

DERIVADOS ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO(II) - PARTE 1. COMPOSTOS CICLOPENTADIENÍLICOS

Geraldo M. de Lima

Depto de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte - MG

Recebido em 27/3/00; aceito em 17/11/00

ORGANOMETALLIC TIN(II) DERIVATIVES – PART 1. CYCLOPENTADIENYL COMPOUNDS. This paper provides a brief review of the chemistry of cyclopentadienyl Sn(II) derivatives which includes the preparation, the molecular structure and reactivity associated with such bis-sandwich tin(II) species. It is compared structural and spectroscopic results and it is also discussed how the nature of the cyclopentadienyl ring bonded to the Sn centre plays an important role in the structural and stability features of the derivatives. Bulk rings such as $C_5HPr^i_4^-$, $C_5Bz_5^-$, $C_5Me_4SiMe_2Bu^+$ and $C_5Ph_5^-$ render air-stable and parallel ring-bonded compounds.

Keywords: organometallic tin(II) compounds; solid state NMR; cyclopentadienyl tin(II) derivatives.

INTRODUÇÃO

Espécies organometálicas de Sn(II), os chamados estanilenos de forma geral SnR_2 , eram conhecidos pelo menos 140 anos antes da preparação de $[Sn(\eta^5-C_5H_5)_2]^1$. Entretanto, muitas das espécies descritas naquela época eram de fato intermediários bastante reativos, os quais se apresentavam na forma de SnR_2 somente na fase gasosa. Uma vez no estado sólido as unidades SnR_2 se agrupavam na forma de oligômeros ou polímeros de formulação geral $(R_2Sn)_n$ ². Para manter a espécie na forma monomérica $[SnR_2]$ e evitar polimerização passou-se a utilizar grupos orgânicos, R, com um elevado impedimento estérico. As espécies geradas a partir deste processo constituíram uma nova classe de compostos de estanho. No entanto, esta classe passou a ser dividida em duas famílias distintas de compostos de Sn(II), aqueles que apresentam ligações Sn-C do tipo π ou seja os ciclopentadienílicos e a segunda classe, a daqueles compostos cuja ligação Sn-C é de natureza σ . Os últimos são análogos aos carbenos: CR_2 , enquanto os primeiros não possuem equivalência na química orgânica. Dentro da classe dos compostos cuja ligação Sn-C é do tipo σ existem ainda os estanatos de formulação SnR_3^- . Neste artigo serão abordados apenas aspectos relacionados com compostos ciclopentadienílicos de Sn(II).

DERIVADOS CICLOPENTADIENÍLICOS DO ESTANHO(II)

Propriedades principais

Devido à suas propriedades estéricas e eletrônicas, ligantes ciclopentadienílicos podem ser apontados como dos mais importantes na química organometálica. Uma vez que o estanho se encontra ligado aos átomos de carbono do anel Cp via ligação π , em analogia ao ferroceno, compostos de Sn(II) contendo este tipo de ligantes são denominados de estanocenos. Tais compostos são comumente preparados a partir da reação de SnX_2 (X = Cl, Br ou I) com o organolítio ou reagentes de Grignard $\{LiCp$ ou $MgCp_2\}$ apropriados, numa temperatura de $-78^\circ C$, em atmosfera inerte e utilizando-se Et_2O como solvente. Eles são isolados como sólidos sensíveis à umidade e ao oxigênio, podem apresentar coloração que varia de amarelo ouro até incolor. Todos os estanocenos são sensíveis à umidade e ao ar, exceto $[Sn(\eta^5-C_5Ph_5)_2]$, $[Sn(\eta^5-C_5Bz_5)_2]^4$, $[Sn(\eta^5-C_5Pr^i_4H)_2]$ e $[Sn(\eta^5-Cp^S)_2]$.

As propriedades estruturais e estabilidade dos estanocenos dependem fortemente da natureza do grupo Cp. Na maioria deles os anéis carbônicos se apresentam de forma não-paralela, $[Sn(\eta^5-C_5H_5)_2]$ (Figura 1), $[Sn(\eta^5-C_5Me_5)_2]$.

