



Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – CFM
Departamento de Química
Grupo de Catálise e Mecanismos de Reação

Hexabromoacetona na Preparação de Tribromoacetamidas

Aluno: Jair Silveira Filho
Orientador: Prof. Dr. César Zucco
Florianópolis –SC
2005

Jair Silveira Filho

Hexabromoacetona na Preparação de Tribromoacetamidas

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à disciplina QMC 5510
– Estágio Supervisionado, do Curso
de Graduação em Química, da
Universidade Federal de Santa
Catarina, desenvolvido no semestre
de 2005.2.

Orientador: Prof. Dr. César Zucco

Florianópolis – SC
2005

Ao meu pai Jair, minha mãe Zeneide e meu irmão Rafael pelo amor, carinho e apoio dado e pelo esforço que tanto fizeram para que um dia eu chegasse até aqui.

“É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se à derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota.” (Theodore Roosevelt)

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório do Grupo de Catálise e Mecanismos de Reação do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina e foi orientado pelo Prof. Dr. César Zucco.

Ao Prof. Dr. César Zucco pelos inúmeros ensinamentos repassados e pela valorosa orientação.

Aos amigos e companheiros de laboratório Rafael e Fabrício que com sua ajuda e amizade foram fundamentais na conclusão deste trabalho.

Aos demais companheiros de laboratório Andreia, Deise, Rosane, Hugo e Juan.

À minha namorada Cristine pelo amor, carinho e pelo imenso apoio nos momentos de dificuldade.

Aos amigos Xande, Paulo, Heros, Tiago Frizon, Henrique, Thiago Conceição, Maria Alice, Elisa, Paula e Larissa pela grandiosa amizade e companheirismo.

Aos professores do Departamento de Química da UFSC pelos conhecimentos repassados que fizeram com que eu chegasse até aqui.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade oferecida.

Índice Geral

Resumo	6
Introdução	7
2.1 O reagente de partida	7
2.2 O grupo carbonila	8
2.3 A utilização da hexacloroacetona	9
2.4 A utilização da HBA como grupo protetor	9
2.5 A preparação das tribromoacetamidas	10
Objetivos	12
3.1 Justificativas.....	12
Parte Experimental.....	13
4.1 Reagentes	13
4.2 Equipamentos.....	13
4.3 Preparação da hexabromoacetona.....	14
4.4 Preparação de tribromoacetamidas	14
Resultados e Discussão.....	16
5.1. Reações da HBA com <i>n</i> -propilamina, <i>n</i> -butilamina, <i>s</i> -butilamina, <i>i</i> -propilamina, hexilamina e metilamina	16
5.1.1. Purificação	16
5.1.2. Caracterização.....	16
5.1.2.1. Reação com a <i>n</i> -propilamina	17
5.1.2.2. Reação com a <i>n</i> -butilamina.....	18
5.1.2.3. Reação com a <i>s</i> -butilamina	19
5.1.2.4. Reação com a <i>i</i> -propilamina	20
5.1.2.5. Reação com a hexilamina	21
5.1.2.6. Reação com a metilamina	22
5.1.3. Discussão dos dados	24
Conclusões	25
Referências Bibliográficas.....	26
Anexos	27

Resumo

Foram estudadas reações envolvendo a hexabromoacetona e aminas primárias na preparação de tribromoacetamidas. Esse é um método inédito de tribromoacilação de aminas. A acilação (ou trihaloacilação) de aminas é um método rápido, barato e eficiente de adição de grupos protetores a aminas.

Foram utilizadas nove aminas primárias (propilamina, butilamina, s-butilamina, i-propilamina, hexilamina, metilamina, t-butilamina, cicloexilamina e anilina) nas reações, das quais seis (propilamina, butilamina, s-butilamina, i-propilamina, hexilamina e metilamina) forneceram os produtos esperados. Três aminas (t-butilamina, cicloexilamina e anilina) ou não reagiram ou não formaram o produto esperado.

As reações foram realizadas misturando-se um equivalente de HBA e cinco de amina em 10 mL de clorofórmio e deixadas sob refluxo durante três horas. Após esse tempo, o solvente foi evaporado e o produto obtido, um óleo escuro, foi fracionado utilizando-se uma coluna *flash* e posteriormente o produto obtido foi recristalizado em hexano.

Todos os produtos obtidos são sólidos e a sua caracterização foi feita baseando-se em dados espectroscópicos (RMN de ^1H e ^{13}C e IV) e em dados da literatura (pontos de fusão).

As vantagens da utilização deste método são a facilidade de manipulação do reagente, já que se trata de um sólido não higroscópico, e a facilidade de tratamento da reação que gera apenas um subproduto, o bromofórmio, que pode ser facilmente retirado do meio.

Palavras-chave: hexabromoacetona, grupo protetor, tribromoacetamida.

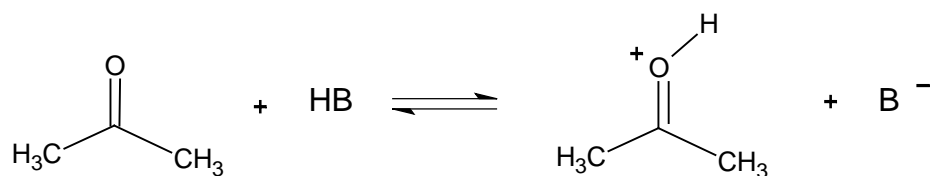
Introdução

2.1 O Reagente de partida

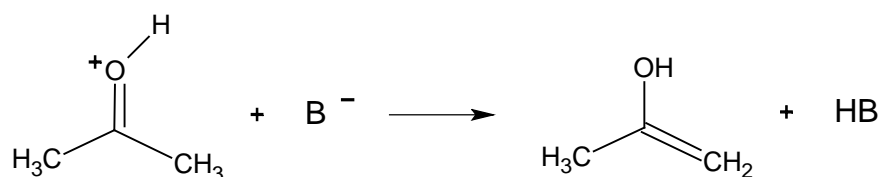
A hexabromoacetona (HBA) é um sólido cristalino de cor levemente amarelada. Seus cristais têm forma acicular. A HBA não está disponível comercialmente e seu preparo foi feito de acordo com o método de Gilbert¹.

A bromação da acetona ocorre via enol, catalisada por ácido, através do seguinte mecanismo:

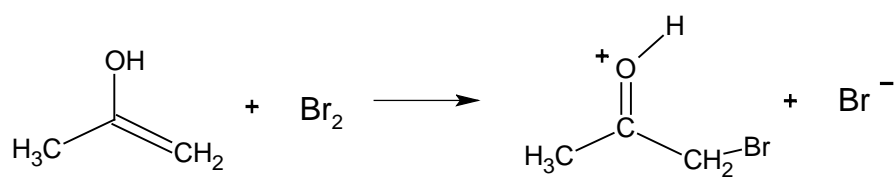
Etapa 1 (rápida):



Etapa 2 (lenta):



Etapa 3 (rápida):



Etapa 4 (rápida):

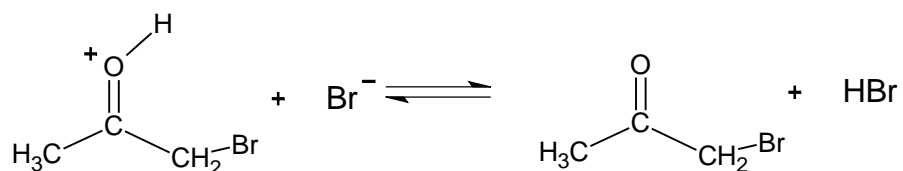


Figura 1: Mecanismo de bromação da acetona.

A etapa determinante é a formação do enol, envolvendo dois passos: um rápido, a protonação do oxigênio da carbonila (etapa 1), seguido por um lento, a perda de um hidrogênio- α (etapa 2).

Uma vez formado, o enol reage rapidamente com o bromo (etapa 3). Finalmente o oxigênio da carbonila perde o próton (etapa 4) formando a bromoacetona². Essa reação ocorre repetidas vezes até que todos os hidrogênios sejam substituídos por bromo.

O espectro de infravermelho da HBA mostra três bandas características, uma na região de 1728 cm^{-1} , referente à carbonila e outras duas em 763 cm^{-1} e 557 cm^{-1} , referentes à ligação entre o carbono e o bromo.

Seu espectro de ressonância magnética nuclear de carbono apresenta dois picos: em $173,4\text{ ppm}$, correspondendo ao carbono da carbonila, e em $24,4\text{ ppm}$, correspondendo aos outros dois carbonos.

Sato³ e colaboradores utilizaram a HBA na rota sintética de uma droga que tem ação inibidora da aldose redutase, útil na prevenção e tratamento de complicações diabéticas. Shvarts, Petrov e Bal'yan⁴ utilizaram-na na bromação do ácido cítrico.

2.2 O Grupo carbonila

As substâncias carboniladas e derivados apresentam grande valor industrial. Devido às características eletrônicas dos grupos funcionais presentes nessas substâncias, elas podem interagir com grupos polares ou doadores de ligação de hidrogênio localizados, por exemplo, no sítio ativo de enzimas ou nos receptores biológicos encontrados nas membranas celulares. Essas substâncias apresentam um padrão de reatividade muito variado, sendo comum a presença do grupo carbonila na estrutura de biomoléculas.

Essa versatilidade química também tem sido bem explorada em síntese orgânica, em que as substâncias carboniladas e derivados ocupam posição de destaque como intermediários para a preparação de substâncias naturais de estrutura complexa, fármacos, defensivos agrícolas e novos materiais, por exemplo⁵.

2.3 A utilização da hexacloroacetona

A HBA tem sido pouco estudada e quase não há relatos de seu uso na literatura. Entretanto sua análoga, a hexacloroacetona, já é bastante conhecida e utilizada na acilação de aminas. Estudos envolvendo a utilização da hexacloroacetona demonstraram bons resultados na tricloroacilação de aminas primárias⁶ e diaminas.

Dall'oglio⁷, no laboratório do grupo de Catálise e Mecanismos de Reação, do Departamento de Química da UFSC, investigou reações de tricloroacilação de aminas utilizando a hexacloroacetona. Khaskin e Migaichuk⁸ também investigaram o uso da hexacloroacetona em reações anidras com aminas aromáticas e alifáticas.

2.4 A utilização da HBA como grupo protetor

Se dois ou mais grupos funcionais diferentes ou de reatividades diferentes estiverem presentes em uma mesma molécula, pode-se ter problemas quando se quer reagir apenas um desses grupos. Neste caso se faz necessário o uso de grupos protetores. Um grupo mais reativo é convertido temporariamente em um grupo “menos reativo” ou “não reativo” enquanto o outro grupo sofre a reação.

Um bom grupo protetor deve possuir vários requisitos indispensáveis. O grupo deve ser prontamente introduzido no estágio inicial da reação; ele deve ser inerte aos reagentes usados na transformação desejada no estágio intermediário; e deve ser facilmente removido ao final da reação para regenerar o grupo funcional original com bom rendimento.

Nem sempre é fácil encontrar uma seqüência de reações que cumpra todos esses requisitos, e uma desvantagem é a introdução de mais duas etapas na reação – a proteção e a desproteção – além das implicações envolvidas como tempo e perda de rendimento. Apesar disto, a proteção é sempre necessária quando queremos reagir um grupo menos reativo na presença de um grupo mais reativo⁹.

A acilação de aminas é um método comum e freqüentemente utilizado como grupo protetor em síntese orgânica. Além disso, fornece um meio eficiente e barato para proteger uma função amino em um processo sintético de múltiplos passos¹⁰.

2.5 A preparação das tribromoacetamidas

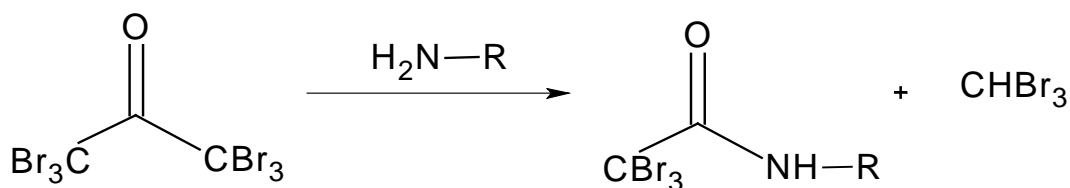


Figura 2: Reação de formação de tribromoacetamidas.

As tribromoacetamidas são mais comumente preparadas pelo tratamento de haletos de ácido tribromoacético ou tribromoacetatos com aminas primárias.

