

Antonio Carlos Fávero Caires e Antonio Eduardo Mauro

Departamento de Química Geral e Inorgânica - Universidade Estadual Paulista-UNESP - CP - 355 - 14800-900 - Araraquara - SP

Recebido em 10/3/95; aceito em 24/7/95

CYCLOMETALLATED COMPOUNDS OF INTRAMOLECULAR COORDINATION. This article supplies a review on the chemistry of cyclometallated compounds. Emphasis is given to those formed by cyclometallation reactions. In this class of complexes, called organometallic intramolecular-coordination compounds, a special attention is given to the reactivity of cyclometallated of palladium(II) due to their use in important chemical processes. Metal-carbon bonds in these palladium(II) complexes can undergo a large variety of insertion reactions and they offer a potentially important sequence in organic synthetic methodology, homogeneous catalysis and liquid crystals manufacturing.

Keywords: cyclometallated compounds; cyclometallation reaction; palladium (II) complexes.

1. INTRODUÇÃO

Os complexos ciclometalados representam, inquestionavelmente, um dos tópicos mais importantes da química de compostos organometálicos. Este fato é evidenciado, entre outros, pelo grande número de trabalhos de revisão publicados nas últimas duas décadas¹⁻¹¹. Dentre estes compostos, a classe dos ciclopalladados, tem merecido atenção especial em nossas pesquisas¹²⁻¹⁴. Grande parte do interesse despertado por esses compostos resulta da aplicação dos mesmos, com sucesso, em sínteses orgânicas¹⁵, em catálise¹⁶⁻¹⁸ e em fotoquímica¹⁹⁻²¹ e como metalomesogênicos na obtenção de cristais líquidos²²⁻²³.

Os ciclometalados constituem uma classe de compostos organometálicos, que são assim designados, por possuírem em sua estrutura um anel, com uma ligação de coordenação entre um metal de transição "M" e um átomo doador de elétrons "Y" pertencente aos grupos V ou VI da tabela periódica, e uma ligação covalente metal-carbono²⁴. A ligação M-C é formada pela ruptura intramolecular de uma ligação C-H de um complexo de coordenação M→Y, que ocorre da seguinte forma (1):



(1)

onde X representa um halogênio ou um grupo alquil. O mecanismo que leva a formação da ligação M-C, nestes compostos, é quimicamente mais simples e mais conveniente, quando comparado aos métodos clássicos, que empregam reagentes organolítio ou organomagnésio. Os compostos gerados pela reação de ciclometalação recebem, também, a designação de ciclometalados de coordenação intramolecular, que merecem uma atenção especial neste trabalho, onde serão abordados os tópicos sumarizados a seguir:

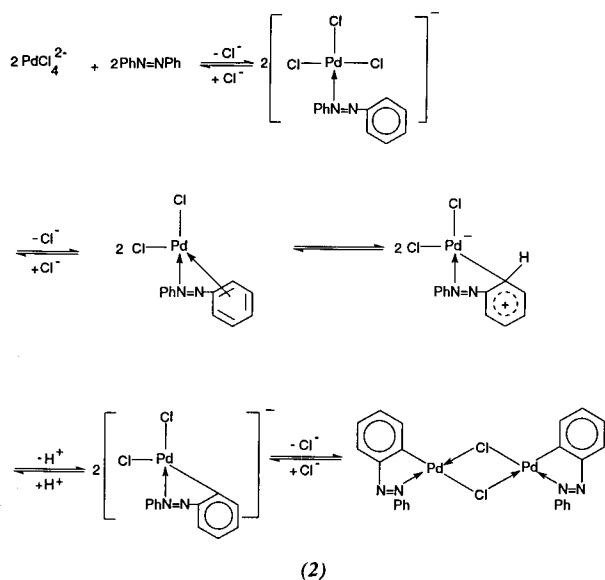
- 2- Mecanismo da reação de ciclometalação, mostrando a influência do metal e dos ligantes.
- 3- Reações que originam o anel ciclometalado.
 - 3.1-Reações com reagentes organolítio ou organomagnésio;
 - 3.2-Troca de ligantes;
 - 3.3-Inserção em ligação dupla carbono-carbono.

- 4- Compostos ciclometalados contendo átomo de nitrogênio doador no anel.
- 5- Compostos ciclometalados contendo átomo de fósforo doador no anel.
 - 5.1- fosfinas;
 - 5.2- trifenilfosfito.
- 6- Compostos ciclometalados contendo átomo de arsênio doador no anel.
- 7- Compostos ciclometalados contendo átomo de oxigênio doador no anel.
- 8- Compostos ciclometalados contendo átomo de enxofre doador no anel.
- 9- Compostos ciclometalados contendo átomo de selênio doador no anel.
- 10- Reatividade dos compostos ciclometalados de paládio.
 - 10.1- Reatividade de ligação metal-carbono;
 - 10.1.1-Reação com alcenos;
 - 10.1.2-Reação com alcinos;
 - 10.1.3-Reação com monóxido de carbono;
 - 10.1.4-Reação com isocianetos;
 - 10.1.5-Reação com dióxido de carbono;
 - 10.1.6-Reação com halogênios;
 - 10.1.7-Reação com cloretos de ácido.
 - 10.2- Reatividade das ligações metal-halogênio e metal-átomo doador.
- 11- Tendências atuais das pesquisas na área de ciclometalados de paládio de coordenação intramolecular.
- 12- Considerações finais.

2. MECANISMO DA CICLOMETALAÇÃO

O caminho da reação depende da natureza do átomo Y. Quando o ligante contém nitrogênio como átomo doador, e o metal é paládio ou platina, a reação ocorre por substituição eletrofílica do metal sobre o carbono. Para o azobenzeno para-monosubstituído, o metal liga-se ao anel substituído, na seguinte ordem preferencial: $\text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl}$ ²⁵. Para o grupo metoxi, que possui maior efeito doador de elétrons, somente o anel substituído é atacado pelo metal; entretanto no caso do cloreto, o anel substituído é preferencialmente atacado.

Parshall⁷ propôs o seguinte mecanismo para a ciclopalladiação com azobenzeno(2):

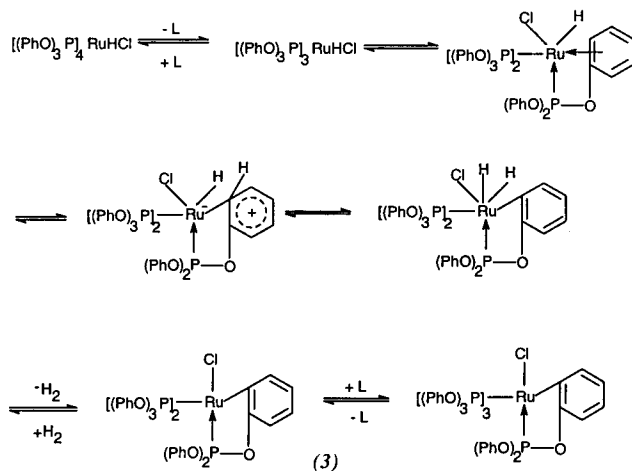


A reação processa-se com evolução do cloreto de hidrogênio sendo frequentemente acelerada pela adição de base ao meio reacional.

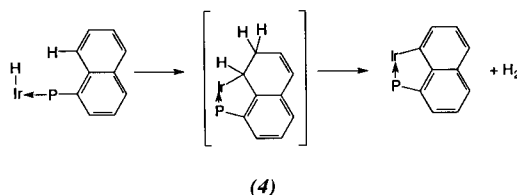
Stone e colaboradores²⁶ mostraram que, para certos metais ricos em elétrons, é mais conveniente postular um mecanismo em que a primeira etapa seja um ataque nucleofílico do metal ao anel aromático. No meta-fluorazobenzeno a posição orto do anel substituído é a mais desativada e a menos suscetível ao ataque eletrofílico. É neste átomo de carbono que se liga o átomo de manganês quando o ligante reage com pentacarbonil-metil-manganês. Com paládio, Stone e colaboradores mostraram que o ataque eletrofílico ao átomo de carbono de um anel não substituído, ocorre preferencialmente na posição orto.

A maioria dos compostos é formada pela substituição do átomo de hidrogênio pelo metal, embora sejam conhecidos alguns casos onde um átomo de halogênio seja substituído. É o caso do orto-clorobenzeno²⁷ que reage com niqueloceno formando o complexo de Kleinmann e Dubeck²⁸, [Ni(azb)Cp], (azb= azobenzeno; Cp = ciclopentadienil), que foi o primeiro composto ciclometalado sintetizado. Compostos ciclometalados também resultam da quebra da ligação C-F, como no decafluorazobenzeno²⁹. Esses exemplos também ilustram o ataque nucleofílico do metal ao anel aromático.

O mecanismo de formação de complexos contendo um ligante fósforo-doador é, algumas vezes, diferente. A etapa chave é uma adição oxidativa sobre o metal, seguida de uma eliminação redutiva. Parshal¹⁷ sugeriu a seguinte rota para a ciclometalação do rutênio com trifenilfosfita (3):



Um mecanismo diferente é proposto por Duff e Shaw³⁰ para compostos de irídio (III) hexacoordenado, onde a adição oxidativa não ocorre. O irídio nesses compostos é um eletrófilo (4):



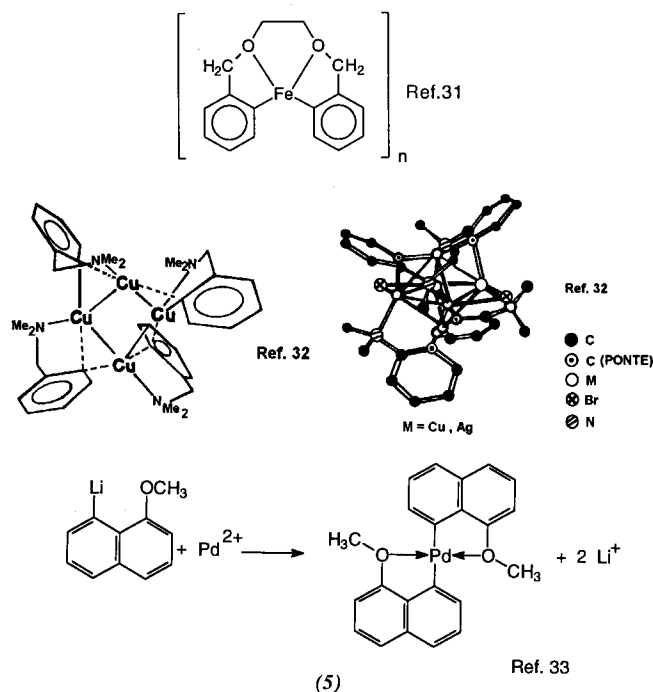
É evidenciado que quanto mais o átomo doador "Y" é protegido, mais favorecida é a reação de ciclometalação³⁰. Quando os substituintes sobre estes átomos são pequenos, há uma grande entropia rotacional na molécula, e é possível que haja uma rotação em torno da ligação M-Y. Quando os ligantes são grandes, a entropia rotacional é baixa, e esta rotação não ocorre.

