

## BOROHIDRETO COMPLEXOS DE COBRE (I) CONTENDO DIFOSFINAS. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E COMPORTAMENTO TÉRMICO

Paula S. Haddad\*, Antonio E. Mauro\* e Regina C.G. Frem

Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", CP 355, 14801-970 Araraquara - SP

Recebido em 19/10/00; aceito em 7/3/01

TETRAHYDROBORATE COMPLEXES OF COPPER (I) WITH DIPHOSPHINES. SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND THERMAL BEHAVIOR. Tetrahydroborate complexes of copper (I) with bidentate phosphines,  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppm})]$  (1),  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppe})]$  (2),  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{cis-dppet})]$  (3) and  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppb})]$  (4) (dppm = bis(diphenylphosphino)methane; dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane; cis-dppet = 1,2-cis(diphenylphosphino)ethene; dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane) were prepared and characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, NMR and thermogravimetric analysis. The IR data for 1-4 showed bands typical of a bidentate coordination of  $\text{BH}_4$  group to the copper atom and the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra indicated that the phosphorous atoms are chelating the metal centre. The thermal behavior of the compounds was investigated and suggested that their thermal stability is influenced by the phosphines. Their thermal stability decreased as follows:  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppe})]$  (2) >  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppm})]$  (1) >  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppb})]$  (4) >  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{cis-dppet})]$  (3). According to thermal analysis and X-ray diffraction patterns all compounds decomposed giving  $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  and Cu as final products.

Keywords: tetrahydroborate; bidentate phosphines; copper (I).

### INTRODUÇÃO

O grupo borohidreto é um dos agentes redutores mais empregados em sínteses orgânicas e entre suas diversas propriedades químicas está a tendência de formar complexos covalentes com metais de transição<sup>1,2</sup>

Tanto o cloreto cuproso como o cloreto cúprico reagem com borohidreto de lítio, à baixa temperatura, em éter etílico, originando o  $\text{CuBH}_4$ <sup>3-6</sup>. A  $-45^\circ\text{C}$ , o composto é um pó branco, não volátil, sensível ao ar e se decompõe, a  $-12^\circ\text{C}$ , em cobre metálico, diborano e hidrogênio. Lippard e Ucko<sup>7</sup> mostraram que este composto é estabilizado pela adição de bases moles de Lewis, formando complexos do tipo  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{ER}_3)_2]$ ,  $\text{ER}_3$  = fosfina, arsina e estibina.

A investigação de borohidreto-complexos de cobre (I) tem motivado o interesse de muitos pesquisadores em consequência das variedades de estruturas que apresentam<sup>1,8</sup>, e por seus empregos em sínteses orgânicas<sup>9</sup> e inorgânicas<sup>10</sup>. Estes compostos são importantes, também, pelas aplicações de caráter tecnológico como componentes de sistemas para o armazenamento de energia solar<sup>11</sup> e como materiais sensíveis ao calor e à luz<sup>12</sup>.

Há um emprego substancial de borohidreto-complexos de cobre (I) do tipo  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{L})]$ , L = fosfinas, como agente redutores de várias funções presentes em compostos orgânicos<sup>13-14</sup>. O complexo  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>15</sup> é um exemplo típico, cujas aplicações resultam, em grande parte, de sua estabilidade e facilidade de preparação<sup>16</sup>. Este composto reduz cloretos de ácidos carboxílicos à aldeídos e cetonas<sup>17</sup>; enquanto que a utilização do  $\text{NaBH}_4$  resulta na redução destes substratos à álcoois.

Em consequência desta capacidade redutora seletiva, o  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  é, também, utilizado na síntese de alguns antibióticos<sup>18</sup>, como o 20-dihidro-20-deoxirosaracimina, proveniente da redução da tosilhidrazonarosaracimina, no qual somente o grupo aldeído é reduzido, enquanto as funções cetonas são mantidas inalteradas. Uma amostra de 20-dihidro-20-deoxirosaracimina assim obtida é idêntica à amostras obtidas de fontes naturais.

