

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Mateus Pena Nunes

**HIDROBORAÇÃO DE ALCENOS: APLICAÇÃO DE CONDIÇÕES BRANDAS E
CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS SUPOSTADAS
EM NANOTUBO DE CARBONO**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.553

D. 844

Mateus Pena Nunes

**HIDROBORAÇÃO DE ALCENOS: APLICAÇÃO DE CONDIÇÕES BRANDAS E
CATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS SUPORTADAS
EM NANOTUBO DE CARBONO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador:
Professor Doutor Eufrânio N. da Silva Júnior

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

N972h
2023
D
Nunes, Mateus Pena.
Hidroboração de alcenos [manuscrito] : aplicação de condições brandas e catálise heterogênea utilizando nanopartículas suportadas em nanotubo de carbono / Mateus Pena Nunes. 2023.
123 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Eufrânio Nunes da Silva Júnior.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 97-108.

Apêndices: f. 109-123.

1. Química orgânica – Teses. 2. Catálise heterogênea – Teses. 3. Síntese orgânica – Teses. 4. Nanotubos de carbono – Teses. 5. Nanopartículas – Teses. 6. Ródio – Teses. 7. Rutênio – Teses. 8. Olefinas – Teses. 9. Ésteres – Teses. 10. Quinona – Teses. 11. Espectroscopia de ressonância nuclear – Teses. 12. Espectrometria de massa – Teses. 13. Boro – Teses. I. Silva Júnior, Eufrânio Nunes da, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX

"Hidroboração de Alcenos: Aplicação de Condições Brandas e Catálise Heterogênea Utilizando Nanopartículas Suportadas em Nanotubo de Carbono"

Mateus Pena Nunes

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Eufrânio Nunes da Silva Júnior - Orientador
UFMG

Prof. Vitor Francisco Ferreira
UFF

Profa. Cynthia Lopes Martins Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 11 de julho de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Cynthia Lopes Martins Pereira, Professora do Magistério Superior**, em 11/07/2023, às 11:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eufranio Nunes da Silva Junior, Professor do Magistério Superior**, em 11/07/2023, às 11:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vitor Francisco Ferreira, Usuário Externo**, em 11/07/2023, às 14:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2451610** e o código CRC **49F6FE47**.

Aos meus familiares, especialmente aos meus pais Dauro e Silvia, por estarem ao meu lado em todas as ocasiões.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Eufrânio N. da Silva Júnior pela orientação, ensinamentos e apoio ao longo destes anos e pelo esforço de manter um grupo unido e caminhando em prol do desenvolvimento da ciência.

Aos amigos que se encontram atualmente no Laboratório de Química Sintética e Heterocíclica: Renata, Renato, Luana, Joyce, Emilay, Eduardo, Laura, José, Ícaro, Esther, Hugo, Breno, Gabriela, Luiza, Mariana e Vinicius, obrigado por todo apoio no cotidiano e pelas risadas. Agradeço também aqueles que já passaram pelo laboratório e contribuíram para meu desenvolvimento científico.

À Emilay por todo auxílio na realização dos espectros de RMN. Obrigado por toda atenção durante todo esse tempo.

Aos Professores Dr. Eduardo N. dos Santos, Dra. Elena V. Gusevskaya e Dra. Maria H. Araújo, da Universidade Federal de Minas Gerais, pelo auxílio e fundamental contribuição em relação a infraestrutura necessária para realização do projeto. Ao Professor Dr. Humberto Osório Stumpf e Professora Dra. Cynthia Lopes por permitirem o uso da centrífuga.

Aos Professores Dr. Eric Doris e Dr. Edmond Gravel, do Service de Chimie Bioorganique et de Marquage (SCBM), CEA, Université Paris-Saclay, pelo suporte no desenvolvimento do trabalho e por ceder o catalisador utilizado.

Ao Dr. Fábio G. Delolo pelo suporte no desenvolvimento das reações e por estar sempre disposto e disponível para ajudar em qualquer dúvida.

A todos os professores do departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais que contribuíram com um ensino de excelência e me proporcionaram uma formação de alto nível. Especialmente ao Programa de Pós-Graduação da UFMG por todo o suporte na realização da pesquisa e excelente formação acadêmica.

Ao LAREMAR (UFMG), por possibilitar a realização dos experimentos de RMN.

Aos amigos da pós-graduação e graduação do Departamento de Química da UFMG, obrigado por todo companheirismo ao longo dos anos.

Aos meus amigos de fora da UFMG, por serem sempre meu porto seguro e me incentivarem na minha profissão.

À minha família, especialmente meus pais e meus irmãos por serem meu apoio em todos os momentos. À Sophia por sempre me apoiar e me incentivar a ser uma pessoa melhor. Vocês sempre serão a razão e a motivação para seguir em frente.

À central analítica do DQ-UFMG e a todos os funcionários do departamento de Química da UFMG que trabalham arduamente para manter o bom funcionamento do DQ.

À banca examinadora por aceitar o convite.

À FAPEMIG pela bolsa concedida ao longo do trabalho. A todos os órgãos de fomento que financiam e incentivam a pesquisa, contribuindo direta ou indiretamente para a realização deste projeto, principalmente para: CNPq, CAPES, FAPEMIG e PRPq-UFMG.

"Hoje, ainda almejamos saber por que estamos aqui e de onde viemos. O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua."

Stephen Hawking

RESUMO

No presente trabalho foi descrito uma estratégia para realização da reação de hidroboração de alcenos. A metodologia empregada utiliza nanopartículas de ródio e rutênio suportadas em nanotubo de carbono como catalisador, em baixa concentração de 0,04 mol%. Além disso, utiliza condições brandas de reação, como temperatura ambiente e sem a necessidade de solvente. Foram sintetizados nove produtos da reação de hidroboração, contendo diferentes substituintes, sendo dois deles inéditos. Também foi avaliado a reciclagem do catalisador utilizado, demonstrando que seu desempenho permaneceu eficiente após seis ciclos de reação. Dessa forma, a metodologia apresentada mostra-se promissora para obtenção de ésteres borônicos de forma branda e com possibilidade de reutilização do catalisador utilizado.

Palavras-chave: alcenos; hidroboração; nanocatálise; nanopartículas; nanotubo de carbono.

ABSTRACT

In the present work, a strategy for performing the hydroboration reaction of alkenes was described. The methodology employed utilizes rhodium and ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as catalysts, at a low concentration of 0.04 mol%. Additionally, the reaction was conducted under mild conditions, including room temperature and a solvent-free environment. Nine products resulting from the hydroboration reaction were synthesized, incorporating various substituents, two of which have not been previously reported. The recyclability of the catalyst was also evaluated, demonstrating its consistent efficiency over six reaction cycles. Thus, the presented methodology holds promise for the mild synthesis of boronic ester compounds, with the added advantage of catalyst reusability.

Keywords: alkenes; hydroboration; nanocatalysis; nanoparticles; carbon nanotube.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Compostos contendo boro utilizados em reações de hidroboração	29
Figura 2. Representação do grafeno e das estruturas mais comuns dos nanotubos de carbono	49
Figura 3. Representação da taça de Lycurgus. À esquerda demonstrando quando a fonte de luz é externa e à direita demonstrando quando a fonte de luz é interna (Adaptado Ref. 90) ..	51
Figura 4. Divisão dos métodos para se obter nanopartículas	52
Figura 5. Métodos de preparação de nano-híbridos através de nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas	54
Figura 6. Exemplo de nano-híbrido contendo nanotubo de carbono funcionalizado e nanopartículas metálicas (Adaptado Ref. 102)	55
Figura 7. a) Estrutura do catalisador RhRuNTC, b) Estrutura do surfactante anfifílico DANTA c) Estrutura do monômero do polímero catiônico (PDADMAC) (Adaptado Ref. 114)	62
Figura 8. Representação da síntese do RhRuNTC: a) Adição do surfactante anfifílico (DANTA); b) Formação de anéis na superfície do nanotubo de carbono; c) Polimerização do surfactante anfifílico (DANTA); d) Adição do polímero catiônico (PDADMAC); e) Adição das nanopartículas de Rh e Ru (Adaptado Ref. 102)	64
Figura 9. a) Representação das etapas reacionais utilizando balão de nitrogênio para atingir atmosfera inerte. b) Foto representando a troca por atmosfera inerte	66
Figura 10. a) Representação das etapas reacionais utilizando schlenck para atingir atmosfera inerte. b) Foto representando a troca por atmosfera inerte utilizando schlenck	68
Figura 11. a) Representação das etapas reacionais adicionando os reagentes dentro da glovebox. b) Fotos representando o catalisador suspenso antes da centrifugação (1), após centrifugação (2), o processo de secá-lo (3), a adição dos reagentes dentro da glovebox (4), a mistura após a reação finalizada (5) e o produto final purificado (6)	70
Figura 12. Espectro de RMN de ^1H do composto 5f (CDCl_3 , 400 MHz)	74
Figura 13. Espectro de RMN de a) ^{13}C e b) DEPT 135 do composto 5f (CDCl_3 , 100 MHz) ..	75
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do composto 104 (CDCl_3 , 400 MHz)	80
Figura 15. Espectro de RMN de a) ^{13}C e b) DEPT 135 do composto 104 (CDCl_3 , 100 MHz)	81
Figura A1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 104	109
Figura A2. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 104	109

Figura A3. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5a	110
Figura A4. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 5a	110
Figura A5. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5b	111
Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 5b	111
Figura A7. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5c	112
Figura A8. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 5c	112
Figura A9. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5d	113
Figura A10. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 5d	113
Figura A11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5e	114
Figura A12. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 5e	114
Figura A13. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5f	115
Figura A14. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 5f	115
Figura A15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5g	116
Figura A16. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 5g	116
Figura A17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5h	117
Figura A18. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 5h	117
Figura A19. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5i	118
Figura A20. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 5i	118
Figura B1. Espectro de CG-MS do composto 5a	119
Figura B2. Espectro de CG-MS do composto 5b	119
Figura B3. Espectro de CG-MS do composto 5c	119
Figura B4. Espectro de CG-MS do composto 5d	119
Figura B5. Espectro de CG-MS do composto 5e	119
Figura B6. EM-IES (+) do composto 5f	120
Figura B7. EM-IES (+) do composto 5g	120
Figura B8. EM-IES (+) do composto 5h	121
Figura B9. EM-IES (+) do composto 5i	121
Figura C1. a) Microscopia eletrônica de transmissão de campo claro (BF - <i>bright field</i>) do híbrido RhRuNTC. b) Imagem de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF - <i>high angle annular dark field</i>) e análise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS - <i>energy dispersive spectroscopy</i>) associado para c) carbono; d) rutênio; e) ródio; f) oxigênio; g) nitrogênio	122
Figura C2. Microscopia eletrônica de transmissão de campo claro (BF - <i>bright field</i>) do híbrido RhRuNTC, imagem de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF - <i>high angle</i>	

annular dark field) e análise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS - *energy dispersive spectroscopy*) associado para carbono, rutênio e ródio: a) antes da reação de catálise; b) depois da reação de catálise **123**

Figura C3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*) das regiões Rh-3p e Ru-3p do híbrido RhRuNTC antes da catálise (em laranja) e após catálise (em azul) **123**

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reação de hidroboração e oxidação de alcenos	22
Esquema 2. Mecanismo geral demonstrando a regio e estereosseletividade da reação de hidroboração	23
Esquema 3. Síntese da diborana (1) e reação de hidroboração com 1-hexeno (4a)	23
Esquema 4. a) Reação de hidroboração-oxidação utilizando $BH_3.SMe_2$ como agente de hidroboração. b) Reação de hidroboração-oxidação utilizando $BH_3.THF$ como agente de hidroboração	24
Esquema 5. a) Reação de hidroboração para síntese do composto 12 . b) Reação de hidroboração utilizando o composto 12 como agente de hidroboração	25
Esquema 6. a) Reação de hidroboração para síntese do composto 15 . b) Reação de hidroboração utilizando o composto 15 como agente de hidroboração	26
Esquema 7. a) Reação de hidroboração para síntese do composto 18 . b) Reação de hidroboração utilizando o composto 18 como agente de hidroboração	26
Esquema 8. a) Reação de hidroboração para síntese do composto 20 . b) Reação de hidroboração utilizando o composto 20 como agente de hidroboração	27
Esquema 9. a) Reação de hidroboração para síntese do composto 26 . b) Reação de hidroboração utilizando o composto 26 como agente de hidroboração. c) Mecanismo proposto por Männig e Nöth para reação de hidroboração catalisada por complexo de ródio	28
Esquema 10. Síntese do pinacolborano 40	30
Esquema 11. Reação de hidroboração utilizando pinacolborano 40 catalisada por zircônio..	30
Esquema 12. Reação de hidroboração envolvendo pinacolborano 40 e alcenos utilizando diferentes catalisadores	31
Esquema 13. Representação geral da reação de hidroboração utilizando aditivos e bis(pinacolato)diboro 43	32
Esquema 14. a) Reação de hidroboração realizada por Takacs e colaboradores, em 2017, utilizando catalisador de ródio. b) Reação de hidroboração realizada por Takacs e colaboradores, em 2019, utilizando catalisador de ródio	33
Esquema 15. a) Reação de hidroboração de alcenos realizada por Xu e colaboradores utilizando catalisador de irídio. b) Reação de hidroboração de alcinos realizada por Ding e colaboradores utilizando catalisador de irídio	34
Esquema 16. Hidroboração de alcenos utilizando complexo de rutênio como catalisador.....	35
Esquema 17. Hidroboração de alcinos utilizando complexo de rutênio como catalisador	35

Esquema 18. Hidroboração de eninos utilizando catalisadores de cobre	36
Esquema 19. Hidroboração de alcenos utilizando complexo de níquel como catalisador	37
Esquema 20. a) Hidroboração enantiosseletiva de alcenos utilizando complexo de cobalto como catalisador. b) Hidroboração enantiosseletiva, com regioseletividade markovnikov, catalisada por cobalto	38
Esquema 21. Hidroboração regioseletiva de alcenos utilizando ferro como catalisador.....	39
Esquema 22. Hidroboração de alcenos e alcinos utilizando como catalisador metais do grupo dos lantanídeos	39
Esquema 23. Outros metais utilizados em reação de hidroboração de alcenos ou alcinos	40
Esquema 24. Representação da síntese do composto 5m sem utilização de metais ou qualquer outro aditivo através da irradiação de microondas e/ou aquecimento	41
Esquema 25. a) Hidroboração de alcinos realizada por Jones e colaboradores utilizando polímero de ácido carboxílico como catalisador. b) Hidroboração de alcenos realizada por An e colaboradores utilizando aquecimento e carbonato de potássio como catalisador	42
Esquema 26. Hidroboração de alcinos e alcenos utilizando catalisadores a base boro	43
Esquema 27. Hidroboração de alcinos utilizando eletrocátalise	44
Esquema 28. Exemplos de aplicações do grupo pinacolborano na síntese orgânica. (Adaptado Ref. 77)	45
Esquema 29. Exemplos de aplicações do grupo pinacolborano na síntese total do produto natural Bastimolida B 84	46
Esquema 30. Exemplo de aplicações do grupo pinacolborano na síntese total do composto MK-6169 (89)	47
Esquema 31. a) Parte da rota sintética para obtenção do Vaborbactam (93) como exemplo de utilização do pinacolborano em rotas sintéticas de produtos comerciais. b) Etapa final da síntese total do produto comercial Crizotinib (97)	48
Esquema 32. Reação de oxidação do álcool benzílico 100 utilizando AuNTC	55
Esquema 33. a) Reação de acoplamento de Suzuki utilizando PdNTC. b) Reação do tipo “click” utilizando CuFe ₂ O ₄ NTC. c) Reação de selenação de quinonas utilizando CuFe ₂ O ₄ NTC	56
Esquema 34. Exemplos de reações utilizando RhNTC a) oxidação de hidroxilaminas b) oxidação de naftóis	57
Esquema 35. Exemplos de reações utilizando RuNTC a) oxidação de sulfetos b) redução de 2-nitrochalconas	58
Esquema 36. Hidrosilação de alcenos e alcinos promovida por PtNTC	58

Esquema 37. Reações de hidrotiolação e hidrofosfinilação de alcenos e alcinos utilizando RhRuNTC	59
Esquema 38. Inserção do grupo pinacolborano à alcenos e posterior funcionalização dos compostos	60
Esquema 39. Estratégia para obtenção de compostos contendo pinacolborano através de catálise	61
Esquema 40. Reação de hidroboração testada em atmosfera inerte utilizando balão de nitrogênio.....	65
Esquema 41. Reação de hidroboração testada em atmosfera inerte utilizando schlenck	67
Esquema 42. Reação de hidroboração testada adicionando os reagentes dentro da glovebox... ..	69
Esquema 43. Síntese de diferentes produtos da reação de hidroboração	73
Esquema 44. Avaliação do aumento da quantidade de RhRuNTC na obtenção dos compostos 5f e 5i	76
Esquema 45. Avaliação do aumento do tempo de reação na obtenção dos compostos 5f e 5i	77
Esquema 46. Reações sem formação de produtos	78
Esquema 47. Avaliação do aumento da temperatura na obtenção do composto 5n	78
Esquema 48. Síntese da quinona 104 contendo alceno, visando teste da metodologia de hidroboração	79
Esquema 49. Mecanismo proposto para formação da quinona 104	79
Esquema 50. Teste de reação de hidroboração em quinona	81
Esquema 51. Proposta de mecanismo para reação de hidroboração	82
Esquema 52. Reação de hidroboração realizada para cálculo da frequência de turnover (TOF)	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados das reações de hidroboração utilizando 1-hexeno 4a como substrato e diferentes catalisadores	71
Tabela 2. Resultados das reações de hidroboração utilizando 1-hexeno 4a como substrato e diferentes condições de tempo e quantidade de catalisador	72
Tabela 3. Resultados da reações de reciclagem do catalisador RhRuNTC	83
Tabela 4. Comparação da reação de hidroboração do 1-hexeno (4a) utilizando pinacolborano (40) desenvolvida nesse trabalho com alguns exemplos selecionados na literatura	85

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

δ	deslocamento químico
9-BBN	9-boraciclo[3.3.1]nonano
acac	acetilacetona
ASTM	American Society for Testing and Materials
B ₂ pin ₂	bis(pinacol)diborana
BF	“bright field” – campo claro
CCD	cromatografia em camada delgada
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - Comissariado de energia atômica e energias alternativas
CG-MS	cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
cod	1,5-ciclooctadieno
Cp	ciclopentadienil
Cp*	pentametilciclopentadieno
d	duplete
DANTA	diacetilênico nitrilotriacético
DCM	diclorometano
dd	duplete duplo
DEPT 135	“Distortionless Enhancement by Polarization Transfer” - Aumento sem Distorção pela Transferência de Polarização)
DMAc	dimetilacetamida
DMF	dimetilformamida
dppb	1,4-bis(difenilfosfino)butano
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
dppm	1,1-bis(difenilfosfino)metano
EDC	3-(etiliminometilenoamino)-N,N-dimetilpropan-1-amina
EDS	“energy dispersive spectrometry” - espectroscopia de raios X por energia dispersiva
EI-MS	espectrometria de massas utilizando ionização eletrônica
EM-IES	espectrometria de massas com ionização por “ <i>electrospray</i> ”
FDA	Food and Drug Administration

HAADF	“high angle annular dark field” - campo escuro anular de alto ângulo
HBpin	Pinacolborano
Hz	Hertz
IV	infravermelho
<i>J</i>	constante de acoplamento escalar
m	multiplete
MTBE	éter metil-terc-butílico
nbd	Norbornadieno
NCT	nanotubo de carbono
NHC	N-hidroxissuccinimida
nm	nanômetro
NP	nanopartículas
OAc	grupo acetóxi
OTf	grupo triflato
OTIPS	triisopropilsilano
PDADMAC	poli(cloreto de dialildimetilamônio)
ppm	parte por milhão
q	quarteto
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RNA	ácido ribonucleico
s	simpleto
SCBM	Service de Chimie Bioorganique et de Marquage
SDS	safety data sheet
t	tripleto
ta	temperatura ambiente
TES	trietilsilano
THF	tetraidrofurano
TIB	2,4,6-triisopropilbenzoil
TOF	frequência de turnover
TON	número de turnover
UV	ultravioleta
v	número de onda

SUMÁRIO

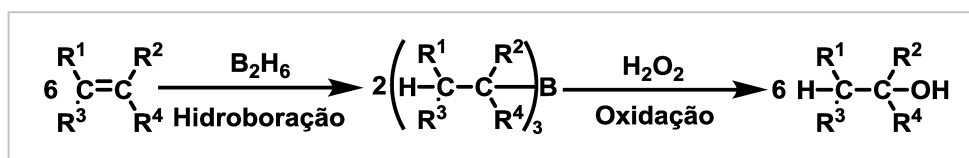
1 INTRODUÇÃO	22
1.1 Aspectos gerais de hidroboração	22
1.2 Agentes de hidroboração	23
1.3 Pinacolborano	29
1.3.1 Aspectos gerais	29
1.3.2 Reações de hidroboração utilizando metais	32
1.3.3 Reações de hidroboração sem metais	40
1.4 Aplicações dos ésteres borônicos em síntese orgânica	44
1.5 Nanomateriais	48
1.5.1 Nanotubos de carbono (NTCs)	48
1.5.2 Nanopartículas metálicas (NPs)	50
1.5.3 Nano-híbridos	52
1.5.4 Exemplos de nano-híbrido e aplicações em catálise	54
2 MOTIVAÇÃO	60
3 OBJETIVOS	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Catalisador nano-híbrido RhRuNTC	62
4.2 Reação de hidroboração utilizando balão de nitrogênio	64
4.3 Reação de hidroboração utilizando técnicas schlenck	66
4.4 Reação de hidroboração utilizando glovebox	68
4.5 Escopo de produtos da reação de hidroboração	72
4.6 Reuso do catalisador	82
5 CONCLUSÃO	86
5.1 Produções científicas	86
6 EXPERIMENTAL	87
6.1 Materiais e Equipamentos	87
6.2 Síntese de alceno derivado de quinona	87
6.3 Reações de hidroboração	88
6.3.1 Hidroboração de quinona	88
6.3.2 Hidroboração de alcenos alifáticos	89
6.4 Procedimento de reciclagem do catalisador	93

6.5 Síntese e caracterização do RhRuNTC (Em parceria com Prof. Dr. Eric Doris e Por. Dr. Edmond Gravel, do Service de Chimie Bioorganique et de Marquage (SCBM), CEA, Université Paris-Saclay, França)	94
6.5.1 Síntese do DANTA	94
6.5.2 Polimerização do DANTA	95
6.5.3 Ancoragem do PDADMAC	95
6.5.4 Síntese das nanopartículas de RhRu	96
6.5.5 Ancoragem das nanopartículas de RhRu	96
REFERÊNCIAS	97
APÊNDICE A – Espectros de RMN	109
APÊNDICE B – Espectros de massas	119
APÊNDICE C – Imagens da caracterização do catalisador RhRuNTC	122

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais de hidroboração

A reação de hidroboração pode ser definida como a adição de um átomo de boro e um átomo de hidrogênio a uma dupla ligação.¹ A descoberta dessa reação é atribuída a Herbert Charles Brown, que investigou a formação de organoboranos e sua subsequente oxidação com peróxido de hidrogênio em meio básico na segunda metade dos anos 1950.² O Esquema 1 ilustra esse processo como um exemplo geral. Os estudos de Brown na área da química do boro renderam-lhe, juntamente com Georg Wittig, que pesquisou o fósforo, o Prêmio Nobel de 1979.³



Esquema 1. Reação de hidroboração e oxidação de alcenos.

Considerações a respeito da reação de diboranas e hidrocarbonetos foram previamente estudadas por Hurd em 1948,⁴ como a formação de trialkilboranas a partir de diboranas e alcenos. Com o desenvolvimento da pesquisa de Brown, foi possível determinar que a reação de hidroboração ocorre, em geral, catalisada por éter, na presença do dímero B_2H_6 . Além disso, ela é regioseletiva (anti-Markovnikov) e a adição ocorre de forma *syn*, com hidrogênio e boro na mesma face do aleno,⁵ como demonstrado no mecanismo geral apresentado no Esquema 2.

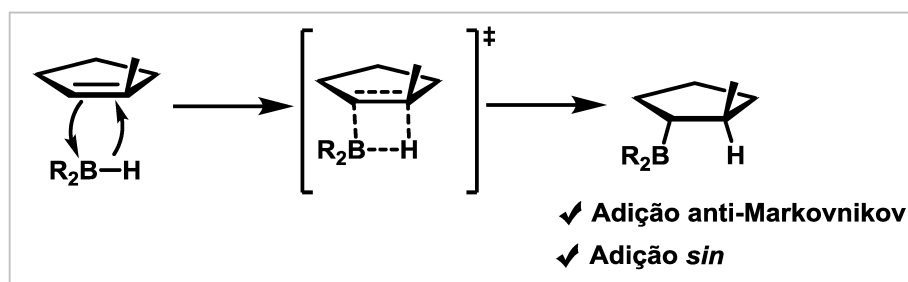
1. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; Química Orgânica, **2012**, 10ª ed., 350–353.

2. a) Brown, H. C.; Rao, B. C. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 5694–5695.; b) Brown, H. C.; Rao, B. C. S. *J. Org. Chem.*, **1957**, 22, 1136–1137.

3. a) Brown, H. C. *Tetrahedron*, **1961**, 12, 117–138.; b) Brown, H. C. *Science*, **1980**, 210, 485–492.; c) NobelPrize.org. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1979/summary/>. Acesso em 06 de abril de 2023.

4. Hurd, D. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 2053–2055.

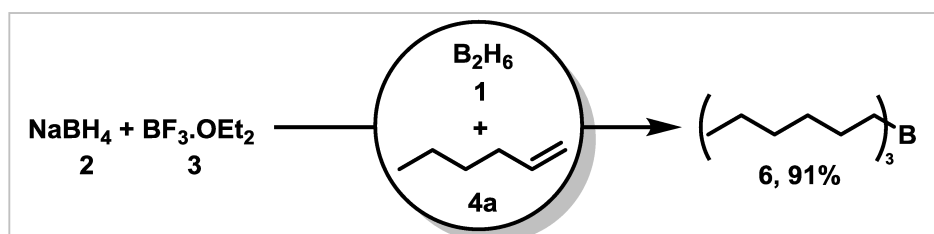
5. a) Brown, H. C. *Isr. J. Chem.*, **1985**, 25, 84–94.; b) Brown, H. C.; Chandrasekharan, J.; Wang, K. K. *Pure Appl. Chem.*, **1983**, 55, 1387–1414.



Esquema 2. Mecanismo geral demonstrando a regio e estereosseletividade da reação de hidroboração.

1.2 Agentes de hidroboração

A reação de hidroboração pode ser realizada com diversos reagentes contendo boro. O primeiro a ser utilizado nesse contexto foi a diborana **1**, com uma das suas primeiras sínteses reportada em 1931 por Schlesinger e Burg,⁶ utilizando tricloreto de boro e hidrogênio. A diborana **1** foi sintetizada por Brown utilizando borohidreto de sódio **2** e eterato de trifluoreto de boro **3** e, em sequência, utilizada na reação com 1-hexeno **4a** (Esquema 3).²



Esquema 3. Síntese da diborana (**1**) e reação de hidroboração com 1-hexeno (**4a**).

A utilização de um éter, como diglima, tetrahydrofurano e etil éter, aumenta a velocidade da reação de hidroboração.² Os éteres formam complexos com a diborana, sendo o composto $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ um dos complexos mais estáveis.⁷ Outro complexo amplamente utilizado em reações de hidroboração é o aduto $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, um líquido estável à temperatura ambiente, que, se armazenado sob atmosfera de nitrogênio, conserva sua atividade por diversos meses.⁸

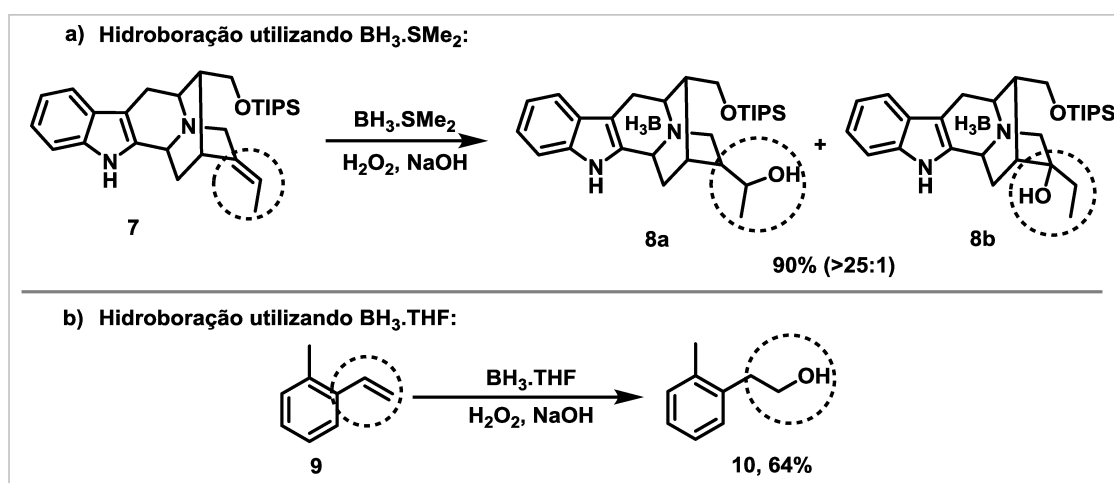
6. Schlesinger, H. I.; Burg, A. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53, 4321–4332.

2. b) Brown, H. C.; Rao, B. C. S. *J. Org. Chem.*, **1957**, 22, 1136–1137.

7. Rice, B.; Livasy, J. A.; Schaeffer, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 2750–2751.

8. Braun, L. M.; Braun, R. A.; Crissman, H. R.; Opperman, M.; Adams, R. M. *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 2388–2389.

Nesse sentido, diversas reações de hidroboração utilizam esses complexos contendo BH_3 para a funcionalização de alenos. Por exemplo, a modificação do composto **7** foi realizada por Cook e colaboradores (Esquema 4a), de modo que o aduto $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ foi utilizado visando a hidroboração da dupla ligação, seguida de oxidação utilizando peróxido de hidrogênio em meio básico, de modo a obter uma regiosseletividade maior que 25 para 1 do produto com adição da hidroxila no carbono menos substituído.⁹ O complexo $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ foi utilizado por Knochel e colaboradores visando a hidroboração-oxidação do 2-metilestireno **9**, obtendo um rendimento de 64% com adição da hidroxila também no carbono menos substituído (Esquema 4b).¹⁰



Esquema 4. a) Reação de hidroboração-oxidação utilizando $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ como agente de hidroboração. b) Reação de hidroboração-oxidação utilizando $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ como agente de hidroboração.

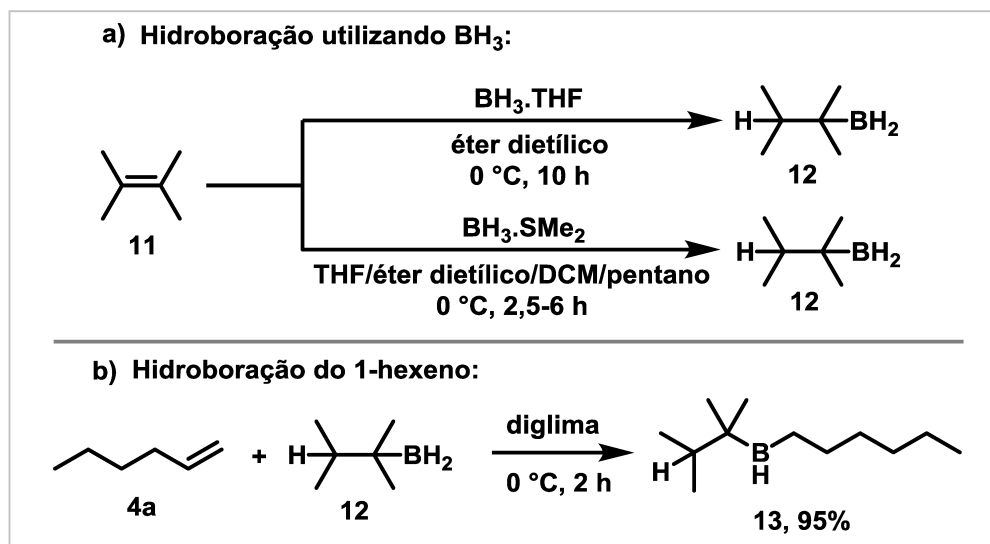
Além das reações apresentadas no Esquema 5, os complexos $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ e $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ são utilizados para sintetizar compostos organoboranos que atuam, inclusive, como agentes de hidroboração. O composto **12** pode ser sintetizado através da hidroboração utilizando ambos complexos contendo BH_3 , como demonstrado no Esquema 5a.¹¹ Além disso, o produto organoborano **12** pode ser utilizado em reações com alenos (Esquema 5b), de modo que a adição dessa molécula ao 1-hexeno **4a** apresenta rendimento de 95%. A adição do boro ocorre cerca de 96% ao carbono terminal e 4% ao carbono mais impedido, enquanto que utilizando

9. Liu, X.; Cook, J. M. *Org. Lett.*, **2001**, 3, 4023–4026.

10. Varela, J. A.; Peña, D.; Goldfuss, B.; Denisenko, D.; Kulhanek, J.; Polborn, K.; Knochel, P. *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 4252–4264.

11. a) Brown, H. C.; Klender, G. J. *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 204–214.; b) Brown, H. C.; Mandal, A. K.; Kulkarni, S. U. *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1392–1398.

outros agentes de hidroboração, como B_2H_6 , a proporção é de 95% no carbono menos impedido e 5% no carbono mais interno.¹²

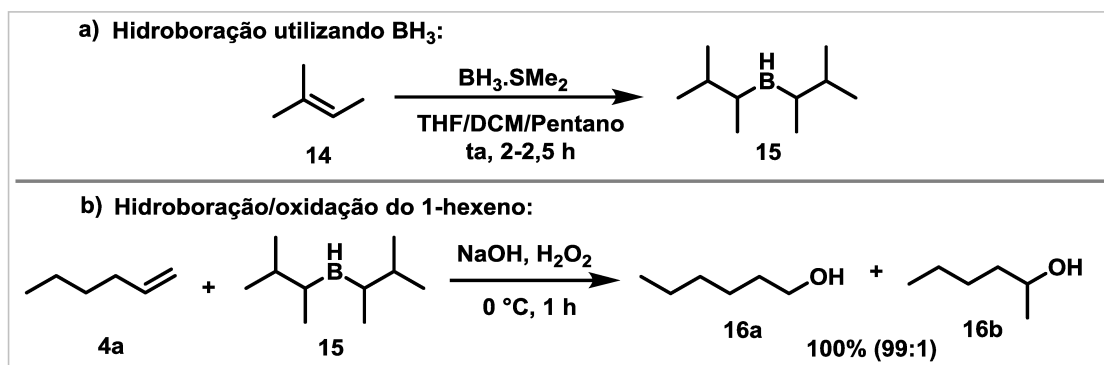


Esquema 5. a) Reação de hidroboração para síntese do composto **12**. b) Reação de hidroboração utilizando o composto **12** como agente de hidroboração.

O composto **15** pode ser sintetizado através da hidroboração do 2-metil-2-buteno **14** (Esquema 6a).^{11b} Por sua vez, o produto obtido, **15**, é utilizado em reações com alcenos, como a adição ao 1-hexeno **4a** (Esquema 6b). Como o composto **15** é um dialquilborano, apresenta maior regiosseletividade devido ao impedimento estérico, logo os produtos **16a** e **16b** são obtidos na proporção de 99:1, favorecendo a adição do reagente de boro ao carbono menos impedido na reação de hidroboração-oxidação. Além disso, esse dialquilborano **15** apresenta seletividade em relação a misturas de alcenos, reagindo preferencialmente, por exemplo, com 1-hexeno em relação ao ciclohexeno.¹³

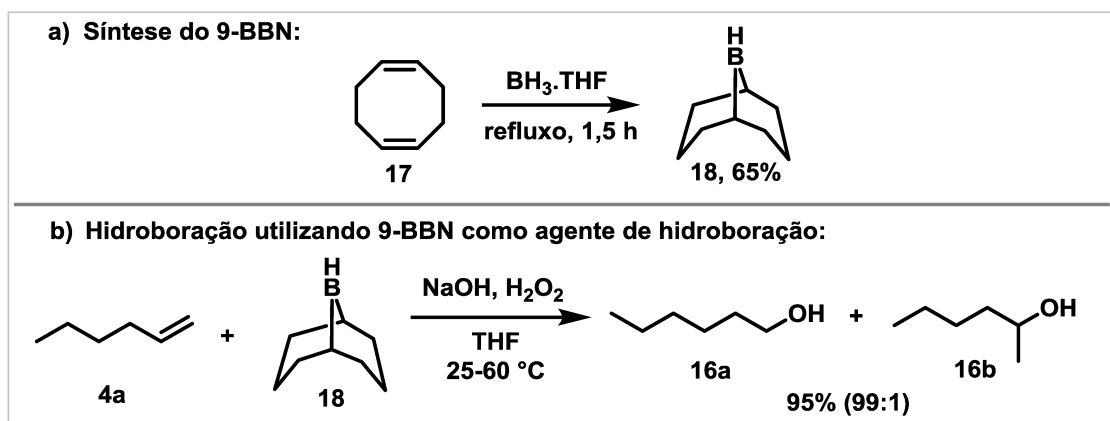
12. Zweifel, G.; Brown, H. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2066–2072.

13. Brown, H. C.; Zweifel, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 1241–1246.



Esquema 6. a) Reação de hidroboração para síntese do composto **15**. b) Reação de hidroboração utilizando o composto **15** como agente de hidroboração.

A síntese do 9-boraciclo[3.3.1]nonano **18** (9-BBN) pode ser realizada através da hidroboração do 1,5-ciclooctadieno **17** (Esquema 7a). A borana formada apresenta estabilidade em relação ao oxigênio e reage rapidamente com alcenos e alcinos.¹⁴ Assim como o composto **15**, apresenta elevada regioseletividade nas reações com alcenos, apresentando proporção de 99:1 na adição ao carbono menos impedido do 1-hexeno **4a** na reação de hidroboração-oxidação.¹⁵



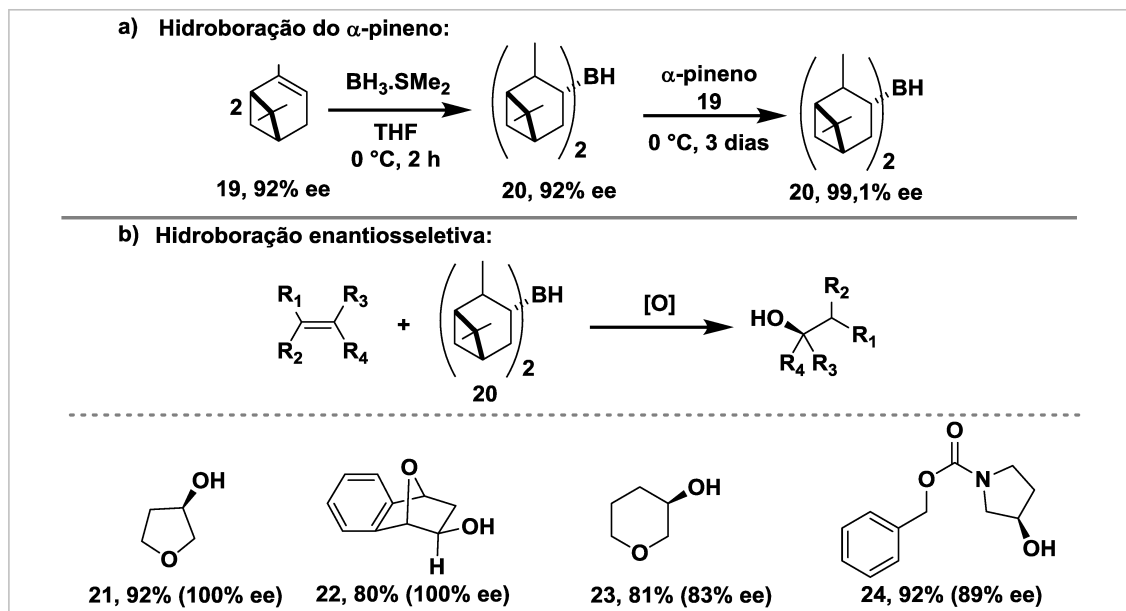
Esquema 7. a) Reação de hidroboração para síntese do composto **18**. b) Reação de hidroboração utilizando o composto **18** como agente de hidroboração.

O composto organoborano **20** pode ser obtido a partir do α -pineno **19** e do $\text{BH}_3.\text{SMe}_2$ com um excesso enantiomérico de 92%. No entanto, é possível aumentar o excesso enantiomérico para 99,1% adicionando um excesso de α -pineno **19** e agitando a reação por 3

14. Knights, E. F.; Brown, H. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5280–5281.

15. Knights, E. F.; Brown, H. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5281–5283.

dias (Esquema 8a).¹⁶ O composto **20** é usado em reações de hidroboração, levando a formação de produtos quirais com alto valor de excesso enantiomérico, especialmente com alcenos *cis* pouco impedidos, como os demonstrados no Esquema 8b.¹⁷



Esquema 8. a) Reação de hidroboração para síntese do composto **20**. b) Reação de hidroboração utilizando o composto **20** como agente de hidroboração.

Em 1971 Brown e Gupta reportaram a síntese do composto **26**, comumente conhecido como catecolborano. Sua síntese ocorre pela reação do 1,2-dihidroxibenzeno **25**, também chamado de catecol, com o complexo $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, resultando no produto com 80% de rendimento (Esquema 9a).¹⁸ Além de ser utilizado em reações de hidroboração sem catálise, o catecolborano **26** foi o primeiro a ser usado em reações catalisadas. Em 1985, Männig e Nöth¹⁹ descreveram que a reação utilizando catecolborano **26** e o catalisador $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, conhecido como Catalisador de Wilkinson,²⁰ favorece a adição à dupla ligação C-C, mesmo em temperatura ambiente, enquanto a mesma reação na ausência do catalisador favorece a adição à carbonila de cetonas (Esquema 9b).

Os autores propõem um mecanismo para reação de hidroboração catalisada pelo complexo de ródio, como evidenciado no Esquema 9c.¹⁹ Inicialmente ocorre a adição oxidativa

16. Brown, H. C.; Desai, M. C.; Jadhav, P. K. *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 5065–5069.

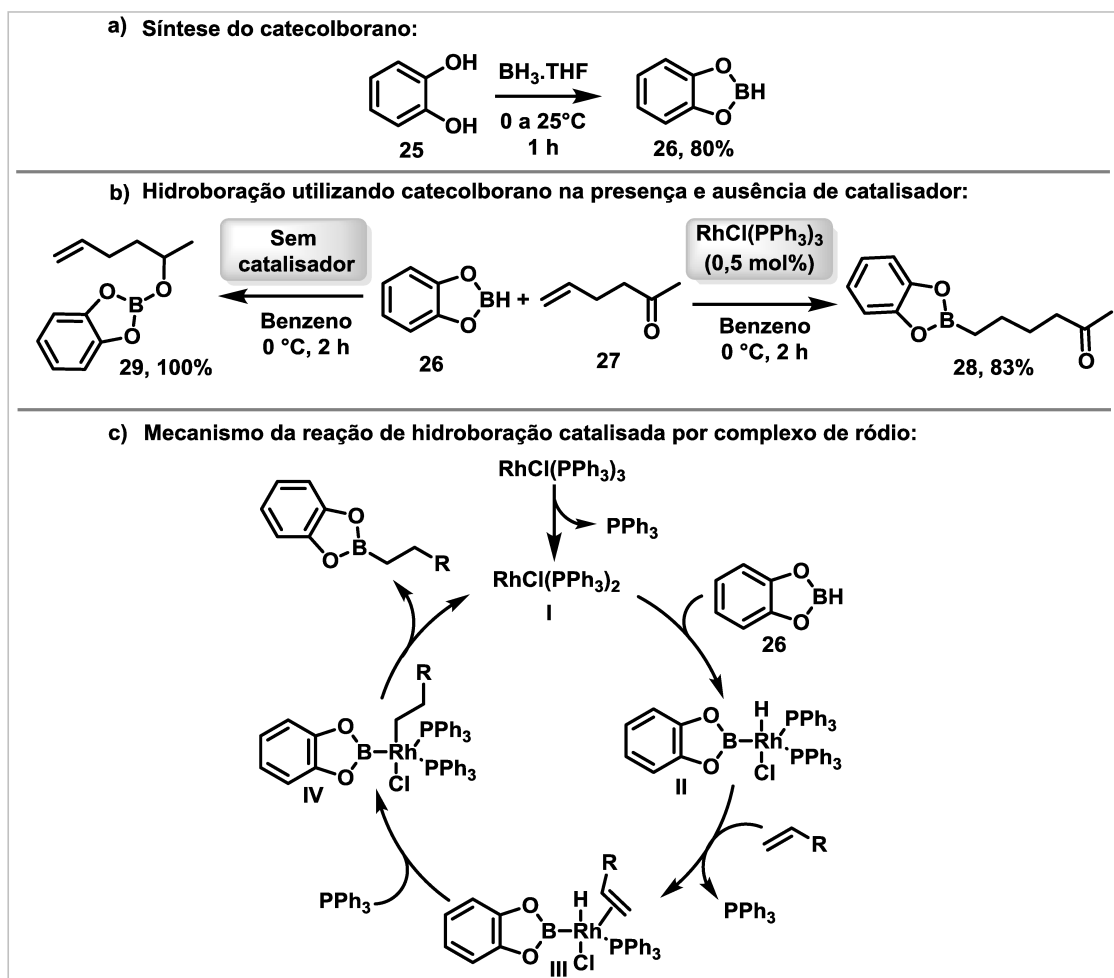
17. Brown, H. C.; Prasad, J. V. N V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2049–2054.

18. Brown, H. C.; Gupta, S. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 1816–1818.

19. Männig, D.; Nöth, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, *24*, 878–879.

20. Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1711–1732.

da ligação boro-hidrogênio do catecolborano **26** ao intermediário ativo **I**, formando **II**. Na sequência, o alceno é adicionado obtendo-se **III**, ocorrendo uma inserção do hidreto para formação do intermediário **IV** e, por fim, uma eliminação redutiva leva a formação do produto da reação de hidroboração. O grupo catecolborano **26** é amplamente utilizado em reações de hidroboração, sendo adicionado a alcenos,²¹ alcinos,²² carbonilas²³ e nitrilas.²⁴



Esquema 9. a) Reação de hidroboração para síntese do composto **26**. b) Reação de hidroboração utilizando o composto **26** como agente de hidroboração. c) Mecanismo proposto por Männig e Nöth para reação de hidroboração catalisada por complexo de ródio.

21. a) Ulm, F.; Cornaton, Y.; Djukic, J.-P.; Chetcuti, M. J.; Ritleng, V. *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 8916–8925.; b) Xu, G.; Lüthy, M.; Habegger, J.; Renaud, P. *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 1506–1519.; c) Espinal-Viguri, M.; Woof, C. R.; Webster, R. L. *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 11605–11608.; d) Tseng, K.-N. T.; Kampf, J. W.; Szymczak, N. K. *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 411–415.

22. Schorr, F.; Schopper, N.; Riensch, N.; Fantuzzi, F.; Neder, M.; Dewhurst, R. D.; Thiess, T.; Brückner, T.; Hammond, K.; Helten, H.; Finze, M.; Braunschweig, H. *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 16043–16048.

23. a) Newland, R. J.; Lynam, J. M.; Mansell, S. M. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 5482–5485.; b) Prashanth, B.; Bhandari, M.; Ravi, S.; Shamasundar, K. R.; Singh, S. *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 4794–4799.

24. a) Harinath, A.; Bhattacharjee, J.; Panda, T. K. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, *361*, 850–857.; b) Banerjee, I.; Anga, S.; Bano, K.; Panda, T. K. *J. Organomet. Chem.*, **2019**, *902*, 120958.

