
ESTRUTURAS CRISTALINAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Ivo Vencato

Departamento de Física – UFSC
Florianópolis – SC

O Prêmio Nobel de Química de 1985, outorgado a Herbert A. Hauptman e Jerome Karle, foi um reconhecimento da importância do trabalho que eles desenvolveram nos chamados métodos diretos para determinar estruturas atômicas e moleculares de compostos químicos. A determinação de estruturas cristalinas por difração de raios-X é uma técnica conhecida desde o início do século, mas com limitações práticas que foram sendo superadas a partir da década de 50, quando o problema teórico da obtenção das fases a partir da radiação espalhada por um cristal começou a ser compreendida pelos cristalógrafos. Os trabalhos desses dois cientistas foram fundamentais para que se desenvolvessem os atuais programas de computador que processam alguns milhares de dados de intensidade de raios-X, espalhados por um dado composto, e permitem, ainda, elucidar a sua estrutura cristalina.

Descrever uma estrutura cristalina significa basicamente fornecer as dimensões da cela unitária, descrever as simetrias existentes, definir as coordenadas dos átomos que constituem um determinado composto, detalhar as distâncias interatômicas, ângulos de Valência, empacotamento cristalino, etc.

Uma característica particular dos artigos estruturais, publicados por revistas especializadas, é a presença de desenhos estereoscópicos, feitos através de um programa de computador. A Fig. 1 representa uma molécula de um composto orgânico denominado epiheyneanina, extraído de uma planta do Ceará. Este composto natural está sendo estudado como parte de um amplo programa de estudos sistemáticos de plantas do nordeste brasileiro, compreendendo abordagens química, farmacológica e de atividade antitumoral.

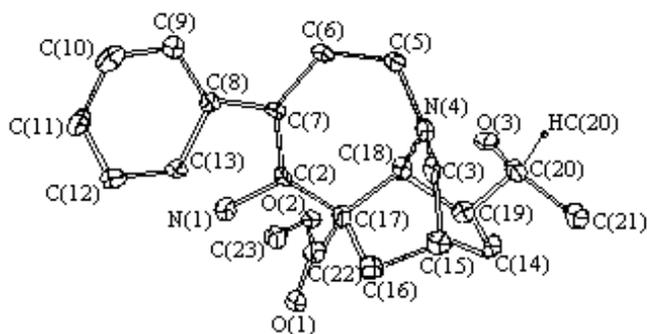


Fig. 1

O empacotamento cristalino de 4 moléculas de epiheyneanina por cela unitária pode ser visualizado em estéreo com a vista desarmada. Ilumine bem a Fig. 2. Aproxime seu nariz até tocar o centro entre as duas “caixinhas”, mantendo o olhar fixo sobre a figura. Em seguida, recue lentamente a cabeça até ficar a uns 25 cm da folha, permanecendo o olhar fixo. Neste momento as duas figuras ficarão superpostas no centro, onde poderá ser apreciada a tridimensionalidade. A molécula de cima tem o anel benzênico projetado para fora e a do centro tem esse anel voltado para o fundo.

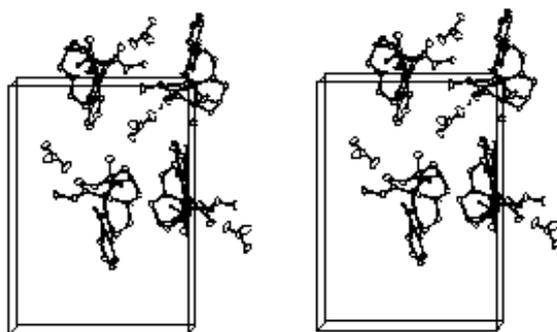


Fig. 2

As determinações de estruturas cristalinas desempenham um papel importante numa gama de aplicações científicas. Conhecendo-se a estrutura de um dado composto, é possível correlacionar estrutura com função e compreender certas propriedades físicas, químicas e biológicas. Os químicos, por exemplo,

obtem informações úteis para produzir sínteses, modificar compostos e planejar mecanismos de reações químicas. Os bioquímicos partem de conhecimentos estruturais para planejar testes com novos compostos em cobaias, visando obter novos medicamentos e drogas. Os físicos utilizam informações estruturais para correlacionar certas propriedades físicas que dependem da direção que for considerada no cristal. Por exemplo, o índice de refração para certos cristais é diferente conforme a direção em que for efetuada a medida, tal como no cristal bi-refringente denominado calcita.

Os cristais são sólidos em que há um arranjo de átomos formando um reticulado de periodicidade tridimensional. Devido a esta periodicidade, o arranjo de átomos pode ser descrito por uma função matemática que representa a distribuição de densidade dos elétrons desses átomos. Se as posições dos átomos forem conhecidas, a distribuição de densidade eletrônica pode ser calculada. As posições atômicas correspondem a regiões de maior densidade eletrônica. O que se pretende, na prática, é obter as posições atômicas a partir das densidades eletrônicas.

Quando um feixe de raios-X incide num cristal em condições geométricas adequadas, ele é espalhado pela nuvem eletrônica dos átomos como se fossem refletidos por um grande número de planos imaginários que cortam o cristal. As intensidades espalhadas dependem de cada plano e da distribuição dos átomos nos planos do cristal, constituindo um conjunto de milhares de dados experimentais denominado padrão de difração.

O problema a ser resolvido é o de obter as posições atômicas a partir do padrão de difração, visto que nas medidas de intensidade dos feixes espalhados, aparentemente, foram perdidas informações cruciais: as fases.

A idéia fundamental dos métodos diretos foi admitir que as fases das reflexões estavam presentes nas intensidades medidas. Foi então necessário obter relações matemáticas que evidenciassem as relações entre as fases e intensidades e, depois, desenvolver procedimentos práticos para conduzir à determinação da estrutura. No início de uma resolução estrutural, algumas fases são arbitradas dentro de certos critérios e as outras são obtidas por um processo decorrente das relações entre as fases. Posteriormente essas fases são refinadas por um processo iterativo, culminando com as fases corretas. Com as informações de intensidade e fases, a densidade eletrônica pode ser calculada e a estrutura resolvida.

A estrutura representada na figura em estereó teve 1664 reflexões medidas com o difratômetro automático do Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Foram obtidos mais de 3000 relações de fases e o mapa inicial revelou a posição de 15 átomos da molécula de epiheynanina, que tem 26 átomos. Após o refinamento, as posições de todos os átomos da molécula foram definidas, bem como os demais parâmetros. Uma parte dos cálculos foi

feita com o computador IBM/4341 da UFSC. As outras três moléculas da cela unitária foram geradas por operações de simetria.

Referências Bibliográficas

1. KARLE, J. Recovering phase information from intensity data. **Science**, v. 232, p. 837-43, 1986.
2. WOOLFSON, M. M. Direct methods – from birth to maturity. **Acta Crystallographica**, v. A, n. 43, p. 593-612, 1987.
3. VENCATO, I.; MASCARENHAS, Y. P.; BRAZ F°, R. The structure of 20-epiheyneanine acetone solvate. **Acta Crystallographica**, v. C, n. 43, p. 762-4, 1987.