



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PPGQ)

MARIA EDUARDA DE SOUZA CAMARGO

**Síntese seletiva de tiocarbonatos cíclicos utilizando catalisadores
básicos**

GOIÂNIA
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA
DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Maria Eduarda de Souza Camargo

3. Título do trabalho

SÍNTESE SELETIVA DE TIOCARBONATOS CÍCLICOS UTILIZANDO CATALISADORES BÁSICOS

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
- b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Pavao Das Chagas, Professor do Magistério Superior**, em 11/03/2025, às 11:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Eduarda De Souza Camargo, Discente**, em 11/03/2025, às 11:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4977105** e o código CRC **E86C1861**.

MARIA EDUARDA DE SOUZA CAMARGO

**Síntese seletiva de tiocarbonatos cíclicos utilizando catalisadores
básicos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Mestra em Química.

Área de concentração: Química

Orientador: Professor Doutor Rafael Pavão das Chagas

GOIÂNIA

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Camargo, Maria Eduarda de Souza
Síntese seletiva de tiocarbonatos cíclicos utilizando catalisadores
básicos [manuscrito] / Maria Eduarda de Souza Camargo. - 2024.
LXXX, 80 f.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Pavão das Chagas.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2024.
Bibliografia. Anexos.
Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Dissulfeto de carbono. 2. Catálise. 3. Epóxidos. 4.
Ditiocarbonatos. I. Chagas, Rafael Pavão das, orient. II. Título.

CDU 546



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata Nº **382** da sessão de Defesa de Dissertação de **Maria Eduarda de Souza Camargo** que confere o título de **Mestra em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **dezoito dias do mês de novembro de dois mil e vinte e quatro**, a partir das **14h:30m**, no **Anfiteatro do IQ-2 do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação, intitulada **“SÍNTESE SELETIVA DE TIOCARBONATOS CÍCLICOS UTILIZANDO CATALISADORES BÁSICOS”**. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor **Rafael Pavão Das Chagas (IQ – UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Doutora **Gabriela Ferreira Matos (Instituto SENAI de Tecnologia)**, Professor Doutor **Leonildo Alves Ferreira (IQ – UFG)**. Durante a arguição, os membros da banca **não fizeram** sugestão de alteração do título do **trabalho**. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor **Rafael Pavão Das Chagas, Presidente da Banca Examinadora**, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **dezoito dias do mês de novembro de dois mil e vinte e quatro**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Leonildo Alves Ferreira, Professor do Magistério Superior**, em 19/11/2024, às 09:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Pavao Das Chagas, Professor do Magistério Superior**, em 19/11/2024, às 13:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gabriela Ferreira Matos, Usuário Externo**, em 27/11/2024, às 09:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_org_ao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4932253** e o código CRC **D9181274**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás pela oportunidade de realizar este trabalho, à CAPES pela bolsa concedida e ao CNPq e FAPEG pelo financiamento dos projetos executados no laboratório.

Expresso minha profunda gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Rafael Pavão das Chagas, pela supervisão e pela oportunidade de integrar seu grupo de pesquisa, possibilitando meu desenvolvimento na carreira científica.

Aos colegas de laboratório LABSINCO, agradeço pelo companheirismo e pelas trocas de experiência. Aos alunos de iniciação científica, especialmente Eduarda Hirle e Thaís V. P. Silva, sou grata pela confiança e pela grande ajuda no desenvolvimento experimental desse trabalho.

Agradeço ao meu esposo, Fernando Siqueira dos Santos, pelo apoio incondicional durante toda a trajetória.

À minha mãe, Cristiane Rodrigues de Souza, e à minha avó, Cleonice Rodrigues de Souza, pelo suporte e compreensão durante todo tempo.

Às minhas irmãs, Talia de Souza Freitas e Anna Eloyza Rodrigues Paula, que sempre se inspiraram em mim e também foram fonte de inspiração.

À minha tia, Andreia Cristina, pela presença constante, celebrando as conquistas e apoiando nos desafios.

Sou grata a Blendo Almeida da Silva e Renieidy Flávia Clemente Dias pelos momentos de descontração, boas conversas e comemorações partilhadas.

De maneira geral agradeço a todos que diretamente ou indiretamente ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 DISSULFETO DE CARBONO.....	2
1.2 DITIOCARBONATOS.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	6
3. OBJETIVOS.....	16
3.1 OBJETIVO GERAL.....	16
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1 MATERIAIS.....	17
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	17
4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	17
4.2.2 ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	17
4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO..	18
4.3 SÍNTESE DO DITIOCARBONATO.....	18
4.4 DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO E RENDIMENTO.....	19
4.4.1 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DAS REAÇÕES.....	21
4.4.2 DADOS DOS PRODUTOS.....	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1 ESTUDO CATALÍTICO COM HIDRETOS.....	24
5.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS.....	25
5.3 ESTUDO CATALÍTICO COM HIDRÓXIDOS.....	30
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS TIOCARBONATOS.....	38
5.4.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	38
5.4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	43
5.5 PROPOSTA DE MECANISMO DA REAÇÃO.....	44
6. CONCLUSÃO.....	45
7. ANEXOS.....	46
8. REFERÊNCIAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estrutura dos sais de 1,2-bis(benzimidazolato)etano de sódio.....	14
Figura 2.	Espectro bruto de RMN ¹ H da reação entre o dissulfeto de carbono e o epóxido éter butilglicidílico.....	20
Figura 3.	Espectro bruto de RMN ¹ H do epóxido 16 (500 MHz, CDCl ₃).....	39
Figura 4.	Espectro bruto de RMN ¹ H do produto 17 (500 MHz, CDCl ₃).....	40
Figura 5.	Espectro de RMN ¹ H do epóxido 16 sobreposto sob o espectro do produto 17 (500 MHz, CDCl ₃).....	41
Figura 6.	Espectro bruto de RMN ¹³ C do produto 17 (110 MHz, CDCl ₃).....	42
Figura 7.	Espectro de infravermelho do produto 15	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Estruturas gerais dos tiocarbonatos cíclicos	2
Tabela 2.	O efeito de diversos fotocatalisadores, de diferentes comprimentos de onda na síntese de 5-fenil-1,3-oxatolana-2-ona.....	9
Tabela 3.	Reação de MeOH e CS ₂ com epóxidos catalisada por MeO ⁻	11
Tabela 4.	Síntese dos compostos 15, 17, 19, 21, 23 e 25.....	21
Tabela 5.	Avaliação catalítica de diferentes hidretos.....	23
Tabela 6.	Testes catalíticos para diferentes temperaturas.....	25
Tabela 7.	Testes catalíticos para diferentes cargas catalíticas.....	26
Tabela 8.	Escopo para a reação entre epóxidos e CS ₂ , catalisada por NaH.....	27
Tabela 9.	Avaliação catalítica de diferentes hidróxidos.....	29
Tabela 10.	Escopo para a reação entre epóxidos e CS ₂ catalisada por NaOH.....	30
Tabela 11.	Otimização da reação entre diferentes epóxidos e CS ₂	33
Tabela 12.	Comparação de taxas de conversão do epóxido 16 com outros trabalhos.....	35

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Núcleo 1,3-ditiolana-2-ona (5) e 1,3-oxatiolana-tiona (6).....	3
Esquema 2.	Possíveis produtos da reação entre CS ₂ e epóxidos.....	5
Esquema 3.	Etapas para polimerização de monômeros de carbonatos e tiocarbonatos cíclicos derivados do carboidrato D-glucal.....	6
Esquema 4.	Esquema de um polímero biodegradável em cascata.....	7
Esquema 5.	Utilização de levoglucosenona como material de partida na síntese de tiossacarídeos.....	8
Esquema 6.	Procedimento geral para acoplamento do CS ₂ em epóxidos.....	9
Esquema 7.	Síntese de ditiocarbonatos cíclicos utilizando um substrato derivado do ácido erúxico.....	11
Esquema 8.	Proposta de mecanismo para a reação de MeOH e CS ₂ com epóxidos catalisada por NaH.....	12
Esquema 9.	Proposta de cocatálise de par de íons HBD / haleto	13
Esquema 10.	Procedimento geral cicloadição de CS ₂ em epóxidos	13
Esquema 11.	Procedimento geral para a síntese dos ditiocarbonatos.....	18
Esquema 12.	Escopo das reações utilizando NaH e NaOH como catalisadores.....	32
Esquema 13.	Proposta de mecanismo para a síntese de tiocarbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CS ₂ , catalisada por hidróxido de sódio.....	44

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.	Equação utilizada para determinar o valor de conversão dos substratos.....	19
Equação 2.	Cálculo da conversão da reação entre dissulfeto de carbono e o epóxido 14, de acordo com os dados do espectro bruto de RMN ^1H da Figura 2.....	21

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1.	Espectro de infravermelho do produto 17.....	45
Anexo 2.	Espectro de infravermelho do produto 19.....	46
Anexo 3.	Espectro de infravermelho do produto 21.....	46
Anexo 4.	Espectro de infravermelho do produto 23.....	47
Anexo 5.	Espectro de infravermelho do produto 25.....	47
Anexo 6.	Espectro de RMN de ^1H do produto 15 (500 MHz, CDCl_3).....	48
Anexo 7.	Espectro de RMN de ^{13}C do produto 15 (110 MHz, CDCl_3).....	49
Anexo 8.	Espectro de RMN de ^1H do produto 19 (500 MHz, CDCl_3).....	50
Anexo 9.	Espectro de RMN de ^{13}C do produto 19 (110 MHz, CDCl_3).....	51
Anexo 10.	Espectro de RMN de ^1H do produto 21 (500 MHz, CDCl_3).....	52
Anexo 11.	Espectro de RMN de ^{13}C do produto 21 (110 MHz, CDCl_3).....	53
Anexo 12.	Espectro de RMN de ^1H do produto 23 (500 MHz, CDCl_3).....	54
Anexo 13.	Espectro de RMN de ^{13}C do produto 23 (110 MHz, CDCl_3).....	55
Anexo 14.	Espectro de RMN de ^1H do produto 25 (500 MHz, CDCl_3).....	56
Anexo 15.	Espectro de RMN de ^{13}C do produto 25 (110 MHz, CDCl_3).....	57
Anexo 16.	Espectro de RMN de ^1H do produto 29 (500 MHz, CDCl_3).....	58
Anexo 17.	Espectro de massas do produto 15.....	59
Anexo 18.	Espectro de massas do produto 17.....	59
Anexo 19.	Espectro de massas do produto 21.....	60
Anexo 20.	Espectro de massas do produto 23.....	60
Anexo 21.	Espectro de massas do produto 25.....	61
Anexo 22.	Espectro de massas do produto 29	61

RESUMO

A procura por novas fontes de carbono para a produção de polímeros plásticos, fármacos, produtos agroquímicos, entre outros, é fundamental. O uso do dissulfeto de carbono (CS_2) surge como uma alternativa viável, podendo ser utilizado como matéria-prima na produção de tiocarbonatos e diversas outras substâncias com relevância industrial. Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia que utilize condições amenas para a produção de tiocarbonatos cíclicos a partir do CS_2 e epóxidos, empregando catalisadores básicos, como hidretos metálicos e hidróxidos. Experimentos foram realizados para avaliar a capacidade catalítica de diversos hidretos e hidróxidos, nos quais o hidreto de sódio e o hidróxido de sódio se destacaram significativamente, levando a conversões quantitativas e totalmente seletivas do CS_2 nos respectivos ditiocarbonatos cíclicos. Acredita-se que a nucleofilicidade do ânion hidróxido e a solubilidade dessas substâncias tenham sido determinantes para esses resultados. As condições reacionais do sistema catalítico foram otimizadas, com os melhores resultados obtidos em temperatura de 50 °C, tempo de reação de 2 horas e carga catalítica variando entre 2 e 5 mol%, dependendo do tipo de epóxido empregado. Por fim, uma diversidade de epóxidos foram testados para avaliar a replicabilidade do método. A avaliação dos resultados revelou que os epóxidos com substituintes retiradores de elétrons, capazes de aumentar a eletrofilicidade do anel, apresentaram taxas de conversão mais altas, mantendo uma seletividade elevada. Por outro lado, os epóxidos que não possuíam esses grupos ou que contêm grupos volumosos próximos ao anel epóxido, demonstraram taxas de conversão baixas, ou não foram convertidos. Esse trabalho demonstrou que uma substância simples e de baixo custo como o hidróxido de sódio pode ser utilizado como um catalisador altamente eficiente e seletivo para a produção de ditiocarbonatos cíclicos a partir de CS_2 e epóxidos.

Palavras chaves: CS_2 ; Catálise; Epóxidos; Ditiocarbonatos.

ABSTRACT

The search for new carbon sources for the production of plastic polymers, pharmaceuticals and agrochemicals, among others, is essential. The use of carbon disulfide (CS₂) is a viable alternative and can be used as a raw material for the production of thiocarbonates and various other industrially relevant substances. The aim of this work is to develop a methodology that employs mild conditions to produce cyclic thiocarbonates from CS₂ and epoxides, using basic catalysts such as metal hydrides and hydroxides. Experiments were carried out to evaluate the catalytic capacity of various hydrides and hydroxides, in which sodium hydride and sodium hydroxide stood out significantly, leading to quantitative and totally selective conversions of CS₂ into the respective cyclic dithiocarbonates. It is believed that the nucleophilicity of the hydroxide anion and the solubility of these substances were decisive for these results. The reaction conditions of the catalytic system were optimized, with the best results obtained at a temperature of 50 °C, reaction time of 2 hours and catalytic load varying between 2 and 5 mol%, depending on the type of epoxide used. Finally, a variety of epoxides were tested to assess the replicability of the method. Evaluation of the results revealed that epoxides with electron-withdrawing substituents, capable of increasing the electrophilicity of the ring, showed higher conversion rates while maintaining high selectivity. On the other hand, epoxides without these groups or containing bulky groups close to the epoxide ring showed low conversion rates or were not converted at all. This work has shown that a simple, low-cost substance such as sodium hydroxide can be used as a highly efficient and selective catalyst for the production of cyclic dithiocarbonates from CS₂ and epoxides.

Keywords: CS₂; Catalysis; Epoxides; Dithiocarbonates.

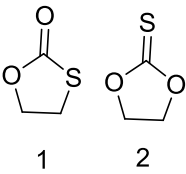
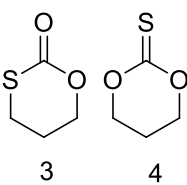
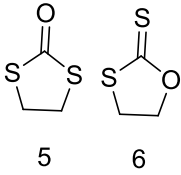
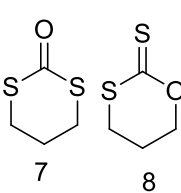
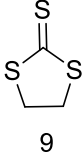
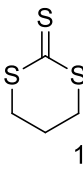
INTRODUÇÃO

Compostos heterocíclicos são moléculas que possuem anéis estruturais compostos por átomos de carbono e, pelo menos, um átomo de outro elemento, como nitrogênio, oxigênio, enxofre, entre outros, integrando a estrutura do ciclo. A presença desses átomos diferentes confere propriedades distintas a estes compostos se comparados aos homocíclicos, que contêm apenas átomos de carbono em seu ciclo. Os compostos heterocíclicos são fundamentais na Química, pois estão presentes em diversas substâncias bioativas, como fármacos, pesticidas e corantes, desempenhando papéis cruciais em processos biológicos e industriais. O desenvolvimento de métodos de sínteses eficazes para essas substâncias, envolve a elaboração de rotas eficientes e seletivas para a formação desses ciclos, sendo um processo bastante desafiador devido à diversidade estrutural dos heterociclos. [1-3]

Uma importante classe de compostos heterocíclicos e que tem atraído a atenção recentemente são os tiocarbonatos cíclicos e seus derivados, compostos orgânicos que possuem em sua estrutura três heteroátomos ligados a um carbono sp^2 . Esses compostos exibem semelhanças estruturais com os carbonatos, nos quais pelo menos um átomo de oxigênio é substituído por enxofre. Vários análogos de tiocarbonatos cíclicos podem ser preparados variando apenas a quantidade de átomos de enxofre. Os monotiocarbonatos possuem apenas um átomo de enxofre, ditiocarbonatos possuem dois átomos de enxofre e os tritiocarbonatos possuem três átomos de enxofre. (Tabela 1). [4-5]

Os tiocarbonatos são amplamente utilizados na Química orgânica e inorgânica. Eles atuam como ligantes em compostos de coordenação e também como intermediários na síntese de diversos compostos orgânicos. A Química dos tiocarbonatos pode ser bastante versátil, no entanto, ainda é pouco explorada, se comparada a seus análogos carbonatos.[4-5]

Tabela 1 – Estruturas gerais de tiocarbonatos cíclicos.

	5 membros	6 membros
Ciclomonotiocarbonato	 1 2	 3 4
Cicloditiocarbonato	 5 6	 7 8
Ciclotritiocarbonato	 9	 10

1.1 DISSULFETO DE CARBONO – CS₂

As moléculas C1, que incluem compostos como metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e dissulfeto de carbono (CS₂), desempenham um papel crucial em diversas áreas da Química. Essas substâncias, apesar de simples, são extremamente versáteis e participam de diversos processos industriais e biológicos. Moléculas desse tipo, servem como blocos de construção essenciais para a síntese de compostos mais complexos. Por exemplo, o dissulfeto de carbono é muito utilizado em síntese orgânica, participando na formação de sais de ditiocarbamato, intermediários úteis para reações que formam ligações carbono-carbono e carbono-enxofre.[6-8]

A exploração de moléculas C1 também está no centro das pesquisas em Química verde, que visa desenvolver métodos mais limpos e sustentáveis para a síntese de produtos químicos. A transformação de moléculas simples em componentes úteis, utilizando menos reagentes e energia, é um objetivo chave nessa área de pesquisa. Isso não apenas contribui para a eficiência econômica, mas também promove a sustentabilidade ambiental, reduzindo desperdícios e minimizando o impacto ambiental.[9]

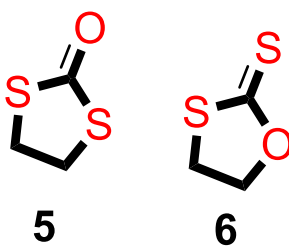
O dissulfeto de carbono (CS_2) é uma molécula C1 de grande importância em Química orgânica e industrial. Sua reatividade e especificidade o tornam uma matéria-prima valiosa para a síntese de vários compostos e para processos industriais. Ele é amplamente utilizado como agente de sulfuração, permitindo a introdução de grupos funcionais contendo enxofre, como tiol e ditiocarbamato, em compostos orgânicos. Essas modificações são essenciais na produção de inseticidas, fungicidas e medicamentos. [6-8]

Além disso, o CS_2 atua como intermediário na síntese de uma variedade de compostos organossulfurados, como as tiocetonas e os tioésteres, que têm aplicações significativas na síntese de produtos naturais e na indústria farmacêutica. O composto também é crucial na formação de heterociclos contendo enxofre, como os tiazóis e os ditiocarbonatos, amplamente utilizados em materiais avançados e na elaboração de novos fármacos. [6-8]

1.2 DITIOCARBONATOS

Os ditiocarbonatos cíclicos são compostos por principalmente por anéis de 5 ou 6 membros, contendo dois átomos de enxofre, que podem estar adjacentes ou separados por um grupo carbonila. Eles podem apresentar o núcleo 1,3-oxatiolana-tiona, **6**, quando os enxofres estão adjacentes, ou o núcleo 1,3-ditiolana-2-ona **5**, se separados. (Esquema 1). Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia eficiente para a síntese específica do núcleo 1,3-oxatiolana-tiona **6**, um composto que tem despertado crescente interesse na comunidade científica. Os ditiocarbonatos cíclicos são substâncias versáteis, com um vasto espectro de aplicações, que abrangem desde a química de coordenação até a medicina e a nanotecnologia. Sua estrutura cíclica e a presença do grupo ditiocarbonato conferem propriedades exclusivas, tornando-os ferramentas valiosas para diversas áreas da ciência e tecnologia. [4-5]

Esquema 1 - Núcleo 1,3-ditiolana-2-ona (**5**) e 1,3-oxatiolana-tiona (**6**).

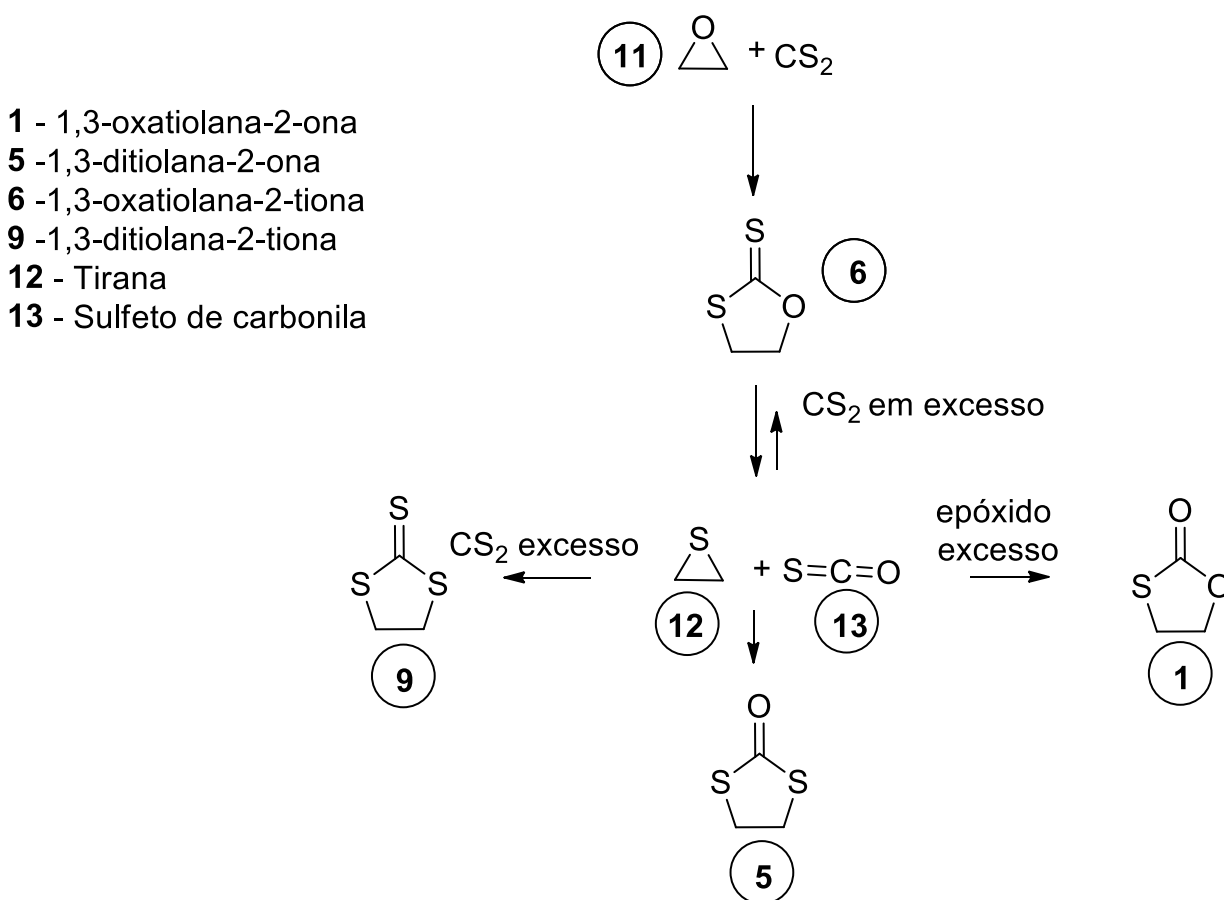


Existem várias metodologias descritas para a síntese dos ditiocarbonatos, mas há um interesse crescente no desenvolvimento de metodologias mais eficientes que utilizem CS₂ e epóxidos como reagentes, refletindo uma busca por processos sintéticos mais sustentáveis e acessíveis. Essa reação possui diversas vantagens no contexto da Química verde e sustentável, apresentando 100% de eficiência atômica, pois todos os reagentes são incorporados no produto e pode ser realizada de forma eficaz sem a necessidade de solventes.[4-5] Ao utilizar esses compostos em conjunto com um catalisador apropriado, é possível sintetizar ditiocarbonatos cíclicos de 5 membros contendo o núcleo 1,3 oxatiolana-tiona (**6**) com diferentes substituintes, em condições de reações mais brandas, o que pode facilitar sua produção em escala e possibilitar a obtenção de variantes do composto com propriedades específicas.[4]

Entretanto, é crucial avançar no desenvolvimento de técnicas que empreguem catalisadores mais eficazes e seletivos para essas reações, uma vez que a seletividade da reação pode ser influenciada por diversos fatores, como a carga catalítica, a concentração dos reagentes, o tempo e a temperatura. Produtos contendo o núcleo 1,3-oxatiolana-2-tiona (**6**) são formados primeiro na reação entre dissulfeto de carbono e epóxidos. Posteriormente, outras reações subsequentes podem ocorrer, dependendo das condições reacionais.(Esquema 2). [5]

Após a formação do ditiocarbonato (**6**), se houver excesso de CS₂ no meio reacional, este pode reagir com o ditiocarbonato formado anteriormente. Dessa reação, podem ser produzidos dois tipos de produtos: tirana (**12**) e sulfeto de carbonila (**13**). Se ainda houver reagentes no meio reacional após essa sequência de reações, a tirana pode reagir com o CS₂ presente, resultando na formação de um tritiocarbonato (**9**). Alternativamente, o sulfeto de carbonila formado pode reagir com o epóxido restante *in situ*, originando um monotiocarbonato (**1**). Por fim, a tirana pode reagir com o sulfeto de carbonila, formando um ditiocarbonato com os átomos de enxofre separados pelo grupo carbonila (**5**).[4-5]

Esquema 2- Possíveis produtos da reação entre CS₂ e epóxidos.