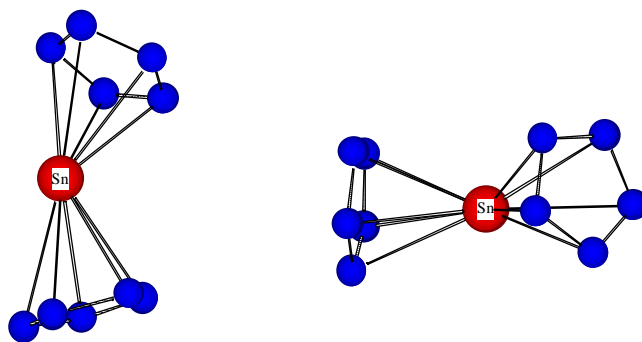


Figura 1. Estrutura molecular do $[Sn(\eta^5-C_5H_5)_2]$.

Neste caso o par de elétrons livre se localiza num orbital molecular com forte caráter sp^2 . Em contrapartida, existem alguns exemplos de compostos onde se observa um arranjo paralelo dos anéis (Figura 2) onde o par de elétrons se localiza num orbital com um acentuado caráter s ⁷. Isto acontece quando se introduz substituintes volumosos nos anéis Cp. A presença de grupos “Cp” volumosos ligados ao Sn(II) protege o centro metálico de ataques externos {oxidação, hidrólise, etc}, desta forma certos estanocenos são estáveis ao ar ou umidade. Ainda não existe uma explicação clara para o fato de os estanocenos optarem por uma estrutura com anéis paralelos ou não paralelos⁸.

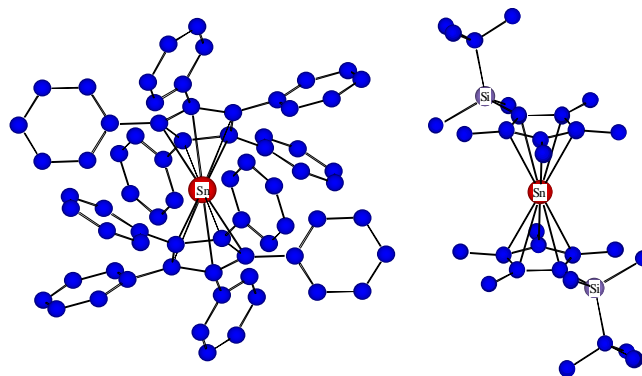


Figura 2. Estruturas moleculares de $[Sn(\eta^5-C_5Ph_5)_2]^9$ e $[Sn(\eta^5-Cp^S)_2]^{10}$.

Todos os estanocenos apresentam uma assimetria nas interações Sn-Cp implicando em diferenças bastante substanciais nas ligações Sn-C que podem variar entre 2,53 e 2,85 Å (Tabela 1). Entretanto tal assimetria é observada apenas em experimentos de difração de raios-X. Estudos de ressonância magnética nuclear de ^{13}C utilizando-se, por exemplo, $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ não foram capazes de revelar diferença química nas interações Sn-C, em virtude de se obter apenas um sinal no espectro, mesmo à baixa temperatura. Observando-se ainda na Tabela 1, verifica-se que as diferenças estruturais nas ligações Sn-C não causam grandes mudanças nos deslocamentos químicos de ^{119}Sn os quais variam de δ -2100 até -2200. Tal variação é muito pequena em se tratando de Sn(II).

No composto $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{B}})\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{11}$, (Figura 3) tais distâncias variam de 2,41 a 2,96 Å (Tabela 1).

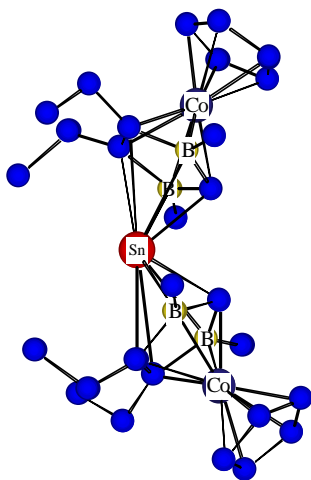


Figura 3. Estrutura molecular de $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{B}})\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$.

Em alguns heteroestancenos, $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{BN}})_2]^{12}$ e $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{N}})_2]^{13}$, (Figura 4), as ligações Sn-C são ainda mais diferentes. As distâncias Sn-N, 2,917(9) no primeiro e 2,943(5) Å no segundo são as mais longas.

