

Reactividad de compuestos de coordinación

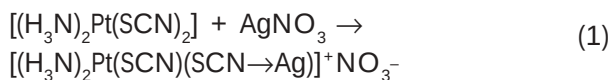
Interacción entre los complejos metálicos y ácidos de Lewis

Garnovskii, A.D.*; Sadimenko, A.P.**

El estudio de la reactividad de compuestos de coordinación es una dirección importante en la química de compuestos de coordinación¹⁻⁸. Se conocen, en particular, las reacciones de los siguientes ligandos coordinados: aminas³, grupos nitro⁹, nitrilos¹⁰⁻¹², isonitrilos¹², nitrosil¹³, tiourea¹⁴, haluros y pseudohaluros¹⁵, dialquil-sulfóxidos³, etc. Se ha reportado² que los complejos metálicos poseen propiedades básicas no sólo con respecto a protones, sino también a los ácidos de Lewis. En este trabajo se presentan en forma general los resultados reportados en el área de reactividad de complejos metálicos.

Los compuestos de coordinación y organometálicos como ligantes

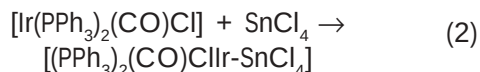
Los complejos multinucleares fueron presentados en los trabajos clásicos de *Werner*¹⁶ y sus principios de formación fueron formulados por *Grinberg*.¹⁷ Un ejemplo de tan importantes interacciones del tipo "ácido-base" son las reacciones entre los complejos metálicos (compuestos de coordinación) y las sales metálicas u otros ácidos de Lewis, como se muestra en la siguiente reacción¹⁷:



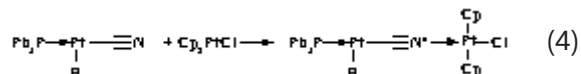
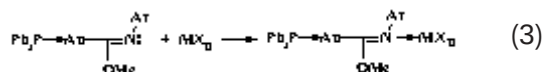
En la reacción (1), el complejo de platino funciona como una N-base, mientras que el nitrato de plata actúa como un ácido de Lewis. Su interacción produce un aducto dinuclear que contiene plata y platino.

Estas ideas fueron desarrolladas posteriormen-

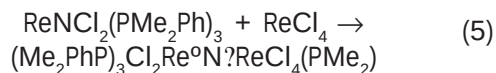
te² en una serie de reacciones de "ácido-base", como se ve en los siguientes ejemplos:



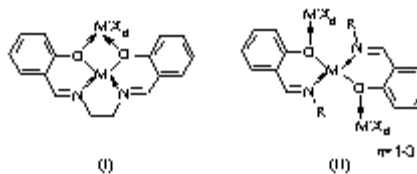
Los átomos no coordinados de los grupos C=N (3) y C≡N (4) poseen propiedades de donadores¹⁸:



Recientemente se demostró¹⁹ que un complejo de valencia mixta, que contiene el átomo de nitrógeno del tipo "puente", puede ser obtenido a partir del complejo con nitruro:



Los datos reportados^{18,20-23} indican que los quelatos metálicos de o-hidroxiazometinas y sus análogos reaccionan con haluros metálicos, produciendo las estructuras di- (I) y trinucleares (II) (X=Hal):

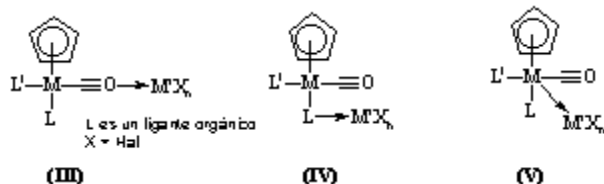


* Instituto de Química Física y Orgánica, Universidad Estatal de Rostov, Rusia. E-mail: garn@ipoc.rsu.ru

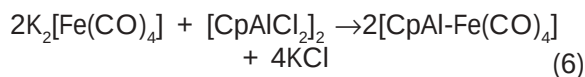
** University of Fort Hare, Republic of South Africa.

Se abren oportunidades considerables de obtención de complejos homo- y heteronucleares, mediante el uso de compuestos de coordinación que contienen los grupos "extraquelatantes". Con relación a esto, el uso de la hidrazona^{24,25} y ftalocianina ya llegó a ser clásico. Por ejemplo, los complejos mononucleares, con derivados de 2,6-diformil-4-metilfenol-bis-hidrazona, reaccionan con los haluros metálicos. Los productos homo- y heteronucleares presentan para el caso de iones paramagnéticos, antiferromagnetismo.^{26,27}

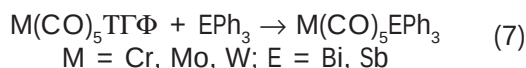
Los compuestos organometálicos, como los carbonilos^{18,28-35} y los derivados de ferroceno,³⁶⁻⁴⁶ también se utilizan como ligantes. Los primeros son interesantes sistemas ambidentados, en los cuales pueden existir varias maneras de localización del enlace de coordinación:^{18,28,29}



La coordinación $M \rightarrow M'$ (V), donde el M se comporta como una *d*-base, es típica para los carbonilos. Por ejemplo, la reacción entre el complejo carbonílico de potasio y hierro y el dímero del cloruro de ciclopentadienilaluminio produce un complejo dinuclear que contiene el enlace metal-metal Fe-Al:³⁰

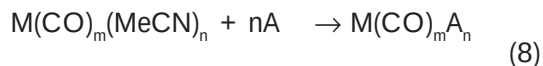


Los carbonilos de metales del Grupo VI, con el tetrahydrofurano y los derivados trifenílicos de metales del Grupo V, se han utilizado para sintetizar complejos dinucleares que contienen el enlace M-E (7):³¹ $r(Mo-Bi) = 2.832 \text{ \AA}$ y $r(W-Bi) = 2.829 \text{ \AA}$.