Yocum e Joullie¹¹ utilizaram tribromoacetatos de metila e etila na reação com n-butilamina e piperidina e obtiveram dois produtos majoritários (figura 3), ocorrendo clivagens do tipo halofórmio e do tipo acil, formando respectivamente um carbamato e uma amida. Rendimentos de 45,0% a 86,7% foram obtidos variando-se o éster e o solvente, porém, o tratamento da reação e a separação dos produtos se mostraram trabalhosos, já que várias reações paralelas ocorreram.

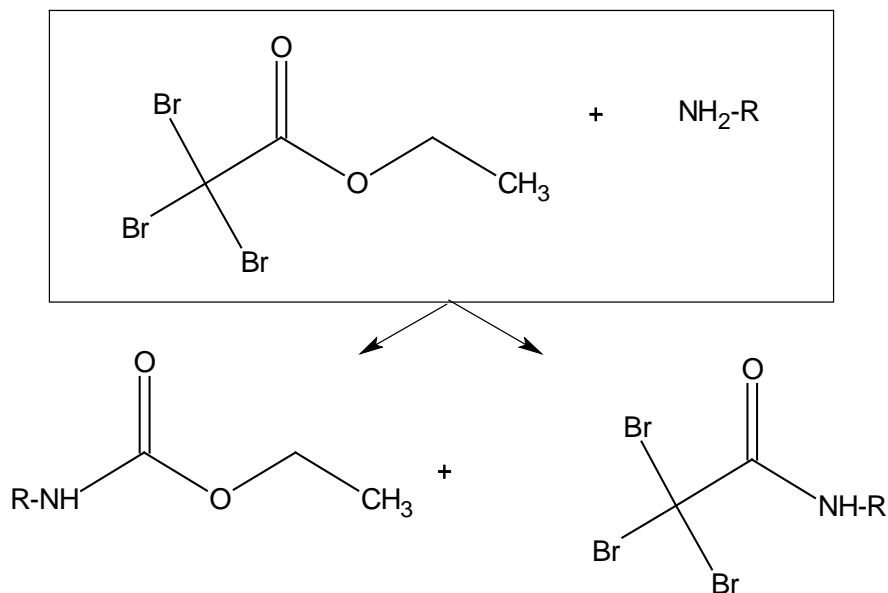


Figura 3: Reação entre o tribromoacetato de etila e amina primária.

Nyquist e McLachlan¹² prepararam tribromoacetamidas a partir do cloreto de ácido tribromoacético e aminas alifáticas de dois a oito carbonos e investigaram o seu uso como inseticida, no combate à mosca doméstica e baratas.

A utilização da HBA como agente acilante e na proteção de funções amino tem certas vantagens em relação aos demais métodos de tribromoacilação. Uma delas é a facilidade de manipulação da mesma, já que se trata de uma substância sólida e não higroscópica. Outra é a não ocorrência de reações de quebras diferentes da molécula do reagente, como ocorrem no caso do uso de tribromoacetatos. Além dessas, outra vantagem é que o produto secundário resultante da reação, o bromofórmio, não traz qualquer problema no tratamento da reação.

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral a investigação do uso da HBA na tribromoacilação de aminas. A HBA funciona como um grupo protetor da função amina.

Como objetivos específicos podem ser enumerados:

- i) a preparação e caracterização da HBA;
- ii) purificação das aminas;
- iii) preparação e caracterização de tribromoacetamidas.

3.1 Justificativas

O estado da arte das pesquisas realizadas no Laboratório de Catálise e Mecanismos de Reações, Departamento de Química, UFSC, sob a coordenação do Prof. César Zucco, envolvendo a reação da hexacloroacetona, HCA, com as aminas e com as diaminas, sobretudo, confirmaram a expectativa de que esse reagente poderia ser usado como alternativa ao tóxico foscênio na preparação de diamidas e uréias cíclicas. O controle das condições reacionais pôde não só determinar a formação de um ou de outro produto (diamida ou uréia cíclica), mas também conduzir à formação de derivados assemelhados como 2,2'-bis-imidazolidina, 2,2'-bis(4,5-ciclohexano)imidazolidina e 2,2'-bis-benzoimidazol.

Sob o ponto de vista sintético, o fato desses sistemas biciclos poderem ser obtidos a partir da HCA e de outros substratos relacionados, constituiu-se em importante descoberta, cujas aplicações devem ser estendidas à preparação de outros heterociclos. Por outro lado, entender como essas conversões ocorrem, i.e., elucidar o(s) mecanismo(s) dessas conversões, coloca-se, como um desafio de contornos ainda não delimitados.

É claro, portanto, que o uso da HBA (hexabromoacetona), em reações e processos nos quais a HCA mostrou resultados promissores, é um etapa natural da pesquisa, dada a similaridade entre as duas cetonas, sobretudo, considerando-se que as reações da HBA com aminas são praticamente desconhecidas na literatura.

Parte Experimental

4.1 Reagentes

Na síntese do reagente (HBA), foi utilizada acetona de grau espectroscópico HPLC da Sigma-Aldrich e bromo (Riedel-deHaën). O ácido acético glacial (VETEC) e o acetato de sódio (Nuclear) utilizados eram de grau analítico. As aminas (Merck) utilizadas também eram de grau analítico e foram destiladas antes do uso. O clorofórmio (Nuclear), hexano (Nuclear) e acetato de etila (F. Maia) utilizados eram de grau analítico.

4.2 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados na preparação e purificação dos compostos:

- Aparelho de ponto de fusão Microquímica MQAPF-301;
- Balança Boeckel P115;
- Bomba de vácuo Primar;
- Rotavapor Büchi RE111/water bath Büchi 461;

As análises para a determinação das estruturas dos compostos foram as seguintes:

Espectroscopia de IV: os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR 16 PC e as amostras foram analisadas em pastilha de KBr.

Espectroscopia de RMN: os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos de um espectrômetro Mercury-400BB, usando TMS como padrão interno e CDCl_3 como solvente.

4.3 Preparação da hexabromoacetona

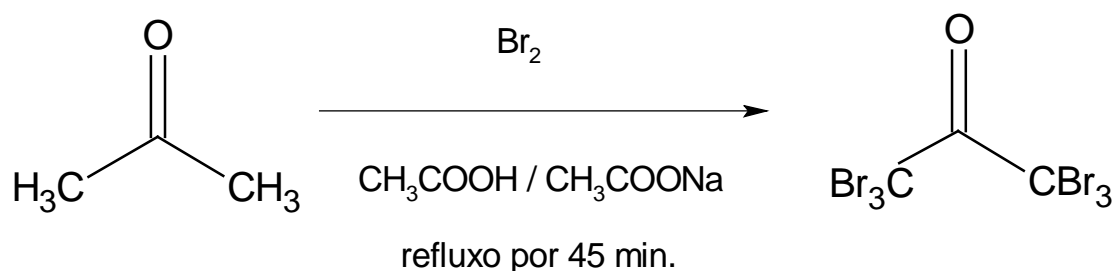


Figura 4: Preparação da HBA.

Em um balão de três bocas, de 500 mL, foram adicionados 35 g (0,427 mol) de acetato de sódio anidro e 100 mL (1,586 mol) de ácido acético glacial. Aqueceu-se a mistura até ocorrer total solubilização do sal (aproximadamente 90°C). Resfriou-se a mistura vagorosamente até que a temperatura ficasse próxima do ponto de ebulição da acetona, mais ou menos 56°C. Foram adicionados 7,56 mL (0,102 mol) de acetona e 35 mL (0,681 mol) de bromo, lentamente, através de um funil de adição, mantendo-se a temperatura entre 60° e 70°C.

Após a adição do bromo, a temperatura do sistema foi elevada a 95°C e a reação mantida sob refluxo por 45 minutos. Após resfriamento da mistura reacional, foram adicionados 250 mL de água. Filtrou-se o precipitado da solução resultante e, em seguida, procedeu-se a recristalização em hexano.

4.4 Preparação das tribromoacetamidas

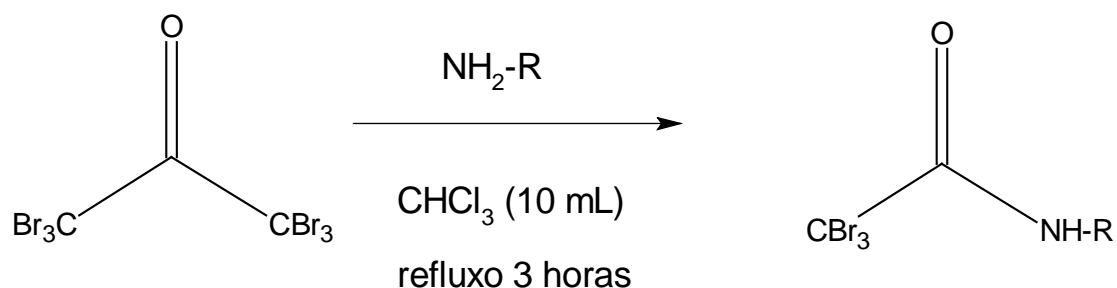


Figura 5: Preparação das tribromoacetamidas.

Em um balão de 50 mL, foram adicionados 10 mL de clorofórmio, 1,0 g (1,88 mmol) de HBA e a amina cinco vezes em excesso (9,4 mmol).

Adicionou-se a amina ao solvente e logo em seguida, sob agitação magnética, adicionou-se a HBA. Após a total dissolução dos reagentes, a mistura reacional foi refluxada por 3 horas. O solvente foi, então, evaporado em rotaevaporador a vácuo. O produto obtido foi separado em coluna *flash* com sílica gel e depois recristalizado em hexano.

Resultados e Discussão

5.1 Reações da HBA com n-propilamina, n-butilamina, s-butilamina, i-propilamina, hexilamina e metilamina

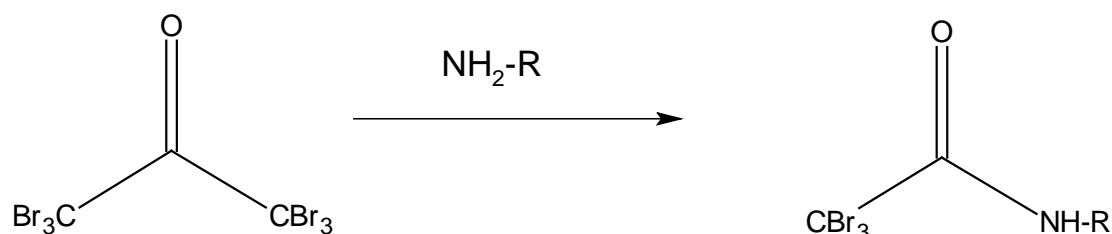


Figura 6: Reação entre a HBA e amina primária.

Onde R = n-propil, n-butil, s-butil, i-propil, hexil e metil.

5.1.1 Purificação

Após o tempo de reação, o que restava era sempre um óleo amarelo escuro. A separação foi feita com uma coluna *flash*, sob vácuo, com 4 cm de sílica e utilizando-se como eluente hexano/acetato de etila 3:1.

O solvente foi novamente evaporado e o produto restante foi recristalizado com hexano.

5.1.2 Caracterização

Todos os produtos obtidos são sólidos. Os compostos foram submetidos à análise de IV e RMN de hidrogênio e carbono. Os espectros obtidos permitiram a caracterização dos compostos esperados.

Abaixo estão os dados espectroscópicos dos produtos obtidos em cada reação separadamente.

5.1.2.1 Reação com a n-propilamina

A N-propil tribromoacetamida (figura 7) possui ponto de fusão de 45°C e o rendimento obtido foi de 80%.

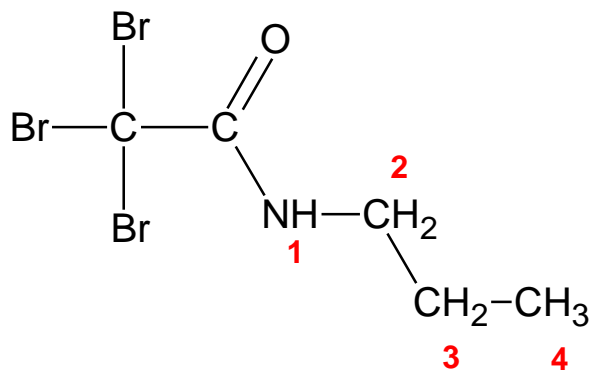


Figura 7: Estrutura da N-propil tribromoacetamida numerada para RMN ¹H.

