

Geraldo Magela de Lima

Departamento de Química - UFMG - Av. Antônio Carlos 6627 - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 3/12/97; aceito em 27/7/98

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANOMETALLIC TIN(IV) COMPOUNDS.** Organotin(IV) derivatives containing bulky R groups have been synthesized and characterized. It is discussed how their syntheses depend on the reaction conditions, such as stoichiometry of starting materials, bulkiness of the organo group attached to the Sn centre as well as temperature in which the reaction is carried out. Finally the molecular structure of  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6$ , determined by X-ray diffraction is reviewed.

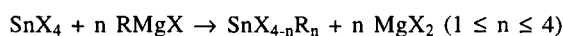
**Keywords:** organometallic tin compounds; tin(IV) halides; tin(IV) nmr data.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento crescente da química organoestânica pode ser atribuído principalmente à importância tecnológica dos compostos organometálicos do estanho, os quais podem ser utilizados como agentes biocidas, pesticidas, catalisadores em diversas reações e mais recentemente como agentes antitumorais<sup>1</sup>. Devido a estes fatores um grande número de derivados com características bastante interessantes foram preparados e caracterizados principalmente por difração de raios-X, espectroscopias de RMN multinuclear e/ou Mössbauer<sup>2</sup>.

Os derivados organometálicos de Sn(IV) são mais numerosos que os de estanho (II). Isto é devido, principalmente, à sensibilidade de compostos de Sn(II) frente ao ar e umidade. Esta maior sensibilidade está relacionada com a facilidade do Sn(II) em ser oxidado a Sn(IV) pela ação do  $\text{O}_2$  ou hidrolisado na presença de umidade.

Compostos de Sn(IV) são usualmente preparados<sup>3</sup> pela reação de RLi ou RMgBr com haletos de estanho  $[\text{SnX}_4]$ .



Observa-se que o produto da síntese de haletos organoestânicos pode conter misturas de compostos de Sn(IV) com formulação  $\text{SnR}_4$ ,  $\text{SnR}_3\text{X}$ ,  $\text{SnR}_2\text{X}_2$  e  $\text{SnRX}_3$ . Muitas vezes a separação se mostra difícil até mesmo via cromatografia ou destilação fracionada. Entretanto alguns artifícios podem ser empregados com o objetivo de auxiliar o processo de separação desses compostos<sup>3 (b)</sup>.

O objetivo do presente trabalho é apresentar rotas sintéticas que permitam obter derivados organoestânicos em alto rendimento e alto grau de pureza, bem como evidenciar a sensibilidade das reações de síntese desses compostos frente a certos fatores tais como natureza e o tamanho grupo R ligado ao átomo de estanho, estequiometria e, principalmente, a temperatura da reação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo deste trabalho observou-se que a síntese de determinados compostos organoestânicos é mais seletiva ao se empregar reagentes de Grignard preparados a partir de haletos orgânicos contendo grupos mais volumosos. Desta forma, um controle de temperatura durante as sínteses permitiu que alguns derivados fossem obtidos como produto único da reação. Procurou-se então preparar uma série de compostos onde o estanho se encontrasse ligado a grupos orgânicos, tais como  $\text{Bu}^t$  [ $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ -], Ph [ $\text{C}_6\text{H}_5$ -], Mes [ $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -] e  $\text{Ar}^*$

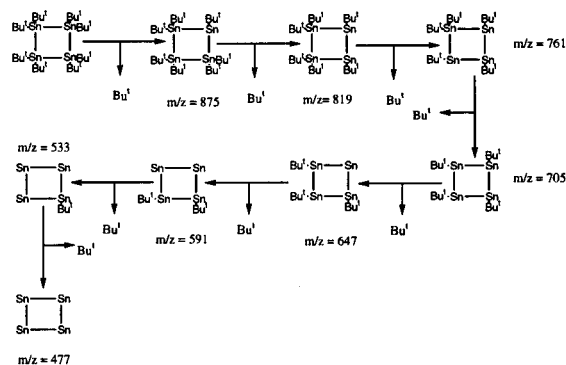
[ $2,4,6\text{-Pr}^i_3\text{C}_6\text{H}_2$ -]. A estratégia utilizada foi basicamente reação entre haletos organoestânicos,  $\text{SnX}_4$  [X = Cl e Br], e  $\text{RMgCl}$  [R =  $\text{Bu}^t$ , Ph, Mes], ou  $\text{Ar}^t\text{Li}$  e os produtos isolados foram empregados na preparação de hexa-alquildiestanos.  $\text{Sn}_2\text{R}_6$  [R =  $\text{Bu}^t$ , Ph, Mes e  $\text{Ar}^*$ ].

