(x'_1 + x_1, \dots, x'_n + x_n)|_h \\ &= |F_c(x'_1, \dots, x'_n)|_h + \alpha_{h1} x_1 + \dots + \alpha_{hn} x_n \end{aligned} \quad (\text{eq. 3.29})$$

onde $\alpha_{hj} = \frac{\partial |F_c(x'_1, \dots, x'_n)|}{\partial x_j}$.

A equação 3.28 é válida para cada reflexão \vec{h} e requer um bom modelo inicial para justificar o desprezo dos termos de ordem superior.

A implementação computacional desse método, embora trivial, não será descrita neste texto mas pode ser encontrada em diversas literaturas (veja por exemplo [J. M. Thijssen, 1999]).

3.3.2 – Executando o refinamento

Nesta etapa, é comum que nem todos os átomos da estrutura tenham sido encontrados. O procedimento usual é refinar (por mínimos quadrados) as coordenadas atômicas dos átomos já conhecidos, mantendo todos os outros parâmetros fixos, e então utilizar o método da diferença de Fourier para adicionar novos átomos, se for necessário. Esse processo é repetido até que todos os átomos (exceto os de hidrogênio) tenham sido encontrados.

Tendo-se então um bom modelo de partida, os parâmetros da estrutura devem ser refinados, respeitando-se a seguinte ordem:

1. ajusta-se o fator de escala
2. ajustam-se as coordenadas atômicas, mantendo o fator de deslocamento isotrópico fixo.
3. libera-se o fator de deslocamento ainda isotrópico.
4. permite-se o ajuste anisotrópico dos fatores de deslocamento
5. realiza-se o processo de diferença de síntese de Fourier para localizar os átomos de hidrogênio.

Após o passo 5, espera-se um valor de R menor que 0,10. Para um bom conjunto de dados este valor pode chegar a 0,02. Certas situações (amostras ruins, dados insuficientes, etc) podem tornar a convergência ruim. Nesses casos, faz-se necessário a inclusão de alguns vínculos para reduzir o número de variáveis do problema. Esses vínculos normalmente são inseridos como restrições nas distâncias de ligação e nos ângulos entre os átomos; os valores esperados para tais podem ser facilmente encontrados na literatura [Lay, 1999].

3.3.3 – Correções aplicadas durante o refinamento

Nos estágios finais do refinamento, a convergência pode ser comprometida por efeitos inerentes à interação dos raios X com a matéria, que não foram incluídos no tratamento anterior.

Uma fonte de erro comum é atribuída à *extinção*. Este efeito, primeiramente tratado por C.G. Darwin em 1922, ocorre em duas formas distintas, chamadas *extinção primária e secundária*. A extinção primária é o fenômeno de enfraquecimento da intensidade devido à interferência das reflexões múltiplas dentro do cristal. Um cristal ideal possui famílias de planos estritamente paralelos, logo um raio que atinge um desses planos com um determinado ângulo θ é refletido atingindo o plano vizinho com o mesmo ângulo e gerando uma nova reflexão (veja figura 4.9). Como existe uma mudança de fase de $\pi/2$ para cada reflexão, o raio duplamente refletido terá uma diferença de fase de π em relação ao feixe incidente. Esse raio não contribui para o feixe refletido e ainda diminui a intensidade do feixe transmitido.

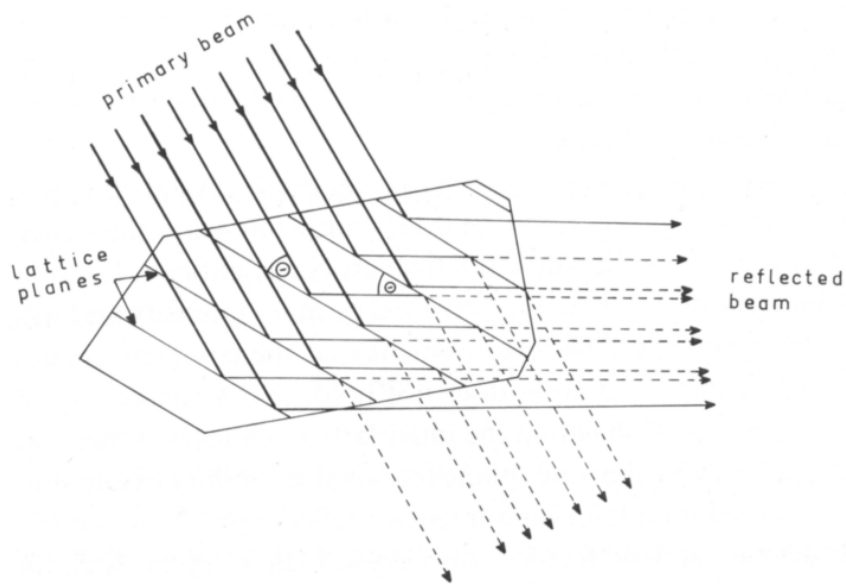


Figura 3.10 – Efeitos de interferência com reflexões secundárias internas podem atenuar a intensidade do feixe primário refletido.

A maioria dos cristais reais não contém regiões extensas com planos perfeitos. Ao invés disso, eles são subdivididos em número grande de blocos, ligeiramente desorientados em longa escala, formando um mosaico. Em um cristal deste tipo, reflexões múltiplas internas têm pouca probabilidade de acontecer. Por causa disso, para a maioria das aplicações cristalográficas, o efeito de extinção primária pode ser desprezado devido ao grau de mosaicidade das amostras.

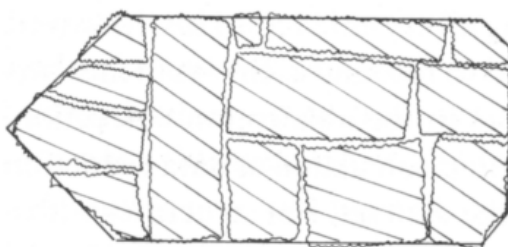


Figura 3.11 – Mosaicidade em um cristal real

Por outro lado, a extinção secundária tem um papel fundamental na maioria das análises em monocristais. Se o cristal está em uma posição que causa uma reflexão de intensidade relativamente alta, os primeiros planos da rede irão refletir uma parcela significativa do feixe incidente. Dessa forma, os planos mais profundos irão receber menos radiação e refletirão menos do que os planos da superfície. Este tipo de extinção é observada principalmente para reflexões intensas e de valores baixos de $\sin\theta / \lambda$, e aumenta de acordo com o tamanho e a perfeição do cristal. Na maioria das estruturas orgânicas, menos de dez reflexões são afetadas por extinção secundária; enquanto em cristais inorgânicos esse efeito pode ser significativo.

Baseados nos estudos de W. H. Zachariasen, Larson propôs um método para a inclusão de correções dos efeitos de extinção secundária nos cálculos de mínimos quadrados [Larson, 1967]. O chamado 'coeficiente isotrópico de extinção' g é introduzido e depende somente da amostra usada para a coleta de dados. A correção para a amplitude espalhada pode ser escrita como

$$|F_{c|corr} = t |F_c| (1 + 2\Delta(\theta)g\bar{T} |F_c|^2)^{-1/4} \quad (\text{eq. 3.30})$$

onde t é o fator de escala, $\Delta(\theta)$ é uma quantidade que pode ser calculada a partir de condições experimentais e \bar{T} é o caminho médio percorrido dentro do cristal (calculado por programas de correção de absorção). Como as derivadas parciais de $|F_{c|corr}$ com respeito aos parâmetros estruturais já foram calculadas por Larson, a maioria dos programas de refinamento incluem uma opção para refinar o coeficiente isotrópico de extinção.

Um outro efeito a ser considerado é a dispersão anômala. É sabido que os elétrons estão ligados ao núcleo por forças que dependem da intensidade do campo atômico e do estado quântico do elétron. Eles devem portanto ser considerados como osciladores com frequências naturais (ω_0^i). Se a frequência do feixe primário (ω) estiver próxima de alguma destas frequências naturais, ocorrerá ressonância. O espalhamento sobre essas condições é chamado anômalo e pode ser expresso analiticamente pela substituição do fator de espalhamento atômico definido anteriormente pela quantidade complexa

$$f = f_a + \Delta f' + i f'' = f' + i f'' \quad (\text{eq. 3.31})$$

O termo imaginário f'' é sempre positivo, o termo real f' é negativo quando $\omega < \omega_0^i$ e positivo quando $\omega > \omega_0^i$. A inclusão do termo imaginário no fator de espalhamento causa modificações na expressão do fator de estrutura, de forma que $F(\vec{h})$ é agora diferente de $F^*(-\vec{h})$. Para estruturas centrossimétricas a igualdade $F(\vec{h}) = F^*(-\vec{h})$ volta a ser válida. Deve-se estar sempre atento a este fato pois, quando a correção de dispersão anômala está sendo levada em conta, a lei de Friedel só pode ser usada em estruturas centrossimétricas.

O efeito de dispersão anômala é significativo somente para os elementos com o número atômico próximo daquele do elemento característico do tubo de raios X usado, podendo ser desprezado em muitas estruturas orgânicas. Para a maioria dos átomos, as correções $\Delta f'$ e $i f''$ são listadas na Tabela Internacional de Cristalografia [Lonsdale, 1968] para radiações $K\alpha$ do Cr, Cu e Mo, e já estão incluídas nos programas de determinação de estrutura.

3.3.4 – Dificuldades adicionais durante o refinamento

Seria impossível descrever todas as complicações que podem surgir na determinação de uma estrutura. Dois problemas são entretanto muito comuns e valem uma citação especial nesse texto: *geminção* e *desordem*.

Todos os métodos apresentados neste capítulos são direcionados para o tratamento de monocristais. Pode acontecer, entretanto, que a amostra em estudo seja composta por mais de um cristal da mesma espécie, que cresceram agregados. Estes casos, chamados de *geminção*, devem ser analisados cuidadosamente a fim de separar as contribuições dos diferentes indivíduos que compõe o cristal gêmeo. Isso será praticamente impossível no caso de *geminção merohédrica*, quando todas as reflexões dos dois indivíduos se superpõe exatamente. Uma análise estatística dos dados pode detectar a presença de gêmeos merohédricos e deve ser sempre feita antes de se iniciar a determinação da estrutura. Essa análise pode ser feita via internet no site (Merohedral Crystal Twinning Server) <http://www.doe-mpi.ucla.edu/Services/Twinning>.

Cristais reais fogem da idealização de uma repetição periódica perfeita da célula unitária. Por causa das vibrações térmicas, os átomos oscilam em torno de uma posição de equilíbrio criando uma pequena desordem. Contudo, movimentos maiores também são possíveis dando origem a uma verdadeira *desordem dinâmica*. Experimentos de difração irão mostrar apenas uma média temporal da situação e, se o movimento é contínuo, a densidade eletrônica será esparramada. Por outro lado, se o movimento for discreto entre situações de energia mínima, a densidade eletrônica total será dividida entre as posições de mínima energia.

Outro tipo de desordem pode ocorrer em cristais; referido como desordem estática. Neste caso o conteúdo médio da célula unitária é obtido fazendo uma média espacial, sobre as diferentes células. Um exemplo comum em minerais e ligas é a *desordem ocupacional*, onde o mesmo sítio da rede é ocupado por diferentes tipos de átomos em células diferentes.

Uma maneira de incluir a desordem no modelo é utilizando um novo parâmetro chamado *fator de ocupação*. A desordem estática pode ser resolvida colocando dois ou mais átomos diferentes na mesma posição associando a cada um uma ocupação relativa a sua fração no cristal. A desordem dinâmica faz com que os componentes do tensor de deslocamento atômico tomem valores excessivamente grandes. No caso de um movimento discreto entre pontos de mínima energia, o átomo afetado pode ser dividido entre as duas localizações com fatores de ocupação proporcionais ao tempo de permanência em cada ponto.

Capítulo 4

Parte experimental

O presente capítulo apresenta o resultado das medidas de difração de raios X e as análises realizadas nos cinco compostos estudados, sendo três deles essencialmente orgânicos e dois do tipo organometálico. Antes da descrição individual dos resultados de cada uma das estruturas, será apresentada uma introdução geral sobre as etapas preliminares ao processo automatizado de coleta dos dados de difração.

4.1 – Preparação das amostras

A escolha de uma boa amostra é essencial para a obtenção de bons resultados, em qualquer atividade experimental. Em boa parte dos trabalhos de difração com monocristais, toda a análise dos dados parte da premissa de que a amostra é de fato um único cristal. Cristais geminados ou cheios de impurezas irão, no mínimo, dificultar bastante a análise dos dados. Um monocristal puro deve apresentar coloração homogênea quando analisado por polarizadores cruzados e sua imagem deve escurecer 4 vezes ao girá-lo 360°. Esse teste prévio aumenta a chance de seleção de uma boa amostra mas pode não ser um certificado de pureza do cristal.

A forma e o tamanho do cristal também são fatores importantes. Uma forma geométrica simples é uma indicação de boa cristalização e ainda facilita a aplicação de correções numéricas de absorção. Cristais muito pequenos amenizarão os problemas de absorção e mosaicidade mas podem inviabilizar o experimento devido a sua reduzida capacidade de espalhamento. Um paralelepípedo de aproximadamente $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ costuma ser o tamanho ideal.

Depois de selecionada, a amostra deve ser colada na extremidade de uma haste de vidro, como mostra a figura 4.1, e então presa a uma cabeça goniométrica.



Figura. 4.1
Esquema de fixação
da amostra na haste
de vidro

4.2 – Encontrando a matriz de orientação

Quando se trabalha com medidas em um difratômetro deve-se ter em mente os três sistemas de coordenadas envolvidos. O primeiro sistema é definido pela montagem do difratômetro: dois vetores definem o plano de difração e o terceiro é chamado eixo principal. O segundo sistema é fixo com respeito à cabeça goniométrica; os vetores desta

base são definidos de forma a coincidirem com o sistema do aparelho de difração quando todos os ângulos do difratômetro forem zero. Finalmente, temos o sistema cuja base é definida pela rede cristalina. A relação entre o primeiro e o segundo sistema de coordenadas é óbvia e pode ser ajustada pelos parafusos da cabeça goniométrica ou através das definições de posição zero do difratômetro.

O procedimento para determinar os vetores da base do sistema cristalino, conveniente para a descrição posterior da estrutura, depende da técnica utilizada, mas a essência é sempre a mesma. Localizam-se aleatoriamente cerca de vinte reflexões, preferencialmente de valores altos de $\sin \theta / \lambda$, que são usadas para definir uma base no espaço recíproco. Obviamente, o problema terá mais de uma solução. É recomendável nesta etapa assumir sempre um grupo de espaço PI , mesmo que soluções de maior simetria estejam evidentes.

A matriz que converte os vetores dados no sistema de coordenadas do difratômetro para a nova base é chamada **matriz de orientação U**; sua expressão depende da definição dos ângulos de medida usados pelo difratômetro. Pode ser demonstrado que, independente do equipamento, as constantes da rede são obtidas diretamente do produto da matriz de orientação U pela sua transposta. [Luger, 1980]

$$UU' = \begin{bmatrix} a^{*2} & a^*b^* \cos \gamma^* & a^*b^* \cos \beta^* \\ a^*b^* \cos \gamma^* & b^{*2} & a^*c^* \cos \alpha^* \\ a^*c^* \cos \beta^* & b^*c^* \cos \alpha^* & c^{*2} \end{bmatrix} \quad (\text{eq. 4.1})$$

Conhecendo-se a matriz de orientação, as reflexões podem ser indexadas, isto é, cada vetor associado a uma reflexão pode ser descrito pelos índices h, k, l correspondentes a sua representação no espaço recíproco: $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$.

Vencidas estas etapas preliminares o processo de coleta sistemática pode ser iniciado.

4.3 – O composto β -CD:TMDP

As ciclodextrinas (CD) compõem uma família de oligossacarídeos cíclicos obtidos através da degradação enzimática do amido. O interesse em estudar ciclodextrinas provém da versatilidade das suas propriedades físicas e químicas, as quais possibilitam a formação de interações intermoleculares do tipo hospedeiro-convidado com outras moléculas. Ligações covalentes não são estabelecidas entre as espécies, enriquecendo a química supramolecular [Harata, 1998] [Saenger, 1998] [Szejtli, 1998].

A estrutura se assemelha a de um cone truncado oco, cuja parte interna, chamada de cavidade, apresenta um ambiente hidrofóbico. Uma das características mais importantes desta interessante estrutura reside nesta distribuição de regiões preferencialmente hidrofílicas e hidrofóbicas, representadas na Figura 4.3.

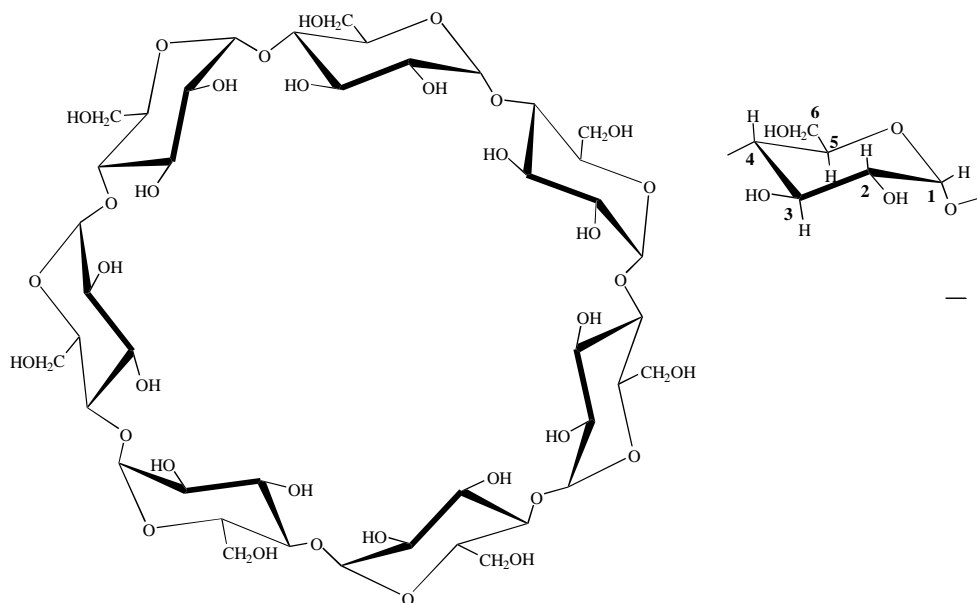


Figura 4.2- Estrutura molecular da β -ciclodextrina (esquerda) composta por sete unidades de glicose (direita).