Tabela 1: Sinais do espectro de RMN ¹H para a N-propil tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)	Acoplamento
1	6,840	1H, s
2	3,355	2H, t
3	1,646	2H, m
4	0,998	3H, t

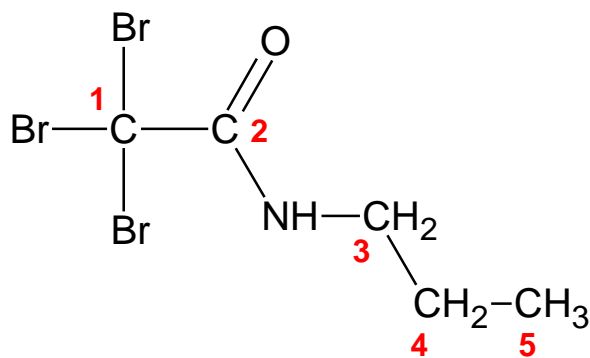


Figura 8: Estrutura da N-propil tribromoacetamida numerada para RMN ¹³C.

Tabela 2: Sinais do espectro de RMN ¹³C para a N-propil tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)
1	37,074
2	162,596
3	43,775
4	22,507
5	11,424

Tabela 3: Sinais do espectro de IV para a N-propil tribromoacetamida.

Banda (cm ⁻¹)	Ligação
3339, 1516	N-H
2958	C-H
1680	C=O
1263	C-N
750, 598	C-Br

5.1.2.2 Reação com a n-butilamina

Este sólido foi levado à análise de IV e RMN de carbono e hidrogênio onde se pode confirmar a formação do produto desejado, a N-butil tribromoacetamida, com ponto de fusão de 43°C (Lit.¹² 44-45°C) e rendimento de 88%.

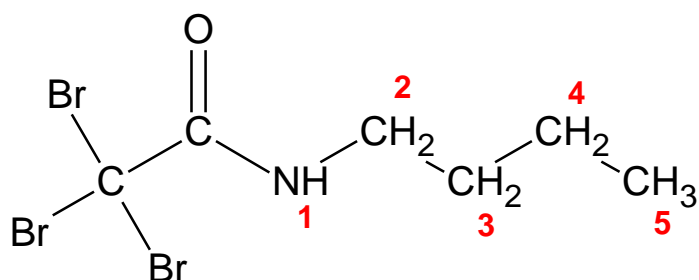


Figura 9: Estrutura da N-butil tribromoacetamida numerada para RMN ¹H.

Tabela 4: Sinais do espectro de RMN ¹H para a N-butil tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)	Acoplamento
1	6,810	1H, s
2	3,388	2H, t
3	1,593	2H, m
4	1,405	2H, m
5	0,970	3H, t

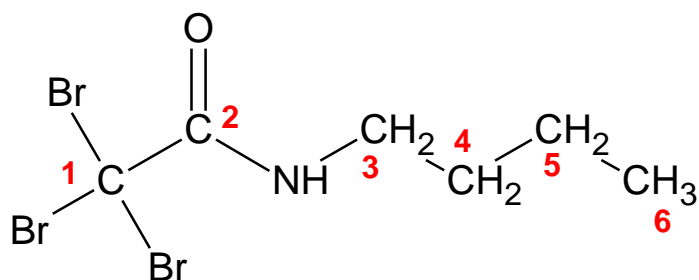


Figura 10: Estrutura da N-butil tribromoacetamida numerada para RMN ¹³C.

Tabela 5: Sinais do espectro de RMN ^{13}C para a N-butil tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)
1	37,067
2	162,520
3	41,900
4	31,213
5	20,145
6	13,924

Tabela 6: Sinais do espectro de IV para a N-butil tribromoacetamida.

Banda (cm^{-1})	Ligação
3334, 1516	N-H
2953	C-H
1683	C=O
1256	C-N
756, 601	C-Br

5.1.2.3 Reação com a s-butilamina

Este sólido foi levado à análise de IV e RMN de carbono e hidrogênio onde se pode confirmar a formação do produto desejado, a N-(s-butil) tribromoacetamida, com ponto de fusão de 101°C e rendimento de 87%.

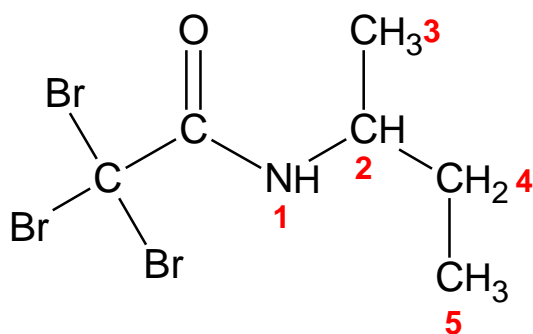


Figura 11: Estrutura da N-(s-butil) tribromoacetamida numerada para RMN ^1H .

Tabela 7: Sinais do espectro de RMN ^1H para a N-(s-butil) tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)	Acoplamento
1	6,200	1H, s
2	3,890	1H, m
3	1,194	3H, d
4	1,550	2H, m
5	0,960	3H, t

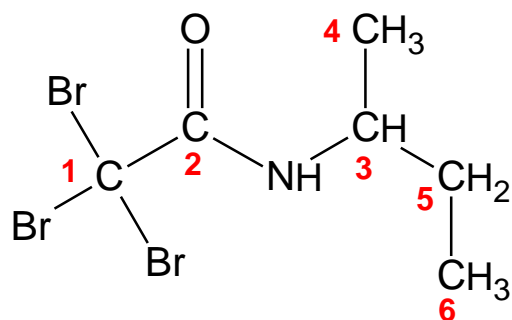


Figura 12: Estrutura da N-(*s*-butil) tribromoacetamida numerada para RMN ^{13}C .

Tabela 8: Sinais do espectro de RMN ^{13}C para a N-(*s*-butil) tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)
1	36,939
2	163,886
3	48,091
4	19,926
5	29,378
6	10,207

Tabela 9: Sinais do espectro de IV para a N-(*s*-butil) tribromoacetamida.

Banda (cm^{-1})	Ligação
3267, 1557	N-H
2969	C-H
1658	C=O
787, 597	C-Br

5.1.2.4 Reação com a *i*-propilamina

O rendimento obtido para este produto foi de 79% e o ponto de fusão 81°C (Lit.¹² 80°C).

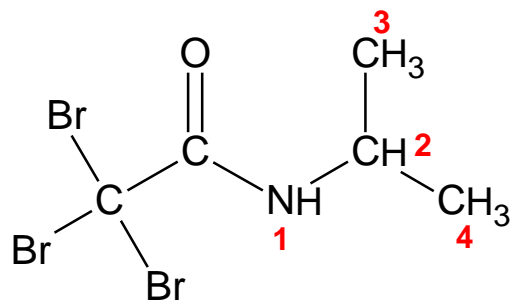


Figura 13: Estrutura da N-(*i*-propil) tribromoacetamida numerada para RMN ^1H .

Tabela 10: Sinais do espectro de RMN ^1H para a N-(*i*-propil) tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)	Acoplamento
1	6,250	1H, s
2	4,049	1H, m
3 e 4	1,225	6H, d

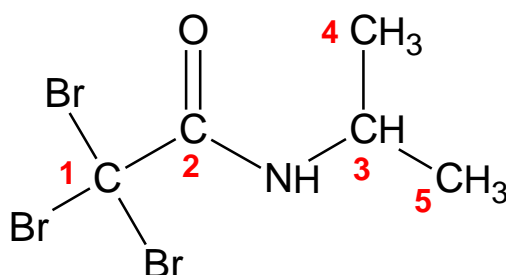


Figura 14: Estrutura da N-(*i*-propil) tribromoacetamida numerada para RMN ^{13}C .

Tabela 11: Sinais do espectro de RMN ^{13}C para a N-(*i*-propil) tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)
1	37,090
2	163,823
3	43,165
4 e 5	22,340

Tabela 12: Sinais do espectro de IV para a N-(*i*-propil) tribromoacetamida.

Banda (cm^{-1})	Ligação
3283, 1552	N-H
2970	C-H
1655	C=O
788, 597	C-Br

5.1.2.5 Reação com a hexilamina

O rendimento obtido para este produto foi de 90% e o ponto de fusão 53°C .

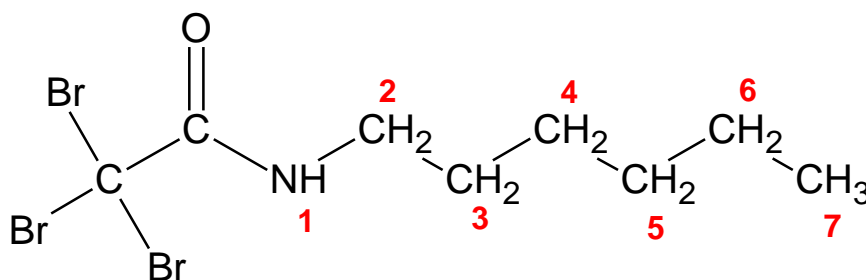


Figura 15: Estrutura da N-hexil tribromoacetamida numerada para RMN ^1H .

Tabela 13: Sinais do espectro de RMN ¹H para a N-hexil tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)	Acoplamento
1	6,830	1H, s
2	3,399	2H, t
3	1,627	2H, m
4, 5 e 6	1,345	6H, m
7	0,911	3H, t

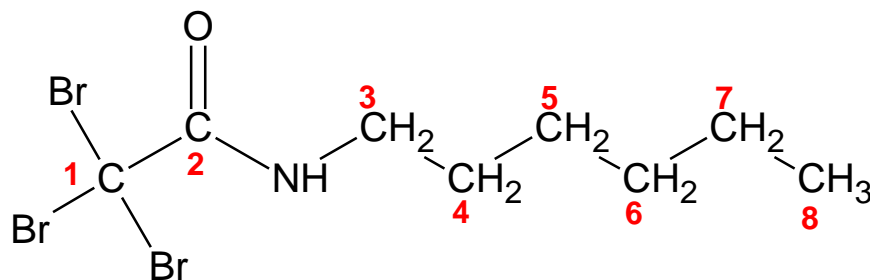


Figura 16: Estrutura da N-hexil tribromoacetamida numerada para RMN ¹³C.

Tabela 14: Sinais do espectro de RMN ¹³C para a N-hexil tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)
1	37,105
2	162,700
3	42,174
4	31,563
5	29,086
6	26,563
7	22,713
8	14,206

Tabela 15: Sinais do espectro de IV para a N-hexil tribromoacetamida.

Banda (cm ⁻¹)	Ligação
3331, 1519	N-H
2922	C-H
1682	C=O
1249	C-N
751, 601	C-Br

5.1.2.6 Reação com a metilamina

O rendimento obtido para este produto foi de 80% e o ponto de fusão 76°C.

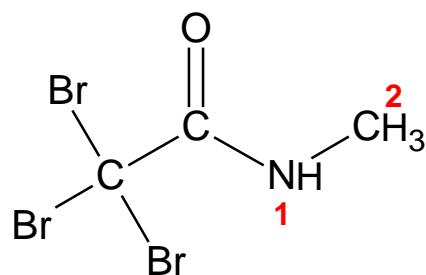


Figura 17: Estrutura da N-metil tribromoacetamida numerada para RMN ^1H .

Tabela 16: Sinais do espectro de RMN ^1H para a N-metil tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)	Acoplamento
1	6,920	1H, s
2	3,015	3H, s

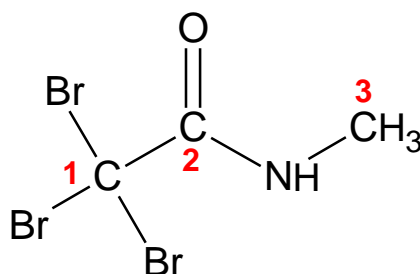


Figura 18: Estrutura da N-metil tribromoacetamida numerada para RMN ^{13}C .

Tabela 17: Sinais do espectro de RMN ^{13}C para a N-metil tribromoacetamida.

Número	δ (ppm)
1	36,243
2	162,500
3	28,834

Tabela 18: Sinais do espectro de IV para a N-metil tribromoacetamida.

Banda (cm^{-1})	Ligação
3355, 1506	N-H
2890	C-H
1665	C=O
1239	C-N
745, 590	C-Br

5.1.3 Discussão dos dados

Nos espectros de IV foram observadas como características principais a presença de bandas largas entre 3260 e 3355 cm^{-1} , referentes ao estiramento das ligações N-H de amida; de uma banda forte entre 1655 e 1685 cm^{-1} referente à ligação C=O; outra entre 1506 e 1557 cm^{-1} , também referente à ligação N-H de amida; uma série de bandas variando entre 2850 e 2970 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento das ligações C-H e duas bandas, uma entre 750 e 788 cm^{-1} e outra entre 597 e 601 cm^{-1} relativas à ligação C-Br.

