

REATIVIDADE DE CICLOPROPENONAS FRENTE A NUCLEÓFILOS E SUA CORRELAÇÃO COM POTENCIAIS DE REDUÇÃO EM MEIO APRÓTICO[#]

Silvio Cunha* e Zênis Novais da Rocha

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

Recebido em 7/1/08; aceito em 25/2/08; publicado na web em 2/4/08

REACTIVITY OF CYCLOPROPENONES TOWARDS NUCLEOPHILES AND CORRELATION WITH REDUCTION POTENTIALS IN APROTIC MEDIUM. In this work we studied the reactivity of isopropylphenylcyclopropenone towards some nitrogen nucleophiles whose reactions with methylphenylcyclopropenone and diphenylcyclopropenone were previously studied. The electrochemical behavior of these cyclopropenones was evaluated for the first time, and a correlation between electrochemical parameters and reactivity of this class of compounds was done.

Keywords: cyclopropenones; organic electrochemistry; reactivity.

INTRODUÇÃO

A química das ciclopropenonas tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisa, desde que foram sintetizadas pela primeira vez. Apesar da reatividade de ciclopropenonas e as suas aplicações na síntese de carbo e heterocíclicos serem temas bem documentados,¹ novas aplicações continuam a ser descritas.²⁻⁴ O anel de três membros possui alta energia de tensão anelar (~70 Kcal mol⁻¹), mas seu caráter aromático é responsável pela estabilidade do sistema, e foi em função da especulação acerca desta aromaticidade, sugerida pela regra de Hückel, que se desenvolveu a síntese desta classe de compostos, sendo a difenilciclopropenona **1a** o primeiro membro obtido,¹ Figura 1.

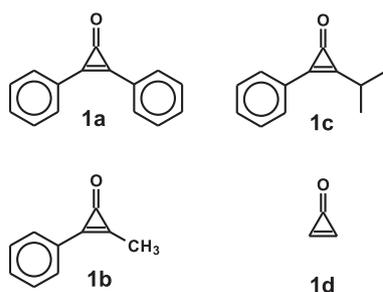


Figura 1. Ciclopropenonas típicas

Em função de suas propriedades eletrônicas e estruturais e de seu comportamento químico e potencial sintético, a química das ciclopropenonas assume relevância notável,¹ e a ocorrência de ciclopropenonas na natureza (compostos **2 a 6**, Figura 2) torna seu estudo ainda mais atraente. Dos produtos naturais, merece destaque o antibiótico penitricina **2**, pois apresenta atividade citotóxica e moderada atividade contra uma larga faixa de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas,⁵ bem como os ácidos alutacenóicos A e B (**5** e **6**).⁶ Além destes produtos naturais de origem microbiana, as ciclopropenonas sesquiterpênicas **3** e **4** foram isoladas

de três gêneros da família de plantas *Compositae*.⁷ Surpreendentemente, a mais simples ciclopropenona **1d** foi detectada no espaço interestelar.⁸

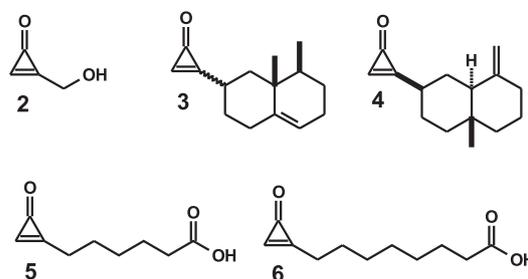


Figura 2. Ciclopropenonas de origem natural

Com relação às propriedades biológicas, a difenilciclopropenona **1a** é um sensibilizador de contato da derme com aplicação no tratamento da *alopecia aerata*,⁹ e também é estimulador da atividade da enzima epóxido-hidrase,¹⁰ enquanto que alquilarilderivados, como a metilfenilciclopropenona **1b**, não apresentam estas atividades. Adicionalmente, é bem conhecida a menor reatividade de **1b** frente a nucleófilos quando comparada a diarilciclopropenonas.¹ Neste sentido, realizamos, anteriormente, um estudo químico-quântico¹¹ que procurou lançar luz na complexa reatividade das ciclopropenonas, formulando um padrão de reatividade frente aos nucleófilos nitrogenados.¹²