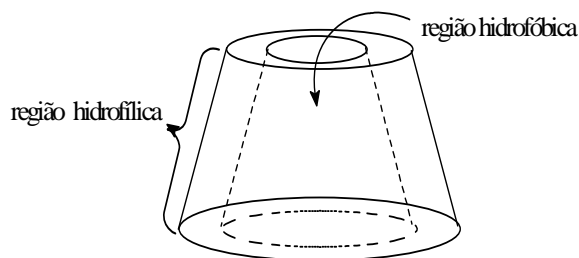


Figura 4.3 – Representação esquemática das regiões hidrofílicas e hidrofóbicas em uma ciclodextrina

A cavidade pode alojar uma molécula convidada, conferindo a capacidade das ciclodextrinas de formar compostos de inclusão, sendo que em princípio, o único requisito para esta verdadeira encapsulação é o de a molécula convidada se ajustar dentro da cavidade, mesmo que parcialmente. Estes compostos de inclusão, não covalentes, podem apresentar propriedades físicas, químicas e biológicas bastante diferentes daquelas relativas aos convidados ou das ciclodextrinas isoladamente.

Diversos convidados são estudados na formação de compostos de inclusão em ciclodextrinas, face às características específicas que apresentam. Em especial, a utilização de ligantes que podem atuar em ponte entre dois ou mais sítios metálicos torna-se desejável em virtude da possibilidade de formação de polirotaxanos [Nepogodiev & Stoddart, 1998].

O composto 1,3-bis(4-piridil)propano, denominado TMDP, foi escolhido como convidado no trabalho em curso em virtude de ser um ligante bidentado flexível que pode adotar diversas conformações em solução, tais como TT, TG, GG e GG' (orientação relativa aos grupos $-\text{CH}_2-$, onde T = *trans* e G = *gauche*). A encapsulação em β -CD pode

estabilizar preferencialmente em uma destas conformações e propiciar estudos posteriores de coordenação que podem levar ao estabelecimento de novas estruturas do tipo polirotaxanos.

4.3.1 – Síntese

O composto de inclusão (B-CD:TMDP) foi obtido em uma mistura (1:1)/ (água: etanol) contendo proporções equimoleculares de $C_{42}H_{70}O_{35}$ e $C_{13}H_{16}N_2$. Após cerca de um dia, uma pequena quantidade de sólido branco foi filtrada e separada. A solução resultante foi deixada recristalizando por evaporação lenta da mistura de solventes. Cristais incolores formaram-se após um período de 30 a 36 dias.

A análise termogravimétrica indica uma perda de massa consistente com a saída de 10 moléculas de água para cada uma de β -CD. A figura 4.4 evidencia este resultado.

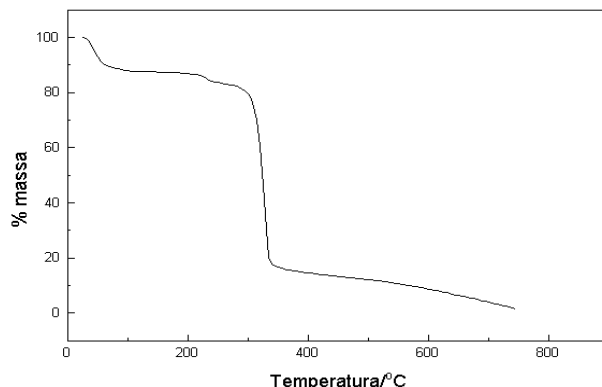


Figura 4.4 – Curva termogravimétrica para β CD:TMDP

Um estudo feito em 1994 mostra que a estrutura da β -ciclodextrina cristalizada varia consideravelmente com a umidade devido à perda de moléculas de água [Steiner & Koellner, 1994]. Para tentar evitar esse problema, ao se preparar as amostras para as medidas de difração, o cristal foi selado em um capilar de vidro junto com um pouco da solução mãe.

A síntese e análise termogravimétrica foram realizadas pelos professores Wagner Teles e Flávia Machado do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

4.3.2 – Etapas preliminares

A determinação dos parâmetros de rede e do grupo de espaço foi feita utilizando-se a técnica de precessão (veja Apêndice I). O uso desta técnica foi de grande importância didática e apresentou resultados que, embora menos precisos,

coincidiram com aqueles obtidos posteriormente nas medidas feitas com os modernos equipamentos do LNLS (tabela 4.1).

Os resultados encontrados pela análise das fotos de precessão levam aos seguintes resultados:

$$a = 19 (2) \text{ \AA}; \quad b = 24 (2) \text{ \AA}; \quad c = 17 (2) \text{ \AA}; \quad \beta = 103 (1)^\circ; \quad \text{grupo espacial } C 2/m$$

4.3.3 – Medidas com o difratômetro

A coleta de dados foi feita no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha CPPr utilizando um difratômetro MarUSA marCCD. O sistema de aquisição de dados é simples: enquanto o cristal gira em torno do eixo da cabeça goniométrica (ângulo φ) o detector CCD registra a posição (outros dois ângulos) e intensidade das reflexões.

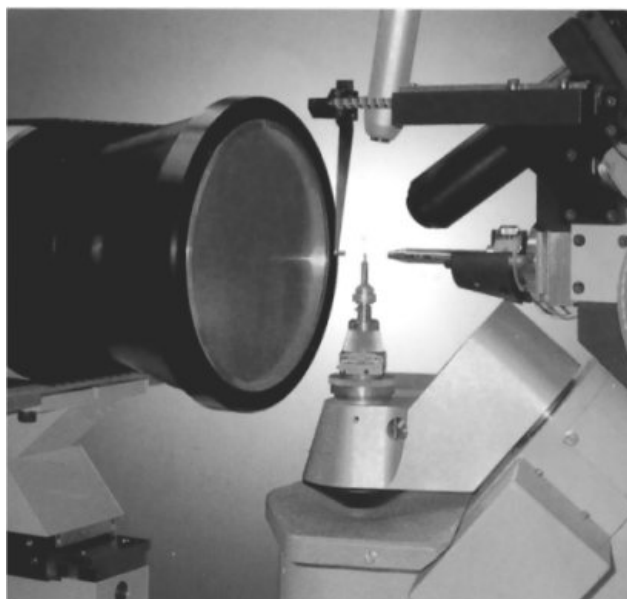


Figura 4.5 – Fotografia de um difratômetro equipado com detector CCD.

O comprimento de onda da radiação usada foi 1.5417 \AA , limitando a resolução máxima (d_{\min}) em 1.312 \AA . A coleta, feita à temperatura de 100 K , foi separada em três segmentos, cada um registrando 60 imagens com uma variação $\Delta\varphi$ de 4° de uma a outra. O primeiro segmento foi feito com o detector a uma distância de 50 mm da amostra e o segundo a 35 mm . O terceiro segmento foi feito com uma elevação de 5° na plataforma do detector e uma distância de 35 mm .

Foram coletadas 15542 reflexões, sendo 1800 únicas depois de mesclados os pares de Friedel. Uma mesma reflexão pode aparecer em duas imagens seguidas, por estar no limite angular entre uma foto e outra. Estas reflexões, chamadas parciais, têm todas as coordenadas angulares bem definidas e podem ser usadas para o cálculo da matriz de orientação.

O coeficiente de absorção linear do cristal é de 0.99 mm^{-1} e, por ser tão pequeno, não justificou correções de absorção.

4.3.4 – Análise dos dados e resultados

O tratamento das imagens foi feito com o auxílio do programa MOSFLM [Leslie, 1992]. A matriz de orientação foi calculada a partir dos registros de reflexões parciais e os parâmetros de rede encontram-se na tabela 4.1. Depois de indexadas, as reflexões dos 3 segmentos foram colocadas sob uma mesma escala e salvas em arquivo texto com o seguinte formato:

$h \quad k \quad l \quad \text{Intensidade integrada} \quad \sigma$ (desvio padrão estimado – e.s.d.)

Publicações recentes mostram que estruturas de compostos de inclusão envolvendo β -ciclodextrinas têm sido resolvidas por substituição molecular [Crisma, M. et al, 2001; Kokkinou, A. et al, 2001 e Makedonopoulou, S., 2001]. A facilidade de obtenção de modelos, ou seja, compostos com estruturas parecidas, estimulou o uso dessa técnica para a determinação da estrutura da β -CD:TMDP. Nesta etapa foi empregado o programa AMoRe [Navasa, 1994]. As coordenadas atômicas do modelo de β -CD foram obtidas de Cambridge Crystallographic Data Center nº CCDC 149241 [Kokkinou, 2001].

Algumas das várias propostas apresentadas pelo AMoRe foram tomadas como ponto de partida. Entretanto, os mapas de diferença de Fourier não permitiram completar a estrutura com sucesso, ou seja, determinar a localização da molécula hóspede e das moléculas de água. Em consequência disto, o refinamento feito com o programa SHELXL [Sheldrick, 1997] não convergiu. Esta dificuldade pode ser atribuída à qualidade ruim dos dados e à baixa relação reflexões/parâmetros. É recomendável que o número de reflexões únicas seja aproximadamente 8 vezes maior do que o número de parâmetros envolvidos no refinamento, mas o experimento realizado obteve apenas 1800 reflexões únicas para um total de 1036 parâmetros. A resolução mínima de 1.312 \AA também está longe de um valor aceitável ($\leq 0.8 \text{ \AA}$).

Uma tentativa ‘*ab initio*’ via métodos diretos também não levou a resultados conclusivos.

Tabela 4.1 – Resultados cristalográficos para o composto β -CD:TMDP

Fórmula molecular	$C_{42}H_{70}O_{35} \cdot C_{13}H_{16}N_2 \cdot 10 H_2O$
Peso molecular	1505.34
Coloração	Incolor
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo de espaço	C 2/m
Z	4
Dimensões da célula unitária	
a (Å)	19.447(4)
b (Å)	24.145(5)
c (Å)	16.895(4)
α (°)	90
β (°)	103.75(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	7671
Densidade calculada (g cm ⁻³)	1.303
μ_{calc} (mm ⁻¹)	0.99
Coleta de dados	
d_{min} (Å)	1.312
F (000)	3200
T (K)	100
Total de reflexões	15542
Reflexões únicas	1800 (pares de Friedel mesclados)
Reflexões únicas com $F \geq 4\sigma$	1328

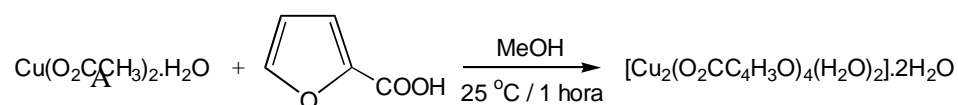
Devido à indisponibilidade de um equipamento adequado, um conjunto de dados satisfatório não pôde ser obtido e por isso a estrutura não foi resolvida. Novas tentativas de abordagem do problema de determinação e refinamento da estrutura estão previstas. Nessa etapa, será coberta uma área bem maior do espaço recíproco a fim de aumentar o número de reflexões únicas. O uso de radiação $K\alpha$ do Mo ($\lambda=0.7107$ Å) permitirá coleta em ângulos mais altos, melhorando também a resolução.

4.4 – O composto $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Carboxilatos de Cu(II) são complexos bimetálicos nos quais os ligantes carboxilato ($\text{C}_5\text{O}_3\text{H}_4^-$) atuam em ponte entre dois sítios metálicos, adotando uma estrutura em forma de gaiola. Compostos desta natureza são bastante estudados em virtude do interesse inerente aos aspectos estruturais, assim como pela possibilidade de exibirem atividade antiinflamatória, catalítica e propriedades associadas aos cristais líquidos [Bardet M., 1995].

4.4.1 – Síntese

Monocristais de coloração verde-azulada foram obtidos por recristalização em metanol de acordo com o esquema abaixo.



A espectroscopia no infravermelho revela os modos vibracionais dos grupos carboxilatos que indicam sua coordenação em ponte aos sítios metálicos. A curva termogravimétrica evidencia uma perda de massa de 12.2% entre 45 a 80 °C, indicando a saída de 4 moléculas de água para cada $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4$. A termodecomposição ocorre a 270° formando CuO. A curva proveniente da análise DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) acompanha os resultados da TG (*Termogravimetria*), mostrando dois eventos endotérmicos. O primeiro ocorre em torno de 70 °C e o outro em 274 °C, correspondendo respectivamente à perda das moléculas de água e ao rompimento da gaiola. Esses resultados foram obtidos pelos professores Wagner Teles e Flávia Machado do Dep. de Química da UFJF.

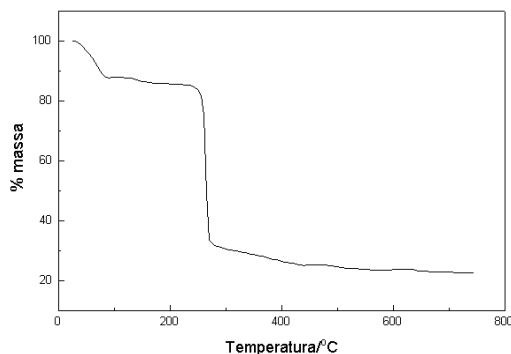


Figura 4.6 – Curva TG do $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

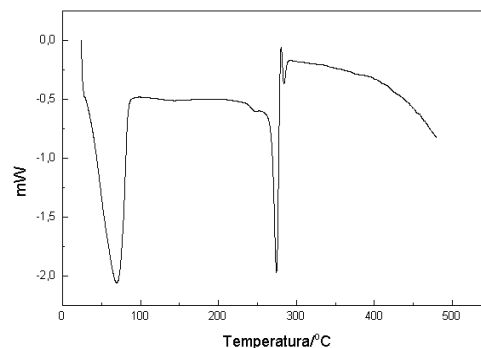


Figura 4.7 – Curva DSC do $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.4.2 – Medidas

A coleta de dados foi feita à temperatura ambiente em um difratômetro Enraf-Nonius CAD4 [Harms, 1995], no Instituto de Física de São Carlos (UFSC). Utilizou-se radiação filtrada Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

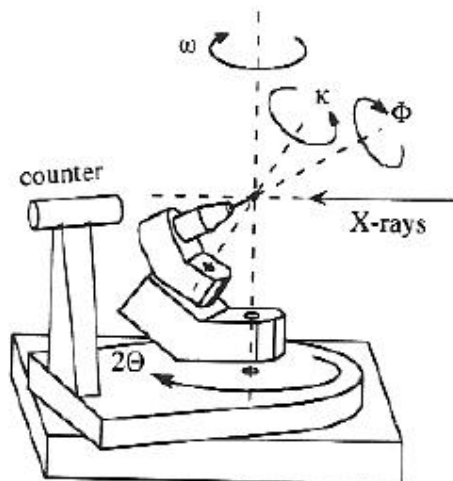


Figura 4.8 – Representação do difratômetro Cad4. O detector move em 2θ e o cristal move nos ângulos κ , φ e ω .

Uma busca aleatória registrou a posição de 25 reflexões que foram usadas para calcular a matriz de orientação. Os parâmetros de rede, encontrados no grupo espacial $P2_1$, estão listados a seguir.

$$a = 10.132(2) \text{ \AA}; \quad b = 13.045(3) \text{ \AA}; \quad c = 20.023(1) \text{ \AA}; \quad \beta = 90.90(1)^\circ$$

Foram registradas 5575 reflexões sendo 5255 únicas (pares de Friedel não mesclados) atingindo uma resolução máxima de 1.344 \AA . O programa de controle acusou assimetria no perfil da maioria das reflexões mesmo após uma tentativa de centragem.

A redução de dados, incluindo as correções de absorção e extinção, foi feita usando o pacote de programas WingX [Farrugia, 1999].

4.4.3 – Análise dos dados e resultados

Os átomos de cobre e alguns oxigênios do complexo $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram encontrados via interpretação da função de Patterson, utilizando o programa SHELXD [Sheldrick, 2002]. Os átomos restantes foram encontrados via diferença de síntese de Fourier, intercalada entre ciclos de refinamento por método de mínimos quadrados.

A estrutura cristalina, refinada no grupo $P2_1$ com $Z=4$, mostra que cada átomo de cobre possui um ligante *aqua* coordenado na posição axial. A análise termogravimétrica pressupõe ainda a presença de 4 águas extras na unidade assimétrica mas elas não puderam ser localizadas com certeza. A diferença de Fourier propõe 8 picos destacados, divididos por faixa de valores em dois grupos de 4. A tentativa de associar os picos do primeiro grupo como oxigênios leva a inconsistências que indicam um poder de espalhamento menor do que o sugerido. Esse fato, associado à presença dos outros 4 picos mais fracos, pode ser

interpretado como desordem ocupacional das águas. Entretanto, um modelo simples de ocupação $\frac{1}{2}$ em cada sítio não melhorou significativamente o índice de convergência, indicando uma distribuição mais complexa.

Como podemos ver na figura 4.9, cada molécula $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ pode ser dividida em uma gaiola central e 4 anéis representantes do grupo furóico ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$). Os anéis são conectados à estrutura central por uma ligação simples que, à temperatura ambiente, permite liberdade rotacional. Esta liberdade de rotação caracteriza uma desordem dinâmica e é traduzida como um fator de deslocamento atômico excessivamente grande e um desvio nas distâncias médias de ligação.

