

Os espectros de RMN de ^1H , em solventes isotrópicos, destes íons, consistem apenas em um singlete, já que todos os prótons são quimica e magneticamente equivalentes. Em liomesofases, os espectros são mais complicados, mesmo quando se admite a livre rotação dos grupos metila; um exemplo pode ser visto na Figura 1. A análise destes é feita por simulação, em computador, obtendo-se os acoplamentos diretos entre prótons. Os acoplamentos diretos entre os átomos metálicos e os prótons são conseguidos das análises dos satélites devidos aos isótopos de spin 1/2: ^{199}Hg , ^{117}Sn , ^{119}Sn e ^{207}Pb , cujas abundâncias naturais são, respectivamente, 16,8, 7,67, 8,68 e 21,1%. Os acoplamentos indiretos metal-próton, usados na simulação, são obtidos experimentalmente de soluções isotrópicas micelares, de composições próximas às das liomesofases, pois veri-

camos que há dependência deste parâmetro em relação à concentração de detergente.

Os comprimentos das ligações metal-carbono foram por nós calculados supondo átomos de carbono tetraédricos, com a distância $r_{\text{C-H}}$ tomada como padrão, 1,096Å

Os valores obtidos para estas distâncias podem ser comparados com aqueles relatados através de outros métodos. A Tabela 1 resume os resultados, mostrando claramente o efeito do encurtamento da ligação metal-carbono nos íons. É muito interessante o caso do CH_3Hg^+ , pois a comparação dos estudos em cristais líquidos liotrópico e termotrópico demonstra o efeito da natureza do solvente anisotrópico.

¹ L.W. Reeves, M. Suzuki, J.A. Vanin, *Inorg. Chem.*, 15, 1035 (1976)

NOVIDADES CIENTÍFICAS

Síntese de uma β -Metileno- γ -Espirolactona

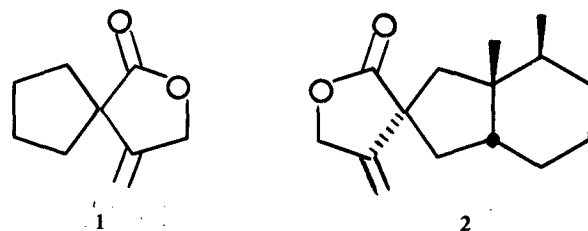
N. Petragani, T.J. Brocksom, H.M.C. Ferraz e M.G. Constantino

Instituto de Química, USP, Caixa Postal 20.780
São Paulo, SP - Brasil.

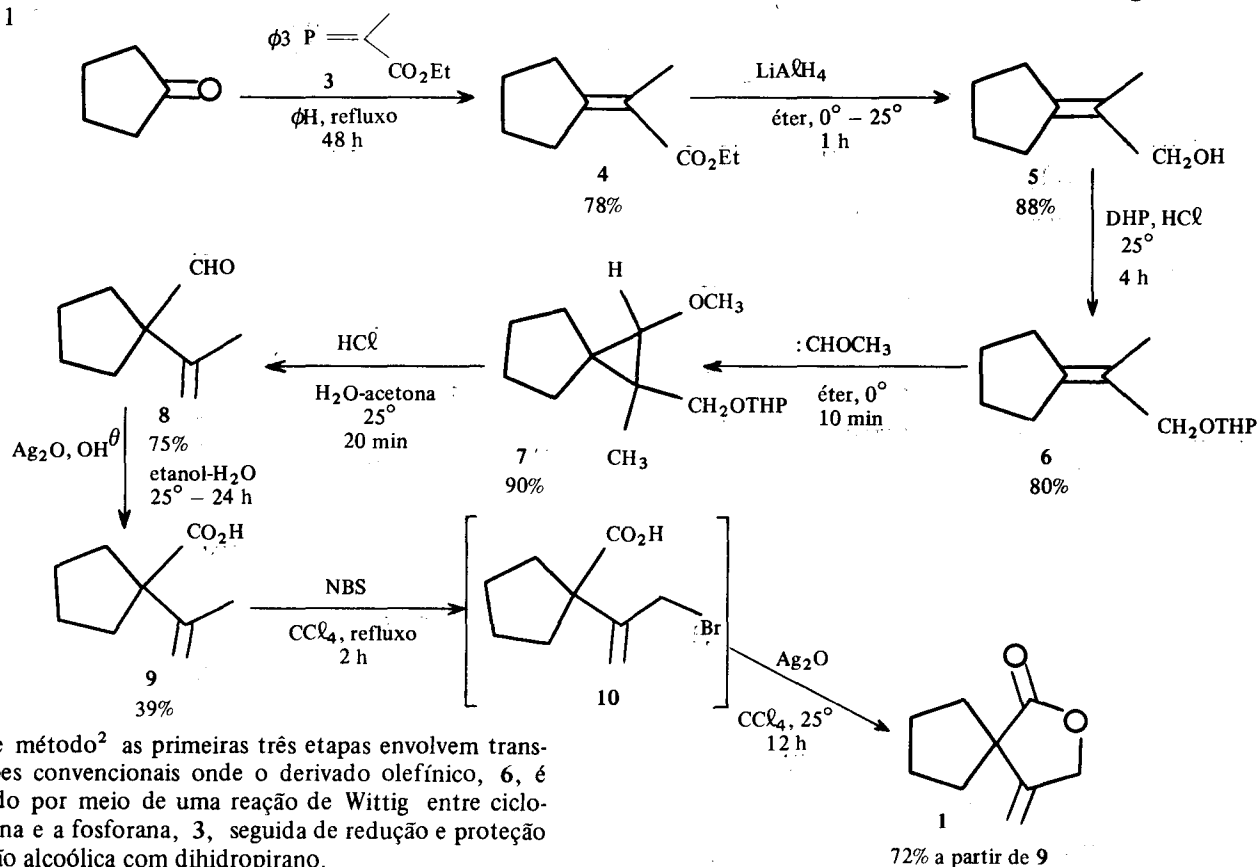
(Recebido em 17/1/78; 23/1/78)

