

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**

JADIELSON COSTA DE LIMA

**SÍNTESE DE SULFONAS E β -CETOSSULFONAS FOTOCATALISADAS POR
PONTOS QUÂNTICOS**

Recife – PE

2024

JADIELSON COSTA DE LIMA

**SÍNTESE DE SULFONAS E β -CETOSSULFONAS FOTOCATALISADAS POR
PONTOS QUÂNTICOS**

Tese apresentada ao Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. – Área de Concentração: Química Orgânica.

Bolsista CAPES

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Navarro

Coorientador:
Prof. Dr. Paulo Henrique Menezes de Lima

Coorientador:
Prof. Dr. Elton de Lima Borges

Recife – PE
2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Lima, Jadielson Costa de.

Síntese de sulfonas e b-cetossulfonas fotocatalisadas por pontos quânticos / Jadielson Costa de Lima. - Recife, 2024. 113f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós graduação em Química, 2024.

Orientação: Marcelo Navarro.

Coorientação: Paulo Henrique Menezes de Lima.

Coorientação: Elton de Lima Borges.

Inclui referências e apêndices.

1. Sulfonas; 2. Pontos Quânticos; 3. Química orgânica. I. Navarro, Marcelo. II. Lima, Paulo Henrique Menezes de. III. Borges, Elton de Lima. IV. Título.

UFPE-Biblioteca Central

JADIELSON COSTA DE LIMA

**SÍNTESE DE SULFONAS E β -CETOSSULFONAS FOTOCATALISADAS POR
PONTOS QUÂNTICOS**

Tese apresentada ao Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. – Área de Concentração: Química Orgânica.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Navarro (Orientador)
Departamento de Química Fundamental – UFPE

Profa. Dra. Nathalia Bezerra de Lima (Interno)
Departamento de Química Fundamental – UFPE

Prof. Dr. Rodolfo Hideki Vicente Nishimura (Interno)
Departamento de Química Fundamental – UFPE

Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro (Externo)
Instituto de Química e Biotecnologia – UFAL

Profa. Dra. Marília Oliveira Fonseca Goulart (Externo)
Instituto de Química e Biotecnologia – UFAL

RESUMO

As organossulfonas são uma importante classe de compostos na Química Orgânica moderna, uma vez que o grupo sulfonila pode ser empregado tanto como intermediário sintético para a síntese de moléculas complexas ou produtos naturais, como também pode exibir diferentes atividades farmacológicas, como anti-inflamatória e antiviral. A primeira parte deste trabalho descreve uma metodologia ambientalmente amigável e inédita para a síntese de diferentes sulfonas funcionalizadas. Para isso, foram realizadas sínteses de pontos quânticos (PQs, ou *quantum dots*) de calcogenetos de cádmio (CdS, CdSe e CdTe) estabilizados com moléculas orgânicas (cisteamina ou ácido 3-mercaptopropiônico) nas proporções de 1:5:12, sendo estes utilizados como catalisadores fotorredox nas reações de sulfonilação descritas neste trabalho. A reação entre o brometo de benzila e o *p*-toluenossulfonato de sódio, fotocatalisada pelos PQs sob luz UV de 365 nm, foi utilizada como padrão para definição do melhor sistema reacional. A benzil-*p*-toluenossulfona foi obtida em rendimentos que variaram de 4% a 92%. Na segunda parte deste trabalho, as condições reacionais otimizadas foram aplicadas para a reação entre haletos alquílicos, arílicos e α -halocetonas com diferentes sulfonatos. As sulfonas correspondentes foram obtidas em rendimentos que variaram de 57% a 99%, empregando tempos reacionais que variaram de 2 a 8 horas. Já para as β -cetossulfonas os rendimentos variaram de 82% a 93% com tempos reacionais que variaram de 4 a 6 horas. Todas as sulfonas obtidas foram caracterizadas através de RMN de ^1H e de ^{13}C .

Palavras-chave: sulfonas, β -cetossulfonas, fotocatalise, pontos quânticos.

ABSTRACT

Organosulfones are an important class of compounds in modern Organic Chemistry since the sulfonyl group can be used both as a synthetic intermediate for the synthesis of complex molecules or natural products, and can also exhibit different pharmacological activities, such as anti-inflammatory and antiviral. The first part of the work describes an environmentally friendly and unprecedented methodology for the synthesis of different functionalized sulfones. For this, quantum dots (QDs) syntheses of cadmium chalcogenides (CdS, CdSe and CdTe), stabilized by organic molecules (cysteamine or 3-mercaptopropionic acid), were performed in proportions of 1:5:12, respectively, which were employed as photoredox catalysts of the sulfonylation reactions. The QD photocatalyzed reaction between benzyl bromide and sodium *p*-toluenesulfinate was used as a standard sulfonylation reaction to identify the best reactional parameters. The corresponding sulfones were obtained in yields that dranging from 4% to 92% and the reaction proved to be sensitive in the presence of ultraviolet light with a wavelength of 365 nm. In the second part of this work, optimized reaction conditions were applied for the reaction between alkyl, aryl halides and α -haloketones with different sulfinates. The corresponding sulfones were obtained in yields ranging from 57% to 99%, using reaction times ranging from 2 to 8 hours. As for the β -keto-sulfones, the yields ranged from 82% to 93% with reaction times ranging from 4 to 6 hours. All obtained compounds were characterized by ^1H and ^{13}C NMR.

Keywords: sulfones, β -keto-sulfones, photocatalysis, quantum dots.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Seleção de semicondutores, toxicidade e suas faixas de emissão.....	17
Figura 2 – Variação do comprimento de onda com o tamanho das nanopartículas de CdSe.....	18
Figura 3 – Armadilhas eletrônicas produzidas pelos defeitos estruturais (e superficiais) nos PQs.....	19
Figura 4 – Estruturas núcleo-casca de PQs de ZnSe/CdSe (tipo II) e CdSe/ZnSe (tipo I).....	19
Figura 5 – Tipos de sistemas <i>core-shell</i> de PQs.....	20
Figura 6 – Estruturas coloidais dos PQs com estabilizantes carregados negativamente (esquerda, ác. 3-mercaptopropiônico) e positivamente (direita, cisteamina).....	21
Figura 7 – Exemplos de estabilizantes usados em meio orgânico. Da esquerda para direita: óxido de trioctilfosfina, trifenilfosfina, dodecanotiol, tetraoctilamônio, ácido oleico.....	22
Figura 8 – Estabilizantes usados em sínteses aquosas de PQs e faixa de pH estável.....	23
Figura 9 – Método aquoso de borbulhamento de H ₂ Te.....	25
Figura 10 – Células eletroquímicas de cavidade com ânodo separado por Nafion® (A) e com ânodo de sacrifício (B).....	27
Figura 11 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.....	28
Figura 12 – Representação esquemática do experimento para desinfecção de esgoto sanitário.....	29

Figura 13 – Representação da fotossensibilização do FeTPP por PQs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ na redução de CO_2 em CO	31
Figura 14 – Estrutura química dos aminoácidos contendo enxofre: cisteína (1); metionina (2); homocisteína (3) e taurina (4).....	35
Figura 15 – Estrutura geral dos sulfetos, sulfóxidos e sulfonas.....	35
Figura 16 – Estrutura química de agentes anti-inflamatórios.....	38
Figura 17 – Sulfonil 1,2,4-tiazóis como potenciais agentes anti-inflamatório e analgésico.....	38
Figura 18 – Montagem do catodo: (A) barra de grafite, (B) barra com fita Teflon®, (C) base (cavidade de Teflon®), (D) pesagem do calcogênio e grafite, (E) transferência, (F) prensagem.....	50
Figura 19 – Solução de eletrólitos (A), banho do vidro sinterizado (B), envolvimento do vidro sinterizado (C) e sua fixação na cavidade (D).....	51
Figura 20 – Fotografias dos aparelhos usados para as sínteses de PQs. Célula de cavidade montada, com a solução de estabilizante e pH corrigido (A); para procedimento de eletrossíntese, redução do calcogênio (B).....	52
Figura 21 – Sistema reacional para síntese de sulfonas e β -cetossulfonas (A); reação fotocatalisada com luz UV (B).....	53
Figura 22 – Alíquotas de reação coletadas em diferentes tempos ($t = 0, 5, 10, 20$ e 30 min), mostrando a preservação da luminescência.....	60
Figura 23 – Espectros de absorção apresentando os deslocamentos das bandas relacionadas aos PQs de CdS , CdSe e CdTe , estabilizados pela Cys em pH 6	63
Figura 24 – Gráfico de T_{auc} calculados a partir dos espectros de absorção dos PQs de CdS , CdSe e CdTe estabilizados com cisteamina (pH 6).....	64
Figura 25 – Espectro de emissão das soluções de CdS , CdSe e CdTe estabilizados com cisteamina.....	65

Figura 26 – Voltametrias cíclicas das soluções de Na ₂ SO ₄ 0.01M (a) e de 1 mmol.L ⁻¹ de cisteamina (b) na solução eletrolítica de Na ₂ SO ₄	66
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos dos PQs de CdY-Cys (Y = S, Se e Te).....	67
Figura 28 – Associação entre os potenciais redox das amostras de CdY-Cys (Y = S, Se e Te) com os potenciais redox dos compostos 1a e 2a	67
Figura 29 – Potencial Zeta para o PQs de CdSe-Cys.....	68
Figura 30 – Padrão de difratograma de raios-X em pó de CdSe-Cys QDs.....	69
Figura 31 – Caracterização estrutural por HRTEM-EDX. (A) Imagem HRTEM do PQ CdSe–Cys. O gráfico inserido mostra o histograma de distribuição do tamanho do cristalito. (B) Espectro de EDX e, (C) mapeamento elementar de cádmio (Cd), selênio (Se) e enxofre (S).....	70
Figura 32 – Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) de 3a	76
Figura 33 - Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) de 3a	77
Figura 34 - Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) de 5a	80
Figura 35 – Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) de 5a	81

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Reação de alquilação de aldeídos por catálise fotorredutora e organocatalisador. Y, qualquer substituinte orgânico (arilo, alquilo etc); R, substituinte orgânico genérico; FG, grupo funcional retirador de elétrons.....	29
Esquema 2 – Cicloadição/aromatização oxidativa por fotocatalise em luz visível.....	29
Esquema 3 – Reação de oxidação de álcoois na formação de aldeídos/cetonas fotocatalisadas por CdSe-AMP.....	30
Esquema 4 – Reação geral de acoplamento de tióis para formar dissulfetos e geração de hidrogênio; R, qualquer grupo substituinte orgânico.....	31
Esquema 5 – Reação de acoplamento cruzado fotocatalisada na formação de ligações carbono-carbono.....	31
Esquema 6 – Reação de β -alquilação com aldeídos fotocatalisadas por CdSe. R ¹²³ , qualquer grupo substituinte orgânico.....	32
Esquema 7 – Fotorredução de azidas aromáticas a aminas aromáticas com CdS/CdSe. R, grupos doadores e receptores de elétrons nas posições <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i>	32
Esquema 8 – Reação de fotorredução de haletos de arila a radicais arila.....	33
Esquema 9 – Síntese de sulfóxidos utilizando reagentes organometálicos.....	35
Esquema 10 – Síntese de sulfóxidos a partir da oxidação de sulfetos.....	35
Esquema 11 – Reação de olefinação de Julia.....	36
Esquema 12 - Alquilação de sais sulfinato empregando haletos alquílicos.....	38
Esquema 13 – Oxidação de sulfetos a sulfonas catalisadas por capsulas de tungstênio e ferro.....	38
Esquema 14 – Síntese de sulfonas a partir da oxidação de sulfetos com peróxido de hidrogênio.....	39

Esquema 15 – Síntese de sulfonas a partir da reação de sulfinatos com o-sililariltriflatos.....	39
Esquema 16 – Síntese de sulfonas a partir de sulfonas vinílicas mediada por cianeto.....	40
Esquema 17 – Oxossulfonilação de alquenos com DMSO, catalisada por ferro.....	40
Esquema 18 – Oxossulfonilação de alquinos catalisada por ferro.....	41
Esquema 19 – Oxossulfonilação de alquenos catalisada por nitrato de prata.....	41
Esquema 20 – Conversão de acetatos enólicos em β -cetossulfonas.....	41
Esquema 21 – Síntese de β -cetossulfonas a partir da geração in situ de iodo molecular.....	42
Esquema 22 - Síntese do iodeto de benzila.....	47
Esquema 23 – Sulfonilação do brometo de benzila (1a) com <i>p</i> -toluenossulfinato de sódio (2a).....	57
Esquema 24 – Reações de sulfonilação variando o halogeneto benzílico.....	70
Esquema 25 – Esquema da reação de competição entre o <i>p</i> -toluenossulfinato de sódio, fenilacetileno e brometo de benzila.....	84
Esquema 26 – Esquema de reação fotocatalisada entre os reagentes 1a e 2a na presença de TEMPO.....	84
Esquema 27 – Mecanismo da reação de sulfonilação entre 1a e 2a fotocatalisada por CdSe-Cys.....	85
Esquema 28 – Reação entre sulfinato de sódio e o fenilacetileno fotocatalisada por PQs.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeito do tempo reacional na sulfonilação do brometo de benzila (1a) pelo <i>p</i> -toluenossulfinato de sódio (2a).....	57
Tabela 2 – Otimização dos parâmetros reacionais para as reações de sulfonilação fotocatalisadas por PQs.....	59
Tabela 3 – Dados eletroquímicos e ópticos dos PQs de CdX (X = S, Te, Se).....	63
Tabela 4 – Efeito do haleto substituinte nas reações de sulfonilação.....	69
Tabela 5 – Sulfonilação de haletos orgânicos com diferentes substituintes.....	71
Tabela 6 – Sulfonilação do brometo de benzila (1a) por diferentes sulfatos de sódio.....	76
Tabela 7 – Reações de sulfonilação de α -halocetonas (4a-c) com <i>p</i> -toluenossulfinato de sódio (2a).....	77
Tabela 8 – Reutilização do PQ de CdSe-Cys na sulfonilação do brometo de benzila.....	81

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

-OAc	Acetila
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano CO ₂
TBHP	Hidroperóxido de <i>tert</i> -butila (<i>tert-butyl hydroperoxyde</i>)
THF	Tetraidrofurano
DME	Dimetóxietano
LED	Diodo emissor de luz
PQs	Pontos quânticos
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropiletilamina
TBAI	Iodeto de tetrabutílamônio (<i>tert-butylammonium iodide</i>)
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
TFA	Ácido trifluoroacético (<i>trifluoroacetic acid</i>)
-OTs	Tosila
<i>p</i>-Tol	<i>p</i> -tolueno
TMS	Trimetilsilano
UV-vis	Ultravioleta no visível
α	Alfa
β	Beta
δ	Deslocamento químico
<i>J</i>	Constante de acoplamento
<i>s</i>	Simpleto
<i>d</i>	Dupleto
<i>dd</i>	Duplo dupleto
<i>t</i>	Tripleto
<i>m</i>	Multiplete

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. PONTOS QUÂNTICOS E LUZ.....	16
1.2. METODOLOGIAS DE SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS.....	23
1.3. FOTOCATÁLISE	27
1.4. COMPOSTOS ORGÂNICOS CONTENDO ENXOFRE	34
1.4.1. Sulfonas	37
1.4.2. Metodologia de síntese de sulfonas	38
1.4.3. Metodologia de síntese de β-cetossulfonas	41
2. OBJETIVOS	44
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	44
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
3. METODOLOGIA	45
3.1. SOLVENTES E REAGENTES	45
3.2. IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	45
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS	46
3.4. SÍNTESE DO IODETO DE BENZILA	48
3.5. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE BROMETOS BENZÍLICOS 48	
3.6. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE α -HALOCETONAS.....	49
3.7. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS (CdS, CdSe e CdTe).....	50
3.8. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE SULFONAS E β - CETOSSULFONAS CATALIZADAS POR PONTOS QUÂNTICOS.....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1. SULFONILAÇÃO DE HALOGENETOS ORGÂNICOS PROMOVIDOS POR FOTOCATÁLISE	58
4.1.1. Otimização do tempo reacional	58

4.1.2.	Preservação da luminescência do ponto quântico com o tempo ...	59
4.1.3.	Determinação das melhores condições experimentais	60
4.2.	CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO MELHOR PONTO QUÂNTICO COMO FOTOCATALISADOR	62
4.3.1.	Estudo do efeito do halogênio na reação de sulfonilação.....	72
4.3.2.	Sulfonilação de diferentes haletos orgânicos.....	73
4.3.3.	Sulfonilação do brometo de benzila por diferentes sulfinatos de sódio	78
4.3.4.	Síntese de β -cetossulfonas	79
4.5.	PROCEDIMENTOS DE REAÇÃO PARA PROPOR UM MECANISMO DE REAÇÃO RADICALAR.....	83
4.5.1.	Reação de competição fotocatalisada entre brometo de benzila, <i>p</i> -toluenossulfinato de sódio e fenilacetileno.....	83
4.5.2.	Reação fotocatalisada entre 1a e 2a na presença do reagente TEMPO.	84
4.5.3.	Proposta de mecanismo para as reações de sulfonilação fotocatalisadas por CdSe-Cys.	84
5.	CONCLUSÃO	86
6.	PERSPECTIVAS	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
	AMELIA, M.; LINCHENEAU, C.; SILVI, S.; CREDI, A. Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots. Chem. Soc. Rev. v. 41, p. 5728-5743, 2012.....	88
	APÊNDICE A – ESPECTROS	99

1. INTRODUÇÃO

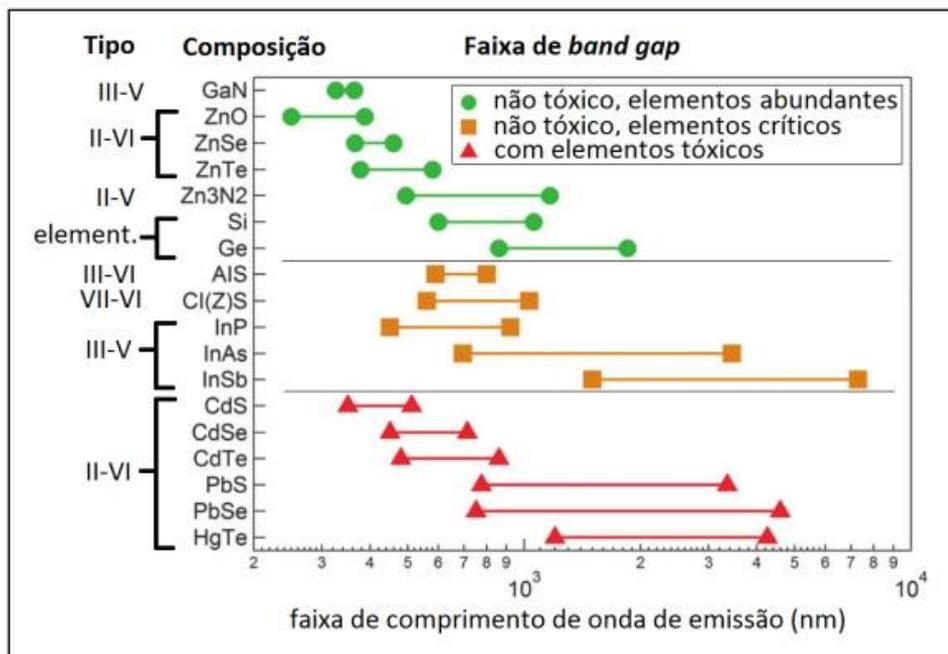
1.1. PONTOS QUÂNTICOS E LUZ

A tecnologia evoluiu através do estudo dos materiais e da compreensão de suas propriedades, primeiro em nível macrométrico e depois micrométrico, chegando nos dias atuais ao nível nanométrico. A nanotecnologia, termo esse usado para a criação, manipulação e aplicação de estruturas nanométricas, continua avançando e criando relações entre as áreas das ciências que se beneficiam com novos materiais e propriedades que surgem a cada dia (KAWASAKI; PLAYER, 2005).

Os pontos quânticos (PQs, ou *quantum dots*), são estruturas de tamanho nanométrico, geralmente de 2 a 20 nm (dependendo do raio de Bohr para o material), formadas de cristais semicondutores que apresentam confinamento quântico e forte intensidade de luminescência, que é considerada uma propriedade ótica interessante devido à sua aplicabilidade (DRBOHLAVOVA *et al.*, 2009). A aplicação dos PQs é extensa, e vai desde dispositivos optoeletrônicos, telas de aparelhos eletrônicos, diodos emissores de luz (LED), sensores diversos, dispositivos fotovoltaicos, até marcadores biológicos e imageamento celular (SMYDER; KRAUSS, 2011).

Os PQs mais comuns são do tipo II-VI, uma vez que apresentam maior facilidade de síntese e aplicação (SILVA, FO; VIOL; FERREIRA, 2010). Na Figura 1 são exibidos alguns exemplos de PQs e algumas de suas propriedades como tipo, composição e faixa de emissão (em nanômetros) para os tamanhos descritos na literatura, além de uma classificação sobre a toxicidade desses materiais (GRIM; MANNA; MOREELS, 2015).

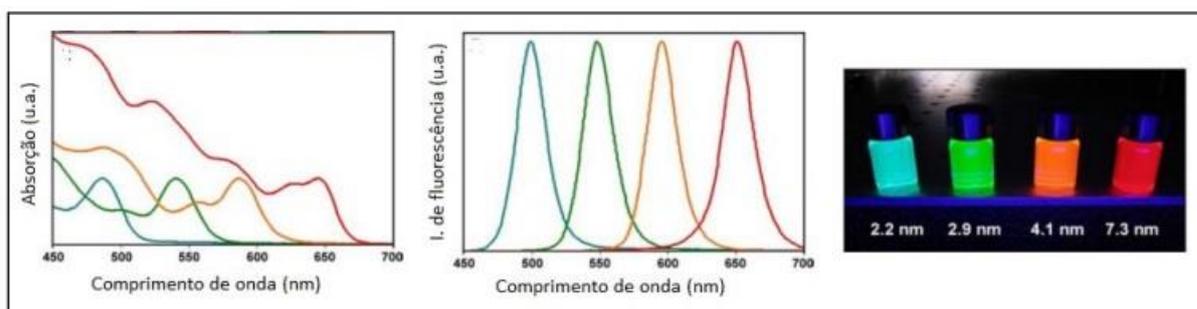
Figura 1 – Seleção de semicondutores, toxicidade e suas faixas de emissão.



Fonte: GRIM; MANNA; MOREELS, 2015.

A luminescência dos PQs decorre do confinamento quântico dos elétrons presentes no nanocristal do semicondutor, que foi descrito (equacionado) em uma caixa esférica utilizando as massas efetivas aproximadas do par elétron-buraco ou *éxciton* (BRUS, L. E., 1984). Experimentalmente, podem ser obtidos diferentes comprimentos de onda de emissão variando-se apenas o tamanho das nanopartículas de um mesmo tipo de PQ, pois o raio do material e a energia resultante da transição do elétron são inversamente proporcionais. A Figura 2 exemplifica esse efeito, mostrando que os nanocristais de um mesmo material, mas com diferentes tamanhos, apresentam fluorescência em uma faixa característica (SILVA, FO; VIOL; FERREIRA, 2010).

Figura 2 – Variação do comprimento de onda com o tamanho das nanopartículas de CdSe.

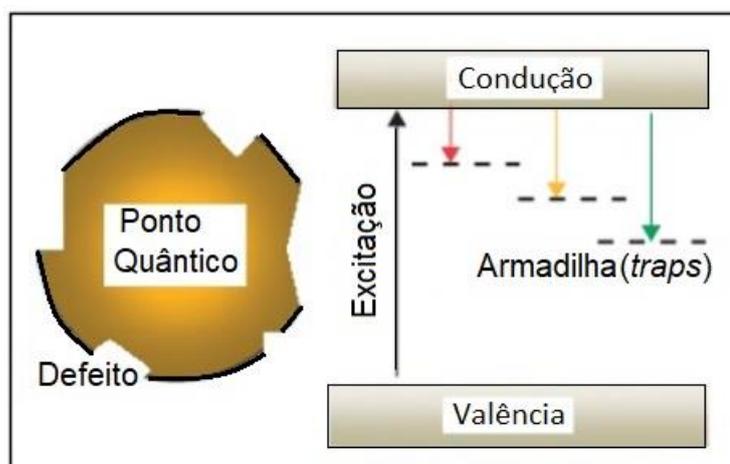


Fonte: SMITH, Andrew M. *et al.*, 2006

Os PQs coloidais são nanopartículas sólidas dispersas em um solvente líquido, que estão sujeitas ao movimento randômico vindo dos choques entre essas partículas e o fluido que as contém, conhecido como movimento Browniano. As amostras dessas nanopartículas são chamadas dispersões ou suspensões (DRBOHLAVOVA *et al.*, 2009). Essas partículas (apesar de pequenas) apresentam uma grande área superficial que interage com o meio, tornando-se termodinamicamente instáveis e necessitam de separação entre os seus núcleos (sólidos) para se estabilizar e vencer as forças de Van der Waals. A agregação entre núcleos é considerada irreversível e acontece se não houver interação dos núcleos com o meio. Aerossóis, cosméticos, plásticos e tintas são exemplos de coloides em nosso cotidiano (DHONT, 2003).

Os nanocristais de semicondutores frequentemente apresentam imperfeições, defeitos estruturais, divergindo assim do modelo ideal. As superfícies desses materiais apresentam falhas resultantes de ligações pendentes, impurezas na rede cristalina etc. Essas falhas são severamente acentuadas nos PQs, pois sua área superficial é formada por grande parte dos átomos que compõem o cristal, diferentemente de um cristal em dimensão macroscópica, onde poucos átomos estão na superfície. Esses defeitos afetam as propriedades das nanopartículas, ocasionando níveis eletrônicos intermediários (armadilhas), entre as bandas de valência e condução do nanomaterial. As armadilhas desativam o *éxciton*, diminuindo ou mesmo extinguindo a luminescência. O controle superficial dessas nanoestruturas é essencial para a obtenção de suas melhores propriedades, Figura 3 (MANSUR, 2010).

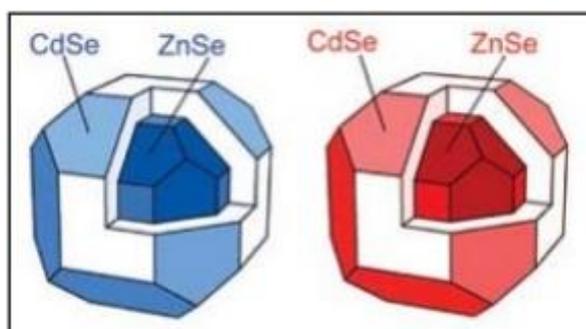
Figura 3 – Armadilhas eletrônicas produzidas pelos defeitos estruturais (e superficiais) nos PQs.



Fonte: MANSUR, 2010. Adaptado.

Uma maneira de diminuir esses defeitos e suas consequências nas propriedades do material é modificando a superfície, ou seja, recobrendo as nanopartículas com uma camada de outro semiconductor. Essa estrutura de camadas é chamada núcleo-casca (*core-shell*), (Figura 4) (SILVA, FO; VIOL; FERREIRA, 2010). Estruturas em que se aplicam várias camadas de semicondutores são chamadas núcleo-multicascas (DEKA *et al.*, 2009).

Figura 4 – Estruturas núcleo-casca de PQs de ZnSe/CdSe (tipo II) e CdSe/ZnSe (tipo I).

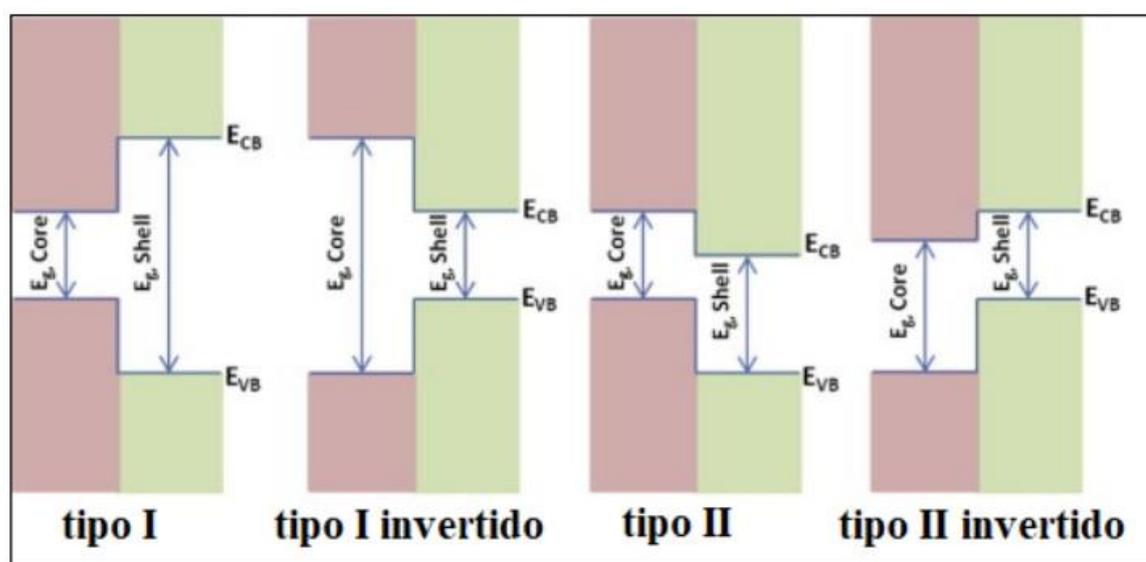


Fonte: ERWIN, *et al.*, 2005

Considerando dois materiais distintos, como o CdSe e o ZnS, pode-se formar duas estruturas com a união entre esses (heterojunção), o CdSe sendo o núcleo e o ZnS a casca, e, o inverso: CdSe/ZnS e ZnS/CdSe. Dependendo das energias das bandas, pode-se ter 4 tipos de sistemas núcleo-casca, Figura 5. O tipo I possui bandas

de um material mais largo que as bandas do outro, sendo que a fluorescência acontecerá por decaimentos entre as bandas de menor diferença de *gap*, as cargas ficarão no mesmo material e no material interno, ou seja, nesse sistema o rendimento quântico é aumentado pela passivação com um material com *gap* maior que do núcleo, evitando fenômenos de interação das cargas (buraco ou elétron) com substâncias na superfície das nanopartículas e até mesmo a recombinação com os sítios defeituosos que são encobertos. O tipo I invertido tem a propriedade de deslocalizar ainda mais as cargas, causando desvios de emissão para o vermelho (batocrômico). Os tipos II e II invertido, conseguem separar espacialmente as cargas excitadas de modo que uma carga fica no material interno e a outra no externo, havendo recombinações mais fortes que nos outros tipos e podendo se comportar como cromóforos. (VASUDEVAN *et al.*, 2015)

Figura 5 – Tipos de sistemas *core-shell* de PQs.



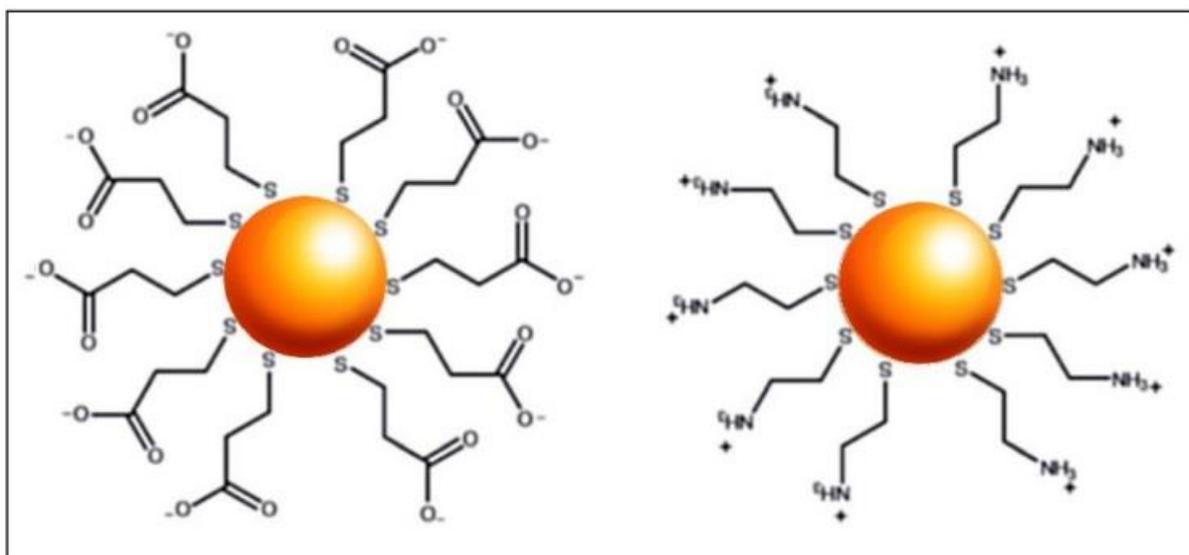
Fonte: VASUDEVAN *et al.* 2015.

A energia de *gap* não é o único fator que deve ser considerado na escolha dos semicondutores da estrutura núcleo-casca, pois a incorporação da casca no núcleo depende basicamente dos parâmetros de rede dos cristais envolvidos, que deve ter a menor diferença possível para garantir a heterojunção. A espessura da casca também é um fator que influencia nas propriedades desses PQs (BROUWER, 2011).

As suspensões coloidais de PQs além da estrutura núcleo-casca, precisam de grupos estabilizantes em sua superfície para controlar a cinética de formação,

estabilidade e dispersão no solvente. Esses estabilizantes interagem tanto com a superfície do nanocristal, quanto com o solvente, e evitam a aglomeração, dissolução e choque entre as partículas. Além disso, também possibilitam a funcionalização dessa superfície Figura 6 (ATKINS *et al.*, 2010).

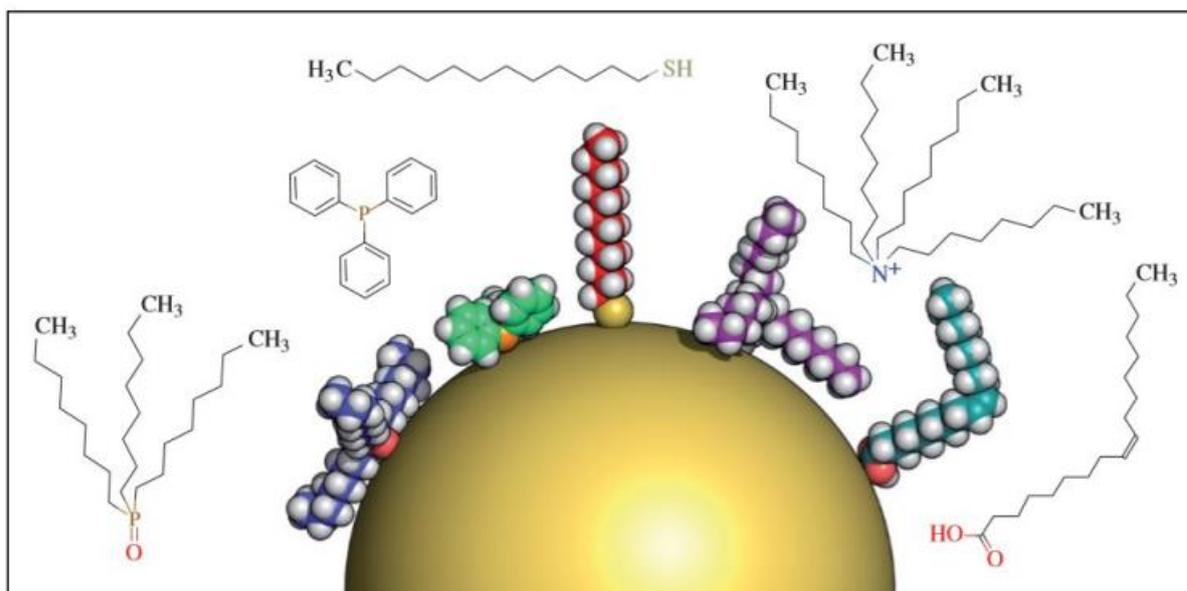
Figura 6 – Estruturas coloidais dos PQs com estabilizantes carregados negativamente (esquerda, ác. 3-mercaptopropiônico) e positivamente (direita, cisteamina).



Fonte: HAN *et al.*, 2014

O estabilizante é escolhido de acordo com o meio de síntese dos PQs. Metodologias em meio orgânico utilizam moléculas surfactantes como estabilizantes, que se adsorvem na superfície do nanocristal e formam uma camada hidrofóbica, evitando o processo de coalescência (aglomeração, ou união das partículas) através da estabilização estérica. As estruturas dessas moléculas estabilizantes (Figura 7) possuem uma parte predominante apolar de hidrocarbonetos que interage com o meio e uma terminação polar, como $-CONH_2$, $-COOH$, $-NH_2$, que interage com a superfície do nanocristal.

Figura 7 – Exemplos de estabilizantes usados em meio orgânico. Da esquerda para direita: óxido de trioctilfosfina (TOP), trifenilfosfina, dodecanotiol, tetraoctilamônio, ácido oleico.



Fonte: SPERLING; PARAK, 2010.

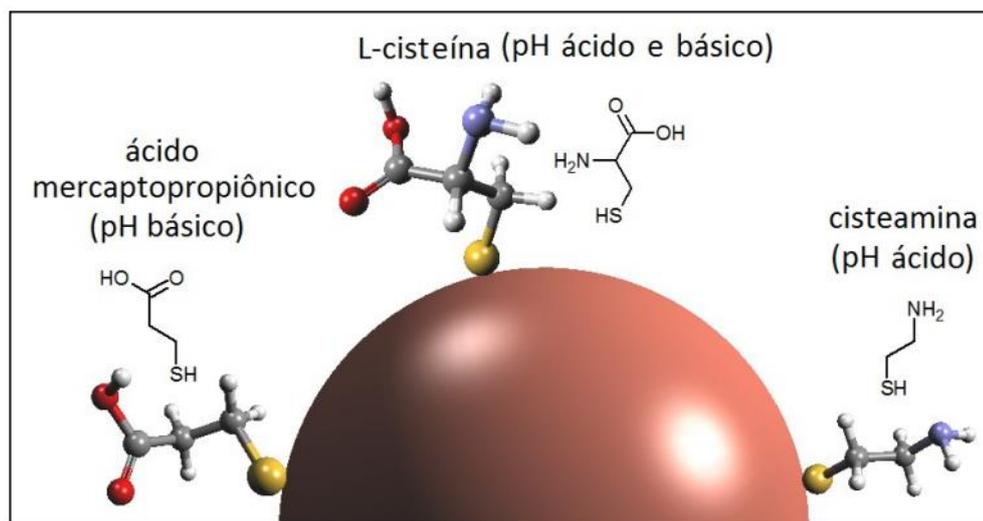
Em meio aquoso, a interação entre as nanopartículas e o estabilizante é basicamente a mesma, mas a estabilização é feita por uma camada hidrofílica para interagir com a água, o que faz surgir outros efeitos como força de atração entre a superfície e os sais presentes no meio, acarretando blindagem, forças de dipolo induzido, forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e evitando aglomeração. O processo de coalescência é evitado por estabilização via repulsão eletrostática entre as nanopartículas, onde a superfície das nanopartículas fica carregada com uma mesma carga (positiva ou negativa) (SPERLING; PARAK, 2010).