Além dos agentes de hidroboração mencionados até então, há diversos outros compostos que são utilizados em reações de hidroboração. Alguns deles estão destacados na Figura 1, apresentando boranas dissubstituídas (**30**),²⁵ na forma zwitteriônica (**31**)²⁶ e boranas cíclicas contendo oxigênio (**32**, **33** e **34**),²⁷ enxofre (**34**, **35** e **36**)²⁸ e nitrogênio (**37** e **38**).²⁹

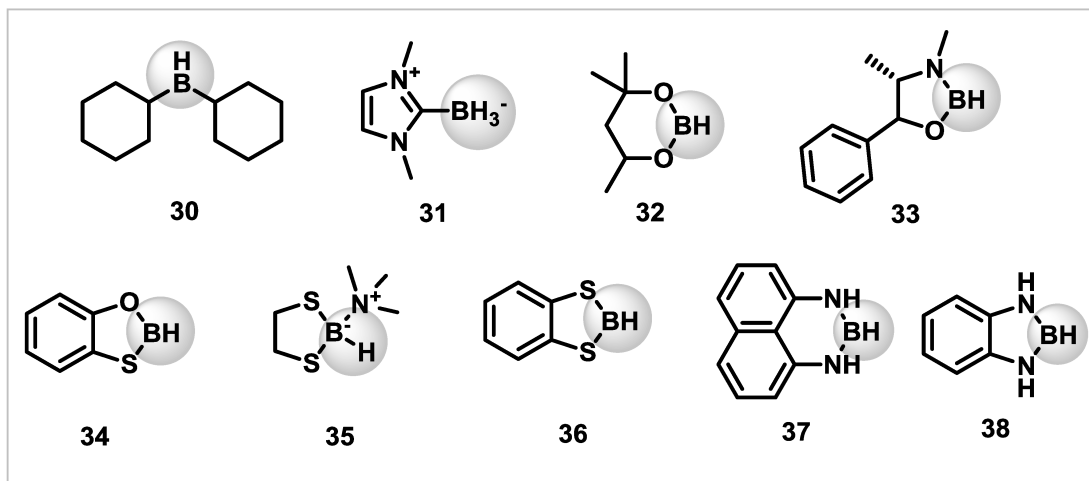


Figura 1. Compostos contendo boro utilizados em reações de hidroboração.

1.3 Pinacolborano

1.3.1 Aspectos gerais

O pinacolborano **40** é um dos reagentes mais utilizados em reações de hidroboração. Sua síntese foi inicialmente relatada por Knochel e colaboradores³⁰ em 1992, através da reação do pinacol **39** com o complexo $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (Esquema 10). Em comparação com o catecolborano **26**, apresenta vantagens em reações de hidroboração de alcenos e alcinos, como condições reacionais mais brandas de modo geral, maior regioseletividade e estereosseletividade (para alcinos). Além disso, os produtos das reações podem ser purificados por coluna cromatográfica sem se decomporem.

25. Zweifel, G.; Ayyangar, N. R.; Brown, H. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2072–2075.

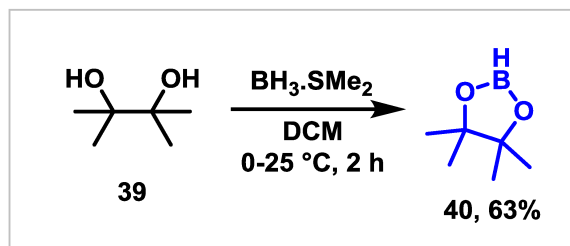
26. Dai, W.; Geib, S. J.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 6261–6267.

27. a) Wabg, P.-F.; Yu, J.; Guo, K.-X.; Jiang, S.-P.; Chen, J.-J.; Gu, Q.-S.; Liu, J.-R.; Hong, X.; Li, Z.-L.; Liu, X.-Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 6442–6452.; b) Brown, J. M.; Lloyd-Jones, G. C. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1990**, *1*, 869–872.; c) Cabiddu, S.; Secci, M.; Mura, L. *J. Heterocycl. Chem.*, **1975**, *12*, 169–170.

28. a) Wuest, J. D.; Madonik, A. M.; Gordon, D. C. *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 3243–3247.; b) Hadebe, S. W.; Robinson, R. S. *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, *2006*, 4898–4904.

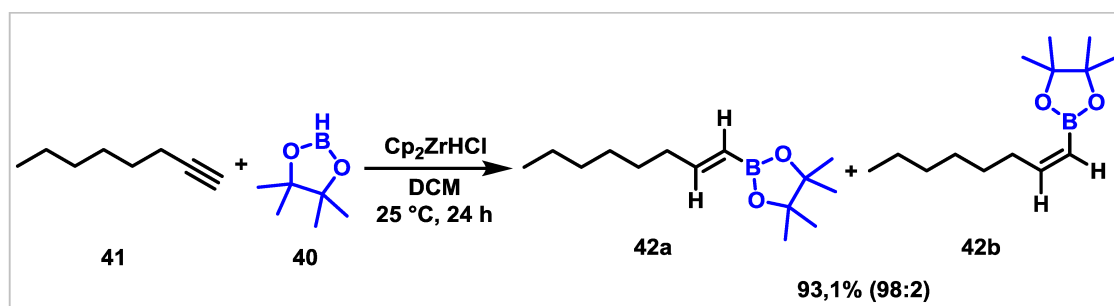
29. a) Iwadate, N.; Suginome, M. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1899–1902.; b) Wadabe, S. W.; Sithebe, S.; Robinson, R. S. *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 4277–4282.

30. Tucker, C. E.; Davidson, J.; Knochel, P. *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 3482–3485.



Esquema 10. Síntese do pinacolborano 40.

Knochel e colaboradores descrevem que a reação de hidroboração usando pinacolborano não foi catalisada pelo catalisador de Wilkinson, ao contrário do que ocorre quando o catecolborano 26 é utilizado (Esquema 9b). No entanto, em 1995, Pereira e Srebnik³¹ reportaram a utilização do pinacolborano 40 em reações de hidroboração de diversos alcinos, usando o catalisador de zircônio, Cp_2ZrHCl . Um exemplo dessa reação pode ser entrado no Esquema 11, em que se observa a seletividade da adição *sin* do pinacolborano 40 ao 1-octino 41.



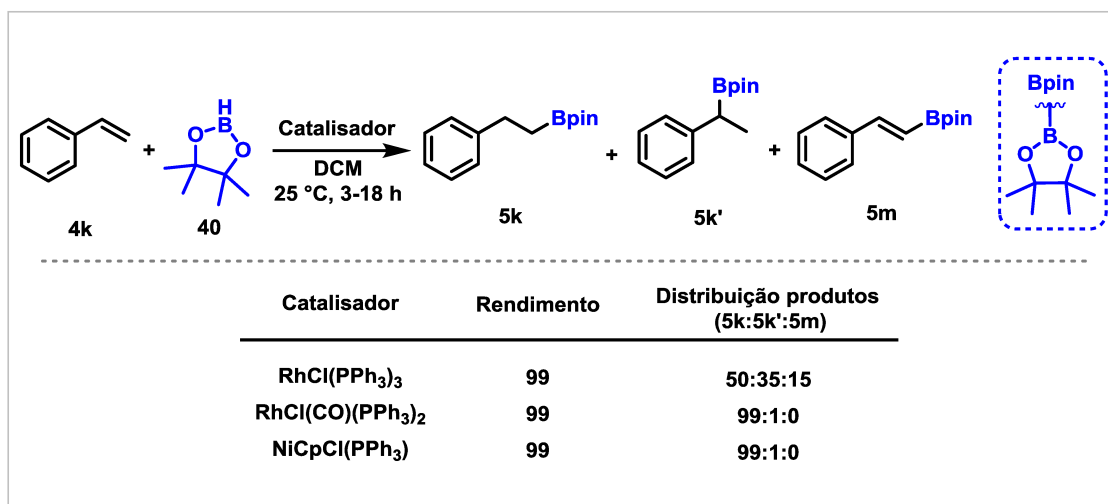
Esquema 11. Reação de hidroboração utilizando pinacolborano 40 catalisada por zircônio.

Em 1996, Pereira e Srebnik³² demonstraram que o pinacolborano 40 pode ser utilizado em reações de hidroboração de alcenos. Além disso, utilizaram diferentes catalisadores, incluindo o catalisador de Wilkinson, a fim de comparar a distribuição de produtos em condições reacionais distintas. Como demonstrado no Esquema 12, ao utilizar o estireno 4k como substrato e $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ como catalisador, os autores obtiveram uma mistura de produtos com baixa seletividade, incluindo a adição do pinacolborano 40 ao carbono terminal (5k), ao carbono mais interno (5k') e também formando o alceno 5m. Contudo, ao se utilizar os

31. Pereira, S.; Srebnik, M. *Organometallics*, **1995**, *14*, 3127–3128.

32. Pereira, S.; Srebnik, M. *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 3283–3286.

catalisadores $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ e $\text{NiCpCl}(\text{PPh}_3)$ têm-se uma elevada seletividade na adição da borana ao carbono menos impedido.

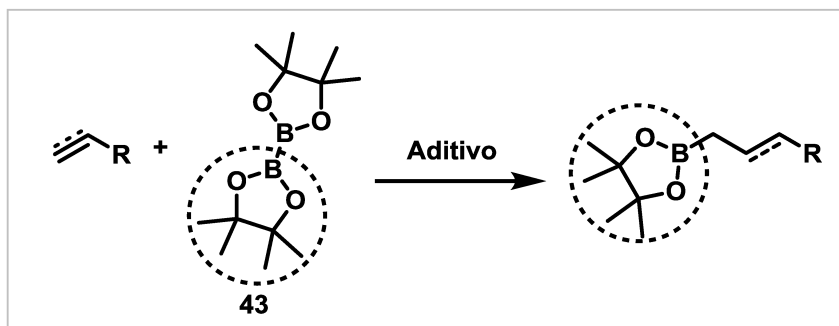


Esquema 12. Reação de hidroboração envolvendo pinacolborano **40** e alcenos utilizando diferentes catalisadores.

A adição do grupo pinacolborano por hidroboração também pode ocorrer através do composto conhecido como bis(pinacolato)diboro **43**. Esse reagente pode ser utilizado em adições a alcenos³³ e alcinos,³⁴ sendo necessário o uso de aditivos (bases, por exemplo) para obter o produto de hidroboração (Esquema 13).

33. a) Li, J.-F.; Wei, Z.-Z.; Wang, Y.-Q.; Ye, M. *Green Chem.*, **2017**, *19*, 4498–4502.; b) Medina, J. M.; Kang, T.; Erbay, T. G.; Shao, H.; Gallego, G. M.; Yang, S.; Tran-Dubé, M.; Richardson, P. F.; Derosa, J.; Helsen, R. T.; Patman, R. L.; Wang, F.; Ashcroft, C. P.; Braganza, J. F.; McAlpine, I.; Liu, P.; Engle, K. M. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 11130–11136.; c) Su, W.; Qiao, R.-X.; Jiang, Y.-Y.; Zhen, X.-L.; Tian, X.; Han, J.-R.; Fan, S.-M.; Cheng, Q.; Liu, S. *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 11963–11970.; d) Hashimoto, T.; Shiota, K.; Yamaguchi, Y. *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 4033–4037. e) Shegavi, M. L.; Saini, S.; Bhawar, R.; Vishwantha, M. D.; Bose, S. K. *Adv. Synth. Catal.*, **2021**, *363*, 2408–2416.

34. a) Yoshida, H.; Kageyuki, I.; Takai, K. *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 3512–3515.; b) Mohan, B.; Park, K. H. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2016**, *519*, 78–84.; c) Chen, S.; Yang, L.; Yi, D.; Fu, Q.; Zhang, Z.; Liang, W.; Zhang, Q.; Ji, J.; Wei, W. *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 26070–26073.; d) Wu, Z.-L.; Lan, X.; Gao, N.; Kang, X.; Wang, Z.; Hu, T.; Zhao, B. *J. Catal.*, **2021**, *404*, 250–257.; e) Yang, M.; Yu, Y.; Ma, W.; Feng, Y.; Zhang, G.; Wu, Y.; Zhou, F.; Yang, Y.; Liu, D. *RSC Adv.*, **2022**, *12*, 9815–9820.



Esquema 13. Representação geral da reação de hidroboração utilizando aditivos e bis(pinacolato)diboro **43**.

1.3.2 Reações de hidroboração utilizando metais

A partir da descrição da reação de hidroboração catalisada por Männig e Nöth,¹⁹ esse tipo de reação passou a ser explorada, principalmente em sínteses envolvendo reagentes de boro menos reativos. Um dos metais amplamente utilizado na reação de hidroboração com pinacolborano **40** é o ródio, como descrito inicialmente por Pereira e Srebnik.³²

Recentemente, algumas reações de hidroboração utilizando ródio foram reportadas.³⁵ Em 2017, Takacs e colaboradores³⁶ publicaram a síntese de ésteres borônicos terciários, utilizando catalisador de ródio e um ligante contendo dois centros quirais (**L1**). Os autores obtiveram produtos com rendimentos variando entre 51 e 83%, além de alta regioseletividade e enantiosseletividade (Esquema 14a).

Posteriormente, em 2019, Takacs e colaboradores³⁷ descreveram a reação de alcenos dissustituídos com pinacolborano **40**, também catalisada por ródio e ligantes com centros quirais (**L2** e **L3**). Nesse caso, além de apresentar elevada regioseletividade e enantiosseletividade, é possível favorecer a formação de um dos regioisômeros modificando apenas o ligante usado na reação, como demonstrado no Esquema 14b.

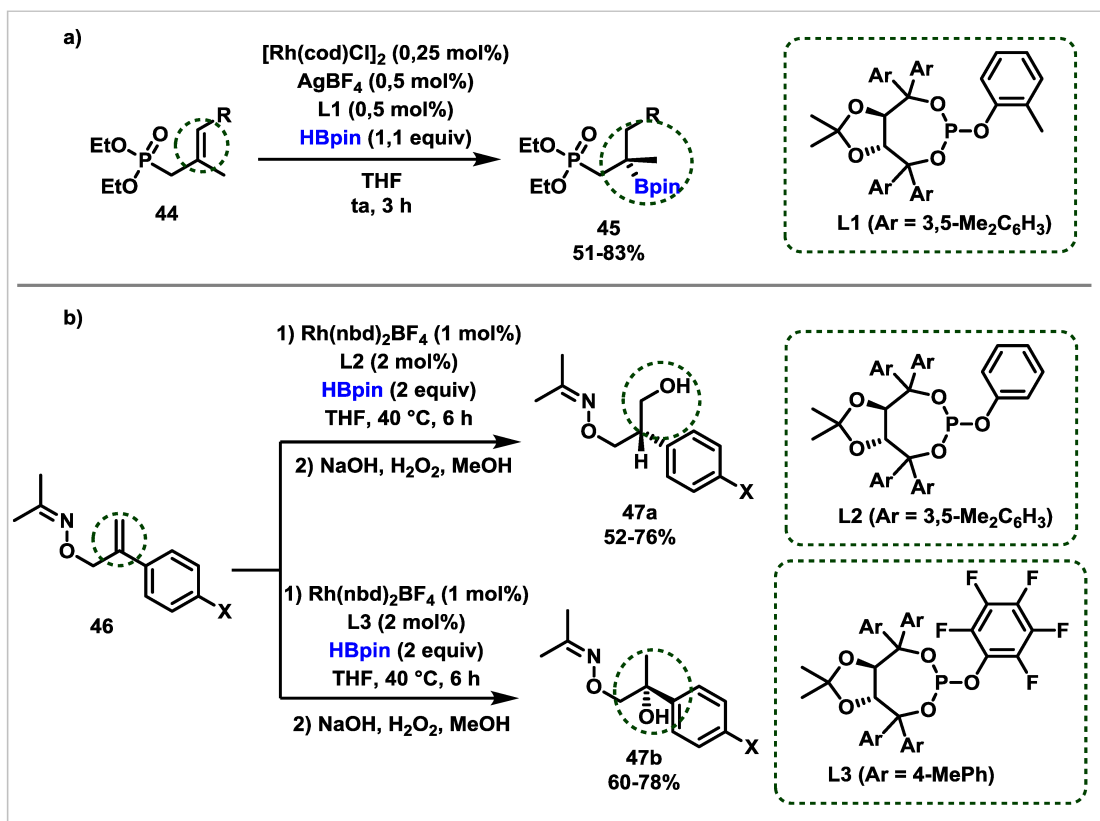
19. Männig, D.; Nöth, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, *24*, 878–879.

32. Pereira, S.; Srebnik, M. *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 3283–3286.

35. a) Bai, X.-Y.; Zhao, W.; Sun, X.; Li, B.-J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 19870–19878.; b) Dong, W.; Xu, X.; Ma, H.; Lei, Y.; Lin, Z.; Zhao, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 10902–10909.; c) Zhao, W.; Chen, K.-Z.; Li, A.-Z.; Li, B.-J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 13071–13078.

36. Chakrabarty, S.; Takacs, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6066–6069.

37. Bochat, A. J.; Shoba, V. M.; Takacs, J. M. *Angew. Chem.*, **2019**, *131*, 9534–9538.



Esquema 14. a) Reação de hidroboração realizada por Takacs e colaboradores,³⁶ em 2017, utilizando catalisador de ródio. b) Reação de hidroboração realizada por Takacs e colaboradores, em 2019, utilizando catalisador de ródio.³⁷

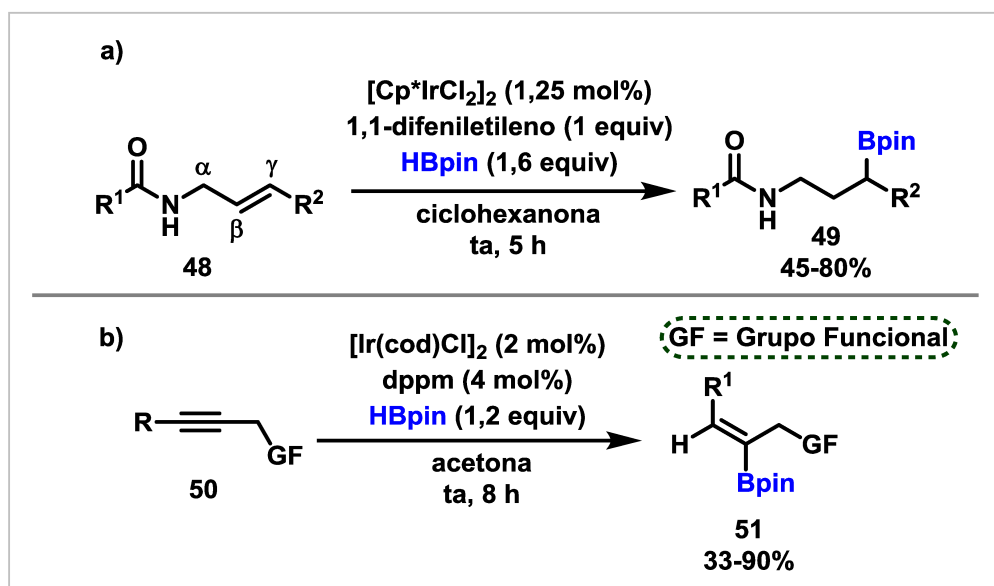
Reações de hidroboração também podem ser catalisadas por diferentes complexos de irídio, como demonstrado por Miyaura e colaboradores.³⁸ Em 2020, Xu e colaboradores³⁹ realizaram a hidroboração de amidas alílicas, obtendo produtos com adição preferencial ao carbono γ , como demonstrado no Esquema 15a, com uma seletividade de até 97%.

Catalisadores de irídio também podem ser usados na hidroboração de alcinos, conforme demonstrado por Ding e colaboradores.⁴⁰ Foram utilizados alcinos internos não simétricos, resultando em produtos com seletividade de até 99% (Esquema 15b).

38. a) Ohmura, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4990–4991.; b) Yamamoto, Y.; Fujikawa, R.; Umemoto, T.; Miyaura, N. *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 10695–10700.

39. Zhao, H.; Gao, Q.; Zhang, Y.; Zhang, P.; Xu, S. *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 2861–2866.

40. Ding, H.; Gao, W.; Yu, T.; Wang, Z.; Gou, F.; Ding, S. *J. Org. Chem.*, **2022**, *87*, 1526–1536.



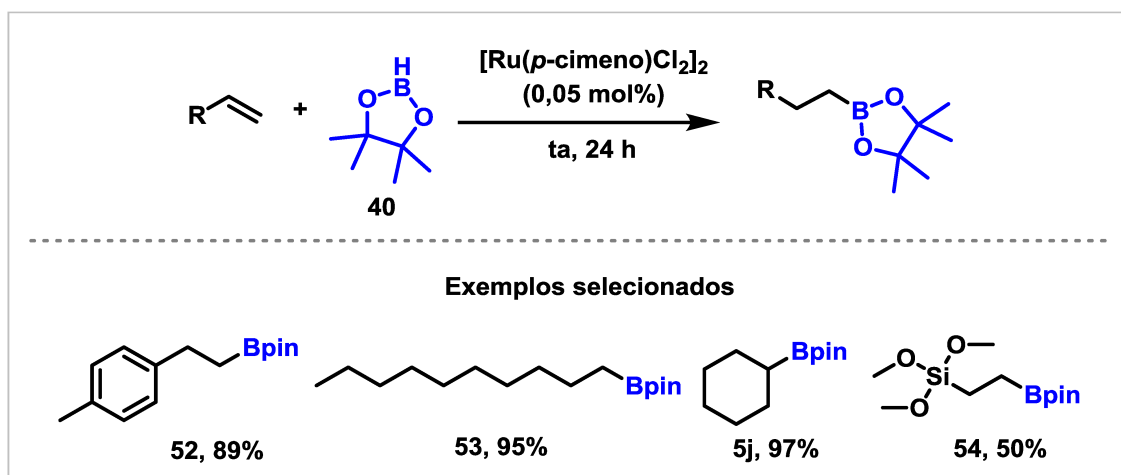
Esquema 15. a) Reação de hidroboração de alcenos realizada por Xu e colaboradores utilizando catalisador de irídio. b) Reação de hidroboração de alcinos realizada por Ding e colaboradores utilizando catalisador de irídio.

Reações de hidroboração utilizando rutênio podem ser realizadas em alcenos⁴¹ e alcinos.⁴² Destaca-se a catálise realizada por Gunanathan e colaboradores,⁴³ que procederam a adição do pinacolborano **40** a diferentes alcenos, catalisada por $[\text{Ru}(\text{p-cimeno})\text{Cl}_2]_2$. No Esquema 16, pode-se observar que essa reação é realizada sem solvente, em condição branda de temperatura e com baixa quantidade de catalisador. Além disso, foram sintetizados compostos aromáticos **52**, alifáticos **53**, cíclicos **5j** e contendo heteroátomos **54**.

41. Caballero, A.; Sabo-Etienne, S. *Organometallics*, **2007**, *26*, 1191-1195.

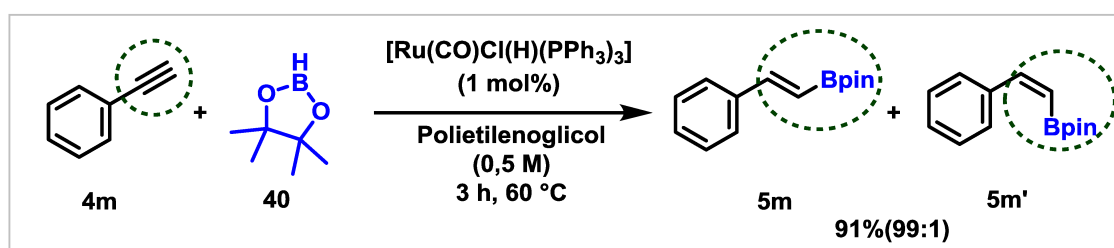
42. a) Szyling, J.; Franczyk, A.; Stefanowska, K.; Maciejewski, H.; Walkowiak, J. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 10980–10988.; b) Gunanathan, C.; Hölscher, M.; Pan, F.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 14349–14352.

43. Kisan, S.; Krishnakumar, V.; Gunanathan, C. *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 5950–5954.



Esquema 16. Hidroboração de alcenos utilizando complexo de rutênio como catalisador.

Walkowiak e colaboradores⁴⁴ relataram a reação apresentada no Esquema 17, em que ocorre a hidroboração de alcinos, catalisada por complexo de rutênio. Derivados do fenilacetileno **4m** foram obtidos com rendimento de 91%, favorecendo a formação do composto **5m**, produto da adição *sin*, com 99% de seletividade. O complexo de rutênio, juntamente com o derivado de polietilenoglicol utilizado na reação, podem ser reutilizados através de uma extração utilizando *n*-hexano, removendo os produtos do meio reacional, permitindo que o sistema catalisador-polietilenoglicol seja usado em uma subsequente reação.



Esquema 17. Hidroboração de alcinos utilizando complexo de rutênio como catalisador.

O cobre também pode ser utilizado como catalisador em reações envolvendo alcenos⁴⁵ e alcinos.⁴⁶ Além disso, esse metal pode ser utilizado em adições de pinacolborano **40** a eninos, como o composto **55** demonstrado no Esquema 18. Engle e colaboradores⁴⁷ reportaram a 1,4-

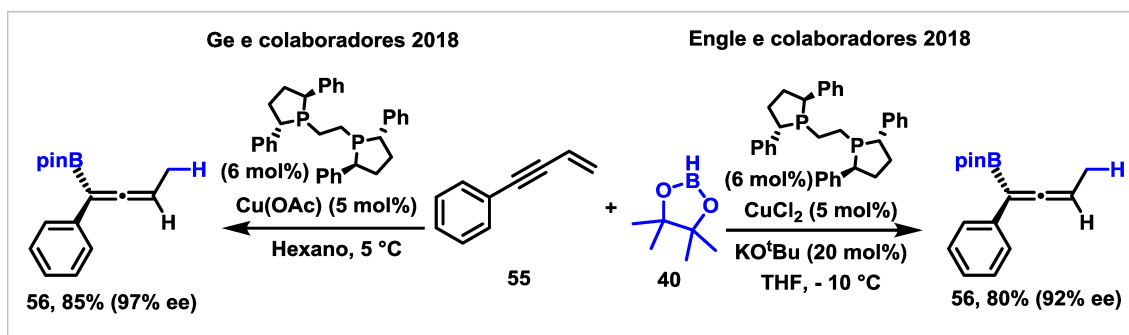
44. Szyling, J.; Franczyk, A.; Stefanowska, K.; Walkowiak, J. *Adv. Synth. Catal.*, **2018**, *360*, 2966–2974.

45. Xi, Y.; Qi, X.; Pedram, S.; Liu, P.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 18213–18222.

46. Jang, W. J.; Kang, B.-N.; Lee, J. H.; Choi, Y. M.; Kim, C.-H.; Yun, J. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 5249–5252.

47. Gao, D.-W.; Xiao, Y.; Liu, M.; Liu, Z.; Karunananda, M. K.; Chen, J. S.; Engle, K. M. *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 3650–3654.

hidroboração regio e enantiosseletiva do substrato **55**, resultando no aleno **56**, utilizando o cloreto de cobre (II) e um ligante quiral. Ge e colaboradores⁴⁸ descreveram a mesma síntese, utilizando o mesmo ligante quiral, contudo sem necessidade de aditivo, como o terc-butóxido de potássio, e usando acetato de cobre (II) como catalisador. Dessa forma, foi obtido o aleno **56** com maior rendimento, 85%, e maior enantiosseletividade, 97%.

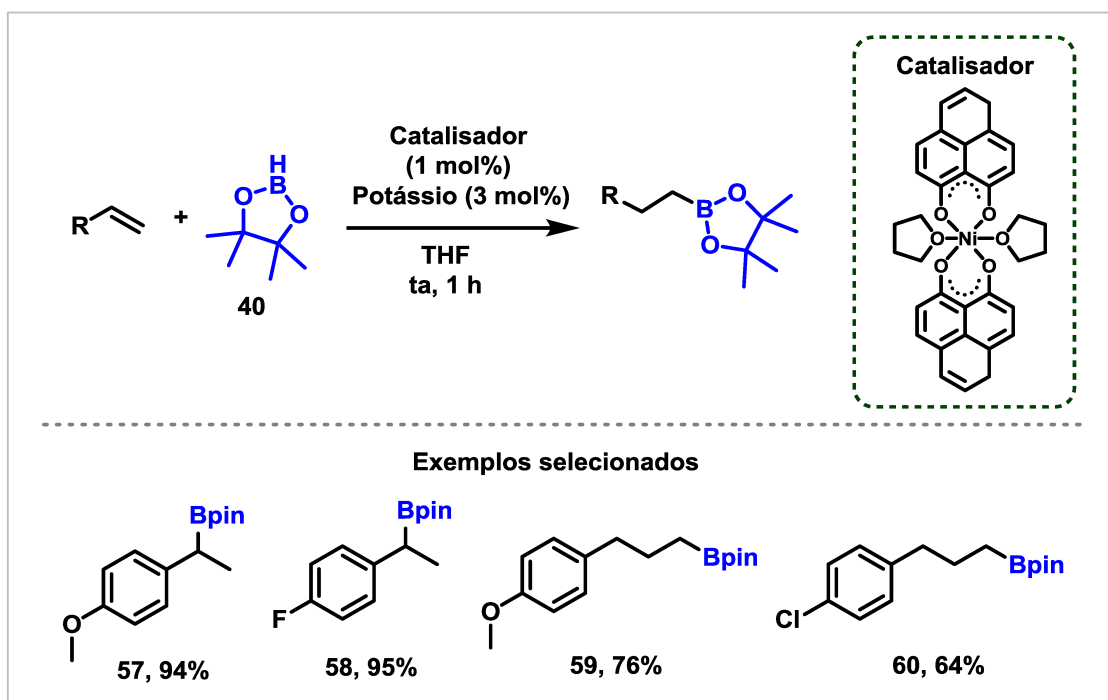


Esquema 18. Hidroboração de eninos utilizando catalisadores de cobre.

Em 2019, Mandal e colaboradores⁴⁹ demonstraram que complexos de níquel também podem ser eficientes nas reações de hidroboração. Nessa metodologia, são formados produtos a partir de vinilarenos contendo grupos doadores de elétrons (**57**) e retiradores (**58**), além da reação também ocorrer com alilarenos, como **59** e **60**. Destaca-se que a regioseletividade é diferente para os alcenos dos vinilarenos em comparação com os alilarenos (Esquema 19).

48. Sang, H. L.; Yu, S.; Ge, S. *Org. Chem. Front.*, **2018**, *5*, 1284–1287.

49. Vijaykumar, G.; Bhunia, M.; Mandal, S. K. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 5779–5784.

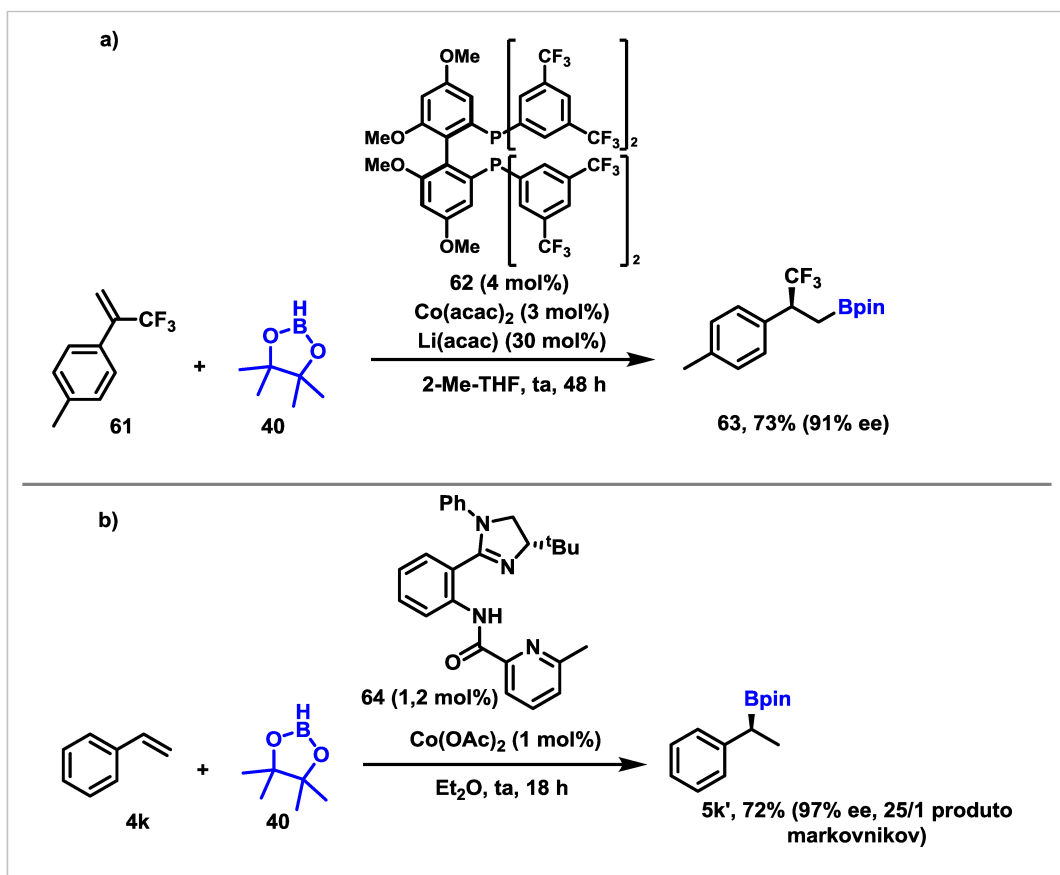


Esquema 19. Hidroboração de alkenos utilizando complexo de níquel como catalisador.

Complexos de cobalto também são amplamente utilizados em adições de pinacolborano **40** a ligações insaturadas.⁵⁰ Em 2022, Ge e colaboradores⁵¹ sintetizaram diversas fluoroalquilboranas quirais por meio da reação de alkenos, como o composto **61** do Esquema 20a, e catalisador de cobalto, com uso de aditivos. Foram obtidos produtos, como **63**, com alta enantiosseletividade.

Lu e colaboradores,⁵² por sua vez, demonstraram que o cobalto, juntamente com um ligante contendo centro quiral, pode ser utilizado para obter derivados de estirenos. Um exemplo está demonstrado no Esquema 20b, em que o composto **5k'** é sintetizado com elevada regioseletividade (25:1), favorecendo o produto do tipo markovnikov, além de apresentar alta enantiosseletividade, com 97% de excesso enantiomérico.

50. a) Pecak, J.; Fleissner, S.; Veirs, L. F.; Pittenauer, E.; Stöger, B.; Kirchner, K. *Organometallics*, **2021**, *40*, 278–285.; b) Ibrahim, A. D.; Entsminger, S. W.; Fout, A. R. *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 3730–3734.; c) Verma, P. K.; Sethulekshmi, A. S.; Geetharani, K. *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 7840–7845.; d) Feng, X.; Ji, P.; Li, Z.; Drake, T.; Oliveres, P.; Chen, E. Y.; Song, Y.; Wang, C.; Lin, W. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 3327–3337.; e) Garhwal, S.; Kroeger, A. A.; Thenarukandiyil, R.; Fridman, N.; Karton, A.; de Ruiter, G. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 494–504.
51. Hu, M.; Tan, B. B.; Ge, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 15333–15338.
52. Chen, X.; Cheng, Z.; Lu, Z. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 4025–4029.



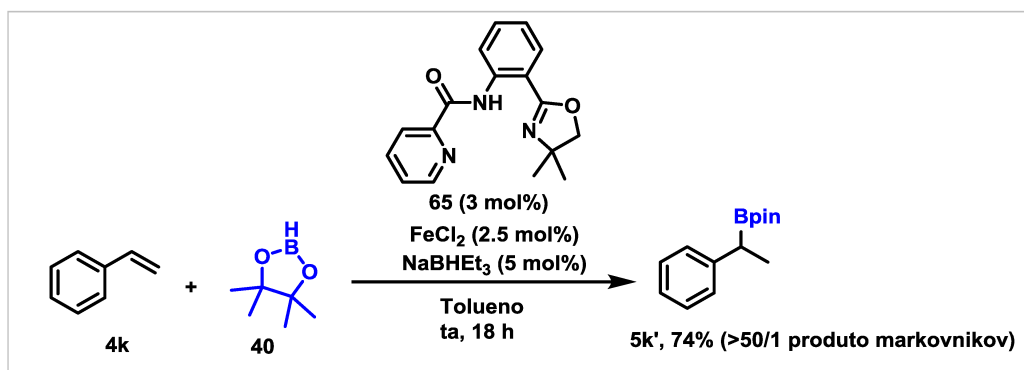
Esquema 20. a) Hidroboração enantiosseletiva de alcenos utilizando complexo de cobalto como catalisador. b) Hidroboração enantiosseletiva, com regioseletividade markovnikov, catalisada por cobalto.

O composto **5k'** também pode ser obtido através da catálise utilizando ferro, como descrito por Lu e colaboradores.⁵³ Utilizando cloreto de ferro (II), o ligante **65** e o aditivo NaBHET₃, obteve-se o produto **5k'** com 74% de rendimento e elevada regioseletividade, com proporção de 50:1, favorecendo a adição ao carbono mais impedido da dupla ligação (Esquema 21). Além desse exemplo, o ferro é utilizado em outras reações de hidroboração de alcenos⁵⁴ e alcinos.⁵⁵

53. Chen, X.; Cheng, Z.; Lu, Z. *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 969–971.

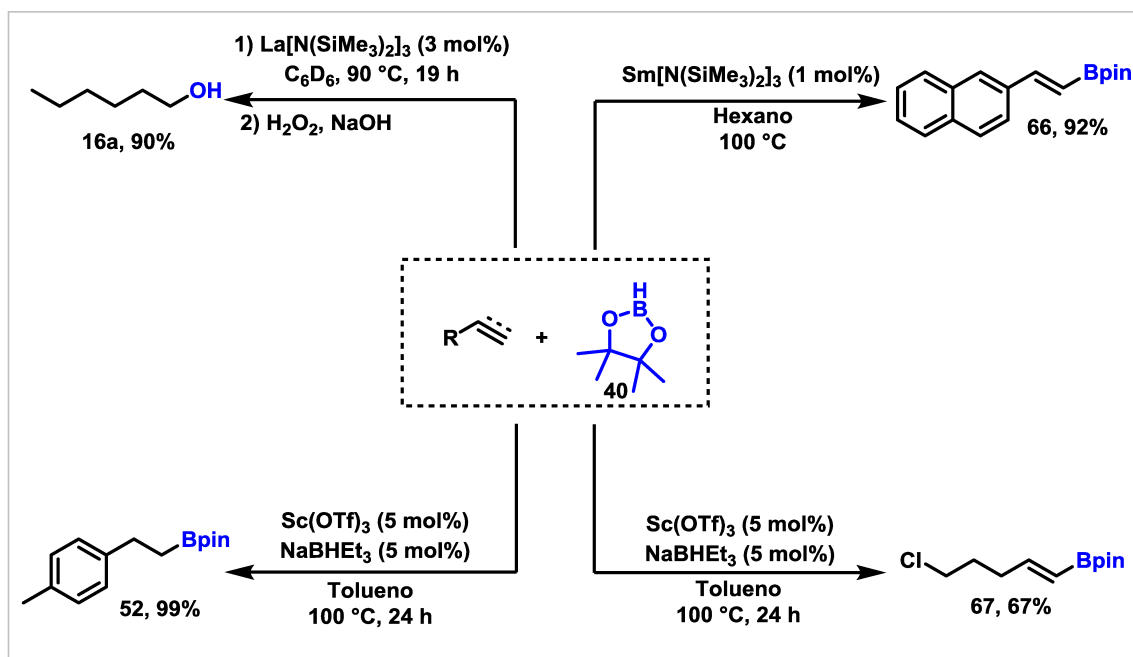
54. Docherty, J.; Peng, J.; Dominey, A.; Thomas, S. *Nat. Chem.*, **2017**, *9*, 595–600.

55. Rami, F.; Bächtle, F.; Plietker, B. *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, *10*, 1492–1497.



Esquema 21. Hidroboração regioseletiva de alcenos utilizando ferro como catalisador.

A adição de pinacolborano **40** a alcenos e alcinos também pode ser realizada pelos metais do grupo dos lantanídeos.⁵⁶ Como demonstrado no Esquema 22, a reação de hidroboração pode ser catalisada pelo lantânio, escândio e samário, apresentado, de modo geral, elevados rendimentos, alta regioseletividade e sendo possível utilizar diversos tipos de substratos, alifáticos (**16a**), aromáticos (**52** e **66**) e contendo heteroátomos (**67**).

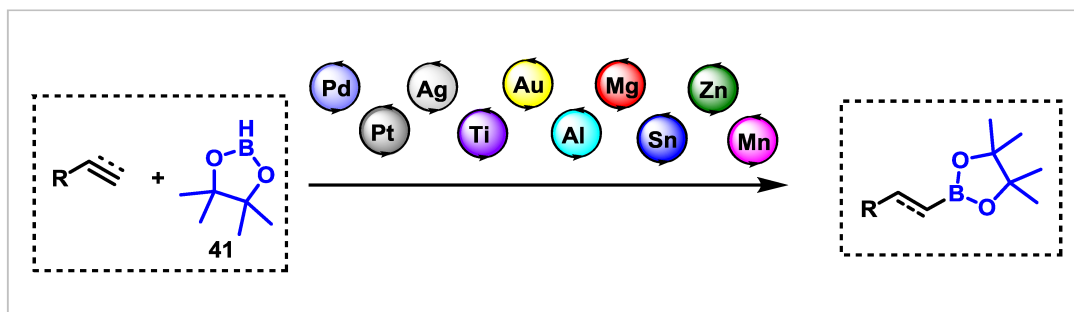


Esquema 22. Hidroboração de alcenos e alcinos utilizando como catalisador metais do grupo dos lantanídeos.

Além dos metais discutidos nesta secção, há diversos outros que também são utilizados em reações de hidroboração. Como demonstrado no Esquema 23, a adição do pinacolborano

56. Nie, K.; Han, Y.; Wang, C.; Cheng, X. *Appl. Organomet. Chem.*, **2022**; 36, e6570.

40 a alcenos ou alcinos também é mediada por metais como paládio,⁵⁷ platina,⁵⁸ prata,⁵⁹ titânio,⁶⁰ ouro,⁶¹ alumínio,⁶² magnésio,⁶³ estanho,⁶⁴ zinco⁶⁵ e manganês.⁶⁶



Esquema 23. Outros metais utilizados em reação de hidroboração de alcenos ou alcinos.

1.3.3 Reações de hidroboração sem metais

As reações de hidroboração utilizando pinacolborano **40** também podem ser efetuadas sem a presença de um metal como catalisador. Contudo, para que seja possível atingir os produtos desejados, faz-se necessário explorar outros catalisadores e/ou modificações nas condições reacionais.

Por exemplo, o composto **5m** pode ser sintetizado sem a presença de metal ou qualquer catalisador (Esquema 24). No entanto, como descrito por An e colaboradores,⁶⁷ é necessário um aquecimento de 110 °C por 6 horas para atingir um rendimento de 89%. Carreras e colaboradores⁶⁸ também relataram a síntese do composto **5m**, com 79% de rendimento, sem

57. Kanno, S.; Kakiuchi, F.; Kochi, T. *J. Org. Chem.*, **2023**, *88*, 2621–2630.

58. Yamamoto, Y.; Fujikawa, R.; Yamada, A.; Miyaura, N. *Chem. Lett.*, **1999**, *28*, 1069–1070.

59. a) Wang, Y.; Guan, R.; Sivaguru, P.; Cong, X.; Bi, X. *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 4035–4038.; b) Pandey, V. K.; Tiwari, C. S.; Rit, A. *Org. Lett.*, **2021**, *23*, 1681–1686.

60. Bhattacharjee, J.; Harinath, A.; Bano, K.; Panda, T. K. *ACS Omega*, **2020**, *5*, 1595–1606.

61. Leyva, A.; Zhang, X.; Corma, A. *Chem. Commun.*, **2009**, *33*, 4947–4949.

62. a) Jaladi, A. K.; Shin, W. K.; An, D. K. *RSC Adv.*, **2019**, *9*, 26483–26486.; b) Jaladi, A. K.; Kim, H.; Lee, J. H.; Shin, W. K.; Hwang, H.; An, D. K. *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 16524–16529.; c) Hobson, K.; Carmalt, C. J.; Bakewell, C. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 10958–10969.; d) Zhang, G.; Wu, J.; Zeng, H.; Neary, M. C.; Devany, M.; Zheng, S.; Dub, P. A. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 874–884.

63. Magre, M.; Maity, B.; Falconnet, A.; Cavallo, L.; Ruepling, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 7025–7029.

64. Ding, Y.; Liu, X.; Ma, X.; Liu, Y.; Zhong, M.; Li, W.; Yang, Z.; Yang, Y. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *868*, 55–60.

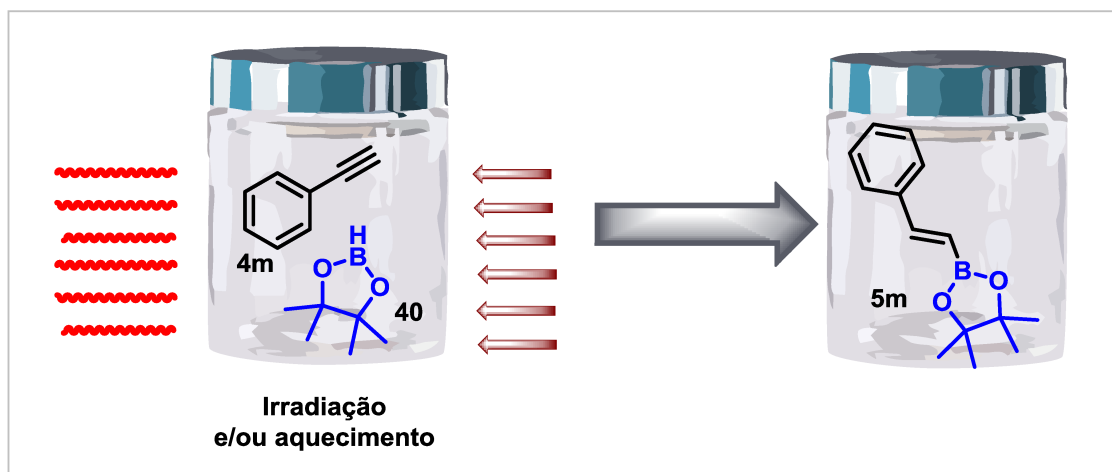
65. Jaiswal, K.; Groutchik, K.; Bawari, D.; Dobrovetsky, R. *ChemCatChem*, **2022**, *14*, e202200004.

66. a) Weber, S.; Zobernig, D.; Stöger, B.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 24488–24492.; b) Carney, J. R.; Dillon, B. R.; Campbell, L.; Thomas, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 10620–10624.

67. Jaladi, A. K.; Choi, H. S.; An, D. K. *New J. Chem.*, **2020**, *44*, 13626–13632.

68. Altarejos, J.; Sucunza, D.; Vaquero, J. J.; Carreras, J. *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 3024–3029.

catalisador ou qualquer aditivo, mas utilizando irradiação de micro-ondas e aquecimento a 215 °C por 18 minutos.