Uma outra aplicação relevante de compostos deste tipo é na redução de heteroaleno como o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  e  $\text{COS}$ <sup>19-20</sup>. Assim, o  $\text{CO}_2$  reage, à temperatura ambiente, com o  $[\text{Cu}(\eta^1\text{-BH}_4)(\text{triphos})]$ , triphos = 1,1,1-tris(difenilmetilfosfina)etano, originando o metaloformiato  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CH})(\text{triphos})]$ , que é isolado na forma de cristais brancos<sup>20</sup>. Através da difração de raios X, observou-se que o átomo de cobre está coordenado por três átomos de fósforo do ligante triphos e por um átomo de oxigênio do grupo formiato, resultando uma geometria tetraédrica distorcida<sup>21</sup>. O metaloditioformiato,  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CH})(\text{triphos})]$ , e o metalotioformiato,  $[\text{Cu}(\text{OSCH})(\text{triphos})]$ , são obtidos de maneira similar, utilizando-se as moléculas  $\text{CS}_2$  e  $\text{COS}$ , respectivamente, como substratos.

O intuito do presente trabalho foi o de investigar espectroscopicamente e termicamente compostos do tipo  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{L})]$ . Para tanto foram feitas reações do  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  com os ligantes bis(difenilfosfina)metano (**dppm**); 1,2-bis(difenilfosfina)etano (**dppe**); 1,2-cis(difenilfosfina)eteno (**cis-dppet**) e 1,4-bis(difenilfosfina)butano (**dppb**). Os compostos foram caracterizados por análise elementar de C,H e Cu, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e de  $^1\text{H}$ . Foi investigado, ainda, o comportamento térmico destes compostos através da técnica de termogravimetria, e os resíduos das termodecomposições foram identificados pela difratometria de raios X, método do pó.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Síntese dos Compostos

$[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  – Este composto foi utilizado como precursor e a sua preparação seguiu o procedimento descrito na literatura<sup>16</sup>.

$[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{L})]$  – Em um erlenmeyer, 0,20mmols do complexo  $\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  foram adicionados a uma solução contendo 0,20mmols de L em 15mL de benzeno, L = dppm, dppe, cis-dppet e dppb. As soluções foram mantidas sob agitação, à temperatura ambiente, durante 1h e posteriormente levadas à geladeira, havendo então a formação dos precipitados.

Obtiveram-se, desta forma, os compostos  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppm})]$  (1),  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppe})]$  (2),  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{cis-dppet})]$  (3),  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppb})]$  (4) que foram filtrados, lavados com éter etílico e secos sob vácuo.

O rendimento das reações foi em torno de 70%. p.f. = 148,1- 150,0°C (1); 173,0 – 174,8°C (2); 84,0 – 85,5°C (3); 189,0- 190,0°C (4). Análise elementar:(%)calc.(enc.): C: 64,88 (65,67); H: 5,66 (5,82); Cu: 13,73 (13,70) (1), C: 65,49 (66,21); H: 5,92 (5,90); Cu: 13,33 (13,27) (2), C: 65,77 (65,17); H: 5,52 (5,08); Cu: 13,38 (13,34) (3), C: 66,61 (66,45); H: 6,39 (6,44); Cu: 12,59 (12,92) (4).

## Equipamentos

### Medidas de Ponto de Fusão e Análise Química

As medidas de ponto de fusão foram efetuadas no aparelho METTLER PF-2. As análises de C, H foram realizadas no IQ-USP, SP. Os compostos foram analisados quantitativamente quanto ao teor de Cu, utilizando-se o método de complexometria com EDTA<sup>22</sup>.

### Espectros de Absorção na Região do IV

Os espectros de absorção na região do IV foram medidos nos espectrofotômetros NICOLET FT-IR 730 (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) e NICOLET IMPACT (4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ), empregando-se a técnica de pastilha de KBr.

### Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e de  $^1\text{H}$  foram obtidos em solução de  $\text{CDCl}_3$ , utilizando-se o aparelho BRUKER AC-200, tendo como padrão interno o tetrametilsilano (TMS) e o trimetilfosfito como padrão externo.

### Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em termobalança TG 50 do sistema METTLER TA 4000, capaz de operar até temperatura de 1000°C. Colocaram-se de 6 a 8,5 mg das amostras em cadinho de platina, razão de aquecimento de 20°Cmin<sup>-1</sup>, velocidade de registro de 5mm min<sup>-1</sup>, fundo de escala 10mg, atmosfera dinâmica de ar sintético, fluxo de 30mLmin<sup>-1</sup>.

### Difratogramas de raios X

Os difratogramas de raios X, método do pó, dos resíduos formados nas termodecomposições foram obtidos em um difratômetro de raios X VEB FREIBERGER PRAZISIONSMECHANIK, Modelo HGZ-4/B, com contador proporcional e discriminador de altura de pulso em montagem BRAGG – BRETANO. Utilizou-se as raias Ka, fonte de radiação de cobalto, com desvio de 3-4°.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As síntese dos compostos (1) e (2) já foram relatadas<sup>8,19</sup>, porém a investigação dos mesmos limitou-se basicamente à espectroscopia vibracional na região do infravermelho. No presente trabalho, os borohidreto-complexos de cobre (I) contendo fosfinas bidentadas foram preparados utilizando uma rota alternativa de síntese, que consiste na reação, ao ar, entre o precursor  $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  e a difosfina, em uma proporção equimolar. Trata-se, portanto, de um método de síntese vantajoso comparativamente ao descrito<sup>8</sup>, que envolve a utilização do complexo instável  $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]$  como material de partida, e, portanto, necessita de uma atmosfera inerte para estas preparações.

Com base nos intervalos de fusão observados infere-se que os compostos sintetizados estão puros; fato que é corroborado pelas análises químicas de carbono, hidrogênio e cobre.

## Espectroscopia no IV

As características físicas e químicas dos borohidreto-complexos de cobre (I) são de grande interesse e, sob o aspecto estrutural, são conhecidas espécies que mostram o grupo  $\text{BH}_4$  coordenado ao metal de vários modos. A ligação do grupo borohidreto ao centro metálico é feita via átomos de hidrogênio (Figura 1), e os modos de coordenação encontrados em complexos mononucleares são: monodentado (a), bidentado (b), tridentado (c) e iônico (d)<sup>23</sup>.

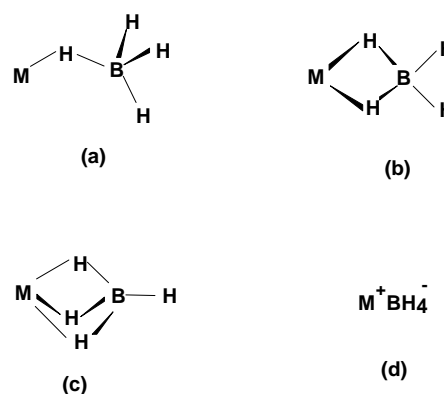


Figura 1. Modos de coordenação do grupo borohidreto ao metal em espécies mononucleares.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho permite estabelecer o modo de coordenação do grupo  $\text{BH}_4$  ao metal, constituindo este aspecto uma característica estrutural fundamental na investigação destes compostos.

Nos espectros IV dos compostos (1), (2), (3), e (4) notam-se quatro bandas na faixa espectral compreendida entre 1850 – 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Duas bandas, em frequências mais elevadas, são atribuídas aos estiramentos BH terminais,  $\nu\text{BH}_t$ , e duas, em frequências mais baixas, aos estiramentos BH em ponte,  $\nu\text{BH}_p$ ; o que indica que nestes compostos o grupo  $\text{BH}_4$  apresenta simetria  $\text{C}_{2v}$ , estando coordenado de maneira bidentada ao cobre.