Esses estabilizantes são carregados positivamente ou negativamente de acordo com o pH do meio na síntese. As estruturas desses estabilizantes são da forma HS-R-X, onde HS é o grupo tiol que se liga na superfície do nanocristal, R é um grupo orgânico espaçador (geralmente hidrocarboneto de cadeia curta) e X é a função orgânica responsável pela polarização da carga em meio aquoso (-COOH, -NH₂, -OH, -SO₃H) (ZHANG, Hao *et al.*, 2003).

As estruturas de três estabilizantes, entre vários outros, que são normalmente descritos na literatura para sínteses aquosas de PQs, dependendo da faixa de pH de trabalho, são mostrados na Figura 8. As funções orgânicas desses estabilizantes

também facilitam os processos de funcionalização e bioconjugação para interações em sistemas biológicos (ZHAO *et al.*, 2013).

Figura 8 – Estabilizantes usados em sínteses aquosas de PQs e faixa de pH estável.



Fonte: ZHAO *et al.*, 2013.

A formação das nanopartículas de PQs podem ocorrer de duas formas: a partir da degradação de um material maior (metodologia *top-down*) ou a partir da agregação de precursores como moléculas ou íons menores (metodologia *bottom-up*). Geralmente abordagens *top-down* utilizam métodos físicos e abordagens *bottom-up* usam metodologias químicas para sintetizar as nanopartículas (PARK *et al.*, 2007).

Nos métodos químicos (*bottom-up*) de síntese de PQs coloidais, as partículas são formadas pela agregação de precursores e têm seu tamanho controlado pela precipitação dos nanocristais na solução com os precursores. Essa precipitação depende de vários fatores, em especial da concentração dos precursores, do pH da solução, da temperatura de síntese, do tempo de aquecimento e das propriedades dos estabilizantes utilizados.

1.2. METODOLOGIAS DE SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS

Como já explicado, a síntese de PQs possui duas vertentes: uma *top-down*, baseada na quebra de um material até dimensões nanométricas que se utiliza de métodos físicos, a partir de filmes, como litografia, ablação com laser, ultrassom etc.,

que produzem nanopartículas em grande escala com uma grande dispersividade no tamanho dessas; e outra *bottom-up*, baseada no crescimento de partículas a partir de átomos, moléculas ou clusters até as dimensões nanométricas, permitindo um controle melhor na qualidade e tamanho dos nanocristais. (SATTLER, 2010).

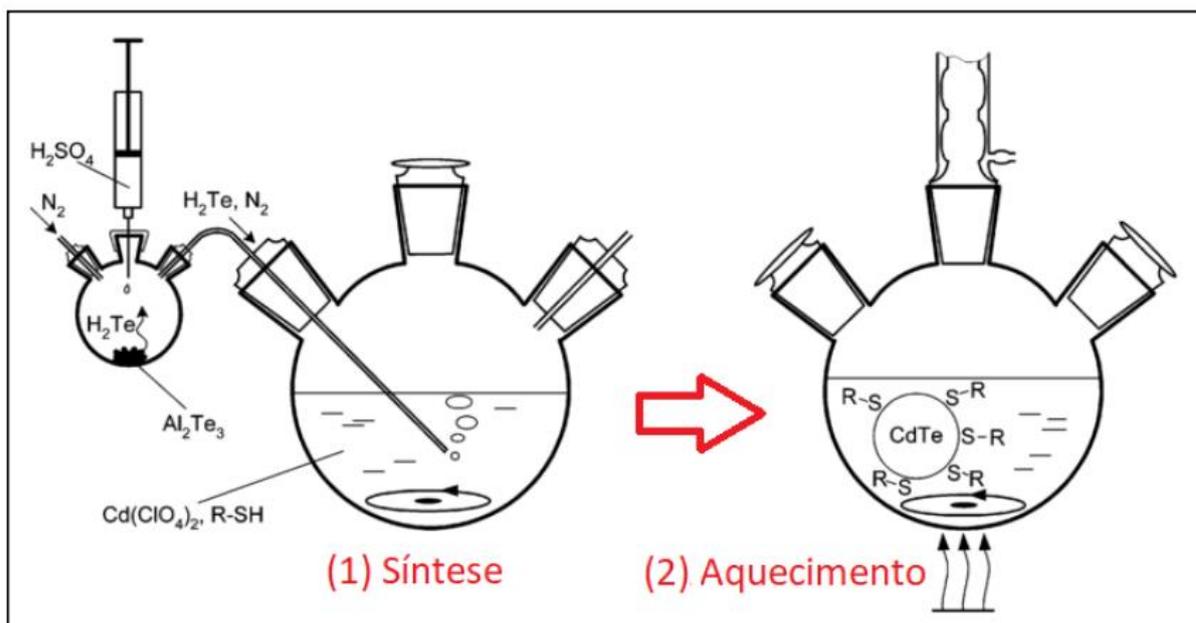
Os precursores na síntese de PQs por metodologias químicas foram Alfassi e Ekimov em 1982. Alfassi *et al.* sintetizaram PQs coloidais de CdS e co-coloides CdS-ZnS misturando os precursores ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ e Na_2S) com o estabilizante molecular de silício diluído. Ekimov *et al.* sintetizaram nanocristais de CdTe e CdSe adicionando, similarmente, os precursores para crescer as partículas em matrizes de vidro. Em ambas as abordagens não apresentaram controle nos tamanhos das partículas. (ALFASSI; BAHNEMANN; HENGLEIN, 1982) (EKIMOV; ONUSHCHENKO, 1982).

Anos mais tarde, alguns autores publicaram seus resultados, embora grande parte dos trabalhos eram difíceis de reproduzir, devido ao grande número de etapas e substâncias (STEIGERWALD *et al.*, 1988; RAJH; MICIC; NOZIK, 1993). Um grande avanço ocorreu em 1993 quando Murray *et al.* sintetizaram PQs de CdS, CdSe e CdTe por uma metodologia com organometálicos. O método consistiu em injetar rapidamente os precursores na forma organometálica (como dimetilcadmio e bis(trimetilsilil)selênio) em solventes orgânicos básicos TOP/TOPO (*trioctylphosphine/trioctylphosphine oxide*) em altas temperaturas (300 °C), obtendo ótimas qualidades dos nanocristais como boa variação do tamanho (2 a 12 nm), monodispersividade e altos rendimentos quânticos (até 80%). (MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993). Entretanto, o principal problema dessa metodologia era o fato de utilizar solventes tóxicos.

Métodos em temperatura ambiente que utilizam solventes orgânicos já vinham sendo bastante estudados na literatura para síntese de PQs, embora apresenta-se estrutura amorfa. Quando em 1999, Wang *et al.* produziram nanopartículas cristalinas de seleneto de bismuto, de cadmio, de estanho, de cobre e de zinco a partir da redução de selênio em pó com o agente redutor KBH_4 em meio de etilenodiamina. Esses PQs expuseram baixa dispersão e tamanhos controláveis de 6 a 30 nm para o ZnSe. Em 2002, surgiu um método simples de síntese aquosa para nanocristais de CdTe. Gaponik *et al.* propuseram uma metodologia com grande redução no número de etapas que consistiu em borbulhar gás H_2Te na solução contendo os precursores de cádmio e o estabilizante, que em seguida foi aquecida para a formação e

maturação das nanopartículas (GAPONIK *et al.*, 2002). Esse método é ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Método aquoso de borbulhamento de H_2Te .



Fonte: GAPONIK *et al.*, 2002. adaptado.

Alguns anos depois, processos eletroquímicos foram largamente utilizados para síntese de nanocristais luminescentes. De início, em 2006, Kovalenko *et al.* produziram PQs de HgTe em meio aquoso e temperatura ambiente. A síntese consistiu em reduzir o telúrio em meio ácido gerando o gás telurídrico que foi canalizado para a solução aquosa contendo os precursores metálicos e um dos estabilizantes (tioglicerol, ácido tioglicólico, L-cisteína, mercaptoetanol e mercaptoetilamina) reagindo e formando os coloides que então recebiam tratamento térmico para maturação dos nanocristais. (KOVALENKO *et al.*, 2006).

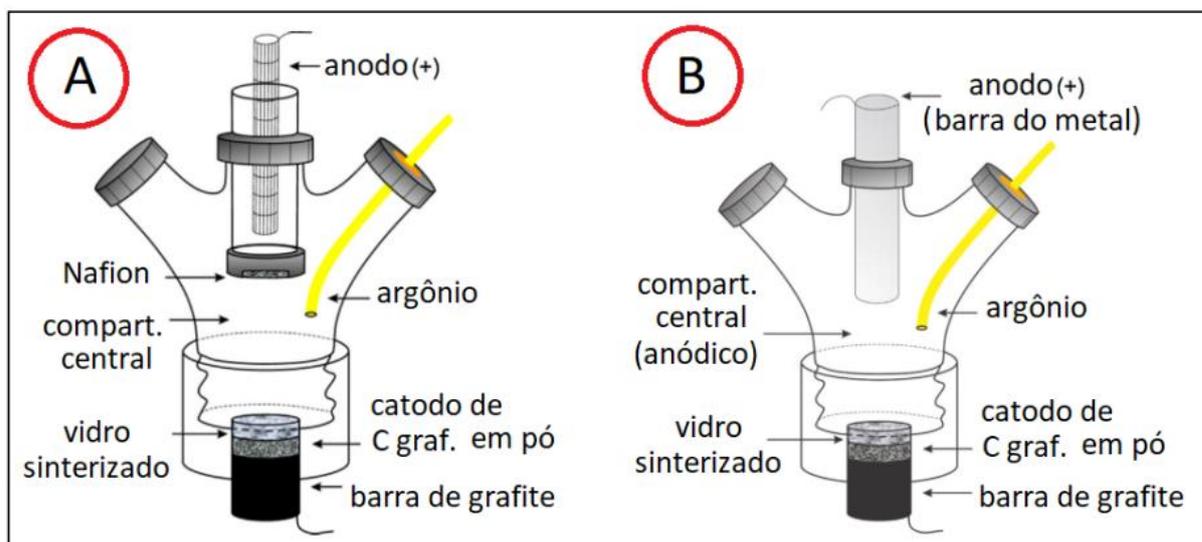
Ribeiro *et al.* descreveram em 2013 um método eletroquímico que consistia em aplicar um potencial constante em célula convencional para síntese de PQs de CdTe em meio aquoso e atmosfera inerte. O telúrio em pó foi reduzido durante no mínimo 30 minutos para gerar os precursores em solução de NaOH, formando Na_2Te e posteriormente foi rapidamente injetado uma solução com Cd^{2+} e estabilizante (ácido mercaptopropiônico) que recebeu tratamento térmico em seguida, gerando os referidos nanocristais. (RIBEIRO *et al.*, 2013).

No ano seguinte, 2014, o mesmo grupo de pesquisa aperfeiçoou o método para sintetizar CdTe e CdSe com o mesmo princípio e célula, mudando o processo de controle de eletrólise para corrente constante, aumentando a eficiência da redução de 18% para 30% e reduzindo o tempo de síntese na redução dos calcogenetos Te e Se de 30 para 20 minutos. (FREITAS *et al.*, 2014)

Recentemente, em 2016, o nosso grupo de pesquisa (PASSOS *et al.*, 2016) desenvolveu uma nova metodologia verde e eletroquímica de única etapa para síntese de PQs luminescentes de CdTe em meio aquoso. Essa metodologia nasceu em 2008 com o surgimento da célula de cavidade e seguiu sendo aprimorada em reações eletroquímicas orgânicas com muito sucesso (AREIAS *et al.*, 2008; VICENTE *et al.*, 2021). A nova metodologia para PQs trouxe a eliminação do transporte de espécies da solução para a superfície do eletrodo (por meio da adsorção prévia do telúrio) e consequentemente aumentou a eficiência na redução de 30% para 50%, diminuiu ainda mais o tempo reacional (de 20 para 10 minutos) e também gerou os PQs em única etapa. O método consistiu em preparar telúrio em pó previamente adsorvido e prensado em eletrodo de grafite em pó, que em redução eletroquímica produziu precursores de telúrio (Te^{2-} e HTe^-) que migraram de uma cavidade para reagir *in situ* com os precursores de cádmio e o estabilizante (ácido mercaptopropiônico) em uma solução aquosa no compartimento central da célula (Figura 10A) (o procedimento de preparação será melhor descrito na seção de procedimento experimental).

Ainda em 2017, publicou-se (FREITAS *et al.*, 2017) a síntese de PQs de cádmio em célula de cavidade, de maneira similar a anterior, mas com avanços na metodologia de síntese de CdSe e CdS (além de CdTe). Esses avanços foram aprimoramentos como a geração e controle dos precursores metálicos *in situ*, eliminando contra-íons dos sais dos precursores (tornando a síntese mais limpa), a célula usada na metodologia é apresentada na Figura 10B.

Figura 10 – Células eletroquímicas de cavidade com ânodo separado por Nafion® (A) e com ânodo de sacrifício (B).



Fonte: FREITAS *et al.*, 2017. Adaptado.

1.3. FOTOCATÁLISE

Considerada um método verde, a fotocatalise acrescentou uma nova dimensão à síntese orgânica evitando o uso de agentes redox e reduzindo etapas de reação, além disso, o uso da luz como fonte de energia torna o procedimento simples e de baixo custo (RITTER, S. 2017). A fotocatalise é um procedimento com alta taxa de reprodutibilidade e economia atômica, o que torna as rotas sintéticas mais eficientes e permite a síntese de moléculas complexas e altamente funcionalizadas (CANDISH, L. *et al.* 2021; LOSTE, *et al.* 2020).

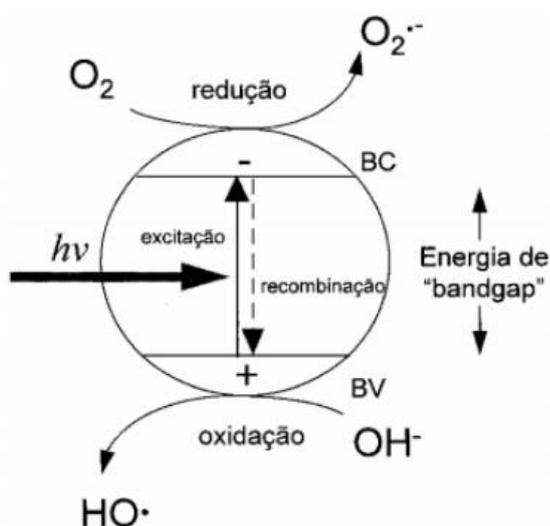
A fotocatalise heterogênea é muito comum em síntese química. Seu princípio consiste na ativação de um catalisador, geralmente sólido, por luz solar ou artificial para geração de radical hidroxila e degradação de contaminantes orgânicos via reações de oxidação e redução (TURKI *et al.* 2015). Diversos compostos podem ser utilizados na fotocatalise heterogênea, como CdS, ZnO, Fe₂O₃, CuS/ZnS (JENSEN, *et al.* 2016; LEE, *et al.* 2016). No entanto, o TiO₂ se destaca devido sua elevada atividade frente a degradação de compostos tóxicos, baixo custo, não toxicidade, baixa solubilidade em água, estabilidade em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação com luz solar (quando dopado com metais), assim como alta estabilidade

estrutural e foto estabilidade (FAGAN *et al*, 2016; JIANG *et al.*, 2017; TRAN *et al*, 2017).

A possibilidade da aplicação da fotocatalise para a descontaminação de águas residuais foi demonstrada pela primeira vez por Pruden e Ollis (1983), que obtiveram total oxidação de clorofórmio através da irradiação de uma suspensão deste composto com TiO₂ por luz UV. Desde então, a fotocatalise heterogênea tem atraído grande interesse de pesquisadores no mundo todo devido ao potencial de aplicação deste método e à destruição de poluentes (Shivaraju *et al.*, 2010).

Atualmente, o mecanismo aceito na comunidade científica caracteriza-se pela iluminação de um óxido semiconductor com luz UV de baixa energia para produzir elétrons fotoexcitados (e^-), os quais migram para a banda de condução, gerando buracos (h^+) na banda de valência como ilustra a Figura 11. Como consequência, esses buracos na banda de valência passam a apresentar potenciais muito positivos, que variam de 2,0 a 3,5 V dependendo do tipo de semiconductor e do pH do meio. Tal potencial é suficiente para gerar radicais hidroxila ($^{\bullet}\text{OH}$) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor. Esses radicais, por sua vez, funcionarão como agentes oxidantes das moléculas orgânicas presentes no meio reacional. Por outro lado, os elétrons deslocados para a banda de condução vão funcionar como agentes redutores ao serem transferidos para as moléculas de oxigênio presentes no meio, gerando radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$. (NOGUEIRA *et. al*, 1998, AHMAD *et al*, 2016).

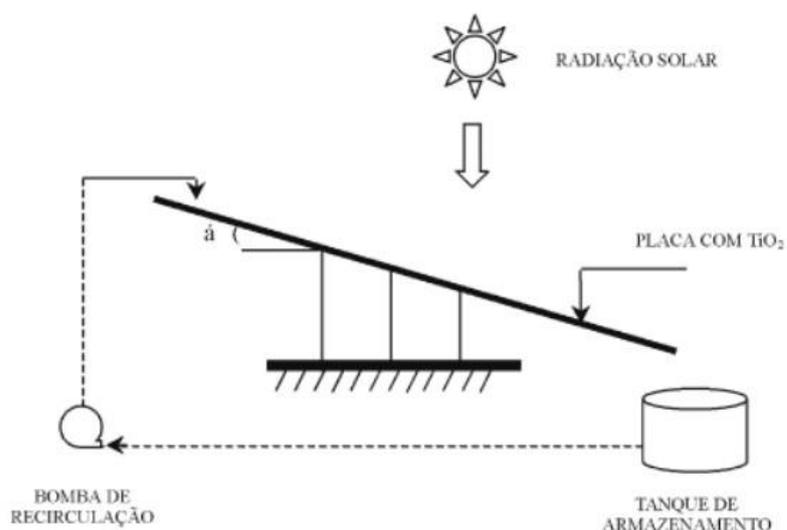
Figura 11 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.



Fonte: NOGUEIRA *et. al*, 1998.

Dentre as aplicações da fotocatalise heterogênea FERREIRA e DANIEL (2004) utilizam dióxido de titânio immobilizado sobre placa de vidro, irradiado por luz solar, para desinfecção de esgoto sanitário secundário. Os ensaios foram realizados utilizando um reator constituído de placa de vidro de 6 mm de espessura e dimensões de 1,20 m de comprimento por 0,54 m de largura sobre a qual foi immobilizado o catalisador dióxido de titânio em área de aproximadamente 0,48 m² (0,96m x 0,50m). O esgoto foi recirculado por bombeamento, como mostra a Figura 12.

Figura 12 – Representação esquemática do experimento para desinfecção de esgoto sanitário.

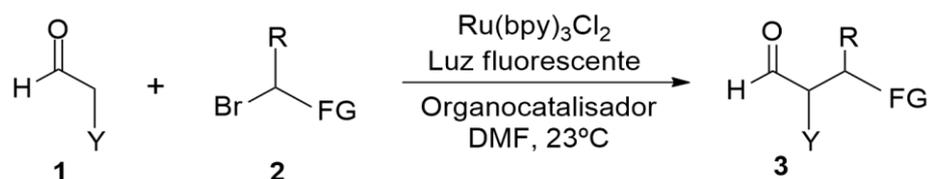


Fonte: FERREIRA e DANIEL, 2004.

Diversos trabalhos já descrevem o uso do TiO₂ em diversas aplicações (AKPAN; HAMEED, 2009; BARNDÖK, *et al.* 2016; BORGES, *et al.* 2016) sendo comumente aplicado na degradação de corantes. O uso de fotocatalisadores em reações orgânicas é uma área de grande interesse, em decorrência das vantagens desses materiais. Além do TiO₂, outra classe de fotocatalisadores de luz visível mais comumente empregados são os complexos polipiridílicos de rutênio(II), irídio(III) e platina(II).

Com relação aos complexos polipiridílicos, NICEWICZ (2008) relatou uma catálise fotorredutora para reação de alquilação assimétrica de aldeídos (1). A reação combina o fotocatalisador de complexo de rutênio com um organocatalisador de imidazolidinona, tornando a reação enantiosseletiva e operacionalmente trivial, com rendimentos que variam entre 63% e 99% (Esquema 1).

Esquema 1 – Reação de alquilação de aldeídos por catálise fotorredutora e organocatalisador. Y, qualquer substituinte orgânico (aril, alquil etc); R, substituinte orgânico genérico; FG, grupo funcional retirador de elétrons.



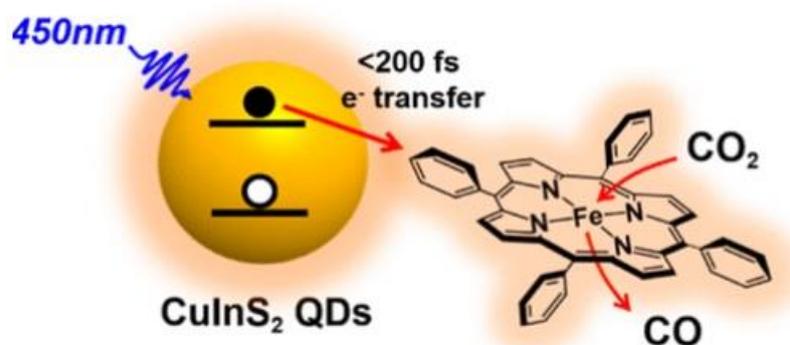
Sobre o uso de complexos como fotocatalisadores, CHEN *et al.* (2016) reportam uma metodologia de síntese empregando complexo de rutênio como fotocatalisador numa reação de cicloadição/aromatização, partindo de éster de tetraidroisoquinolina (**4**) e da *n*-feniletendiimida (**5**), onde obtiveram o produto (**6**) com 91% de rendimento. O éster passa por uma oxidação fotocatalítica à luz visível seguida de uma desprotonação, gerando os intermediários reativos. No processo de aromatização oxidativa, a *n*-bromosuccinimida (NBS) foi identificada pelos autores como agente oxidante ideal.

Esquema 2 – Cicloadição/aromatização oxidativa por fotocatalise em luz visível.



Como alternativa na substituição de complexos como fotocatalisadores, os pontos quânticos (PQs) vem ganhando destaque em reações de síntese orgânica pela eficiência e bons rendimentos em diversas reações. Partindo dos PQs como fotocatalisadores, LIAN *et al.* (2017) descrevem a fotossensibilização do catalisador de cloreto de meso-tetrafenilporfirina de ferro(III) (FeTPP) por PQs coloidais e livres de metais pesados (CuInS₂/ZnS) para reduzir CO₂ em CO usando luz com comprimento de onda de 450 nm. A metodologia empregada mostrou-se eficiente devido às rápidas transferências de elétrons dos PQs para o FeTPP, formando um complexo PQ/FeTPP que promove a redução do CO₂ (Figura 13).

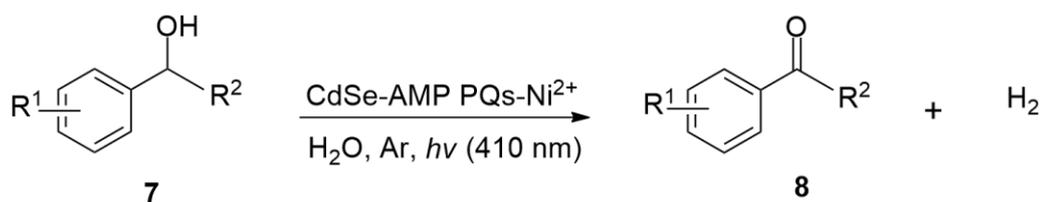
Figura 13 – Representação da fotossensibilização do FeTPP por PQs de CuInS₂/ZnS na redução de CO₂ em CO.



Fonte: LIAN (2017)

Sobre a capacidade oxidativa dos PQs, ZHAO (2017) *et al.* realizam a oxidação seletiva de álcoois (**7**) para aldeídos/cetonas (**8**) que foi alcançada com a ajuda do PQs de CdSe estabilizado pelo ácido 3-mercaptopropiônico (AMP) e luz visível. Ao ser excitado pela luz, o PQ realiza a reação de transferência de elétrons que inicia a oxidação. O radical RS gerado a partir do ânion tiolato adsorvido no CdSe desempenha um papel fundamental ao abstrair o átomo de hidrogênio da ligação C-H do álcool ($R^1CH(OH)R^2$). A reação mostra alta eficiência, boa tolerância a grupos funcionais e alta seletividade.

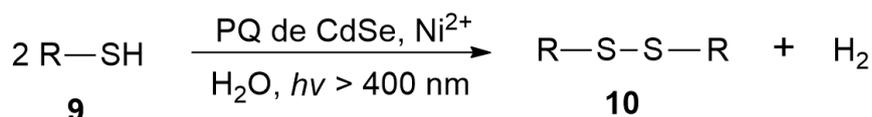
Esquema 3 – Reação de oxidação de álcoois na formação de aldeídos/cetonas fotocatalisadas por CdSe-AMP.



HUANG (2018) *et al.* também reportam uma reação de acoplamento de tióis (**9**) na formação de dissulfetos (**10**) e hidrogênio, usando PQs de CdSe como fotocatalisador. Os produtos foram obtidos com excelente seletividade, com

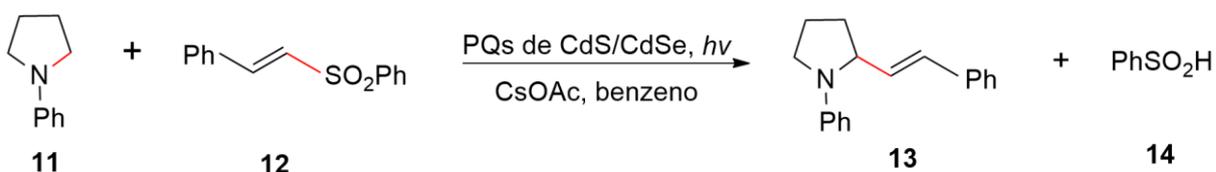
rendimentos que variam entre 83-99% de dissulfetos e 86-99% do hidrogênio molecular (Esquema 4).

Esquema 4 – Reação geral de acoplamento de tióis para formar dissulfetos e geração de hidrogênio; R, qualquer grupo substituinte orgânico.



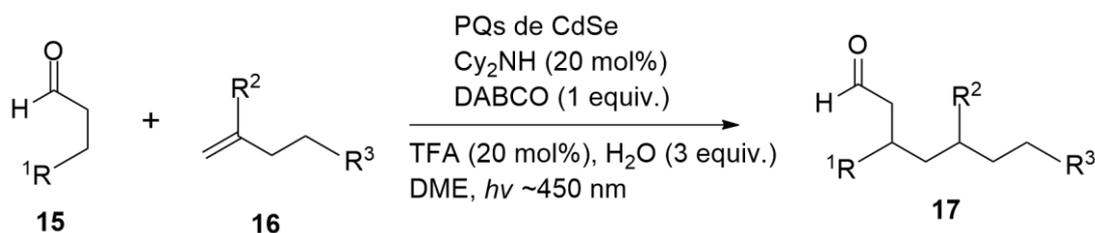
ZHANG (2017) *et al.* utilizaram PQs de CdS/CdSe como fotocatalisadores na formação de ligações carbono-carbono. Como destaque, tem a eficiente reação fotocatalítica de acoplamento carbono-carbono (C-C) entre 1-fenilpirrolidina (PhPyr, **11**) com a respectiva sulfona vinílica (**12**) procedeu suavemente para fornecer aminas alílicas (**13**), que são blocos de construção úteis para a síntese de aminoácidos, alcalóides e agentes terapêuticos (Esquema 5).

Esquema 5 – Reação de acoplamento cruzado fotocatalisada na formação de ligações carbono-carbono.



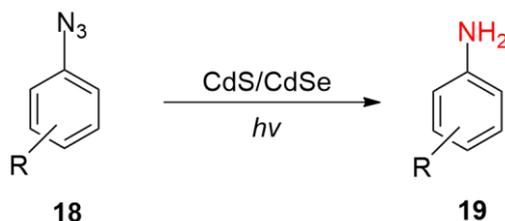
Ainda com relação às reações de ligação carbono-carbono (C-C), CAPUTO *et al.* (2017) realizam reações de β -alquilação com aldeídos (**15**) fotocatalisadas por CdSe, obtendo uma série de moléculas de interesse medicinal, entretanto com rendimentos menores que variaram entre 12-70% a depender da concentração do CdSe na reação. O tempo total de reação também teve influência no resultado, variando entre 20 à 38 horas de reação (Esquema 6).

Esquema 6 – Reação de β -alquilação com aldeídos fotocatalisadas por CdSe. R¹²³ = qualquer grupo substituinte orgânico.



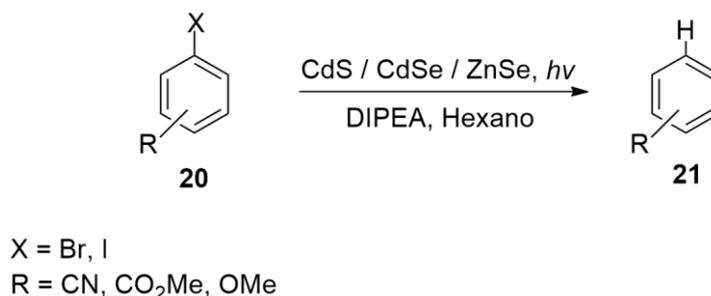
WARRIER (2004) *et al.* descreveram a redução de azidas aromáticas (**18**) a aminas aromáticas (**19**) fotocatalisadas por CdS ou CdSe. Na maioria dos casos, as reações prosseguem com rendimentos quânticos próximos a 0,5, que se aproxima do máximo teórico para um processo de transferência de dois elétrons na reação (Esquema 7).

Esquema 7 – Fotorredução de azidas aromáticas a aminas aromáticas com CdS/CdSe. R, grupos doadores e receptores de elétrons nas posições *orto*, *meta* e *para*.



Além da catálise fotorredutora efetiva para a transformação química acima, os PQs têm sido usados como fotocatalisadores para reduzir haletos de arila (**20**) a intermediários de radical arila ou heteroarila altamente reativos, que podem ser capturados por doadores de átomos de hidrogênio ou usados para reações de formação de ligações C-C na presença de reagentes de captura adequados (Esquema 8).

Esquema 8 – Reação de fotorredução de haletos de arila a radicais arila.



Podemos destacar os recentes avanços da fotocatalise com PQs e luz visível para uma síntese orgânica eficaz. Embora existam poucos exemplos relatados até agora na literatura, acreditamos que os PQs, não apenas limitados aos calcogenetos de Cd, em breve serão a próxima grande classe de fotocatalisadores de alto desempenho para alcançar novas reações de formação de ligações químicas e valiosas transformações químicas de moléculas orgânicas. Além disso, os exemplos relatados necessitam de solventes tóxicos e aditivos para que a reação se complete, o que valida ainda mais nosso método de síntese.

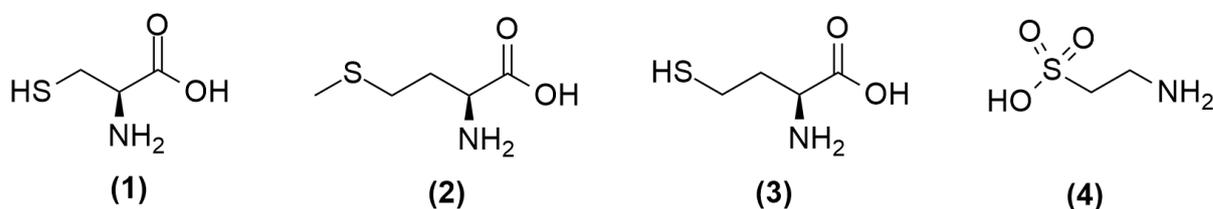
1.4. COMPOSTOS ORGÂNICOS CONTENDO ENXOFRE

Os compostos organossulfurados são aqueles que apresentam em sua estrutura molecular, no mínimo, uma ligação carbono-enxofre. Devido às suas características estruturais e sua reatividade química, podem ser utilizados como intermediários importantes em síntese orgânica (LIU; LIANG; MANOLIKAKES, 2016; RAMIREZ *et al.*, 2016). Além disso, estes compostos são encontrados em diferentes setores da sociedade, atuando como solventes, polímeros, agroquímicos, sendo também utilizados como blocos de construção na síntese de fármacos e moléculas biologicamente ativas (AHMAD; SHAGUFTA, 2015), podendo ser encontrados nos aromas e/ou sabores de determinados alimentos, como milho (BREEDEN; JUVIK, 1992), café (SEMMELOCH; GROSCHE, 1996) e bebidas alcóolicas como vinhos e cervejas (MESTRES; BUSTO; GUASCH, 2000; GUIDO, 2016).

Adicionalmente, compostos orgânicos contendo enxofre como grupos funcionais estão presentes nos aminoácidos (Figura 14), como: Cisteína (1), metionina (2), homocisteína (3) e taurina (4), que são compostos importantes na fisiologia corporal. A cisteína apresenta papel catalítico em muitas enzimas (LEVINE *et al.*,

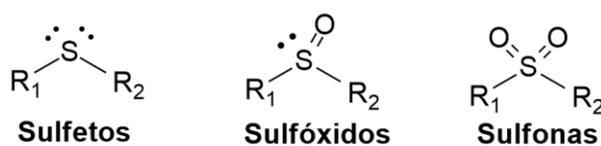
1996). A metionina é considerada um agente redutor endógeno em proteínas (BROSNAN; BROSNAN, 2006; LEVINE *et al.*, 1996). A homocisteína foi descoberta em 1932 por Vicent du Vigneaud após o tratamento da metionina com um ácido forte e está associada a doenças crônicas, tais como Alzheimer (SESHADRI, 2006) e osteoporose (HERRMANN; WIDMANN; HERRMANN, 2005). A Taurina é o maior constituinte da bile que, por sua vez, é essencial na fisiologia cardiovascular e esquelética (SCHAFFER *et al.*, 2010).

Figura 14 – Estrutura química dos aminoácidos contendo enxofre: cisteína (1); metionina (2); homocisteína (3) e taurina (4).



Dentre os principais compostos orgânicos de enxofre utilizados em química orgânica, pode-se destacar os sulfetos, os sulfóxidos e as sulfonas (Figura 15).

Figura 15 – Estrutura geral dos sulfetos, sulfóxidos e sulfonas.



$R_1, R_2 = \text{H, Alquila, Arila}$

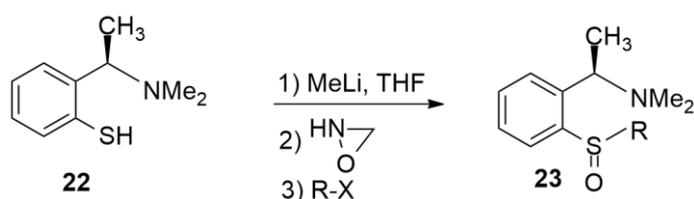
Os sulfetos orgânicos, também conhecidos como tioéteres, são representados pela fórmula estrutural R-S-R' onde R e R' são grupos orgânicos. Na literatura são descritas várias metodologias para a síntese de sulfetos e em geral os métodos clássicos para a obtenção destes compostos envolvem a substituição nucleofílica de álcoois (SANZ *et al.*, 2006), hidrotiolação de alenos (PRITZIUS; BREIT, 2015) ou reações de acoplamento cruzado catalisadas por complexos de paládio (LEE; LEE, 2008; GOMÉZ; GUO; KLEIJ, 2016).

Os sulfóxidos apresentam fórmula estrutural R-(S=O)-R' e são compostos bastante versáteis, apresentando aplicações significativas em química orgânica, como

por exemplo, reações de funcionalização da ligação C-H (PULIS; PROCTER, 2016). Além disso, este grupo funcional também está presente em alguns produtos naturais (AIELLO et al, 2012) e em moléculas biologicamente ativas (WANG et al., 2016).

Diversos métodos para obtenção de sulfóxidos têm sido reportados na literatura. Como exemplo, podemos destacar a reação de substituição nucleofílica de derivados de sulfínila (**22**) utilizando reagentes organometálicos (Esquema 9) (SANDRINELLI; PERRIO; AVERBUCH-POUCHOT, 2002).

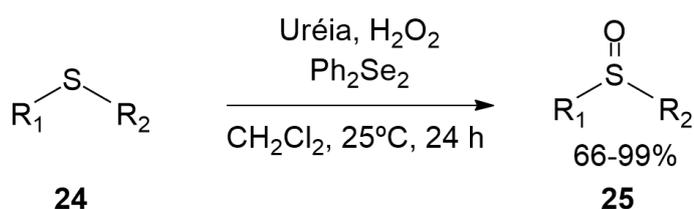
Esquema 9 – Síntese de sulfóxidos utilizando reagentes organometálicos.



R = alquila, alila, benzila
X = MeI, EtI, AlilBr, BnBr

Entretanto, na literatura, o método mais utilizado para a preparação de sulfóxidos é a oxidação dos sulfetos correspondentes, como mostrado no Esquema 10 (PAGE *et al.*, 2016).

Esquema 10 – Síntese de sulfóxidos a partir da oxidação de sulfetos.



R₁, R₂ = alquila, arila

Uma grande limitação das reações de oxidação de sulfetos é a obtenção da sulfona correspondente (R-SO₂-R') como subproduto, a partir da oxidação do sulfóxido intermediário. Geralmente, para que ocorra a oxidação dos sulfetos às sulfonas correspondentes é necessário o uso de condições reacionais mais severas, como temperaturas elevadas, ácidos ou bases fortes, excesso de oxidante e longos

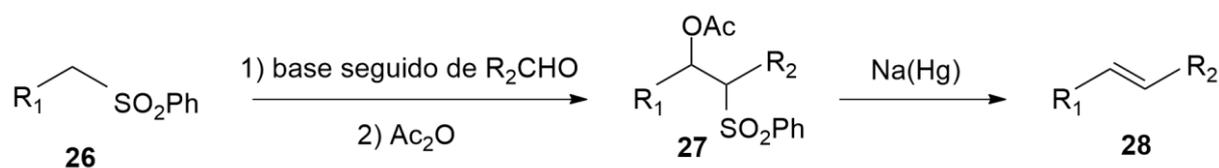
tempos reacionais, demonstrando a necessidade de rotas mais brandas para obtenção desse composto.