### 1) Reação entre $\text{Bu}^t\text{MgCl}$ e $\text{SnCl}_4$

Objetivando-se a preparação de  $\text{SnBu}^t_3\text{Cl}$  reagiu-se  $\text{Bu}^t\text{MgCl}$  com  $\text{SnCl}_4$  em thf numa proporção de 4:1\*. Com 5 h de refluxo a solução laranja formada foi filtrada e separada de um sólido branco. Após o solvente ser removido um sólido amarelo-alaranjado foi isolado e caracterizado como sendo  $[(\text{SnBu}^t_2)_4]$  (1)<sup>4</sup>.

O composto (1) mostrou-se insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos e ligeiramente solúvel em tolueno e benzeno. Experimentos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  revelaram um sinal único em  $\delta$  89 sendo observados acoplamentos de primeira,  $^1J(119\text{Sn}-117\text{Sn})$  1658 Hz, e segunda ordem  $^2J(119\text{Sn}-117\text{Sn})$  1195 Hz [ver tabela 1].

A espectrometria de massa por impacto eletrônico [EI-MS] revelou um comportamento bastante interessante do composto (1). Inicialmente ocorre a perda de um grupo  $\text{Bu}^t$  com consequente formação do fragmento  $\text{Sn}_4\text{Bu}^t_7^+$  [ $\text{M}^+ - \text{Bu}^t$ ,  $m/z$  875]. Observam-se então sucessivas perdas de grupos  $\text{Bu}^t$  sem entretanto haver rompimento das ligações Sn - Sn, conduzindo finalmente à formação do fragmento  $\text{Sn}_4^+$  [ $m/z$  477], Fig.1. A caracterização dos fragmentos recebeu suporte adicional através da análise da estrutura espectral fina, na qual a distribuição isotópica do Sn se torna evidente.

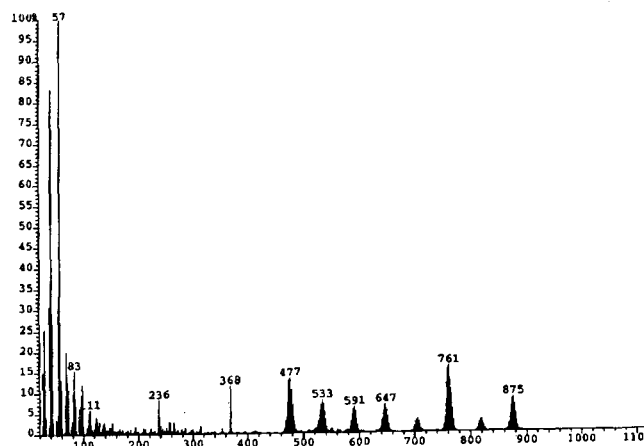


\* Ao invés de se usar uma estequiometria de 3:1 utilizou-se 4:1 visando garantir que ao final da reação todo  $\text{SnCl}_4$  teria reagido.