Apesar de todos estes aspectos, inexistem estudos visando a compreensão do comportamento eletroquímico desta classe de substâncias. Estudos desta natureza podem tomar novas proporções em função da possibilidade de se correlacionar medidas eletroquímicas e atividade biológica.¹³ Nosso interesse na compreensão da reatividade de ciclopropenonas e sua aplicação na síntese de heterociclos^{14,15} nos motivou a investigar o comportamento eletroquímico das ciclopropenonas **1a,b** e da isopropilfenilciclopropenona **1c**, Figura 1, procurando estabelecer comparação com o comportamento químico descrito na literatura, obtendo dados experimentais que possibilitem sugerir as razões eletrônicas para a ordem de reatividade destas substâncias. Adicionalmente, investigamos a reatividade da isopropilfenilciclopropenona frente a alguns nucleófilos cujas reações com as ciclopropenonas

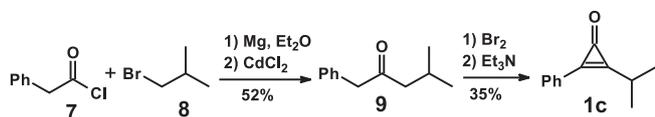
[#]Este artigo é dedicado, com admiração e estima, à Professora Helena M. C. Ferraz, ícone da Síntese Orgânica Brasileira.

*e-mail: silviode@ufba.br

1a, b são conhecidas, para melhor avaliar o efeito do impedimento estérico na reatividade das ciclopropenonas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As ciclopropenonas foram sintetizadas de acordo com a metodologia desenvolvida por Breslow, que se baseia no método de Favorskii modificado.¹⁶ Apesar de haver relato da síntese de **1a** e **1b** por este método, inexistente a descrição dos detalhes experimentais, rendimento e dados físicos para a isopropilfenilciclopropenona **1c**.¹⁷ Dessa forma, empregamos aqui a rota apresentada no Esquema 1, onde a benzil-isobutilcetona **9** necessária à síntese de **1c** foi preparada como descrito na literatura,¹⁸ empregando-se o organocádmio preparado *in situ* pela transmetalização do brometo de isobutilmagnésio (gerado *in situ* a partir do brometo de isobutila **8**), e reação deste com o cloreto de fenilacetila **7**. Bromação da cetona **9** e tratamento imediato com base forneceu a isopropilfenilciclopropenona **1c** em cinco etapas e 18% de rendimento global, Esquema 1.

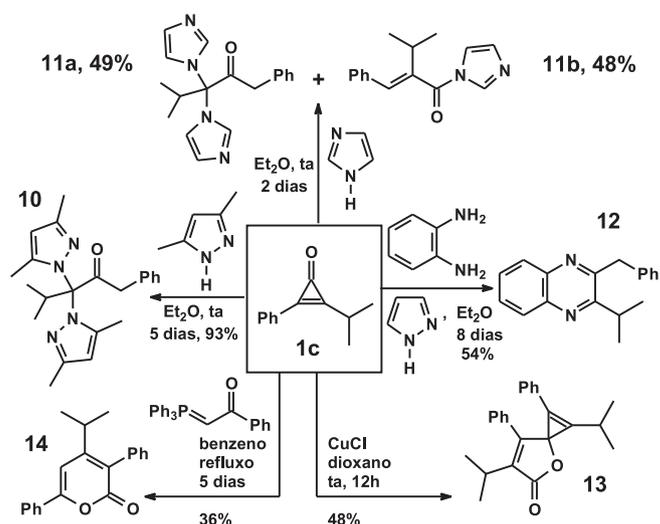


Esquema 1

Para avaliar o efeito estérico do grupo alquila na reatividade das alquilarilciclopropenonas, investigamos o comportamento de **1c** frente a alguns nucleófilos previamente estudados com as ciclopropenonas **1a** e **1b**. Dessa forma, quando **1c** foi reagida com o 3,5-dimetilpirazol obteve-se a cetona **10** em excelente rendimento, comparável ao rendimento obtido na mesma reação com o derivado **1b**,¹² mas com o dobro do tempo reacional, Esquema 2. Entretanto, a influência do efeito estérico do grupo isopropila em **1c** se fez notar mais pronunciadamente nos rendimentos das demais reações representadas no Esquema 2, pois quando o nucleófilo empregado foi o imidazol, foi obtida a mistura das cetonas **11a** (análoga a **10**) e a *E*-1-[α -(isopropil)-cinamoil]-imidazol **11b**, este último não observado na reação do mesmo nucleófilo com a metilfenilciclopropenona.¹⁹ Quanto à geometria da ligação dupla em **11b** e a regioquímica dos grupos fenila e isopropila, alguns fatos corroboram a estrutura apresentada. No espectro de RMN de ¹H, a multiplicidade do sinal do hidrogênio metínico da isopropila (hepteto) e do hidrogênio da olefina (singlete) estão de acordo com a regioquímica indicada para **11b**. O hidrogênio olefínico na *E*-2-[α -(metil)-cinamamida]-piridina²⁰ absorve na região dos hidrogênios aromáticos (δ 7,20-7,40), e o mesmo ocorre em **11b**. Adicionalmente, o valor da absorção da carbonila de amida do *N*-(-fenil-cinamoil)-pirazol¹² é 1698 cm⁻¹, comparável ao do composto **11b** (1703 cm⁻¹).