A tabela 1 ilustra as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos complexos sintetizados.

As bandas do grupo  $\text{BH}_4$  em energias mais altas são de espécies  $\text{A}_1$  e  $\text{B}_1$ , ambas atribuídas aos  $\nu\text{BH}$  terminais enquanto as de menor energia, atribuídas aos modos  $\nu\text{BH}$  em ponte, são de espécies  $\text{A}_1$  e  $\text{B}_2$ . A presença de bandas na região de 1100 $\text{cm}^{-1}$ , referentes à deformação de ângulo  $\delta\text{BH}_2$ , reforça a coordenação do  $\text{BH}_4^-$  ao íon cobre (I) de maneira bidentada. Observa-se, ainda, duas bandas associadas aos estiramentos  $\nu\text{P-C}_{\text{anel}}$ , indicando que os ligantes fosforados estão quelando o centro metálico<sup>24</sup>.

## Espectroscopia de RMN

A espectroscopia de RMN é uma outra técnica de grande relevância na caracterização de compostos deste tipo. A Tabela 2 resume os principais sinais observados nos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e de  $^1\text{H}$  dos complexos sintetizados.

Nos espectros RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos compostos (1), (2) e (3) há um único sinal, evidenciando que os átomos de P são magneticamente equivalentes e, portanto, estão quelando o íon Cu (I) formando anéis de quatro e cinco membros respectivamente. Nota-se, ainda, que os sinais nos espectros dos complexos aparecem em campo mais baixo do que nos espectros dos

**Tabela 1.** Principais frequências vibracionais e respectivas atribuições referentes aos complexos  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppm})]$  (**1**),  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppe})]$  (**2**),  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{cis-dppet})]$  (**3**), e  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppb})]$  (**4**) ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Complexo	$\nu\text{BH}_4$	$\nu\text{BH}_p$	$\nu\text{CH}_2$	$\nu\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}$	$\delta\text{BH}_2$	$\nu\text{Cu-P}$	$\nu\text{P-C}_{\text{anel}}$
(1)	2370 (s) 2229 (sh)	1984 (m) 1949 (m)	2947 (m)	3052 (m)	1185 (w)	378 (vw)	1132 (s) 1097 (s)
(2)	2381 (m) 2302 (m)	2005 (m) 2000 (sh)	2940 (w)	3055 (m)	1137 (m)	378 (vw)	1140 (m) 1032 (m)
(3)	2270 (m) 2177 (sh)	2000 (m) 1985 (w)	3001 <sup>a</sup> (m)	3051 (m)	1140 (w)	370 (vw)	1085 (s) 995 (w)
(4)	2373 (vs) 2294 (w)	2001 (m) 1998 (sh)	2938 (m)	3051 (m)	1181 (w)	321 (vw)	1130 (m) 1099 (m)

a -  $\nu\text{CH}$  vinílico**Tabela 2.** Principais atribuições de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e  $^1\text{H}$  dos complexos sintetizados.

Composto	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$		RMN $^1\text{H}$		
	$\delta$ (Cu-P)	$\delta$ aromático	$\delta(\text{P-CH}_2)_{\text{alif.}}$	$\delta(\text{HC=CH})$	$\delta(\text{BH}_4)$
(1)	-148,0 (s)	7,0-7,5 (m)	3,2 (s) <sup>a</sup>		1,0 (s)
(2)	-147,1 (s)	7,1-7,8 (m)	2,2 (m) <sup>b</sup>		1,5 (s)
(3)	-141,0 (s)	7,3-8,0 (m)	-----	6,9 (s)	0,8(m)
(4)	-149,2 (s), -106,0 (s)	7,1-7,7 (m)	3,8 (m) <sup>c</sup>		1,6 (s)