1.4.1. Sulfonas

As sulfonas são representadas pela fórmula estrutural R-SO₂-R', onde o átomo de enxofre apresenta estado de oxidação (VI), utilizando ambos os seus pares de elétrons não compartilhados. Esses compostos surgiram como importantes alvos sintéticos nos últimos anos, devido a algumas características: (1) são bons grupos de saída, (2) possuem a capacidade de facilitar a desprotonação na posição alfa, (3) podem estabilizar carbânions adjacentes (SEELIGER; MAYR, 2008), além disso, (4) as sulfonas vinílicas são bons aceptores de Michael (SOLÉ *et al.*, 2017).

Essas características fizeram com que as sulfonas fossem utilizadas em uma variedade de transformações, sendo descritas por alguns autores como “camaleões” químicos (LIU; LIANG; MANOLIKAKES, 2016). Sem dúvida, a reação mais conhecida envolvendo sulfonas é a reação de olefinação de Júlia (YAO *et al.*, 2015), onde alquenos (**28**) podem ser obtidos com elevada estereosseletividade (Esquema 11) (JULIA; PARIS, 1973).

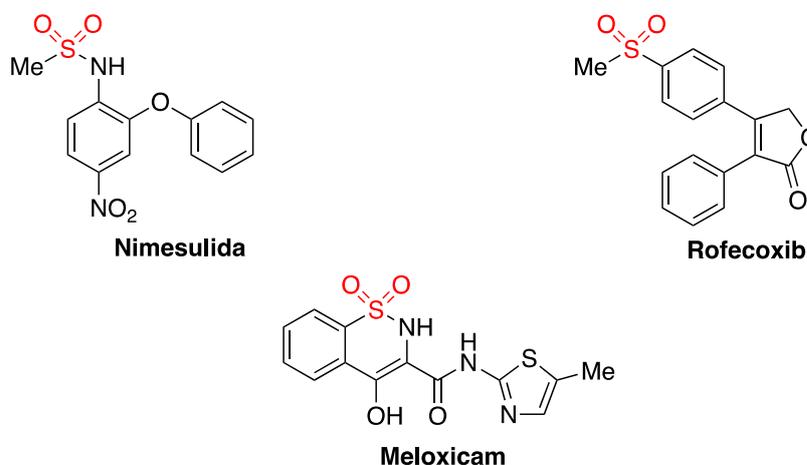
Esquema 11 – Reação de olefinação de Julia.



R₁, R₂ = alquila, arila

Variações dessa reação já foram descritas por outros grupos, (AÏSSA, 2005; DUSSART; GUEYRARD, 2016). As sulfonas apresentam uma característica estrutural que é comum em diversos inibidores da enzima ciclooxigenase-2 (COX-2), que atua nas células e tecidos envolvidos no processo inflamatório (Figura 16). Tais inibidores apresentam atividade anti-inflamatória e possuem menores riscos de complicações adversas, como o desenvolvimento de úlceras gástricas. (TOZKOPARAN *et al.*, 2007).

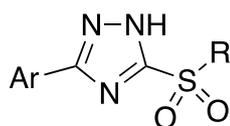
Figura 16 – Estrutura química de agentes anti-inflamatórios.



Fonte: TOZKOPARAN *et al.*, 2007.

Tozkoparan (2007) *et al.* sintetizaram e avaliaram as atividades anti-inflamatória e analgésica de uma série de sulfonas heterocíclicas (Figura 17). Muitos compostos desta série exibiram potencial atividade anti-inflamatória e analgésica com risco mínimo no desenvolvimento de úlcera. (TOZKOPARAN *et al.*, 2007).

Figura 17 - Sulfonil 1,2,4-tiazóis como potenciais agentes anti-inflamatório e analgésico.

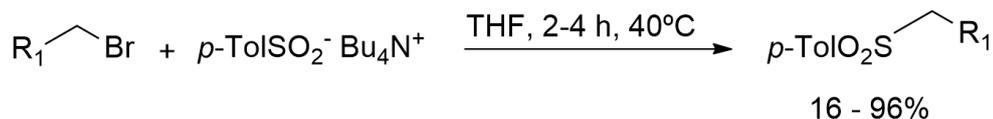


R = arila, alquila

1.4.2. Metodologia de síntese de sulfonas

Com relação as sulfonas alquílicas, em geral, são preparadas a partir da alquilação de sais sulfinato com haletos alquílicos (Esquema 12). (VENNSTRA; ZWANEURG, 1975).

Esquema 12 - Alquilação de sais sulfinato empregando haletos alquílicos e benzílicos.

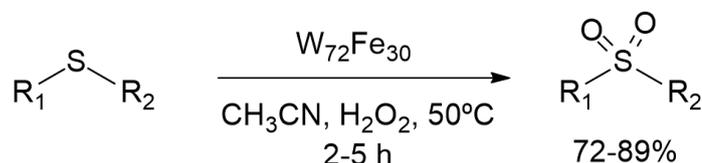


R₁ = alquila, benzila

Os autores também relataram que a reação análoga utilizando um sulfinato de sódio ocorreu de maneira incompleta após 20 horas sob agitação em refluxo, formando apenas 33% do produto desejado.

Em 2015, HADDADI *et al.* descreveram a oxidação seletiva de sulfetos a sulfonas utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante e W₇₂Fe₃₀ como catalisador. As sulfonas foram obtidas com boas taxas de conversão e os autores verificaram que a reação é quimiosseletiva, sendo tolerante a vários grupos funcionais. Além disso, o catalisador é estável, podendo ser reutilizado por até cinco vezes, sem que haja perda da atividade catalítica (Esquema 13) (HADADDI *et al.*, 2015).

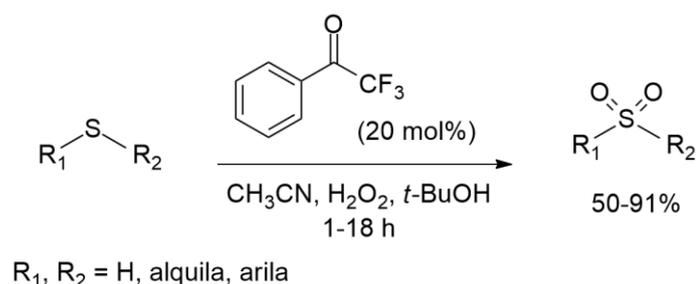
Esquema 13 – Oxidação de sulfetos a sulfonas catalisadas por cápsulas de tungstênio e ferro.



R₁, R₂ = H, alquila, arila

Em 2016, VOUTYRITSA *et al.* descreveram um método catalítico para a obtenção de sulfonas a partir de reações de oxidação usando 2,2,2-trifluoroacetofenona como catalisador e H₂O₂ como agente oxidante. Dependendo das condições reacionais utilizadas, tanto as sulfonas como os sulfóxidos puderam ser obtidos em rendimentos que variaram entre 50-91% (Esquema 14) (VOUTYRITSA; TRIANDAFILLIDI; KOKOTOS, 2016).

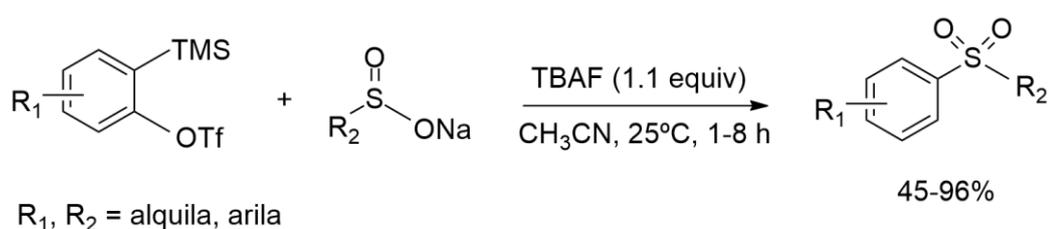
Esquema 14 – Síntese de sulfonas a partir da oxidação de sulfetos com peróxido de hidrogênio.



O segundo método mais utilizado para a síntese de sulfonas é o acoplamento envolvendo sais de ácidos sulfínicos com diferentes eletrófilos. Os sulfinatos são nucleófilos bons e reagem facilmente com eletrófilos de carbono para formar as sulfonas, em geral, em bons rendimentos.

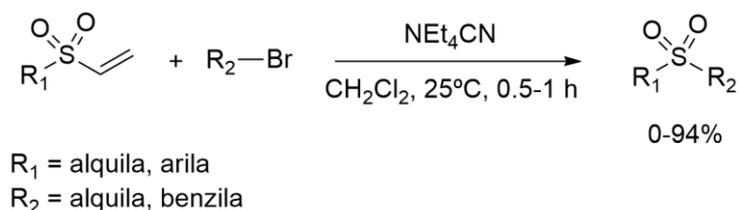
PANDYA e MHASKE (2014) desenvolveram um método eficiente para a síntese de sulfonas a partir da reação entre diferentes sulfinatos de sódio com *o*-silariltriflatos. A reação foi realizada sob condições suaves – sem o uso de metais de transição e sem aquecimento – e as sulfonas desejadas foram obtidas em rendimentos que variaram de 45-96% (Esquema 15) (PANDYA; MHASKE, 2014)

Esquema 15 – Síntese de sulfonas a partir da reação de sulfinatos com *o*-silariltriflatos.



ROY e LEE, no intuito de tornar a síntese de sulfonas alquílicas e benzílicas ambientalmente amigável, descreveram uma metodologia baseada na adição de um cianeto a uma sulfona vinílica. A eliminação de um cianeto vinílico levou a formação do ânion sulfinato, o qual, após ataque a um haleto alquílico ou benzílico levou aos produtos desejados (Esquema 16) (ROY; LEE, 2020).

Esquema 16 – Síntese de sulfonas a partir de sulfonas vinílicas mediada por cianeto.



1.4.3. Metodologia de síntese de β -cetossulfonas

Uma importante classe de sulfonas são as β -cetossulfonas. Estes compostos, derivados das sulfonas, são intermediários sintéticos valiosos na síntese de produtos naturais e de moléculas biologicamente ativas (AHMAD; SHAGUFTA, 2015).

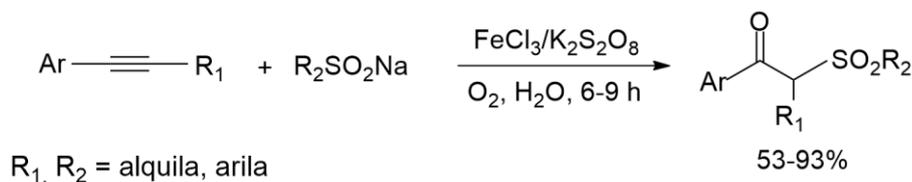
SHI *et al.* descreveram a síntese de β -cetossulfonas catalisadas por FeCl_3 , a partir da reação de alquenos aromáticos com dimetilsulfóxido. A hidrazina foi utilizada como aditivo e oxigênio como oxidante. O método se mostrou eficaz para alguns substratos e as sulfonas desejadas foram obtidas em rendimentos entre 53-82% após 36 horas (Esquema 17) (SHI *et al.*, 2014).

Esquema 17 – Oxossulfonilação de alquenos com DMSO, catalisada por ferro.



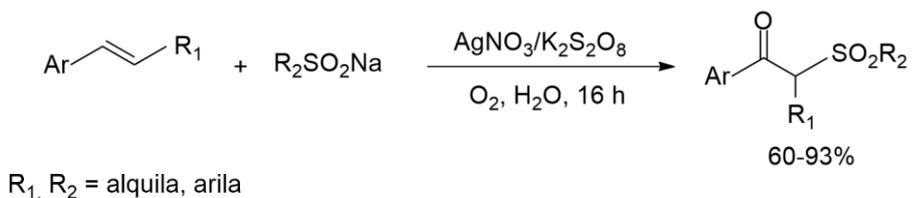
Em 2014, SINGH *et al.* descreveram a síntese de β -cetossulfonas a partir da reação de alquinos com sulfinatos de sódio através de um mecanismo radicalar, utilizando persulfato de potássio como oxidante e cloreto de ferro (III) como catalisador (Esquema 18). A reação foi realizada em água e as sulfonas foram obtidas em rendimentos que variaram de bons a excelentes (SINGH; CHAWLA; YADAV, 2014).

Esquema 18 – Oxossulfonilação de alquinos catalisada por ferro.

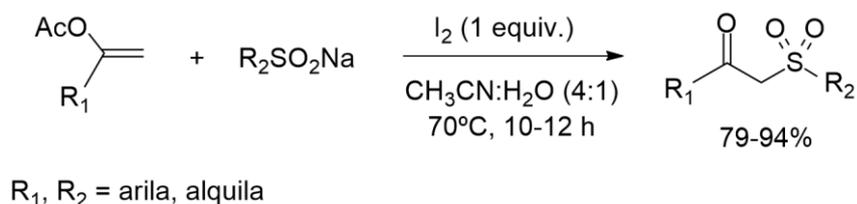


Os autores também reportaram naquele mesmo ano a síntese de β -cetossulfonas a partir da oxossulfonilação de alquenos em água. Neste caso, foi utilizado nitrato de prata como catalisador e persulfato de potássio como oxidante. A reação foi realizada à temperatura ambiente e as sulfonas foram obtidas em bons rendimentos após 16 horas (Esquema 19) (SINGH; CHAWLA; YADAV, 2014).

Esquema 19 – Oxossulfonilação de alquenos catalisada por nitrato de prata.



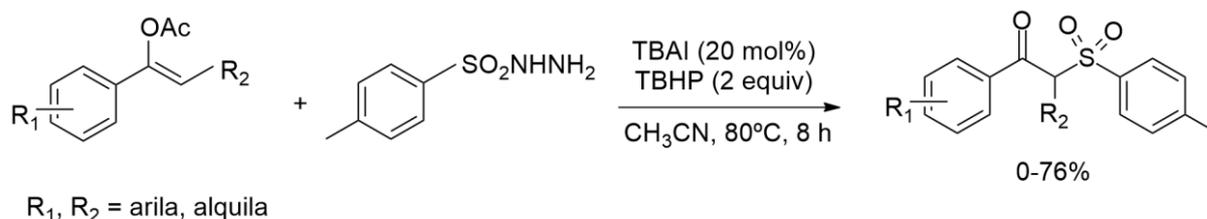
YADAV (2016) *et al.* relataram a conversão de acetatos enólicos nas β -cetossulfonas correspondentes utilizando sulfinatos de sódio em uma reação promovida por iodo molecular (I_2) em acetonitrila/água (Esquema 20). A reação foi realizada a 70 °C num intervalo de tempo entre 10 e 12 horas. (YADAV; SRIVASTAVA; YADAV, 2016).

Esquema 20 – Conversão de acetatos enólicos em β -cetossulfonas.

Uma vez que a utilização de halogênio molecular não é recomendável pela toxicidade destes, TANG (2015) *et al.* desenvolveram uma metodologia onde o iodo molecular foi substituído pelo TBAI, um sal solúvel em solventes orgânicos utilizando

como agente oxidante o TBHP para geração *in situ* de iodo molecular (Esquema 21). O agente sulfonilante utilizado foi a sulfonilidrazina e a reação se procedeu durante 8 horas sob refluxo (TANG *et al.*, 2015).

Esquema 21 – Síntese de β -cetossulfonas a partir da geração *in situ* de iodo molecular.



Como pode ser observado, as metodologias de síntese de sulfonas e β -cetossulfonas descritas ocorrem a partir da utilização de solventes orgânicos, metais pesados, halogênio molecular, agentes oxidantes, catalisadores ou materiais de partida de difícil obtenção.

Portanto, os PQs de cádmio foram empregados como fotocatalisadores de baixo custo para formação de sulfonas arílicas e alquílicas, bem como β -cetossulfonas, utilizando somente água como solvente, sem adição de qualquer aditivo, desenvolvendo assim uma nova rota sintética sustentável e que respeita os parâmetros da química verde.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de uma nova metodologia para promover a síntese de sulfonas e β -cetossulfonas, a partir da reação de sulfonilação de haletos orgânicos com sais de sulfinato sódio, empregando-se pontos quânticos de calcogenetos de cádmio como fotocatalisadores.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe estabilizados por cisteamina (Cys) e ácido 3-mercaptopropiônico (AMP) utilizando metodologia eletroquímica desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa;
- Realizar a caracterização desses pontos quânticos por Espectroscopia de UV-vis, Espectroscopia de Emissão, Difractometria de raios-X (DRX), Potencial Zeta, Microscopia Eletrônica de Transmissão em alta resolução (HRTEM), espectroscopia de energia dispersiva por raio-X (EDS) e Voltametria Cíclica (VC).
- Estudar as condições reacionais mais apropriadas para a síntese de sulfonas e β -cetossulfonas fotocatalisadas por pontos quânticos de calcogenetos de cádmio;
- Realizar reações de sulfonilação utilizando diferentes haletos orgânicos e sulfinatos de sódio;
- Identificar e caracterizar com Cromatografia a Gás (CG-Fid), Cromatografia a Gás acoplada com espectro de massas (CGEM) e RMN de ^1H e ^{13}C as sulfonas e β -cetossulfonas sintetizadas.

3. METODOLOGIA

3.1. SOLVENTES E REAGENTES

Os reagentes obtidos comercialmente foram utilizados sem qualquer etapa de purificação. Os solventes obtidos comercialmente foram purificados de acordo com métodos descritos na literatura (ARMAREGO; CHAI, 2013). Acetato de etila foi destilado na presença de K_2CO_3 . O hexano foi destilado na presença de CaH_2 .

Dos reagentes comerciais foram utilizados: α -bromoisobutirato de etila ($C_6H_{11}O_2Br$), Sigma Aldrich 99%; 2-bromopiridina (C_5H_4NBr), Sigma-Aldrich 99%; 2-bromopropionato de etila ($C_5H_9O_2Br$), Sigma Aldrich 99%; Bromobenzeno (C_6H_5Br), Sigma-Aldrich 99%; Brometo de alila (C_3H_5Br), Sigma-Aldrich 99%; Brometo de benzila (C_7H_7Br), Sigma Aldrich 99%; Bromoacetato de etila ($C_4H_7O_2Br$), Sigma Aldrich 99%; Brometo de propargila (C_3H_3Br), Sigma-Aldrich 99%; Cloreto de benzila (C_7H_7Cl), Sigma Aldrich 99%; *p*-toluenossulfonato de sódio ($C_7H_7SO_2Na$), Sigma Aldrich P.A.; Sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro P.A., Moderna.

Os solventes utilizados foram: Acetato de etila ($CH_3COOCH_2CH_3$) P.A., NEON; Diclorometano (CH_2Cl_2) P.A., Dinâmica 99,5%; Clorofórmio-d ($CDCl_3$), ACROS ORGANICS 99,6%; Hexano (C_6H_{14}) P.A., NEON. Na etapa de extração dos produtos os solventes foram evaporados em um rotaevaporador BÜCHI Rotavapor® R-210 acoplado a uma bomba de vácuo Vacuubrand PC 3001 Vario e o solvente remanescente foi eliminado utilizando uma bomba de auto vácuo da Edwards modelo RV3.

3.2. IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

Os cromatogramas foram obtidos em um cromatógrafo a gás modelo Varian CP 3380 Gas Chromatograph com coluna capilar DB-5 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m. Os parâmetros experimentais utilizados para injeção das amostras no cromatógrafo a gás foram: temperatura do detector de 290 °C, temperatura do injetor de 240 °C e temperaturas do forno de 60 °C (inicial) e 220 °C (final) com taxa de 10 °C.min⁻¹, com tempo de cada injeção de 30 minutos. O Nitrogênio com grau de pureza 99,999% foi empregado como gás de arraste. A relação entre os picos do cromatograma

observados e as substâncias foi feita a partir da análise do cromatograma padrão dos reagentes.

Os espectros de massas foram obtidos a partir de um espectrômetro de massas com ionização eletrônica da Thermo Scientific modelo ISQ 7000 singles quadrupole acoplado ao cromatógrafo a gás (EMCG) da Thermo Scientific modelo Trace 1310 com coluna capilar TG-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Os parâmetros experimentais utilizados para injeção das amostras no EMCG foram: temperatura do detector de 330 °C, temperatura do injetor de 250 °C, temperaturas do forno de 60 °C (inicial) e 240 °C (final) com taxa de 10 °C.min⁻¹, tempo de cada injeção de 30 minutos. O gás Hélio 5.0 analítico foi utilizado como gás de arraste.

Os espectros de RMN ¹H e ¹³C (400 e 100 MHz) foram obtidos através de um espectrômetro Varian modelo URMNS 400 MHz utilizando CDCl₃ como solvente. Os deslocamentos químicos (δ) para os sinais ¹H foram expressos em ppm, relativos ao padrão interno de tetrametilsilano (TMS). As constantes de acoplamento (J) entre os prótons foram expressas em Hz. Os deslocamentos químicos para os sinais de ¹³C foram relativos ao pico residual do solvente.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS

Os espectros de absorção UV-vis foram realizados em cubetas de quartzo utilizando um espectrofotômetro modelo Agilent 8453 UV-vis. Pelo ajuste matemático para o semicondutor de *gap* direto, e extrapolação linear, obteve-se o valor do *band gap* óptico.

Os espectros de emissão de PQs CdX foram registrados usando um espectrofluorômetro, modelo Fluorolog3 Horiba Jobin Yvon (com fenda de excitação e emissão de 3 mm) a $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm. As curvas resolvidas no tempo de fotoluminescência foram realizadas em $\lambda_{\text{exc}}: 339$ nm (Nanoled - Horiba), observando-se a emissão máxima para cada amostra.

A caracterização estrutural do ponto quântico foi desenvolvida por difração de raios X (DRX) modelo (D8 Advance - Rigaku), utilizando a linha Cu ka: 1,5418 Å, 2 θ faixa de 10° a 80°, em passos de 0,02°. Os nanocristais foram precipitados na proporção 1:1 de acetona/solução coloidal, submetidos a centrifugação (30 min, 6000

rpm). O precipitado foi imobilizado em PVA (álcool polivinílico) e armazenado sob atmosfera seca.

Medidas de potencial Zeta foram realizadas com as suspensões coloidais utilizando o equipamento Zetaplus (Brookhaven Instruments) para medir o tamanho da contribuição do colóide em adição à camada orgânica do material. O equipamento usa a técnica de eletroforese de laser doppler (35-mW, $\lambda = 660$ nm).

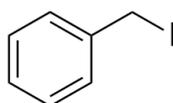
As imagens em escala nanométrica foram obtidas através do microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (*high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) Tecnai G2-20- FEI com uma voltagem de aceleração de 200 kV. A espectroscopia de energia dispersiva por raio-X (*energy dispersion microscopy*, EDS) foi realizada para as amostras durante a análise de HRTEM. A preparação das amostras para as análises de HRTEM consistiu no gotejamento de uma gota da solução coloidal sobre um grid poroso de níquel revestido com um filme de carbono (holey carbon). O tamanho médio das nanopartículas e a distribuição de tamanhos foi obtida através da análise das imagens de HRTEM e contagem de 500 partículas aleatórias de cada sistema para cada sistema estudado, utilizando o programa de processamento de imagens ImageJ (version 1.50b, domínio público, National Institutes of Health).

As medições de voltametria cíclica foram realizadas em temperatura ambiente, usando um potenciostato/galvanostato modelo Metrohm Autolab PGSTAT128N e o software NOVA 2.0. O potencial de pico de oxidação, E_{pox} , e o potencial de pico de redução, E_{pred} , foram determinados usando uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos. O eletrólito usado foi uma solução de Na_2SO_4 0,01 mol.L⁻¹ pH 5,5. Todos os valores de potencial eram relativos ao eletrodo de referência Ag/AgCl (solução de KCl 3,0 mol.L⁻¹). O disco de carbono vítreo (3 mm de diâmetro) foi usado como eletrodo de trabalho e polido com pasta de diamante de 1 μm ; foi utilizado um fio de platina como contraeletrodo. A varredura CV foi iniciada na região catódica, de 0,0 V até -1,8 V e invertida para a região anódica até 1,8 V, e interrompida em 0,0 V. A taxa de varredura foi de 50 mV.s⁻¹.

3.4. SÍNTESE DO IODETO DE BENZILA

O iodeto de benzila pode ser obtido através de diferentes métodos descritos na literatura (DIPARJUN; TRIDIB; LALTHAZUALA, 2015; KHAZDOOZ *et al*, 2015). O método escolhido (ALVAREZ-MANZANEDA *et al*, 2005) consiste na adição de trifetilfosfina (3.3 mmol, 866 mg) em diclorometano (10 mL), seguido da adição de iodo ressublimado (3.3 mmol, 837 mg) sob temperatura ambiente e agitação constante por 5 minutos. Em seguida, foi adicionado álcool benzílico (3.2 mmol, 346 mg) em diclorometano (5 mL) que seguiu sob agitação por mais 1h.

Após o término da reação, um produto com aspecto oleoso de coloração amarela foi obtido após lavagem com solução de bicarbonato de sódio 5% (15 mL) e seco com sulfato de sódio. O produto foi purificado por cromatografia em coluna, usando hexano como fase móvel, seguindo de sua caracterização por RMN.



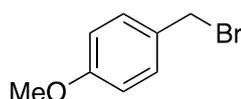
Iodeto de benzila: líquido viscoso amarelo. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7,36 (d, 2H, $J = 6,8\text{Hz}$), δ 7,29-7,21 (m, 3H), δ 4,43 (s, 2H); RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 5,72, 127,81, 128,67, 128,75, 139,21.

3.5. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE BROMETOS BENZÍLICOS

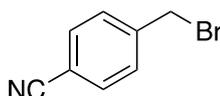
Em um balão de fundo redondo de 125 mL contendo uma solução do aldeído benzílico (5 mmol) em metanol (5 mL) a $0\text{ }^\circ\text{C}$, adicionou-se, em pequenas porções, o boroidreto de sódio (5 mmol, 189 mg). Assim que a adição do boroidreto de sódio foi completada, o balão foi retirado do banho de gelo e a mistura foi deixada sob agitação por 1 hora. Após o término da reação, o solvente foi removido sob pressão reduzida, em seguida, foi adicionado solução de HCl 3% (10 mL) e a reação foi extraída com diclorometano (2 x 10 mL). A fase orgânica foi seca sob Na_2SO_4 e concentrada sob pressão reduzida. O álcool benzílico correspondente foi obtido sem purificação adicional.

Em seguida, o balão contendo o álcool benzílico foi dissolvido em diclorometano (15 mL) e resfriado em um banho de gelo. Uma solução de tribrometo

de fósforo (5 mmol, 475 μ L) em diclorometano (5 mL) foi adicionada gota a gota, com auxílio de um funil de adição. Ao final da adição, o banho de gelo foi removido e a mistura foi deixada sob agitação por 4 horas. A reação foi monitorada por placa de CCD e após o término, foi adicionado lentamente água destilada gelada (30 mL). A fase orgânica foi separada e o solvente foi removido sob pressão reduzida para levar aos brometos **1b-c**, sem a necessidade de posterior purificação.



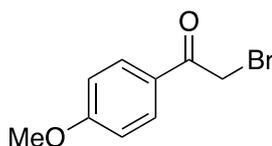
1-(bromometil)-4-metoxibenzeno (1b): (90%, 904 mg); óleo marrom, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.33 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.51 (s, 2H), 3.81 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 159.8, 130.6, 130.0, 114.3, 55.4, 34.1.



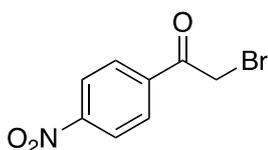
4-(bromometil)benzonitrila (1c): (87%, 853 mg); sólido branco, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.63 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.47 (s, 2H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 142.9, 132.7, 129.8, 118.5, 112.2, 31.6.

3.6. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE α -HALOCETONAS

Em um balão de fundo redondo de 25 mL contendo uma solução da acetofenona correspondente (5 mmol) em acetato de etila (5 mL) sob atmosfera inerte e protegido da luz, foi adicionado *N*-bromosuccinimida (5 mmol, 890 mg). A mistura foi deixada sob agitação por 4 horas. Ao término da reação, a mistura foi filtrada e lavada com solução 1M de K_2CO_3 (5 mL), solução saturada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5 mL) e água (2 x 5 mL). A fase orgânica foi seca sob Na_2SO_4 e filtrada. O solvente foi removido sob pressão reduzida, levando a formação dos compostos **4b-c**, sem a necessidade de purificação posterior.



2-bromo-1-(4-metoxifenil)etan-1-ona (4b): (83%, 950 mg); sólido marrom, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.94 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.38 (s, 2H), 3.85 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 189.9, 164.1, 131.3, 126.8, 114.0, 55.5, 30.8.



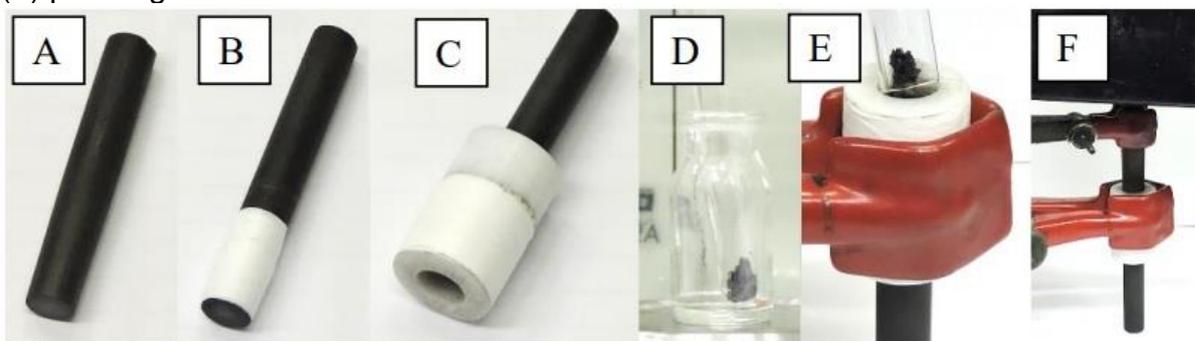
2-bromo-1-(4-nitrofenil)etan-1-ona (4c): (85%, 1037 mg); sólido marrom, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.15 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.47 (s, 2H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 190.0, 150.7, 138.4, 130.2, 124.1, 30.4.

3.7. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS (CdS, CdSe e CdTe).

O experimento para síntese eletroquímica de pontos quânticos (PQs) de cádmio estabilizados com cisteamina (Cys) ou ácido mercaptopropiônico (AMP) foi realizado seguindo os passos seguintes, onde em todos eles foram utilizados uma célula de cavidade eletroquímica (PASSOS *et al*, 2016).

Primeiro, uma barra de grafite (Figura 18A) foi parcialmente envolvida com fita Teflon® (Figura 18B) e fixada no interior da cavidade de uma base de Teflon® deixando 6 mm de profundidade (Figura 18C). Em um pequeno tubo de ensaio foram pesados 50 μmol do calcogênio (S = 1,6 mg; Se = 4,0 mg; Te = 6,5 mg) e grafite em pó (50 mg) (Figura 18D). Esses foram misturados vigorosamente com espátula. A mistura foi colocada na cavidade (Figura 18E) e prensada com outra barra de grafite por 10 min sob 3 kg (Figura 18F), originando o catodo.

Figura 18 – Montagem do catodo: (A) barra de grafite, (B) barra com fita Teflon®, (C) base (cavidade de Teflon®), (D) pesagem do calcogênio e grafite, (E) transferência, (F) prensagem.

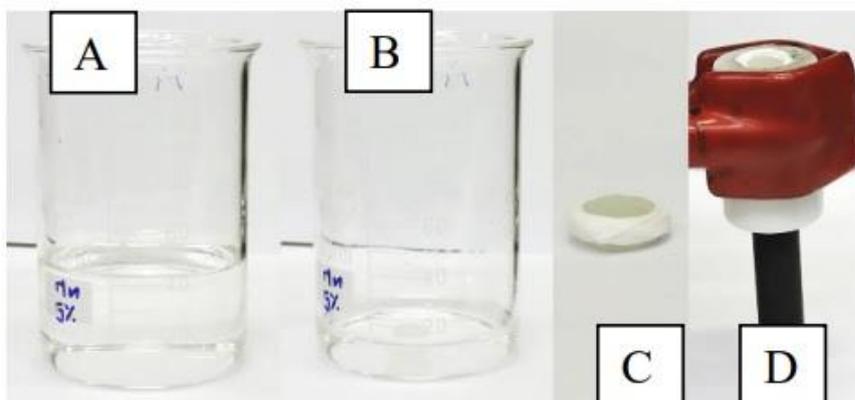


Fonte: autoria própria

Em seguida, em um béquer de 50 mL foi pesado o cloreto de cádmio (0.25 mmol, 46 mg) que foi dissolvido em água destilada (5 mL). Em outro recipiente foi pesada a Cisteamina (0.6 mmol, 68 mg, ou 0.3 mmol, AMP 26 μ L), onde foi realizada a mesma etapa de dissolução com água destilada (5 mL). As soluções foram misturadas e mantidas sob agitação. O pH da solução foi corrigido para 6 com uma solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹. O eletrólito usado na reação foi o cloreto de sódio (NaCl 0,02 mol) que foi pesado e adicionado na solução anterior e mantida sob agitação por 5 minutos.

Posteriormente, foi preparada uma solução saturada de NaCl com volume aproximado de 30 mL (Figura 19A). Um vidro sinterizado de mesmo diâmetro da cavidade da base de teflon foi adicionado dentro da solução e sonicado por 10 minutos, em temperatura ambiente, para retirar as bolhas de ar (Figura 19B), em um sonicador modelo 1510 da Branson. Foram adicionadas duas gotas da solução de eletrólito no catodo, para umedecer e facilitar a migração de espécies solúveis em água. Depois o vidro sinterizado foi parcialmente envolvido com fita Teflon® em suas laterais (Figura 19C) e fixado na cavidade sobre o catodo (Figura 19D), permitindo a passagem de íons e impedindo a passagem de grafite para o compartimento central (anódico).

Figura 19 – Solução de eletrólitos (A), banho do vidro sinterizado (B), envolvimento do vidro sinterizado (C) e sua fixação na cavidade (D).

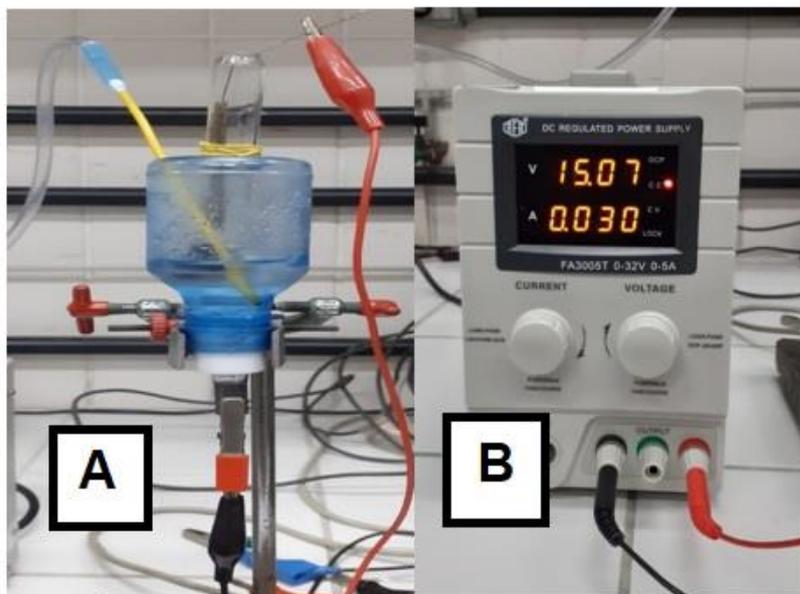


Fonte: autoria própria.

A base foi parcialmente envolvida com fita Teflon® para a fixação da garrafa posta com a “boca” virada para baixo. A solução foi então transferida para a célula pelo orifício do anodo (Figura 20A).

Uma rede de aço inox foi utilizada como anodo e mantida no interior de um compartimento de vidro separado (tubo de vidro contendo uma membrana de troca iônica do tipo Nafion®), o qual foi colocado no interior da célula pelo fundo da garrafa, mantendo então contato com a solução de NaCl. Uma fina mangueira foi inserida na solução através de outro orifício para borbulhar argônio na solução durante 5 min antes do início da eletrólise (Figura 20A). A eletrólise foi realizada com o auxílio de uma fonte de energia, modelo DC Regulated Power Supply FA3005T (Figura 20B) onde os cabos do aparelho foram conectados no catodo (preto, negativo) e anodo (vermelho, positivo). O procedimento de eletrólise foi executado com os seguintes parâmetros: corrente constante de 30 mA e tempo de 510 s, ou seja, carga $Q = i \times t = 15,3 \text{ C}$, já contando com o excesso de carga de 50%, necessário para completa redução e expulsão do calcogeneto gerado no compartimento catódico (Figura 20B).

Figura 20 – Fotografias dos aparelhos usados para as sínteses de PQs. Célula de cavidade montada, com a solução de estabilizante e pH corrigido (A); para procedimento de eletrossíntese, redução do calcogênio (B).



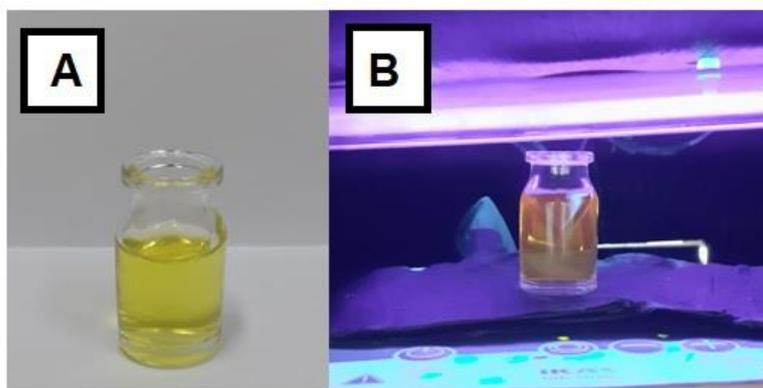
Fonte: autoria própria.