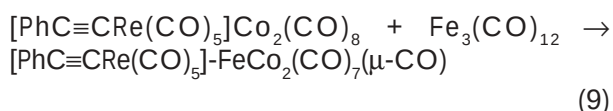
Los enlaces $M-M'$ se forman en los complejos del tipo $R_m[\{M(CO)_5\}_n M'X_p]$, donde $R = N(\eta\text{-Bu})_4$ y PPh_3 , $M = Cr, Co, W$, $M' = Sn, Pb$, $X = Cl, Br$, $m = 1$ y 2 , $n = 2$ y 3 , $p = 3$ y 4 .³² En este caso, los complejos carboní-

licos de sodio $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ sirven como ligantes, y el $SnCl_2$ actúa como un ácido de Lewis. Además, los complejos metálicos³³ y carbonilos multinucleares de hierro³⁴ pueden participar como aceptores (A):

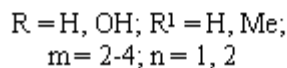
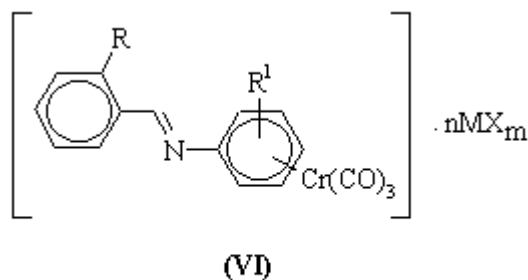


donde

$A = [W_2(CO)\{PhP(CH_2)_2PPh(CH_2)_2PPh_2P,P'\}]_n^2(RC=CR')$, $M = Cr, Mo, W$, $R, R' = Me, Ph$, $m = 3-5$, $n = 1-3$. La presencia de enlaces Co-Fe (2.499 y 2.559 Å) y $Re \rightarrow Fe$ (2.982 Å) fue comprobada por difracción de rayos X.³⁴

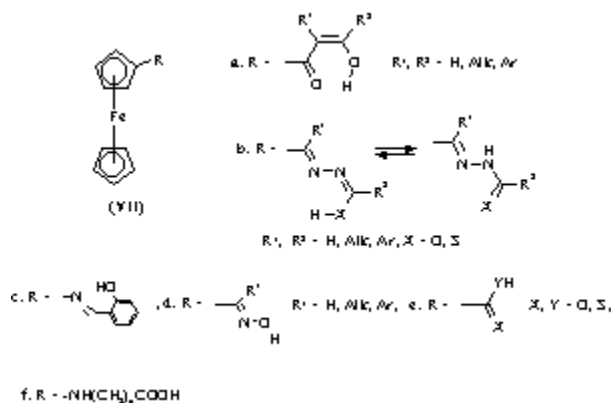


Las reacciones entre las azometinas, que contienen grupos $h^6-Cr(CO)_3$, y los ácidos de Lewis blandos ($HgCl_2$) y duros (BF_3 , $AlBr_3$, $SnCl_4$), producen los aductos VI.³⁵ La espectroscopia IR confirma que el cloruro de mercurio (blando) se coordina con el átomo de cromo, mientras que los ácidos duros arriba indicados se unen con los átomos de N u O ($R = OH$).³⁵



Los ferrocenos VII se distinguen por una variedad de grupos quelatantes R: β -dicetonas³⁶, (tio)semicarbazonas³⁶, azometinas y sus análogas³⁶⁻³⁸, oximas³⁶ y ácidos (tio)carboxílicos y aminoácidos.³⁶ Los derivados del ferroceno, que contienen los fragmentos N-donadores en el núcleo ciclopentadienilo, son activos para coordinarse. Tales fragmentos son: bis(benzoetino)piridina³⁹, aminopiridina⁴⁰, piridinapirazol⁴¹, pirazolilborato⁴², entre otros. La ferrocenodifenilfosfina^{43,44} y las ferrocenodialquililfosfinas⁴⁵ funcionan como P-donadores. Los "clus-

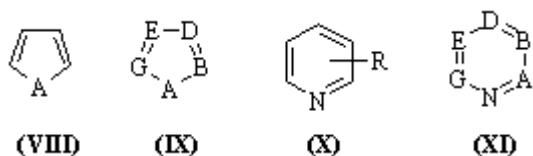
ters” del ferrocenilacetileno ($M = \text{Ru, Os}$) son tri- y tetranucleares.⁴⁶



Complejos como sistemas de ligantes. Complejos con heterociclos de 5 y 6 miembros

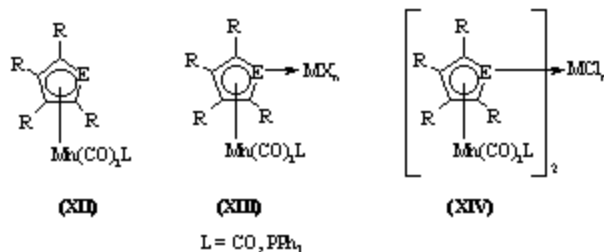
Los heterociclos, ya coordinados también, son de gran interés como ligantes.⁴⁷⁻⁵¹ Así como los compuestos arriba mencionados con los centros donadores libres, los complejos heteroaromáticos reaccionan con los ácidos de Lewis (en general, con las sales metálicas y carbonilos), produciendo las estructuras di- y oligonucleares. En la mayoría de los casos, los elementos de los Grupos VA y VIA y los enlaces no saturados sirven como centros donadores.