3. REAÇÕES QUE FORMAM O ANEL CICLOMETALADO

Além da reação de ciclometalação intramolecular outras reações podem originar o anel ciclometalado como as descritas em 3.1, 3.2 e 3.3.

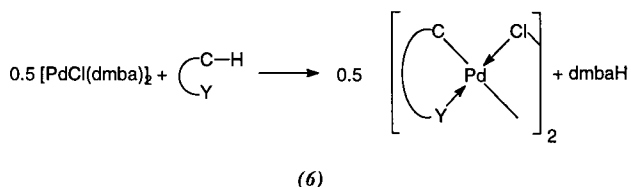
3.1 Reações com reagentes organolítio ou organomagnésio

Empregando-se um reagente organolítio ou um composto de Grignard apropriado, podem ser obtidos vários complexos orto-metalados. Este tipo de reação é particularmente útil para ligantes pouco coordenantes e para se preparar complexos com o metal em baixo estado de oxidação. Alguns exemplos são ilustrados a seguir (5)³¹⁻³³:



3.2 Troca de Ligantes

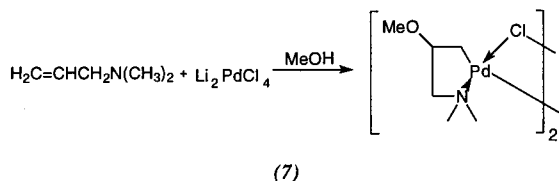
A síntese de compostos ciclometalados é possível pela simples troca do anel. O método é muito útil na preparação de compostos que não se formam pela reação de ciclometalação. Um exemplo é ilustrado em (6)¹⁵:



onde $\text{Y} \text{C-H}$ representa um ligante N ou P doador, como por exemplo, a benzilideno-anilina, benzaldeído-oxima e dmab representa a N,N-dimetilbenzilamina.

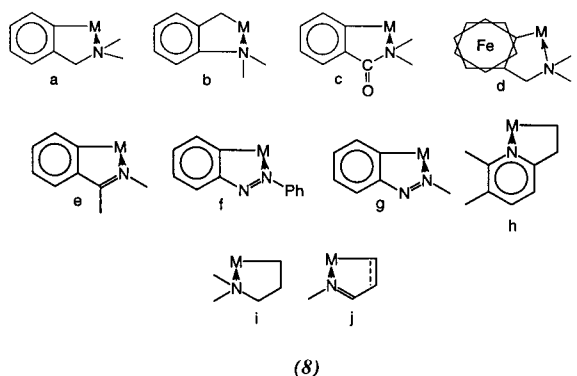
3.3 Inserção em ligação dupla carbono-carbono

O anel ciclometalado pode ser formado por adição de alguns grupos à dupla ligação carbono-carbono. Cope e colaboradores³⁴ notificam o seguinte caso (7):



4. COMPOSTOS CICLOMETALADOS ONDE "Y" É UM ÁTOMO DE NITRÔGENO

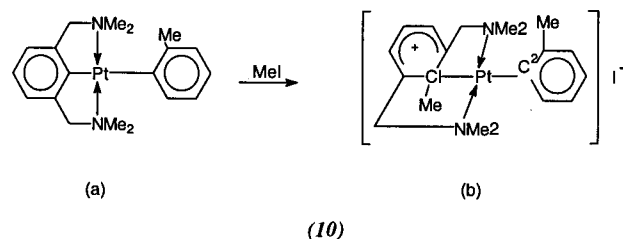
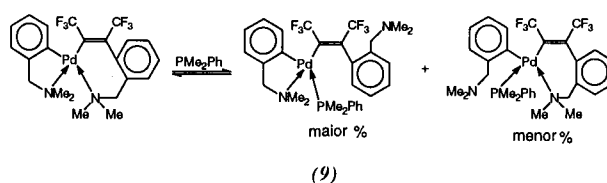
No campo dos compostos organometálicos de coordenação intramolecular, existe um interesse especial pelos ligantes contendo nitrogênio doador, por estes reagirem rapidamente originando ciclometalados que são facilmente isolados¹³. Os ligantes nitrogênio doadores dividem-se em dez grupos principais⁶: benzilaminas(a), toluilaminas(b), benzamidas(c), ferrocenilmetilaminas(d), benzilidenoaminas(e), azobenzenos(f), fenildiazenos(g), compostos heteroaromáticos(h), alquilaminas(i) e iminas(j); mostrados em(8):



Nos compostos ciclometalados formados por estes ligantes nitrogenados, as estruturas contendo o anel ciclometalado composto por cinco átomos, são geralmente mais estáveis, isto é, possuem uma geometria molecular mais apropriada, considerando-se distâncias e ângulos de ligação^{13,35}. Os anéis com mais de cinco átomos são lábeis e a ligação M-Y é facilmente clivada por outros ligantes tais como aminas e fosfinas, como exemplificado em (9).

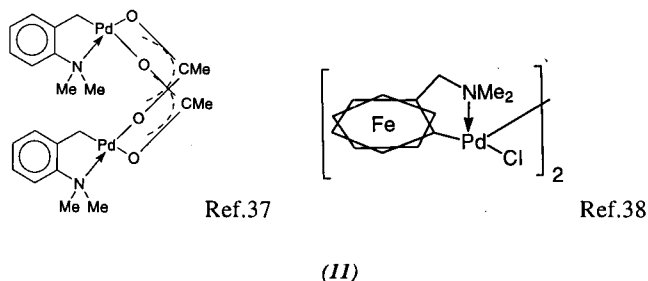
Compostos tetra-coordenados, contendo anéis de quatro átomos, também foram isolados³⁶, (10).

Em (10), o composto neutro (a) reage com MeI, produzindo o complexo (b), que é amarelo, estável ao ar e solúvel em solventes orgânicos polares como clorofórmio, diclorometano e água. O ciclometalado (b), que possui uma estrutura quadrada

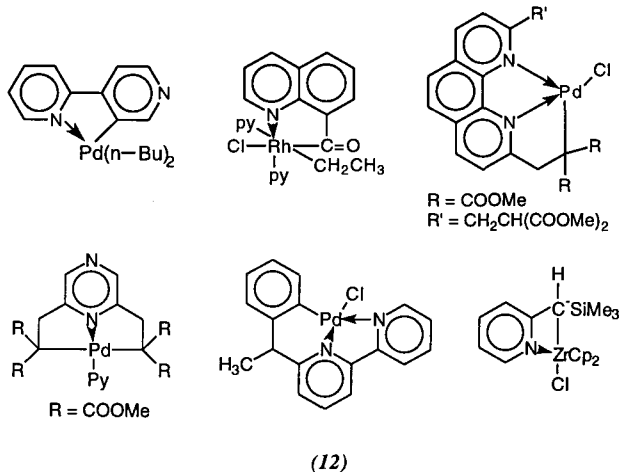


planar distorcida, é inerte à reagentes nucleofílicos fracos como o malonato ou iodeto de sódio. Com um excesso de cianeto de potássio uma solução de (b) em água produz o ligante orgânico livre, com a possível eliminação de espécies do tipo $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ou $[\text{Pt}(\text{CN})_3\text{I}]^{2-}$, que não foram identificadas.

Do grupo das toluilaminas e aminoferrocenos, foram isolados vários compostos, sendo dois deles ilustrados em (11)^{37,38}, respectivamente:



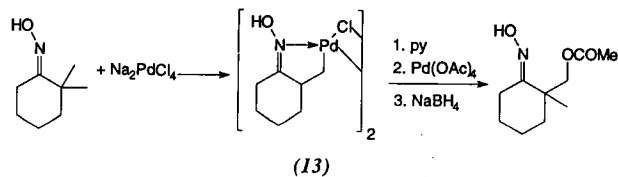
Do grupo dos ligantes heteroaromáticos foram sintetizados muitos compostos³⁹⁻⁴². Alguns deles estão exemplificados em (12):



Do grupo das iminas foi conseguida a ciclopaladiação da oxima(13)⁴³⁻⁴⁴, sendo que o produto é facilmente convertido num derivado orgânico contendo um grupo funcional em posição γ em relação ao nitrogênio.

Esta reação tem sido de grande utilidade em síntese orgânica, na preparação de derivados da oxima da lupanona⁴³⁻⁴⁴.

As tabelas 1 e 2, mostram outros complexos ciclometalados do tipo $[\text{M}(\text{C}_2\text{N})_2]_2$, obtidos a partir de ligantes nitrogenados,

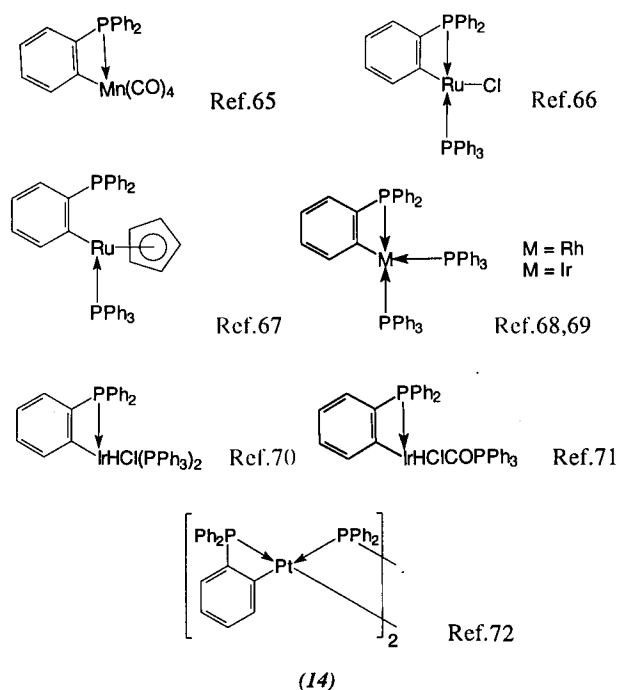


exclusivamente para os metais paládio, platina e níquel por reações de ciclometalação.