Após a eletrólise, o pH da solução foi verificado mais uma vez sendo necessário mantê-lo na faixa inicial de 6. Por fim, a solução foi transferida para um balão de fundo redondo onde foi realizado o tratamento térmico da solução, que foi mantida sob agitação em um banho de óleo com temperatura de 95°C. O tratamento térmico durou 30 minutos para CdS-Cys, CdS-MPA, CdSe-Cys e CdSe-MPA e 10 minutos para os pontos quânticos de CdTe-Cys e CdTe-MPA. Por fim, a solução foi guardada em um recipiente e armazenada na geladeira.

3.8. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE SULFONAS E β -CETOSSULFONAS CATALIZADAS POR PONTOS QUÂNTICOS

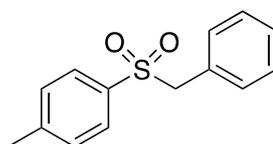
Em um frasco de vidro com volume de 10 mL contendo o sulfinato de sódio **2a-d** (0,5 mmol) e o haleto orgânico/ α -halocetona em questão **1a-k** (0,56 mmol), adicionou-se a solução de CdSe-Cys (6 mL) (Figura 21A). A mistura foi mantida sob agitação na presença de radiação UV com comprimento de onda de 365 nm (Figura 21B).

Figura 21 – Sistema reacional para síntese de sulfonas e β -cetossulfonas (A); reação fotocatalisada com luz UV (B).

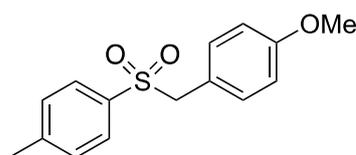


Fonte: autoria própria.

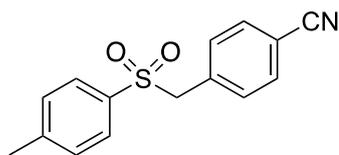
Ao término da reação, a mistura foi diluída com água (10 mL) e lavada com diclorometano (3 x 10 mL) em um funil de separação. A fase orgânica foi seca sob Na_2SO_4 , filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida para levar à formação dos compostos **3a-n** e **5a-c** sem a necessidade de purificação posterior.



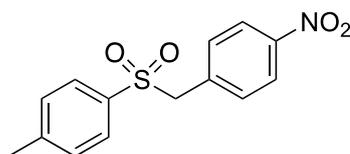
1-(benzilsulfonyl)-4-metilbenzeno (3a): sólido branco, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.50 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.35 – 7.20 (m, 5H), 7.09 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.29 (s, 2H), 2.42 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 144.8, 135.1, 131.0, 129.6, 128.8, 128.8, 128.7, 128.4, 63.0, 21.6.



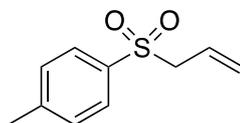
1-metoxi-4-(tosilmetil)benzeno (3b): sólido marrom claro, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.50 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.78 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.22 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.41 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 160.1, 144.7, 135.2, 132.1, 129.6, 128.8, 120.3, 114.1, 62.4, 55.4, 21.7.



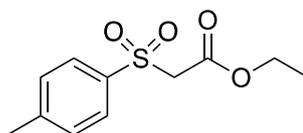
4-(tosilmetil)benzonitrila (3c): sólido branco, RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7.57 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.33 (s, 2H), 2.44 (s, 3H). RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 145.4, 132.4, 131.7, 130.0, 128.7, 62.7, 21.6.



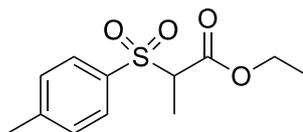
1-nitro-4-(tosilmetil)benzeno (3d): sólido branco, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.14 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.35 – 7.28 (m, 4H), 4.39 (s, 2H), 2.45 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 148.2, 145.6, 135.6, 134.7, 131.9, 130.0, 128.7, 123.8, 62.4, 21.7.



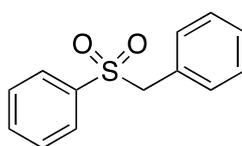
1-(alilsulfonil)-4-metilbenzeno (3e): óleo amarelo claro, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.70 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 5.74 (ddt, J = 17.2, 10.0, 7.2 Hz, 1H), 5.28 (d, J = 10.0 Hz, 1H), 5.11 (d, J = 17.2, 1H), 3.76 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 144.8, 135.3, 129.7, 128.5, 124.8, 124.6, 60.9, 21.6.



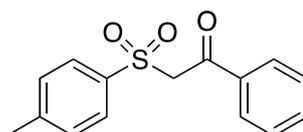
2-tosilactato de etila (3g): óleo amarelo claro, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.18 – 4.10 (m, 4H), 2.45 (s, 3H), 1.19 (t, J = 7.1 Hz, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 162.5, 145.5, 135.7, 129.8, 128.5, 62.3, 61.0, 21.7, 13.8.



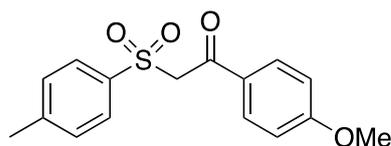
2-tosilpropionato de etila (3h): óleo amarelo claro, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.09 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.00 (q, $J = 7.6$ Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.52 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.14 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 166.4, 145.4, 134.0, 129.7, 129.4, 65.5, 62.2, 21.7, 13.9, 11.9.



(benzilsulfonyl)benzeno (3l): sólido branco; RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.59 – 7.48 (m, 3H), 7.37 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.18 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.24 (s, 2H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 137.9, 133.8, 130.9, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 128.2, 63.0.

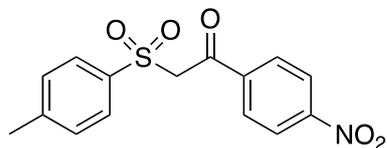


1-fenil-2-tosiletan-1-ona (5a): sólido amarelo, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.94 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.61 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.72 (s, 2H), 2.44 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 188.3, 145.5, 135.9, 134.4, 129.9, 129.4, 128.9, 128.7, 63.7, 21.8.



1-(4-metoxifenil)-2-tosiletan-1-ona (5b): sólido marrom, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.91 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.92 (d, J

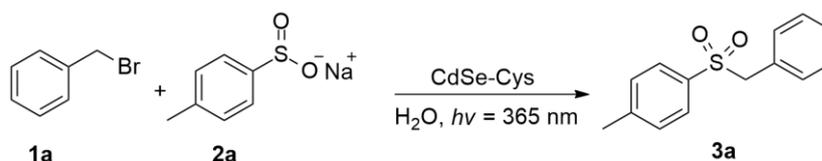
= 9.2 Hz, 2H), 4.67 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 2.42 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 186.4, 164.5, 145.2, 135.9, 131.9, 129.8, 128.9, 128.5, 114.0, 63.4, 55.6, 21.7.



1-(4-nitrofenil)-2-tosiletan-1-ona (5c): sólido amarelo claro, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.31 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.76 (s, 2H), 2.45 (s, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 187.2, 150.9, 146.0, 140.0, 135.4, 130.6, 130.2, 128.6, 124.1, 64.2, 21.8.

agitação na presença de uma lâmpada UV $\lambda = 365$ nm. Os tempos reacionais foram variados de 30 minutos a 2 horas e a resposta obtida foi o rendimento do produto **3a**. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Efeito do tempo reacional na sulfonilação do brometo de benzila (**1a**) pelo *p*-toluenossulfonato de sódio (**2a**).



Entrada	Tempo (h)	3a (%) ^a
1	0.5	41
2	1.0	68
3	1.5	89
4	2.0	100

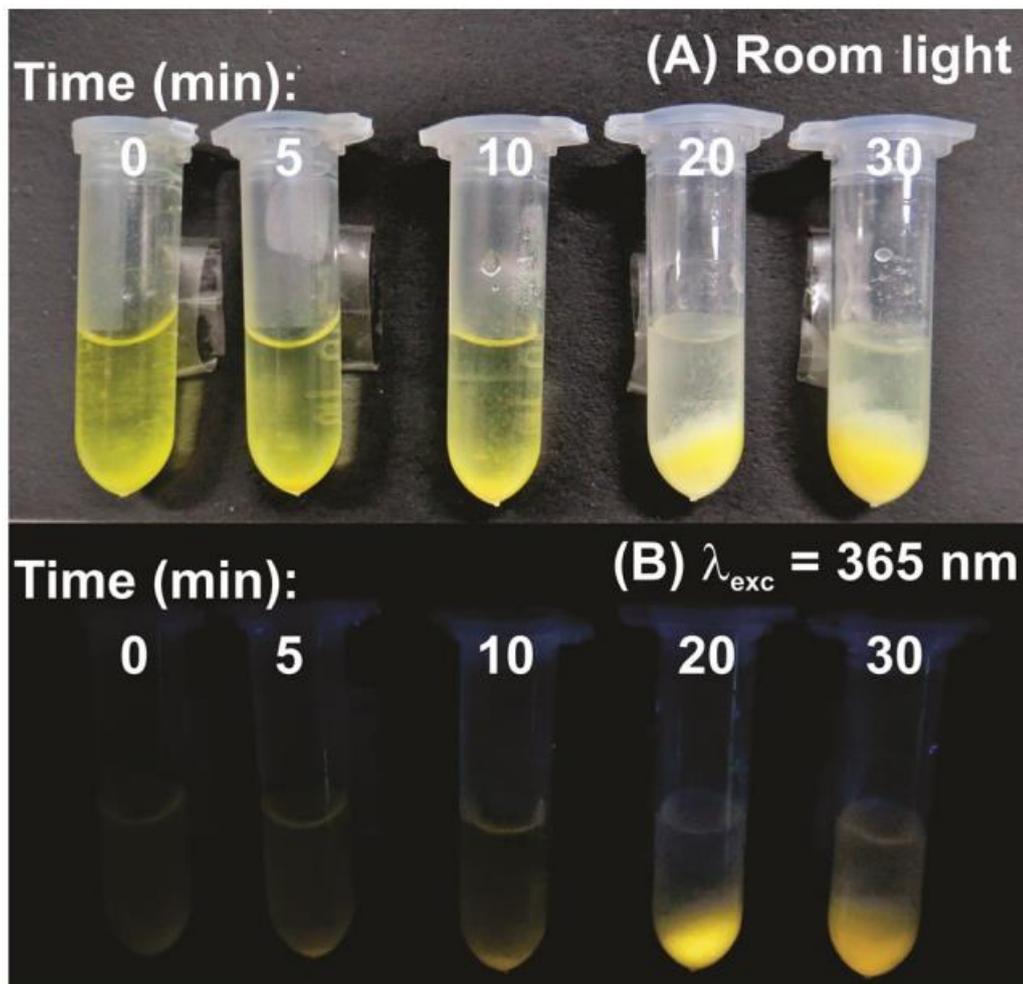
^aRendimento cromatográfico.

De acordo com a Tabela 1 pode-se observar um aumento significativo no rendimento do produto **3a** de 41% para 89%, após 1.5 horas de reação, (Tabela 1, entradas 1-3) mostrando que o rendimento é diretamente proporcional ao tempo reacional. Contudo, quando a reação foi mantida sob agitação durante 2 horas, foi obtido a conversão total do produto na reação (Tabela 1, entrada 4). Após verificar o tempo reacional ideal para a reação de sulfonilação, iniciou-se um estudo da influência do tipo de PQ para promover a reação.

4.1.2. Preservação da luminescência do ponto quântico com o tempo

Com o objetivo de avaliar a estabilidade e preservação de luminescência do PQ, durante a reação de fotocatalise foram retiradas alíquotas que foram submetidas a presença de luz UV para verificar sua estabilidade durante o decorrer de uma reação (Figura 22).

Figura 22 – Alíquotas de reação coletadas em diferentes tempos ($t = 0, 5, 10, 20$ e 30 min), mostrando a preservação da luminescência.



Fonte: COSTA, *et al.*, 2023.

Na Figura 22 pode-se observar que ao atingir 20 minutos, o produto da reação (sólido branco) começa a ser formado, onde o PQ começa a adsorver em sua superfície. Entretanto, sua luminescência e capacidade catalítica se mantêm, quando retiradas alíquotas após 30 minutos do início da reação (Figura 22B). O mesmo fenômeno foi observado para tempos reacionais de 2 horas.

4.1.3. Determinação das melhores condições experimentais

Para todas as reações de sulfonilação descritas a seguir foi mantido o tempo reacional de duas horas, determinado anteriormente. Para isso, **1a** (0,5 mmol) e **2a** (0,56 mmol, com excesso) foram medidos e adicionados a solução coloidal do PQ sintetizado (6 mL). As reações foram realizadas sob agitação e temperatura ambiente,

na presença ou ausência de luz UV $\lambda = 365$ nm. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Otimização dos parâmetros reacionais para as reações de sulfonilação fotocatalisadas por PQs.

Entrada	reagentes	Fotocatalisador 2,4% ^b	luz (λ)	3a (%) ^a
1	1a + 2a	-	ambiente	4
2	1a + 2a	CdS-Cys	ambiente	6
3	1a + 2a	CdTe-Cys	ambiente	10
4	1a + 2a	CdSe-Cys	ambiente	13
5	1a + 2a	-	365 nm	14
6	1a + 2a	CdS-Cys	365 nm	76
7	1a + 2a	CdTe-Cys	365 nm	81
8	1a + 2a	CdSe-Cys	365 nm	100
9	1a + 2a	CdS-AMP	365 nm	54
10	1a + 2a	CdTe-AMP	365 nm	68
11	1a + 2a	CdSe-AMP	365 nm	82

^aRendimento cromatográfico de **3a**. ^bPorcentagem de catalisador determinada a partir da massa de calcogeneto presente na solução coloidal de PQ.

Inicialmente, foi realizada uma reação em branco (ausência de catalisador) misturando 0,5 mmol de **1a** e 0,56 mmol de **2a** em 6 mL de água deionizada, sob agitação e tempo reacional de 2 horas e temperatura de 25 °C. O produto de sulfonilação (**3a**) foi formado com 4% de rendimento (Tabela 2, entrada 1), sugerindo então que o produto possa ter sido formado por um mecanismo do tipo SN₂. Em seguida, foram analisados os efeitos fotocatalíticos dos PQs de CdS, CdSe e CdTe, estabilizados com cisteamina (Cys), onde as reações ocorreram a luz e temperatura ambientes (25°C). As reações apresentaram rendimentos baixos, porém diferentes para cada tipo de PQ. Na presença de CdS-Cys o rendimento de **3a** foi de 6% e praticamente não apresentou atividade fotocatalítica (Tabela 2, entrada 2), e nas reações em presença de CdTe-Cys e CdSe-Cys os rendimentos foram de 10% e 13%, respectivamente (Tabela 2, entradas 3 e 4). O resultado sugere que mesmo na ausência de luz UV, as nanopartículas apresentam propriedades catalíticas.

Os PQs de calcogenetos de cádmio geralmente são fotoexcitados na região UV, gerando o *éxciton* e luminescência, assim, o processo fotocatalítico foi testado sob luz UV ($\lambda = 365$ nm, lâmpada de 6W). Inicialmente, a reação de sulfonilação foi

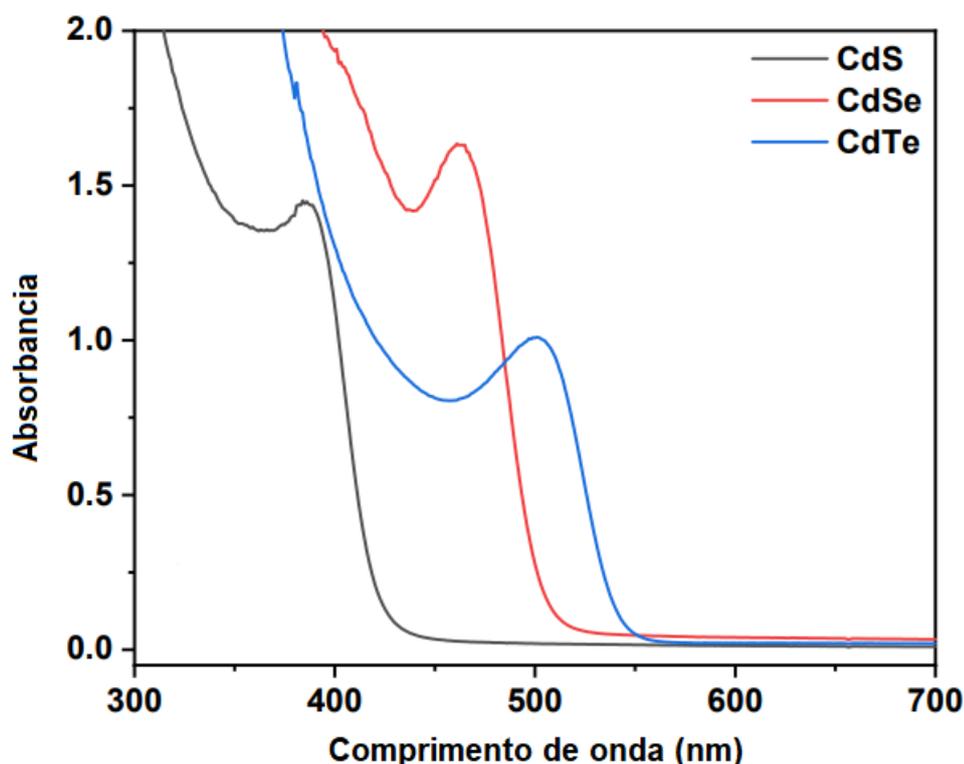
realizada sob luz UV e ausência de PQs (Tabela 2, entrada 5), onde foi observado um pequeno aumento de taxa de conversão do produto para 14%, quando comparado à reação realizada sob luz ambiente (Tabela 2, entrada 1), que pode ser atribuído ao aquecimento do meio reacional devido à irradiação com luz UV, levando ao aumento da temperatura de 25 °C para 32 °C. Em seguida, as reações de sulfonilação foram realizadas na presença de 2,4% de CdS, CdTe e CdSe, em pH 6 (Tabela 2, entradas 6, 7 e 8). O pH 6 foi utilizado para protonação do grupo amina do estabilizante cistiamina, permitindo uma maior estabilidade dos PQs em meio aquoso. Todas as reações realizadas com os PQs na presença da luz UV apresentaram maiores rendimentos do produto. CdS-Cys apresentou um efeito fotocatalítico moderado, com conversão de 76% de **3a**, enquanto CdTe-Cys e CdSe-Cys levaram a melhores rendimentos, 81% e 100%, respectivamente, onde a reação com o CdSe apresentou total conversão ao produto desejado.

A superfície da nanopartícula pode ser carregada positivamente (Cys) ou negativamente (AMP), dependendo do estabilizante. Assim, as reações de sulfonilação também foram realizadas com PQs estabilizados com AMP para observar se a carga superficial pode interferir na difusão/adsorção de reagentes e produtos durante o processo fotocatalítico. PQs estabilizados com AMP foram sintetizados em pH = 9 e testados como descritos acima (FREITAS et al., 2017). Na Tabela 2, entradas 9, 10 e 11, observa-se uma queda nos rendimentos de **3a**: CdS-AMP (54%), CdTe-AMP (68%) e CdSe-AMP (82%), mostrando que a carga do estabilizador pode interferir na atividade fotocatalítica, bem como no rendimento da reação. Provavelmente isso ocorre porque o sulfonato de sódio é carregado negativamente, e o processo de difusão/adsorção na superfície do PQ estabilizado com AMP é perturbado. Além disso, em pH 9 o álcool benzílico foi identificado como subproduto em pequena quantidade (<10%), que ocorre devido ao ataque nucleofílico de íons OH⁻ ao reagente brometo de benzila (**1a**). Esta reação paralela não é observada em QDs estabilizados pela cistiamina em pH 6, onde o grupo -NH₃⁺ é gerado para estabilização dos PQs em meio aquoso.

4.2. CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO MELHOR PONTO QUÂNTICO COMO FOTOCATALISADOR

Todos os pontos quânticos (PQs) foram sintetizados como descrito acima (Metodologia, item 3.7), seguindo o método descrito por FREITAS (2017) com adaptações. Após a síntese, os PQs foram caracterizados por Espectroscopia de UV-vis, logo após o tratamento térmico, para determinar suas faixas de absorbância (Figura 23).

Figura 23 – Espectros de absorção apresentando os deslocamentos das bandas relacionadas aos PQs de CdS, CdSe e CdTe, estabilizados pela Cys em pH 6.

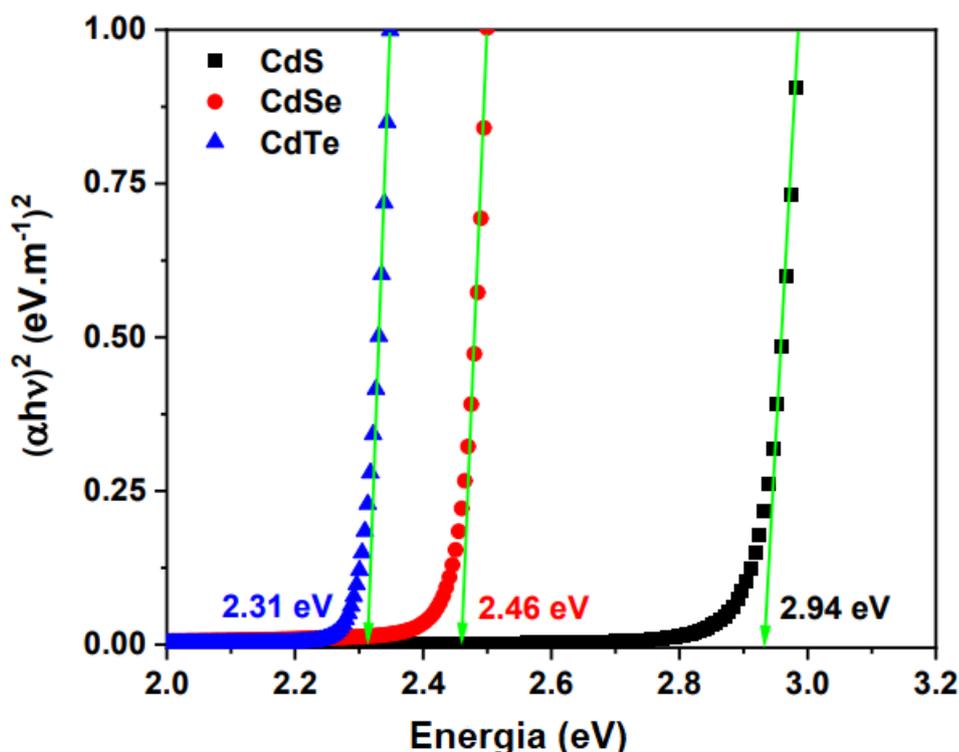


Esses materiais exibiram bandas de absorção características dos PQs de CdS, CdSe e CdTe já descritos na literatura (FREITAS, 2017; MASTERI-FARAHANI, 2018). Em pH 6, o espectro de absorção do PQ de CdS-Cys apresentou pico da primeira transição em $\lambda_{\text{abs}} = 385$ nm. Na mesma condição, o CdSe-Cys apresentou pico de transição em $\lambda_{\text{abs}} = 463$ nm. Por outro lado, o CdTe-Cys apresentou pico de transição em $\lambda_{\text{abs}} = 501$ nm. O aumento significativo entre os PQs pode ser atribuído ao tamanho da nanopartícula, que desloca para maiores comprimentos de onda no espectro.

Os gráficos de Tauc mostrados na Figura 24 foram calculados a partir dos dados de absorbância dos respectivos PQs. Esses gráficos nos auxiliaram a calcular a energia da banda proibida (*band gap energy*, E_g) dos nanocristais dos PQs de CdS,

CdSe e CdTe, com o decorrer do tempo nos procedimentos para formação e crescimento dos mesmos. O CdS-Cys apresentou energia de *gap* de 2,94 eV, sendo a nanopartícula com maior valor energético. O CdSe-Cys apresentou valor intermediário de *gap* com 2,46 eV. Já o CdTe-Cys apresentou o menor valor de energia de *gap*, com 2,31 eV como mostrados no gráfico.

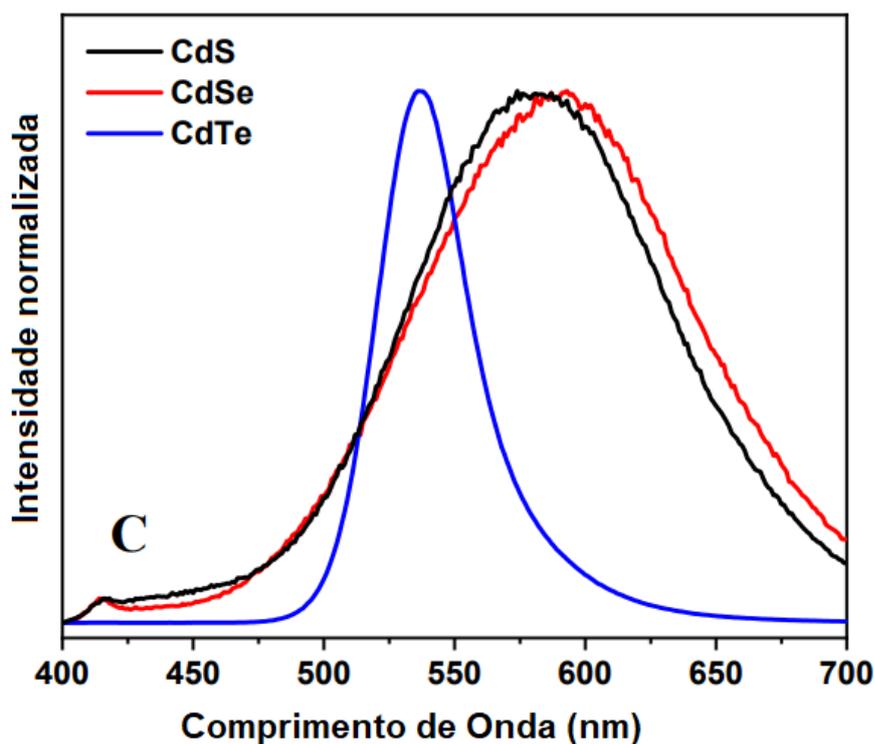
Figura 24 – Gráfico de Tauc calculados a partir dos espectros de absorção dos PQs de CdS, CdSe e CdTe estabilizados com cisteamina (pH 6).



Foram realizadas análises de fluorescência das amostras dos PQs sintetizados. A Figura 25 mostra os espectros de emissão dos três diferentes PQs dos calcogenetos de cádmio (CdS, CdSe e CdTe), os quais apresentaram diferentes deslocamentos. O máximo de emissão observado para o CdS foi de 578 nm. Para o CdSe foi observado um máximo de emissão de 591 nm, enquanto o CdTe apresentou 538 nm. Na figura 25 fica evidente que o CdTe apresentou menor largura a meia altura quando comparado ao CdS e CdSe. Embora as três reações sejam favorecidas pela intensidade, o fator determinante para a escolha da reação que possui o melhor conjunto de propriedades está relacionado com a estabilidade das nanopartículas em solução. Enquanto as soluções coloidais de CdS e CdTe apresentaram baixa

estabilidade, onde houve perda de luminescência e precipitação das nanopartículas em poucos dias, a solução de CdSe passou mais de um mês como solução coloidal apresentando a mesma coloração e não apresentou diminuição na sua luminescência.

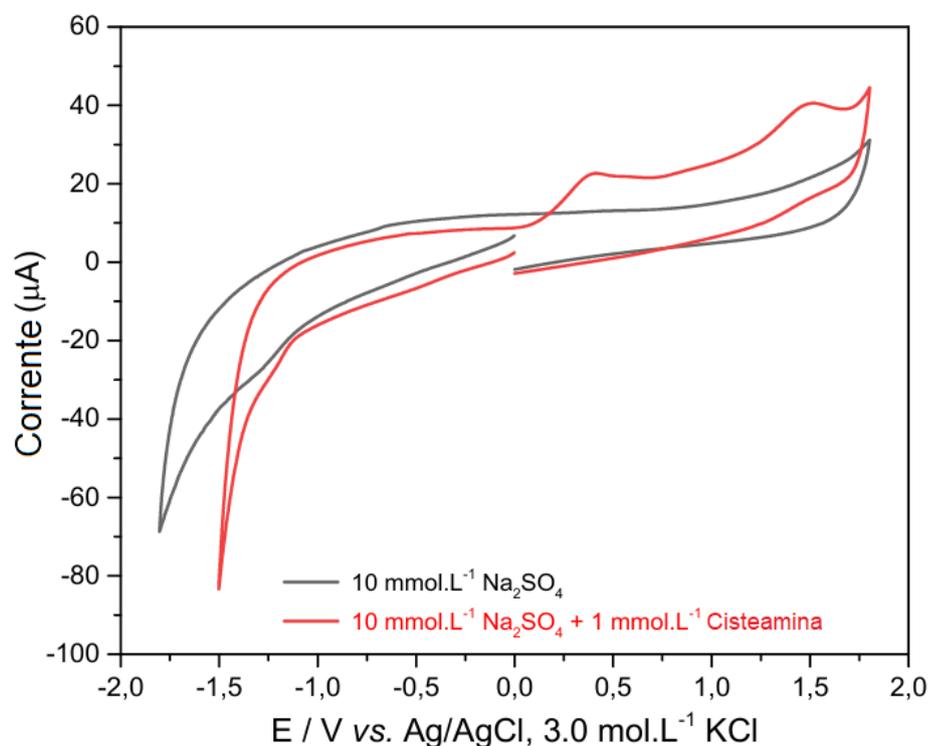
Figura 25 – Espectro de emissão das soluções de CdS, CdSe e CdTe estabilizados com cisteamina.



Para obter mais dados sobre o real potencial fotoredox das nanopartículas, análises de voltametria cíclica foram realizadas com os PQs sintetizados. Os potenciais de redução e oxidação dos PQs foram determinados.

Inicialmente foram realizadas voltametrias cíclicas de uma solução de Na_2SO_4 0.01M (a) e uma solução (b) de 1 mmol.L⁻¹ de cisteamina na solução eletrolítica de Na_2SO_4 (Figura 26). Observa-se na varredura para cisteamina, uma onda de oxidação em +1,44V vs AgCl, apresentando também onda de oxidação em +0,36V vs AgCl, podendo ser atribuído a algum contaminante presente no reagente. Posteriormente será mostrado que essas oxidações ocorrem em regiões fora dos intervalos de oxidação e redução das espécies estudadas, onde não interferiu nas respostas obtidas.

Figura 26 – Voltametrias cíclicas das soluções de Na_2SO_4 0.01M (a) e de 1 mmol.L^{-1} de cisteamina (b) na solução eletrolítica de Na_2SO_4 .



A Tabela 3 mostra os resultados ópticos e eletroquímicos referentes a voltametria cíclica realizada para os PQs estudados.

Tabela 3 – Dados ópticos e eletroquímicos dos PQs de CdY-Cys (Y = S, Se e Te).

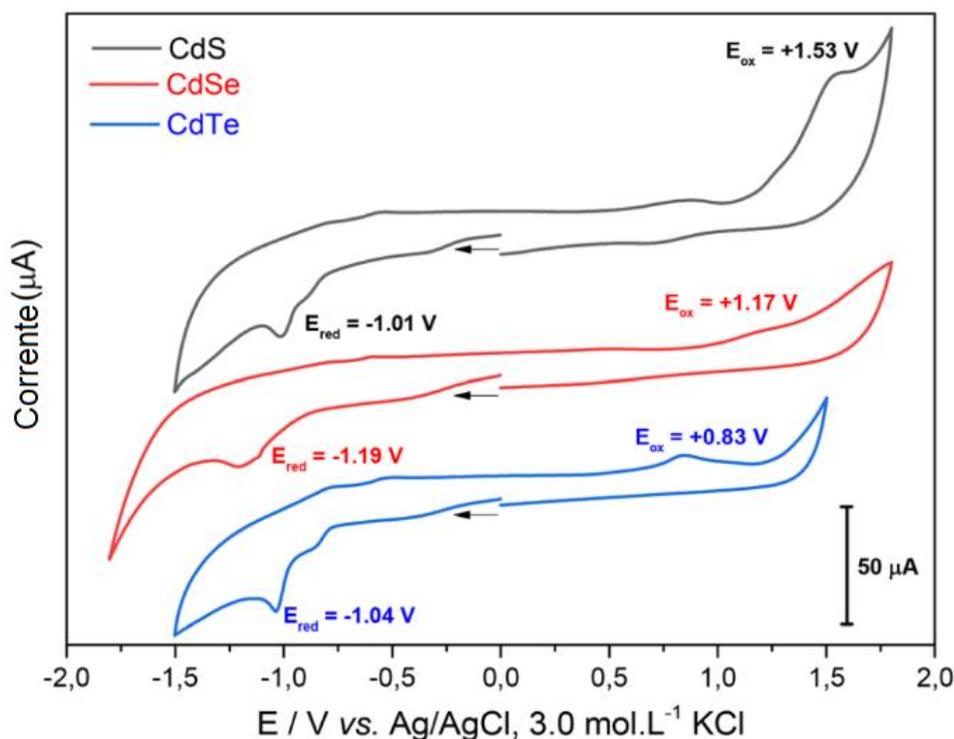
Entrada	Catalisador	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	E_g (eV)	E_{red} E_{ox} ΔE_{redox} (V vs. Ag/AgCl)		
					1	CdS-Cys	385
2	CdTe-Cys	501	2.31	2.31	-1.04	0.83	-1.87
3	CdSe-Cys	463	2.46	2.46	-1.19	1.17	-2.36

Dados ópticos dos PQs de CdY-Cys (Y = S, Se e Te). λ_{max} , E_g e d foram determinados por espectroscopia de absorção e emissão. E_{red} e E_{ox} foram determinados por voltametria cíclica.

O potencial de banda de valência ou buraco CdS–Cys, $E_{\text{ox}} = +1,53$ V, é elevado e pode atingir os potenciais de oxidação de **2a** ($E = +0,98$ V) e da água ($E = +0,82$ V) (VICENTE, *et al.*, 2021). No entanto, o potencial do elétron excitado ($E_{\text{red}} = -1,01$ V ou potencial de banda de condução) não é suficiente para promover eficientemente a redução da ligação C–Br ($E_{\text{red}} = -1,30$ V, SOUZA *et al.*, 2015) o que pode explicar a

atividade fotocatalítica limitada observada. O ΔE_{redox} é o mais alto entre os PQs estudados e está de acordo com a energia da banda proibida do CdS (Tabela 3, entrada 1). Esses dados estão de acordo com os dados descritos anteriormente na literatura para PQs de CdS revestidos com ácido mercaptoacético (FREITAS, *et al.*, 2017).

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos dos PQs de CdY-Cys (Y = S, Se e Te).



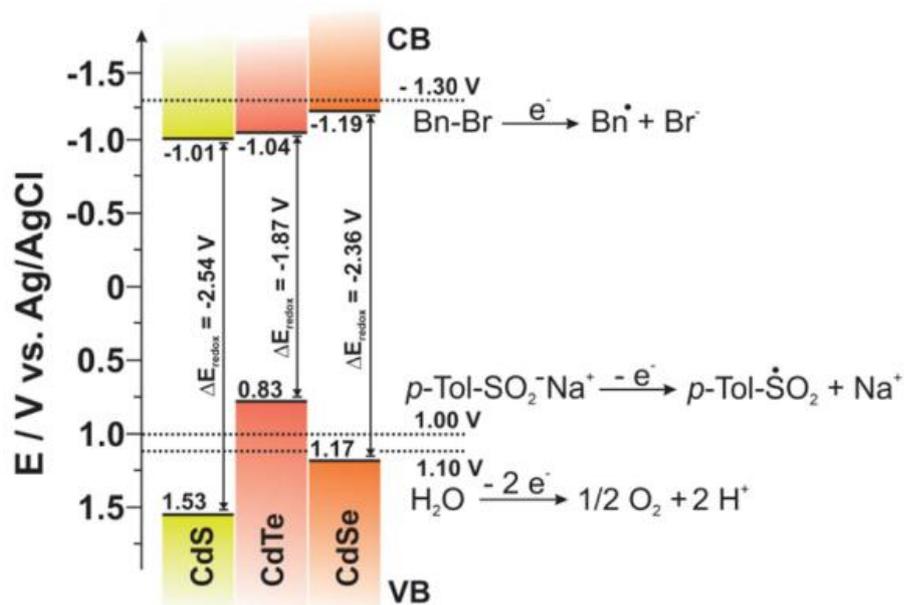
Os PQs de CdTe–Cys mostraram uma melhor atividade fotocatalítica na reação de sulfonilação do que o CdS. A energia da banda proibida foi a mais baixa entre os PQs testados, com $E_g = 2,31$ eV e $\lambda_{\text{max}} = 501$ nm, (Tabela 3, entrada 2). O potencial de redução dos PQs de CdTe–Cys foi $E_{\text{red}} = -1,04$ V, que é ligeiramente mais negativo do que o observado para o CdS, porém ainda distante do potencial de redução de **1a** (Figura 26). Por outro lado, o potencial de oxidação foi de +0,83 V, o que pode oxidar seletivamente **2a**, dificultando a oxidação paralela da água. O ΔE_{redox} gerado pelo CdTe foi de -1,87 V e foi o mais baixo entre os PQs estudados (Tabela 3, entrada 2).

Finalmente, os PQs de CdSe–Cys apresentaram uma energia de banda proibida intermediária de 2,46 eV ($\lambda_{\text{max}} = 463$ nm), (Tabela 3, entrada 3). Os potenciais de pico de redução e oxidação determinados por voltametria cíclica (Fig. 26) foram $E_{\text{red}} = -1,19$ V e $E_{\text{ox}} = 1,17$ V e o ΔE_{redox} gerado foi -2,36 V, Tabela 3, entrada 3. Ambos os potenciais se aproximam dos potenciais redox dos compostos **1a** e **2a**, o

que explica o melhor desempenho da nanopartícula como catalisador quando comparado às demais nanopartículas estudadas. Esses resultados estão de acordo com os dados descritos na literatura para CdTe e CdSe em meio orgânico (AMELIA, *et al.*, 2012).

A Figura 27 mostra a associação entre os potenciais redox determinados para as amostras de CdS, CdTe e CdSe com os potenciais redox dos compostos **1a** e **2a**. As nanopartículas de CdSe-Cys apresentaram banda de valência e potenciais de banda de condução mais próximos dos potenciais de redução de **1a** e oxidação de **2a**, respectivamente, que explicam a melhor atividade do CdSe-Cys como catalisador. Então, observou-se que o desempenho do catalisador não está associado apenas à energia do *band gap* dos PQs, mas também ao ajuste do nível de energia do éxciton (par elétron/buraco) aos potenciais redox dos reagentes.