Las estructuras heterocíclicas pueden ser de 5 y 6 miembros⁵²⁻⁵⁴. Las primeras son complejos con uno (VIII) o más (IX) heteroátomos (O, N, S, Se, etc.), y las de 6 miembros como (X) y (XI).

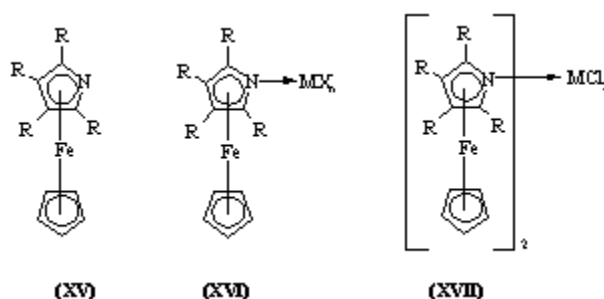


Heterociclos de 5 miembros con un heteroátomo

Reacciones de azacimantreno XII ($E = \text{N}$; $R = \text{H}$; $L = \text{CO}$) y sus derivados ($L = \text{PPh}_3$) con carbonilos y cloruros metálicos producen estructuras dinucleares XIII $\{E = \text{N}, \text{MX}_n = \text{M}(\text{CO})_5, \text{M} = \text{Cr, Mo, W}\}$ o $\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$)⁵⁵⁻⁵⁷ y trinucleares XIV ($E = \text{N}$; $\text{M} = \text{Ti, Pd, Pt, Hg, Sn}$; $n = 2 \text{ ó } 4$).⁵⁸



Transformaciones similares son típicas para el ferroceno XV ($E = \text{CH}$; $R = \text{H}$), dando los complejos XVI ($\text{M} = \text{Cr}$; $X = \text{CO}$; $n = 5$)^{57,59} y XVII ($\text{M} = \text{Pd, Pt}$).⁵⁸

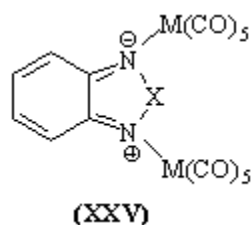
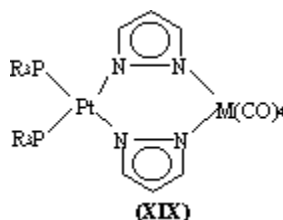
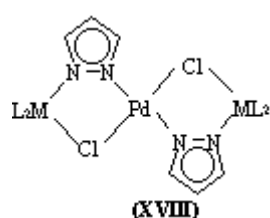


Ya se han reportado los aductos del 2,3,4,5-tetrametilazaferroceno XV ($E = \text{CH}$; $R = \text{Me}$) y $\text{MX}_n = \text{BH}_3$ (XVI).⁶⁰ El octametil-1,1'-diazferroceno XV ($E = \text{N}$; $R = \text{Me}$) se comporta como una $\text{N, N}'$ -base bidentada⁴⁷ y forma complejos con AgBF_4 ,⁶¹ BH_3 , BF_3 y HgCl_2 .⁶² La reacción de XII ($E = \text{N}$; $R = \text{H}$; $L = \text{CO}$) con $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ produce una estructura del tipo “cluster”, con la coordinación a través del N-centro-donador⁶³. Similarmente se comportan los complejos XII ($E = \text{P}$; $R = \text{H}$; $L = \text{CO}$)⁶⁴⁻⁶⁶ y los dicloruros de fosfolil metálicos⁶⁷ en reacciones con los ácidos de Lewis. Se han sintetizado los complejos π ^{48,50,51,68} y σ ⁶⁹⁻⁷¹ a partir de los compuestos de coordinación que contienen los átomos de oxígeno o azufre.

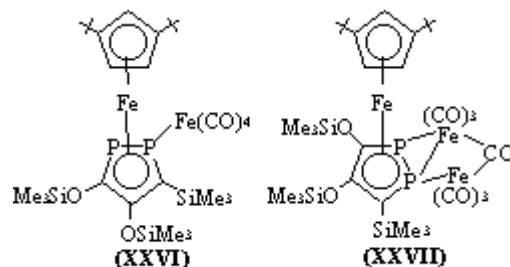
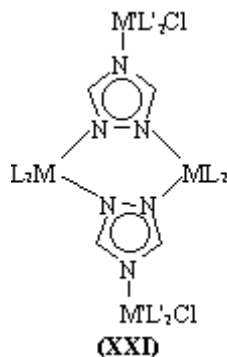
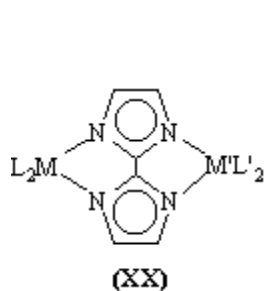
Heterociclos de 5 miembros con dos o más heteroátomos