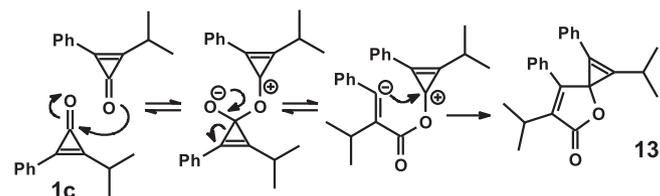
Quando orto-fenilenodiamina foi empregada como nucleófilo na reação com **1c**, obteve-se a correspondente quinoxalina **12**, mas em rendimento muito inferior quando comparado à reação análoga com **1b**¹² (54% versus 80%, respectivamente), com o dobro do tempo reacional.

Nesta mesma linha de raciocínio, a ciclopropenona **1c** foi submetida às conhecidas condições de reação para ciclopropenonas, de dimerização e de reação com ílide de fósforo estabilizado, sendo obtidos o espirobutenolídeo **13** e a pirona **14**, respectivamente, mas em rendimentos inferiores e/ou tempo de reações superiores àqueles obtidos para **1a** e **1b**.^{21,22} A regioquímica de **13**, dímero de **1c**, foi estabelecida comparando-se seus dados de RMN de ¹³C com os do



Esquema 2

dímero de **1b**, sendo os deslocamentos químicos dos carbonos concordantes entre os dois dímeros, e observam-se os esperados efeitos γ de proteção: 169,0 da carbonila de **13**, e δ 155,8 para o carbono β à carbonila e ligado à fenila (δ 173,5 e 158,1, respectivamente, no dímero²¹ de **1b**). De forma análoga, a regioquímica da pirona **14** foi estabelecida comparando-se seus dados de RMN com os da pirona correspondente à reação com **1b**.²² Aqui também se observa em **14** o efeito que o grupo isopropila introduz quando comparado à pirona de **1b**, que possui uma metila no lugar da isopropila: efeito γ de proteção no carbono metínico de **14**, 100,4 e também no carbono à carbonila, 123,3, e efeito β no carbono ligado à isopropila, δ 159,27 (δ 105,3; 124,31 e 151,3 na pirona de **1b**,²² respectivamente). Do ponto de vista mecanístico, a dimerização de **1a-c** pode ocorrer tanto por via radicalar quanto iônica, e no Esquema 3 apresentamos a proposta iônica para a formação do dímero **13**.^{1,21}



Esquema 3

Todos os dados de rendimentos e tempos reacionais referentes às reações da ciclopropenona **1c** frente aos nucleófilos investigados e apresentados acima evidenciam a menor reatividade da isopropilfenilciclopropenona quando comparada com as ciclopropenonas **1a** e **1b**.

No nosso estudo químico-quântico sobre a reatividade das ciclopropenonas,¹¹ lançamos mão da Teoria dos Orbitais Moleculares de Fronteira (TOMF), e demonstramos que a menor reatividade das alquilarilciclopropenonas com relação à difenilciclopropenona frente a nucleófilos origina-se na menor energia do LUMO desta última, resultando na menor diferença de energia LUMO da ciclopropenona/HOMO do nucleófilo. Como é possível relacionar a tendência dos valores das energias dos orbitais moleculares de fronteira com os potenciais de redução (LUMO) e oxidação (HOMO),^{23,24} procuramos determinar estas grandezas para as ciclopropenonas **1a**, **1b** e **1c**. Assim, para avaliar se há correlação entre os parâmetros eletroquímicos e a reatividade das subs-