Como se deveria esperar as propriedades físicas, estruturais e reatividade dos estancenos são bastante semelhantes às dos outros metalocenos do grupo 14 da tabela periódica {Si(II), Ge(II) e Pb(II)}. Entretanto, observa-se grande diferença entre as características destes compostos com as daqueles metalocenos de elementos de transição. Embora a estratégia de síntese seja semelhante, ao se comparar por exemplo $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ com $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ observa-se pouca similaridade

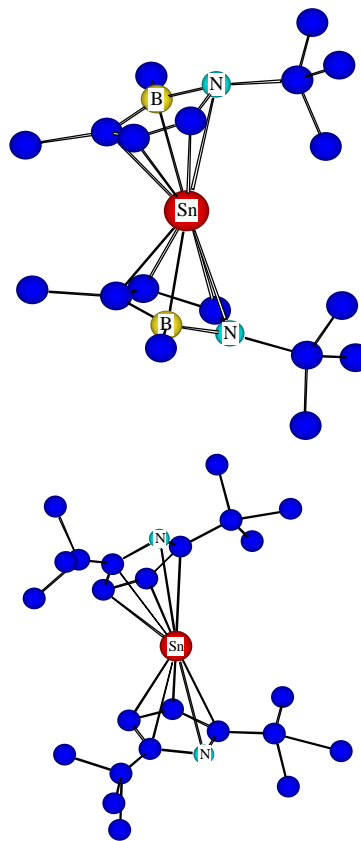


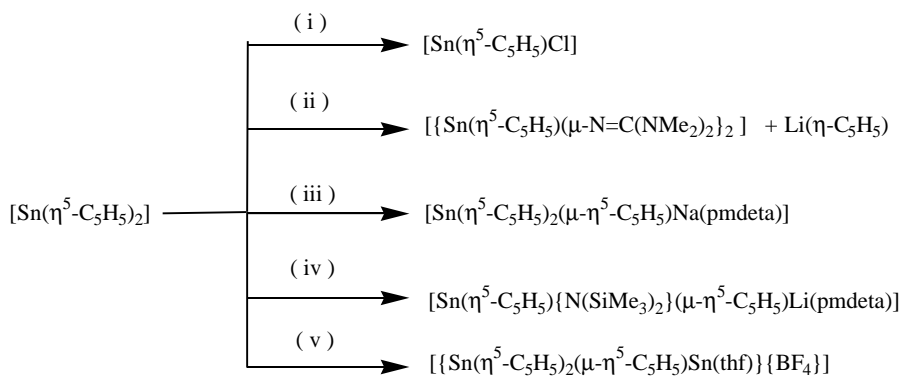
Figura 4. Estrutura molecular dos compostos $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{BN}})_2]$ e $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{N}})_2]$.

entre estes compostos. A primeira diferença é o fato do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ possuir 18 elétrons de valência enquanto o estanceno é uma espécie deficiente em elétrons. O Sn(II) se encontra mais afastado do centróide do anel Cp, 2,4 Å, do que o Fe(II), 1,66 Å, refletindo o fato de as ligações Fe-C serem mais fortes. Desta forma é muito difícil remover um dos anéis Cp do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ {objetivando a formação de espécies heterolépticas do tipo $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}$ } enquanto que ocorre eliminação de LiCp ao se reagir $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ com algum organolítio {ocorrendo a formação de $\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}$ }. As reações subsequentes do ferroceno se assemelham mais às dos hidrocarbonetos aromáticos {Aquilação de Friedel-Crafts, Aminometilação de Mannich e Metalações em geral}, sendo que a cinética de muitas delas

Tabela 1. Dados cristalográficos e de RMN de ^{119}Sn em solução e no estado sólido selecionados para alguns estancenos *

Derivados	Distância Sn-M (Å)	Ângulo M-Sn-M (°)	RMN ^{119}Sn (δ)	^{119}Sn MAS (δ_{iso})	Ref.
$[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$	2,410(m.), 2,404(m.)	143,7, 148,0	-2199	-2163, -2224	1
$[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$	2,450(m.), 2,434(m.)	143,6, 144,6	-2129	-2137, -2140	6
$[\text{Sn}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}[\text{N}(\text{Pr}^i)_2]\}_2]$	2,383(m.)	150,2	-	-	21
$[\text{Sn}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2[(\text{SiMe}_3)_3]\}_2]^{28}$	2,478(m.)	162	-	-	28
$[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{B}})\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	2,379(m.), 2,401(m.)	141,6, 142,6 ^c	-	-	11
$[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)_2]$	2,401(6)	180	-	-2215	9
$[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$	2,487(4), 2,391(5) ^a	151,1(1)	-	-	9
$[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5)_2]$	2,427(m.)	155,9(9)	-2188	-2288	4
$[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{BN}})_2]$	2,059(m.) ^b	160 ^c	-	-	12
$[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{N}})_2]$	2,428 ^c	142,6 ^c	-1889	-	13
$[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Pr}^i\text{H}_2)_2]$	2,424	165	-	-	5
$[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{S}})_2]$	2,379(2)	180	-2204	-2236	10