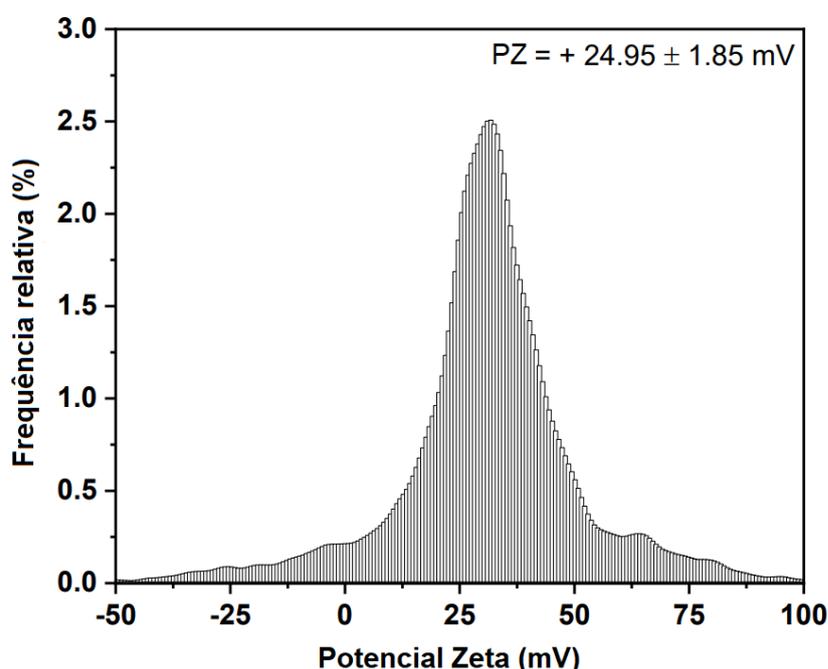
Figura 27 – Associação entre os potenciais redox das amostras de CdY-Cys (Y = S, Se e Te) com os potenciais redox dos compostos **1a** e **2a**.



Desta forma, pode-se concluir então que o PQ de CdSe-Cys apresenta melhor atividade catalítica frente aos demais semicondutores, sendo este então o semicondutor empregado nas demais reações de sulfonilação que serão descritas nesse trabalho. Antes de prosseguir nas reações, foram realizadas análises para avaliar propriedades como estrutura cristalina, morfologia, tamanho médio e composição das nanopartículas de CdSe-Cys.

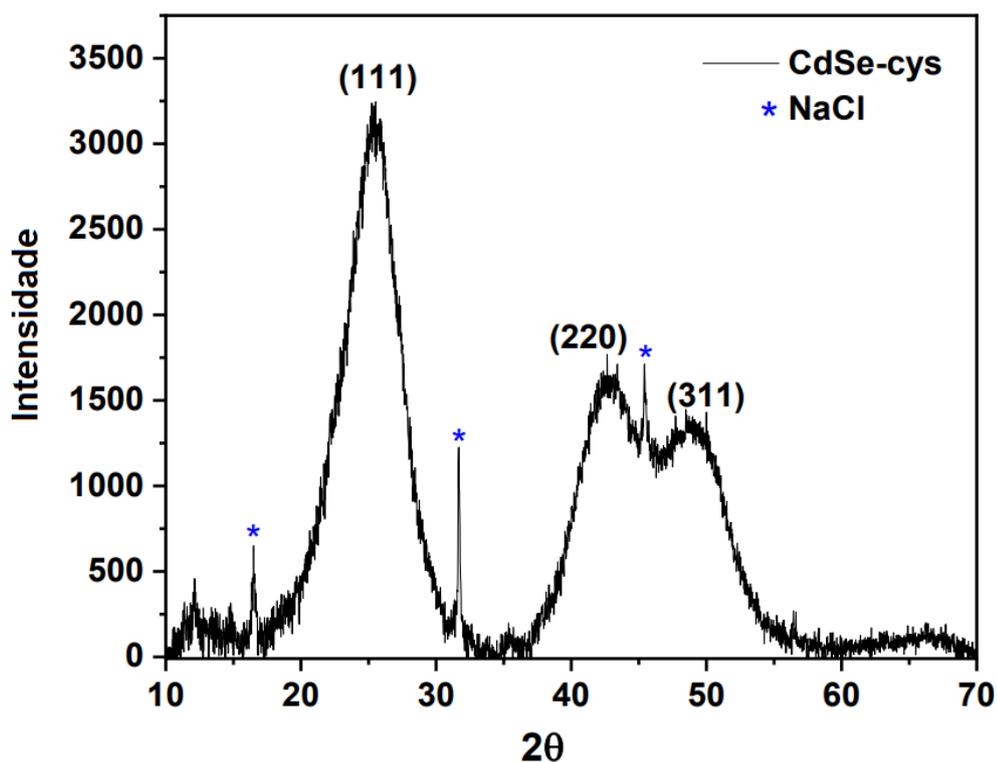
A interface PQ/líquido possui um papel importante para o desempenho fotocatalítico. Desse modo, para CdSe-Cys que apresentou melhor capacidade fotocatalítica, a carga de superfície positiva foi confirmada por medições de Potencial Zeta (PZ, Figura 28). Em pH 5,5, a cisteamina é ligada à superfície do PQ pelo grupo tiol, e o grupo amina protonado interage com a solução aquosa, oferecendo assim condições para a estabilização dos PQs. O valor de PZ CdSe-Cys (ou seja, $|\pm ZP|$) foi de $+ 24,95 \pm 1,85$ mV, mostrando uma boa estabilidade coloidal.

Figura 28 – Potencial Zeta para o PQs de CdSe-Cys.



Para a determinação da estrutura cristalina do PQ, foram realizados difratogramas de raio-X (DRX) para o CdSe-Cys sintetizado em pH 5.5, após 30 minutos de tratamento térmico a 95°C, (Figura 29). Foi observada para a amostra picos finos (16.4° , 32.8° e 45.1°) relativos ao cloreto de sódio (NaCl), utilizado como eletrólito durante o processo de eletrólise na síntese do CdSe-Cys. Foi observado também os ângulos de difração 2θ (25.5° , 42.7° e 48.8°) para o PQ de CdSe-Cys que correspondem aos planos (111), (220) e (311) correspondentes a estrutura cúbica de blenda de zinco, como relatado na literatura (MAHAPATRA, N. *et al.*, 2014; WANG, Y. *et al.*, 2012).

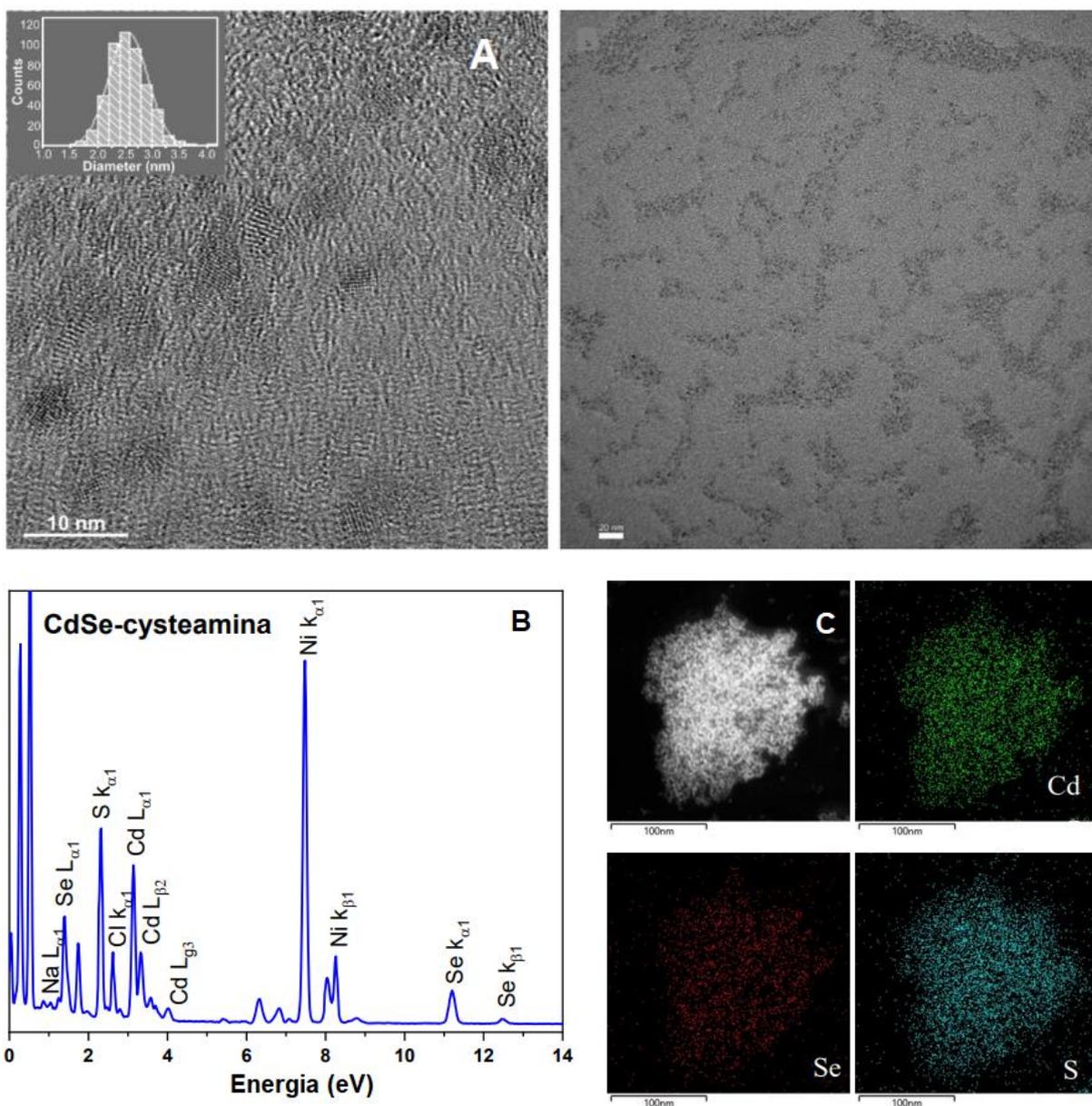
Figura 29 – Padrão de difratograma de raios-X em pó de CdSe-Cys QDs.



O tamanho médio, morfologia e composição dos nanocristais de CdSe-Cys foram determinados por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) acoplado com detector de energia dispersiva de raios-X (EDX), Figura 30. A Figura 30A mostra a uniformidade de distribuição e morfologia esférica dos PQs de CdSe-Cys obtidos de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). CdSe-Cys mostrou um diâmetro médio de $2,56 \pm 0,35$ nm para $n = 500$.

Além das caracterizações estruturais e morfológicas, o espectro EDX (Figura 30B) mostra todos os sinais espectroscópicos correspondentes aos elementos CdSe: Cd $L_{\alpha 1}$ (3,134 eV) e $L_{\beta 2}$ (3,538 eV) e, Se $L_{\alpha 1}$ (1,379 eV), $K_{\alpha 1}$ (11,224 eV) e $K_{\beta 1}$ (12,494 eV). O sinal adicional de enxofre, S $k_{\alpha 1}$ (2,309 eV), deve-se ao grupo tiol da cisteamina. O mapeamento elementar (Figura 30C) mostra a distribuição uniforme de Cd e Se na amostra.

Figura 30 – Caracterização estrutural por HRTEM-EDX. (A) Imagem HRTEM do PQ CdSe–Cys. O gráfico inserido mostra o histograma de distribuição do tamanho do cristalito. (B) Espectro de EDX e, (C) mapeamento elemental de cádmio (Cd), selênio (Se) e enxofre (S).

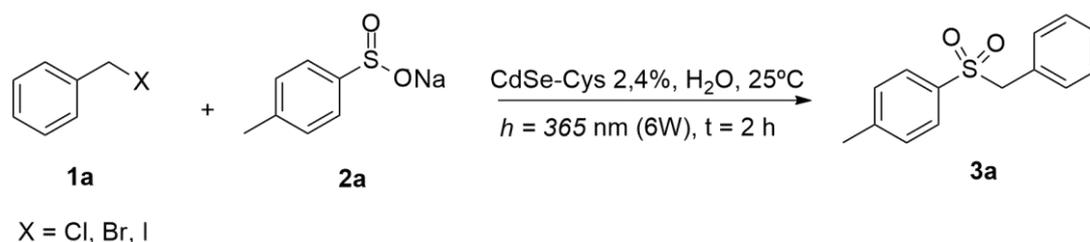


4.3. REAÇÕES DE SULFONILAÇÃO PROMOVIDAS POR FOTOCÁTALISE

4.3.1. Estudo do efeito do halogênio na reação de sulfonilação

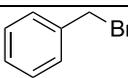
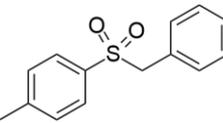
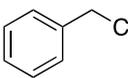
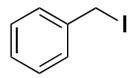
Um dos maiores obstáculos na redução de compostos halogenados diz respeito à elevada barreira de potencial envolvida na quebra da ligação carbono-halogênio. Visando facilitar o processo de transferência de elétrons, foram realizadas reações fotocatalíticas com PQs de CdSe-Cys nas condições já mencionadas acima (Esquema 24), variando o haleto presente no haleto benzílico.

Esquema 24 – Reações de sulfonilação variando o halogeneto benzílico.



Os resultados obtidos na reação de sulfonilação fotocatalisada com CdSe-Cys variando o tipo de halogênio estão descritos na Tabela 3.

Tabela 4 – Efeito do haleto substituinte nas reações de sulfonilação.

Entrada	Haleto Benzílico	Tempo (horas)	Produto	Rendimento (%) ^a
1		2h		92
2		2h		15
3		2h		99

^a Rendimento de produto isolado **3a**.

A reação usando cloreto de benzila (Tabela 4, entrada 2) apresentou baixo rendimento do produto, sendo esse resultado esperado, que pode ser atribuído ao elevado potencial de redução da ligação C-Cl ($E = -1,40$ V), tornando então o uso do

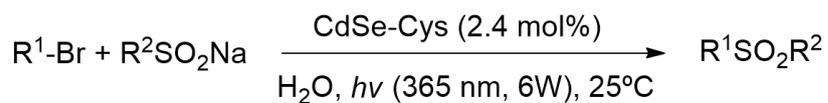
CdSe-Cys inviável em reações com compostos orgânicos clorados. O bom rendimento da reação de sulfonilação com brometo de benzila (Tabela 4, entrada 1) pode ser associado ao potencial mais baixo de redução da ligação C-Br ($E = -1,30$ V) (SOUZA et al., 2015). Por sua vez o iodeto de benzila (Tabela 4, entrada 3) apresenta uma ligação C-I mais fraca e o potencial de redução mais baixo ($E = -0,92$ V), por isso, a sulfonilação com iodeto de benzila apresentou maior taxa de conversão ao produto **3a** (99%)

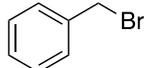
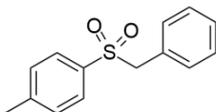
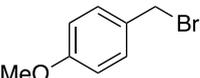
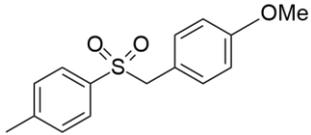
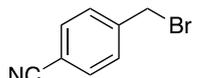
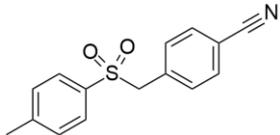
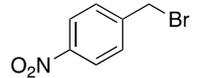
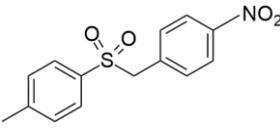
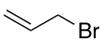
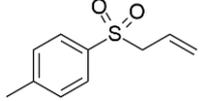
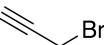
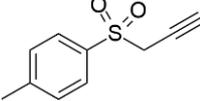
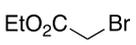
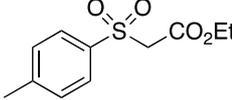
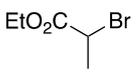
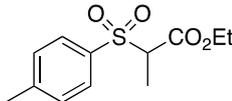
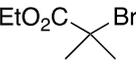
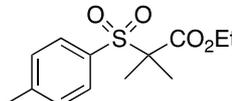
Nos haletos de benzila utilizados neste estudo, o átomo de halogênio está ligado a um carbono sp^3 , em um arranjo tetraédrico, através da interação orbital p do C com o orbital p do halogênio. De acordo com a eletronegatividade dos halogênios, a força da ligação C-halogênio aumenta do iodo para o flúor. O aumento da força da ligação leva ao aumento da energia do LUMO da ligação C-halogênio, que dificulta a transferência de elétrons, ou seja, o potencial de redução deve ser maior. Em consequência, a reação fotocatalítica com o CdSe-Cys, para transferência do elétron excitado e subsequente quebra da ligação C-Cl é mais difícil do que no caso das ligações C-Br e C-I.

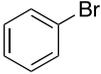
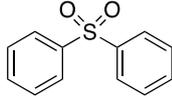
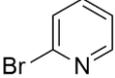
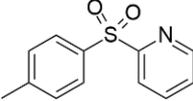
4.3.2. Sulfonilação de diferentes haletos orgânicos

As condições reacionais otimizadas, **1a**, (0,5 mmol), **2a**, (0,56 mmol) e PQ CdSe-Cys (2,4% de catalisador) (6 mL), foram então aplicadas as reações de sulfonilação de outros haletos orgânicos contendo diferentes grupos funcionais. Os rendimentos foram determinados a partir dos produtos isolados por extração com acetato de etila, os quais foram obtidos com elevada pureza e sem a necessidade de purificação. Os resultados encontram-se descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Sulfonilação de haletos orgânicos com diferentes substituintes.



Entrada	Haletos orgânicos	Tempo (h)	Produto	Rendimento (%) ^a
1	1a 	3a 2		92
2	1b 	3b 6		88
3	1c 	3c 8		98
4	1d 	3d 6		90
5	1e 	3e 2		97
6	1f 	3f 4		94
7	1g 	3g 4		82
8	1h 	3h 8		84
9	1i 	3i 8		Traços

10	1j		3j	12		-
11	1k		3k	12		-

^a Rendimento de produto isolado.

A sulfonilação com o reagente **1a** foi repetida e o produto **3a** foi isolado com rendimento de 92%, (Tabela 5, entrada 1). O brometo de 4-metoxibenzila, **1b**, que possui um grupo doador de elétrons, levou ao produto **3b** em um rendimento de 88% (Tabela 5, entrada 2) somente após 6 horas de reação, sendo necessário o triplo do tempo de reação para alcançar um rendimento próximo de **3a**. Da mesma forma, brometos de benzila contendo grupos substituintes retiradores de elétrons (-CN e -NO₂) ligados ao anel aromático foram testados. Quando o brometo de 4-nitrobenzila **1c** foi utilizado, o produto desejado **3c** foi obtido com rendimento de 98%, após 8 horas de reação (Tabela 5, entrada 3). De modo semelhante, o brometo de 4-cianobenzila, **1d**, também reagiu durante 6 horas, formando o produto desejado **3d** com rendimento de 90% (Tabela 5, entrada 4). Portanto, as diferentes naturezas dos grupos substituintes podem levar a resultados díspares, e o maior tempo de reação necessário deve estar associado ao efeito estérico do grupo substituinte que dificulta a transferência do elétron (YAMAKAZI, 2019).

Quando o brometo de aliila **1e** foi utilizado como material de partida, a sulfona alílica correspondente **3e** foi obtida com rendimento de 97%, (Tabela 5, entrada 5). Já a utilização do brometo de propargila **1f** levou a formação do produto desejado **3f** com 94% de rendimento. (Tabela 5, entrada 6). Em ambas reações foram necessárias 4 horas de reação.

Também foi realizado um estudo visando comparar a reatividade entre brometos primários, secundários e terciários. Quando o α -bromoacetato de etila **1g**, um brometo primário, foi utilizado, a sulfona correspondente **3g** foi obtida com rendimento de 82%, após 4 horas de reação (Tabela 5, entrada 7). Quando o 2-bromopropionato de etila **1h**, um brometo secundário, foi utilizado, o produto **3h** foi obtido em um rendimento de 84%, porém este rendimento só foi possível após 8 horas de reação (Tabela 5, entrada 8). Finalmente, quando o brometo terciário **1i** foi

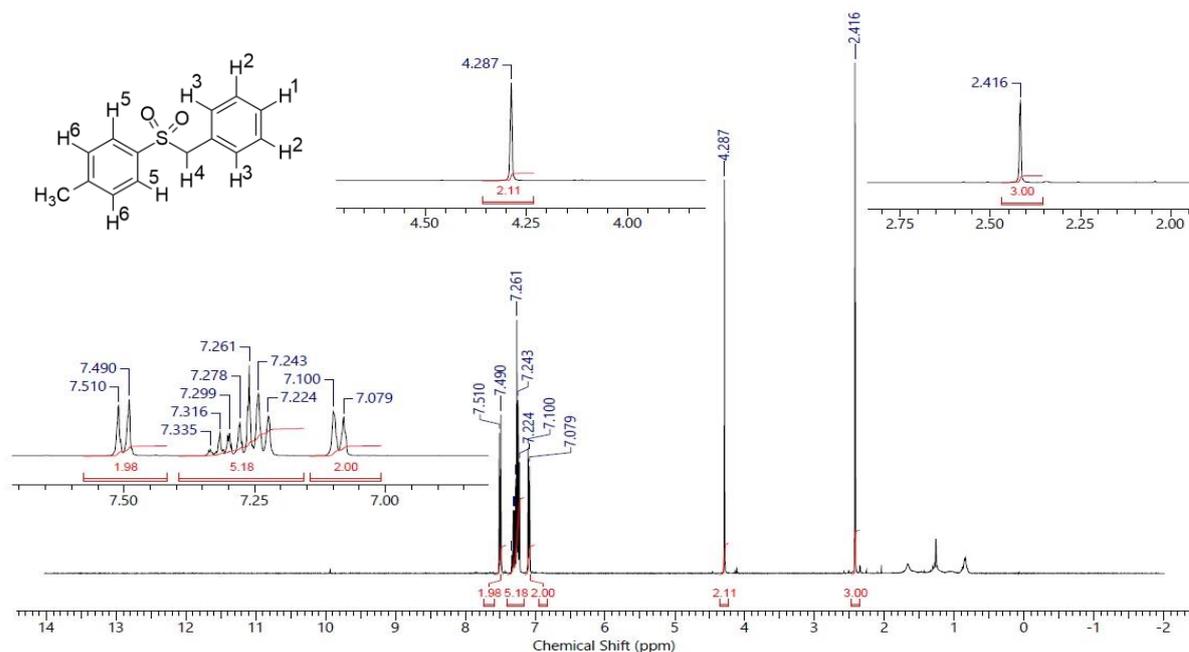
utilizado, foi observada a formação do produto desejado **3i** com apenas 6% de conversão, mesmo após 8 horas de reação (Tabela 5, entrada 9). Essa diferença de reatividade, **3g** > **3h** > **3i**, deve estar associada à capacidade desses haletos orgânicos em adsorver na superfície do PQ. Quanto maior o número de grupos metil ligados ao carbono da ligação C-Br maior o efeito estérico e dificuldade para transferência do elétron.

Por fim, foram realizadas reações para analisar a capacidade do catalisador CdSe-Cys em reduzir compostos bromoaromáticos: bromobenzeno (**1j**) e 2-bromopiridina (**1k**). É bastante conhecido na literatura que haletos aromáticos possuem elevados potenciais de redução, uma vez que o haleto está ligado diretamente ao anel aromático, dificultando a transferência de elétron (redução) e quebra dessa ligação C-Br. Quando as condições otimizadas foram aplicadas para os compostos **1j** e **1k**, os produtos de sulfonilação **3j** e **3k** não foram observados mesmo após 12h de reação (Tabela 5, entradas 10 e 11).

Todos os produtos obtidos foram caracterizados por RMN ^1H e ^{13}C e os espectros são apresentados nos anexos. A seguir, serão discutidos os espectros de RMN ^1H e ^{13}C e as atribuições realizadas para o composto **3a**.

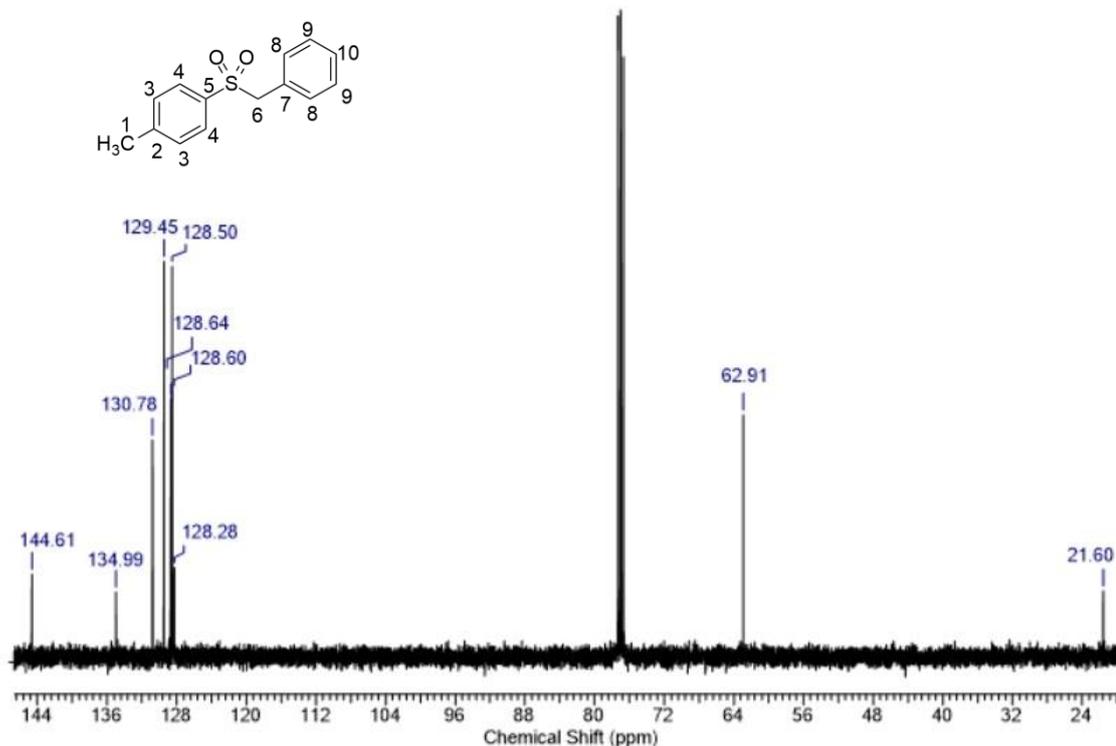
No espectro RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) de **3a** (Figura 31) pode-se observar dois dupletos correspondentes aos hidrogênios H^5 (7,51 ppm) e H^6 (7,10 ppm) com $J = 8,0$ Hz. A integração do multipletto em 7,33-7,22 ppm está de acordo com os 5 hidrogênios aromáticos em H^1 , H^2 e H^3 . O sinal que aparece em 4,29 ppm corresponde ao grupo CH_2 ligado ao átomo de enxofre e ao anel aromático, com integração correspondente aos dois hidrogênios em H^4 . Um sinal em 2,42 ppm pode ser atribuído ao grupo CH_3 ligado ao anel aromático.

Figura 31 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) de **3a**.



No espectro de RMN ^{13}C (Figura 32) observam-se 10 sinais condizentes aos carbonos do composto **3a**. O sinal em 21,6 ppm corresponde ao carbono C^1 . O pico em 62,91 ppm, é atribuído ao carbono carbono C^6 . Os carbonos aromáticos são quase igualmente afetados pelo campo magnético do RMN ^{13}C , apresentando deslocamentos químicos muito próximos em 129,45-128,28 ppm sendo bastante difícil a atribuição desses sinais nessa região, com exceção dos sinais dos carbonos C^2 (144,61 ppm), C^5 (134,99 ppm) e C^7 (130,78 ppm) que são fortemente influenciados pelo efeito mesomérico causado pelo grupo sulfonila.

Figura 32 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de **3a**.



4.3.3. Sulfonilação do brometo de benzila por diferentes sulfinatos de sódio

As mesmas condições experimentais descritas no item 4.1.4 foram aplicadas para estudo da reatividade de diferentes sulfinatos de sódio, utilizando brometo de benzila como composto halogenado padrão. Os resultados se encontram descritos na Tabela 6. Com o objetivo de avaliar a reatividade dos diferentes sais de ácidos sulfônicos, manteve-se o tempo reacional de 2h para todas as entradas. De acordo com a Tabela 6, quando o sulfinato arílico **2b** foi utilizado, o produto correspondente **3l** foi obtido com rendimento de 93%, (Tabela 6, entrada 2), corroborando o resultado obtido com **2a** (Tabela 6, entrada 1). Quando o sulfinato alquílico **2c** foi utilizado, a reação de sulfonilação completou-se com menor rendimento, sendo que o produto desejado **3m** foi obtido em 57% após 2 horas (Tabela 6, entrada 3). Quando o sulfinato alquílico funcionalizado **2d** foi utilizado foram observados apenas traços do produto **3n** esperado. Estes resultados são consistentes com os resultados previamente descritos na literatura, onde o intermediário radicalar formado não é estabilizado por derivados de grupos metila (SINGH; CHAWLA; YADAV, 2014).

Tabela 6 – Sulfonilação do brometo de benzila (**1a**) por diferentes sulfinatos de sódio.

1a + **2a-d** $\xrightarrow[h = 365 \text{ nm (6W), } t = 2 \text{ h}]{\text{CdSe-Cys 2,4\%, H}_2\text{O, 25}^\circ\text{C}}$ **3a, l-n**

R = OH, Me, Ar

	Sulfinato de sódio	Produto	Rendimento (%) ^a
1	2a 	3a 	92
2	2b 	3l 	93
3	2c 	3m 	57
4	2d 	3n 	Traços

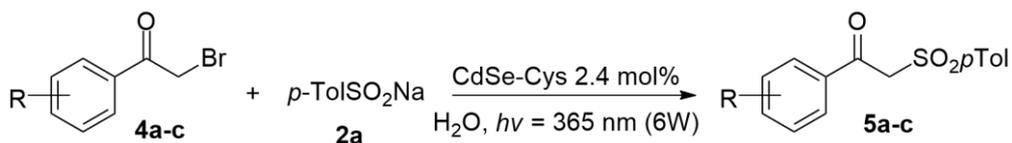
^a produto isolado.

4.3.4. Síntese de β-cetossulfonas

O procedimento de síntese de sulfonas fotocatalisadas por CdSe-Cys também foi empregado na preparação de β-cetossulfonas, a partir da utilização de α-halocetonas como materiais de partida. As β-cetossulfonas podem apresentar atividade biológica, e também interessantes aplicações farmacológicas (AHMAD; SHAGUFTA, 2015). As condições experimentais utilizadas foram: α-halocetonas **4a-c** (0,5 mmol), **2a** (0,56 mmol) em solução aquosa coloidal de CdSe-Cys pH 6 (6 mL). De acordo com a Tabela 7, a sulfonilação de α-halocetonas benzílicas empregando a metodologia desenvolvida levou às β-cetossulfonas com bons rendimentos. Quando a α-bromocetona **4a** foi utilizada, a β-cetossulfona correspondente **5a** foi obtida em um rendimento de 93% após 4 h (Tabela 7, entrada 1). Os efeitos de substituintes

doadores e retiradores de elétrons no anel aromático, no rendimento e na seletividade da reação, também foram estudados.

Tabela 7 – Reações de sulfonilação de α -halocetonas (**4a-c**) com *p*-toluenossulfonato de sódio (**2a**).



	α -halocetonas	Produto	Tempo (h)	Rendimento (%) ^a
1	4a	5a	4	93
2	4b	5b	6	83
3	4c	5c	4	87

^a produto isolado.

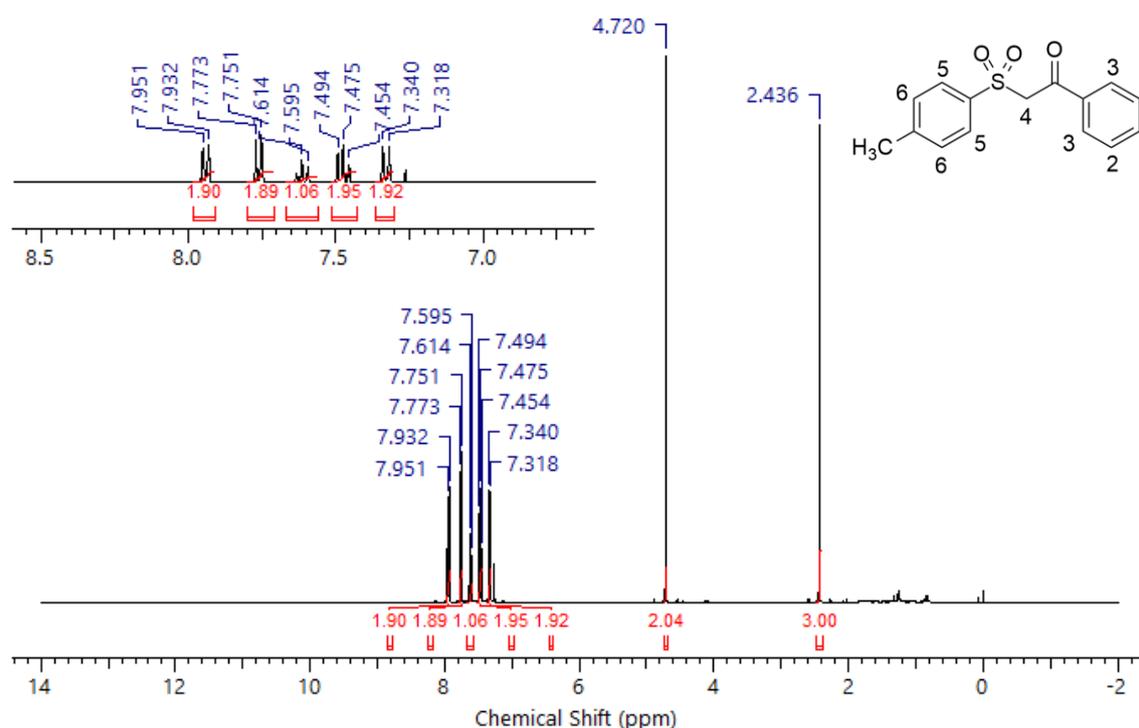
Quando a α -bromocetona **4b**, substituída com o grupo metóxila no anel aromático, foi utilizada, o produto **5b** foi obtido com 83% de rendimento, porém, a reação necessitou de um tempo de 6 horas (Tabela 7, entrada 2). Foi realizada então uma reação partindo da α -bromocetona **4c**, substituída com grupo nitro retirador de elétrons. A reação necessitou de um tempo menor (4 horas), gerando a β -cetossulfona **5c** com rendimento de 87% (Tabela 7, entrada 3). O resultado foi diferente do esperado, uma vez que para o produto **4b** o rendimento deveria ser maior quando comparado ao produto **5b**, onde o grupo metóxila que é doador de elétrons deveria promover uma melhor estabilização do estado de transição do anel aromático. Isso sugere que a presença de tais grupos pode dificultar a formação de β -ceto-sulfonas por fotocatalise.

Todos os produtos obtidos foram caracterizados por RMN ¹H e ¹³C. A seguir, será discutido o espectro de RMN ¹H e as atribuições realizadas para o composto **5a**.

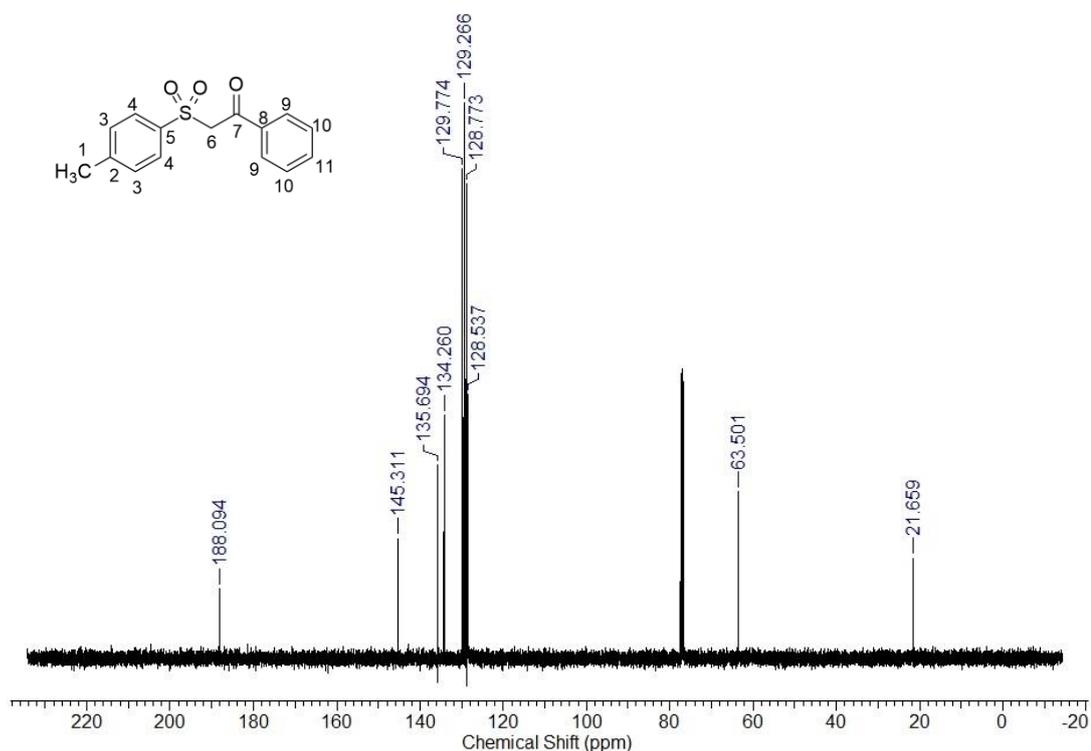
A Figura 33 mostra o espectro de RMN ¹H do produto **5a**, onde pode ser observado um simpleto referente aos dois hidrogênios H₄ em 4,72 ppm (H₄) e outro

simpleto em 2,43 ppm referentes aos hidrogênios metílicos (CH₃). Na região dos prótons aromáticos do *p*-tolueno pode-se observar dois dupletos em 7,34 e 7,77 ppm referentes aos hidrogênios H₆ e H₅ do anel aromático com $J = 8,4$ Hz. Já no anel aromático onde está presente o grupo carbonila, a região entre 7,61 ppm e 7,49 ppm foram atribuídos aos prótons H₁ e H₂, com $J = 8,0$ Hz. O hidrogênio H₃, mais desblindado devido à carbonila, aparece na forma de um duplete em 7,95 ppm com $J = 7,6$ Hz.