Entre los complejos de azolas, se utilizan mucho como ligantes los derivados metálicos de los siguientes compuestos: la pirazola IX ($A = \text{NR}$; $B = \text{N}$; $D, E, G = \text{CR}$; $R = \text{H, Alk, Ar}$), imidazola IX ($A = \text{NR}$; $D = \text{N}$; $B, E, G = \text{CR}$), 1,2,4-triazola IX ($A = \text{NR}$, $B, G = \text{N}$; $D, E = \text{CR}$) y tiazola IX ($A = \text{S}$; $D = \text{N}$; $B, E, G = \text{CR}$). Con la base de complejos de pirazolas⁷²⁻⁸⁴, fueron preparados los siguientes compuestos y caracterizados

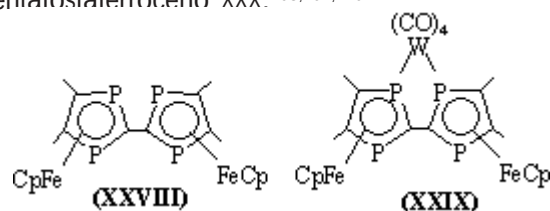
por difracción de rayos X ($R = \text{Alk}$):



Los compuestos di- y multinucleares fueron sintetizados a partir de complejos de bis(imidazol)⁸⁵⁻⁹³, en particular las estructuras metalocíclicas XX (M y M' son varios metales de transición, L y L' son varios ligandos orgánicos):⁸⁵

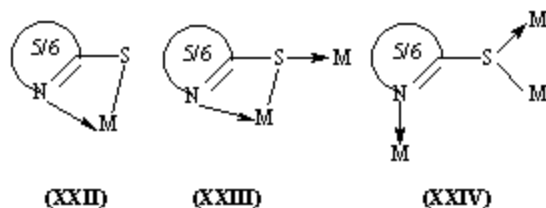


ordinadas se obtuvieron con la base del derivado de difosfaferroceno.^{105,109} El fosfo-análogo del bis(imidazol) XXVIII se porta similarmente como un ligante σ, σ -P,P-quelatante, formando la estructura metalocíclica XXIX.¹⁰⁹ Los complejos π XXXI y σ, π XXXII fueron sintetizados a partir del pentafosfaferroceno XXX:^{103,107,110}

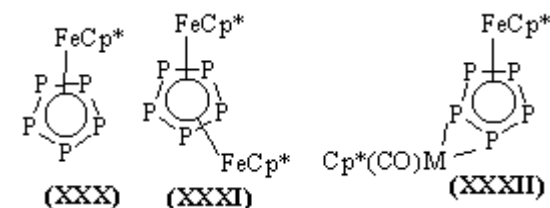


Los complejos de triazola reaccionan con los ácidos de Lewis formando estructuras tetranucleares XXI.⁹⁴

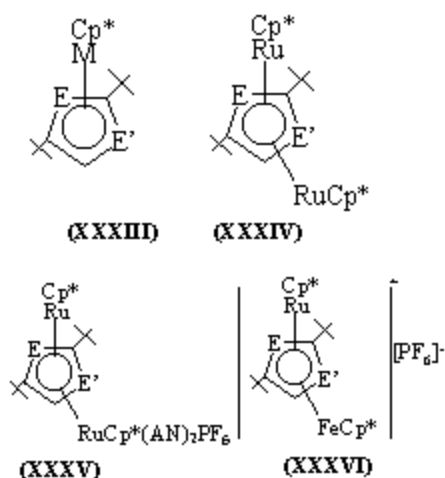
Las estructuras di- y trinucleares se obtuvieron a partir de los complejos mononucleares y los mercapto-derivados de azolas que contienen los átomos donadores N o S libres.^{50,51,95-100} Se mostró que los derivados pentacarbonílicos de oxa-, tia- y selenodiazolas pueden producir complejos dinucleares del tipo XXV ($X = O, S, Se$):¹⁰¹



Los compuestos de coordinación, con heterociclos de 5 miembros que contienen fósforo, funcionan como donadores σ y π ¹⁰²⁻¹¹⁰. Por ejemplo, las estructuras σ -P- (XXVI) y σ, σ -P,P- (XXVII) co-

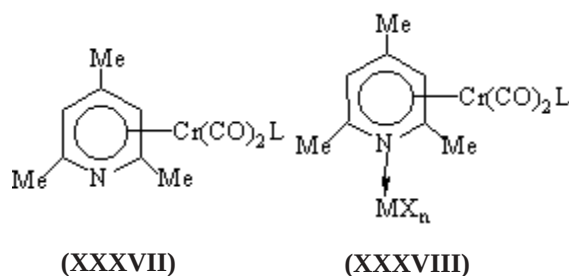


También se ha reportado una serie de complejos, que contienen átomos donadores iguales y diferentes (P, As). Los complejos "bi-capas" de este tipo XXXIII se han utilizado para preparar estructuras de tres capas, mediante las interacciones con $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})\text{PF}_6$ ($E = E' = \text{P}$ o As ; $E = \text{As}$, $E' = \text{P}$; $E = \text{P}$, $E' = \text{As}$) in CH_3CN . Los productos son XXXIV y XXXV. Al calentar XXXV, el complejo catiónico de tres capas XXXVI fue posible aislarlo.¹¹⁰

