

Paula M. Gatti, Marcelo A. da Luz e Wanda de Oliveira\*  
Instituto de Química - USP - CP - 26077 - 05513-970 - São Paulo - SP

Recebido em 29/4/99; aceito em 30/7/99

**STUDY OF SOME ORGANOLANTHANIDE COMPOUNDS: [LnCp<sub>2</sub>Cl.PPh<sub>3</sub>].** In this work we present the synthesis and characterization of some organolanthanide compounds [LnCp<sub>2</sub>Cl.PPh<sub>3</sub>], Ln = La, Nd, Eu, Yb and Lu. The catalytic activity of these compounds has been verified in cyclohexene hydrogenation. Cyclohexane was identified by <sup>1</sup>H NMR analysis in the reaction products.

**Keywords:** organolanthanides; cyclopentadienyl; triphenylphosphine.

## INTRODUÇÃO

A química tornou-se um fator imprescindível para toda a forma de vida - está presente no dia a dia em fatores como nutrição, transporte, medicina, vestimenta e produtos de consumo em geral.

Dentre os compostos mais estudados na última década se destacam os compostos de íons lantanídeos (III), que apresentam uma química única e diferenciada de seus vizinhos - os metais de transição. O principal fato para tal comportamento deve-se aos seus orbitais de valência, os 4f (incompletos, exceção La<sup>3+</sup>, 4f<sup>0</sup> e, do Lu<sup>3+</sup>, 4f<sup>14</sup>), apresentarem extensão radial relativamente limitada. Como efeito da pequena extensão dos orbitais de valência (4f) dos íons lantanídeos, as interações com os orbitais dos ligantes são menos intensas do que nos compostos de metais de transição, o que leva a uma química essencialmente de caráter mais iônico<sup>1</sup>.

Outra característica significativa dos íons lantanídeos é que seus derivados organometálicos são extremamente sensíveis ao ar e à umidade. Contudo nos últimos anos, com o desenvolvimento de novas técnicas para trabalho em atmosfera inerte, o quadro da química organometálica mudou drasticamente, despertando a atenção dos pesquisadores, conduzindo consequentemente, a um rápido desenvolvimento desta área. Este estudo vem sendo concretizado através da investigação de novos compostos contendo os elementos 4f, que têm se mostrado com estruturas distintas e grande reatividade, como pode ser notado nos vários trabalhos de Forsberg e Moeller<sup>2</sup>, Watson e Parshall<sup>3</sup>, Kagan e Namy<sup>4</sup>, Evans<sup>5</sup> e, no review recentemente publicado por Schumamm et al<sup>6</sup>.

Com o decorrer das pesquisas e considerando-se as propriedades físicas dos íons lantanídeos, têm-se, seguido usualmente, duas generalizações para a obtenção de compostos organolantanídeos estáveis. Primeiro, a otimização das interações eletrostáticas, usando-se ânions orgânicos estáveis para balancear a carga catiônica do metal. Segundo, colocando-se ânions grandes e estericamente impedidos que possam ocupar completamente a esfera de coordenação do metal e bloquear estericamente as possíveis decomposições, conseguindo assim, uma estabilidade adicional.

A classe de compostos organolantanídeos mais investigada é a dos derivados dos íons ciclopentadieneto e pentametilciclopentadieneto. Estes derivados são os mais estudados devido a grande versatilidade destes ânions se ligarem a íons metálicos, através de uma ligação covalente de cinco elétrons, a qual costuma ser chamada de ligação tipo sanduiche, como a que está presente no ferroceno, através de uma ligação covalente metal-carbono (do anel) ou através de uma interação eletrostática (ligação iônica)<sup>7</sup>.

Outra característica atraente apresentada pelos organolantanídeos contendo o ânion ciclopentadieneto é a atividade catalítica apresentada por alguns desses derivados na polimerização e hidrogenação de olefinas<sup>1,8-9</sup>.