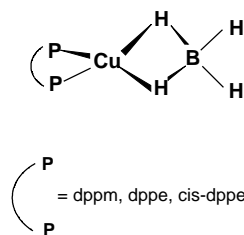
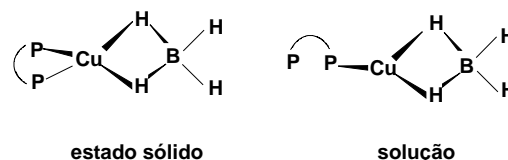
a- $\text{CH}_2$ ; b- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ; c-  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; s = singlete; m = multiplete; solvente:  $\text{CDCl}_3$ 

ligantes livres<sup>25</sup>, fato decorrente da transferência de elétrons de orbitais, cheios do P, para orbitais vazios do metal. Contudo o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo (**4**) apresenta dois sinais, um em -149 ppm e outro em -106 ppm (Tabela 2), enquanto o espectro do ligante livre mostra um sinal em -159 ppm. Complexos de metais de transição contendo o ligante dppb coordenado ao centro metálico, tanto de forma bidentada como monodentada, são relatados na literatura. O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do composto  $[\text{Pd}_3\text{Se}_2(\text{dppb})_3][\text{PF}_6]_2$ <sup>25</sup> mostra um único sinal de P, enquanto o espectro do complexo *mer*- $[\text{FeH}\{\text{Si}(\text{OEt})_3(\text{CO})_3(\text{dppb})\}]$ <sup>26</sup> apresenta dois sinais. Assim, presença de dois sinais no espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do composto **4** sugere que o mesmo, quando em solução, apresente o ligante dppb coordenado ao metal através de um único átomo de fósforo, e, conseqüentemente, o íon cobre (I) passa a ter número de coordenação três<sup>27</sup>. É importante frisar que complexos de Cu (I) tri- coordenados, embora menos numerosos que os tetracoordenados, são bem descritos na literatura e estáveis em solução como o  $[\text{CuCl}(\text{totp})(\text{pymth})]$ <sup>28</sup>, (totp = tri-orto-toluilfosfina; pymth = primidina-2-tiona).

Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos complexos aparecem sinais correspondentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos, na região entre  $\delta = 7,0\text{-}8,0$ , dos grupos alifáticos  $\text{CH}_2$  (**1**);  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  (**2**);  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  (**4**) e aos hidrogênios do grupo vinílico do fragmento  $\text{CH=CH}$  (**3**). Os sinais associados aos hidretos do grupo  $\text{BH}_4$  aparecem na região de campo alto, em torno de  $\delta = 1,0$ ; ressaltando que para o composto  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{cis-dppet})]$  (**3**) estes hidrogênios perdem a equivalência ocasionando um desdobramento dos sinais.

As investigações espectroscópicas associadas às análises químicas suportam a sugestão de que nos compostos (**1**), (**2**), (**3**) e (**4**), o ânion borohidreto coordena-se ao metal de modo bidentado, que o número de coordenação do cobre é quatro e que o poliedro de coordenação ao redor do centro metálico é tetraédrico distorcido (Figura 2).

Para o complexo (**4**) sugere-se que em solução o ligante dppb coordena-se ao metal através de um único átomo de fósforo, e que a geometria ao redor do íon cobre (I) seja trigonal planar, como representado na Figura 3.

**Figura 2.** Estrutura sugerida para os complexos (**1**), (**2**), (**3**).**Figura 3.** Estruturas sugeridas para o complexo (**4**) no estado sólido e em solução.

Investigou-se, ainda, o comportamento térmico destes compostos e os resíduos finais dos processos de termodecomposição foram caracterizados por difração de raios X, método do pó. As curvas TG dos compostos (**1**), (**2**), (**4**) indicam que as decomposições térmicas ocorrem em uma única etapa. Os dados sugerem a saída dos ligantes dppm (**1**), dppe (**2**) e dppb (**4**), dos hidrogênios ligados ao boro, e de parte deste em um único estágio. Objetivando ilustrar estes processos é incluída a Figura 4, que mostra as curvas TG/DTG para o complexo (**1**).