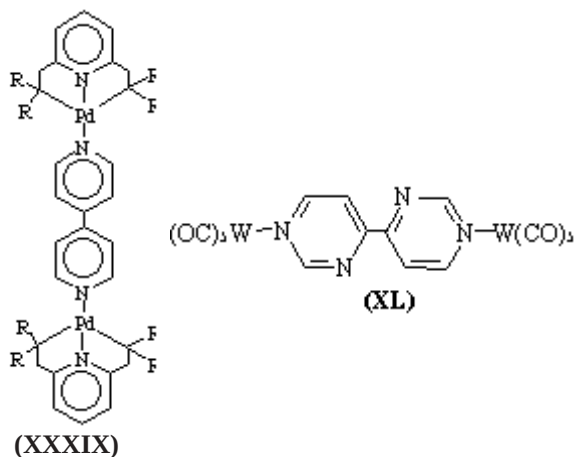


Heterociclos de 6 miembros y sus derivados

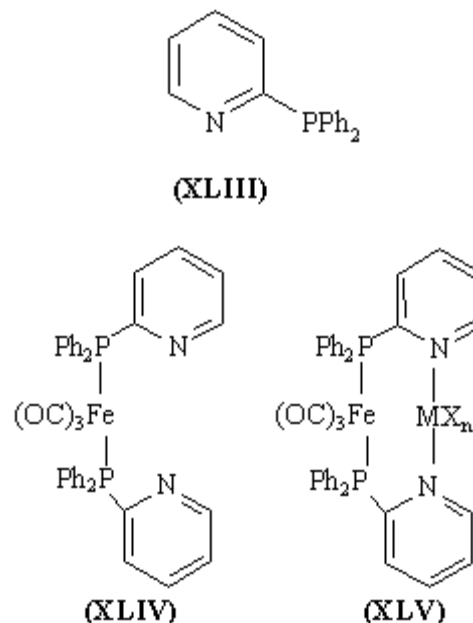
En los aductos XXXVII de la 2,4,6-colidina de tricarbonilo de cromo h⁶-coordinado (L=CO) o su derivado trifenilfosfinico (L=PPh₃) con los ácidos de Lewis (AlBr₃, SnCl₄, TiCl₄, HgCl₂), el heterociclo es N-coordinado al metal XXXVIII.^{111,112}



Los complejos de γ,γ'-bipiridil,¹¹³ diazinas¹¹⁴ y triazinas¹¹⁵ se utilizan frecuentemente como ligantes. Algunos de estos ligantes son los siguientes:



Entre los derivados de azinas, la 2-difenilfosfinopiridina XLIII¹¹⁶ presenta un interés particular como sistema ambidentado de carácter "suave-blando".^{18,29}



A partir del principio de ácidos y bases duros y suaves^{18,29,117}, las reacciones con carbonilos metálicos suaves, se producen complejos como XLIV, en los cuales el ligante XLIII se coordina vía el átomo de fósforo, mientras que el átomo de nitrógeno piridínico queda sin coordinarse. Este hecho permite que estos complejos sean utilizados para la preparación de complejos dinucleares del tipo XLV.¹¹⁶⁻¹²⁷

Conclusiones

Los compuestos de coordinación y organometálicos, productos de reacción a partir de precursores más simples, pueden ser utilizados como ligantes en un intervalo amplio de procesos. Su uso en las síntesis de los compuestos homo- y heteronucleares abre la posibilidad para llevar a cabo la obtención programada de sustancias con propiedades físico-químicas preseleccionadas, en particular las magnéticas y ópticas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Boris I. Kharisov por la traducción del manuscrito del ruso y a la Dra. Ceci-

lia Rodríguez de Barbarín (Facultad de Ciencias Químicas, UANL), por la revisión idiomática posterior.

Resumen

Se examinan las propiedades básicas y donadores de protón de los compuestos de coordinación y organometálicos en reacciones con ácidos de Lewis. Como resultado de estas reacciones, se forman los complejos di- y multinucleares, homo- y heteronucleares. Se enfoca la atención en las moléculas no saturadas de complejos clásicos de Werner, quelatos metálicos con o-hidroxiazometinas, carbonilos y sus derivados, ferrocenos que contienen los fragmentos donadores, y los compuestos heteroaromáticos coordinados como bases.

Palabras clave: Ácidos de Lewis, Compuestos de coordinación, Heterociclos, Carbonilos, O-hidroxiazometinas, Ferroceno.

Abstract

The basic and proton-donating properties of the complex and organometallic compounds in the reactions with Lewis acids are considered. These reactions are shown to yield the di- and multinuclear homo- and heteronuclear complexes. Emphasis is placed on the use of the coordinatively unsaturated molecules of classical Werner complexes, metal chelates with o-hydroxyazomethines, metal carbonyls and their derivatives, ferrocenes containing donor fragments, and coordinated heteroatomic compounds as bases.

Keywords: Lewis acids, Coordination compounds, Heterocycles, Carbonyls, O-hydroxyazomethines, Ferrocene.