Durante os últimos 30 anos, o interesse em complexos de fosfinas terciárias tem crescido exponencialmente devido, em parte, à observação de que muitas atuam como catalisadores para processos de hidrogenação, hidroformilação e polimerização<sup>10</sup>. As fosfinas são ligantes que criam o ambiente estérico e eletrônico próprio para a atividade catalítica. Isto tem colaborado muito no estudo dos combustíveis e na química de compostos de coordenação. Montelatici et al<sup>11</sup>, fizeram vários estudos em complexos deste tipo, variando o ligante da fosfina, concluindo que a taxa de hidrogenação depende de fatores estéricos e eletrônicos induzidos por variações na natureza dos ligantes da fosfina.

Somente recentemente tornou-se claro que os complexos metal-fosfina terciária são quimicamente reativos e responsáveis pela quebra da ligação carbono-fósforo dependendo das condições específicas de reações a que são expostos<sup>12</sup>. Está se tornando claro que a reação da ligação carbono-fósforo com o metal de transição ao qual a fosfina está ligada tem implicações profundas na catálise. Estas observações da reatividade da ligação carbono-fósforo têm fortes ramificações na área de catálise ou catálise suportada por polímeros, onde são muito comuns os ligantes âncoras suportar um material através da ligação C-P.

Assim, neste trabalho, procurando-se seguir as tendências atuais, apresenta-se o estudo da síntese, da caracterização e da avaliação da atividade catalítica em reações de hidrogenação de ciclohexeno, de alguns compostos organolantanídeos, derivados da reação entre os cloretos de bis(ciclopentadienil)lantanídeo [LnCp<sub>2</sub>Cl] com o ligante trifenilfosfina, [LnCp<sub>2</sub>Cl.PPh<sub>3</sub>], Ln = La, Nd, Eu, Yb e Lu.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Geral

Todas as manipulações foram feitas sob argônio pré-purificado. Os solventes foram secos por meio de técnicas padrões<sup>13</sup> e completamente desoxigenados antes do uso (utilizando-se técnicas de Schlenk e linha de vácuo-argônio).

A determinação da %Ln foi feita através da titulação complexométrica com EDTA<sup>14</sup> ou usando a técnica de ICP-AES (Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica, Instituto de Química, USP). A determinação da %Cl<sup>-</sup> foi feita por meio de titulação argentimétrica<sup>15</sup>. Os espectros na região do

infravermelho foram registrados no Aparelho FTIR-BOMEM, modelo MB-102, no intervalo de 200 a 4000cm<sup>-1</sup>, usando emulsão em nujol e fluorolube entre janelas de CsI. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H, em CDCl<sub>3</sub>, foram registrados no instrumento Bruker-200 MHz. Os deslocamentos químicos estão expressos em ppm.

#### Síntese de LnCl<sub>3</sub> anidro

A síntese dos cloretos de lantanídeos (III) anídeos foi feita segundo método adaptado do trabalho de Taylor e Carter<sup>16</sup> por meio da reação entre o óxido de lantanídeo (99,9%), ácido clorídrico (6,0 mol/L) e cloreto de amônio. Fez-se a reação de cerca de 1mmol de Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 100 mL de HCl (6,0 mol/L). Na solução obtida adicionou-se 6mmol NH<sub>4</sub>Cl e aqueceu-se cuidadosamente até a secagem total. A seguir, os sais obtidos foram transferidos para um tubo de Schlenk e submetidos a aquecimento a vácuo, em forno elétrico, a (200 ± 10)°C por cerca de 2h para eliminação da água e, depois elevou-se a temperatura para cerca de (300 ± 10)°C por aproximadamente 8h para a eliminação do excesso de cloreto de amônio e da água restante. Os cloretos de lantanídeos (III) foram armazenados em tubos de Schlenk sob argônio. Rendimento do processo de 85 a 90%.