As análises por RMN ^1H mostraram dois sinais característicos: um singlete largo na região entre 6,2 e 6,9 ppm, relativo ao hidrogênio ligado ao nitrogênio; e na região entre 3,3 e 3,4 ppm relativos ao CH_2 mais próximo do nitrogênio, quando as aminas eram de cadeia linear. Os sinais relativos aos hidrogênios das metilas (CH_3), aparecem entre 0,9 e 1,3 ppm, com exceção para a N-metil tribromoacetamida, onde o sinal da metila aparece em 3,0 ppm.

Os espectros de RMN ^{13}C mostraram dois sinais característicos: um entre 36,2 e 37,1 ppm, relativo ao carbono bromado (C- Br_3); outro entre 162,5 e 163,9 ppm relativo ao carbono carbonílico. Sinais entre 10,2 e 14,2 ppm são relativos aos carbonos terminais da cadeia (CH_3), exceto para a N-(*i*-propil) tribromoacetamida e N-metil tribromoacetamida que tem os sinais de CH_3 em 22,3 e 28,8 ppm, respectivamente; os sinais entre 19,9 e 43,7 são, na sua maioria, relativos aos carbonos intermediários da cadeia (CH_2).

Dois dos produtos obtidos são inéditos na literatura, a N-propil tribromoacetamida e a N-(*s*-butil) tribromoacetamida.

Tabela 19: Dados experimentais de ponto de fusão e rendimento dos produtos obtidos.

Produto	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Rendimento (%)
N-propil tribromoacetamida	45	80
N-butil tribromoacetamida	43	88
N-(<i>s</i> -butil) tribromoacetamida	101	87
N-(<i>i</i> -propil) tribromoacetamida	81	79
N-hexil tribromoacetamida	53	90
N-metil tribromoacetamida	76	80

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo a utilização da hexabromoacetona na preparação de tribromoacetamidas em reações com aminas primárias. O método utilizado é inédito e se mostrou muito eficiente. As reações ocorrem facilmente, em condições brandas, e com bons rendimentos.

Aminas alifáticas de cadeia linear reagem muito bem com a HBA, fornecendo produtos sólidos, porém, aquelas com algum impedimento estérico, como por exemplo a t-butilamina e a cicloexilamina, não deram o produto esperado, ou seja, uma amida. Essas reações também fornecem produtos sólidos ao seu final e análises feitas por CCD mostraram que o reagente é todo consumido. As análises de RMN e infravermelho ainda não permitiram, todavia, a identificação desses produtos que têm como característica alta solubilidade em água e pontos de fusão elevados, por volta de 200°C. A não-formação da amida provavelmente decorre do grande volume ocupado pelos grupos CBr_3 , que dificultam o ataque à carbonila de aminas muito impedidas.

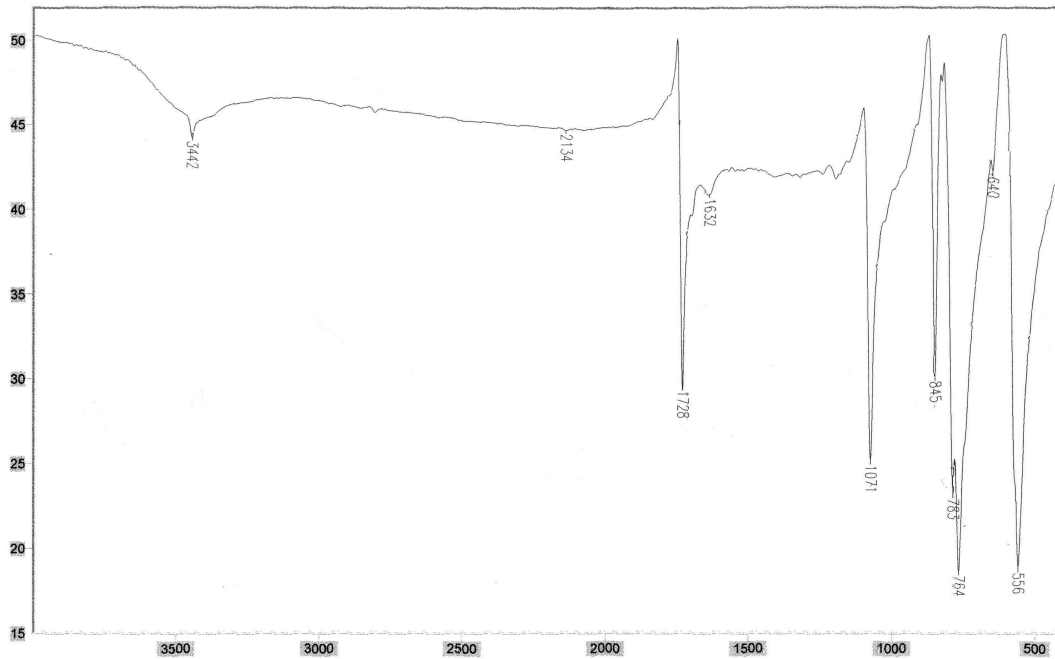
A reação com a anilina simplesmente não acontece, provavelmente por dois fatores: a anilina é uma base muito fraca e também apresenta algum impedimento estérico.

Finalmente, é possível concluir que o método de tribromoacilação de aminas primárias com HBA funciona muito bem com aminas alifáticas de cadeia linear ou de cadeia não linear que tenham pouco ou nenhum impedimento estérico.

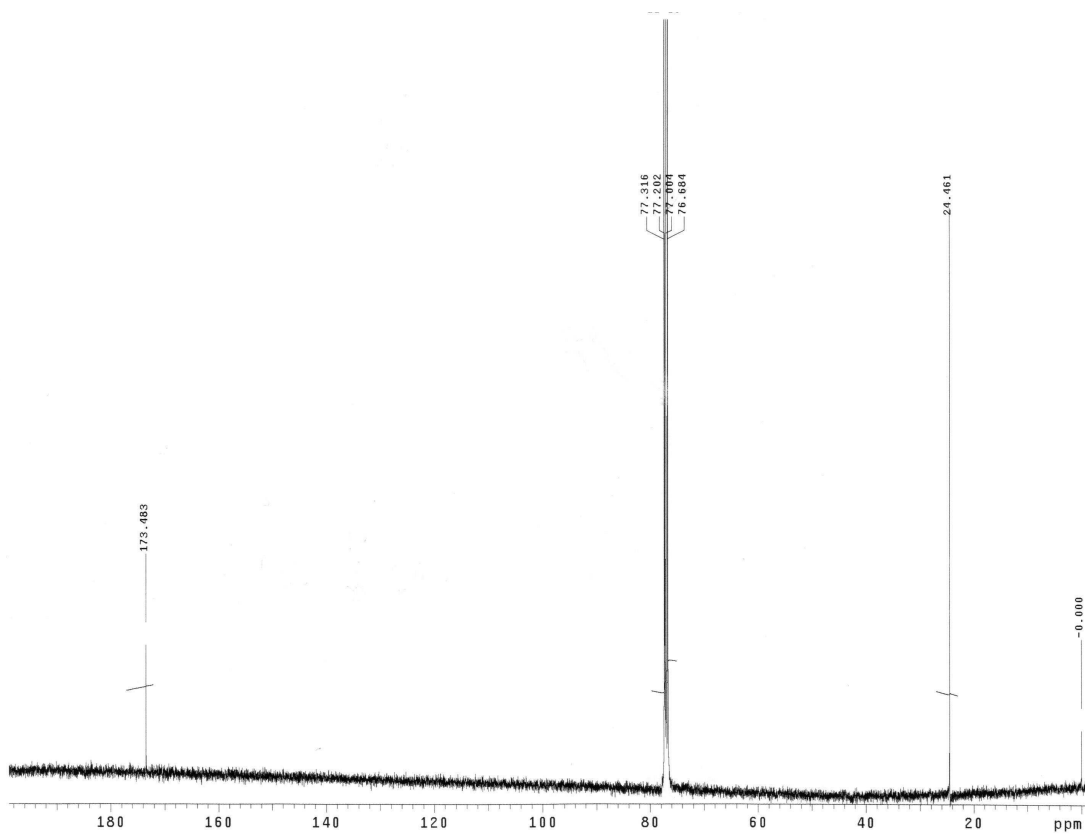
Referências Bibliográficas

- 1 - GILBERT, E.E.; *Tetrahedron*, vol.25, **1968**, pg 1801-1806.
- 2 - MORRISON R. T.; BOYD R. N., *Organic Chemistry*, Allyn and Bacon, **1977**, 3rd edition, pg 708.
- 3 - SATO, A.; SUGANO, M.; HORIKOSHI, H.; YOSHIOKA, S.; NAGAKI, H. (Sankyo Co., Ltd., Japan). *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* , **1990**.
- 4 - SHVARTS, E. Yu.; PETROV, A. A.; BAL'YAN, Kh. V. *Bromination of citric acid*, Trudy Leningradskogo Tekhnologicheskogo Instituta imeni Lensoveta, **1960**, nº 60, 78-84.
- 5 - COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, S.; VASCONCELLOS M., *Substâncias Carboniladas e Derivados*, **2003**, Bookman, Porto Alegre, pg 15.
- 6 - BEW, C.; DE JOSHI, V. O.; GRAY, J.; KAYE, P. T.; MEAKINS, G. D.; *J. C. S. Perkin T. I*, **1982**, 945-948.
- 7 - DALL'OGGIO, Evandro Luiz. *Reações da Hexacloroacetona com Nucleófilos de Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio: Efeitos de Ultra-som e Microondas*. Florianópolis, 2002. Tese (Doutorado em Química) – PPGQ, UFSC, **2002**.
- 8 - KHASKIN, I. G.; MIGAICHUK, I. V., *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 51, 2374 **1978**.
- 9 - TAYLOR, P., *The Molecular World: Mechanism and Synthesis*, The Open University, **2002**.
- 10 - GREENE, T. W.; WUTS, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd ed.; Wiley & Sons: New York, **1999**.
- 11 - YOCUM, R. H.; JOULLIÉ, M. M.; *J. of Org. Chem.*, **1966**, 31(11), 3823-7.
- 12 - NYQUIST, R.A.; MCLACHLAN, R.D. Patent no 3206509, US, **1965**.