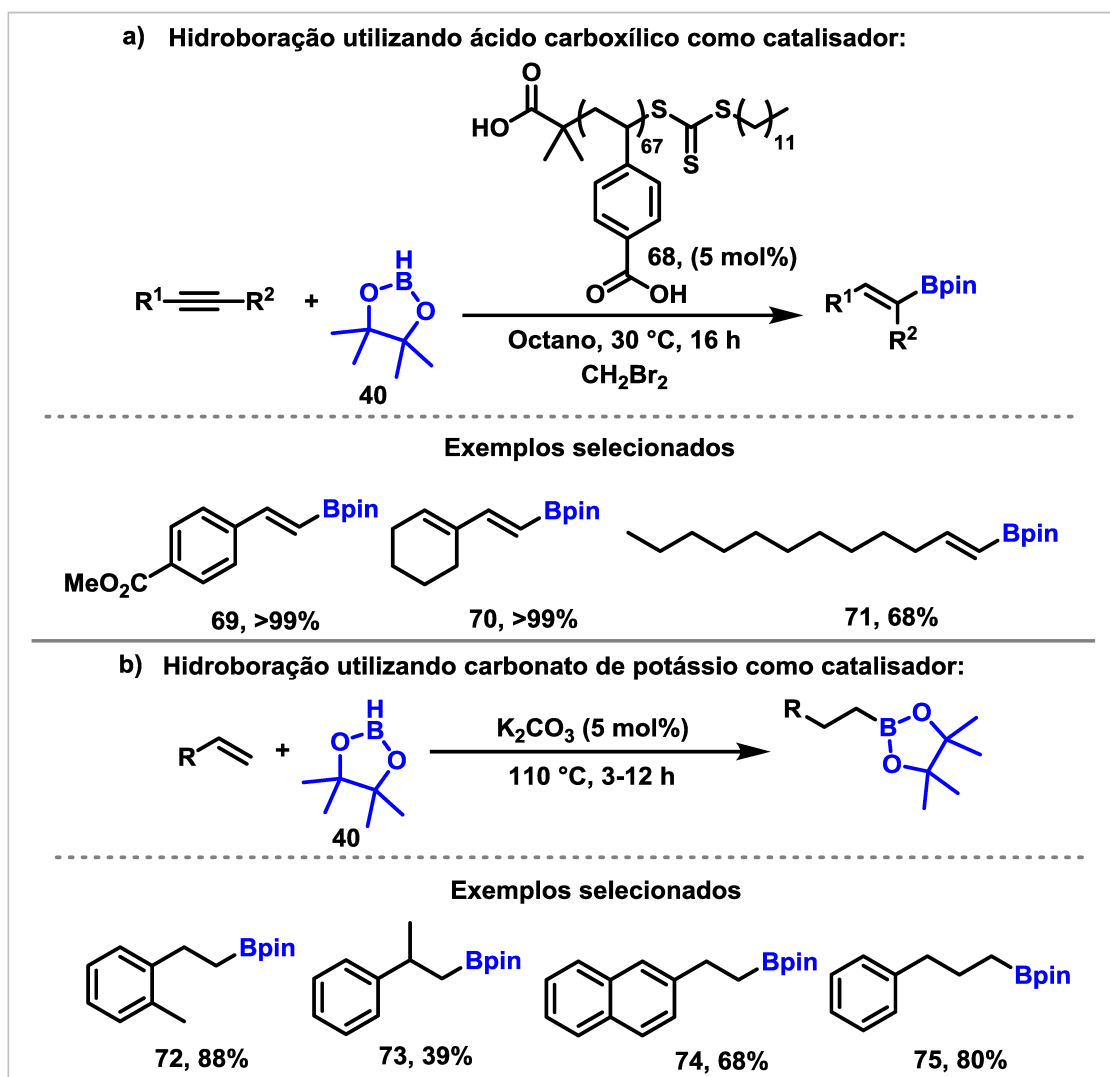


Esquema 24. Representação da síntese do composto **5m** sem utilização de metais ou qualquer outro aditivo através da irradiação de micro-ondas e/ou aquecimento.

Ademais, é possível utilizar outros catalisadores não metálicos nas reações de hidroboração. Jones e colaboradores⁶⁹ publicaram em 2019 a adição de pinacolborano **40** a diversos alcinos, como os exemplos **69**, **70** e **71** apresentados no Esquema 25a. Para isso, um polímero sólido de ácido carboxílico atuou como catalisador da reação, permitindo, inclusive, a recuperação e reutilização do mesmo. Em 2019, An e colaboradores⁷⁰ valeram-se do carbonato de potássio e aquecimento a 110 °C para realizar a hidroboração de diversos alcenos, como demonstrado no Esquema 25b.

69. Hoyt, C. B.; Sarazen, M. L.; Jones, C. W. *J. Catal.*, **2019**, 369, 493–500.

70. Ma, H.; Jaladi, A. K.; Lee, J. H.; Kim, T. S.; Shin, W. K.; Hwang, H.; An, D. K. *ACS Omega*, **2019**, 4, 15893–15903.



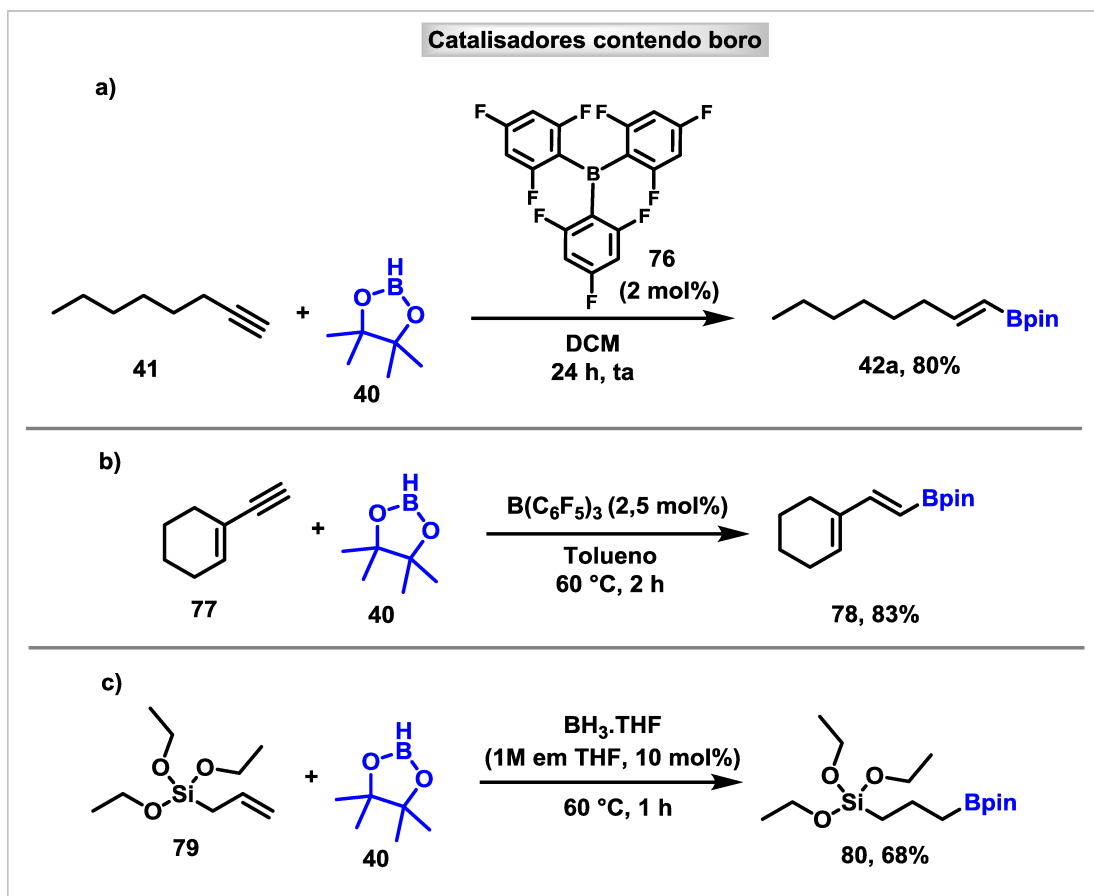
Esquema 25. a) Hidroboração de alcinos realizada por Jones e colaboradores utilizando polímero de ácido carboxílico como catalisador. b) Hidroboração de alcenos realizada por An e colaboradores utilizando aquecimento e carbonato de potássio como catalisador.

Também é possível usar catalisadores não metálicos derivados de boro. Melen e colaboradores⁷¹ exploraram a hidroboração de vários alcinos utilizando um triarilborano (**76**) como catalisador (Esquema 26a). Thomas e colaboradores⁷² também utilizaram um catalisador do tipo triarilborano a fim de realizar a hidroboração de diferentes alcinos (Esquema 26b). Além disso, Thomas e colaboradores⁷³ relataram, em 2018, o uso do complexo $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ como catalisador na hidroboração de alcinos e alcenos (Esquema 26c).

71. Lawson, J. R.; Wilkins, L. C.; Melen, R. L. *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 10997–11000.

72. Bismuto, A.; Cowley, M. J.; Thomas, S. P. *Adv. Synth. Catal.*, **2021**, *363*, 2382–2385.

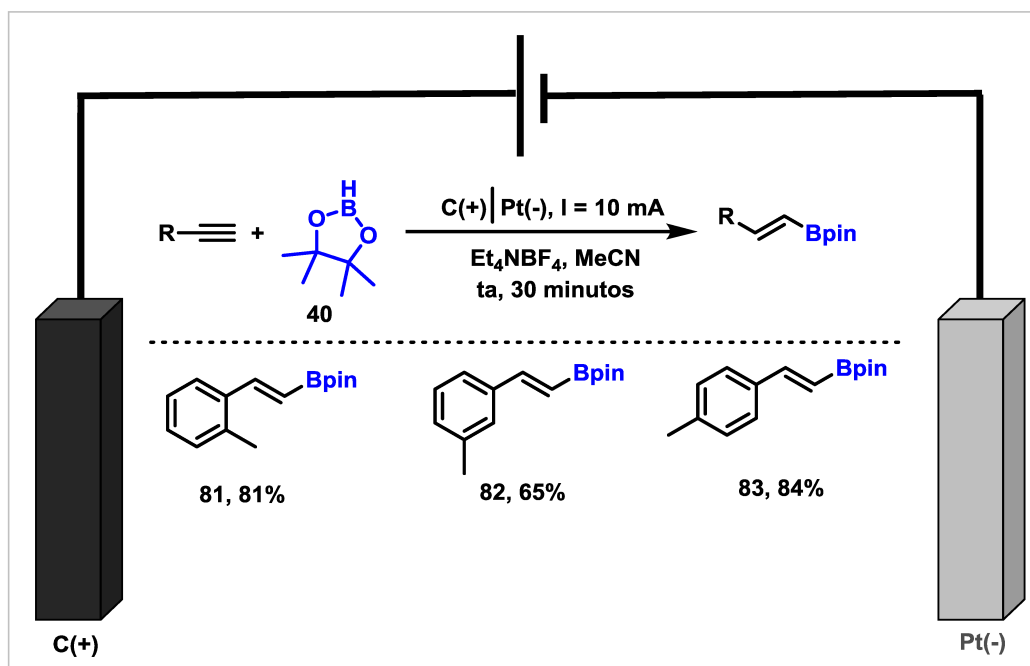
73. Ang, N. W. J.; Buettner, C. S.; Docherty, S.; Bismuto, A.; Carney, J. R.; Docherty, J. H.; Cowley, M. J.; Thomas, S. P. *Synthesis*, **2018**, *50*, 803–808.



Esquema 26. Hidroboração de alcinos e alcenos utilizando catalisadores a base boro.

Outro método para realizar hidroboração de alcinos consiste no uso de eletrocatalise. Ma e colaboradores⁷⁴ utilizaram eletrodos de carbono e platina com uma corrente de 10 mA para sintetizar diversos produtos de hidroboração de alcinos, dentre eles derivados do fenilacetileno substituídos nas posições orto (**81**), meta (**82**) e para (**83**) (Esquema 27).

74. Qiu, H.; Lv, K.; Qu, H.; Zhang, X.; Yuan, T.; Yao, W.; Xue, F.; Ma, M. *J. Mol. Struct.*, **2022**, *1266*, 133463.



Esquema 27. Hidroboração de alcinos utilizando eletrocatalise.

1.4 Aplicações dos ésteres borônicos em síntese orgânica

Os químicos sintéticos têm trabalhado arduamente para conseguir sintetizar diversos tipos de compostos. Para isso, utilizam-se diversas estratégias e metodologias visando obter moléculas com determinadas características e propriedades da forma mais eficiente possível.⁷⁵ Nesse contexto, os ésteres borônicos apresentam-se como uma classe de compostos que podem ser utilizados em diversos tipos de reações. Um exemplo notável consiste no trabalho de Akira Suzuki, que envolve a utilização de compostos de boro em reações de acoplamento, resultando na formação de ligação carbono-carbono, fundamental para a síntese de diversas moléculas. Esse trabalho foi laureado com o prêmio Nobel em 2010⁷⁶ e contribuiu significativamente para o desenvolvimento da síntese orgânica.

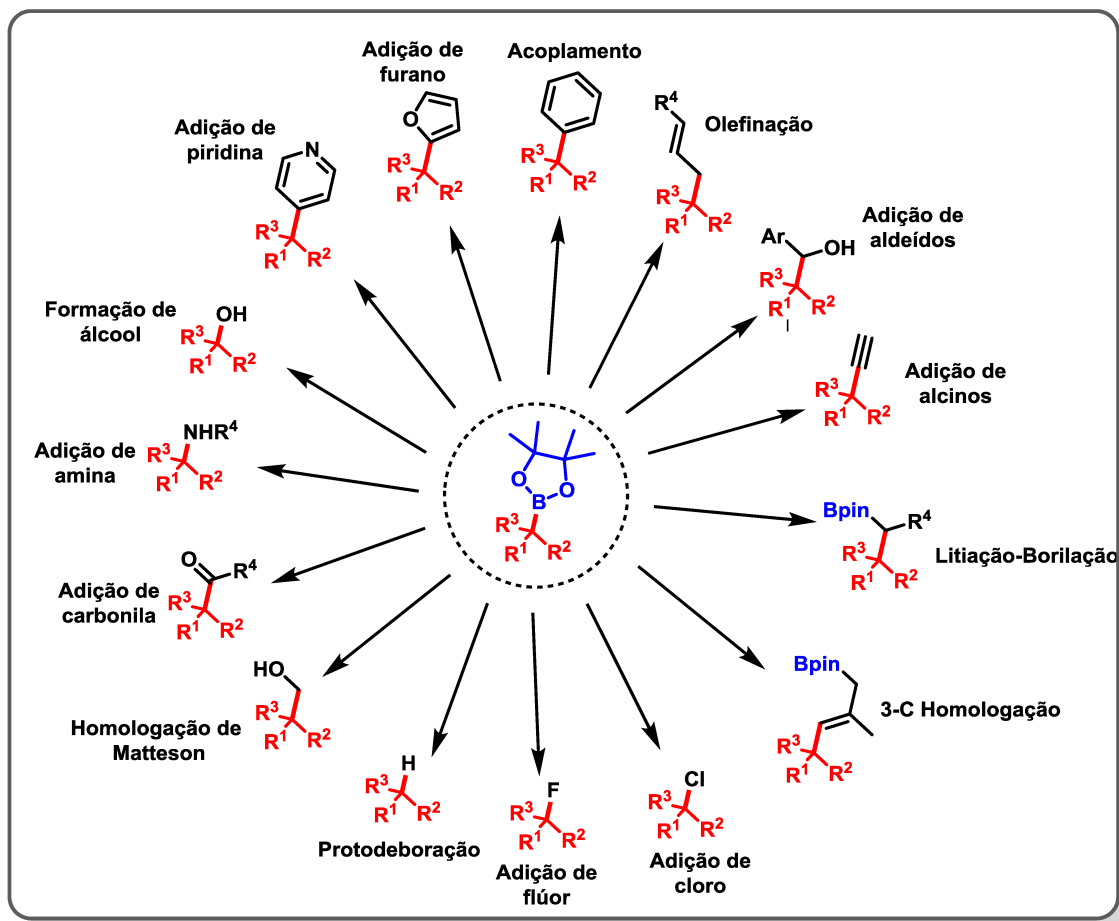
Além da reação de acoplamento, os ésteres borônicos, especialmente aqueles contendo o grupo pinacolborano **40**, podem ser utilizados em inúmeras reações.⁷⁷ O Esquema 28 apresenta algumas possibilidades, demonstrando a versatilidade do grupo pinacolborano **40** em reações de adição de furano, piridina, aminas, carbonilas, flúor, cloro, alcinos e aldeídos.

75. Xu, L.; Zhang, S.; Li, P. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 8848–8858.

76. a) Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6722–6737.; b) Suzuki, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 894–901; c) NobelPrize.org. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>. Acesso em 06 de abril de 2023.

77. Sandford, C.; Aggarwal, V. K. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 5481–5494.

Também é utilizado em reações de olefinação, homologação de Matteson, protodeboração, litiação-borilação e 3-C homologação.



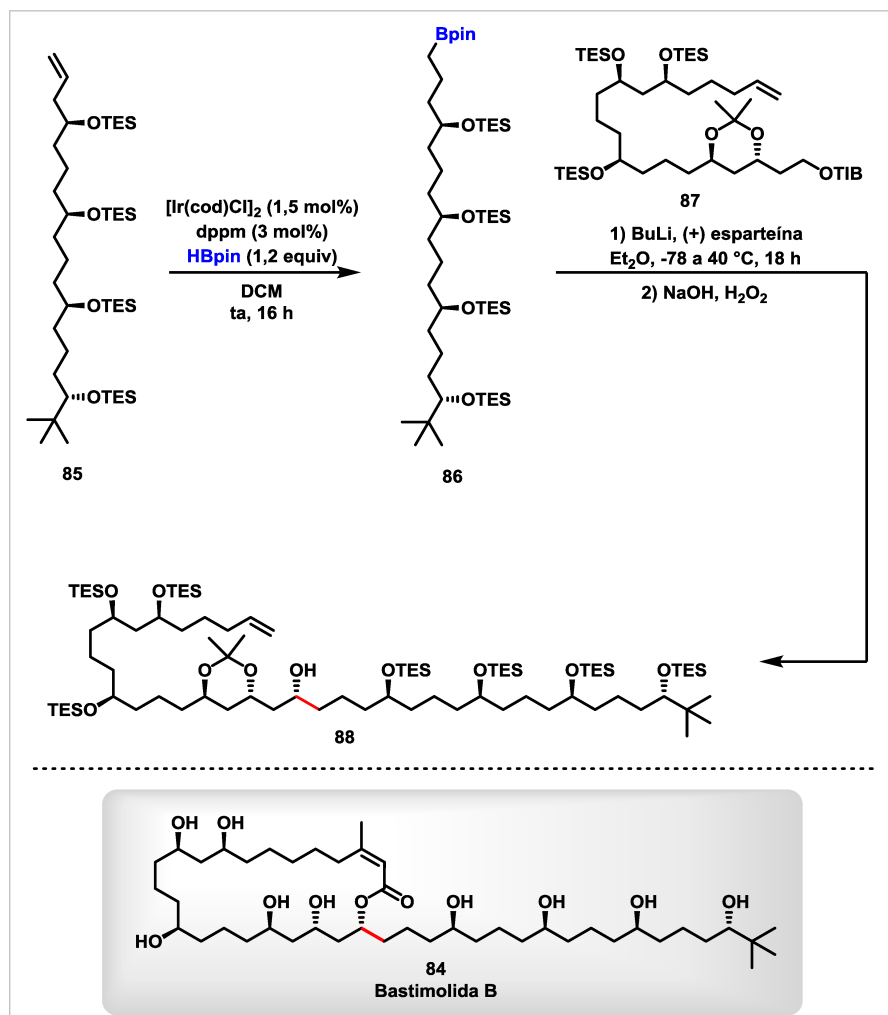
Esquema 28. Exemplos de aplicações do grupo pinacolborano na síntese orgânica. (Adaptado Ref. 77)

Devido à ampla variedade de possibilidades, o grupo pinacolborano pode ser empregado na síntese total de diversos compostos com finalidades práticas, como alguns produtos naturais.⁷⁸ Um exemplo foi relatado por Aggarwal e colaboradores⁷⁹ na síntese total da Bastimolida B **84**, um produto natural isolado de cianobactérias marinhas com atividade antimalárica. Uma das etapas da síntese desse composto envolve a hidroboração do composto **85**, catalisada por irídio, e subsequente litiação-borilação do composto **86**, resultando na

78. a) Morrison, R. J.; van der Mei, F. W.; Romiti, F.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 436–447.; b) Umemiya, S.; Terada, M. *Org. Lett.*, **2021**, *23*, 3767–3771.; c) Verma, K.; Zang, T.; Penning, T. M.; Trippier, P. C. *J. Med. Chem.*, **2019**, *62*, 3590–3616.

79. Fiorito, D.; Keskin, S.; Bateman, J. M.; George, M.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 7995–8001.

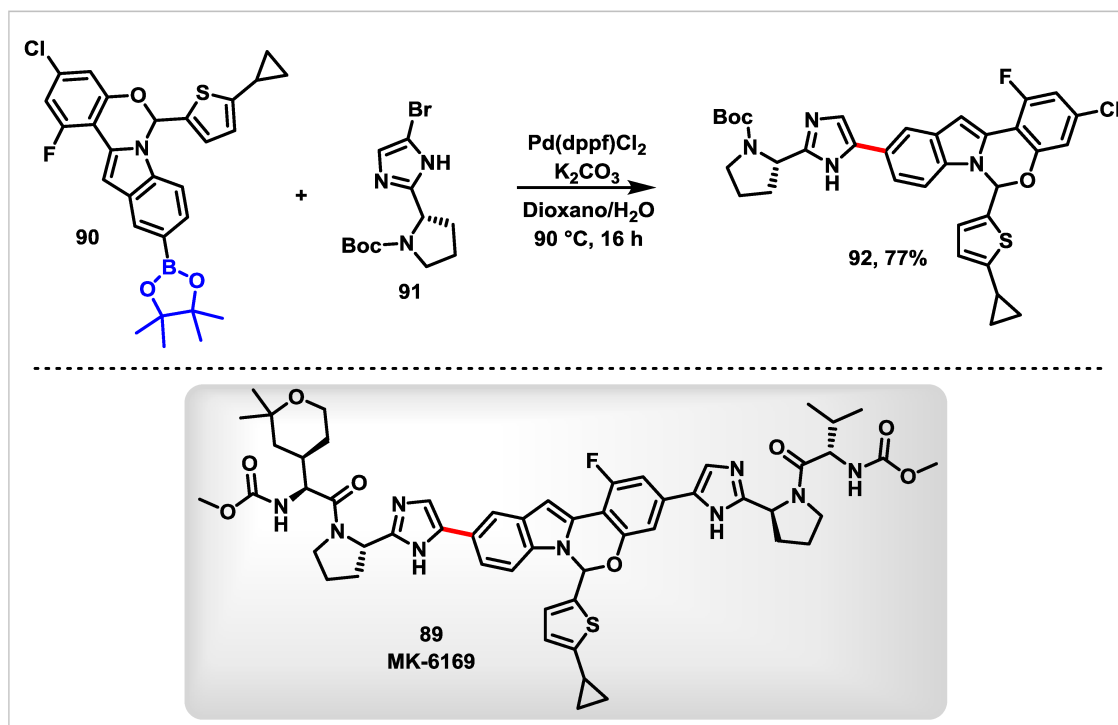
formação de uma ligação carbono-carbono (Esquema 29). Após uma série adicional de etapas reacionais, a Bastimolida B **84** é obtida.



Esquema 29. Exemplos de aplicações do grupo pinacolborano na síntese total do produto natural Bastimolida B **84**.

Um exemplo de composto ativo no combate ao vírus da Hepatite C, através da inibição da proteína NS5A (fundamental na replicação do RNA do vírus), é o MK-6169 **89**.⁸⁰ Em uma das etapas de síntese dessa molécula, o composto **90**, contendo o grupo pinacolborano, reage com **91** através da reação de acoplamento de Suzuki, formando o intermediário **92** do MK-6169 **89** (Esquema 30).

80. Yu, W.; Tong, L.; Selyutin, O.; Chen, L.; Hu, B.; Zhong, B.; Hao, J.; Ji, T.; Zan, S.; Yin, J.; Ruck, R. T.; Curry, S.; McMonagle, P.; Agrawal, S.; Rokosz, L.; Carr, D.; Ingravallo, P.; Bystol, K.; Lahser, F.; Liu, R.; Chen, S.; Feng, K.; Cartwright, M.; Asante-Appiah, E.; Kozłowski, J. A. *J. Med. Chem.*, **2018**, *61*, 3984–4003.



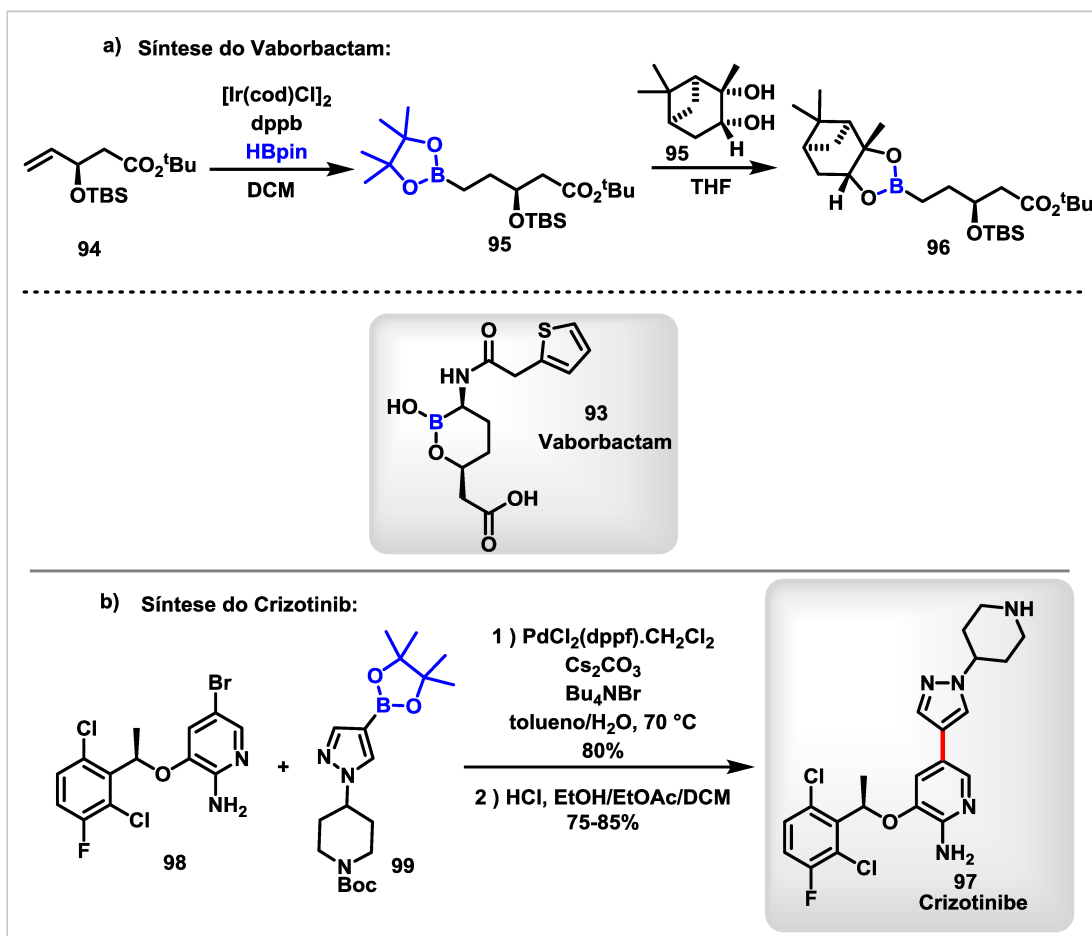
Esquema 30. Exemplo de aplicações do grupo pinacolborano na síntese total do composto MK-6169 (**89**).

Reações envolvendo o grupo pinacolborano também são utilizadas em rotas sintéticas de produtos com finalidades comerciais. O Vabomere, por exemplo, é um antibiótico contendo meropenem e vaborbactam (**93**), utilizado no tratamento de infecção urinária e aprovado para uso pelo FDA em agosto de 2017.⁸¹ Em uma das etapas de síntese do vaborbactam **93**, ilustrada no Esquema 31a, ocorre a hidroboração catalisada por irídio do substrato **94**, formando o éster borônico **95**, que por sua vez é convertido no composto **96**. Nessa rota sintética, o vaborbactam **93** é obtido após seis etapas, com rendimento global de 30%.

Outro exemplo da utilização do grupo pinacolborano na síntese de produtos comerciais é o Crizotinibe **97**,⁸¹ comercializado pela Pfizer com o nome Xalkori e indicado para tratamento de câncer no pulmão. Uma das possíveis rotas para a obtenção desse composto, utilizada pela Pfizer,⁸² inclui a reação final do substrato **98** com **99**, por meio do acoplamento de Suzuki, seguido pela reação de desproteção, resultando no Crizotinibe **97** (Esquema 31b).

81. Hughes, D. L. *Org. Process Res. Dev.*, **2018**, *22*, 13–20.

82. De Koning, P. D.; McAndrew, D.; Moore, R.; Moses, I. B.; Boyles, D. C.; Kissick, K.; Stanchina, C. L.; Cuthbertson, T.; Kamatani, A.; Rahman, L.; Rodriguez, R.; Urbina, A.; Sandoval, A.; Rose, P. R. *Org. Process Res. Dev.*, **2011**, *15*, 1018–1026.



Esquema 31. a) Parte da rota sintética para obtenção do Vaborbactam (**93**) como exemplo de utilização do pinacolborano em rotas sintéticas de produtos comerciais. b) Etapa final da síntese total do produto comercial Crizotinib (**97**).

1.5 Nanomateriais

1.5.1 Nanotubos de carbono (NTCs)

O carbono possui diferentes formas alotrópicas, como o grafite e diamante.⁸³ Além desses, destaca-se o fulereno, descoberto em 1985 por Kroto e colaboradores,⁸⁴ uma molécula nanométrica, representada por C₆₀, apresentando átomos de carbono hibridizados em sp². A

83. Popov, I. V.; Görne, A. L.; Tchougréeff, A. L.; Dronskowski, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 10961–10969.

84. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, *318*, 162–163.

descoberta desse alótropo rendeu aos Professores Robert F. Curl Jr, Harold W. Kroto e Richard E. Smalley o prêmio Nobel de Química de 1996.⁸⁵

Outra forma alotrópica do carbono são os chamados nanotubos de carbono. A descoberta desses nanotubos é atribuída Lijima, realizada em 1991.⁸⁶ Os nanotubos de carbono podem ser definidos como materiais formados pelo enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno em torno de seu próprio eixo, resultando em estruturas tubulares com diâmetros nanométricos e comprimentos variáveis.⁸⁷ Conforme ilustrado na Figura 2, a partir de uma única folha de grafeno, é possível obter nanotubos de carbono de paredes simples, também conhecidos como nanotubos de carbono de parede única. Há também os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, que consistem em cilindros concêntricos compostos por mais de uma camada.⁸⁸

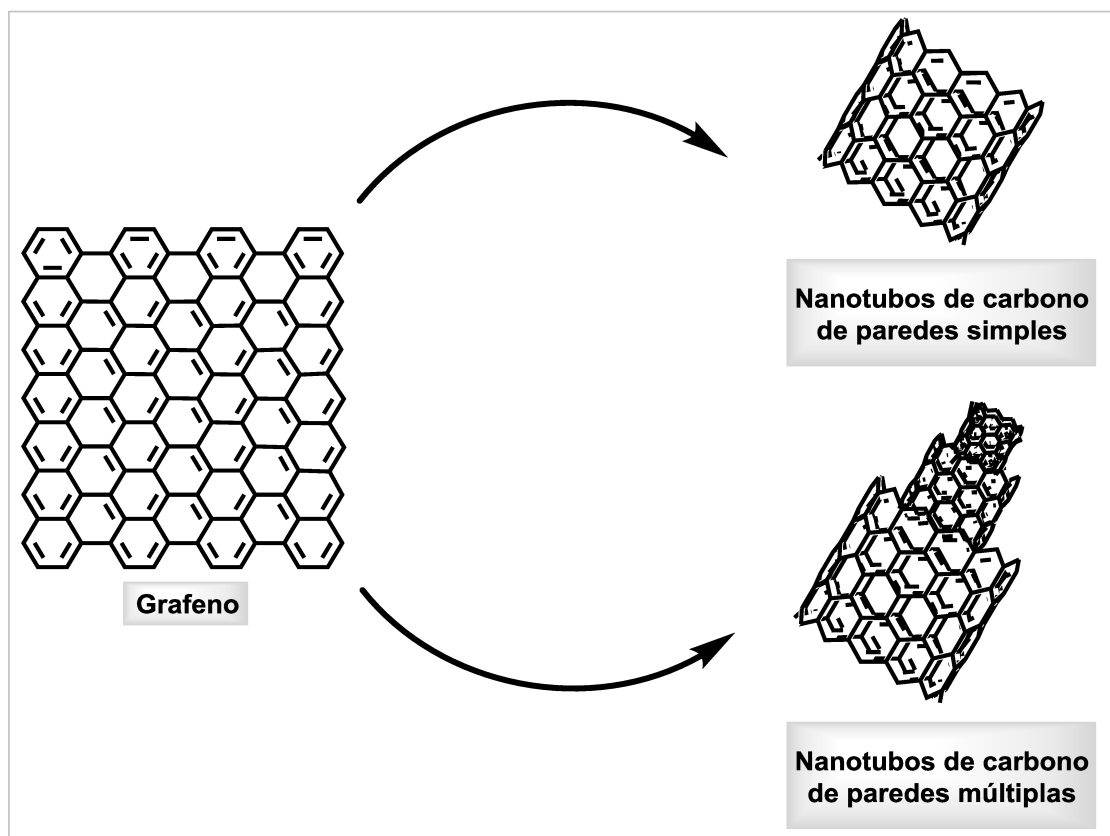


Figura 2. Representação do grafeno e das estruturas mais comuns dos nanotubos de carbono.

⁸⁵. NobelPrize.org. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1996/press-release/>. Acesso em 06 de abril de 2023.

⁸⁶. a) Lijima, S. *Nature*, **1991**, 354, 56–58.; b) Ajayan, P. M.; Lijima, S. *Nature*, **1992**, 358, 23.

⁸⁷. Dai, L.; Mau, A. W. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 899-913.

⁸⁸. Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M. *Quim. Nova*, **2013**, 36, 1533–1539.

Os nanotubos de carbonos são importantes em diversas áreas devido às suas características que permitem uma ampla gama de aplicações. Entre essas características, destaca-se o fato de apresentar ligações do tipo C_{sp^2} - C_{sp^2} , o que confere a esses materiais uma elevada resistência combinada com flexibilidade. Além disso, possuem propriedades eletrônicas particulares, podendo exibir características metálicas ou semicondutoras, dependendo do diâmetro e da forma como o nanotubo foi enrolado. Também são materiais que apresentam elevada condutividade térmica e podem ser utilizados como base para formação de nanocompósitos, ou seja, podem ser associados a outros materiais para obter um efeito sinérgico, modificando ou adicionando propriedades ao nanotubo de carbono.⁸⁸

1.5.2 Nanopartículas metálicas (NPs)

Os coloides de nanopartículas metálicas podem ser definidos como partículas isoladas que são impedidas de se aglomerarem, com tamanho variando de aproximadamente 1 a 50 nm. Elas podem estar dispersas em água (hidrosol) ou em solventes orgânicos (organosol).⁸⁹

As nanopartículas coloidais têm sido utilizadas há milênios, como na confecção de peças de artesanato, exemplificado pela taça de Lycurgus (Figura 3), um objeto fabricado por volta do século 4-5 contendo partículas de prata e ouro, responsáveis pela mudança de cor do material dependendo da forma de incidência de luz.⁹⁰ Relatos a respeito de partículas coloidais são encontrados desde o começo do século XVII,⁹¹ contudo o primeiro relato científico explorando as propriedades dessas partículas é atribuído à Faraday, na metade do século XIX,⁹² quando foi demonstrada a mudança de cor das partículas coloidais de ouro em função da variação do seu tamanho.

88. Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M. *Quim. Nova*, **2013**, *36*, 1533–1539.

89. Bönemann, H.; Richards, R. M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *2001*, 2455–2480.

90. Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. *Gold Bulletin*, **2007**, *40*, 270–277.

91. Astruc, D. *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 461–463.

92. a) Faraday, M. *Philos. Trans.*, **1857**, *147*, 145–181.; b) Tweney, R. D. *Perspect. Sci.*, **2006**, *14*, 97–121.



Figura 3. Representação da taça de Lycurgus. À esquerda demonstrando quando a fonte de luz é externa e à direita demonstrando quando a fonte de luz é interna (Adaptado Ref. 90).

Os métodos de preparo de nanopartículas podem ser divididos entre: “Top down” e “Bottom up” (Figura 4). O primeiro consiste na divisão de um material volumoso de diferentes formas. Pode ser utilizado um processo mecânico, térmico e, até mesmo, irradiação de laser para ocorrer a divisão do material. Já no método “Bottom up” átomos ou moléculas são agregados de diferentes maneiras, como através da deposição química ou física do vapor, da redução química de íons, deposição eletroquímica, entre outros.⁹³

Após a formação das nanopartículas é necessário estabilizar a nanoestrutura formada, a fim de evitar aglomeração. Exemplos de formas de realizar essa estabilização incluem o uso de agentes de proteção, como contra-íons na superfície das partículas gerando repulsão eletrostática entre elas, ou através de estabilizadores estéricos, ou seja, moléculas orgânicas que protegem as nanopartículas e evitam a aglomeração.⁹⁴

93. Jamkhande, P. G.; Ghule, N. W.; Bamer, A. H.; Kalaskar, M. G. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, **2019**, *53*, 101174.

94. Nath, S.; Jana, S.; Pradhan, M.; Pal, T. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, *341*, 333–352.

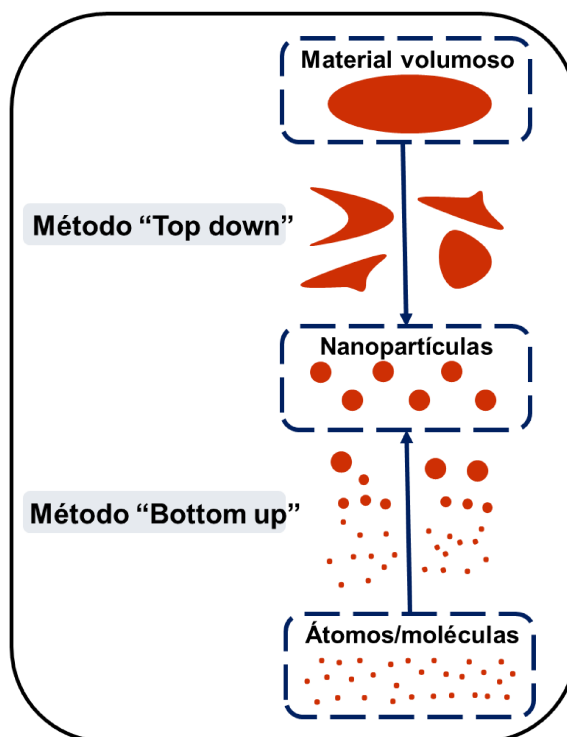


Figura 4. Divisão dos métodos para se obter nanopartículas.

As nanopartículas, de modo geral, apresentam características importantes, como área superficial elevada, elevado número de sítios ativos por área e a possibilidade de separação e reutilização, o que as torna vantajosas em termos de custo. Nesse sentido, as nanopartículas, dos mais variados metais, são empregadas como catalisadores eficientes em diversas reações, tanto em sistemas homogêneos como heterogêneos, associadas a materiais como sílica, zeolitas, materiais de carbono, entre outros.⁹⁵ As nanopartículas podem ser compostas por apenas um tipo de metal, mas também podem exibir um sistema bimetálico, em que metais diferentes apresentam um efeito sinérgico e aumentam a eficiência catalítica de uma reação, por exemplo.⁹⁶

1.5.3 Nano-híbridos

Os nanotubos de carbono podem ser funcionalizados através da adsorção ou ligação de átomos ou moléculas em sua superfície, modificando suas características e propriedades.⁹⁷ Essa

⁹⁵. Ndolomingo, M. J.; Bingwa, N.; Meijboom, R. *J. Mater. Sci.*, **2020**, *55*, 6195–6241.

⁹⁶. Loza, K.; Heggen, M.; Epple, M. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*, 1909260.

⁹⁷. de Souza Filho, A. G.; Fagan, S. B. *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 1695–1703.

funcionalização⁹⁸ pode ser realizada introduzindo-se grupos funcionais contendo oxigênio, como acetona, fenol e carboxila, na superfície dos nanotubos por meio de oxidação controlada. Os nanotubos também podem ser dopados com heteroátomos, como boro e nitrogênio, em sua estrutura. Além disso, a funcionalização pode ocorrer pela inserção de diversos grupos que se ligam covalentemente à superfície do nanotubo, como sulfonas, aminas, halogênios, materiais poliméricos, entre outros. Também é possível ocorrer a ligação de moléculas ao nanotubo de forma não covalente, por meio de adsorção física mediada por uma interação do tipo π - π .

Os nanotubos de carbono também podem se ligar a nanopartículas metálicas, formando nano-híbridos. Esses apresentam propriedades intrínsecas dos nanotubos e das nanopartículas, além de exibirem propriedades resultantes da interação entre esses dois nanomateriais.⁹⁹

A síntese desses nano-híbridos pode ocorrer de várias maneiras, sendo destacadas a deposição em nanotubos de carbono funcionalizados, a deposição eletroquímica, a deposição eletrolítica e o método físico (Figura 5).¹⁰⁰ A deposição em nanotubos de carbono funcionalizados é importante pois nanotubos sem modificações superficiais não contêm sítios de ligação suficientes para interação com os metais. Porém, ao realizar funcionalizações na superfície desses nanotubos, é possível realizar a ligação tanto de precursores metálicos ou nanopartículas diretamente.

A deposição eletroquímica consiste na redução de complexos metálicos por elétrons. Dessa forma, controlando os parâmetros eletroquímicos e a concentração dos sais dos metais é possível manipular o tamanho das nanopartículas, bem como sua distribuição no nanotubo de carbono. Já a deposição eletrolítica, de modo geral, ocorre com a redução dos metais diretamente através de reação redox com o nanotubo de carbono.¹⁰⁰

Por fim, o método físico consiste na formação dos nano-híbridos utilizando técnicas como a pulverização catódica, a deposição por irradiação de feixes de elétrons ou íons e a deposição por evaporação. Desse modo, são obtidos nano-híbridos em que é possível controlar o tamanho, a forma e uniformidade das nanopartículas.¹⁰⁰

98. Yan, Y.; Miao, J.; Yang, Z.; Xiao, F.-X.; Yang, H. B.; Liu, B.; Yang, Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 3295–3346.

99. Rahman, G. M. A.; Guldi, D. M.; Zambon, E.; Pasquato, L.; Tagmatarchis, N.; Prato, M. *Small*, **2005**, *1*, 527–530.

100. Wu, B.; Kuang, Y.; Zhang, X.; Chen, J. *Nano Today*, **2011**, *6*, 75–90.

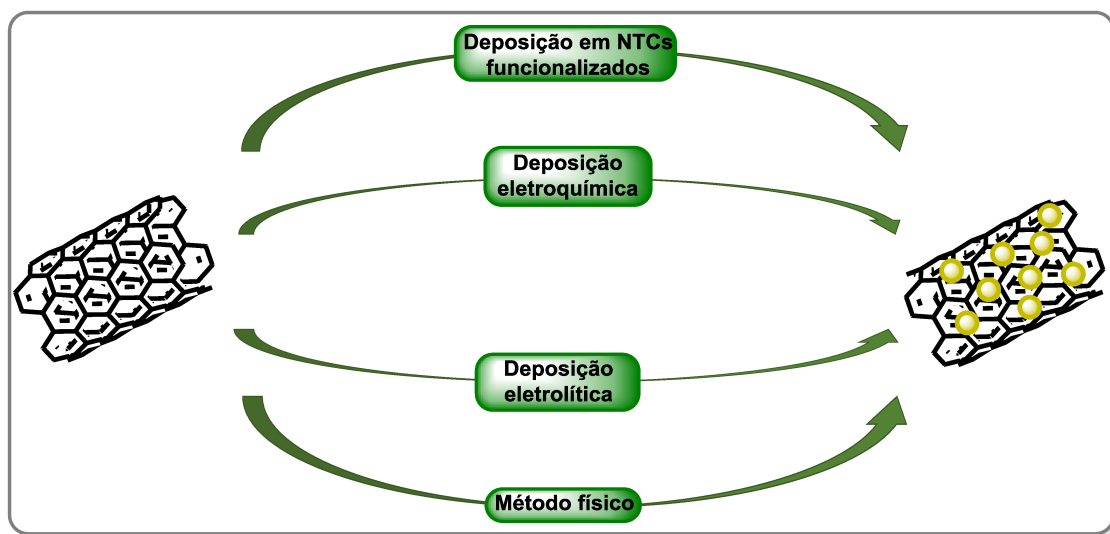


Figura 5. Métodos de preparação de nano-híbridos através de nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas.

1.5.4 Exemplo de nano-híbrido e aplicações em catálise

Os nano-híbridos formados por nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas têm sido aplicados na catálise de diversas reações.¹⁰¹ Nesta secção, destaca-se um tipo de nano-híbrido, composto por nanotubo de carbono funcionalizado e nanopartículas metálicas, demonstrado na Figura 6.¹⁰² Ele é formado em solução aquosa, utilizando nanotubo de carbono de paredes múltiplas, ao qual é incorporado o lipídio anfifílico diacetilênico nitrilotriacético (DANTA). O DANTA se organiza em hemi-micelas ao redor do nanotubo, formando anéis, nos quais a porção hidrofóbica se liga ao nanotubo por interações de van der Waals, enquanto a parte hidrofílica fica voltada para a fase aquosa. Para fortalecer a ligação do DANTA ao nanotubo, é realizada a irradiação ultravioleta (UV), promovendo a fotopolimerização da porção diino do DANTA, que resulta na formação de cilindros coesos ao redor do nanotubo. Em seguida, o composto catiônico poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) se liga ao DANTA por meio de interações eletrostáticas e, por fim, nanopartículas metálicas, como ouro ou outros metais, são ancoradas.

101. John, J.; Gravel, E.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. *Nanotechnol. Rev.*, **2012**, *1*, 515–539.

102. John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7533–7536.

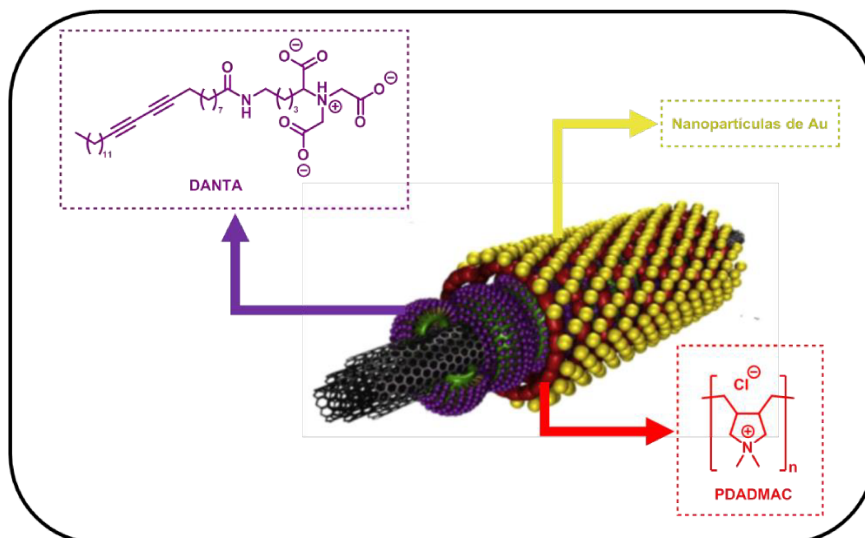
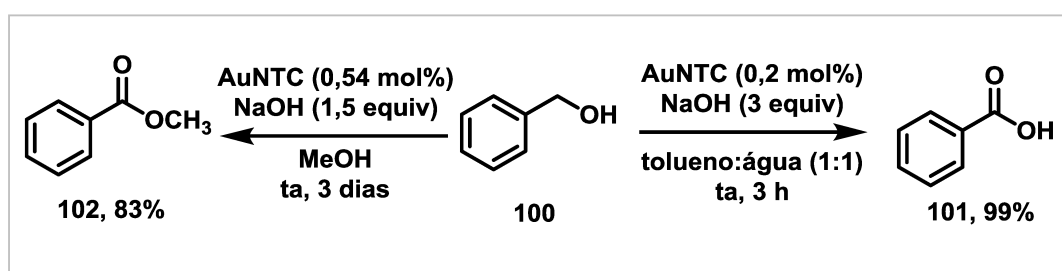


Figura 6. Exemplo de nano-híbrido contendo nanotubo de carbono funcionalizado e nanopartículas metálicas (Adaptado Ref. 102).