Figura 33 - Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **5a**.



No espectro de RMN ¹³C (Figura 34) os sinais estão condizentes aos carbonos do composto **5a**. O sinal em 21,6 ppm corresponde ao carbono C¹. O pico em 63,5 ppm, foi atribuído ao carbono C⁶. A atribuição dos sinais para os carbonos aromáticos acaba sendo bastante difícil, visto que são quase igualmente afetados pelo campo magnético do RMN ¹³C, apresentando deslocamentos químicos muito próximos em 129,7-128,5 ppm. Os demais sinais podem ser atribuídos aos carbonos C¹¹ (134,2 ppm), C⁵ (135,6 ppm), C² (145,3 ppm). O sinal em (188, ppm) foi atribuído ao carbono do grupo carbonila C⁷.

Figura 34 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de **5a**.

4.4. REUTILIZAÇÃO DO PONTO QUÂNTICO

A reciclagem do fotocatalisador foi investigada para cinco ciclos da reação entre o brometo de benzila (**1a**) e o *p*-toluenossulfinato de sódio (**2a**). O PQ de CdSe-Cys foi recuperado após a extração das reações, onde a solução coloidal na fase aquosa manteve suas principais características, como luminescência, coloração e bandas de absorção confirmadas pelas análises de espectroscopia UV-vis. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Reutilização do PQ de CdSe-Cys na sulfonilação do brometo de benzila.

Entrada	Ciclo	Rendimento 3a (%) ^a
1	1	92
2	2	92
3	3	90
4	4	87
5	5	84

^aProduto isolado.

De acordo com a Tabela 8, pode-se observar que os rendimentos para a sulfona **3a** apresentaram pequenas variações após três reciclagens do PQ, reduzindo de 92% para 90%, respectivamente, e diminuindo para 84% após cinco ciclos. Essa redução no rendimento deve-se provavelmente ao aumento de defeitos de superfície na estrutura cristalina do CdSe-Cys recuperado após cada ciclo.

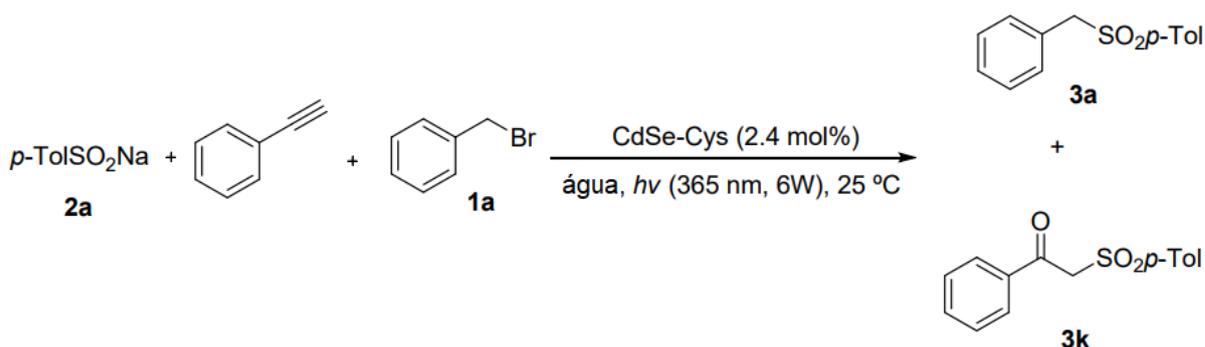
4.5. PROCEDIMENTOS DE REAÇÃO PARA PROPOR UM MECANISMO DE REAÇÃO RADICALAR.

4.5.1. Reação de competição fotocatalisada entre brometo de benzila, *p*-toluenossulfonato de sódio e fenilacetileno.

Com o objetivo de propor um mecanismo de reação radicalar, 6 mL de solução coloidal de CdSe-Cys foram adicionados a um frasco de vidro de 10 mL contendo brometo de benzila (**1a**) (0,25 mmol), *p*-toluenossulfonato de sódio **2a** (0,56 mmol) e fenilacetileno (0,25 mmol). O fenilacetileno foi escolhido por conter uma tripla ligação que pode sofrer uma adição radicalar, onde o radical sulfonila pode adicionar-se a tripla ligação do fenilacetileno.

A mistura foi agitada sob luz UV (365 nm). Após 4 horas, a mistura foi diluída com 10 mL de água e extraída com acetato de etila (3 x 10 mL) em um funil de separação. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄, filtrada e rotaevaporada. A mistura foi separada por cromatografia em coluna (hexano/acetato 8:2) dando **3a** (73%) e **3k** (22%) de produtos isolados (Esquema 25).

Esquema 25 – Esquema da reação de competição entre o *p*-toluenossulfonato de sódio, fenilacetileno e brometo de benzila.

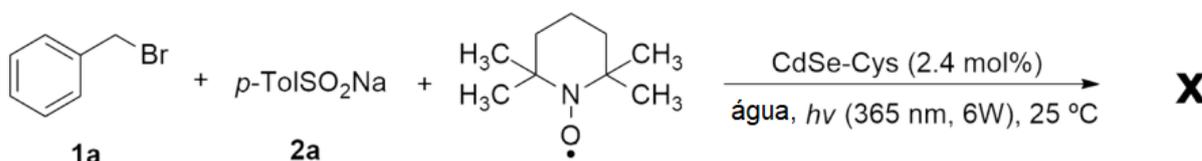


4.5.2. Reação fotocatalisada entre 1a e 2a na presença do reagente TEMPO.

O reagente TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl) é um radical livre que atua como *scavenger* de radicais (capturador de radicais). A proposta da sua adição na reação de sulfonilação é que ele possa impedir a formação do produto **3a**.

A reação teve como base os procedimentos anteriores, onde 6 mL de solução coloidal de CdSe-Cys foram adicionados a um frasco de vidro de 10 mL contendo **1a** (0,5 mmol), **2a** (0,56 mmol) e TEMPO (0,5 mmol). A mistura foi agitada sob luz UV (365 nm) por 2 horas. Depois, a mistura foi diluída com 10 mL de água e extraída com acetato de etila (3 x 10 mL) em um funil de separação. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄, filtrada e analisada por cromatografia à gás (CG). Nenhum produto de reação foi identificado, mostrando o efeito inibitório de radicais do reagente TEMPO (Esquema 26), mostrando que o mecanismo reacional envolve a formação de radicais.

Esquema 26 – Esquema de reação fotocatalisada entre os reagentes **1a** e **2a** na presença de TEMPO.



4.5.3. Proposta de mecanismo para as reações de sulfonilação fotocatalisadas por CdSe-Cys.

Na literatura os PQs já são conhecidos como fotocatalisadores e o mecanismo de reação envolve a transferência de elétrons entre a superfície do nanocristal e os reagentes, seguindo um processo redox que suprime parcialmente a luminescência, em que a reação de interesse pode ser uma redução ou oxidação (HUANG, C. et al, 2018). No entanto, a transferência de elétrons só pode ocorrer se a reação complementar (oxidação ou redução, respectivamente) ocorrer. O Esquema 28 mostra o mecanismo proposto para as reações de sulfonilação fotocatalisadas descritas nesse trabalho.

mecanismo leva à formação da sulfona **3a** radicalar, a qual pode ser oxidada no sítio b^+ presente na superfície CdSe-Cys, Esquema 28C.

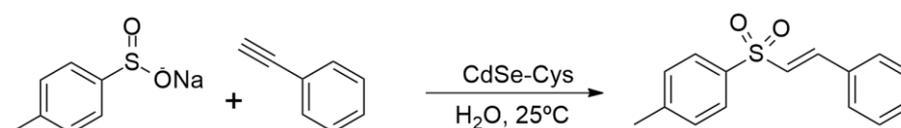
5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia para síntese de sulfonas alquílicas, benzílicas e β -cetossulfonas que se mostrou eficaz, limpa e de baixo custo, de acordo com os parâmetros estabelecidos pela química verde. O PQs de CdSe-Cys mostrou-se excelente frente aos demais PQs estudados como fotocatalisadores para as reações de sulfonilação entre compostos halogenados e sais sulfinato de sódio, com bons rendimentos que variam de 82% a 99%. Quando realizadas reações com diferentes sais de sulfinatos de sódio, foram observados que para os que contém grupos benzílicos os rendimentos foram acima de 92%, enquanto que para sais com grupos alifáticos obteve-se baixos rendimentos, que pode ser justificado pela baixa estabilização do radical gerado. A reatividade dos reagentes está diretamente associada ao nível de energia necessário para a transferência de elétrons, onde brometos e iodetos de alquila apresentaram melhor reatividade (potenciais de redução para a quebra da ligação C-halogênio menos negativos), o mesmo ocorrendo para sais de sulfinato (potenciais de oxidação positivos). Durante as reações fotocatalisadas, o efeito de extinção de luminescência causado pela liberação de íons haletos não afetou o desempenho do fotocatalisador CdSe-Cys. Além disso, a reatividade do fotocatalisador está diretamente associada aos níveis de energia dos PQs, bandas de condução/valência e potenciais de redução/oxidação dos reagentes, respectivamente.

6. PERSPECTIVAS

Devido a eficiência da metodologia desenvolvida, onde as reações ocorrem via mecanismo radicalar, pretende-se realizar a aplicação para outros tipos de eletrófilos, substituindo os haletos orgânicos por acetilenos, gerando assim uma nova classe de compostos, que são as sulfonas vinílicas (Esquema 29).

Esquema 29 – Reação entre sulfinato de sódio e o fenilacetileno fotocatalisada por PQs.



Outro ponto é a realização das reações partindo de uma lâmpada mais energética, uma vez que uma potência de 6W pode ser um dos fatores para a baixa reatividade de certos compostos, como os compostos aromáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, Irshad.; SHAGUFTA. Sulfones: an important class of organic compounds with diverse biological activities. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science.**, v. 7, n.3, p. 19-27, 2015.

AHMAD, Rizwan *et al.* Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4143-4164, 2016.

ALFASSI, Zeeb.; BAHNEMANN, Detlef.; HENGLEIN, Arnim. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 3. Photoelectron emission from cadmium sulfide and cadmium sulfide-zinc sulfide cocolloids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 24, p. 4656–4657, nov. 1982.

AMELIA, Matteo *et al.* Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots. **Chemical Society Reviews**. v. 41, p. 5728-5743, 2012.

AIELLO, Anna *et al.* Aplisulfamines, New Sulfoxide-Containing Metabolites from an Aplidium Tunicate: Absolute Stereochemistry at Chiral Sulfur and Carbon Atoms Assigned Through an Original Combination of Spectroscopic and Computational Methods. **Mar. Drugs.**, v. 10, n. 12, p. 51-63, 2012.

AÏSSA, Christophe. Improved Julia-Kocienski Conditions for the Methylenation of Aldehydes and Ketones. **Journal of Organic Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 360-363, 2005.

AKPAN, U.; HAMEED, B. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 2, p. 520-529, 2009.

ALVAREZ-MANZANEDA, E.J *et al.* Reaction of allylic and benzylic alcohols and esters with PPh₃/I₂: one-pot synthesis of β,γ -unsaturated compounds. **Tetrahedron Letters**, v. 46, n. 21, p.3755-3759, 2005.

ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. Chapter 4 - Purification of Organic Chemicals. *In*: ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. (Org.). *Purification of Laboratory Chemicals (Seventh Edition)*. Seventh Ed ed. Boston: **Butterworth-Heinemann**, p. 103–554.

ATKINS, Peter *et al.* Inorganic Chemistry. 5. ed. **New York: Freeman**, 2010.

BARNDÖK, Helen *et al.* Degradation of 1,4-dioxane from industrial wastewater by solar photocatalysis using immobilized NF-TiO₂ nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 44-52, 2016.

BORGES, M. E. *et al.* Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**, v. 135, p. 527-535, 2016.

BREEDEN, D. C.; JUVIK, J. A. An extraction method for the determination of dimethyl sulfide in cooked corn. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 5, n. 2, p. 134–138, 1992.

BROSNAN, J. T.; BROSNAN, M. E. The sulfur-containing amino acids: an overview. **The Journal of nutrition**, v. 136, n. 6, p. 1636S–1640S, 2006.

BROUWER, Albert. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 2213– 2228, 31 ago. 2011.

BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403, 1984.

CAPUTO, J. A *et al.* General and Efficient C–C Bond Forming Photoredox Catalysis with Semiconductor Quantum Dots. **Journal of the America Chemical Society**, v. 139, n. 12, p. 4250-4253, 2017.

DEKA, Sasanka *et al.* CdSe/CdS/ZnS double shell nanorods with high photoluminescence efficiency and their exploitation as biolabeling probes. **Journal of the America Chemical Society**, v. 131, n. 8, p. 2948–2958, 2009.

DHONT, J. K. G. An Introduction to Dynamics of Colloids. Amsterdam: **Elsevier Science**, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-7303\(96\)80003-2](https://doi.org/10.1016/S1383-7303(96)80003-2).

DIPARJUN, Das *et al.* Application of “Click” Chemistry in Solid Phase Synthesis of Alkyl Halides. **Acta Chimica Slovenica**, p.775-783, 2015.

DRBOHLAVOVA, Jana *et al.* Quantum dots - characterization, preparation and usage in biological systems. **International journal of molecular sciences**, v. 10, n. 2, p. 656–73, fev. 2009.

DUSSART, Nicolas.; TRINH, Huu Vinh.; GUEYRARD, David. Modified Julia Olefination on Anhydrides: Extension and Limitations. Application to the Synthesis of Maculalactone B. **Organic Letters**, v. 18, n. 19, p. 4790-4793, 2016.

EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in the optical-spectra of semiconductor micro-crystals. **Soviet Physical: Semiconductors**, v. 16, p. 775–778, 1982.

ERWIN, Steven *et al.* Doping semiconductor nanocrystals. **Nature**, v. 436, n. 7047, p. 91–94, 2005.

FAGAN, Rachel *et al.* A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 2-14, 2016.

FERREIRA, I. V. L; DANIEL, L. A; TiO₂ heterogeneous photocatalysis in secondary wastewater treatment. **Scielo**. v. 9, n. 4, p. 25-34, 2004.

FREITAS, Denilson *et al.* Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 3247, 2014.

FREITAS, Denilson *et al.* Toward greener electrochemical synthesis of composition-tunable luminescent CdX-based (X = Te, Se, S) quantum dots for bioimaging cancer cells. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 250, p. 233-243, 2017.

GAPONIK, Nikolai *et al.* Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 29, p. 7177–7185, 2002.

GOMÉZ, José E.; GUO, Wusheng., KLEIJ, Arjan W. Palladium-Catalyzed Stereoselective Formation of Substituted Allylic Thioethers and Sulfones. **Organic Letters**, v. 18, n. 23, 6042-6045, 2016.

GRIM, Joel Q; MANNA, Liberato; MOREELS, Iwan. A sustainable future for photonic colloidal nanocrystals. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5897–5914, 2015.

GUIDO, Luis F. Sulfites in beer: reviewing regulation, analysis and role. **Scientia Agricola**, v. 73, n. 2, p. 189–197, 2016.

HADADDI, Hedayat. *et al.* Highly Selective Oxidation of Sulfides to Sulfones by H₂O₂ Catalyzed by Porous Capsules. **Journal of Cluster Science**, v. 26, n. 6, p. 1913-1922, 2015.

HARAM, S. K *et al.* Quantum Confinement in CdTe Quantum Dots: Investigation through Cyclic Voltammetry Supported by Density Functional Theory (DFT). **The Journal of Physical Chemistry**, n. 115, p. 6243-6249, 2011.

HERRMANN, Markus.; WIDMANN, Thomas.; HERRMANN, Wolfgang. Homocysteine - A newly recognised risk factor for osteoporosis. **Clinical Chemistry and Laboratory Medicine**, v. 43, n. 10, p. 1111–1117, 2005.

JIANG, J *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of phenol and photogenerated charges transfer property over BiOI-loaded ZnO composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 494, p. 130-138, 2017.

JULIA, M; PARIS, J-M. Syntheses a l'aide de sulfones v(+) - methode de synthese generale de doubles liaisons. **Tetrahedron Letters**, v. 14, n. 49, p. 4833-4836, 1973.

KAWASAKI, Ernest S; PLAYER, Audrey. Nanotechnology, nanomedicine, and the development of new, effective therapies for cancer. **Nanomedicine : nanotechnology, biology, and medicine**, v. 1, n. 2, p. 101–9, jun. 2005.

KHAZDOOZ, Leila *et al.* An efficient and selective method for the iodination and bromination of alcohols under mild conditions. **Tetrahedron Letters**, v. 57, n. 2, p.168-171, 2016.

KOVALENKO, Maksym V *et al.* Colloidal HgTe nanocrystals with widely tunable narrow band gap energies: from telecommunications to molecular vibrations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 11, p. 3516–7, 2006.

LEE, Jae-Young.; LEE, Phil Ho. Palladium-Catalyzed Carbon –Sulfur Cross-Coupling Reactions with Indium Tri(organothiolate) and Its Application to Sequential One-Pot Processes. **Journal of Organic Chemistry**, v. 73, n. 18, p. 7413-7416, 2008.

LEE, Kian Mun *et al.* Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LEVINE, R. L. *et al.* Methionine residues as endogenous antioxidants in proteins. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 93, n. 26, p. 15036–15040, 1996.

LIAN, Shichen *et al.* Powering a CO₂ Reduction Catalyst with Visible Light through Multiple Sub-picosecond Electron Transfers from a Quantum Dot. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 26, p. 8931-8938, 2017.

LIU, Nai-Wei.; LIANG, Shuai.; MANOLIKAKES, Georg. Recent advances in the synthesis of sulfones. **Synthesis**, v. 48, n. 13, p. 1939 – 1973, 2016.

LOSTE, Natalia. *et al.* Assessing awareness of green chemistry as a tool for advancing sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. 1-9, 2020.

MAHAPATRA, Niharendu. *et al.* A single source-precursor route for the one-pot synthesis of highly luminescent CdS quantum dots as ultra-sensitive and selective photoluminescence sensor for Co²⁺ and Ni²⁺ ions. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 35, p. 7373, 2014.

MANSUR, Herman Sander. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley interdisciplinary reviews. Nanomedicine and nanobiotechnology**, v. 2, n. 2, p. 113–29, 2010.

MESTRES, M.; BUSTO, O.; GUASCH, J. Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. **Journal of Chromatography A**, v. 881, n. 1–2, p. 569–581, 2000.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, 1993.

NICEWICZ, D. A.; MACMILLAN, D. W. C. Merging Photoredox Catalysis with Organocatalysis: The Direct Asymmetric Alkylation of Aldehydes. **Science**, v. 322, p. 77-80, 2008.

NOGUEIRA, RFP, ALBERICI, RM, JARDIM, WF. Mass spectrometry on-line monitoring and MS2 product characterization of TiO₂/UV photocatalytic. **Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v. 12, n. 49, p. 14-24, 1998.

PAGE, P. C. B. et al. Chemoselective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Urea-Hydrogen Peroxide Complex Catalysed by Diselenide. **Synlett**, v. 27, n. 01, p. 80-82, 2016.

PANDYA, V. G.; MHASKE, S. B. Transition-Metal-Free C – S Bond Formation: A Facile Access to Aryl Sulfoxides from Sodium Sulfonates via Arynes. **Organic Letters**, v. 16, n. 14, p. 3836-3839, 2014.

PASSOS, Sergio *et al.* One-Pot Electrochemical Synthesis of CdTe Quantum Dots in Cavity Cell. **Electrochimica Acta**, 190, 689–694, 2016.

PULIS, A. P.; PROCTER, D. J. C–H Coupling Reactions Directed by Sulfoxides: Teaching an Old Functional Group New Tricks. **Angewandte Chemie International Edition**, Ed., v. 55, n. 34, 9842–9860, 2016.

PRITZIUS, A. B.; BREIT, B. Asymmetric Rhodium-Catalyzed Addition of Thiols to Allenes: Synthesis of Branched Allylic Thioethers and Sulfoxides. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 10, p. 3121-3125, 2015.

PRUDEN, Ann, OLLIS, David. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science & Technology**, v. 17, p. 628-631, 1983.

RAMIREZ, Daniela *et al.* Analytical methods for bioactive sulfur compounds in Allium: An integrated review and future directions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 61, n. 4, p. 4-19, 2017.

RAJH, Tijana; MICIC, Olga I.; NOZIK, Arthur J. Synthesis and characterization of surface modified colloidal cadmium telluride quantum dots. **The Journal of Physics Chemistry**, v. 97, n. 46, p. 11999–12003, nov. 1993.

RIBEIRO, Rogério *et al.* Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 1061, 2013.

SANDRINELLI, F.; PERRIO, S.; AVERBUCH-POUCHOT, M-T. Novel Approach to the Synthesis of Enantioenriched Sulfoxides. Highly Diastereoselective Alkylation of Sulfenate Anions with 1,4-Asymmetric Induction. **Organic Letters**, v. 4, n. 21, p. 3619-3622, 2002.

SANZ, R. *et al.* Metal-Free Catalytic Nucleophilic Substitution of Propargylic Alcohols. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2, n. 6., p. 1383-1386, 2006.

SATTLER, Klaus D. **Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

SCHAFFER, S. W. *et al.* Physiological roles of taurine in heart and muscle. **Journal of Biomedical Science**, v. 17, n. Suppl 1, p. S2, 2010.

SEELIGER, F.; MAYR, H. Nucleophilic reactivities of benzene sulfonylsubstituted carbanions. **Organic & Biomolecular Chemistry** v. 6, n. 17, p. 3052-3058, 2008.

SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Studies on character impact Odorants of coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 537–543, 1996.

SESHADRI, S. Elevated plasma homocysteine levels: Risk factor or risk marker for the development of dementia and Alzheimer's disease? **Journal of Alzheimer's Disease**, v. 9, n. 4, p. 393–398, 2006.

SHI, X. *et al.* Iron(III)-Catalyzed Aerobic Oxidation and Cleavage/Formation of a C–S Bond. **Eur. Journal of Organic Chemistry**, v. 9, n. 23, p. 5083-5088, 2014.

SHIVARAJU, H. P. *et al.* Photocatalytic treatment of organic pollutants in textile effluent using hydrothermally prepared photocatalytic composite. **Materials Research Innovations**, v. 1, n. 14, p. 80-86, 2010.

SILVA, FO; VIOL, LC de Souza; FERREIRA, DL. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1933–1939, 2010.

SINGH, A. K.; CHAWLA, R.; YADAV, L. D. S. A direct approach to b-keto sulfones via AgNO₃/K₂S₂O₈ catalyzed aerobic oxysulfonylation of alkenes in aqueous médium. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 34, p. 4742-4746, 2014.

SINGH, A. K.; CHAWLA, R.; YADAV, L. D. S. Aerobic oxysulfonylation of alkynes in aqueous media: highly selective access to b-keto sulfones. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 17, p. 2845-2848, 2014.

SMITH, Andrew M.; RUAN, Gang; RHYNER, Matthew N.; NIE, Shuming. Engineering luminescent quantum dots for in vivo molecular and cellular imaging. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 34, n. 1, p. 3–14, jan. 2006.

SMYDER, Julie A; KRAUSS, Todd D. Coming attractions for semiconductor quantum dots. **Materials Today**, v. 14, n. 9, p. 382–387, set. 2011.

SOLE, D. *et al.* Exploring Partners for the Domino α -Arylation/Michael Addition Reaction Leading to Tetrahydroisoquinolines. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2017, n. 4, p. 799-805, 2017.

SPERLING, Ralph A.; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 368, n. 1915, p. 1333–1383, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>.

STEIGERWALD, M. L *et al.* Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 10, p. 3046–3050, maio 1988.

JENSEN, C. S.; HOMAN, B. S.; WEISS, E. A. Photocatalytic Conversion of Nitrobenzene to Aniline through Sequential Proton-Coupled One-Electron Transfers from a Cadmium Sulfide Quantum Dot. **Journal of the American Chemical Society**, V. 138, p. 1591-1600, 2016.

TANG, Y. *et al.* Synthesis of β -keto-sulfones via metal-free TBAI/TBHP mediated oxidative cross-coupling of vinyl acetates with sulfonylhydrazides. **Tetrahedron Letters**, v. 56, n. 41, p. 5616–5618, 2015.

TRAN, H. T. T *et al.* Photocatalytic performance of highly active brookite in the degradation of hazardous organic compounds compared to anatase and rutile. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 647-658, 2017.

TOZKOPARAN, B. *et al.* Preparation of 5-aryl-3-alkylthio-1,2,4-triazoles and corresponding sulfones with antiinflammatory–analgesic activity. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 1808–1814, fev. 2007. DOI: 10.1016/j.bmc.2006.11.029.

TURKI, A *et al.* Phenol photocatalytic degradation over anisotropic TiO₂ nanomaterials: kinetic study, adsorption isotherms and formal mechanisms. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 404-414, 2015.

VASUDEVAN, D.; GADDAM, Rohit Ranganathan; TRINCHI, Adrian; COLE, Ivan. Core– shell quantum dots: Properties and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 636, p. 395–404, jul. 2015.

VENNSTRA, G. E.; ZWANEBURG, B. An Improved Synthesis of Sulfones using Tetrabutyl-ammonium Sulfinates. **Synthesis**, v. 1975, n. 08, p. 519–520, 1975. DOI: 10.1055/s-1975-23829. Disponível em: <http://www.thieme-connect.de/DOI/DOI?10.1055/s-1975-23829>.

VICENTE, Demistocles *et al.* Electrochemical Synthesis of Sulfonamides in Graphite Powder Macro Electrode. **Green Chemistry**, v. 22, p. 5262-5266, 2021.

VOUTYRITSA, E.; TRIANDAFILLIDI, I.; KOKOTOS, C. G. Green Organocatalytic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones. **Synthesis**, v. 49, n. 4, p. 917- 924, 2016.

WANG, P-Y, *et al.* Synthesis and antibacterial activity of pyridinium-tailored 2,5-substituted-1,3,4-oxadiazole thioether/sulfoxide/sulfone derivatives. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 26, n. 4, p. 1214-1217, 2016.

WANG, Wenzhong *et al.* A novel mild route to nanocrystalline selenides at room temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 16, p. 4062–4063, 1999.

WANG, Y. *et al.* Synthesis and characterization of cysteamine-CdTe quantum dots via one-step aqueous method. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 261–263, 2012.

WARRIER, M.; LO, M. K. F.; MONBOUQUETTE, H.; GARCIA-GARIBAY, M. A. Photocatalytic reduction of aromatic azides to amines using CdS and CdSe nanoparticles. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 3, p. 859-863, 2004.

YADAV, V. K.; SRIVASTAVA, V. P.; YADAV, L. D. S. Molecular iodine mediated oxidative coupling of enol acetates with sodium sulfinates leading to β -keto sulfones. **Tetrahedron Letters**, v. 57, n. 21, p. 2236–2238, 2016.

YAMAKAZI, Y.; NAGANUMA, J.; GOTOH, H. A theoretical, dynamical evaluation method of the steric hindrance in nitroxide radicals using transition states of model reactions. **Nature Research**, v. 9, p. 339-350, 2019.

YAO, C-Z. *et al.* (E)-Specific direct Julia-olefination of aryl alcohols without extra reducing agents promoted by bases. **Chemical Communication**, v. 51, n. 36, p. 7729-7732, 2015.

ZHANG, Z *et al.* Enhancing the Rate of Quantum-Dot-Photocatalyzed Carbon–Carbon Coupling by Tuning the Composition of the Dot’s Ligand Shell. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 12, p. 4246-4249, 2017.

ZHANG, Hao *et al.* The Influence of Carboxyl Groups on the Photoluminescence of Mercaptocarboxylic Acid-Stabilized CdTe Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 1, p. 8–13, 2003.

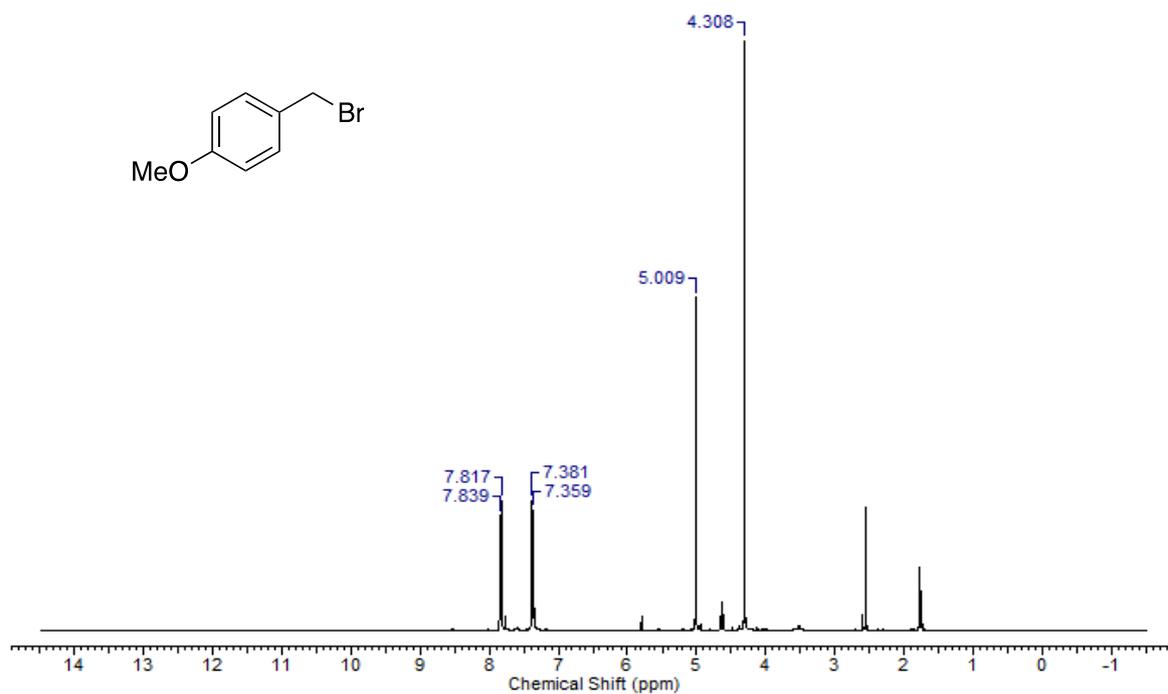
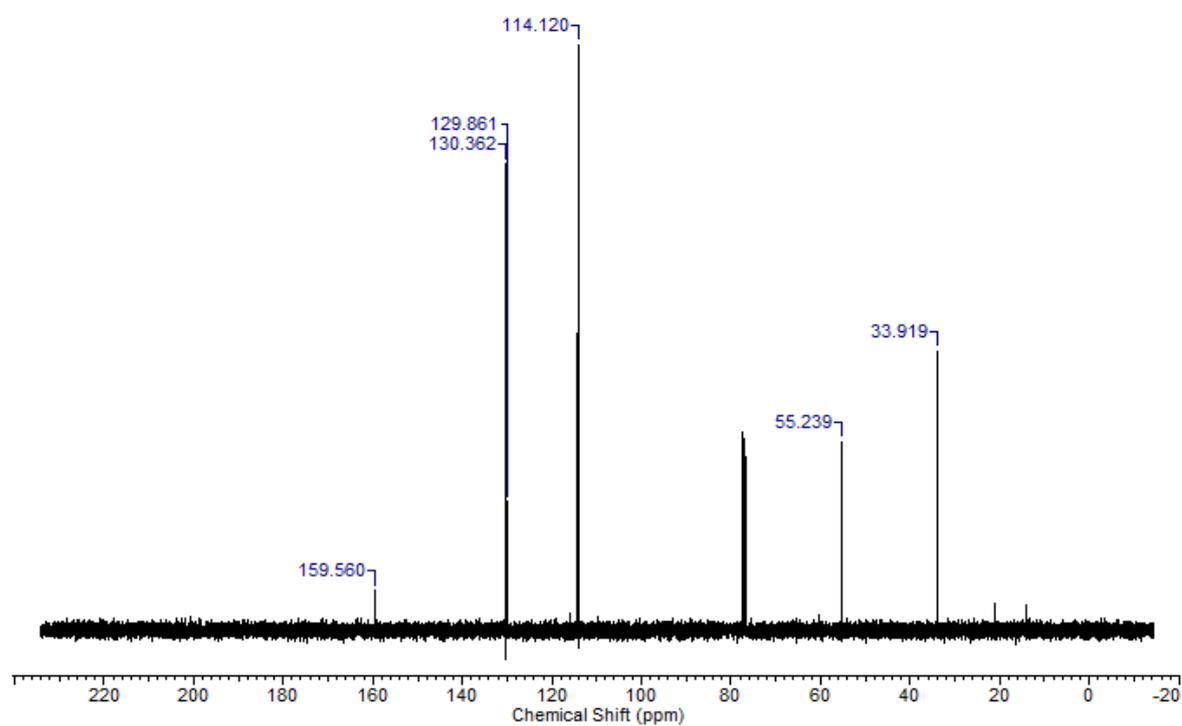
ZHAO, Qin *et al.* Aqueous synthesis of CdSe and CdSe/CdS quantum dots with controllable introduction of Se and S sources. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 5, p. 2135–2141, 9 nov. 2013.

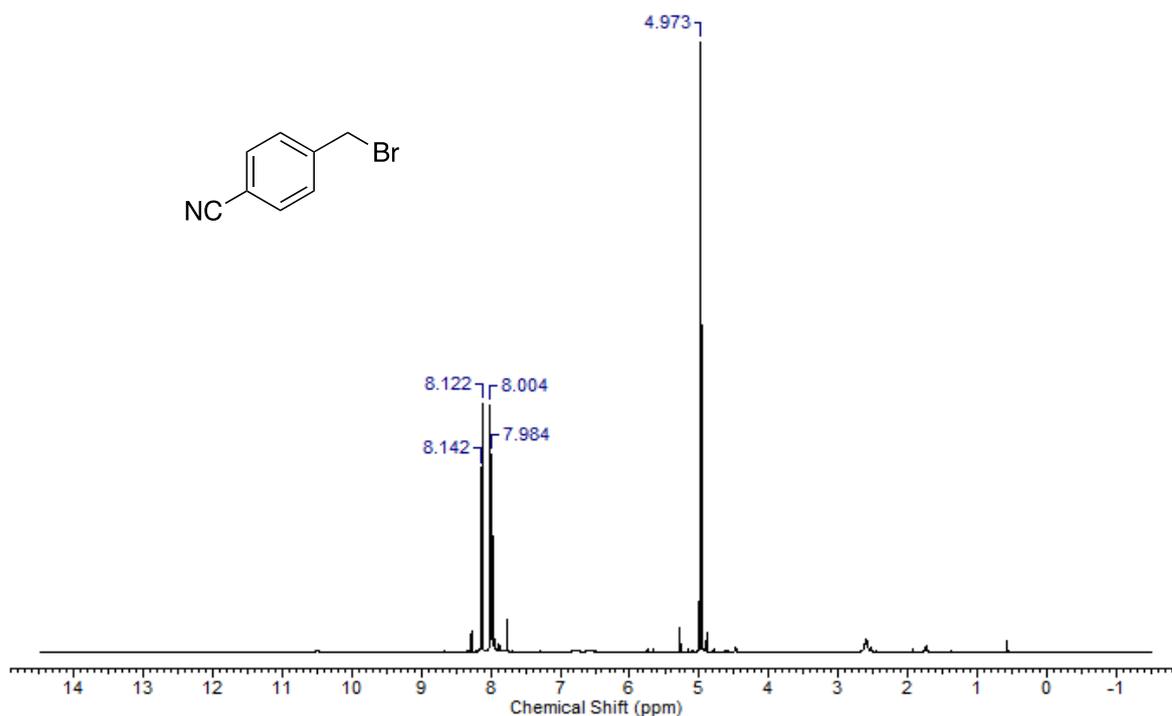
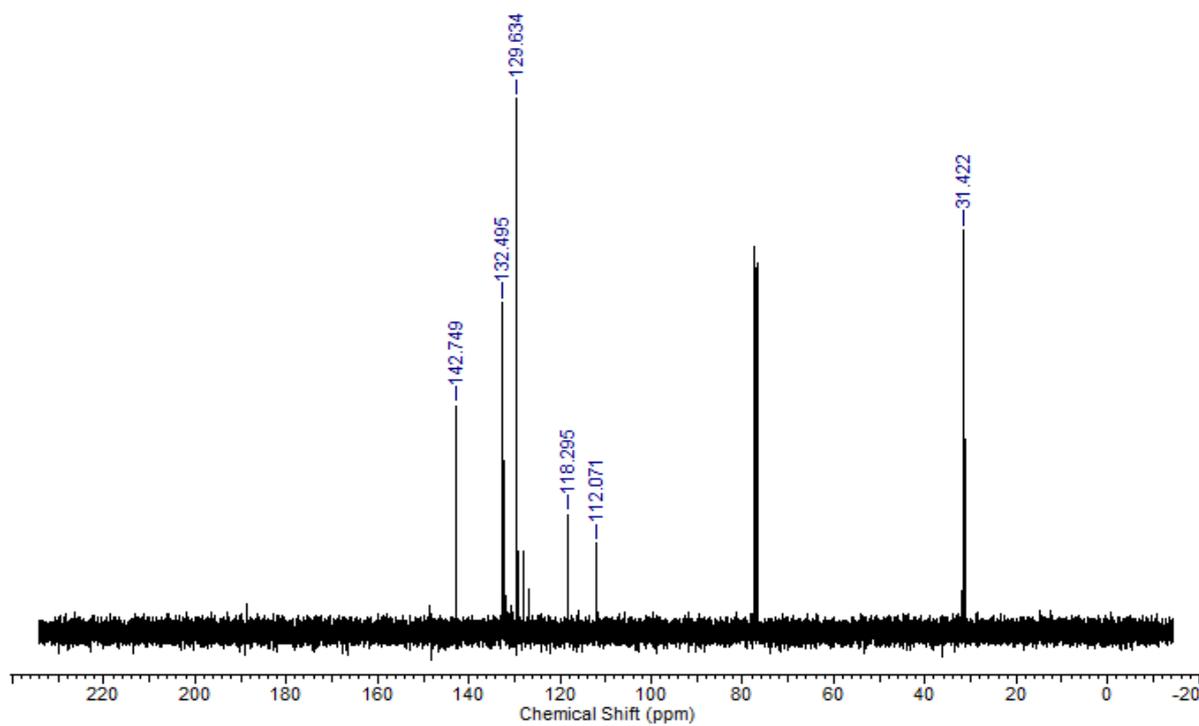
ZHAO, L. M *et al.* Photocatalysis with Quantum Dots and Visible Light: Selective and Efficient Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds through a Radical Relay Process in Water. **A Journal of the German Chemical Society**, v. 56, n. 11, p. 3020-3024, 2017.