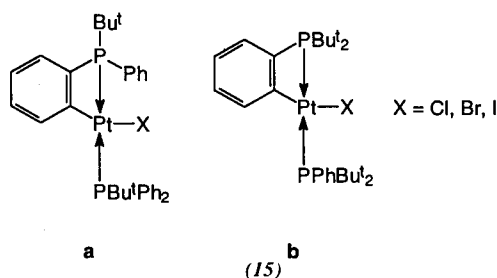
5. COMPOSTOS CICLOMETALADOS ONDE “Y” É UM ÁTOMO DE FÓSFORO

5.1 Fosfinas

No caso das fosfinas há vários compostos estáveis, contendo quatro átomos no anel ciclometalado. Foram isolados complexos deste tipo com manganês, rutênio, ródio, irídio e platina (14):



Shaw e colaboradores⁷³ verificaram que fosfinas estericamente impedidas por grupos *t*-butil são requeridas para a reação de ciclometalação com a platina, fato que é ilustrado pelos seguintes compostos (15):

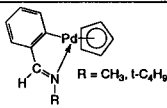
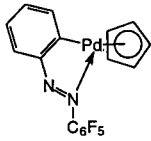
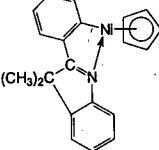
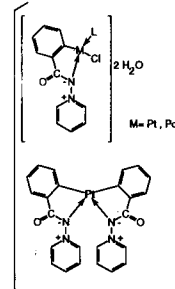
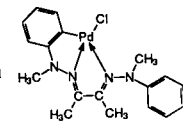
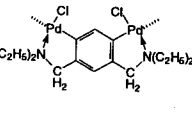
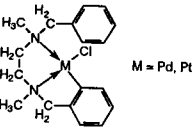
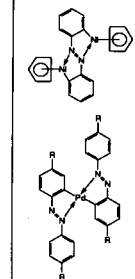
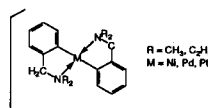
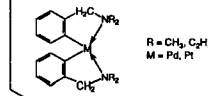


Nos compostos (15) os quatro átomos do anel ciclometalado estão muito tensionados. Em 15-a, quando X=NO₂, o ângulo P-Pt-C é de 68°. Assim sendo, uma molécula de CO é facilmente inserida na ligação Pt-C, originando espécies mais estáveis

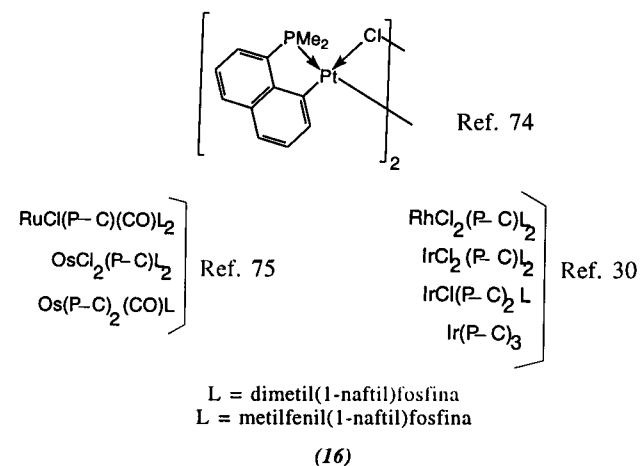
Tabela 1. Ligantes nitrogenados utilizados na obtenção de compostos do tipo $[M(C,N)Cl_2]$ através de reação de ciclometalação (M=Pd, Pt).

Ligante	Complexo	Referência
N,N-dimetil- α -naftilamina		45
1-fenilpirazol		24
azoxibenzeno		46
N,N-dimetil- α -naftilmetilamina		47
N-benzil-4-piperidinona		48
R = H, Me N-metiltrifenilmetilamina ou trifenilmetilamina		47
bases de SCHIFF R ¹ = H; R ² = C ₆ H ₅ R ¹ = H, CH ₃ , C ₆ H ₅ ; R ² = CH ₃ , C ₆ H ₅		49,50
2-fenil-quinolina		51
R = H, Me 8-metil-quinolina 8-etil-quinolina		52,53
oxima da acetofenona		54
N-(1-piridínio)benzamidata		55,56
N-(trimetilamino)benzamidata		56

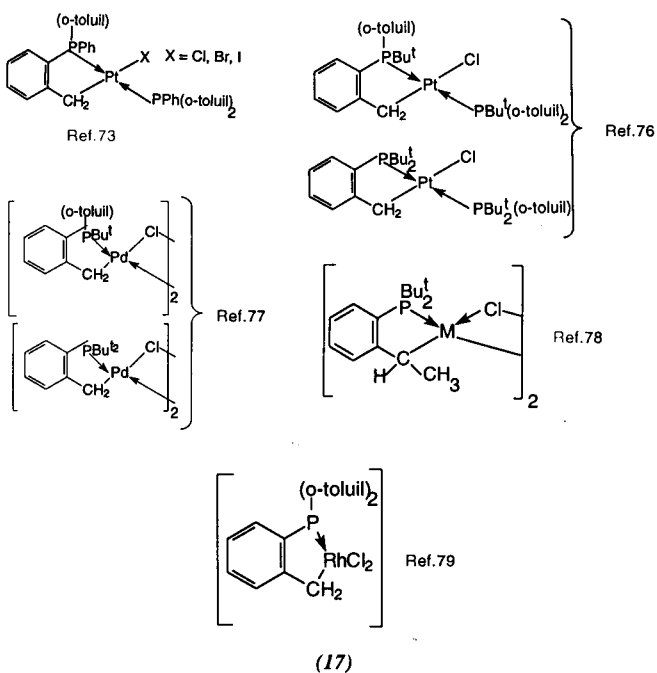
Tabela 2. Outros compostos ciclometalados contendo o anel [M(C,N)] formados a partir de ligantes N-doador por reação de ciclometalação.

Ligante	Complexo	Referência
benzilideno- alquilamina		24,57
2,3,4,5,6-pentafluor- azobenzeno		58
3,3-dimetil-2- -fenilindolamina		59
L = N-(1-piridínio)- benzamidata		56
diacetil-bis- -(N-metil-N-fenil)hidrazona		60
N,N,N',N'- tetraetilα,α'- -diamino-m-xileno		24
N,N'-dibenzil-N,N'- -dimetil-1,2-diaminoetano		61
azobenzeno		62
		63
N,N-dialquilbenzilamina		24,64

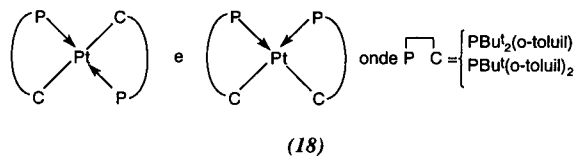
com cinco átomos no anel ciclometalado. Algumas estruturas contendo cinco átomos no anel são exemplificadas em (16):



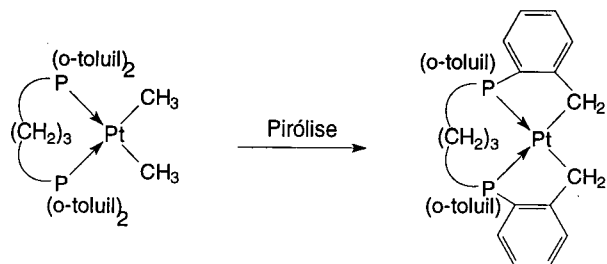
Quando o anel fenil é α-aquil substituído, o metal liga-se ao grupo aquil, dando origem a um anel ciclometalado com cinco átomos, conforme mostrado em (17):



A tendência das fosfinas estericamente impedidas, formarem um anel ciclometalado é tão forte, que foram isolados compostos de platina(II) com dois anéis ciclometalados, ilustrados em (18):

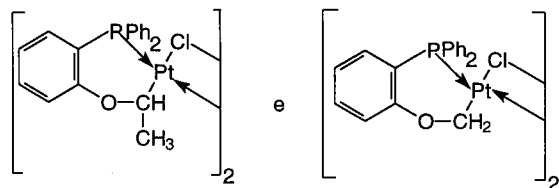


Compostos análogos aos mostrados em (18) também podem ser obtidos por pirólise⁶¹, inclusive para os metais níquel, paládio e platina⁸⁰, (19).



(19)

Utilizando-se 2-alcóxifenilfosfina é possível isolar-se compostos ciclometalados contendo seis átomos no anel⁸¹, (20).



(20)

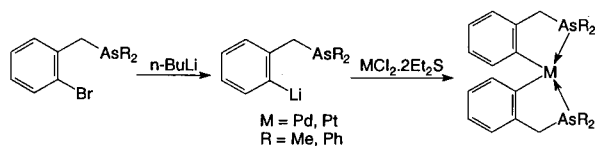
5.2 Trifenilfosfito

A tabela 3 apresenta alguns compostos ciclometalados formados por trifenilfosfito e metais do grupo VIII da tabela periódica.

Como no caso das fosfinas, é provável que a ligação C-H seja ativada via adição oxidativa sobre o metal, seguida de eliminação redutiva de HX. O conhecimento de intermediários de Pt(IV) pode explicar a existência de um maior número de compostos de platina do que de paládio uma vez que este é mais resistente a oxidação.

6. COMPOSTOS CICLOMETALADOS ONDE “Y” É UM ÁTOMO DE ARSÊNIO

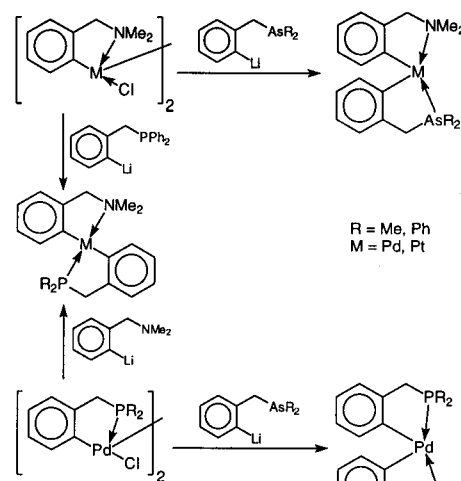
A reatividade das benzilarsinas nas reações de orto-metalacão é baixa, quando comparadas com às benzilaminas ou às benzilfosfinas⁶. Por isso, intermediários o-lítio benzilarsinas são preparados por litiação de o-bromobenzilarsinas. Em (21) são ilustrados alguns exemplos de compostos ciclometalados obtidos desta maneira:



(21)

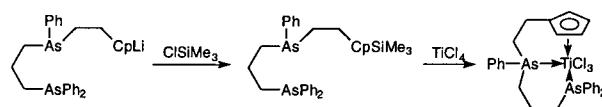
Reações de compostos ciclometalados que possuem átomos de cloro em ponte com o-lítio benzilaminas, o-lítio benzilfosfinas ou o-lítio benzilarsinas formam metalociclos assimétricos contendo dois átomos doadores diferentes na molécula⁹⁷, (22).