O agrupamento β -metileno- γ -espirolactona, 1, ocorre nas substâncias naturais denominadas bakkenolidas, que constituem uma nova classe de lactonas sesquiterpênicas recentemente isoladas¹ da planta *Petasites japonicus*. A bakkenolida A, 2, é o membro mais simples da série.

A lactona, 1, foi sintetizada em nosso laboratório por dois métodos diferentes, descritos a seguir.



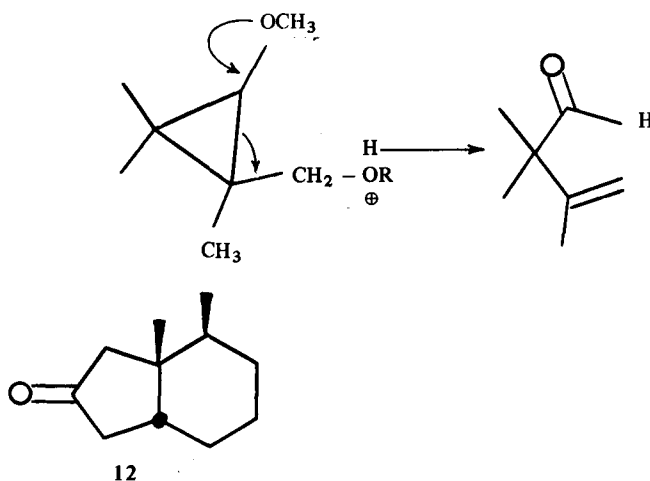
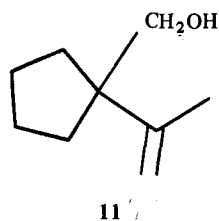
Método 1



Neste método² as primeiras três etapas envolvem transformações convencionais onde o derivado olefínico, 6, é preparado por meio de uma reação de Wittig entre ciclo-pentanona e a fosforana, 3, seguida de redução e proteção da função alcoólica com dihidropirano.

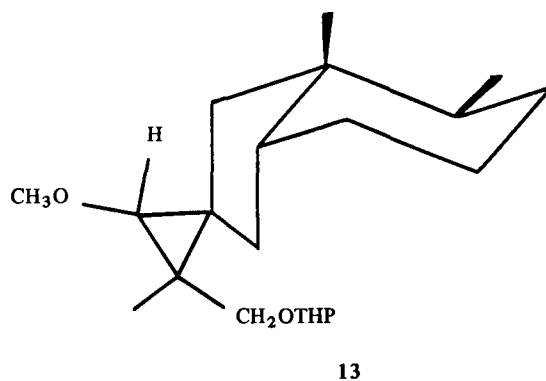
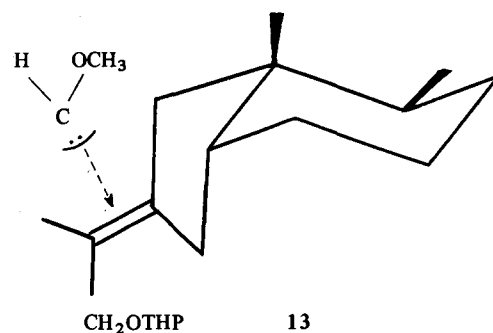
As duas etapas seguintes envolvem as conversões mais interessantes: formação do anel metoxi-ciclopropânico por adição de metoxi-carbeno (gerado *in situ* a partir de CH_3Li , LiI e $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$) à dupla olefínica e clivagem do anel por ação de ácido.