**Tabela 1.** Propriedades dos compostos de Sn(IV) preparados neste trabalho.

Compostos	$^{119}\text{Sn}$ deslocamento químico / $\delta$	Pf / $^{\circ}\text{C}$	EI - MS / m/z	Ref.
$[(\text{SnBu}^1_2)_4]$	$89 \text{ } ^1J_{(119\text{Sn}-117\text{Sn})} 1658 \text{ Hz}; \text{ } ^2J_{(119\text{Sn}-117\text{Sn})} 1195 \text{ Hz}$	205 (d)	875 ( $\text{M}^+ - \text{Bu}^1$ )	p. t., 4
$\text{Sn}_2\text{Ph}_6$	$-146 \text{ } ^1J_{(119\text{Sn}-117\text{Sn})} 4495 \text{ Hz}$	231-3	700 ( $\text{M}^+$ )	p. t., 5
$\text{SnMes}_2\text{Br}_2$	-148	174-6	437 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ )	p. t.
$\text{SnMes}_3\text{Br}$	-86	163-4	476 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ )	p. t.
$\text{Sn}_2\text{Mes}_6$	veja texto	>300	951 ( $\text{M}^+$ )	p. t.
$(\text{SnAr}^*_2\text{Br})_2$	$-119 \text{ } ^1J_{(119\text{Sn}-117\text{Sn})} 5190 \text{ Hz}$	160-2		p. t., 6
$\text{SnAr}^*_2\text{Br}_2$	-170	193-5	605 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ )	p. t.
$\text{SnAr}^*_3\text{Br}$	-135	181-2	729 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ )	p. t.
$\text{Sn}_2\text{Ar}^*_6$	$-167 \text{ } ^1J_{(119\text{Sn}-117\text{Sn})} 4670 \text{ Hz}$	257-8	1458 ( $\text{M}^+$ )	p. t.

p.t. = presente trabalho



**Figura 1.** Espectro de massa [EI MS] do composto  $[(\text{SnBu}^1_2)_4]$ .

## 2) Reações de $\text{SnX}_4$ [X = Cl e Br] com $\text{MesMgCl}$ ou $\text{MesLi}$

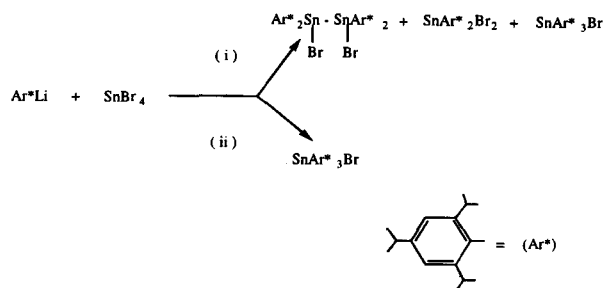
Três compostos organoestânicos:  $\text{Sn}_2\text{Mes}_6$  (2),  $\text{SnMes}_3\text{Br}$  (3) e  $\text{SnMes}_3\text{Cl}$  (4) foram isolados e caracterizados como produtos da reação entre  $\text{MesMgBr}$  e  $\text{SnCl}_4$  em thf. A mistura de produtos foi lavada com metanol que solubilizou todos os compostos, exceto (2). Após a evaporação do solvente os outros dois produtos foram separados das impurezas inorgânicas pela extração com n-heptano a quente. Ao se resfriar a solução, primeiramente à temperatura ambiente e, em seguida, até  $-30^{\circ}\text{C}$ , ocorreu a cristalização da mistura de (3) e (4). Não foi possível separar os dois compostos empregando-se a técnica de solubilidade diferencial. O espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  revelou dois sinais  $\delta$  -86 e -122 [1:4] relativos aos compostos (3) e (4), respectivamente. A insolubilidade de (2) na maioria dos solventes orgânicos impossibilitou a condução de experimentos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  em solução.

A reação entre  $\text{MesLi}$  e  $\text{SnBr}_4$  em hexano sob refluxo forneceu  $\text{SnMes}_2\text{Br}_2$  (5) como único produto. Nenhuma impureza contendo Sn foi detectada em experimentos de RMN  $^{119}\text{Sn}$  sendo que apenas um sinal foi observado em  $\delta$  -148.