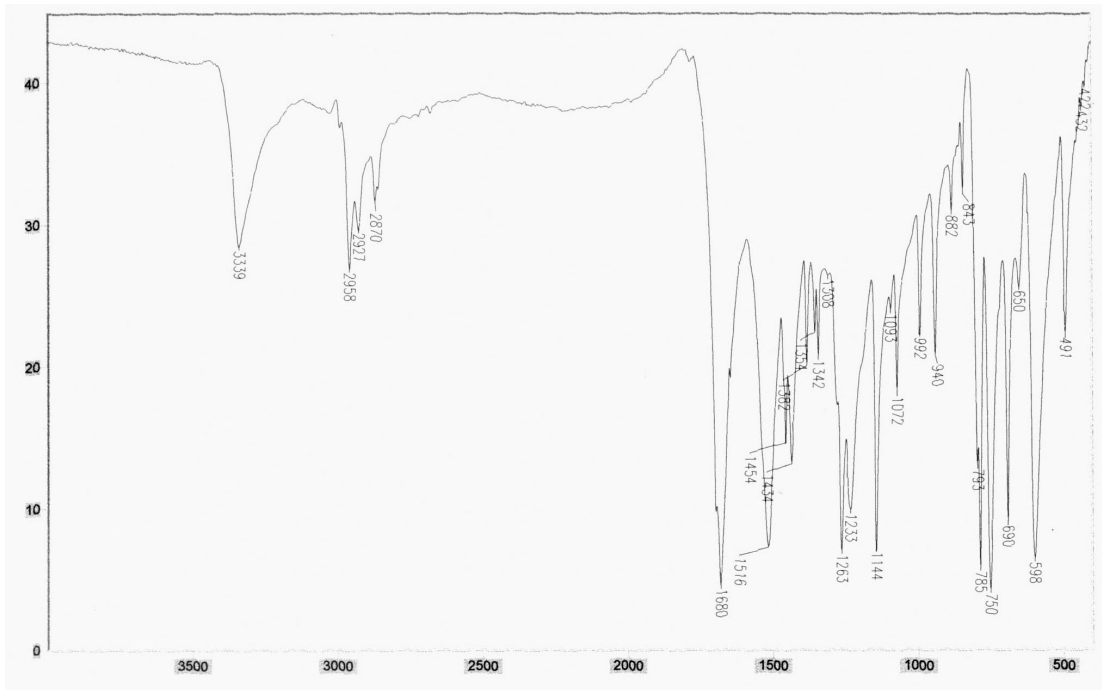
Anexos: Espectros



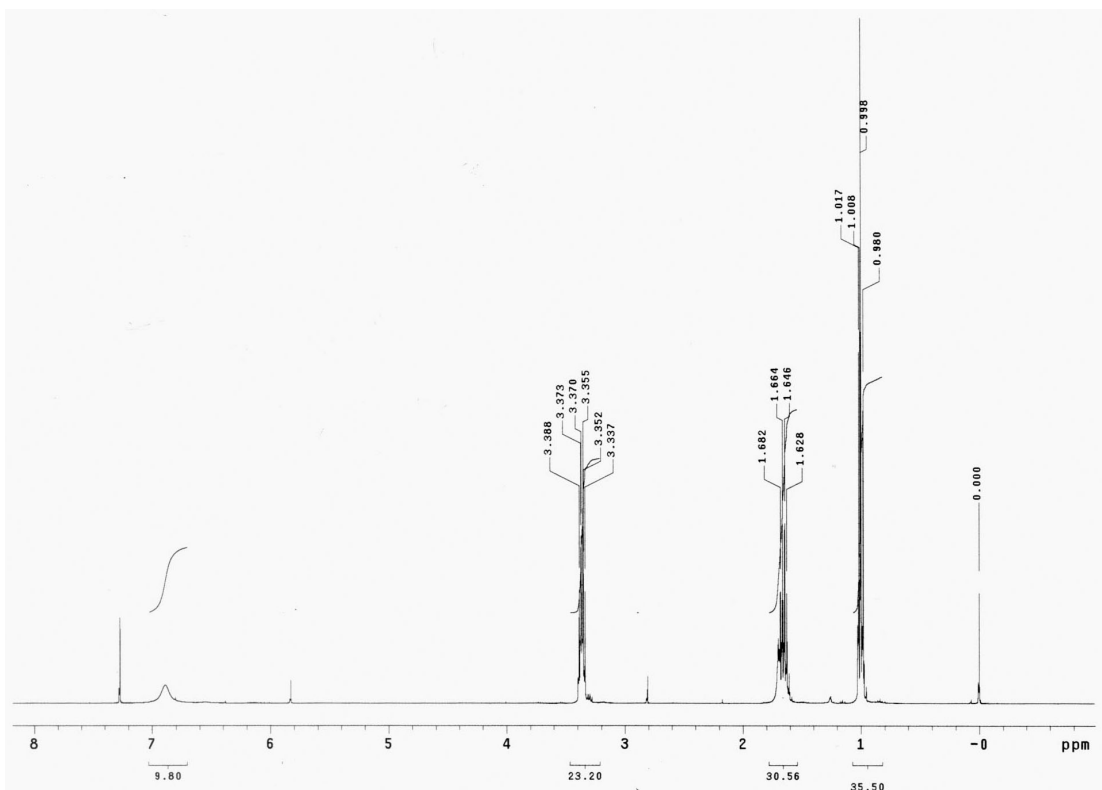
Espectro 1: Espectro de IV (pastilha de KBr) da hexabromoacetona



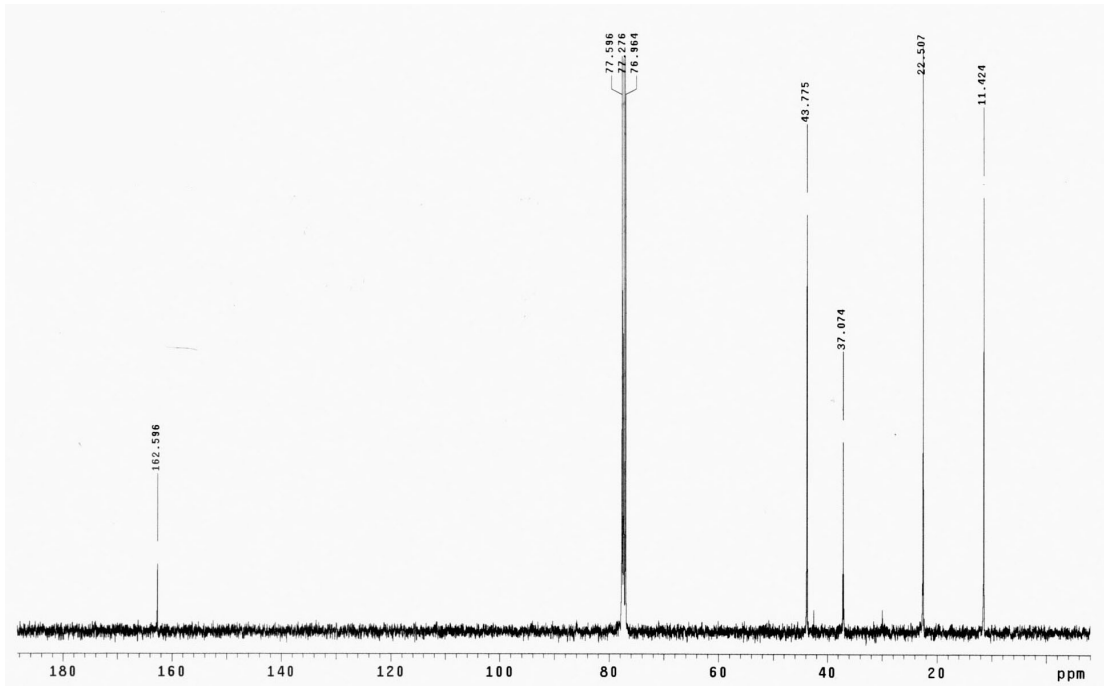
Espectro 2: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz em CDCl₃) da hexabromoacetona



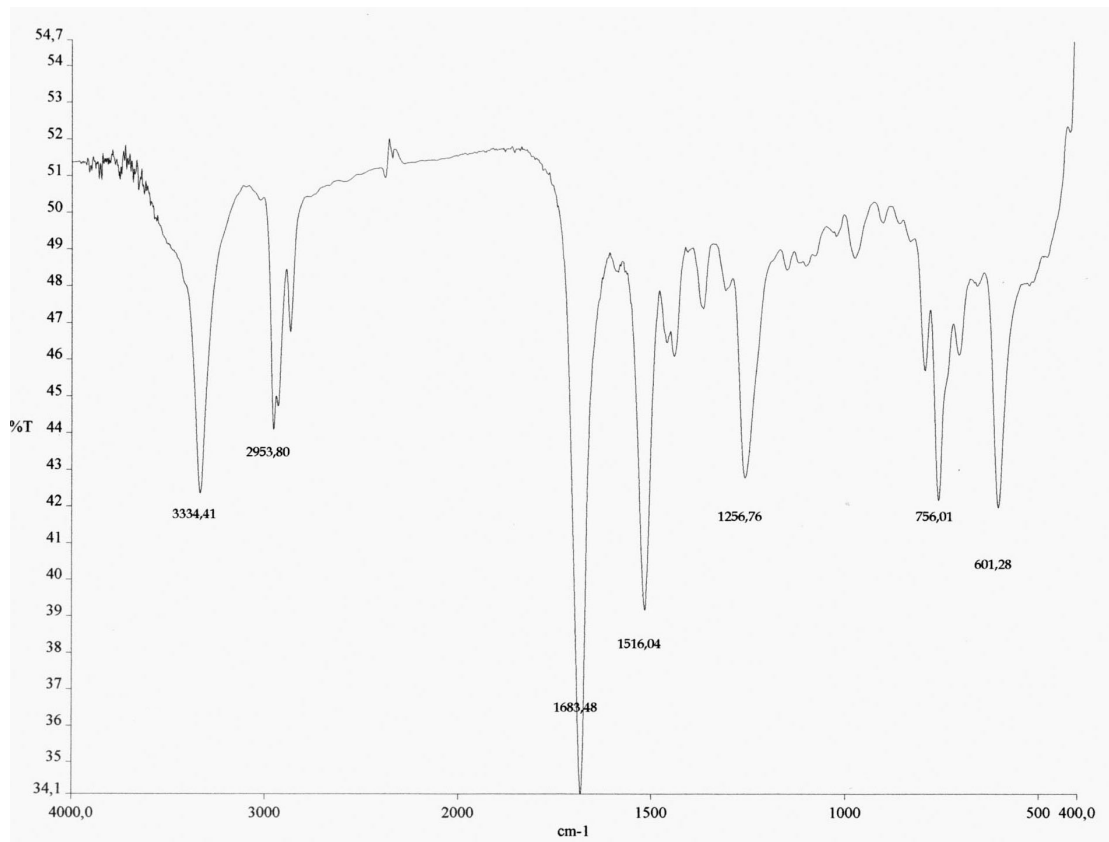
Espectro 3: Espectro de IV (pastilha de KBr) da N-propil tribromoacetamida



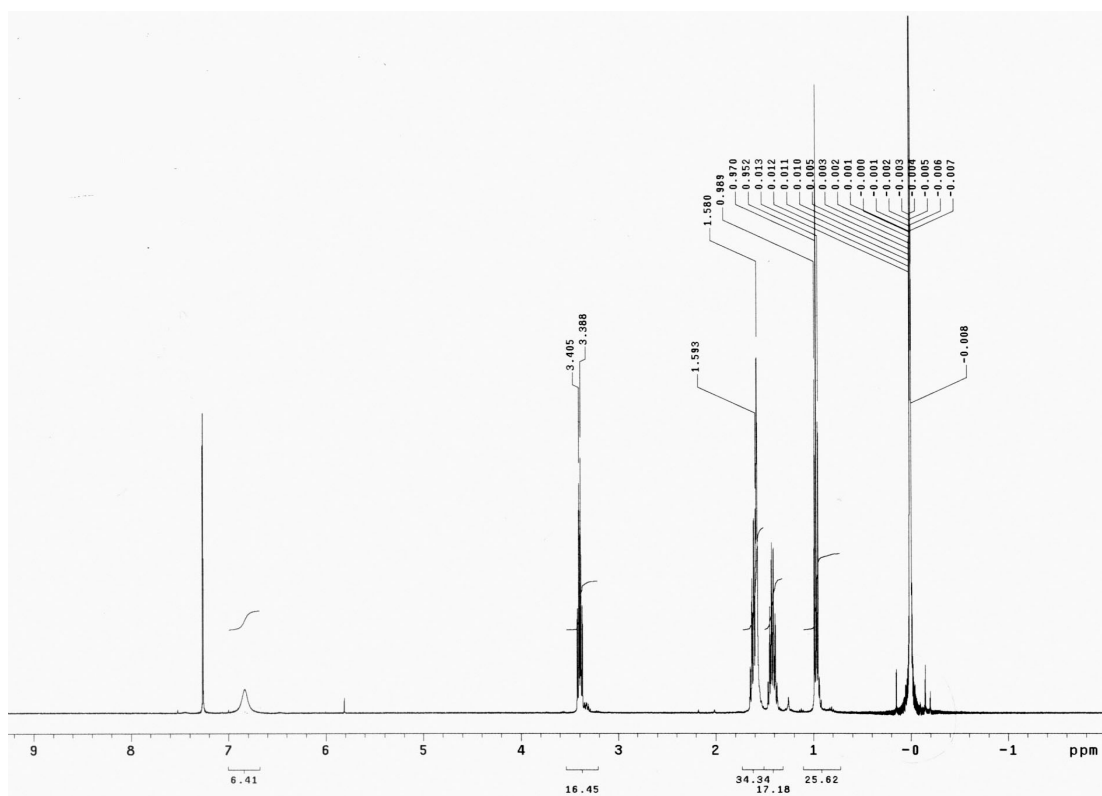
Espectro 4: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) da N-propil tribromoacetamida