O refinamento da estrutura convergiu com índice residual $R = 0.066$ usando 4387 reflexões com $|F(\mathbf{h})|^2 > 2\sigma(\mathbf{h})$, sendo conveniente a imposição de alguns vínculos em distâncias e ângulos nos anéis furóicos. Os resultados estruturais estão apresentados na tabela 4.2. As coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento anisotrópico estão listados no apêndice II.

O limite de resolução da medida somado aos problemas de desordem impossibilitou a localização dos átomos de hidrogênio nos mapas de diferença de Fourier. A introdução desses átomos em posições calculadas certamente melhoraria a qualidade do ajuste mas optou-se por não utilizar este recurso.

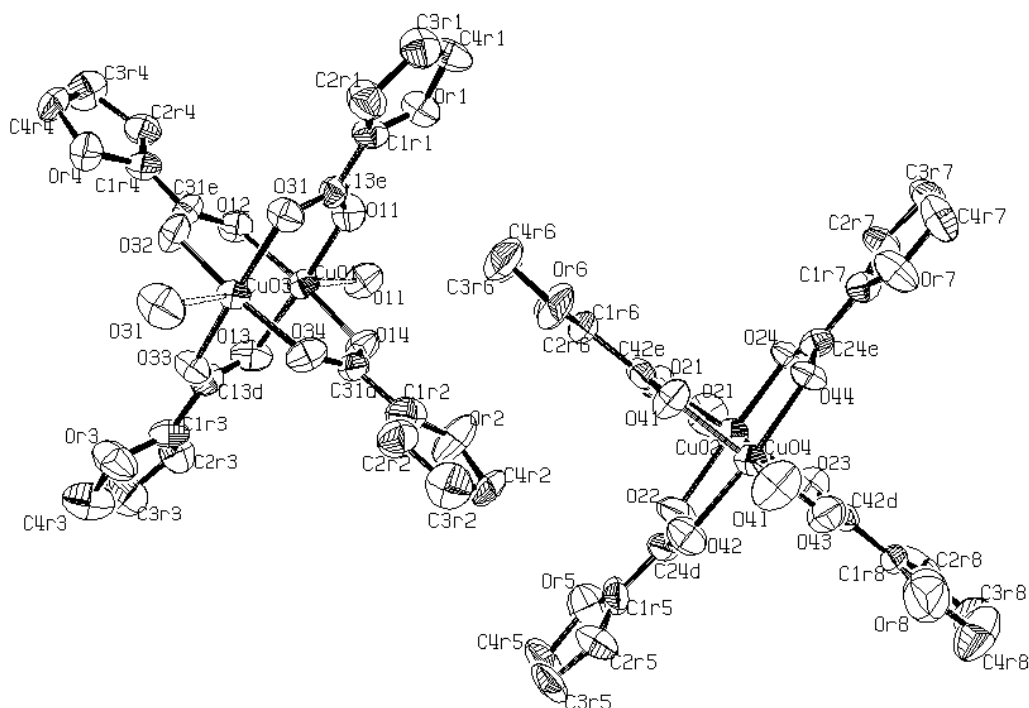


Figura 4.9 – Unidade assimétrica do cristal de $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As moléculas de água desordenadas e os átomos de hidrogênio não estão representados. Figura gerada pelo programa OrtepIII [Farrugia, 1997]; elipsóides desenhados com 50% de probabilidade.

Tabela 4.2 – Resultados cristalográficos para o composto $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fórmula molecular	$\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Peso molecular	643.44
Coloração	Verde azulado
Tamanho do cristal (mm)	0.25 x 0.275 x 0.325
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo de espaço	$P 2_1$
Z	4
Dimensões da célula unitária	
a (Å)	10.132(2)
b (Å)	13.045(2)
c (Å)	20.023(1)
α (°)	90
β (°)	90.90(1)
γ (°)	90
V (Å ³)	2646.2
Densidade calculada (g cm ⁻³)	1.615
μ_{calc} (mm ⁻¹)	2.66
Coleta de dados	
d_{min} (Å)	1.344
F (000)	1304.0
T (K)	293
Total de reflexões	5575
Reflexões únicas	5255
Reflexões únicas com $F \geq 4\sigma$	4387
R_{int}	0.0266
Correção de absorção	Numérica por faces indexadas
Refinamento	
Parâmetros	685
Vínculos	97
R	0.0771
R_{obs}	0.0661

Estão programadas novas medidas utilizando radiação K_{α} do Mo ($\lambda = 0.7107$ Å) que permitirão uma melhora significativa da resolução. Espera-se que com esse novo conjunto de dados o modelo possa ser aprimorado, desta vez incluindo os átomos de hidrogênio e melhorando o índice de convergência. Ainda assim, os resultados cristalográficos obtidos até então são bastante satisfatórios e foram apresentados na **XXVI Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química** e na **XVI Reunião anual da Sociedade Brasileira de Cristalografia**. Um artigo para apresentação desse trabalho já está sendo preparado e será enviado assim que as novas medidas forem analisadas.

4.5 – O composto $C_8H_9O_2N_3$ – SAS

A literatura recente traz inúmeros trabalhos sobre a crescente importância das semicarbazonas e seus complexos metálicos, principalmente como anticonvulsivantes [Dimmock, 2000]. Compostos derivados de arilsemicarbazonas apresentam atividade no sistema nervoso central, como anticonvulsivantes e para prevenção e tratamento de epilepsias [Kadaba, 1999]. Neste trabalho investigamos a estrutura cristalográfica do composto salicilaldeído semicarbazona (SAS) assim como a sua posterior aplicação em cobaias epiléticas para testes de atividade.

4.5.1 – Síntese

O salicilaldeído semicarbazona foi preparado através da reação de condensação entre cloridrato de semicarbazida, acetato de sódio e salicilaldeído em proporções equimolares, numa mistura de água e etanol. Após 6 horas, formou-se um precipitado branco que foi filtrado, lavado com etanol e éter e secado sob vácuo. O produto foi caracterizado através de seu ponto de fusão e espectroscopia de absorção.

4.5.2 – Medidas

As medidas de difração de raios X foram realizadas pelo Dr. Carlos B. Pinheiro na Universidade de Lausanne (Suíça). Os dados foram coletados à temperatura ambiente usando um difratômetro Stoe-IPDS equipado com um detector de área; a radiação $Mo K_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) foi usada. O sistema de aquisição de dados é análogo ao do equipamento marCCD usado para a amostra β -CD:TMDP; enquanto o cristal gira em torno do eixo da cabeça goniométrica (ângulo φ), o detector CCD registra as imagens (figura 4.5).

Um total de 300 imagens foi registrado com um intervalo de oscilação de 1° entre elas. O detector permaneceu a uma distância de 70mm da amostra permitindo uma resolução máxima de 0.81 \AA . Os programas INDEX e CELL foram utilizados para determinação dos parâmetros de rede e indexação das reflexões; a conversão das imagens para intensidades integradas foi feita com o programa INTEGRATE [Stoe&Cie, 1997].

Devido ao tamanho reduzido da amostra e, principalmente, ao baixo coeficiente de absorção do composto ($\mu = 0.105 \text{ mm}^{-1}$), correções de absorção não foram aplicadas.

4.5.3 – Análise dos dados e resultados

A determinação da estrutura foi feita com o auxílio do programa SHELX97 [Sheldrick, 1997] via métodos diretos. Como a molécula estudada tem poucos átomos, essa abordagem foi muito bem sucedida. O SAS se cristaliza com simetria

monoclínica, grupo de espaço $C2/c$ e parâmetros de rede $a = 13.225(3)$; $b = 5.271(1)$; $c = 24.919(5)$; $\beta = 104.12(3)$, tendo 8 unidades de $C_8H_{10}O_2N_3$ por célula unitária. O refinamento convergiu satisfatoriamente e os resultados cristalográficos estão apresentados na tabela 4.3. As coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento anisotrópico estão listados no apêndice II.

O SAS foi testado em ratas com susceptibilidade epiléptica audiogênica (WARs) [Doretto, 1998] nas doses de 50, 75, 100 e 200 mg/Kg, por via intraperitoneal. Os testes foram realizados pela Prof. Heloísa Beraldo do Dep. de Química da UFMG e os resultados obtidos não foram satisfatórios.

Um estudo que revela que ratos epilépticos têm os níveis de zinco diminuídos no plasma sanguíneo [Garcia-Cairasco, 1990] despertou o interesse por complexos deste metal. Nesse sentido, novos esforços serão feitos, investindo na cristalização e nos testes de atividade para complexos de zinco e salicilaldeído semicarbazona na esperança de se obter uma melhor resposta orgânica. Os resultados cristalográficos e bioquímicos alcançados até então foram apresentados na **XXIII Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química**.

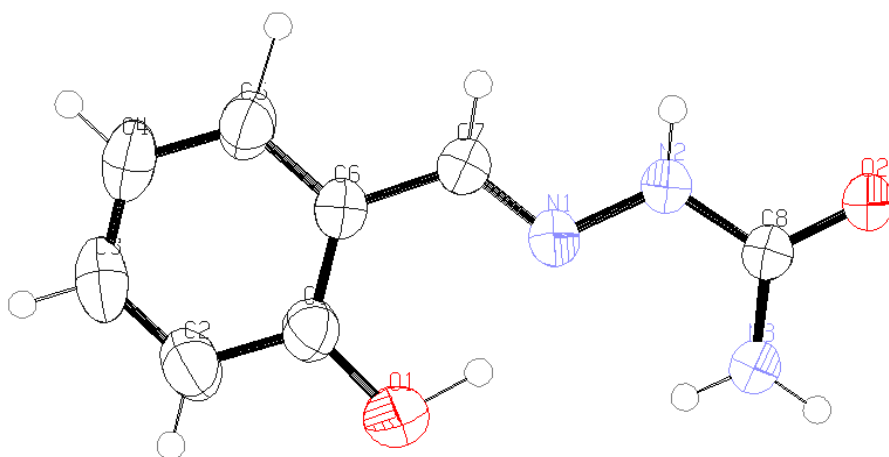


Figura 4.10 - – Unidade assimétrica do cristal de $C_8H_9O_2N_3$ (SAS). Figura gerada pelo programa OrtepIII [Farrugia, 1997]; elipsóides desenhados com 50% de probabilidade.

Tabela 4.3 – Resultados cristalográficos para o composto C₈H₉O₂N₃

Fórmula molecular	C ₈ H ₉ O ₂ N ₃
Peso molecular	179.2
Coloração	Incolor
Tamanho da amostra (mm)	0.21 x 0.27 x 0.39
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo de espaço	C 2/c
Z	8
Dimensões da célula unitária	
<i>a</i> (Å)	13.225(3)
<i>b</i> (Å)	5.271(1)
<i>c</i> (Å)	24.919(5)
β (°)	104.12(3)
V (Å ³)	1685(1)
Densidade calculada (g cm ⁻³)	1.41
μ _{calc} (mm ⁻¹)	0.105
Coleta de dados	
<i>d</i> _{min} (Å)	
F (000)	751.8
T (K)	292
Total de reflexões	9229
Reflexões únicas	1616
Reflexões únicas com F ≥ 4σ	1285
<i>R</i> _{int}	0.0718
Correção de absorção	Não aplicada
Refinamento	
Parâmetros	126
Vínculos	0
<i>R</i>	0.051
<i>R</i> _{obs}	0.040

4.6 – Compostos de tiossemicarbazonas

Tiossemicarbazonas e seus complexos metálicos apresentam uma grande variedade de aplicações farmacológicas [West *et al.*, 1991] [West *et al.*, 1993]. Compostos α (N)-heterociclo tiossemicarbazonas derivados de 2-formil e 2-acetilpiridina têm sido bastante investigados como agentes antivirais e antitumorais mas pouca atenção tem sido dada aos análogos de 2-benzoilpiridina. Deste último, alguns complexos de cobre foram preparados e sua atividade contra os fungos patogênicos *Aspergillus niger* e *Paecilomyces variotii* foi demonstrada [West *et al.*, 1995].

Por outro lado, complexos de estanho são conhecidos por serem potenciais antitumorais, bactericidas e fungicidas [Kovalá-Demertzi, 1995] [Kemmer, 1998] [Gielen, 1998]. A coordenação do estanho com tiossemicarbazonas pode, em princípio, resultar em complexos com propriedades terapêuticas.

Nesse trabalho foi realizada a síntese e a caracterização estrutural da N(4)-fenil-2-benzoilpiridina tiossemicarbazona ($C_{19}H_{16}N_4S$) e seu complexo de estanho $SnCl(L)(C_4H_9)_2$, onde (L) representa o ligante. Também foi investigada a atividade fungicida dos dois compostos contra *Candida albicans*.

4.6.1 – Síntese

O ligante $C_{19}H_{16}N_4S$ foi sintetizado dissolvendo-se 2-benzoilpiridina em diclorometano com uma quantidade equimolar de trifluoreto de boro. Após dissolução, adicionou-se a mesma quantidade de N(4')-fenil tiossemicarbazida. Após oito horas em refluxo, formou-se um precipitado amarelo. A mistura foi lavada com uma solução de $NaHCO_3$ e a fase orgânica foi separada, concentrada em rota-vapor e posteriormente precipitada com álcool isopropílico. O precipitado amarelo foi filtrado, lavado com metanol e éter etílico e secado sob vácuo, mantendo-se em dessecador na presença de sílica gel.

O complexo metálico $SnCl(L)(C_4H_9)_2$ foi obtido pela mistura, em solução de etanol, do ligante com $SnCl_2(C_4H_9)_2$ em proporções equimolares. Após 4 horas sob refluxo o precipitado foi lavado com etanol, seguido por éter dietílico e secado sob vácuo.

A síntese e a caracterização espectral (IR, NMR, Mossbauer) dos compostos foi feita pelo grupo da Prof. Heloísa Beraldo do Departamento de Química da UFMG e colaboradores.

4.6.2 – Medidas

Dados para o composto $C_{19}H_{16}N_4S$ foram coletados no difratômetro Enraf-Nonius CAD4 do IFSC, usando radiação $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). A matriz de orientação e os parâmetros de rede foram obtidos através de 25 reflexões

precisamente centradas. Um total de 3303 reflexões (3196 únicas) foi coletado no modo θ - 2θ , atingindo uma resolução máxima de 1.780 Å.

As medidas para o complexo metálico $\text{SnCl(L)(C}_4\text{H}_9)_2$ foram realizadas pelo Dr. Carlos B. Pinheiro na Universidade de Lausanne (Suíça). Os dados foram coletados à temperatura ambiente usando um difratômetro Stoe-IPDS equipado com um detector de área (ver seção 4.5.2); a radiação Mo K_α ($\lambda = 0.71073$ Å) foi usada. As imagens difratadas foram registradas com passos de oscilação de 1.0° entre cada uma e um período de exposição de 6 min/frame. O sistema registrou um $\theta_{\text{max}} = 39.44^\circ$ atingindo uma resolução máxima de 0.56 Å. Foram coletadas 39710 reflexões das quais 20650 são únicas.

Os programas INDEX e CELL foram utilizados para determinação dos parâmetros de rede e indexação das reflexões; a conversão das imagens para intensidades integradas foi feita com o programa INTEGRATE [Stoe&Cie, 1997]. A redução de dados foi aplicada para ambos os compostos utilizando-se o pacote de programas WingX [Farrugia, 1999]. O baixo índice de absorção linear, $\mu = 0.196$ mm^{-1} para o ligante e $\mu = 1.092$ mm^{-1} para o complexo de estanho, não justificou a introdução de correções de absorção em nenhum dos casos.

4.6.3 – Análise dos dados e resultados

As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e a subsequente análise de diferença de Fourier, que revelaram a posição de todos os átomos exceto hidrogênios. O programa SHELXL97 [Sheldrick, 1997] foi usado nas etapas de determinação e refinamento da estrutura. Em ambos compostos, mais de uma opção de grupo de espaço foi proposta nos passos iniciais da análise estrutural. Em cada caso as duas possibilidades mais prováveis foram consideradas.

No refinamento da estrutura do $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$ os grupos de espaço $\text{P2}_1/\text{c}$ e $\text{C2}/\text{m}$ pareciam dar bons resultados. Entretanto, embora algumas reflexões estivessem em conflito com as ausências sistemáticas para uma célula centrada, o grupo monoclinico $\text{C2}/\text{m}$ foi escolhido ($Z=8$). O fato é que nenhuma diferença significativa na estrutura para as duas simetrias foi observada e os resultados de refinamento usando a célula unitária centrada são melhores. Os parâmetros de rede encontrados foram $a = 17.8336(7)$ Å; $b = 9.1202(9)$ Å; $c = 21.864(1)$ Å e $\beta = 105.286(9)^\circ$.

No caso do complexo de estanho as alternativas estavam entre Pn e $\text{P2}_1/\text{n}$. Os valores do índice residual R para ambos os modelos favoreceram a escolha do primeiro. Os resultados finais foram obtidos no grupo de espaço Pn ($Z=4$) e os parâmetros de rede são $a = 9.8353(5)$ Å; $b = 23.898(1)$ Å; $c = 12.421(5)$ Å e $\beta = 105.286(9)^\circ$.

Apesar dos mapas de diferença de Fourier posteriores mostrarem claramente a presença de muitos dos hidrogênios na vizinhança de átomos de carbono e

nitrogênio, optou-se por utilizar posições calculadas e refinar o modelo vinculando os hidrogênios aos átomos ligados a eles.

Os resultados cristalográficos completos estão apresentados na tabela 4.4. As coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento anisotrópico estão listados no apêndice II.