## 3) Reações de $\text{Ar}^*\text{Li}$ com $\text{SnBr}_4$

Observou-se que a reação do  $\text{Ar}^*\text{Li}$  com  $\text{SnBr}_4$  é extremamente dependente da temperatura. Diferentes produtos foram obtidos ao se modificar as condições da síntese. Enquanto três derivados organoestânicos,  $(\text{SnAr}^*_2\text{Br})_2$  (6),  $\text{SnAr}^*_2\text{Br}_2$  (7)<sup>†</sup>,  $\text{SnAr}^*_3\text{Br}$  (8), [(i) no esquema 1] foram isolados ao se deixar a mistura de reação em agitação por 15 h à temperatura ambiente seguido de 2 h de refluxo, apenas  $\text{SnAr}^*_3\text{Br}$  (8) foi obtido ao se refluxar a mesma mistura por 4 h [(ii) no esquema 1].

<sup>†</sup> Este composto foi também obtido na reação entre  $\text{MesMgBr}$  e  $\text{SnBr}_4$  em thf, sendo que neste caso como único produto.



- (i) hexano/15 h de agitação à temperatura ambiente e 2 h de refluxo.  
(ii) hexano/refluxo por 4 h.

**Esquema 1.** Reações do composto  $\text{Ar}^*\text{Li}$  com  $\text{SnBr}_4$ .

A primeira reação forneceu, ao se evaporar o solvente, um óleo de coloração marrom (i). Com a adição de acetona ocorreu a precipitação de um sólido branco solúvel à quente. Após 12h numa temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  o composto (6) cristalizou-se na forma de cristais incolores. O espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  revelou um único sinal em  $\delta$  -119 e também um acoplamento  $^1J_{(119\text{Sn}-117\text{Sn})}$  de 5190 Hz. No espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  da "água mãe" pôde-se observar, além do sinal correspondente a (6) outras duas ressonâncias em  $\delta$  -170 e -135 relativas aos compostos (7) e (8), respectivamente. O espectro do produto da segunda reação (ii) revelou um sinal somente,  $\delta$  -135, correspondente ao composto  $\text{SnAr}^*_3\text{Br}$  (8) [ver Tabela 1].

Os compostos de formulação geral  $\text{SnR}_3\text{X}$  [R = Ph, Mes e  $\text{Ar}^*$  e X = Cl e Br] reagiram com uma suspensão de sódio em thf e forneceram  $\text{Sn}_2\text{R}_6$  [R = Mes (2), Ph (9) e  $\text{Ar}^*$  (10)].

Os derivados (9) e (10) exibiram sinais no espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  em  $\delta$  -146  $^1J_{(119\text{Sn}-117\text{Sn})}$  4495 Hz e -167  $^1J_{(119\text{Sn}-117\text{Sn})}$  4670 Hz, respectivamente, [ver Tabela 1].

O composto  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6$  (9) foi recristalizado em tolueno obtendo-se monocristais que foram estudados por difração de raios-X. A estrutura de (9) já foi previamente determinada<sup>5</sup>. Naquele estudo dois tipos de moléculas ligeiramente diferentes foram encontradas na célula unitária ( $Z = 4$ ). Cada uma delas cristalizou-se no sistema monoclinico tendo como grupo espacial  $\text{P}2_1/c(\text{C}_{2h}^5)$ . Depois de várias rodadas de refinamento o melhor fator  $R_{\text{final}}$  ficou por volta de 0.085. No presente trabalho apenas um tipo de molécula foi encontrado na célula unitária ( $Z = 3$ ). Devido a presença de moléculas de solvente, tolueno, o composto (9) cristalizou-se no sistema romboédrico tendo  $R$   $3(n^{\circ} 148)$  como grupo espacial [Tabela 2]. Observou-se também um fator  $R_{\text{final}}$  de 0.031 que se situa bem abaixo daquele encontrado previamente.