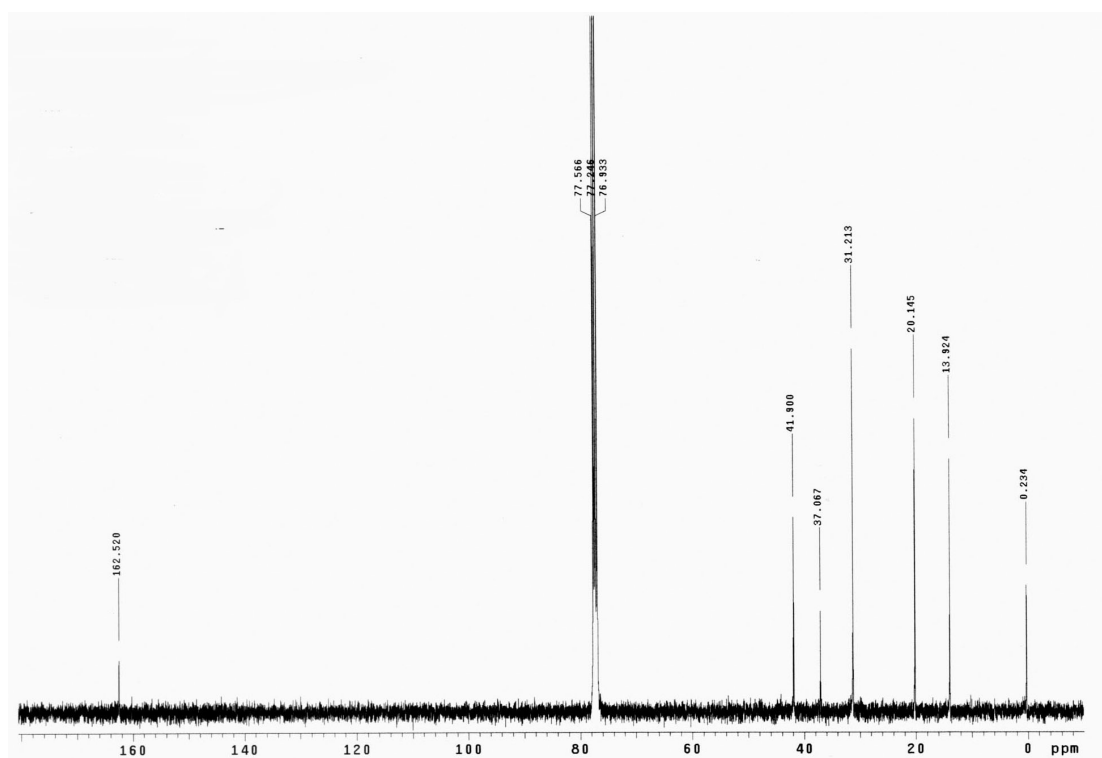
Espectro 5: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz em CDCl_3) da N-propil tribromoacetamida



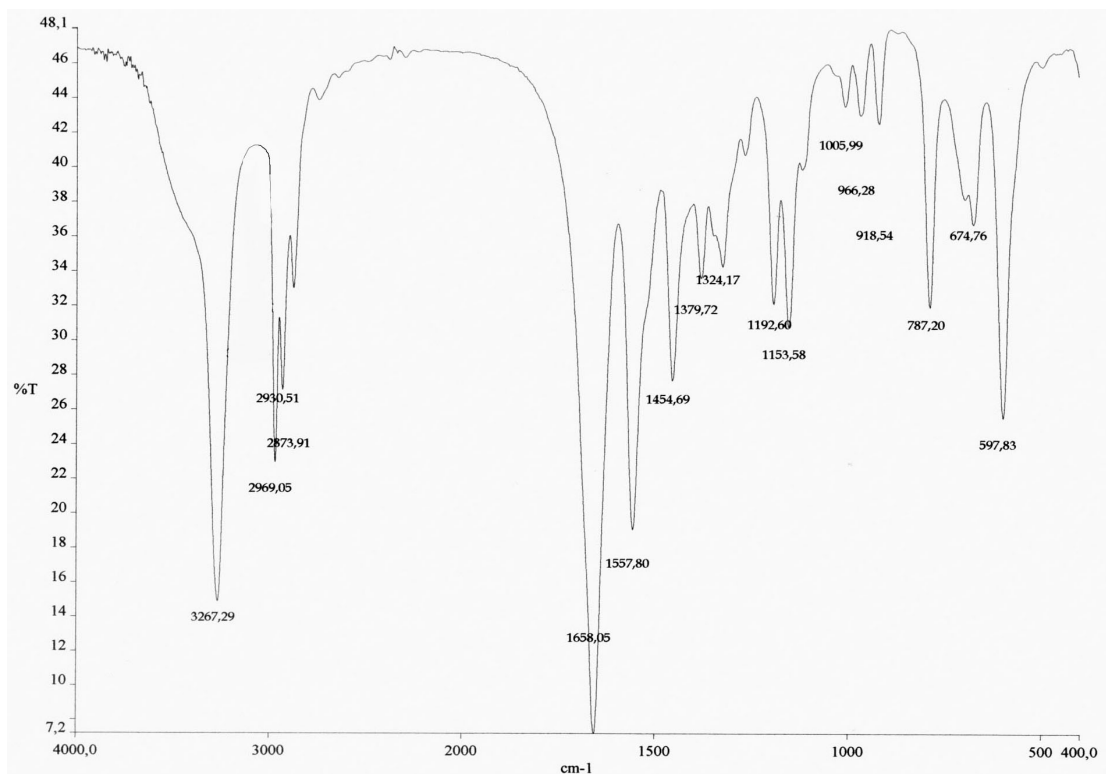
Espectro 6: Espectro de IV (pastilha de KBr) da N-butil tribromoacetamida



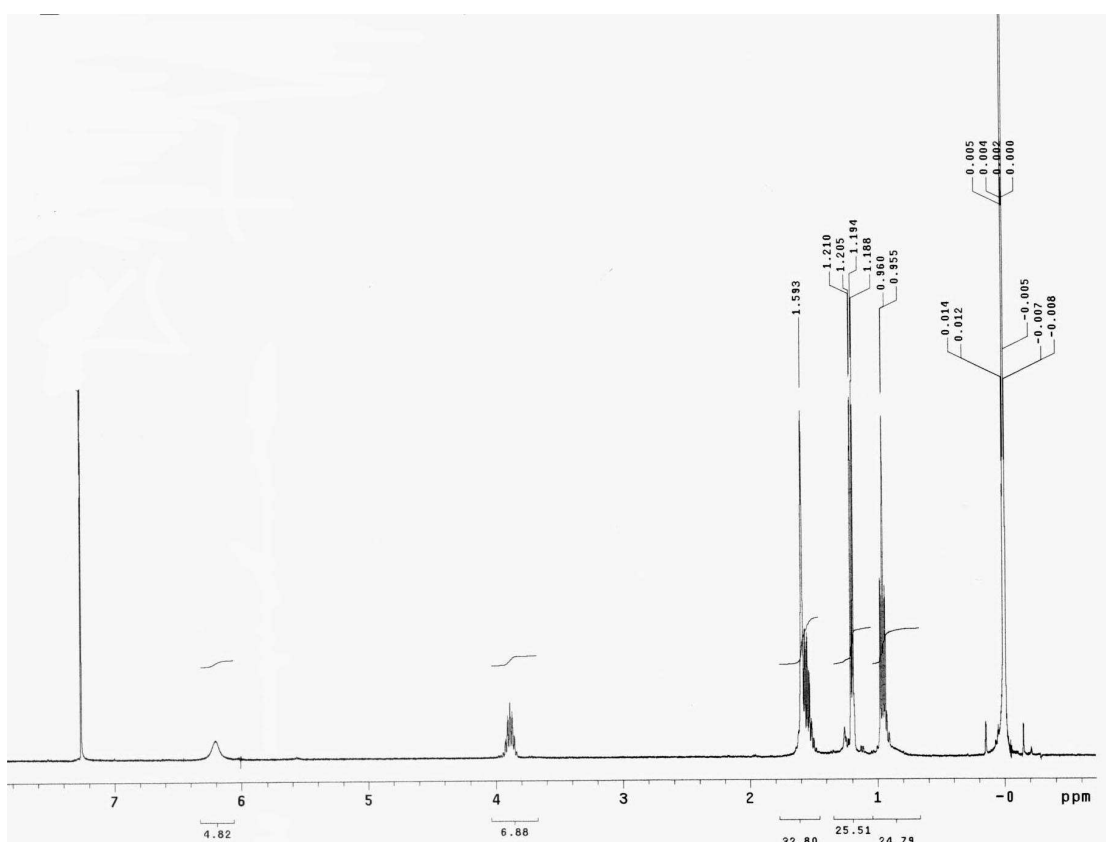
Espectro 7: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) da N-butiltribromoacetamida



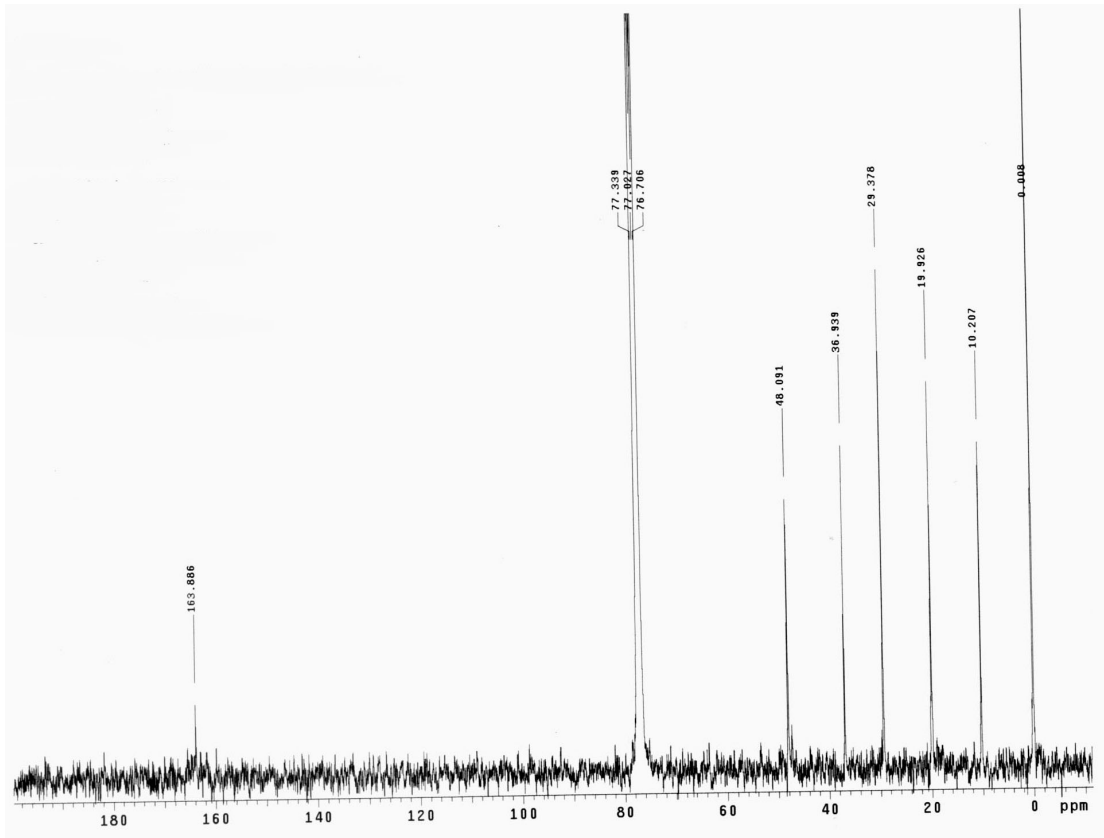
Espectro 8: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz em CDCl_3) da N-butiltribromoacetamida