#### Síntese de [LnCp<sub>2</sub>Cl]

A síntese dos cloretos de bis(ciclopentadieneto)lantanídeo(III), [LnCp<sub>2</sub>Cl], Ln = La, Pr, Nd, Eu, Yb, Lu, foi feita com base nos trabalhos descritos na literatura<sup>17-21</sup> e, consistiu na reação entre cloreto anidro de lantanídeo (III) e ciclopentadieneto de sódio dissolvido em tetraidrofurano. A mistura obtida foi agitada por 24h, à temperatura ambiente, seguida de secagem à vácuo, com aquecimento de 40°C. Fez-se a seguir uma extração com tolueno, decantação do solvente e secagem a vácuo à temperatura ambiente do produto sólido. A proporção dos reagentes foi tal que permitiu a obtenção do produto desejado [LnCp<sub>2</sub>Cl]. Os compostos organolantanídeos foram armazenados em tubos de Schlenk sob argônio. Rendimento do processo 20-30%.

#### Síntese de [LnCp<sub>2</sub>Cl. PPh<sub>3</sub>]

A rota de síntese para os compostos [LnCp<sub>2</sub>Cl. PPh<sub>3</sub>], Ln = La, Pr, Nd, Eu, Yb e Lu, foi baseada nos trabalhos da literatura<sup>22,23</sup>. A trifenilfosfina dissolvida em benzeno ou tolueno, em atmosfera de argônio foi adicionada lentamente ao balão de reação contendo o composto [LnCp<sub>2</sub>Cl], a seguir fez-se refluxo por cerca de 12h. Decantou-se o solvente e, então adicionou-se pentano e agitou-se, à temperatura ambiente, por um período de 4-6h. Removeu-se o solvente a vácuo e secou-se o sólido formado também a vácuo, à temperatura ambiente. A proporção molar entre os reagentes foi de 1:3, respectivamente [LnCp<sub>2</sub>Cl]:trifenilfosfina. Os compostos [LnCp<sub>2</sub>Cl. PPh<sub>3</sub>] foram armazenados em tubos de Schlenk sob argônio. Rendimento do processo 10-15%.

#### Atividade Catalítica

A atividade catalítica dos compostos [LnCp<sub>2</sub>Cl. PPh<sub>3</sub>], Ln =

La, Pr, Nd, Eu, Yb e Lu, em reações de hidrogenação do cicloexeno foi verificada em um sistema semelhante ao do trabalho de Jeske et al<sup>24</sup>, operando-se a pressão constante. O equipamento consta, basicamente, de uma bureta com água munda de torneira, onde mede-se o volume de hidrogênio consumido, um balão de reação munido com torneiras e agitador magnético e um banho termostatizado. Esta montagem permite a evacuação do ar do sistema antes da introdução dos reagentes e do gás hidrogênio. Adicionou-se ao sistema a olefina a ser hidrogenada, o solvente, o catalisador, e, a seguir saturou-se com hidrogênio. Os testes catalíticos foram feitos à temperatura de 40°C, utilizando-se 1mL de cicloexeno, 3mL de pentano e 0,02g do composto organolantanídeo. Os produtos da reação foram analisados por RMN de <sup>1</sup>H e foi feito o registro dos espectros na região do infravermelho dos compostos organolantanídeos após terem sido utilizados como catalisadores.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O reagente de partida contendo o íon lantanídeo (III) é o cloreto de lantanídeo anidro e um dos problemas mais sérios que se tem ao trabalhar com cloretos de lantanídeos anídeos é realmente verificar se não ocorreu uma decomposição na etapa da secagem dos cloretos hidratados, sendo que o produto de decomposição é o oxicloreto de lantanídeo (III). Para se evitar a formação desse produto a etapa de secagem deve ser rigorosamente monitorada. O método descrito na parte experimental, adaptado do método utilizado por Taylor e Carter<sup>16</sup>, leva ao produto anidro sem decomposição, como pode ser visto pelos resultados concordantes das %Ln e %Cl, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados da Análise Elementar de [LnCl<sub>3</sub>].

