

**ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΑΘΗΜΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ
ΧΗΜΕΙΑ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΙΔΙΩΝ**

Ιωάννης Χ. Πλακατούρας
Καθηγητής

Ιωάννινα, 2012

A. Τα Λανθανίδια

1. Η θέση των λανθανιδίων στον Περιοδικό Πίνακα

Το 1794 ο J. Gadolin απομόνωσε την Ύττρια, ακάθαρτο οξείδιο του Υτρίου, από ένα ορυκτό, που τώρα είναι γνωστό ως Γαδολινίτης, ενώ το 1803 οι Berzelius και Claproth απομόνωσαν την πρώτη ένωση του Σερίου. Η συνέχει της έρευνας κατά τον 19^ο αιώνα έδειξε, πρώτα, ότι η ύττρια ήταν μίγμα οξειδίων του υτρίου, του ερβίου και του τερβίου και ότι ο σερίτης ήταν μίγμα οξειδίων του λανθανίου και του σερίου (Mosander, 1939-43)-δεύτερον το αρχικά ονομαζόμενο 'οξείδιο του ερβίου' στην πραγματικότητα περιείχε έρβιο, όλμιο, θούλιο, και υττέρβιο (Cleeve, Marignac, 1878-80). Όμοια, το επίτευγμα του Mosander να διαχωρίσει το 'διδύμιο' από το λανθάνιο επισκιάστηκε από το γεγονός ότι αυτό διαχωρίστηκε στη συνέχεια σε σαμάριο, ευρώπιο νεοδύμιο και πρασεοδύμιο.

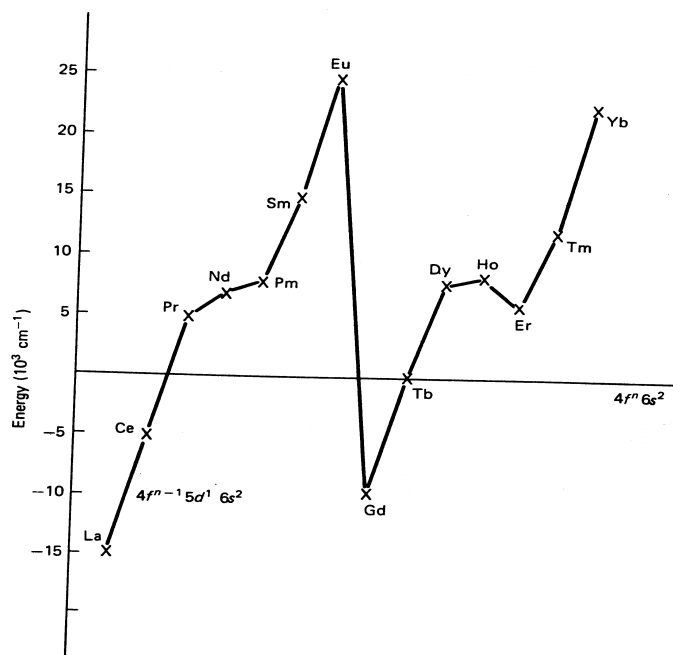
Η δυσκολία στον διαχωρισμό των λανθανιδίων και η απομόνωση των στοιχείων σε καθαρή μορφή, ένα πρόβλημα που λύθηκε μετά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο, οφείλεται κυρίως στις παραπλήσιες ιδιότητες αυτών των στοιχείων. Με την ανακάλυψη του λουτετίσιου, το 1907, πιστοποιήθηκε η ύπαρξη όλων των λανθανιδίων εκτός από το προμήθειο που είναι ραδιενεργό. Ο Moseley χρησιμοποίησε φάσματα ακτίνων X για να τοποθετήσει τα λανθανίδια στον Περιοδικό Πίνακα (1913) δείχνοντας ότι υπήρχαν 14 στοιχεία μεταξύ του λανθανίου και του αφνίου, αφήνοντας ακόμα και μια κενή θέση για το άγνωστο ακόμα στοιχείο με ατομικό αριθμό 61.

Καθώς η σειρά των λανθανιδίων αναπτύσσεται από το λανθάνιο στο λουτέτισιο η ατομική (και η ιονική) ακτίνα μειώνεται. Τα 4f ηλεκτρόνια είναι 'εσωτερικά' ηλεκτρόνια, με την έννοια ότι το μέγιστο των συναρτήσεων ηλεκτρονιακής πυκνότητας βρίσκεται πολύ πιο μέσα από αυτό των εξωτερικών ($5s^2 5p^6$) ηλεκτρονίων έτσι είναι προστατευμένα από τα γειτονικά σωματίδια του ιόντος του λανθανιδίου (και εδώ οφείλεται η περιορισμένη εξάρτηση των $f-f$ φασμάτων των συμπλόκων των λανθανιδίων από την φύση του υποκαταστάτη). Τα 5s και τα 5p τροχιακά, βέβαια, διαπερνούν την 4f υποστοιβάδα και έτσι δεν είναι προστατευμένα από το αυξανόμενο πυρηνικό φορτίο, και συστέλλονται καθώς οικοδομείται η σειρά των λανθανιδίων.

Οι ηλεκτρονιακές απεικονίσεις που φαίνονται στον Πίνακα 1 σε γενικές γραμμές συμφωνούν με ηλεκτρονιακά φασματοσκοπικά δεδομένα. Στην αρχή της σειράς, με το λανθάνιο, η 5d υποστοιβάδα είναι ενεργειακά χαμηλότερα από την 4f, και έτσι η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του La στην βασική κατάσταση είναι $[Xe]5d^1 6s^2$. Οι γνώμες διχάζονται για το αν το Ce είναι $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$ ή $[Xe]4f^2 6s^2$. έτσι κι αλλιώς τα 4f και τα 5d τροχιακά έχουν συγκρίσιμες ενέργειες, αλλά καθώς προστίθενται πρωτόνια στον πυρήνα τα 4f τροχιακά συστέλλονται γρήγορα και γίνονται σχετικά πιο σταθερά από τα 5d (εξαιτίας της μεγαλύτερης τους διείσδυσης στη βασική μονάδα του ξένου) με αποτέλεσμα το πρασεοδύμιο να έχει τη βασική κατάσταση $[Xe]4f^3 6s^2$, και αυτή η τάση και αυτή η τάση συνεχίζεται μέχρι το ευρώπιο, $[Xe]4f^7 6s^2$. Για το γαδολίνιο, όμως, η σταθερότητα που οφείλεται στα ημισυμπληρωμένα 4f τροχιακά είναι τέτοια ώστε το επόμενο ηλεκτρόνιο να προστίθεται στα 5d τροχιακά, δίνοντας στο Gd τη διαμόρφωση $[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$. Αυτό το φαινόμενο διαρκεί λίγο, και η κανονική ανάπτυξη της λανθανιδικής σειράς συνεχίζεται κανονικά από το τέρβιο, $[Xe]4f^9 6s^2$, μέχρι που η 4f υποστοιβάδα να συμπληρωθεί πλήρως στο υττέρβιο, έτσι ώστε το λουτέτισιο, που είναι το τελευταίο αυτής της σειράς των μετάλλων, να έχει τη διαμόρφωση $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$. Το ύτριο έχει ανάλογη διαμόρφωση με το λανθάνιο, $[Kr]4d^1 5s^2$.

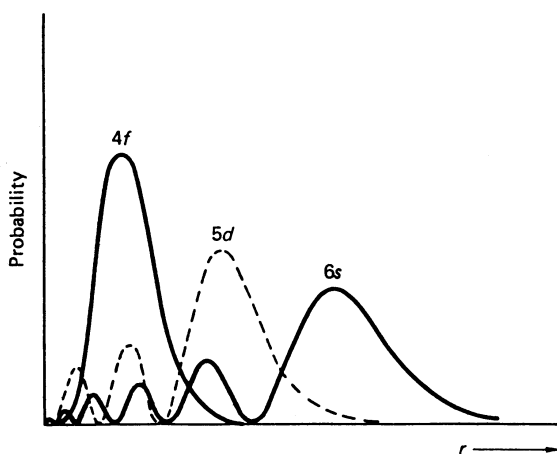
Πίνακας 1: Μερικές ιδιότητες των ιόντων των λανθανιδίων

	ΗΔ του μετάλλου	ΗΔ των Ln ³⁺	Χρώματα των Ln ³⁺	Θεμελιώδης Κατάσταση (^{2S+1} L _J)	μ _{eff} (Hund)	μ _{eff} (Van Vleck)	M(phen) (NO ₃) ₃	M(Cp) ₃	M ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	M(dmp) ₃
Λανθάνιο	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰	Άχρωμο	¹ S ₀	0	0	0	0	0	0
Σέριο	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	f ¹	Άχρωμο	² F _{5/2}	2.54	2.56	2.46	2.46	2.39	-
Πρασεοδύμιο	f ³ s ²	f ²	Πράσινο	³ H ₄	3.58	3.62	3.48	3.61	3.62	3.65
Νεοδύμιο	f ⁴ s ²	f ³	Μωβ	⁴ I _{9/2}	3.62	3.68	3.44	3.63	3.62	3.6
Προμήθειο	f ⁵ s ²	f ⁴	Ροζ	⁵ I ₄	2.68	2.83	-	-	-	-
Σαμάριο	f ⁶ s ²	f ⁵	Υποκίτρινο	⁶ H _{5/2}	0.845	1.6	1.64	1.54	1.54	2.05
Ευρώπιο	f ⁷ s ²	f ⁶	Άχρωμο	⁷ F ₀	0	3.45	3.36	3.74	3.61	3.5
Γαδολίνιο	f ⁷ d ¹ s ²	f ⁷	Άχρωμο	⁸ S _{7/2}	7.94	7.94	7.97	7.98	7.95	7.7
Τέρβιο	f ⁹ s ²	f ⁸	Απαλό ροζ	⁷ F ₆	9.72	9.7	9.81	8.9	9.6	9.6
Δυσπρόσιο	f ¹⁰ s ²	f ⁹	Υποκίτρινο	⁶ H _{15/2}	10.60	10.6	10.6	10.0	10.5	10.3
Όλμιο	f ¹¹ s ²	f ¹⁰	Κίτρινο	⁵ I ₈	10.61	10.6	10.7	10.2	10.5	10.0
Έρβιο	f ¹² s ²	f ¹¹	Ροζ	⁴ I _{15/2}	9.58	9.6	9.46	9.45	9.55	9.3
Θούλιο	f ¹³ s ²	f ¹²	Αχνοπράσινο	³ H ₆	7.56	7.6	7.51	7.1	7.2	7.2
Υπτέρβιο	f ¹⁴ s ²	f ¹³	Άχρωμο	² F _{7/2}	4.54	4.54	4.47	4.0	4.4	4.3
Λουτέτιο	f ¹⁴ d ¹ s ²	f ¹⁴	Άχρωμο	¹ S ₀	0	0	0	0	0	0
Ύττριο	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]	Άχρωμο	¹ S ₀	0	0	0	0	0	0



Σχήμα 1. Οι σχετικές ενέργειες των δύο βασικών καταστάσεων (ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων) των λανθανιδίων.

Καθώς τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από τα άτομα για να σχηματίσουν τα ιόντα Ln^{3+} , αφαιρούνται από τα 6s και 5d τροχιακά· η δε ενεργειακή διαφορά μεταξύ 4f και 5d τροχιακών, όπως φαίνεται από την ηλεκτρονιακή μετάπτωση στο υπεριώδες φάσμα του Ce^{3+} , είναι $40000 - 50000 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 2. Το ακτινικό τμήμα των υδρογονοειδών κυματοσυναρτήσεων για τα 4f, 5d και 6s τροχιακά του Σερίου.

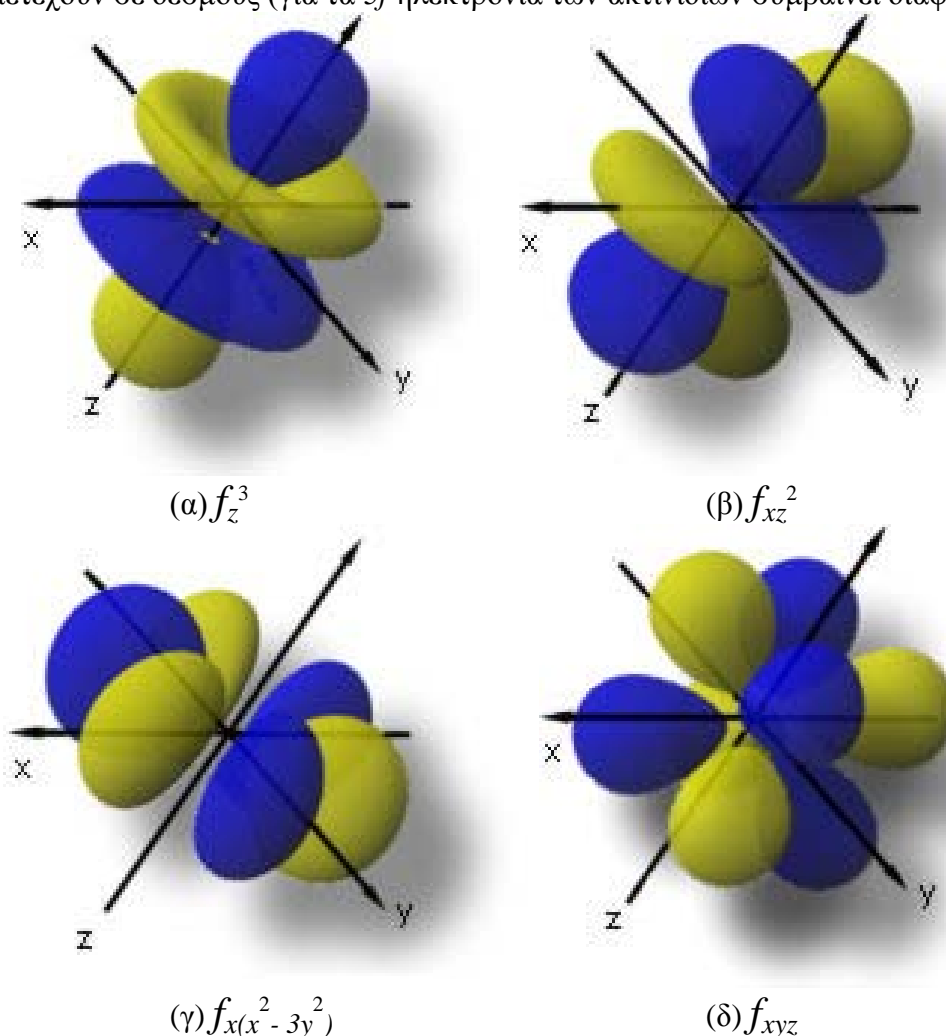
Συμβατικά, το σκάνδιο, το ύτριο και το λανθάνιο τοποθετούνται στη ομάδα 3 (IIIA στη μορφή της IUPAC), με τη λανθανιδική σειρά να ακολουθεί το λανθάνιο. Το φαινόμενο της ‘λανθανιδικής συστολής’ οδηγεί στο γεγονός ότι το ύτριο έχει παρόμοιες ιδιότητες και μέγεθος με το λουτέτιο (υπήρξε μάλιστα διαφωνία για το αν θα έπρεπε να τοποθετηθεί το λουτέτιο κάτω από το ύτριο). Το λανθάνιο ($[\text{Xe}]6s^2 5d^1$) ακολουθείται από τα λανθανίδια ($[\text{Xe}]4f^n 6s^2$), όπου η f υποστοιβάδα συμπληρώνεται, με το λουτέτιο το πρώτο μέλος των 5d μετάλλων. Υπάρχουν αρκετές ομοιότητες στις δομές και στις

ιδιότητες πολλών ενώσεων του σκανδίου, του υτρίου και του λουτετίου· για παράδειγμα, τα χλωριούχα άλατά τους, τα κυκλοπενταδιενύλια τους και τα οξείδια.

Χημικά, το ύτριο μοιάζει περισσότερο με τα βαρύτερα λανθανίδια (δυσπρόσιο, έρβιο) όπως θα αναμενόταν από τις ιοντικές τους ακτίνες

2. Τα f τροχιακά

Στο σχήμα 3 φαίνονται τα f τροχιακά. Η συμμετοχή των f τροχιακών στους δεσμούς των ενώσεων των λανθανιδίων και των ακτινιδίων είναι αμφισβητούμενη. Φαίνεται ότι, για τα λανθανίδια, οι περιοχές με την μεγαλύτερη $4f$ ηλεκτρονιακή πυκνότητα δεν εκτείνονται αρκετά μακριά από τον πυρήνα ώστε να επιτραπεί σε αυτά τα ηλεκτρόνια να συμμετέχουν σε δεσμούς (για τα $5f$ ηλεκτρόνια των ακτινιδίων συμβαίνει διαφορετικά).



Σχήμα 3. (α) f_z^3 (τα f_x^3 και f_y^3 τροχιακά έχουν το ίδιο σχήμα αλλά εκτείνονται κατά μήκος των αξόνων x και y αντίστοιχα). (β) f_{xz}^2 (το f_{yz}^2 ίδιο σχήμα και προκύπτει από περιστροφή 90° γύρω από τον άξονα των z). (γ) $f_{x(x^2 - 3y^2)}$ (το $f_{y(3x^2 - y^2)}$ έχει το ίδιο σχήμα αλλά προκύπτει από 90° αριστερή περιστροφή γύρω από τον άξονα των z). (δ) f_{xyz} (τα τροχιακά $f_{x(z^2 - y^2)}$, $f_{y(z^2 - x^2)}$ και $f_{z(x^2 - y^2)}$ παράγονται από περιστροφή 45° γύρω από τους άξονες του x , y , και z , αντίστοιχα. Το κυβικό σετ αποτελείται από τα f_x^3 , f_y^3 , f_z^3 , f_{xyz} , $f_{x(z^2 - y^2)}$, $f_{y(z^2 - x^2)}$, και το $f_{z(x^2 - y^2)}$ · ενώ το γενικό από τα f_z^3 , f_{xz}^2 , f_{yz}^2 , f_{xyz} , $f_{z(x^2 - y^2)}$, $f_{x(x^2 - 3y^2)}$, και το $f_{y(3x^2 - y^2)}$).

3. Ορυκτά: Διαχωρισμός και κατεργασία

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα κυριότερα ορυκτά των λανθανιδίων. Βρίσκονται σχεδόν παντού στον κόσμο, αλλά οικονομικά συμφέρουσα εξόρυξη μπορεί να γίνει μόνο στις ΗΠΑ, κυρίως για τον μαστναζίτη της Καλιφόρνιας.

Πίνακας 2: Μερικά ορυκτά των Σπανίων Γαιών*

Μοναζίτης	CePO ₄
Ξενοτίμης	YPO ₄
Γαδολινίτης	FeBe ₂ Y ₂ Si ₂ O ₁₀
Αλλανίτης	(Ce,Ca) ₂ FeAlO(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)(OH)
Σερίτης	Ce ₃ CaSi ₃ O ₁₃ H ₃
Ευξενίτης	Y ₃ (Nb,Ta) ₃ Ti ₂ O ₁₅
Μαστναζίτης	CeFCO ₃
Πολυκράσης	(Ce,Y,Th,U)(Tb,Nb,Ta) ₂ O ₆
Φθωροσερίτης	CeF ₃

- * Το Ce αντιπροσωπεύει μίγμα των ελαφρύτερων λανθανιδίων, κυρίως La, Ce, Nd.