O composto de titânio, contendo um grupo ciclopentadienil coordenado, representado a seguir, foi preparado pela reação de substituição do trimetilsilil por triclorotitânio⁹⁸ (23).



R = Me, Ph
M = Pd, Pt

(22)

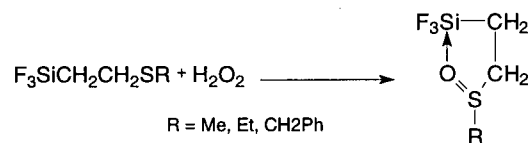


(23)

7. COMPOSTOS CICLOMETALADOS ONDE “Y” É UM ÁTOMO DE OXIGÊNIO

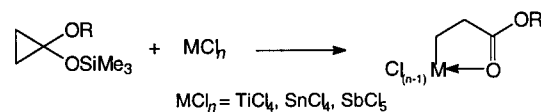
Os ligantes contendo oxigênio consistem de dois tipos de grupos, ou seja, carbonil e alcoxi. Os ligantes carbonil pertencem geralmente às funções orgânicas éster e cetona, e raramente a ácido carboxílico ou aldeído.

Um outro exemplo específico, o grupo sulfinil⁹⁹, é representado em (24):



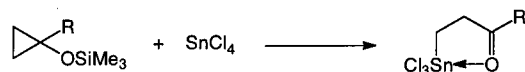
(24)

A reação de abertura de anel do 1-siloxi-1-alcoxiciclopropano com haletos metálicos dá origem a um éster quelato¹⁰⁰⁻¹⁰¹, (25):



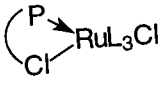
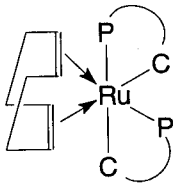
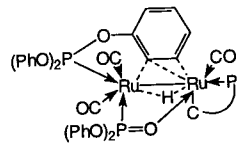
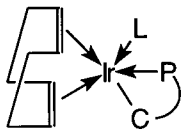
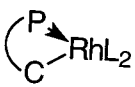
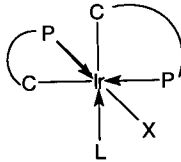
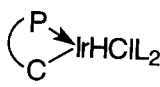
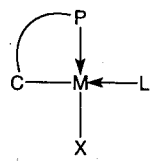
(25)

Por outro lado, a reação de abertura de anel do 1-siloxi-1-alquil(ou aril)ciclopropano produz os derivados da cetona correspondente, (26):

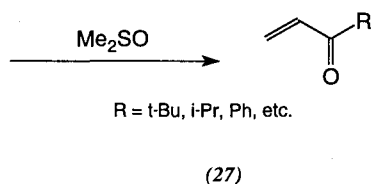


(26)

Tabela 3. Alguns compostos ciclometalados formados por trifenilfosfito e metais do grupos VIII da tabela periódica, por reação de ciclometalação.

Complexo	Referência	Complexo	Referência
	82,83		90
	84	$\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{P}^*\text{C})_2$	91
$\text{OsL}_2(\text{P}^*\text{C})_2, \text{Os}(\text{P}^*\text{C})\text{LPPh}_3(\text{CO})\text{H}$	85		92
	86		93,94
	87,89		95,96
$\text{Ir}(\text{P}^*\text{C})_3$	89		
$\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$		$\text{P}^*\text{C} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	

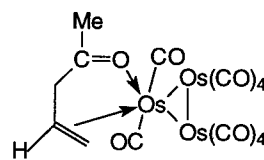
O tratamento subsequente dessas cetonas com dimetil sulfóxido resulta na formação de 2-metileno cetonas, com bons rendimentos¹⁰², (27):



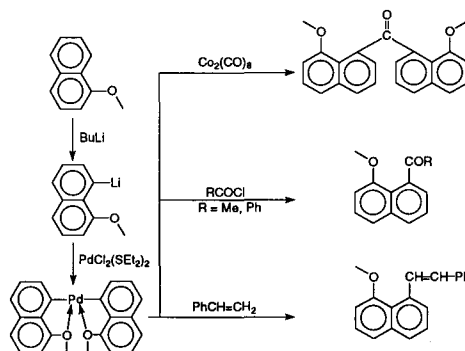
Outros complexos contendo ésteres e cetonas formando um anel de cinco átomos foram sintetizados com molibdênio¹⁰³, rutênio¹⁰⁰, tungstênio¹⁰¹ e telúrio¹⁰⁴.

Há também estruturas contendo anéis ciclometalados estabilizados pela ação de ligantes que doam quatro elétrons ao metal. Esse é o caso do grupo acetato de vinila¹⁰⁵, ou então, do grupo apresentado em (28).

O oxigênio de um grupo éter é capaz de coordenar-se a um metal, formando um quelato, mas a ligação metal-oxigênio é muito lábil, reagindo facilmente com vários substratos. O esquema (29) ilustra a formação e reatividade do 1-metoxinaftaleno¹⁰⁶.



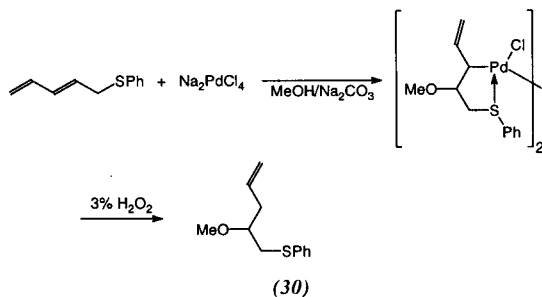
(28)



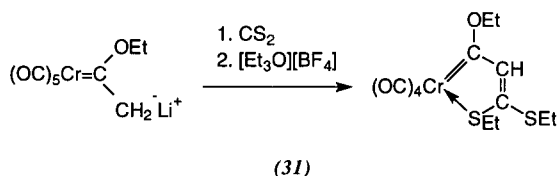
(29)

8. COMPOSTOS CICLOMETALADOS ONDE “Y” É UM ÁTOMO DE ENXOFRE

Sulfetos de alquila¹⁰⁷ ou arila¹⁰⁸ também originam compostos ciclometalados similares àqueles formados pelos compostos oxi-alquil ou oxi-aril. Por exemplo, o sulfeto de pentadienilfenil reage com tetracloropalladato (II) produzindo um complexo com cinco átomos no anel ciclometalado e uma ponte formada por átomos de cloro. Este complexo quando tratado com peróxido de hidrogênio é desmetalado, resultando um composto orgânico¹⁰⁸, (30):



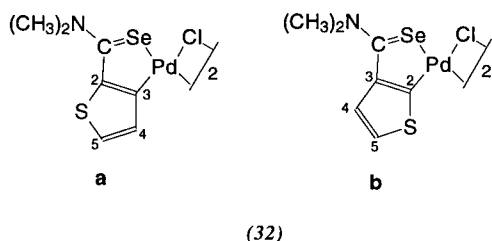
Um outro complexo contendo cinco átomos no anel ciclometalado foi obtido pela reação entre um ânion carbeno e o dissulfeto de carbono, e posterior etilação¹⁰⁹, (31):



Compostos contendo três átomos no anel ciclometalado também já foram isolados⁶.

9. COMPOSTOS CICLOMETALADOS ONDE “Y” É UM ÁTOMO DE SELÊNIO

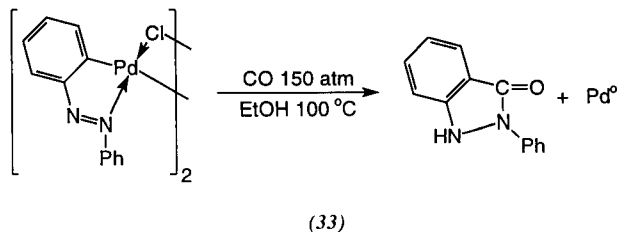
Há poucos compostos ciclometalados contendo átomos de selênio doador. Mizuno e colaboradores¹¹⁰ prepararam compostos isômeros contendo o grupo tiofenocarboselenoamida coordenado ao paládio de formas diferentes, originando anéis ciclometalados com cinco átomos, conforme ilustrado em (32):



10. REATIVIDADE DOS COMPOSTOS CICLOMETALADOS DE PALÁDIO

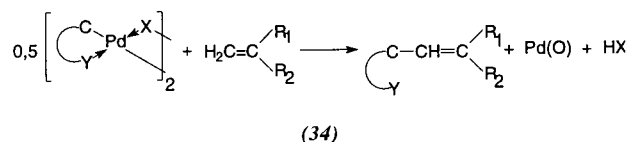
10.1 Reatividade da ligação metal-carbono

A labilidade de ligação metal-carbono é de grande interesse em sínteses orgânicas¹⁵. Assim, a síntese da indazalona, a partir do ciclopalladado do azobenzeno, foi uma das primeiras reações de compostos ciclometalados originando um produto orgânico¹¹¹, (33):

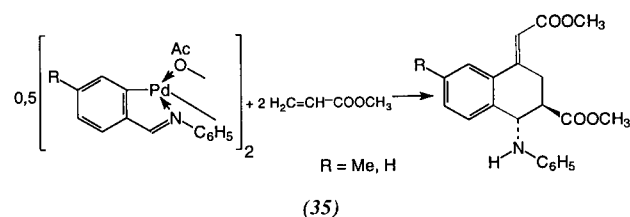


10.1.1. Reação com alcenos

Geralmente os complexos ciclopalladados reagem com alcenos na razão de uma molécula de alceno por anel. A reação é acompanhada de transferência de dois elétrons, e da consequente redução do paládio(II) a paládio(0)¹⁵. Somente as olefinas terminais reagem, com a formação de “Y-Alceno”, com a substituição do paládio pelo carbono α do alceno; segundo o esquematizado em (34):



Um exemplo raro de reação na razão molar de um anel ciclometalado para duas moléculas de alceno é ilustrado em (35). O produto da reação, um derivado da tetralina, teve sua estrutura determinada por difração de raios-X¹¹².