Composto	% Ln		% Br	
	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.
LaCl <sub>3</sub>	56,63	55,04	43,37	43,07
PrCl <sub>3</sub>	56,99	57,90	43,01	44,00
NdCl <sub>3</sub>	57,56	55,78	42,44	43,01
EuCl <sub>3</sub>	58,83	60,03	41,17	41,17
YbCl <sub>3</sub>	61,93	62,01	38,07	38,94
LuCl <sub>3</sub>	62,19	62,74	37,81	38,12

Os compostos intermediários, os cloretos de bis(ciclopentadieneto) de lantanídeo (III) obtidos conforme procedimento adaptado dos métodos descritos por Wilkinson e Birmingham<sup>17,18</sup>, Maginn et alii<sup>19,20</sup> e Evans e Meadows<sup>21</sup>, apresentam rendimento de 20-30% e podem ser formulados como [LnCp<sub>2</sub>Cl.xTHF], Ln = La, Nd, Eu, Yb e Lu, x = 0 -1 de acordo com resultados da análise elementar (%Ln, %Cl, %C e %H) apresentados Tabela 2. Estes compostos são sensíveis ao ar e à umidade e são estocados em tubos de Schlenk sob argônio.

A análise dos espectros na região do infravermelho dos compostos [LnCp<sub>2</sub>Cl.xTHF], Ln = La, Nd, Eu, Yb e Lu, x = 0-1, permite inferir como o ânion ciclopentadieneto está ligado aos íons lantanídeos.

Nos compostos organolantanídeos contendo Cp, a coordenação

Tabela 2. Resultados da Análise Elementar de [LnCp<sub>2</sub>Cl.xTHF].

Composto	% Ln		% Cl		% C		% H	
	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.
[LaCp <sub>2</sub> Cl.THF]	36,68	36,85	9,41	9,28	44,64	44,76	4,82	5,01
[NdCp <sub>2</sub> Cl]	46,55	44,76	11,40	11,20	38,76	38,44	3,25	3,56
[EuCp <sub>2</sub> Cl.THF]	38,89	38,75	9,10	9,01	43,15	43,58	4,66	4,74
[YbCp <sub>2</sub> Cl.THF]	42,12	43,44	8,63	8,42	40,93	40,49	4,42	4,88
[LuCp <sub>2</sub> Cl.THF]	42,39	42,87	8,59	8,59	40,74	40,24	4,40	4,75

entre o íon lantanídeo (III) e os grupos orgânicos Cp não é feita por meio de uma ligação  $\sigma$  localizada (simetria  $D_{5h}$ ), mas sim através de ligações  $\sigma$  e  $\pi$  entre o íon lantanídeo (III) e o sistema de elétrons delocalizados. Quando isso ocorre há uma modificação de simetria apresentada pelo ânion ciclopentadieneto que passa de  $D_{5h}$  para uma simetria  $C_{5v}$  com ligação  $\sigma$ -centrada, com elevado caráter iônico<sup>7</sup>.

No caso destes compostos intermediários foi possível observar as principais bandas que, normalmente, são atribuídas<sup>7,25-28</sup> ao ânion Cp: estiramento antissimétrico C-H,  $\sim 3100\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}(\text{C-H})$ ]; estiramento antissimétrico C-C do anel,  $\sim 1120\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}(\text{C-C})$ ]; deformação de ângulo no plano,  $\sim 1075\text{cm}^{-1}$  [ $\gamma(\text{C-H})$ ]; deformação de ângulo fora do plano,  $\sim 1002\text{cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{C-H})$ ] e estiramento antissimétrico C-H,  $\sim 780\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}(\text{C-H})$ ], características deste tipo de ligação.

A rota de síntese dos compostos  $[\text{LnCp}_2\text{Cl.PPh}_3]$ , Ln = La, Nd, Eu, Yb e Lu, adaptada dos métodos descritos por Fischer e Fischer<sup>22</sup> e por Schumann e Reier<sup>23</sup>, apesar de apresentar baixo rendimento (10-15%), permite obter os compostos desejados, como indicam os resultados da análise elementar (%Ln, %Cl, %C e %H), apresentados na Tabela 3. Estes compostos, ao serem aquecidos, decompõem-se ao redor de 150-180°C.