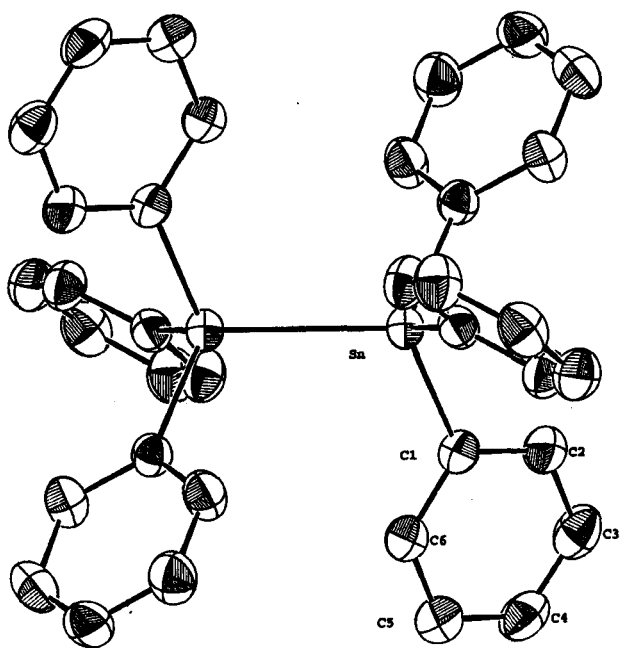
Em termos de comprimentos e ângulos das ligações as diferenças são muito pequenas quando se compara a presente estrutura com aquela que foi anteriormente determinada. Cada átomo de estanho apresenta três grupos fenilas dispostos alternadamente<sup>6</sup>. O composto apresenta ligações Sn - Sn

**Tabela 2.** Parâmetros cristalográficos do composto  $[(\text{SnPh}_3)_2]_2\text{C}_7\text{H}_8$ .

Fórmula	$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{Sn}_2$
Sistema cristalino	Romboédrico
Grupo espacial	$R\ 3(n^2\ 148)$
Dimensões da Célula unitária	$a = b = 11,667(6)\ \text{Å}; c = 26,241(15)\ \text{Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Z	3
Densidade <sub>calc.</sub> ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1.42
F(000)	1338
Tamanho do cristal (mm)	0.40 x 0.40 x 0.10
Número total de reflexões	2192
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	1795
$R_{\text{final}}$	0.031
$\lambda(\text{Å})$	0.71069
Difratômetro	ENRAF NONIUS CAD4

Refinamento: Shelxs-86 / full matrix least squares.

e Sn - C(1) de 2.772(1) Å e 2.138 (2) Å, respectivamente. Os ângulos Sn - Sn - C(1), Sn - C(1) - C(2) e C(1) - Sn - C(1) de, respectivamente, 110.15(6)°, 121.8(2)° e 108.78(7)°, Fig. 2.



**Figura 2.** Estrutura Molecular do composto  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho experimental foi desenvolvido em atmosfera de nitrogênio utilizando-se linha de vácuo e vidrarias Schlenk. Os solventes utilizados foram tratados através de destilação sob Na ou K e conservados em frascos Schlenk contendo espelho de K ou Na. Os compostos de partida foram obtidos da Aldrich Chemical Co. Os espectros de massa foram obtidos utilizando-se o espectrômetro Kratos MS80RF. Os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Bruker DMX 400. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) nos espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  são relativos ao  $\text{SnMe}_4$  utilizado como padrão externo.

### Síntese do composto $[(\text{SnBu}'_2)_4]$

A uma solução de  $\text{Bu}'\text{MgBr}$  (46,5 g, 0,40 mol) em 150 mL de thf colocada num balão tritubulado, equipado com borbulhador de