tâncias estudadas, foram registrados os voltamogramas cíclicos das ciclopropenonas em diferentes velocidades de varreduras (0,1-1 V s⁻¹) os quais apresentaram perfis semelhantes. A Figura 3 ilustra o perfil do voltamograma registrado com velocidade de varredura de 1 V s⁻¹, na qual se destacam para **1a** e **1b** potenciais anódicos que correspondem aos processos de oxidação envolvidos no(s) produto(s) formados após o processo de redução da ciclopropenona. As substâncias **1a**, **b**, **c** são eletroativas, com processo de redução (Epc) em -1,73; -2,10 e -2,15 V, vs Ag/AgCl, e, na varredura inversa, apresentam picos de oxidação em 0,79; 0,82 e 0,81 V, respectivamente. Após redução eletroquímica dessas espécies tem-se uma reação química acoplada. Este fato pode ser ratificado através da comparação entre as curvas *I* versus *E* ilustradas pelas curvas a e b dos voltamogramas para as ciclopropenonas **1a** e **1b** e eletrólise em potencial controlado. No voltamograma cíclico registrado com varredura catódica, iniciando-se em -1,0 V, com inversão após o processo catódico Epc1, verificam-se três picos anódicos, Figura 3. Entretanto, estes picos não são observados na curva b, que

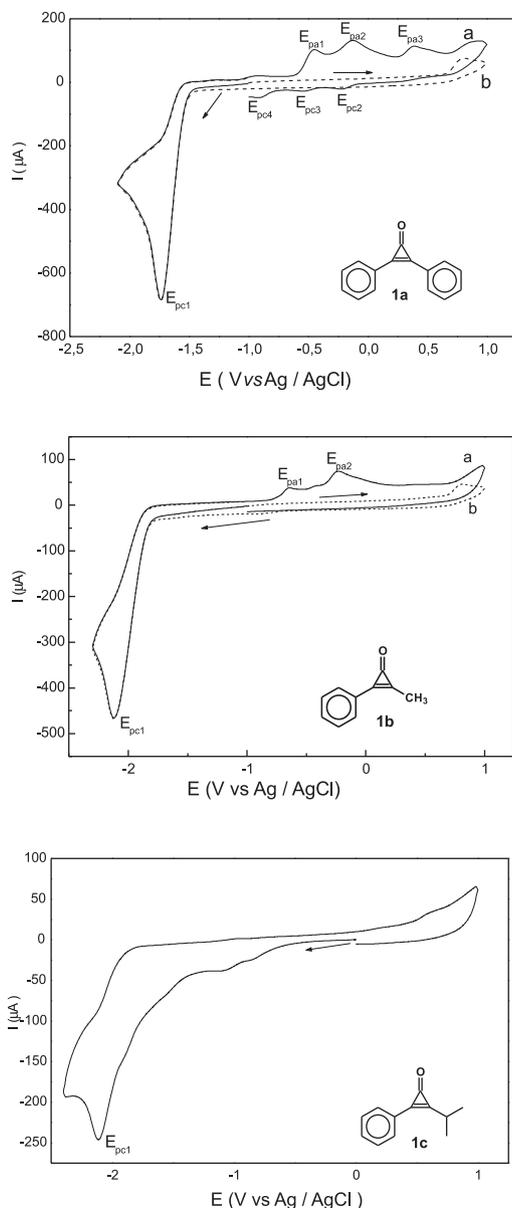


Figura 3. Voltamogramas cíclicos das ciclopropenonas **1a**, **1b** e **1c**, 10^{-3} mol L⁻¹, em solução de TFBTA em acetonitrila, $v = 1$ V s⁻¹

corresponde ao registro do voltamograma com varredura anódica, o que ratifica que Epa1, Epa2 e Epa3 são dependentes de Epc1.

Para corroborar que o processo de transferência de elétrons nas ciclopropenonas **1a**, **1b** e **1c** segue um comportamento análogo, a eletrólise em potencial controlado para os três compostos foi efetuada, com aplicação de um potencial mais negativo que Epc. As soluções apresentaram alteração na cor de incolor para amarelo e, em cada caso, com o consumo de 1 F mol⁻¹, o que corresponde a um processo monoelétrônico. O comportamento eletroquímico de **1a**, **1b** e **1c** após redução mostrou-se bastante complexo, e o estudo detalhado do comportamento eletroquímico das ciclopropenonas e os produtos das reações de transferência de elétrons estão sob investigação em nosso grupo e serão descritos oportunamente.

Os potenciais redox determinados através da voltametria cíclica indicam que a redução da difenilciclopropenona é a mais favorável. Esses resultados corroboram os cálculos das energias dos orbitais de fronteira para **1a**, **1b** e **1c** (-1,14/-8,90; -0,76/-9,29 e -0,74/-9,32 eV para o LUMO/HOMO¹¹ de **1a**, **1b** e **1c**, respectivamente). Portanto, a tendência dos potenciais de redução para estas ciclopropenonas reflete a ordem de reatividade frente a nucleófilos **1a**>**1b**>**1c**.