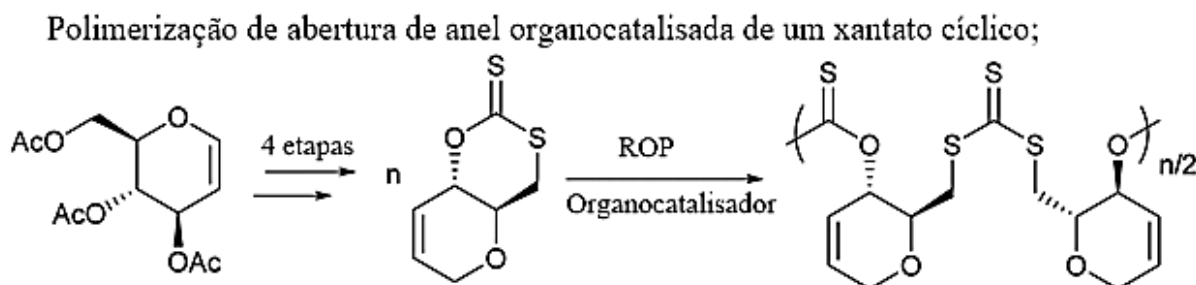
Nesse sentido, o desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes e altamente seletivos para a reação de acoplamento entre CS₂ e epóxidos é um tópico de pesquisa bastante relevante. Neste trabalho, serão descritos os promissores resultados alcançados nessa temática com um desenvolvimento de um sistema catalítico baseado em catalisadores de baixo custo, muito ativos e totalmente seletivos para a produção de ditiocarbonatos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No campo da química medicinal, compostos que interferem em processos biológicos específicos são de grande interesse para o desenvolvimento de novos medicamentos, especialmente na busca por agentes com propriedades anticancerígenas, antibacterianas ou antivirais. Em um estudo, oxatíolanos e derivados dissulfonil de esteroides foram testados para avaliar sua capacidade mutagênica utilizando cepas especiais de *Salmonella typhimurium*. Houve uma redução considerável na sobrevivência de cepas específicas de bactérias *E. coli* sensíveis à radiação, que haviam sofrido mutações, em comparação com o seu homólogo do tipo selvagem. Este trabalho oferece um exemplo inicial de aplicação de ditiocarbonatos.[4,10]

Em uma pesquisa realizada em 2023, foi investigada a síntese de polímeros utilizando monômeros de carbonatos e tiocarbonatos cíclicos derivados do carboidrato D-glucal, uma versão modificada e mais reativa da glicose. Foi observado como as variações na estrutura desses monômeros, juntamente com a presença de átomos de enxofre, influenciam as taxas de polimerização. Observou-se que os monômeros de tiocarbonatos cíclicos apresentaram uma taxa de polimerização menor devido à redução da deformação do ciclo. Essas descobertas indicaram que a incorporação de átomos de enxofre na estrutura do polímero não apenas influenciava suas características de degradação, mas também exercia impactos significativos em suas propriedades físicas, como temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica. Tais conclusões podem ter implicações importantes para aplicações específicas do polímero.(Esquema 3). [11-13]

Esquema 3 – Etapas para polimerização de monômeros de carbonatos e tiocarbonatos cíclicos derivados do carboidrato D-glucal.

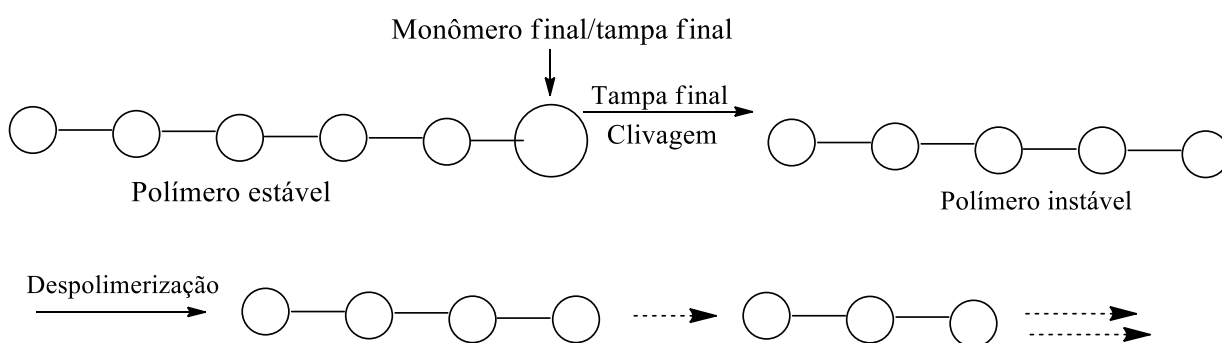


Os polímeros derivados de enxofre emergem como uma classe promissora de materiais, com diversas aplicações em vista. O enxofre, comumente um subproduto da indústria do petróleo, passa a ser reconhecido como uma fonte valiosa na produção desses polímeros, ilustrando um notável exemplo de aproveitamento de resíduos. Além disso, a síntese desses polímeros muitas vezes se destaca pela sua eficiência na utilização de átomos e, em muitos casos, dispensa o uso de solventes, o que se alinha de maneira notável aos princípios da Química Verde. [9,14]

A relativa segurança dos tiocarbonatos tem impulsionado o desenvolvimento de materiais funcionais, como polímeros capazes de degradar-se em condições específicas, tais como estímulos fotoquímicos ou enzimáticos, alterações no pH e ambientes redutores, semelhantes àqueles encontrados em ambientes biológicos específicos. As ligações dissulfeto presentes no polímero, são reduzidas resultando na liberação de grupos tiol. Esses grupos tiol são altamente reativos e podem reagir com outras partes do polímero contendo grupos funcionais carbonato, tiocarbonato ou uretano, resultando na quebra do polímero original. A liberação subsequente da 1,3-oxatiolano-2-ona **6** (Tabela 1), indica uma reação específica que ocorre durante esse processo de degradação. (Esquema 4). [15-16]

Essa capacidade de degradação controlada é importante em várias aplicações, como na entrega de medicamentos, onde pode permitir a liberação controlada de substâncias ativas no momento e local desejados. Dessa forma o estudo e desenvolvimento de novas moléculas desse tipo podem ser úteis para detectar, diagnosticar e tratar patologias de maneira mais precisa e precoce. [15-16]

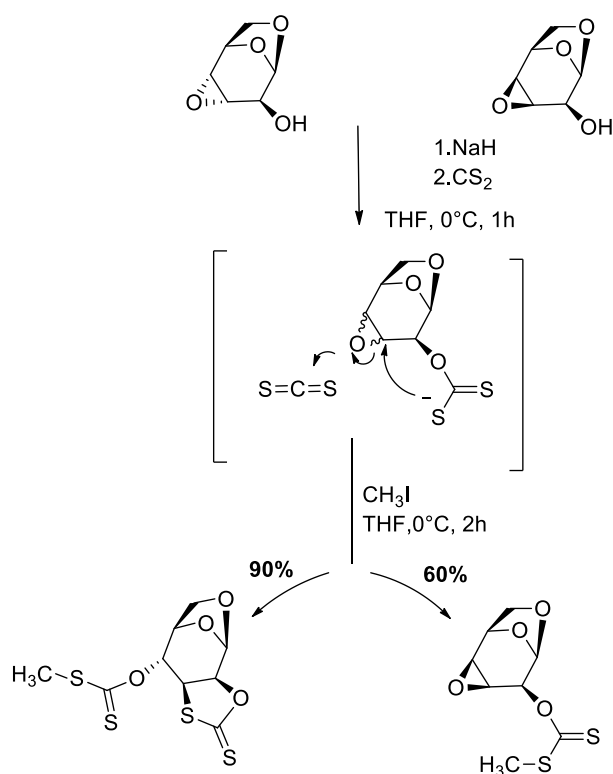
Esquema 4 - Esquema de um polímero biodegradável em cascata.



Em 2018, um trabalho foi publicado apresentando uma abordagem estereoespecífica para a produção de tiossacarídeos por meio de uma sequência de reações em cascata, incluindo formação de xantato, abertura de anel de epóxido, fechamento de anel de 1,3-oxatiolano-2-tiona (6) e migração de xantato. O procedimento foi aplicado a derivados de levoglucosenona e metil α -D- glucopiranosídeo, considerando suas diferentes configurações e tensões de anel.

Neste estudo, observou-se que o álcool cis-epóxi formou o xantato esperado, com um rendimento de 60%, enquanto o álcool trans-epóxi gerou o produto 1,3-oxatiolano-2-tiona, alcançando um rendimento de 90%. (Esquema 5). [17]

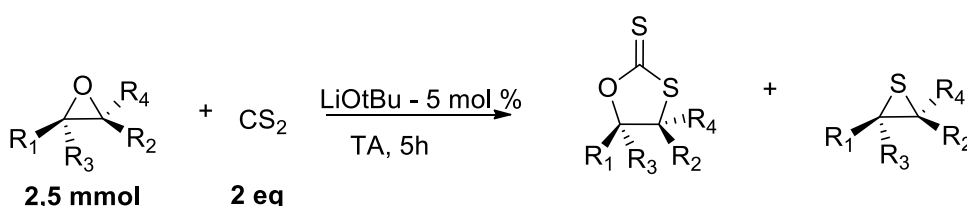
Esquema 5 - Utilização de levoglucosenona como material de partida na síntese de tiossacarídeos.



Em 2016, foi registrado o uso do *tert*-butóxido de lítio como um catalisador eficaz para facilitar a adição de dissulfeto de carbono a epóxidos substituídos. Uma ampla variedade de 1,3-oxatiolano-2-tionas foram sintetizadas de forma eficiente com uma carga de 5,0 mol% de LiOtBu. Experimentos de espectroscopia de RMN foram realizados para identificar o modo de ativação, e indicaram que o dissulfeto de carbono é ativado pelo catalisador. Os epóxidos terminais demandaram 5 horas à temperatura ambiente, enquanto os epóxidos internos

necessitaram de um tempo prolongado de 24 horas a 90 °C. Em ambas situações, rendimentos de até 95 % foram observados. No entanto, é relevante mencionar que tanto para epóxidos terminais quanto para internos foram geradas quantidades detectáveis de tirana (**12**) como subproduto. (Esquema 6). [18]

Esquema 6: Procedimento geral para acoplamento do CS₂ em epóxidos sob condições otimizadas. (Adaptado da referência 18).



Em uma abordagem inovadora, nanopartículas (NPs) de CdS foram utilizadas como catalisadores ativados por luz visível, sob LEDs azuis, para a síntese de 1,3-oxatolano-2-tionas (**6**) por meio da fotodifuncionalização da ligação dupla C-C de estirenos substituídos, em condições ambiente e sem a necessidade de oxidantes externos. Para otimizar as condições reacionais, foram realizados testes com diferentes solventes, bases e fotocatalisadores. As condições reacionais otimizadas foram estabelecidas como: CS₂ 1 eq, Cs₂CO₃ 1 eq, MeOH 3 mL, temperatura ambiente, 3 horas, 10 mol% de fotocatalisador CdS, LEDs azuis e O₂ do ar. (Tabela 2). [19]

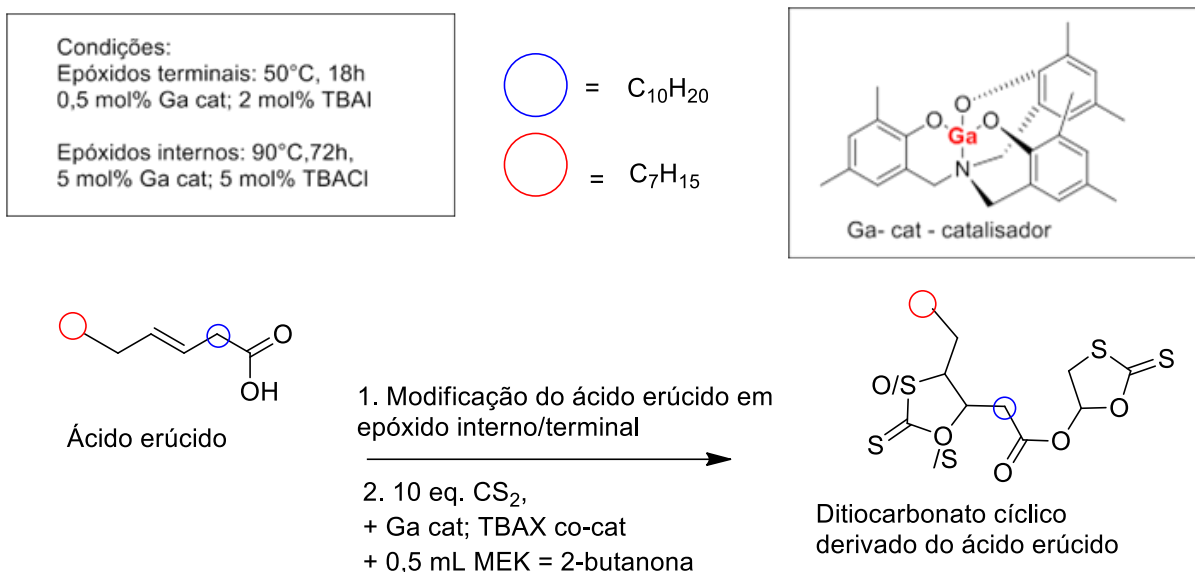
Tabela 2 – Efeito de diferentes comprimentos de onda para a síntese de 5-fenil-1,3-oxatiolano-2-tiona (**17**) . (Adaptado da referência 19).

Entrada	Quantidade de fotocatalisador (mol%)	Luz	Conversão (%)
1	CdS (10)	Branca	86
2	Sem catalisador	-	0
3	CdS (10)	-	0
4	CdS (10)	Vermelha	65
5	CdS (10)	Verde	76
6	CdS (10)	Sol	90
7	CdS (10)	Azul	89

Condições de reação: CS₂ (1,0 mmol) e Cs₂CO₃ (1,0 mmol) em MeOH (3 mL) foram submetidos a 3 horas de reação em sistema fechado. Em seguida, foram adicionados estireno (1,0 mmol) e CdS (10 mol%), e a mistura reacional foi exposta a uma lâmpada LED de 12 W por 12 horas, sob atmosfera de ar, à temperatura ambiente.

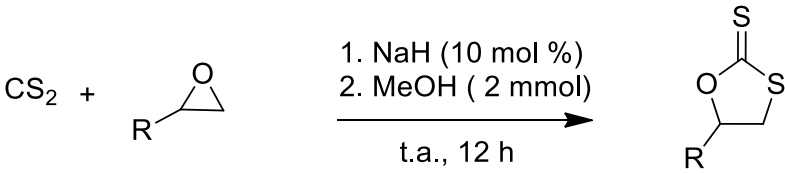
Um outro estudo demonstra como o ácido erúxico, uma molécula contendo as funções olefina e ácido carboxílico, pode ser usado na síntese de ditiocarbonatos cíclicos. Nesse sistema, epóxidos terminais e internos, derivados do ácido erúxico, um substrato de origem biológica extraído de óleos de colza, foram convertidos em seus respectivos ditiocarbonatos utilizando um catalisador aminotrisfenolato de gálio com um co-catalisador TBAX, onde X é um halogênio. O catalisador de Ga proporcionou conversão completa e altos rendimentos quando utilizado em uma concentração de 0,5 mol% em conjunto com 2 mol% de TBAI, reagindo com o epóxido terminal a 50 °C. Para os epóxidos internos, as condições foram mais severas, exigindo 3 dias de reação a uma temperatura de 90 °C e concentrações de 5 mol % do catalisador de Ga, juntamente com 5 mol% de TBACl, para atingir a completa conversão em ditiocarbonato. (Esquema 7). [20]

Esquema 7 – Síntese de ditiocarbonatos cíclicos utilizando um substrato derivado do ácido erúcido.



Outra abordagem metodológica utilizando o íon metóxido como catalisador foi empregada para a síntese de ditiocarbonato. Nesse estudo, o nucleófilo proveniente do metanol e dissulfeto de carbono, na presença de hidreto de sódio (10 mol%), a temperatura ambiente, foi convertido no produto desejado com excelentes rendimentos (Tabela 3). [21-22]

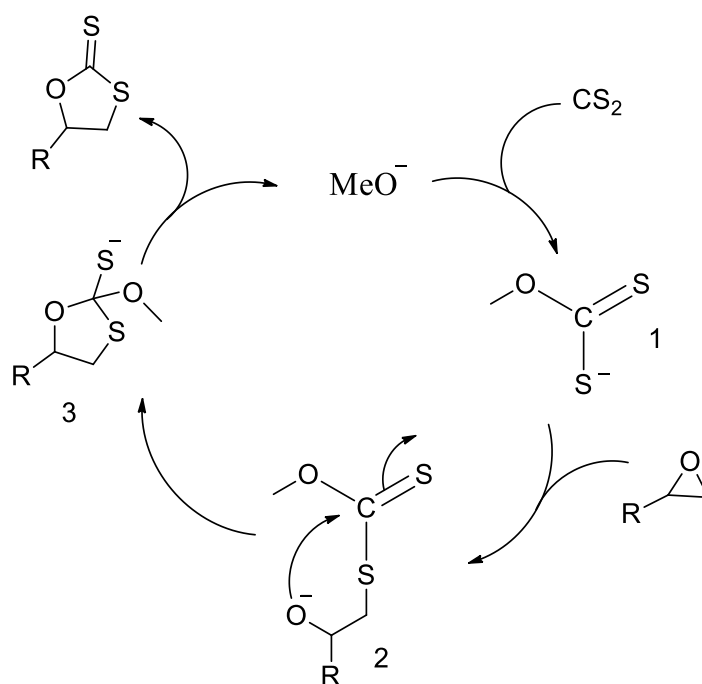
Tabela 3 - Reação de MeOH e CS₂ com epóxidos catalisada por MeO⁻ (Adaptado da referência 22)



Entrada	R	Conversão (%)
1	Me	96
2	(CH ₂) ₄	96
3	Ph	95
4	PhOCH ₂	94
5	H ₂ C=CHCH ₂ OCH ₂	94
6	Me ₂ CHOCH ₂	96

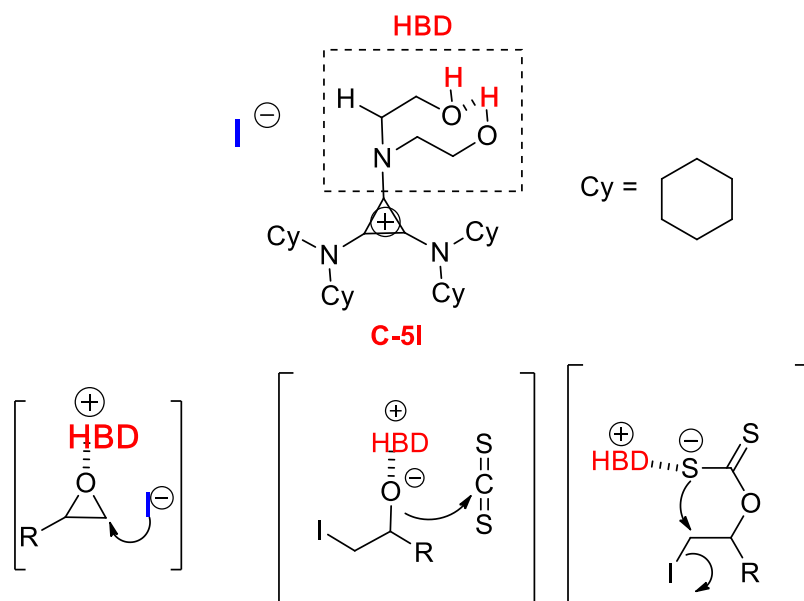
O mecanismo proposto para essa reação começa com a adição do íon metóxido ao CS₂, formando o intermediário 1. Em seguida, esse intermediário realiza um ataque nucleofílico ao epóxido, gerando o intermediário 2, que é convertido em ditiocarbonato por meio da eliminação do íon metóxido (Esquema 8).

Esquema 8- Proposta de mecanismo para a reação de MeOH e CS₂ com epóxidos catalisada pelo íon metóxido. (Adaptado da referência 22).

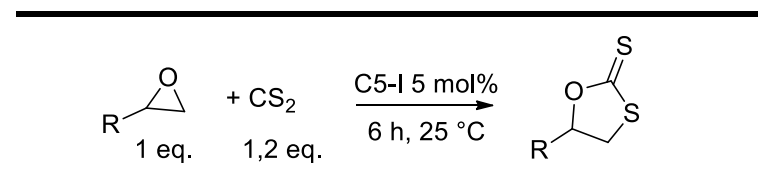


Um estudo publicado em 2024 descreve o desenvolvimento de um novo catalisador bifuncional de haleto de aminociclopropênio, equipado com funções bis-(hidroxietil) no grupo amino. Esse catalisador foi projetado para reações de cicloadição entre dissulfeto de carbono e epóxidos, onde o cátion HBD, cuja estrutura é mostrada abaixo, gerado a partir do aminociclopropênio, exerce um papel crucial na ativação do epóxido e na estabilização do intermediário (Esquema 9). Ao mesmo tempo, o ânion iodeto, fracamente associado ao centro metálico, atua como reagente nucleofílico, facilitando a abertura do anel do epóxido. Essas reações resultaram em excelentes conversões, alcançando até 95%, e altas seletividades (Esquema 10). [23]

Esquema 9 - Proposta de cocatálise de par de íons HBD / haleto. (Adaptado da referência 23).

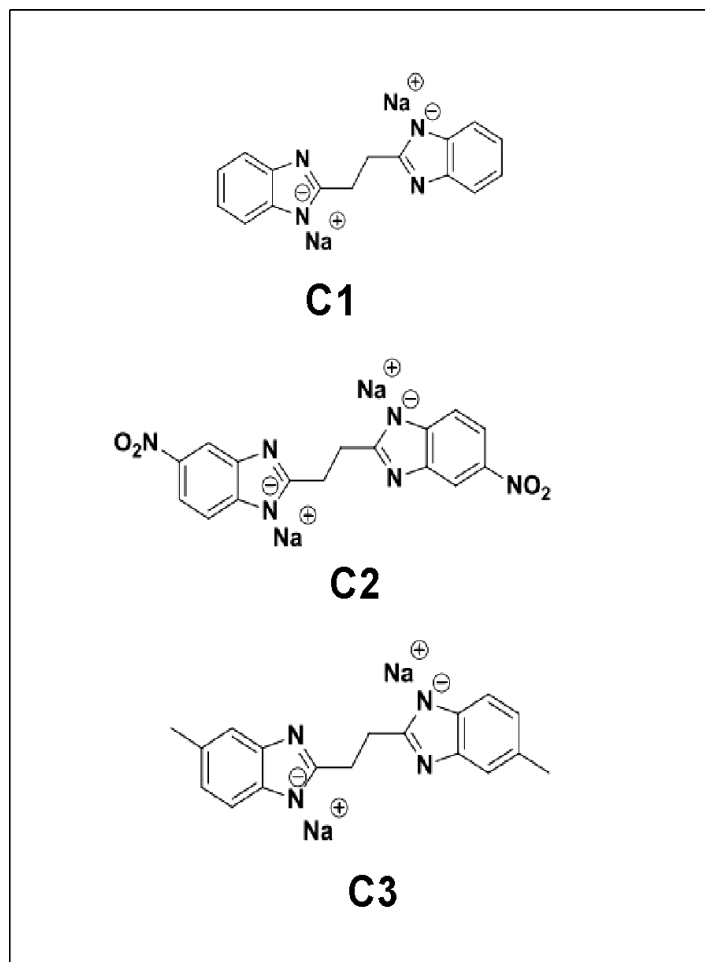


Esquema 10 – Procedimento geral para reação de cicloadição de CS₂ em epóxidos
 .(Adaptado para a referência 23).



Em uma pesquisa divulgada em 2021, foi realizado a síntese de uma ampla gama de 1,3-oxatiolano-2-tionas (**6**). Esta abordagem se baseia na adição de dissulfeto de carbono em epóxidos e utiliza uma classe de catalisadores inovadores e até então não explorados, os sais de 1,2-bis(benzimidazolato)etano de sódio (Figura 1).[5]

Figura 1 - Estrutura dos sais de 1,2-bis(benzimidazolato)etano de sódio.



Três sais com características eletrônicas distintas (C1, C2 e C3) foram sintetizados, caracterizados e testados. Nos sais C1 e C3, os substituintes no anel benzimidazol possuem características doadoras de densidade eletrônica, enquanto no sal C2, o substituinte apresenta características retiradoras de densidade eletrônica. Todos demonstraram eficiência, porém o catalisador C3 apresentou a melhor conversão e seletividade.