A análise dos espectros na região do infravermelho permite identificar bandas correspondentes ao ânion ciclopentadieneto e ao ligante trifenilfosfina, conforme dados apresentados na

Tabela 4. Os espectros obtidos são típicos de compostos organometálicos com estrutura de pentahaptociclopentadieneto<sup>7,25-28</sup>. Eles exibem bandas em  $740\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}(\text{C-H})$ ],  $1028\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}(\text{C-H})$ ],  $1154\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}(\text{C-C})$ ] e  $3080\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{as}(\text{C-H})$ ], que indicam uma coordenação s-centrada do ânion ciclopentadieneto aos íons lantanídeos (III), com elevado caráter iônico<sup>7</sup>.

A atribuição das frequências vibracionais do grupo fenil da trifenilfosfina presente nos compostos  $[\text{LnCp}_2\text{Cl.PPh}_3]$ , Ln = La, Nd, Eu, Yb e Lu, Tabela I, foi feita por comparação com espectros da trifenilfosfina e de vários complexos contendo a trifenilfosfina<sup>29,30</sup>. A notação utilizada para a atribuição das frequências vibracionais é a mesma utilizada por Whiffen<sup>30</sup>, baseada nas atribuições correspondentes ao monoclorobenzeno. Um resultado importante desta aproximação para a trifenilfosfina é que o estiramento P-C contribui para os três modos X-sensitivos, q, r e t, e estas bandas são as que apresentam maiores deslocamentos com a coordenação da trifenilfosfina aos íons metálicos<sup>29,30</sup>. Em nossos espectros nenhum deslocamento é observado no modo X-sensitivo q ( $\sim 1090\text{cm}^{-1}$ ) e no modo sensitivo r ( $\sim 722\text{cm}^{-1}$ ). Porém o modo t está deslocado para região de maior comprimento de onda ( $442\text{cm}^{-1}$ ) em relação a sua posição na trifenilfosfina livre ( $449\text{cm}^{-1}$ ), indicando a provável coordenação da trifenilfosfina aos íons lantanídeos (III), de acordo com os trabalhos de Deacon<sup>29,31</sup>.

Os compostos  $[\text{LnCp}_2\text{Cl.PPh}_3]$ , Ln = La, Nd, Eu, Yb e Lu,

**Tabela 3.** Resultados da Análise Elementar de  $[\text{LnCp}_2\text{Cl.PPh}_3]$

Composto	% Ln		% Cl		% C		% H	
	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.
$[\text{LaCp}_2\text{Cl.PPh}_3]$	24,52	23,98	6,27	6,40	59,32	59,44	3,57	3,76
$[\text{NdCp}_2\text{Cl.PPh}_3]$	25,23	24,93	6,21	6,00	58,77	58,45	3,53	3,84
$[\text{EuCp}_2\text{Cl.PPh}_3]$	26,20	25,81	6,13	6,04	57,98	58,41	3,48	3,56
$[\text{YbCp}_2\text{Cl.PPh}_3]$	28,81	28,28	5,91	5,69	55,95	55,45	3,36	3,70
$[\text{LuCp}_2\text{Cl.PPh}_3]$	29,04	28,87	5,89	5,68	55,77	55,46	3,35	3,80

**Tabela 4.** Frequências na região do infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos compostos  $[\text{LnCp}_2\text{Cl.PPh}_3]$ .