A reação de paladaciclos com alcenos constitui uma rota sintética importante na síntese de precursores de prostaglandinas¹¹³, conforme ilustrado em (36). A paladiação de (a) em 2-cloroetanol/dimetilsulfóxido, na presença de diisopropiletilamina, produz o complexo ciclometalado bicíclico (b) que é imediatamente tratado com n-pentil vinil cetona, originando o produto (c). Este produto é então convertido na lactona diol (d), que é um precursor da prostaglandina F_{2α}¹¹⁴.

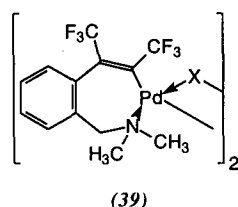
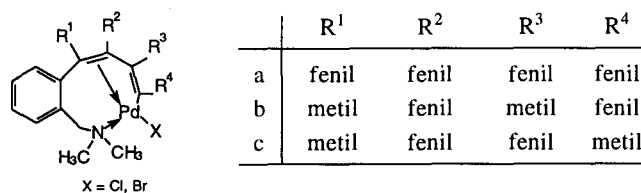
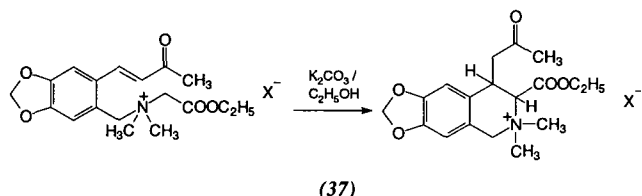
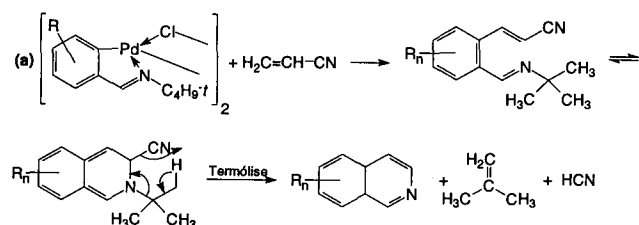
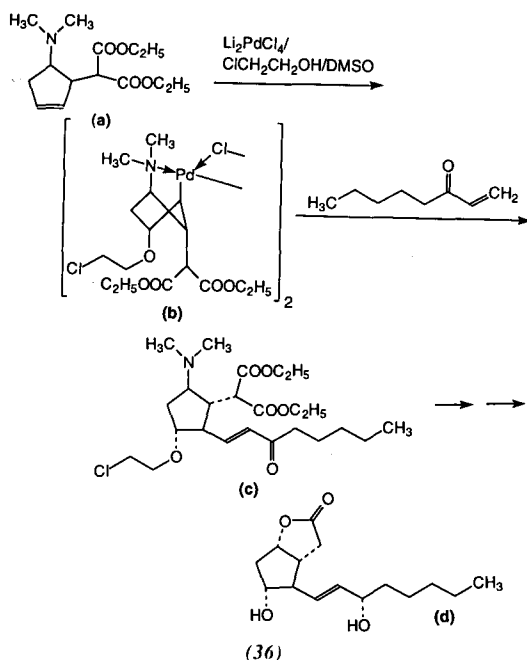
Uma outra aplicação importante envolvendo a reatividade de ciclometalados com alcenos é na síntese de compostos heterocíclicos. Algumas aril olefinas 1,2 dissubstituídas podem ser convertidas em moléculas heterocíclicas contendo anéis da quinolina ou da isoquinolina. O esquema (37) mostra alguns exemplos deste tipo de síntese¹⁵.

10.1.2. Reações com alcinos

A maioria dos ciclopalladados reage com alcinos dissubstituídos, R¹-C≡C-R² (R¹=R²=C₆H₅ e R¹=CH₃, R²=C₆H₅) produzindo compostos de bis-inserção, em conformidade com (38).

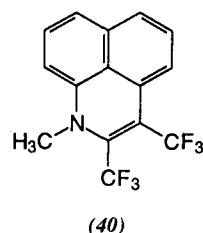
Este tipo de inserção não ocorre nas reações entre difenilacetileno e os ciclometalados da benzo[h]quinolina, azobenzeno e N,N-dimetil-1-naftilamina. Também não são observadas reações de mono-inserção. Contudo o hexafluorobutino-2 produz complexos de mono-inserção, com ciclometalados da N,N-dimetilbenzilamina, 8-metilquinolina, benzo[h]quinolina¹¹⁵ e o N,N-dimetilaminotolueno¹¹⁶⁻¹¹⁷, como por exemplo (39).

Produtos de mono-inserção também podem ser formados a



partir de homo e heterocomplexos do tipo $[(C-N)Pd(C-N)]$, através de reações com hexafluoro-butino-2 ou com dimetil acetilenoedicarboxilato¹¹⁸.

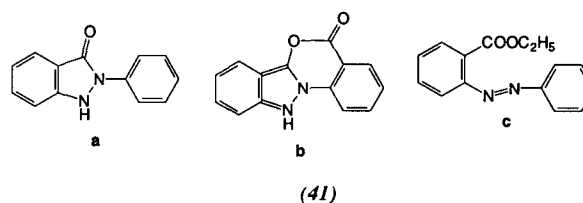
O comportamento do di- μ -clorobis[N,N-dimetil-1-naftilamina-8C,N]dipaládio(II) frente às reações com hexafluoro-butino-2 difere marcadamente dos outros paladaciclos, produzindo um produto orgânico puro (40), ao invés do complexo de inserção¹⁵.



10.1.3 Reações com monóxido de carbono

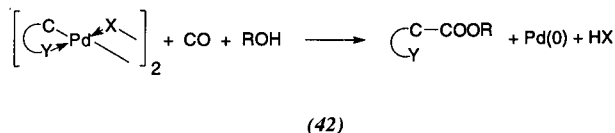
A inserção de monóxido de carbono nas ligações metal de transição-carbono é um dos tópicos mais relevantes em processos de catálise homogênea¹¹⁹⁻¹²⁰. Compostos ciclometalados dímeros, contendo cloro em ponte, bem como seus monômeros, resultantes da clivagem dos dímeros com trifenilfosfina, são empregados como material de partida em sínteses orgânicas nas reações em CO.

Ao contrário das reações com alcenos, as quais produzem compostos similares, a natureza dos produtos de carbonilação dependem essencialmente das condições de reação e do solvente empregado. O orto-ciclopaladado do azobenzeno, por exemplo, pode levar a três produtos diferentes, dependendo das condições^{111,121}: fenil-3-indazolinona (a), lactona (b) e 2-etoxicarbonil-azobenzeno (c) mostrados em (41):



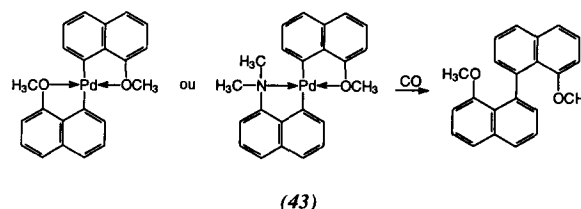
O exemplo 41-b constitui um raro exemplo de inserção de dois grupos CO, pois geralmente a reação ocorre estequiometricamente, na razão de um grupo CO para cada anel ciclometalado.

Em (42) é apresentada uma rota geral para a obtenção de ésteres oriundos dos paladaciclos¹⁴. Rendimentos de reação elevados são geralmente obtidos com pressão de 150 atm e temperatura de 100°C.



Este procedimento tem sido utilizado para complexos do azobenzeno; bases de Schiff; 1-metil-1-fenilhidrazona do formaldeído e acetaldeído; amidas aromáticas; várias oximas; pirróis e aminas alifáticas.

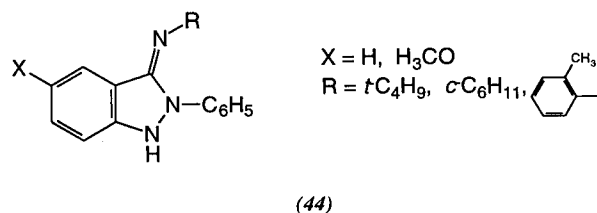
Em alguns casos os produtos de reação não incorporam o monóxido de carbono. O tratamento do 1-metoxinaftaleno, por exemplo, produz 8,8'-bis[1-metoxinaftaleno] quantitativamente³³, conforme (43):



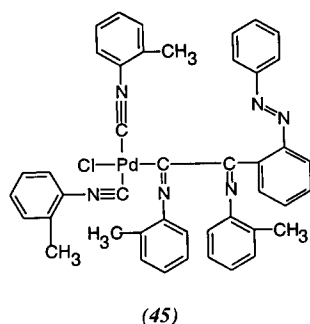
10.1.4 Reações com isocianetos

O comportamento dos isocianetos, com respeito às ligações metal de transição-carbono¹²², é muito semelhante ao do monóxido de carbono, que é isoeletrônico em relação aos

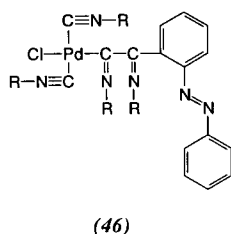
isocianetos. O $[\text{PdCl}(\text{azb})]_2$ (azb=azobenzeno) reage estequiometricamente, sob condições brandas, com isocianetos¹²⁵, produzindo as espécies $[\text{Pd}(\text{azb})\text{CNR}]$. O aquecimento deste monômero, em tolueno a 100-130°C, promove a inserção do isocianeto coordenado na ligação Pd-C, formando 3-imino-2-arylindazolinás, com altos rendimentos¹²³, (44):



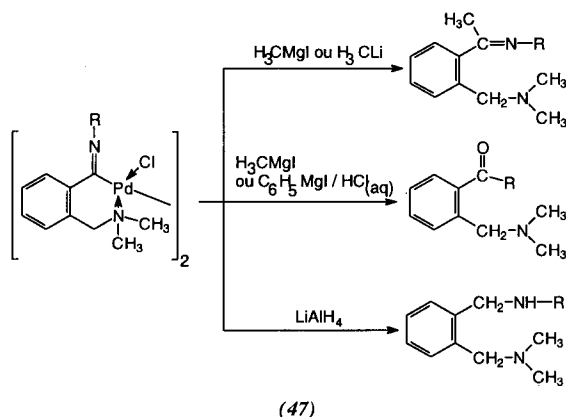
A reação do $[\text{PdCl}(\text{azb})]_2$ com um excesso de o-toluilcianeto, no mesmo solvente a 100°C, não origina um composto orgânico como (44), mas sim o complexo (45):



Um composto similar resultou da reação entre ciclohexil isocianamida com o $[\text{PdCl}(\text{azb})]_2$. O produto mostrado em (46) foi formulado como um produto de bis inserção¹²⁴:

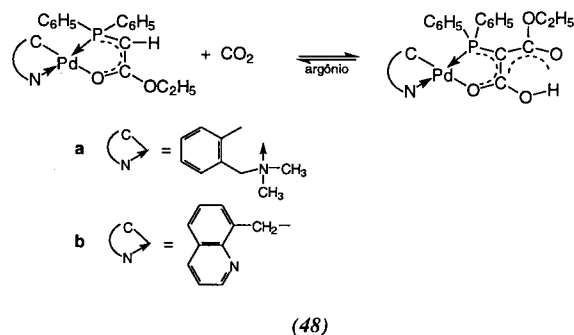


O esquema (47) mostra um ciclometalado intermediário bastante versátil na síntese de compostos aromáticos 1,2-substituídos, ou seja, bases de Schiff, cetonas e diaminas¹²⁵.