Os parâmetros da reação foram amplamente investigados, resultando em três conjuntos de condições: A (epóxido:CS₂ = 1:1,5; 2 mol% C3; 2h30 ; 40°C), B (epóxido:CS₂ = 1:1,5; 5 mol% C3; 5h; 60°C) e C (epóxido:CS₂ = 1:1,5; 5 mol% C3; 5h; 90°C).[5]

Ao analisar a atividade catalítica dos três catalisadores, foi observado que quanto mais nucleofílica a espécie catalítica, mais eficiente ela será como catalisador. Além disso, a solubilidade da espécie também desempenha um papel importante para promover uma maior interação entre os reagentes. Por fim, constatou-se que apenas a forma desprotonada das espécies é capaz de catalisar a reação. [5]

Com base nesses resultados e em outros estudos previamente mencionados, buscou-se desenvolver uma metodologia que utiliza catalisadores altamente nucleofílicos e que fossem solúveis nos sistemas. Dessa forma, uma série de hidretos com diferentes cátions foi testada, seguida por uma série de hidróxidos. Essa estratégia busca expandir o entendimento sobre a atividade catalítica dos hidretos metálicos, substâncias essas solúveis em hidrocarbonetos e altamente reativos.[21, 26]

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de um sistema catalítico seletivo para a síntese de ditiocarbonatos cíclicos contendo o núcleo 1,3-oxatolano-tiona (**6**), a partir da reação entre dissulfeto de carbono e epóxidos, utilizando catalisadores hidróxidos e hidretos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Analisar o comportamento catalítico de compostos básicos como hidretos metálicos e hidróxidos, com o intuito de selecionar o mais ativo e seletivo para a síntese de ditiocarbonatos cíclicos contendo o núcleo 1,3-oxatolano-tiona (**6**);
- ✓ Otimizar as condições reacionais, ajustando a temperatura e carga catalítica, visando maximizar o rendimento do produto desejado.
- ✓ Aplicar as condições otimizadas para a reação de CS₂ com epóxidos, incluindo 1,2-epóxi-3-fenoxipropano, éter glicidílico de 2-metilfenil, éter butílico de glicidila, éter tert-butílico de glicidila, éter alílico de glicidila e metacrilato de glicidil.
- ✓ Sintetizar uma série de ditiocarbonatos;
- ✓ Isolar e caracterizar por RMN, IV, espectrometria de massas (EM) e quantificar os produtos das reações com diferentes epóxidos.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram comprados dos fornecedores comerciais Sigma Aldrich, Synth, Merck, TCI Chemicals e Neon. Todos usados sem purificação prévia, com exceção do solvente utilizado para cromatografia em coluna hexano, o qual foi purificado por destilação.. A cromatografia em camada delgada foi realizada em folhas de cromatografia de alumínio impregnadas com sílica em gel 60 F254, e a revelação da placa foi obtida utilizando luz UV (254 nm) e/ou atmosfera de iodo.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H E DE ^{13}C

Os experimentos de RMN para núcleos de ^1H e ^{13}C foram realizados em dois espectrômetros, um Bruker Avance III com frequência de 500 MHz, localizado no laboratório de RMN do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás e um Bruker Avance Neo 400MHz, localizado no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Central Analítica Multiusuário, LaRCAM. Todas as análises foram feitas à 25°C. Os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) e os espectros foram calibrados tendo como referência o tetrametilsilano em 0 ppm e o solvente utilizado na análise foi o clorofórmio deuterado.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE MASSAS

Os espectros foram adquiridos por infusão direta das amostras, utilizando-se um espectrômetro de massas Q-Exactive (ThermoScientific), com fonte H-ESI, operando em modo positivo e negativo nas seguintes condições: full scan m/z 100 - 300 (variando dentro desta faixa conforme a m/z de interesse para cada amostra), resolução 70.000, spray voltage 2,0 kV (dependendo da amostra e voltagem aplicada), fluxo de 20 $\mu\text{L}/\text{min}$, gás de bainha 10, gás auxiliar 0, temperatura do capilar 300 °C, temperatura do gás auxiliar 37 °C, s-lens 55, localizado no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI).

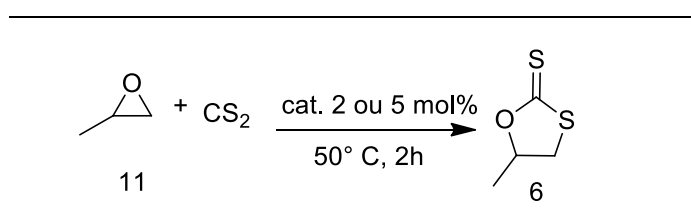
4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram coletados em pastilha de KBr na região de 4000 - 450 cm^{-1} , varredura de 8 scans e 4 cm^{-1} de resolução com um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR localizado na Central de Análises Multiusuário (CAM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Durante a preparação das amostras, em situações em que estas se encontravam no estado líquido, uma pastilha foi confeccionada utilizando brometo de potássio (KBr) em pó, seguido pelo depósito de uma parte da amostra líquida sobre a superfície da pastilha. Em casos em que as amostras eram sólidas, a amostra moída foi diretamente misturada com o brometo de potássio em pó para a preparação da pastilha

4.3 REAÇÕES DE ACOPLAMENTO ENTRE CS_2 E EPÓXIDOS

A síntese do ditiocarbonato envolve a adição de epóxido e CS_2 na proporção de 1:1,5. Normalmente, são empregados 8 mmol de epóxido para 12 mmol de CS_2 e, em seguida, o catalisador é adicionado na proporção de 2 a 5 mol%, variando de acordo com o epóxido utilizado. A mistura é preparada em um balão reacional e agitada a 50 °C por 2 horas. Após a conclusão da reação, uma amostra da mistura reacional é coletada para análise por RMN ^1H em CDCl_3 , visando avaliar a conversão (Esquema 11).

Esquema 11 - Procedimento geral para a síntese dos ditiocarbonatos.



4.4 DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO E DO RENDIMENTO DA REAÇÃO

A conversão é calculada com base na comparação das integrais dos sinais dos hidrogênios do anel epóxido do material de partida e do anel tiocarbonato do produto (Equação 1).

Equação 1- Equação utilizada para determinar o valor de conversão dos substratos.

$$C = \frac{\int \text{tiocarbonato}}{\int \text{tiocarbonato} + \int \text{epóxido}} \times 100$$

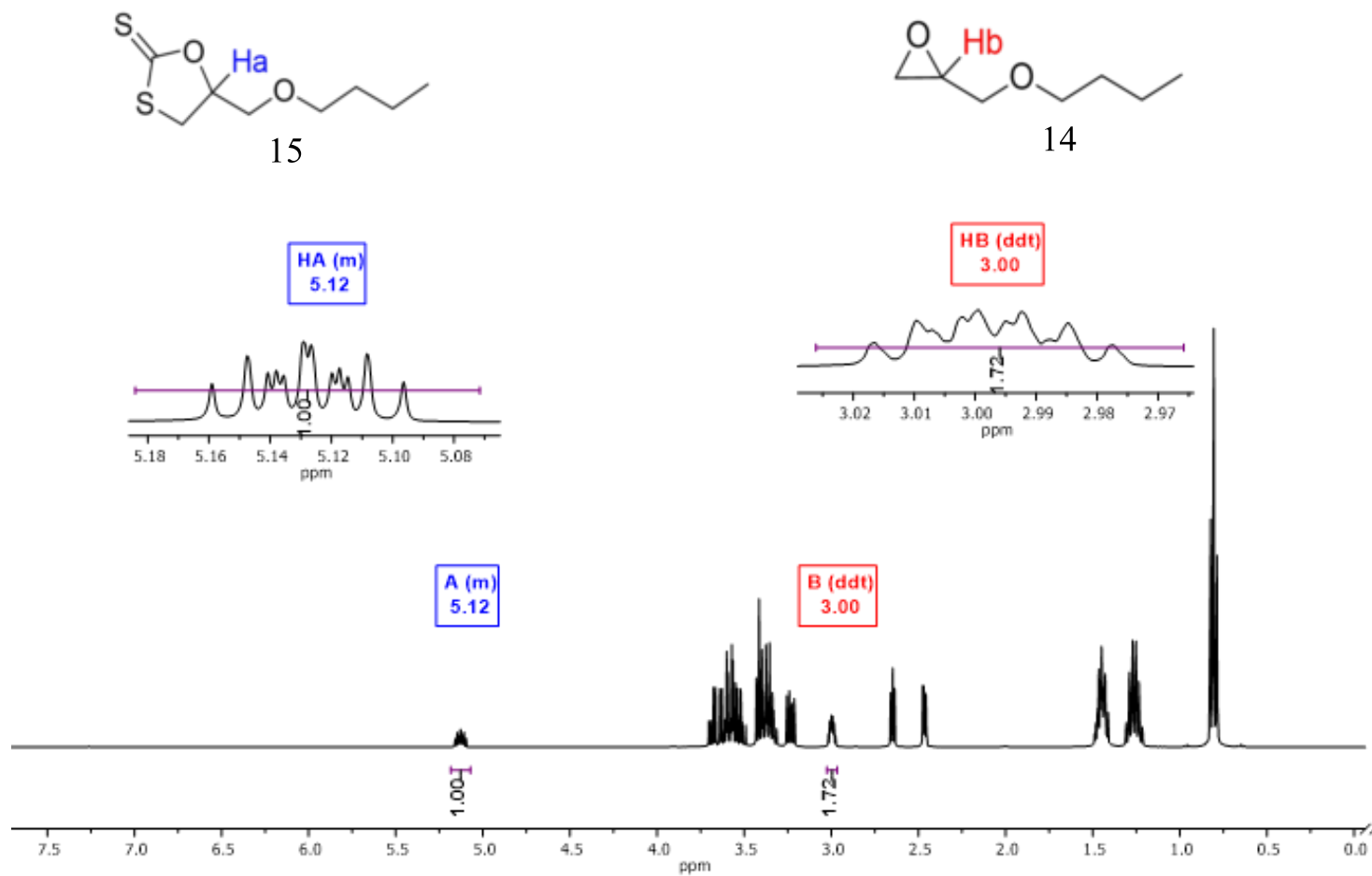
C = conversão

∫ tioc = Integral de formação do tiocarbonato

∫ ep = Integral do epóxido

A figura a seguir (Figura 2), apresenta o espectro bruto de RMN ^1H , referente à reação entre o dissulfeto de carbono e o epóxido éter butilglicidílico (composto 14), mediada por um catalisador. O espectro foi registrado a uma frequência de 500 MHz, utilizando CDCl_3 como solvente. A análise do espectro fornece informações detalhadas sobre os deslocamentos químicos dos hidrogênios das moléculas envolvidas na reação, permitindo a identificação dos prótons do epóxido e do ditiocarbonato, os quais serão utilizados no cálculo da conversão (Equação 2).

Figura 2 - Espectro bruto de RMN ^1H da reação entre o dissulfeto de carbono e o epóxido éter butilglicídílico (**14**) (500 MHz, CDCl_3).



Equação 2 - Cálculo da conversão da reação entre dissulfeto de carbono e o epóxido **14**, de acordo com os dados do espectro bruto de RMN ^1H da figura 2.

$$C = \frac{1,00}{1,00 + 1,7} \times 100$$

$$C = 37\%$$

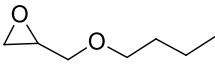
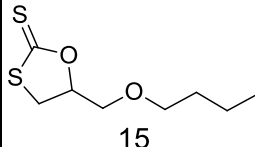
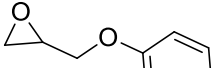
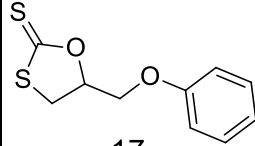
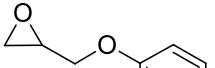
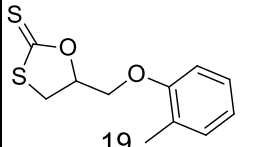
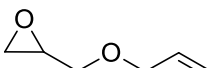
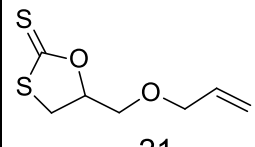
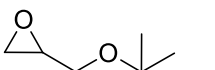
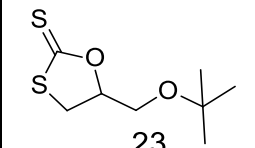
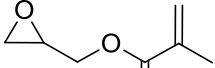
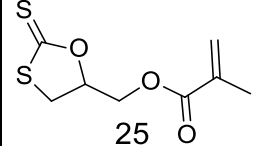
4.4.1 Determinação do rendimento dos tiocarbonatos cíclicos.

Os espectros de RMN de ^1H indicaram que os epóxidos **14**, **16**, **18**, **20** e **22**, cujas estruturas estão apresentadas na Tabela 4, alcançaram 100% de conversão e seletividade para seus respectivos ditiocarbonatos.

Para esses casos, a determinação do rendimento foi simplificada, exigindo apenas a separação do catalisador ainda dissolvido na mistura reacional bruta. Para facilitar o isolamento do produto, toda a mistura reacional foi dissolvida em aproximadamente 10 mL de diclorometano. Dessa forma, o produto se solubilizou, enquanto o catalisador, insolúvel nesse solvente, foi facilmente removido por filtração. Após a retirada do catalisador, o solvente utilizado na dissolução do produto foi removido por rotaevaporação, e então a massa do produto remanescente era medida para determinação do rendimento.

O epóxido **24**, que não foi totalmente convertido em seu tiocarbonato correspondente **25**, foi separado do produto por meio de uma coluna de sílica, utilizando uma mistura de solventes na proporção de 7:3 (hexano/acetato de etila). Após esse processo, obteve-se um rendimento de 38,6% do produto **25**. A diferença entre o valor convertido e o rendimento é devido à perda de parte do produto durante a purificação. Todas as reações foram realizadas sob as mesmas condições otimizadas de temperatura e tempo: 50°C e 2 horas. A massa de CS_2 não está descrita na tabela, pois é a mesma para todos os epóxidos 0,97 g.

Tabela 4- Síntese dos compostos 15,17, 19, 21, 23 e 25

Epóxido	Ditiocarbonato	Epóxido (mg)	Conversão (%)	Rendimento (%)
 14	 15	1066,0	100	95,2
 16	 17	1180,0	100	98,4
 18	 19	1314,0	100	96,7
 20	 21	929,0	100	96,5
 22	 23	1108,0	100	99,8
 24	 25	1137,0	67	38,6

4.4.2 Dados de caracterização dos produtos

5-(butoximetil)-1,3-oxatiolano-2-tiona 15: $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 5,21 (dddd, $J = 8,3; 7,2; 5,1; 4,4$ Hz, 1H), 3,80 – 3,69 (m, 2H), 3,69 – 3,56 (m, 2H), 3,50 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 1,58 – 1,50 (m, 2H), 1,40 – 1,29 (m, 2H), 0,89 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 212,07; 89,37; 71,88; 69,25; 36,17; 31,58; 19,20; 13,88; **IR(KBr)**: 1189 cm^{-1} C=S; **HRMS (ESI+)**: cálculo para $[\text{M} + \text{H}^+] = 207,04$ m/z, encontrado $[\text{M} + \text{H}^+] = 207,05086$ m/z. Fórmula molecular: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$.

5-(fenoximetil)-1,3-oxatiolano-2-tiona 17: $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,35– 7,29 (m, 2H), 7,04 – 6,99 (m, 1H), 6,95 – 6,90 (m, 2H), 5,43 (dddd, $J = 8,0, 7,3, 5,3, 4,5$ Hz, 1H), 4,29 (qd, $J = 10,4, 4,9$ Hz, 2H), 3,81 – 3,69 (m, 2H). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 211,88; 157,83; 129,79; 121,94; 114,70; 88,31; 66,60; 36,23; **IR (KBr)**: 1194 cm^{-1} C=S; **HRMS (ESI+)**: cálculo para $[\text{M} + \text{H}^+] = 227,01$ m/z, encontrado $[\text{M} + \text{H}^+] = 227,01950$ m/z. Fórmula molecular: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$.

*5-((*m*-toliloxi)metil)-1,3-oxatiolano-2-tiona 19*: $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,18 (tdd, $J = 7,5, 1,7, 0,7$ Hz, 2H), 6,94 (td, $J = 7,4, 1,1$ Hz, 1H), 6,81 (dd, $J = 8,6, 1,2$ Hz, 1H), 5,48 (tdd, $J = 7,5; 5,1; 4,1$; Hz, 1H), 4,36 – 4,26 (m, 2H), 3,84 – 3,75 (m, 2H), 2,25 (s, 3H). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 212,05; 155,96; 131,09; 127,06; 127,01; 121,66; 111,21; 88,41; 67,08; 36,23; 16,30; **IR (KBr)**: 1184 cm^{-1} C=S.

5-(terc-butoximetil)-1,3-oxatiolano-2-tiona 21: $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 5,18 (tt, $J = 7,4; 5,3$ Hz, 1H), 3,68 (d, $J = 5,3$ Hz, 2H), 3,67 – 3,58 (m, 2H), 1,20 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 212,32; 89,62; 74,12; 60,86; 36,50; 27,38; **IR (KBr)**: 1192 cm^{-1} C=S; **HRMS (ESI+)**: cálculo para $[\text{M} + \text{H}^+] = 207,04$ m/z, encontrado $[\text{M} + \text{H}^+] = 207,05061$ m/z. Fórmula molecular: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$.

5-((aliloxi)metil)-1,3-oxatiolano-2-tiona 23: $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 5,79 (ddt, $J = 17,2; 10,4; 5,6$ Hz, 1H), 5,24 – 5,15 (m, 2H), 5,12 (dq, $J = 10,4; 1,4$ Hz, 1H), 3,98 (dt, $J = 5,6; 1,4$ Hz, 2H), 3,76 – 3,63 (m, 2H), 3,61 – 3,55 (m, 2H). $^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 212,31; 133,86; 117,82; 89,66; 72,50; 68,69; 36,08; **IR (KBr)**: 1186 cm^{-1} C=S; **HRMS (ESI+)**: cálculo para $[\text{M} + \text{H}^+] = 191,01$ m/z, encontrado $[\text{M} + \text{H}^+] = 191,01968$ m/z. Fórmula molecular: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$.

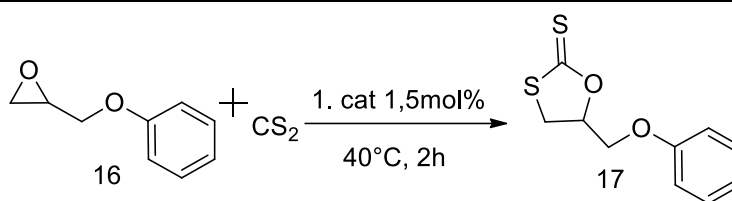
(2-tioxo-1,3-oxatiolan-5-il)metacrilato de metila 25: $^1\text{H RMN}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 6,17 (t, $J = 1,2$ Hz, 1H), 5,65 (h, $J = 1,6$ Hz, 1H), 5,37 (tt, $J = 7,7; 4,5$ Hz, 1H), 4,54 – 4,43 (m, 2H), 3,64 (ddd, $J = 66,4; 11,2; 7,7$ Hz, 2H), 1,95 (t, $J = 1,3$ Hz, 3H). $^{13}\text{C RMN}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 211,03; 166,69; 135,25; 127,24; 87,53; 63,34; 36,03; 18,23; **IR (KBr)**: 1196 cm^{-1} C=S; **HRMS (ESI+)**: cálculo para $[\text{M} + \text{H}^+] = 219,01$ m/z, encontrado $[\text{M} + \text{H}^+] = 219,01445$ m/z. Fórmula molecular: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO CATALÍTICO COM HIDRETOS

Inicialmente, uma série de hidretos foi avaliada para determinar suas atividades catalíticas. Os experimentos foram conduzidos com o epóxido 1,2-epóxi-3-fenoxipropano (**16**), utilizando 8 mmol do epóxido e 12 mmol de CS₂, com carga catalítica de 1,5 mol%, temperatura de 40 °C durante 2 horas. O produto obtido foi o 5-(fenoximetil)-1,3-oxatiolano-2-tiona (**17**), e os valores de conversão foram determinados avaliando os espectros de RMN ¹H em CDCl₃ da mistura reacional bruta. Os outros produtos mencionados na introdução que poderiam resultar da reação entre CS₂ e epóxidos não foram observados em nenhuma das reações ao longo do estudo. Ou seja, as reações demonstraram 100% de seletividade. Os resultados desses experimentos estão detalhados na tabela abaixo (Tabela 5).

Tabela 5– Avaliação catalítica de diferentes hidretos.



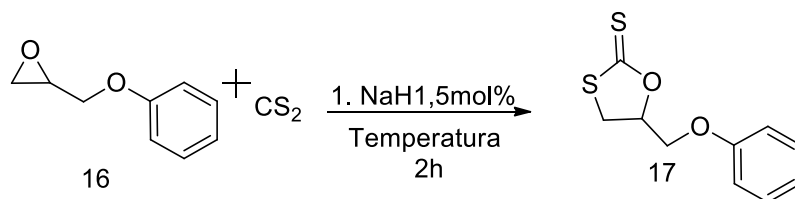
Hidreto	Conversão (%)
NaH	95
LiAlH ₄	66
NaBH ₄	28
CaH ₂	11

Nota-se que a eficiência catalítica do hidreto de cálcio e do borohidreto de sódio é bastante inferior se comparada aos outros hidretos testados. Essa limitação pode ser atribuída principalmente às suas baixas solubilidades, o que dificulta sua dispersão no meio reacional e a interação com os reagentes. A diferença na eficiência dos hidretos pode ser atribuída a uma variedade de fatores, incluindo suas propriedades físico-químicas, como solubilidade, reatividade e capacidade de liberar íons hidreto. A maior conversão observada com o hidreto de sódio pode ser resultado de sua maior reatividade ou melhor solubilidade no meio reacional, o que facilita a interação com os substratos. [23-25]

5.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO

Após realizar os testes e identificar o hidreto de sódio como melhor catalisador, foram realizadas diversas reações visando a otimização da temperatura (tabela 6) e otimização da carga catalítica (tabela 7). Com base nos resultados conclusivos de um estudo anterior [5], que demonstrou a importância de uma proporção molar de CS₂ ligeiramente superior à do epóxido para garantir a conversão completa do reagente limitante, optou-se por manter essa estequiometria constante neste trabalho. Além disso, o tempo de reação, que também havia sido otimizado no estudo anterior, foi mantido inalterado, permitindo assim focar na influência de outros parâmetros, como a temperatura e a carga catalítica, sobre a seletividade da reação. Portanto os experimentos foram conduzidos utilizando o epóxido (**16**), na proporção de 1:1,5 em relação do CS₂ e o tempo de 2 h.

Tabela 6 - Testes catalíticos para diferentes temperaturas.



Ensaio	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	25	60
2	40	97
3	50	100
4	60	100

A 25 °C, a conversão da reação atingiu 60% com 100% seletividade para o produto **17** (Tabela 8, Ensaio 1). Com o aumento da temperatura para 40°C, a eficiência da reação aumentou para 97% mantendo a seletividade, o que demonstra uma substancial melhoria na conversão. A 50 °C a conversão e a seletividade atingem 100%, sugerindo que um aumento gradual na temperatura promove uma conversão mais eficiente do epóxido em ditiocarbonato. No entanto a medida que a temperatura foi aumentada para 60 °C, embora a conversão da reação permaneça em 100%, observa-se uma diminuição na seletividade, isso pode ser inferido a partir dos espectros de RMN de ^1H , que apresentavam o surgimento de alguns pequenos sinais, sugerindo o início da formação de algum subproduto. Esse resultado sugere que, embora temperaturas mais altas possam aumentar a eficiência da conversão, também podem comprometer a seletividade da reação, levando à formação de produtos não desejados.

Tabela 7 - Testes catalíticos para diferentes cargas catalíticas.

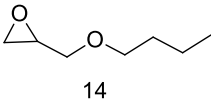
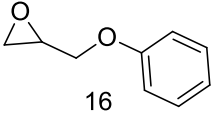
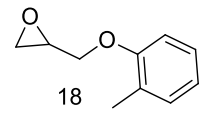
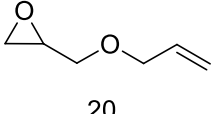
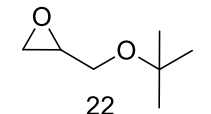
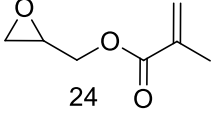
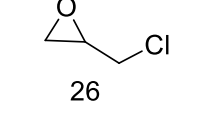
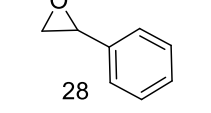
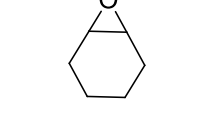
Reaction scheme showing the conversion of epoxide **16** to dithiocarbonate **17** using NaH as a catalyst in CS₂ at 50 °C for 2 hours.