CONCLUSÃO

A reatividade da isopropilfenilciclopropenona **1c** foi avaliada frente a nucleófilos nitrogenados e oxigenados, e esta se mostrou menos reativa que metilfenilciclopropenona **1b** e difenilciclopropenona **1a** quando comparados com os mesmos nucleófilos. O estudo eletroquímico das ciclopropenonas revelou uma maior facilidade de redução de **1a** frente aos alquilfenilderivados **1b** e **1c**. Este resultado está em concordância com cálculos das energias dos orbitais moleculares HOMO/LUMO e vai ao encontro da maior reatividade de **1a** frente a nucleófilos. Os estudos químico e eletroquímico aqui realizados sugerem que a menor reatividade das alquilfenilciclopropenonas tem sua origem tanto em fatores estéricos quanto eletrônicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Os pontos de fusão (PF) foram medidos no aparelho Microquímica MQAPF 301 e não foram corrigidos. Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos no aparelho FT-IR Bomem MB100, com as frequências de absorção expressas em cm⁻¹, utilizando-se pastilhas de KBr ou janelas de NaCl. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos nos aparelhos Varian Gemini 300, e os deslocamentos químicos são expressos em ppm, tendo como padrão interno tetrametilsilano (¹H-RMN) e deuteroclorofórmio (¹³C-RMN). Os espectros são tabulados, quando for o caso, na ordem número de núcleos, multiplicidade (s, singlete; d, dubleto; t, tripleto, q, quarteto, m, multipletto; sl, sinal largo) e constante de acoplamento em Hz. A análise elementar foi obtida em um aparelho Perkin-Elmer 2400-CHN.

Síntese da isopropilfenilciclopropenona **1c**

A uma solução de 29,30 g (0,17 mol) da 4-metil-1-fenil-2-pentanona **9** em 250 mL de clorofórmio e 9 mL de ácido acético glacial adicionou-se, gota-a-gota e sob agitação, 51,82 g (16,8 mL, 0,33 mol) de bromo em 150 mL de clorofórmio. A solução amarela resultante foi despejada em 265 mL de água e tratada com sulfito de sódio, adicionando-se pequenas porções até haver descoloramento da fase orgânica. Deixou-se em repouso por 2 h. Separou-se a camada orgânica, secou-se com sulfato de magnésio, filtrou-se, e o

solvente foi evaporado. O resíduo amarelo da evaporação foi dissolvido em 130 mL de cloreto de metileno e a solução gotejada lentamente e com agitação a uma solução de 58,08 g (80 mL, 0,57 mol) de trietilamina em 90 mL de cloreto de metileno. Deixou-se agitar por mais 1 h e lavou-se com 130 mL de HCl 3 N. Resfriou-se a fase orgânica em banho de gelo e juntou-se, lentamente e com agitação, uma solução previamente resfriada de 25 mL de H₂SO₄ concentrado e 12,5 mL de água. A fase inferior do ácido foi separada e despejada em 4,5 L de água gelada. Neutralizou-se com NaHCO₃ e extraiu-se com quatro porções de 120 mL de cloreto de metileno. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, o solvente evaporado, resultando em 10,0 g de **1c** (35%) na forma de um óleo amarelo. IV (filme): 1846, 1618, 1448, 773, 692 cm⁻¹. RMN de ¹H (CCl₄/TMS): δ 1,44 (6H, d, 7,0 Hz); 3,15 (1H, hp, 7,0 Hz); 7,45-7,48 (3H, m); 7,74-7,77 (2H, m). RMN de ¹³C: δ 20,2; 27,5; 123,9; 128,8; 130,9; 131,5; 153,2; 154,7; 159,6. Análise elemental calculada para C₁₂H₁₂O, mm 172,22: C 83,69%; H 7,02%. Obtida: C 83,53%; H 6,97%.