*Os deslocamentos químicos de ^{119}Sn são relativos a SnMe_4 ; ^a $\text{Sn-C}_5\text{Ph}_5$ e $\text{Sn-C}_5\text{H}_5$, respectivamente; ^bSn-N é muito longa; ^cmedido através de C3D; M denota o centróide do anel carbônico; m. significa valor médio e δ_{iso} isotropical chemical shift.



Condições:

(i) SnCl_2/thf ; (ii) $\text{LiN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2/\text{thf}$; (iii) $\text{Na}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)/\text{pmdeta}/\text{thf}$; (iv)

(ii) $\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}/\text{pmedeta}/\text{thf}$; (v) BF_3/thf .

Esquema 1. Reações do composto $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$.

é mais rápida do que com o benzeno.

REATIVIDADE

Estanocenos podem ser utilizados como material de partida para outros compostos típicos. Derivados com características bastante interessantes podem ser obtidos ao se efetuar reações com alguns estanocenos (Esquema 1).

O derivado $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ é normalmente obtido ao se tratar $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ com SnCl_2 em thf (i) ou então através da reação de SnCl_2 com $\text{Li}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ em Et_2O na proporção de 1:1. Parece ser uma tendência geral todos os estanocenos gerarem compostos análogos através de reações similares. Este mesmo composto tem sido usado para fornecer outros derivados de Sn(II). Reagindo-se $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ com $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)$ ou $\text{KGe}(\text{O}i\text{Bu})_3$ preparou-se $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)]^9$ e $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-O}i\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{O}i\text{Bu})^1]^19$, respectivamente. Estudos de RMN de ^{119}Sn para o derivado $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-O}i\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{O}i\text{Bu})^1]$ revelaram uma drástica variação na forma de ligação do anel Cp em concordância com os parâmetros de raios-X. O deslocamento químico do ^{119}Sn sofre uma mudança bastante considerável variando de δ -1578 no material de partida, $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$, para δ -286 no complexo. De acordo com estes resultados, a hapticidade vai de η^5 no composto de partida para uma média entre η^1 e η^3 no referido derivado. Tamanha mudança ainda não foi suficiente para ser observada no espectro de RMN de ^{13}C que novamente não revelou diferença entre carbonos ciclopentadienílicos.

Devido à sua instabilidade frente a reações de redistribuição²⁰, compostos heteroléticos de Sn(II) contendo apenas um anel Cp são bastante raros. O primeiro exemplar a ser isolado e caracterizado por difração de raios-X, $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$, foi obtido reagindo-se $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ com $\text{LiN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (ii). Nesta reação ocorreu a eliminação de $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$.

Quando $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ é tratado com LiBu^n em thf numa temperatura de -78°C obtém-se a espécie, $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]$. Ao reagir-lo com $\text{P}(\text{NPr}^i)_2\text{Cl}$ ocorre a produção do estanoceno $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{NPr}^i)_2)_2]$ (Figura 5).

Este derivado apresenta um interessante potencial de atuar como ligante bi- ou tetradentado na preparação de complexos com metais de transição, uma vez que existem átomos de fósforo ou nitrogênio com pares de elétrons disponíveis podendo atuar como centros doadores da molécula.

De maneira semelhante ao $[\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, seu parente metilado $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$ $\{\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5\}$ também reage com SnCl_2 , HBF_4 e $\text{HOSO}_2\text{CF}_3/\text{piridina}$ ou bipiridina produzindo espécies com apenas um anel Cp tais como $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cl}]$, $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{BF}_4)]$, $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{py})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ e $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{bipy})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$, (Esquema 2).