Ensaio	Carga catalítica (mol% em relação ao epóxido)	Conversão (%)
1	0,75	60
2	1	92
3	1,5	96
4	2	100
5	2,5	100

Observa-se que, à medida que a carga catalítica aumenta de 0,75 mol% para 2 mol%, a conversão da reação também aumenta progressivamente, alcançando 100% na carga catalítica de 2 mol %. Isso sugere que uma maior quantidade de catalisador está associada a uma eficiência crescente na conversão dos epóxidos em ditiocarbonatos. No entanto, é importante destacar que, apesar da alta conversão observada em todas as cargas catalíticas testadas, a seletividade diminuiu ligeiramente com o aumento da carga catalítica para 2,5 mol%. Em todas as outras cargas, apenas o produto **17** foi observado nos espectros de RMN de ¹H, no entanto, para a carga mais elevada, foram observados sinais de fraca intensidade nos espectros. Contudo, não foi viável calcular a seletividade para a última reação, pois não foi possível identificar com precisão os sinais de um possível subproduto, visto que apresentavam uma intensidade muito baixa.

Após a análise dos parâmetros mencionados: temperatura e carga catalítica, chegou-se à conclusão de que, para alcançarmos maiores valores de conversão mantendo 100% de seletividade na reação em direção ao ditiocarbonato **17**, seria necessário trabalhar com condições mais brandas de reação. Portanto, a condição ideal escolhida para a síntese do produto **17** foi: epóxido (1 equivalente); CS₂ (1,5 equivalentes); temperatura: 50°C; tempo: 2h; catalisador: NaH (2 mol%, em relação ao reagente limitante). O próximo passo será aplicar essa condição para diversos epóxidos com diferentes substituintes (tabela 8).

Tabela 8- Escopo para a reação entre epóxidos e CS₂, catalisada por NaH.

Ensaio	Epóxido	Conversão (%)
1	 14	35
2	 16	100
3	 18	89
4	 20	28
5	 22	45
6	 24	15
7	 26	0
8	 28	6
9	 30	0

Epóxido: 1eq, CS₂: 1,5 eq, NaH 2 mol%, 2h, 50°C

Em todos os casos, as condições utilizadas foram as ideais encontradas na otimização com o epóxido **16**: temperatura de 50 °C, carga catalítica de 2 mol%, durante 2 horas. As diferentes conversões observadas com os epóxidos são principalmente atribuídas às diferenças estruturais em seus substituintes. Epóxidos com substituintes mais retiradores de densidade eletrônica, como o epóxido **16** e **18**, que além do oxigênio, também possuem um anel aromático em seu grupo R, resultaram em maiores conversões, atingindo 100% para o epóxido **16** e 89% para o **18**. Os valores de seletividade não foram reportados, visto que apenas um produto foi obtido.

Os epóxidos **14**, **20**, **22**, **24** apresentaram conversões inferiores aos outros mencionados acima, sendo 45% para o epóxido **22**, 35% para o epóxido **20**, 28% para o **14** e apenas 15% para o **24**. Esses valores representam a conversão dos epóxidos em ditiocarbonato. Em termos de seletividade, todos os casos apresentaram 100%, pois apenas o ditiocarbonato correspondente a cada epóxido foi formado. Essa diminuição nos valores de conversão ocorre devido à diminuição dos grupos retiradores de densidade eletrônica, já que apenas o oxigênio está presente como tal, enquanto a maior parte da estrutura é composta por cadeias alquílicas, que atua no sentido inverso, com efeito indutivo doador de elétrons, resultando na diminuição da eletrofilicidade do anel epóxido, tornando-o menos suscetível ao ataque nucleofílico. Para o epóxido **30**, a falta de reatividade pode ser explicada pelo volume dos grupos próximos ao centro eletrofílico do anel epóxido, dificultando a aproximação do CS₂ e, conseqüentemente, impedindo a ocorrência da reação. Nos casos em que não houve conversão, foram observados apenas os sinais do próprio epóxido no espectro de RMN ¹H.

5.3 ESTUDO CATALÍTICO COM HIDRÓXIDOS

Com o intuito de entender o mecanismo dessas reações, e considerando a possibilidade de que o hidreto em questão possa reagir com a água presente no meio reacional, proveniente do CS₂, formando hidróxidos, nos quais a hidroxila (OH⁻), atuando como um nucleófilo eficiente e altamente reativo, poderia estar interagindo com os centros eletrofílicos dos epóxidos. Dessa forma, uma série de experimentos foi realizada utilizando diferentes hidróxidos, onde o objetivo era avaliar a possível atividade catalítica desses compostos.

Para esses experimentos o epóxido utilizado para avaliação dos parâmetros reacionais foi o epóxido **14**. O mesmo já havia sido testado anteriormente em reações com hidreto de sódio, resultando em uma conversão de 35% com uma carga catalítica de 2 mol%. Considerando que a carga catalítica utilizada na avaliação dos hidretos foi de 1,5 mol%, decidiu-se empregá-la também nos testes com hidróxidos (tabela 9).

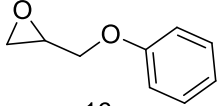
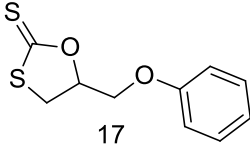
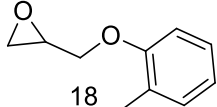
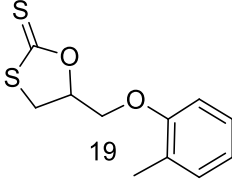
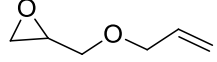
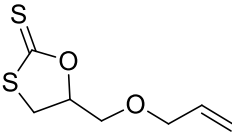
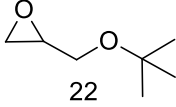
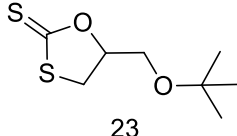
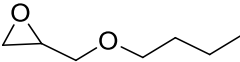
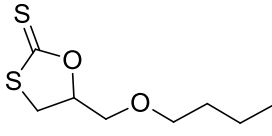
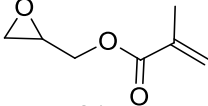
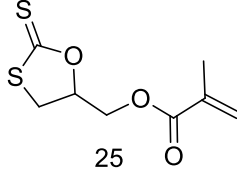
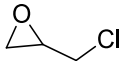
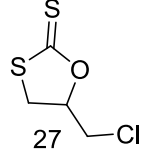
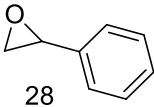
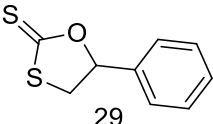
Tabela 9 – Avaliação catalítica de diferentes hidróxidos.

Hidróxido	Conversão (%)
KOH	6
NaOH	21
LiOH	não houve conversão
Ca(OH) ₂	não houve conversão
Mg(OH) ₂	não houve conversão

Chemical reaction scheme showing the reaction of epoxide **14** with CS₂ in the presence of 1.5 mol% hydroxide at 50 °C for 2 hours to form product **15**.

Após os testes com diferentes hidróxidos, constatou-se que, assim como o hidreto de sódio, o hidróxido de sódio apresentou uma eficiência catalítica significativamente superior em relação aos demais hidróxidos avaliados. Essa superioridade provavelmente se deve à maior solubilidade do hidróxido de sódio em comparação aos outros hidróxidos avaliados. Considerando esses resultados promissores, optou-se por empregar o hidróxido de sódio para realizar reações com vários epóxidos, mantendo as mesmas condições usadas no escopo realizado com hidreto de sódio. Isso foi feito para permitir uma comparação direta com a atividade catalítica do hidreto de sódio previamente estudada. Essa abordagem busca aprofundar o entendimento da influência e do mecanismo de ação desses catalisadores na reação (tabela 10).

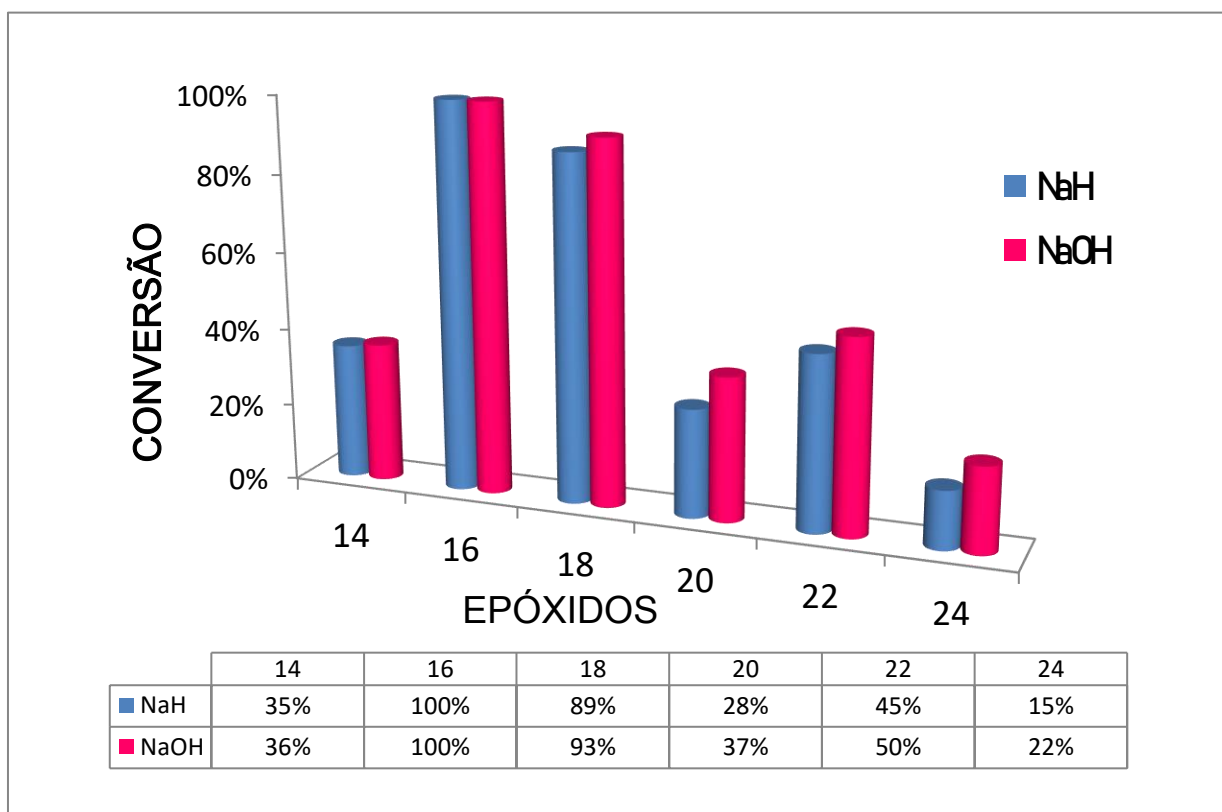
Tabela 10 - Escopo para a reação entre epóxidos e CS₂ catalisada por NaOH.

Epóxido	Ditiocarbonato	Conversão (%)
 16	 17	100
 18	 19	93
 20	 21	37
 22	 23	50
 14	 15	36
 24	 25	22
 26	 27	0
 28	 29	4

Condição A: Epóxido: CS₂ = 1:1,5; 50 °C, 2h, 2 mol% de NaOH em relação ao epóxido.

Para conduzir essas reações, foram aplicadas as mesmas condições previamente testadas no escopo do estudo realizado com o hidreto de sódio como catalisador. As únicas diferenças foram o óxido de ciclohexeno que não foi avaliado, por sua inexistente reatividade no escopo anterior. Assim, mantiveram-se constantes a temperatura de reação, fixada em 50 °C, a carga catalítica de 2 mol% de NaOH, o tempo de reação estabelecido em 2 horas e a proporção dos reagentes, com uma relação de 1 para 1,5 entre o epóxido e o CS₂. Essa abordagem permitiu uma comparação direta entre os efeitos catalíticos do hidreto de sódio e do hidróxido de sódio (Esquema 12).

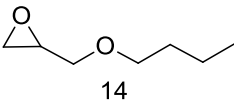
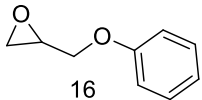
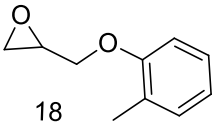
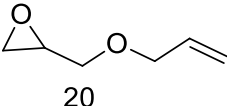
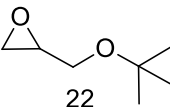
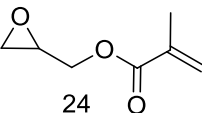
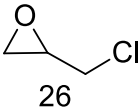
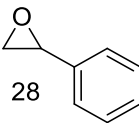
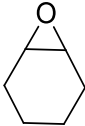
Esquema 12 – Escopo das reações utilizando NaH e NaOH como catalisadores.



Condições reacionais: temperatura 50 °C, carga cat 2,0 mol% e tempo de 2h.

Analisando os resultados do gráfico acima, observa-se que as conversões são bastante similares ao utilizar tanto hidreto de sódio quanto hidróxido de sódio, levantando questionamentos sobre o mecanismo das reações e a forma de atuação desses catalisadores. Essa similaridade nos resultados sugere que ambos catalisadores podem estar agindo de maneira semelhante, ou que um dê origem ao outro no meio reacional. Após os testes com diversos epóxidos nas condições de temperatura de 50 °C, carga catalítica de 2 mol% e tempo de 2 horas, foram realizadas novas reações visando alcançar taxas de conversão mais elevadas (Tabela 11).

Tabela 11 – Otimização da reação entre diferentes epóxidos e CS₂.

Ensaio	Epóxido	Conversão (%)
1	 14	36 % ^a 97 % ^b
2	 16	100 % ^a
3	 18	93 % ^a 100 % ^b
4	 20	34 % ^a 100 % ^b
5	 22	50 % ^a 100 % ^b
6	 24	22 % ^a 67 % ^b
7	 26	4 % ^b
8	 28	46 % ^b 28 % ^c 18 % ^d
9	 30	0% ^a 0% ^b

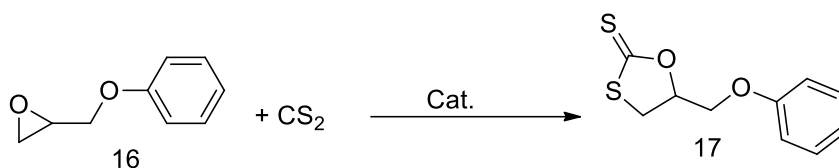
Para todas as condições a mesma proporção de epóxido e CS₂ foi utilizada. Epóxido: 1 eq (8mmol); CS₂: 1,5 eq (12mmol); ^a 2h, 50°C, NaOH: 2 mol%; ^b2h, 50°C, NaOH: 5mol%;

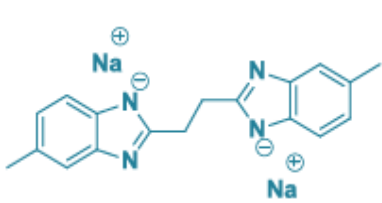
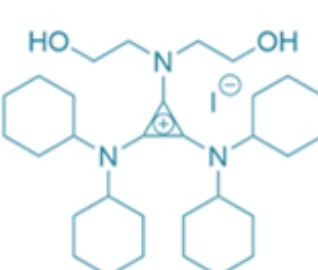
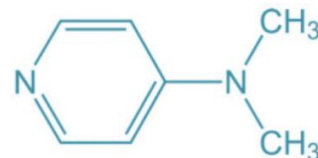
^cRendimento para o ditiocarbonato; ^dRendimento para o tritiocarbonato.

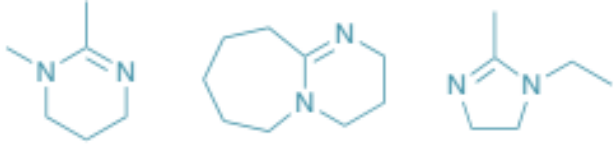
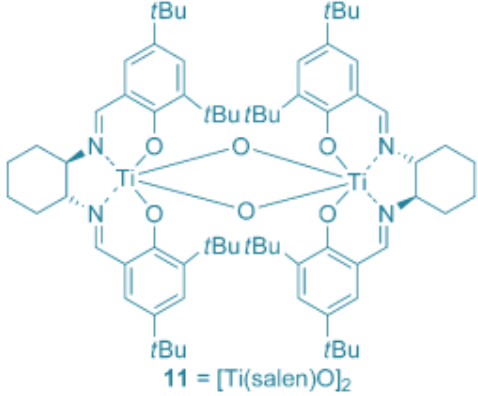
Inicialmente, foram avaliados como substratos, epóxidos substituídos com grupos retiradores de densidade eletrônica. Com a **condição A** (2 h, 2 mol% de catalisador NaOH, 50 °C), obteve-se 100% de conversão e seletividade para o epóxido **16**. Para o epóxido **18**, alcançou-se uma conversão de 93%, sob a **condição A**, e 100% de conversão sob a **condição B** (^b 2h, 50 °C, NaOH: 5 mol%), resultando apenas no produto **19**. Os resultados de ambos casos foram satisfatórios e bastante semelhantes. Os demais epóxidos testados demonstraram ser menos reativos na **condição A**, entretanto, ao serem submetidos à **condição B**, os epóxidos **14**, **20** e **22**, apresentaram uma melhoria significativa na conversão, atingindo 100% para o epóxido **22** (antes 50%), 100% para o substrato **20** (antes 36%) e 97% para o epóxido **14** (antes 37%). Todas as reações foram altamente seletivas, resultando apenas nos produtos desejados **23**, **21** e **15**. O epóxido **24** obteve um aumento significativo em sua conversão, de 22% na **condição A** para 67%, sob a **condição B**, com 100% de seletividade para o produto **25**. A **condição B** se mostrou a mais adequada para o epóxido **28**, proporcionando uma conversão de 46% e um rendimento de 28% para o ditiocarbonato, com formação de 18% de tritiocarbonato como subproduto. Os epóxidos **26** e **30**, não foram convertidos em tiocarbonatos ou tiveram conversões insignificantes. Ao analisar os resultados das reações com os epóxidos, **14**, **20** e **22**, observa-se que a redução da reatividade dos substratos ocorreu principalmente devido ao aumento da cadeia alquílica do substituinte. À medida que a quantidade de carbonos aumenta, há uma maior doação de densidade eletrônica para o centro eletrofílico do epóxido, resultando em uma menor reatividade desse epóxido em relação ao nucleófilo, impactando diretamente nos valores de conversão. Por fim, sugere-se que o impedimento estérico dificulte a reação com o epóxido **30**. Em relação ao epóxido **26**, novos estudos são necessários para compreender como o átomo de cloro presente nesse composto influencia a ocorrência da reação.

Os valores de conversão obtidos neste trabalho estão em linha com os resultados previamente reportados na literatura, o que reforça a confiabilidade dos dados experimentais (tabela 12). Essa concordância demonstra a robustez do método empregado. Os resultados obtidos demonstram que o método proposto neste trabalho oferece uma rota sintética mais simples e eficiente para a obtenção dos ditiocarbonatos cíclicos, e a redução do número de etapas e utilização de reagentes comerciais facilmente disponíveis tornam esse método atraente para aplicações em escala industrial. Além disso, as condições reacionais mais brandas empregadas minimizam a formação de subprodutos, resultando em um processo mais limpo e sustentável. [5, 23, 28, 31, 32]

Tabela 12 - Comparação de taxas de conversão do epóxido **16** em ditiocarbonato **17** com resultados de outros estudos.



Fonte	Catalisadores/ condições de reações	Taxa de Conversão
Este trabalho	NaOH 2 mol %, 2h, 50 °C.	100%
Referência 5 (RIBEIRO, 2021).	 2 mol %, 2h 30 min, 40 °C.	99 %
Referência 23 (DU; LIU; LI; YUAN; LI; ZHANG; ZHANG; HU; GUO, 2024)	 C5-I 5 mol %, 6h, 25 °C.	84 %
Referência 28 (HALIMEHJANI; EBRAHIMI; AZIZI; SAIDI, 2009).	 1 mol %, 18 h, TA.	76 %
Referência 31		98 %

(AOYAGI; ENDO, 2019).	 <p>1 mol %, 25 °C, THF, 24h.</p>	
Referência 32 (BEATTIE; NORTH, 2014).	 <p>11 = [Ti(salen)O]₂</p> <p>1 mol % de ambos (complexo 11 e Bu₃N), 24 h, 90°C.</p>	96 %

Essa consistência indica que a metodologia empregada é robusta e que os resultados são confiáveis. No entanto, ao se aprofundar na análise dos epóxidos **26** e **28**, observa-se uma discrepância em relação aos parâmetros operacionais. Estudos anteriores indicam que, para esses epóxidos específicos, são necessárias temperaturas e tempos de reação maiores para alcançar a conversão desejada em ditiocarbonatos. Esses trabalhos ressaltam a importância de ajustar as condições experimentais para cada tipo de epóxido, a fim de otimizar a eficiência do processo. Portanto, é crucial considerar essas variações ao planejar e conduzir experimentos futuros, assegurando que todos os fatores relevantes sejam levados em conta para replicar e superar os resultados já publicados na literatura.[26-30]

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS TIOCARBONATOS SINTETIZADOS

5.4.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os ditiocarbonatos, **15**, **17**, **19**, **21**, **23**, **25**, foram sintetizados, isolados e caracterizados por meio de RMN de ^1H e ^{13}C , utilizando clorofórmio deuterado CDCl_3 como solvente. Para exemplificar o processo de caracterização, foram selecionados os espectros de RMN de hidrogênio do epóxido **16** (Figura 5), do produto **17** (Figura 6), e uma sobreposição dos dois espectros (Figura 7), a fim de se comparar as principais diferenças entre o material inicial e o produto obtido. Quanto aos espectros de RMN de ^{13}C , será apresentado apenas o espectro do produto (Figura 8). Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos outros produtos se encontram nos apêndices.

No espectro de RMN de hidrogênio, as mudanças mais significativas são observadas nos deslocamentos dos átomos de hidrogênio do grupo CH_2 do anel epóxido. Anteriormente situados na faixa de 2,7 a 2,9 ppm, esses sinais são agora observados em torno de 3,7 ppm no produto. Outra mudança relevante é o deslocamento do hidrogênio do CH do anel epóxido, que inicialmente estava em 3,2 ppm; entretanto, após a formação do ditiocarbonato, ocorre uma alteração no deslocamento, resultando na observação do sinal em 5,18 ppm.

No espectro de RMN de ^{13}C do produto **17**, é observada a aparição de um novo sinal de ressonância na região de 212,0 ppm, o qual é atribuído a um átomo de carbono altamente desprotegido. Esse deslocamento é devido à ligação dupla com um átomo de enxofre, uma ligação simples com outro átomo de enxofre e ainda uma ligação simples com um átomo de oxigênio, sendo esta a evidência principal da formação do ditiocarbonato. Observações semelhantes foram realizadas para os outros produtos.

Figura 3 - Espectro bruto de RMN ^1H do epóxido **16** (500 MHz, CDCl_3).

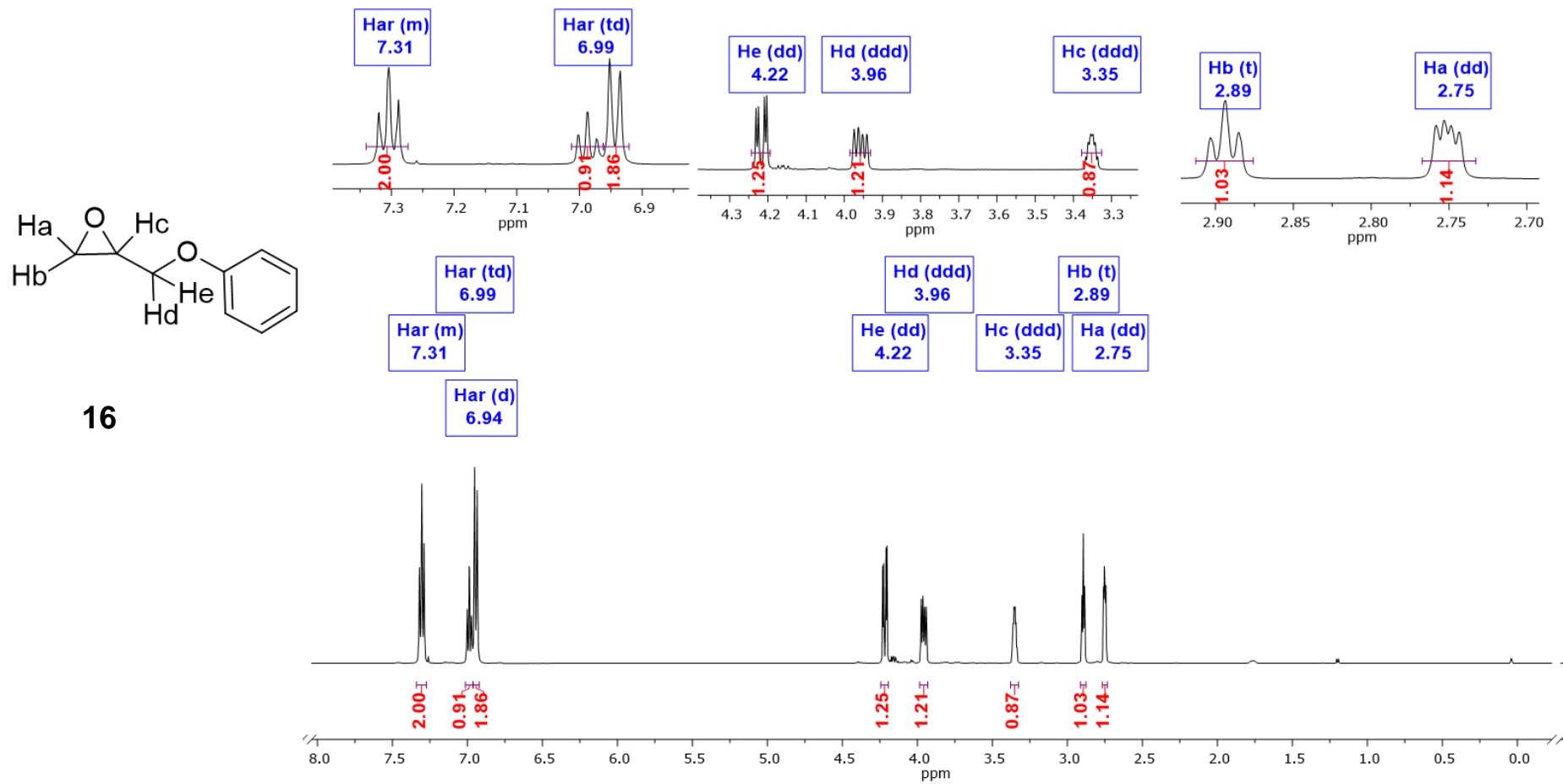


Figura 4 - Espectro bruto de RMN ^1H do produto **17** (500 MHz, CDCl_3).