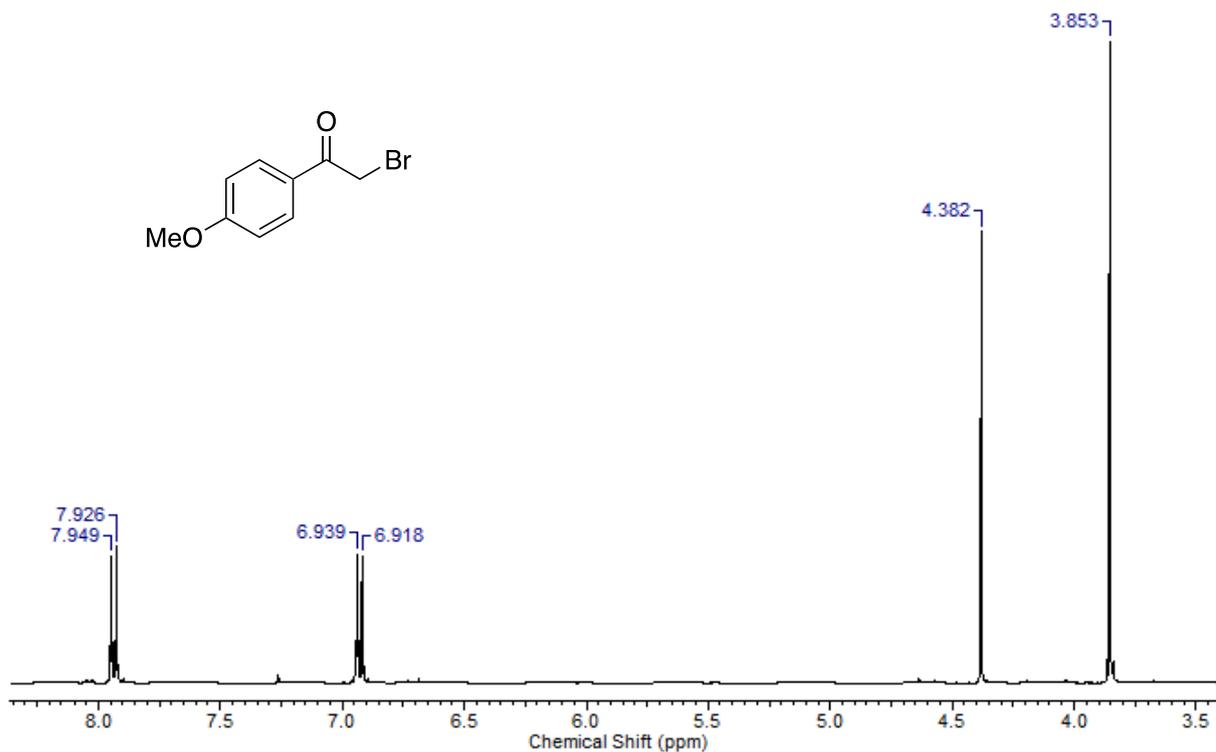
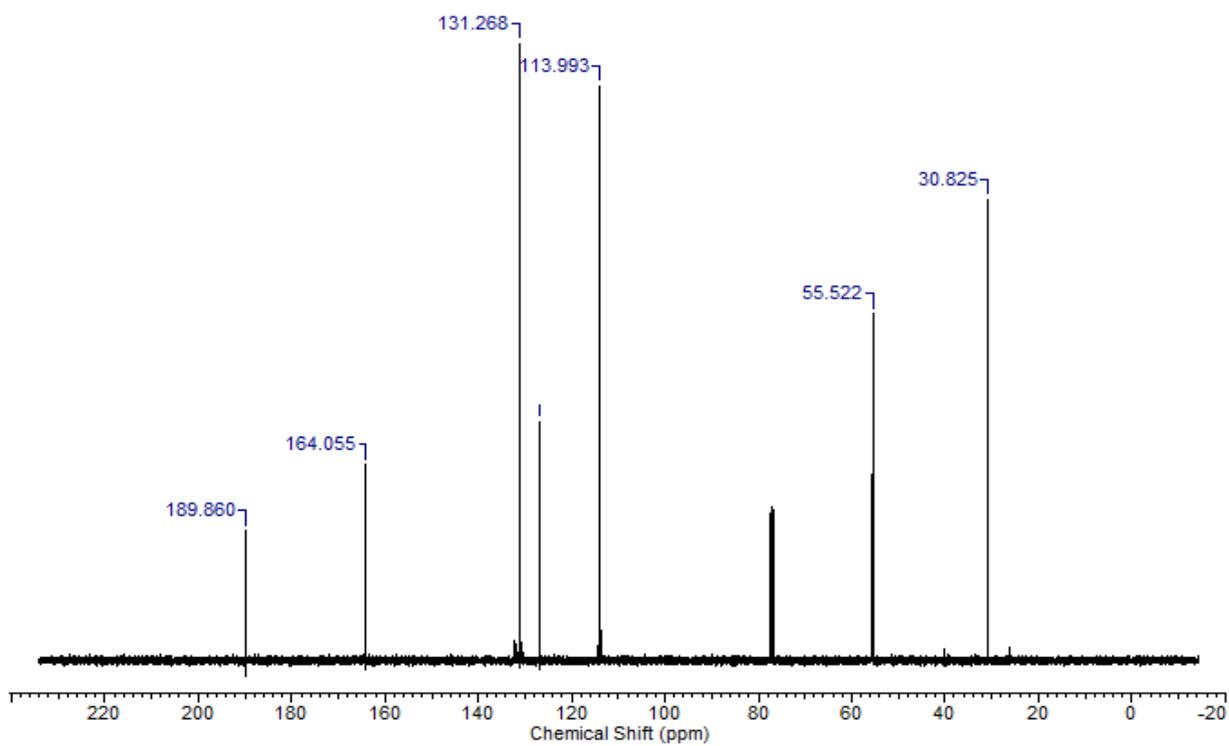
APÊNDICE A – ESPECTROS

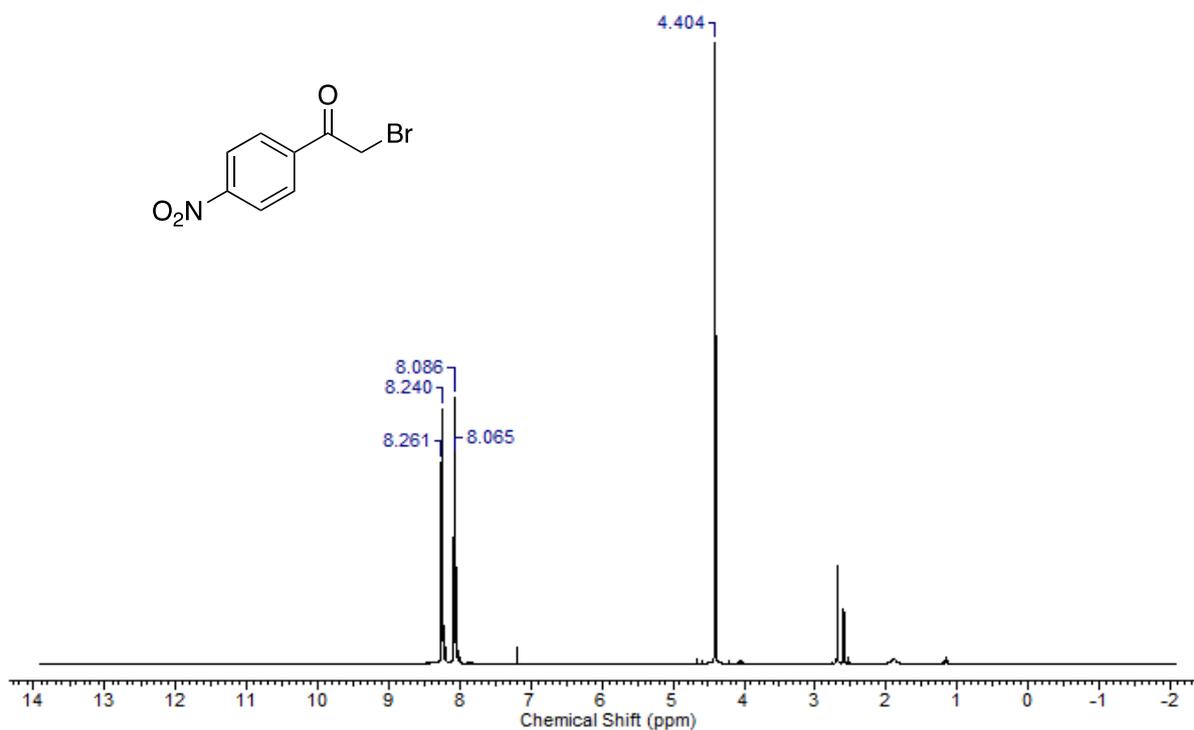
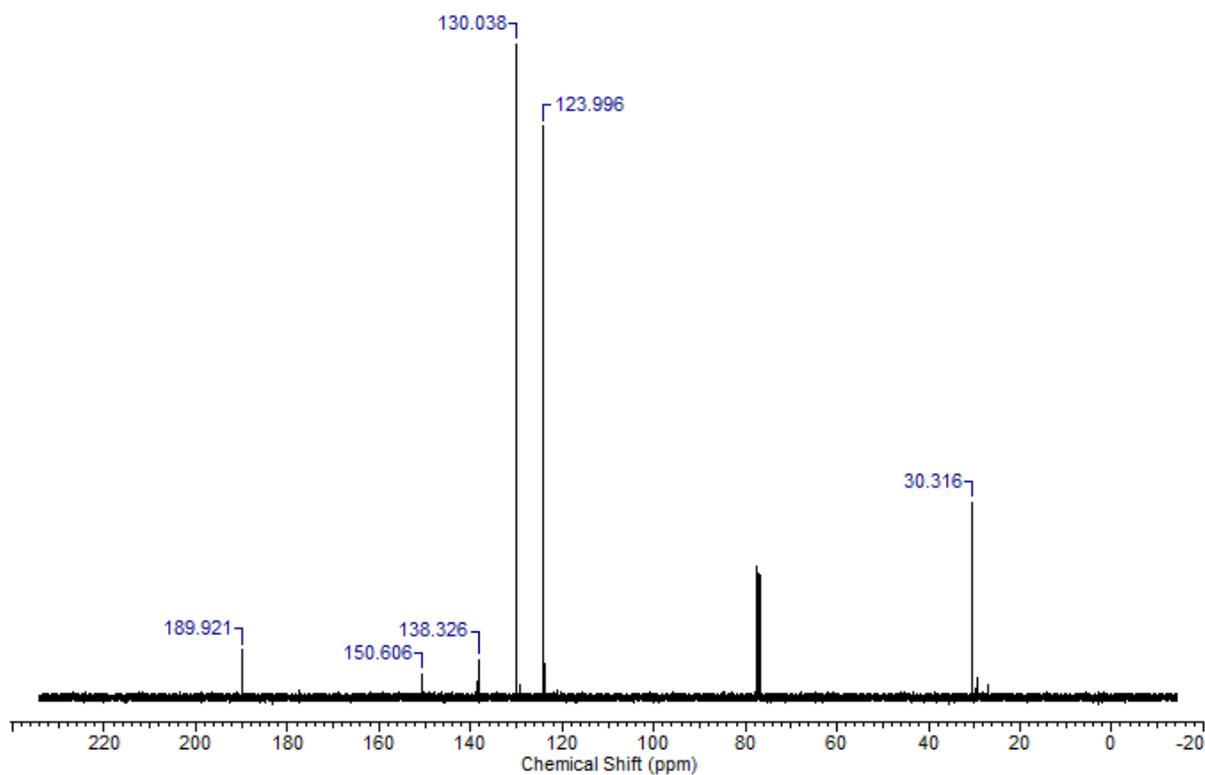
RESUMO NOTA DE IMPRENSA

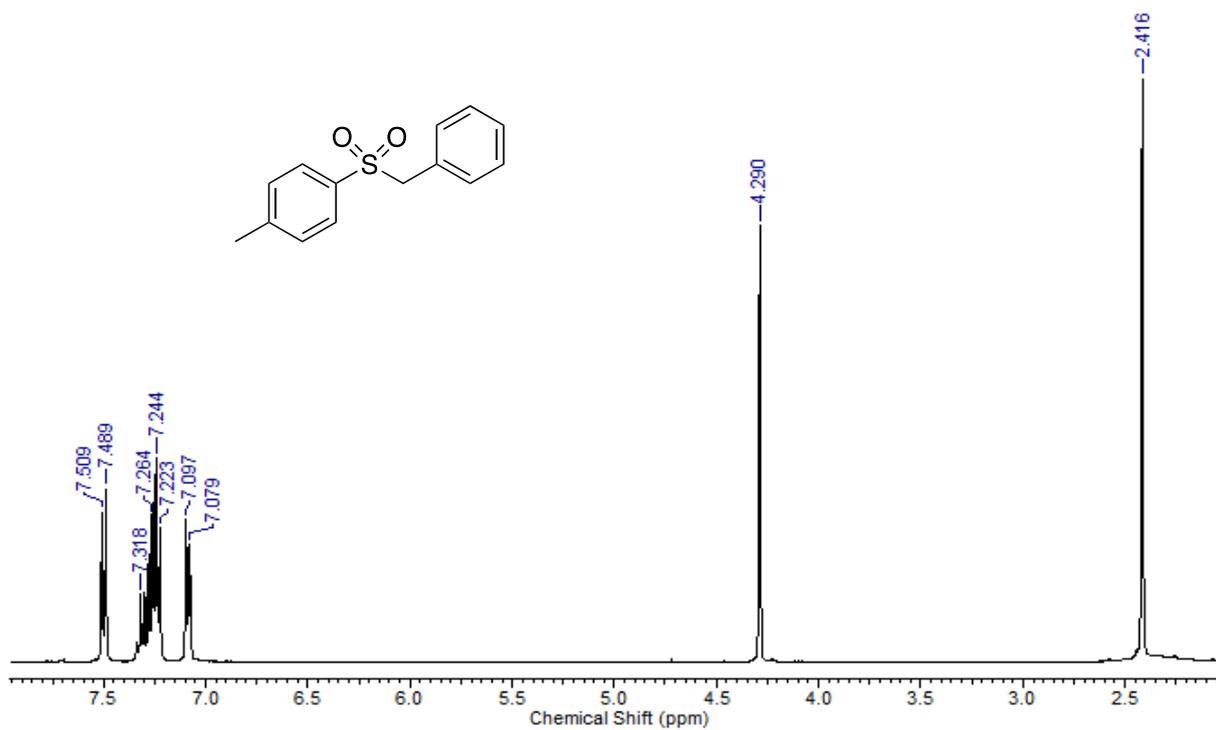
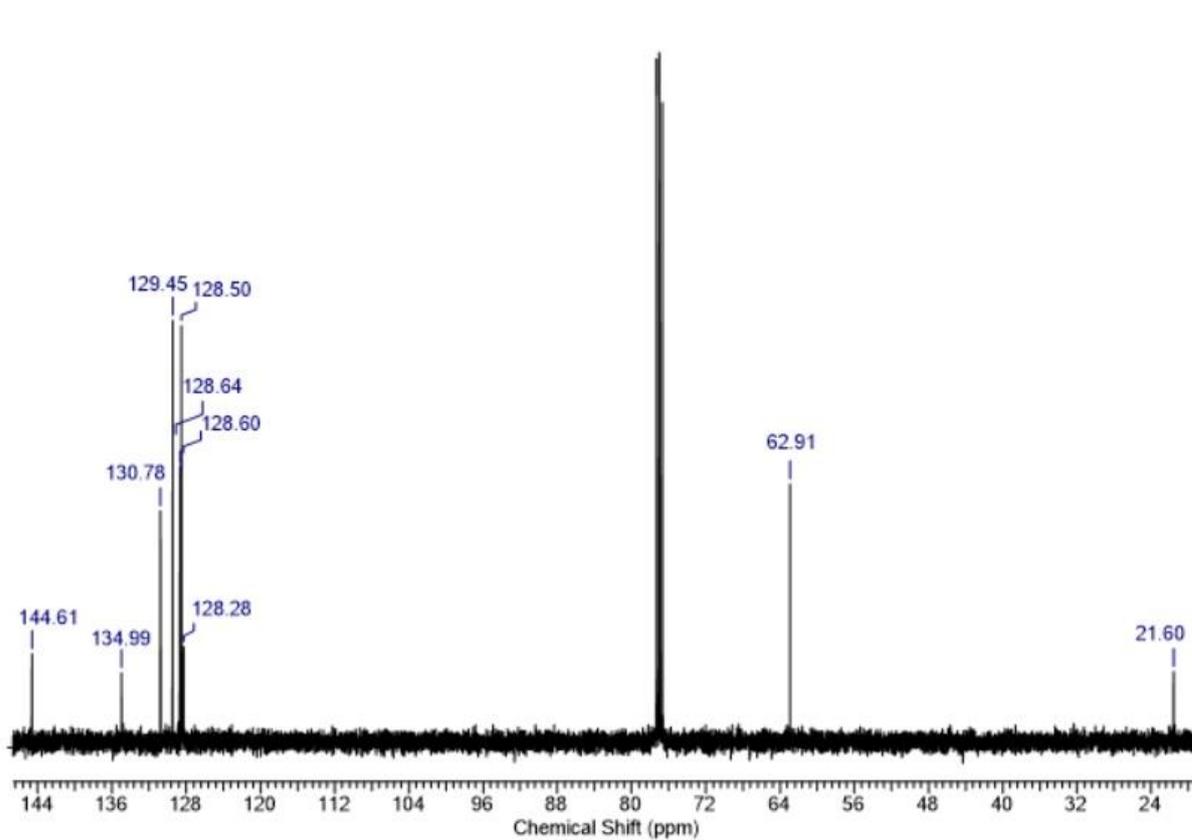
Historicamente, as doenças têm moldado a evolução da sociedade humana, desde pandemias devastadoras até avanços médicos que transformaram o tratamento e a prevenção, e isso inclui o desenvolvimento de novos medicamentos. Nesse sentido, as sulfonas desenvolvidas nesse trabalho apresentam uma grande importância, pois são uma classe de compostos químicos utilizados em medicamentos, principalmente como agentes antimicrobianos. Elas são mais conhecidas pelo seu uso no tratamento de doenças infecciosas, especialmente a hanseníase (lepra). Contudo, os cientistas vêm trabalhando para encontrar uma maneira que seja menos nociva para o meio ambiente para produzir essas moléculas. Assim, utilizar pontos quânticos como fotocatalisadores (que são partículas minúsculas que brilham em diferentes cores na presença de luz) pode se tornar uma alternativa viável, pois além de serem produzidas com água (os pontos quânticos), sem necessitar de solventes tóxicos que poluem o ambiente, podemos então produzir inúmeros desses compostos, com um menor custo e que futuramente poderá servir para indústrias replicarem o método para produzir ainda mais medicamentos para o tratamento de diversas doenças.

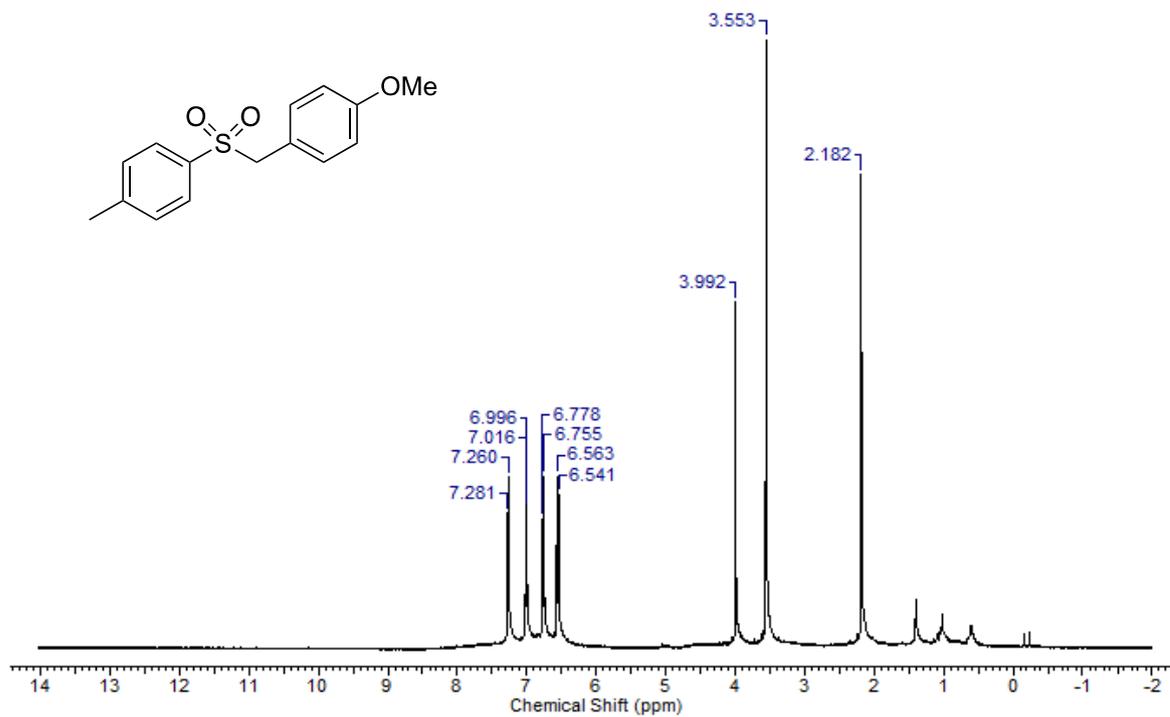
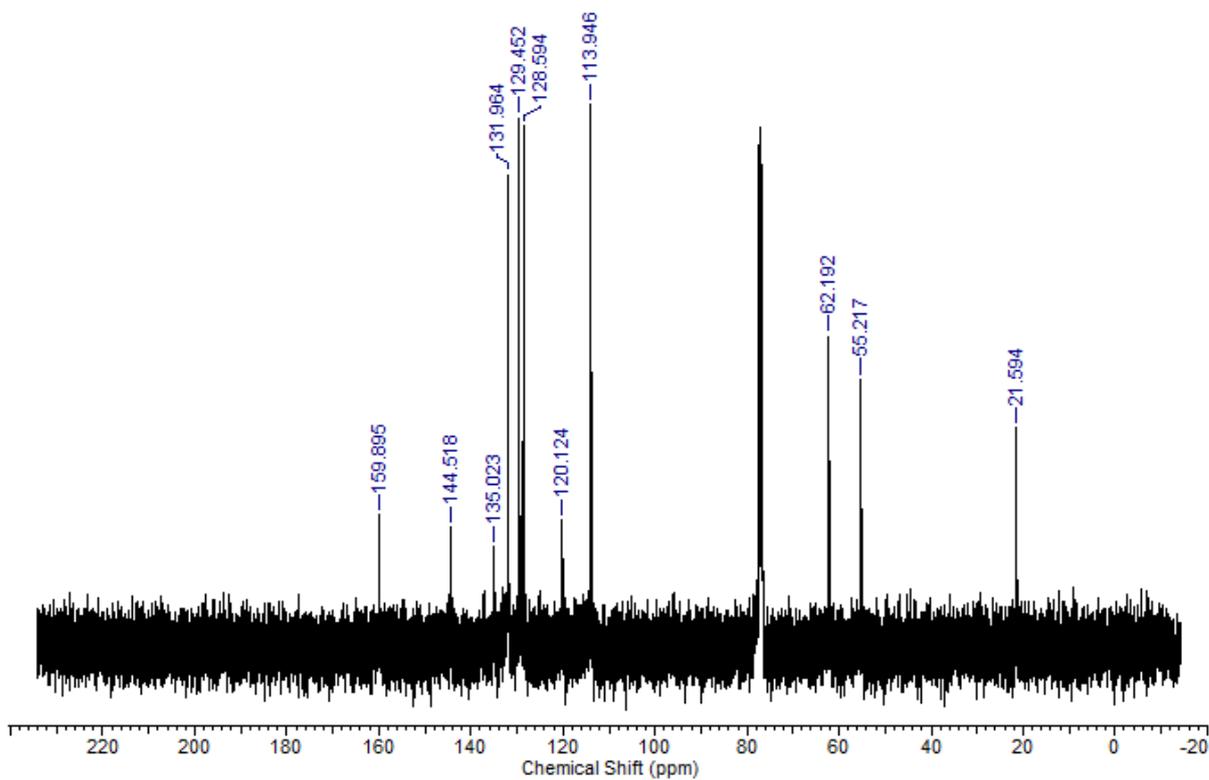
Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **1b**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **1b**.

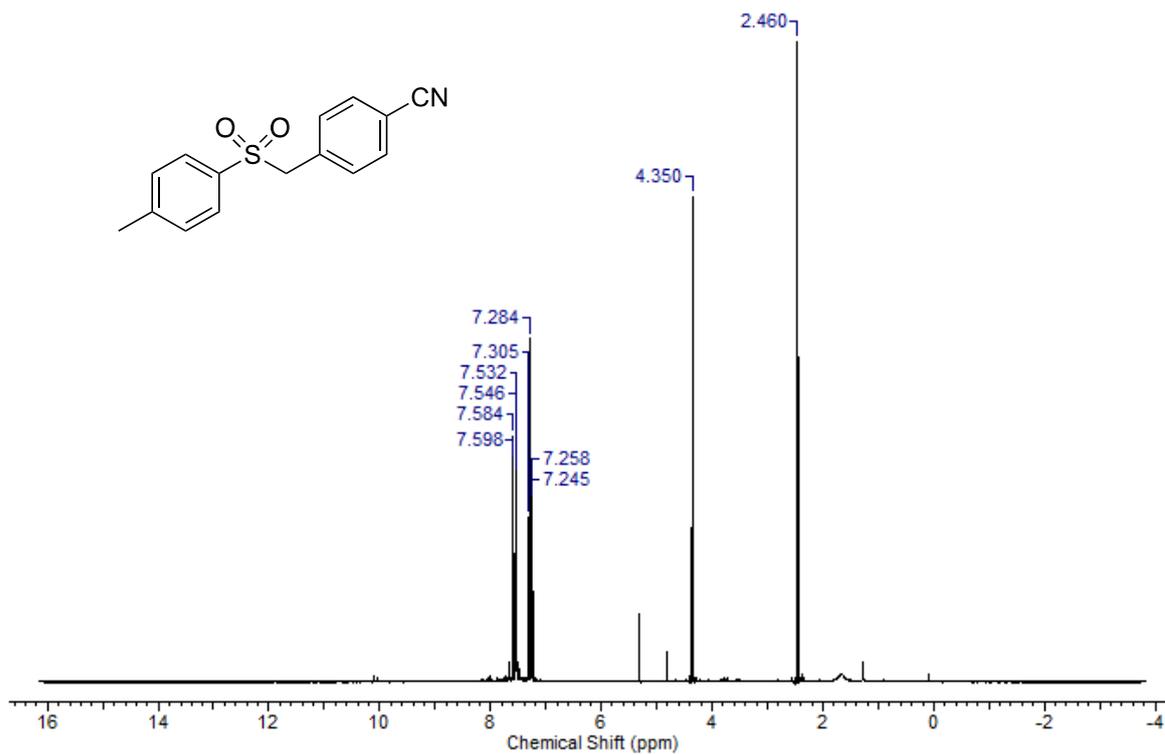
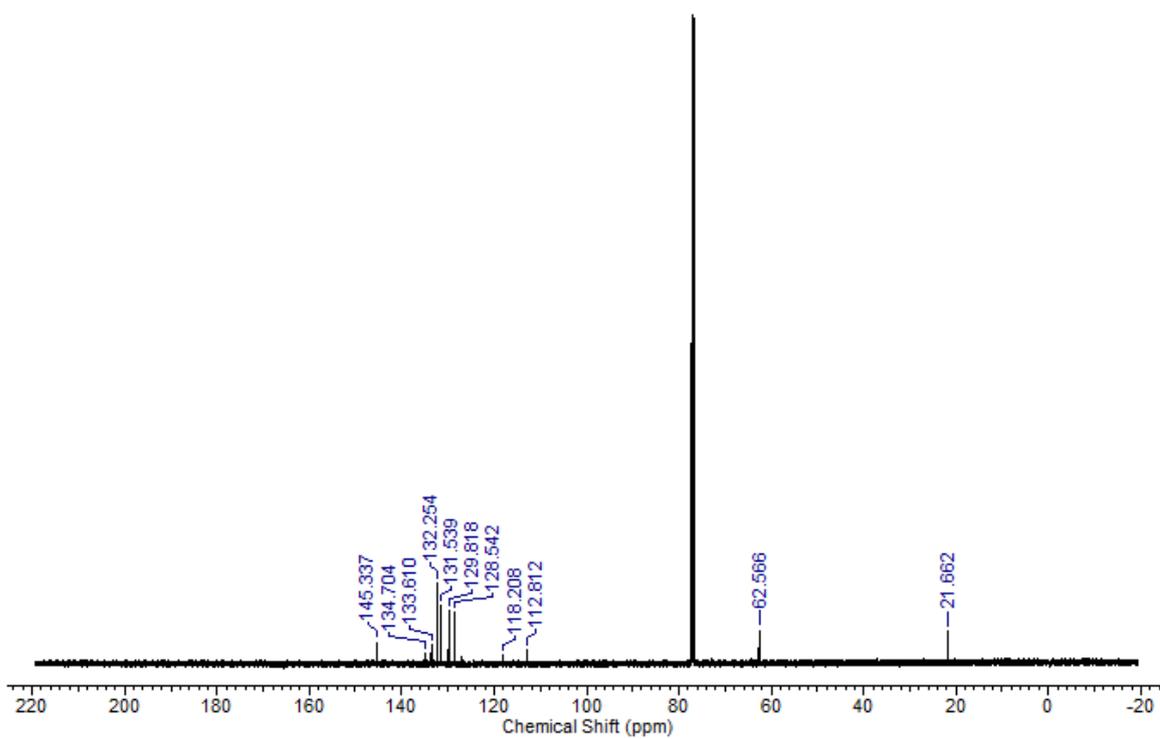
Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **1c**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **1c**.

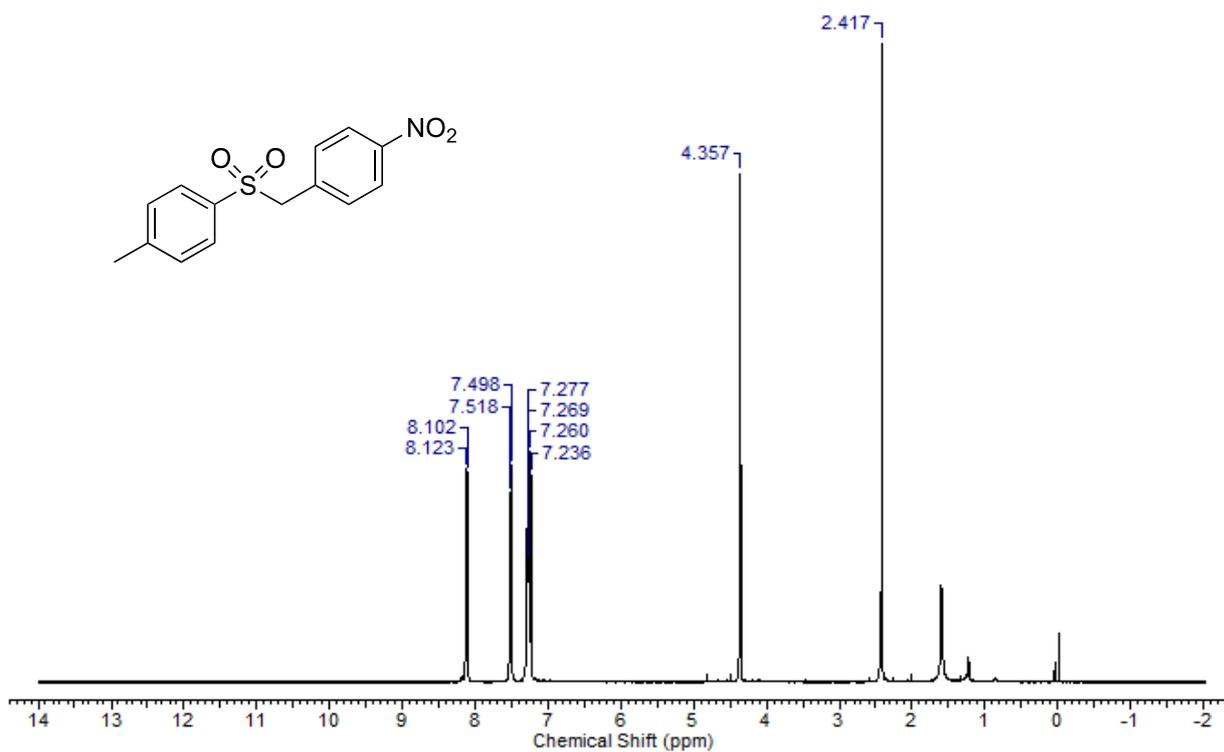
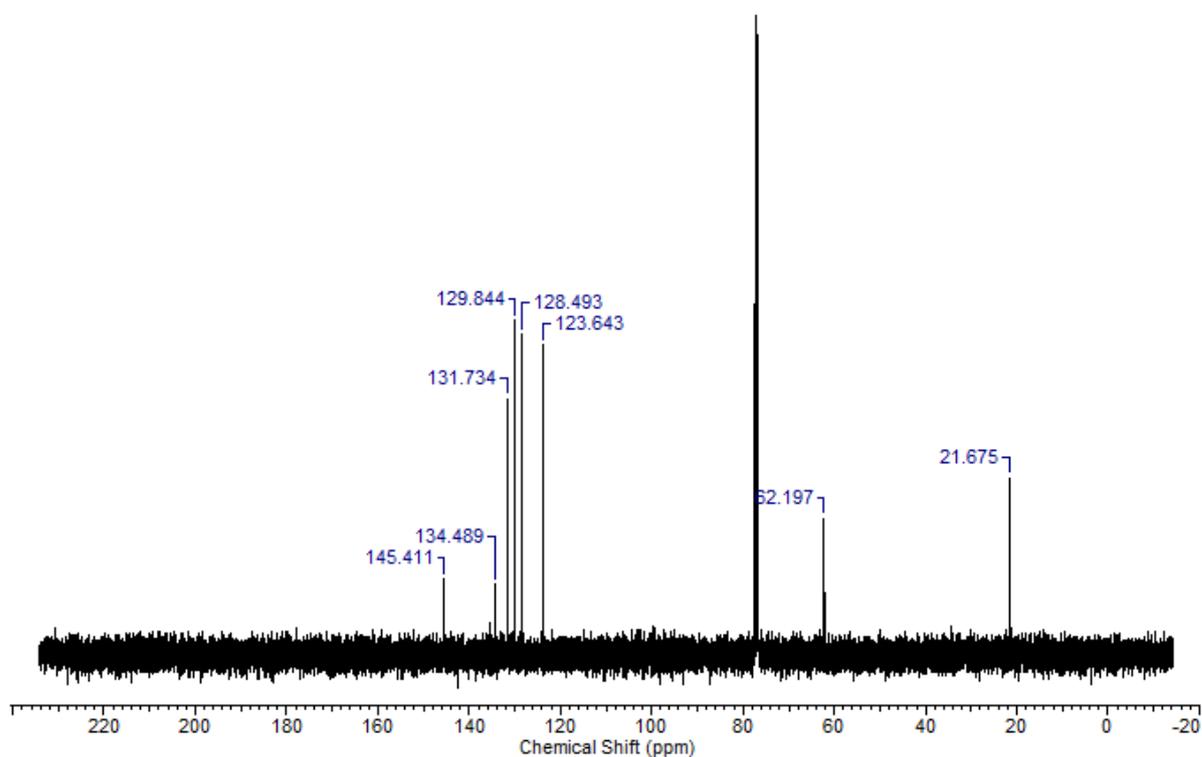
Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **4b**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **4b**.