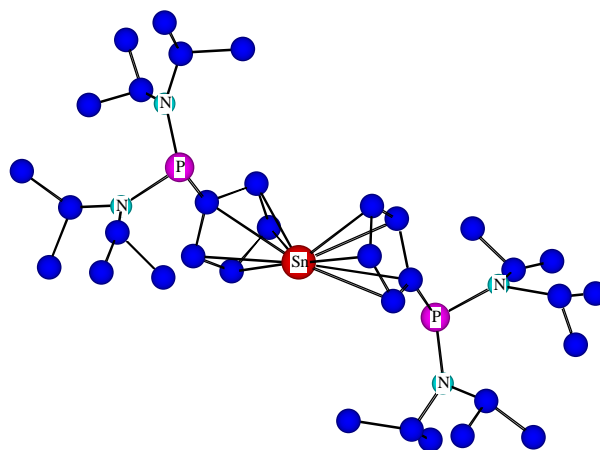
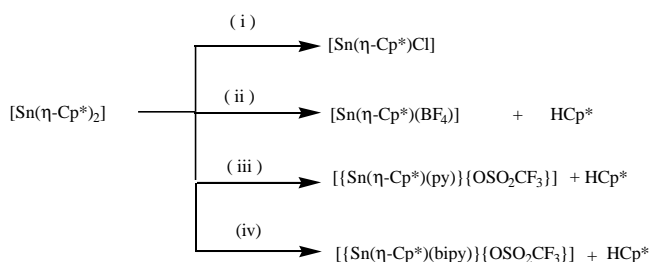


Figura 5. Estrutura molecular de $[\text{Sn}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}[\text{N}(\text{Pr}^i)_2]_2\}_2]$.



Condições

(i) SnCl_2^{22} ; (ii) $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}^{23}$;

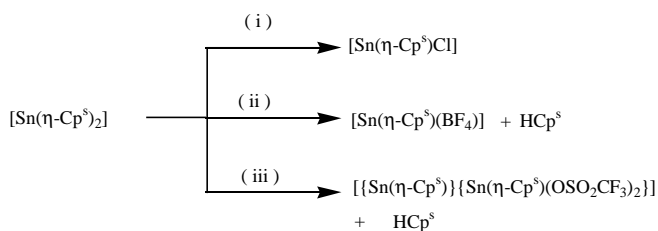
(iii) $\text{HOSO}_2\text{CF}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{py}^{24}$;

(iv) $\text{HOSO}_2\text{CF}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{bipy}^{24}$

Esquema 2. Reações do composto $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$.

De modo análogo $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$ reage com SnCl_2^{22} , HBF_4 gerando compostos estanosos monociclopentadienílicos, (Esquema 3).

Ao se adicionar HOSO_2CF_3 à uma solução de $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$ em tolueno, ocorre a eliminação de HCp^* como esperado. Entretanto na ausência de bases coordenantes como piridina ou bipiridina o composto estanoso obtido existe no estado sólido como um par iônico cujos íons constituintes são $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)^+]$ e $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2]^-$, e não $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^*)^+]$ e $[\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ como esperado. A presença de dois centros metálicos de Sn(II) foi revelada por difração de raios-X e confirmada por resso-



Condições:

(i) SnCl_2 ²¹(ii) $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}^{25}$;(iii) $\text{HOSO}_2\text{CF}_3/\text{tolueno}^{25}$ **Esquema 3.** Reações do composto $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^s)_2]$.

nância magnética nuclear de ^{119}Sn no estado sólido bem como por espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn .

A reação subsequente do derivado $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^s)\text{Cl}]$ (i) com SnCl_2 em thf levou à formação de uma espécie poliiônica de formulação $[\text{Sn}_9(\eta^5\text{-Cp}^s)_6\text{Cl}_{12}]$, (Figura 6), a qual é formada pela agregação de seis cátions $[\text{Sn}(\eta^5\text{-Cp}^s)]^+$ com dois tipos de ânions, um de formulação SnCl_6^{4-} e dois outros de formulação SnCl_3^{2-} .