Tabela 4.4 – Resultados cristalográficos para o ligante N(4')-fenil 2-benzoilpiridina tiossemicarbazona $C_{19}H_{16}N_4S$ e seu complexo de estanho $SnCl(L)(C_4H_9)_2$

Fórmula molecular	$C_{19}H_{16}N_4S$	$SnCl(C_{19}H_{16}N_4S)(C_4H_9)_2$
Peso molecular	332.42	600.78
Coloração	Amarelo	Amarelo
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo de espaço	C2/m	Pn
Z	8	4
Dimensões da célula unitária		
a (Å)	17.8336(7)	9.8353(5)
b (Å)	9.1202(9)	23.898(1)
c (Å)	21.864(1)	12.421(5)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	105.286(9)	105.033(4)
γ (°)	90.00	90.00
V (Å ³)	3430.3(4)	2820(1)
Densidade calculada (g cm ⁻³)	1.287	1.411
μ_{calc} (mm ⁻¹)	0.196	1.092
Coleta de dados		
d_{min} (Å)	1.780	0.560
F (000)	1392	1079
T (K)	293	293
Total de reflexões	3303	39710
Reflexões únicas	3196	20650
Reflexões únicas ($F \geq 4\sigma$)	2556	9665
R_{int}	0.0374	0.0340
Correção de absorção	Não aplicada	Não aplicada
Refinamento		
Parâmetros	217	613
Vínculos	0	2
R	0.0517	0.1016
R_{obs}	0.0402	0.0373

A atividade antifúngica foi determinada pelo método de difusão em disco de papel, usando diluições em duplicata. A tiossemicarbazona livre mostrou significativa atividade antifúngica. A atividade diminui ou se perde nos complexos, seja porque o ligante não está disponível para agir no microorganismo, seja porque no complexo a lipofílicidade (e a capacidade de atravessar a membrana) diminui [Farrel, 2002]. A tabela 4.5 mostra os resultados dos testes de atividade.

Tabela 4.5 - Atividade antifúngica para o ligante N(4')-fenil 2-benzoilpiridina tiossemicarbazona $C_{19}H_{16}N_4S$ e seus complexo de estanho $SnCl(L)(C_4H_9)_2$ contra *Candida albicans*.

Concentrações (ppm)	Halos de inibição	
	$C_{19}H_{16}N_4S$	$[Sn(2Bz4Ph)Bu_2Cl]$
200	6.0	7.0
400	8.0	7.5
600	9.0	8.0
800	9.0	8.0
1000	10.0	8.0
2000	11.0	7.5
4000	11.0	7.5
5000	11.0	8.0
6000	10.5	8.0

*6,0 = ausência de atividade

Um artigo contendo dados completos sobre os trabalhos realizados com os compostos de tiossemicarbazonas está sendo preparado para publicação (“*Tin(IV) Complexes of N(4)-phenyl-2-benzoylpyridine thiosemicarbazone: Spectral Characterization, Structural Studies and Antifungal Activity*”). Além dos resultados descritos neste capítulo, estão inclusos no artigo outros dois complexos de estanho e $C_{19}H_{16}N_4S$ com quantidades diferentes de cloro, assim como a caracterização espectral (IR, NMR e Mossbauer) de todos os quatro compostos.

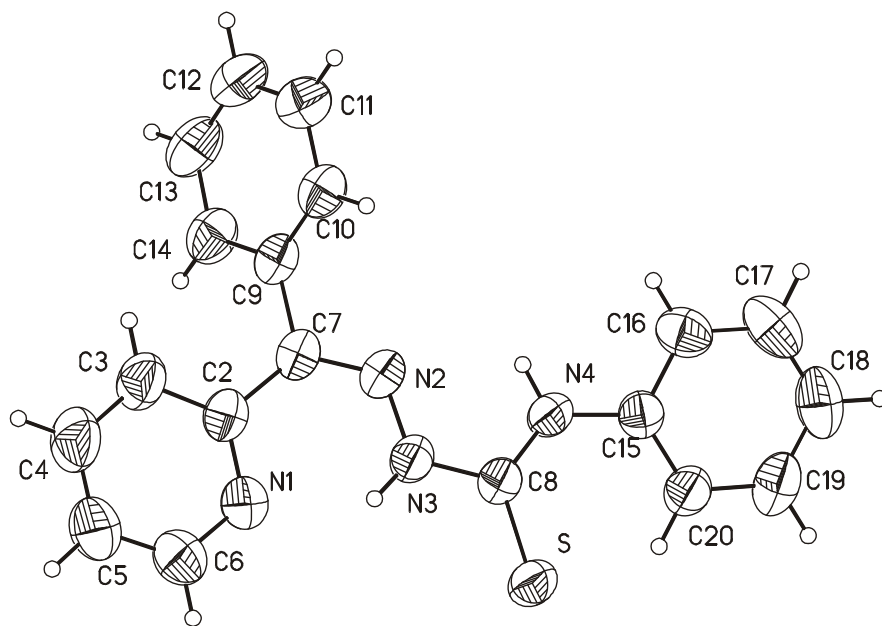


Figura 4.11 - - Unidade assimétrica do cristal de $C_{19}H_{16}N_4S$. Figura gerada pelo programa OrtepIII [Farrugia, 1997]; elipsóides desenhados com 50% de probabilidade.

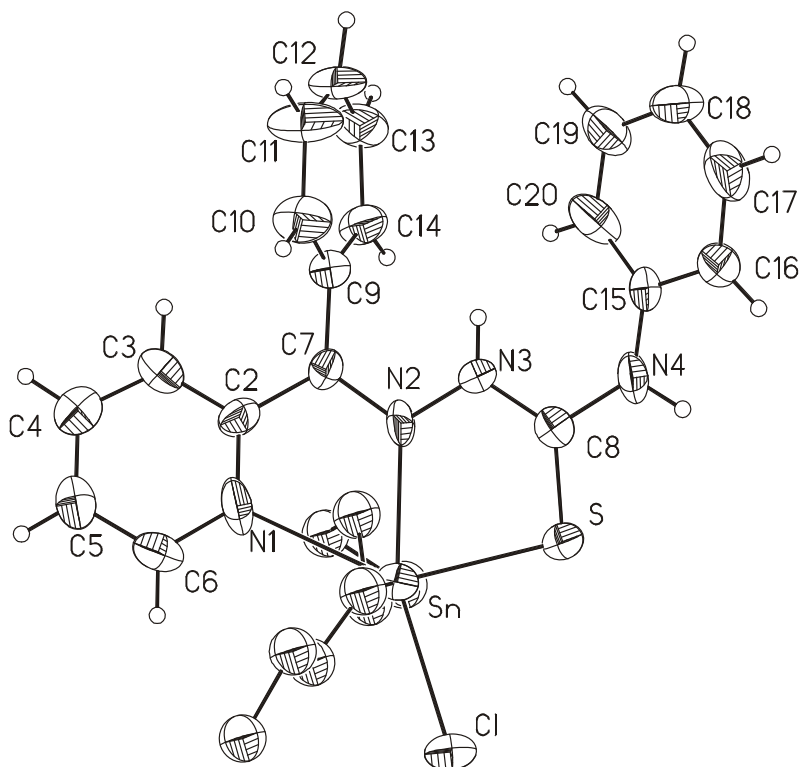


Figura 4.12 - - Vista em perspectiva da molécula $SnCl(C_{19}H_{16}N_4S)(C_4H_9)_2$. A unidade assimétrica do cristal contém duas moléculas não equivalentes por simetria. Para maior clareza os átomos dos grupos butil não foram nomeados e os hidrogênios correspondentes foram omitidos. Figura gerada pelo programa OrtepIII [Farrugia, 1997]; elipsóides desenhados com 50% de probabilidade.

Capítulo 5

Conclusão

Este trabalho teve como linha mestra a aprendizagem do formalismo envolvido no estudo da cristalografia e suas aplicações, culminando no domínio de diferentes técnicas de obtenção e análise de dados. Os estudos realizados abrangeram metodologias importantes, amplamente utilizadas na determinação de estruturas de moléculas orgânicas de diversos tamanhos.

O primeiro composto estudado, denominado SAS, pode ser classificado como pertencente a uma classe de pequenas moléculas orgânicas chamadas semicarbazonas, que apresentam propriedades anticonvulsivantes. A determinação da estrutura, via métodos diretos, se mostrou eficaz e a qualidade dos dados permitiu uma convergência muito boa no refinamento. De acordo com o esperado, correções de absorção não foram relevantes, uma vez que a estrutura contém poucos átomos, todos de baixo número atômico. O SAS se cristaliza com simetria monoclinica, grupo de espaço $C 2/c$ e parâmetros de rede $a = 13.225(3)$; $b = 5.271(1)$; $c = 24.919(5)$; $\beta = 104.12(3)$, tendo 8 unidades de $C_8H_{10}O_2N_3$ por célula unitária. O refinamento alcançou um índice de convergência $R_{obs} = 0.040$ ($F^2 \geq 2\sigma$), considerado bastante satisfatório.

Os testes de atividade do SAS em ratos epiléticos indicaram resultados não satisfatórios. Acredita-se que complexos de zinco desse composto possam apresentar uma melhor resposta orgânica e estudos nesse sentido já estão sendo feitos. Duas conformações diferentes de complexos Zn:SAS já foram cristalizadas pelo grupo da Prof. Heloísa Beraldo (Dep. Química - UFMG); os trabalhos para a determinação da estrutura e testes de atividade ainda estão em andamento. Os resultados cristalográficos e bioquímicos alcançados até então foram apresentados na XXIII Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química.

O segundo composto é um complexo dimérico bimetálico e, devido à presença dos átomos de Cobre, a abordagem escolhida para determinação da estrutura foi a interpretação da função de Patterson, via método do átomo pesado. A estrutura foi determinada com sucesso, estando em perfeita harmonia com os dados analíticos e espectroscópicos. O composto se cristaliza com simetria monoclinica, grupo de espaço $P2_1$ ($Z=2$) e parâmetros de rede $a = 13.225(3)$; $b = 5.271(1)$; $c = 24.919(5)$; $\beta = 104.12(3)$, tendo 4 unidades de $Cu_2(O_2CC_4H_3O)_4(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ por célula unitária. O refinamento alcançou um índice de convergência $R = 0.066$ ($F^2 \geq 2\sigma$). O limite de resolução da medida associado à dificuldade de um modelo com desordem impossibilitaram uma convergência ainda maior. Novas medidas com radiação $K\alpha$ do Mo ($\lambda=0.7107 \text{ \AA}$) melhorarão significativamente a

resolução e por conseguinte a convergência. Espera-se que esse tipo de composto possua propriedade catalítica e/ou antiinflamatória mas isto ainda não foi investigado. Esse trabalho foi apresentado na XXVI Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química e na XVI Reunião anual da Sociedade Brasileira de Cristalografia. Um artigo para apresentação desse trabalho já está sendo preparado e será enviado assim que as novas medidas forem analisadas.

Como resultado de uma interação com os professores Wagner Telles e Flávia Machado, pesquisadores do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, surgiu a idéia de se estudar um composto de inclusão de propriedades químicas e farmacológicas muito interessantes chamado β -CD:TMDP. Este composto pode ser caracterizado como uma molécula média, contendo 208 átomos por unidade assimétrica e um total de 832 átomos na célula unitária.

Estudos preliminares feitos na câmara de precessão revelaram que o composto cristaliza no grupo de espaço C 2/m com parâmetros de rede $a = 19 \text{ \AA}$, $b = 24 \text{ \AA}$, $c = 17 \text{ \AA}$ e $\beta = 103^\circ$. Dificuldades com a decomposição dos cristais em baixa umidade foram vencidas selando a amostra em um capilar junto com um pouco da solução mãe.

Um projeto foi submetido ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para a medida do β -CD:TMDP e a linha XRD2 foi cedida para esse propósito. Entretanto, o equipamento não estava preparado para realizar medidas em monocristais e mesmo após 4 dias de trabalho não foi possível obter nenhum resultado. Um relatório do projeto foi encaminhado ao LNLS na esperança de que o controle da linha seja redesenhado para possibilitar medidas em monocristais.

Com a ajuda da Dra. Beatriz Guimarães, do grupo de Cristalografia de Proteínas do LNLS, as amostras foram finalmente medidas na linha CPr. Devido a limites do equipamento, adequado para o estudo de proteínas, não foi possível coletar um número suficiente de reflexões únicas. A determinação da estrutura revelou-se um verdadeiro desafio. Tentativas de resolução por métodos diretos não chegaram a nenhum resultado. A aplicação do método de substituição molecular foi bem sucedida, conseguindo localizar e orientar a unidade de β -ciclodextrina na célula unitária mas a molécula convidada, TMDP, não pode ser localizada devido à qualidade ruim dos dados. Os parâmetros de rede determinados através desse conjunto de dados confirmaram os resultados da precessão e aumentaram a precisão para: $a = 19.447(4) \text{ \AA}$, $b = 24.145(5) \text{ \AA}$, $c = 16.895(4) \text{ \AA}$ e $\beta = 103.75(3)^\circ$.

Com a recente disponibilização de um difratômetro SIEMENS P4 no Laboratório de Cristalografia do Dep. de Física da UFMG, novas medidas serão feitas. O equipamento possui um controlador de temperatura ($T_{\min} = 110\text{K}$) e utiliza radiação K_α de Mo ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), que permite cobrir uma área bem maior do espaço recíproco. Com este novo conjunto de dados, espera-se determinar e refinar a estrutura do β -CD:TMDP.

Um trabalho bastante interessante foi feito em parceria com a Prof. Heloísa Beraldo sobre a caracterização estrutural do composto N(4)-fenil-2-benzoilpiridina tiossemicarbazona ($C_{19}H_{16}N_4S$) e um dos seus complexos de estanho

(SnCl(C₁₉H₁₆N₄S)(C₄H₉)₂). Mesmo com a baixa resolução das medidas, a estrutura da pequena molécula de tiossemicarbazona foi determinada com sucesso ($R_{\text{obs}} = 0.040$). O refinamento se deu no grupo C2/m ($Z=8$) com parâmetros de rede $a = 17.8336(7)$ Å, $b = 9.1202(9)$ Å, $c = 21.864(1)$ Å e $\beta = 105.286(9)$ °. O complexo de estanho, que visualmente parecia ser centrossimétrico, atingiu uma convergência maior no grupo de espaço Pn do que no grupo P2/n, inicialmente proposto. Os parâmetros de rede encontrados foram $a = 9.8353(5)$ Å, $b = 23.898(1)$ Å, $c = 12.421(5)$ Å e $\beta = 105.286(9)$ °. O índice de convergência atingido foi $R_{\text{obs}} = 0.037$.

Outras duas conformações de complexos de estanho e C₁₉H₁₆N₄S foram obtidas pelo grupo da Prof. Heloísa Beraldo. Todos os quatro compostos foram completamente caracterizados via espectroscopia no infravermelho, NMR e Mossbauer. Testes de atividade fungicida contra *Candida albicans* foram feitos usando a tiossemicarbazona livre e os 3 complexos de estanho. Os resultados mostram que a primeira tem uma eficiência superior, provavelmente porque a complexação com o estanho diminui a sua capacidade de agir no organismo tanto quimicamente quanto fisicamente (diminuindo a sua capacidade de atravessar membranas). Um artigo sobre esse trabalho (“*Tin(IV) Complexes of N(4)-phenyl-2-benzoylpyridine thiosemicarbazone: Spectral Characterization, Structural Studies and Antifungal Activity*”) está sendo preparado e será submetido em breve.

De uma maneira sucinta, pode-se dizer que o presente trabalho tem o mérito de ter permitido o tratamento do problema de estudos estruturais de cristais por difração de raios X, usando diferentes equipamentos e diferentes métodos de abordagem. O fato do difratômetro P4 do nosso laboratório ter estado com defeito durante todo o curso dos trabalhos exigiu uma busca por outros equipamentos. O contato com instrumentação tão variada (linhas XRD2 e CPr do LNLS, difratômetro CAD4 do IFSC) foi bastante enriquecedor do ponto de vista da formação e conhecimentos em possibilidades de medida. O uso de diferentes programas de computador nas diversas etapas do trabalho permitiu uma visão ampla de várias ferramentas disponíveis. Também foi muito importante ter contato com métodos de solução de estrutura eficientes tanto para compostos orgânicos (métodos diretos), organometálicos (Patterson) e moléculas médias (substituição molecular). Por fim, a gama de conhecimentos e técnicas aprendidas durante o curso desse trabalho propiciou uma formação abrangente na área de cristalografia estrutural que poderá ser utilizada nas mais diversas áreas da ciência.