Referencias

1. J.Kandlin, K.Thailor, D.Thompson, *Reactions of Coordination Compounds of Transition Metals*. Moscow: Mir, 392 pp. (1970).
2. Yu.N.Kukushkin, *Chemistry of Coordination Compounds*. Moscow: High School. 454 pp. (1985).
3. Yu.N.Kukushkin, *Reaction Capacity of Coordination Compounds*. Leningrad: Chemistry (1987).
4. *Reactions of Coordinated Ligands*. Ed. S.Braterman. London: Hardcover Publ. (1987).
5. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Ed G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleverty. V. 2-5. Oxford: Pergamon Press (1987).
6. V.Yu.Kukushkin, Yu.N.Kukushkin. *Theory and practice of the Synthesis of Coordination Compound*. Leningrad: Science, 260 pp. (1990).
7. E.C.Constable, *Metal and Ligand Reactivity: an Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes*. New York: Verlag Chemie (1995).
8. J.A.Davies, C.M.Hockensmith, V.Yu.Kukushkin, Yu.N.Kukushkin, *Synthetic Coordination Chemistry. Principles and Practice*. Singapore: World Scientific, 452 pp. (1996).
9. Yu.N.Kukushkin, *Zhurn.Neorg.Khim. (Russ.)*. 29(1), 3 (1984).
10. Yu.N.Kukushkin. *Koord.Khim.* 7(3), 323 (1981).
11. Yu.N.Kukushkin, *Koord.Khim.* 24(3), 185 (1998).
12. Yu.N.Kukushkin, *Koord.Khim.* 11(12), 1606 (1985).
13. Yu.N.Kukushkin, L.I.Danilova, N.S.Panina, *Koord.Khim.* 3(10), 1451 (1977).
14. N.V.Vorobiev-Desyatovskii, Yu.N.Kukushkin, *Koord.Khim.* 11(10), 1299 (1985).
15. Yu.N.Kukushkin, V.Yu.Kukushkin, *Koord.Khim.* 11(3), 291 (1985).
16. A.Werner, *New Views in Inorganic Chemistry*. Leningrad: ONTI, 506 pp. (1936).
17. A.A.Grinberg, *Introduction to the Theory of Complex Compounds*. Moscow-Leningrad. 544 pp. (1966).
18. A.D.Garnovskii, A.P.Sadimenko, O.A.Osipov, G.V.Tsintsadze, *Hard-Soft Interactions in the Coordination Chemistry*. Rostov-on-Don: Rostov University Press. 272 pp. (1986).
19. A.Haud, J.Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624(6), 931 (1998).
20. V.A.Kogan, V.P.Sokolov, S.G.Kochin, *Zhurn.Obsh.Khim.*, 36(10), 1857 (1966).
21. V.T.Panyushkin, V.P.Kurbatov, A.D.Garnovskii et al. *Zhurn.Neorg.Khim.*, 12(3), 819 (1967).
22. E.Sinn, C.M.Harris, *Coord. Chem. Rev.* 4(2), 391 (1969).
23. A.D.Garnovskii, A.L.Nivorozhkin, V.I.Minkin, *Coord. Chem. Rev.* 126(1-2), 1 (1993).
24. C.I.Levchenkov, V.V.Lukov, V.A.Kogan, *Koord.Khim.* 22(2), 153 (1996).