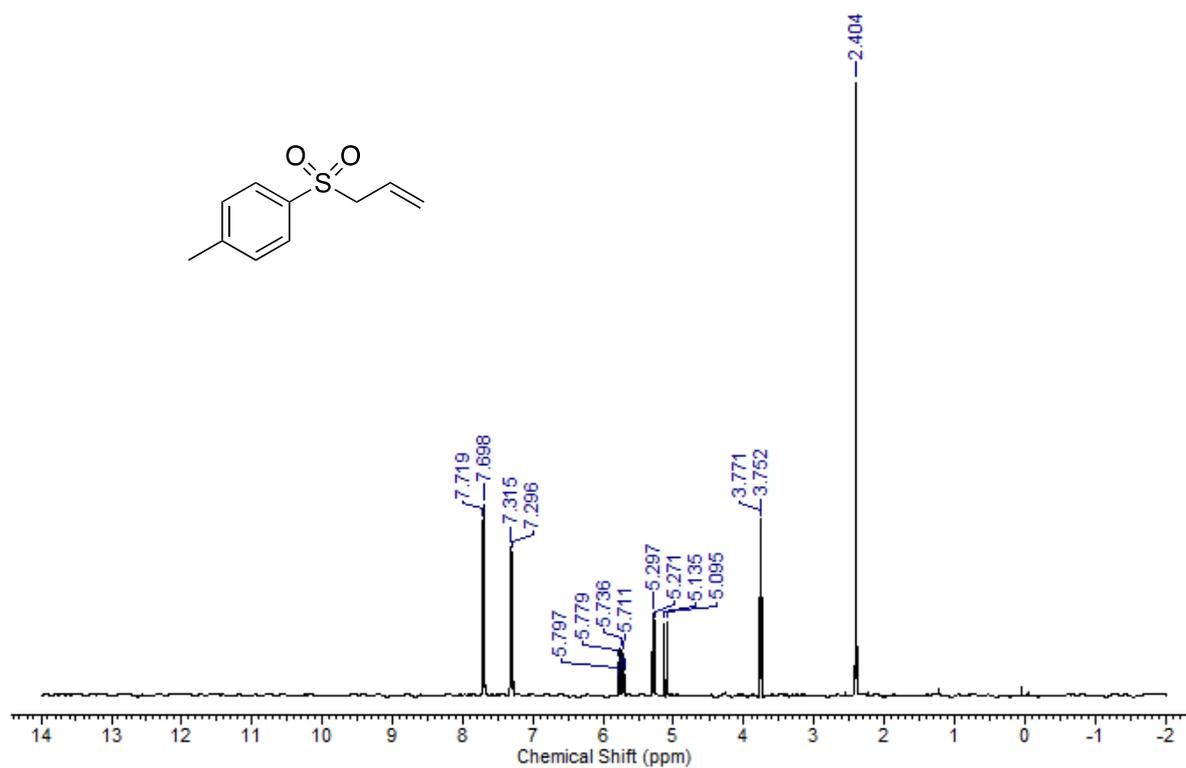
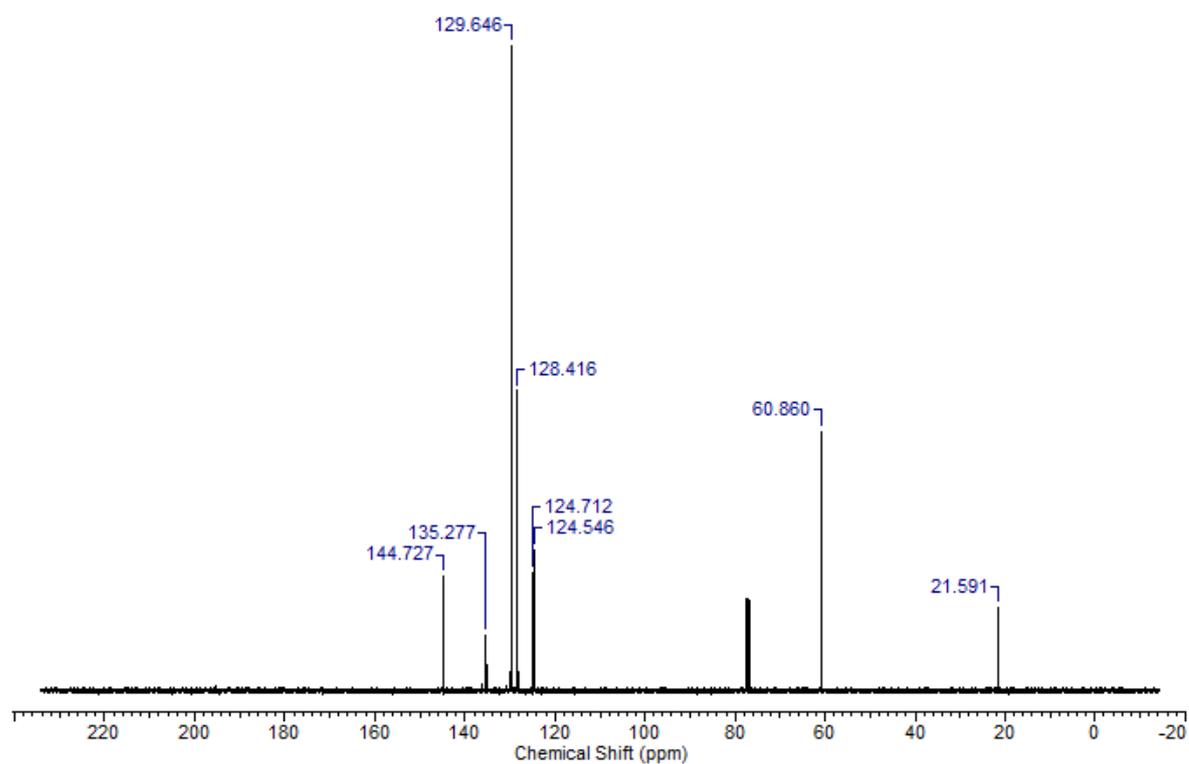
Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **4c**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **4c**.

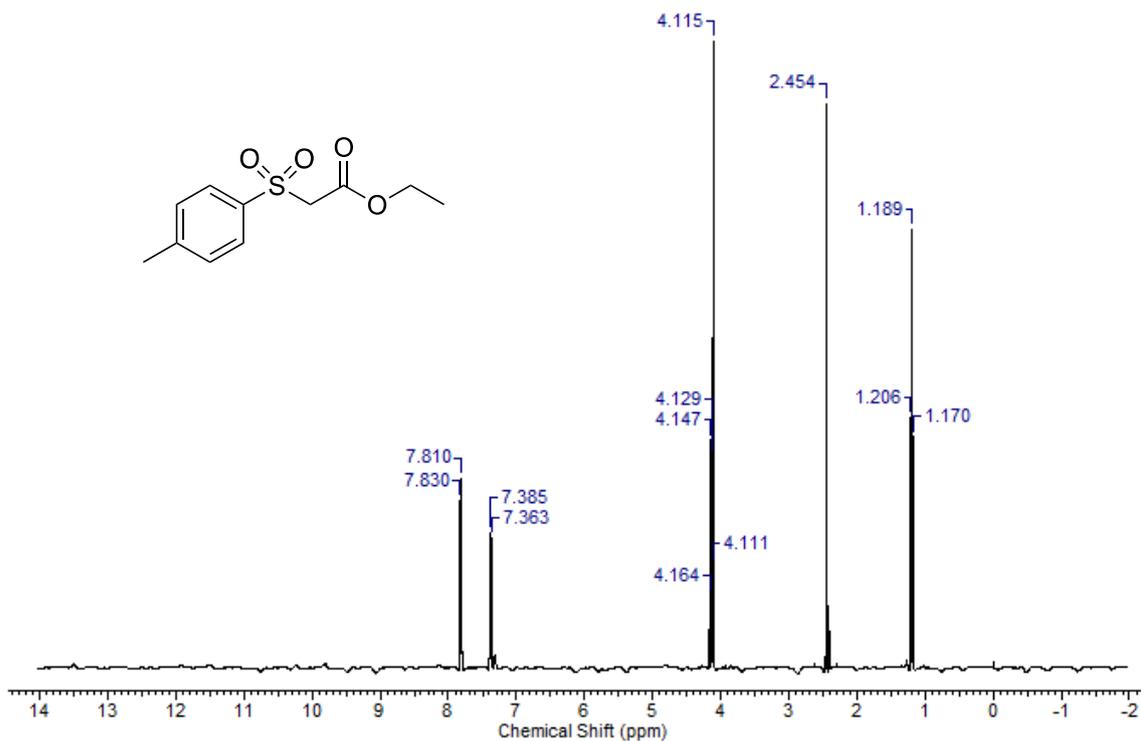
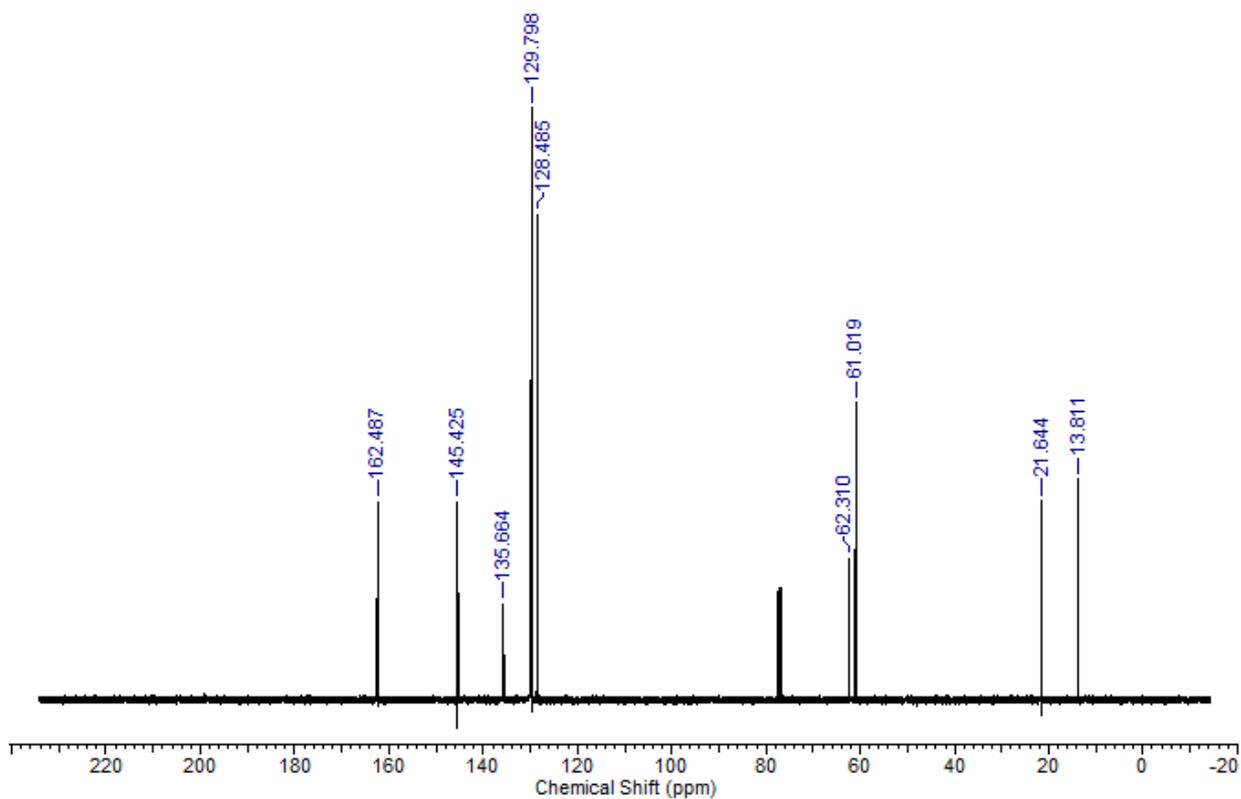
Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) de **3a**Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de **3a**.

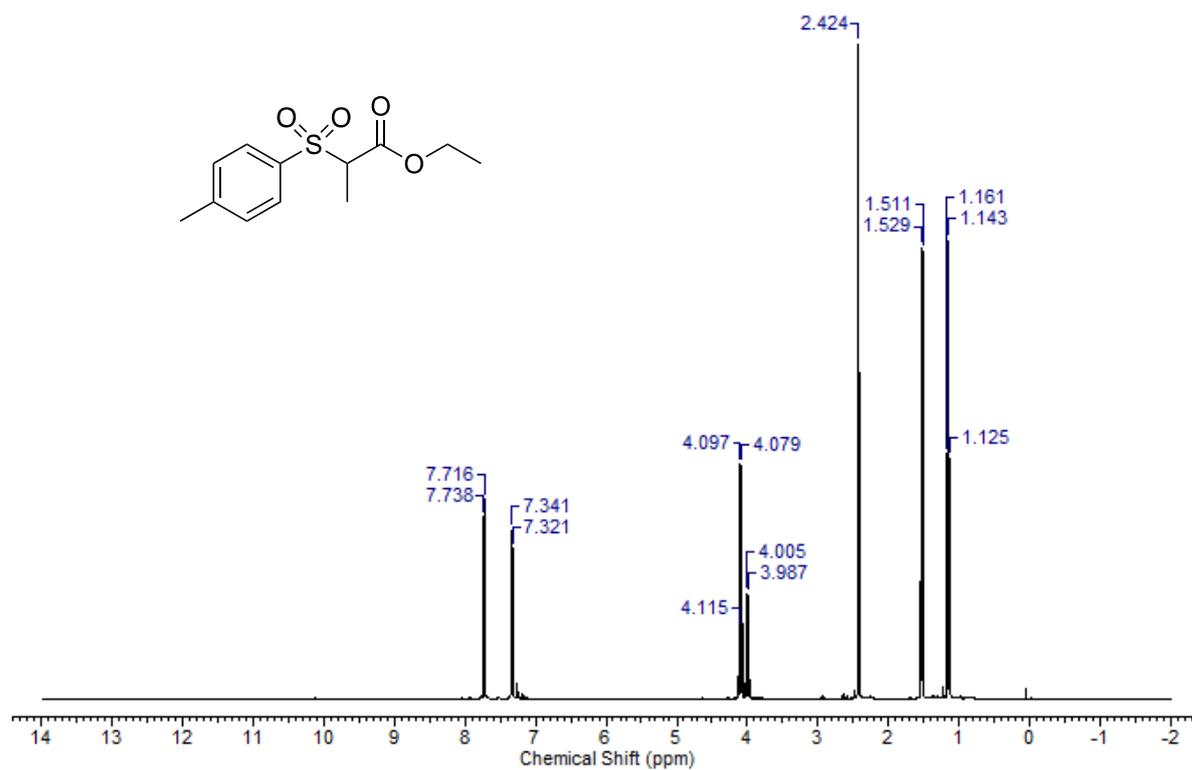
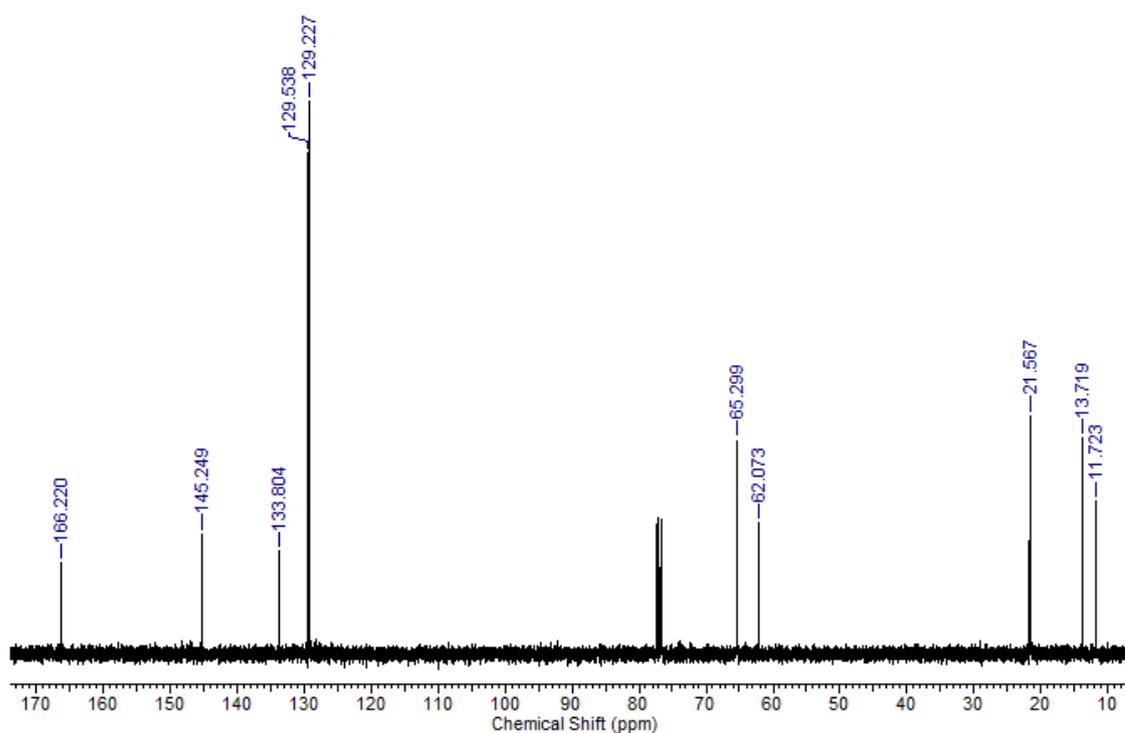
Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) de **3b**Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de **3b**.

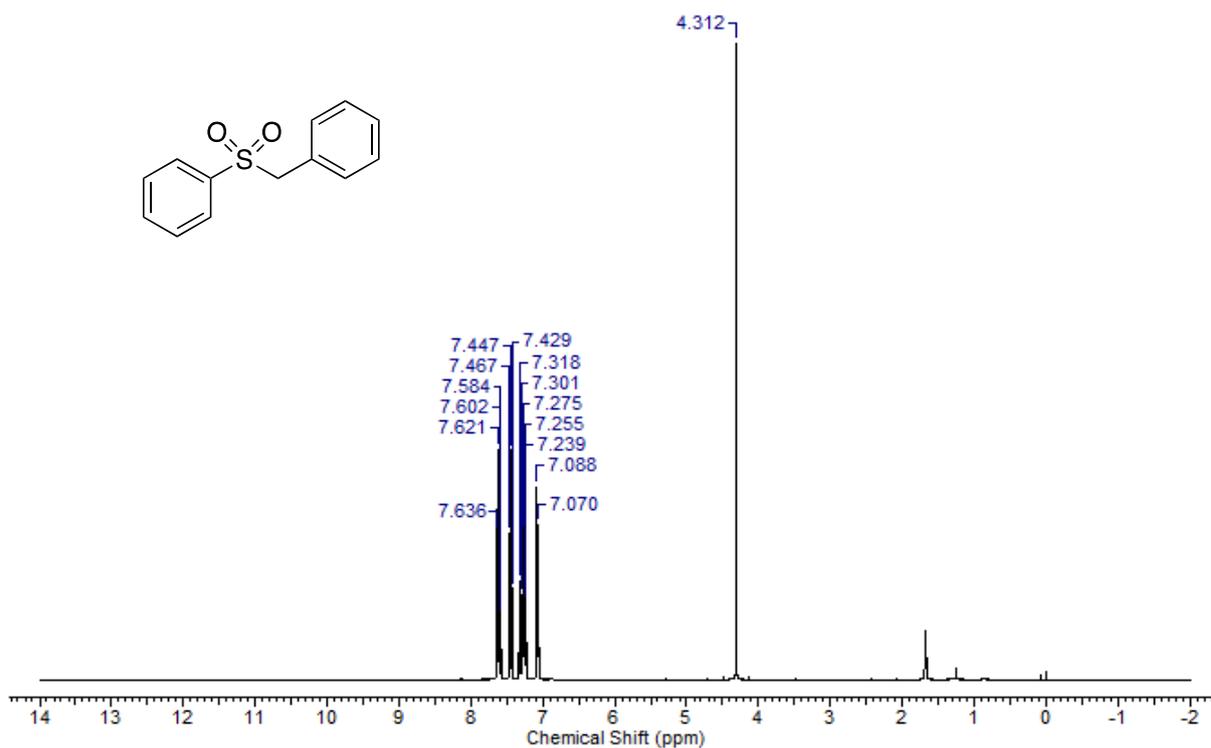
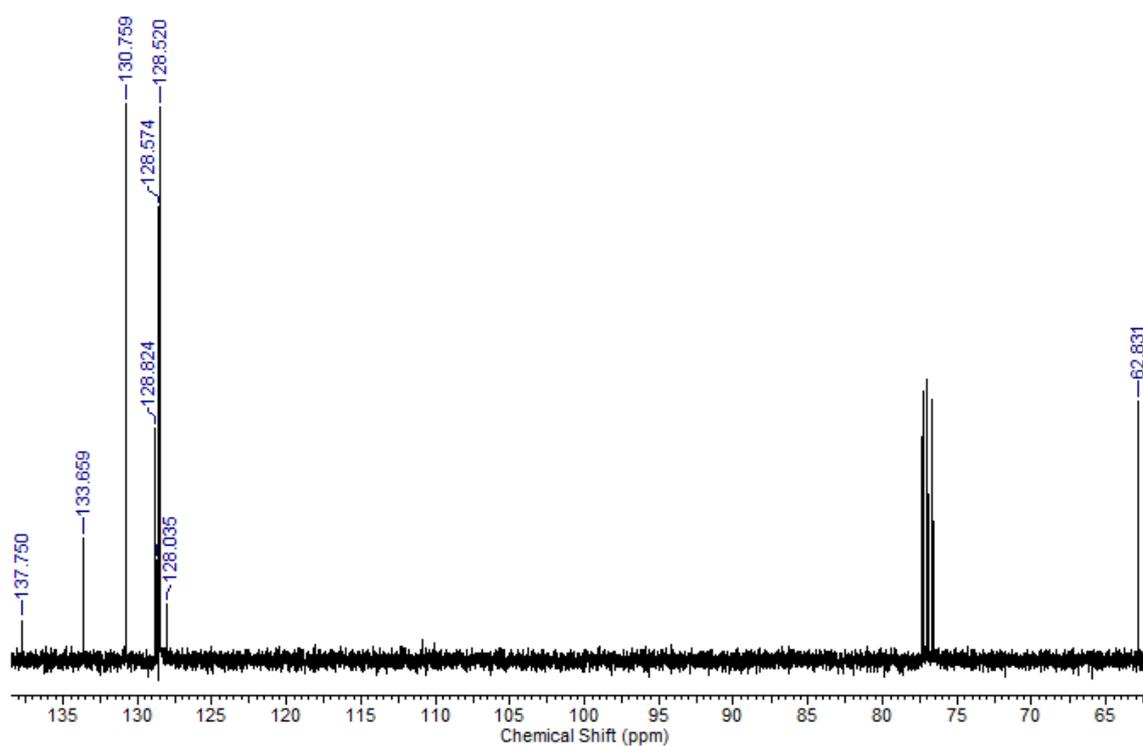
Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **3c**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **3c**.

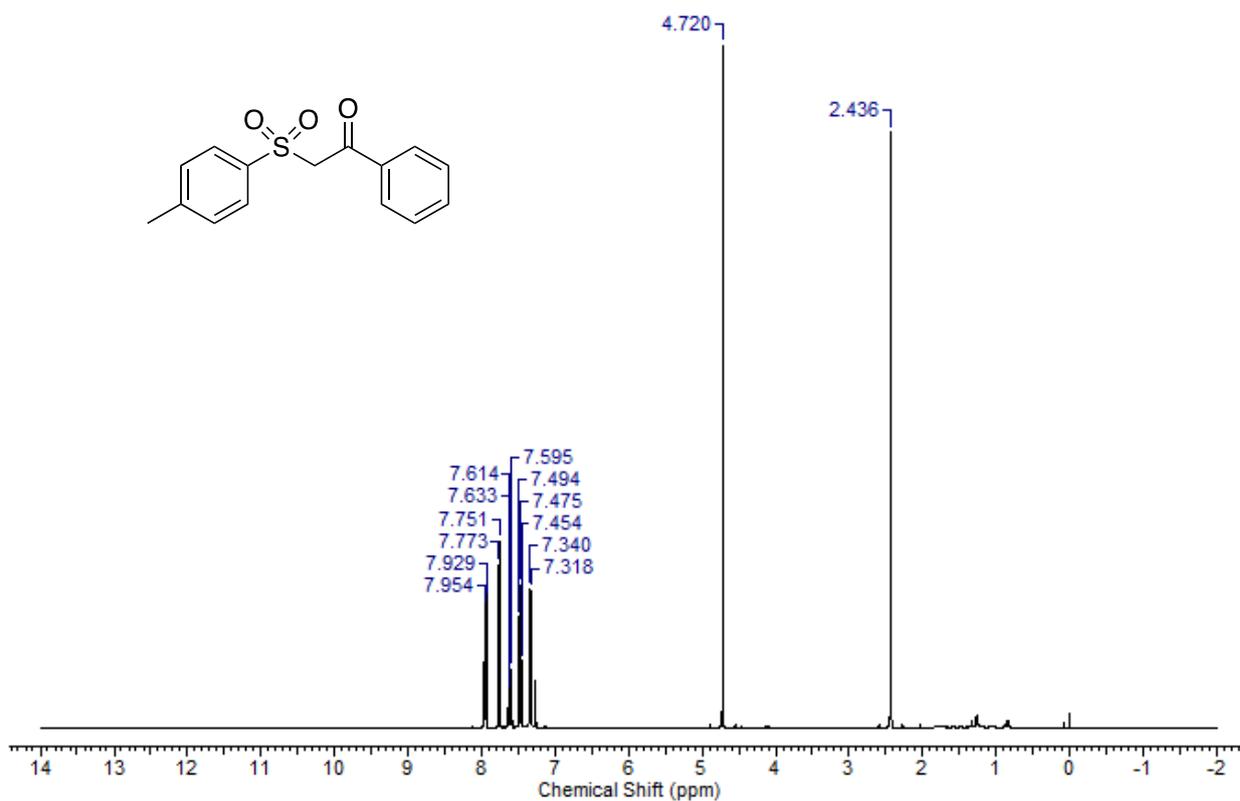
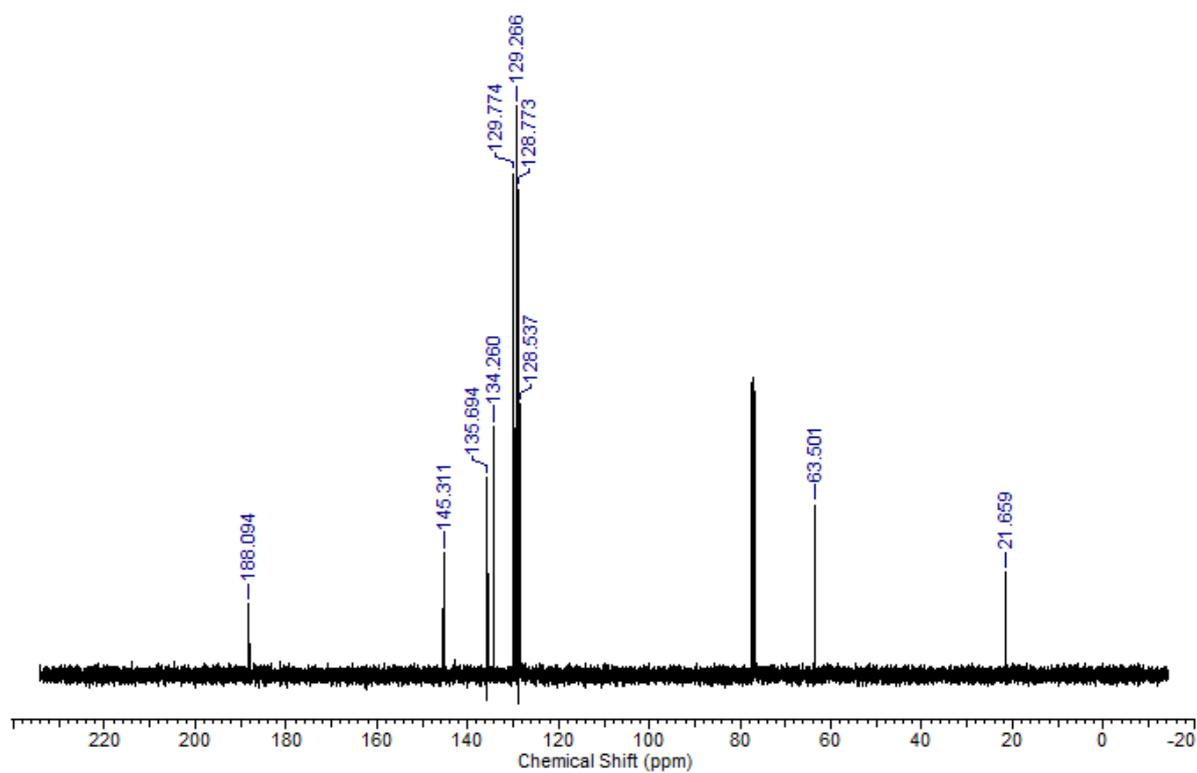
Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **3d**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **3d**.

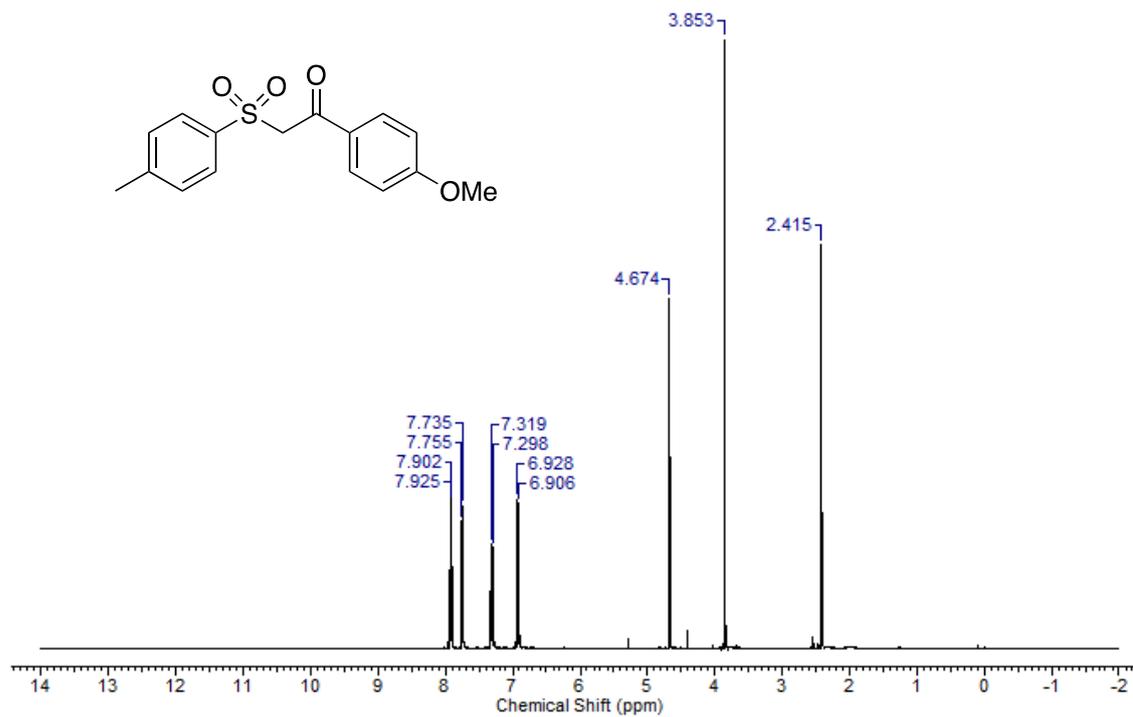
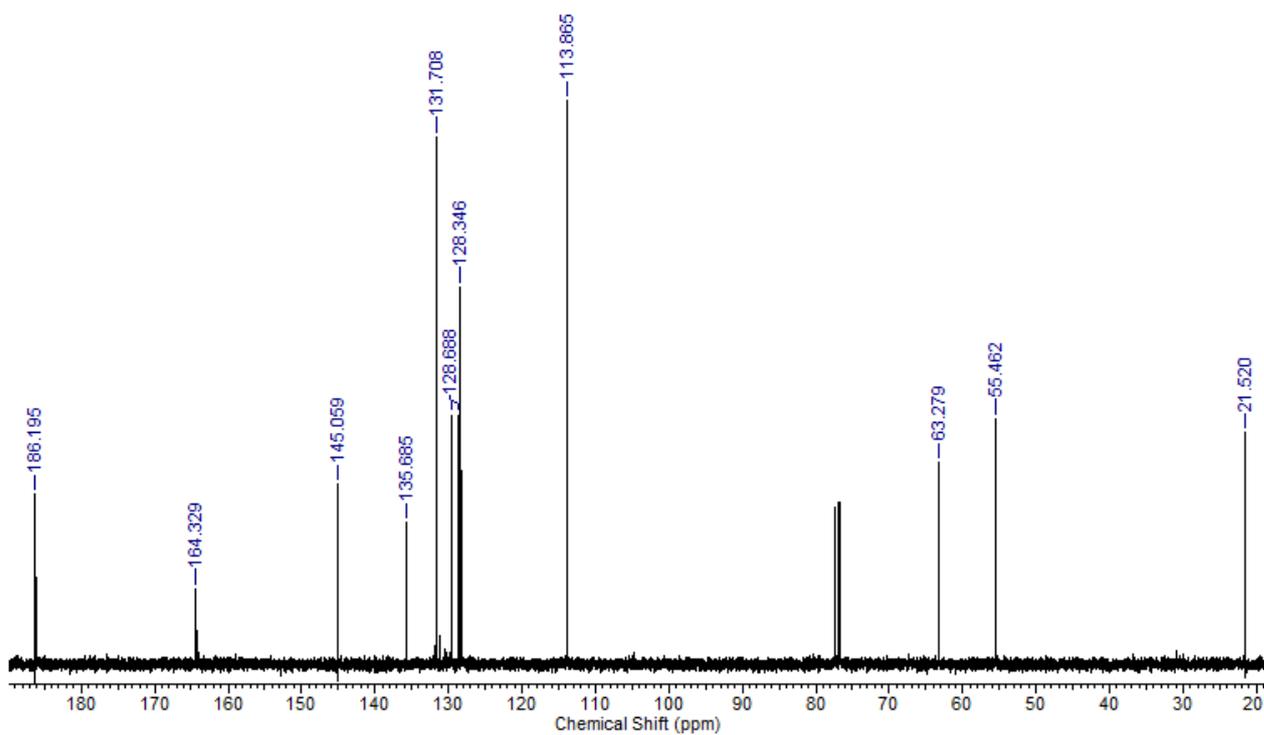
Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **3e**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **3e**.

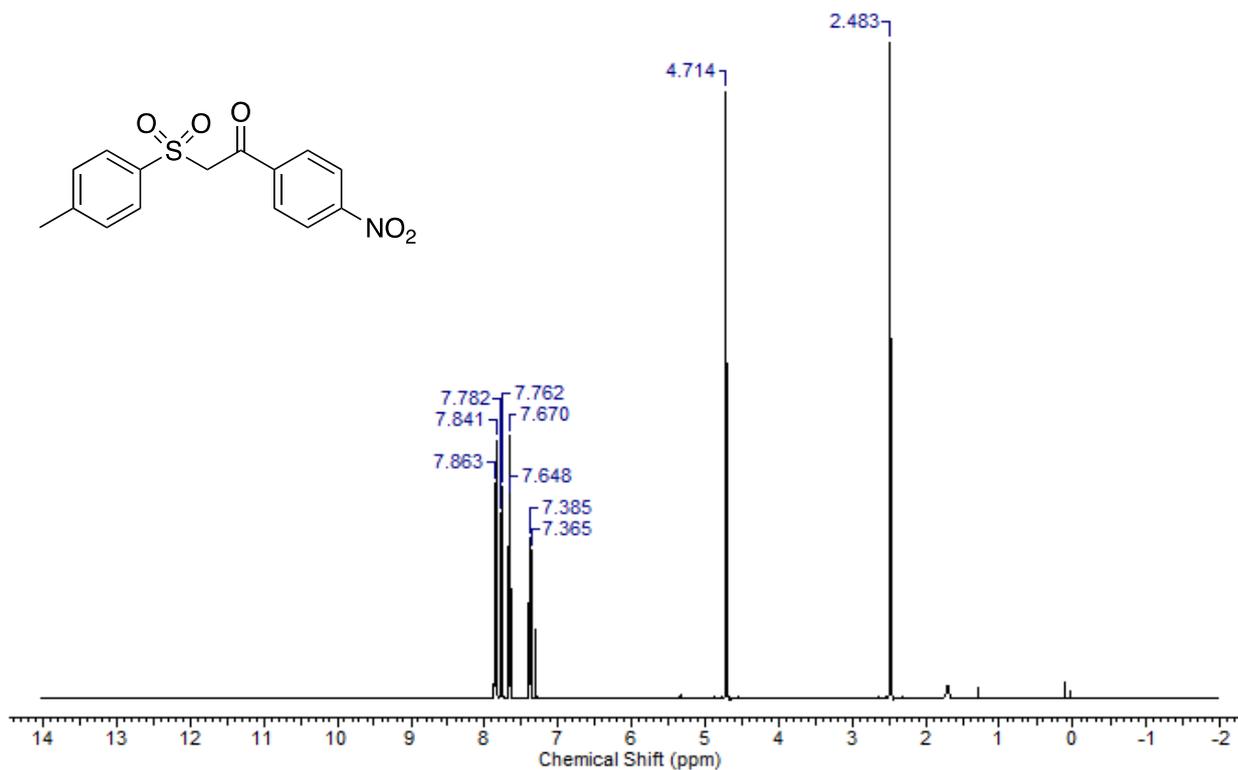
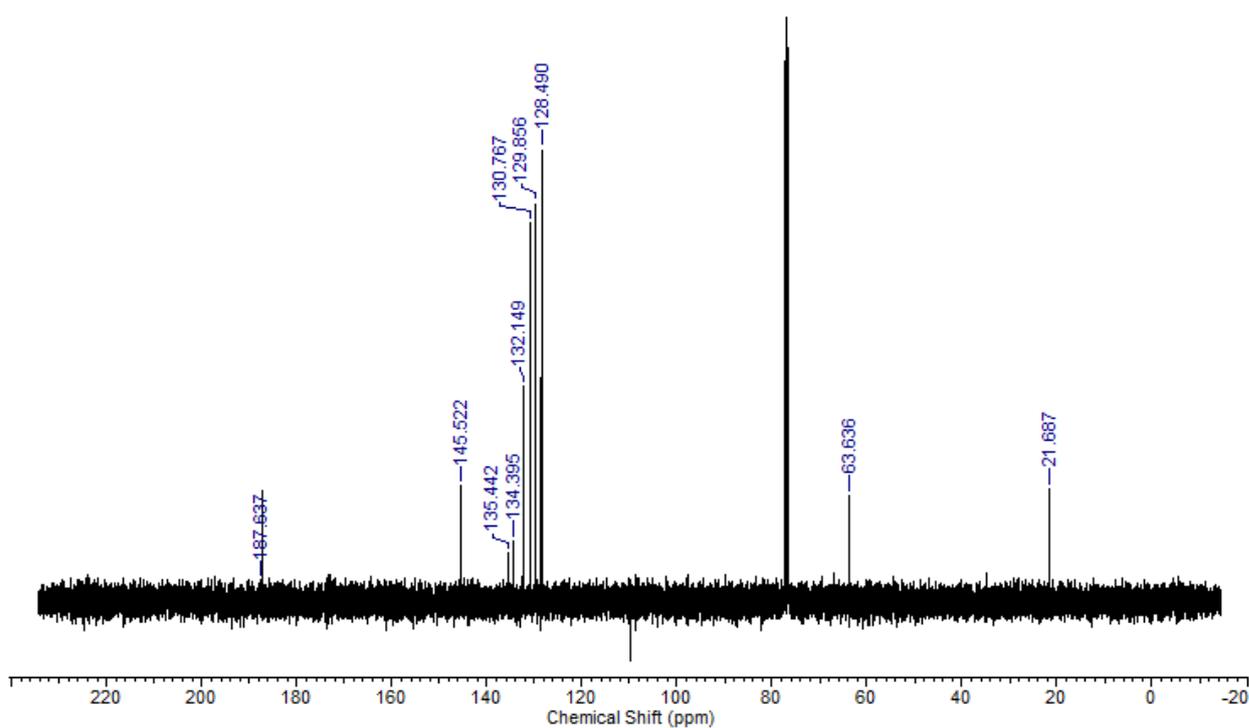
Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **3g**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **3g**.

Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **3h**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **3h**.

Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de 3I.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de 3I.

Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de 5a.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de 5a.

Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **5b**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **5b**.

Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de **5c**.Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de **5c**.