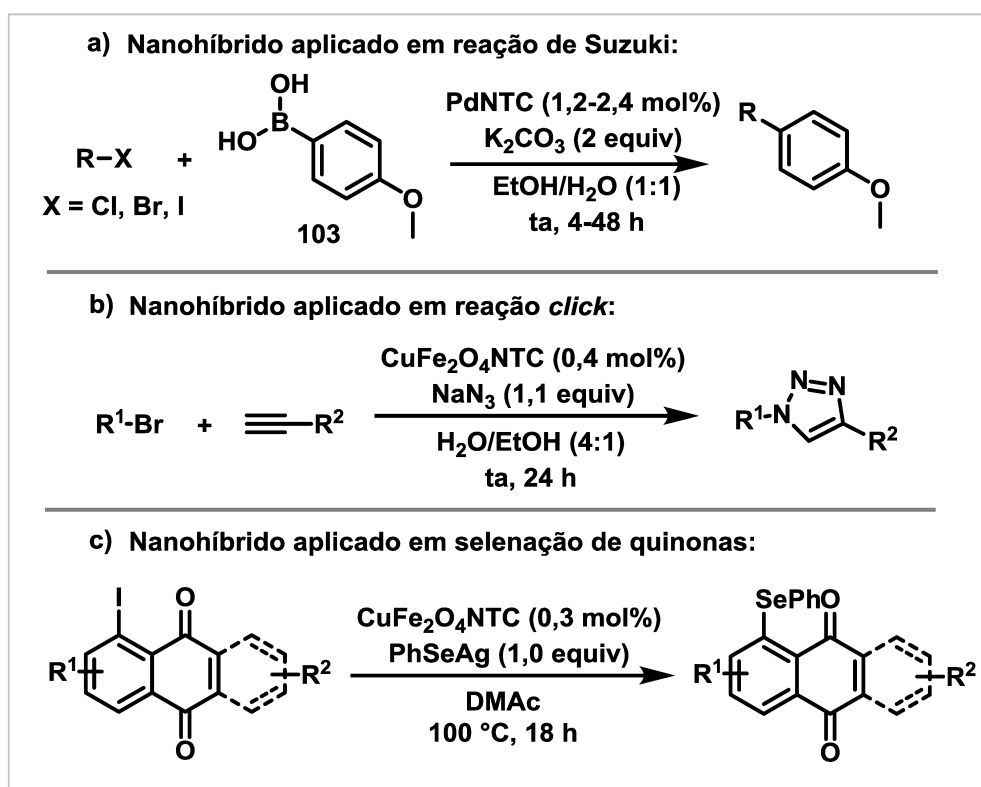
Esse tipo de nano-híbrido pode ser utilizado em diversas reações,¹⁰³ atuando como catalisador. Um exemplo é apresentado no Esquema 32, em que o nano-híbrido contendo ouro é utilizado na oxidação aeróbica de álcoois, como o álcool benzílico **100**. Em 2013, Doris e colaboradores¹⁰⁴ demonstram a oxidação desse composto, convertendo-o ao ácido carboxílico **101**. Já em 2019, foi reportado¹⁰⁵ a formação do éster **102** a partir de pequenas mudanças nas condições da reação, como mudança do solvente, aumento da quantidade de catalisador e diminuição da quantidade de base.



Esquema 32. Reação de oxidação do álcool benzílico **100** utilizando AuNTC.

- 103.** a) Shah, N.; Gravel, E.; Jawale, D. V.; Doris, E.; Namboothiri, I. N. N. *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 2201–2205.; b) Jawale, D. V.; Gravel, E.; Villemin, E.; Shah, N.; Geertsen, V.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 15251–15254.; c) Jawale, D. V.; Gravel, E.; Boudet, C.; Shah, N.; Geertsen, V.; Li, H.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 1739–1742.; d) Jawale, D. V.; Gravel, E.; Shah, N.; Dauvois, V.; Li, H.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 7039–7042.; e) Prakash, P.; De Masi, D.; Geertsen, V.; Miserque, F.; Li, H.; Namboothiri, I. N. N.; Gravel, E.; Doris, E. *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 5891–5894.
- 104.** Kumar, R.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Jawale, D. V.; Verma, D.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. *Nanoscale*, **2013**, *5*, 6491–6497.
- 105.** Gope, E.; Gravel, E.; Doris, E. *Nanoscale Adv.*, **2019**, *1*, 1181–1185.

Além da oxidação utilizando catalisador de ouro, nano-híbridos de outros metais podem ser empregados na catálise de diferentes reações. Por exemplo, o nano-híbrido contendo paládio é eficiente em reações de acoplamento de Suzuki¹⁰⁶ de cloretos, brometos e iodetos de arila, em condições brandas e meio aquoso (Esquema 33a). O nano-híbrido de cobre, por sua vez, pode ser utilizado em reações de cicloadição 1,3-dipolar,¹⁰⁷ também conhecida como reação “click”, com geração da azida *in situ* (Esquema 33b). Além disso, o catalisador de cobre também pode ser empregado na selenação de quinonas,¹⁰⁸ como apresentado no Esquema 33c.



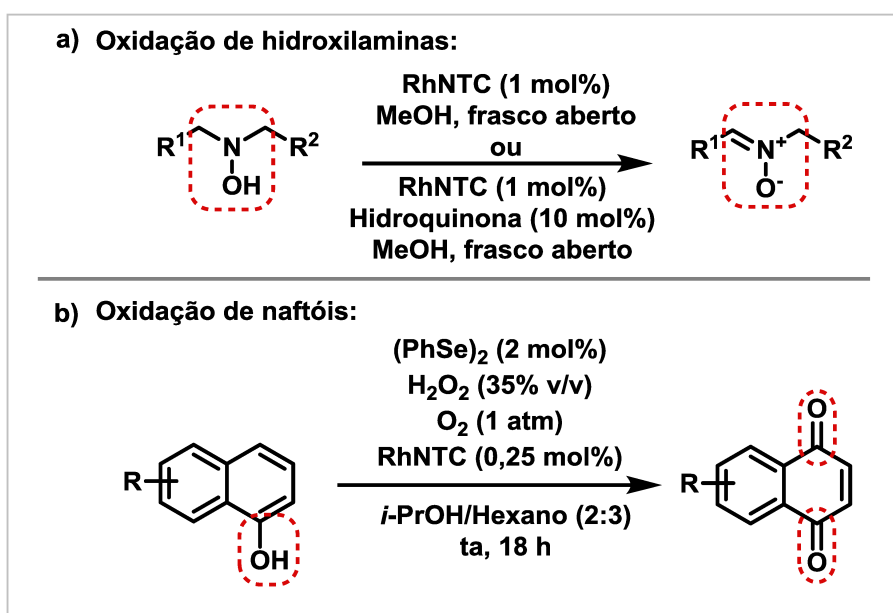
Esquema 33. a) Reação de acoplamento de Suzuki utilizando PdNTC. b) Reação do tipo “click” utilizando CuFe₂O₄NTC. c) Reação de selenação de quinonas utilizando CuFe₂O₄NTC.

106. Jawale, D. V.; Gravel, E.; Boudet, C.; Shah, N.; Geertsen, V.; Li, H.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 2388–2392.

107. Prakash, P.; Kumar, R. A.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Gravel, E.; Doris, E. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 3644–3647.

108. Jardim, G. A. M.; Bozzi, I. A. O.; Oliveira, W. X.; Mesquita-Rodrigues, C.; Menna-Barreto, R. F. S.; Kumar, R. A.; Gravel, E.; Doris, E.; Braga, A. L.; da Silva Júnior, E. N. *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 13751–13763.

Ródio pode ser utilizado como catalisador em reações de oxidação de hidroxilamina à nitronas (Esquema 34a).¹⁰⁹ A reação pode ocorrer utilizando apenas o catalisador de ródio ou adicionando hidroquinona para facilitar a oxidação. Além disso, o nano-híbrido de ródio também pode ser utilizado como co-catalisador na oxidação de naftóis visando a obtenção de quinonas (Esquema 34b).¹¹⁰ Mesmo na ausência do nano-híbrido de ródio, o disseleneto é utilizado em quantidade catalítica para promover a oxidação dos naftóis, contudo ao se empregar o RhNTC é possível diminuir a quantidade de disseleneto utilizado em 10 vezes.



Esquema 34. Exemplos de reações utilizando RhNTC a) oxidação de hidroxilaminas b) oxidação de naftóis.

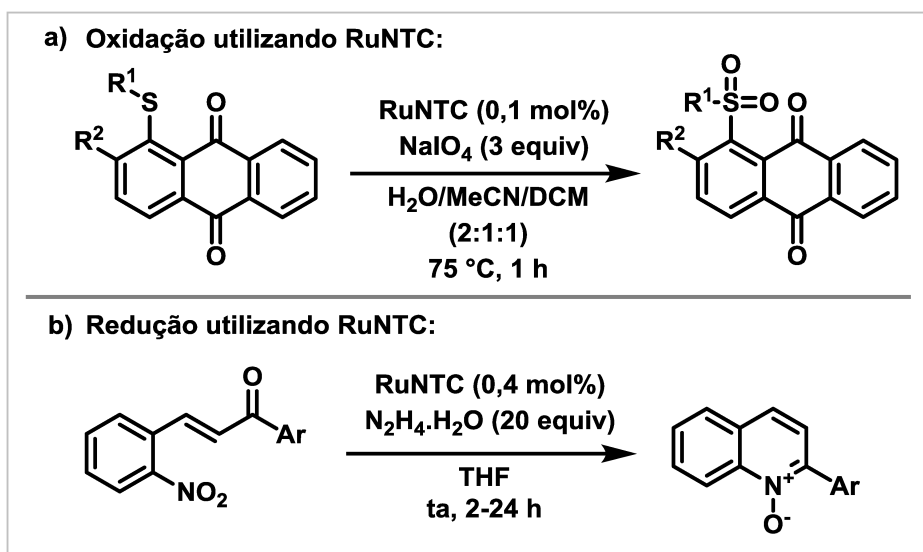
O RuNTC, da mesma forma que o RhNTC, pode ser utilizado em reações de oxidação. Em 2019, da Silva Júnior, Doris e colaboradores¹¹¹ realizaram a oxidação de sulfetos à sulfonas em condições relativamente brandas (Esquema 35a). Além disso, o nano-híbrido de rutênio também pode ser utilizado em reações de redução, como a redução de 2-nitrochalconas à N-óxidos de quinolina (Esquema 35b).¹¹²

109. Prakash, P.; Gravel, E.; Nguyen, D.-V.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. *ChemCatChem.*, **2017**, *9*, 2091–2094.

110. Carvalho, R. L.; Jardim, G. A. M.; Santos, A. C. C.; Araujo, M. H.; Oliveira, W. X. C.; Bombaça, A. C. S.; Menna-Barreto, R. F. S.; Gopi, E.; Gravel, E.; Doris, E.; da Silva Júnior, E. N. *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 15227–15235.

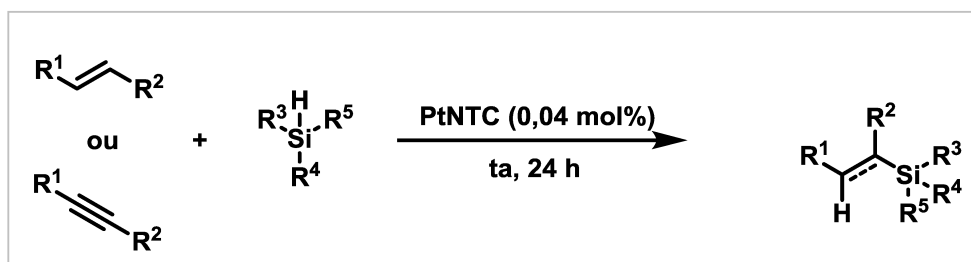
111. Almeida, R. G.; Carvalho, R. L.; Nunes, M. P.; Gomes, R. S.; Pedrosa, L. F.; Simone, C. A.; Gopi, E.; Geertsen, V.; Gravel, E.; Doris, E.; da Silva Júnior, E. N. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 2742–2748.

112. Basu, P.; Prakash, P.; Gravel, E.; Shah, N.; Bera, K.; Doris, E.; Namboothiri, I. N. N. *ChemCatChem.*, **2016**, *8*, 1298–1302.



Esquema 35. Exemplos de reações utilizando RuNTC a) oxidação de sulfetos b) redução de 2-nitrochalconas.

Os nano-híbridos também são aplicados como catalisadores em reações de hidrofuncionalização de alcenos e alcinos. Por exemplo, o PtNTC pode ser utilizado na hidrosilação de alcenos e alcinos.¹¹³ A obtenção dos produtos ocorre a temperatura ambiente, sem a necessidade de solvente (Esquema 36).



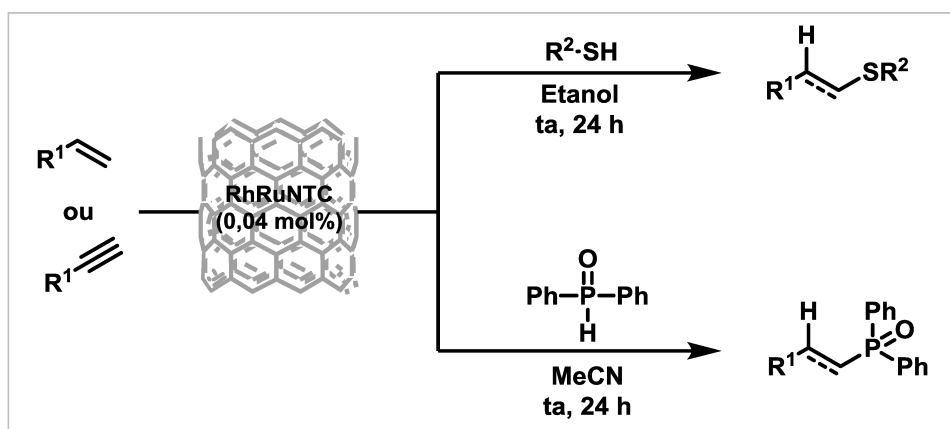
Esquema 36. Hidrosilação de alcenos e alcinos promovida por PtNTC.

Além disso, os nano-híbridos podem apresentar nanopartículas bimetálicas, como o RhRuNTC. Esse catalisador é utilizado em diferentes hidrofuncionalizações, como a

¹¹³. Jawale, D. V.; Geertsen, V.; Miserque, F.; Berthault, P.; Gravel, E.; Doris, E. *Green Chem.*, **2021**, 23, 815–820.

hidrotioação¹¹⁴ de alkenos e alcinos (adição de grupos contendo enxofre) e a hidrofosfinilação¹¹⁵ (adição de grupos contendo fósforo) (Esquema 37).

Em resumo, os nano-híbridos catalíticos contendo diferentes metais apresentam uma ampla gama de aplicações em diversas reações, demonstrando sua versatilidade e importância na síntese orgânica e em processos catalíticos.



Esquema 37. Reações de hidrotioação e hidrofosfinilação de alkenos e alcinos utilizando RhRuNTC.

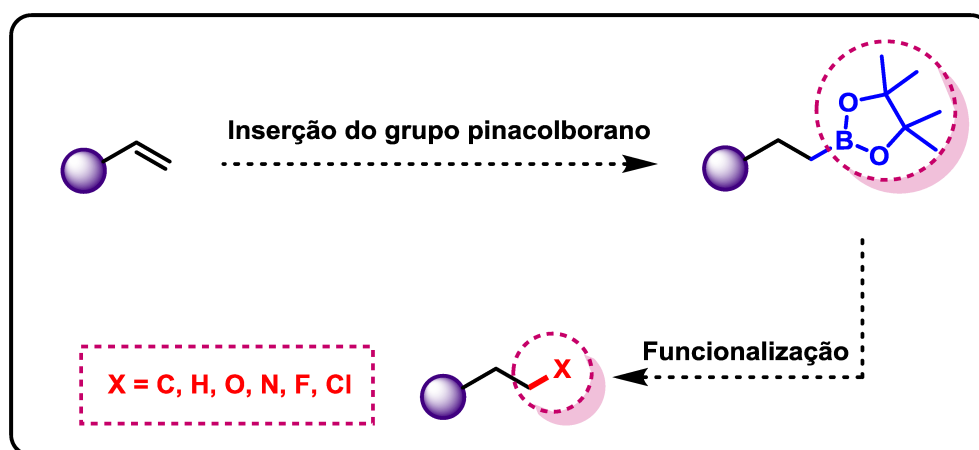
114. Jawale, D. V.; Kouatchou, J. A. T.; Fossard, F.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Gravel, E.; Doris, E. *Green Chem.*, **2022**, *24*, 1231–1237.

115. Jawale, D. V.; Fossard, F.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Doris, E.; Gravel, E. *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, *12*, 4983–4987.

2 MOTIVAÇÃO

Considerando o que foi apresentado anteriormente, é possível perceber que, de modo geral, as metodologias envolvendo a reação de hidroboração, sobretudo aquelas utilizando o pinacolborano (**40**) como reagente, empregam condições reacionais que envolvem o uso de aditivos, solventes e, por vezes, temperaturas elevadas. Nesse sentido, é fundamental o estudo e pesquisa com o objetivo de desenvolver metodologias de hidroboração que utilizem condições mais brandas de reação.

Além disso, o desenvolvimento de metodologias eficientes para a inserção do pinacolborano em diferentes compostos é importante, considerando as diversas possibilidades de reações que envolvem esse grupo.⁷⁷ Portanto, são intermediários de grande relevância em síntese orgânica. Dessa forma, a reação de hidroboração de ligações insaturadas se apresenta como uma importante possibilidade a ser explorada (Esquema 38).

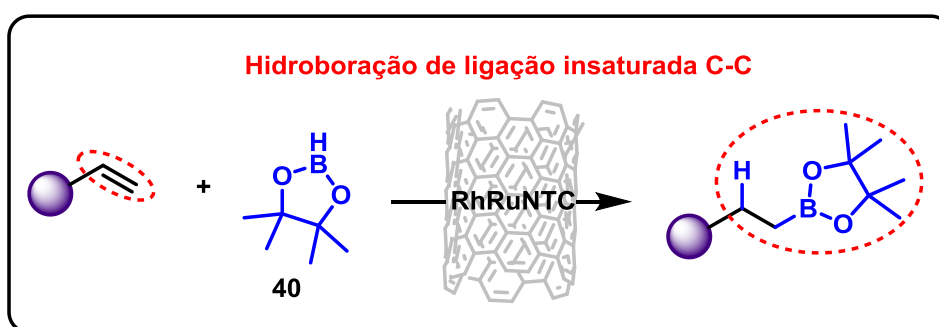


Esquema 38. Inserção do grupo pinacolborano à alenos e posterior funcionalização dos compostos.

77. Sandford, C.; Aggarwal, V. K. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 5481–5494.

3 OBJETIVOS

Com o objetivo de se obter compostos do tipo ésteres borônicos contendo o grupo pinacolborano **40**, serão realizadas reações de hidroboração de alcenos catalisadas por um nano-híbrido composto por nanotubo de carbono e nanopartículas metálicas de ródio e rutênio (Esquema 39). Serão sintetizados compostos contendo diferentes grupos substituintes, os quais serão devidamente caracterizados, a fim de demonstrar a aplicabilidade do método utilizado.



Esquema 39. Estratégia para obtenção de compostos contendo pinacolborano através de catálise.

Além da reação de hidroboração, também será avaliada a recuperação do nanocatalisador utilizado, com o intuito de demonstrar a eficiência do reuso do mesmo catalisador em diversas reações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Catalisador nano-híbrido RhRuNTC

O catalisador utilizado nas reações de hidroboração foi cedido pelo Prof. Dr. Eric Doris e Dr. Edmond Gravel, do Service de Chimie Bioorganique et de Marquage (SCBM), CEA, Université Paris-Saclay, França. Esse catalisador é formado por diferentes camadas, como demonstrado na Figura 7. A primeira camada consiste em um nanotubo de carbono de paredes múltiplas, seguida pelo surfactante anfifílico diacetilênico nitrilotriacético (DANTA), pelo polímero catiônico poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) e, por último, nanopartículas de ródio e rutênio.¹¹⁴

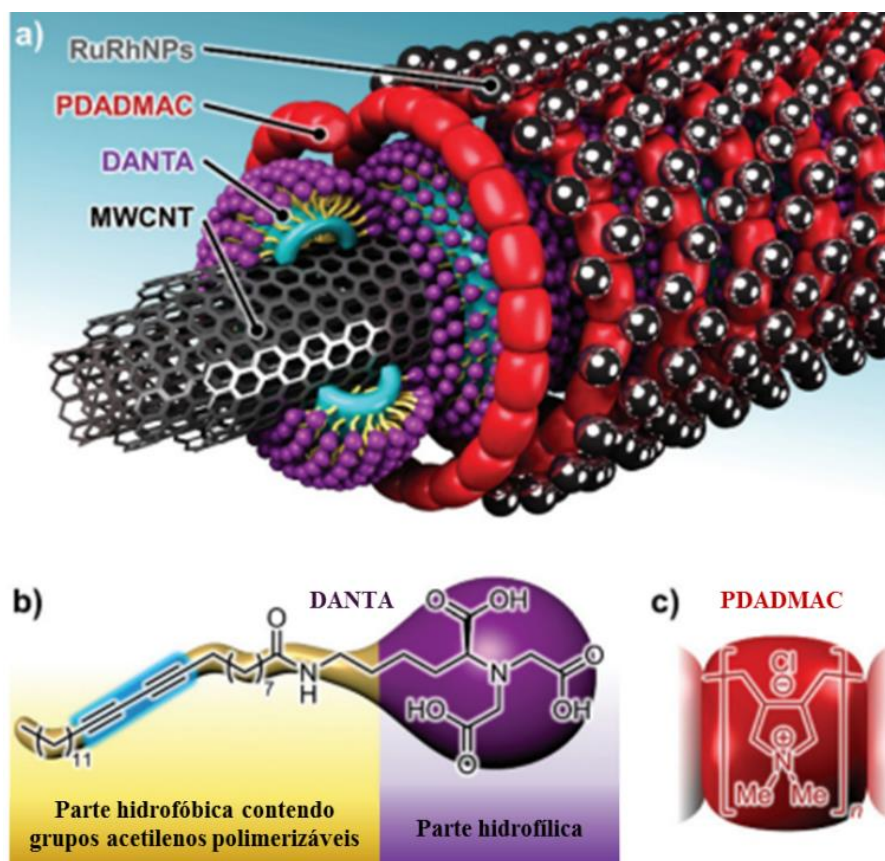


Figura 7. a) Estrutura do catalisador RhRuNTC, b) Estrutura do surfactante anfifílico DANTA c) Estrutura do monômero do polímero catiônico (PDADMAC) (Adaptado Ref. 114).

114 . Jawale, D. V.; Kouatchou, J. A. T.; Fossard, F.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Gravel, E.; Doris, E. *Green Chem.*, **2022**, *24*, 1231–1237.

O procedimento para síntese do RhRuNTC está descrito de forma geral na Figura 8.¹⁰² Inicialmente, o nanotubo de carbono de parede múltipla (I) é suspenso em meio aquoso juntamente com o surfactante anfifílico DANTA (II). Os compostos surfactantes tendem a se organizar em estruturas de anéis na superfície dos nanotubos de carbono.¹¹⁶ Portanto, o DANTA é adsorvido ao NTC por meio da porção hidrofóbica de sua estrutura, enquanto a parte hidrofílica é orientada para a fase aquosa, formando estruturas anelares (III).¹¹⁷ O DANTA contém uma porção hidrofóbica com um diino, que pode promover a polimerização do composto,¹¹⁸ através da irradiação de raios UV a 254 nm, formando a estrutura IV. Posteriormente, o nanotubo de carbono, contendo o DANTA, é suspenso juntamente com o polímero catiônico PDADMAC, que se liga ao NTC por meio de interações eletrostáticas com o DANTA carregado negativamente, formando uma segunda camada no nanotubo de carbono (V). Por fim, nanopartículas metálicas de ródio e rutênio são adicionadas e fixadas ao NTC através de interação com o polímero catiônico, formando o nano-híbrido VI.

O nano-híbrido obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão, além de ser analisado por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) a fim de mapear a presença de carbono, oxigênio, nitrogênio, ródio e rutênio, como demonstrado na Figura C1 apresentada no Apêndice C.

102 . John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7533–7536.

116. a) Mackiewicz, N.; Surendran, G.; Remita, H.; Keita, B.; Zhang, G.; Nadjo, L.; Hagège, A.; Doris, E.; Mioskowski, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8110–8111.; b) Khiar, N.; Leal, M. P.; Baati, R.; Ruhlmann, C.; Mioskowski, C.; Schultz, P.; Fernández, I. *Chem. Commun.*, **2009**, *2009*, 4121–4123.; c) Richard, C.; Balavoine, F.; Schultz, P.; Ebbesen, T. W.; Mioskowski, C. *Science*, **2003**, *300*, 775–778.

117. a) Thauvin, C.; Rickling, S.; Schultz, P.; Célia, H.; Meunier, S.; Mioskowski, C. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 743–748.; b) Contal, E.; Morère, A.; Thauvin, C.; Perino, A.; Meunier, S.; Mioskowski, C.; Wagner, A. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 5718–5722.

118. a) Ahn, D. J.; Kim, J.-M. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 805–816.; b) Okawa, Y.; Aono, M. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 2317–2322.

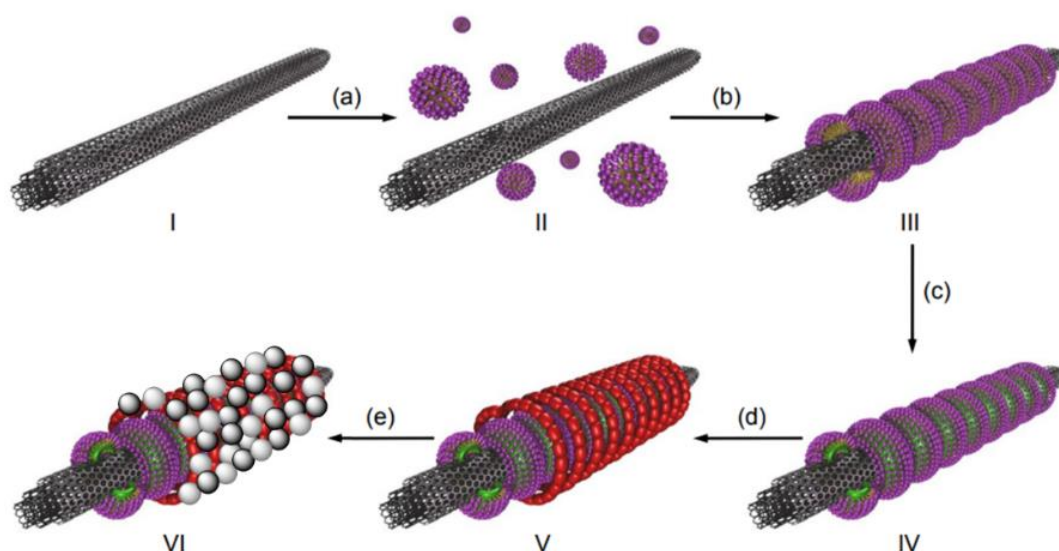


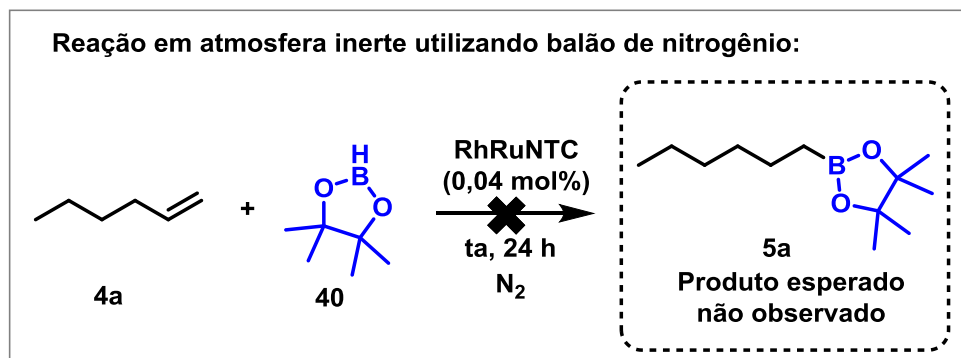
Figura 8. Representação da síntese do RhRuNTC: a) Adição do surfactante anfifílico (DANTA); b) Formação de anéis na superfície do nanotubo de carbono; c) Polimerização do surfactante anfifílico (DANTA); d) Adição do polímero catiônico (PDADMAC); e) Adição das nanopartículas de Rh e Ru (Adaptado Ref. 102).

4.2 Reação de hidroboração utilizando balão de nitrogênio

Inicialmente, utilizou-se o catalisador de RhRuNTC visando a síntese do composto **5a** apresentado no Esquema **40**, por meio da reação de hidroboração utilizando o pinacolborano **40**. Os parâmetros reacionais foram definidos a fim de se obter condições brandas, como temperatura ambiente e ausência de solvente, uma vez que tanto o 1-hexeno **4a** quanto o pinacolborano **40** são líquidos. A reação foi mantida sob agitação por 24 horas, com o objetivo de obter um rendimento mais alto, em uma atmosfera de nitrogênio gerada por um balão contendo o gás inerte. A quantidade de catalisador foi definida em 0,04 mol%, com base em trabalhos anteriores que empregam o mesmo catalisador em reações de hidrofuncionalização.^{114,115} No entanto, não foi observada a formação do produto desejado **5a**.

114. Jawale, D. V.; Kouatchou, J. A. T.; Fossard, F.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Gravel, E.; Doris, E. *Green Chem.*, **2022**, *24*, 1231–1237.

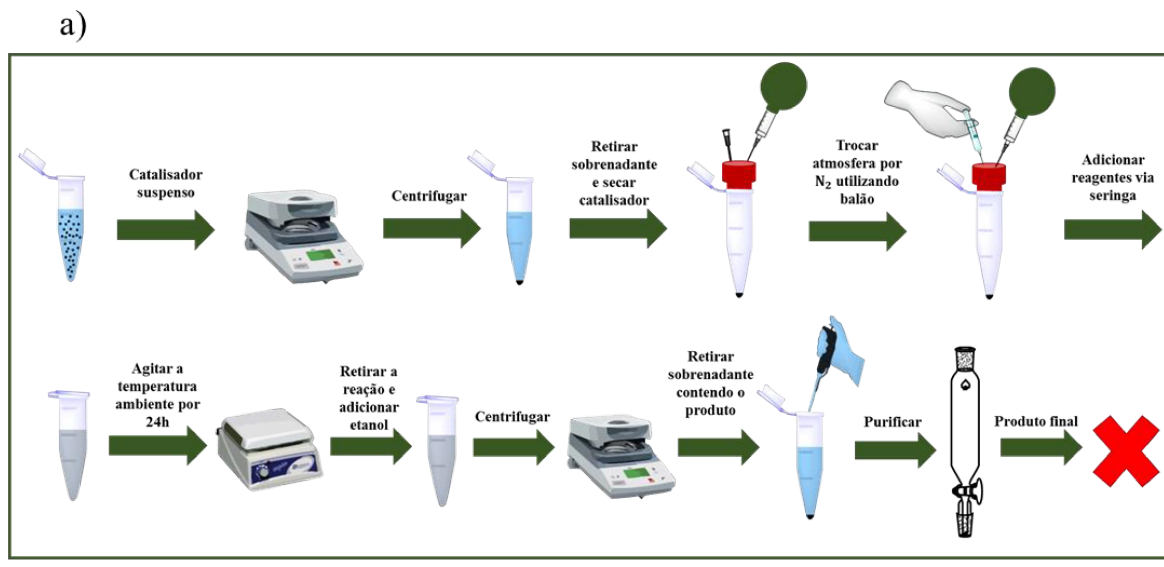
115. Jawale, D. V.; Fossard, F.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Doris, E.; Gravel, E. *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, *12*, 4983–4987.



Esquema 40. Reação de hidroboração testada em atmosfera inerte utilizando balão de nitrogênio.

O catalisador RhRuNTC está suspenso em meio aquoso, e as reações de hidroboração com o pinacolborano **40** são normalmente realizadas em atmosfera inerte, devido à sensibilidade do reagente ao ar e à umidade, conforme indicado na ficha de segurança (SDS)¹¹⁹. Portanto, é necessário secar o catalisador para utilizá-lo na reação. Inicialmente, o procedimento adotado para a secagem do nanocatalisador e a realização da reação em atmosfera inerte é apresentado na Figura 9a. O catalisador suspenso, após adição de acetona, é centrifugado, o sobrenadante retirado e o sólido remanescente seco sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, a reação é realizada em um tubo Eppendorf, após troca de atmosfera utilizando um septo e um balão de nitrogênio, conforme detalhado na Figura 9b. No entanto, não foi observado a formação do produto da reação de hidroboração, o que sugere que a troca de atmosfera utilizando o balão de nitrogênio pode não ter sido efetiva para o andamento da reação.

119. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico: 4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioxaborolano. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/aldrich/655856>. Acesso em 18 de abril de 2023.



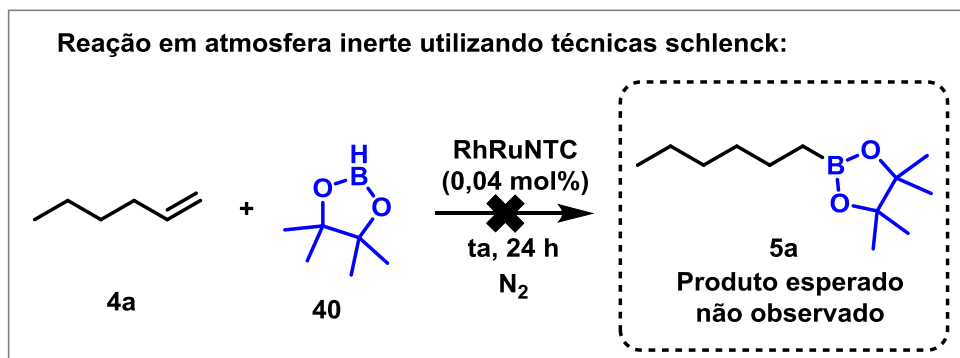
b)



Figura 9. a) Representação das etapas reacionais utilizando balão de nitrogênio para atingir atmosfera inerte. b) Foto representando a troca por atmosfera inerte.

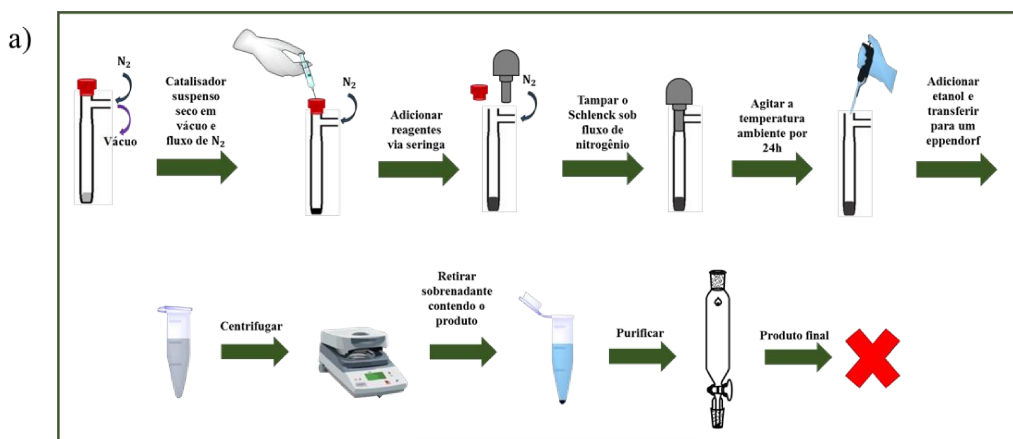
4.3 Reação de hidroboração utilizando técnicas schlenk

Posteriormente, com o objetivo de obter uma atmosfera inerte de forma mais eficiente, a reação para a síntese do composto **5a**, conforme mostrado no Esquema 41, foi realizada utilizando técnicas schlenk. Os parâmetros reacionais utilizados anteriormente foram mantidos, mantendo-se as condições brandas. Entretanto, não foi observada a formação do produto desejado **5a**.



Esquema 41. Reação de hidroboração testada em atmosfera inerte utilizando técnicas schlenk.

O procedimento geral da reação de hidroboração utilizando técnicas schlenk é ilustrado na Figura 10a. Neste sistema, o catalisador em suspensão aquosa foi adicionado ao tubo schlenk e seco em bomba de vácuo e fluxo de nitrogênio. Em seguida, os reagentes foram adicionados via seringa através do septo do tubo schlenk, que foi então vedado para obter uma atmosfera inerte mais eficiente. Ao final da reação, foi adicionado etanol e o bruto reacional transferido para um tubo Eppendorf, com o intuito de recuperar o catalisador de forma semelhante ao procedimento testado anteriormente (Figura 9). A Figura 10b mostra uma imagem do processo de secagem do catalisador. No entanto, utilizando esse procedimento, não foi observada a formação do produto desejado.



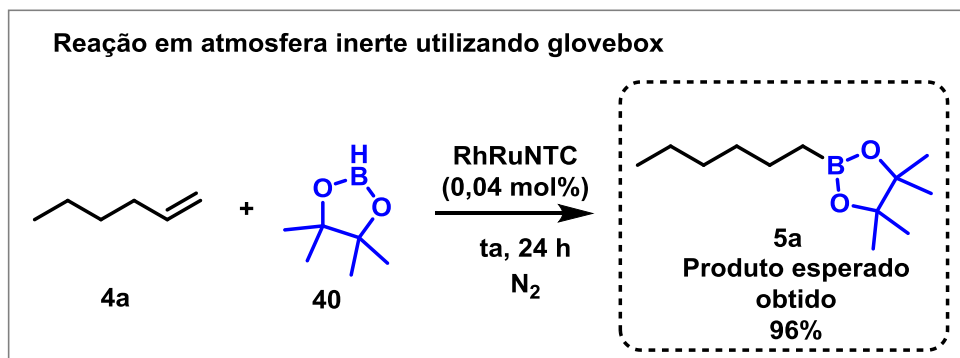
b)



Figura 10. a) Representação das etapas reacionais utilizando técnicas schlenk para atingir atmosfera inerte. b) Foto representando a troca por atmosfera inerte utilizando tubo schlenk.

4.4 Reação de hidroboração utilizando glovebox

Considerando a possibilidade da reação de hidroboração utilizando pinacolborano **40** requerer uma atmosfera inerte ainda mais eficiente do que a atingida com técnicas schlenk, foi realizada a reação apresentada no Esquema 42 utilizando uma glovebox. Também foram utilizadas as condições brandas de reação, testas anteriormente, sem solvente e à temperatura ambiente. A quantidade de catalisador também foi mantida em 0,04 mol% de RhRuNTC e a reação foi mantida em agitação por 24 horas. Dessa forma, o produto esperado **5a** para reação de hidroboração foi obtido como um óleo incolor, com 96% de rendimento.



Esquema 42. Reação de hidroboração testada adicionando os reagentes dentro da glovebox.

O procedimento para realização da reação dentro da glovebox está esquematizado na Figura 11a. O processo de secagem do catalisador é o mesmo descrito na Figura 9a, envolvendo a centrifugação do catalisador, remoção do sobrenadante e finalização com fluxo de nitrogênio. A diferença desse procedimento em relação aos testes anteriores é a adição do 1-hexeno **4a** e do pinacolborano **40** ao tubo Eppendorf, onde a reação foi realizada, que ocorreu dentro da glovebox, de modo que toda a manipulação dos reagentes foi realizada já em atmosfera inerte. O tratamento da reação após as 24 horas e a purificação são semelhantes aos procedimentos previamente adotados. A Figura 11b apresenta imagens das principais etapas, incluindo a secagem do catalisador, adição dos reagentes e produto final obtido na reação de hidroboração para obtenção do produto **5a**.

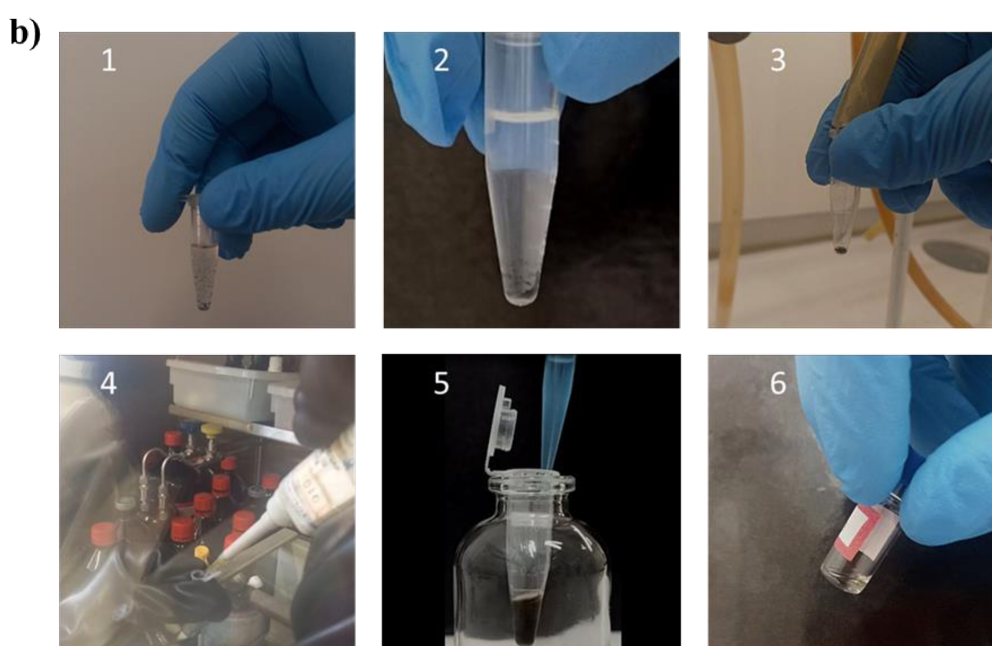
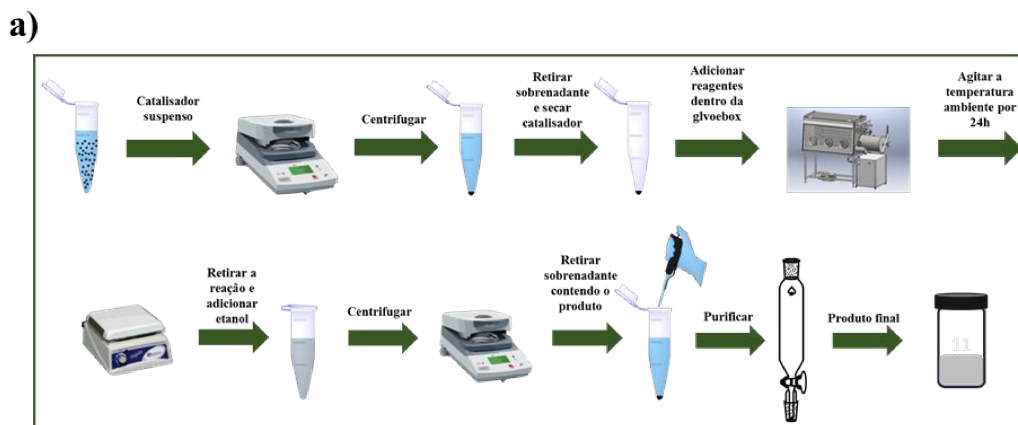


Figura 11. a) Representação das etapas reacionais adicionando os reagentes dentro da glovebox. b) Fotos representando o catalisador suspenso antes da centrifugação (1), após centrifugação (2), o processo de secá-lo (3), a adição dos reagentes dentro da glovebox (4), a mistura após a reação finalizada (5) e o produto final purificado (6).

A fim de verificar se as condições reacionais inicialmente utilizadas, apresentadas no Esquema 42, são realmente as mais eficientes para obtenção do produto de hidrogenação **5a**, utilizando 1-hexeno **4a** como substrato, foram realizadas as reações apresentadas na Tabela 1. Inicialmente, alguns parâmetros reacionais foram fixados, como a temperatura, o tempo e a ausência de solvente, em função do objetivo de se obter uma metodologia com condições brandas e sem uso de qualquer aditivo.

Após definir os parâmetros iniciais, diferentes catalisadores foram utilizados para comparar a eficiência da reação de hidroboração. Usando 0,04 mol% de RhRuNTC, conforme demonstrado anteriormente, o produto **5a** foi obtido com 96% de rendimento (Tabela 1, entrada 1). Por outro lado, ao se utilizar 0,04 mol% de RuNTC (Tabela 1, entrada 2) e 0,04 mol% de RhNTC (Tabela 1, entrada 3), o produto **5a** foi obtido com rendimentos de 19% e 60%, respectivamente. Quando foram utilizados 0,02 mol% de RuNTC em conjunto com 0,02 mol% de RhNTC (Tabela 1, entrada 4), o produto **5a** foi obtido com rendimento de 73%. Esses resultados demonstram que há um efeito sinérgico entre as nanopartículas de ródio e rutênio, indicando que a presença de ambos os metais é importante para a eficiência da reação.

Também foram realizados testes de reação utilizando 0,04 mol% de nanopartículas coloidais de RhRu (Tabela 1, entrada 5) e 0,04 mol% de nanotubo de carbono (Tabela 1, entrada 6). Nessas duas condições, não foi obtido o produto desejado, o que indica que tanto as nanopartículas de ródio e rutênio isoladamente quanto o nanotubo de carbono isolado não são eficientes para a realização da reação de hidroboração. No entanto, quando é utilizado o híbrido contendo os metais suportados em NTC, o produto **5a** é obtido com 96% de rendimento, indicando que o efeito sinérgico entre ródio e rutênio é mais pronunciado quando ambos estão associados ao nanotubo de carbono.

Tabela 1. Resultados das reações de hidroboração utilizando 1-hexeno **4a** como substrato e diferentes catalisadores.

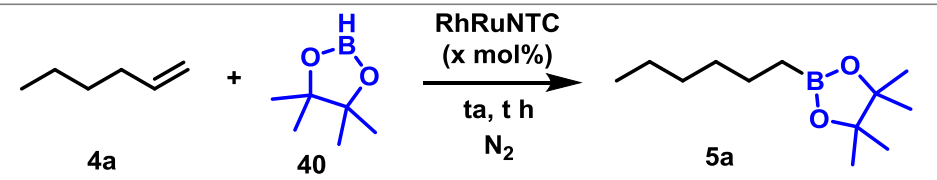
Entrada	Catalisador	Rendimento
1	RhRuNTC (0,04 mol%)	96%
2	RuNTC (0,04 mol%)	19%
3	RhNTC (0,04 mol%)	60%
4	RuNTC (0,02 mol%) + RhNTC (0,02 mol%)	73%
5	Nanopartículas coloidais RhRu (0,04 mol%)	SR*
6	Nanotubo de carbono (0,04 mol%)	SR*

*Sem Reação

Após estabelecer o RhRuNTC como o catalisador mais eficiente entre os testados, foram avaliadas algumas modificações em outros parâmetros da reação (Tabela 2). A quantidade de catalisador foi reduzida para 0,02 mol% (Tabela 2, entrada 1), com o objetivo de verificar se essa mudança manteria a eficiência da reação. No entanto, o rendimento da reação foi de apenas 38%, significativamente menor em comparação com os 96% obtidos ao utilizar 0,04 mol% de catalisador.

Também foram realizadas reações mantendo a quantidade de 0,04 mol% de catalisador, porém modificando o tempo para 3 horas (Tabela 2, entrada 2) e 12 horas (Tabela 2, entrada 3). Em ambos os casos, houve uma redução no rendimento para 27% e 51%, respectivamente. Portanto, verificou-se que as melhores condições de reação seriam a utilização de 0,04 mol% de catalisador e um tempo de reação de 24 horas.

Tabela 2. Resultados das reações de hidroboração utilizando 1-hexeno **4a** como substrato e diferentes condições de tempo e quantidade de catalisador.