25. V.V.Lukov, S.I.Levchenkov, V.A.Kogan, *Koord.Khim.*, 24(12), 946 (1998).
26. A.Yu.Tsivadze, *Ross.Khim.Zhurn.* 40(4-5), 43 (1996).
27. Yu.G.Gorbunova, E.O.Tolkacheva, A.Yu.Tsivadze, *Koord.Khim.* 22(12), 944 (1996).
28. D.F.Shriver, *Acc. Chem. Res.* 3(8), 231 (1970).
29. A.D.Garnovskii, *Koord.Khim.* 6(12), 1779 (1980).
30. Yu.Weiß, D.Stetzkamp, B.Nuber, *Angew. Chem.* 109(1-2), 95 (1997).
31. N.J.Holmes, W.Lewasin, M.J.Webster. *J. Organomet. Chem.* 545-546, 111 (1997).
32. P.Kircher, G.Huttner, B.Schiemenz, *Chem. Ber.* 130(6), 687 (1997).
33. P.K.Baker, M.M.Maeehan, *J. Organomet. Chem.* 535(1-2), 129 (1997).
34. A.D.Shaposhnikova, G.L.Kamalov, R.A.Stadnichenko, *Zhurn.Neorg. Khim.* 43(3), 402 (1998).
35. A.I.Uraev, A.D.Garnovskii, *Zhurn.Obsh.Khim.* 66(6), 1025 (1996).
36. V.A.Kogan, A.N.Morozov, *Ross.Khim.Zhurn.* 40(4-5), 91 (1996).
37. Ya.J.Wu, X.L.Cui, U.H.Liu et al. *J. Organomet. Chem.* 543(1-2), 63 (1997).
38. O.H.Kadkin, O.Yu.Galyametdinov, A.I.Rakhmatullin, V.Yu.Mavrin. *Izv.Akad.Nauk, Ser.Khim.* No.2, 381 (1999).
39. J.T.Lu, J.J.Wu, Ch.-Sh.Li et al. *Organometallics.* 15(23), 5028 (1996).
40. A.Spanneberg, P.Arndt, M.Oberhûz, R.Kempe, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 623(3), 389 (1997).
41. R.J.Less, J.L.M.Wics, N.P.Chatterton, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* No.21. 4005 (1996).
42. F.Jäkle, K.Polborn, M.Wagner, *Chem. Ber.* 129(6), 603 (1996).
43. M.J.Calhodra, F.Canales, M.C.Gimeno et al. *Organometallics.* 16(17), 3837 (1997).
44. Ma Ji-F., Ya.Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* 545-546, 577 (1997).
45. R.Kawano, M.Sawamura, S.Okuda et al. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 70(11), 2807 (1997).
46. A.A.Koridze, V.I.Zdanovich, A.M.Sheloumov et al. *Organometallics.* 16(11), 2285 (1997).
47. A.Blackman, *Adv. Heterocycl. Chem.* 58, 123 (1993).
48. A.P.Sadimenko, A.D.Garnovskii, N.Retta, *Coord. Chem. Rev.* 126(1-2), 237 (1993).
49. A.P.Sadimenko, S.S.Basson, *Coord. Chem. Rev.* 147, 47 (1996).
50. A.D.Garnovskii, A.P.Sadimenko, M.I.Sadimenko, D.A.Garnovskii, *Coord. Chem. Rev.* 173, 31 (1998).
51. A.D.Garnovskii, A.P.Sadimenko, *Adv. Heterocycl. Chem.* 72(1), (1999).
52. V.I.Ivanskii. *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* Moscow: High School. 559 pp. (1978).
53. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry-I.* Ed. Katritzky A.R. Oxford: Pergamon Press, V.1-8 (1984).
54. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry-II.* Ed. Katritzky A.R. Oxford: Pergamon Press, V. 2-6 (1996).
55. N.I.Pyshnograeva, V.N.Setkina, V.G.Andrianov et al. *J. Organomet. Chem.* 157, 431 (1978).
56. N.I.Pyshnograeva, V.N.Setkina, D.N.Kursanov, *Izv.Akad.Nauk SSSR, ser.Khim.* ¹ 3, 654 (1981).
57. D.V.Zagorevskii, Yu.S.Nekrasov, S.O.Yakushin, *Metalloorg.Khim.* 4(5), 1157 (1991).
58. N.I.Pyshnograeva, V.N.Setkina, D.N.Kursanov, *Izv.Akad.Nauk SSSR, ser.Khim.* ¹ 12, 2778 (1984).
59. N.I.Pyshnograeva, A.S.Batsanov, Yu.T.Struchkov et al. *J. Organomet. Chem.* 297(1), 69 (1985).
60. N.Kuhn, M.Schulter, E.Zauder, *Chem. Ber.* 122(10), 1891 (1989).
61. N.Kuhn, E.M.Horn, R.Boese, D.Bläser, *Chem. Ber.* 122(12), 2275 (1989).
62. N.Kuhn, A.Kuhn, E.-M.Lampe, *Chem. Ber.* 1991, 124(5), 997 (1991).
63. S.P.Best, R.J.H.Clark, A.J.Deeming et al. *J. Chem. Soc.* No.4, 111 (1991).
64. A.G.Ginzburg, A.S.Batsanov, Yu.T.Struchkov, *Metalloorg.Khim.* 4(4), 854 (1991).
65. L.Brunnet, F.Mercier, L.Ricard, *Angew. Chem.* 106(7), 812 (1994).
66. C.Ganter, L.Brassat, B.Ganter, *Chem. Ber.* 130(12), 1771 (1997).
67. P.Desmurs, M.Visslaux, D.Baudry, *Organometallics.* 15(20), 4178 (1996).
68. N.E.Kolobova, L.V.Goncharenko, *Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.* ¹4, 900 (1979).
69. J.Chen, R.J.Angelici, *Inorg. Chim. Acta.* 235(1), 61 (1995).
70. J.A.Rudd, R.J.Angelici, *Inorg. Chim. Acta.* 240(1-2), 393 (1995).
71. J.Chen, V.G.Young, R.J.Angelici, *Organometallics.* 15(5), 1414 (1996).
72. L.A.Oro, D.Carmona, J.Reyes et al. *J. Chem.*