Reação entre isopropilfenilciclopropenona e 3,5-dimetilpirazol

87,59 mg (0,5 mmol) de isopropilfenilciclopropenona e 97,62 mg (1,0 mmol) de 3,5-dimetilpirazol foram deixados reagir em 5 mL de éter etílico, a temperatura ambiente, por 5 dias. Evaporação do solvente e purificação por cromatografia em coluna de florisil resultou em 128,13 mg de **10** (93%) como um óleo viscoso (benzeno como eluente) que cristalizou lentamente. PF 86-88 °C, IV (KBr): 1731, 1560, 1340 cm⁻¹. RMN de ¹H (CCl₄/TMS): 1,15 (6H, d, J = 7,0 Hz), 1,60 (6H, s), 2,17 (6H, s), 3,79-3,87 (1H, hp, J = 7,0 Hz), 4,07 (2H, sl), 5,72 (2H, s), 7,14-7,32 (5H, m). Análise elemental calculada para C₂₂H₂₈N₄O, mm 364,49: C 72,50%; H 7,74%; N 15,37%. Obtida: C 72,38%; H 7,52%; N 15,00%.

Reação entre isopropilfenilciclopropenona e imidazol

94,84 mg (0,55 mmol) de isopropilfenilciclopropenona e 69,52 mg (1,02 mmol) de imidazol foram deixados reagir em 5 mL de éter etílico, a temperatura ambiente, por 2 dias. Após alguns minutos a solução turvou e começou a separar um óleo laranja escuro. Separação do sobrenadante forneceu 83,22 mg (49%) da cetona **11a**. Evaporação do sobrenadante forneceu um óleo que foi purificado por cromatografia em coluna de florisil, fornecendo 63,81 mg (48%) da amida **11b** (benzeno/éter 4:1 como eluente) na forma de um sólido.

11a. IV: 1740 cm⁻¹. RMN de ¹H (CDCl₃/TMS): δ 1,00 (6H, d, J = 6,6 Hz), 3,28 (1H, m), 3,49 (2H, s), 6,88 (2H, s), 6,96-6,99 (2H, m), 7,16 (2H, s), 7,25-7,30 (3H, m), 7,74 (2H, s). Análise elemental calculada para C₁₈H₂₀N₄O, mm 308,38: C 70,11%; H 6,54%; N 18,17%. Obtida: C 69,73%; H 6,88%; N 17,92%.

11b. PF 61-63 °C. IV (KBr): 1703 cm⁻¹. RMN de ¹H (CCl₄/TMS): δ 1,24 (6H, d, J = 6,6 Hz), 2,87 (1H, hp, J = 6,6 Hz), 6,76 (2H, s), 7,07-7,23 (6H, m), 7,64 (1H, sl). RMN de ¹³C: δ 21,1; 34,1; 115,4; 128,2; 128,4; 128,59; 130,0; 130,98; 134,5; 136,7; 141,06; 167,2. Análise elemental calculada para C₁₅H₁₆N₂O, mm 240,30: C 74,97%; H 6,71%; N 11,66%. Obtida: C 75,29%; H 6,86%; N 11,29%.

Reação entre isopropilfenilciclopropenona e orto-fenilendiamina na presença de pirazol

89,44 mg (0,5 mmol) da isopropilfenilciclopropenona e 55,70 mg (0,5 mmol) de orto-fenilendiamina foram deixados reagir na

presença de 34,53 mg (0,5 mmol) de pirazol, em éter etílico a temperatura ambiente, por 8 dias. A evaporação do solvente formou um óleo laranja que foi purificado por cromatografia em coluna de florisil (benzeno como eluente), resultando em 118,86 mg de um óleo amarelo. Purificação por cromatografia preparativa (hexano) em camada delgada resultou em 73,68 mg (54%) da 2-isopropil-3-benzil-quinoxalina **12**, como um óleo amarelo que cristalizou lentamente, PF 47-48 °C. IV (KBr): 1603, 1566 cm⁻¹, RMN de ¹H (CCl₄/TMS): δ 1,18 (6H, d, J = 6,6 Hz), 3,35 (1H, hp, J = 6,6 Hz), 4,38 (2H, s), 7,11-7,20 (5H, m), 7,57-7,59 (2H, m) e 7,93-8,00 (2H, m), RMN de ¹³C: δ 21,9; 31,6; 41,9; 126,4; 128,2; 128,3; 128,4; 128,63; 128,9; 128,9; 138,4; 140,9; 141,7; 153,5; 160,9. Análise elemental calculada para C₁₈H₁₈N₂, mm 262,35: C 82,41%; H 6,92%; N 10,68%. Obtida: C 82,51%; H 7,08%; N 10,81%.