$\text{N}_2$ , condensador de refluxo e resfriada à uma temperatura de  $-78^\circ\text{C}$ , foi adicionado, via canula,  $\text{SnCl}_4$  (26,0 g, 0,01 mol). Quando todo  $\text{SnCl}_4$  havia sido adicionado, a mistura resultante foi refluxada por 5 h, resfriada à temperatura ambiente e filtrada, deixando como resíduo um sólido branco. Após se evaporar o solvente na linha de vácuo, o sólido amarelo-laranja resultante foi extraído com tolueno quente. O composto identificado como  $[(\text{SnBu}'_2)_4]$  foi recristalizado no mesmo solvente e isolado após filtração em 53% de rendimento (36,6 g). Pf.  $205^\circ\text{C(d)}$ . EI-MS:  $\text{M}^+$  -  $\text{Bu}'\ m/z\ 875$ ,  $\text{M}^+$  - 2  $\text{Bu}'\ m/z\ 819$ ,  $\text{M}^+$  - 3  $\text{Bu}'\ m/z\ 761$ ,  $\text{M}^+$  - 4  $\text{Bu}'\ m/z\ 705$ ,  $\text{M}^+$  - 5  $\text{Bu}'\ m/z\ 647$ ,  $\text{M}^+$  - 6  $\text{Bu}' - 2\ \text{Sn}\ m/z\ 591$ ,  $\text{M}^+$  - 7  $\text{Bu}'\ m/z\ 533$ ,  $\text{M}^+$  - 8  $\text{Bu}'\ m/z\ 477$ . RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 148,91 MHz)  $\delta\ 89\ ^1J_{(119\text{Sn}-117\text{Sn})}\ 1658\ \text{Hz}$ ,  $^2J_{(119\text{Sn}-117\text{Sn})}\ 1195\ \text{Hz}$ .

### Reação do $\text{MesMgBr}$ com $\text{SnCl}_4$

Uma solução de  $\text{MesMgBr}$  (25,0 g, 0,11 mol) em 100 mL de thf foi adicionada a um balão tritubulado, equipado com borbulhador de  $\text{N}_2$ , condensador de refluxo e resfriada à uma temperatura de  $-78^\circ\text{C}$ . Em seguida  $\text{SnCl}_4$  (3,5 g, 0,07 mol) foi lentamente adicionado, utilizando-se uma canula, causando a formação de uma suspensão branca. Após 4 h de refluxo o solvente foi removido na linha de vácuo e o sólido resultante foi lavado com metanol quente. O resíduo insolúvel remanescente foi identificado como  $(\text{SnMes}_3)_2$ . Pf.  $>300^\circ\text{C(d)}$ . EI-MS:  $\text{M}^+$   $m/z\ 951$ ,  $\text{M}^+$  -  $\text{Mes}\ m/z\ 833$ ,  $\text{M}^+$  - 2  $\text{Mes}\ m/z\ 713$ ,  $\text{M}^+$  - 3  $\text{Mes}\ m/z\ 595$ ,  $\text{M}^+$  -  $\text{SnMes}_3\ m/z\ 476$ .

O metanol foi removido sob vácuo e n-heptano quente promoveu a separação de outros produtos estanilados do material inorgânico. Dois produtos estanilados cristalizaram-se após o resfriamento dessa solução à temperatura de  $-35^\circ\text{C}$ . RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 148,91 MHz)  $\delta\ -120$  e  $-86$ . EI-MS:  $m/z\ 549$  ( $\text{SnMes}_3\text{Br}^+$ ),  $m/z\ 511$  ( $\text{SnMes}_3\text{Cl}^+$ ).

### Síntese do composto $\text{SnMes}_2\text{Br}_2$

Uma solução de  $\text{MesMgBr}$  (25,0 g, 0,11 mol) em 100 ml de thf, foi adicionada a um balão tritubulado, equipado com borbulhador de  $\text{N}_2$ , condensador de refluxo e resfriada à uma temperatura de  $-78^\circ\text{C}$ . Em seguida  $\text{SnBr}_4$  (24,4 g, 0,06 mol) dissolvido em 50 mL de thf foi transferido para um funil equalizador de pressão e adicionado gota-a-gota ao balão. Após 4 h de refluxo o solvente foi removido na linha de vácuo e n-heptano quente efetuou a extração de um material que formou uma solução amarelada. Um produto cristalino de coloração amarelo-claro cristalizou-se quando a solução foi resfriada à temperatura de  $-30^\circ\text{C}$ . O composto foi identificado como sendo  $\text{SnMes}_2\text{Br}_2$ . Rendimento 65% (18,7 g, 36,0 mmol). Pf  $174-6^\circ\text{C}$ . RMN  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 148,91 MHz)  $\delta\ -148$ . EI-MS:  $\text{M}^+$  -  $\text{Br}\ m/z\ 437$ ,  $\text{M}^+$  - 2  $\text{Br}\ m/z\ 357$ .