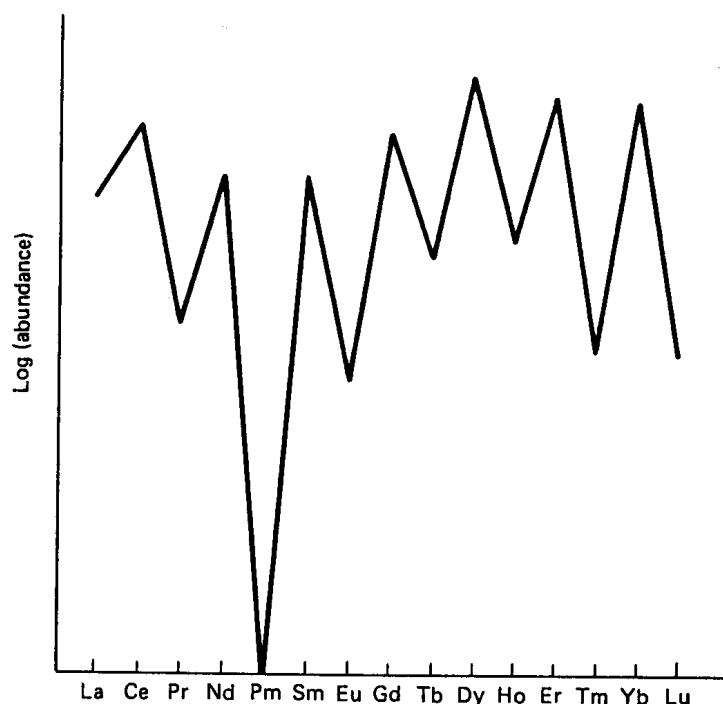
Η περιεκτικότητα των διαφόρων ορυκτών στα διαφορετικά λανθανίδια ποικίλει· μερικά, όπως ο μοναζίτης, είναι πλουσιότερα σε ελαφρά στοιχεία, ενώ άλλα (όπως ο ξενοτίμης) περιέχουν περισσότερο από τα βαρύτερα και σε άλλα (όπως ο ευξενίτης) υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή. Σε όλα τα ορυκτά, όμως, παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση των στοιχείων με ζυγό ατομικό αριθμό, αντικατοπτρίζοντας έτσι την αυξημένη τους πυρηνική σταθερότητα.

Το παραδοσιακό όνομα ‘σπάνιες γαίες’ για αυτά τα στοιχεία (που στην πραγματικότητα αναφέρεται στα οξειδία τους) είναι παραπλανητικό, αφού ακόμα και το πιο σπάνιο, το λουτέτιο, βρίσκεται στον φλοιό της γης σε μεγαλύτερη συγκέντρωση και το νεοδύμιο επίσης από τον χρυσό και τον υδράργυρο.

Ο μοναζίτης και ο μαστναζίτης είναι τα κυριότερα ορυκτά που επεξεργαζόμαστε. Πριν από τη χημική επεξεργασία τα ορυκτά εμπλουτίζονται με τεχνικές όπως η επίπλευση, για να αυξηθεί η συγκέντρωση του συστατικού που μας ενδιαφέρει από 7 – 10 σε 60%. Ο μοναζίτης χρειάζεται προκατεργασία για να απομακρυνθούν οι προσμίξεις από θόριο και τα φωσφορικά άλατα παλιότερα αυτό γινόταν με θέρμανση των ορυκτών με H₂SO₄, που μετατρέπει τα αδιάλυτα φωσφορικά σε ευδιάλυτα θειικά άλατα. Σήμερα χρησιμοποιούμε την χώνεψη με NaOH, η οποία οδηγεί σε καλύτερο διαχωρισμό των λανθανιδίων, ανακύκλωση των φωσφορικών και ελάττωση των προβλημάτων διάβρωσης. Σε μια τυπική επεξεργασία, το εμπλουτισμένο ορυκτό θερμαίνεται με 65 % NaOH στους 140 °C για μερικές ώρες. Κατά την ψύξη, το φωσφορικό νάτριο εκπλύνεται με θερμό νερό, και τα υδροξείδια του θορίου και των λανθανιδίων διηθούνται. Τα λανθανίδια εκχυλίζονται εκλεκτικά από το παραπάνω μίγμα με αραιό HCl (ή αραιό HNO₃).

Η έκπλυση του μαστναζίτη με οξύ (αραιό HCl) οδηγεί σε μίγμα οξειδίων 70 %. Κατόπιν το μίγμα αναμιγνύεται με άνθρακα, χλωριώνεται, και μετά από ηλεκτρόλυση δίνει ένα κράμα μετάλλων που είναι γνωστό ως ‘πολυμέταλλο’ (misch metal). Αλλιώς το εμπλουτισμένο ορυκτό μπορεί να μετατραπεί με NaOH σε μίγμα των υδροξειδίων των

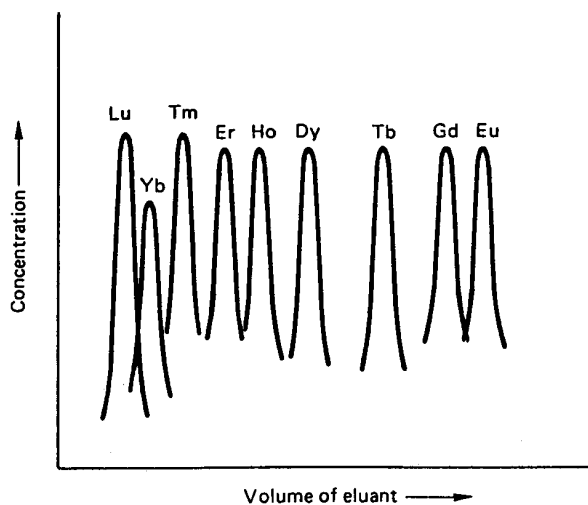
λανθανιδίων, το οποίο με διάλυση σε υδροχλωρικό οξύ, δίνει μίγμα χλωριούχων λανθανιδίων.



Σχήμα 4. Η κατανομή των λανθανιδίων στον ευξενίτη, που δείχνει την αυξημένη περιεκτικότητα σε λανθανίδια με άρτιους ατομικούς αριθμούς.

Διαχωρίζοντας τα λανθανίδια

Από τον καιρό (1794) που ο Gadolin απομόνωσε την ‘ύττρια’, το μίγμα των οξειδίων των λανθανιδίων, από τον γαδολινίτη, οι χημικοί ήρθαν αντιμέτωποι με το πρόβλημα του διαχωρισμού 15 στοιχείων με παρόμοιες ιδιότητες. Αξιοποιήθηκαν μέθοδοι, όπως η εκλεκτική αναγωγή (Eu^{3+} σε Eu^{2+}) και η εκλεκτική οξείδωση (Ce^{3+} σε Ce^{4+}) – έτσι το EuSO_4 είναι αδιάλυτο σε αντίθεση με τα θειικά άλατα των Ln^{3+} - αλλά μέχρι περίπου το 1950 οι περισσότεροι διαχωρισμοί περιλάμβαναν κουραστικές πολλαπλές



Σχήμα 5. Ο διαχωρισμός των ιόντων των λανθανιδίων από ιονοανταλλακτική ρητίνη και κάποιο αντιδραστήριο συμπλοκοποίησης όπως το EDTA.

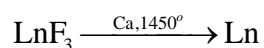
ανακρυσταλώσεις ενώσεων όπως τα βρωμιούχα άλατα, διπλά θειικά άλατα ($\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ή διπλά νιτρικά άλατα (όπως το $\text{Mg}_3\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$).

Οι ιονοανταλλακτικές μέθοδοι, που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια του προγράμματος Manhattan, απλοποίησαν το διαχωρισμό των λανθανιδίων. Το μίγμα των αλάτων των λανθανιδίων μπαίνει σε μια κατιονοανταλλακτική ρητίνη και κατόπιν εκλύεται με ένα κατάλληλο συμπλεκτικό αντιδραστήριο όπως το EDTA. Τα μικρά, βαρύτερα λανθανιδικά κατιόντα σχηματίζουν σταθερότερα σύμπλοκα με το EDTA, και έτσι μπορούν να απομακρυνθούν πρώτα από τη ρητίνη. Τα λανθανίδια εκλύονται από τη ρητίνη κατά φθίνουσα σειρά ατομικού αριθμού μακριές κολώνες μπορούν να επιτευχθούν πλήρεις διαχωρισμοί (Σχήμα 1.5).

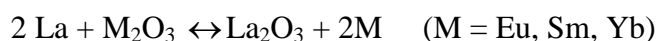
Από το 1960, η εκχύλιση με μη πολικούς διαλύτες έγινε η πιο επιθυμητή μέθοδος. Χρησιμοποιώντας συμπλεκτικά αντιδραστήρια σαν το τριβουτυλφωσφοξείδιο και το δις(2-αιθυλεξυλ)φωσφορικό οξύ σε έναν ομοιοπολικό διαλύτη (όπως η κηροζίνη).

4. Τα μέταλλα και τα κράματά τους

Μεμονωμένες σπάνιες γαίες μπορούν να παρασκευαστούν με μεταλλοθερμική (με ασβέστιο) αναγωγή άνυδρων φθοριούχων ή χλωριούχων λανθανιδίων:



Η αντίδραση γίνεται σε περιβάλλον αερίου αργού (τα λανθανίδια σε ψηλές θερμοκρασίες αντιδρούν με το άζωτο) και το προϊόν είναι ένα κράμα ασβεστίου / λανθανιδίου, από το οποίο το Ca απομακρύνεται με απόσταξη. Τα μέταλλα που έχουν τάση να βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση 2+ δεν μπορούν να παρασκευαστούν με αυτή τη μέθοδο (γιατί ανάγονται μόνο μέχρι την +2 κατάσταση) αλλά μπορούν να παρασκευαστούν από την αναγωγή των οξειδίων τους με λανθάνιο:

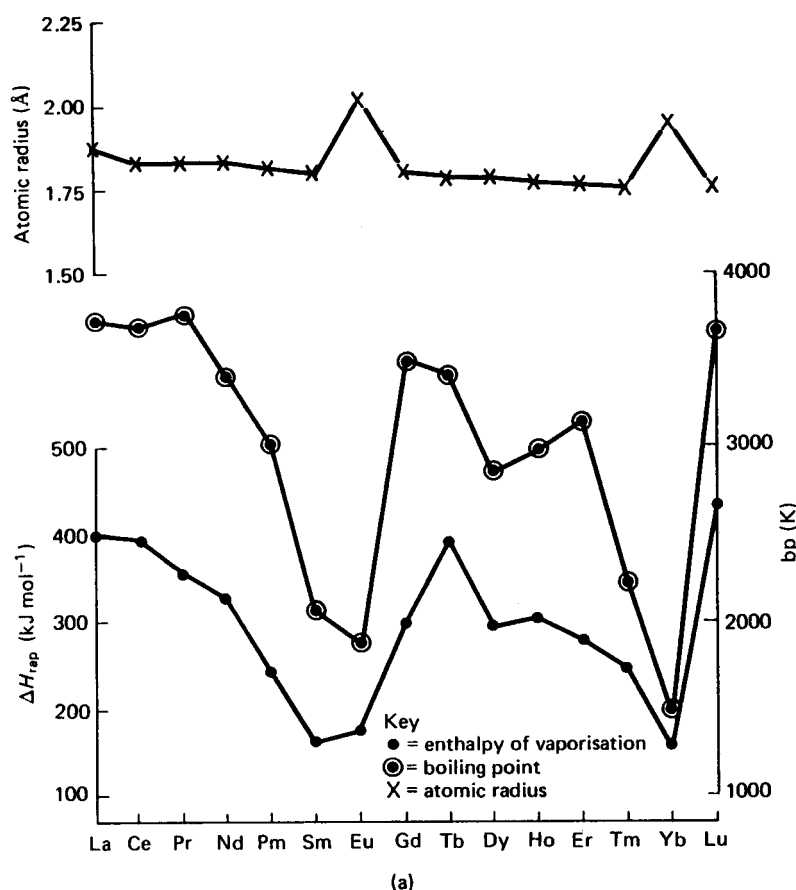


Τα δισθενή λανθανίδια είναι περισσότερο πτητικά (τα ΣΖ των La, Eu, Sm, Yb είναι 3457, 1597, 1791, και 1193 °, αντίστοιχα) και η απομάκρυνσή τους με απόσταξη οδηγεί την αντίδραση σε ολοκλήρωση.

Τα μέταλλα είναι ασημόχρωμα αμέσως μετά από την παρασκευή τους, και μοιάζουν με ατσάλι, αλλά αρκετά (όπως το Ce, το La, το Eu) μαυρίζουν γρήγορα στον αέρα. Είναι όλα τους ηλεκτροθετικά και αντιδρούν αργά με το νερό ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ οξειδώνονται γρήγορα στον υγρό αέρα. Δυσλύονται γρήγορα σε αραιά οξέα. Η αντίδραση με τον αέρα είναι αργή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά αναφλέγονται σε θερμοκρασία 150 - 200 °C. Επίσης, τα λανθανίδια αντιδρούν με τα αλογόνα (γρήγορα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C), με θείο, με υδρογόνο, με άνθρακα και άζωτο (σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000 °C) καθώς και με πολλά άλλα αμέταλλα.

Υιοθετούν ένα σημαντικό αριθμό διαφορετικών κρυσταλλικών δομών, με κυριότερη αυτή του μαγνησίου (hcp, hexagonal close packing). Οι φυσικές ιδιότητες των μετάλλων δείχνουν μια τάση κατά μήκος της σειράς, με εξαίρεση τα μέταλλα που σταθεροποιούνται και στην +2 οξειδωτική βαθμίδα, ιδιαίτερα το ευρώπιο και το υττέρβιο. Οι ατομικές τους ακτίνες είναι κατά 0.2 \AA μεγαλύτερες (και οι πυκνότητές αντίστοιχα μικρότερες) από τις θεωρητικά υπολογιζόμενες σύμφωνα με τα υπόλοιπα

λανθανίδια παρομοίως τα ΣΤ και τα ΣΖ τους είναι μικρότερα από τα αναμενόμενα (Σχήμα 6). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί θεωρώντας τη δομή $\text{Ln}^{2+}(e^-)_2$ για το ευρώπιο και το υτέριβιο, αντί της $\text{Ln}^{3+}(e^-)_3$ που υιοθετείται για τα άλλα λανθανίδια, με αποτέλεσμα τα εξωτερικά ηλεκτρόνια να έλκονται προς τον πυρήνα με ασθενέστερες δυνάμεις. Οι σχετικά ασθενέστερες δυνάμεις του μεταλλικού δεσμού είναι υπεύθυνες δια την μεγαλύτερη τους πτητικότητα. Η τάση των Eu και Yb να σχηματίζουν δισθενή μεταλλοκατιόντα, εκφράζεται και αλλιώς, π.χ. διαλύονται σε υγρή αμμωνία και οι αντιδράσεις τους με αλκυλαλογονίδια οδηγούν σε προϊόντα παρόμοια με τα Grignard, RMX.

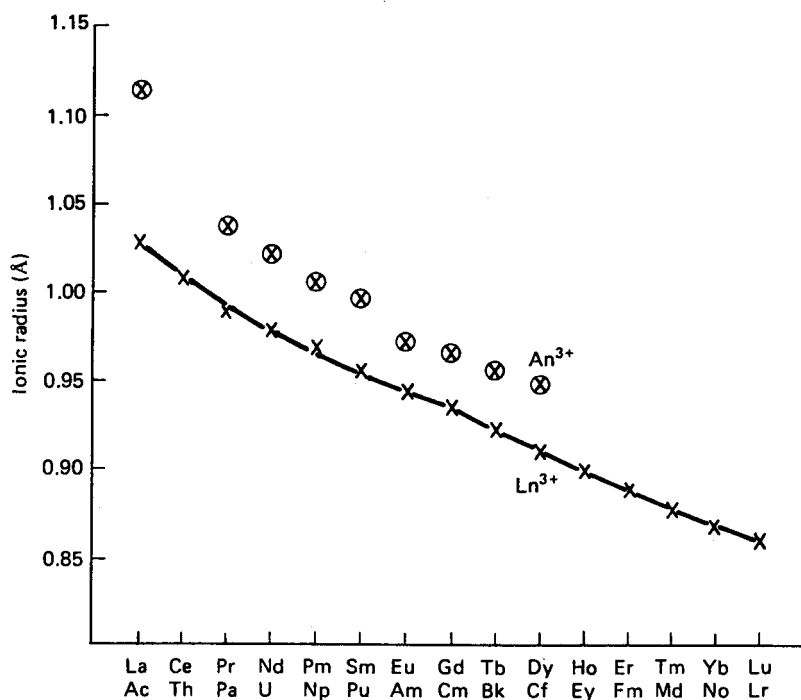


Σχήμα 6. (α) Γραφικές παραστάσεις μερικών ιδιοτήτων των λανθανιδίων.

Το πιο συνηθισμένο κράμα των λανθανιδίων είναι το πολυμέταλλο, που είναι μίγμα των ελαφρύτερων λανθανιδίων, κυρίως Ce, φτιαγμένο από το μη διαχωρισμένο μίγμα οξειδίων των μετάλλων. Το παραπάνω μετατρέπεται σε άνυδρο μίγμα χλωριούχων αλάτων και ηλεκτρολύεται (άνοδος γραφίτη, κάθοδος ατσάλι) σαν τήγμα στους περίπου 820 °C. Το πολυμέταλλο χρησιμοποιείται για την κατασκευή του κράματος σιδητοσέριο (75 % πολυμέταλλο, 25 % σίδηρος) που χρησιμοποιείται στις τσακμακόπετρες και στη μεταλλουργία του σιδήρου για την αποοξειγόνωση και την αποθείωση των ατσαλιών. Η κραματοποίηση με μικρές ποσότητες μετάλλων λανθανιδίων συνήθων βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων και την αντοχή τους στη διάβρωση.

Το κράμα LaNi_5 έχει προσελκύσει αρκετά μεγάλη προσοχή εξαιτίας της ικανότητάς του να απορροφά υδρογόνο (για να δώσει LaNi_5H_6): το υδρογόνο εκροφάται γρήγορα στους 140 °C και έτσι το κράμα έχει τη δυνατότητα να αποθηκεύει H_2 και να απομακρύνει H_2 από αέρια μίγματα. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν κυψέλες καυσίμου, και κατάλυση στην υδρογόνωση για την αναγωγή αλκινίων, αλκενίων, αλδευδών, κετονών και νιτριλίων. Το CeNi_5 έχει μελετηθεί στην καταλυτική υδρογόνωση

του CO. Το M_2CO_7 ($M = Nd, Sm$) αφυδρογονώνει οργανικές ενώσεις σε σχετικά ήπιες συνθήκες και το $SmCO_5$ χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή μόνιμων μαγνητών.



Σχήμα 6. (β) Οι ιοντικές ακτίνες των λανθανιδίων (Ln^{3+}) και των ακτινιδίων (Ac^{3+}) (Τα δεδομένα είναι για εξαενταγμένα συστήματα). Προσέξτε την κανονικότητα της μεταβολής για τα κατιόντα σε αντίθεση με τα άτομα.

Υδρίδια

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα υδρίδια των κραμάτων όπως το $LaNi_5H_6$ και το $AlLaNi_5H_4$, βρίσκουν εφαρμογή στην αποθήκευση υδρογόνου και ως ηλεκτρόδια σε κυψελίδες καυσίμου. Τα καθαρά μέταλλα, όμως, σχηματίζουν υδρίδια με άμεση αντίδραση των στοιχείων σε θερμοκρασία περίπου 300° . Υπάρχουν δύο κύριες σειρές, η MH_2 και η MH_3 , αλλά πολλές φορές τα υδρίδια είναι μη στοιχειομετρικά π.χ. το υδρίδιο του λουτετίου βρίσκεται σε δύο περιοχές, τις $LuH_{1.83-2.23}$ και $LuH_{2.78-3.00}$. Το ευρώπιο, όπως θα αναμενόταν για ένα μέταλλο με σταθερή την +2 οξειδωτική βαθμίδα, σχηματίζει μόνο το EuH_2 . Χρειάζονται χαμηλές πιέσεις υδρογόνου για να είμαστε σίγουροι ότι θα σχηματιστούν τα διυδρίδια. Αυτά είναι γενικά καλοί αγωγοί, υποδηλώνοντας δομή $M^{3+}(H)_2(e^-)$ με τα τριυδρίδια να έχουν δομή άλατος $M^{3+}(H)_3$.