As curvas TG/DTG para o complexo (**3**) (Figura 5) mostram que a decomposição térmica ocorre em duas etapas consecutivas. No primeiro estágio sugere-se a eliminação de uma molécula  $\text{C}_2\text{H}_2$  e dos hidrogênios ligados ao boro, e no segundo, a perda do fragmento  $\text{P}_2\text{Ph}_4$  e de parte do boro presente.

A Tabela 3 resume as temperaturas iniciais e finais dos processos de termodecomposição e as variações de massa dos borohidreto-complexos de cobre (I) investigados.

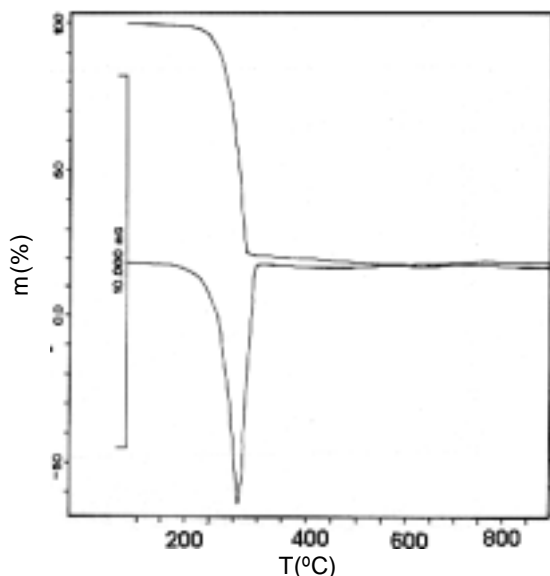


Figura 4. Curvas TG/DTG do complexo  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppm})]$  (1).

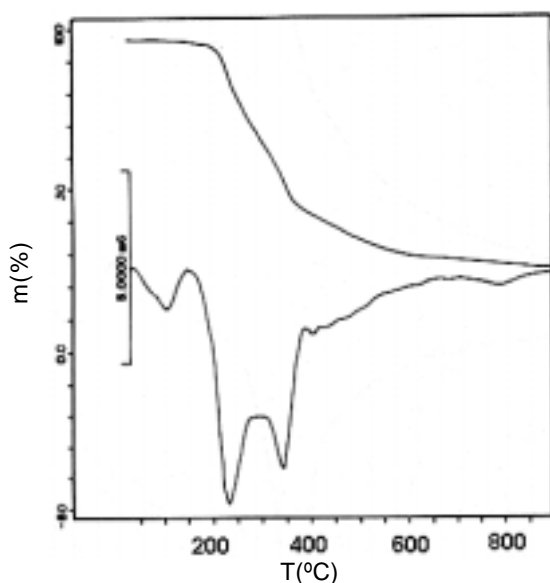
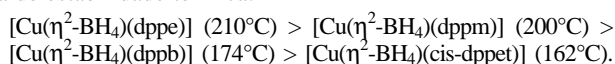


Figura 5. Curvas TG/DTG do complexo  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{cis-dppet})]$ .

Através do difratograma de raios X verificou-se que o resíduo formado nas termodecomposições são constituídos de uma mistura de  $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$  (ficha ASTM 25-0268),  $\text{CuO}$  (ficha ASTM 41-0706) e  $\text{Cu}$  (ficha ASTM 04-0836)<sup>29</sup>.

Considerando-se as temperaturas iniciais de decomposição térmica destes complexos, pode-se estabelecer uma ordem relativa de estabilidade térmica:



Esta série decrescente de estabilidade mostra que o composto mais estável é o  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppe})]$  (2). Isto se deve ao fato do ligante dppe se coordenar ao cobre de maneira bidentada formando, assim, um anel de cinco átomos que é mais estável do que aqueles originados pelos ligantes dppm e dppb, respectivamente com quatro e sete membros. O complexo  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{cis-dppet})]$  apresenta uma menor estabilidade térmica devido à presença da dupla ligação  $\text{C}=\text{C}$ , que ocasiona uma tensão no anel de cinco membros formado quando o cis-dppet se coordena ao íon  $\text{Cu}$  (I).