Referências Bibliográficas

- Ashcroft N. W. (1976). *Solid state physics*, New York : Holt, Rinehart and Winston.
- Azaroff L. V. (1955). *Acta Crystallographica*, **8**, 701.
- Bardet M., Maldivi P., Godquin A., Marchon J. (1995), *Langmuir*, **11**, 2306.
- Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F. (1977). *Quantum Mechanics*, New York: Wiley.
- Crisma M., Fornasier R., Marcuzzi F. (2001). *Carbohydrate Research*, **333**, 145
- De Meulenaer J., Tompa M. (1965). *Acta Crystallographica*, **19**, 1014.
- Dimmock J. R., Vashishtha S. C., Stables J. P. (2000). *Eur. J. Med. Chem.*, **35**, 241.
- Doretto M. C., Garcia-Cairasco N., Pimenta N. J., Souza D. A., Tatsuo M. A. (1998). *Neuroreport*, **9**, 2415
- Eisberg R. M., Resnick R.(1928). *Física Quântica: átomos; moléculas; sólidos; núcleos e partículas*.
- Farrel N. (2002). *Coordination Chemistry Reviews*, **232**, 1.
- Farrugia L. J. (1997), *Journal of Applied Crystallography*, **30**, 565.
- Farrugia L. J. (1999), *Journal of Applied Crystallography*, **32**, 837.
- Garcia-Cairasco N., Doretto M. C., Lobo R. B. (1990). *Epilepsia*, **31**, 815.
- Giacovazzo C. (1980). *Direct methods in crystallography*, Academic, London.
- Giacovazzo C. (1992), *Fundamentals of Crystallography*, Oxford press.
- Harata K. (1998), *Chemical Reviews*, **98**, 1803.
- Harker D. (1936). *Journal of Chemical Physics*, **4**, 381.
- Harker D., Kasper J. S. (1948). *Acta Crystallographica*, **1**, 70.
- Harms K., Wocadlo S. (1995) *XCAD-4. Program for Processing CAD-4 Diffractometer Data*. University of Marburg, Germany.
- Henry N. F. M., Lonsdale K. (1952). *International tables for x-ray crystallography*, Vol I., Kynock:Birmingham.
- <http://eagle.mmid.med.ualberta.ca/tutorials/MR> - Molecular replacement class
- <http://www.doe-mbi.ucla.edu/Services/Twinning> - Merohedral Crystal Twinning Server.
- <http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/MolRep> - Protein Crystallography Course

- Ibers J. A., Hamilton, W. C. (1973). *International tables for x-ray crystallography*, Vol IV, Kynock:Birmingham.
- Jackson J. D. (1962). *Classical Eletrodynamics*, New York: Wiley.
- Kadaba P. K., Lin Z. (1999). US Patent US5942527.
- Kahn R., Fourme R., Gadet A., Janin J., Dumas C., Andre D. (1982). *Journal of Applied Crystallography*, **15**, 330.
- Karle J., Hauptman H. (1950). *Acta Crystallographica*, **3**, 181.
- Kasper J. S., Lonsdale K. (1959). *International tables for x-ray crystallography*, Vol II., Kynock:Birmingham.
- Kokkinou A., Yannakopoulou K., Mavridis I. M., Mentzafos, D. (2001). *Carbohydrate Research*, **332**, 85.
- Larson A. C. (1967). *Acta Crystallographica*, **23**, 664.
- Leslie, A.G.W. (1992). Joint CCP4 + ESF-EAMCB *Newsletter on Protein Crystallography*, **26**.
- Lipson H. (1959). *International tables for x-ray crystallography*, Vol II.(ed. Kasper & Lonsdale), Kynock: Birmingham.
- Luger P. (1980). *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals*, New York: W de Gruyter.
- Macgillavry C. H., Rieck G. D., Lonsdale K. (1962). *International tables for x-ray crystallography*, Vol III., Kynock:Birmingham.
- Makedonopoulou S., Mavridis I. M. (2001). *Carbohydrate Research*, **335**, 213
- Navaza J.(1994). *Acta Crystallographica*, **A50**, 157
- Nepogodiev S. A.; Stoddart J. F. (1998) *Chemical Reviews*, **98**, 1959.
- Saenger W., Jacob J., Gessler K., Steiner T., Hoffmann D.,Sanbe, H. Koizumi, K.Smith S. M., Takaha T. (1998). *Chemical Reviews*, **98**, 1787.
- Sayre D. (1952). *Acta Crystallographica*, **5**, 60.
- Schneider T. R., Sheldrick G. M. (2002) *Acta Cryst. D*, **58**, 1772.
- Sheldrick, G. M. (1985). *Crystallographic Computing*, Oxford Press.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis* (Release 97-2). University of Göttingen, Germany
- Speziali, N. L. *Introdução à cristalografia de raios X*. Notas de aula.
- Steiner T., Koellner G. (1994), *Journal of American Chemical Society*, **116**, 5122.
- Stoe& Cie GmbH Darmstadt (1997). IPDS Software Manual, ver. 2.87, Germany
- Szabo A., Ostlund N. S. (1982). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, New York: Macmillan.
- Szejtli J. (1998). *Chemical Reviews*, **98**, 1743

Thijssen J. M. (1999). *Computational Physics*.

West D. X., Ives J. S., Krejci J., Salberg M., Zumbahlen T. L., Bain G., Liberta A., Martinez J. V., Ortiz S. H., Toscano R. (1995). *Polyhedron*, **14**(15-16), 2189.

West D. X., Liberta A. E., Padhye S. B., Rajeev R. C., Sonawane P. B., Kumbhar A. S. and R. G. Yerande (1993). *Coord. Chem. Rev.*, **123**, 49.

West D. X., Padhye S. B. and Sonawane P. S. (1991). *Struct. and Bond.*, **76**, 1.

Wilson A. J. C. (1950). *Acta Crystallographica*, **3**, 397.

Apêndice I

A técnica de precessão em cristalografia de raios X

1. Introdução

Em 1938 W.F. de Jong e J. Bouman publicaram em uma série de artigos uma maneira de registrar em filme fotográfico, regiões do espaço recíproco sem distorção [Jong & Bouman, 1938]. A solução baseia-se em isolar com uma tela contendo uma fenda em forma de anel, um conjunto de reflexões de um mesmo plano do espaço recíproco. Para isso, mantém-se um índice constante e então move-se o filme de forma a espalhar os dois índices remanescentes sobre as duas dimensões do filme. Diferente do método de Weissenberg, nenhuma transformação é necessária, a fotografia obtida é a réplica ampliada do extrato (plano) selecionado.

Pouco tempo depois M. J. Buerger construiu, baseado no princípio de Jong e Bouman, a câmara de precessão Mark I que foi aperfeiçoada para o modelo que conhecemos hoje chamado MarkII.

The Mark II precession instrument

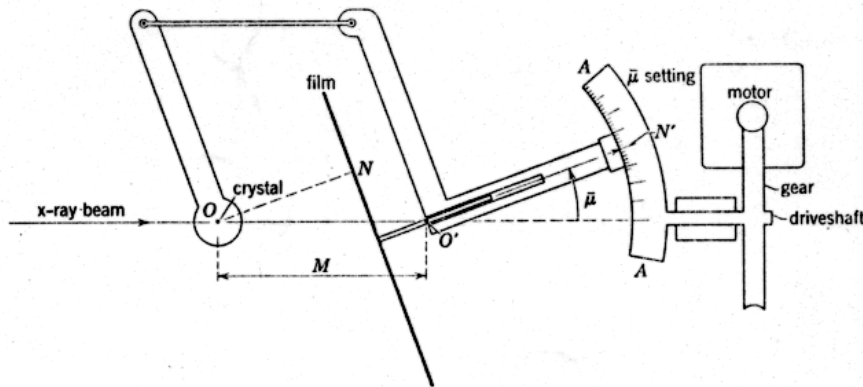


Figura 1 – Câmara de precessão MarkII. O eixo ON está sempre paralelo a O'N' garantindo que o cristal precesse em sincronismo com o filme. (Extraída de Buerger, 1964)

2. O uso da câmara de precessão

2.1 Estudos preliminares

A escolha de uma boa amostra é essencial para a obtenção de bons resultados. Um cristal puro deve apresentar coloração homogênea quando analisado por polarizadores cruzados e escurecer 2 vezes ao ser girado 360°.

Características como o hábito do cristal, ângulo entre faces e corte podem ajudar a determinar a orientação do cristal. Geralmente, pelo menos uma das direções principais é paralela a uma aresta da amostra, sendo recomendável se colar a haste de sustentação do cristal na direção de um destes eixos. Este tipo de atitude não é estritamente necessária, mas devido às limitações de ajuste da cabeça goniométrica ($\pm 20^\circ$) pode não ser possível orientar o cristal caso ele esteja colado “torto” demais.

2.2 Centrando o cristal

Durante o movimento de precessão o cristal deve se manter dentro do feixe. Ao encaixar a cabeça goniométrica no aparelho o cristal pode estar (e normalmente estará) ligeiramente descentralizado. Visto isso, ele deve ser ajustado usando a técnica seguinte.

Olhando através das lentes do aparelho, coloca-se o cristal no foco. Caso ele esteja descentralizado, ao girar o dial percebe-se um movimento em relação ao centro da ocular e também acontecerá uma flutuação no foco. Para corrigir isto, deve-se rodar o dial até que uma das direções de translação da cabeça goniométrica (um dos parafusos de translação) esteja perpendicular à linha de visão. Nesta posição o cristal aparecerá fora do centro do campo. Através do parafuso de translação na cabeça goniométrica o cristal deve ser trazido até o centro da ocular. A seguir, o dial deve ser girado até que a segunda direção de translação esteja perpendicular à linha de visão e a rotina de ajuste repetida. Uma volta completa no dial deve deixar o centro da amostra imóvel em relação ao centro da ocular. Caso isso não esteja acontecendo a rotina de ajuste deve ser repetida com o seguinte refinamento.

Uma direção de translação é colocada novamente perpendicular à linha de visão, então faz-se um giro de 180° no dial. Se isso causar um desvio na posição do cristal, a correção deve ser feita de modo a retrocedê-lo metade da distância deslocada. Em seguida, o mesmo procedimento deve ser feito para a segunda direção de translação. Este processo deve ser repetido recursivamente até que o centro de gravidade da amostra permaneça em repouso durante uma rotação de 360° .

Finalmente, a translação paralela ao eixo do dial pode ser ajustada por um parafuso axial que fica no centro do disco do dial, atrás do aparelho.



Figura 2 – Cabeça goniométrica Bruker Nonius.

2.3 Encontrando os planos principais

A primeira etapa do estudo consiste em encontrar os planos densos ou planos principais do espaço recíproco e orientar o cristal de modo que um dos eixos cristalográficos fique alinhado com o eixo de precessão. O processo para encontrar os planos principais é um tanto arbitrário. Utilizando radiação não filtrada e um pequeno ângulo de precessão μ (tipicamente $\mu=10^\circ$) fotos de curta exposição são feitas em várias

posições do dial à busca de um plano denso. Se o cristal foi montado segundo os critérios da seção 2.1 é provável que um destes planos seja encontrado rapidamente. A posição angular (lida no dial) destes planos já contém informação sobre a rede recíproca e deve ser registrada.

Associado a um plano denso do espaço recíproco, há uma direção especial na rede direta. O próximo passo é alinhar este eixo com o eixo de precessão.

2.4 Fotografias de orientação

Utilizando a construção de Ewald vemos que, toda vez que um ponto do espaço recíproco intercepta a esfera, é marcado um ponto no filme fotográfico. As porções sombreadas marcam os limites até onde pontos do plano recíproco interceptaram a esfera de Ewald. É evidente que se o plano da rede recíproca está realmente perpendicular ao eixo de precessão ele entrará na esfera igualmente em todas as direções, produzindo assim linhas de radiação em uma área circular em torno da origem. Por outro lado, se o plano recíproco não é normal ao eixo de precessão a área sombreada é excêntrica mas ainda quase circular.

A figura 3 ilustra a geometria do problema. Devido ao erro de orientação, o plano recíproco está ao longo da linha pontilhada ao invés da linha sólida e intercepta a esfera em W ao invés de U. O filme é paralelo à posição correta do plano recíproco. Logo a reflexão devido ao ponto limite W parece ter sido oriunda do ponto J da posição correta do plano. De acordo, a margem da área de reflexão parece ter sido movida de U para J.

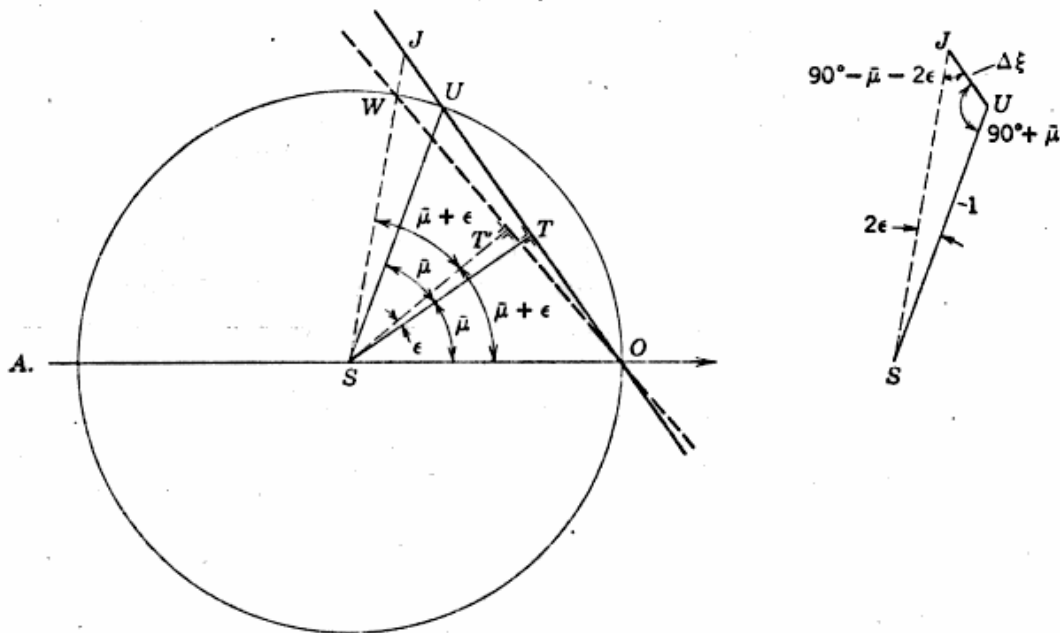


Figura 3 - Geometria do erro de orientação. (Extraída de Buerger, 1964)

Utilizando a lei dos senos no triângulo SUJ, temos (o raio SU é $1/\lambda$ mas foi feito 1 para simplificar o problema):

$$\frac{\Delta\xi}{1} = \frac{\sin(2\epsilon)}{\sin(90^\circ - 2\epsilon - \mu)} = \frac{\sin(2\epsilon)}{\cos(2\epsilon + \mu)} \quad \Delta\xi = \frac{\sin(2\epsilon)}{\cos(2\epsilon)\cos(\mu) - \sin(2\epsilon)\sin(\mu)}$$

$$\frac{1}{\Delta\xi} = \cot(2\epsilon)\cos(\mu) - \sin(\mu) \quad \cot(2\epsilon) = \frac{1}{\Delta\xi} \sec(\mu) + \tan(\mu)$$

$$\tan(2\epsilon) = \frac{\Delta\xi \cos \mu}{1 + \Delta\xi \sin(\mu)} \quad \text{eq. (1)}$$

Quando o movimento de precessão avançar meio círculo a equação 1 torna-se:

$$\tan(2\epsilon') = \frac{\Delta\xi' \cos \mu}{1 - \Delta\xi' \sin(\mu)} \quad \text{eq. (2)}$$

Então o valor real de ϵ é uma média entre (1) e (2) e para valores pequenos de $\Delta\xi$ e $\sin(\mu)$ tais que $\left(\frac{1}{2} \Delta\xi \sin(\mu)\right) \ll 1$ podemos usar a aproximação

$$\epsilon = \frac{1}{2} \arctan(\Delta\bar{\xi} \cos \mu) \quad \text{eq.(3)}$$

A área sombreada pode estar deslocada em uma direção não paralela a um arco goniométrico como mostram as figuras 4 e 5.

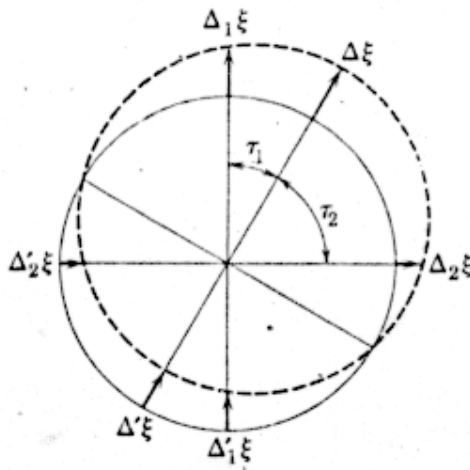


Figura 4 - Desvio não paralelo do cone de Laue (Extraída de Buerger, 1964)

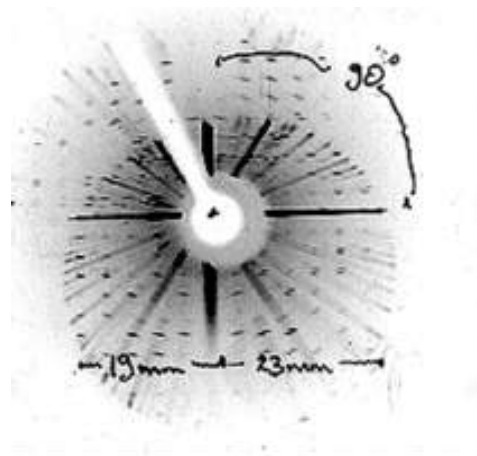


Figura 5 - Fotografia com radiação não filtrada de um plano denso desorientado em um cristal de β -CD.

A média de $\Delta_1\xi$ e $|\Delta_1\xi|$ pode ser usada para corrigir o erro angular ϵ_1 (diminuindo o dial de $-\epsilon_1$) enquanto os desvios $\Delta_2\xi$ e $|\Delta_2\xi|$ podem ser usados para corrigir ϵ_2 (ajustando o arco horizontal de $-\epsilon_2$).

O método de Laves

Este método, desenvolvido por Fritz Laves, tem sido usado para fazer ajustes finos em cristais quase corretamente orientados. Ele envolve 4 exposições curtas (5-20 min) no mesmo filme, deslocando o cassete de 2-3 mm entre cada uma delas. As exposições devem ser feitas com o dial em 0°, 180°, 90° e 270° nesta ordem.