10.1.5 Reações com dióxido de carbono

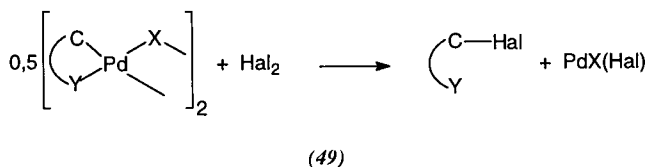
Não há registro na literatura de inserção de dióxido de carbono na ligação Pd-C dos paladaciclos. Entretanto, foi descrita uma reação interessante do dióxido de carbono com complexos ciclo-metalados contendo o ligante etil(difenilfosfina)-acetato¹²⁶⁻¹²⁷, (48):



Esta reação é realizada com borbulhando o CO seco numa solução do complexo em THF. Em poucos segundos há o desaparecimento do sinal do próton P-CH no RMN de ¹H, e o aparecimento de um novo sinal em δ-13,9 ppm, que é atribuído ao próton OH enólico. As mudanças observadas são devidas aos processos mostrados em (48), com a inserção de CO₂ na ligação P-CH e a formação do novo anel de cinco átomos. A reação é totalmente reversível quando é borbulhado argônio na solução, e o ciclo pode repetir-se por várias vezes.

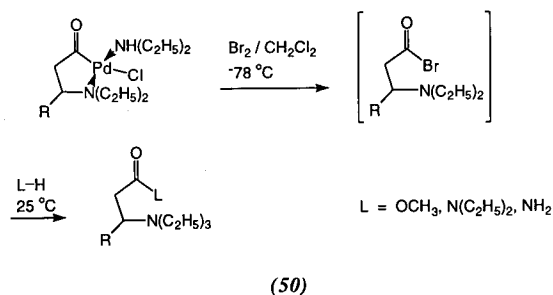
10.1.6 Reações com halogênios

A halogenação direta de arenos, particularmente a bromação, é uma das reações eletrofílicas mais seletivas que existem¹²⁸, e levam quase que exclusivamente a produtos para-substituídos. A utilização de ciclometalados muda esta seletividade drasticamente a favor da halogenação na posição orto¹⁵. As reações de halogenação seguem o esquema geral (49):



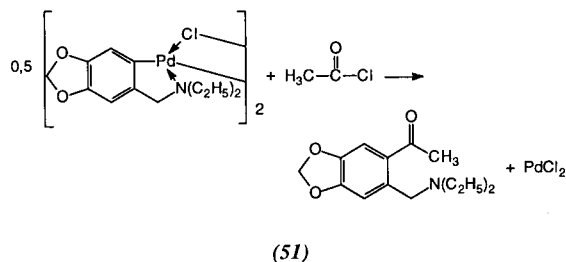
As reações são realizadas em solução aquosa, dioxano ou clorofórmio, não ocorrendo redução do paládio no processo. Somente os complexos de paládio sofrem este tipo de reação; os complexos de platina são resistentes ao ataque de cloro e de bromo e a ruptura da ligação M-C não ocorre¹²⁹. A halogenação de complexos de ródio e irídio resultou na ativação da ligação C-H, enquanto a ligação M-C continuou intacta¹⁵.

A bromação de acil-paladaciclos com subseqüente tratamento com um nucleófilo apropriado, origina amidas e ésteres com altos rendimentos. Um exemplo é ilustrado em (50):



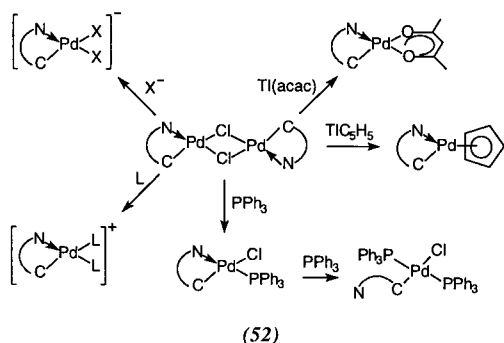
10.1.7 Reações com cloretos de ácido

Há poucos trabalhos na literatura sobre reações de paladacilos com cloretos de ácido¹³⁰⁻¹³¹. As reações conduzem à formação regioespecífica de aril-cetonas como produto final, representado em (51):

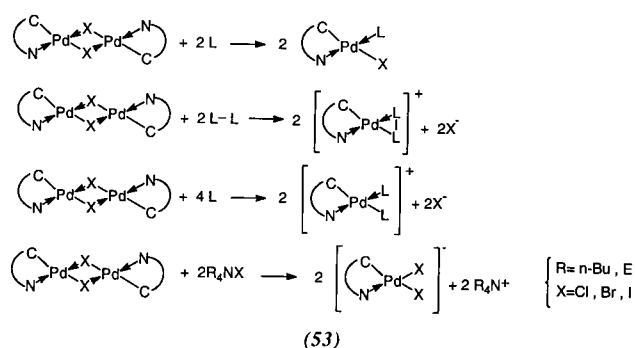


10.2 Reatividade das Ligações Metal-Halogênio e Metal-Y

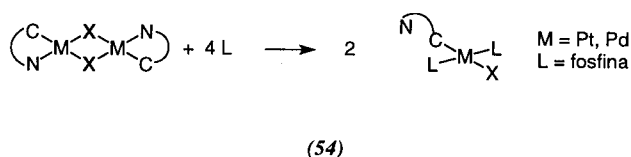
O esquema (52) ilustra a reatividade das ligações metal-halogênio e metal-Y dos compostos ciclometalados de paládio, com a formação de derivados aniônicos, catiônicos e neutros⁹.



No caso da ligação metal-halogênio, vários compostos resultantes da quebra da ponte por ligantes neutros (CO , piridina, fosfina, difosfina, etilenodiamina) ou ligantes aniônicos (tiocianato, acetilacetato, haletos) já foram isolados⁸, conforme ilustrado em (53):



Também é possível a clivagem da ligação de coordenação⁸ $\text{N} \rightarrow \text{Pd}$ por fosfinas terciárias, conforme o esquema (54):



11. TENDÊNCIAS ATUAIS DAS PESQUISAS NA ÁREA DE CICLOMETALADOS DE COORDENAÇÃO INTRAMOLECULAR

Levantamentos bibliográficos recentes, revelam um interesse crescente de pesquisas nesta área, sendo registrados entre janeiro de 1991 e dezembro de 1994, 97 publicações na base de dados *Chemistry Citation Index*, na seguinte distribuição: 1991(17), 1992(24), 1993(27), 1994(29).

A maior parte dos trabalhos trata do emprego dos ciclometalados de paládio (II) em sínteses orgânicas, englobando os estudos mecanísticos, e também como metalomiosogênios, utilizados na fabricação de cristais líquidos. Com menor frequência, são citados empregos desses compostos em catálise em fase homogênea e na área médica, principalmente como agentes anti-cancerígenos. Um grande número de artigos aborda a síntese e a caracterização estrutural de novos compostos.

Dentro deste quadro geral destacamos alguns trabalhos e aspectos relevantes que são abordados a seguir.

Grande ênfase é dada na literatura, às propriedades mesomórficas¹³²⁻¹³⁶ de alguns ciclometalados de paládio (II) com ligantes do tipo 2-hidróxi-4-N-alcoxi-4'-N-alquilbenzenos¹³², e pp'-dialcoxiarbenzenos¹³³, que dão origem a compostos ferroelétricos quirais, com propriedades de cristais líquidos.

Do grande número de publicações envolvendo a síntese e a caracterização de novos compostos ciclometalados destacamos os seguintes: compostos contendo interações incomuns do tipo η^1 (areno-paládio) em ciclometalados tetracoordenados¹³⁷, ciclopaladados com ligantes derivados do ferroceno, tais como: bases de Schiff derivadas do benzoilferroceno¹³⁸, ferroceniliminas¹³⁹, ferrocenilquetiminas¹⁴⁰, ciclopaladiação dupla da N,N,N',N'-tetrametilferroceno - ditiocarbotoamida¹⁴¹. Também merecem ser enfatizados nesta área os compostos contendo ligantes com átomos de enxofre e selênio doadores derivados das carboto e das carboselenoamidas¹⁴¹⁻¹⁴³, a formação de um metalacilo com um anel contendo nove átomos¹⁴⁵, obtido via inserção de difenilacetileno na ligação ($\text{Pd}-\text{C}_{sp^2}$; ferroceno); a síntese de uma nova classe de alquilideno-complexos de Pd(II) por reações de acoplamento carbono-carbono entre metalocarbino¹⁴⁶ e a síntese de compostos opticamente ativos, derivados de amina¹⁴⁷⁻¹⁴⁸.

No campo dos estudos mecanísticos, com implicações na utilização desta classe de compostos em síntese orgânica e em catálise em fase homogênea, importantes estudos foram realizados. A saber: efeitos da natureza do átomo de nitrogênio (sp^2-sp^3) sobre a química dos ciclopaladados de ferroceniliminas com ligação sigma $\text{sp}^2(\text{Pd}-\text{C})$ ¹⁴⁹, estudo do mecanismo de quebra de pontes μ -halogênio por ligantes bidentados em complexos ciclometalados quadrado planares de paládio (II)¹⁵⁰; compostos que intermediam a formação da ligação intramolecular (C-N) entre amina terciária e alcenos¹⁵¹; mecanismos de carbociclação¹⁵² e alquienilação¹⁵³ e de ativação de ligações (C-H)¹⁵⁴ via ciclometalados de Pd(II).