$\text{PPh}_3^a$	La <sup>a</sup>	Nd <sup>a</sup>	Eu <sup>a</sup>	Yb <sup>a</sup>	Lu <sup>a</sup>	atribuição
1582 (m)	1582 (m)	1580 (m-w)	1580 (m-w)	1584 (w)	1580 (m-w)	k $\nu$ (C-C) ( $a_1$ )
1559 (m)	1559 (m)	1559 (w)	1560 (w)	1560 (w)	1559 (w)	l $\nu$ (C-C) ( $b_2$ )
1538 (w)	1538 (w)	1541 (w)	1542(w)	1540 (w)	1541(vw)	
1482 (s)	1478 (m-w)	1480 (m)	1479 (w)	1482 (w)	1480 (w)	m $\nu$ (C-C) ( $a_1$ )
1435(s)- 1429(s)	1460 (s)	1457 (s)	1458 (m)	1463 (s)	1460 (m)	n $\nu$ (C-C) ( $b_2$ ) + $\omega$ (C-C) (Cp)
1307(w)	1305 (w)	1304 (w)	1305 (w)	1307 (w)	1304 (w)	$\omega + i$ (B2)
1268(w)- 1260(w)	1258 (m)	1260 (m)	1257 (m)	1253 (m)	1260 (w)	e $\beta$ (C-H) ( $b_2$ )
1179(w)	1186 (w)	1185 (w)	1187 (w)	1187 (w)	1184 (w)	a $\beta$ (C-H) ( $a_1$ )
1157(w)- 1152(w)	1153 (w)	1154 (m-w)	1152 (w)	1154 (w)	1154 (w)	c $\beta$ (C-H) ( $b_2$ ) + $\nu_{as}$ (C-C) (Cp)
1089 (m)	1089 (m)	1090 (m)	1089 (m)	1080 (m-w)	1090 (m)	q X-sens. ( $a_1$ ) + $\gamma_s$ (C-H) (Cp)
1068 (w)	1067 (w)	1069 (w)	1068 (w)	1068 (vw)	1069 (w)	d $\beta$ (C-H) ( $b_2$ ) + $\nu_s$ (SO) (MS)
1028 (m)	1029 (m-w)	1027 (m)	1028 (m)	1029 (w)	1028 (m)	b $\beta$ (C-H) ( $a_1$ ) + $\delta$ (C-H) (Cp)
970(w)	965 (w)	967 (w)	967 (m-w)	965 (m)	968 (m)	h (C-H) ( $a_2$ ) + $\rho_r$ (C-H) (Cp)
754(m)- 746(w)	745 (s)	740 (s)	754 (s) - 746 (w)	750 (m)	742 (m)	f $\gamma$ (C-H) ( $b_1$ ) + $\nu_{as}$ (C-H) (Cp)
—	721 (s)	722 (vs)	721 (s)	719 (s)	721 (s)	r X-sens. ( $a_1$ )
692(vs)	696 (s)	695 (s)	698 (s)	696 (s-m)	696 (m)	v Ph (C-C) ( $b_2$ )
512(w)- 489(m)	505 (w)	503(vw)	505 (w)	508 (w)	504 (w)	y X-sens. ( $b_1$ )
433(w)	442 (w)	442 (w)	442 (w)	442 (w)	443 (w)	t X-sens. ( $a_1$ )

<sup>a</sup>v, muito; s, forte; m, média; w, fraca; sh, ombro;