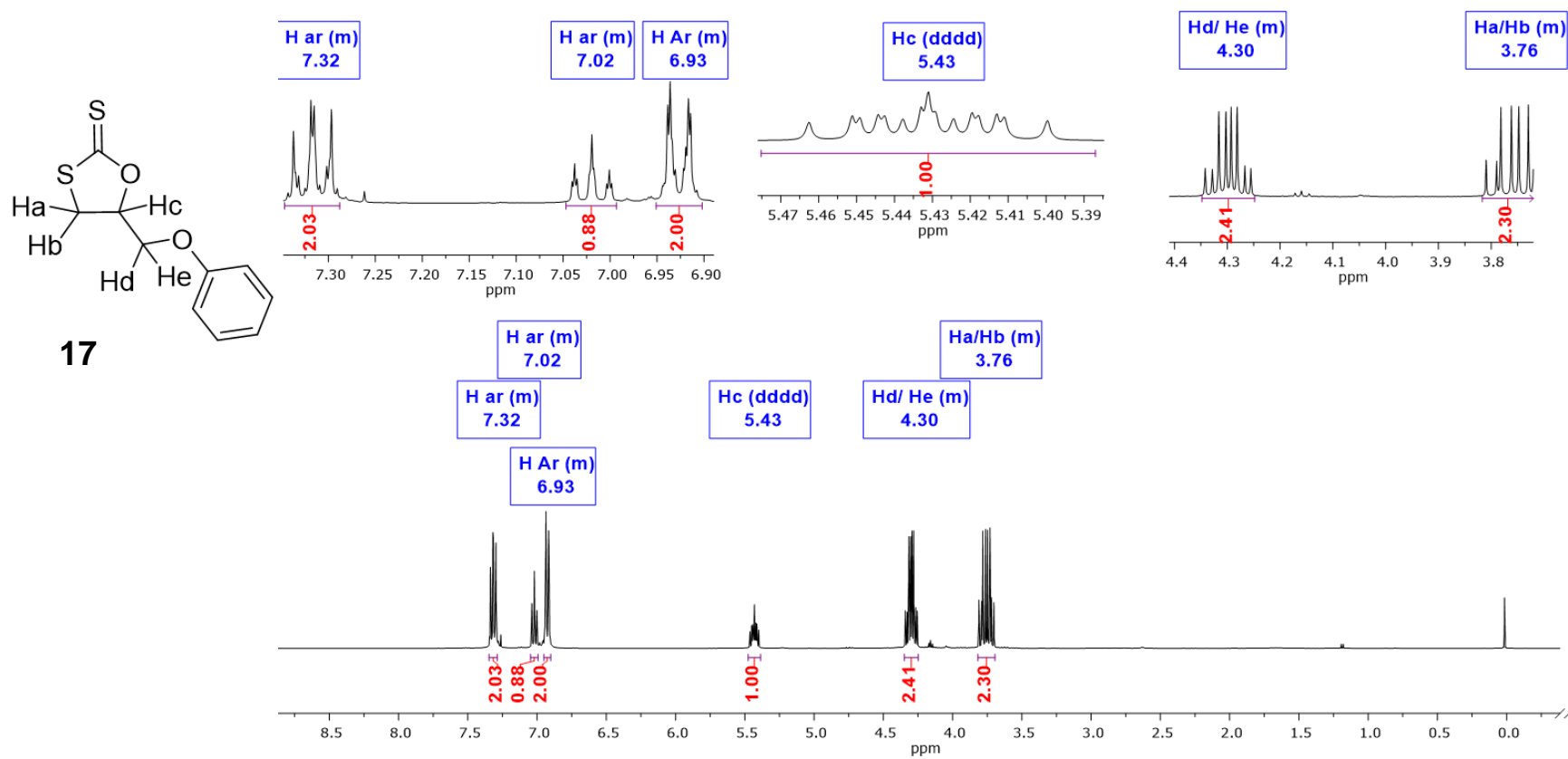
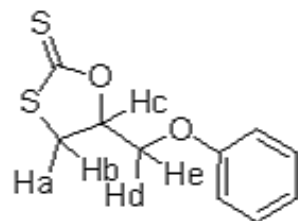
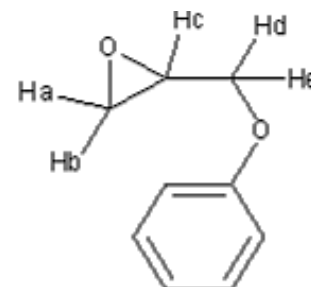


Figura 5 - Espectro de ^1H de RMN do epóxido 16 e do ditiocarbonato 17.



17



16

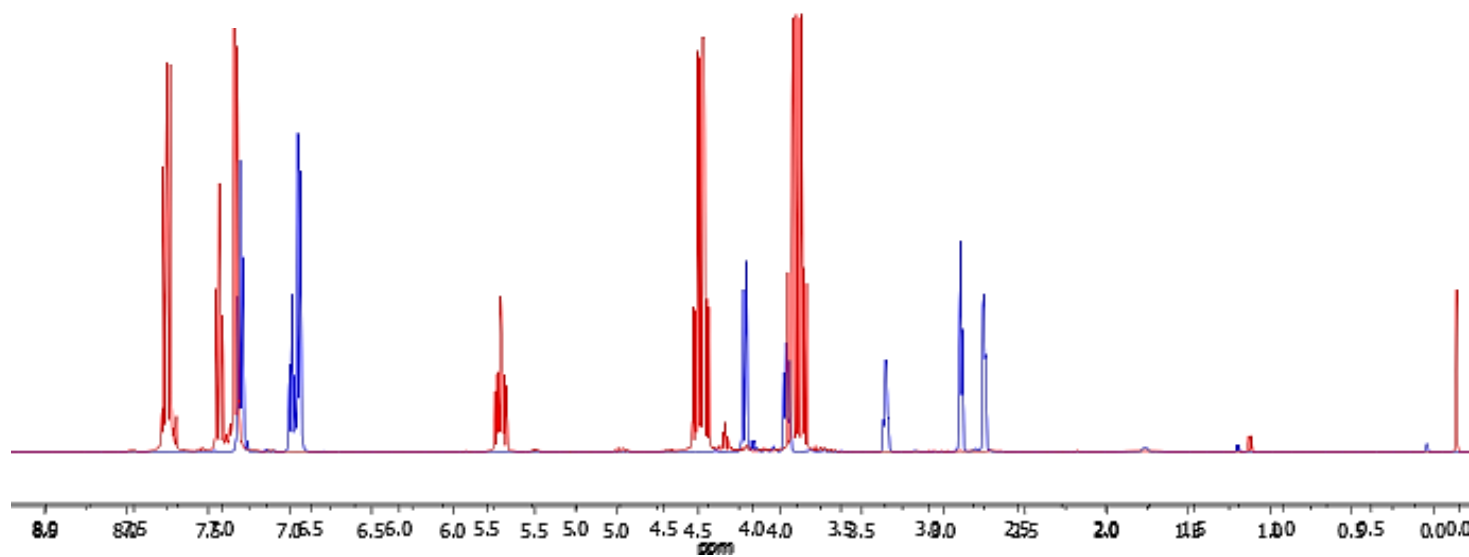
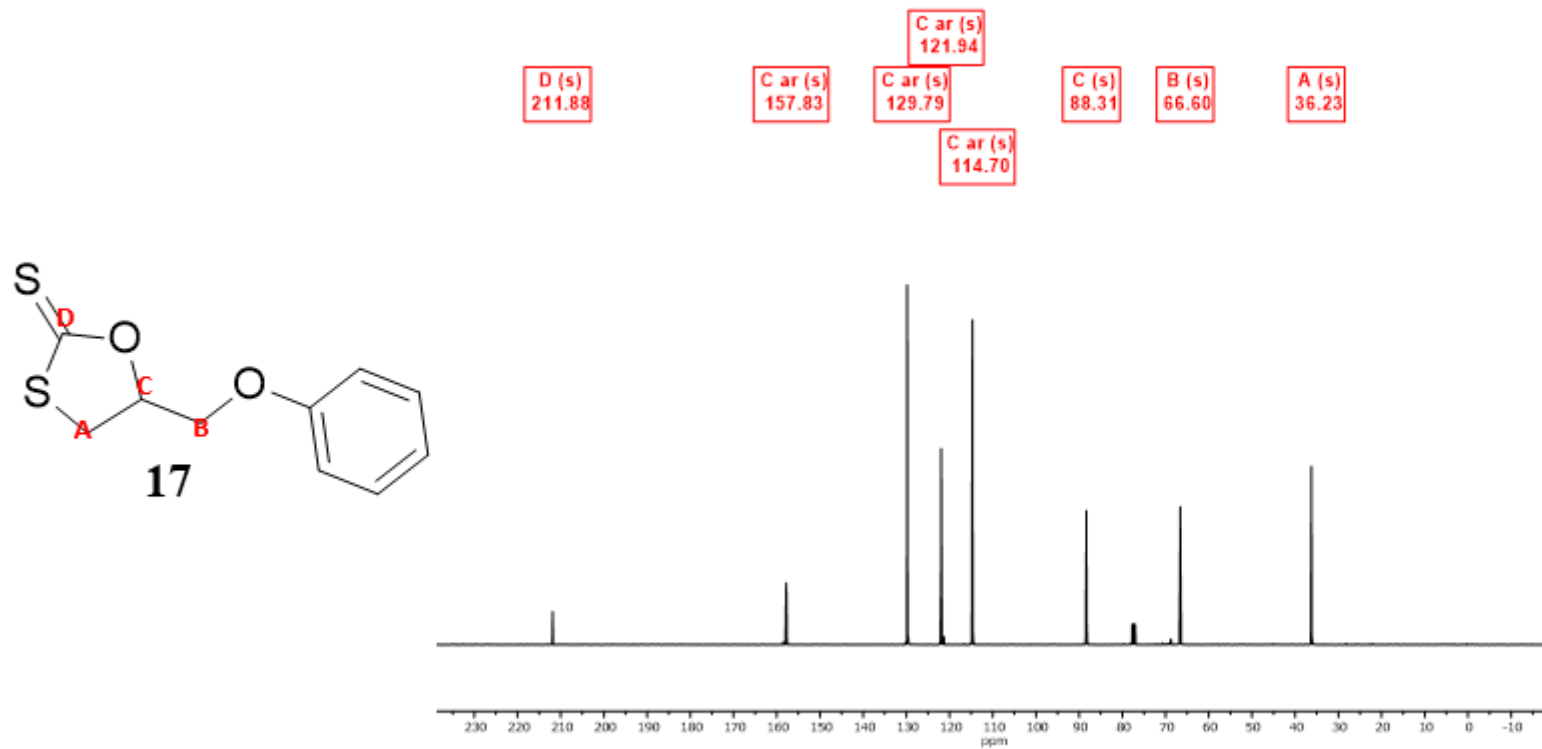


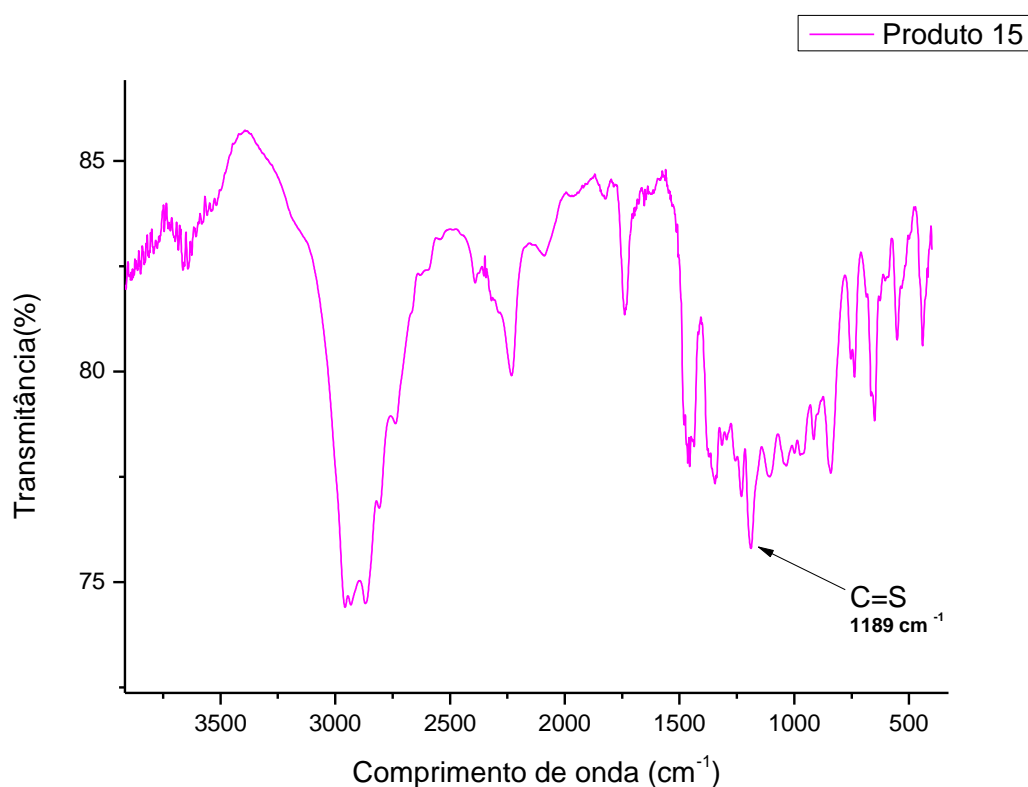
Figura 6- Espectro bruto de RMN ^{13}C do produto **17** (110 MHz, CDCl_3).



5.4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A formação do produto **15** foi confirmada pela presença de uma banda característica de estiramento C=S em 1189 cm^{-1} no espectro de infravermelho, em concordância com os valores reportados na literatura para ditiocarbonatos (1200 cm^{-1}) [17, 29-30]. Os espectros de infravermelho dos demais produtos, disponíveis nos apêndices, apresentam bandas similares nessa região.

Figura 7 - Espectro de Infravermelho do produto **15**.

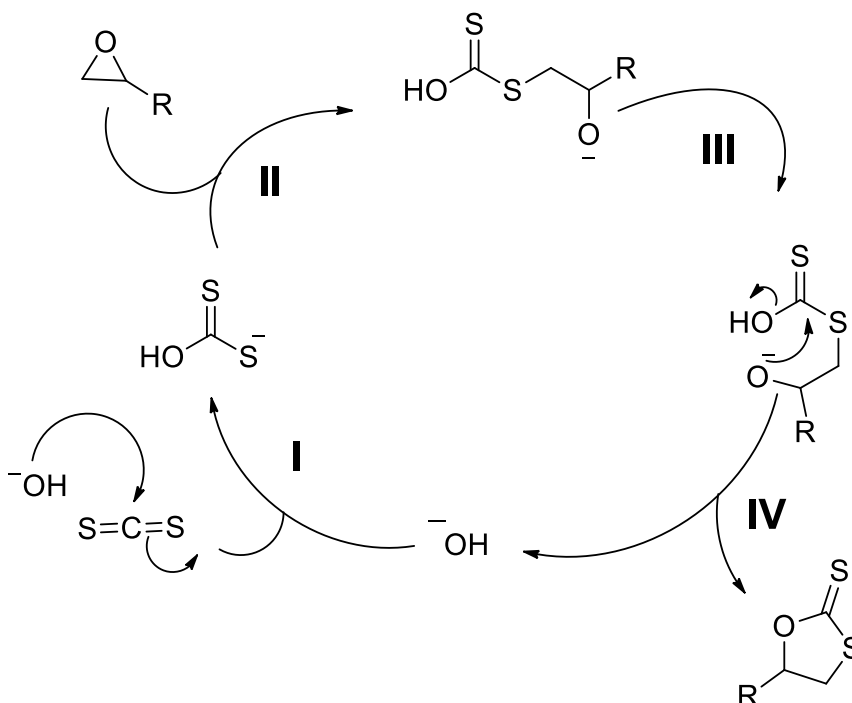


5.5 PROPOSTA DE MECANISMO

Com base em estudos anteriores [4-5, 20-21, 28] que descrevem reações semelhantes, propusemos um mecanismo para a síntese do ditiocarbonato cíclico (**6**), fundamentado no conhecimento sobre a reatividade de epóxidos e CS₂. O mecanismo proposto envolve as seguintes etapas: (i) adição nucleofílica do íon hidróxido ao CS₂, formando o íon hidrogenoditiocarbonato; (ii) reação deste íon com o epóxido, gerando um intermediário alcóxido; (iii) ciclização intramolecular do alcóxido, resultando na formação de um heterociclo de cinco membros; e (iv) eliminação do grupo hidroxila, levando à formação do produto final.

O mecanismo proposto, embora simplificado, fornece uma explicação razoável para a formação do ditiocarbonato cíclico (**6**), no entanto, estudos experimentais adicionais são necessários para confirmar a validade desse mecanismo e elucidar possíveis detalhes adicionais (Esquema 13).

Esquema 13 - Proposta de mecanismo para a síntese de tiocarbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CS₂, catalisada por hidróxido de sódio.



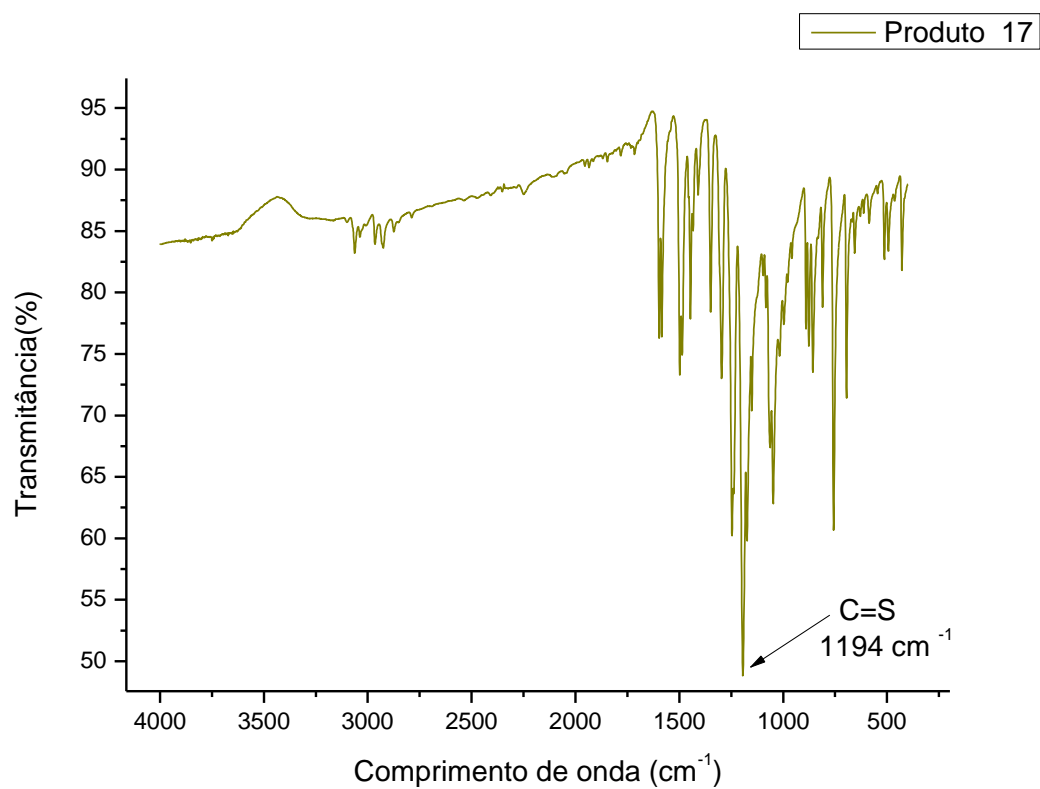
6 - CONCLUSÃO

Este estudo descreve a síntese seletiva de ditiocarbonatos cíclicos de 5 membros contendo o núcleo 1,3-oxatiolana- 2-tiona **6**, a partir de epóxidos e dissulfeto de carbono, empregando catalisadores básicos, como hidretos metálicos e hidróxidos. Foram realizados testes utilizando diferentes hidretos e hidróxidos para avaliar suas capacidades catalíticas. Observou-se que o hidreto de sódio e o hidróxido de sódio apresentaram excelentes rendimentos, com 100% de conversão e seletividade ao utilizar o epóxido **16**, com carga catalítica de 2 mol%. Ajustando os parâmetros da reação, foram identificadas duas condições ideais para a conversão dos substratos em seus respectivos tiocarbonatos cíclicos, Condição A : 50 °C, 2 h, 2 mol% de NaOH e Condição B: 50 °C, 2 h, 5 mol% de NaOH, ambas a condições a proporção foi de 1:1,5 de epóxido e CS₂. Dentre os epóxidos testados, apenas a epícloridrina (**26**) e o óxido de ciclohexeno (**30**) não apresentaram conversão significativa sob as condições estudadas. Os produtos isolados apresentaram rendimentos variando de 38% a 99%, com 100% de seletividade. A análise dos resultados revelou que os epóxidos contendo grupos substituintes retiradores de elétrons exibiram maior conversão, mantendo uma elevada seletividade, ao passo que aqueles desprovidos desses grupos ou com substituintes volumosos próximos ao anel epóxido apresentaram baixa conversão ou não foram convertidos. Esses resultados ressaltam a viabilidade de usar CS₂ como fontes alternativa de carbono e a relevância da estrutura do epóxido na eficiência da reação. Este sistema catalítico é notavelmente simples, com um custo de catalisador baixo, não requer solvente e é facilmente purificado. Essas características impulsionam avanços significativos em direção a processos mais sustentáveis na síntese de materiais orgânicos.