No que concerne à aplicação direta desses complexos na área da química orgânica sintética, destacamos a síntese de compostos N-heterocíclicos via complexo π -alílico com dienos conjugados¹⁵⁵; a formação seletiva de heterocíclicos via reações com amina secundárias e cetonas¹⁵⁶; a hidroxilação aromática obtida via inserção de oxigênio na ligação metal-carbono¹⁵⁷⁻¹⁵⁸; a síntese de compostos espirocíclicos¹⁵⁹⁻¹⁶⁰; a reação com alcinos e carbino na geração de compostos heterocíclicos¹⁶¹⁻¹⁶² e a carbociclação intramolecular induzida por desmetalacão de ciclopaladados¹⁶³.

Na área médica e bioquímica, alguns trabalhos mencionam o emprego de compostos ciclometalados de paládio(II) como agentes anti-cancerígenos¹⁶⁴⁻¹⁶⁵ principalmente no combate às células leucêmicas e do câncer mamário. Este é o caso do composto contendo o ligante N-(4-metoxifenil)- α -benzoilidenoanilina¹⁶⁴.

Encontramos, ainda, algumas aplicações desses compostos

na área de catálise em fase homogênea. Destacam-se os estudos realizados sobre a atividade de paladacilos na hidrólise de ésteres¹⁶⁶⁻¹⁶⁷.

Um único emprego em fotoquímica¹⁶⁸, utilizando azobenzenos é mencionado no período supra-citado.

12. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho fornece uma revisão sobre a química dos compostos ciclometalados, enfatizando aqueles formados por reação de ciclometalação. Nesta classe de compostos, também chamados de compostos organometálicos de coordenação intramolecular, é dada uma atenção especial à reatividade dos ciclometalados de paládio(II) por serem utilizados com sucesso em importantes processos químicos. Isto se deve ao fato das ligações metal-carbono nos paladacilos poderem sofrer uma grande variedade de reações de inserção, o que torna esses compostos muito versáteis para uso em sínteses orgânicas, em alguns processos de catálise em fase homogênea e como metalomessôgenos na fabricação de cristais líquidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP, FINEP e CAPES pelo apoio financeiro e aos pós-graduandos Eduardo Tonon de Almeida e José Roberto Zamian pelo auxílio na elaboração do trabalho.

REFERÊNCIAS

- Ryabov, A. D.; *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403.
- Dunina, V. V.; Zalevskaya, O. A.; Potapov, V. N.; *Usp. Khim.* **1988**, 57, 434.
- Omae, I.; *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 137.
- Parshall, G. W.; *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 139.
- Dehand, J.; Pfeffer, M.; *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 327.
- Bruce, M. I.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 73.
- Omae, I.; *Chem. Rev.* **1979**, 79, 287.
- Constable, E. C.; *Polyhedron* **1984**, 3, 1037.
- Rothwell, J. P.; *Polyhedron* **1985**, 4, 177.
- Newkome, G. R.; Puckett, W. E.; Gupta, V. K.; Kiefer, G. E.; *Chem. Rev.* **1986**, 86, 451.
- Evans, D. W.; Baker, G. R.; Newkome, G. R.; *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 93, 155.
- Caires, A. C. F.; Mauro, A. E.; Santos, R. H. A.; Gambardella, M. T. P.; Lechat, J. R.; *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, 123, 495.
- Tomita, K.; Caires, A. C. F.; Mauro, A. E.; Lucca Neto, V. A.; *Acta Crystallogr.* **1994**, C-50(12), 1872.
- Caires, A. C. F.; Mauro, A. E.; *Anais do VII Seminário Brasileiro de Catálise*, **1993**, V-2, 115, Gramado-RS.
- Ryabov, A. D.; *Synthesis* **1985**, 233.
- Lewis, L. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 743.
- Santra, P. K.; Saha, C. R.; *J. Mol. Catal.* **1987**, 37, 279.
- Bose, A.; Saha, C. R.; *J. Mol. Catal.* **1989**, 49, 271.
- Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Grutsh, P. A.; Southaman, M.; Kutal, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8153.
- Schwartz, R.; Gliemann, G.; Joliet, Ph.; von Zalevsky, A.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 742.
- Craig, C. A.; Watts, R. J.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 309.
- Espinete, P.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Serrano, J. L.; Sola, E.; *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 215.
- Baena, M. J.; Buey, J.; Espinete, P.; Kitzrow, H. S.; Heppke, G.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1201.
- Trofimenko, S.; *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1215.
- Takahashi, H.; Tsuji, J.; *J. Organometal. Chem.* **1967**, 10, 511.
- Stone, F. G. A.; Goodall, B. L.; Bruce, M. I.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 558.
- Ustiniuk, Y. A.; Chertov, V. A.; Barinov, I. V.; *J. Organometal. Chem.* **1970**, 23, 551.
- Kleinmann, J. P.; Dubeck, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 85, 3272.
- Bruce, M. I.; Gardner, R. C. F.; Goodall, B. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 187.
- Duff, J. M.; Shaw, B. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2219.
- Küpper, F. W.; *J. Organometal. Chem.* **1968**, 13, 219.
- Leusink, A. J.; Koltén, G. V.; Noltes, J. G.; *J. Organometal. Chem.* **1973**, 56, 379.
- Dehand, J.; Mauro, A. E.; Ossor, H.; Pfeffer, M.; Santos, R. H. A.; *J. Organometal. Chem.* **1983**, 250, 537.
- Cope, A. C.; Kliegman, J. M.; Friedrich, E. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 287.
- Omae, I.; *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 53, 261.
- Terheijden, J.; van Koten, G.; Vinke, I. C.; Speck, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2891.
- Pfeffer, M.; Wehman van Koten, G.; *J. Organometal. Chem.* **1985**, 282, 127.
- Koltz, J. C.; Getty, E. E.; Lin, L.; *Organometallics*, **1985**, 4, 610.
- Paveco, P.; Schmehl, R. H.; Cherry, W. R.; Fronczek, F. R.; Selbin, J.; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4078.
- Newkome, G. R.; Kiefer, G. E.; Frere, Y. A.; Onish, M.; Gupta, V. K.; Fronczek, F. R.; *Organometallics* **1986**, 5, 348.
- Suggs, J. W.; Wovkulish, M. J.; Cox, S. D.; *Organometallics* **1985**, 4, 1101.
- Koh, J. J.; Lee, W. H.; Williard, P. G.; Risen Jr., V. M.; *J. Organometal. Chem.* **1985**, 284, 409.
- Baldwin, J. E.; Najera, C.; Yust, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 126.
- Baldwin, J. E.; Jones, R. H.; Najera, C.; Yust, M.; *Tetrahedron* **1985**, 41, 699.
- Cope, A. C.; Friedrich, E. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 909.
- Balch, A. L.; Petridis, D.; *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2247.
- Cockburn, B. N.; Howe, D. V.; Keating, T.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 404.
- Braustein, R.; Dehand, J.; Pfeffer, M.; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 521.
- Molnar, S. P.; Orchin, M.; *J. Organometal. Chem.* **1969**, 16, 169.
- Onoue, H.; Moritani, I.; *J. Organometal. Chem.* **1972**, 43, 431.
- Kasahara, A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 1272.
- Hartwell, G. E.; Lawrence, R. V.; Smales, M. J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 912.
- Solokov, V. I.; Sorokina, T. A.; Troitskaya, L. L.; Solovieva, L. I.; Reutov, O. A.; *J. Organometal. Chem.* **1972**, 36, 369.
- Onoue, H.; Minami, K.; Nakagawa, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 3480.
- Dias, S. A.; Downs, A. W.; Whinnie, W. R.; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1975**, 10, 233.
- Dias, S. A.; Downs, A. W.; Whinnie, W. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 162.
- Bennet, R. L.; Bruce, M. I.; Goodall, B. L.; Igball, M. Z.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1787.
- Bruce, M. I.; Goodall, B. L.; Sheppard, G. L.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 591.
- Ustiniuk, Y. A.; Barinov, I. V.; *J. Organometal. Chem.* **1971**, 19, C-53.
- Bombieri, G.; Caglioti, L.; Cattalini, L.; Forsellini, F.; Graziani, R.; Vigato, P. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 558.