- Soc., *Dalt. Trans.* No.1, 31 (1986).
73. M.T.Pinillos, A.Eldugue, L.A.Oro et al. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No. 3, 989 (1990).
 74. M.T.Pinillos, C.Tejel, L.A.Oro et al. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.6, 1133 (1989).
 75. C.Claver, P.Calck, M.Ridmy, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.6, 1523 (1988).
 76. A.Eldugue, L.A.Oro, M.T.Pinillos, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.11, 2807 (1991).
 77. D.Carmona, J.Ferrer, F.J.Lahoz, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.11, 2811 (1991).
 78. M.Walderrama, M.Scotti, J.Cuevas, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.18, 2735 (1992).
 79. M.A.Esteruelas, M.P.García, M.Martin, *J. Organomet. Chem.* 466(1-2), 249 (1994).
 80. M.P.García, M.A.Esteruelas, M.Martin, *J. Organomet. Chem.* 467(1), 151 (1994).
 81. M.T.Pinillos, A.Eldugue, E.Belkovich, L.A.Oro. *J. Organomet. Chem.* 506(1), 89 (1996).
 82. S.Trofimenko, *Inorg. Chem.* 12(6), 1215 (1973).
 83. S.R.Stobert, K.R.Dixon, D.T.Eadie, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 19(11), 931 (1980).
 84. G.Minghetti, G.Banditelli, F.Bonati, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.8, 1851 (1979).
 85. S.W.Kaiser, R.B.Saillant, P.G.Rasmussen, *J. Am. Chem. Soc.* 97(2), 425 (1975).
 86. S.W.Kaiser, R.B.Saillant, W.N.Butler, P.G.Rasmussen, *Inorg. Chem.* 15(11), 2681 (1976).
 87. S.W.Kaiser, R.B.Saillant, W.N.Butler, P.G.Rasmussen, *Inorg. Chem.* 15(11), 2688 (1976).
 88. R.Usor, J.Gimeno, J.Fornies, *Inorg. Chim. Acta.* 54(3), L95 (1981).
 89. R.Usor, L.A.Oro, J.Gimeno, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.2, 323 (1983).
 90. R.Usor, J.Gimeno, L.A.Oro, *Polyhedron.* 1983, 2(3), 163 (1983).
 91. L.A.Oro, D.Carmona, M.P.Lamata, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.1, 15 (1986).
 92. M.P.García, A.M.López, M.A.Esteruelas, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* No.12, 793 (1988).
 93. R.Usor, J.Gimeno, L.A.Oro, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.8, 1729 (1983).
 94. L.A.Oro, M.T.Pinillos, C.Tejel, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.6, 1087 (1986); No.7, 1927 (1988).
 95. E.S.Raper, *Coord. Chem. Rev.* 61, 115 (1985); 133, 199 (1996); 165, 475 (1997).
 96. C.Tejel, B.E.Villaroya, M.A.Ciriano, *Inorg. Chem.* 35(15), 436 (1996).
 97. M.A.Ciriano, J.J.Pérez-Torrente, F.Viguri, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.4, 1493 (1990).
 98. M.A.Ciriano, J.J.Pérez-Torrente, F.J.Lahoz, L.A.Oro, *J. Organomet. Chem.* 455(1-2), 255 (1993).
 99. M.A.Ciriano, J.J.Pérez-Torrente, F.J.Lahoz, *Inorg. Chem.* 31(6), 969 (1992).
 100. M.A.Ciriano, J.J.Pérez-Torrente, L.A.Oro, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.2, 255 (1991).
 101. W.Kaim, V.Kasak, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 21(9), 700 (1982).
 102. L.Weber, O.Sommer, H.G.Stammler, *Chem. Ber.* 128(7), 665 (1995).
 103. L.Weber, O.Sommer, H.G.Stammler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 622, 543 (1996).
 104. M.H.A.Benvenutti, P.V.Hitchcock, J.F.Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* No.3, 441 (1996).
 105. O.Scherer, *Angew. Chem.* 102, 1137 (1990).
 106. M.Detzel, G.Friedrich, O.J.Scherer, G.Wolmerhäuser, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35(11), 1321 (1995).
 107. O.J.Scherer, M.Detzel, G.Berg, *Phosphorus, Sulfur and Silicon.* 109-110(2), 133 (1996).
 108. B.Ring, O.Scherer, G.Heckmann, G.Wolmerhäuser, *Chem. Ber.* 125(5), 1011 (1992).
 109. N.Maigrot, L.Ricard, C.Charrier, F.Mathey, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 31(13), 1031 (1992).
 110. P.B.Hitchcock, J.A.Jonson, J.F.Nixon, *Organometallics.* 14(9), 4382 (1995).
 111. A.I.Uraev, A.D.Garnovskii, A.P.Sadimenko, *Metalloorg.Khim.* 5(4), 934 (1992).
 112. A.I.Uraev, A.D.Garnovskii, N.S.Magomedova, V.K.Belskii, *Zhurn.Obshh.Khim.* 65(8), 1251 (1995).
 113. G.R.Newkome, D.K.Kohli, F.R.Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* 104(4), 994 (1982).
 114. S.Ernst, W.Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* 108(13), 3578 (1986).
 115. J.Grafino, *Polyhedron.* 15(2), 203 (1996).
 116. Z.Z.Zhang, *Coord. Chem. Rev.* 147(1), 1 (1996).
 117. A.D.Garnovskii, O.A.Osipov, S.B.Bulgarevich, *Russ. Chem. Rev.* 41(4), 371 (1972).
 118. S.L.Li, T.C.W.Mak, Z.Z.Zhang, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.16, 3475 (1996).
 119. C.G.Arena, G.Bruno, G. De Munio, *Inorg. Chem.* 32(9), 1601 (1993).

120. Z.Z.Zhang, H.P.Xi, W.Jao, *J. Organomet. Chem.* 454(1-2), 221 (1993).
121. P.Braunstein, T.Faure, M.Knorr, *J. Organomet. Chem.* 462(1-2), 271 (1993).
122. Z.Z.Zhang, H.Cheng, S.M.Kuang, *Polyhedron*. 15(15), 2583 (1996).
123. S.M.Kuang, H.Cheng, T.J.Sun, *Polyhedron*. 15(19), 3417 (1996).
124. Z.Z.Zhang, H.Cheng, S.M.Kuang, *J. Organomet. Chem.* 516(1), 1 (1996).
125. G.Francio, R.Scopelliti, G.Arena, *Organometallics*. 17(3), 338 (1998).
126. S.M.Kuang, Z.Z.Zhang, Q.G.Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* No.23, 4477 (1997).
127. V.W.W.Vam, L.P.Chan, T.F.Lai, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* No.13, 2075 (1993).