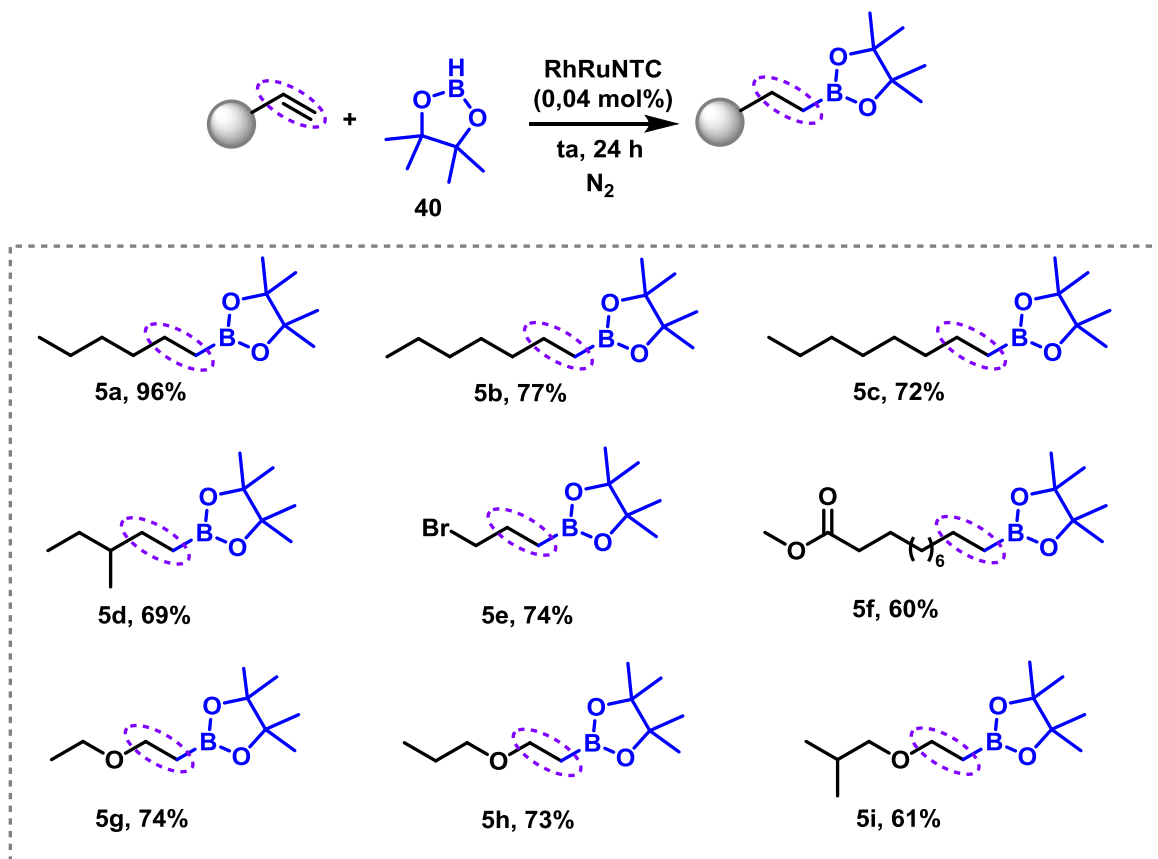
Entrada	Catalisador (x)	Tempo (t)	Rendimento
1	RhRuNTC (0,02 mol%)	24 h	38%
2	RhRuNTC (0,04 mol%)	3 h	27%
3	RhRuNTC (0,04 mol%)	12 h	51%

4.5 Escopo de produtos da reação de hidroboração

Após definir as condições reacionais da hidroboração, a metodologia foi aplicada na síntese de diferentes produtos. Foram obtidos os derivados apresentados no Esquema 43, demonstrando que diferentes alcenos, com diferentes grupos substituintes, podem ser utilizados como substrato para essa reação.

Foram sintetizados produtos de hidroboração contendo o grupo pinacolborano a partir de alcenos alifáticos lineares, **5a**, **5b** e **5c**, com rendimentos superiores a 70%. Além disso, foram sintetizados compostos a partir de alcenos alifáticos ramificados, **5d**, com rendimento de 69%. Também foram obtidos produtos contendo substituintes e grupos

funcionais como bromo (**5e**), éster (**5f**) e éter (**5g**, **5h** e **5i**), com rendimentos iguais ou superiores a 60%. A metodologia aplicada na síntese dessas moléculas utiliza condições brandas de reação, como temperatura ambiente, sem uso de aditivo ou solvente, e apenas 0,04 mol% de catalisador.



Esquema 43. Síntese de diferentes produtos da reação de hidroboração.

Os produtos **5a-i** foram devidamente caracterizados por espectros de RMN de ¹H e ¹³C, obtendo resultados compatíveis com aqueles já descritos na literatura para esses compostos. Ademais, os produtos **5h** e **5i** não foram encontrados na literatura, sendo compostos inéditos, caracterizados através de espectros de RMN de ¹H e ¹³C, além de análise por espectrometria de massas de alta resolução. Para exemplificar a caracterização de um desses compostos, os espectros de RMN de ¹H e ¹³C do composto **5f** serão discutidos.

No espectro de RMN de ¹H do composto **5f**, apresentado na Figura 12, é possível observar um sinal em 3,65 ppm, um simpleto integrado para 3 hidrogênios, referentes ao H12, a metila ligada ao oxigênio. O tripleto em 2,28 ppm refere-se aos 2 hidrogênios H10, enquanto o sinal próximo a 1,60 ppm, um multipletto, pode ser atribuído aos 2 hidrogênios

H2. Ambos multipletos, tanto próximo a 1,40 ppm quanto 1,25 ppm, referem-se aos 14 hidrogênios metilênicos, de H3 a H9. Já o simpleto em 1,23 ppm, integrado para 12 hidrogênios, é atribuído às metilas H14a-d. Por fim, o tripleto em 0,75 ppm, refere-se aos 2 hidrogênios H1.

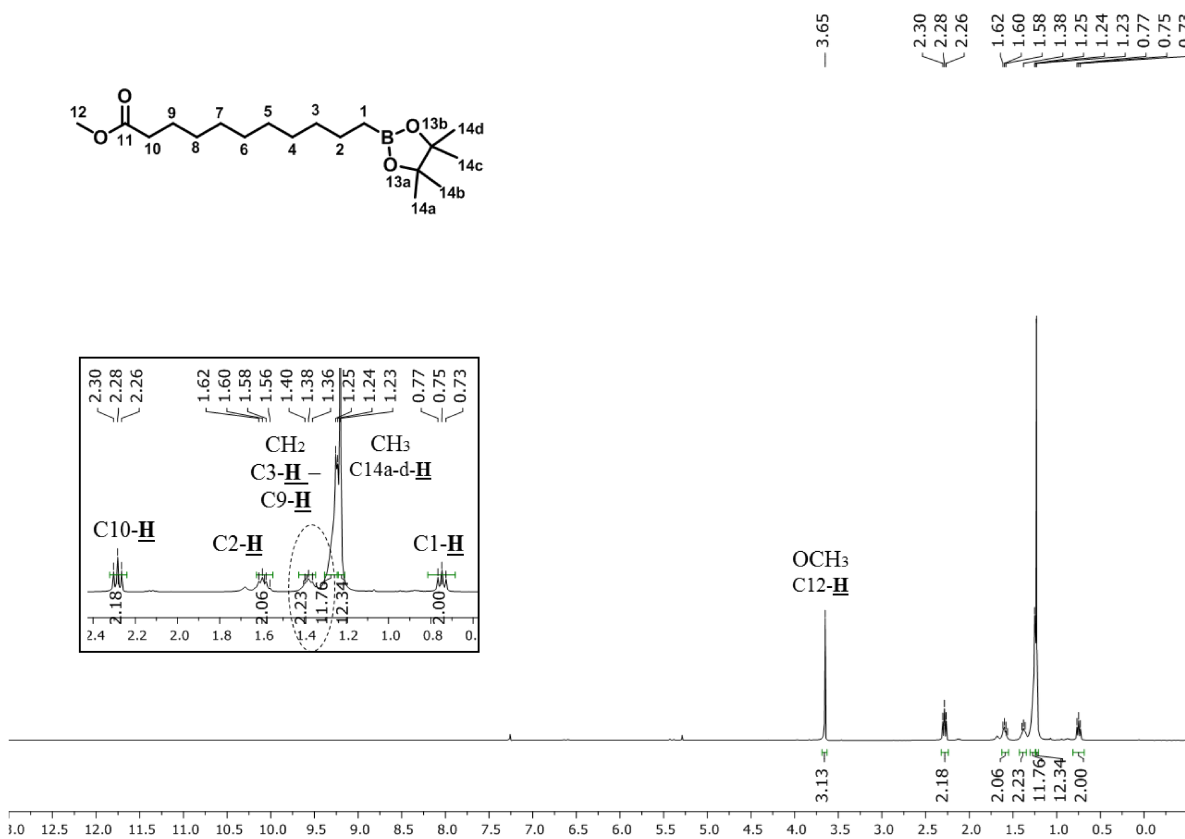


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H do composto **5f** (CDCl_3 , 400 MHz).

No espectro de RMN de ^{13}C e DEPT 135 do composto **5f**, apresentado na Figura 13, é possível observar o sinal referente a carbonila (C11) em 174,5 ppm, região característica de carbonos de carbonilas. Em 83,0 ppm encontram-se os carbonos C13a e C13b, observando-se que, pelo fato de serem carbonos quaternários (não hydrogenados), seu sinal não é encontrado no espectro de RMN de DEPT 135. O sinal em 51,6 ppm refere-se ao carbono ligado ao oxigênio, C12, enquanto os sinais entre 34,3 e 24,1 ppm (com exceção do sinal em 24,9 ppm) podem ser atribuídos aos carbonos metilênicos do composto **5f**, destacando-se que no espectro de DEPT 135 estão em fase contrário a metila C12 e são observados 9 sinais referentes a 10 carbonos (C1 a C10), indicando que há sobreposição dos sinais de um dos carbonos, justificável pela similaridade dos ambientes químicos ao longo da extensa cadeia carbônica. Além disso, o sinal em 24,9 ppm é atribuído as 4 metilas C14a-

d, que apresentam ambiente químico semelhante e, por isso, seus sinais são sobrepostos, justificando a maior intensidade de tal sinal no espectro. Os dados e atribuições dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do composto **5f** estão condizentes com dados encontrados na literatura.¹²⁰

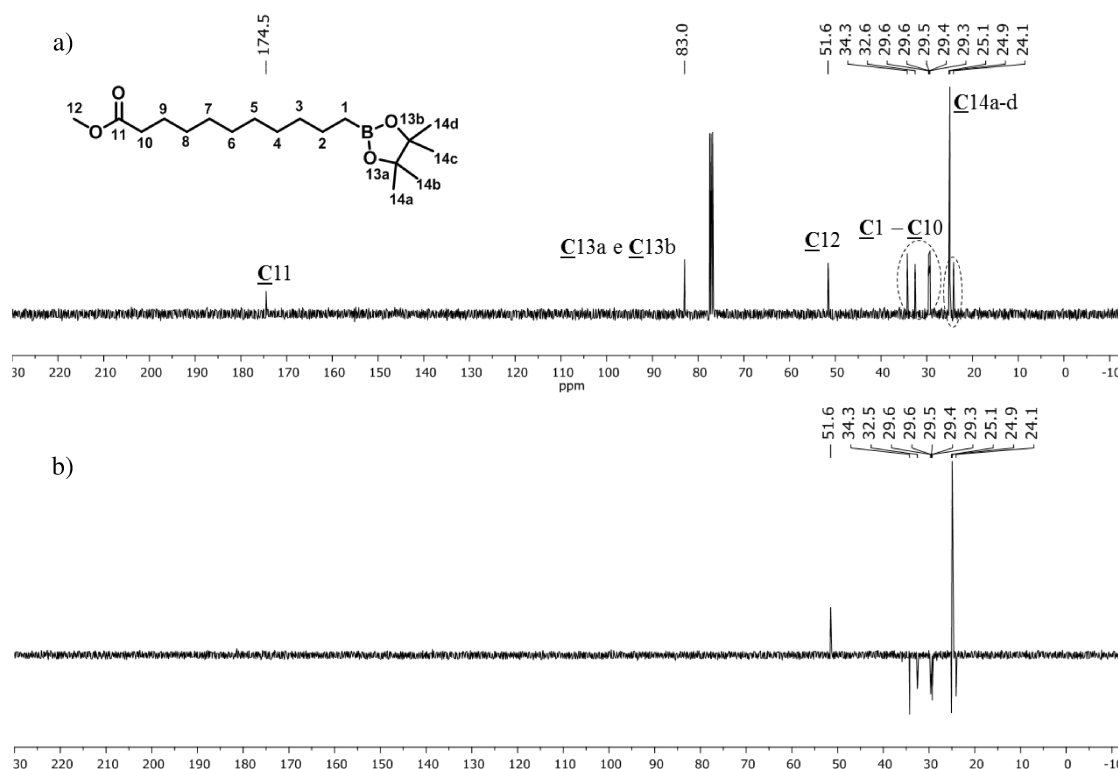


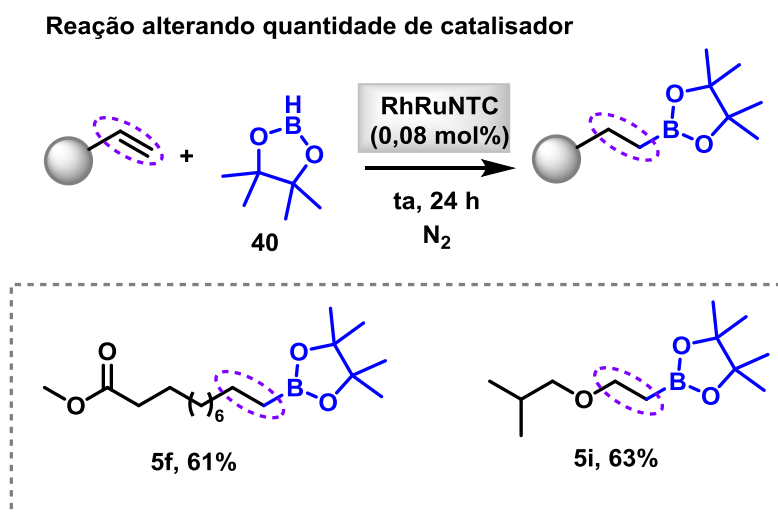
Figura 13. Espectro de RMN de a) ^{13}C e b) DEPT 135 do composto **5f** (CDCl_3 , 100 MHz).

No contexto dos resultados apresentados no Esquema 44, foram realizados testes adicionais com os compostos que obtiveram menor rendimento na reação de hidroboração (**5f** e **5i**) para verificar se a alteração das condições reacionais poderia levar a um aumento dos rendimentos.

Inicialmente, aumentou-se a quantidade do catalisador RhRuNTC para 0,08 mol% (Esquema 44), o dobro do previamente utilizado, mantendo as demais condições reacionais inalteradas. Os compostos **5f** e **5i** foram sintetizados com 61% e 63% de rendimento, respectivamente. Observa-se que não houve uma alteração significativa nos rendimentos obtidos para os dois produtos. Comparando com as condições do Esquema 43, o composto

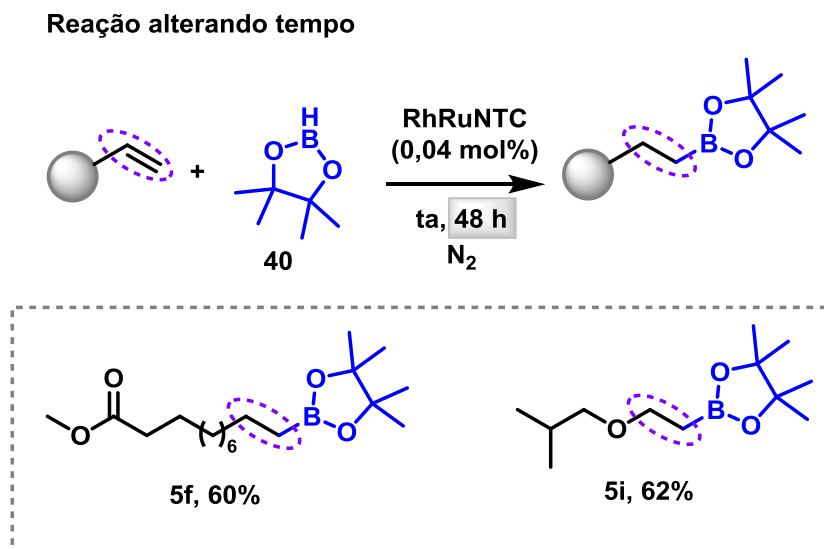
120. Zhu, Y.; Jang, S. H. A.; Tham, Y. H.; Algin, O. B.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S. *Organometallics*, **2012**, *31*, 2589–2596.

5f teve um aumento de rendimento de apenas 1%, enquanto o produto **5i** apresentou um aumento de 2%. Portanto, pode-se concluir que o aumento da quantidade de catalisador não justifica a modificação, devido à baixa alteração nos rendimentos da reação.



Esquema 44. Avaliação do aumento da quantidade de RhRuNTC na obtenção dos compostos **5f** e **5i**.

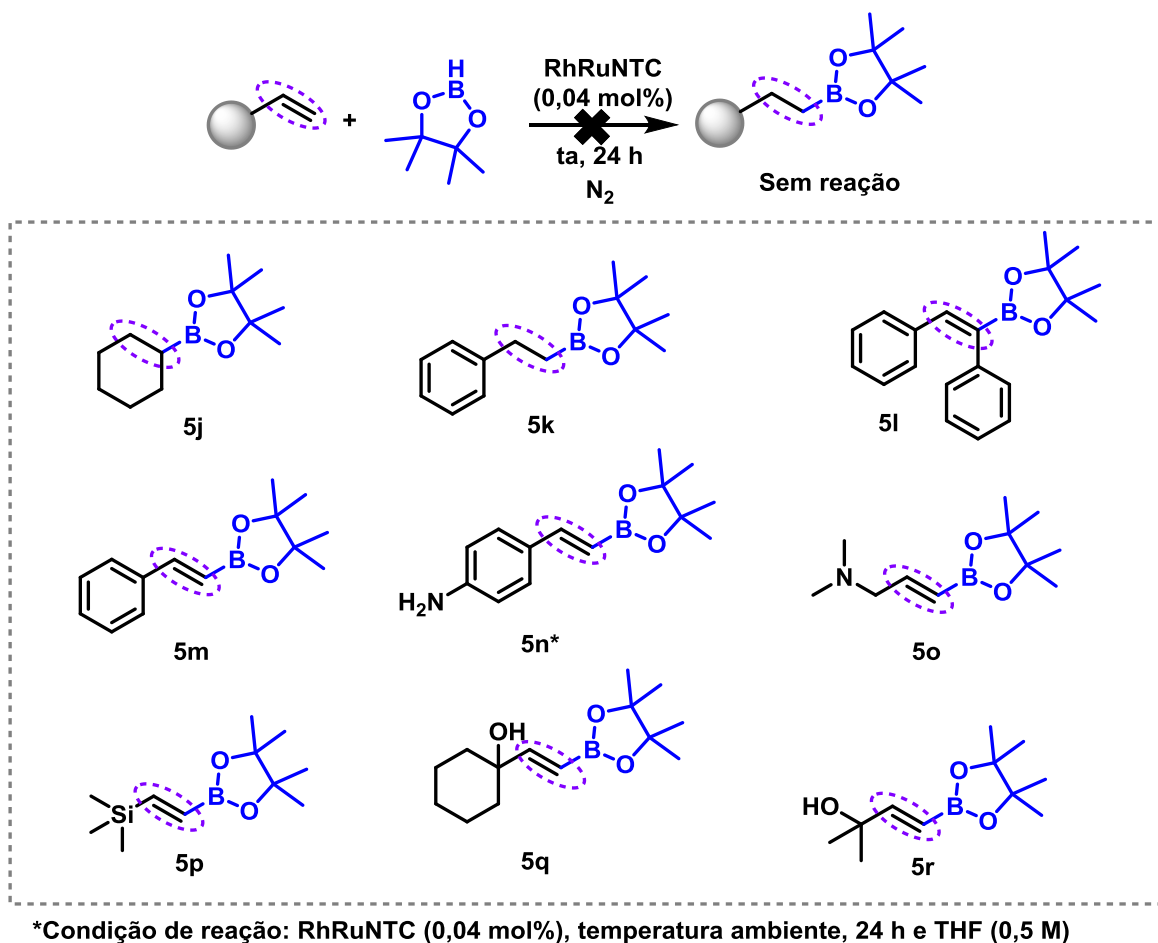
Além disso, foram realizadas avaliações sobre o efeito do aumento do tempo de reação na síntese dos compostos **5f** e **5i**, conforme ilustrado no Esquema 45. Para esses experimentos, uma reação de hidroboração foi realizada utilizando 0,04 mol% de RhRuNTC e mantendo em agitação por 48 horas. Os resultados obtidos demonstraram que os produtos **5f** e **5i** foram obtidos com rendimentos de 60% e 62%, respectivamente. Comparando com a reação realizada em 24 horas (Esquema 43) é possível verificar que o aumento do tempo não influenciou significativamente no rendimento, portanto a alteração desse parâmetro não se justifica na obtenção dos compostos **5f** e **5i**.



Esquema 45. Avaliação do aumento do tempo de reação na obtenção dos compostos **5f** e **5i**.

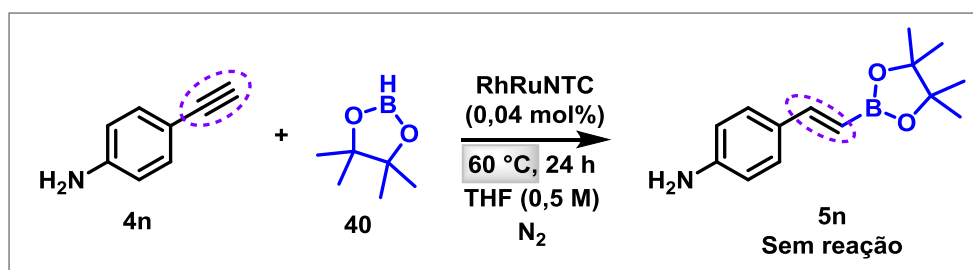
Além dos compostos sintetizados apresentados no Esquema 43, foram realizadas reações visando a obtenção de outros derivados contendo o grupo pinacolborano. Contudo, conforme demonstrado no Esquema 46, não foi observada a formação do produto da reação de hidroboração ao se utilizar alguns alcenos e alcinos como substratos.

Por exemplo, ao se utilizar o alceno interno **5j** e o estireno (**5k**) não foi observada a formação do produto desejado, obtendo-se apenas os respectivos materiais de partida. A reação também foi testada utilizando alguns alcinos. Ao utilizar o difenilacetileno (**5l**), fenilacetileno (**5m**) e a anilina (**5n**), todos contendo grupo aromático, não foi formado qualquer produto. Além disso, alcinos contendo diferentes grupos substituintes, como amina (**5o**), silício (**5p**) e álcoois (**5q** e **5r**) também foram utilizados visando a obtenção de produtos de hidroboração, entretanto não se observou em nenhum dos casos a formação do composto desejado ou de qualquer outro possível produto.



Esquema 46. Reações sem formação de produtos.

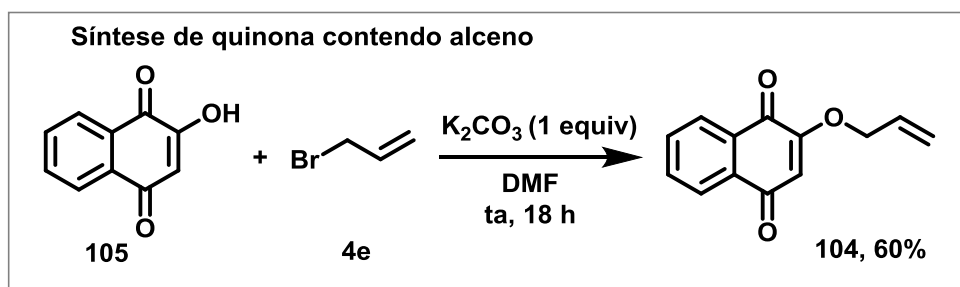
Foi realizado um teste com o objetivo de verificar se a mudança da temperatura normalmente utilizada na reação de hidroboração levaria à formação do composto **5n**. Nesse sentido, a temperatura foi aumentada para 60 °C. No entanto, mesmo com essa modificação, não foi observada a formação de nenhum produto.



Esquema 47. Avaliação do aumento da temperatura na obtenção do composto **5n**.

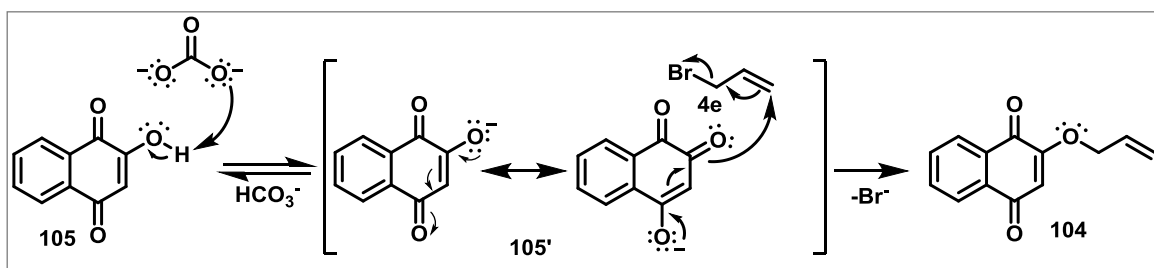
A fim de se testar a metodologia da reação de hidroboração em uma classe importante de compostos, as quinonas, foi sintetizado o composto **104**, baseando-se na metodologia de

Machín e colaboradores.¹²¹ A juglona **105** foi agitada com brometo de alila (**4e**) em meio básico, obtendo a quinona **104** com rendimento de 60% (Esquema 48).



Esquema 48. Síntese da quinona **104** contendo alceno, visando teste da metodologia de hidroboração.

O mecanismo proposto da reação de formação do composto **104** está descrito no Esquema 49. Inicialmente, ocorre uma reação ácido-base, na qual o carbonato abstrai o próton ácido da juglona (**105**), formando o composto **105'**, carregado negativamente. Em seguida, o oxigênio carregado realiza um ataque nucleofílico, em uma reação do tipo SN2, ao carbono eletrofílico do brometo de alila (**4e**), com o bromo atuando como grupo abandonador, formando o produto **104**.



Esquema 49. Mecanismo proposto para formação da quinona **104**.

A quinona **104** foi apropriadamente caracterizada por espectros de RMN de ^1H e ^{13}C . O espectro de ^1H está apresentado na Figura 14, de modo que na região dos hidrogênios aromáticos, entre 7,5 e 8,1 ppm, encontram-se os sinais atribuídos a H3, H4, H5 e H6, totalizando 4 hidrogênios. O simpleto em 6,10 ppm, integrado para 1 hidrogênio, é referente ao H9, que não apresenta nenhum hidrogênio nos carbonos adjacentes. O multipletto próximo a 6,00 ppm refere-se a 1 hidrogênio H12, enquanto os dois dupletos duplos, em 5,42 e 5,33

121. Anaissi-Afonso, L.; Oramas-Royo, S.; Ayra-Plasencia, J.; Martín-Rodríguez, P.; García-Luis, J.; Lorenzo-Castrillejo, I.; Fernández-Pérez, L.; Estévez-Braun, A.; Machín, F. *ACS Chem. Biol.*, **2018**, *13*, 1950–1957.

ppm, são atribuídos aos 2 hidrogênios H13. Por fim, o duplete em 4,54 ppm, integrado para 2 hidrogênios, refere-se aos hidrogênios metilênicos H11.

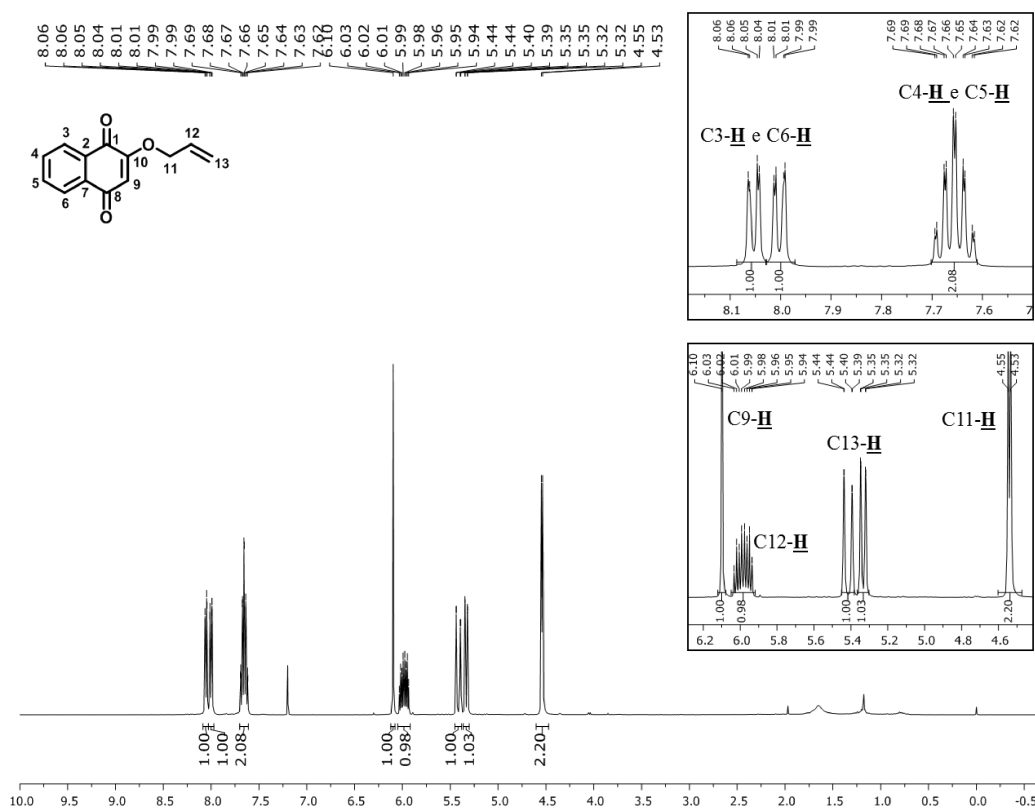


Figura 14. Espectro de RMN de ¹H do composto **104** (CDCl₃, 400 MHz).

No espectro de RMN de ¹³C e DEPT 135, apresentados na Figura 15, é possível observar os sinais referentes as carbonilas (C1 e C8) em 185,0 e 180,2 ppm. O carbono C10 é atribuído ao sinal em 159,3 ppm, de modo que não é observado no espectro de DEPT 135 por não conter hidrogênio ligado a ele. Os carbonos aromáticos (C3, C4, C5 e C6) e os carbonos C9, C12 e C13 são atribuídos aos sinais presentes entre 134,4 e 111,0 ppm. Em 132,1 e 131,2 ppm encontram-se os sinais atribuídos aos carbonos C2 e C7, sendo que os sinais desses carbonos não aparecem no espectro de DEPT 135, por não serem hidrogenados. Por fim, o sinal em 70,2 ppm refere-se ao carbono metilênico C11. Os dados e atribuições de RMN de ¹H e ¹³C do composto **104** estão condizentes com os dados descritos na literatura.¹²²

122. Elian, C.; Brezová, V.; Sautrot-Ba, P.; Breza, M.; Versace, D.- L. *Polymers*, **2021**, *13*, 2015.

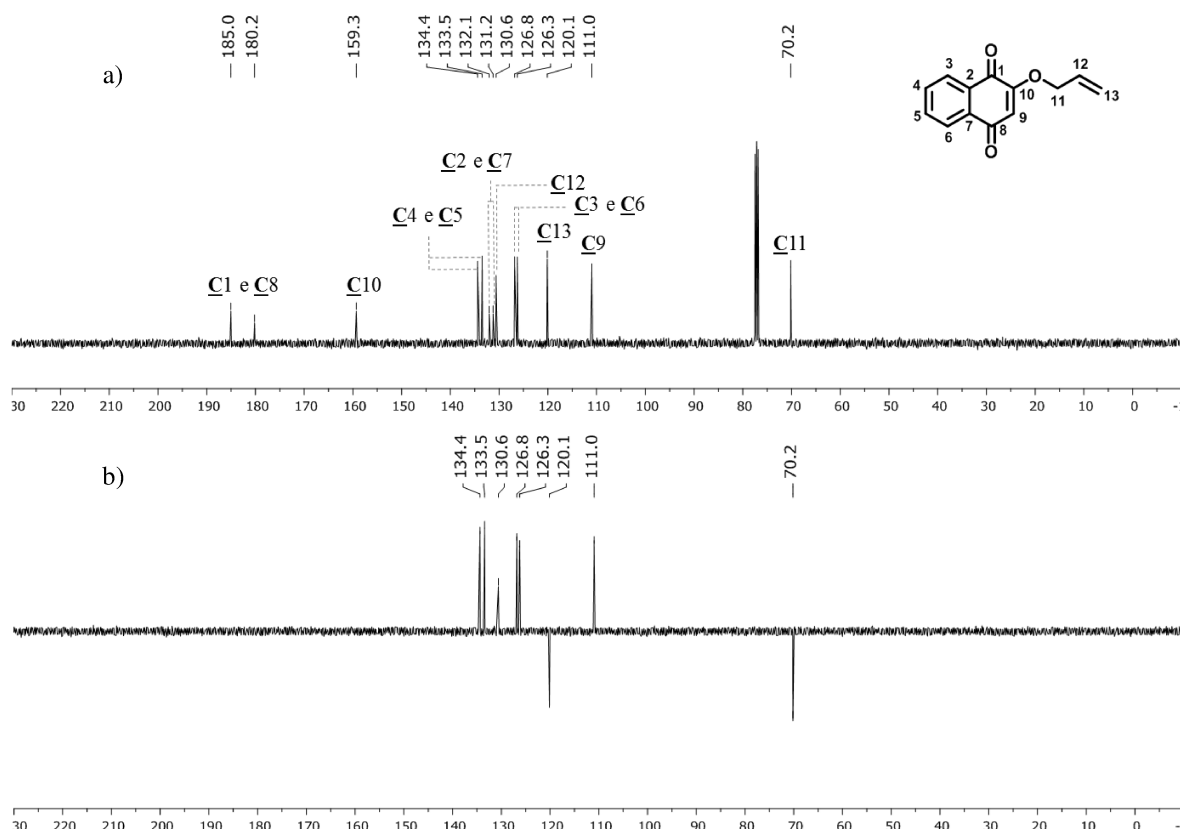
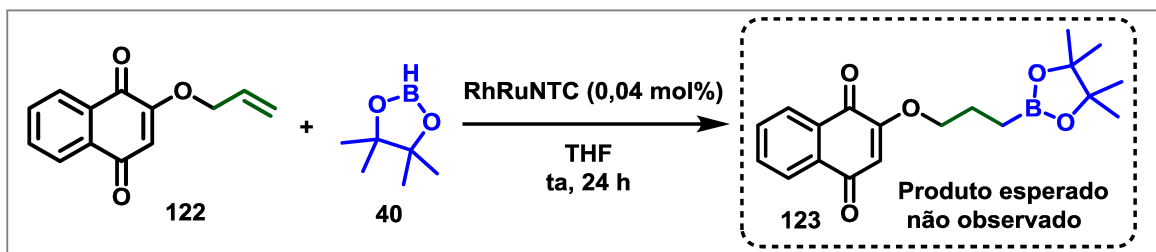


Figura 15. Espectro de RMN a) ^{13}C e b) DEPT 135 do composto **104** (CDCl_3 , 100 MHz).

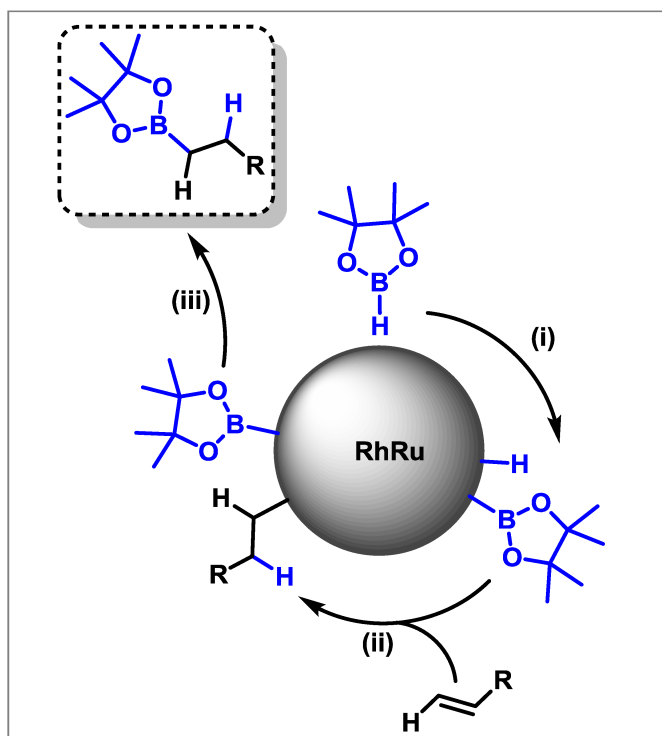
A partir da síntese da quinona **104**, foi utilizada a metodologia de hidroboração para obtenção do composto **106**. Foram utilizados os parâmetros reacionais previamente otimizados, como temperatura ambiente e 0,04 mol% de RhRuNTC. Contudo, como o alceno utilizado (**104**) é sólido, foi necessário o uso de solvente, de modo que foi selecionado o THF. A reação foi mantida em agitação e, após 24 horas, não foi observada a formação de nenhum produto, sendo recuperado o material de partida **104**.



Esquema 50. Teste de reação de hidroboração em quinona.

Considerando os produtos de hidroboração sintetizados, um possível mecanismo proposto para a reação de catálise heterogênea consiste em inicialmente uma adição

oxidativa ao centro metálico da ligação B-H (i), seguido por uma inserção do alceno, também ao centro metálico, com adição do hidreto ao carbono mais impedido (ii). Por fim, ocorre uma eliminação redutiva (iii) com inserção do grupo pinacolborano, formando o produto.



Esquema 51. Proposta de mecanismo para reação de hidroboração.

4.6 Reuso do catalisador

Além do desenvolvimento da metodologia de hidroboração utilizando baixa quantidade de catalisador e condições brandas de reação, foi realizado o estudo referente a reciclagem do catalisador RhRuNTC, a fim de verificar a eficiência do mesmo em diversos ciclos de reação.

As reações com o catalisador recuperado foram realizadas após sua centrifugação. Tanto a reação utilizando o catalisador novo (Tabela 3, entrada 1) quanto após o primeiro reciclo (Tabela 3, entrada 2), o produto **5a** foi obtido com 96% de rendimento. No segundo reciclo (Tabela 3, entrada 3) o rendimento foi de 95%, com pequena alteração em relação a utilização do catalisador novo. No terceiro (Tabela 3, entrada 4) e quarto (Tabela 3, entrada 5) reciclo os rendimentos foram de 93% e 94%, respectivamente, demonstrando pequena variação em relação às reações anteriores. No quinto reciclo (Tabela 3, entrada 6) o produto **5a** foi obtido com 91% de rendimento, 5% a menos em relação a reação utilizando

catalisador novo. Isso indica que o catalisador RhRuNTC pode ser usado de forma eficiente até o sexto ciclo de reação, com pouca variação na quantidade de produto obtido.

O catalisador RhRuNTC foi caracterizado, antes e depois da reação de hidroboração, por microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) para carbono, ródio e rutênio, além de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X das regiões Rh-3p e Ru-3p. Essas análises demonstraram que após a reação o catalisador mantém sua integridade, de modo que nenhuma modificação significativa em sua estrutura ou na quantidade dos metais presentes é observada (Figuras C2 e C3, apresentadas no Apêndice C).

O número de turnover (TON), representando o número de ciclos que o catalisador pode realizar,¹²³ foi calculado em cada ciclo de reação dividindo a quantidade de 1-hexeno **4a** convertido em produto pela quantidade de catalisador RhRuNTC em mols. O TON cumulativo, após os seis ciclos de reação, foi calculado em 14125, demonstrando que o catalisador possui alta resistência e eficiência na conversão de 1-hexeno **4a** no produto de hidroboração **5a**.

Tabela 3. Resultados da reações de reciclagem do catalisador RhRuNTC.

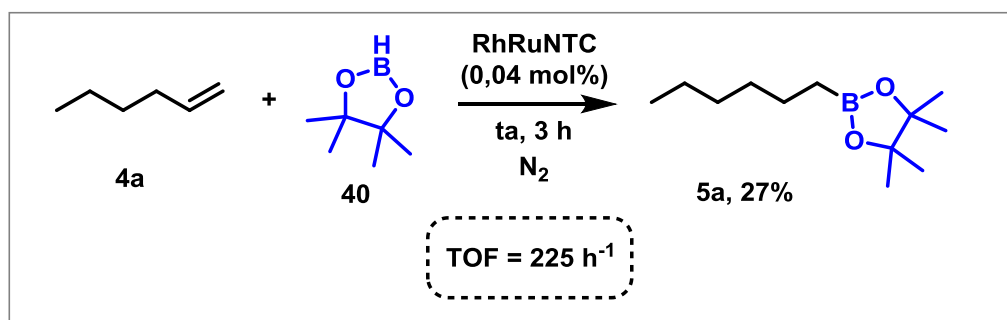
Entrada	Reciclo	Rendimento	TON*
1	Novo	96%	2400
2	1° Reciclo	96%	2400
3	2° Reciclo	95%	2375
4	3° Reciclo	93%	2325
5	4° Reciclo	94%	2350
6	5° Reciclo	91%	2275

*número de turnover - mols de 1-hexeno convertido por mol de catalisador (RhRuNTC)

A frequência de turnover (TOF) foi calculada realizando a reação de hidroboração do 1-hexeno **4a** com um tempo de reação de três horas (Esquema 52). O TOF foi determinado

123. Shriver, D.; Atkins, P. Química Inorgânica. 5a ed. Nova Iorque: Oxford University, 2011, p. 693.

pela quantidade de 1-hexeno **4a** em mols convertido em produto pela quantidade de catalisador utilizada em mols por hora, resultando em um valor calculado de 225 h^{-1} .



Esquema 52. Reação de hidroboração realizada para cálculo da frequência de turnover (TOF).

A Tabela 4 apresenta a comparação das condições reacionais desenvolvidas no presente trabalho com alguns exemplos da literatura em relação a reação de hidroboração do 1-hexeno **4a** utilizando pinacolborano **40**.

Esses exemplos referem-se a catálises homogêneas utilizando diferentes metais. É possível observar que as metodologias apresentadas nas entradas 2-5 utilizam aditivos e solventes para realizar a reação de hidroboração. Já o exemplo apresentado na entrada 6 utiliza terc-butóxido de sódio como aditivo, além de aquecimento a 60°C , enquanto o da entrada 7 usa benzeno como solvente e aquecimento a 40°C .

O exemplo demonstrado na entrada 8 não utiliza aditivos ou solventes, contudo é necessário aquecimento a 60°C . Por fim, a metodologia referente a entrada 9 não utiliza qualquer aditivo, solvente ou aquecimento, entretanto é necessária uma maior quantidade de catalisador, ao se comparar com 0,04 mol% requeridos no presente trabalho.

Portanto, a metodologia desenvolvida utilizando o nano-híbrido RhRuNTC apresenta algumas vantagens relacionadas a baixa quantidade de catalisador utilizada, ausência de aditivos e solventes, uso de temperatura ambiente e, além disso, possibilidade de reutilização do catalisador.

Tabela 4. Comparação da reação de hidroboração do 1-hexeno (**4a**) utilizando pinacolborano (**40**) desenvolvida nesse trabalho com alguns exemplos selecionados na literatura.^{124-128, 49, 50, 59}

Entrada	Catalisador	mol%	Aditivo	Solvente	T (°C)	Rendimento	Ref.
1	RhRuNTC	0,04	-	-	25	96%	Presente trabalho
2	Co(acac) ₃	5	NaO ^t Bu PPh ₃	THF	25	74%	124
3	[Co]	1	KBET ₃ H	THF	25	98%	125
4	[Fe]	0,25	NaBHET ₃	THF	25	90%	126
5	[Ni]	1	Potássio	THF	25	74%	49
6	[Mn]	5	NaO ^t Bu	-	60	99%	50
7	[Co]	2	-	Benzeno	40	91%	127
8	AgSbF ₆	1,5	-	-	60	88%	59
9	[Co]	1	-	-	23	94%	128

124. Tamang, S. R.; Bedi, D.; Shafiei-Haghighi, S.; Smith, C. R.; Crawford, C.; Findlater, M. *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 6695–6700.

125. Poitras, A. M.; Oliemuller, L. K.; Hatzis, G. P.; Thomas, C. M. *Organometallics*, **2021**, *40*, 1025–1031.

126. Zhang, L.; Peng, D.; Leng, X.; Huang, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 3676–3680.

127. Pang, M.; Wu, C.; Zhuang, X.; Zhang, F.; Su, M.; Tong, Q.; Tung, C.-H.; Wang, W. *Organometallics*, **2018**, *37*, 1462–1467.

128. Ruddy, A. J.; Sydora, O. L.; Small, B. L.; Stradiotto, M.; Turculet, L. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 13918–13922.

49. Vijaykumar, G.; Bhunia, M.; Mandal, S. K. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 5779–5784.

50. e) Garhwal, S.; Kroeger, A. A.; Thenarukandiyil, R.; Fridman, N.; Karton, A.; de Ruiter, G. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 494–504.

59. b) Pandey, V. K.; Tiwari, C. S.; Rit, A. *Org. Lett.*, **2021**, *23*, 1681–1686.

5 CONCLUSÃO

Ao longo deste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia para a realização de reação de hidroboração, utilizando pinacolborano, por meio de catálise heterogênea utilizando nanopartículas de ródio e rutênio suportadas em nanotubo de carbono. Nove ésteres borônicos formados a partir de alcenos, **5a-5i**, foram sintetizados e devidamente caracterizados por espectros de RMN de ^1H e ^{13}C . Dois dos produtos obtidos, **5h** e **5i**, não haviam sido descritos na literatura anteriormente e foram caracterizados também por espectrometria de massas de alta resolução.

Foi relatada uma metodologia eficiente para obtenção de produtos de hidroboração, utilizando condições reacionais brandas, como temperatura ambiente, ausência de aditivos e solvente, além de apenas 0,04 mol% de catalisador.

Além da síntese dos compostos, foi avaliado o reciclo e reutilização do nanocatalisador RhRuNTC. Através dos experimentos, verificou-se que esse catalisador pode ser utilizado em, pelo menos, 6 ciclos de reação sem afetar significativamente o rendimento das reações.

5.1 Produções científicas

Os resultados do presente trabalho foram publicados no periódico *Chemical Communications*. **Mateus P. Nunes**, Dhanaji V. Jawale, Fábio G. Delolo, Maria H. Araujo, Edmond Gravel, Eric Doris and Eufrânio N. da Silva Júnior. *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 2763–2766. Além disso, foi destaque no Synfacts 2023, 19, 0601.

Em paralelo a elaboração dessa dissertação também foi desenvolvido um artigo de revisão publicado no periódico *ACS Sensors*. Gleiston G. Dias, Marieli O. Rodrigues, Esther R. S. Paz, **Mateus P. Nunes**, Maria H. Araujo, Fabiano S. Rodembusch and Eufrânio N. da Silva Júnior. *ACS Sens.*, **2022**, 7, 2865–2919.

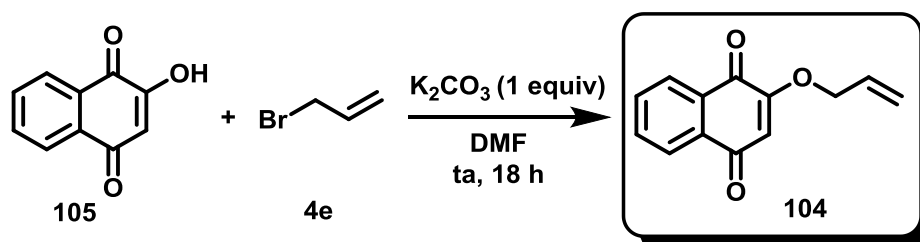
6 EXPERIMENTAL

6.1 Materiais e Equipamentos

Os materiais de partida foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e utilizados sem nenhuma purificação prévia, salvo indicação contrária. Todas as reações foram realizadas em glovebox no Departamento de Química da UFMG. Os rendimentos dos compostos isolados foram determinados com base na pureza estimada superior a 95%, verificada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN de ^1H). Cromatografia em camada delgada (CCD) foram realizadas utilizando sílica gel 60 F₂₅₄ suportada em alumínio, com detecção dos compostos através da câmara de luz ultravioleta ou por tratamento com solução de permanganato de potássio em etanol e aquecimento. A purificação dos compostos foi realizada por cromatografia em coluna, utilizando sílica gel (0.063–0.200 mm, 70-230 mesh ASTM). A centrifugação foi realizada no Departamento de Química da UFMG utilizando uma centrífuga PowerSpin™ BX C885. Espectrometria de massas realizada no Departamento de Química da UFMG: EI-MS Shimadzu CG-MS QP2010. Espectrometria de massas de alta resolução realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo: Micro-ToF Bruker Daltonics. Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos através do espectrômetro Bruker Avance DRX 400 no Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução da UFMG. Deslocamentos químicos (δ) são dados em partes por milhão (ppm) utilizando como referência o pico residual de solvente não deuterado. As constantes de acoplamento (J) são apresentadas em Hertz (Hz) e a área dos sinais foram obtidas por integração utilizando o programa MestReNova. As moléculas foram nomeadas segundo as regras da IUPAC, com auxílio do programa ChemDraw Professional 18.1.

6.2 Síntese de alceno derivado de quinona

2-(aliloxi)naftaleno-1,4-diona (104)



Em um balão de fundo redondo de 50 mL foi adicionado lausona **105** (100 mg, 0,58 mmol) e K_2CO_3 (79,5 mg, 0,58 mmol). Então, 5 mL de DMF foi adicionado e manteve-se em agitação por 15 minutos à temperatura ambiente. Uma solução de brometo de alila **4e** (174 mg, 1,44 mmol) em DMF (0,25 mL) foi adicionada lentamente. A reação foi mantida em agitação por 18 horas e, posteriormente, vertida em um béquer de 250 mL contendo 100 gramas de gelo e filtrada à vácuo. Em seguida, o composto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando hexano/acetato de etila como eluente, obtendo-se um sólido amarelo (**104**, 60%).