5. Τα χαρακτηριστικά των λανθανιδίων

Αυτά περιλαμβάνουν:

- 1) Παρόμοιες φυσικές ιδιότητες σε όλη τη σειρά, με τις αλλαγές να γίνονται αργά και βαθμιαία.
- 2) Η +3 οξειδωτική βαθμίδα επικρατεί σε όλα τα μέταλλα.
- 3) Οι αριθμοί ένταξης είναι μεγαλύτεροι από 6 (συνήθως 8 – 9) στις σύμπλοκες ενώσεις τους.
- 4) Τα πολύεδρα ένταξης των συμπλόκων τους καθορίζονται κυρίως από στερεοχημικούς παράγοντες και όχι από ηλεκτρονιακούς.
- 5) Υπάρχει μια τάση μείωσης του αριθμού ένταξης όσο μειώνεται η ιοντική ακτίνα τους.

- 6) Προτιμούν ‘σκληρούς’ δότες ηλεκτρονίων (όπως O, F), που συνδέονται ανάλογα με την ηλεκτραρνητικότητά τους.
- 7) Δέχονται πολύ μικρές επιδράσεις του κρυσταλλικού πεδίου.
- 8) Οξείες ταινίες στα ηλεκτρονικά τους φάσματα που εξαρτώνται πολύ λίγο από τους υποκαταστάτες.
- 9) Οι μαγνητικές ιδιότητες για ένα δεδομένο στοιχείο είναι γενικά ανεξάρτητες από το περιβάλλον.
- 10) Τα ιοντικά σύμπλοκα μπορούν να ανταλλάζουν υποκαταστάτες πολύ γρήγορα.

6. Η σταθερότητα των οξειδωτικών βαθμίδων των λανθανιδίων

Είναι γεγονός ότι σε υδατικό περιβάλλον η κυρίαρχη οξειδωτική βαθμίδα είναι η +3. Τα ιόντα Ce(IV) και Eu(II) είναι αρκετά σταθερά σε υδατικό διάλυμα. Ακόμα και σε στερεά κατάσταση η +3 βαθμίδα κυριαρχεί.

Η σταθερότητα των ενώσεων σε κάποια οξειδωτική βαθμίδα εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες ο σπουδαιότερος είναι η ηλεκτρονική διαμόρφωση των ιόντων των λανθανιδίων και η σταθερότητα των κενών, των ημισυμπληρωμένων και των συμπληρωμένων $4f$ τροχιακών.

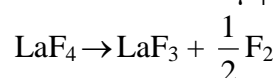
6.1 Τα αλογονίδια των λανθανιδίων

Γιατί το λανθάνιο σχηματίζει μόνο το τριφθορίδιο LaF_3 , και όχι το LaF_2 ή το LaF_4 ; Τα θερμοδυναμικά δεδομένα για τα λανθανίδια είναι αρκετά σπάνια. Για να απλοποιήσουμε την κατάσταση, οι αλλαγές στη εντροπία θα θεωρηθούν αμελητέες, και έτσι οι αλλαγές στην ελεύθερη ενέργεια θα αντικατασταθούν από τις αλλαγές στην ενθαλπία.

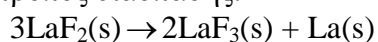
Για να εκτιμήσουμε τις ενθαλπίες σχηματισμού των φθοριδίων απαιτούνται οι ενθαλπίες εξαέρωσης και ιονισμού καθώς και η ενθαλπία διάστασης και η ηλεκτρονική συγγένεια του φθορίου, και οι διάφορες ενθαλπίες πλέγματος. Υπάρχει διαθέσιμη πειραματική ενθαλπία πλέγματος για το LaF_3 και υπολογισμένες τιμές για τα LaF_2 και LaF_4 . εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά προσέγγιση οι τιμές για το BaF_2 ($-2350 \text{ kJ mol}^{-1}$) και CeF_4 ($-8391 \text{ kJ mol}^{-1}$), αντίστοιχα. Έτσι για το LaF_4 έχουμε:

	ΔH (kJ mol^{-1})
$\text{La(s)} \rightarrow \text{La(g)}$	423
$\text{La(g)} \rightarrow \text{La}^{4+} + 4e$	538 + 1067 + 1850 + 4820
$2\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{F}(\text{g})$	536
$4\text{F}(\text{g}) + 4e^- \rightarrow 4\text{F}^-(\text{g})$	-1312
<u>$\text{La}^{4+}(\text{g}) + 4\text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{LaF}_4(\text{s})$</u>	<u>-8391</u>
<u>$\text{La(s)} + 2\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{LaF}_4(\text{s})$</u>	<u>-629</u>

Παρόμοιοι υπολογισμοί οδηγούν σε $\Delta H_f(\text{LaF}_3) = -1726 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $\Delta H_f(\text{LaF}_2) = -812 \text{ kJ mol}^{-1}$. Έτσι παρόλο που ο σχηματισμός των LaF_4 και LaF_2 από τα στοιχεία τους είναι εξόθερμη αντίδραση, εκτιμώντας τη σταθερότητά τους βλέπουμε ότι πρέπει να ληφθούν υπ’ όψη άλλες αντιδράσεις διάσπασης που οδηγούν στο σταθερότερο προϊόν. Το LaF_4 μπορεί να διασπαστεί σύμφωνα με την αντίδραση:



και είναι προφανές ότι η πιο εξόθερμη ΔH_f για το LaF_3 μπορεί να οδηγήσει την παραπάνω αντίδραση σε ολοκλήρωση. Όσο για το LaF_2 , πρέπει να ληφθεί υπ’ όψη ένας άλλος τρόπος διάσπασης:



της οποίας το ΔH υπολογίζεται με τον νόμο του Hess σε $-1016 \text{ kJ mol}^{-1}$. Αυτό το απλοποιημένο μοντέλο μας δείχνει ότι και το LaF_4 και το LaF_2 είναι ασταθή σε σχέση με το LaF_3 ; στην περίπτωση του LaF_4 , υπεύθυνη για την αστάθεια είναι η υψηλή I_4 βασική κατάσταση.

Πάντως, το φθόριο είναι το αλογόνο που σταθεροποιεί τις υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες καλύτερα από όλα τα άλλα. Σημαντικό ρόλο παίζουν οι μεγάλες ενέργειες πλέγματος των στερεών ενώσεων που περιέχουν το μικρό φθοριούχο ανιόν. Στην περίπτωση του σερίου, χρησιμοποιώντας πειραματικά προσδιορισμένες ενθαλπίες πλέγματος, φαίνεται μια διαφορετική εικόνα:

	$U_1(=\Delta H \text{ πλέγματος})$	$\Delta H_f(\text{CeX}_n)$
CeF_3	-4915	-1719
CeF_4	-8397	-1903

Εδώ η χαμηλότερη I_4 του Ce (3547 kJ mol^{-1}) και η μεγάλη ενθαλπία πλέγματος του CeF_4 είναι οι παράγοντες που προωθούν τη σταθερότητα του CeF_4 , το οποίο μπορεί να συντεθεί. Το ΔH της πορείας $\text{CeF}_4 \rightarrow \text{CeF}_3 + \frac{1}{2}\text{F}_2$ είναι τώρα θετικό, Δείχνοντας ότι και

το ΔG μπορεί να είναι θετικό. Παρόμοιοι υπολογισμοί που έγιναν για τα PrF_3 και PrF_4 οδηγούν σε $\Delta H_f(\text{PrF}_3) = -1697 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $\Delta H_f(\text{PrF}_4) = -1674 \text{ kJ mol}^{-1}$. Αυτό δείχνει ότι το PrF_4 είναι ασταθές σε σχέση με το PrF_3 – στην πραγματικότητα το PrF_4 (που διασπάται στους 70°C , περίπου) δεν μπορεί να παρασκευαστεί με φθορίωση του PrF_3 , αλλά με την επίδραση ξηρού HF σε Na_2PrF_6 . Το CeCl_4 , το πιο αληθοφανές τετραχλωρίδιο, δεν μπορεί να παρασκευαστεί, παρ' όλο που $\Delta H_f = -820 \text{ kJ mol}^{-1}$, δεν είναι τόσο σταθερό όσο το CeCl_3 ($\Delta H_f = -1058 \text{ kJ mol}^{-1}$). Άλατα του CeCl_6^{2-} μπορούν να παρασκευαστούν επειδή έχουν μεγαλύτερη ενέργεια πλέγματος που συνεισφέρει στη σταθερότητά τους.

Παρόμοιοι υπολογισμοί μπορούν να γίνουν και για τα δισθενή λανθανίδια. Έτσι για το ευρώπιο, χρησιμοποιώντας πειραματικές τιμές των ενθαλπιών σχηματισμού, το ΔH για την αντίδραση $3\text{EuF}_2 \rightarrow 2\text{EuF}_3 + \text{Eu}$ είναι $+396 \text{ kJ}$. Το Eu^{2+} είναι σταθερότερο λόγω της υψηλής I_3 , της χαμηλής ενθαλπίας εξαέρωσης και των χαμηλών ενεργειών πλέγματος.

Σχεδόν όλα τα τριαλογονίδια είναι γνωστά, με εξαίρεση το EuI_3 . Η αστάθειά του σε σχέση με το EuI_2 , $\text{EuI}_3 \rightarrow \text{EuI}_2 + \frac{1}{2}\text{I}_2$, επιβεβαιώνεται και από τις τιμές των ΔH_f της

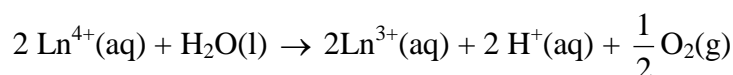
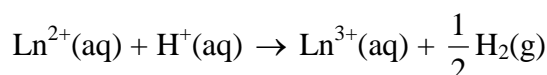
βιβλιογραφίας που είναι -540 και -630 kJ mol^{-1} για τα EuI_3 και EuI_2 , αντίστοιχα. Μια άλλη αντίδραση διάσπασης είναι η $\text{Ln} + 2\text{LnX}_3 \rightarrow 3\text{LnX}_2$. Η εφαρμογή του νόμου του Hess δείχνει ότι αυτή η πορεία θα είναι ενδόθερμη, εκτός και αν ισχύει $\frac{\Delta H_f(\text{LnX}_3)}{\Delta H_f(\text{LnX}_2)} < 1.5$. Η παραπάνω αντίδραση χρησιμοποιείται για τη σύνθεση αλάτων

οριακής σταθερότητας, που δεν μπορούν να παρασκευαστούν από την αναγωγή των τριαλογονιδίων με υδρογόνο, με σύντηξη των τριαλογονιδίων με το μέταλλο, π.χ.

$\text{Nd} + 2\text{NdCl}_3 \rightarrow 3\text{NdCl}_2$. Γενικά, τα υπάρχοντα διαλογονίδια σχετίζονται πολύ καλά με την τιμή της I_3 για το μέταλλο: το ευρώπιο (και άλλα μέταλλα με μεγάλη την τρίτη ενθαλπία ιονισμού) δίνει το δικαίον πολύ εύκολα.

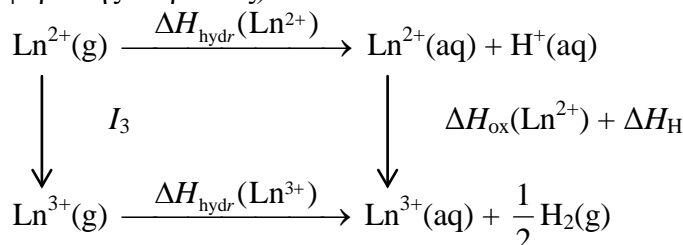
6.2 Τα εφυδατωμένα σύμπλοκα κατιόντα.

Η προφανής σταθερότητα των $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$ συνιστά ότι και οι δύο αντιδράσεις παρακάτω μπορούν γενικά να πραγματοποιηθούν:



(Έτσι τα Ln^{2+} ανάγουν το νερό και τα Ln^{4+} το οξειδώνουν.)

Μπορούμε να φτιάξουμε έναν θερμοδυναμικό κύκλο (αγνοώντας ξανά τη συνεισφορά της εντροπίας):



$$\therefore \Delta H_{\text{ox}} = I_3 + (\Delta H_{\text{hydr}}(\text{Ln}^{3+}) - \Delta H_{\text{hydr}}(\text{Ln}^{2+})) - 439 \text{ kJ mol}^{-1}$$

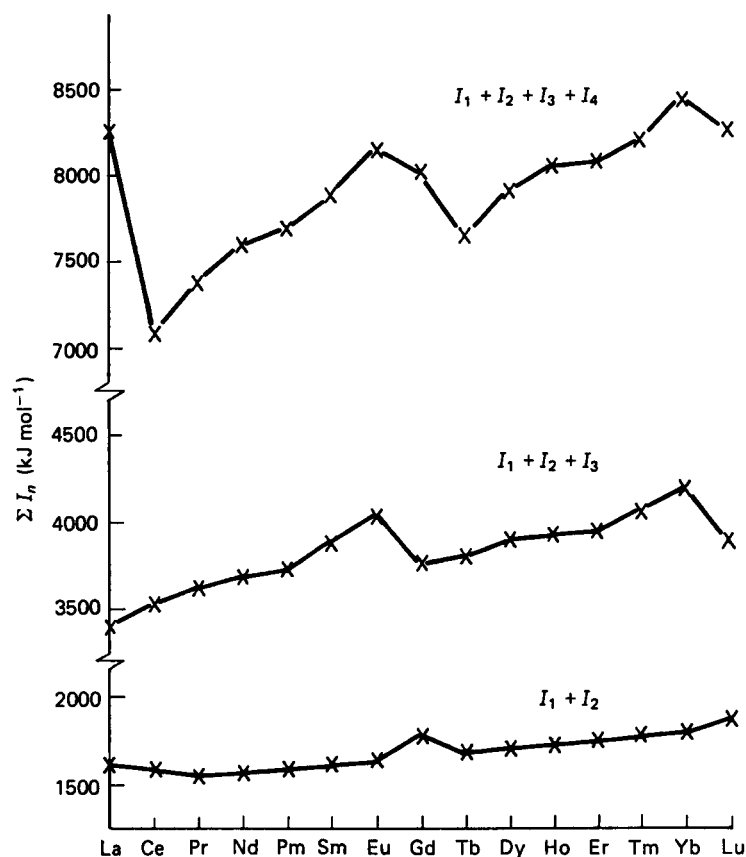
Με άλλα λόγια η σταθερότητα των Ln^{2+} που ευνοείται από τις θετικές τιμές του ΔH_{ox} , βασίζεται περισσότερο στο μεγάλο τρίτο δυναμικό ιονισμού και λιγότερο στις μικρές διαφορές των (εξόθερμων) ενθαλπιών εφυδάτωσης.

Αντίστοιχα, η σταθερότητα της +4 οξειδωτικής κατάστασης θα καθορίζεται από τη σχέση της τέταρτης ενθαλπίας ιονισμού και της διαφοράς μεταξύ των ενθαλπιών εφυδάτωσης.

Οι ενθαλπίες εφυδάτωσης αυξάνονται κατά μήκος της σειράς καθώς το μέγεθος του ιόντος μειώνεται, και έτσι είναι παρόμοιες για διπλανά λανθανίδια.. Μερικές τιμές της βιβλιογραφίας (υπολογισμένες για μερικά δικατιόντα) είναι -3278 , -3449 , -3501 , -3519 και $-3706 \text{ kJ mol}^{-1}$ για τα La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} και Yb^{3+} , αντίστοιχα, και -1327 , -1444 , -1458 , -1472 και $-1594 \text{ kJ mol}^{-1}$ για τα αντίστοιχα διθετικά ιόντα. Αντικατάσταση αυτών των τιμών στην παραπάνω εξίσωση οδηγεί σε τιμές $\Delta H_{\text{ox}} = -540 \text{ kJ mol}^{-1}$ για το La^{2+} και -78 kJ mol^{-1} για το Eu^{2+} , που συσχετίζονται με την αυξημένη (αλλά οριακή) σταθερότητα του Eu^{2+} απέναντι στα άλλα δισθενή λανθανίδια.

6.3 Οι γραφικές παραστάσεις των ενεργειών ιονισμού.

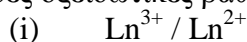
Το σχήμα 7 παρουσιάζει τις μεταβολές των ενεργειών ιονισμού κατά μήκος της σειράς, δείχνοντας το άθροισμα των διαδοχικών ενεργειών ιονισμού. Μερικοί συσχετισμοί είναι προφανείς, με τη σταθερότητα της ημισυμπληρωμένης και της συμπληρωμένης στοιβάδας και ερμηνεύονται με βάση τις ενέργειες ανταλλαγής, οι οποίες εξαρτούνται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων με παράλληλα spin. Σημειώστε εδώ για παράδειγμα, την μικρή I_3 για το Gd και τη μεγάλη I_3 για το Eu. Όπως έχουμε δει υπάρχει η σχέση μεταξύ του μεγέθους της I_3 και της σταθερότητας της Ln^{2+} για ενώσεις όπως τα διαλογονίδια. Επίσης, οι ανωμαλίες στις γραφικές παραστάσεις των ενεργειών ιονισμού οφείλονται και στο γεγονός ότι το τρίτο ηλεκτρόνιο που απομακρύνεται από το Gd και από το Lu δεν προέρχεται από τα 4f τροχιακά, όπως συμβαίνει για τα άλλα λανθανίδια. Εκτός από την ασυνέχεια στο γαδολίνιο, υπάρχουν και άλλες ασυνέχειες στη I_3 (και σε άλλες ιδιότητες που εξαρτούνται από τη I_3) στο ένα τέταρτο και στα τρία τέταρτα της 4f στοιβάδας, που αποδίδονται στη μεταβολή των ενδοηλεκτρονιακών ηλεκτροστατικών απώσεων.



Σχήμα 7.

6.4 Οι γραφικές παραστάσεις των ηλεκτροδιακών δυναμικών

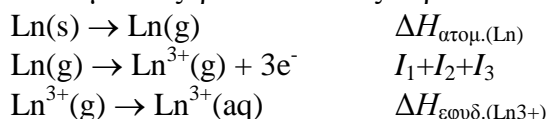
Αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3, πολλές από αυτές τις τιμές για τις λιγότερο σταθερές οξειδωτικές βαθμίδες είναι κατ' εκτίμηση.



Από τη στιγμή που η I_3 σχετίζεται άμεσα με ΔH_{ox} για την αντίδραση $\text{Ln}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$, και $\Delta G = -nFE$, δεν είναι παράξενο που η τάση στα E^0 καθρεφτίζει την γραφική παράσταση της I_3 (Σχήμα 8). Καθώς η I_3 αυξάνει από την αρχή της λανθανιδικής σειράς, η σταθερότητα των Ln^{2+} εμφανίζει μια κορυφή στο Eu^{2+} . αμέσως μετά υπάρχει μια απότομη πτώση στην I_3 περνώντας στο γαδολίνιο, το επόμενο στοιχείο, και σημαίνει ότι η δισθενής κατάσταση εξαφανίζεται. Αυτή η τάση επαναλαμβάνεται και στο δεύτερο μισό της σειράς με το σχετικά σταθερό Yb^{2+} να ακολουθείται από το ανύπαρκτο Lu^{2+} .



Αυτό το δυναμικό εξαρτάται από τις παρακάτω αντιδράσεις:

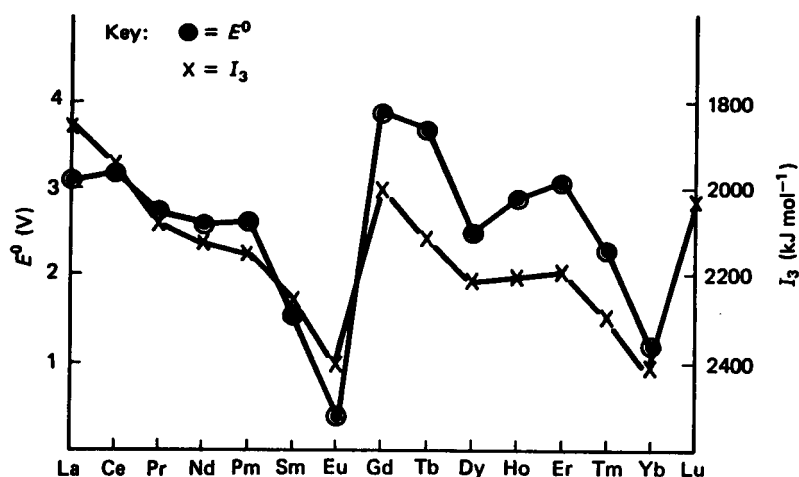


Πίνακας 3. Δυναμικά οξειδοαναγωγής των λανθανιδίων (Volts).