Dimerização da isopropilfenilciclopropenona

Uma suspensão de isopropilfenilciclopropenona (86,18 mg; 0,5 mmol) e CuCl (14,24 mg; 0,1 mmol), em dioxano (4 mL), foi deixada agitar por uma noite, a temperatura ambiente. A solução foi diluída com 5 mL de cloreto de metileno, filtrada e lavada com água (2x10 mL) e secada com sulfato de magnésio. A remoção do solvente sob pressão reduzida resultou em um sólido que foi purificado por cromatografia em coluna de florisil, fornecendo 41,48 mg (48%) de **13** (benzeno como eluente), na forma de um óleo que cristalizou lentamente, PF 103-105 °C. IV: 1726 cm⁻¹. RMN de ¹H (CCl₄/TMS): δ 1,11 (3H, d, J = 6,9 Hz), 1,17 (3H, d, J = 6,9 Hz), 1,27 (3H, d, J = 6,9 Hz), 1,32 (3H, d, J = 6,9 Hz), 2,81-2,92 (2H, m), 6,93-6,99 (2H, m), 7,21-7,27 (3H, m), 7,33-7,47 (5H, m). RMN de ¹³C: δ 20,7; 20,7; 20,79; 20,8; 25,9; 25,9; 71,7; 115,4; 125,7; 126,4; 127,9; 128,0; 128,73; 129,2; 129,3; 131,9; 135,9; 155,8; 168,9. Análise elemental calculada para C₂₄H₂₄O₂, mm 344,45: C 83,69%; H 7,02%. Obtida: C 83,66%; H 7,02%.

3,6-difenil-4-isopropil-2-pirona 14

100,15 mg (0,58 mmol) da isopropilfenilciclopropenona e 196,76 mg (0,52 mmol) do trifenilfosfinabenzoilmetileno foram deixadas reagir em refluxo de benzeno (5,5 mL), sob atmosfera de nitrogênio, por 5 dias. Evaporação do solvente e purificação por cromatografia em coluna de florisil forneceu 35,96 mg (36%) de **14** como um sólido pastoso (benzeno como eluente). IV (filme): 1716, 1629, 1544 cm⁻¹. RMN de ¹H (CDCl₃/TMS): δ 1,15 (6H, d, J = 6,9 Hz), 2,89 (1H, m), 6,74 (1H, s), 7,26-7,30 (3H, m), 7,36-7,49 (5H, m), 7,87-7,90 (2H, m). RMN de ¹³C: δ 21,8; 30,5; 100,4; 123,3; 125,8; 128,2; 128,7; 129,4; 130,1; 130,8; 131,8; 134,2; 159,3; 161,2; 163,2. Análise elemental calculada para C₂₀H₁₈O₂, mm 290,36: C 82,73%; H 6,25%. Obtida: C 82,99% H 6,17%.

Medidas eletroquímicas

As medidas de voltametria cíclica e coulometria a potencial controlado foram efetuadas com potenciostado/galvanostado marca Princeton Applied Research (PAR) modelo 273, acoplado a um microcomputador compatível. Foram adicionados 20 mL da solução de eletrólito suporte de tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (TFBTBA) em acetonitrila 0,1 mol L⁻¹ à célula eletroquímica com fluxo constante de argônio durante 20 min. Posteriormente adicionou-se quantidade do composto suficiente para uma concentração de aproximadamente 10⁻³ mol L⁻¹. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, provida de tampa de teflon com cinco orifícios, onde foram inseridos os eletrodos, sistema para borbulhamento de argônio para permitir a remoção de oxigênio do meio e jaqueta para

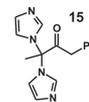
termostatar a solução durante o experimento. Para os experimentos de voltametria cíclica, utilizou-se como eletrodo de trabalho o carbono vítreo (área de 0,082 cm²), enquanto que para a eletrólise a potencial controlado esse foi substituído por uma rede de platina. Foi empregado como eletrodo auxiliar um fio de platina inserido em um compartimento cilíndrico de vidro separado da solução do composto por placa de vidro sinterizado e como eletrodo de referência utilizou-se eletrodo de Ag/AgCl. Os voltamogramas cíclicos, tanto do eletrólito como dos compostos, foram obtidos a uma dada velocidade de varredura após borbulhamento de argônio e agitação na solução. As diversas velocidades de varreduras bem como as faixas de potenciais serão relatadas em cada caso, quando os resultados forem referidos. Para os experimentos de coulometria a potencial controlado utilizou-se eletrodo de trabalho com área superficial grande, a fim de garantir a oxidação da espécie eletroativa. Durante o processo de redução foram mantidos na solução borbulhamento de argônio e agitação. A carga passada foi usada como parâmetro para indicar o término do processo, pois o valor foi sempre suficiente para transferência de um elétron. Os valores foram previamente calculados a partir da quantidade de matéria da espécie eletroativa, sendo estes coerentes com os resultados experimentais.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia - FAPESB. S. Cunha agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa. Os autores estendem seus agradecimentos também ao Assessor I, pois suas sugestões melhoraram significativamente o manuscrito.