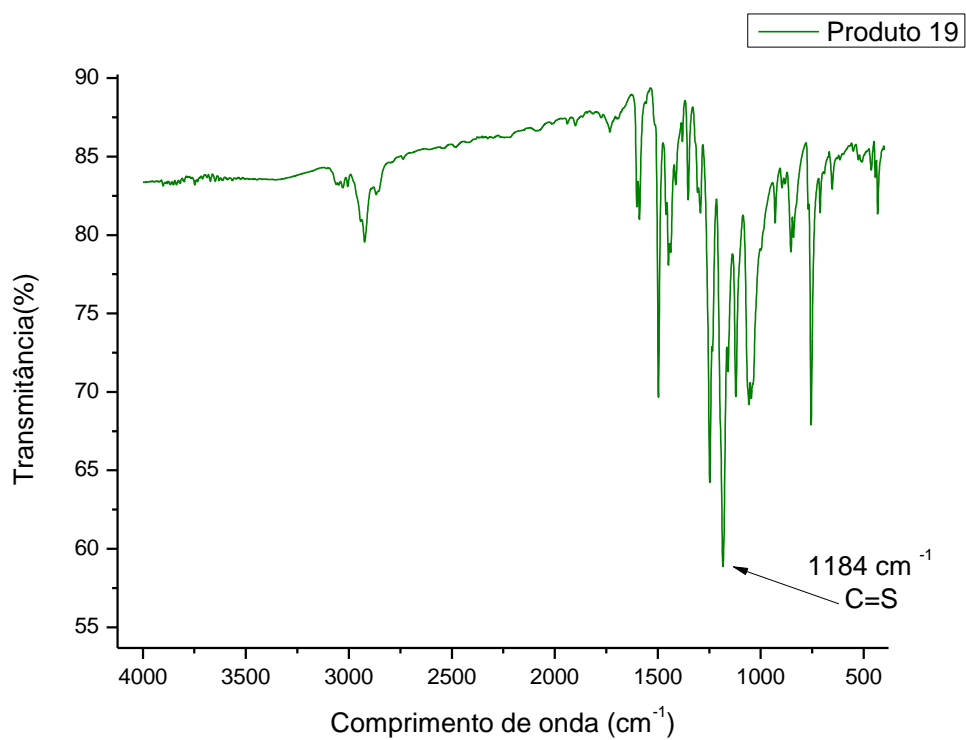
7 - ANEXOS

ANEXOS A – Espectros de Infravermelho dos produtos **17, 19, 21, 23, 25**

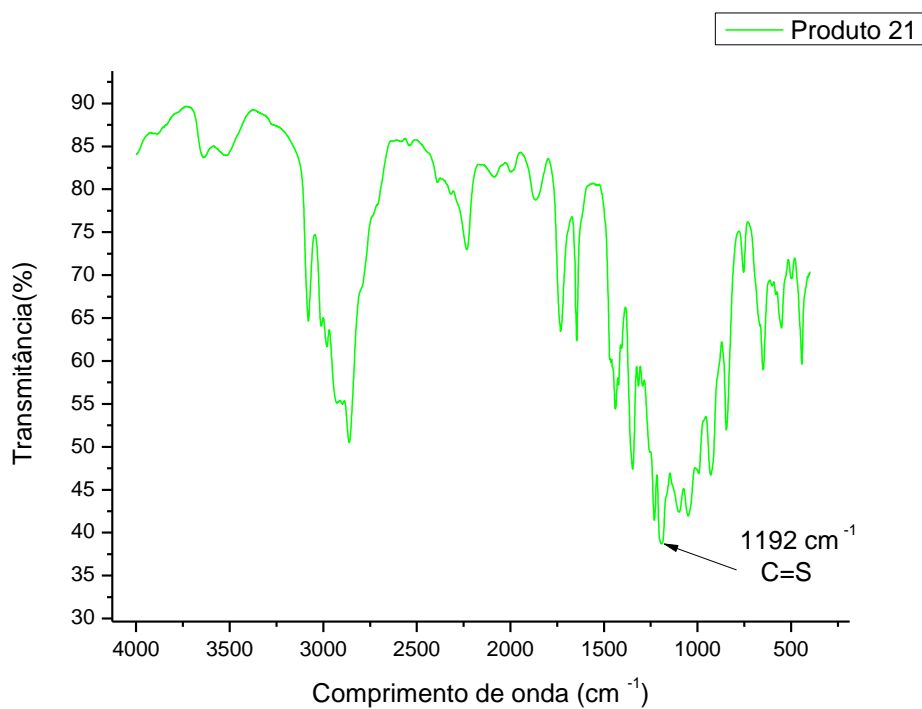
Anexo 1 – Espectro de infravermelho produto **17**.



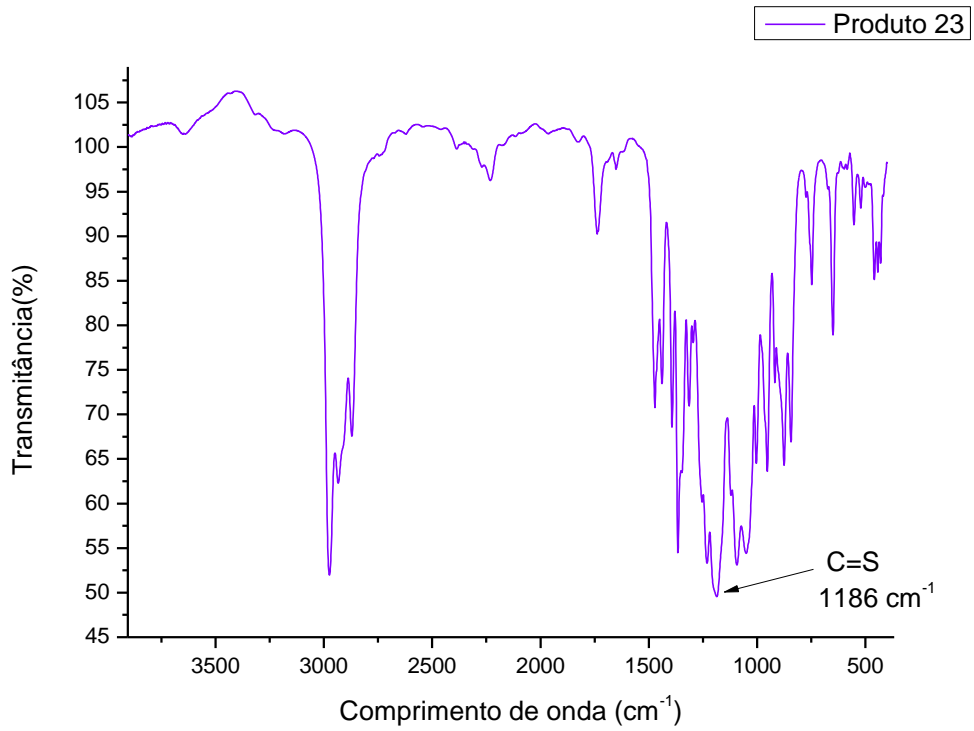
Anexo 2 – Espectro de infravermelho produto 19.



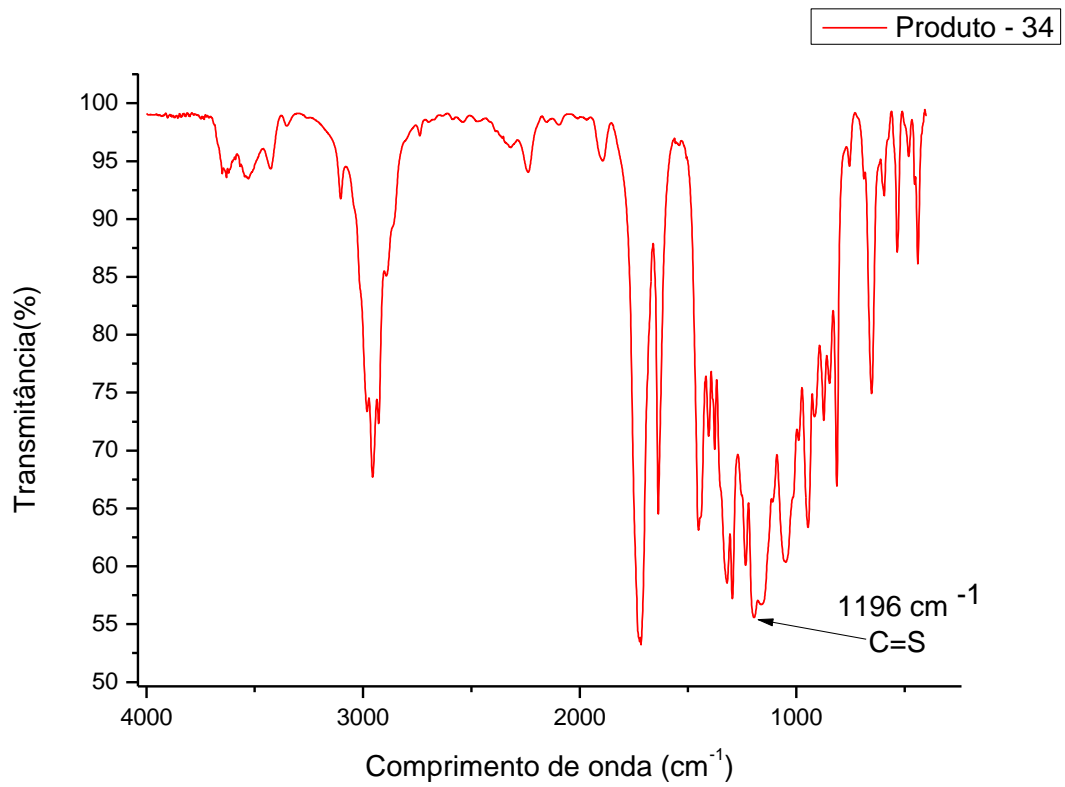
Anexo 3 – Espectro de Infravermelho produto 21.



Anexo 4 – Espectro de Infravermelho produto 23.

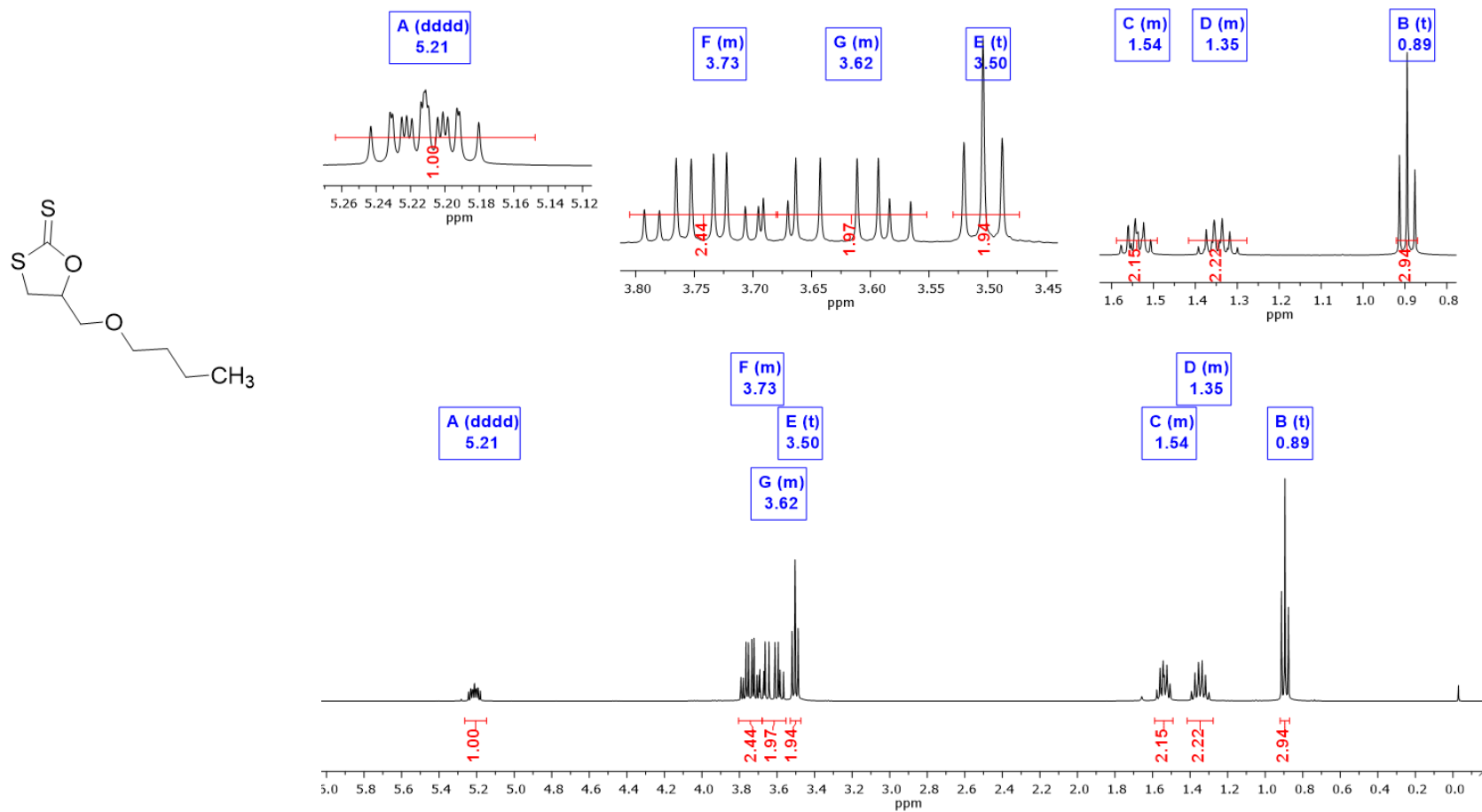


Anexo 5 – Espectro de Infravermelho produto 25.

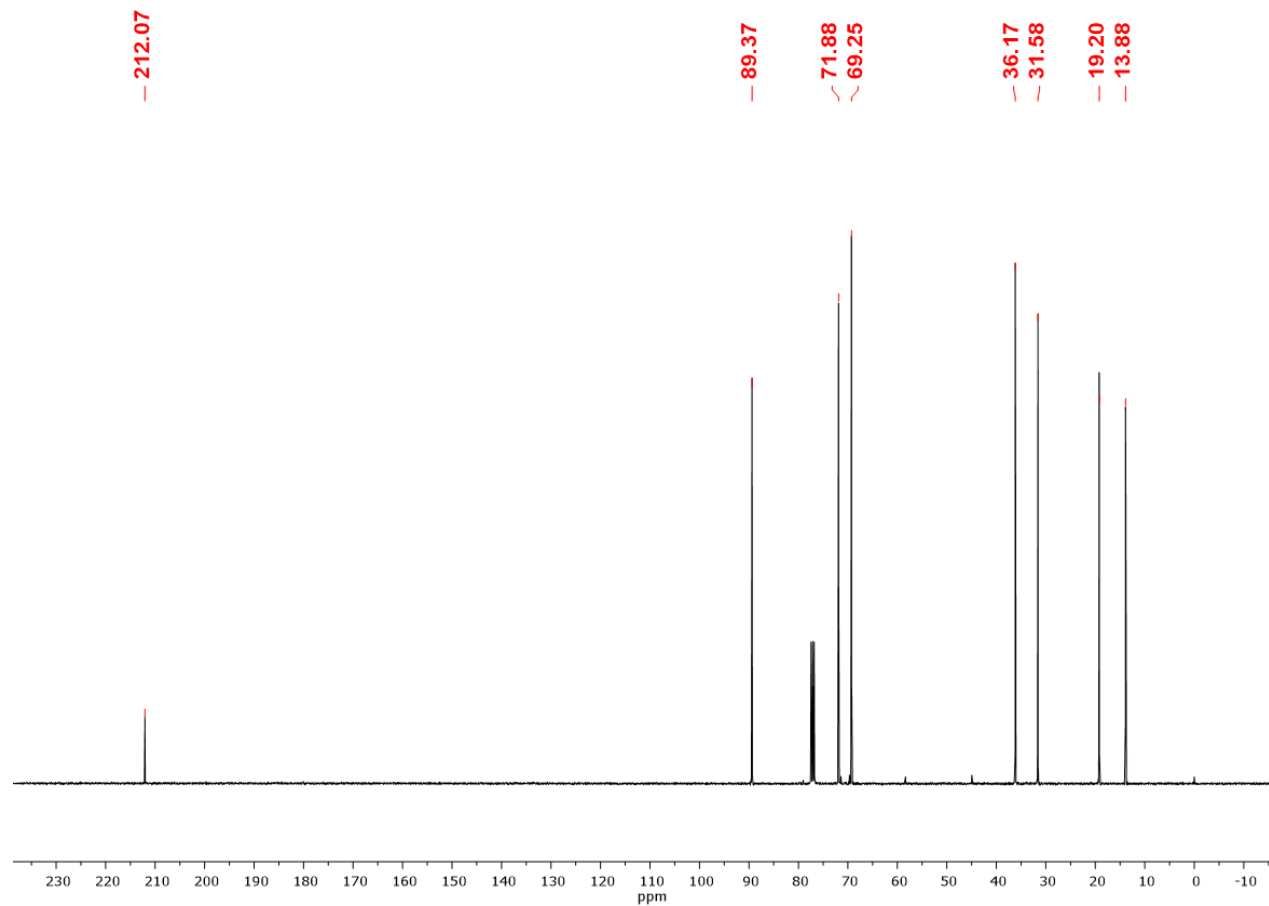
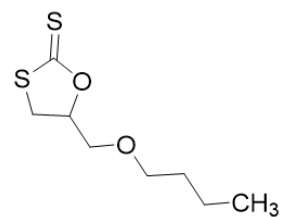


ANEXOS B - Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos produtos **15**, **19**, **21**, **23** e **25** e **29**.

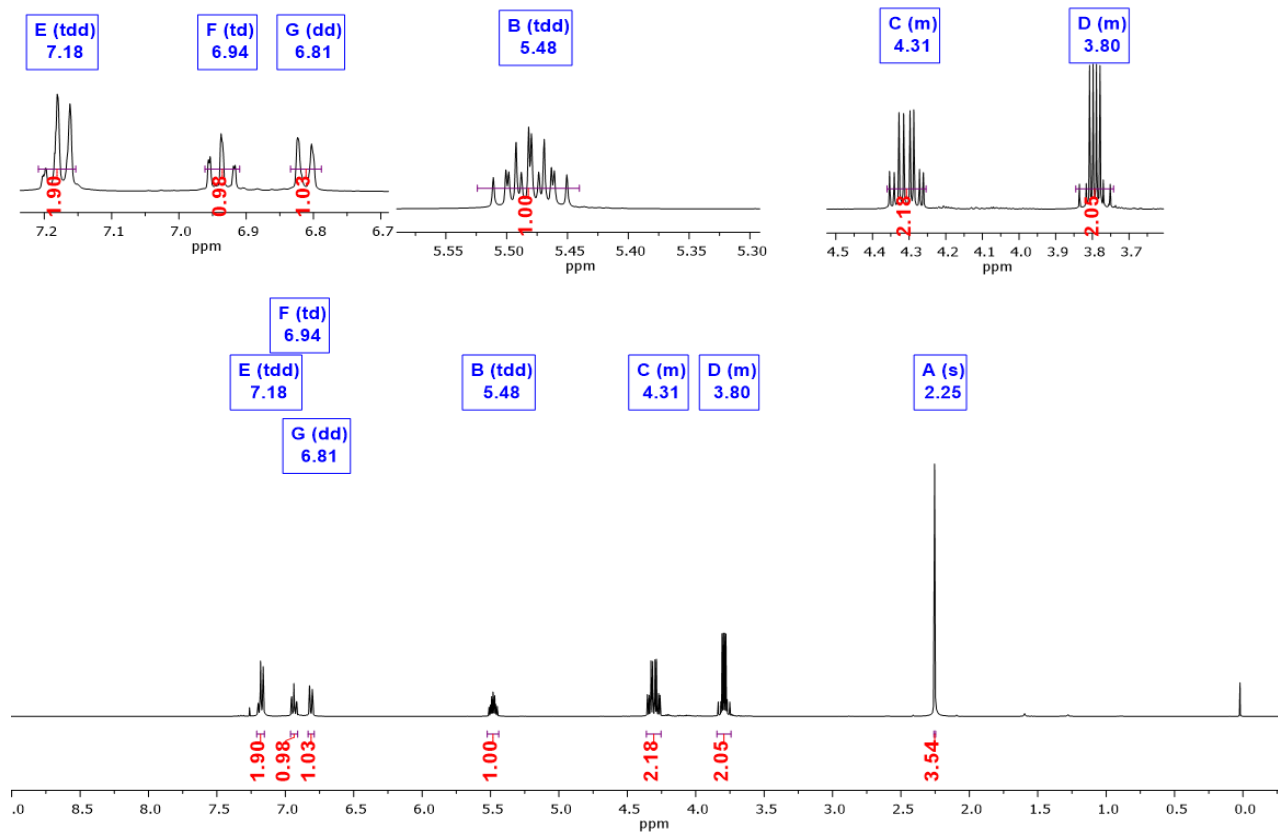
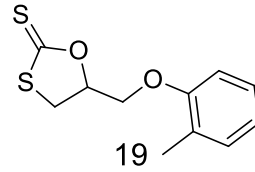
Anexo 6- Espectro de RMN de ^1H do produto **15** (500 MHz, CDCl_3).



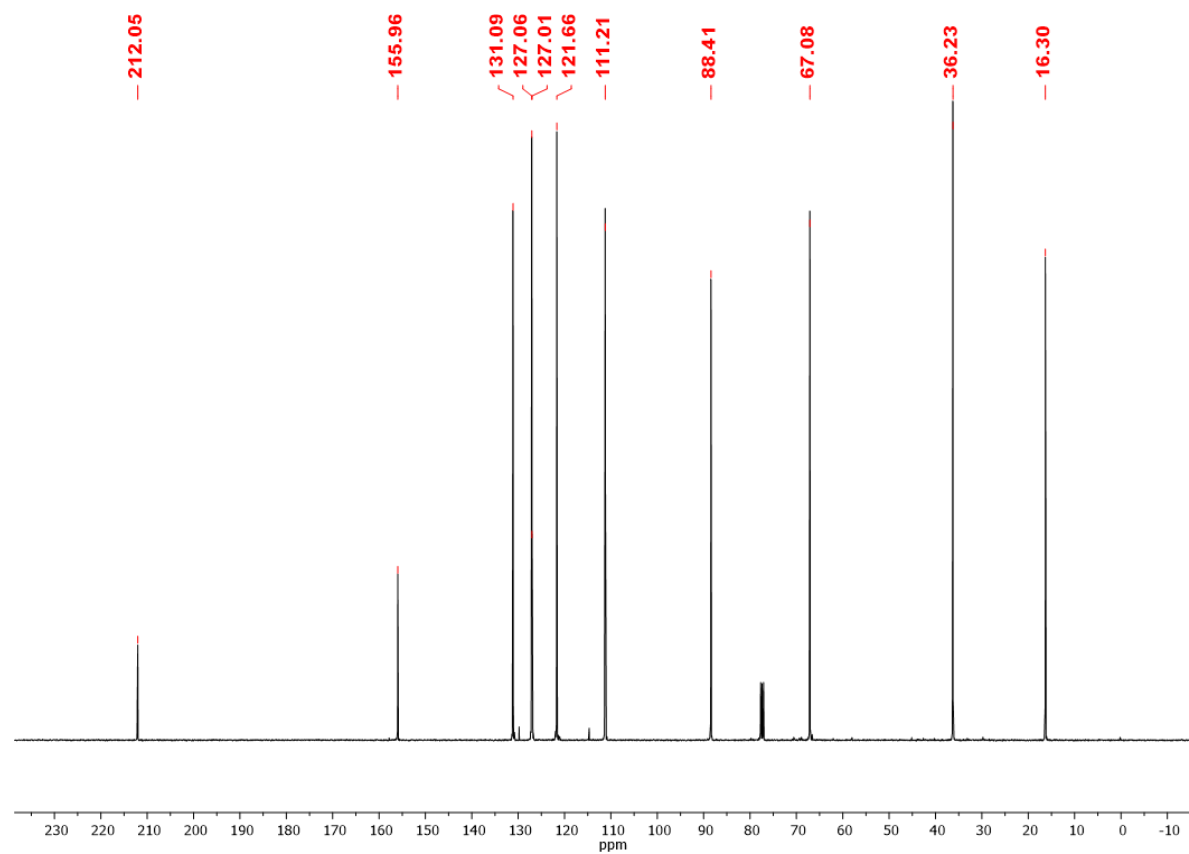
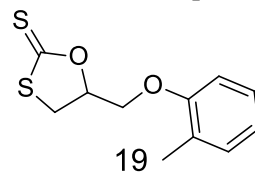
Anexo 7- Espectro de RMN de ^{13}C do produto **15** (110 MHz, CDCl_3).



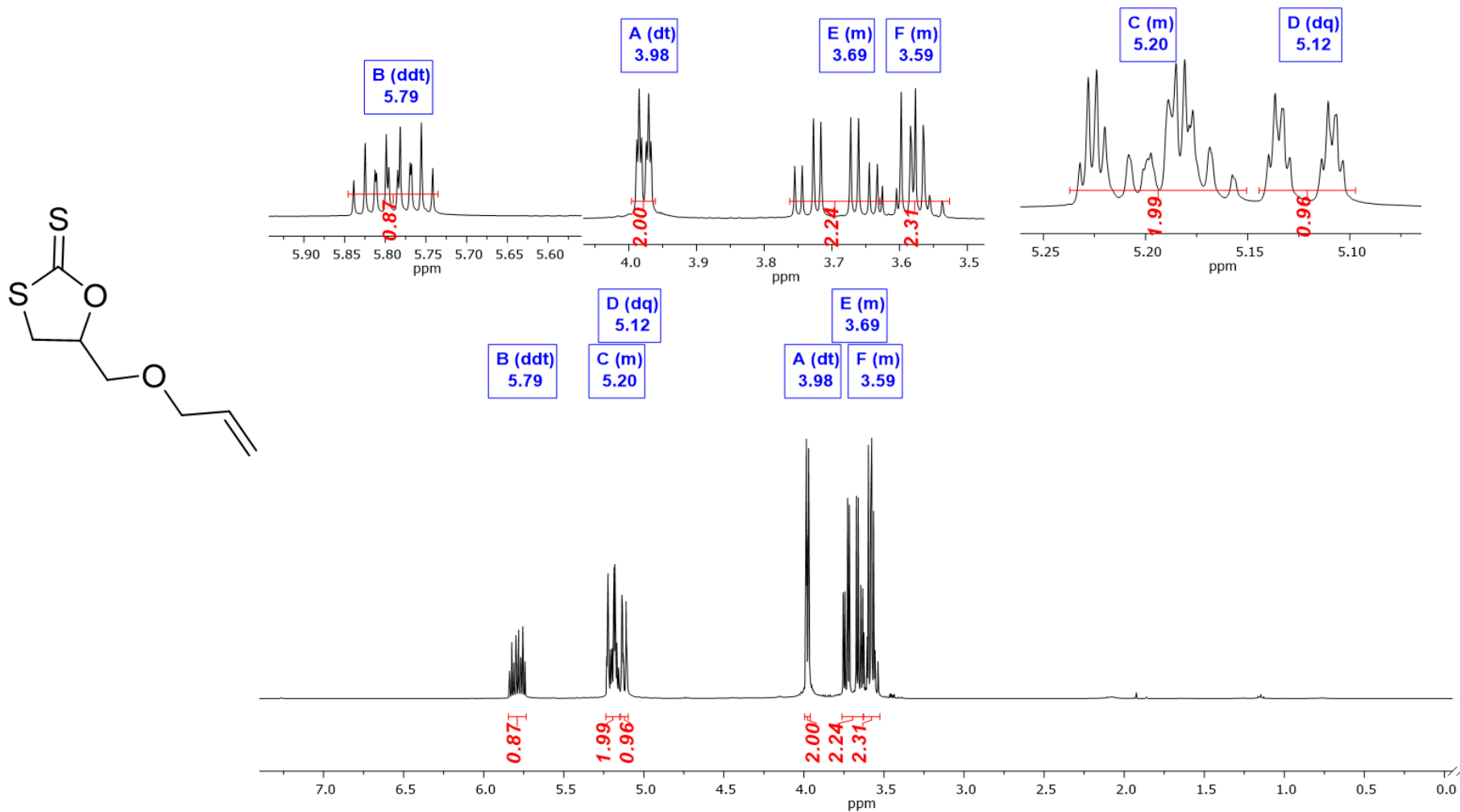
Anexo 8- Espectro de RMN de ^1H do produto **19** (500 MHz, CDCl_3).