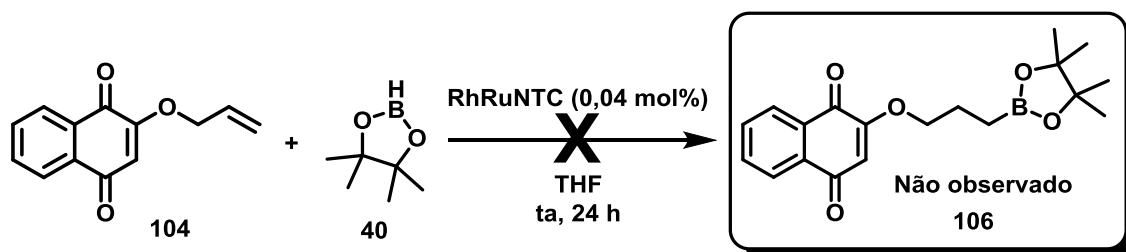
RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8,05 (dd, $J = 7,4, 1,4$ Hz, 1H), 8,00 (dd, $J = 7,4, 1,3$ Hz, 1H), 7,66 (m, 2H), 6,10 (s, 1H), 6,05-5,92 (m, 1H), 5,42 (dd, $J = 17,3, 1,0$ Hz, 1H), 5,33 (dd, $J = 10,5, 0,9$ Hz, 1H), 4,54 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H). **RMN de ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ :** 185,0; 180,2; 159,3; 134,4; 133,5; 132,1; 131,2; 130,6; 126,8; 126,3; 120,1; 111,0; 70,2.

Os dados obtidos são consistentes com encontrados na literatura.¹²¹

6.3 Reações de hidroboração

6.3.1 Hidroboração de quinona

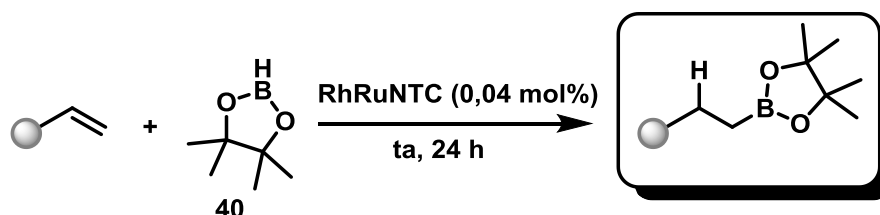
2-(3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)propoxi)naftaleno-1,4-diona (**106**)



Em um frasco foi adicionado RhRuNTC (0,04 mol%, 15 μ L de suspensão aquosa contendo $[Rh] = 3,8$ mM e $[Ru] = 4,3$ mM) e seco sob fluxo lento de nitrogênio e vácuo. Em seguida, a quinona **104** (64 mg, 0,3 mmol) foi adicionada ao frasco. Dentro de uma glovebox, pinacolborana **40** (42 mg, 0,33 mmol) e THF (1 mL) foram adicionados à mistura. A reação foi mantida em agitação por 24 horas à temperatura ambiente. No entanto, apenas a quinona **104** foi observada, sem a formação de qualquer produto adicional.

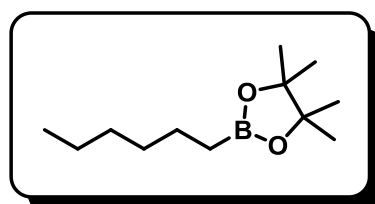
121. Anaissi-Afonso, L.; Oramas-Royo, S.; Ayra-Plasencia, J.; Martín-Rodríguez, P.; García-Luis, J.; Lorenzo-Castrillejo, I.; Fernández-Pérez, L.; Estévez-Braun, A.; Machín, F. *ACS Chem. Biol.*, **2018**, *13*, 1950–1957.

6.3.2 Hidroboração de alcenos alifáticos



Em um tubo Eppendorf, foi adicionado RhRuNTC (0,04 mol%, 50 μ L de suspensão aquosa contendo $[Rh] = 3,8$ mM e $[Ru] = 4,3$ mM). Posteriormente, 1 mL de acetona foi adicionado e a mistura foi centrifugada por 5 minutos a 2000 g. O sobrenadante foi descartado e o catalisador seco através de purga lenta de nitrogênio. Em seguida, o tubo Eppendorf, contendo agitador magnético, foi inserido dentro da glovebox. O alceno (1 mmol) e o pinacolborano **40** (1,1 mmol) foram adicionados à mistura. A reação foi agitada por 24 horas à temperatura ambiente. Após transcorrido o tempo da reação foi adicionado 0,5 mL de etanol e o bruto reacional foi centrifugado por 6 minutos a 5000 rpm. O catalisador sólido remanescente foi lavado duas vezes com etanol (1 mL em cada lavagem), repetindo-se o processo de centrifugação e coleta do sobrenadante. A fase orgânica, contendo o produto, foi reunida em um balão de fundo redondo de 10 mL. Em seguida, a solução foi concentrada sob vácuo e o produto foi purificado por coluna cromatográfica.

2-hexil-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (**5a**)



O procedimento geral foi seguido utilizando 1-hexeno **4a** (84 mg, 1 mmol). Purificação realizada por coluna cromatográfica de sílica gel e diclorometano como fase móvel, obtendo **5a** como um óleo incolor (96%).

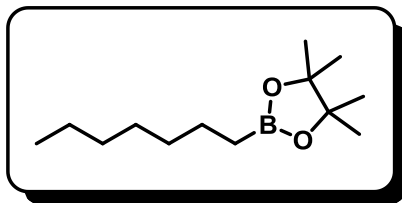
RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1,36–1,43 (m, 2H), 1,26 (m, 6H), 1,24 (s, 12H), 0,87 (m, 3H), 0,76 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H). **RMN de ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ :** 83,0; 32,2; 31,8; 25,0; 24,1; 22,7; 14,2.

CG/MS: m/z (%) 212 (M^+).

Os dados obtidos são consistentes com encontrados na literatura.¹²⁶

126. Zhang, L.; Peng, D.; Leng, X.; Huang, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 3676–3680.

2-heptil-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (5b)



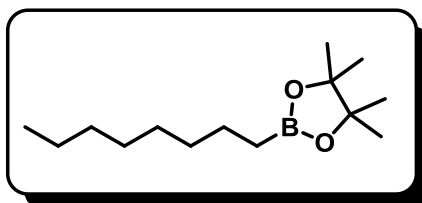
O procedimento geral foi seguido utilizando 1-hepteno **4b** (98 mg, 1 mmol). Purificação realizada por coluna cromatográfica de sílica gel e diclorometano como fase móvel, obtendo **5b** como um óleo incolor (77%).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 1,44–1,36 (m, 2H), 1,26 (m, 8H), 1,24 (s, 12H), 0,88–0,85 (m, 3H), 0,76 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃)** δ : 83,0; 32,5; 32,0; 29,2; 24,9; 24,2; 22,8; 14,2.

CG/MS: m/z (%) 226 (M^+).

Os dados obtidos são consistentes com encontrados na literatura.⁶²

2-octil-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (5c):



O procedimento geral foi seguido utilizando 1-octeno **4c** (112 mg, 1 mmol). Purificação realizada por coluna cromatográfica de sílica gel e diclorometano como fase móvel, obtendo **5c** como um óleo incolor (72%).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 1,43–1,35 (m, 2H), 1,30–1,24 (m, 10H), 1,23 (s, 12H), 0,86 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H), 0,76 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃)** δ : 83,0; 32,6; 32,0; 29,5; 29,4; 25,0; 24,1; 22,8; 14,3.

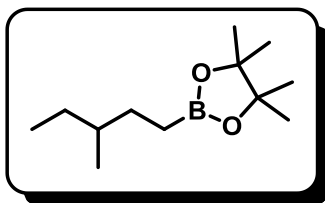
CG/MS: m/z (%) 240 (M^+).

Os dados obtidos são consistentes com encontrados na literatura.¹²⁹

62. a) Jaladi, A. K.; Shin, W. K.; An, D. K. *RSC Adv.*, **2019**, 9, 26483–26486.

129. Shegavi, M. L.; Agarwal, A.; Bose, S. K. *Green Chem.*, **2020**, 22, 2799–2803.

2-(3-metilpentil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (5d)



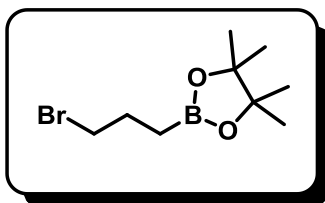
O procedimento geral foi seguido utilizando 3-metil-1-penteno **4d** (84 mg, 1 mmol). Purificação realizada por coluna cromatográfica de sílica gel e diclorometano como fase móvel, obtendo **5d** como um óleo incolor (69%).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 1,45–1,27 (m, 4H), 1,24 (s, 12H), 1,14–1,05 (m, 1H), 0,87–0,83 (m, 6H), 0,78–0,67 (m, 2H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ:** 83,0; 36,8; 30,7; 29,2; 25,0; 18,9; 11,6.

CG/MS: *m/z* (%) 212 (M⁺).

Os dados obtidos são consistentes com encontrados na literatura.¹³⁰

2-(3-bromopropil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (5e)



O procedimento geral foi seguido utilizando 3-bromo-1-propeno **4e** (121 mg, 1 mmol), após destilação do material de partida. Purificação realizada por coluna cromatográfica de sílica gel e diclorometano como fase móvel, obtendo **5e** como um óleo incolor (74%).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 3,44 (t, *J* = 6,9 Hz, 2H), 2,02–1,94 (m, 2H), 1,23 (s, 12H), 0,94 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ:** 83,3; 36,4; 27,7; 24,9.

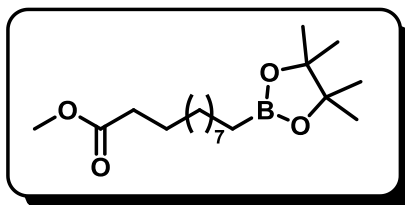
CG/MS: *m/z* (%) 248 (M⁺).

Os dados obtidos são consistentes com encontrados na literatura.¹³¹

130. Ogawa, T.; Ruddy, A. J.; Sydora, O. L.; Stradiotto, M.; Turculet, L. *Organometallics*, **2017**, *36*, 417–423.

131. Bismuto, A.; Cowley, M. J.; Thomas, S. P. *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 2001–2005.

Metil 11-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)undecanoato (5f)



O procedimento geral foi seguido utilizando metil 10-undecenoato **4f** (198 mg, 1 mmol). Purificação realizada por coluna cromatográfica de sílica gel e diclorometano como fase móvel, obtendo **5f** como um óleo incolor (60%).

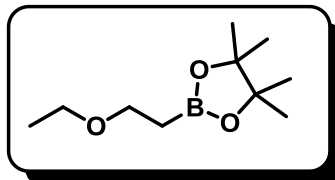
RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 3,65 (s, 3H), 2,28 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 1,64–1,55 (m, 2H), 1,43–1,35 (m, 2H), 1,31–1,24 (m, 12H), 1,23 (s, 12H), 0,75 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 174,5; 83,0; 51,6; 34,3; 32,6; 29,6 (2C); 29,5; 29,4; 29,3; 25,1; 24,9; 24,1.

EM-IES (+): Calculado para [C₁₈H₃₅BO₄Na]⁺: 349,2526; encontrado 349,2532 [M+Na]⁺.

Os dados obtidos são consistentes com encontrados na literatura.⁵⁴

2-(2-etoxietil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (5g)



O procedimento geral foi seguido utilizando etil vinil éter **4g** (72 mg, 1 mmol). Purificação realizada por coluna cromatográfica de sílica gel e diclorometano como fase móvel, obtendo **5g** como um óleo incolor (74%).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 3,54 (t, *J* = 8,0 Hz, 2H), 3,45 (q, *J* = 7,0 Hz, 2H), 1,23 (s, 12H), 1,19–1,14 (m, 5H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ:** 83,2; 67,2; 65,8; 24,9; 15,4.

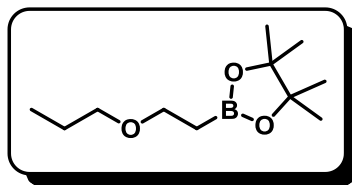
EM-IES (+): Calculado para [C₁₀H₂₁BO₃Na]⁺: 223,1481; encontrado 223,1480 [M+Na]⁺.

Os dados obtidos são consistentes com encontrados na literatura.¹³²

54 . Docherty, J. H.; Peng, J.; Dominey, A. P.; Thomas, S. P. *Nat. Chem.*, **2017**, *9*, 595–600.

132. Yang, C- T.; Zhang, Z- Q.; Tajuddin, H.; Wu, C- C.; Liang, J.; Liu, J- H.; Fu, Y.; Czyzewska, M.; Steel, P. G.; Marder, T. B.; Liu, L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 528–532.

2-(2-propoxietil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (5h)

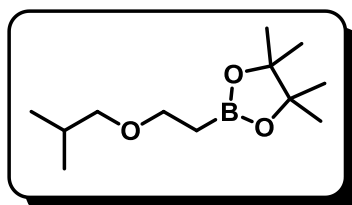


O procedimento geral foi seguido utilizando propil vinil éter **4h** (86 mg, 1 mmol). Purificação realizada por coluna cromatográfica de sílica gel e diclorometano como fase móvel, obtendo **5h** como um óleo incolor (73%).

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 3,54 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H), 3,35 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H), 1,56 (sext, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,23 (s, 12H), 1,15 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H), 0,89 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). **RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ :** 83,2; 72,3; 67,3; 24,9; 23,0; 10,7.

EM-IES (+): Calculado para $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{BO}_3\text{Na}]^+$: 237,1638; encontrado 237,1628 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

2-(2-isobutoxietil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (5i)



O procedimento geral foi seguido utilizando isobutil vinil éter **4i** (100 mg, 1 mmol). Purificação realizada por coluna cromatográfica de sílica gel e diclorometano como fase móvel, obtendo **5i** como um óleo incolor (61%).

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 3,54 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 3,16 (d, $J = 6,8$ Hz, 2H), 1,84 (m, 1H), 1,24 (s, 12H), 1,15 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 0,88 (d, $J = 6,7$ Hz, 6H). **RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ :** 83,2; 77,7; 67,5; 28,5; 24,9; 19,6.

EM-IES (+): Calculado para $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{BO}_3\text{Na}]^+$: 251,1794; encontrado 251,1801 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

6.4 Procedimento de reciclagem do catalisador

Primeira etapa: Em um tubo Eppendorf foram adicionados RhRuNTC (0,04 mol%, 50 μL de suspensão aquosa contendo $[\text{Rh}] = 3,8$ mM e $[\text{Ru}] = 4,3$ mM) e 1 mL de acetona. A mistura foi centrifugada por 5 minutos a 2000 g, o sobrenadante descartado e catalisador seco sob fluxo lento de nitrogênio.

Segunda etapa: Adicionar 1-hexeno **4a** (84 mg, 1 mmol) e pinacolborana **40** (141 mg, 1,1 mmol), dentro da glovebox, e manter em agitação por 24 horas à temperatura ambiente.

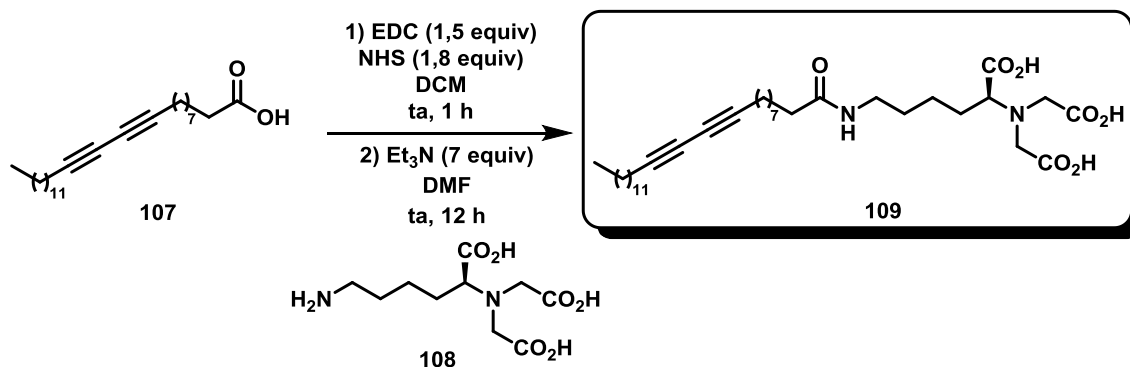
Terceira etapa: Adicionar 0,5 mL de etanol ao tubo Eppendorf e centrifugar por 5 minutos a 2000 g. Coletar o sobrenadante e lavar o catalisador por 2 vezes com 1 mL de etanol, repetindo a centrifugação e coletando o sobrenadante. A fase orgânica foi concentrada à vácuo e purificada por coluna cromatográfica, obtendo-se o composto **5a** como um óleo incolor.

Quarta etapa: O catalisador, após centrifugação, foi seco em fluxo de nitrogênio e usado novamente, repetindo a segunda e terceira etapa.

6.5 Síntese e caracterização do RhRuNTC (Em parceria com Prof. Dr. Eric Doris e Por. Dr. Edmond Gravel, do Service de Chimie Bioorganique et de Marquage (SCBM), CEA, Université Paris-Saclay, França)

6.5.1 Síntese do DANTA¹⁰²

Ácido (S)-2,2'-((1-carboxi-5-(pentacosa-10,12-diinamido)pentil)azanediil)diacético (DANTA, **109**)



Em 250 mL de diclorometano seco foram solubilizados o ácido pentacosa-10,12-diinóico (**107**, 5g, 13,4 mmol), 3-(etiliminometilenoamino)-N,N-dimetilpropan-1-amina (EDC, 3,1g, 20,1 mmol) e N-hidroxissuccinimida (NHS, 2,8 g, 24,1 mmol). A solução foi mantida em agitação por 1 h à temperatura ambiente sob atmosfera de nitrogênio e posteriormente vertida em H₂O. A fase aquosa foi extraída duas vezes com diclorometano e as fases orgânicas foram recolhidos, secas e concentradas sob vácuo. Foi obtido um sólido branco, solubilizado em 250 mL de DMF e, então, adicionado a uma solução de Na₂N-bis(carboximetil)-L-lisina (**108**, 4,2 g, 16,0 mmol) e Et₃N (13 mL, 96,5 mmol) em 500 mL de DMF. A solução foi agitada por 12 h à temperatura ambiente, concentrada sob vácuo, vertida em H₂O e acidificada com HCl 37%. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água e seco de um dia para o outro sob vácuo, obtendo-se um sólido branco (**109**), com 76% de rendimento.

¹⁰² John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7533–7536.

RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7,68 (t, $J = 5,6$ Hz, 1H), 3,39–3,50 ($J = 17,6$ Hz, 4H), 3,35 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H), 2,97 (m, 2H), 2,24 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H), 2,00 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,1–1,6 (m, 38H), 0,82 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H). **RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ :** 174,3; 173,6; 172,2; 78,0; 65,7; 64,7; 53,7; 38,6; 35,8; 31,7; 28,0; 25,7; 23,5; 22,5; 18,7; 14,3. **IV (pastilha KBr) ν :** 3323, 2925, 2853, 1929, 1732, 1645, 1546, 1464, 1425, 1256, 983, 892, 720 cm^{-1} . **EM-IES (-):** Calculado para $[\text{C}_{35}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{O}_7]$: 617,4166; encontrado 617,4165 $[\text{M}-\text{H}]^-$.

6.5.2 Polimerização do DANTA¹⁰²

DANTA (**109**, 20 mg) foi dissolvido no tampão aquoso Tris(hidroximetil)-aminometano 25 mM (2 mL, pH 8). Posteriormente, adicionou-se 50 mg de nanotubo de carbono. A mistura foi mantida em sonicação por 10 minutos com uma sonda ultrassônica (5 min, 300 ms impulsos por segundo, 25 W de potência) e, então, foi obtida uma suspensão estável. Em seguida, a suspensão foi transferida para dois tubos Eppendorf de 1,5 mL e centrifugada por 3 minutos (5000 $\times g$) para remover o carbono amorfo. Os sobrenadantes foram recolhidos e novamente centrifugados, por 45 minutos a 11000 $\times g$ para separar os nanotubos decorados com DANTA, que foram suspensos em 1,5 mL do tampão aquoso e submetido a irradiação UV (254 nm) por 8 horas a fim de polimerizar os grupos diacetilenos.

6.5.3 Ancoragem do PDADMAC¹⁰²

Após a polimerização, o volume do tampão aquoso Tris(hidroximetil)-aminometano foi ajustado para 1,5 mL e a suspensão foi agitada, juntamente com PDADMAC (700 μL de uma solução aquosa a 20%) durante 1 h. A mistura foi centrifugada por 30 minutos a 11000 $\times g$ para remover o excesso de polímero e o sólido centrifugado foi, então, suspenso em 2 mL do tampão aquoso. Esta etapa foi repetida por duas vezes com o tampão e outras duas vezes com água. Por fim, o sólido centrifugado foi suspenso em 1 mL de água e dividido em 20 partes iguais em tubos Eppendorf.

102. John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7533–7536.

6.5.4 Síntese das nanopartículas de RhRu¹¹⁴

Uma solução de RhCl₃.3H₂O (39,5 mg, 0,15 mmol) e RuCl₃.3H₂O (47,5 mg, 0,15 mmol) em 5 mL de água foi misturado com 100 mL de etileno glicol. Uma solução de NaOH 0,5 M (5 mL) foi adicionada e mantida em agitação por 3 horas à 160 °C. Foi obtida uma suspensão coloidal marrom, transparente e homogênea.

6.5.5 Ancoragem das nanopartículas de RhRu¹⁰²

A cada tubo Eppendorf contendo o híbrido NTC/DANTA/PDADMAC foram adicionados a mistura contendo as nanopartículas de RhRu (1 mL da suspensão coloidal) e mantida à temperatura ambiente com 1 minuto de agitação por vortex a cada 30 minutos (totalizando 4 horas). Então, a suspensão foi centrifugada por 5 minutos a 3000 ×g, o sobrenadante foi descartado e adicionado novamente 1 mL da suspensão coloidal RhRu-NPs. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. Os sólidos obtidos foram lavados três vezes por centrifugação/redispersão em água. Os sólidos de todos os tubos Eppendorf foram combinados e dispersos em 4 mL de água, obtendo-se a suspensão RhRuNTC utilizada nas reações de catálise.

102. John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7533–7536.

114. Jawale, D. V.; Kouatchou, J. A. T.; Fossard, F.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Gravel, E.; Doris, E. *Green Chem.*, **2022**, *24*, 1231–1237.

REFERÊNCIAS

1. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; Química Orgânica, **2012**, 10^a ed., 350–353.

2. a) Brown, H. C.; Rao, B. C. S. A new technique for the conversion of olefins into organoboranes and related alcohols. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 5694–5695.; b) Brown, H. C.; Rao, B. C. S. Hydroboration of Olefins. A Remarkably Fast Room-Temperature Addition of Diborane to Olefins. *J. Org. Chem.*, **1957**, *22*, 1136–1137.

3. a) Brown, H. C. Hydroboration—a powerful synthetic tool. *Tetrahedron*, **1961**, *12*, 117–138.; b) Brown, H. C. From little acorns to tall oaks: from boranes through organoboranes. *Science*, **1980**, *210*, 485–492.; c) NobelPrize.org. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1979/summary/>. Acesso em 06 de abril de 2023.

4. Hurd, D. T. The Reactions of Diborane with Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 2053–2055.

5. a) Brown, H. C. The Borane Adventure—Past, Present and Future. *Isr. J. Chem.*, **1985**, *25*, 84–94.; b) Brown, H. C.; Chandrasekharan, J.; Wang, K. K. Hydroboration-kinetics and mechanism. *Pure Appl. Chem.*, **1983**, *55*, 1387–1414.

6. Schlesinger, H. I.; Burg, A. B. Hydrides of boron. I. An efficient new method of preparing diborane; new reactions for preparing bromo-diborane and the stabler pentaborane, B₅H₉. *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, *53*, 4321–4332.

7. Rice, B.; Livasy, J. A.; Schaeffer, G. W. Tetrahydrofuran-Borine. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 2750–2751.

8. Braun, L. M.; Braun, R. A.; Crissman, H. R.; Opperman, M.; Adams, R. M. Dimethyl sulfide-borane. Convenient hydroborating agent. *J. Org. Chem.*, **1971**, *36*, 2388–2389.

9. Liu, X.; Cook, J. M. General approach for the synthesis of sarpagine/macroline indole alkaloids. Enantiospecific total synthesis of the indole alkaloid trinervine. *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 4023–4026.

10. Varela, J. A.; Peña, D.; Goldfuss, B.; Denisenko, D.; Kulhanek, J.; Polborn, K.; Knochel, P. Diastereoselective Remote C–H Activation by Hydroboration. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4252–4264.

11. a) Brown, H. C.; Klender, G. J. Organoboranes. II. The Preparation and Properties of Alkyldiboranes Containing Bulky Alkyl Substituents. *Inorg. Chem.*, **1962**, *1*, 204–214.; b) Brown, H. C.; Mandal, A. K.; Kulkarni, S. U. Hydroboration. 45. New, convenient preparations of representative borane reagents utilizing borane-methyl sulfide. *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 1392–1398.

12. Zweifel, G.; Brown, H. C. Hydroboration. XVI. The hydroboration of olefins, acetylenes and dienes with hexylborane. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2066–2072.

- 13.** Brown, H. C.; Zweifel, G. Hydroboration. VIII. Bis-3-methyl-2-butylborane as a Selective Reagent for the Hydroboration of Alkenes and Dienes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 1241–1246.
- 14.** Knights, E. F.; Brown, H. C. Cyclic hydroboration of 1,5-cyclooctadiene. A simple synthesis of 9-borabicyclo[3.3.1]nonane, an unusually stable dialkylborane. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5280–5281.
- 15.** Knights, E. F.; Brown, H. C. 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane as a convenient selective hydroborating agent. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5281–5283.
- 16.** Brown, H. C.; Desai, M. C.; Jadhav, P. K. Hydroboration. 61. Diisopinocampheylborane of high optical purity. Improved preparation and asymmetric hydroboration of representative cis-disubstituted alkenes. *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 5065–5069.
- 17.** Brown, H. C.; Prasad, J. V. N V. Chiral synthesis via organoboranes. 6. Hydroboration. 74. Asymmetric hydroboration of representative heterocyclic olefins with diisopinocampheylborane. Synthesis of heterocyclic boronates and heterocyclic alcohols of very high enantiomeric purity. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2049–2054.
- 18.** Brown, H. C.; Gupta, S. K. 1,3,2-Benzodioxaborole, a convenient monofunctional hydroborating agent. Simple new synthesis of alkaneboronic esters and acids from olefins via hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 1816–1818.
- 19.** Männig, D.; Nöth, H. Catalytic hydroboration with rhodium complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, *24*, 878–879.
- 20.** Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1711–1732.
- 21.** a) Ulm, F.; Cornaton, Y.; Djukic, J.-P.; Chetcuti, M. J.; Ritleng, V. Hydroboration of alkenes catalysed by a nickel N-heterocyclic carbene complex: reaction and mechanistic aspects. *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 8916–8925.; b) Xu, G.; Lüthy, M.; Habegger, J.; Renaud, P. Homologation strategy for the generation of 1-chloroalkyl radicals from organoboranes. *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 1506–1519.; c) Espinal-Viguri, M.; Woof, C. R.; Webster, R. L. Iron-Catalyzed Hydroboration: Unlocking Reactivity through Ligand Modulation. *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 11605–11608.; d) Tseng, K.-N. T.; Kampf, J. W.; Szymczak, N. K. Regulation of iron-catalyzed olefin hydroboration by ligand modifications at a remote site. *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 411–415.
- 22.** Schorr, F.; Schopper, N.; Riensch, N.; Fantuzzi, F.; Neder, M.; Dewhurst, R. D.; Thiess, T.; Brückner, T.; Hammond, K.; Helten, H.; Finze, M.; Braunschweig, H. Controlled Synthesis of Oligomers Containing Main-Chain B(sp²)-B(sp²) Bonds. *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 16043–16048.
- 23.** a) Newland, R. J.; Lynam, J. M.; Mansell, S. M. Small bite-angle 2-phosphinophosphinine ligands enable rhodium-catalysed hydroboration of carbonyls. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 5482–5485.; b) Prashanth, B.; Bhandari, M.; Ravi, S.; Shamasundar, K. R.; Singh, S.

Electronically Unsaturated Three-Coordinate Aluminum Hydride and Organoaluminum Cations. *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 4794–4799.

24. a) Harinath, A.; Bhattacharjee, J.; Panda, T. K. Catalytic hydroboration of organic nitriles promoted by aluminum complex. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, *361*, 850–857.; b) Banerjee, I.; Anga, S.; Bano, K.; Panda, T. K. Efficient and chemoselective hydroboration of organic nitriles promoted by TiIV catalyst supported by unsymmetrical acenaphthenequinonediimine ligand. *J. Organomet. Chem.*, **2019**, *902*, 120958.

25. Zweifel, G.; Ayyangar, N. R.; Brown, H. C. Hydroboration. XVII. An examination of several representative dialkylboranes as selective hydroborating agents. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2072–2075.

26. Dai, W.; Geib, S. J.; Curran, D. P. 1,4-Hydroboration reactions of electron-poor aromatic rings by N-heterocyclic carbene boranes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 6261–6267.

27. a) Wabg, P.-F.; Yu, J.; Guo, K.-X.; Jiang, S.-P.; Chen, J.-J.; Gu, Q.-S.; Liu, J.-R.; Hong, X.; Li, Z.-L.; Liu, X.-Y. Design of hemilabile N, N, N-ligands in copper-catalyzed enantioconvergent radical cross-coupling of benzyl/propargyl halides with alkenylboronate esters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 6442–6452.; b) Brown, J. M.; Lloyd-Jones, G. C. Catalytic asymmetric hydroboration with oxazaborolidines. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1990**, *1*, 869–872.; c) Cabiddu, S.; Secci, M.; Mura, L. Preparation of some 1,3,2-benzoxathiaborole derivatives. *J. Heterocycl. Chem.*, **1975**, *12*, 169–170.

28. a) Wuest, J. D.; Madonik, A. M.; Gordon, D. C. Hydroboration of alkenes and alkynes by 1,3,2-dithiaborolane. *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 3243–3247.; b) Hadebe, S. W.; Robinson, R. S. Rhodium-Catalyzed Hydroboration Reactions with Sulfur and Nitrogen Analogues of Catecholborane. *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, *2006*, 4898–4904.

29. a) Iwadate, N.; Suginome, M. Synthesis of B-Protected β -Styrylboronic Acids via Iridium-Catalyzed Hydroboration of Alkynes with 1,8-Naphthalenediaminatoborane Leading to Iterative Synthesis of Oligo(phenylenevinylene)s. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1899–1902.; b) Wadabe, S. W.; Sithebe, S.; Robinson, R. S. Microwave-assisted Suzuki–Miyaura cross-coupling of 2-alkyl and 2-alkenyl-benzo-1,3,2-diazaborolanes. *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 4277–4282.

30. Tucker, C. E.; Davidson, J.; Knochel, P. Mild and stereoselective hydroborations of functionalized alkynes and alkenes using pinacolborane. *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 3482–3485.

31. Pereira, S.; Srebnik, M. Hydroboration of alkynes with pinacolborane catalyzed by HZrCp₂Cl. *Organometallics*, **1995**, *14*, 3127–3128.

32. Pereira, S.; Srebnik, M. A study of hydroboration of alkenes and alkynes with pinacolborane catalyzed by transition metals. *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 3283–3286.

33. a) Li, J.-F.; Wei, Z.-Z.; Wang, Y.-Q.; Ye, M. Base-free nickel-catalyzed hydroboration of simple alkenes with bis(pinacolato)diboron in an alcoholic solvent. *Green Chem.*, **2017**, *19*, 4498–4502.; b) Medina, J. M.; Kang, T.; Erbay, T. G.; Shao, H.; Gallego, G. M.; Yang, S.; Tran-Dubé, M.; Richardson, P. F.; Derosa, J.; Helsen, R. T.; Patman, R. L.; Wang, F.; Ashcroft, C. P.; Braganza, J. F.; McAlpine, I.; Liu, P.; Engle, K. M. Cu-Catalyzed

Hydroboration of Benzylidenecyclopropanes: Reaction Optimization, (Hetero)Aryl Scope, and Origins of Pathway Selectivity. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 11130–11136.; c) Su, W.; Qiao, R.-X.; Jiang, Y.-Y.; Zhen, X.-L.; Tian, X.; Han, J.-R.; Fan, S.-M.; Cheng, Q.; Liu, S. Ligand-free iron-catalyzed regioselectivity-controlled hydroboration of aliphatic terminal alkenes. *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 11963–11970.; d) Hashimoto, T.; Shiota, K.; Yamaguchi, Y. Selective Synthesis of Secondary Alkylboronates: Markovnikov-Selective Hydroboration of Vinylarenes with Bis(pinacolato)diboron Catalyzed by a Nickel Pincer Complex. *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 4033–4037.; e) Shegavi, M. L.; Saini, S.; Bhawar, R.; Vishwantha, M. D.; Bose, S. K. Recyclable Copper Nanoparticles-Catalyzed Hydroboration of Alkenes and β -Borylation of α , β -Unsaturated Carbonyl Compounds with Bis(Pinacolato)Diboron. *Adv. Synth. Catal.*, **2021**, *363*, 2408–2416.

34. a) Yoshida, H.; Kageyuki, I.; Takai, K. Silver-catalyzed highly regioselective formal hydroboration of alkynes. *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 3512–3515.; b) Mohan, B.; Park, K. H. Superparamagnetic copper ferrite nanoparticles catalyzed aerobic, ligand-free, regioselective hydroboration of alkynes: influence of synergistic effect. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2016**, *519*, 78–84.; c) Chen, S.; Yang, L.; Yi, D.; Fu, Q.; Zhang, Z.; Liang, W.; Zhang, Q.; Ji, J.; Wei, W. Transition-metal-free PhI(OAc)₂-promoted highly selective hydroboration of terminal alkynes under air. *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 26070–26073.; d) Wu, Z.-L.; Lan, X.; Gao, N.; Kang, X.; Wang, Z.; Hu, T.; Zhao, B. Highly efficient hydroboration of alkynes catalyzed by porous copper-organic framework under mild conditions. *J. Catal.*, **2021**, *404*, 250–257.; e) Yang, M.; Yu, Y.; Ma, W.; Feng, Y.; Zhang, G.; Wu, Y.; Zhou, F.; Yang, Y.; Liu, D. Palladium-catalyzed hydroboration reaction of unactivated alkynes with bis(pinacolato)diboron in water. *RSC Adv.*, **2022**, *12*, 9815–9820.

35. a) Bai, X.-Y.; Zhao, W.; Sun, X.; Li, B.-J. Rhodium-catalyzed regiodivergent and enantioselective hydroboration of enamides. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 19870–19878.; b) Dong, W.; Xu, X.; Ma, H.; Lei, Y.; Lin, Z.; Zhao, W. Enantioselective Rh-catalyzed hydroboration of silyl enol ethers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 10902–10909.; c) Zhao, W.; Chen, K.-Z.; Li, A.-Z.; Li, B.-J. Remote Stereocenter through Amide-Directed, Rhodium-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of Unactivated Internal Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 13071–13078.

36. Chakrabarty, S.; Takacs, J. M. Synthesis of chiral tertiary boronic esters: phosphonate-directed catalytic asymmetric hydroboration of trisubstituted alkenes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6066–6069.

37. Bochat, A. J.; Shoba, V. M.; Takacs, J. M. Ligand-Controlled Regiodivergent Enantioselective Rhodium-Catalyzed Alkene Hydroboration. *Angew. Chem.*, **2019**, *131*, 9534–9538.

38. a) Ohmura, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. Rhodium- or Iridium-Catalyzed trans-Hydroboration of Terminal Alkynes, Giving (Z)-1-Alkenylboron Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4990–4991.; b) Yamamoto, Y.; Fujikawa, R.; Umemoto, T.; Miyaura, N. Iridium-catalyzed hydroboration of alkenes with pinacolborane. *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 10695–10700.

39. Zhao, H.; Gao, Q.; Zhang, Y.; Zhang, P.; Xu, S. Iridium-Catalyzed γ -Selective Hydroboration of γ -Substituted Allylic Amides. *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 2861–2866.

40. Ding, H.; Gao, W.; Yu, T.; Wang, Z.; Gou, F.; Ding, S. Hydroboration and Diboration of Internal Alkynes under Iridium Catalysis. *J. Org. Chem.*, **2022**, *87*, 1526–1536.
41. Caballero, A.; Sabo-Etienne, S. Ruthenium-catalyzed hydroboration and dehydrogenative borylation of linear and cyclic alkenes with pinacolborane. *Organometallics*, **2007**, *26*, 1191–1195.
42. a) Szyling, J.; Franczyk, A.; Stefanowska, K.; Maciejewski, H.; Walkowiak, J. Recyclable Hydroboration of Alkynes Using RuH@IL and RuH@IL/scCO₂ Catalytic Systems. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 10980–10988.; b) Gunanathan, C.; Hölscher, M.; Pan, F.; Leitner, W. Ruthenium Catalyzed Hydroboration of Terminal Alkynes to Z-Vinylboronates. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 14349–14352.
43. Kisan, S.; Krishnakumar, V.; Gunanathan, C. Ruthenium-catalyzed anti-markovnikov selective hydroboration of olefins. *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 5950–5954.
44. Szyling, J.; Franczyk, A.; Stefanowska, K.; Walkowiak, J. A recyclable Ru(CO)Cl(H)(PPh₃)₃/PEG catalytic system for regio- and stereoselective hydroboration of terminal and internal alkynes. *Adv. Synth. Catal.*, **2018**, *360*, 2966–2974.
45. Xi, Y.; Qi, X.; Pedram, S.; Liu, P.; Hartwig, J. F. Application of trimethylgermyl-substituted bisphosphine ligands with enhanced dispersion interactions to copper-catalyzed hydroboration of disubstituted alkenes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 18213–18222.
46. Jang, W. J.; Kang, B.-N.; Lee, J. H.; Choi, Y. M.; Kim, C.-H.; Yun, J. NHC-copper-thiophene-2-carboxylate complex for the hydroboration of terminal alkynes. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 5249–5252.
47. Gao, D.-W.; Xiao, Y.; Liu, M.; Liu, Z.; Karunananda, M. K.; Chen, J. S.; Engle, K. M. Catalytic, enantioselective synthesis of allenyl boronates. *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 3650–3654.
48. Sang, H. L.; Yu, S.; Ge, S. Copper-catalyzed asymmetric hydroboration of 1, 3-enynes with pinacolborane to access chiral allenylboronates. *Org. Chem. Front.*, **2018**, *5*, 1284–1287.
49. Vijaykumar, G.; Bhunia, M.; Mandal, S. K. A phenalenyl-based nickel catalyst for the hydroboration of olefins under ambient conditions. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 5779–5784.
50. a) Pecak, J.; Fleissner, S.; Veirs, L. F.; Pittenauer, E.; Stöger, B.; Kirchner, K. Synthesis and Catalytic Reactivity of Cobalt Pincer Nitrosyl Hydride Complexes. *Organometallics*, **2021**, *40*, 278–285.; b) Ibrahim, A. D.; Entsminger, S. W.; Fout, A. R. Insights into a chemoselective cobalt catalyst for the hydroboration of alkenes and nitriles. *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 3730–3734.; c) Verma, P. K.; Sethulekshmi, A. S.; Geetharani, K. Markovnikov-Selective Co(I)-Catalyzed Hydroboration of Vinylarenes and Carbonyl Compounds. *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 7840–7845.; d) Feng, X.; Ji, P.; Li, Z.; Drake, T.; Oliveres, P.; Chen, E. Y.; Song, Y.; Wang, C.; Lin, W. Aluminum hydroxide secondary building units in a metal–organic framework support earth-abundant metal catalysts for broad-scope organic transformations. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 3327–3337.; e) Garhwal, S.; Kroeger, A. A.; Thenarukandiyil, R.; Fridman, N.; Karton, A.; de Ruiter, G. Manganese-Catalyzed Hydroboration of Terminal Olefins and Metal-Dependent Selectivity in Internal Olefin Isomerization–Hydroboration. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 494–504.

51. Hu, M.; Tan, B. B.; Ge, S. Enantioselective Cobalt-Catalyzed Hydroboration of Fluoroalkyl-Substituted Alkenes to Access Chiral Fluoroalkylboronates. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 15333–15338.
52. Chen, X.; Cheng, Z.; Lu, Z. Cobalt-catalyzed asymmetric markovnikov hydroboration of styrenes. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 4025–4029.
53. Chen, X.; Cheng, Z.; Lu, Z. Iron-catalyzed, Markovnikov-selective hydroboration of styrenes. *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 969–971.
54. Docherty, J.; Peng, J.; Dominey, A.; Thomas, S. Activation and discovery of earth-abundant metal catalysts using sodium tert-butoxide. *Nat. Chem.*, **2017**, *9*, 595–600.
55. Rami, F.; Bächtle, F.; Plietker, B. Hydroboration of internal alkynes catalyzed by FeH(CO)(NO)(PPh₃)₂: a case of boron-source controlled regioselectivity. *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, *10*, 1492–1497.
56. Nie, K.; Han, Y.; Wang, C.; Cheng, X. Rare-earth metal-catalyzed hydroboration of unsaturated compounds. *Appl. Organomet. Chem.*, **2022**, *36*, e6570.
57. Kanno, S.; Kakiuchi, F.; Kochi, T. Palladium-Catalyzed Hydroboration/Cyclization of 1,*n*-Dienes. *J. Org. Chem.*, **2023**, *88*, 2621–2630.
58. Yamamoto, Y.; Fujikawa, R.; Yamada, A.; Miyaura, N. A regio- and stereoselective platinum (0)-catalyzed hydroboration of allenes controlled by phosphine ligands. *Chem. Lett.*, **1999**, *28*, 1069–1070.
59. a) Wang, Y.; Guan, R.; Sivaguru, P.; Cong, X.; Bi, X. Silver-Catalyzed *anti*-Markovnikov Hydroboration of C–C Multiple Bonds. *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 4035–4038.; b) Pandey, V. K.; Tiwari, C. S.; Rit, A. Silver-Catalyzed Hydroboration of C–X (X= C, O, N) Multiple Bonds. *Org. Lett.*, **2021**, *23*, 1681–1686.
60. Bhattacharjee, J.; Harinath, A.; Bano, K.; Panda, T. K. Highly Chemoselective Hydroboration of Alkynes and Nitriles Catalyzed by Group 4 Metal Amidophosphine–Borane Complexes. *ACS Omega*, **2020**, *5*, 1595–1606.
61. Leyva, A.; Zhang, X.; Corma, A. Chemoselective hydroboration of alkynes vs. alkenes over gold catalysts. *Chem. Commun.*, **2009**, *33*, 4947–4949.
62. a) Jaladi, A. K.; Shin, W. K.; An, D. K. Alkene hydroboration with pinacolborane catalysed by lithium diisobutyl-tert-butoxyaluminum hydride. *RSC Adv.*, **2019**, *9*, 26483–26486.; b) Jaladi, A. K.; Kim, H.; Lee, J. H.; Shin, W. K.; Hwang, H.; An, D. K. Lithium diisobutyl-tert-butoxyaluminum hydride (LDBBA) catalyzed hydroboration of alkynes and imines with pinacolborane. *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 16524–16529.; c) Hobson, K.; Carmalt, C. J.; Bakewell, C. Aluminum Amidinates: Insights into Alkyne Hydroboration. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 10958–10969.; d) Zhang, G.; Wu, J.; Zeng, H.; Neary, M. C.; Devany, M.; Zheng, S.; Dub, P. A. Dearomatization and Functionalization of Terpyridine Ligands Leading to Unprecedented Zwitterionic Meisenheimer Aluminum Complexes and Their Use in Catalytic Hydroboration. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 874–884.

63. Magre, M.; Maity, B.; Falconnet, A.; Cavallo, L.; Ruepling, M. Magnesium-Catalyzed Hydroboration of Terminal and Internal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 7025–7029.
64. Ding, Y.; Liu, X.; Ma, X.; Liu, Y.; Zhong, M.; Li, W.; Yang, Z.; Yang, Y. Synthesis, characterization, and catalytic performance of Aluminum and Tin Compounds with β -diketiminato ligand. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *868*, 55–60.
65. Jaiswal, K.; Groutchik, K.; Bawari, D.; Dobrovetsky, R. An “On-Demand”, Selective Dehydrogenative Borylation or Hydroboration of Terminal Alkynes Using Zn^{2+} -based Catalyt. *ChemCatChem*, **2022**, *14*, e202200004.
66. a) Weber, S.; Zobernig, D.; Stöger, B.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. Hydroboration of Terminal Alkenes and trans-1,2-Diboration of Terminal Alkynes Catalyzed by a Manganese(I) Alkyl Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 24488–24492.; b) Carney, J. R.; Dillon, B. R.; Campbell, L.; Thomas, S. P. Manganese-catalyzed hydrofunctionalization of alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 10620–10624.
67. Jaladi, A. K.; Choi, H. S.; An, D. K. Catalyst-free and solvent-free hydroboration of alkynes. *New J. Chem.*, **2020**, *44*, 13626–13632.
68. Altarejos, J.; Sucunza, D.; Vaquero, J. J.; Carreras, J. Practical Solvent-Free Microwave-Assisted Hydroboration of Alkynes. *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, *2020*, 3024–3029.
69. Hoyt, C. B.; Sarazen, M. L.; Jones, C. W. Hydroboration of substituted alkynes using a solid polymeric carboxylic acid catalyst. *J. Catal.*, **2019**, *369*, 493–500.
70. Ma, H.; Jaladi, A. K.; Lee, J. H.; Kim, T. S.; Shin, W. K.; Hwang, H.; An, D. K. Catalytic hydroboration of aldehydes, ketones, and alkenes using potassium carbonate: a small key to big transformation. *ACS Omega*, **2019**, *4*, 15893–15903.
71. Lawson, J. R.; Wilkins, L. C.; Melen, R. L. Tris (2,4,6-trifluorophenyl) borane: An Efficient Hydroboration Catalyst. *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 10997–11000.
72. Bismuto, A.; Cowley, M. J.; Thomas, S. P. Zwitterion-Initiated Hydroboration of Alkynes and Styrene. *Adv. Synth. Catal.*, **2021**, *363*, 2382–2385.
73. Ang, N. W. J.; Buettner, C. S.; Docherty, S.; Bismuto, A.; Carney, J. R.; Docherty, J. H.; Cowley, M. J.; Thomas, S. P. Borane-catalysed hydroboration of alkynes and alkenes. *Synthesis*, **2018**, *50*, 803–808.
74. Qiu, H.; Lv, K.; Qu, H.; Zhang, X.; Yuan, T.; Yao, W.; Xue, F.; Ma, M. Chemoselective electrocatalytic hydroboration of alkynes with pinacolborane. *J. Mol. Struct.*, **2022**, *1266*, 133463.
75. Xu, L.; Zhang, S.; Li, P. Boron-selective reactions as powerful tools for modular synthesis of diverse complex molecules. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 8848–8858.
76. a) Suzuki, A. Cross-coupling reactions of organoboranes: an easy way to construct C–C bonds (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6722–6737.; b) Suzuki, S.;

Yamamoto, Y. Cross-coupling reactions of organoboranes: an easy method for C–C bonding. *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 894–901; c) NobelPrize.org. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>. Acesso em 06 de abril de 2023.

77. Sandford, C.; Aggarwal, V. K. Stereospecific functionalizations and transformations of secondary and tertiary boronic esters. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 5481–5494.

78. a) Morrison, R. J.; van der Mei, F. W.; Romiti, F.; Hoveyda, A. H. A Catalytic Approach for Enantioselective Synthesis of Homoallylic Alcohols Bearing a Z-Alkenyl Chloride or Trifluoromethyl Group. A Concise and Protecting Group-Free Synthesis of Mycothiazole. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 436–447.; b) Umemiya, S.; Terada, M. Catalytic Enantioselective Allylation of Acetylenic Aldehydes by Chiral Phosphoric Acid/Transition Metal Cooperative Catalysis: Formal Synthesis of Fostriecin. *Org. Lett.*, **2021**, *23*, 3767–3771.; c) Verma, K.; Zang, T.; Penning, T. M.; Trippier, P. C. Potent and Highly Selective Aldo–Keto Reductase 1C3 (AKR1C3) Inhibitors Act as Chemotherapeutic Potentiators in Acute Myeloid Leukemia and T-Cell Acute Lymphoblastic Leukemia. *J. Med. Chem.*, **2019**, *62*, 3590–3616.