	$\text{Ln}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ln}$	$\text{Ln}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$	$\text{Ln}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$
La	-2.37	(-3.1)	
Ce	-2.34	(-3.2)	1.7

Pr	-2.35	(-2.7)	(3.4)
Nd	-2.32	-2.6 σε THF	(4.6)
Pm	-2.29	(-2.6)	(4.9)
Sm	-2.30	-1.55	(5.2)
Eu	-1.99	-0.34	(6.4)
Gd	-2.29	(-3.9)	(7.9)
Tb	-2.30	(-3.7)	(3.3)
Dy	-2.29	-2.5 σε THF	(5.0)
Ho	-2.33	(-2.9)	(6.2)
Er	-2.31	(-3.1)	(6.1)
Tm	-2.31	-2.3 σε THF	(6.1)
Yb	-2.22	-1.05	(7.1)
Lu	-2.30		(8.5)
Y	-2.37		

Οι τιμές σε παρένθεση είναι υπολογισμένες.



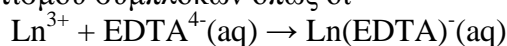
Σχήμα 8.

Οι δύο πρώτες από αυτές τις δύο είναι ενδόθερμες ενώ η Τρίτη είναι εξώθερμη, έτσι ώστε η συνολική αλλαγή στην ενθαλπία να είναι η διαφορά ανάμεσα σε δύο μεγάλους αριθμούς. Παρά την έτσι κι αλλιώς υπάρχουσα αβεβαιότητα, η συνολική ΔH παραμένει αξιοσημείωτα σταθερή κατά μήκος της σειράς, με τυπικές τιμές 608(La), 630(Gd), 613(Tm) και 593 kJ mol⁻¹, εκτός από το υττέρβιο (644 kJ mol⁻¹) και το ευρώπιο (712 kJ mol⁻¹), που προκαλείται από τις υψηλές τιμές της I_3 για αυτά τα 'δυσθενή' μέταλλα. Η επίδραση αυτού πάνω στα E° φαίνεται εύκολα στον πίνακα 3.

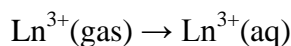
6.5 Οι μεταβολές της διαφοράς ελεύθερης ενέργειας κατά μήκος της σειράς

Αν οι τιμές της ΔH (ή της ΔG) για κάποια συγκεκριμένη διεργασία παρασταθούν γραφικά κατά μήκος της σειράς, παρατηρούνται τρεις διαφορετικές μορφές.

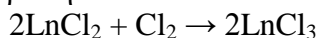
Στις περιπτώσεις που δεν υπάρχει αλλαγή στην οξειδωτική βαθμίδα (τα f ηλεκτρόνια είναι 'συντηρημένα') παρατηρείται μια απαλή μεταβολή κατά τις αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων όπως οι



ή



Η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από διεργασίες που δίνουν μικρές ασυνέχειες στο ευρώπιο και το υτέρβιο, όπως για παράδειγμα ο σχηματισμός των τριχλωριδίων, εξαιτίας των ελαφρώς διαφορετικών ηλεκτρονιακών δομών του Eu και του Yb από τα υπόλοιπα λανθανίδια. Τέλος, σε διεργασίες όπου η μεταβολές αντιστοιχούν στην I_3 , όπως η αντίδραση



ο αριθμός των f ηλεκτρονίων αλλάζει μόνο κατά ένα, και η σχέση με το I_3 είναι προφανής.

7. Φασματοσκοπικές και μαγνητικές ιδιότητες των λανθανιδίων

7.1 Εισαγωγή

Αυτό το κεφάλαιο ασχολείται κυρίως με τις ιδιότητες των τρισθενών ιόντων των λανθανιδίων, οι οποίες περιγράφονται καλύτερα από τη σύζευξη Russell – Saunders. Σύμφωνα με αυτήν, τα spin των f -ηλεκτρονίων (s) συζεύγνυνται για να δώσουν τον συνολικό κβαντικό αριθμό του spin (S). Παρόμοια, οι τροχιακές γωνιακές στροφορμές, l , των ηλεκτρονίων προστίθενται διανυσματικά. Έτσι, για ένα f ηλεκτρόνιο με $l = 3$, ο m_l μπορεί να πάρει οποιαδήποτε ακέραια τιμή μεταξύ 3 και -3 . Η διανυσματική πρόσθεση των m_l τιμών για ένα πολυηλεκτρονιακό ιόν δίνει το L , τον συνολικό κβαντικό αριθμό της τροχιακής στροφορμής:

L	0	1	2	3	4	5	6	7
Σύμβολο κατάστασης	S	P	D	F	G	H	I	K

Μια ασθενέστερη σύζευξη, η σύζευξη spin τροχιακού, συμβαίνει μεταξύ του S και του L . Οι τιμές του κβαντικού αριθμού που προέρχεται από αυτή τη σύζευξη, J , υπολογίζονται από τη διανυσματική πρόσθεση των S και L . Έτσι για την κατάσταση I του Pm^{3+} : $2S+1 = 5$, και $S = 2$, και $L = 6$ (κατάσταση I). Έτσι το J που μπορεί να πάρει τιμές $(L+S), \dots, (L-S)$ είναι 8, 7, 6, 5, και 4.

Η βασική κατάσταση για ένα ιόν ορίζεται από τους κανόνες του Hund. Είναι $^{2S+1}L_J$:

1. Η πολλαπλότητα του spin ($2S + 1$) είναι η μεγαλύτερη δυνατή.
2. Αν υπάρχουν περισσότεροι από έναν όροι με την ίδια πολλαπλότητα του spin, τότε ο όρος με την μεγαλύτερη τιμή L θα είναι η βασική κατάσταση.
3. Για μια υποστοιβάδα που είναι λιγότερο από ημισυμπληρωμένη, το J πρέπει να είναι το μικρότερο, ενώ για μια υποστοιβάδα περισσότερο από ημισυμπληρωμένη, το J είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερο.

Παίρνοντας για παράδειγμα ένα f^3 ιόν, η βασική κατάσταση θα έχει $S = 3/2$, και έτσι $(2S+1) = 4$; $L = 3 + 2 + 1 = 6$, οπότε θα είναι μια κατάσταση I . Το J μπορεί να πάρει τιμές $(6 + 3/2), (6 + 3/2) - 1, \dots, (6 - 3/2)$, που είναι $15/2, 13/2, 11/2$ ή $9/2$. Επειδή το ιόν θα έχει λιγότερη από ημισυμπληρωμένη την υποστοιβάδα, το J θα είναι $9/2$ για τη βασική κατάσταση, και η βασική κατάσταση για το Nd^{3+} είναι $^4I_{9/2}$.

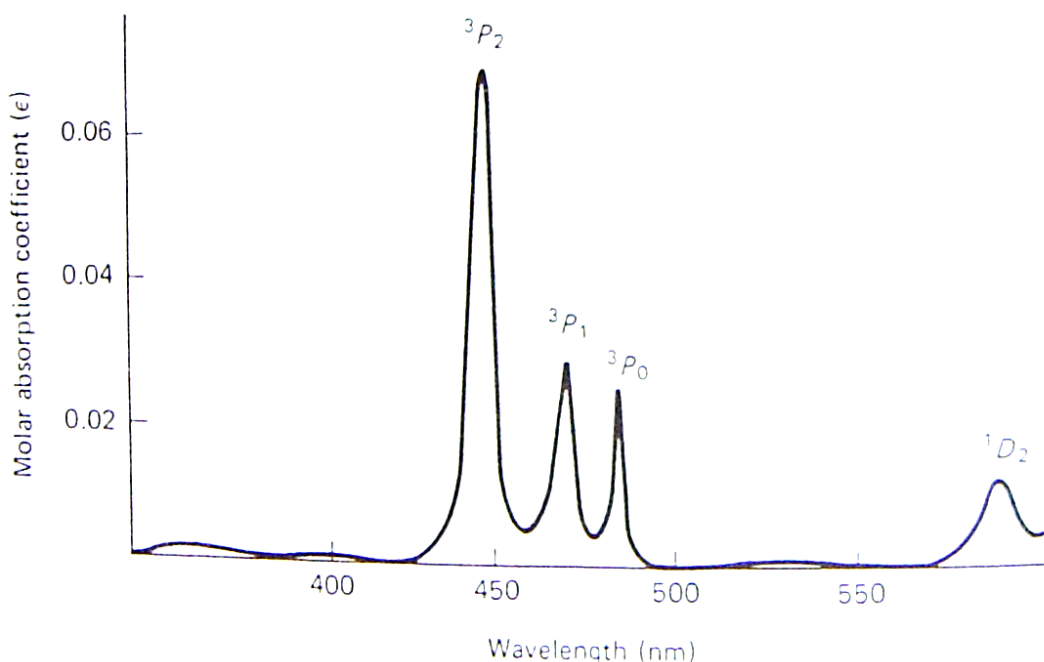
Οι βασικές καταστάσεις για όλα τα λανθανίδια παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Θεωρητικές προβλέψεις (υπολογισμοί Hartree – Fock που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις διαμόρφωσης) και συγκρίσεις με πειραματικά δεδομένα οδήγησαν στις ενεργειακές στάθμες του σχήματος 9.

Τα ενεργειακά επίπεδα των σπανίων γαιών σε κρυστάλλους αλογονιδίων (όπως τα LnF_3), και υπολογίστηκαν φασματοσκοπικά είναι παρόμοια με αυτά των ιόντων στην αέρια κατάσταση. Ο λόγος για αυτό είναι ότι τα συμπληρωμένα 'εξωτερικά' τροχιακά $5s$ και $5p$ προστατεύουν τα $4f$ ηλεκτρόνια από τους περιβάλλοντες υποκαταστάτες, έτσι ώστε η σχάση του κρυσταλλικού πεδίου να είναι της τάξης των 100 cm^{-1} , και να μπορούν να θεωρηθούν σαν απλή διατάραξη των ενεργειακών επιπέδων των ελευθέρων ιόντων. (Σε αντίθεση τα ιόντα των μετάλλων μετάπτωσης παρουσιάζουν μεγάλη σχάση του κρυσταλλικού πεδίου και μικρή σύζευξη L-S). Η απουσία συνεισφοράς της σχάσης του κρυσταλλικού πεδίου οδηγεί σε φάσματα που έχουν τόσο στενές ταινίες όσο και τα φάσματα των ιόντων στην αέρια κατάσταση.

7.2 Φάσματα απορρόφησης

Οι $f-f$ μεταπτώσεις διεγείρονται από ακτινοβολίες μαγνητικού και ηλεκτρικού διπόλου, με τις τελευταίες μεταπτώσεις να μπορούν να μελετηθούν, κυρίως με φασματοσκοπία φθορισμού, εξαιτίας των ασθενών ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων (οι συνιθισμένοι συντελεστές απορρόφησης είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μικρότεροι από αυτούς των μετάλλων μετάπτωσης). Οι μαγνητικές μεταπτώσεις είναι επιτρεπτές κατά Laporte με το ίδιο νόημα όπως και στα στοιχεία μετάπτωσης, ενώ οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις είναι απαγορευμένες κατά Laporte. Οι $f-f$ μεταπτώσεις αποκτούν ένταση από καταστάσεις που προέρχονται από την ανάμιξη d καταστάσεων, είτε από το χαμηλής συμμετρίας κρυσταλλικό πεδίο, είτε από τις ασύμμετρες δονήσεις των υποκαταστατών οι οποίες καταστρέφουν το κέντρο συμμετρίας.

Τα f^0 και f^{14} συστήματα, La^{3+} και Lu^{3+} , δεν δίνουν καθόλου $f-f$ μεταπτώσεις, παρομοίως καμία από τις οξείες $f-f$ ταινίες δεν παρουσιάζεται στα φάσματα των ιόντων Ce^{3+} (f^1) και Yb^{3+} (f^{13}) γιατί καθώς έχουν μια μόνο τιμή L δεν υπάρχει ανώτερη $4f$ κατάσταση. (Οι μεταπτώσεις μεταξύ των καταστάσεων $^2F_{5/2}$ και $^2F_{7/2}$ φαίνονται στη περίπτωση του σερίου σαν ευρείες κορυφές στην περιοχή του υπερύθρου λίγο πάνω από τα 2000 cm^{-1}). Βέβαια το Ce^{3+} και το Yb^{3+} δίνουν απορροφήσεις στο UV, που οφείλονται σε μεταπτώσεις $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$, όπως κάνουν και πολλά άλλα λανθανίδια.



Σχήμα 10. Οι κορυφές ηλεκτρονικής απορρόφησης στο φάσμα υδατικού PrCl_3 .

Διάφορα ιοντικά λανθανίδια όπως το Eu^{3+} και το Tb^{3+} δεν παρουσιάζουν ισχυρές απορροφήσεις στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και έτσι εμφανίζονται άχρωμα. Τα χρώματα των Ln^{3+} παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Το φάσμα διαλύματος Pr^{3+} φαίνεται στο σχήμα 10 και είναι χαρακτηριστικό των στενών απορροφήσεων που έχουν συντελεστή μοριακής απορρόφησης της τάξης του 1.

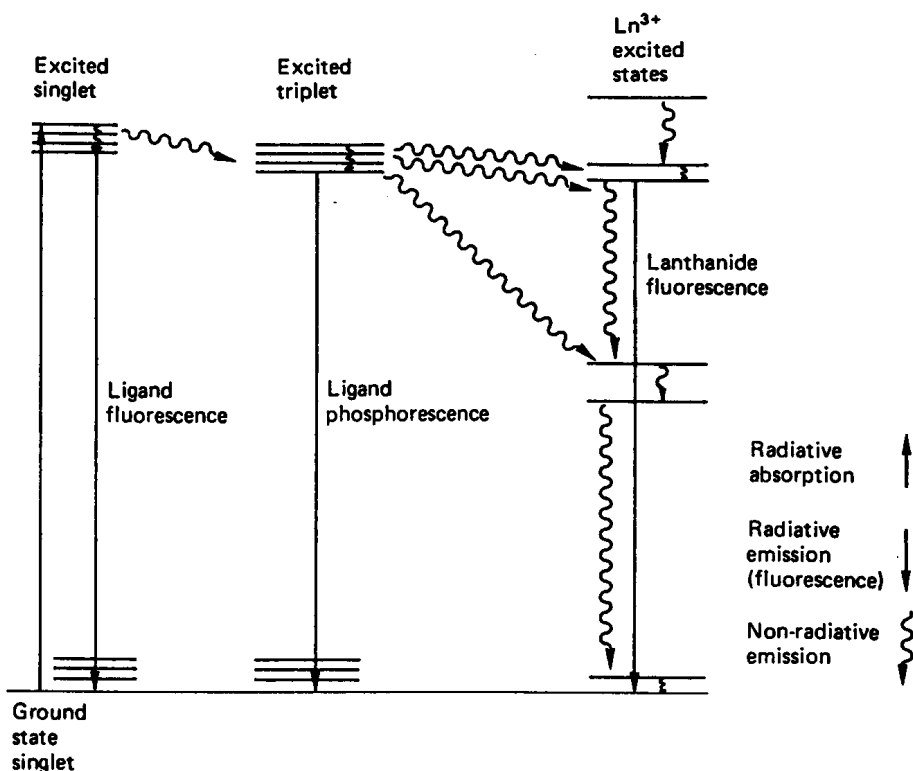
Οι $f - f$ μεταπτώσεις δεν είναι ευαίσθητες στο περιβάλλον, όπως είναι οι $d - d$ μεταπτώσεις, έτσι οι ενώσεις των λανθανιδίων στην 3+ οξειδωτική βαθμίδα έχουν λίγο – πολύ το ίδιο χρώμα με τα εφυδατωμένα κατιόντα. Διάφορες ταινίες απορρόφησης, ιδιαίτερα στις ενώσεις των Nd^{3+} , Ho^{3+} και του Er^{3+} , εμφανίζουν «υπερευαίσθησία» θέσης και προφίλ στο περιβάλλον, και θα συζητηθούν στο κεφάλαιο 8.1.

Τα περισσότερα κατιόντα των δισθενών λανθανιδίων είναι ασταθή σε διάλυμα (ιδιαίτερα σε υδατικό περιβάλλον) αλλά έχουν σταθεροποιηθεί σε κρυστάλλους CaF_2 (με αναγωγή τρισθενών ιόντων με ακτινοβολία γ). Η διαφορά μεταξύ των αντίστοιχων ενεργειακών επιπέδων είναι μικρότερη από ισοηλεκτρονικά Ln^{3+} , εξαιτίας του μειωμένου φορτίου, και έτσι αυτά τα ιόντα έχουν διαφορετικά χρώματα (για παράδειγμα το Eu^{2+} είναι κίτρινο ενώ το Gd^{3+} είναι άχρωμο).

7.3 Φάσματα εκπομπής (φθορισμού) των λανθανιδίων

Η υπεριώδης ακτινοβολία πολλών συμπλόκων των λανθανιδίων, ιδιαίτερα αυτών που έχουν οργανικούς υποκαταστάτες με απεντοπισμένο ηλεκτρονιακό νέφος, προκαλεί φθορισμό και το εκπεμπόμενο φως παρουσιάζει οξείες κορυφές, χαρακτηριστικές των $f - f$ μεταπτώσεων στα λανθανιδικά ιόντα.

Ο γενικά αποδεκτός μηχανισμός παρουσιάζεται στο σχήμα 11.



Σχήμα 11. Ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα για ένα λανθανιδικό σύμπλοκο που δείχνει τις μεταπτώσεις μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων του υποκαταστάτη και του μεταλλικού ιόντος.

Ένα ηλεκτρόνιο προωθείται σε μια απλή διεγερμένη κατάσταση του υποκαταστάτη. Είτε μπορεί να επιστρέψει στη βασική του κατάσταση (φθορισμός του υποκαταστάτη), είτε να ακολουθήσει ένα μη ακτινοβόλο μονοπάτι σε διεγερμένη τριπλή κατάσταση του υποκαταστάτη. Από την τριπλή κατάσταση, το ηλεκτρόνιο μπορεί να πέσει κατευθείαν πίσω στη βασική κατάσταση (φωσφορισμός) ή να υποστεί ξανά μια μη ακτινοβόλο ενδομοριακή μεταφορά, αυτή τη φορά σε μια κοντινή ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση του ιόντος Ln^{3+} . Από εδώ επιστρέφει στη βασική κατάσταση είτε με μη ακτινοβόλο εκπομπή είτε με φθορισμό του μεταλλοϊόντος. Διάφορα ιόντα λανθανιδίων (το Sm^{3+} , το Dy^{3+} , και περισσότερο το Tb^{3+} και το Eu^{3+}) έχουν διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις ελάχιστα χαμηλότερα ενεργειακά από τις τριπλές καταστάσεις πολλών συνηθισμένων υποκαταστατών, εμφανίζοντας έτσι ισχυρό φθορισμό. Από τα άλλα λανθανίδια, το La^{3+} και το Lu^{3+} δεν έχουν διεγερμένες καταστάσεις f^n . Το Gd^{3+} (f^7) έχει όλες τις διεγερμένες τους καταστάσεις ψηλότερα από τις τριπλές καταστάσεις των υποκαταστατών, ενώ τα άλλα ιόντα έχουν μεγάλο αριθμό διεγερμένων καταστάσεων, κάνοντας έτσι εύκολη την επιστροφή στη βασική κατάσταση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας.