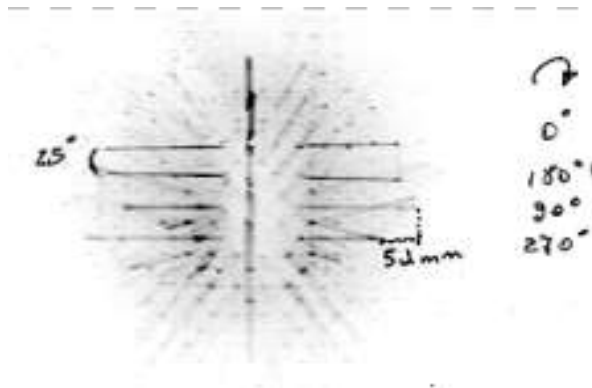


Figura 6 - Exemplo do método de Laves para orientar um cristal

Comparando os pares 0° e 180°, 90° e 270° obtém-se os deslocamentos Δx_V e Δx_H respectivamente. Se as medidas forem dadas em milímetros (e $M = 6,00$ cm) as correções são:

$$\Delta V = \frac{\Delta x_V}{q} \text{ graus} \quad \text{e} \quad \Delta H = \frac{\Delta x_H}{q} \text{ graus} \quad \text{eqs. (4) e (5)}$$

μ	10°	20°	25°
q	4.26	4.494	4.625

2.5 Fotografias Cone-Axis

A precessão varre uma área tridimensional do espaço recíproco e projeta sobre o filme (obviamente bidimensional). Durante o movimento, as reflexões de um mesmo plano recíproco situam-se sobre a superfície de um cone, chamado cone de Laue, cujo ângulo de abertura depende da profundidade do nível. Diz-se que um nível é tão mais profundo quanto maior for o número do índice fixo associado, por exemplo $h 0 l - h 1 l - h 2 l$, etc.

Fotografias *cone-axis* são feitas fixando o filme a uma distância \underline{s} do cristal através de um mecanismo rígido que o mantém sempre normal ao eixo de precessão \underline{t} .

No instrumento Mark II basta colocar o filme no local da tela de seleção de níveis.

Pode ser demonstrado [Buerger,1964] que a relação entre a meia abertura de um cone de Laue e a translação \underline{t} é dada por:

$$\zeta_n = \frac{n\lambda}{t} = \cos \mu - \cos \nu_n \quad \text{eq. (6)}$$

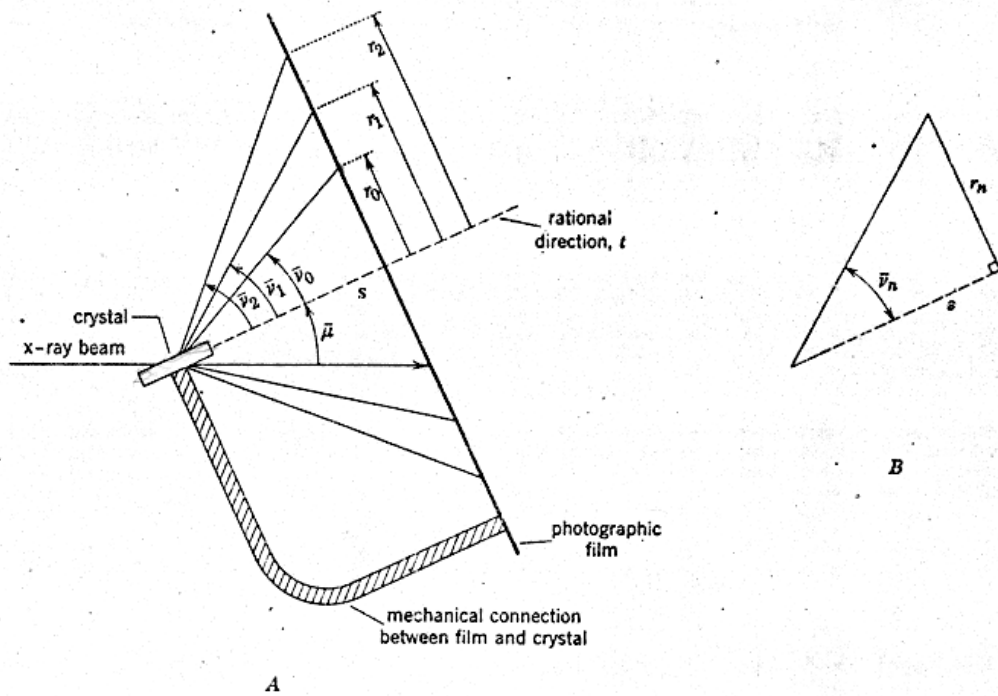


Figura 7 - Geometria do método cone-axis. (Extraída de Buerger, 1964)

A partir figura 7 vemos que $\tan(\nu_n) = \frac{r_n}{s}$ então:

$$\zeta_n = \frac{n\lambda}{t} = \cos \mu - \cos \tan^{-1} \frac{r_n}{s} \quad \text{eq. (7)}$$

t é o período de identidade da rede direta na direção do eixo de precessão. Se essa direção coincidir com um dos eixos cristalinos então t é o parâmetro de rede associado. Para descobrir o valor de s (com precisão) basta medir r_0 e aplicar (7) para o extrato 0:

$$s = r_0 \cot \mu \quad \text{eq. (8)}$$

Além de revelar a unidade de translação ao longo de um eixo principal, a fotografia cone-axis contém informação sobre a simetria em torno desse eixo. Porém, com o advento da câmara de precessão, o processo de indexação da foto para este propósito caiu em desuso.

Por fim, o método *cone-axis* também pode revelar erros de orientação. Quando o eixo do cone de Laue está perfeitamente orientado com o eixo de precessão o resultado é uma série de círculos concêntricos. Se houver um pequeno erro angular os círculos tornam-se faixas circulares (quase circulares de fato). Medindo-se a espessura da faixa obtém-se $\Delta\xi$ e $\Delta\xi'$ e as equações (1) e (2) podem ser aplicadas para correção do erro angular. O sentido do deslocamento pode ser descoberto, se necessário, marcando o feixe direto no filme. Vale lembrar que o fator de ampliação neste caso é s e não M .

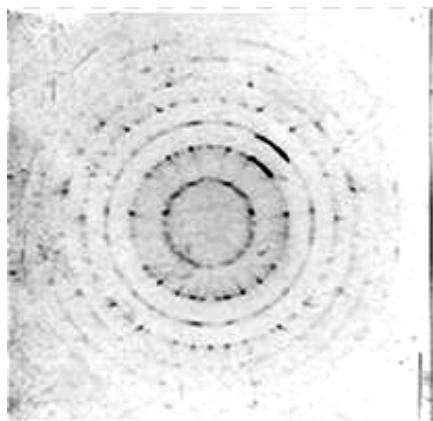


Figura 8 - Fotografia cone-axis de um eixo principal Extratos: -2, -1, 0, 1, 2 ...
 $r_1 = 18,7 \text{ mm}$ $\zeta_1 = 0,0380$ $t = 18,8 \text{ \AA}$

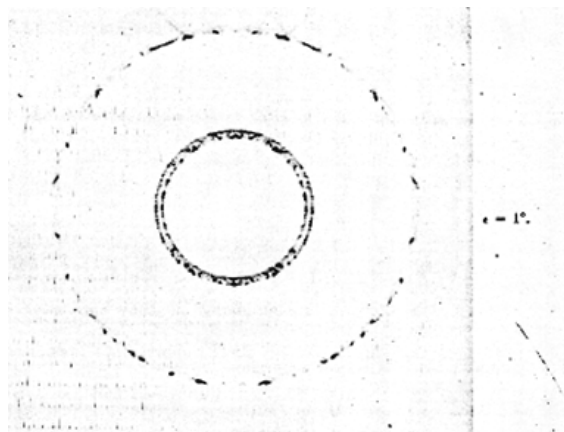


Figura 9 - Faixas em fotografias cone-axis: erro de orientação

2.6 Fazendo fotografias de Precessão

As fotografias de precessão obtidas com o cristal bem orientado contêm toda a informação sobre os parâmetros de rede e a simetria da rede cristalina. Nesta etapa longas exposições são necessárias para uma boa definição nas medidas (6-24 horas) e um filtro deve ser aplicado à saída do tubo de raios X a fim de que apenas a radiação $k-\alpha$ passe.

A fim de isolar um único plano recíproco uma tela de abertura anular deve ser colocada no lugar apropriado no aparelho Mark II para que apenas o cone de Laue associado ao nível selecionado seja registrado. A fotografia que contém a origem é chamada de extrato 0, o primeiro plano superior de extrato 1 e assim por diante.

A posição da tela de seleção (s) e o raio da abertura (r_s) estão relacionados pela geometria da construção. Como o ângulo do cone do extrato 0 é sempre igual ao ângulo de precessão, ele pode ser obtido sem nenhum conhecimento prévio da amostra (ver eq.8):

$$s = r_s \cot \mu \quad \text{eq.(9)}$$

O resultado obtido na fotografia é a imagem fiel do espaço recíproco ampliado por um fator M (distância cristal-filme).

A tabela 1 mostra alguns valores de s e r_s para obtenção do extrato 0. Os valores destacados são os mais recomendados e aqueles ausentes estão além do limite do equipamento.

Tabela 1- Valores de ajuste de r_s e s para obtenção do extrato 0. (

r_s	μ					
	5°	10°	15°	20°	25°	30°
5 mm	57.2 mm	28.4 mm	18.7 mm	13.7 mm	10.7 mm	8.7 mm
10	-	56.7	37.3	27.5	21.4	17.3
15	-	-	56.0	41.2	32.2	26.0
20	-	-	-	55.0	42.9	34.6
25	-	-	-	-	53.6	43.3

Para registrar um extrato superior é necessário conhecer ζ , que é a separação entre o nível em questão e o extrato 0. Tal informação pode ser obtida, por exemplo, através uma foto *cone-axis*. Um cálculo geométrico simples permite chegar à relação genérica para o raio da abertura anular e a distância da tela à amostra:

$$s = r_s \cot \cos^{-1}(\cos \mu - \zeta) \quad \text{eq. (10)}$$

Vê-se que a disposição da tela também depende do nível que se deseja observar. Pode-se ver que a equação 9 é um caso particular da equação 10.

Finalmente, para obedecer à condição de Jong e Bouman e manter a imagem sem distorção, o filme deve ser deslocado em direção ao cristal de $M\zeta$ ($M = 60$ mm).

2.6 Interpretação geométrica das fotografias de precessão



Figura 10 - Foto de um plano principal do cristal de β -CD; $\Omega = 4^\circ$

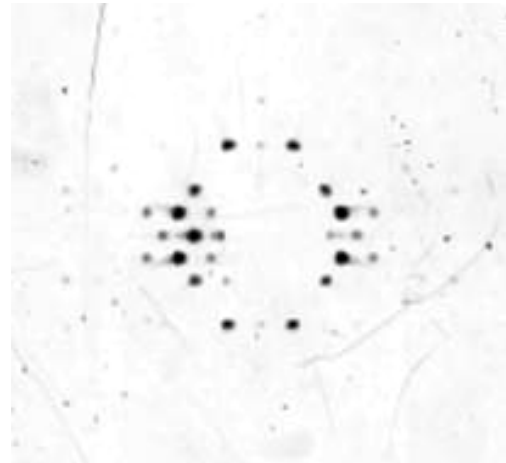


Figura 11 - Foto de um plano principal do cristal de β -CD; $\Omega = 81^\circ$

A partir da análise das fotografias os parâmetros da rede recíproca podem ser medidos e uma célula unitária definida. Lembrando que as fotografias são a representação ampliada do plano destacado, podemos obter a distância “real” entre os pontos no espaço recíproco:

$$d^* = \frac{d}{M\lambda} \quad \text{eq. (11)}$$

onde d é a distância medida na fotografia, λ é o comprimento de onda $K\alpha$ ($M\alpha=0.7107 \text{ \AA}$) e M é a distância cristal-filme (fator de ampliação). Os ângulos podem ser medidos diretamente.

Tomemos como exemplo as figuras 10 e 11. Como primeira opção podemos definir os vetores de da rede recíproca segundo a figura 12.

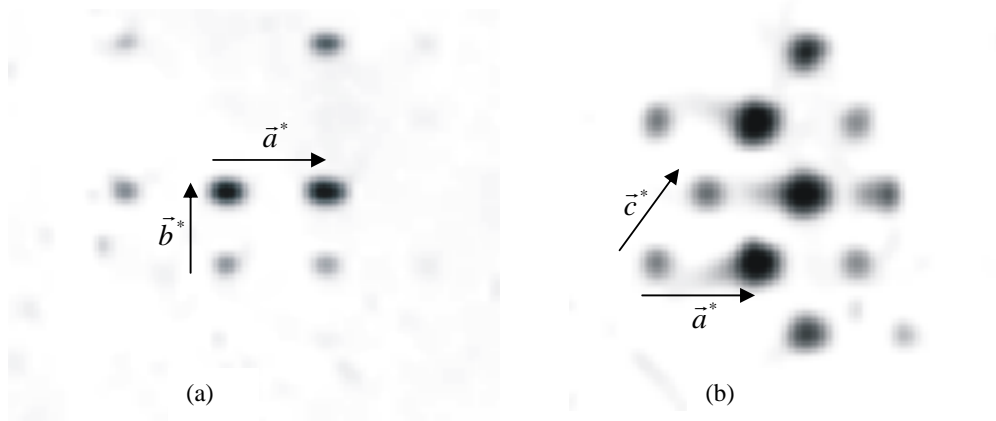


Figura. 12- Definição de vetores para uma base no espaço recíproco (sistema triclinico)
 (a) Zoom da figura 10 (b) Zoom da figura 11

$$\begin{aligned}
 a^* &= 0,082 \text{ \AA}^{-1} & \alpha^* &= 77^\circ & (\text{obtido das leituras do dial } \Omega) \\
 b^* &= 0,061 \text{ \AA}^{-1} & \beta^* &= 52,4^\circ \\
 c^* &= 0,068 \text{ \AA}^{-1} & \gamma^* &= 90^\circ
 \end{aligned}$$

Obtemos dessa forma um sistema triclinico. Podemos, contudo, redefinir os vetores a fim de obter uma maior simetria. Os vetores da figura 13 representam a nova definição:

$$\begin{aligned}
 a'^* &= c^* - a^*/2 & \alpha'^* &= 90^\circ \\
 b'^* &= a^*/2 & \beta'^* &= 77^\circ & (\text{Sistema monoclinico}) \\
 c'^* &= b^* & \gamma'^* &= 90^\circ
 \end{aligned}$$

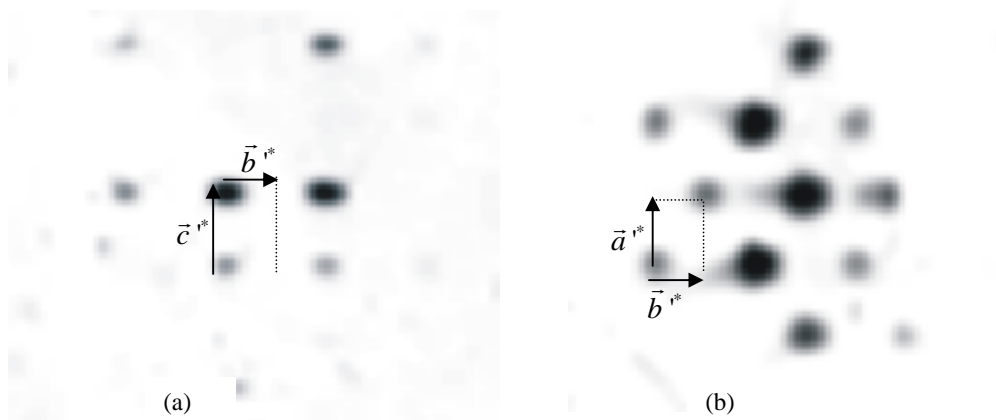


Figura. 13-Definição de vetores para uma base no espaço recíproco (sistema monoclinico)
 (a) Zoom da figura 10 (b) Zoom da figura 11

A matriz de transformação que leva o primeiro sistema (triclinico) no segundo (monoclinico) é:

$$S = \begin{bmatrix} -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Os vetores da rede direta relacionam-se com os vetores recíprocos da seguinte forma:

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{a}_j^* \times \vec{a}_k^*}{\vec{a}_i^* \cdot (\vec{a}_j^* \times \vec{a}_k^*)} \quad ; \quad \begin{array}{ccc} i & \rightarrow & j \\ \uparrow & k & \downarrow \end{array} \quad \text{eq. (12)}$$

$$\cos \theta_i = \frac{\cos \theta_j^* \cos \theta_k^* - \cos \theta_i^*}{\text{sen } \theta_j^* \text{ sen } \theta_k^*} \quad \text{eq. (13)}$$

Aplicando as transformações acima para o primeiro sistema obtém-se:

$$\begin{array}{lll} a = 15 \text{ \AA} & b = 17 \text{ \AA} & c = 19 \text{ \AA} \\ \alpha = 106,5^\circ & \beta = 128,8^\circ & \gamma = 79,8^\circ \end{array}$$

Existe uma matriz de transformação $T' = (S^{-1})^+$ que transforma os vetores acima nos equivalentes para o segundo sistema:

$$T' = \begin{bmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{lll} a' = 19 \text{ \AA} & b' = 24 \text{ \AA} & c' = 17 \text{ \AA} \\ \alpha' = 90^\circ & \beta' = 103^\circ & \gamma' = 90^\circ \end{array}$$

Segundo a definição dos vetores de base no sistema monoclinico, a figura 10 representa o plano $0kl$ e a figura 11 o plano hko . Nestas pode-se observar que alguns pontos estão sistematicamente ausentes. Estas ausências sistemáticas no espaço recíproco indicam o grupo de espaço ao qual o cristal pertence. Para fazer essa análise, além das fotografias do extrato 0, são necessárias as fotos de extratos superiores (geralmente o primeiro basta) dos planos principais.