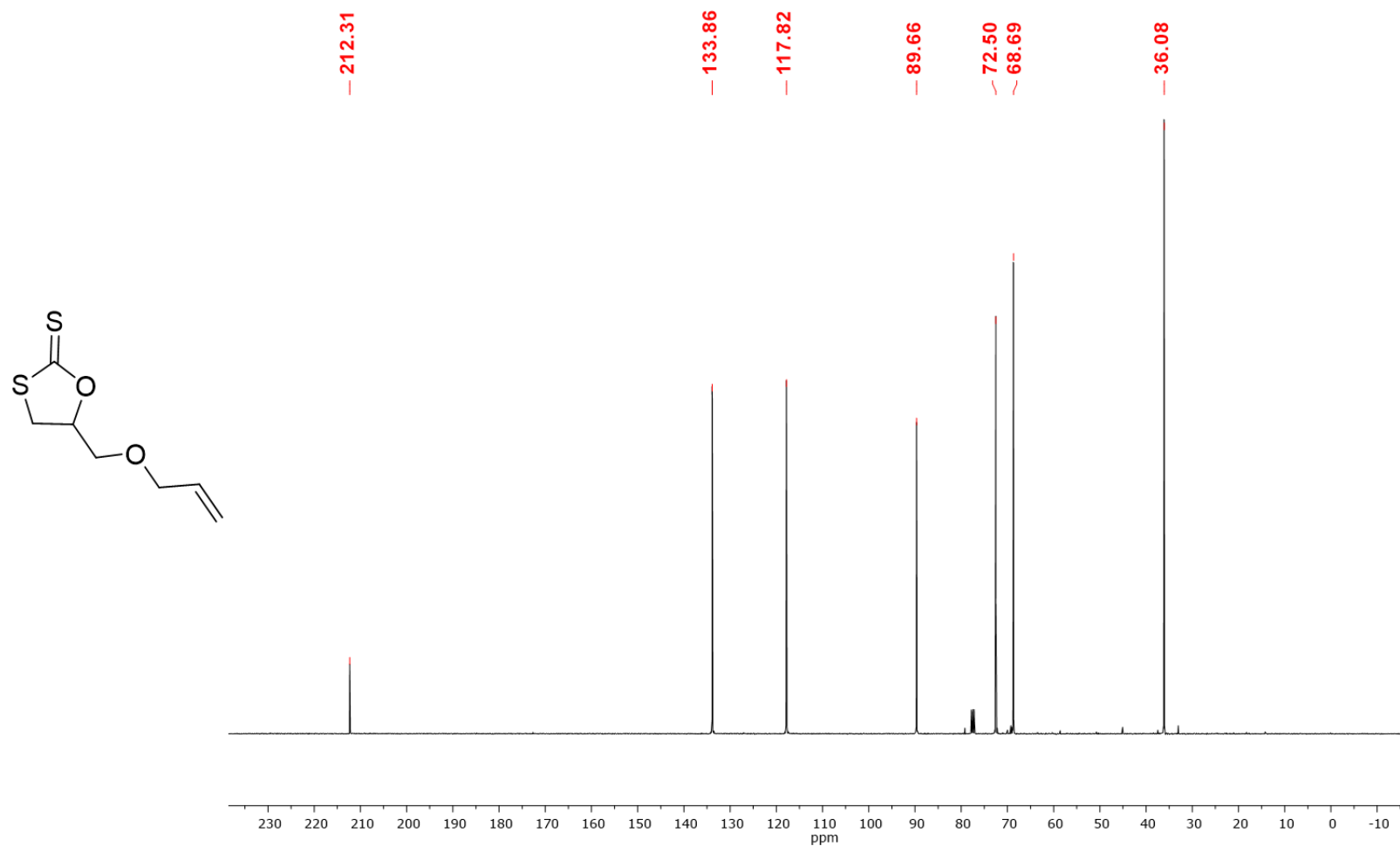
Anexo 9 - Espectro de RMN de ^{13}C do produto **19** (110 MHz, CDCl_3).



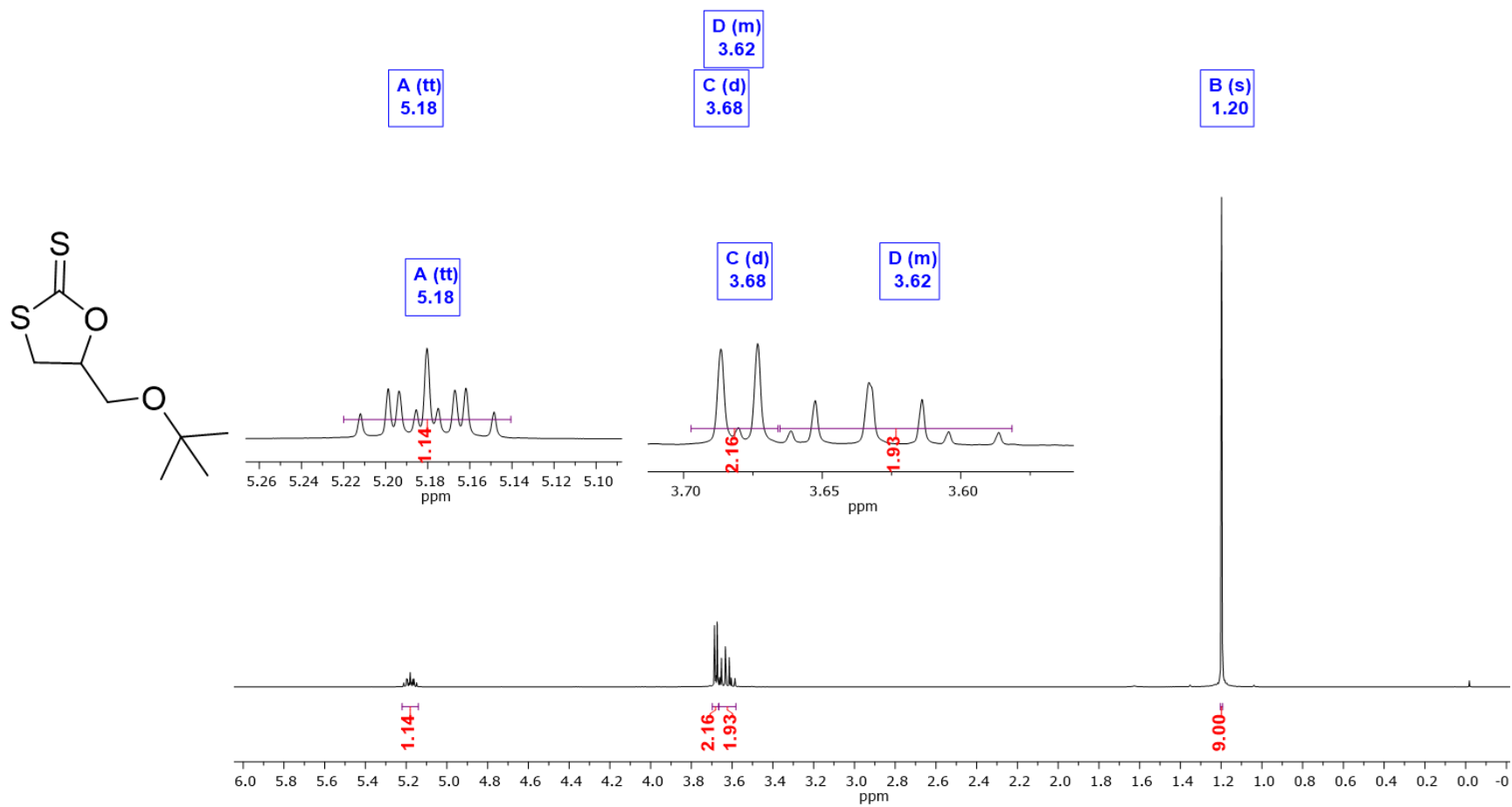
Anexo 10- Espectro de RMN de ^1H do produto **21** (500 MHz, CDCl_3).



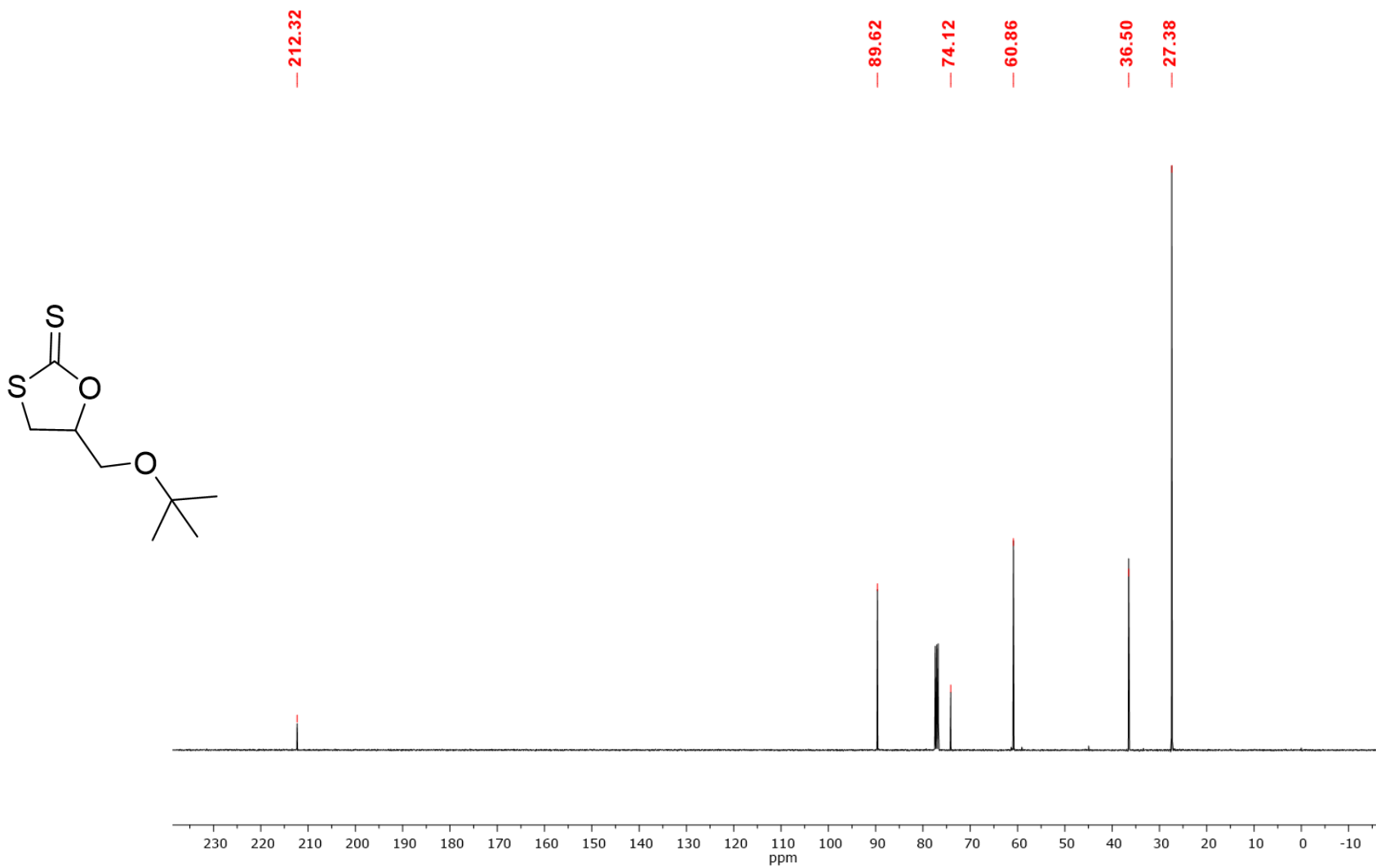
Anexo 11- Espectro de RMN de ^{13}C do produto **21** (110 MHz, CDCl_3).



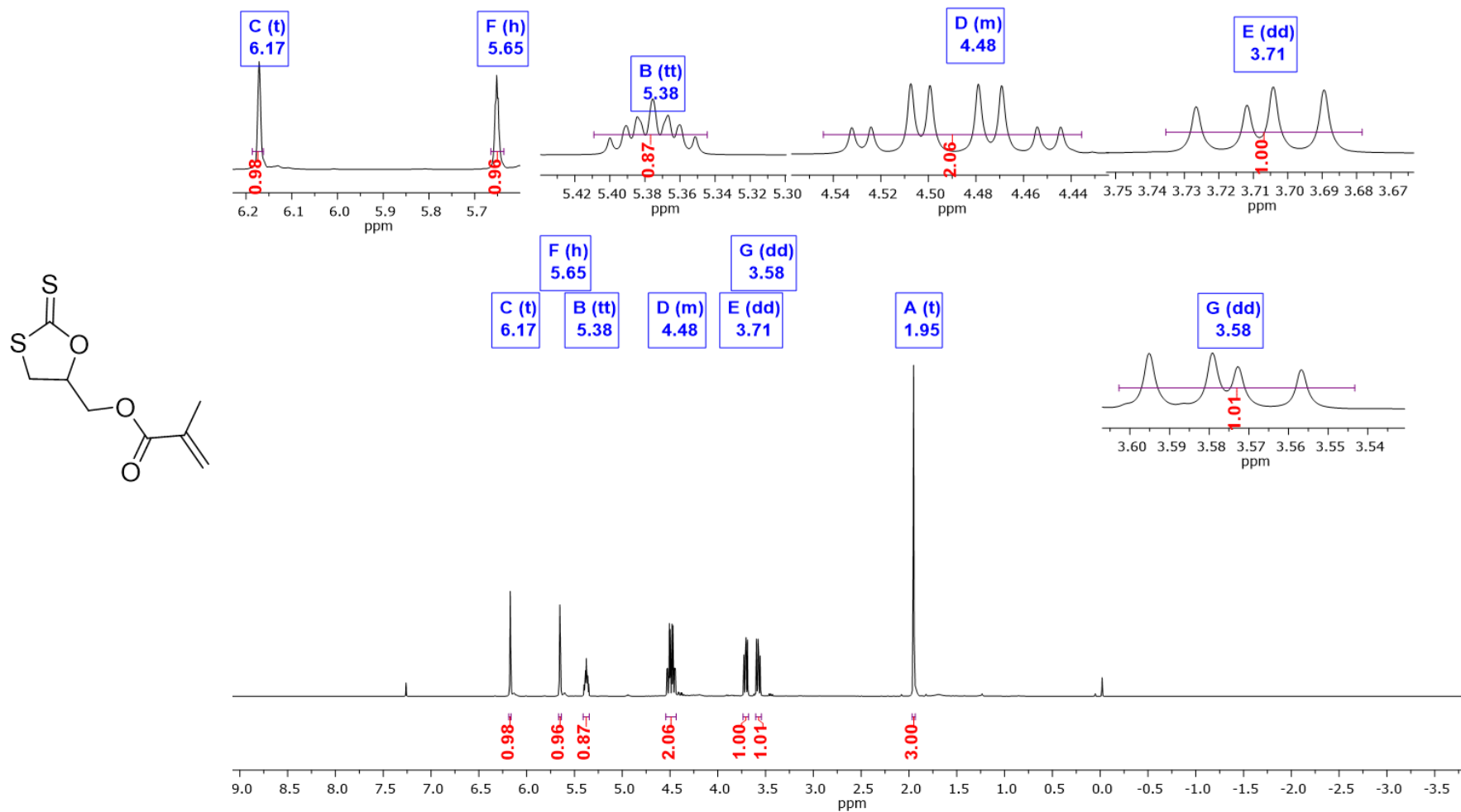
Anexo 12- Espectro de RMN de ^1H do produto **23** (500 MHz, CDCl_3).



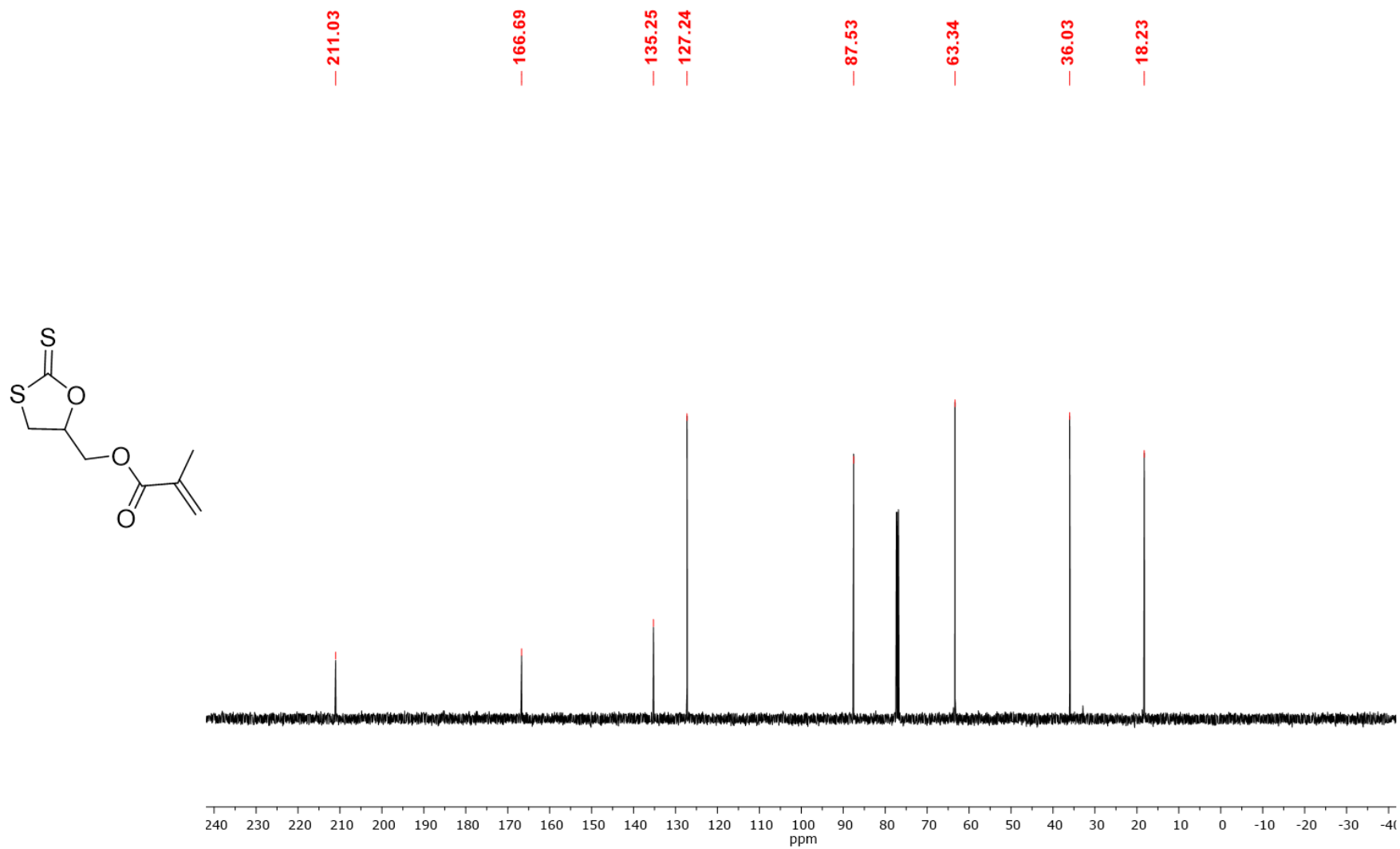
Anexo 13- Espectro de RMN de ^{13}C do produto **23** (110 MHz, CDCl_3).



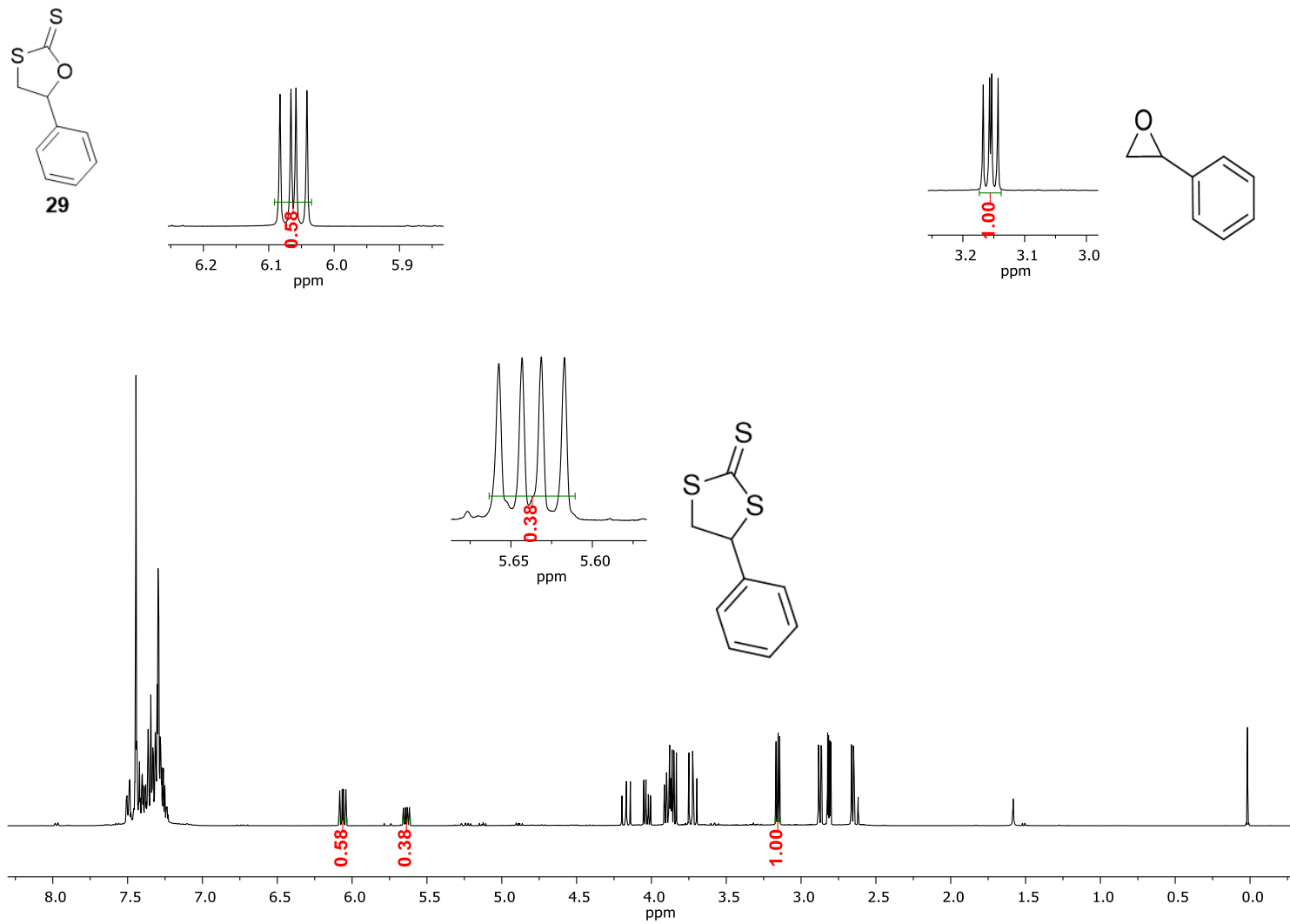
Anexo 14- Espectro de RMN de ^1H do produto **25** (500 MHz, CDCl_3).



Anexo 15- Espectro de RMN de ^{13}C do produto **25** (110 MHz, CDCl_3).