A oxidação de, 8, fornece o ácido, 9, acompanhado do álcool, 11, formado presumivelmente pela reação de Cannizzaro.

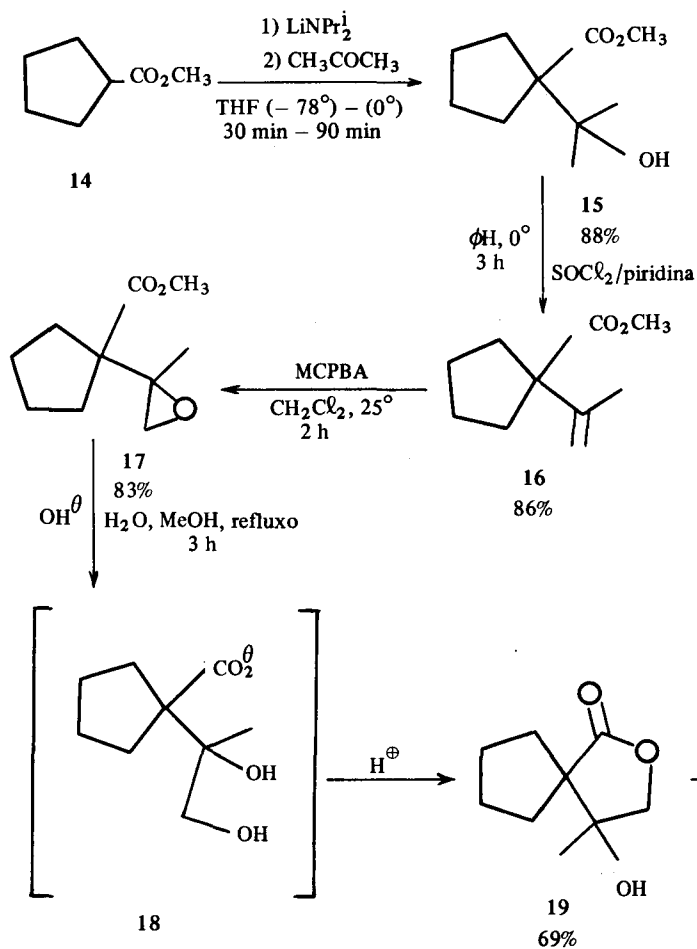


A posição alílica de, 9, foi bromada com NBS e o composto, 10, resultante foi tratado, sem purificação, com óxido de prata para fornecer a lactona desejada, 1.

É de se esperar que este esquema sintético, aplicado à hidrindanona 12, forneça bakkenolida A estereosseletivamente, uma vez que a adição de metoxi-carbeno ao derivado, 13, deve ocorrer preferencialmente na face convexa (β) da molécula.



Método 2

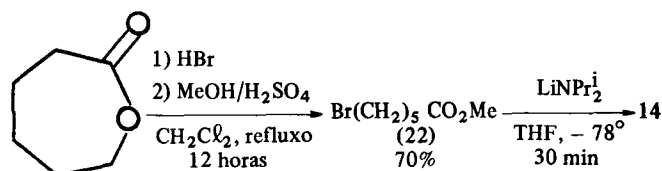


Este método³ envolve reações mais simples, e fornece o produto final em rendimento total similar ao anterior. Ao enolato do ciclopentanocarboxilato de metila, preparado com diisopropil-amideto de lítio, adicionou-se

acetona e obteve-se o álcool, 15; este, desidratado com cloreto de tionila em presença de piridina, forneceu a olefina, 16. Segue-se uma oxidação com ácido m-cloro-perbenzóico para preparar o éster-epóxido, 17. A reação de

17, com excesso de hidróxido de sódio aquoso forneceu, após acidular, a hidroxi-lactona, 19, provavelmente através do intermediário, 18. A desidratação de 19, com cloreto de tionila e piridina deu origem a uma mistura de 2 isômeros: a lactona desejada, 1, (componente principal) e o isômero "endo", 20; os dois compostos foram separados por cromatografia gás-líquido preparativa.