mostraram alguma atividade catalítica em reações de hidrogenação de cicloexeno. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos produtos das reações de hidrogenações indicaram a presença de cicloexano, sinal em  $\delta = 1,42\text{ppm}$ , juntamente com sinais fracos em  $\delta = 1,62\text{ppm}$ ,  $\delta = 1,97\text{ppm}$  e  $\delta = 5,58\text{ppm}$ , característicos de cicloexeno e de sinais em  $\delta = 0,91\text{ppm}$  e em  $\delta = 1,28\text{ppm}$  típicos do pentano, o solvente utilizado. O valor de turnover (Nt) para estes compostos é cerca de  $0,04\text{TN}\cdot\text{min}^{-1}$ . Resultados semelhantes são encontrados na reação de hidrogenação do cicloexeno, quando utiliza-se como catalisador<sup>32</sup> compostos do tipo  $[\text{LnCp}(\text{MS})_2\text{PPh}_3]$ , Ln = La, Nd, Eu e Yb ou em reações de hidrogenação do 3-hexino, utilizando-se como catalisador<sup>33</sup> o  $\text{ErC}_9\text{H}_{10}$ . Os espectros na região do infravermelho dos compostos organolantanídeos antes e após o uso como catalisadores apresentaram-se praticamente idênticos, nota-se que não houve alteração das principais bandas presentes nestes compostos em  $740\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ ],  $1028\text{cm}^{-1}$  [ $\gamma(\text{C-H})$ ],  $1154\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$ ] do grupo Cp e nos modos X-sensitivo q ( $\sim 1090\text{cm}^{-1}$ ), r ( $\sim 722\text{cm}^{-1}$ ) e t ( $442\text{cm}^{-1}$ ) do ligante trifetilfosfina.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

#### REFERÊNCIAS

- Moeller, T.; *Comprehensive Inorganic Chemistry - vol.4, The Chemistry of the Lanthanides*, Chapman & Hall, Ltd. London, 1973, p171.
- Forsbeg, J. H.; Moeller, T.; In *Gremelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8thEd. Sc, Y, La-Lu; Moeller, T., Ed.; U. Kmerke and E. Schleitzer-Rust', Spriger, Berlin 1983, Part D6, 137.
- Watson, P. L.; Parshall, G. W.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51.
- Kagan, H. B.; Nany, J. L.; In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths*; Gschneider, Jr, K. A. and Eyring, L., Ed.; Elsevier Amsterdam 1984, Vol.6, cap. 50.
- Evans, W. J.; *Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 131.
- Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A.; Esser, L.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865.
- Fritz, H. P.; *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 239.
- Watson, P. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *404*, 337.
- Ballard, P. G. H.; Courtis, A.; Holton, J.; Pearce, R.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1978**, 994.
- Garrou, P. E.; Dubois, R. A.; *Chemtech* **1985**, 123.
- Montelatici, S.; van der Ent, A.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G.; *J. Am. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1054.
- Garrou, P. E.; *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 171.
- a) Casey, M.; *Advanced Practical Organic Chemistry*, Blackie and Son Ltd, New York, N.Y. 1990; b) Oliveira, W., Bazito, R.; Gatti, P. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 243.
- S. J. Lyle; MD. M. Rahman; *Talanta* **1963**, *10*, 1177.
- Vogel, A.; *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª Ed; Guanabara Dois S. A, Ed.; RJ, 1981, 690 p.
- Taylor, M. D.; Carter, C. P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 387.
- Wilkinson, G.; Birmingham, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210.
- Wilkinson, G.; Birmingham, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42.
- Maginn, R. E.; Manastyrskyj, S.; Dubeck, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 672.
- Manastyrskyj, S.; Maginn, R. E.; Dubeck, M.; *Inorg. Chim.* **1963**, *2*, 904.
- Evans, W.; Meadows, J. H.; *Organometallic Syntheses* **1986**, 3,1.
- Fischer, E. O.; Fischer, H.; *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 141.
- Schumann, H.; Reier, F. W.; *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C10.
- Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8111.
- Davidson, G.; *Organomet. Chem. Rev. Sect. A.* **1972**, *8*, 303.
- Evans, W. J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 229.
- Watt, G. W.; E. W. Gillow; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 775.
- Gerdning, H.; Maarsen, J. W.; *Rec. Trav. Chim.* **1958**, *27*, 374.
- Deacon, G. B.; Jones, R. A.; Rogash, P. E.; *Australian J. Chem.* **1963**, *16*, 360.
- Whiffen, D. H.; *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.
- Deacon, G. B.; Grenn, J. H. S.; *Spectrochim. Acta* **1968**, *24A*, 845.
- Gatti, P. M.; Oliveira, W.; *J. Alloys and Compounds* **1998**, *275-277*, 894.
- Evans, W J; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1007.