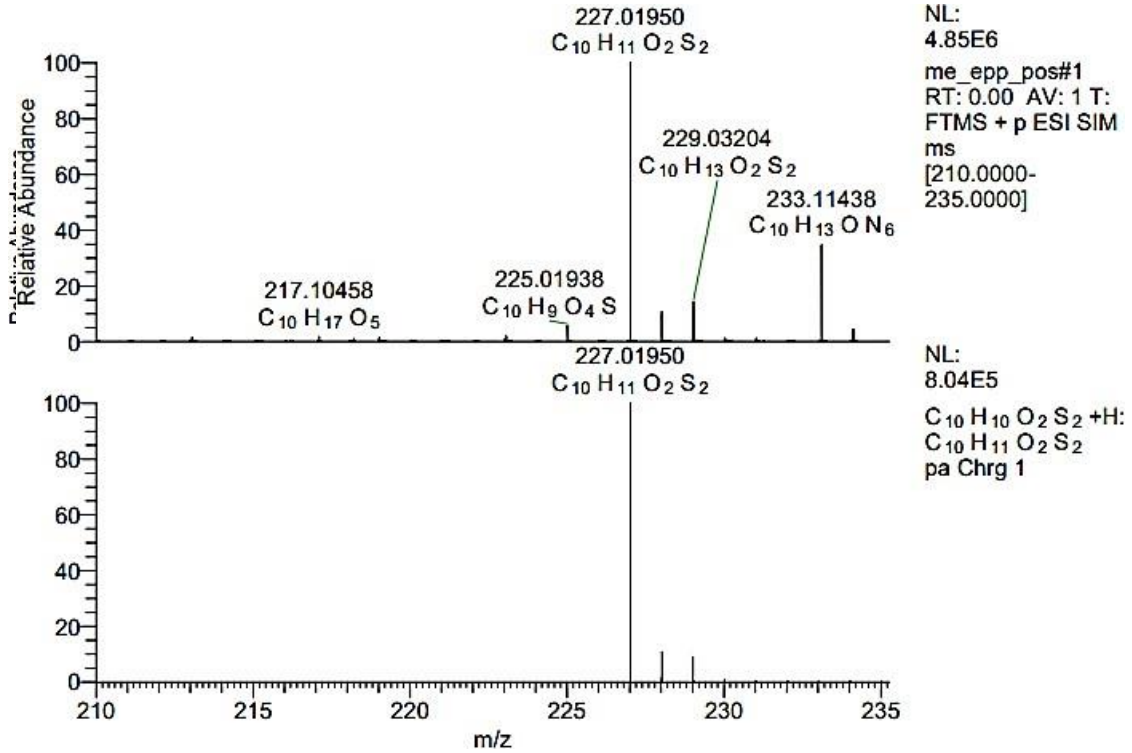


Anexo 16- Espectro de RMN de ^1H do produto **29** (500 MHz, CDCl_3).

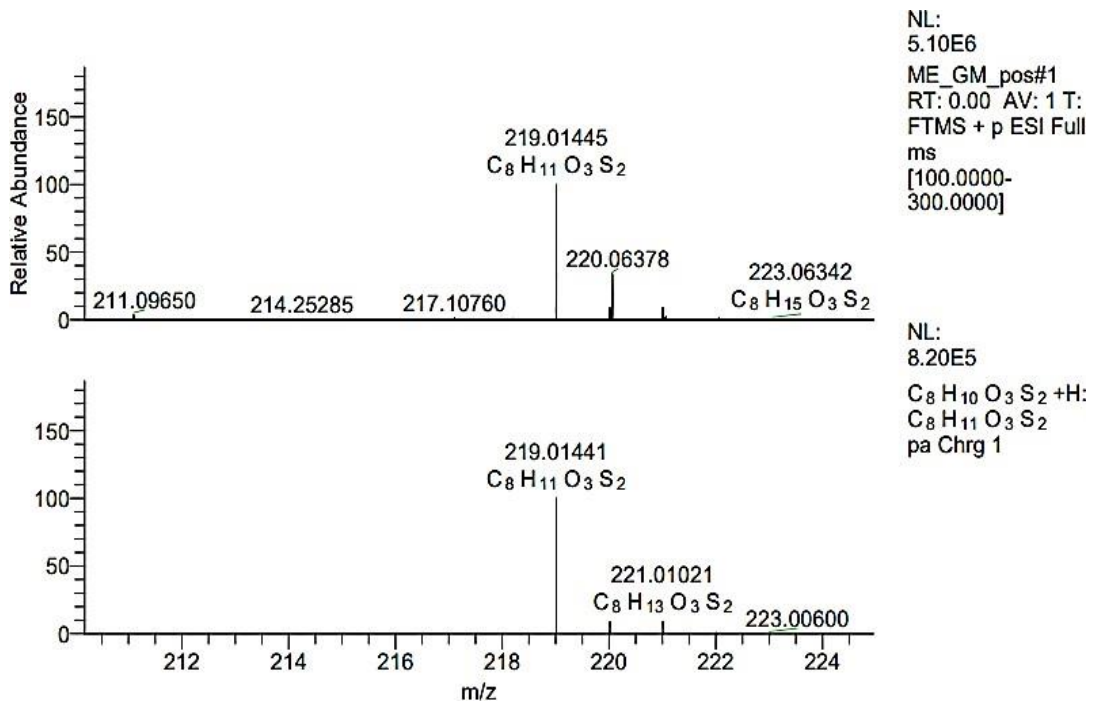


ANEXOS C - Espectros de Massas dos produtos **15**, **17**, **21**, **23** e **25** e **29**.

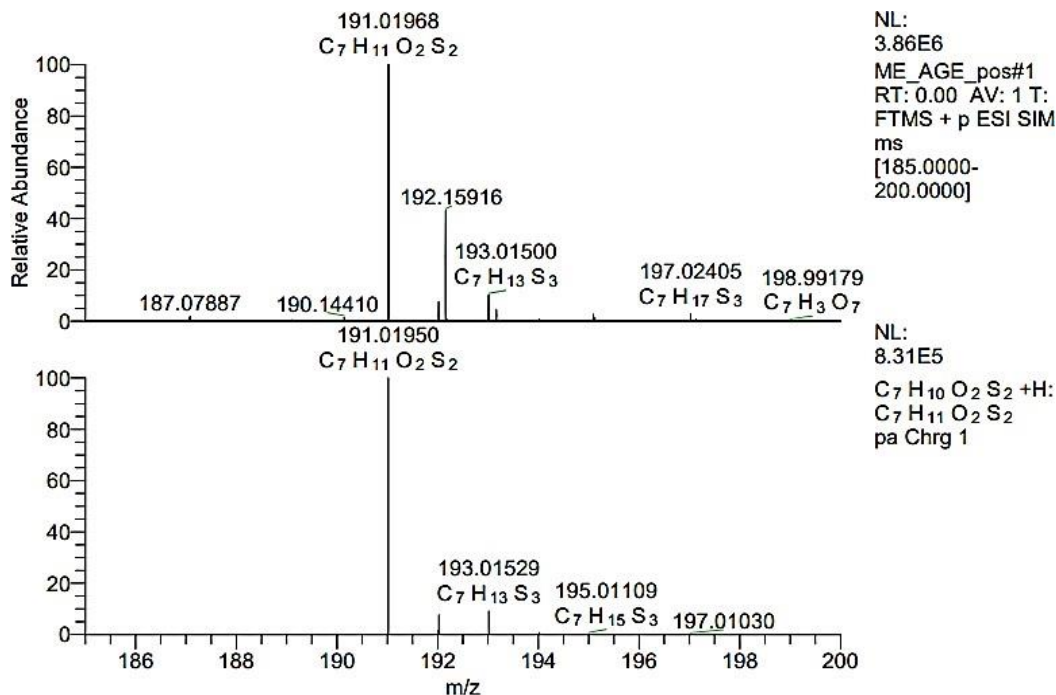
Anexo 17 - Espectro de massas do produto **15**.



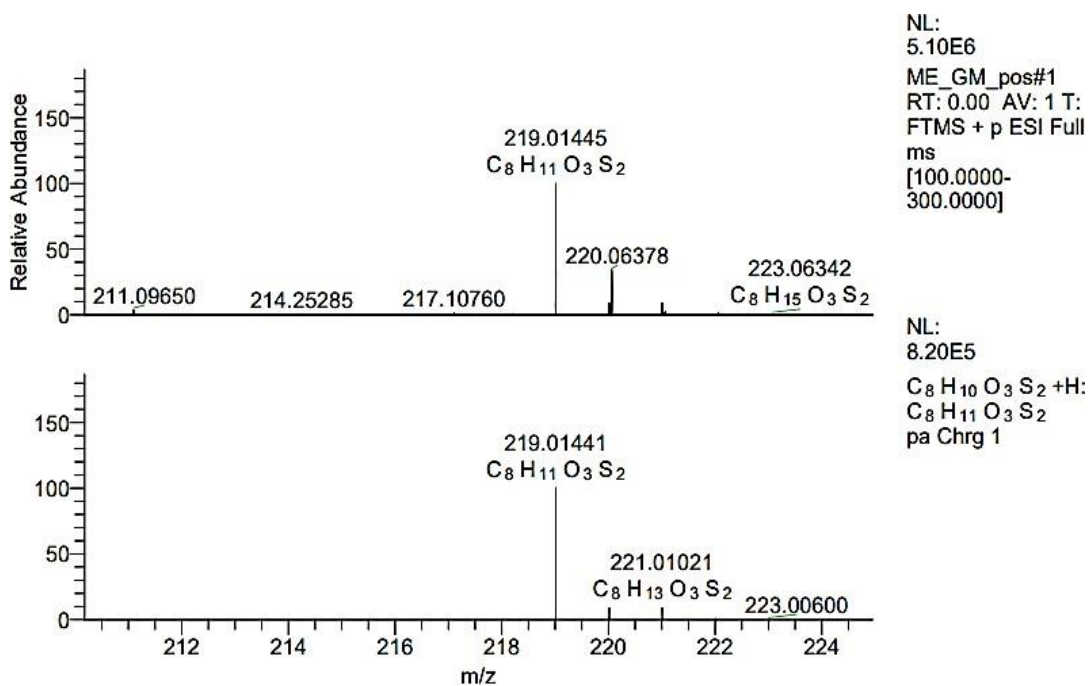
Anexo 18 - Espectro de massas do produto **17**.



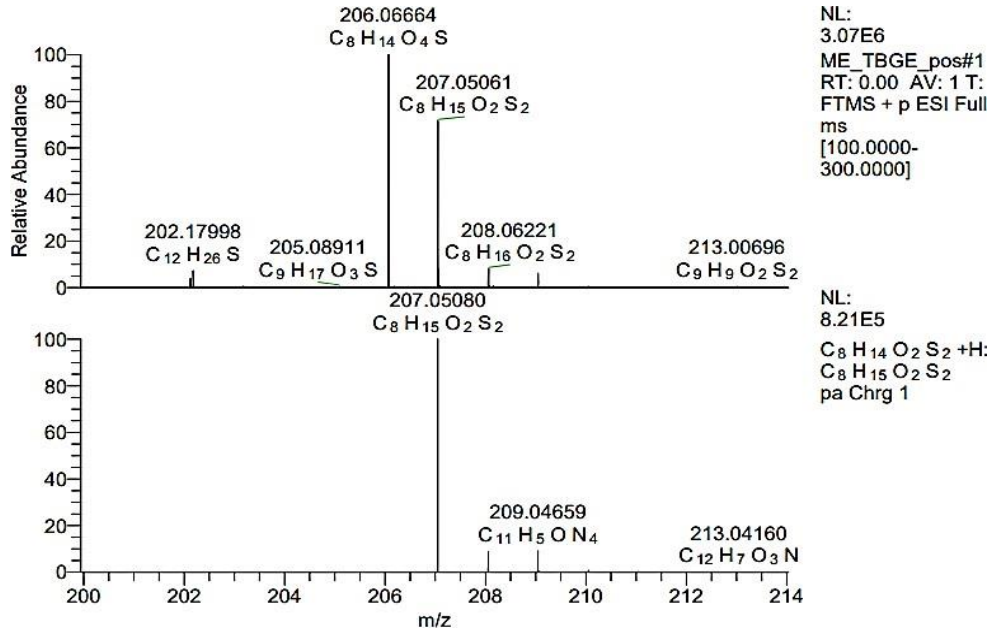
Anexo 19 - Espectro de massas do produto 21.



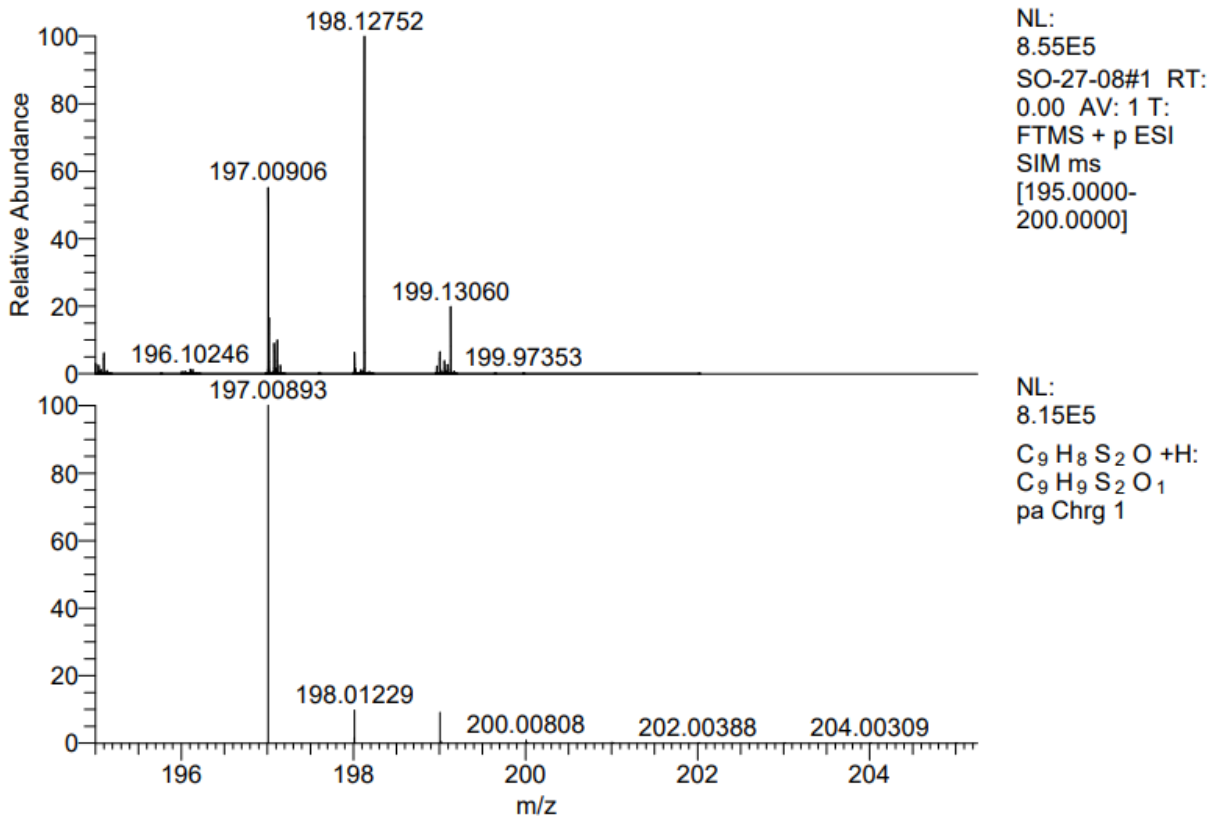
Anexo 20 - Espectro de massas do produto 23.



Anexo 21 - Espectro de massas do produto 25.



Anexo 22 - Espectro de massas do produto 29.



8. REFERÊNCIAS

1. Eicher, T.; Hauptmann, S. (2003) *A Química dos Heterociclos: Estrutura, Reações, Sínteses e Aplicações*, 2ª ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
2. Joule, J. A.; Mills, K. (2000) *Heterocyclic Chemistry*, 4ª ed., Blackwell, Oxford.
3. Nylund, K., Johansson, P., Puterova, Z., e Krutosikova, A. (2010) *Compostos Heterocíclicos: Síntese, Propriedades e Aplicações*, Nova Science Publishers, Hauppauge, Nova York.
4. DÍEZ-POZA, Carlos; ÁLVAREZ-MIGUEL, Lucía; MOSQUERA, Marta E. G.; WHITEOAK, Christopher J. Synthesis and applications of the sulfur containing analogues of cyclic carbonates. *Organic & Biomolecular Chemistry*, [S.L.], v. 21, n. 18, p. 3733-3755, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d3ob00141e>.
5. RIBEIRO, Stephany Larissa da Silva, Síntese seletiva de tiocarbonatos cíclicos catalisada por sais de 1,2-bis(benzimidazolato)etano de sódio. 2021. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiania, 2021.
6. CHEN, Xiao-Yu; LI, Ji; JIA, Chun-Sheng. Thermodynamic Properties of Gaseous Carbon Disulfide. *ACS Omega*, [S.L.], v. 4, n. 14, p. 16121-16124, 19 set. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.9b02303>.
7. OCHIAI, B.; ENDO, T. Carbon dioxide and carbon disulfide as resources for functional polymers. *Progress In Polymer Science*, [S.L.], v. 30, n. 2, p. 183-215, fev. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.01.005>.
8. YU, Bingchen; YUAN, Zhengnan; YANG, Xiaoxiao; WANG, Binghe. Prodrugs of Persulfides, Sulfur Dioxide, and Carbon Disulfide: important tools for studying sulfur signaling at various oxidation states. *Antioxidants & Redox Signaling*, [S.L.], v. 33, n. 14, p. 1046-1059, 10 nov. 2020. Mary Ann Liebert Inc. <http://dx.doi.org/10.1089/ars.2019.7880>.
9. ANASTAS, Paul T.; WILLIAMSON, Tracy C. Green Chemistry: an overview. *ACS Symposium Series*, [S.L.], p. 1-17, 5 maio 1996. American Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1996-0626.ch001>.
10. QADRI, Shafat A.; ISLAM, Shabana; AHMAD, Masood. Mutagenic activity of oxathiolane steroids: structural requirement for the genotoxic activity in salmonella and e. coli. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, [S.L.], v. 298, n. 1, p. 53-60, nov. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0165-1218\(92\)90028-x](http://dx.doi.org/10.1016/0165-1218(92)90028-x)
11. HARDY, Craig; KOCIOK-KÖHN, Gabriele; BUCHARD, Antoine. Variations around the presence and position of sulfur in sugar-derived cyclic monomers: influence on polymerisation thermodynamics, polymer sequence and thermal properties. *Polymer Chemistry*, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 623-632, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2py01366e>.

12. YUAN, Jingsong; XIONG, Wei; ZHOU, Xuhao; ZHANG, Yi; SHI, Dong; LI, Zichen; LU, Hua. 4-Hydroxyproline-Derived Sustainable Polythioesters: controlled ring-opening polymerization, complete recyclability, and facile functionalization. *Journal Of The American Chemical Society*, [S.L.], v. 141, n. 12, p. 4928-4935, 20 mar. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.9b00031>.
13. FAN, H.-Z. Advancing the development of recyclable aromatic polyesters by functionalization and stereocomplexation. *Angewandte Chemie (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, v. 134, n. 15, 2022.
14. UNDO, Pietro; ANASTAS, Paul; BLACK, David Stc.; BREEN, Joseph; COLLINS, Terrence J.; MEMOLI, Sofia; MIYAMOTO, Junshi; POLYAKOFF, Martyn; TUMAS, William. Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview. *Pure And Applied Chemistry*, [S.L.], v. 72, n. 7, p. 1207-1228, 1 jan. 2000. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200072071207>.
15. DEWIT, Matthew A.; BEATON, Annelise; GILLIES, Elizabeth R. A reduction sensitive cascade biodegradable linear polymer. *Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, [S.L.], v. 48, n. 18, p. 3977-3985, 5 ago. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.24180>.
16. DENG, Zhengyu; GILLIES, Elizabeth R. Emerging Trends in the Chemistry of End-to-End Depolymerization. *Jacs Au*, [S.L.], v. 3, n. 9, p. 2436-2450, 23 ago. 2023. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jacsau.3c00345>.
17. COMBA, María B.; MANGIONE, María I.; SUÁREZ, Alejandra G.; SAROTTI, Ariel M.; SPANEVELLO, Rolando A.A Domino Epoxide Ring-Opening Xanthate Migration Reaction: an alternative entry to thiosugars. *European Journal Of Organic Chemistry*, [S.L.], v. 2018, n. 48, p. 6848-6856, 29 nov. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201801432>.
18. DIEBLER, Johannes; SPANNENBERG, Anke; WERNER, Thomas. Regio- and Stereoselective Synthesis of Dithiocarbonates under Ambient and Solvent-Free Conditions. *Chemcatchem*, [S.L.], v. 8, n. 12, p. 2027-2030, 25 maio 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201600242>.
19. FIROOZI, Somayeh; HOSSEINI-SARVARI, Mona. Photo-Difunctionalization and Photo-Oxidative Cleavage of the C–C Double Bond of Styrenes in the Presence of Nanosized Cadmium Sulfide (CdS) as a Highly Efficient Photo-Induced Reusable Nanocatalyst. *European Journal Of Organic Chemistry*, [S.L.], v. 2020, n. 25, p. 3834-3843, 18 jun. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.202000448>.
20. ÁLVAREZ-MIGUEL, Lucía; MOSQUERA, Marta E. G.; WHITEOAK, Christopher J. Chemoselective cycloadditions to epoxide derivatives of erucic acid with CO₂ and CS₂: controlled access to value-added bio-derived compounds. *Organic & Biomolecular Chemistry*, [S.L.], v. 20, n. 48, p. 9629-9638, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2ob01482c>.

21. YAVARI, Issa; GHAZANFARPOUR-DARJANI, Majid; HOSSAINI, Zinatossadat; SABBAGHAN, Maryam; HOSSEINI, Nargess. Methoxide Ion Promoted Efficient Synthesis of 1,3-Oxathiolane-2-thiones by Reaction of Oxiranes and Carbon Disulfide. *Synlett*, [S.L.], v. 2008, n. 6, p. 889-891, abr. 2008. Georg Thieme Verlag KG. <http://dx.doi.org/10.1055/s-2008-1042927>.
22. NORTON, Jack R.; SOWA, John. Introduction: metal hydrides. *Chemical Reviews*, [S.L.], v. 116, n. 15, p. 8315-8317, 10 ago. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00441>
23. DU, Xinru; LIU, Ziqi; LI, Zhenjiang; YUAN, Xin; LI, Chunyu; ZHANG, Min; ZHANG, Zhihao; HU, Xin; GUO, Kai. Aminocyclopropenium as a novel hydrogen bonding organocatalyst for cycloaddition of carbon disulfide and epoxide to prepare cyclic dithiocarbonate. *Rsc Advances*, [S.L.], v. 14, n. 15, p. 10378-10389, 2024. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d4ra00937a>.
24. EMA, Tadashi; FUKUHARA, Kazuki; SAKAI, Takashi; OHBO, Masaki; BAI, Fu-Quan; HASEGAWA, Jun-Ya. Quaternary ammonium hydroxide as a metal-free and halogen-free catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. *Catalysis Science & Technology*, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 2314-2321, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5cy00020c>.
25. GEORGE, Lyci; SAXENA, Surendra K. Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali- earth elements: a review. *International Journal Of Hydrogen Energy*, [S.L.], v. 35, n. 11, p. 5454-5470, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.078>.
26. HARDER, Sjoerd. Molecular early main group metal hydrides: synthetic challenge, structures and applications. *Chemical Communications*, [S.L.], v. 48, n. 91, p. 11165, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc33478j>.
27. ALDRIDGE, Simon; DOWNS, Anthony J. Hydrides of the Main-Group Metals: new variations on an old theme. *Chemical Reviews*, [S.L.], v. 101, n. 11, p. 3305-3366, 1 nov. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr960151d>.
28. HALIMEHJANI, Azim Ziyaei; EBRAHIMI, Forogh; AZIZI, Najmedin; SAIDI, Mohammad R. A simple and novel eco-friendly process for the synthesis of cyclic dithiocarbonates from epoxides and carbon disulfide in water. *Journal Of Heterocyclic Chemistry*, [S.L.], v. 46, n. 2, p. 347-350, mar. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.75>.
29. MEI, Congmin; LI, Xu; LIU, Lihuai; CAO, Changsheng; PANG, Guangsheng; SHI, Yanhui. Selectively synthesis of cyclic di- and trithiocarbonates by N -heterocyclic carbene/LiCl(Br) catalyzed addition of carbon disulfide to epoxides. *Tetrahedron*, [S.L.], v. 73, n. 38, p. 5706-5714, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2017.08.009>.

30. UENISHI, Jun'Ichi; MOTOYAMA, Mitsuhiro; KUBO, Yuki. Methanolysis of 1,3-oxathiolane-2-thione: a stereospecific preparation of episulfides. *Heteroatom Chemistry*, [S.L.], v. 5, n. 5-6, p. 529-532, set. 1994. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/hc.520050518>.
31. AOYAGI, Naoto; ENDO, Takeshi. Six-Membered Cyclic Amidines as Efficient Catalysts for the Synthesis of Cyclic Dithiocarbonates from Carbon Disulfide and Epoxides under Mild Conditions. *Synlett*, [S.L.], v. 31, n. 01, p. 92-96, 25 nov. 2019. Georg Thieme Verlag KG. <http://dx.doi.org/10.1055/s-0039-1690266>.
32. BEATTIE, Christopher; NORTH, Michael. Titanium(salen)-Catalysed Synthesis of Di- and Trithiocarbonates from Epoxides and Carbon Disulfide. *Chemcatchem*, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 1252-1259, 12 mar. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201400005>.