O material de partida, ciclopentanocarboxilato de metila, foi preparado a partir de Σ -caprolactona por tratamento com brometo de hidrogênio e metanol para fornecer o bromo-éster, 22, posteriormente ciclizado com diisopropil-amideto de lítio.



¹ K. Shirahata, T. Kato, Y. Kitahara e N. Abe, *Tetrahedron* **25**, 4671 (1969)

² S. F. Campbell, M. G. Constantino, T. J. Brocksom e N. Petragani, *Synth. Commun.* **5**, 353 (1975)

³ N. Petragani, T. J. Brocksom, H. M. C. Ferraz e M. G. Constantino, *Synthesis*, 112 (1977).

ARTIGO

QUÍMICA QUÂNTICA. PARTE II: O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Eduardo Motta Alves Peixoto

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cxa. Postal 20.780

São Paulo, SP - Brasil

(Recebido em 27/12/77)

Chega mais perto e contempla as palavras.

Cada uma

tem mil faces secretas sob a face neutra

e te pergunta, sem interesse pela resposta,

pobre ou terrível, que lhe deres:

Trouxeste a chave?

"Procura da Poesia"

Carlos Drummond de Andrade

1. INTRODUÇÃO

Nos idos de 1925, Louis de Broglie^{1,2} havia explicado os níveis de energia do átomo de hidrogênio preditos por Bohr³, assumindo que havia uma onda associada ao elétron girando em torno do núcleo. Segundo de Broglie, estas ondas estacionárias eram estáveis se o perímetro da órbita do elétron, fosse igual a um múltiplo do comprimento da onda, isto é, se $2\pi r = n\lambda$. Esta condição de estabilidade nada mais era do que uma forma equivalente de se expressar a condição de quantização sugerida por Bohr. Assim sendo, os níveis de energia serão os mesmos em ambas teorias.

Entretanto era sabido, através de evidências experimentais, que a teoria de Bohr nem sempre era capaz de prever os níveis de energia corretamente. Por esta razão é fácil concluir que a teoria de de Broglie, que na sua forma original era equivalente à de Bohr, não poderia explicar corretamente os níveis de energia dos átomos, simplesmente por ser equivalente à teoria de Bohr. Considerando-se o problema desta forma, Schrödinger observou que de Broglie havia simplificado excessivamente o problema da quantização quando ele assumiu que as condições de óptica geométrica poderiam ser aplicadas ao nível atômico. Desta forma Schrödinger alimentou esperanças de poder remediar a situação; caso o problema do movimento das ondas fosse tratado rigorosamente. A seguir, nós veremos que a esperança de Schrödinger foi amplamente gratificada.

É fácil de se entender porque as condições da óptica geométrica não podiam ser válidas no interior do átomo. No tratamento de de Broglie os raios de ondas estão situados ao longo das órbitas descritas por Bohr. A curvatura destes raios pode ser explicada pela variação do índice de refração do espaço em torno do núcleo; esta variação do índice de refração seria gerada pelo campo de força nuclear. Especialmente para as órbitas mais próximas do núcleo, é necessário que a curvatura destes raios seja muito grande, o que implica que o índice de refração da região precisa variar muito em grandeza de um ponto a outro no interior do átomo. No entanto, é possível demonstrar que nestes casos a heterogeneidade na distribuição do índice de refração é grande demais para tornar possível os raios ópticos. Porém, para órbitas de maior raio as condições de raios-ópticos aumentam em aproximação e a teoria de de Broglie aproxima-se do valor correto. No entanto, mesmo assim, se quisermos tratar o problema de uma forma rigorosa, nós precisamos operar de acordo com os métodos da óptica ondulatória e não da óptica geométrica. Aliás, foi precisamente isto o que Schrödinger fez. A primeira coisa a ser notada, é que este tratamento mais refinado, que foi elaborado por Schrödinger, fez com que as órbitas bem definidas idealizadas por Bohr perdessem o seu significado preciso. Nós vimos que de Broglie havia identificado os raios de ondas com as possíveis órbitas descritas por Bohr. No entanto, em óptica ondulatória os raios não são claramente definidos e consequentemente é natural que um tratamento baseado na óptica ondulatória comunique às órbitas do elétron um certo grau de incerteza. No entanto, devido à grande complicação da óptica ondulatória, as condições de estabilidade das ondas, impostas por de Broglie, cessam de existir.