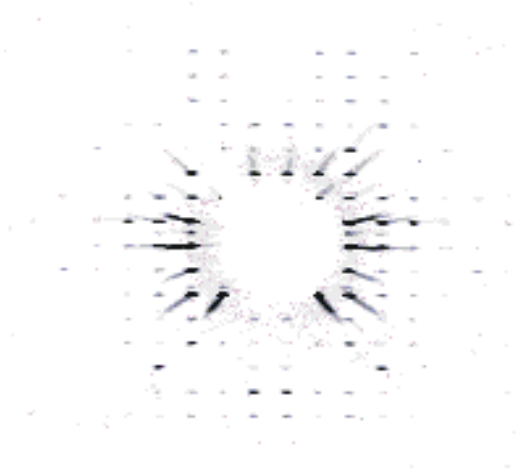


Fig. 14 - Foto do plano 1kl do cristal de β -CD para o sistema monoclínico ($\Omega = 4^\circ$)

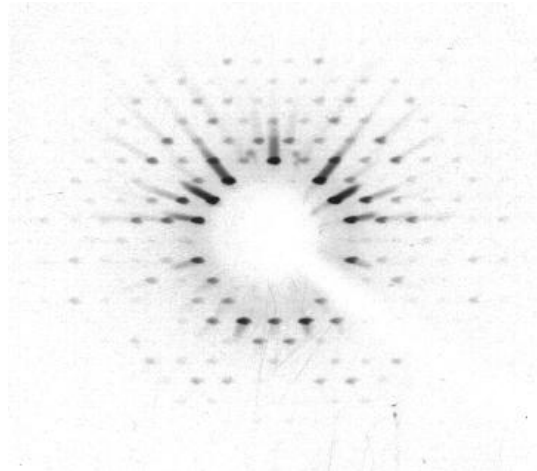


Fig. 15 - Foto do plano hk1 do cristal de β -CD para o sistema monoclínico ($\Omega = 81^\circ$)

Observando as figuras 10, 11, 14 e 15 do cristal de β -CD, segundo a definição de parâmetros para o sistema monoclínico, nota-se que:

- 1 – $(h\ 0\ 0)$ existe apenas p/ $h = 2n$
- 2 – $(0\ k\ 0)$ existe apenas p/ $k = 2n$
- 3 – $(0\ 0\ l)$ não existe extinção sistemática
- 4 – $(h\ k\ 0)$ existe apenas p/ $h + k = 2n$
- 5 – $(0\ k\ l)$ não existe extinção sistemática
- 6 – $(h\ 0\ l)$ não existe extinção sistemática
- 7 – $(h\ k\ l)$ existe apenas p/ $h + k = 2n$

A condição 7 indica uma célula com centragem **C**. Como o sistema é monoclínico, não se admite elementos de simetria em nenhuma direção que não **b**; as condições 1, 2 e 4 aparecem exclusivamente como decorrências obrigatórias de 7.

Elementos de simetria sem componentes de translação não geram ausências sistemáticas e por isso não podem ser detectados dessa maneira. Contudo, muitas vezes a simetria é óbvia nas fotografias sendo fácil identificar alguns elementos. Ao analisar as figuras 10, 11, 14 e 15 fica claro a presença de um eixo **2** e um espelho **m** na direção **b**^{*}.

O cristal do exemplo é, portanto, Monoclínico com eixo principal **b** cujo grupo de espaço na notação internacional é **C 2/m**.

3. Referências bibliográficas

1. Nivaldo. L. Speziali. *Introdução à cristalografia de raios X*. Notas de aula.
2. Carmelo Giacovazzo (1992). *Fundamentals of crystallography*. Oxford Press.
3. Jong W. F., Bouman, J. (1938). *Z. Krist. (A)*, **98**, 456.
4. Jong W. F., Bouman, J. (1938). *Physica*, **5**, 188.
5. Jong W. F., Bouman, J. (1938). *Physica*, **5**, 220.
6. Buerger, M. J. (1964). *The precession method in x-ray crystallography*. Willey:New York.

Apêndice II

Coordenas atômicas e parâmetros de deslocamento

1. O composto $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabela 1.a - Coordenadas atômicas ($\text{\AA} \times 10^4$) e parâmetros de deslocamento ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U^{ij}

	x	y	z	U_{eq}
Cu01	1500(2)	965(1)	249(1)	38(1)
Cu02	1631(2)	1565(1)	4906(1)	37(1)
Cu03	1631(2)	-979(1)	-98(1)	37(1)
Cu04	1499(2)	-386(1)	5254(1)	37(1)
O41	822(10)	-651(9)	4344(4)	54(3)
O42	3339(9)	-450(11)	4926(5)	56(3)
O43	2177(11)	146(10)	6116(5)	61(3)
O44	-337(8)	18(8)	5493(4)	45(2)
O4L	1417(10)	-1900(8)	5630(4)	62(3)
O31	-217(9)	-1046(8)	177(4)	48(2)
O32	1019(9)	-412(10)	-971(4)	52(2)
O33	3416(8)	-638(8)	-338(4)	44(2)
O34	2211(9)	-1217(8)	815(4)	54(3)
O3L	1878(10)	-2507(9)	-491(6)	73(3)
O21	1014(9)	1043(9)	4040(4)	51(2)
O22	3457(9)	1202(11)	4656(5)	60(3)
O23	2196(9)	1771(8)	5849(4)	51(2)
O24	-218(8)	1643(8)	5190(4)	45(2)
O2L	1867(10)	3091(9)	4533(5)	67(3)
O11	-311(9)	604(8)	530(5)	46(2)
O12	870(9)	1194(9)	-655(4)	50(2)
O13	3309(8)	1049(9)	-72(5)	52(2)
O14	2157(9)	483(8)	1104(4)	44(2)
O1L	1369(9)	2480(9)	637(4)	60(3)
C42D	2385(13)	1058(13)	6246(7)	45(3)
C42E	725(11)	97(12)	3934(6)	44(3)
C24D	3943(12)	314(12)	4690(6)	43(3)
C24E	-807(12)	896(11)	5441(6)	39(3)
C13D	3852(14)	279(14)	-301(6)	48(4)
C13E	-790(12)	-269(10)	442(6)	37(3)
C31D	2352(12)	-469(14)	1212(6)	43(3)
C31E	731(13)	484(12)	-1074(6)	43(3)
C1R1	-2161(9)	-486(9)	654(5)	41(3)

C2R1	-2940(11)	-1361(9)	672(6)	58(4)
C3R1	-4149(10)	-1039(9)	969(7)	60(4)
C4R1	-4059(9)	8(10)	1112(7)	61(4)
OR1	-2786(8)	338(8)	956(4)	60(3)
C1R2	2770(12)	-799(9)	1892(5)	60(4)
C2R2	2989(12)	-1833(9)	2034(5)	58(3)
C3R2	3556(14)	-1857(10)	2673(6)	91(4)
C4R2	3648(13)	-826(11)	2924(4)	84(6)
OR2	3173(12)	-139(9)	2387(5)	116(5)
C1R3	5214(9)	447(8)	-547(5)	47(3)
C2R3	5906(12)	1366(8)	-555(6)	61(4)
C3R3	7071(13)	1213(13)	-921(9)	98(7)
C4R3	7102(12)	175(12)	-1120(8)	91(6)
OR3	5911(9)	-269(7)	-901(5)	77(3)
C1R4	247(11)	763(9)	-1707(5)	55(4)
C2R4	-294(11)	1641(8)	-1998(5)	56(3)
C3R4	-766(13)	1388(8)	-2646(5)	59(4)
C4R4	-450(14)	360(9)	-2748(4)	63(4)
OR4	122(9)	-41(8)	-2167(4)	61(3)
C1R5	5133(10)	148(11)	4417(5)	65(5)
C2R5	5861(11)	-741(9)	4425(6)	55(4)
C3R5	7067(10)	-551(10)	4102(7)	64(4)
C4R5	7044(12)	471(11)	3902(8)	77(5)
OR5	5829(11)	918(10)	4111(6)	109(6)
C1R6	137(10)	-153(8)	3271(4)	41(3)
C2R6	-310(13)	-1087(9)	3020(5)	82(6)
C3R6	-747(17)	-857(13)	2356(5)	99(8)
C4R6	-561(18)	199(12)	2237(5)	95(8)
OR6	16(10)	621(7)	2809(4)	65(3)
C1R7	-2111(9)	1053(8)	5675(5)	39(3)
C2R7	-2940(10)	1903(7)	5661(6)	47(3)
C3R7	-4156(10)	1600(10)	5944(6)	62(5)
C4R7	-3977(11)	598(10)	6174(7)	67(4)
OR7	-2788(8)	234(6)	5946(5)	55(3)
C1R8	2907(10)	1226(9)	6886(4)	44(3)
C2R8	3208(12)	2145(9)	7205(6)	116(9)
C3R8	3641(15)	1821(11)	7862(6)	82(5)
C4R8	3576(17)	736(12)	7914(6)	102(6)
OR8	3096(13)	349(10)	7305(5)	112(5)
OW1	4560(30)	3000(30)	4028(15)	137(10)
OW2	4774(15)	-2578(14)	-711(8)	61(4)
OW3	170(20)	2820(20)	1808(11)	94(7)
OW4	-450(20)	-2150(20)	6818(10)	90(6)
OW5	3340(40)	2250(40)	1679(19)	180(20)
OW6	2440(40)	-1980(40)	6890(20)	130(20)
OW7	1380(30)	-2170(30)	-1962(15)	123(14)
OW8	2030(60)	2740(70)	2910(30)	320(40)

Tabela 1.b - Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu01	40(1)	32(1)	43(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
Cu02	35(1)	31(1)	43(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
Cu03	35(1)	31(1)	45(1)	2(1)	0(1)	0(1)
Cu04	40(1)	29(1)	42(1)	-4(1)	-1(1)	2(1)
O41	71(7)	50(7)	39(4)	2(5)	-16(4)	2(5)
O42	50(6)	54(7)	66(5)	0(6)	7(4)	-9(5)
O43	67(7)	59(8)	56(6)	-8(6)	-2(5)	4(6)
O44	40(5)	36(5)	60(5)	5(4)	9(4)	4(4)
O4L	92(7)	31(5)	63(5)	7(5)	-16(5)	-4(6)
O31	45(5)	35(5)	64(6)	-5(5)	2(4)	1(5)
O32	64(6)	54(6)	36(4)	-9(5)	-8(4)	1(5)
O33	29(5)	43(7)	60(5)	-6(5)	8(3)	0(4)
O34	69(6)	47(6)	45(5)	11(5)	-19(4)	-5(5)
O3L	74(7)	38(6)	108(8)	-22(7)	2(6)	1(6)
O21	54(5)	48(6)	50(5)	-13(5)	-8(4)	-6(5)
O22	42(6)	65(9)	74(7)	-1(6)	5(4)	12(5)
O23	51(5)	43(6)	60(5)	-3(5)	0(4)	-12(4)
O24	33(4)	43(6)	60(5)	5(5)	7(4)	11(5)
O2L	70(7)	35(5)	94(7)	2(6)	14(5)	-7(5)
O11	48(5)	37(5)	53(5)	-3(4)	0(4)	-4(4)
O12	50(5)	44(6)	54(5)	14(5)	-3(4)	10(4)
O13	43(5)	40(6)	73(6)	4(6)	0(4)	-19(5)
O14	55(6)	39(6)	40(4)	0(4)	-16(4)	6(4)
O1L	75(6)	35(6)	70(6)	2(6)	-8(5)	5(5)
C42D	36(7)	47(8)	51(7)	-10(8)	3(5)	3(7)
C42E	30(6)	51(9)	50(6)	-15(7)	8(5)	-7(6)
C24D	37(7)	49(9)	42(6)	-8(7)	-2(5)	1(6)
C24E	48(8)	34(7)	36(6)	-1(6)	-5(5)	-3(6)
C13D	46(8)	54(10)	42(6)	11(7)	-6(5)	-12(7)
C13E	37(7)	40(8)	33(5)	2(6)	-2(4)	-7(6)
C31D	27(6)	61(9)	41(6)	10(7)	-3(4)	4(6)
C31E	51(8)	42(8)	37(5)	-2(6)	-5(5)	-14(6)
C1R1	38(7)	45(7)	40(5)	9(6)	-2(5)	-4(6)
C2R1	46(8)	72(11)	56(7)	-3(8)	12(6)	-7(8)
C3R1	45(8)	60(10)	76(9)	11(9)	-3(6)	-19(7)
C4R1	35(7)	63(10)	86(10)	8(9)	15(6)	-10(7)
OR1	50(6)	55(7)	75(6)	1(6)	16(4)	3(5)
C1R2	47(8)	74(9)	58(7)	15(7)	9(5)	-7(6)
C2R2	59(7)	66(7)	47(5)	16(6)	-9(5)	5(6)
C4R2	91(10)	130(16)	30(4)	3(7)	-21(5)	50(11)
OR2	100(8)	184(15)	63(6)	-43(9)	-31(5)	3(10)
C1R3	33(7)	44(7)	63(7)	7(6)	-1(5)	-12(6)
C2R3	56(9)	61(11)	67(8)	18(8)	19(7)	-7(8)
C3R3	74(14)	120(20)	100(13)	-14(15)	23(10)	-8(14)
C4R3	75(12)	93(16)	105(13)	16(13)	-12(9)	-25(11)

OR3	57(6)	57(7)	117(9)	-31(6)	17(5)	-12(5)
C1R4	34(7)	66(10)	66(8)	11(8)	-2(5)	-5(6)
C2R4	48(8)	48(7)	71(8)	-4(6)	8(6)	-6(6)
C3R4	70(9)	53(8)	55(7)	26(7)	-5(6)	-7(7)
C4R4	74(9)	79(10)	37(6)	-4(7)	-17(6)	18(8)
OR4	66(6)	81(8)	37(4)	1(5)	-2(4)	-1(6)
C1R5	41(8)	105(14)	49(7)	-33(8)	3(5)	-15(9)
C2R5	42(8)	44(9)	79(9)	-1(8)	14(6)	5(7)
C3R5	51(9)	65(9)	76(9)	-8(8)	27(7)	27(7)
C4R5	52(9)	91(13)	88(10)	8(11)	44(7)	-3(9)
OR5	82(8)	140(14)	105(9)	-54(10)	4(7)	33(9)
C1R6	40(6)	55(8)	29(5)	-3(6)	-5(4)	4(6)
C2R6	68(10)	128(16)	49(7)	-59(9)	-20(6)	-7(10)
C3R6	84(13)	170(20)	44(7)	-16(12)	-12(7)	-20(15)
C4R6	90(13)	130(20)	69(10)	-50(13)	-20(9)	31(13)
OR6	85(7)	52(6)	58(5)	-3(5)	-31(5)	-5(6)
C1R7	34(7)	34(6)	48(6)	8(6)	1(5)	-1(5)
C2R7	39(7)	30(6)	71(8)	-2(6)	1(6)	6(5)
C3R7	42(8)	82(12)	61(8)	-18(9)	14(6)	-8(8)
C4R7	65(10)	58(9)	78(9)	-19(8)	26(7)	-16(8)
OR7	40(5)	34(5)	90(7)	3(6)	13(4)	-5(4)
C1R8	30(5)	63(7)	38(5)	-11(5)	-7(4)	1(5)
C2R8	36(7)	146(17)	168(16)	-145(15)	7(8)	-22(8)
C4R8	110(13)	112(15)	82(9)	-16(10)	-14(8)	-46(12)
OR8	105(9)	149(13)	81(7)	-7(9)	-11(6)	-14(9)

2. O composto C₈H₉O₂N₃ – SAS

Tabela 2.a - Coordenadas atômicas (Å x 10⁴) e parâmetros de deslocamento (Å² x 10³).

U(eq) é definido como um terço do traço do tensor U^{ij}

O2	3690(1)	721(2)	5035(1)	59(1)
N1	5620(1)	4579(2)	5844(1)	45(1)
C7	6618(1)	4474(3)	6002(1)	46(1)
N2	5138(1)	2662(2)	5504(1)	51(1)
O1	5725(1)	8450(3)	6540(1)	79(1)
N3	3542(1)	4644(2)	5374(1)	51(1)
C5	8318(1)	6195(4)	6495(1)	56(1)
C1	6772(1)	8241(3)	6625(1)	50(1)
C8	4091(1)	2628(3)	5295(1)	44(1)
C6	7226(1)	6334(3)	6373(1)	43(1)
C2	7399(2)	9963(3)	6975(1)	64(1)
C3	8467(2)	9804(4)	7079(1)	66(1)
C4	8933(1)	7929(4)	6843(1)	64(1)
H7A	6963	3158	5872	55
H2A	5510	1453	5421	61
H3A	2877	4667	5243	62
H3B	3851	5925	5556	62
H2B	7094	11237	7140	77
H3C	8878	10981	7313	79
H4A	9656	7827	6916	77
H1	5400(20)	7060(60)	6260(12)	124(9)
H5	8669(9)	4770(20)	6282(5)	24(3)

Tabela 2.b - Parâmetros de deslocamento anisotrópico (Å² x 10³)

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(2)	36(1)	50(1)	88(1)	-25(1)	9(1)	-5(1)
N(1)	38(1)	47(1)	49(1)	-10(1)	7(1)	-5(1)
C(7)	37(1)	49(1)	50(1)	-8(1)	8(1)	-1(1)
N(2)	35(1)	49(1)	66(1)	-19(1)	6(1)	-1(1)
O(1)	52(1)	80(1)	97(1)	-33(1)	0(1)	15(1)
N(3)	34(1)	50(1)	69(1)	-19(1)	10(1)	-3(1)
C(5)	41(1)	72(1)	53(1)	-6(1)	8(1)	-8(1)
C(1)	47(1)	47(1)	50(1)	-1(1)	0(1)	3(1)
C(8)	35(1)	44(1)	52(1)	-9(1)	10(1)	-4(1)
C(6)	40(1)	46(1)	42(1)	0(1)	5(1)	-4(1)
C(2)	73(1)	48(1)	60(1)	-9(1)	-4(1)	2(1)
C(3)	69(1)	60(1)	57(1)	-2(1)	-9(1)	-21(1)