A investigação da estabilidade térmica destes compostos é de grande importância para futuras aplicações dos mesmos,

**Tabela 3.** Temperaturas iniciais e finais e variações de massas dos processos de termodecomposição dos complexos  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppm})]$  (1),  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppe})]$  (2),  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{cis-dppet})]$  (3),  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{dppb})]$  (4).

Complexo	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )		Massa (mg)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
(1)	200	300	7,20	1,02
(2)	210	900	7,75	2,45
(3)	162	892	8,42	2,21
(4)	174	690	7,22	1,53

principalmente nas reações de redução de moléculas orgânicas, em curso em nosso laboratório.

## REFERÊNCIAS

- Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Westcott, S. A.; *J. Org. Chem.* **1995**, 498, 109.
- Diaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Perez, J.; *Organometallics* **2000**, 19, 285.
- Makhaev, V. D.; Borisov, A. P.; Baranetskaya, N. K.; Kravtsov, D. N.; *Soviet. J. Coord. Chem.* **1992**, 18, 416.
- Liaw, B. J.; Chen, Y. Z.; *Appl. Catal. A- Gen.* **2000**, 196, 199.
- Mauro, A. E.; Porta, C. C.; Simone, C. A.; Schpector, I. Z.; Castellano, E. E.; *Polyhedron* **1993**, 12, 1141.
- Vaskelis, A.; Juskenas, R.; Jaciuskiene, J.; *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1061.
- Lippard, S. J.; Ucko, D. A.; *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1051.
- Wiberg, E.; *Angew. Chem.* **1953**, 65, 16.
- Jackelen, A. M. L.; Jungbauer, M.; Glavee, G. N.; *Langmuir* **1999**, 15, 2322.
- Klingen, T. J.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 2243.
- Onish, M.; Hiraki, K.; *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 202, 27.
- Kutal, C.; *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 99, 213.
- Fleet, G. W. J.; Harding, P. S. C.; *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 675.
- Sabela, M.; Studnickova, M.; Wimmerova, M.; *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1996**, 41, 173.
- Costa, G.; Perinzer, G.; Rubessa, P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 967.
- Kutal, C.; Grutch, P.; Atwood, P.; Rogers, R. D.; *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3558.
- Sorrell, T. N.; Spillane, R.; *Tetrahedron Lett.* **1988**, 28, 2473.
- Ganguly, A. K.; Yi-Tsung, L.; Sarre, O.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1166.
- Klingen, T. J.; *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1058.
- Caulton, K. G.; Davies, G.; Holt, E.; *Polyhedron* **1990**, 9, 2319.
- Bianchini, C.; Ghilardi, C. A.; Meli, A.; *Inorg. Chem.* **1983**, 25, C27.
- Flaschka, A.; *EDTA Titrations: An Introduction to Theory and Practice*, Pergamon Press, New York, 1964, p 5.
- Oishi, Y.; Albright, A.; Fujimoto, H.; *Polyhedron* **1995**, 14, 2603.
- Nakamoto, K.; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1970, p 110.
- Matsumoto, K.; Takahashi, K.; Ikuzawa, M.; Kimoto, H.; Okeya, S.; *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 281, 174.
- Braunstein, P.; Knorr, M.; Schubert, U.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1507.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley Interscience, New York, 1980, p 365.
- Hadjikakou, S. K.; Aslanadis, P.; Karagiannidis, P.; Aubry, A.; Skoulika, S.; *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 193, 129.
- Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Center of Diffraction Data*, Swarthmore, PA, 1982, p 19081.