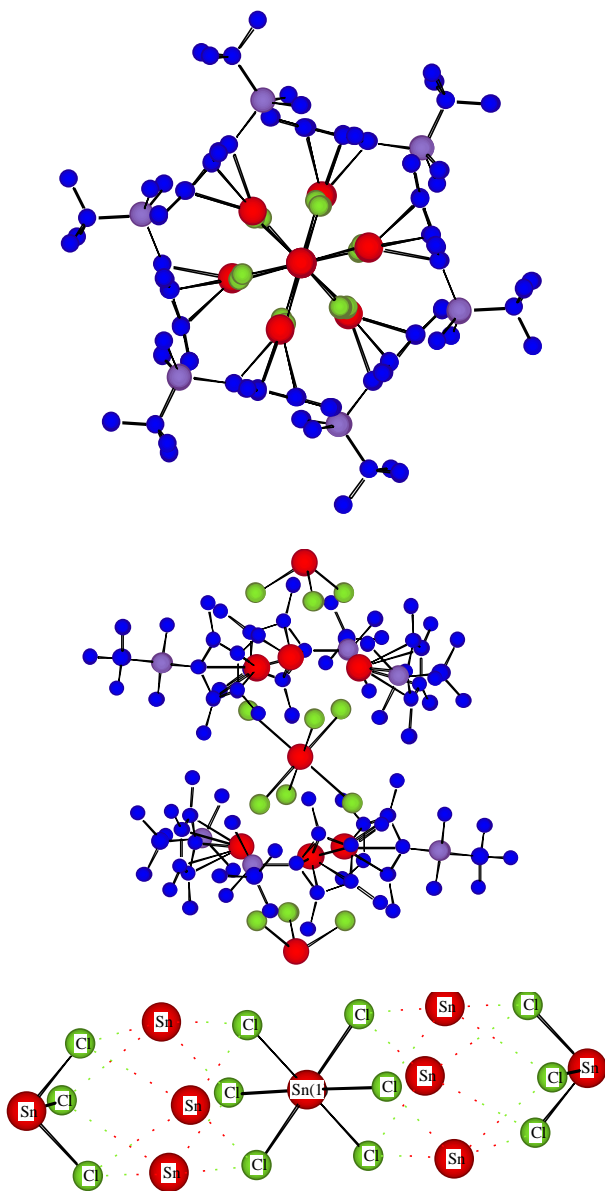


Figura 6. Estrutura molecular do composto $[\text{Sn}_9(\eta^5\text{-Cp}^s)_6\text{Cl}_{12}]$.

As propriedades gerais dos estanocenos podem ser enumeradas de forma resumida da seguinte forma (i) estabilidade e propriedades estruturais estão diretamente relacionadas com a natureza do grupo ciclopentadienílico. Grupos volumosos geram compostos estáveis e com anéis paralelos e grupos menos volumosos formam derivados sensíveis ao ar e umidade e com anéis não paralelos. (ii) De acordo com estudos por difração de raios-X o Sn(II) se liga de forma assimétrica ao anel Cp. Experimentos de RMN de ^{13}C e ^{119}Sn não revelam diferença química nessas ligações somente quando um dos anéis Cp é substituído por outros grupos, ver Esquemas 2 e 3, é que se observa uma drástica mudança no deslocamento químico do ^{119}Sn sem reflexo, no entanto, no de ^{13}C . Finalmente (iii) estanocenos podem ser utilizados com sucesso como material de partida na preparação de outros compostos semelhantes.

LISTA DE ABREVIÇÕES

bipy	bipiridina
Bu ^t	terc-butila
Bz	benzila
Cp	qualquer anel ciclopentadienílico
Cp [*]	
Cp ^s	
Cp ^B	
Cp ^{BN}	
Cp ^N	
Et ₂ O	éter dietílico
J	constante de acoplamento
M	centróide do anel Cp
M ⁺	íon molecular
Me	metil
Pr ⁱ	iso-propila
Ph	fenila
pmdeta	N, N, N', N'', N''', - pentametil dietilenotriamina
py	piridina
pz	pirazol-1-il
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
thf	tetrahidrofurano
*	denota o deslocamento químico no espectro de RMN no estado sólido