3. O composto C₁₉H₁₆N₄S

Tabela 3.a - Coordenadas atômicas (Å x 10⁴) e parâmetros de deslocamento (Å² x 10³).
U(eq) é definido como um terço do traço do tensor U^{ij}

	x	y	z	U _{eq}
S	9313(1)	3106(1)	3881(1)	63(1)
N(4)	9105(1)	5605(2)	4483(1)	55(1)
N(2)	8649(1)	4221(2)	5364(1)	52(1)
N(3)	8805(1)	3446(2)	4879(1)	54(1)
N(1)	8280(1)	1103(2)	5327(1)	59(1)
C(2)	8242(1)	1945(2)	5822(1)	53(1)
C(3)	8079(1)	1342(3)	6358(1)	70(1)
C(4)	7947(2)	-148(3)	6374(1)	84(1)
C(5)	7989(2)	-996(3)	5871(1)	80(1)
C(6)	8156(1)	-335(3)	5360(1)	70(1)
C(7)	8396(1)	3538(2)	5789(1)	50(1)
C(8)	9065(1)	4139(2)	4424(1)	49(1)
C(9)	8268(1)	4523(2)	6297(1)	51(1)
C(10)	8871(1)	5378(2)	6641(1)	60(1)
C(11)	8763(1)	6303(3)	7110(1)	69(1)
C(12)	8046(1)	6401(3)	7235(1)	70(1)
C(13)	7441(1)	5574(3)	6889(1)	75(1)
C(14)	7547(1)	4629(3)	6424(1)	65(1)
C(15)	9296(1)	6681(2)	4086(1)	50(1)
C(20)	9213(1)	6488(2)	3444(1)	59(1)
C(19)	9416(1)	7607(3)	3093(1)	71(1)
C(16)	9554(1)	8020(2)	4359(1)	64(1)
C(18)	9680(1)	8926(2)	3367(1)	79(1)
C(17)	9741(1)	9129(3)	3997(1)	80(1)
H(4)	8996	5941	4817	66
H(3)	8737	2512	4860	65
H(09)	9355	5331	6557	72
H(19)	9022	5608	3249	70
H(12)	6955	5648	6967	90
H(11)	7974	7023	7552	84
H(10)	9176	6863	7343	83
H(13)	7134	4062	6196	78
H(03)	8058	1934	6699	84
H(18)	9372	7464	2664	85
H(15)	9600	8172	4788	76
H(06)	8184	-915	5017	84
H(17)	9816	9672	3126	95
H(04)	7832	-569	6726	101
H(05)	7906	-2003	5874	96
H(16)	9911	10027	4185	96

Tabela 3.b - Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S	91(1)	51(1)	57(1)	-1(1)	37(1)	5(1)
N(4)	72(1)	50(1)	49(1)	-3(1)	28(1)	0(1)
N(2)	52(1)	60(1)	47(1)	3(1)	19(1)	3(1)
N(3)	65(1)	52(1)	52(1)	3(1)	26(1)	0(1)
N(1)	59(1)	57(1)	61(1)	6(1)	18(1)	-1(1)
C(01)	51(1)	51(1)	46(1)	3(1)	16(1)	1(1)
C(14)	48(1)	46(1)	57(1)	2(1)	19(1)	5(1)
C(09)	54(1)	71(1)	58(1)	4(1)	21(1)	3(1)
C(07)	46(1)	59(1)	47(1)	8(1)	16(1)	4(1)
C(08)	51(1)	58(1)	47(1)	9(1)	18(1)	7(1)
C(02)	47(1)	60(1)	52(1)	9(1)	15(1)	4(1)
C(19)	71(1)	54(1)	57(1)	4(1)	27(1)	5(1)
C(12)	67(1)	96(2)	71(1)	6(1)	35(1)	19(1)
C(11)	87(2)	74(1)	55(1)	4(1)	29(1)	19(1)
C(10)	75(1)	74(1)	60(1)	-4(1)	19(1)	0(1)
C(13)	54(1)	82(2)	64(1)	2(1)	23(1)	3(1)
C(03)	85(2)	69(1)	62(1)	14(1)	29(1)	5(1)
C(18)	73(1)	76(2)	73(1)	23(1)	36(1)	16(1)
C(15)	67(1)	53(1)	67(1)	-3(1)	10(1)	5(1)
C(06)	75(1)	57(1)	77(1)	3(1)	18(1)	-1(1)
C(17)	69(1)	67(2)	105(2)	33(1)	28(1)	3(1)
C(04)	106(2)	73(2)	79(2)	24(1)	35(1)	0(1)
C(05)	93(2)	60(1)	88(2)	18(1)	26(1)	-2(1)
C(16)	73(1)	50(1)	107(2)	7(1)	6(1)	-4(1)

4. O composto $\text{SnCl}(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S})(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

Tabela 4.a - Coordenadas atômicas ($\text{Å} \times 10^4$) e parâmetros de deslocamento ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

$U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U^{ij}

	x	y	z	U(eq)
Sn	5095(1)	5586(1)	2886(1)	43(1)
S	7088(3)	5534(1)	4607(3)	65(1)
Cl	5252(4)	4497(1)	2824(4)	63(1)
N1	3534(7)	6312(3)	1560(6)	55(2)
N2	5500(7)	6506(3)	3481(5)	42(2)
N3	6398(8)	6642(3)	4439(6)	40(2)
N4	7980(9)	6350(4)	6049(7)	51(2)
C2	3803(9)	6831(4)	1868(8)	41(2)
C3	3194(10)	7248(4)	1169(8)	57(3)
C4	2278(11)	7165(5)	155(9)	60(3)
C5	2015(13)	6631(5)	-178(10)	68(3)
C6	2649(12)	6191(4)	559(9)	64(3)
C7	4813(9)	6954(4)	2928(9)	38(2)
C8	7121(10)	6207(4)	5019(9)	42(2)
C9	5110(9)	7532(3)	3314(8)	40(2)
C10	4139(10)	7827(5)	3735(10)	59(3)
C11	4470(15)	8393(5)	4062(13)	78(3)
C12	5638(13)	8607(4)	4044(10)	63(3)
C13	6574(11)	8361(4)	3590(9)	59(3)
C14	6369(10)	7775(4)	3279(9)	47(2)
C15	8139(9)	6837(4)	6603(8)	42(2)
C16	8424(11)	6816(4)	7792(9)	50(2)
C17	8531(13)	7339(5)	8336(10)	70(3)
C18	8470(11)	7837(4)	7859(9)	64(3)
C19	8217(11)	7837(4)	6698(8)	67(3)
C20	8113(11)	7355(5)	6112(9)	62(3)
C1B1	3292(11)	5514(4)	3437(9)	98(3)
C1B2	2074(8)	5163(3)	2995(5)	50(1)
C1B3	866(12)	5205(6)	3525(12)	132(5)
C1B4	-204(14)	4768(8)	2930(16)	240(8)
C1A1	6131(10)	5597(3)	1609(8)	65(3)
C1A2	6819(12)	6161(3)	1397(10)	63(3)
C1A3	7453(13)	6161(5)	360(10)	133(5)
C1A4	8771(7)	5756(4)	564(7)	95(3)
Sn1	3469(1)	9414(1)	7453(1)	39(1)
S1	1455(3)	9473(1)	5738(3)	59(1)
Cl1	3343(4)	10507(1)	7500(3)	55(1)
N101	5058(7)	8714(2)	8798(7)	46(2)
N102	3083(6)	8470(3)	6912(6)	36(2)
N103	2131(8)	8359(3)	5857(6)	41(2)
N104	554(8)	8666(3)	4321(7)	43(2)
C113	4134(13)	6670(5)	6209(12)	77(3)

C112	2846(14)	6368(5)	6311(12)	75(3)
C111	1901(10)	6689(4)	6691(10)	54(2)
C110	2220(10)	7200(4)	7077(9)	51(3)
C109	3446(8)	7473(3)	7023(7)	32(2)
C108	1422(10)	8757(4)	5334(9)	37(2)
C107	3722(8)	8068(4)	7438(8)	38(2)
C106	5919(11)	8827(4)	9765(8)	56(3)
C105	6561(12)	8450(5)	10517(9)	57(2)
C104	6295(11)	7897(5)	10251(8)	63(3)
C103	5393(9)	7725(4)	9225(8)	46(2)
C102	4777(9)	8158(4)	8536(8)	39(2)
C115	403(9)	8125(4)	3714(8)	38(2)
C116	214(12)	8145(5)	2611(9)	54(3)
C117	-12(13)	7704(5)	1923(11)	65(3)
C118	68(13)	7196(5)	2439(9)	87(4)
C114	4374(11)	7182(4)	6609(10)	60(3)
C119	241(11)	7130(4)	3557(11)	78(3)
C120	462(11)	7619(4)	4249(9)	50(3)
C2A1	2451(6)	9396(3)	8815(7)	44(2)
C2A2	1683(11)	8870(5)	8895(11)	82(3)
C2A3	1036(7)	8829(3)	9886(6)	57(2)
C2A4	-95(13)	9178(4)	9803(10)	133(5)
C2B1	5300(7)	9447(3)	6773(6)	38(1)
C2B2	6462(12)	9818(5)	7472(11)	134(4)
C2B3	7741(10)	9827(3)	6851(9)	71(2)
C2B4	8842(8)	10256(3)	7276(7)	79(2)
H(1N)	3922	6046	1997	66
H(3N)	6513	6981	4676	48
H(4N)	8500	6082	6392	61
H(3)	3417	7614	1399	69
H(4)	1854	7464	-288	72
H(5)	1429	6550	-878	82
H(6A)	2453	5820	351	77
H(10)	3309	7661	3800	71
H(11)	3811	8610	4292	94
H(12)	5861	8957	4368	76
H(13)	7338	8559	3475	71
H(14)	7060	7572	3063	56
H(16)	8531	6479	8182	60
H(17)	8657	7333	9104	84
H(18)	8588	8167	8271	77
H(19)	8118	8177	6320	81
H(20)	8021	7374	5349	74
H(1BA)	-1036	4792	3196	360
H(1BB)	198	4401	3080	360
H(1BC)	-445	4836	2142	360
H(1BD)	1178	5125	4317	159
H(1BE)	457	5577	3425	159
H(1BF)	2388	4777	3049	60

H(1BG)	1717	5249	2209	60
H(1BH)	3618	5414	4218	117
H(1BI)	2924	5892	3420	117
H(1AA)	6862	5313	1775	78
H(1AB)	5460	5488	921	78
H(1AC)	7563	6252	2055	76
H(1AD)	6115	6454	1298	76
H(1AE)	7737	6538	227	159
H(1AF)	6741	6040	-295	159
H(1AG)	9131	5755	-84	143
H(1AH)	8491	5384	704	143
H(1AI)	9489	5885	1196	143
H(13N)	2043	8026	5584	50
H(14N)	47	8942	4000	51
H(113)	4761	6499	5867	93
H(112)	2692	5992	6130	90
H(111)	1020	6542	6675	65
H(110)	1594	7385	7401	61
H(106)	6101	9203	9943	67
H(105)	7164	8558	11194	68
H(104)	6725	7626	10764	76
H(103)	5228	7351	9031	56
H(116)	241	8496	2293	65
H(117)	-207	7740	1152	77
H(118)	-1	6876	2002	104
H(114)	5225	7351	6606	72
H(119)	215	6776	3863	94
H(120)	638	7595	5020	60
H(2AA)	3162	9453	9511	52
H(2AB)	1794	9706	8723	52
H(2AC)	2328	8559	8934	98
H(2AD)	937	8826	8215	98
H(2AE)	738	8446	9949	69
H(2AI)	1752	8918	10562	69
H(2BA)	5663	9071	6744	45
H(2BB)	5017	9590	6017	45
H(2BC)	6794	9669	8220	161
H(2BD)	6110	10194	7521	161
H(2BE)	8184	9461	6932	85
H(2BF)	7340	9891	6061	85
H(2BG)	9500	10257	6824	118
H(2BH)	9328	10171	8033	118
H(2BI)	8410	10618	7245	118
H(2AF)	-426	9145	10462	199
H(2AG)	-835	9076	9162	199
H(2AH)	186	9558	9726	199

Tabela 4.b - Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sn	49(1)	33(1)	42(1)	-5(1)	4(1)	-2(1)
S	93(2)	31(1)	52(2)	-5(1)	-18(1)	11(1)
Cl	74(2)	30(1)	75(2)	-4(1)	2(1)	-6(1)
N(1)	41(4)	76(5)	36(4)	8(3)	-13(3)	-3(3)
N(2)	47(4)	48(4)	21(3)	8(2)	-9(2)	0(3)
N(3)	47(4)	24(4)	43(4)	-1(3)	-1(3)	4(3)
N(4)	48(4)	62(5)	32(4)	1(3)	-12(3)	10(3)
C(2)	46(4)	28(4)	47(5)	9(3)	9(4)	-1(3)
C(3)	67(5)	53(5)	44(5)	-13(4)	-2(4)	-3(4)
C(4)	66(5)	48(4)	63(6)	7(4)	8(4)	4(4)
C(5)	64(5)	64(5)	58(5)	5(4)	-17(4)	-1(4)
C(6)	67(6)	44(5)	69(7)	-21(5)	-4(5)	-4(5)
C(7)	36(4)	35(4)	37(5)	3(4)	2(4)	10(3)
C(8)	46(5)	40(5)	37(5)	-3(3)	3(4)	0(4)
C(9)	43(5)	32(5)	42(6)	-1(4)	6(4)	0(4)
C(10)	46(5)	55(6)	84(9)	-15(6)	29(6)	1(4)
C(11)	93(7)	43(4)	115(8)	-27(4)	55(6)	-7(4)
C(12)	86(7)	28(4)	73(7)	-17(4)	15(5)	-1(4)
C(13)	72(6)	46(5)	60(6)	0(4)	19(4)	-26(4)
C(14)	41(5)	32(5)	66(7)	1(4)	14(4)	0(4)
C(15)	35(4)	42(4)	39(5)	3(3)	-8(3)	4(3)
C(16)	55(4)	47(5)	42(5)	-6(3)	3(4)	5(3)
C(17)	73(6)	93(8)	37(5)	-14(5)	-1(4)	10(6)
C(18)	64(6)	34(4)	86(7)	-11(4)	4(5)	-1(4)
C(19)	79(5)	61(5)	48(4)	2(4)	-7(4)	-28(4)
C(20)	64(6)	70(7)	47(6)	-16(4)	5(5)	-21(5)
C(1B4)	77(7)	349(19)	300(20)	13(15)	61(10)	-33(9)
C(1B3)	61(6)	192(11)	151(11)	77(8)	41(6)	2(6)
C(1B2)	56(4)	43(3)	45(3)	-5(2)	2(2)	-10(3)
C(1B1)	85(6)	94(7)	105(8)	26(5)	10(5)	13(5)
C(1A1)	103(6)	38(4)	54(5)	-9(3)	19(4)	-6(4)
C(1A2)	89(7)	34(4)	77(6)	-9(3)	40(5)	-9(4)
C(1A3)	186(10)	113(8)	142(9)	-2(6)	120(8)	6(7)
C(1A4)	57(3)	173(9)	70(5)	-11(5)	42(3)	7(4)
Sn(1)	43(1)	34(1)	39(1)	-3(1)	7(1)	-2(1)
S(1)	61(1)	48(2)	53(2)	-11(1)	-11(1)	17(1)
Cl(1)	60(1)	38(1)	62(2)	-9(1)	6(1)	6(1)
N(101)	56(4)	21(3)	53(5)	-6(2)	2(3)	-3(2)
N(102)	30(3)	28(3)	53(4)	-17(3)	13(3)	-2(2)
N(103)	43(4)	42(4)	33(4)	-16(3)	-1(3)	-6(3)
N(104)	52(4)	26(4)	43(4)	-9(3)	-1(3)	3(3)
C(113)	67(6)	61(6)	115(8)	-25(5)	45(6)	4(4)

C(112)	71(7)	43(5)	108(9)	-4(5)	18(6)	-14(4)
C(111)	43(3)	37(4)	79(6)	6(4)	11(4)	-2(3)
C(110)	51(5)	53(6)	54(7)	-2(5)	24(5)	0(4)
C(109)	37(4)	27(5)	29(5)	5(3)	2(4)	2(3)
C(108)	38(4)	34(4)	35(5)	-5(3)	3(4)	5(3)
C(107)	33(4)	44(5)	33(4)	-1(3)	4(3)	-14(3)
C(106)	57(5)	63(6)	38(5)	6(4)	-5(4)	-14(5)
C(105)	57(4)	66(5)	35(4)	-8(3)	-10(3)	-10(3)
C(104)	68(5)	67(6)	36(5)	2(4)	-22(4)	5(4)
C(103)	39(4)	46(5)	49(5)	20(3)	3(3)	4(3)
C(102)	30(4)	48(5)	34(4)	-8(3)	-2(3)	0(3)
C(115)	35(4)	37(5)	39(5)	-17(3)	6(3)	-1(3)
C(116)	57(5)	58(5)	41(5)	3(4)	1(4)	12(4)
C(117)	84(7)	45(5)	61(6)	-15(4)	12(5)	0(4)
C(118)	93(7)	104(8)	53(7)	-48(5)	-1(6)	-5(6)
C(114)	53(5)	42(6)	88(9)	-12(6)	25(6)	-8(4)
C(119)	78(5)	27(4)	116(8)	-19(4)	0(5)	-5(3)
C(120)	58(5)	36(5)	51(6)	10(4)	5(4)	-5(4)
C(2A1)	34(2)	64(5)	34(4)	-3(3)	12(2)	3(3)
C(2A2)	76(6)	107(8)	73(7)	4(5)	37(5)	-12(5)
C(2A3)	62(3)	59(4)	46(4)	10(3)	4(3)	-10(3)
C(2B1)	44(3)	33(3)	44(3)	-6(2)	25(2)	-8(2)
C(2B2)	80(7)	139(9)	192(11)	10(7)	50(7)	4(6)
C(2B3)	67(6)	56(4)	89(6)	-3(4)	20(4)	-5(3)
C(2B4)	63(4)	66(4)	98(5)	14(3)	6(3)	-7(3)
C(2A4)	233(12)	51(4)	114(8)	-17(4)	43(7)	-21(6)