REFERÊNCIAS E NOTAS

- Kascheres, C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 945; Komatsu, K.; Kitagawa, T.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1371; Potts, K. T.; Braum, J. S.; *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 1974; Eicher, T.; Weber, J.; *Top. Curr. Chem.* **1975**, *52*, 1; Halton, B.; Banwell, M. G. Em *The Chemistry of Cyclopropyl Group*; Rappoport, Z., ed.; John Wiley & Sons: New York, 1987, cap. 21.
- Wender, P. A.; Paxton, T. J.; Williams, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14814.
- Hemming, K.; O'Gorman, P. A.; Page, M. I.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 425.
- Aly, A. A.; Hassan, A. A.; Gomaa, M. A.-M.; El-Sheref, E. M.; *ARKIVOC* **2007**, *14*, 1.
- Okuda, T.; Yoneyama, Y.; Fujiwara, A.; Furumai, T.; *J. Antibiot.* **1984**, *37*, 712; Okuda, T.; Yoneyama, Y.; Fujiwara, A.; Furumai, T.; Maruyama, H. B.; *J. Antibiot.* **1984**, *37*, 718; Okuda, T.; Shimma, N.; Furumai, T.; *J. Antibiot.* **1984**, *37*, 723.
- Kogen, H.; Kiho, T.; Tago, K.; Miyamoto, S.; Fujioka, T.; Otsuka, N.; Suzuki-Konagai, K.; Ogita, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14814.
- Bohlmann, F.; Jakupovic, J.; Mueller, L.; Schuster, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, *20*, 292.
- Hollis, J. M.; Remijan, A. J.; Jewell, P. R.; Lovas, F. J.; *Astrophys. J.* **2006**, *642*, 933.
- Hoffmann, R.; Wenzel, E.; Huth, A.; van der Steen, P.; Schaufele, M.; Henninger, H. P.; Happle, R.; *J. Invest. Dermatol.* **1994**, *103*, 530.
- Ganu, V. S.; Alworth, W. L.; *Biochemistry* **1978**, *17*, 2876.
- Cunha, S.; Kascheres, A.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *364*, 45.
- Kascheres, A.; Correa Filho, J.; Cunha, S.; *Tetrahedron* **1993**, *49*, 381.
- Abreu, F. C.; Ferraz, P. A. L.; Goulart, M. O. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 19.
- Cunha, S.; Kascheres, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 481.
- Cunha, S.; Damasceno, F.; Ferrari, J.; *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5795.
- Breslow, R.; Eicher, T.; Peterson, R. A.; Krebs, A.; Posner, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1320.
- Krebs, A.; Breckwoldt, J.; *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 234.
- Sund, E. H.; Henze, H. R.; *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 200.
- Quando a ciclopropenona **1b** reagiu com imidazol, formou exclusiva e quantitativamente a cetona **15** (análoga a **11a**), mas esta é instável.



- Kascheres, A.; Kascheres, C.; Rodrigues, J. A. R.; Santana, A. R. A.; *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3546.
- Cunha, S.; Kascheres, A.; *J. Heterocyclic Chem.* **1993**, *30*, 567.
- Eicher, T.; Angerer, E. v.; Hansen, A. M.; *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *746*, 102.
- O valor do HOMO de moléculas neutras relaciona-se com a tendência da substância formar um cátion radical (tendência relacionada ao E_{pa}), enquanto que o LUMO relaciona-se com a tendência de formar um ânion radical (tendência relacionada ao E_{pc}): Clark, T.; *A Handbook of Computational Chemistry*, John Wiley: New York, 1985.
- Apesar da análise da reversibilidade dos processos eletroquímicos para **1a,b,c** ainda necessitar de estudos mais conclusivos, e portanto a correlação dos potenciais redox com os valores da energias do HOMO/LUMO deva ser feita com cautela, em especial se os processos eletroquímicos forem irreversíveis, este tipo de análise tem sido descrita mesmo para sistemas irreversíveis: Toledo, R. A. de; Mazo, L. H.; Santos, M. C. dos; Honório, K. M.; Silva, A. B. F. da; Cavalheiro, E. T. G.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 456.