Το Tb^{3+} και το Eu^{3+} είναι τα πιο χρήσιμα ιόντα για τέτοιες μελέτες. Φθορίζουν με πράσινο και κόκκινο χρώμα αντίστοιχα: για το Tb^{3+} οι κύριες εκπομπές είναι οι ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_n$ ($n = 6 - 0$), με πιο ισχυρή την ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ενώ για το Eu^{3+} φαίνονται οι ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$ ($n = 4 - 0$) με πιο χρήσιμες τις μεταπτώσεις στα 7F_0 , 7F_1 , και 7F_2 . Εξαιτίας της ασθενούς φύσης των μεταπτώσεων ηλεκτρικού διπόλου, οι μεταπτώσεις μαγνητικού διπόλου έχουν παρόμοια ένταση. (Για το Eu^{3+} , οι ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_x$ είναι κυρίως ηλεκτρικά δίπολα όταν το x είναι άρτιος και μαγνητικά δίπολα όταν το x είναι περιτός). Το πεδίο των υποκαταστατών σε ένα σύμπλοκο, αίρει τον εκφυλισμό των J ενός δεδομένου φασματικού όρου ${}^{2S+1}L_J$ μερικώς ή ολικώς, και το αποτέλεσμα (που εμφανίζεται ως σχάση της γραμμής εκπομπής) εξαρτάται από τη συμμετρία του κρυσταλλικού πεδίου. Η εφαρμογή αυτού του φαινομένου στη μελέτη βιολογικών συστημάτων και στον προσδιορισμό της συμμετρίας των συμπλόκων θα συζητηθεί στα κεφάλαια 8.2 και 8.9.

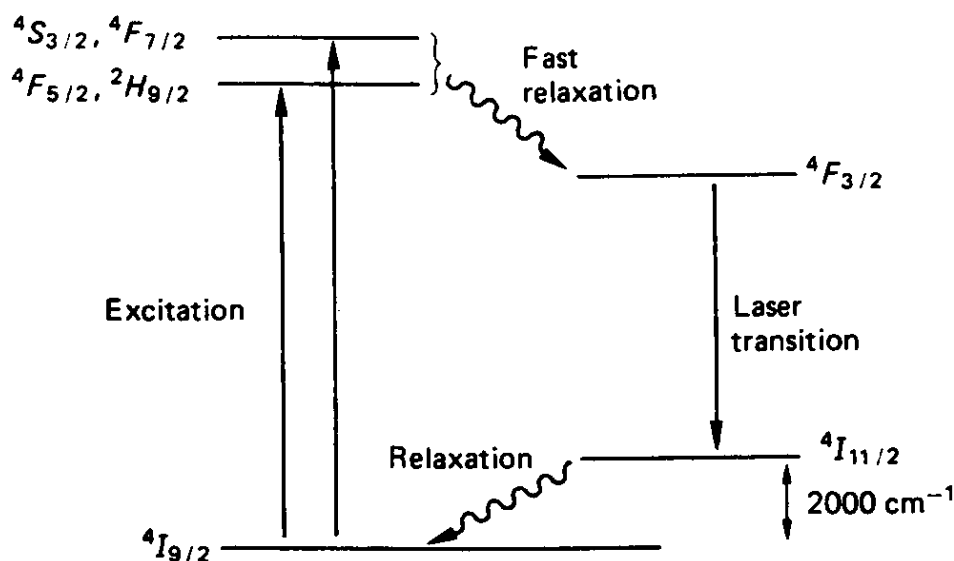
7.4 Εφαρμογή των ιόντων στον σπανίων γαιών στην έγχρωμη τηλεόραση.

Η συμβατική έγχρωμη τηλεόραση αποτελεί την μεγαλύτερη αγορά για τα λανθανίδια που φθορίζουν. Ένας παραδοσιακός καθοδικός σωλήνας τηλεόρασης περιέχει τρεις 'κάνες' ηλεκτρονίων που εκτοξεύουν ηλεκτρόνια (μέσα από ενός είδους 'φίλτρο') προς την οθόνη με ελάχιστα διαφορετικές γωνίες. Τα ηλεκτρόνια χτυπούνε το υλικό με το οποίο είναι επιστρωμένη η οθόνη και αποτελείται από συσσωρεύματα κόκκων φθορισμών ουσιών (το κάθε συσσωρεύμα αποτελείται από κόκκους τριών διαφορετικών φθοριστών καθένας από τους οποίους εκπέμπει φως διαφορετικού βασικού χρώματος). Οι πρώιμοι κόκκινοι φθοριστές ήταν εκπομποί ευρέως – φάσματος όπως φωσφορικά ενεργοποιημένα από Mn^{2+} , και Ag:Zn,CdS . Αντικαταστάθηκαν περί τα μέσα της δεκαετίας του 1960 από $\text{Eu}^{3+}:\text{YVO}_4$ και κατόπιν από Eu^{3+} σε $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ή $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, τα οποία, επειδή έχουν στενές ταινίες εκπομπής, είναι πιο λαμπεροί και καταναλώνουν μικρότερα ποσά ενέργειας από τους εκπεμπτές ευρέως φάσματος.

7.5 LASER νεοδυμίου

Τα ιόντα νεοδυμίου όταν βρίσκονται σε στερεό υπόστρωμα, με πιο δημοφιλές το Nd^{3+} σε ύαλο υτρίου αργιλίου (yttrium aluminium garnet, YAG) μπορούν να παρουσιάσουν συμπεριφορά laser. (Laser είναι το ακρώνυμο για το Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Βασίζεται αύξηση της εκπομπής φωτός προκαλώντας την

απελευθέρωση φωτονίων από, στη συγκεκριμένη περίπτωση, ιόντα Nd^{3+} που βρίσκονται σε υψηλά διεγερμένη κατάσταση).



Σχήμα 12. Η δράση του laser σε Nd^{3+} :YAG (η σχάση λόγω κρυσταλλικού πεδίου δεν φαίνεται χάριν απλότητας).

Σε μια συνηθισμένη συσκευή, μια ράβδος YAG μήκους μερικών εκατοστών που περιέχει περίπου 1% Nd^{3+} , συνδέεται και στις δύο άκρες με καθρέφτες από τους οποίους ο ένας είναι ημιδιαφανής. Όταν φωτίσουμε την ύαλο με κατάλληλη λάμπα (όπως π.χ. W/I_2) το σύστημα 'αντλείται' έτσι ώστε τα περισσότερα από τα ιόντα Nd^{3+} να βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση, όπως η $4F_{5/2}$ και η $4F_{7/2}$ (έτσι ώστε τα ιόντα που είναι σε θέση να εκπέμπουν να είναι περισσότερα από αυτά που μπορούν να απορροφήσουν): αυτά πέφτουν γρήγορα στη διεγερμένη κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας $4F_{3/2}$ και έτσι περισσότερα ιόντα βρίσκονται σε αυτή την κατάσταση παρά στη βασική (αυτό ονομάζεται 'αναστροφή πληθυσμού'). Αν ένα φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας (το μήκος κύματος της μετάπτωσης laser) χτυπήσει ένα ιόν Nd^{3+} , το ιόν Nd^{3+} εξαναγκάζεται να απελευθερώσει ένα δεύτερο φωτόνιο (καθώς πέφτει στην κατάσταση $4I_{11/2}$). Καθώς τα φωτόνια αντανακλώνται μπρος - πίσω στη ράβδο (εξαιτίας των καθρεφτών) όλο και περισσότερα ιόντα διεγείρονται να δώσουν φωτόνια, και τελικά η παροχή φωτονίων γίνεται τόσο μεγάλη ώστε εξέρχονται από τη ράβδο με τη μορφή ισχυρής ακτίνας μονοχρωματικού φωτός με μήκος κύματος 1.06 μm (κοντινό υπέρυθρο).

Η $4I_{11/2}$ κατάσταση είναι διεγερμένη χωρίς να είναι καταλυμένη θερμικά, και αποδιεγείρεται γρήγορα στη βασική $4I_{9/2}$. Το νεοδύμιο λειτουργεί ως laser τεσσάρων επιπέδων (Σχ. 12).

7.6 Μαγνητικές ιδιότητες

Αυτές προσδιορίζονται από τα 4f ηλεκτρόνια, τα οποία δεν αλληλεπιδρούν με τους υποκαταστάτες και γενικά; παραμένουν ανεπηρέαστα από το περιβάλλον τους. Έτσι οι μαγνητικές ροπές των λανθανιδικών ιόντων που οφείλονται στη τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων δεν εξουδετερώνονται από τους υποκαταστάτες. Οι μαγνητικές τους ιδιότητες λοιπόν, πρακτικά μένουν ίδιες με αυτές των ελευθέρων ιόντων, μεταβαλλόμενες ελάχιστα από την μια ένωση στην άλλη. (Πίνακας 1)

Η γραμμομοριακή επιδεκτικότητα δίνεται από τον τύπο:

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta J(J+1)}{3kT}$$

και η μαγνητική ροπή από τον τύπο:

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \text{ όπου}$$

$$g_J = \frac{S(S+1) + 3J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Η εφαρμογή του απλού τύπου σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, οδηγεί στις μαγνητικές ροπές του Πίνακα 1. Οι ψηλότερες τιμές του δεύτερου μισού τις λανθανιδικής σειράς αξίζει να σημειωθούν καθώς οφείλονται στο $J = L + S$ για f^n με $n > 7$ (τρίτος κανόνας του Hund). Στην πράξη, υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές, με εξαίρεση τις ενώσεις του Sm^{3+} και του Eu^{3+} . Ο Van Vleck απέδειξε ότι αυτή η απόκλιση οφείλεται στην παράβλεψη των χαμηλά διεγερμένων καταστάσεων - 7F_1 και 7F_2 για το Eu^{3+} και ${}^6H_{7/2}$ για το Sm^{3+} - οι οποίες είναι θερμικά κατειλημμένες σε θερμοκρασία δωματίου όταν αυτό ληφθεί υπ' όψη (χρησιμοποιώντας τον παράγοντα Boltzman $e^{(-\Delta E/kT)}$) προκύπτει επίσης καλή συμφωνία με το πείραμα.

Η χαμηλή κρυσταλλική συμμετρία ή το πολύ παραμορφωμένο πεδίο των υποκαταστατών μπορούν να προκαλέσουν ανισότροπη συμπεριφορά στην επιδεκτικότητα, χωρίς όμως αυτό να φαίνεται όταν μελετούμε δείγματα με τη μορφή σκόνης. Οι αποκλίσεις από την συμπεριφορά τύπου Curie γίνονται ορατές σε χαμηλές θερμοκρασίες και οφείλονται σε φαινόμενα σχάσης του μηδενικού πεδίου.

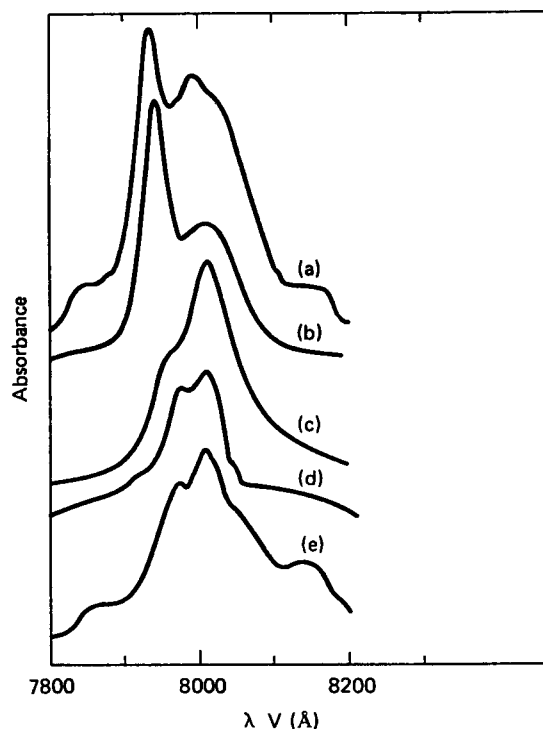
8. Φυσικές μέθοδοι για τη μελέτη των ενώσεων ένταξης των λανθανιδίων.

Το εύρος των αριθμών ένταξης που υιοθετούνται από τα λανθανίδια και η σχετική 'αναισθησία' των f ηλεκτρονίων στο περιβάλλον τους, δεν μας επιτρέπουν να χρησιμοποιήσουμε τις μαγνητικές ροπές και τα ηλεκτρονιακά φάσματα για να διακρίνουμε μεταξύ διαφορετικών αριθμών και γεωμετριών ένταξης, όπως γίνεται π.χ. για το οκταεδρικό και το τετραεδρικό Co^{2+} . Βέβαια αυτές οι τεχνικές μας δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για τα σύμπλοκα των λανθανιδίων.

8.1 Ηλεκτρονιακά φάσματα

Οι 4f - 4f ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα ηλεκτρονιακά φάσματα των λανθανιδίων σπάνια μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαγνωστικά. Βέβαια τα οκταεδρικά εξα-αλογόνο σύμπλοκα, LnX_6^{3-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) έχουν ιδιαίτερα ασθενείς συντελεστές μοριακής απορρόφησης· περίπου μια τάξη μεγέθους μικρότερους από τα αντίστοιχα εφυδατωμένα κατιόντα. Αυτή η διαφορά αποδίδεται στην υψηλή συμμετρία του περιβάλλοντος του μεταλλοιδόντος.

Διάφορες μεταπτώσεις λέγεται ότι είναι 'υπερευαίσθητες' σε αλλαγές της συμμετρίας και της ισχύος του πεδίου των υποκαταστατών. Οι αλλαγές που συμβαίνουν στις ταινίες αυτών των μεταπτώσεων είναι: α) Μετατόπιση του μέγιστου, συνήθως προς μικρότερο μήκος κύματος, β) Σχάση της κορυφής, και γ) Αλλαγή στην ένταση της κορυφής. Αυτές οι αλλαγές παρατηρούνται κυρίως στις μεταπτώσεις ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$ και ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ στο ιόν Nd^{3+} και σε άλλα κατιόντα όπως το Er^{3+} και το Ho^{3+} . Το σχήμα 13 δείχνει την μεταμόρφωση της ταινίας που οφείλεται στη μετάπτωση ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$ του Nd^{3+} . Το φάσμα του υδατικού Nd^{3+} μοιάζει με αυτό του εννεαενταγμένου $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ στο $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ αλλά είναι αρκετά διαφορετικό από τα φάσματα των οκταενταγμένων ιόντων Nd^{3+} στο στερεό θεικό και χλωριούχο άλας. Το φάσμα του Nd^{3+} σε πυκνό υδροχλωρικό οξύ συνιστά αριθμό ένταξης 8 σε αυτό το διάλυμα.



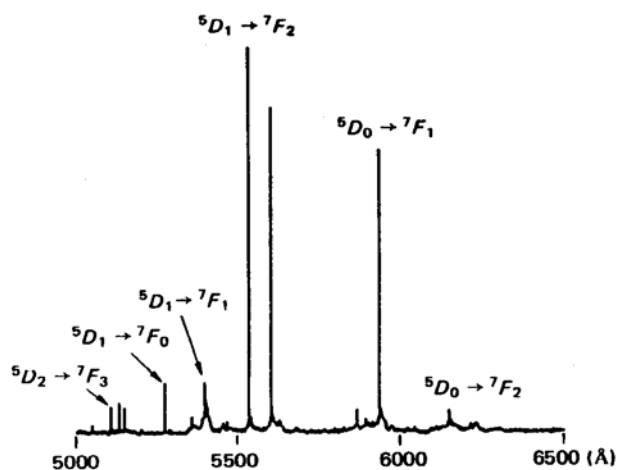
Σχήμα 13. Φάσματα των μεταπτώσεων του $\text{Nd}^{3+} \ ^4I_{9/2} \rightarrow \ ^2H_{9/2}, \ ^4F_{5/2}$: (a) στερεό $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (b) $5.35 \times 10^{-2} \text{ M Nd}^{3+}$ σε νερό, (c) $5.35 \times 10^{-2} \text{ M Nd}^{3+}$ σε HCl 11.4 M, (d) στερεό $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (e) στερεό $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Τα (a) και (b) έχουν 9-ενταγμένο Nd^{3+} , τα (c) – (e) είναι 8-ενταγμένα.

8.2 Φάσματα φθορισμού

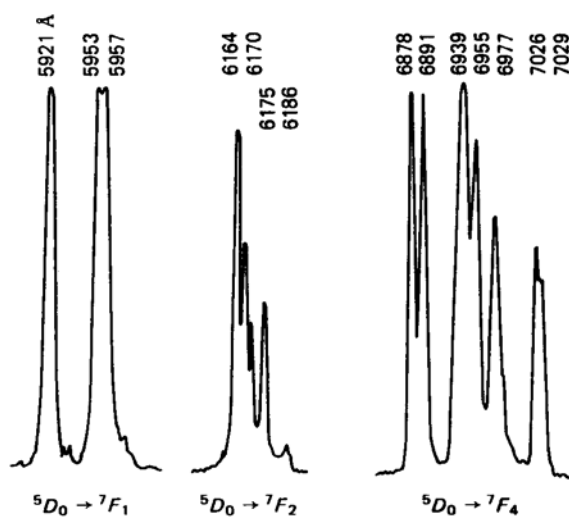
Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 7.3, φάσματα φθορισμού μπορούν να ληφθούν θεωρητικά για οποιοδήποτε λανθανιδικό κατιόν δεν έχει f^0 , f^7 , ή f^{14} ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, αλλά καλύτερα αποτελέσματα έχουμε για τα Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} και Dy^{3+} .

Το Eu^{3+} είναι ιδιαίτερα βολικό, καθώς η 5D_0 διεγερμένη κατάσταση δεν είναι εκφυλισμένη και έτσι δεν γίνεται να σχάσει από την εφαρμογή του κρυσταλλικού πεδίου, όπως επίσης και η βασική κατάσταση 7F_0 . Έτσι αν υπάρχουν περισσότερες από μία ταινίες που μπορούν να αποδοθούν στη μετάπτωση $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ οφείλεται στο ότι υπάρχουν περισσότερα από ένα είδη Eu^{3+} . Αυτή είναι μετάπτωση ηλεκτρικού διπόλου, και είναι επιτρεπτή μόνο σε περιβάλλον χαμηλής συμμετρίας, ιδιαίτερα όταν απουσιάζει το κέντρο συμμετρίας. Η μετάπτωση $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ είναι επιτρεπτή μαγνητικού διπόλου και η έντασή της δεν επηρεάζεται από το περιβάλλον. Η μετάπτωση $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ προέρχεται από ηλεκτρικό δίπολο είναι απύσα αν το μέταλλο ιόν βρίσκεται σε κέντρο συμμετρίας και η έντασή της επηρεάζεται από το περιβάλλον. Δυο παραδείγματα θα μας δείξουν τις πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από τα φάσματα φθορισμού. Ο πίνακας 4 παρουσιάζει τις μεταπτώσεις που αναμένονται για το Eu^{3+} για διάφορα περιβάλλοντα.

Τα άλατα $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ έχουν δομή ελασολίτη και περιέχουν τέλεια οκτάεδρα LnCl_6^{3-} , έτσι αναμένονται μεταπτώσεις μαγνητικού διπόλου. Το φάσμα του EuCl_6^{3+} (Σχήμα 14) δεν φαίνεται να έχει ταινίες που οφείλονται σε μεταπτώσεις $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, ενώ οι μεταπτώσεις $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ είναι πολύ ασθενείς στους 77 K (σε θερμοκρασία δωματίου είναι ισχυρότερες αλλά φαίνεται ότι αποκτούν ένταση λόγω συζεύξεων με δονητικές μεταπτώσεις). Στο φάσμα του $\text{Eu}(\text{terpy})_3^{3+}$, η μετάπτωση $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ είναι απύσα ξανά,



(a)



(b)

Σχήμα 14. Φάσματα φθορισμού των: (a) ιόντων EuCl_6^{3-} στο $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$ στους 77 K, (b) ιόντων $\text{Eu}(\text{terpy})_3^{3+}$ στο $\text{Eu}(\text{terpy})_3(\text{ClO}_4)_3$ στους 180 K.