- Commun.* **1971**, 1415.
61. Clerici, M. G.; Shaw, B. L.; Weeks, B.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 516.
 62. Barinov, I. V.; Voyevodskaya, T. I.; Barinov, Y. A.; *J. Organometal. Chem.* **1971**, *30*, C-28.
 63. Bagga, M. M.; Flannigan, W. T.; Knox, G. R.; Pauson, P. L.; *J. Chem. Soc.* **1969**, C, 1534.
 64. Longoni, G.; Fantucci, P.; Chini, P.; Canziani, F.; *J. Organometal. Chem.* **1972**, *39*, 413.
 65. Howmeier, R.; Deubzer, B.; Kaesz, D. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 536.
 66. James, B. R.; Markham, L. D.; Wang, D. K. W.; *J. Chem., Soc. Chem. Commun.* **1974**, 439.
 67. Bruce, M. I.; Gardner, R. C. F.; Stone, F. G. A.; *J. Organometal. Chem.* **1972**, *40*, C-39.
 68. Keim, W.; *J. Organometal. Chem.* **1968**, *14*, 179.
 69. Longato, B.; Morandini, F.; Bresadola, S.; *J. Organometal. Chem.* **1975**, *88*, C-7.
 70. Bennet, M. A.; Longstaff, P. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4592.
 71. Valentini, J. S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 857.
 72. Glokling, F.; McBride, T.; Pollock, R. J. I.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 650.
 73. Cheney, A. J.; Shaw, B. L.; Mann, B. E.; Slade, R. M.; *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 3833.
 74. Duff, J. M.; Mann, B. E.; Shaw, B. L.; Turtle, B.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 139.
 75. Douglas, P. G.; Shaw, B. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2078.
 76. Cheney, A. J.; Shaw, B. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 754.
 77. Cheney, A. J.; Shaw, B. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 860.
 78. Gill, D. G.; Mann, B. E.; Shaw, B. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 270.
 79. Bennet, M. A.; Longstaff, P. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 6266.
 80. Longoni, G.; Chini, P.; Canziani, F.; Fantucci, P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 470.
 81. Jones, C. E.; Shaw, B. L.; Turtle, B. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 992.
 82. Knoth, W. H.; Shunn, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2400.
 83. Levison, J. J.; Robinson, S. D.; *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 639.
 84. Bruce, M. I.; Howard, J.; Nowell, I. W.; Shaw, G.; Woodward, P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1041.
 85. Ainsgough, E. W.; James, T. A.; Robinson, S. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2384.
 86. Barefield, E. K.; Parshall, G. W.; *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 964.
 87. Ainsgough, E. W.; Robinson, S. D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 863.
 88. Bennet, M. A.; Charles, R.; *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 427.
 89. Ainsgough, E. W.; Robinson, S. D.; Levison, J. J.; *J. Chem. Soc.* **1971**, A, 3413.
 90. Hough, J. J.; Singleton, E.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 371.
 91. Bruce, M. I.; Shaw, G.; Stone, F. G. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1667.
 92. Haines, L. M.; Singleton, E. S.; *J. Organometal. Chem.* **1970**, *25*, C-83.
 93. Guss, J. M.; Mason, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 58.
 94. Guss, J. M.; Mason ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2193.
 95. Ahmad, N.; Ainsgough, E. W.; James, T. A.; Robinson, S. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1151.
 96. Ainsgough, E. W.; Robinson, S. D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 130.
 97. Abicht, H. P.; Issleib, K.; *J. Organometal. Chem.* **1985**, *289*, 201.
 98. Kauffmann, T.; Ennem, J.; Berghus, K.; *Tetrahedron Lett.* **1984**, 1971.
 99. Pestunovich, V. A.; Larin, M. F.; Sorokin, M. S.; Albanov, A. I.; Voronakov, M. G.; *J. Organometal. Chem.* **1985**, *280*, C-17.
 100. Bruce, M. I.; Duffy, D. N.; Humphrey, M. G.; Swincer, A. G.; *J. Organometal. Chem.* **1985**, *282*, 383.
 101. Alt, H. G.; Hayen, H. I.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 497.
 102. Ryu, I.; Murai, S.; Sonoda, N.; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2391.
 103. Ito, T.; Tosaka, H.; Yoshida, S.; Mita, K.; Yamamoto, A.; *Organometallics* **1986**, *5*, 735.
 104. Detty, M. R.; Luss, H. R.; Mckelvey, J. M.; Geer, S. M.; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1692.
 105. Boyar, E.; Deeming, A. J.; Rothwell, I. P.; Henrick, K.; McPartlin, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1437.
 106. Ossor, H.; Pfeffer, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1540.
 107. McGrindde, R.; Stephenson, D. K.; McAlees, A. J.; Willson, J. M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 641.
 108. Kauffmann, T.; Gaydoul, K. R.; *Tetrahedron Lett.* **1985**, 4071.
 109. Raubenheimer, H. G.; Kruger, G. J.; Viljoen, H. W.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1963.
 110. Mizuno, H.; Kita, M.; Fujita, J.; Nonoyama, M.; *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *202*, 183.
 111. Takashi, H.; Tsuji, J.; *J. Organometal. Chem.* **1967**, *10*, 511.
 112. Chao, C. H.; Hart, D. W.; Bau, R.; Heck, R. F.; *J. Organometal. Chem.* **1979**, *179*, 301.
 113. Holton, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8083.
 114. Cory, E. J.; Schaaf, S. M.; Varma, R. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1491.
 115. Bahsoun, A.; Dehand, J.; Zinsius, M.; Pfeffer, M.; Bouaoud, S. E.; Borgne, G. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 547.
 116. Mutet, C.; Pfeffer, M.; *J. Organometal. Chem.* **1979**, *171*, C-34.
 117. Dehand, J.; Mutet, C.; Pfeffer, M.; *J. Organometal. Chem.* **1981**, *209*, 255.
 118. Arlen, C.; Pfeffer, M.; Bars, O.; Grandjean, D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1535.
 119. Calderazzo, F.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 299.
 120. Kuhlman, E. J.; Alexander, J. J.; *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 195.
 121. Thompson, J. M.; Heck, R. F.; *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2667.
 122. Yamamoto, Y.; Yamazaki, H.; *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 225.
 123. Yamamoto, Y.; Yamazaki, H.; *Synthesis* **1976**, 750.
 124. Van Baar, F. J.; Klerks, J. M.; Overbosch, P.; Stufkens, D. J.; Vrieze, K.; *J. Organometal. Chem.* **1976**, *112*, 95.
 125. Yamamoto, Y.; Yamazaki, H.; *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 229.
 126. Braunstein, P.; Matt, D.; Fischer, J.; Ricard, L.; Mitschler, A.; *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 493.
 127. Braunstein, P.; Matt, D.; Dusaosoy, Y.; Fischer, J.; Mitschler, A.; Ricard, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5115.
 128. Stock, L. M.; Brown, H. C.; *Adv. Phys. Org. Chem.* **1963**, *1*, 35.
 129. Fahey, D. R.; *J. Organometal. Chem.* **1971**, *27*, 283.

130. Holton, R. A.; Natalie Jr., K. J.; *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 267.
131. Clarck, P. W.; Dyke, H. J.; Dycke, S. F.; Ferry, G.; *J. Organometal. Chem.* **1983**, 253, 399.
132. Ghedini, M.; Pucci, D.; Cesarotti, E.; Antogniazza, P.; Francescangeli, O.; Bartolino, R.; *Chem. Mat.* **1993**, 5, 883.
133. Ghedini, M.; Morrone, S.; Francescangeli, O.; Bartolino, R.; *Chem. Mat.* **1994**, 6, 1971.
134. Ghedini, M.; Pucci, D.; Cesarotti, E.; Francescangeli, O.; Bartolino, R.; *Liq. Cryst.* **1993**, 15, 331.
135. Formoso, V.; Pagnotta, M. C.; Mariani, P.; Ghedini, M.; Neve, F.; Bartolino, R.; More, M.; Pepy, G.; *Liq. Cryst.* **1992**, 11, 639.
136. Ghedini, M.; Pucci, D.; Demunno, G.; Viterbo, D.; Neve, F.; Armentano, S.; *Chem. Mat.* **1991**, 3, 65.
137. Falvello, L. R.; Fornies, J.; Navarro, R.; Sicilia, V.; Tomas, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 21, 3143.
138. Bosque, R.; Lopez, C.; Sales, J.; Solans, X.; *J. Organometal. Chem.* **1994**, 483, 61.
139. Bosque, R.; Lopez, C.; Sales, J.; Solans, X.; Fontbardia, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 5, 735.
140. Huo, S. Q.; Yu, Y. J.; Du, C. X.; Zhu, Y.; Yuam, H. Z.; Mao, X. A.; *J. Organometal. Chem.* **1994**, 483, 139.
141. Hamamura, K.; Kita, M.; Nonoyama, M.; Fujito, J.; *J. Organometal. Chem.* **1993**, 463, 169.
142. Nonoyama, M.; Nakajima, K.; Mizuno, H.; Hayashi, S.; *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, 215, 91.
143. Fukazawa, M.; Kita, M.; Nonoyama, M.; *Polyhedron* **1994**, 13, 1609.
144. Mizuno, H.; Kita, M.; Fujita, J.; Nonoyama, M.; *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, 202, 183.
145. Lopez, C.; Solans, X.; Tramuns, D.; *J. Organometal. Chem.* **1994**, 471, 265.
146. Engel, P. F.; Pfeffer, M.; Fischer, J.; *Organometallics* **1994**, 13, 4751.
147. Vicente, J.; Saurallamas, I.; Jones, P. G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 23, 3619.
148. Dunina, V. V.; Kislyi, V. P.; Gulyukina, N. S.; Grishin, Y. K.; Balestskaya, I. P.; *Organometallic Chem.- USSR* **1992**, 5, 635.
149. Lopez, C.; Bosque, R.; Solans, X.; Fontbardia, M.; Tramuns, D.; Fern, G.; Silver, J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 20, 3039.
150. Black, D. S.; Deacon, G. B.; Edwards, G. L.; *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 217.
151. Vanderschaaf, P. A.; Sutter, J. P.; Grellier, M.; Vanmier, G. P. M.; Spek, A. L.; Vankoten, G.; Pfeffer, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5134.
152. Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; Rotteveel, M. A.; Decian, A.; Fischer, J.; *Tetrahedron* **1992**, 48, 2427.
153. Ryabov, A. D.; Sakodinskaya, I. K.; Yatsimirsky, A. K.; *J. Organometal. Chem.* **1991**, 406, 309.
154. Pfeffer, M.; *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 335.
155. Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; Decian, A.; Fischer, J.; *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, 220, 115.
156. Maassarani, F.; Pfeffer, M.; Spencer, J.; Wehman, E.; *J. Organometal. Chem.* **1994**, 466, 265.
157. Sinha, C.; *Trans. Metal. Chem.* **1994**, 19, 41.
158. Alsters, P. L.; Teunissen, H. T.; Boersma, J.; Spek, A. L.; Vankoten, G.; *Organometallics* **1993**, 12, 4691.
159. Vicente, J.; Abad, J. A.; Gilrubio, J.; Jones, P. G.; *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, 222, 1.
160. Dupont, J.; Pfeffer, M.; Theurel, L.; Rotteveel, M. A.; Decian, A.; Fischer, J.; *New J. Chem.* **1991**, 15, 551.
161. Engel, P. F.; Pfeffer, M.; Fischer, J.; Dedieu, A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 18, 1274.
162. Pfeffer, M.; *Rec. Trav. Chim.-Pay-Bas* **1990**, 109, 567.
163. Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; Decian, A.; Fischer, J.; *Organometallics* **1993**, 12, 1167.
164. Navarroranninger, C.; Lopezsolera, I.; Perez, J. M.; Rodrigues, J.; Garciaruano, J. L.; Raithby, P. R.; Masaguer, J. R.; Alonso, C.; *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 3795.
165. Higgins, J. D.; Neely, L.; Fricker, S.; *J. Inorg. Biochem.* **1993**, 49, 149.
166. Kazankov, G. M.; Poselenov, P. V.; Ryabov, A. D.; Yatsimirsky, A. K.; *Organometal. Chem.-USSR* **1991**, 4, 22.
167. Yatsimirsky, A. K.; Kanzakov, G. M.; Ryabov, A. D.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1992**, 8, 1295.
168. Ryabov, A. D.; Kuzmina, L. G.; Dvortsova, N. V.; Stufkens, D. J.; Vaneldik, R.; *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3166.

Publicação financiada pela FAPESP