REFERÊNCIAS

- (a) Fischer, E. O.; Grubert, H. Z.; *Naturforsch* **1956**, *B11*, 423; (b) Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; Cowley, A. H.; Jones, R. A.; Stewart, C. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925; (c) Panattoni, C.; Bombieri, G.; Croatto, U.; *Acta Cryst., Section C* **1966**, *21*, 823; (d) Almenningen, A.; Haaland, A.; Motzfeldt, T.; *J. Organomet. Chem.* **1967**, *97*, 7; (e) Wrackmeyer, B.; Kupce, E.; Kehr, G.; Sebal, A.; *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 964.
- Neumann, P.; *Chem. Rev* **1991**, *91*, 311.
- Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W.; eds, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1ª edição, Pergamon Press, Oxford, **1982**, *3*, 1043.
- Janiak, C.; Schumann, H.; Hahn, E.; Heeg, M.; Kolax, J. C.; Loebel, J.; Rausch, M. D.; Zuckerman, J. J.; *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2656.
- Burkey, D. J.; Hanusa, T. P.; *Organometallics* **1995**, *14*, 11.
- (a) Jutzi, P.; Kohl, F.; Hofmann, P.; Krüger, C.; Tsay, Y. -H.; *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757; (b) Wrackmeyer, B.; Merwin, L. H.; Sebal, A.; *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 260.
- (a) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4ª edição, Harper Collins College Publishers, 1993, 213; (b) Lawton, S. L.; Jacobson, R. A.; *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 743; Lawton, S. L.; Jacobson, R. A.; *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 743; (c) Mahjoub, A. R.; Hoser, A.; Fuchs, J.; Seppelt, K.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1526
- Williams, R. A.; Hanusa, T. P.; Huffman, J. C.; *Organometallics* **1990**, *9*, 1128; Williams, R. A.; Hanusa, T. P.; Tesh, K. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4843.
- (a) Heeg, M. J.; Janiak, C.; Zuckerman, J. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4259. (b) Heeg, M. J.; Herber, R. H.; Janiak, C.; Zuckerman, J. J.; Schumann, H.; Manders, W. F.; *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 321. (c) Janiak, C.; Schumann, H.; Stader, C.; Wrackmeyer, B.; Zuckerman, J. J.; *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1745.
- Constantine, S. P.; Hitchcock, P. B.; Lawless, G. A.; de Lima, G. M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1101.
- Wadepohl, H.; Pritzkow, H.; Siebert, W.; *Organometallics* **1983**, *2*, 1899.
- Schmid, G.; Zaika, D.; Boese, R.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 602.
- Kuhn, N.; Henkel, G.; Stubenrauch, S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 760.
- (a) Bos, K. D.; Bulten, E. J.; Noltes, J. G.; *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, C52; (b) Bos, K. D.; Bulten, E. J.; Noltes, J. G.; Spek, A. L.; *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 71.
- Stalke, D.; Paver, M. A.; Wright, D. S.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *12*, 1.
- Davidson, M. G.; Stalke, D.; Wright, D. S.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1226.
- Paver, M. A.; Russel, C. A.; Stalke, D.; Wright, D. S.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2370.
- Dory, T. S.; Zuckerman, J. J.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, C1.
- Veith, M.; Mathur, C.; Huch, V.; *Organometallics* **1996**, *15*, 2858.
- Compostos heteroléticos de Sn(II), Sn(η^5 -Cp)R tendem se redistribuir gerando SnCp₂ e SnR₂, desta forma se tornam de difícil preparação.
- Cowley, A. H.; Lasch, J. G.; Norman, N. C.; Stewart, C. A.; Wright, T. C.; *Organometallics* **1983**, *2*, 1691.
- Constantine, S. P.; de Lima, G. M.; Hitchcock, P. B.; Keates, J. M.; Lawless, G. A.; Marziano, I.; *Organometallics* **1997**, *16*, 793.
- (a) Jutzi, P.; Kohl, F.; Hofmann, P.; Krüger, C.; Tsay, Y. -H.; *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757; (b) Jutzi, P.; Kohl, F.; Krüger, C.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 59.
- (a) Jutzi, P.; Kohl, F. X.; Krüger, C.; Wolmershauser, G.; Hofmann, P.; Stauffert, P.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 70; (b) Kohl, F. X.; Schluter, E.; Jutzi, P.; Krüger, C.; Wolmershauser, G.; Hofmann, P.; Stauffert, P.; *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1178.
- de Lima, G. M.; *D. Phil Thesis*, University of Sussex 1997.
- de Lima, G. M.; Pierssens, L. J. -M.; Mahieu, B.; *Hyperfine Interactions* **1999**, *122*, 327.
- Constantine, S. P.; de Lima, G. M.; Hitchcock, P. B.; Keates, J. M.; Lawless, G. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2337.
- Cowley, A. H.; Lasch, J. G.; Norman, N. C.; Schluter, E.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 616.