79. Fiorito, D.; Keskin, S.; Bateman, J. M.; George, M.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. Stereocontrolled total synthesis of bastimolide B using iterative homologation of boronic esters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 7995–8001.

80. Yu, W.; Tong, L.; Selyutin, O.; Chen, L.; Hu, B.; Zhong, B.; Hao, J.; Ji, T.; Zan, S.; Yin, J.; Ruck, R. T.; Curry, S.; McMonagle, P.; Agrawal, S.; Rokosz, L.; Carr, D.; Ingravallo, P.; Bystol, K.; Lahser, F.; Liu, R.; Chen, S.; Feng, K.; Cartwright, M.; Asante-Appiah, E.; Kozlowski, J. A. Discovery of MK-6169, a potent pan-genotype hepatitis C virus NS5A inhibitor with optimized activity against common resistance-associated substitutions. *J. Med. Chem.*, **2018**, *61*, 3984–4003.

81. Hughes, D. L. Applications of Flow Chemistry in Drug Development: Highlights of Recent Patent Literature. *Org. Process Res. Dev.*, **2018**, *22*, 13–20.

82. De Koning, P. D.; McAndrew, D.; Moore, R.; Moses, I. B.; Boyles, D. C.; Kissick, K.; Stanchina, C. L.; Cuthbertson, T.; Kamatani, A.; Rahman, L.; Rodriguez, R.; Urbina, A.; Sandoval, A.; Rose, P. R. Fit-for-Purpose Development of the Enabling Route to Crizotinib (PF-02341066). *Org. Process Res. Dev.*, **2011**, *15*, 1018–1026.

83. Popov, I. V.; Görne, A. L.; Tchougréeff, A. L.; Dronskowski, R. Relative stability of diamond and graphite as seen through bonds and hybridizations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 10961–10969.

84. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, **1985**, *318*, 162–163.

85. NobelPrize.org. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1996/press-release/>. Acesso em 06 de abril de 2023.

86. a) Lijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **1991**, *354*, 56–58.; b) Ajayan, P. M.; Lijima, S. Smallest carbon nanotube. *Nature*, **1992**, *358*, 23.

- 87.** Dai, L.; Mau, A. W. Controlled Synthesis and Modification of Carbon Nanotubes and C₆₀: Carbon Nanostructures for Advanced Polymeric Composite Materials. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 899-913.
- 88.** Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? *Quim. Nova*, **2013**, *36*, 1533–1539.
- 89.** Bönnemann, H.; Richards, R. M. Nanoscopic metal particles– synthetic methods and potential applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *2001*, 2455–2480.
- 90.** Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. The Lycurgus cup—a roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, **2007**, *40*, 270–277.
- 91.** Astruc, D. Introduction: nanoparticles in catalysis. *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 461–463.
- 92.** a) Faraday, M. The Bakerian Lecture. –Experimental relations of gold (and other metals) to light *Philos. Trans.*, **1857**, *147*, 145–181.; b) Tweney, R. D. Discovering discovery: How Faraday found the first metallic colloid. *Perspect. Sci.*, **2006**, *14*, 97–121.
- 93.** Jamkhande, P. G.; Ghule, N. W.; Bamer, A. H.; Kalaskar, M. G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, **2019**, *53*, 101174.
- 94.** Nath, S.; Jana, S.; Pradhan, M.; Pal, T. Ligand-stabilized metal nanoparticles in organic solvent. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, *341*, 333–352.
- 95.** Ndolomingo, M. J.; Bingwa, N.; Meijboom, R. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. *J. Mater. Sci.*, **2020**, *55*, 6195–6241.
- 96.** Loza, K.; Heggen, M.; Epple, M. Synthesis, structure, properties, and applications of bimetallic nanoparticles of noble metals. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*, 1909260.
- 97.** de Souza Filho, A. G.; Fagan, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 1695–1703.
- 98.** Yan, Y.; Miao, J.; Yang, Z.; Xiao, F.-X.; Yang, H. B.; Liu, B.; Yang, Y. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 3295–3346.
- 99.** Rahman, G. M. A.; Guldi, D. M.; Zambon, E.; Pasquato, L.; Tagmatarchis, N.; Prato, M. Dispersable carbon nanotube/gold nanohybrids: evidence for strong electronic interactions. *Small*, **2005**, *1*, 527–530.
- 100.** Wu, B.; Kuang, Y.; Zhang, X.; Chen, J. Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: synthesis and applications. *Nano Today*, **2011**, *6*, 75–90.
- 101.** John, J.; Gravel, E.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. Advances in carbon nanotube-noble metal catalyzed organic transformations. *Nanotechnol. Rev.*, **2012**, *1*, 515–539.

- 102.** John, J.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Gacoin, T.; Doris, E. Catalytic oxidation of silanes by carbon nanotube–gold nanohybrids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7533–7536.
- 103.** a) Shah, N.; Gravel, E.; Jawale, D. V.; Doris, E.; Namboothiri, I. N. N. Carbon Nanotube–Gold Nanohybrid Catalyzed N-Formylation of Amines by using Aqueous Formaldehyde. *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 2201–2205.; b) Jawale, D. V.; Gravel, E.; Villemin, E.; Shah, N.; Geertsen, V.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. Co-catalytic oxidative coupling of primary amines to imines using an organic nanotube–gold nanohybrid. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 15251–15254.; c) Jawale, D. V.; Gravel, E.; Boudet, C.; Shah, N.; Geertsen, V.; Li, H.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. Selective conversion of nitroarenes using a carbon nanotube–ruthenium nanohybrid *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 1739–1742.; d) Jawale, D. V.; Gravel, E.; Shah, N.; Dauvois, V.; Li, H.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. Cooperative Dehydrogenation of N-Heterocycles Using a Carbon Nanotube–Rhodium Nanohybrid. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 7039–7042.; e) Prakash, P.; De Masi, D.; Geertsen, V.; Miserque, F.; Li, H.; Namboothiri, I. N. N.; Gravel, E.; Doris, E. Selective Conversion of Nitroarenes to N-Aryl Hydroxylamines Catalysed by Carbon-Nanotube-Supported Nickel (II) Hydroxide. *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 5891–5894.
- 104.** Kumar, R.; Gravel, E.; Hagège, A.; Li, H.; Jawale, D. V.; Verma, D.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. Carbon nanotube–gold nanohybrids for selective catalytic oxidation of alcohols. *Nanoscale*, **2013**, *5*, 6491–6497.
- 105.** Gope, E.; Gravel, E.; Doris, E. Direct aerobic oxidation of alcohols into esters catalyzed by carbon nanotube–gold nanohybrids. *Nanoscale Adv.*, **2019**, *1*, 1181–1185.
- 106.** Jawale, D. V.; Gravel, E.; Boudet, C.; Shah, N.; Geertsen, V.; Li, H.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. Room temperature Suzuki coupling of aryl iodides, bromides, and chlorides using a heterogeneous carbon nanotube-palladium nanohybrid catalyst. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 2388–2392.
- 107.** Prakash, P.; Kumar, R. A.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Gravel, E.; Doris, E. Carbon nanotube–copper ferrite-catalyzed aqueous 1, 3-dipolar cycloaddition of in situ-generated organic azides with alkynes. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 3644–3647.
- 108.** Jardim, G. A. M.; Bozzi, I. A. O.; Oliveira, W. X.; Mesquita-Rodrigues, C.; Menna-Barreto, R. F. S.; Kumar, R. A.; Gravel, E.; Doris, E.; Braga, A. L.; da Silva Júnior, E. N. Copper complexes and carbon nanotube–copper ferrite-catalyzed benzenoid A-ring selenation of quinones: an efficient method for the synthesis of trypanocidal agents. *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 13751–13763.
- 109.** Prakash, P.; Gravel, E.; Nguyen, D.-V.; Namboothiri, I. N. N.; Doris, E. Direct and Co-catalytic Oxidation of Hydroxylamines to Nitrones Promoted by Rhodium Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes. *ChemCatChem.*, **2017**, *9*, 2091–2094.
- 110.** Carvalho, R. L.; Jardim, G. A. M.; Santos, A. C. C.; Araujo, M. H.; Oliveira, W. X. C.; Bombaça, A. C. S.; Menna-Barreto, R. F. S.; Gopi, E.; Gravel, E.; Doris, E.; da Silva Júnior, E. N. Combination of Aryl Diselenides/Hydrogen Peroxide and Carbon-Nanotube/Rhodium Nanohybrids for Naphthol Oxidation: An Efficient Route towards Trypanocidal Quinones. *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 15227–15235.

- 111.** Almeida, R. G.; Carvalho, R. L.; Nunes, M. P.; Gomes, R. S.; Pedrosa, L. F.; Simone, C. A.; Gopi, E.; Geertsen, V.; Gravel, E.; Doris, E.; da Silva Júnior, E. N. Carbon nanotube–ruthenium hybrid towards mild oxidation of sulfides to sulfones: efficient synthesis of diverse sulfonyl compounds. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 2742–2748.
- 112.** Basu, P.; Prakash, P.; Gravel, E.; Shah, N.; Bera, K.; Doris, E.; Namboothiri, I. N. N. Carbon Nanotube–Ruthenium Hybrids for the Partial Reduction of 2-Nitrochalcones: Easy Access to Quinoline *N*-Oxides. *ChemCatChem.*, **2016**, *8*, 1298–1302.
- 113.** Jawale, D. V.; Geertsen, V.; Miserque, F.; Berthault, P.; Gravel, E.; Doris, E. Solvent-free hydrosilylation of alkenes and alkynes using recyclable platinum on carbon nanotubes. *Green Chem.*, **2021**, *23*, 815–820.
- 114.** Jawale, D. V.; Kouatchou, J. A. T.; Fossard, F.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Gravel, E.; Doris, E. Catalytic hydrothiolation of alkenes and alkynes using bimetallic RuRh nanoparticles on carbon nanotubes. *Green Chem.*, **2022**, *24*, 1231–1237.
- 115.** Jawale, D. V.; Fossard, F.; Miserque, F.; Geertsen, V.; Doris, E.; Gravel, E. Bimetallic ruthenium–rhodium particles supported on carbon nanotubes for the hydrophosphinylation of alkenes and alkynes. *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, *12*, 4983–4987.
- 116.** a) Mackiewicz, N.; Surendran, G.; Remita, H.; Keita, B.; Zhang, G.; Nadjo, L.; Hagège, A.; Doris, E.; Mioskowski, C. Supramolecular self-assembly of amphiphiles on carbon nanotubes: a versatile strategy for the construction of CNT/metal nanohybrids, application to electrocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8110–8111.; b) Khiar, N.; Leal, M. P.; Baati, R.; Ruhlmann, C.; Mioskowski, C.; Schultz, P.; Fernández, I. Tailoring carbon nanotube surfaces with glyconanorings: new bionanomaterials with specific lectin affinity. *Chem. Commun.*, **2009**, *2009*, 4121–4123.; c) Richard, C.; Balavoine, F.; Schultz, P.; Ebbesen, T. W.; Mioskowski, C. Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes. *Science*, **2003**, *300*, 775–778.
- 117.** a) Thauvin, C.; Rickling, S.; Schultz, P.; Célia, H.; Meunier, S.; Mioskowski, C. Carbon nanotubes as templates for polymerized lipid assemblies. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 743–748.; b) Contal, E.; Morère, A.; Thauvin, C.; Perino, A.; Meunier, S.; Mioskowski, C.; Wagner, A. Photopolymerized lipids self-assembly for the solubilization of carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 5718–5722.
- 118.** a) Ahn, D. J.; Kim, J.-M. Fluorogenic polydiacetylene supramolecules: immobilization, micropatterning, and application to label-free chemosensors. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 805–816.; b) Okawa, Y.; Aono, M. Linear chain polymerization initiated by a scanning tunneling microscope tip at designated positions. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 2317–2322.
- 119.** Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico: 4,4,5,5-Tetrametil-1,3,2-dioxaborolano. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/aldrich/655856>. Acesso em 18 de abril de 2023.
- 120.** Zhu, Y.; Jang, S. H. A.; Tham, Y. H.; Algin, O. B.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S. An Efficient and Recyclable Catalytic System Comprising Nano-Iridium(0) and a Pyridinium Salt of *nido*-Carboranyldiphosphine for the Synthesis of One-Dimensional Boronate Esters via Hydroboration Reaction. *Organometallics*, **2012**, *31*, 2589–2596.

- 121.** Anaissi-Afonso, L.; Oramas-Royo, S.; Ayra-Plasencia, J.; Martín-Rodríguez, P.; García-Luis, J.; Lorenzo-Castrillejo, I.; Fernández-Pérez, L.; Estévez-Braun, A.; Machín, F. Lawsone, Juglone, and β -Lapachone Derivatives with Enhanced Mitochondrial-Based Toxicity. *ACS Chem. Biol.*, **2018**, *13*, 1950–1957.
- 122.** Elian, C.; Brezová, V.; Sautrot-Ba, P.; Breza, M.; Versace, D.- L. Lawsone Derivatives as Efficient Photopolymerizable Initiators for Free-Radical, Cationic Photopolymerizations, and Thiol–Ene Reactions. *Polymers*, **2021**, *13*, 2015.
- 123.** Shriver, D.; Atkins, P. *Química Inorgânica*, **2011**, 5^a ed., 693.
- 124.** Tamang, S. R.; Bedi, D.; Shafiei-Haghighi, S.; Smith, C. R.; Crawford, C.; Findlater, M. Cobalt-catalyzed hydroboration of alkenes, aldehydes, and ketones. *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 6695–6700.
- 125.** Poitras, A. M.; Oliemuller, L. K.; Hatzis, G. P.; Thomas, C. M. Highly Selective Hydroboration of Terminal Alkenes Catalyzed by a Cobalt Pincer Complex Featuring a Central Reactive N-Heterocyclic Phosphido Fragment. *Organometallics*, **2021**, *40*, 1025–1031.
- 126.** Zhang, L.; Peng, D.; Leng, X.; Huang, Z. Iron-Catalyzed, Atom-Economical, Chemo- and Regioselective Alkene Hydroboration with Pinacolborane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 3676–3680.
- 127.** Pang, M.; Wu, C.; Zhuang, X.; Zhang, F.; Su, M.; Tong, Q.; Tung, C.-H.; Wang, W. Addition of a B–H Bond across an Amido–Cobalt Bond: Co^{II} –H-Catalyzed Hydroboration of Olefins. *Organometallics*, **2018**, *37*, 1462–1467.
- 128.** Ruddy, A. J.; Sydora, O. L.; Small, B. L.; Stradiotto, M.; Turculet, L. (N-Phosphinoamidinate)cobalt-Catalyzed Hydroboration: Alkene Isomerization Affords Terminal Selectivity. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 13918–13922.
- 129.** Shegavi, M. L.; Agarwal, A.; Bose, S. K. Efficient synthesis of alkylboronic esters via magnetically recoverable copper nanoparticle-catalyzed borylation of alkyl chlorides and bromides. *Green Chem.*, **2020**, *22*, 2799–2803.
- 130.** Ogawa, T.; Ruddy, A. J.; Sydora, O. L.; Stradiotto, M.; Turculet, L. Cobalt- and Iron-Catalyzed Isomerization–Hydroboration of Branched Alkenes: Terminal Hydroboration with Pinacolborane and 1,3,2-Diazaborolanes. *Organometallics*, **2017**, *36*, 417–423.
- 131.** Bismuto, A.; Cowley, M. J.; Thomas, S. P. Aluminum-catalyzed hydroboration of alkenes. *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 2001–2005.
- 132.** Yang, C.-T.; Zhang, Z.-Q.; Tajuddin, H.; Wu, C.-C.; Liang, J.; Liu, J.-H.; Fu, Y.; Czyzewska, M.; Steel, P. G.; Marder, T. B.; Liu, L. Alkylboronic esters from copper-catalyzed borylation of primary and secondary alkyl halides and pseudohalides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 528–532.

APÊNDICE A – Espectros de RMN

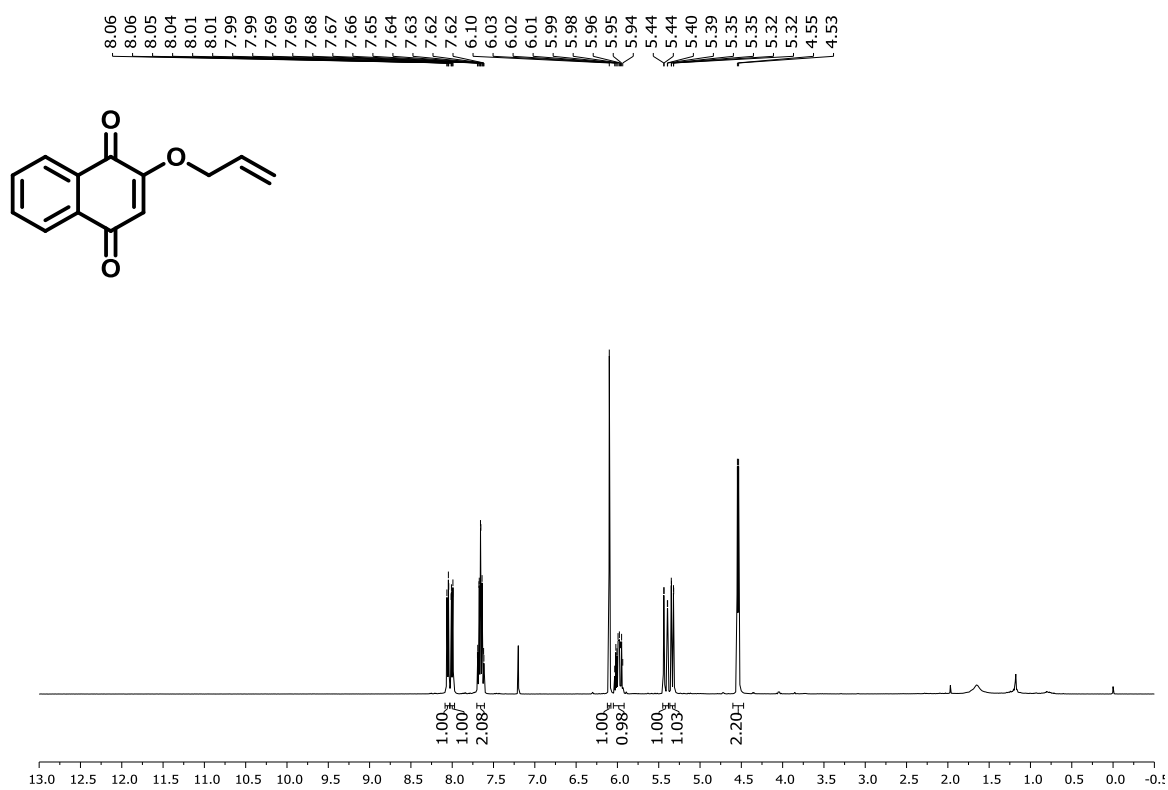


Figura A1. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 104.

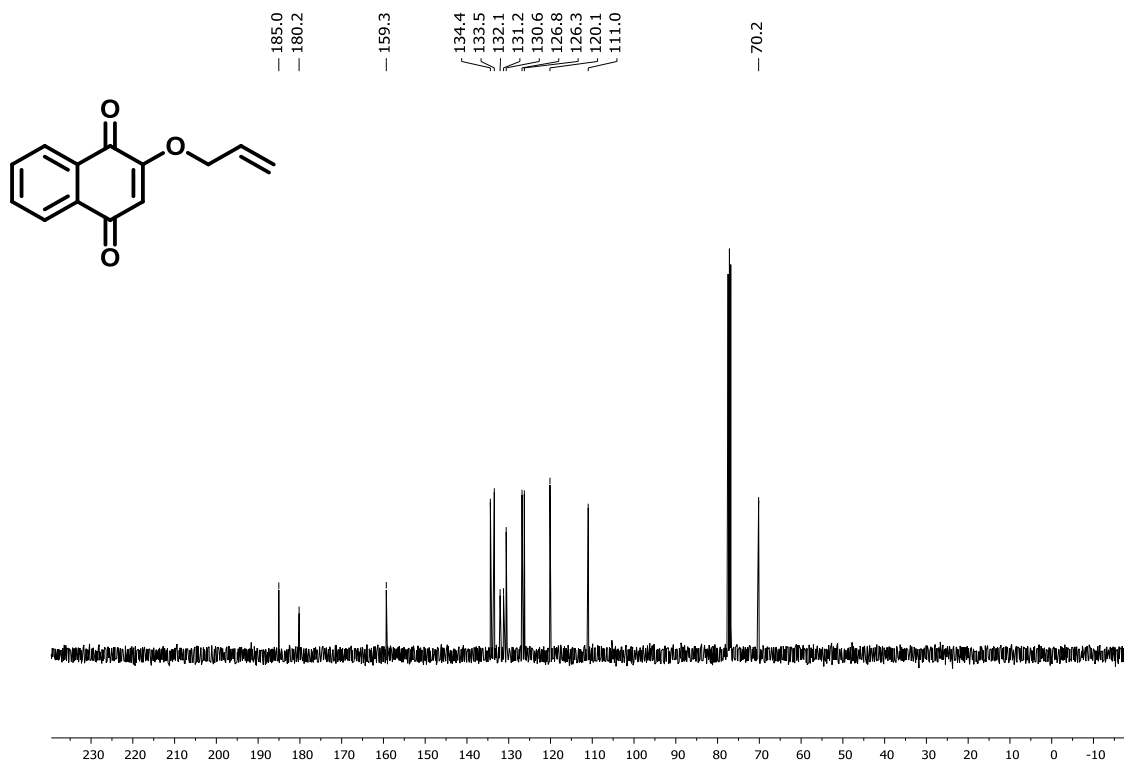


Figura A2. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto 104.

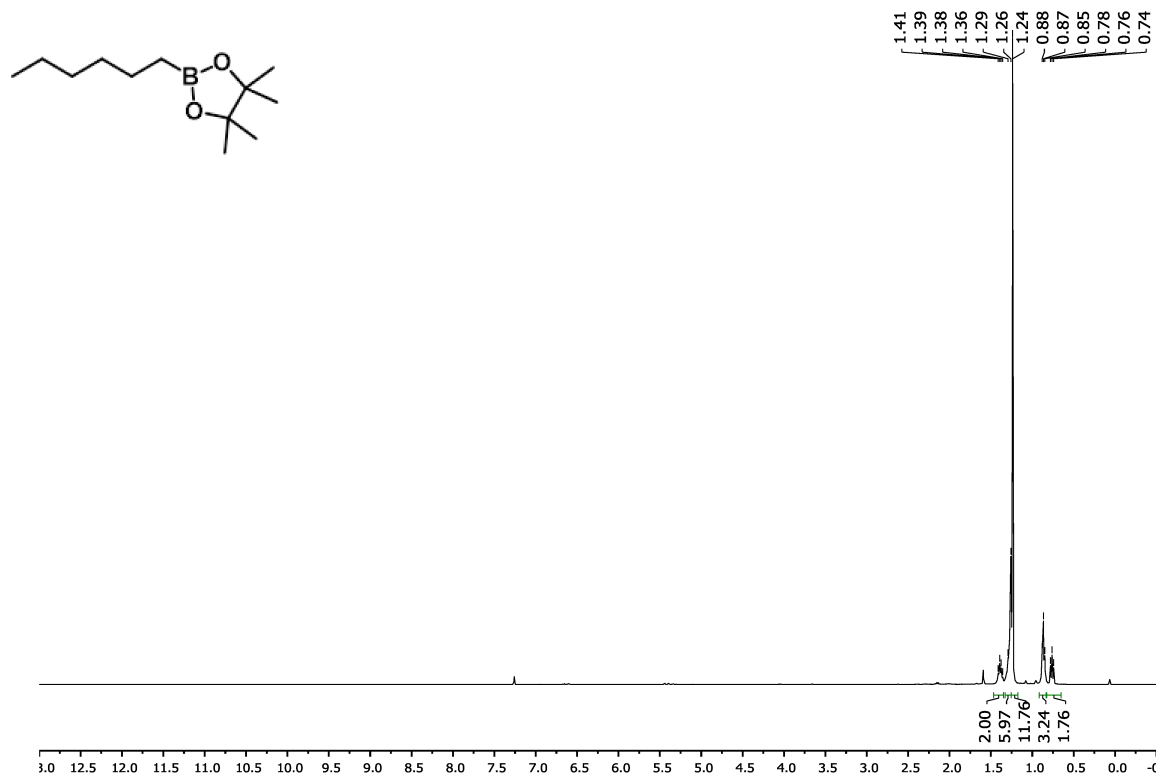


Figura A3. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 5a.

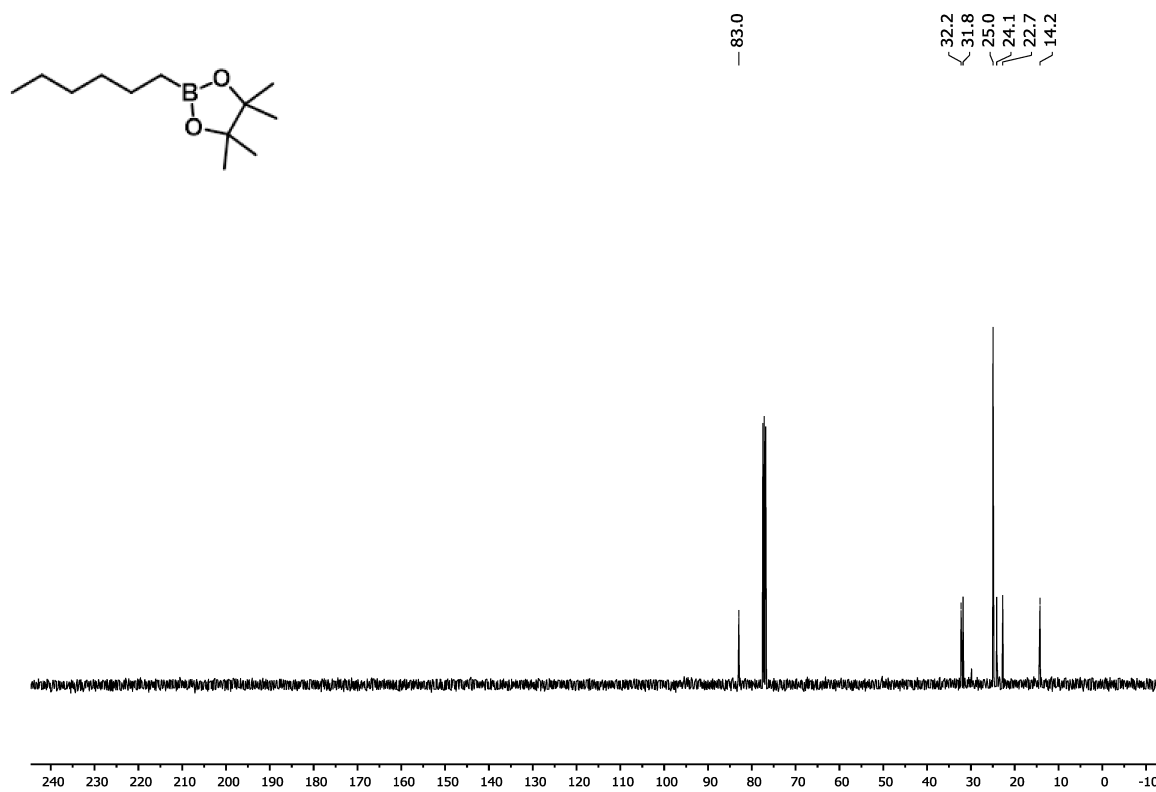


Figura A4. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto 5a.

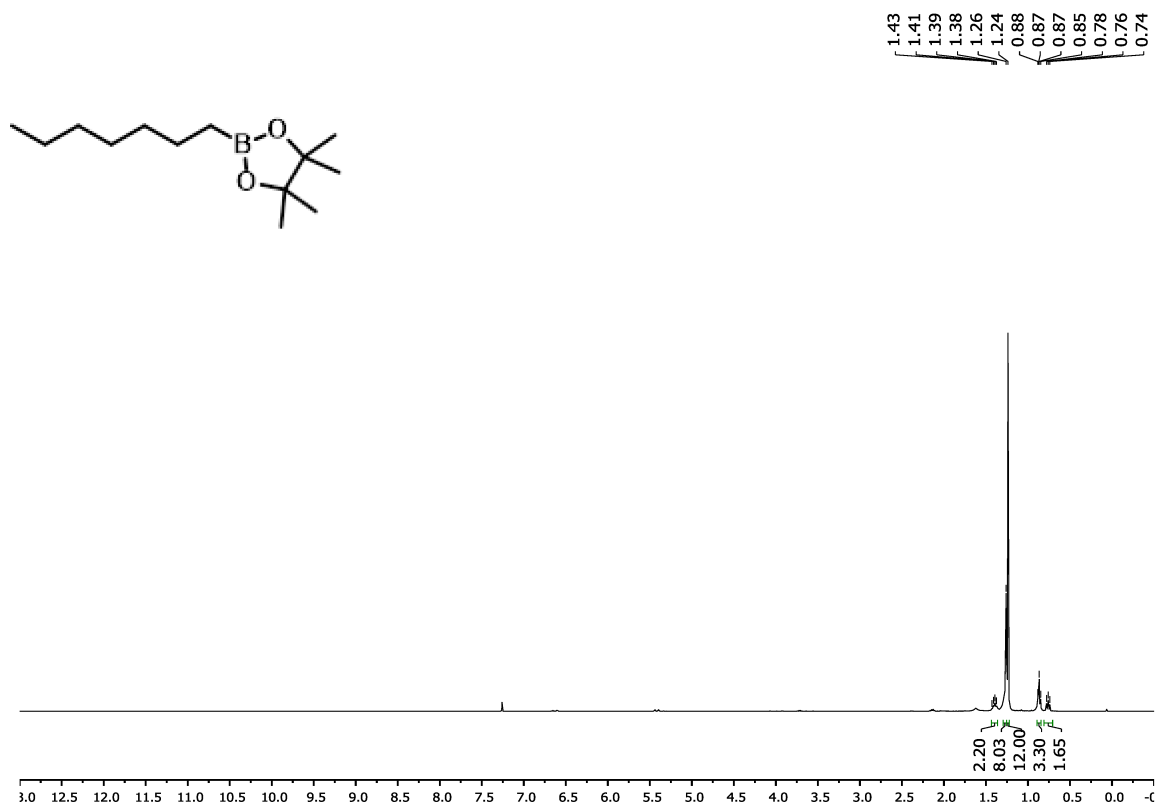


Figura A5. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5b**.

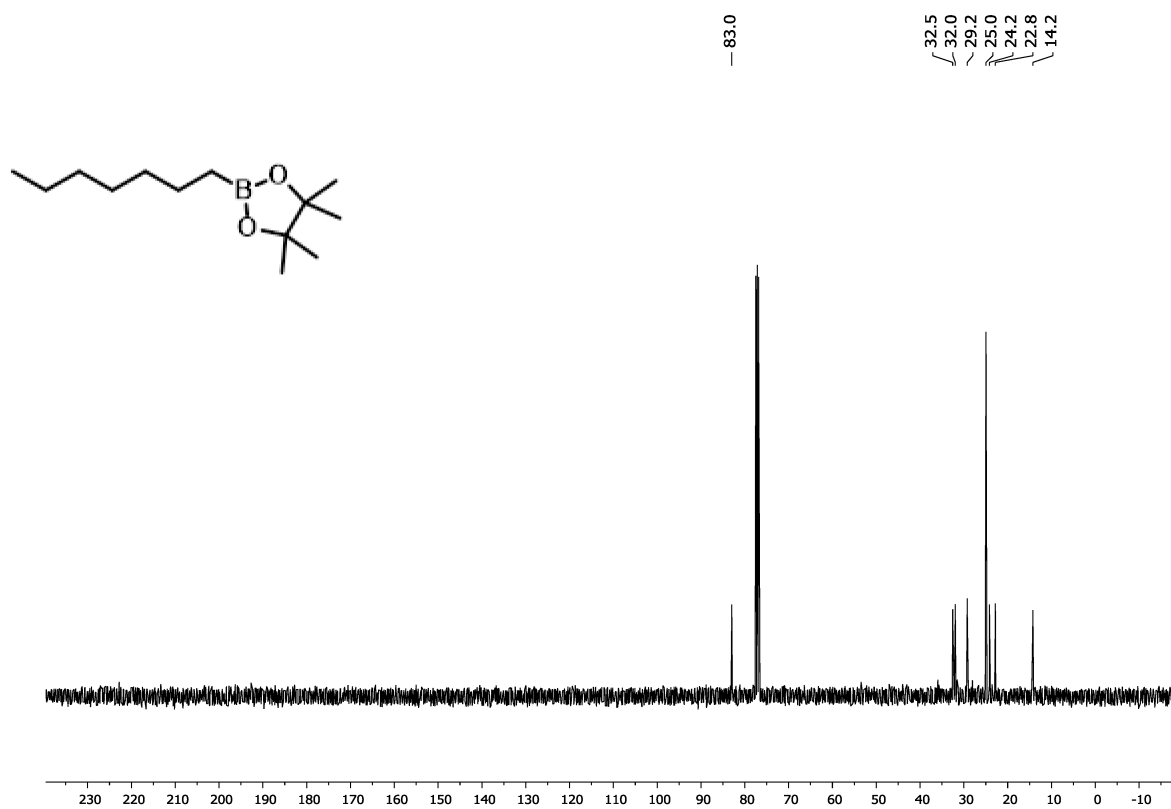


Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **5b**.

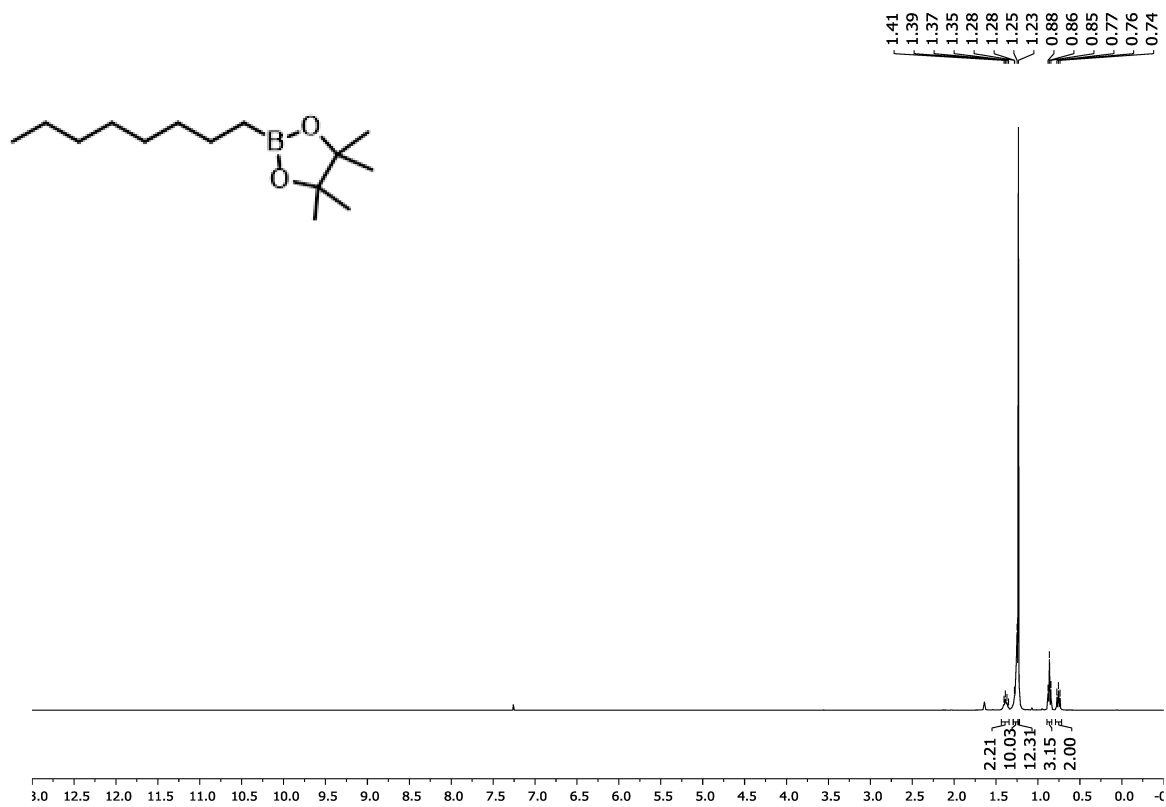


Figura A7. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **5c**.

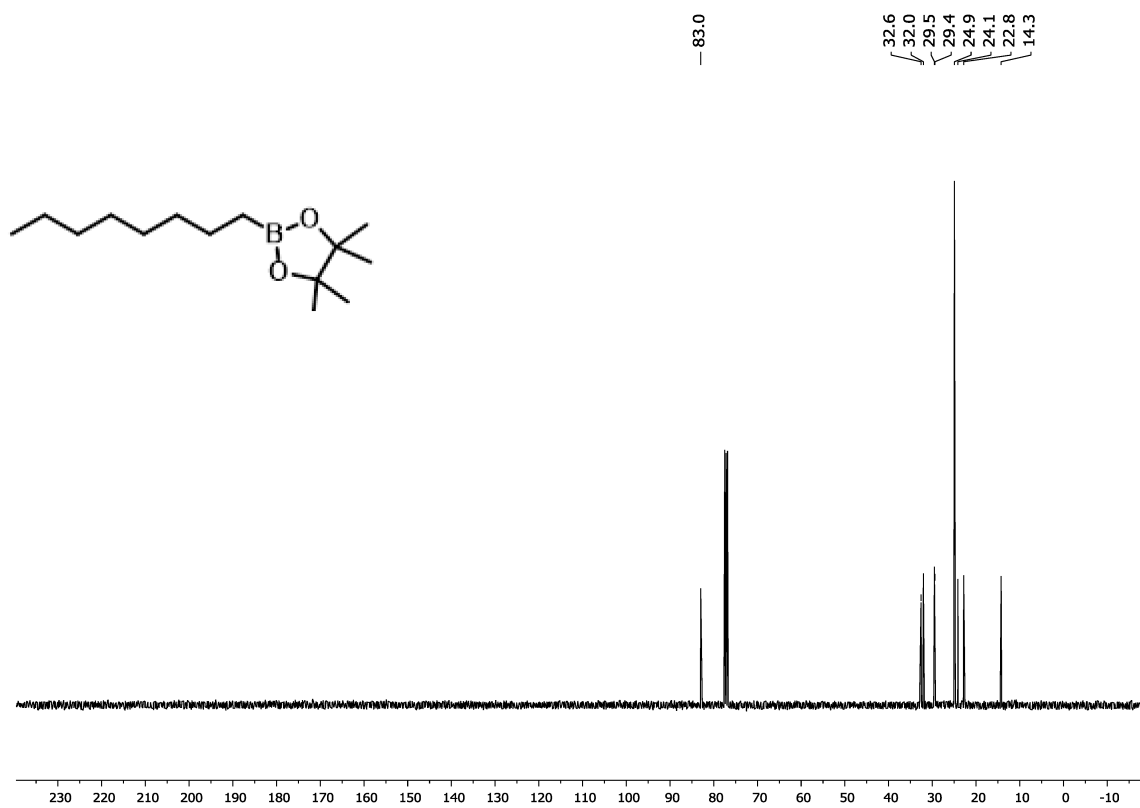


Figura A8. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **5c**.

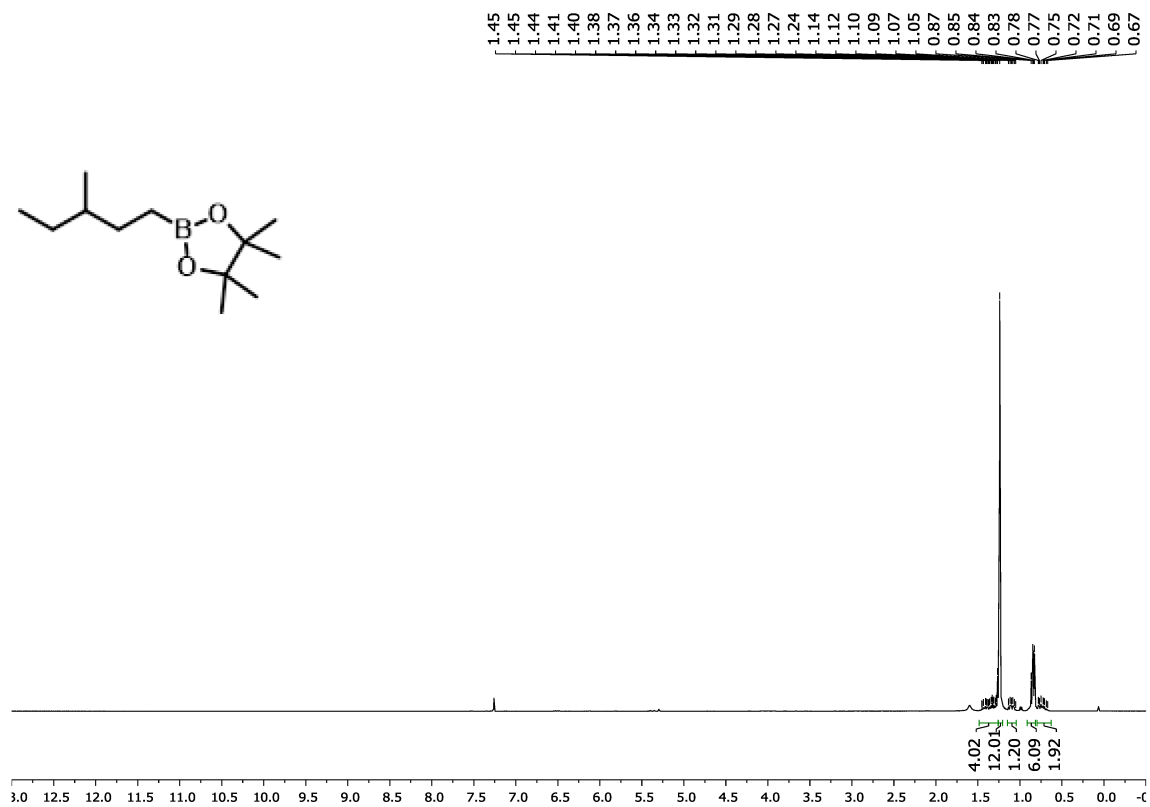


Figura A9. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 5d.

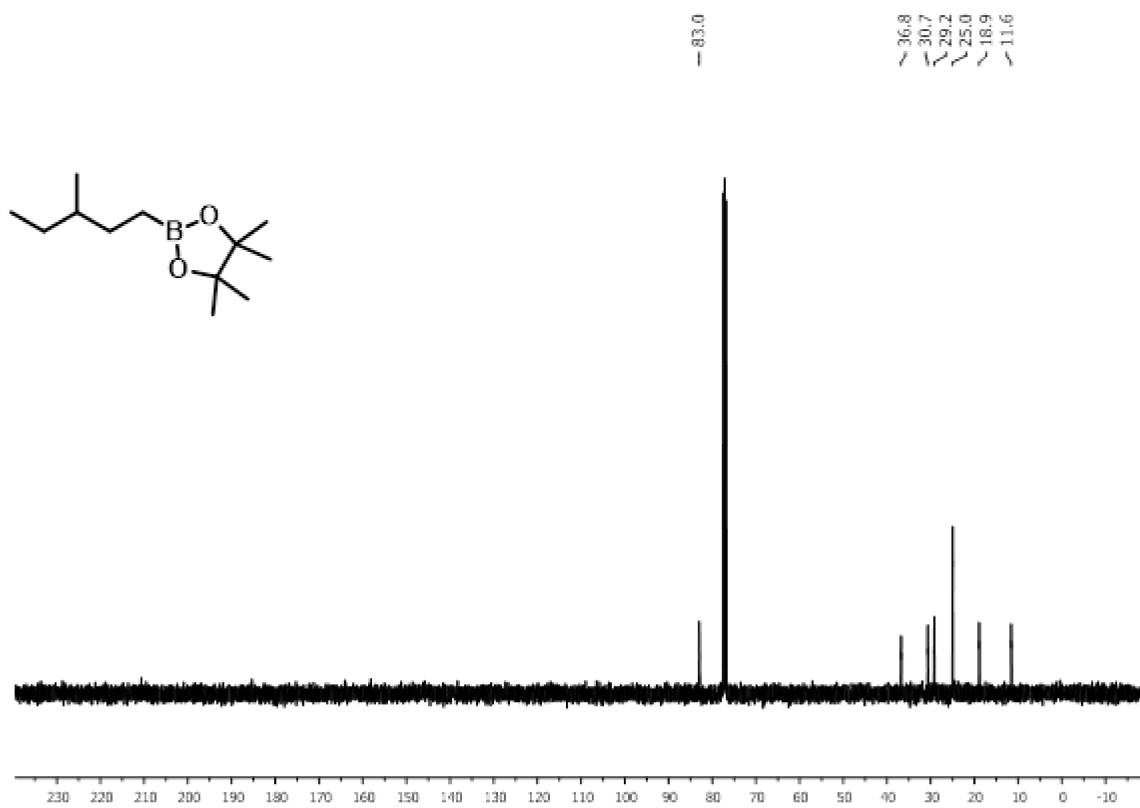


Figura A10. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto 5d.

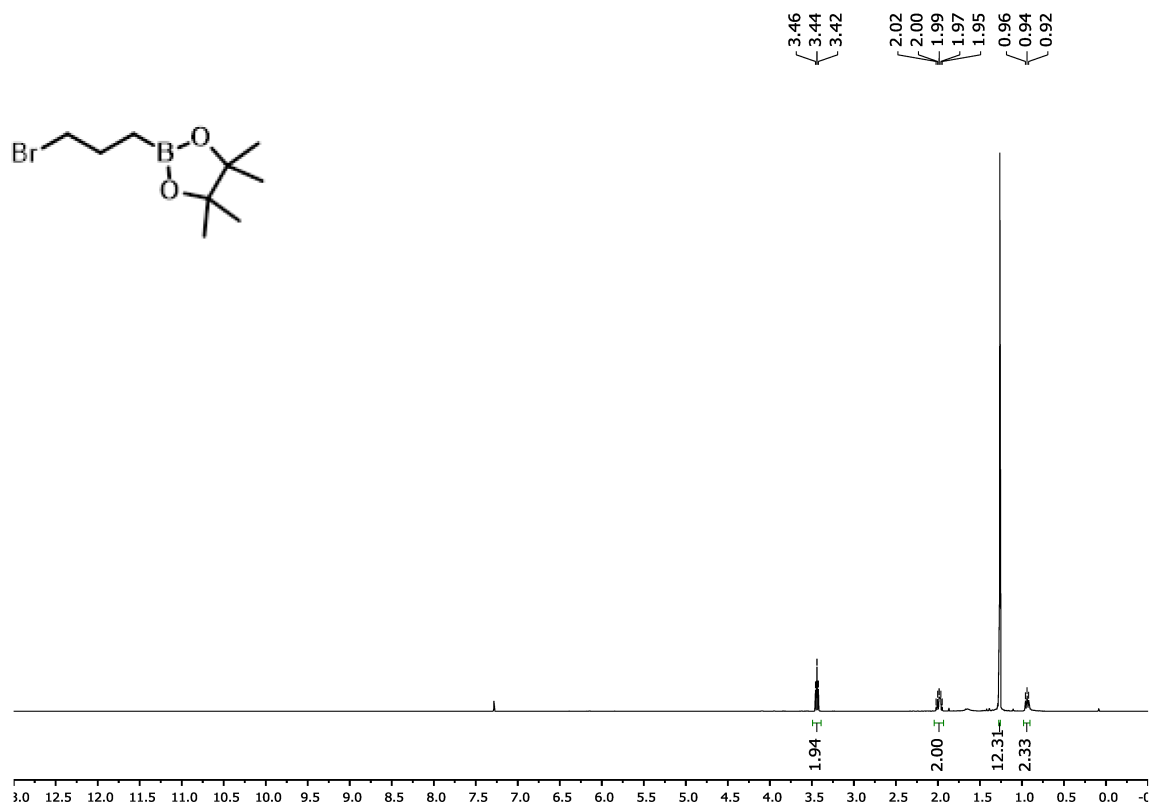


Figura A11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5e**.