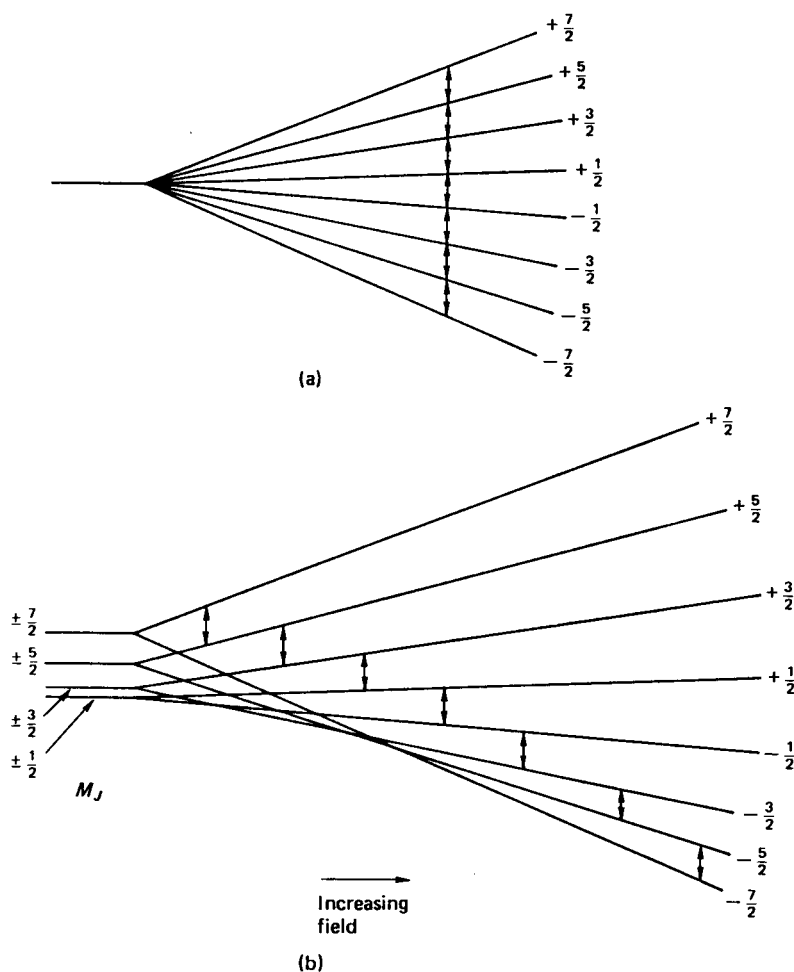
Πίνακας 4. Αριθμός και εκφυλισμός των μεταπτώσεων $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ του Eu^{3+} σε μερικές από τις πιο συνηθισμένες συμμετρίες.

	7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4
Συμμετρία	ED	MD	ED	MD	ED
I_h	καμιά	T_{1g}	καμιά	καμιά	καμιά
O_h	καμιά	T_{1g}	καμιά	T_{1g}	καμιά
T_d	καμιά	T_1	T_2	T_1	T_2
D_{4h}	καμιά	$A_{2g}+E_g$	E_g	$A_{2g}+E_g$	καμιά
D_{4d}	καμιά	A_2+E_3	E_1	A_2+E_3	B_2+E_1
D_{2d}	καμιά	A_2+E	B_2+E	A_2+2E	B_2+2E
D_{3h}	καμιά	$A_2'+E''$	E'	$A_2'+E''$	$A_2''+2E$
D_3	καμιά	A_2+E	$2E$	$2A_2+2E$	A_2+3E
C_{3v}	A_1	A_2+2E	A_1+2E	$2A_2+2E$	$2A_1+3E$
C_3	A	$A+E$	$A+2E$	$3A+2E$	$3A+3E$
C_{2v}	A_1	$A_2+B_1+B_2$	$2A_1+B_1+B_2$	$2A_2+2B_1+2B_2$	$3A_1+2B_1+2B_2$
C_1	A	$3A$	$5A$	$7A$	$9A$

Αλλά η ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ είναι διπλή με μια από τις συνιστώσες ελαφρώς σχασμένη. Η ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ αποτελείται από δύο σχασμένες διπλές κορυφές, ενώ η ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ εμφανίζεται με τρεις σχασμένες διπλές και μια απλή κορυφή. Η σύγκριση με τον πίνακα 4 δείχνει ότι το φάσμα προέρχεται από D_3 συμμετρία δεχόμενοι κάποια παραμόρφωση.

8.3 Φασματοσκοπία συντονισμού του ηλεκτρονικού spin (EPR)

Για τα περισσότερα λανθανίδια τα EPR σήματα φαίνονται μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Εξάιρεση αποτελεί το Gd^{3+} με S βασική κατάσταση, που δίνει συντονισμούς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (όπως το Cr^{3+} και ο Fe^{3+} υψηλού spin). Σε περιβάλλον κυβικής συμμετρίας, όλοι οι συντονισμοί γίνονται στο ίδιο πεδίο (σχήμα 15), κανονικά πάντως το παραμορφωμένο κρυσταλλικό πεδίο γύρω από το γαδολίνιο προκαλεί σχάση μηδενικού πεδίου, με αποτέλεσμα οι συντονισμοί να απλώνονται σε μεγάλο εύρος μαγνητικών πεδίων. Σε 'αξονικό' περιβάλλον εμφανίζονται συνολικά 14 μεταπτώσεις· περισσότερες εμφανίζονται σε λιγότερο συμμετρικά κρυσταλλικά πεδία. Επί του παρόντος υπάρχουν περιορισμένα EPR δεδομένα για σύμπλοκες ενώσεις των λανθανιδίων. Το Gd^{3+} όμως έχει χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για πολλές προτείνες. Έχουν παραχθεί ενδιαφέροντα αποτελέσματα για την ένωση με αριθμό ένταξης 3, $Gd[N(SiMe_3)_2]_3$, με ένα πολύ ισχυρό αξονικό πεδίο που παρουσιάζει τιμές g σε αναλογία με τις αντίστοιχες ενώσεις των Fe^{3+} και Cr^{3+} . Οι τιμές για το Gd^{3+} είναι $g_{\perp} = 8$ και $g_{\parallel} = 2$.



Σχήμα 15. Τα ενεργειακά επίπεδα της $8S_{7/2}$ βασικής κατάστασης του ιόντος Gd^{3+} σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο: (a) χωρίς σχάση μηδενικού πεδίου, όλες οι EPR μεταπτώσεις συμβαίνουν στο ίδιο πεδίο, (b) με σχάση μηδενικού πεδίου.

Οι αντίστοιχες τιμές είναι 6 και 2 για τον σίδηρο και 4 και 2 για το χρώμιο.

8.4 Φασματοσκοπία Mössbauer.

Αρκετά λανθανίδια έχουν ισότοπα κατάλληλα να μελετηθούν με φασματοσκοπία Mössbauer, αλλά τα περισσότερα δεδομένα έχουν αναφερθεί για το ευρώπιο (^{151}Eu). Τα φάσματα τείνουν να παρουσιάζουν απλές κορυφές με εύρος κορυφών της τάξης των 3 mms^{-1} . Οι περιορισμένες μελέτες που έχουν γίνει δεν δίνουν ιδιαίτερα σημαντικές πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά των συμπλόκων του ευρωπαϊού, και απλώς επιβεβαιώνουν ότι οι ισομερείς μετατοπίσεις δεν είναι ευαίσθητες στους υποκαταστάτες. Βέβαια τα δεδομένα ισομερών μετατοπίσεων μπορούν να διαχωρίσουν μεταξύ των δύο οξειδωτικών βαθμίδων του ευρωπαϊού. Υπάρχει διαφορά της τάξης των 12 mms^{-1} μεταξύ των οξειδωτικών καταστάσεων +2 και +3. Έτσι για την ένωση Eu_3S_4 , και σε χαμηλές θερμοκρασίες, μπορούμε να δούμε δύο ταινίες ισομερούς μετατόπισης.

8.5 Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας.

Όπως ειπώθηκε στο κεφάλαιο 7.6, η μαγνητική ροπή για ένα δεδομένο λανθανιδικό κατιόν είναι πρακτικά ανεξάρτητη από το περιβάλλον του. Η μαγνητική ροπή όμως εξαρτάται από την οξειδωτική βαθμίδα και έτσι μπορούμε να ξεχωρίσουμε μεταξύ άλλων το Eu^{3+} ($\mu_{\text{eff}} = 3.5 \mu_{\text{B}}$) από το Eu^{2+} ($\mu_{\text{eff}} = 7.9 \mu_{\text{B}}$), το Ce^{3+} ($\mu_{\text{eff}} = 2.5 \mu_{\text{B}}$) από το Ce^{3+} (διαμαγνητικό), και το Yb^{3+} ($\mu_{\text{eff}} = 4.5 \mu_{\text{B}}$) από το Yb^{2+} (διαμαγνητικό).

8.6 Φάσματα NMR

Στο κεφάλαιο 12 συζητούνται οι εφαρμογές των λανθανιδίων στη φασματοσκοπία NMR. Ωστόσο μερικές εφαρμογές έχουν να κάνουν με τη γεωμετρία των συμπλόκων των λανθανιδίων. Για παράδειγμα όλα τα λανθανίδια σχηματίζουν σε διάλυμα σύμπλοκα της μορφής $\text{Ln}(\gamma\text{λγυκολάτο})_3(\text{H}_2\text{O})_3$. Η ανάλυση των μετατοπίσεων που προέρχονται από τα λανθανίδια στα φάσματα ^1H -, ^{13}C - και ^{17}O - NMR των και των 14 λανθανιδίων έχει επιτρέψει την απόδοση των θέσεων όλων των ατόμων υδρογόνου στα σύμπλοκα.

8.7 Φασματοσκοπία υπερόθρου.

Αυτή η τεχνική μπορεί να χαρακτηριστεί ως τεχνική ρουτίνας στην ανόργανη χημεία. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην χημεία των λανθανιδίων γιατί μας επιτρέπει να ανιχνεύσουμε ενταγμένα ή όχι ανιόντα, όπως τα νιτρικά ή τα υπερχλωρικά. Κατά τη λανθανιδική σειρά και σε σύμπλοκα με ίδιους χημικούς τύπους μπορεί να υπάρχουν ενταγμένα ή όχι ανιόντα.

Έτσι το $\text{Yb}(\text{en})_4(\text{NO}_3)_3$ δεν περιέχει καθόλου ενταγμένα νιτρικά, το $\text{La}(\text{en})_4(\text{NO}_3)_3$ περιέχει και ενταγμένα και ιονικά νιτρικά ενώ το $\text{La}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3$ περιέχει μόνο ενταγμένα νιτρικά (όπως έχει αποδειχθεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων X).

8.8 Άλλες τεχνικές

Υπάρχει αρκετά μεγάλη ποικιλία τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων των λανθανιδίων σε διάλυμα, όπως οι καμπύλες Plot, οι ενθαλπομετρικές και οι αγωγιμομετρικές ογκομετρήσεις. Παράδειγμα αγωγιμομετρικών ογκομετρήσεων αποτελεί η μελέτη του συστήματος του τριδοντικού υποκαταστάτη διαιθυλενοτριαμίνη (dien) με το νιτρικό νεοδύμιο:



Προσθέτοντας διάλυμα υποκαταστάτη σε διάλυμα νιτρικού νεοδυμίου βλέπουμε ότι το σύμπλοκο που σχηματίζεται με αναλογία μετάλλου προς υποκαταστάτη 1:1 είναι μη – ηλεκτρολύτης, και πιθανότατα είναι ένα εννεαενταγμένο σωματίδιο με τύπο $\text{Nd}(\text{dien})(\text{NO}_3)_3$ περιέχοντας διδοντικούς χηλικούς νιτράτο υποκαταστάτες. Καθώς προστίθεται το δεύτερο μόριο του υποκαταστάτη, η αγωγιμότητα αυξάνεται ταχύτατα, συνιστώντας ιονική δομή, όπως το δεκα-ενταγμένο $\text{Nd}(\text{dien})_2(\text{NO}_3)_2^+\text{NO}_3^-$.

8.9 Τα λανθανίδια ως βιολογικοί δείκτες

Κατά τη διάρκεια των τριών τελευταίων δεκαετιών υπάρχει ανεπτυγμένη χρήση των ιόντων των λανθανιδίων ως φασματοσκοπικών δεικτών για βιολογικά συστήματα, ιδιαίτερα για την αντικατάσταση του Ca^{2+} , το οποίο δεν είναι φασματοσκοπικά ενεργό. Τα λανθανίδια ενώ δεν έχουν βιολογικό ρόλο, έχουν πολύ μικρή τοξικότητα.

Εκτός από το γεγονός ότι έχουν παρόμοιο μέγεθος με το Ca^{2+} , τα λανθανιδικά ιόντα μας παρέχουν την ευκολία που έχουν για μη κατευθυνόμενη ηλεκτροστατική δέσμευση, έτσι ώστε να μη παραμορφώνουν την περιοχή δέσμευσής τους στα βιολογικά μόρια. Είναι γνωστό ότι αντικαθιστούν το ασβέστιο χωρίς να διαταράσσουν τη δομή ορισμένων πρωτεϊνών (παραλβουμίνη, θερμολυσίνη) και να ενεργοποιούν διάφορα συστήματα που βασίζονται στο ασβέστιο, απουσία ασβεστίου.

Προφανώς τα ασθενή ηλεκτρονιακά φάσματα των λανθανιδίων δεν αποτελούν καλούς δείκτες, αλλά τα φάσματα εκπομπής του Eu^{3+} και του Tb^{3+} έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα. Το Gd^{3+} έχει αντικαταστήσει επιτυχώς το ασβέστιο στην παραλβουμίνη και τον σίδηρο στην τρανσφερίνη ως EPR δείκτης. Επίσης τα ιόντα των λανθανιδίων βρίσκουν ευρεία χρήση ως βοηθοί στον χαρακτηρισμό των ταινιών στη φασματοσκοπία NMR.

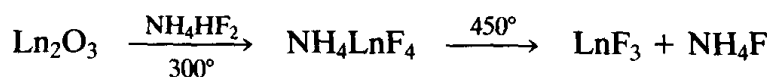
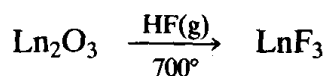
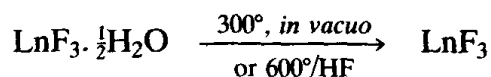
9. Διαδικές ενώσεις των λανθανιδίων

9.1 Αλογονίδια των λανθανιδίων

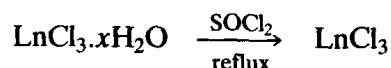
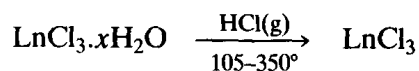
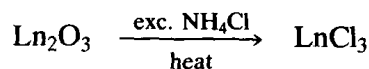
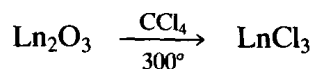
Τριαλογονίδια

Έχουν χαρακτηριστεί για όλα τα λανθανίδια (με πιθανή εξαίρεση αυτή του EuI_3) και αποτελούν ένα εξαιρετικό βοήθημα για τη μελέτη της επίδρασης της ιονικής ακτίνας του ανιόντος και του κατιόντος στη δομή του αλογονιδίου. Είναι πολύ χρήσιμες αρχικές ουσίες τη σύνθεση ενώσεων των λανθανιδίων· όλα εκτός από τα φθορίδια είναι διαλυτά.

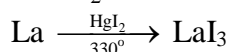
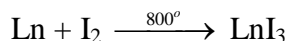
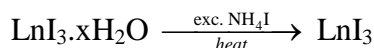
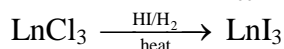
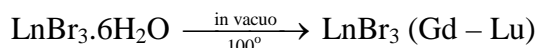
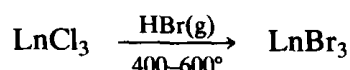
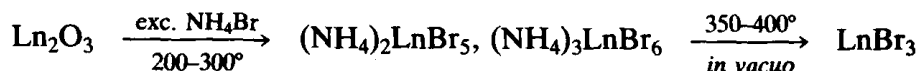
Τα τριφθορίδια είναι αδιάλυτα στο νερό και απομονώνονται από υδατικά διαλύματα ως ένυδρες ενώσεις. Τα άνυδρα φθοριούχα άλατα μπορούν να παρασκευαστούν από αφυδάτωση των ένυδρων αλάτων ή από την υδροφθορίωση των οξειδίων:



Η αφυδάτωση των άλλων αλογονιδίων τείνει να οδηγεί στο σχηματισμό οξυαλογονιδίων αλλά υπάρχουν αρκετές άλλες συνθετικές πορείες, ειδικά για τα χλωρίδια.

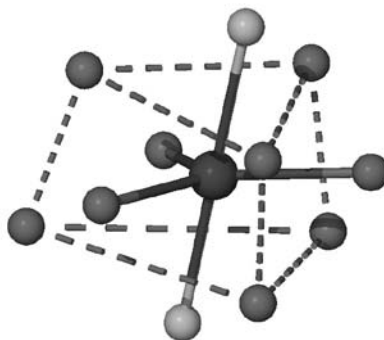


Η συνιστώμενη μέθοδος για τα βρωμίδια είναι αυτή του βρωμιούχου αμμωνίου, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί και για τα χλωρίδια και για τα ιωδίδια:



Τα πολύ υγροσκοπικά αλογονίδια μπορούν να καθαριστούν και με εξάχνωση αλλά με πιθανό τον σχηματισμό οξυαλογονιδίων αποφεύγεται η επαφή με θερμή σίλικα.

Για τα ελαφρά τριφθορίδια η δομή που υιοθετείται (Πίνακας 5) είναι αυτή του LaF_3 (τυσονίτης), στην οποία το μέταλλο είναι ενταγμένο σε 9 αλογόνα (τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία) αλλά με 2 ακόμα αλογόνα που



Σχήμα 16. Η δομή του LaF_3 με τα δύο απομακρυσμένα F που συμπληρώνουν την σφαίρα ένταξης (9+2) να είναι άσπρα. Στη δομή του YF_3 , το Y είναι συμπλοκοποιημένο με 9 F σε τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία.

βρίσκονται λίγο μακρύτερα αποκτώντας κάτι που μπορεί να ονομαστεί 9+2 ένταξη. Τα βαρύτερα λανθανίδια έχουν δομή $YF_3 \cdot 8$ φθοριούχα βρίσκονται σε απόσταση 2.3 Å από το Y ενώ ένα ένατο σε $\bar{A}2.6$ σε μια μάλλον παραμορφωμένη τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία. (Σχήμα 16)

Τα ελαφρά τριχλωρίδια έχουν εννεαενταγμένη δομή UCl_3 , το $TbCl_3$ έχει αριθμό ένταξης 8 και δομή $PuBr_3$, και τα υπόλοιπα έχουν $AE = 6$ και δομή $AlCl_3$ τα βρωμίδια παρουσιάζουν την ίδια σειρά δομών με αριθμούς ένταξης 9 (La – Pr), 8 (Nd – Eu) και 6 (Gd – Lu). Τα ιωδίδια είναι οκταενταγμένα (La – Pm) ή εξαενταγμένα (Sm – Lu). Συχνά υπάρχουν φάσεις σε υψηλή θερμοκρασία που αποκτούν άλλους δομικούς τύπους, όπως

Πίνακας 5. Οι δομές των τριαλογονιδίων των λανθανιδίων

	F	Cl	Br	I
La	LaF_3	UCl_3	UCl_3	$PuBr_3$
Ce	LaF_3	UCl_3	UCl_3	$PuBr_3$
Pr	LaF_3	UCl_3	UCl_3	$PuBr_3$
Nd	LaF_3	UCl_3	$PuBr_3$	$PuBr_3$
Pm	LaF_3	UCl_3	$PuBr_3$	$PuBr_3$
Sm	YF_3	UCl_3	$PuBr_3$	$FeCl_3$
Eu	YF_3	UCl_3	$PuBr_3$	$FeCl_3$ (?)
Gd	YF_3	UCl_3	$FeCl_3$	$FeCl_3$
Tb	YF_3	$PuBr_3$	$FeCl_3$	$FeCl_3$
Dy	YF_3	$AlCl_3$	$FeCl_3$	$FeCl_3$
Ho	YF_3	$AlCl_3$	$FeCl_3$	$FeCl_3$
Er	YF_3	$AlCl_3$	$FeCl_3$	$FeCl_3$
Tm	YF_3	$AlCl_3$	$FeCl_3$	$FeCl_3$
Yb	YF_3	$AlCl_3$	$FeCl_3$	$FeCl_3$
Lu	YF_3	$AlCl_3$	$FeCl_3$	$FeCl_3$
Y	YF_3	$AlCl_3$	$FeCl_3$	$FeCl_3$

Πίνακας 6. Οι ενώσεις MX_2 (X = F, Cl, Br, I) που σχηματίζονται από τα λανθανίδια.