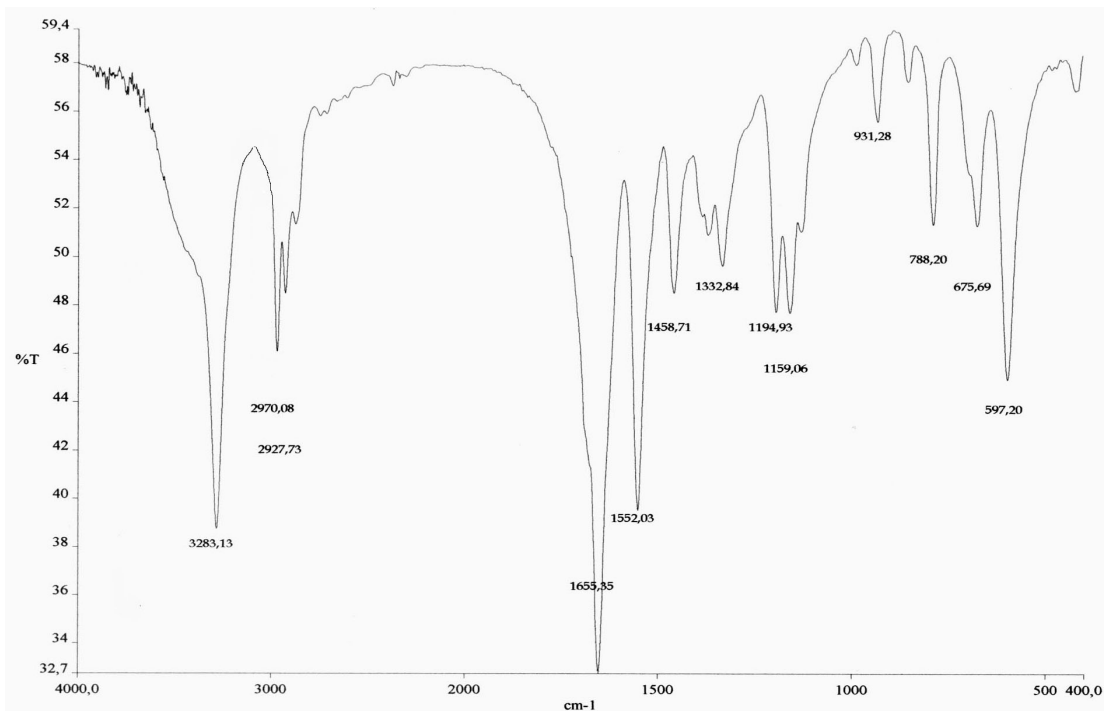
Espectro 9: Espectro de IV (pastilha de KBr) da N-(s-butil) tribromoacetamida



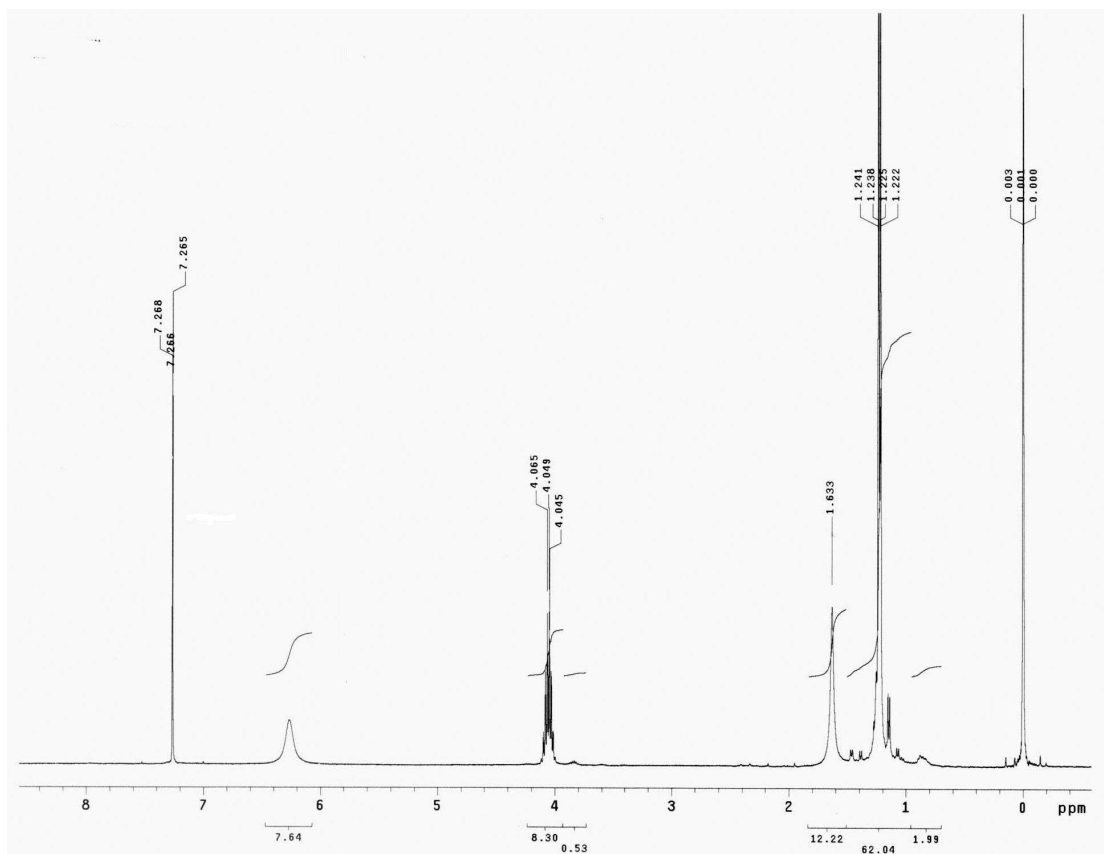
Espectro 10: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) da N-(s-butil) tribromoacetamida



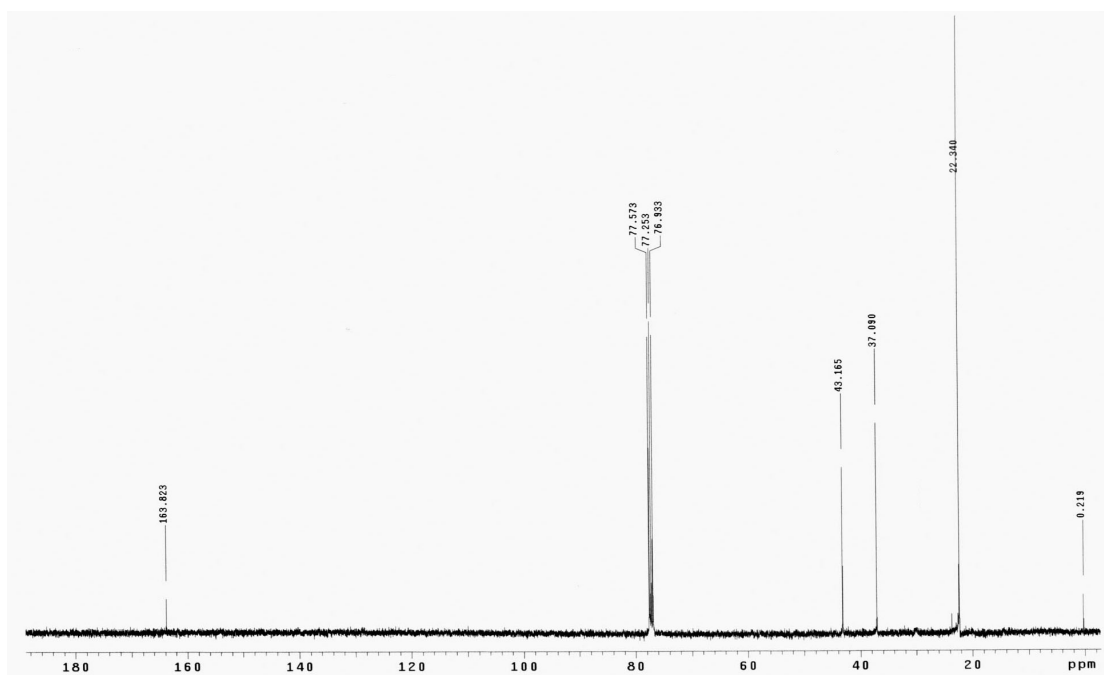
Espectro 11: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz em CDCl_3) da N-(*s*-butil) tribromoacetamida



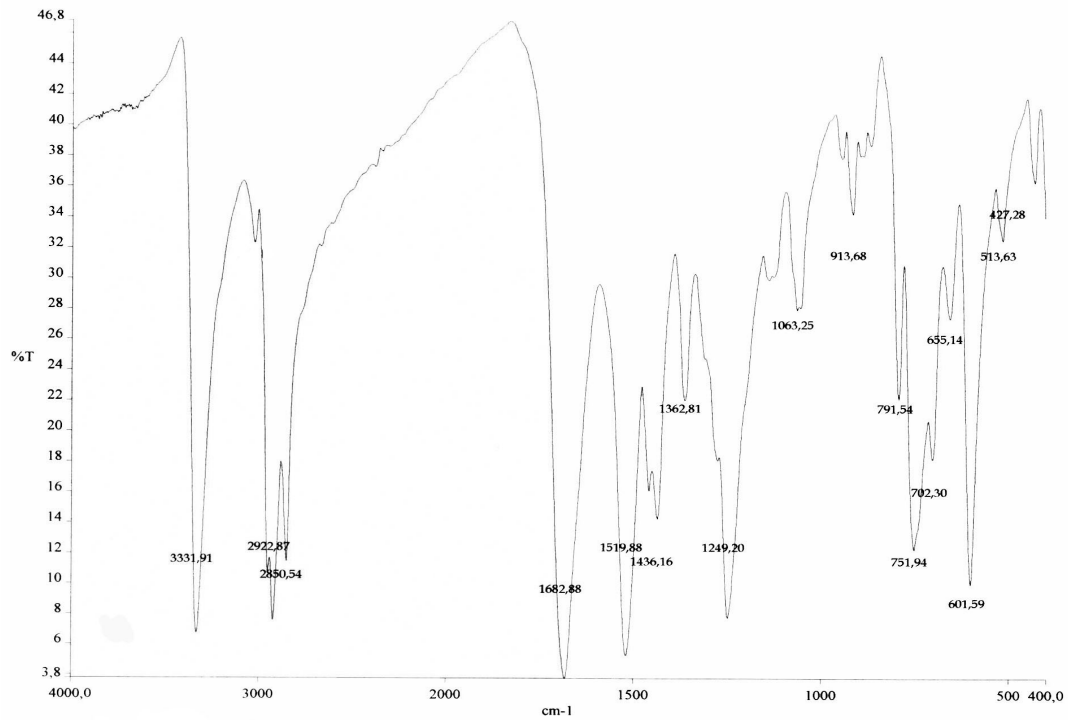
Espectro 12: Espectro de IV (pastilha de KBr) da N-(*i*-propil) tribromoacetamida



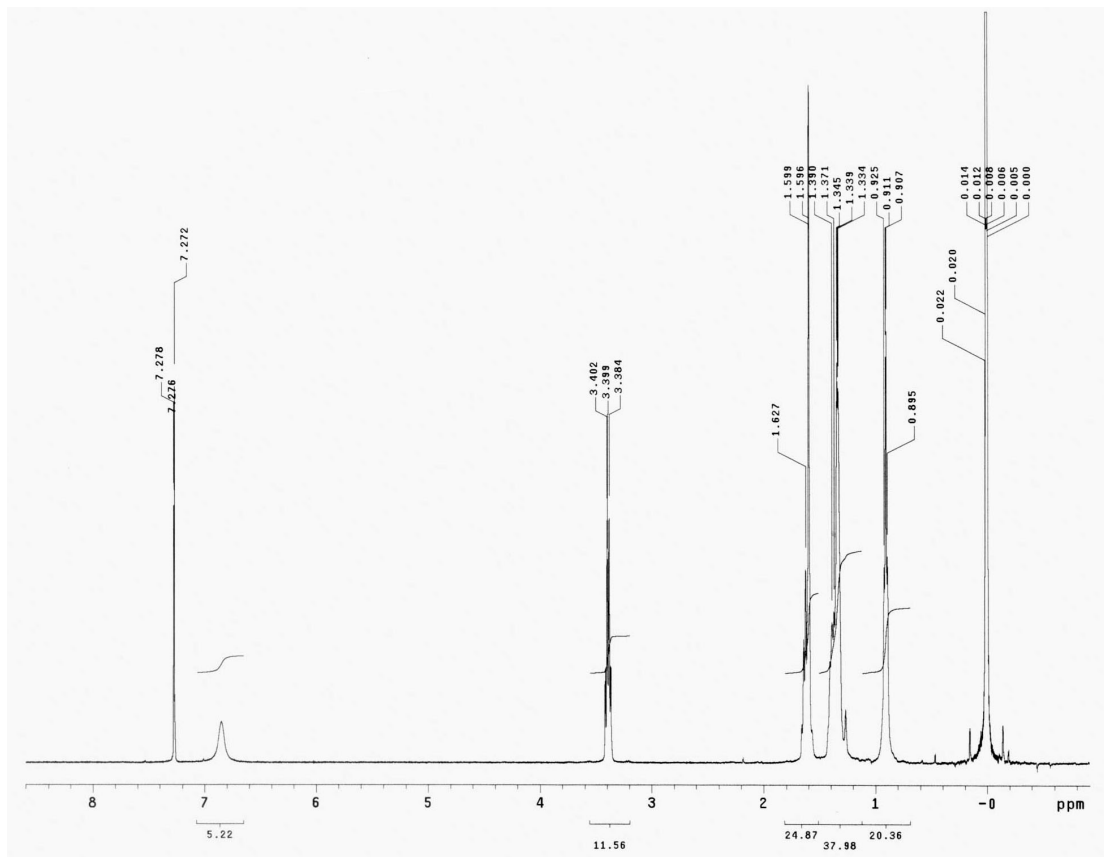
Espectro 13: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) da N-(*i*-propil)tribromoacetamida