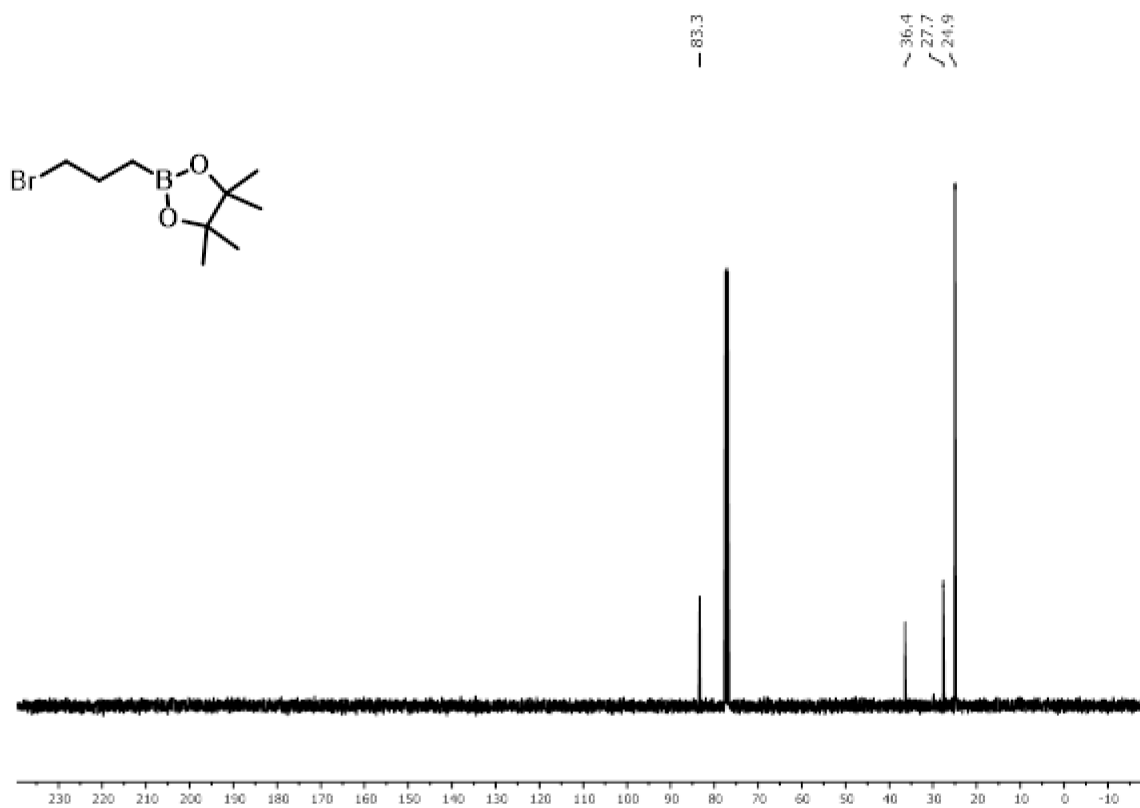


Figura A12. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **5e**.

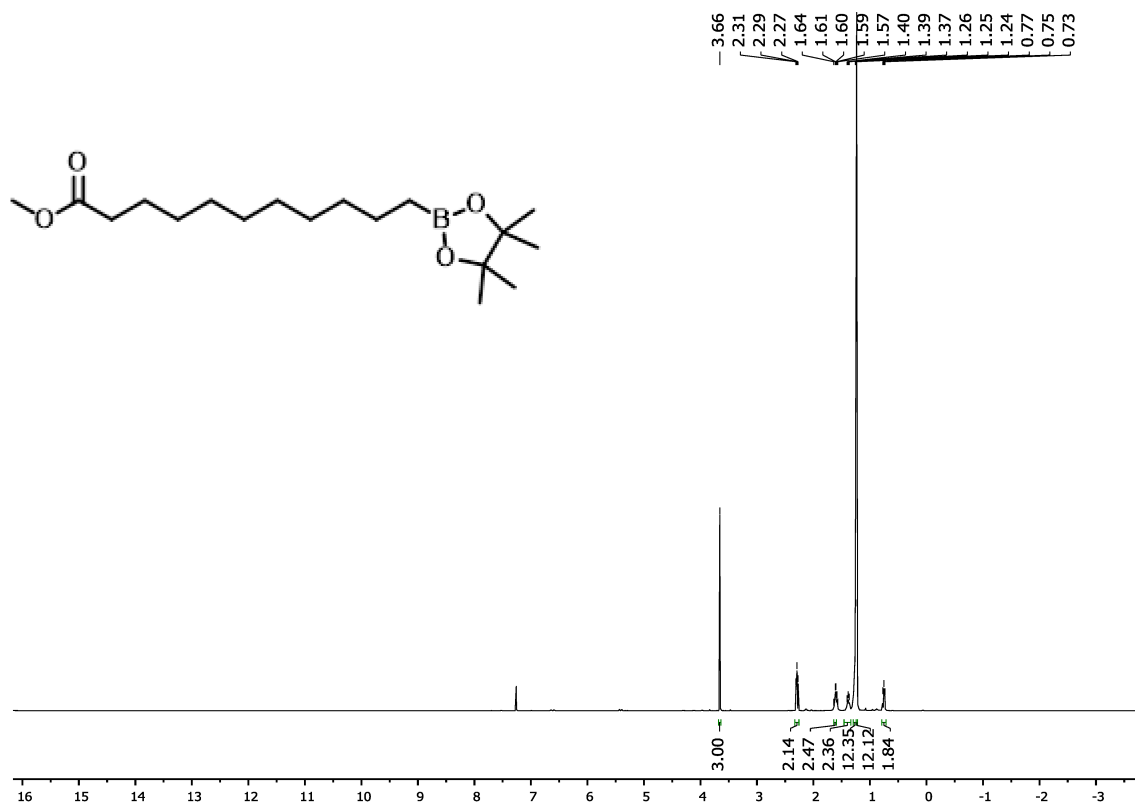


Figura A13. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5f.

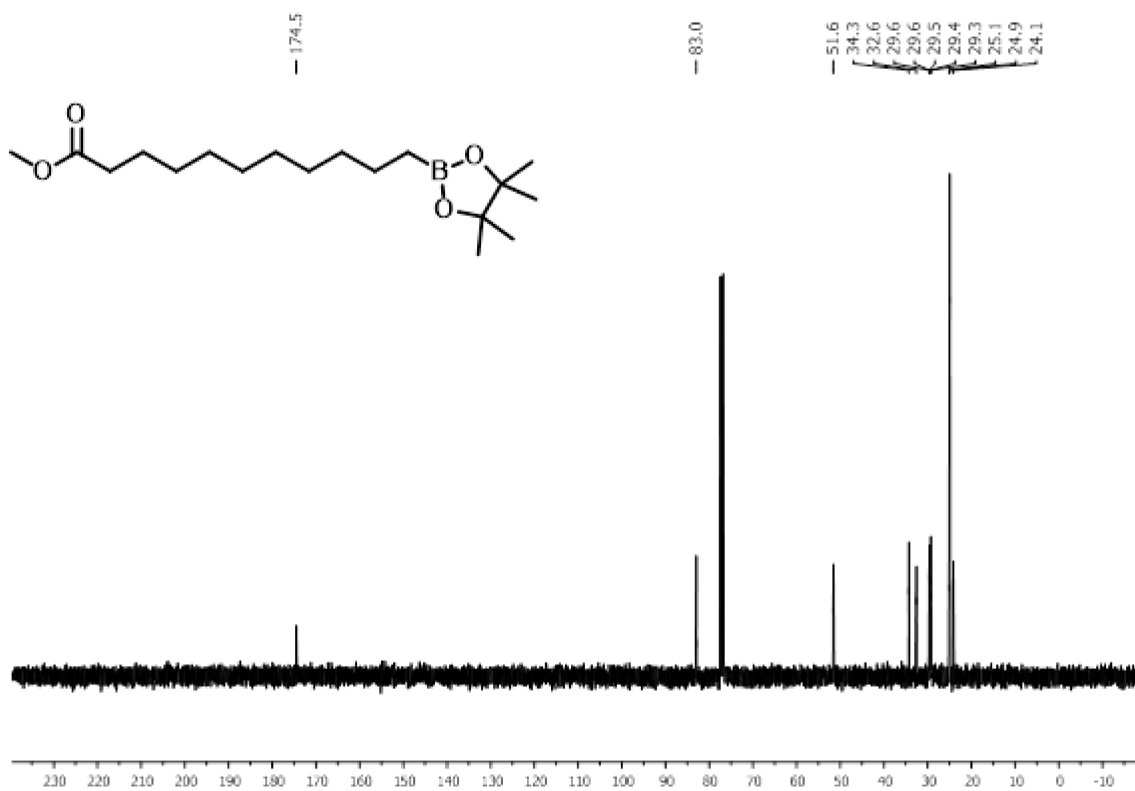


Figura A14. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 5f.



Figura A15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5g**.

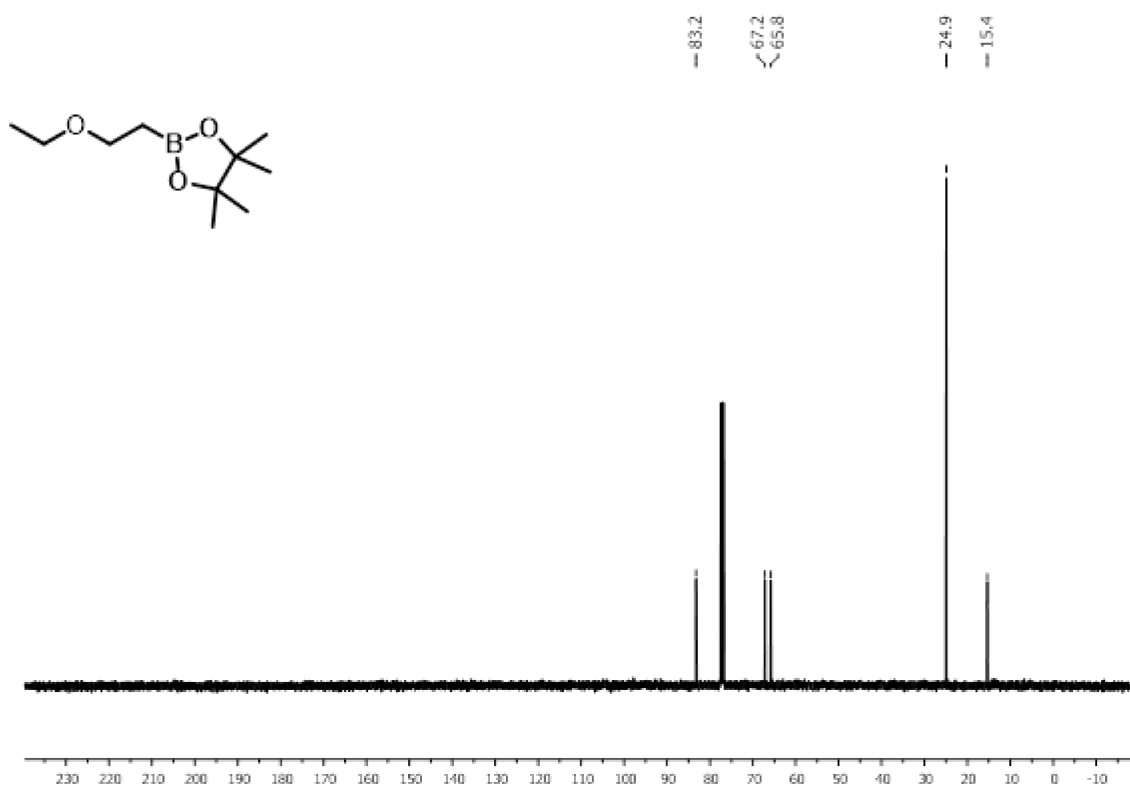


Figura A16. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **5g**.

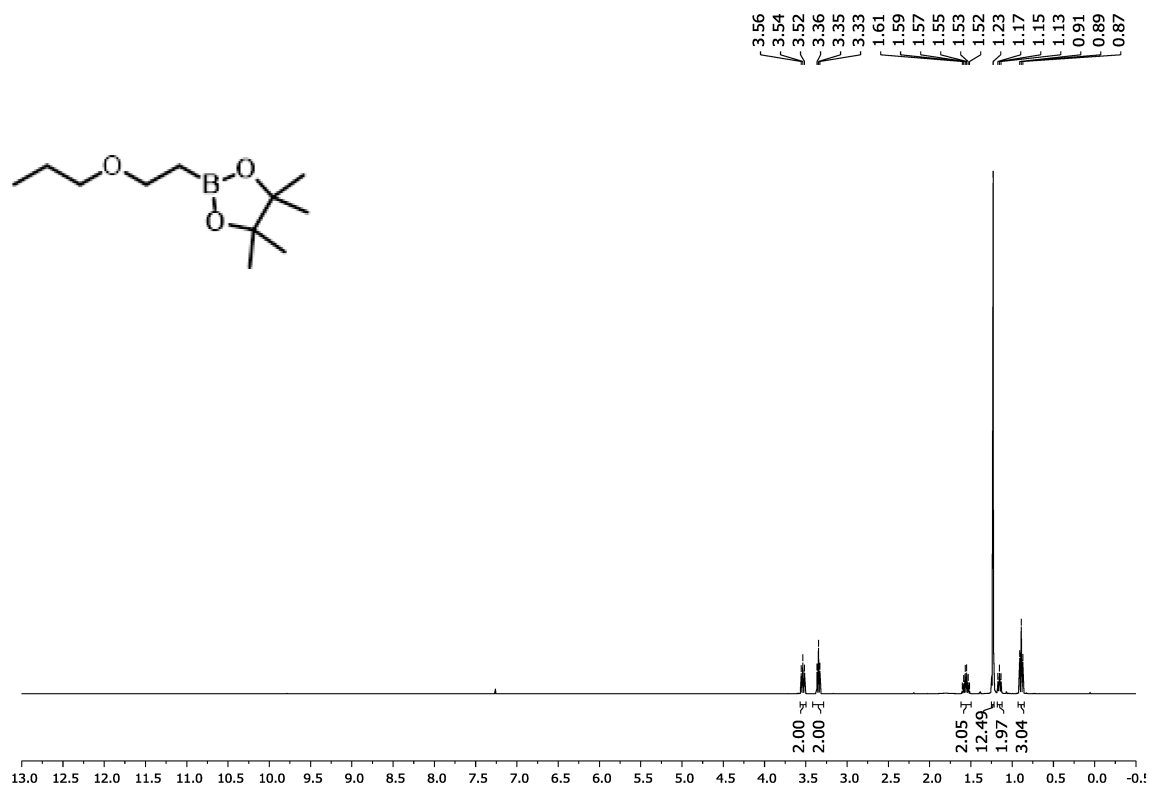


Figura A17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5h**.

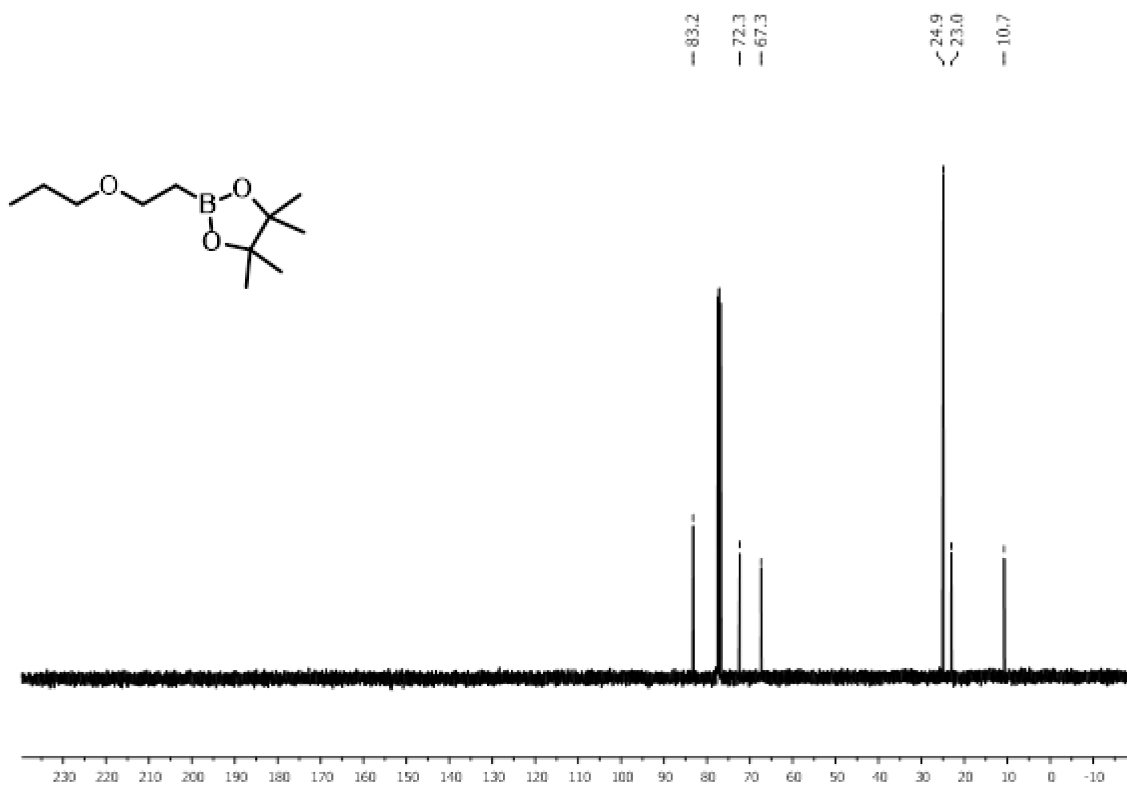


Figura A18. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **5h**.

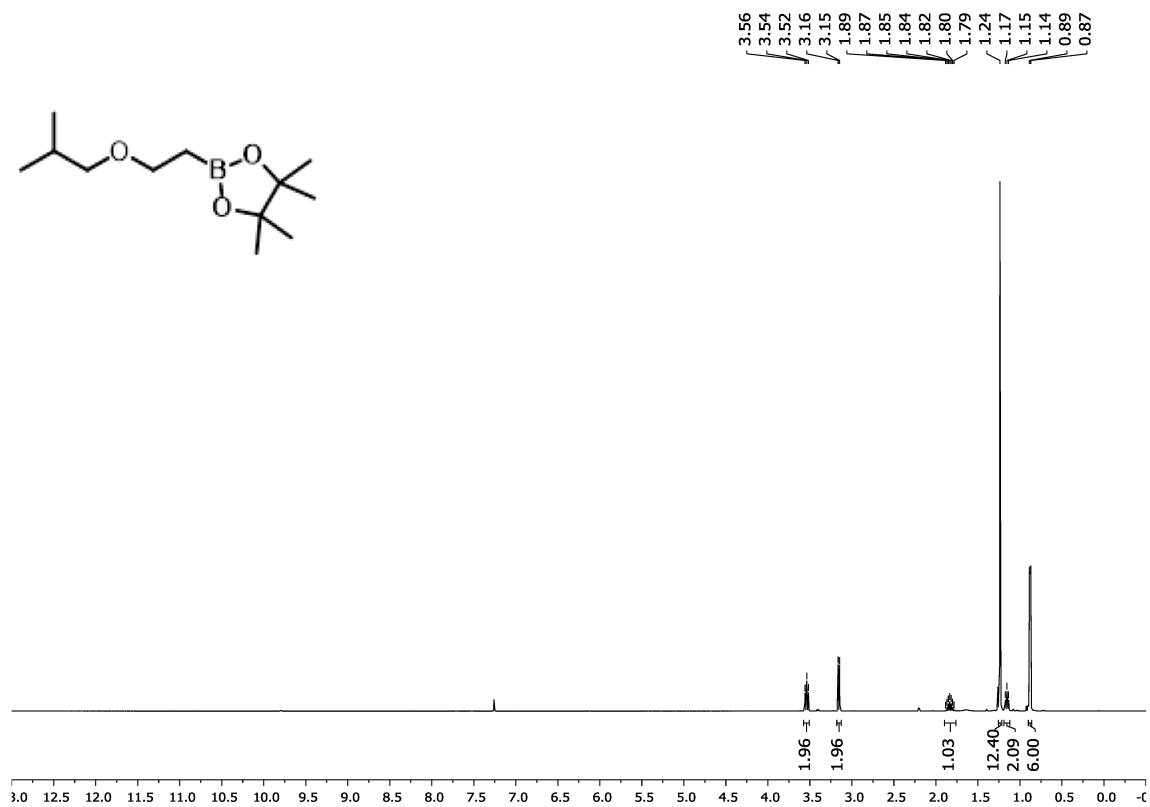


Figura A19. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5i**.

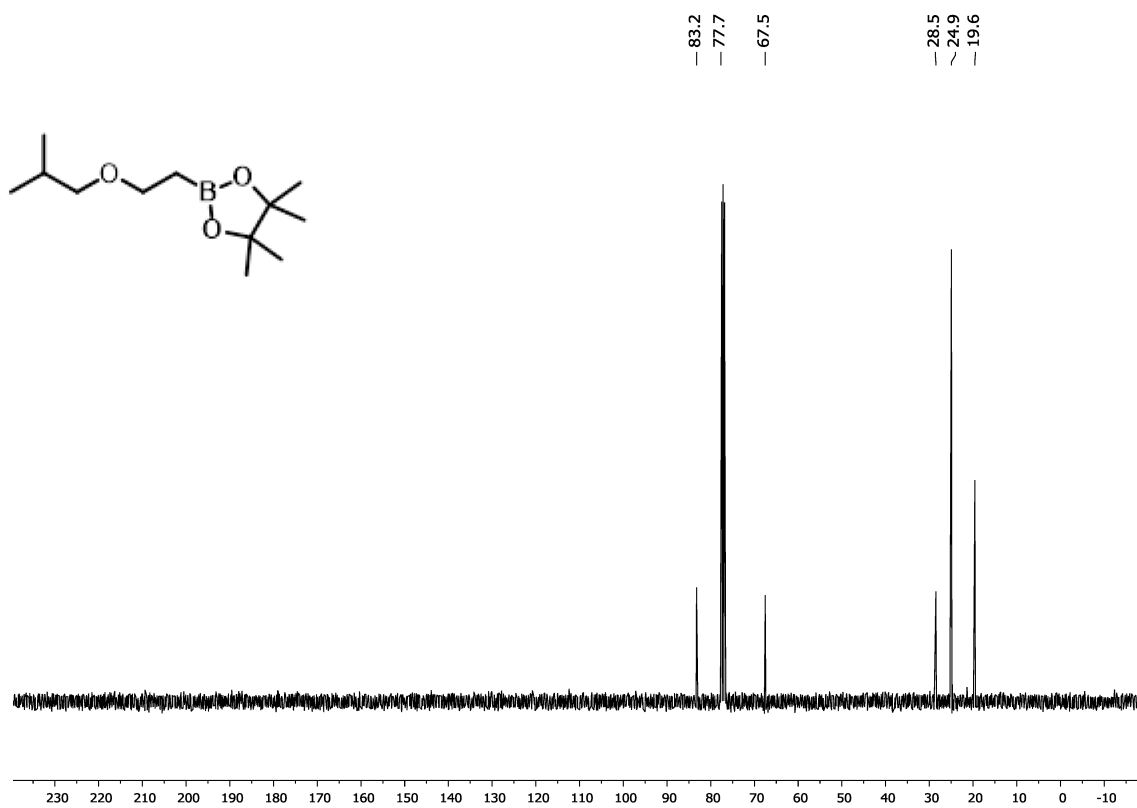


Figura A20. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **5i**.

APÊNDICE B – Espectros de massas

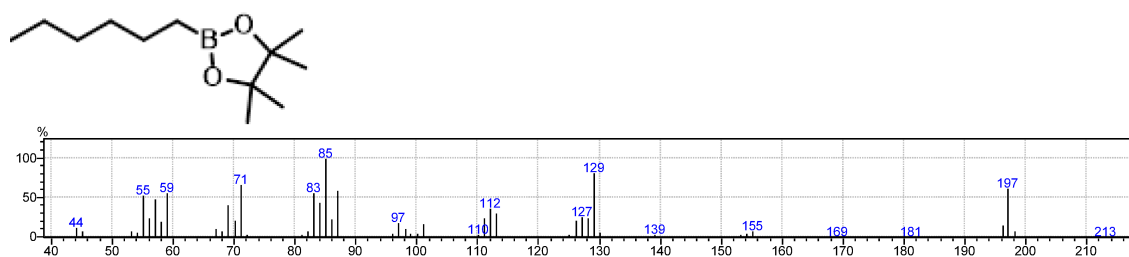


Figura B1. Espectro de CG-MS do composto **5a**.

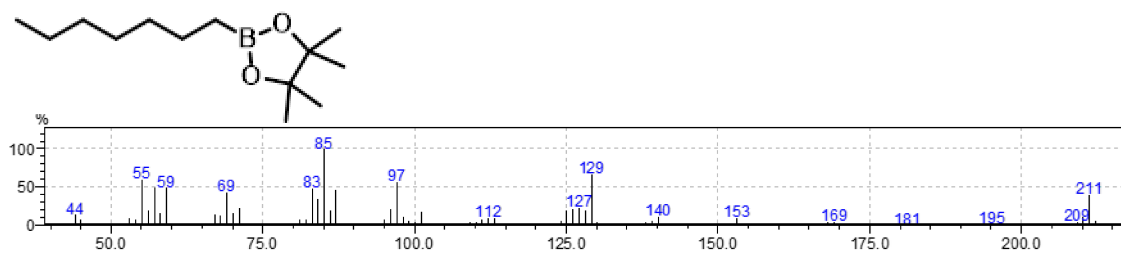


Figura B2. Espectro de CG-MS do composto **5b**.

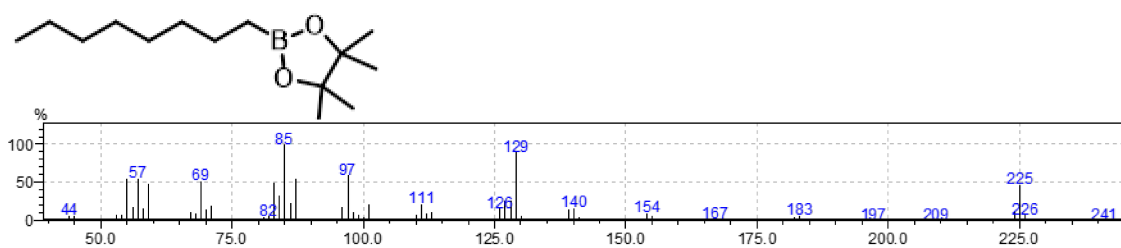


Figura B3. Espectro de CG-MS do composto **5c**.

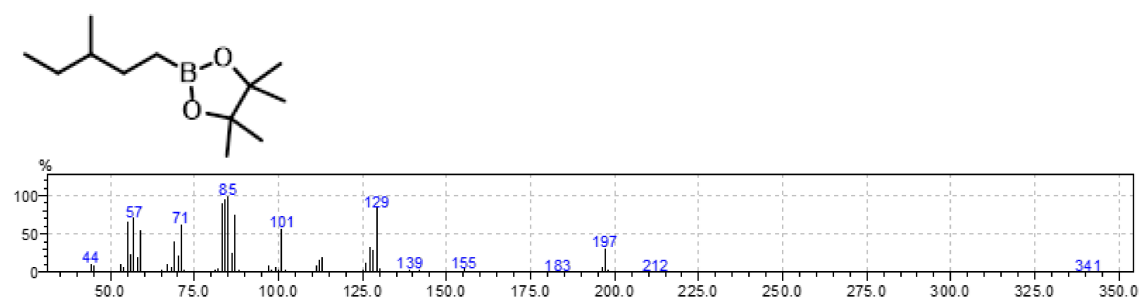


Figura B4. Espectro de CG-MS do composto **5d**.

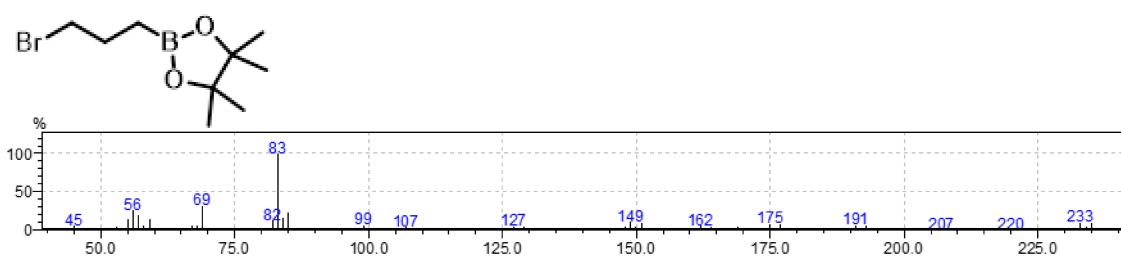


Figura B5. Espectro de CG-MS do composto **5e**.

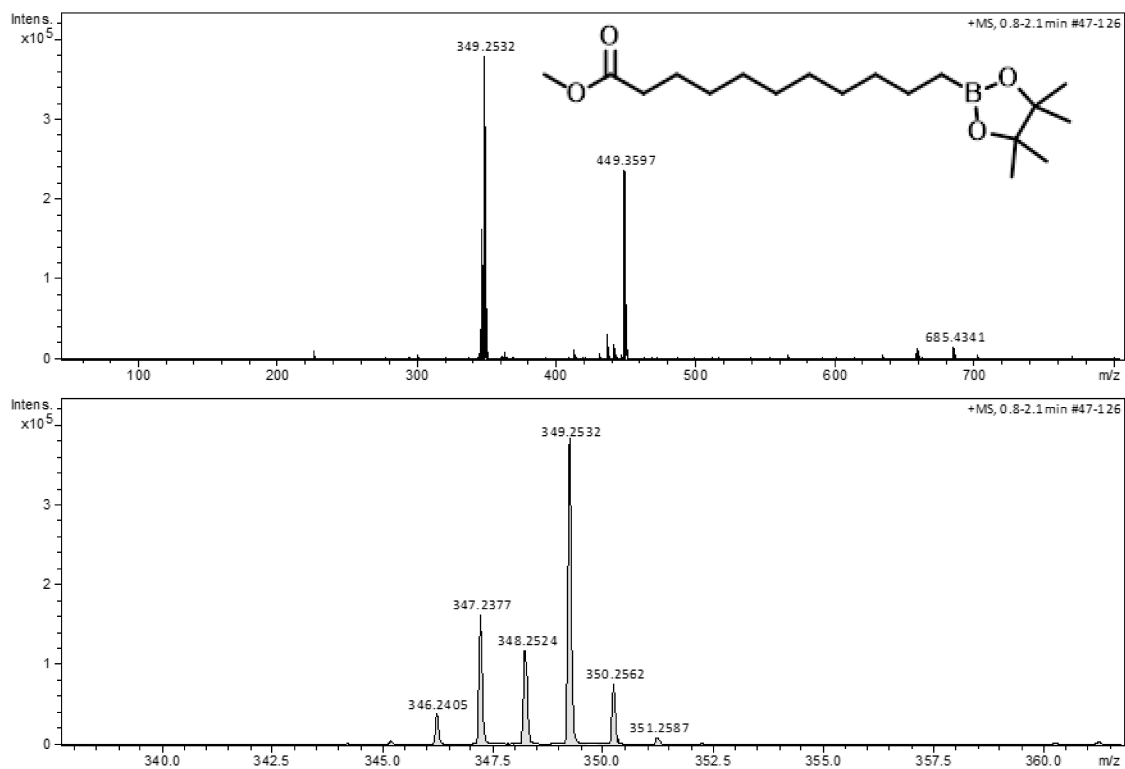


Figura B6. EM-IES (+) do composto 5f.

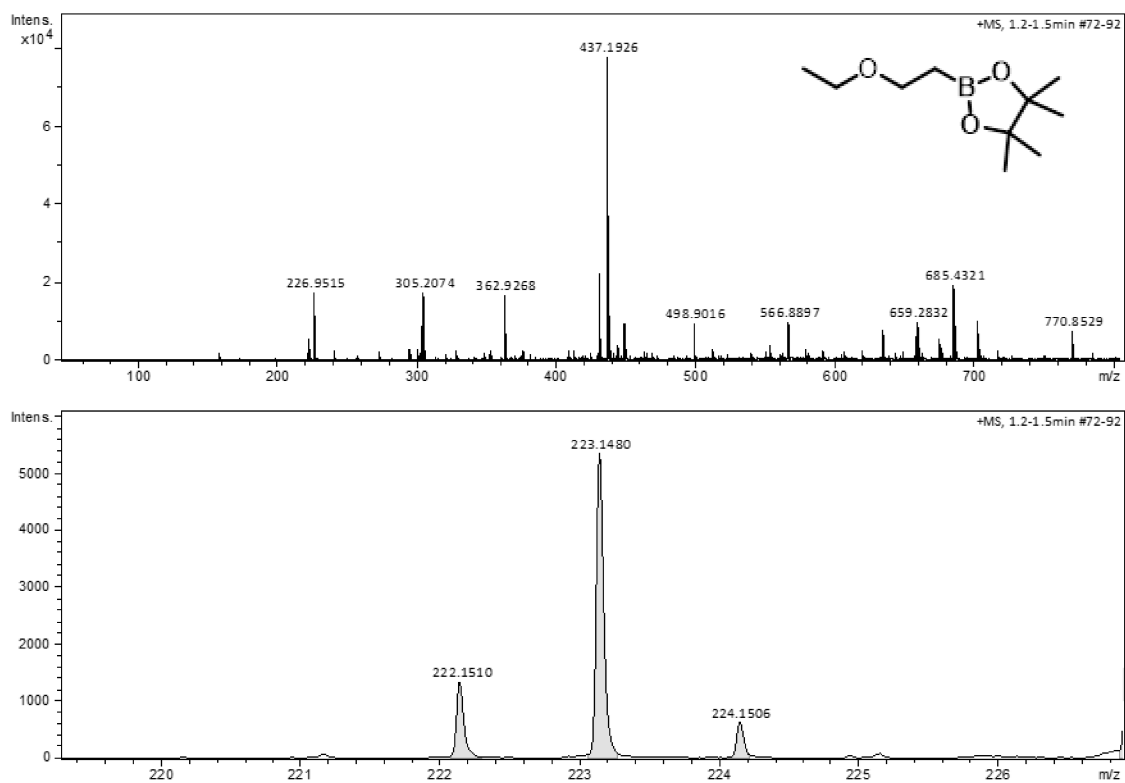


Figura B7. EM-IES (+) do composto 5g.

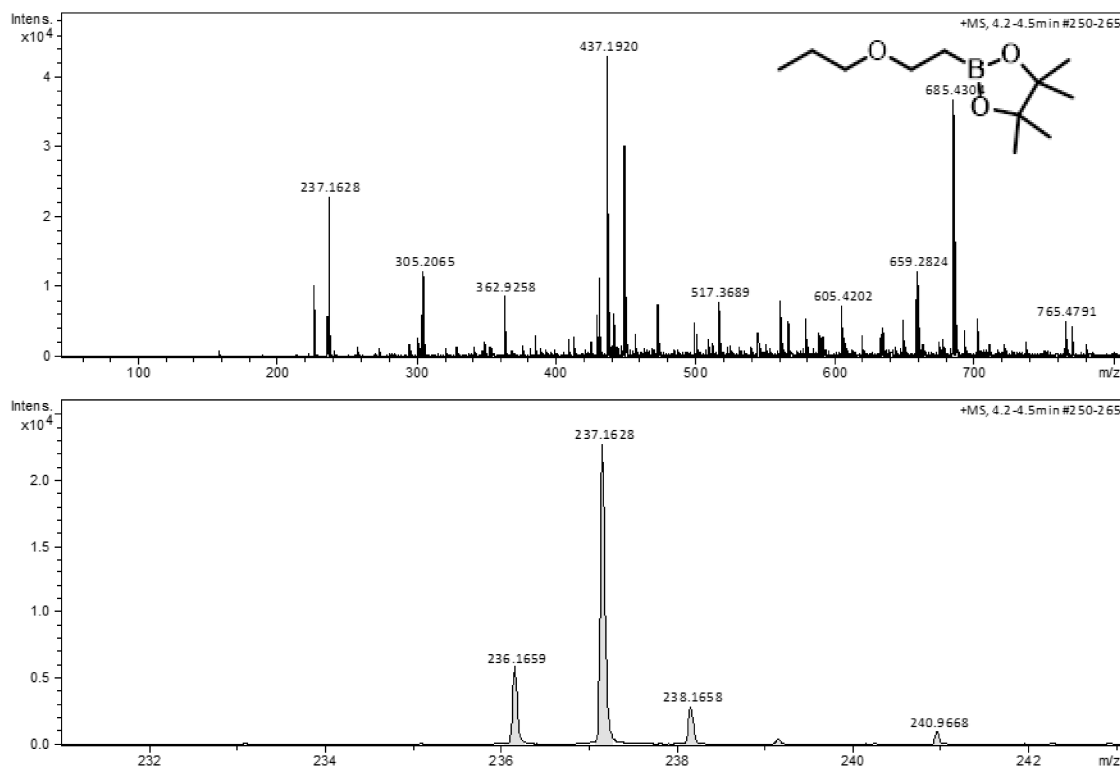


Figura B8. EM-IES (+) do composto 5h.

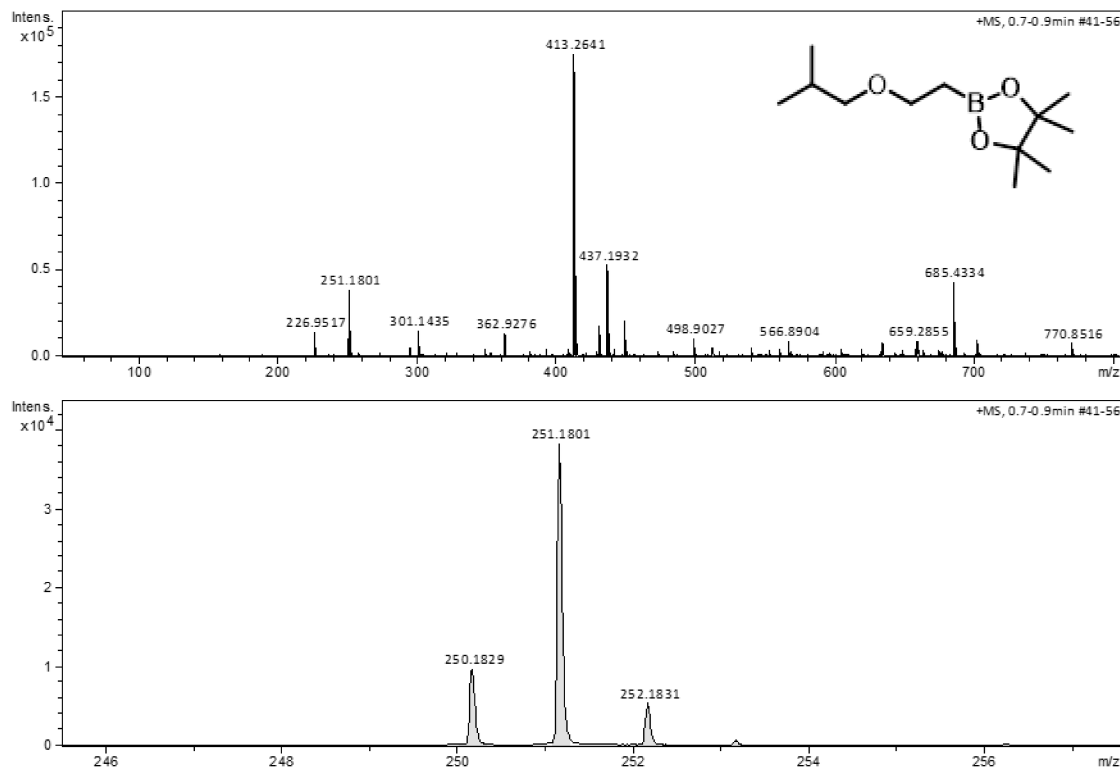


Figura B9. EM-IES (+) do composto 5i.

APÊNDICE C – Imagens da caracterização do catalisador RhRuNTC

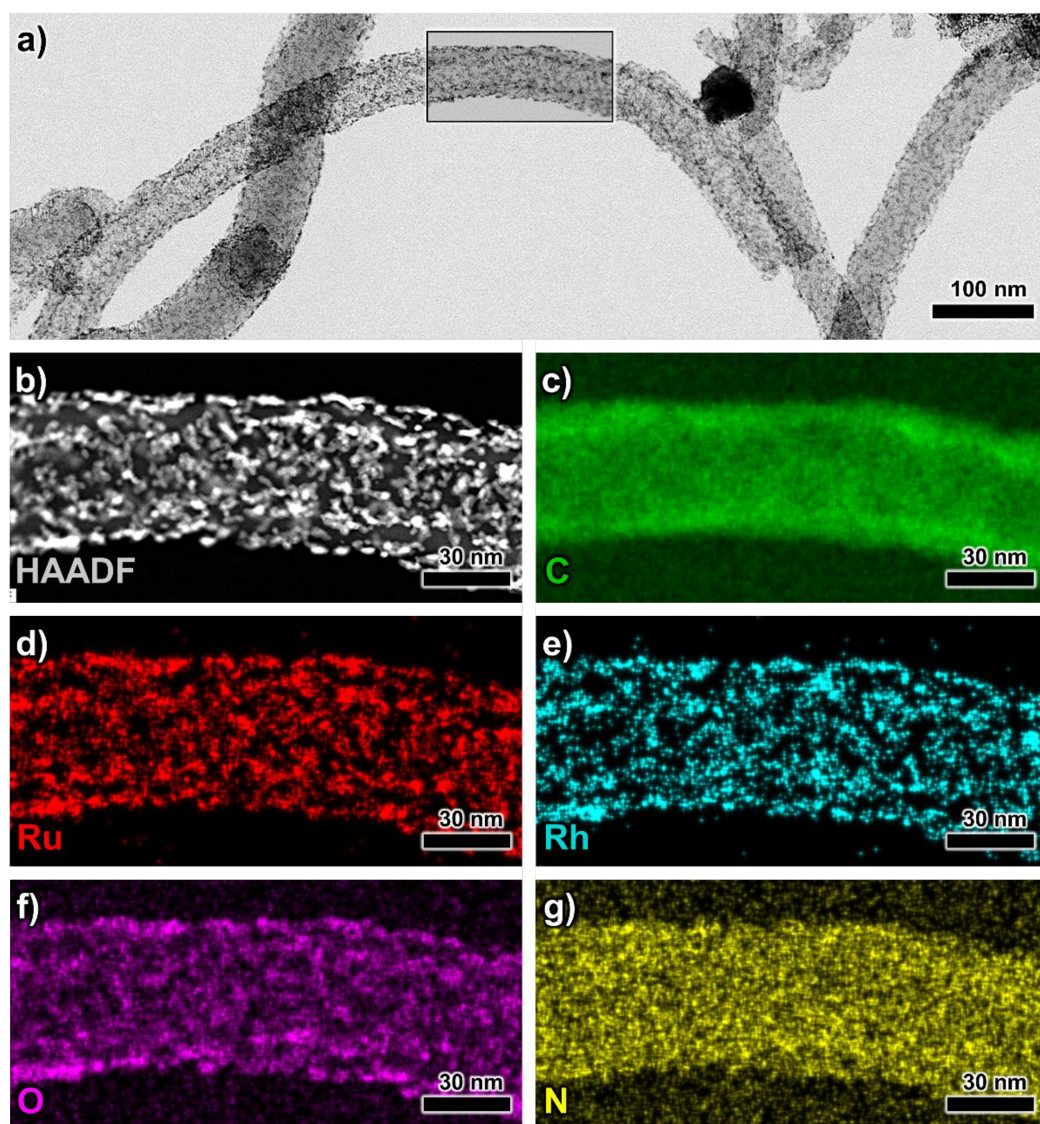


Figura C1. a) Microscopia eletrônica de transmissão de campo claro (BF - *bright field*) do híbrido RhRuNTC. b) Imagem de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF - *high angle annular dark field*) e análise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS - *energy dispersive spectroscopy*) associado para c) carbono; d) rutênio; e) ródio; f) oxigênio; g) nitrogênio.

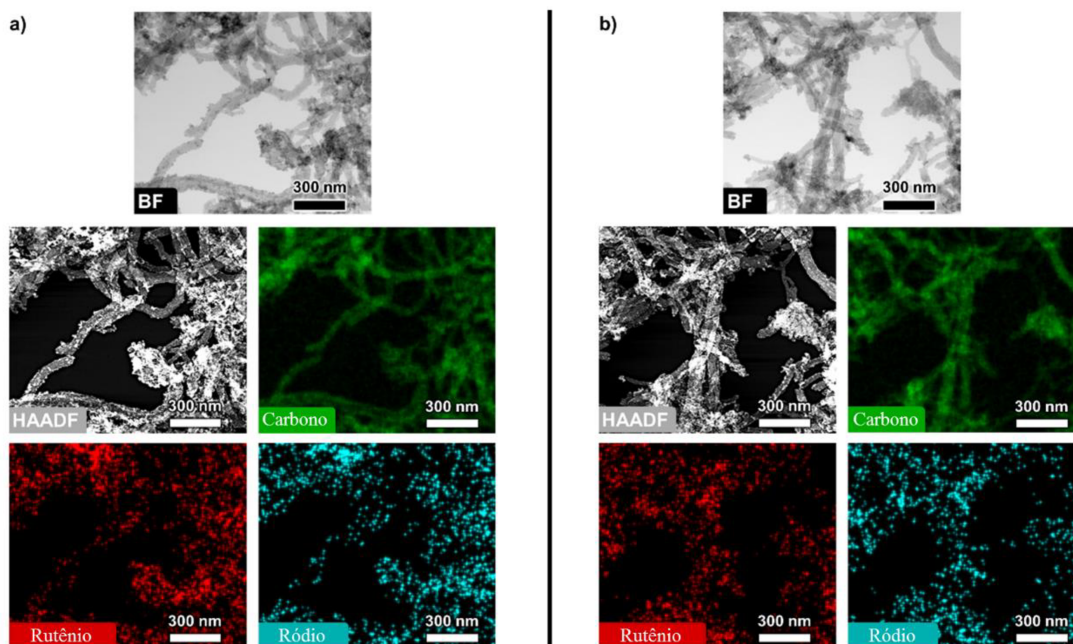


Figura C2. Microscopia eletrônica de transmissão de campo claro (BF - *bright field*) do híbrido RhRuNTC, imagem de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF - *high angle annular dark field*) e análise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS - *energy dispersive spectroscopy*) associado para carbono, rutênio e ródio: a) antes da reação de catálise; b) depois da reação de catálise.

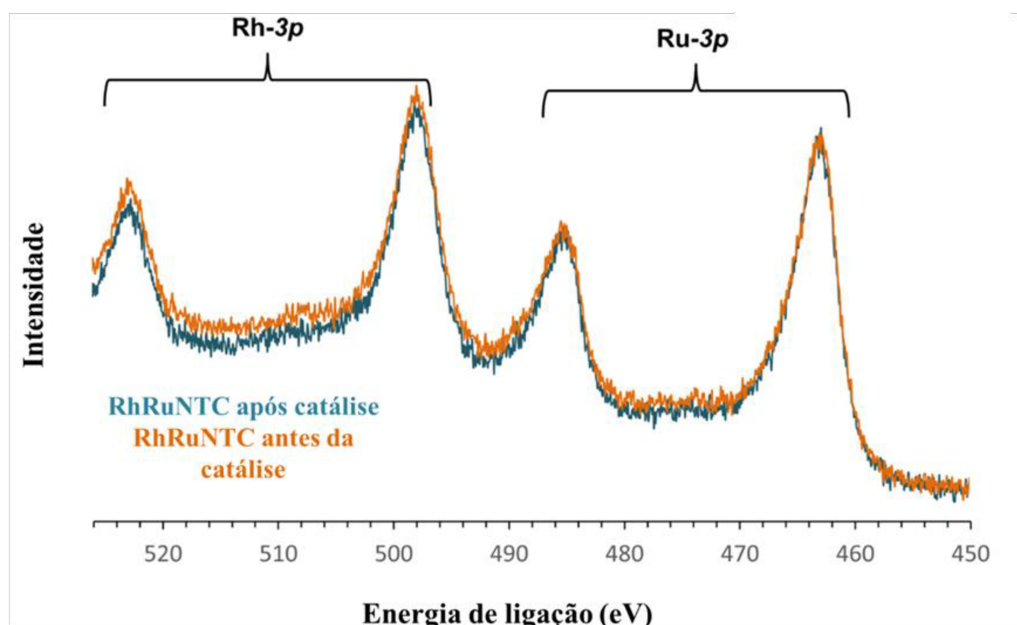


Figura C3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*) das regiões Rh-3p e Ru-3p do híbrido RhRuNTC antes da catálise (em laranja) e após catálise (em azul).