	F	Cl	Br	I
La				*9
Ce				*9
Pr				*9
Nd		$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$
Pm				
Sm	$\sqrt{1}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2,3}$	$\sqrt{6}$
Eu	$\sqrt{1}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{6}$
Gd				*9
Tb				
Dy		$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{7}$
Ho				
Er				
Tm		$\sqrt{4}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{8}$
Yb	$\sqrt{1}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{4,5}$	$\sqrt{8}$
Lu				

¹ Δομή CaF_2 , AE = 8

⁴ Δομή SrI_2 , AE = 7

⁷ Δομή $CdCl_2$, AE = 6

* 'Μεταλλικό διϊωδίδιο

² Δομή $PbCl_2$, AE = 7+2

⁵ Δομή $CaCl_2$, AE = 6

⁸ Δομή CdI_2 , AE = 6

³ Δομή $SrBr_2$, AE = 7, 8

⁶ Δομή EuI_2 , AE = 7

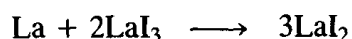
⁹ Δομή $MoSi_2$, AE = 8

για παράδειγμα το PmI_3 γίνεται εξαενταγμένο με δομή FeCl_3 .

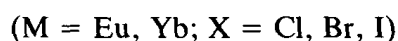
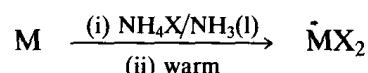
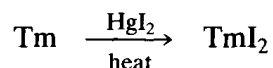
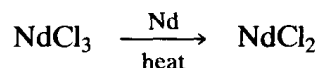
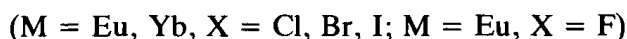
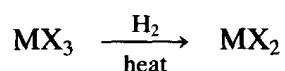
Η σειρά εμφανίζει μια τάση να (η οποία εμφανίζεται και στα διαλογονίδια) μειώνονται οι αριθμοί ένταξης καθώς μειώνεται η ακτίνα του Ln^{3+} ή καθώς αυξάνεται η ακτίνα του ανιόντος. Θεωρείστε, ας πούμε, τα χλωρίδια με τη δομή UCl_3 : καθώς η ακτίνα του κατιόντος μικραίνει, οι χλώρο υποκαταστάτες θα έλκονται πιο κοντά μέχρι το σημείο όπου οι μη δεσμικές απώστικές δυνάμεις $\text{Cl} - \text{Cl}$ κάνουν την οκταενταγμένη δομή ενεργειακά προτιμότερη.

Διαλογονίδια

Αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: τα 'αλατώδη' και τα 'μεταλλικά'. Η δεύτερη ομάδα περιέχει τα ιωδιδια των La, Ce, Pr και Gd, τα οποία έχουν μεταλλικά λάμψη και υψηλή αγωγιμότητα. Είναι πολύ καλά αναγωγικά αντιδραστήρια, και αντιδρούν αμέσως με τον αέρα και το νερό. Πιστεύεται ότι έχουν τη δομή $\text{Ln}^{3+}(\text{I})_2(\text{e}^-)$ με το ηλεκτρόνιο να βρίσκεται απεντοπισμένο σε κάποια ζώνη αγωγιμότητας. Γενικά παρασκευάζονται από τις αντιδράσεις των μετάλλων με τα τριιωδιδια:



Τα 'αλατώδη' διαλογονίδια έχουν μαγνητικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες που συμφωνούν με δομές της μορφής $\text{Ln}^{3+}(\text{I})_2$, για παράδειγμα αυτές οι ενώσεις είναι κακοί αγωγοί. Παρασκευάζονται με διάφορες μεθόδους, όπως η αναγωγή με υδρογόνο και η αντίδραση τρισθενών αλάτων με μέταλλα:



Μόνο τα διαλογονίδια του ευρωπαϊού είναι σταθερά σε υδατικό διάλυμα. Αυτά μπορούν να παρασκευαστούν και με αναγωγικές μεθόδους σε διάλυμα. Επίσης, ιόντα Ln^{2+} μπορούν να τοποθετηθούν σε κρυστάλλους CaF_2 (κυρίως για να μελετηθούν τα ηλεκτρονιακά τους φάσματα).

Τα αλογονίδια παρουσιάζουν τις αναμενόμενες τάσεις μείωσης των αριθμών ένταξης με την αύξηση της ιοντικής ακτίνας του αλογόνου και τη μείωση της ιοντικής ακτίνας του λανθανιδίου. Το προμήθειο αναμένεται να σχηματίζει διαλογονίδια (εκτός από φθορίδια), αλλά η υψηλή του ραδιενέργεια δεν επιτρέπει τη μελέτη τους.

Άλλα ανηγμένα αλογονίδια

Έχει παρασκευαστεί και ένας αριθμός από μη στοιχειομετρικά αλογονίδια. Αρκετά από αυτά περιέχουν και τις δύο οξειδωτικές βαθμίδες +2 και +3 αλλά υπάρχει και ένας αριθμός από ενδιαφέροντα συσσωρεύματα, όπως το $\text{GdCl}_{1.5}$, το οποίο έχει αλυσιδωτή δομή με οκτάεδρα γαδολινίου να συνδέονται με κοινές απέναντι ακμές. Άλλα αλογονίδια όπως το GdCl και το TbCl έχουν φυλλόμορφες δομές.

Υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες

Τα μόνα αλογονίδια σε αυτή την κατηγορία είναι τα LnF_4 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$) και θα συζητηθούν στο κεφάλαιο 13.1.

9.2 Οξείδια

Μπορούν να παρασκευαστούν πολύ εύκολα θερμαίνοντας όξο – ενώσεις των λανθανιδίων όπως τα νιτρικά, τα ανθρακικά ή τα υδροξείδια: για παράδειγμα

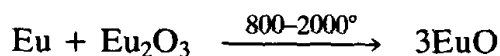


Τα οξείδια των μετάλλων που έχουν τάση για την +4 οξειδωτική βαθμίδα χρειάζονται αναγωγική ατμόσφαιρα για την παρασκευή M_2O_3 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$): εναλλακτικά τα οξείδια μπορούν να παρασκευαστούν με αναγωγή με υδρογόνο.

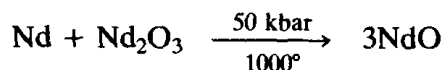
Υιοθετούνται τρεις διαφορετικοί δομικοί τύποι. Στον τύπο Α, που βρίσκεται στα οξείδια $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$, έχουμε $\text{AE} = 7$ και επιστεγασμένη οκταεδρική γεωμετρία γύρω από το μέταλλο. Στον τύπο Β, που εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες για τα $\text{Pr} - \text{Gd}$, έχουμε τρεις διαφορετικές γεωμετρίες: μια παραμορφωμένη επιστεγασμένη οκταεδρική που μοιάζει με εξαενταγμένη, και δύο επιστεγασμένες τριγωνικές πρισματικές με $\text{AE} = 7$. Για τον τύπο C, σχηματίζονται εξαενταγμένα συστήματα, αλλά τις περισσότερες φορές είναι πολύ παραμορφωμένα σε σχέση με το οκτάεδρο.

Τα οξείδια διαλύονται σε οξέα και σχηματίζουν άλατα, χωρίς όμως να δείχνουν επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα. Έχουν τη τάση να απορροφούν CO_2 και H_2O από την ατμόσφαιρα.

Το οξείδιο του ευρωπαϊού(II) είναι το καλύτερα χαρακτηρισμένο οξείδιο χαμηλής βαθμίδας, και παράγεται από την αναγωγή του Eu_2O_3 με Eu , La , ή C :



Προσπάθειες για την παραγωγή παρόμοιων οξειδίων, διαφορετικών μετάλλων οδήγησαν σε ενώσεις του τύπου $\text{SmN}_{1/2}\text{O}_{1/2}$ και $\text{YbC}_{1/2}\text{O}_{1/2}$. Η χρήση υψηλών πιέσεων ταυτόχρονα με υψηλές θερμοκρασίες παράγει το χρυσόχρωμο NdO . Το SmO και το YbO παρήχθησαν με παρόμοιο τρόπο.



Υπάρχουν επίσης και οξείδια μικτού σθένους του τύπου M_3O_4 (M για παράδειγμα = Eu , Sm) και δομή $\text{M}^{2+}(\text{M}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$.

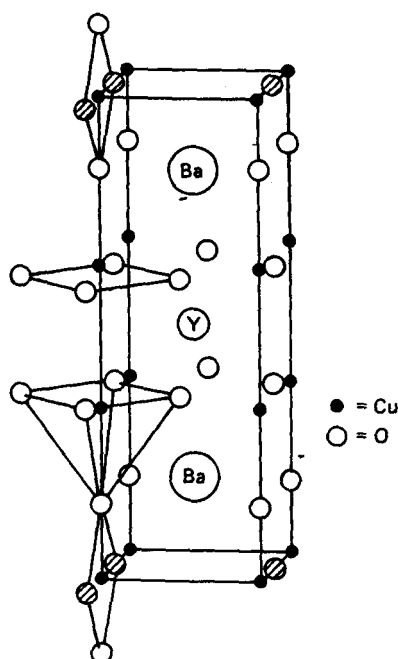
9.3 Υδροξείδια

Αυτά καταβυθίζονται με προσθήκη βάσης σε διαλύματα αλάτων των λανθανιδίων. Η υδροθερμική κρυστάλλωση σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση αποδίδει τα κρυσταλλικά υδροξείδια $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (κάτω από διαφορετικές συνθήκες απομονώνονται τα $\text{LnO}(\text{OH})$). Αυτές οι ενώσεις είναι αρκετά βασικές για να αντιδρούν με το CO_2 της ατμόσφαιρας και φυσικά διαλύονται σε οξέα.

Με εξαίρεση το $\text{Lu}(\text{OH})_3$ (που έχει εξαενταγμένη δομή $\text{In}(\text{OH})_3$) όλα τα άλλα υδροξείδια των λανθανιδίων υιοθετούν την εννεαενταγμένη δομή του UCl_3 .

9.4 Υπεραγωγοί οξειδίου

Η αναφορά από τους Bednorz και Muller, στα τέλη του 1986, της θερμοκρασίας των 38K όπου εμφανίζεται υπεραγωγιμότητα στο $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_x$ έδωσε το έναυσμα για συστηματική μελέτη ανάλογων συστημάτων, αφού η υψηλότερη θερμοκρασία που είχε



Σχήμα 17. Η δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (οι σκιασμένες σφαίρες δείχνουν τις θέσεις των ατόμων οξυγόνου που μπορούν να απομακρυνθούν και να δώσουν τα ελλειμματικά σε O οξείδια, μέχρι και $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$).

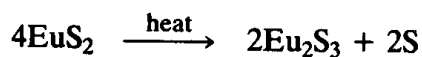
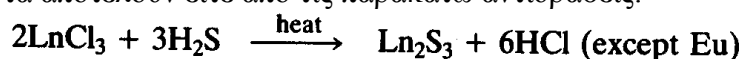
βρεθεί μέχρι τότε ήταν 23K. Τον Μάρτιο του 1987 οι Wu, Chu και οι συνεργάτες τους ανέφεραν ότι η ένωση $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$) εμφάνισε $T_c = 92\text{K}$ (η μηδενική αντίσταση επιτεύχθηκε στους 90K, πάνω από το ΣΖ του N_2). Η σύνθεση τέτοιων υλικών έχει προφανείς επιπτώσεις σε τεχνολογικές περιοχές όπως οι μαγνητικές συσκευές, η μεταφορά ενέργειας και οι επικοινωνίες.

Η δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ παρουσιάζεται στο σχήμα 17. Η δομή του είναι περουφσκιτική με έλλειμμα οξυγόνου και περιέχει και δισθενή και τρισθενή χαλκό. Απομακρύνοντας άτομα οξυγόνου από τις θέσεις τους οδηγούμαστε στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ που έχει συμπεριφορά ημιαγωγού. Στο πρώτο η δομή του χαλκού είναι επίπεδη τετραγωνική και τετραγωνική πυραμιδική. Οι ιδιότητες αυτών των υλικών εξαρτώνται πολύ από την κατεργασία που υποβάλλονται όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία ανόπτησης και η ταχύτητα ψύξης του υλικού.

Οι παρούσες θεωρίες για την υπεραγωγιμότητα συνιστούν ότι ένα ηλεκτρόνιο που ταξιδεύει μέσα σε ένα κρύσταλλο, παραμορφώνει τον κρύσταλλο με τέτοιο τρόπο ώστε το επόμενο ηλεκτρόνιο να αισθάνεται το πρώτο, το αποκαλούμενο ζεύγος Cooper.

9.5 Σουλφίδια

Αυτά εμφανίζονται με ποικιλία στοιχειομετρικών αναλογιών – MS , M_2S_3 , M_3S_4 , MS_2 . Τα πιο σπουδαία είναι τα M_2S_3 , που παρασκευάζονται είτε από αντίδραση των στοιχείων που τα αποτελούν είτε από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Αυτές οι ενώσεις των τρισθενών λανθανιδίων παρουσιάζουν αύξηση στους αριθμούς ένταξης καθώς αυξάνεται η ακτίνα του λανθανιδίου – το Lu_2S_3 και το Yb_2S_3

έχουν δομή κορουονδίου ($AE = 6$), τα $Dy_2S_3 - Tm_3S_3$ που έχουν τη δομή του Ho_2S_3 ($AE = 6, 7$) και τα $La_2S_3 - Dy_2S_3$ (εκτός του Eu) με δομή Gd_2S_3 ($AE = 7, 8$). Υπάρχει επίσης και η δομή Ce_2S_3 ($M = La - Sm$) που βασίζεται στη δομή του Th_3P_4 αλλά με κενές τις θέσεις κάποιων κατιόντων και $AE = 8$. Τα σουλφίδια M_3S_4 (που παράγονται από την απώλεια θείου όταν θερμαίνουμε τα M_2S_3) σχηματίζονται για τα μέταλλα $La - Eu$ και έχουν επίσης δομή Th_3P_4 . Μερικά από αυτά, /όπως το Ce_3S_4 είναι μεταλλικοί αγωγοί και έτσι έχουν πιθανώς τη δομή $(Ce^{3+})_3(S^{2-})_4(e^-)$, ενώ οι ημιαγωγοί Sm_3S_4 και Eu_3S_4 έχουν τύπο $M^{2+}(M^{3+})_2(S^{2-})_4$.

Τα μονοσουλφίδια MS , που σχηματίζονται από άμεση αντίδραση των συστατικών τους στους $1000^\circ C$, υιοθετούν τη δομή του $NaCl$ αλλά πάλι εμφανίζουν περισσότερα από ένα είδη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Τα EuS και YbS είναι $M^{2+}S^{2-}$ άλλα σουλφίδια, όπως το χρυσαφί LaS εμφανίζουν μεταλλικές ιδιότητες, το CeS έχει μαγνητική ροπή που ταιριάζει σε Ce^{3+} - έτσι εμφανίζονται να είναι $M^{3+}S^{2-}(e^-)$.

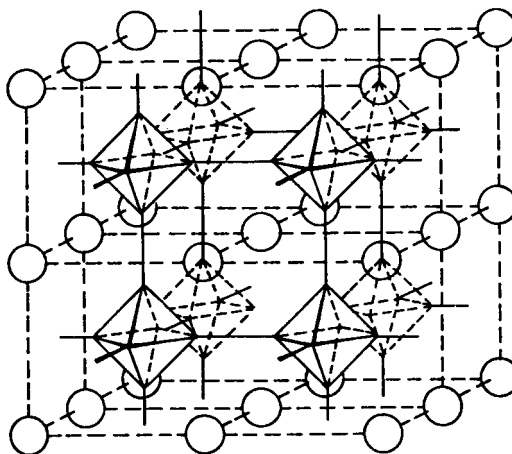
Το SmS απομονώνεται συνήθως ως μαύρο υλικό με ιδιότητες ημιαγωγού, και μπορεί να παρασταθεί ως $Sm^{2+}S^{2-}$. Μπορεί να μετατραπεί σε χρυσαφί με μεταλλικές ιδιότητες με εφαρμογή πίεσης, ανάμιξη με άλλα μονοσουλφίδια, ή ακόμα πιο εντυπωσιακά με γυάλισμα συμπιεσμένων παστιλιών ή ξύσιμο κρυστάλλων. Έχει γίνει σημαντική έρευνα για τη μελέτη αυτών των ιδιοτήτων.

9.6 Βορίδια

Υπάρχει αρκετά μεγάλη ποικιλία από αυτά: έτσι το Y σχηματίζει τα $YB_2, YB_4, YB_6, YB_{12}$ και YB_{66} . Τα βορίδια των λανθανιδίων μπορούν να σχηματιστούν είτε από αντίδραση των συστατικών τους στους $2000^\circ C$, είτε από αντίδραση των οξειδίων τους με βόριο ή καρβίδιο του βορίου στους $1800^\circ C$.

Οι πιο σημαντικές από αυτές τις ενώσεις είναι οι MB_6 : το YB_6 δεν επηρεάζεται από ζεστό οξύ ή βάση και είναι μεταλλικός αγωγός. Όπως και τα άλλα βορίδια, περιέχει οκτάεδρα B_6 συνδεδεμένα μέσω των κορυφών τους έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο πλέγμα με το ιόντα Y^{3+} να βρίσκονται ανάμεσα στα οκτάεδρα (σχήμα 18). Το LaB_6 είναι ένας πολύ καλός εκπεμπτής θερμιονίων και βρίσκει εφαρμογή στις θερμικές καθόδους των όπλων (κανών) ηλεκτρονίων.

Έχει αποδειχθεί ότι το B_6 χρειάζεται δύο ηλεκτρόνια για να συμπληρώσει τα δεσμικά μοριακά τροχιακά του, έτσι η μεταλλικά αγωγιμότητα των περισσότερων βοριδίων των λανθανιδίων οφείλεται πιθανότατα στη δομή $Ln^{3+}(B_6^{2-})(e^-)$. Τα βορίδια EuB_6 και YbB_6 έχουν μεγαλύτερες αντιστάσεις και πιστεύεται ότι είναι αλατώδη, $M^{2+}B_6^{2-}$.

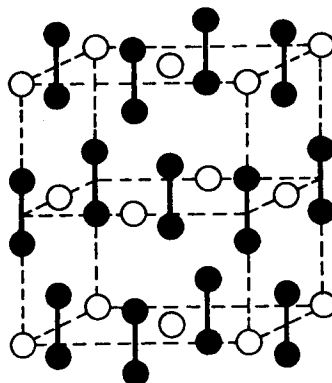


Σχήμα 18. Η δομή του YB_6 , όπου φαίνονται τα συνδεδεμένα οκτάεδρα B_6 .