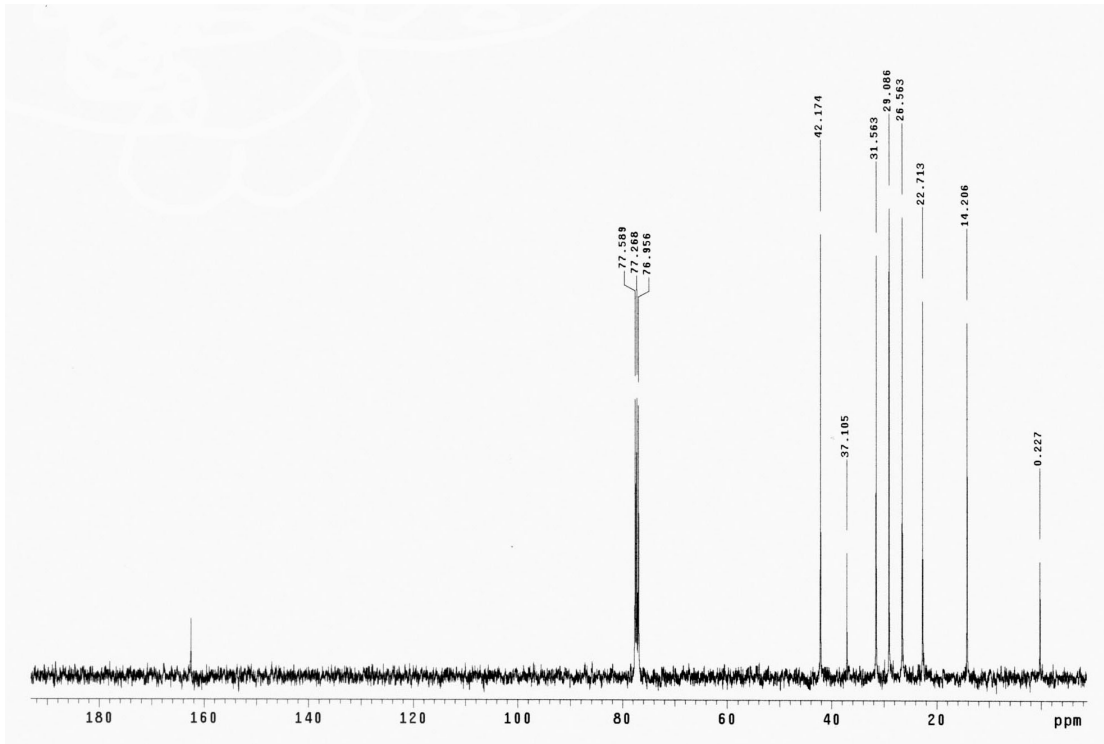
Espectro 14: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz em CDCl_3) da N-(*i*-propil)tribromoacetamida



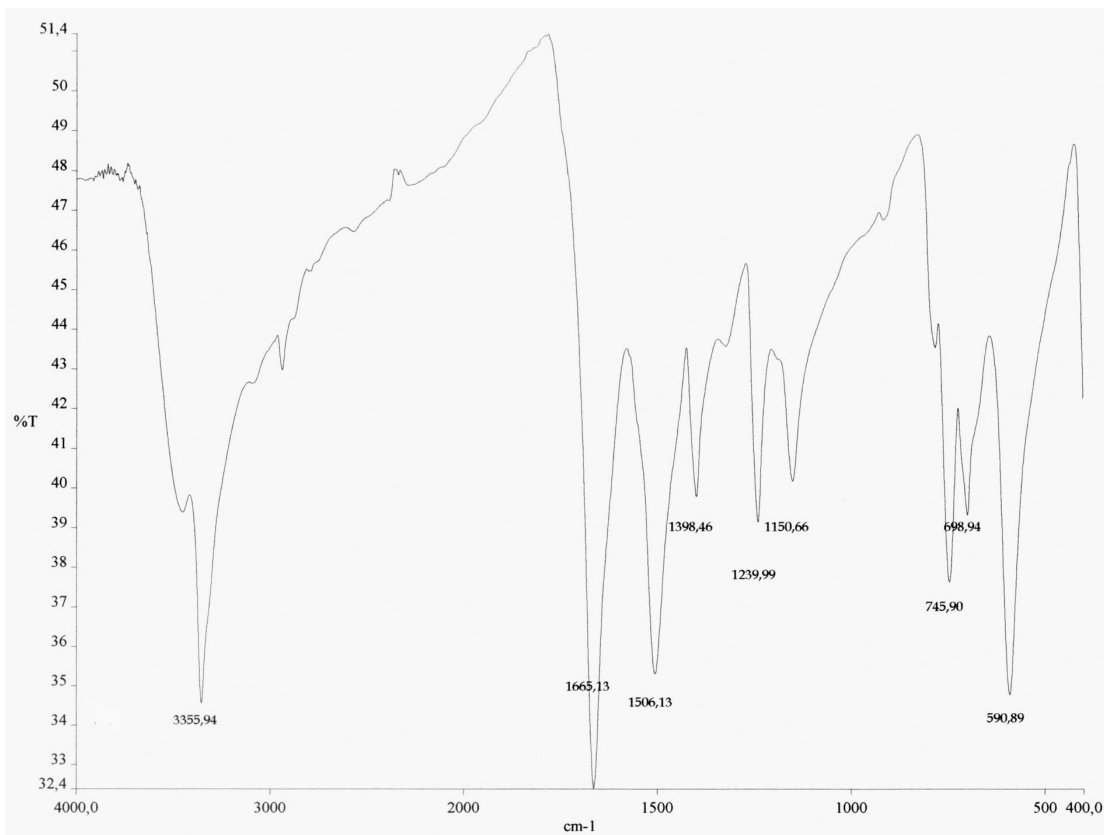
Espectro 15: Espectro de IV (pastilha de KBr) da N-hexil tribromoacetamida



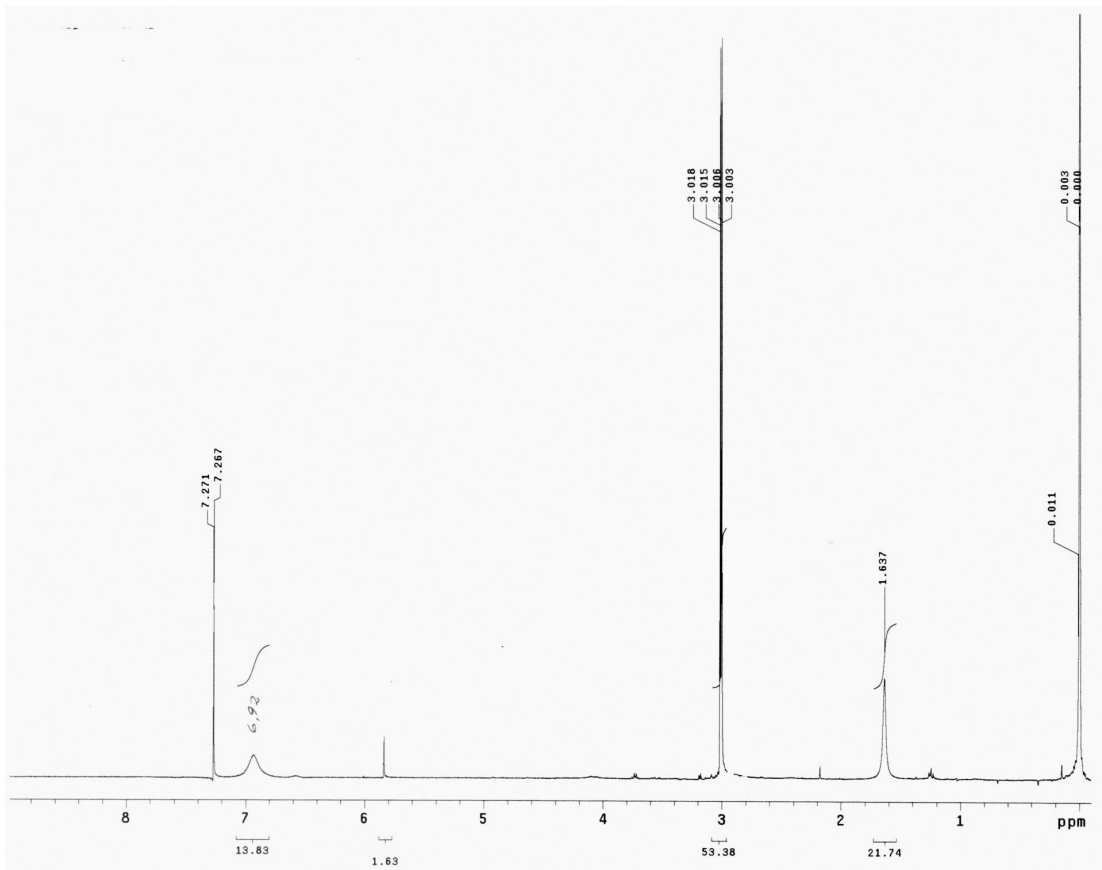
Espectro 16: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) da N-hexil tribromoacetamida



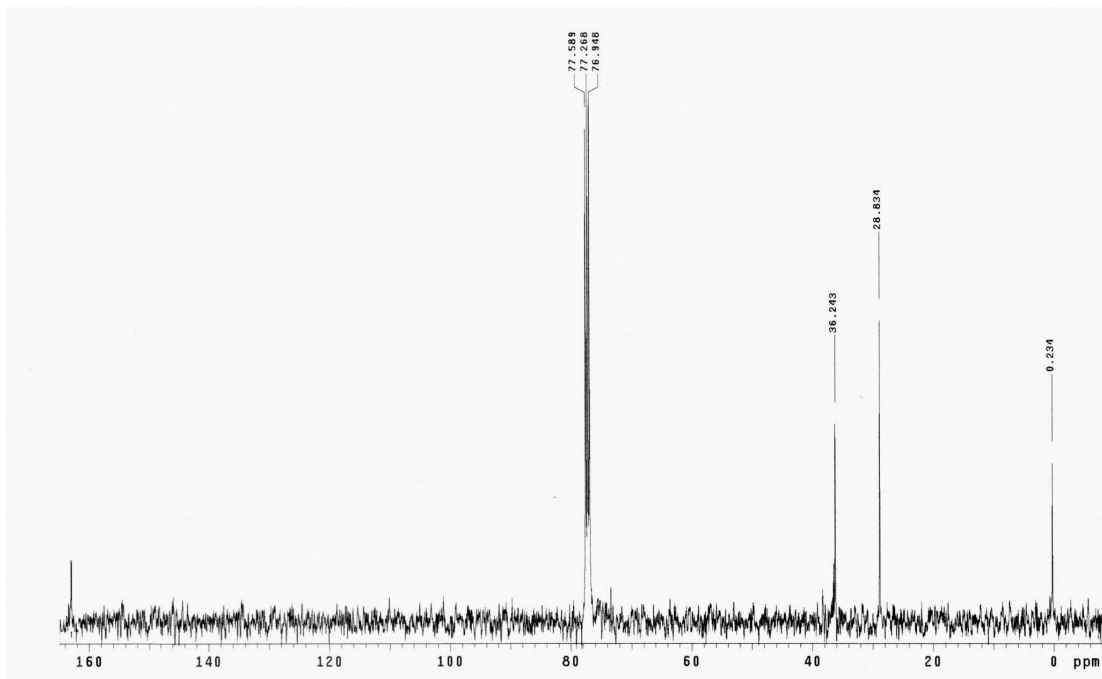
Spectro 17: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz em CDCl_3) da N-hexil tribromoacetamida



Spectro 18: Espectro de IV (pastilha de KBr) da N-metil tribromoacetamida



Espectro 19: Espectro de RMN ^1H (400 MHz em CDCl_3) da N-metil tribromoacetamida



Espectro 20: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz em CDCl_3) da N-metil tribromoacetamida