### Síntese do composto (SnAr\*<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>

O composto Ar\*Li foi preparado pela reação de Ar\*Br (25,0 g, 0,10 mol) com Li (1,7 g, 0,24 mol), previamente reduzido a arame, utilizando-se Et<sub>2</sub>O como solvente numa temperatura de -78°C. Após 3 h em agitação à temperatura ambiente todo o Li havia reagido completamente e o solvente foi removido sob vácuo. O composto marrom-alaranjado resultante foi dissolvido em n-hexano, separado de algum resíduo insolúvel por filtração e transferido para um balão tritubulado equipado com um borbulhador de nitrogênio e resfriado a uma temperatura de -78°C. Uma solução de SnBr<sub>4</sub> (24,4 g, 0,06 mol) em n-hexano foi adicionada gota-a-gota ao Ar\*Li. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 15 h e refluxada por 2 h. O solvente foi removido sob vácuo e um óleo de coloração marrom foi solidificado com acetona e recristalizado nesse mesmo solvente. (SnAr\*<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>. Rendimento 23% (6,9 g, 6,4 mmol). Pf 160-2°C. RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 148,91 MHz) δ -119 <sup>1</sup>J(<sub>119</sub>Sn-<sub>117</sub>Sn) 5190 Hz.

Alguns traços desse composto e de outros dois permaneceram no filtrado. Os outros dois compostos foram identificados como SnAr\*<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 93,27 MHz) δ -170 e SnAr\*<sub>3</sub>Br, RMN <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 148,91 MHz) δ -135.

### Síntese do composto SnAr\*<sub>3</sub>Br

Ao invés de 15 h em agitação seguido de 2 h de refluxo como se fez no procedimento anterior, iniciou-se a reação com refluxo desde o início. Após 4 h sob refluxo o solvente foi removido sob vácuo e o óleo resultante foi dissolvido em acetona. Uma vez mais o solvente foi removido e logo após um material sólido, cristalino e incolor, foi isolado. O composto SnAr\*<sub>3</sub>Br foi obtido em 75% de rendimento (29,4 g, 42,3 mmol) após recristalização em n-heptano.

Nenhum traço de outros compostos de Sn foi observado

através de estudos de RMN de <sup>119</sup>Sn. Pf 181-2°C. RMN de <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>, 148,91 MHz) δ -135. EI-MS: M<sup>+</sup> - Br m/z 729, M<sup>+</sup> - Ar\* m/z 605, M<sup>+</sup> - Br - Ar\* m/z 523.

### AGRADECIMENTOS

O autor agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e CNPq pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

1. a) Schrantz, K. G.; Nagy, L.; Kuzmann, E.; Vértes, A.; Holecek, J.; Lycka, A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2201. b) Barbieri, R., *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 191, 253. c) Barbieri, R.; Ruisi, G.; Silvestri, A.; Giuliani, A. M.; Barbieri, A.; Spina, G.; Pieralli, F.; Giallo, F. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 476. d) Barbieri, R.; Silvestri, A.; Filippeschi, A.; Magistrelli, M.; Huber, F.; *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 177, 141 e) Gielen, M.; *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 151, 41.
2. (a) Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W.; eds, "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press, Oxford 1982, 3, 1043. (b) Schneider, C.; Dräger, M.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, 415, 349.
3. (a) Omai, I. "Organotin Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 1989. (b) Elschenbroich, C.; Salzer, A.; "Organometallics: A Concise Introduction", VCH, New York, 1989, 121. (c) Weidenbruch, M.; Schäfers, K.; Pohl, S.; Saak, W.; *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, 171.
4. Puff, H.; Bach, C.; Schuh, W.; Zimmer, R.; *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 313.
5. Preut, V. H.; Haupt, H. -J.; Huber, F.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 81.
6. Brown, P.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; *J. Organomet. Chem.* **1992**, 453, 265.