Το YB_{12} έχει τη δομή του UB_{12} , όπου τα κυβοκτάεδρα και τα μεταλλικά ιόντα τακτοποιούνται στον κρύσταλλο παρόμοια με το $NaCl$. Τα βορίδια με μικρότερη αναλογία βορίου τείνουν να αποσυντίθενται σε εξαβορίδια με θέρμανση, ενώ είναι ευαίσθητα στην υγρασία και υδρολύονται σε υδρίδια του βορίου.

9.7 Καρβίδια

Οι πιο οικείες από αυτές τις ενώσεις είναι τα δικαρβίδια, LnC_2 , που παρασκευάζονται με θέρμανση του μεταλλικού οξειδίου, ή του υδριδίου ή του ίδιου του μετάλλου με άνθρακα. Υιοθετούν τη δομή του CaC_2 ($C - C = 1.28 - 1.29 \text{ \AA}$) αλλά είναι μεταλλικοί αγωγοί και έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο τύπος τους είναι $Ln^{3+}(C_2^{2-})(e^-)$.



Σχήμα 19. Η δομή του CaC_2 που έχουν τα καρβίδια των λανθανιδίων.

Παρομοίως τα Ln_2C_3 έχουν τη δομή του Pu_2C_3 , όπου επίσης υπάρχουν μονάδες C_2 . Άλλα γνωστά καρβίδια είναι τα LnC , Ln_2C και Ln_3C .

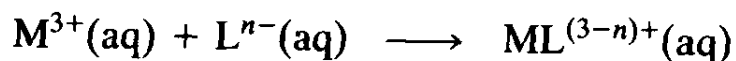
Τα καρβίδια υδρολύονται αμέσως, ιδιαίτερα κάτω από όξινες συνθήκες, παράγοντας μίγματα υδρογονανθράκων, των οποίων η σύσταση εξαρτάται από τη θερμοκρασία, που περιέχουν κυρίως C_2H_2 .

9.8 Πνικτίδια

Σχηματίζονται ενώσεις με τύπο MQ ($Q = N, P, As, Sb, Bi$) με απευθείας αντίδραση των συστατικών σε 1000° . Τα νιτρίδια σχηματίζονται και από αντίδραση των υδριδίων των λανθανιδίων με άζωτο ή αμμωνία. Έχουν δομή $NaCl$ και υδρολύονται προς τα υδρίδια του αμετάλλου QH_3 .

10. Σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων των λανθανιδίων

Η σταθερά σχηματισμού (σταθερότητας), K_1 , για την αντίδραση συμπλοκοποίησης μεταξύ ενός λανθανιδικού ιόντος και ενός υποκαταστάτη L^{n-} , γράφεται:



$$K = \frac{[ML^{(3-n)+}(aq)]}{[M^{3+}(aq)][L^{n-}(aq)]}$$

Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται οι σταθερές σχηματισμού των 1:1 συμπλόκων που σχηματίζονται από διάφορα λανθανίδια και υποκαταστάτες. Συμπεριλαμβάνονται και άλλα μέταλλα για να γίνεται εύκολα σύγκριση.

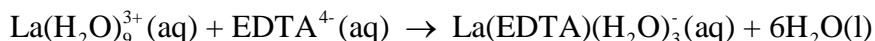
Πίνακας 7. Σταθερές σχηματισμού ($\log K_1$) για λανθανιδικά (3+) και άλλα κατιόντα στους 25 °C.

	La³⁺	Lu³⁺	Y³⁺	Sc³⁺	Fe³⁺	Cu²⁺	Ca²⁺	U⁴⁺	UO₂²⁺	Th⁴⁺
F⁻ (1M)	2.67	3.61	3.60	6.2*	5.2	0.9	0.6	7.78	4.54	7.46
Cl⁻ (1M)	-0.1	-0.4	-0.1	0	0.63	-0.06	-0.11	0.30	-0.10	0.18
Br⁻ (1M)	-0.2	-	-0.15	-0.07	-0.2	-0.5*	-	0.18	-0.3	-0.13*
	(Eu ³⁺)									
NO₃⁻ (1M)	0.1	-0.2	-	0.3	-0.5	-0.01	-0.06	0.28	-0.3	0.67*
OH⁻ (0.5M)	4.7	5.8	5.4	9.3*	11.0*	6.3*	1.3*	12.2	8.0*	9.6*
acac⁻ (0.1M)	4.94	6.15	5.89	8	10	8.16	-	-	-	8
EDTA⁴⁻ (0.1M)	15.46	19.8	18.1	23.1	25.0	18.7	10.6	25.7	7.4	25.3
DTPA⁵⁻ (0.1M)	19.5	22.4	22.1	24.2	28	21.4	10.8	-	-	28.8
CH₃COO⁻ (0.1M)	1.82	1.85	1.68	-	3.38	1.83	0.5*	-	2.61	3.89*

Τα δεδομένα προέρχονται από διαλύματα με ελαφρώς διαφορετική ιονική ισχύ.

Οι τιμές της K_1 για το λουτέτιο είναι συστηματικά μεγαλύτερες από αυτές για το λανθάνιο, όπως και θα αναμενόταν σε ηλεκτροστατική θεώρηση, αφού το μικρότερο ιόν έχει μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου· παρόμοια το πολύ μικρό σκάνδιο δίνει μεγαλύτερες τιμές, όπως και τα Fe^{3+} , Th^{4+} και U^{4+} . Από την άλλη μεριά, το Ca^{2+} , ένα ιόν παρόμοιο σε μέγεθος με τα λανθανίδια αλλά με μικρότερο φορτίο, σχηματίζει λιγότερο σταθερά σύμπλοκα.

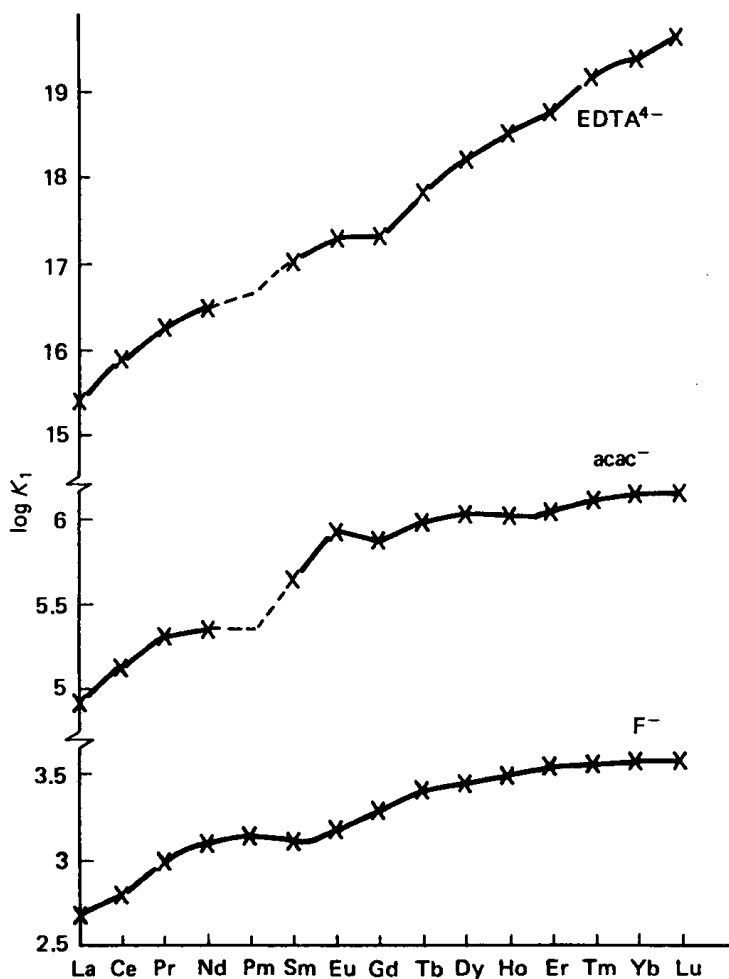
Τα λανθανίδια σχηματίζουν σταθερότερα σύμπλοκα με τα φθοριούχα από ότι με τα χλωριούχα και τα βρωμιούχα, όπως αναμενόταν από ένα μεταλλικό ιόν με μεγάλο λόγο φορτίου/ακτίνα, ένα δηλαδή 'σκληρό' οξύ. Οι πολυδοντικοί υποκαταστάτες σχηματίζουν ιδιαίτερα σταθερά σύμπλοκα (το χηλικό φαινόμενο)· θερμοδυναμικά δεδομένα δείχνουν ότι η αυτό οφείλεται κυρίως στην ευνοϊκή μεταβολή της εντροπίας:



$$\Delta G = -87 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H = -12 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S = 251 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί και για άλλους υποκαταστάτες, με το ΔH να έχει μικρές εξώθερμες ή ενδόθερμες τιμές.

Στο σχήμα 20 φαίνεται η μεταβολή του λογάριθμου του K_1 αντιπροσωπευτικών συμπλόκων κατά μήκος της λανθανιδικής σειράς. Φαίνεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί η γενική τάση που έχουν οι σταθερές σχηματισμού να αυξάνονται με τον ατομικό αριθμό των λανθανιδίων. Υπάρχουν κάποιες παραμορφώσεις στις καμπύλες (κυρίως προς το μέσον)



Σχήμα 20.

το ‘σπάσιμο του γαδολινίου’. Παρόμοια φαινόμενα στην περίπτωση των μετάλλων μετάπτωσης αποδίδονται σε φαινόμενα κρυσταλλικού πεδίου. Στην περίπτωση όμως των λανθανιδίων οι ενεργειακές διαφορές είναι της τάξης των $100 - 200 \text{ cm}^{-1}$, ενώ η θέση τους δεν είναι συστηματική, οπότε εδώ δεν θα συζητηθούν. Πιστεύεται ότι υπάρχει μια μείωση στον αριθμό ένταξης των εφυδατωμένων κατιόντων· αυτό θα οδηγούσε σε μείωση του ΔS το οποίο θα εμφανιζόταν ως μείωση των σταθερών σχηματισμού K:

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

Στις αντιδράσεις



X = BrO_3 ή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$ (αιθυλθειϊκό), L = 2,6-διπικολινικό

παρατηρείται μια απαλή μεταβολή του ΔH (και του K) κατά μήκος της σειράς, αφού οποιαδήποτε αλλαγή στον αριθμό ένταξης των εφυδατωμένων κατιόντων εξαφανίζεται. Μια ελαφρά σταθεροποίηση (περίπου 2 kJ) παρατηρείται στο γαδολίνιο, η οποία μπορεί να οφείλεται σε γνήσια φαινόμενα κρυσταλλικού πεδίου, πολύ ασθενέστερα βέβαια από αυτά των μετάλλων μετάπτωσης.

11. Ενώσεις Ένταξης

11.1 Γενικότητες

Τα γενικότερα χαρακτηριστικά της χημείας των λανθανιδίων έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο 5. Τα λανθανίδια μπορούν να θεωρηθούν ‘σκληρά’ οξέα και έτσι προτιμούν να συμπλοκοποιηθούν με ‘σκληρές’ βάσεις – οξυγόνο και φθόριο – περισσότερο από τις ‘μαλακές’ βάσεις που περιέχουν άτομα όπως το άζωτο, ο φωσφόρος, το θείο και το ιώδιο. Αυτό μπορεί να προκύψει από την μελέτη των σταθερών σχηματισμού του πίνακα 7. Βέβαια, η χρήση μη υδατικών διαλυτών επιτρέπει τη σύνθεση συμπλόκων με ‘μαλακούς’ δότες· η χημεία τους είναι αυτή της πιο σταθερής οξειδωτικής βαθμίδας, της +3 παρόλο που υπάρχουν σύμπλοκα στις +2 και +4 βαθμίδες (και μπορεί επίσης να επεκταθεί σε μη – υδατικούς διαλύτες). Μέχρι τη δεκαετία του 1960 εκτιμόνταν ότι οι αριθμοί ένταξης 8 και 9 είναι οι κανονικοί (και αγνοούνταν η ένταξη των μορίων διαλύτη)· αυτό βέβαια είναι φυσιολογικό αν λάβουμε υπ’ όψη τα μεγάλα ιονικά μεγέθη που είναι συγκρίσιμα με αυτά των αλκαλικών γαιών.

11.2 Σύμπλοκα με υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα δότες οξυγόνου.

Υδατο – σύμπλοκα

Τα λανθανίδια σχηματίζουν μεγάλο αριθμό εφυδατωμένων αλάτων και μερικά από αυτά περιέχουν μόνο μόρια νερού στη σφαίρα ένταξης. Έτσι τα $\text{LnX}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (X = BrO_3 , EtSO_4 , CF_3SO_3) περιέχουν ιόντα $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ με τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία του μεταλλοϊόντος. Αυτό έχει επιβεβαιωθεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων X για αρκετά σύμπλοκα και παρατηρείται επίσης και συστηματική μείωση στην απόσταση των δεσμών Ln – O καθώς προχωράμε στην λανθανιδική σειρά. Περιέργως τα σύμπλοκα του τύπου $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ περιέχουν οκταεδρικά ενταγμένα λανθανίδια (Ln = Lu, Tb, Er από δεδομένα περίθλασης).

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία εφυδατωμένων αλάτων των λανθανιδίων που περιέχουν εκτός από μόρια νερού στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου και ανιόντα. Έτσι τα $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ περιέχουν τα ιόντα $\text{LnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6^+$ (οκταενταγμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία) ενώ τα $\text{LnCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ έχουν διμερείς μονάδες $(\text{H}_2\text{O})_7\text{LnCl}_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7^{4+}$ (Ln = La – Pr) με εννεαενταγμένα μέταλλα. Πιστεύεται ότι τα $\text{LnBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ έχουν τις ίδιες δομές με τα

αντίστοιχα χλωρίδια, αλλά οι δομές των ιωδιδίων $\text{LnI}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ $n = 9$, $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$, $n = 8$) είναι άγνωστες· πιθανότατα είναι $\text{Ln}(\text{OH}_2)_n^{3+}(\text{I})_3$.

Τα θειοκυανιούχα λανθανίδια $\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$, $n = 7$ και $\text{Sm} - \text{Lu}$, $n = 6$) έχουν αριθμούς ένταξης αντίστοιχα 9 (3N και 6O) και 8 (3N και 5O) με ένα μόριο νερού να συγκρατείται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Παρόμοια συστολή της σφαίρας ένταξης παρουσιάζεται και στα νιτρικά άλατα $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La}$, Ce , $x = 6$ και $\text{M} = \text{Pr} - \text{Lu}$, $x = 5$)· ξανά, ένα μόριο νερού παραμένει κρυσταλλικό και έτσι έχουν αριθμούς ένταξης 10 και 11 αντίστοιχα με διδοντικά χηλικά νιτρικά ιόντα. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X έχει αποδείξει αυτές τις δομές για το La και το Pr.

Τα θειικά άλατα έχουν περίπλοκες δομές. Το $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και το αντίστοιχο του σερίου έχουν δύο ειδών γεωμετρίες ένταξης: ένα λανθανίδιο είναι ενταγμένο σε έξι διδοντικά θειικά, έχοντας έτσι $\text{AE} = 12$, και το άλλο σε έξι μόρια νερού και τρία μονοδοντικά θειικά, έχοντας έτσι $\text{AE} = 9$. Υπάρχουν δύο σειρές από οκταεφυδατωμένα θειικά λανθανίδια ($\text{Ln} = \text{Ce}$, La , $\text{Pr} - \text{Lu}$, Y που έχουν $\text{AE} = 9$ και 8, αντίστοιχα)· ενώ στα $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{La} - \text{Nd}$), έχει βρεθεί ότι το λανθανίδιο είναι εννεαενταγμένο (παραμορφωμένο τριεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα) σε δύο μόρια νερού και επτά μονοδοντικά θειικά.

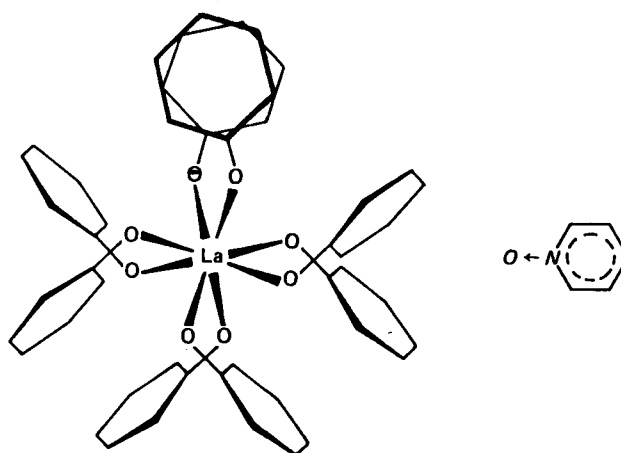
Ύδατο – σύμπλοκα σε διάλυμα

Υπάρχουν αρκετά στοιχεία τα οποία ενισχύουν την άποψη ότι ο αριθμός ένταξης των λανθανιδίων στο σε διάλυμα είναι 9. Το ηλεκτρονιακό φάσμα απορρόφησης διαλυμάτων βρωμικού νεοδυμίου είναι παρόμοια με του κατιόντος $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ στο στερεό άλας, ενώ οι ακτίνες X και η περίθλαση νετρονίων σε διαλύματα συνιστούν αριθμούς ένταξης 8.5 – 8.9 για το κατιόν Nd^{3+} . Χρονικές μελέτες φθορισμού αλάτων του ευρωπίου και του τερβίου δείχνουν $\text{AE} = 9.6$ και 9 αντίστοιχα συμφωνώντας με τη λανθανιδική συστολή.

Άλλα σύμπλοκα με υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα δότες οξυγόνου

Όπως το νερό είναι ηλεκτρικό δίπολο και σχηματίζει σύμπλοκα με τα λανθανίδια, υπάρχουν οργανικά μόρια με διπολική ροπή που μπορούν να δώσουν σύμπλοκα με τα λανθανίδια σε οργανικούς διαλύτες.

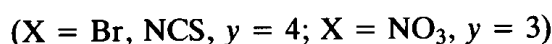
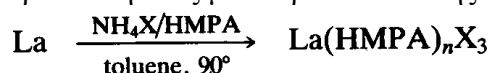
Το οξείδιο της πυριδίνης σχηματίζει οκταενταγμένα σύμπλοκα με τύπο $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_8(\text{ClO}_4)_3$, όπου η γεωμετρία ένταξης είναι τετραγωνική αντιπρισματική για $\text{Ln} = \text{Nd}$ και παραμορφωμένη προς την κυβική για $\text{Ln} = \text{La}$. (σχήμα 21)



Σχήμα 21. Η δομή του κατιόντος $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_8^{3+}$.

Τα σύμπλοκα του διμεθυλσουλφοξειδίου με τύπο $\text{Ln}(\text{DMSO})_8(\text{ClO}_4)_3$ παρασκευάζονται ανάλογα. Τα αντίστοιχα νιτρικά έχουν μελετηθεί εκτεταμένα και περιήλαση ακτίνων X. Έχουν βρεθεί δύο αριθμοί ένταξης για τα σύμπλοκα με τύπο $\text{Ln}(\text{DMSO})_x(\text{NO}_3)_3$: 10 για $x = 4$ και $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$, και 9 για $x = 3$ και $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$. Η αλλαγή από 10 σε 9 φαίνεται να γίνεται μεταξύ γαδολινίου και τερβίου. $\text{AE} = 9$ έχει βρεθεί και για το σύμπλοκο της τετραμεθυλουρίας $\text{Eu}[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}]_3(\text{NO}_3)_3$.

Τα οξείδια της φωσφίνης R_3PO , όπως το οξείδιο της τριφαίνυλοφωσφίνης ($\text{R} = \text{Ph}$) και το εξαμεθυλφωσφοραμίδιο (HMPA , $\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$), είναι στερεοχημικά πιο απαιτητικά. Έτσι έχουν βρεθεί αριθμοί ένταξης 6 στα $[\text{Ln}(\text{HMPA})_6](\text{ClO}_4)_3$ και *mer*- $\text{Ln}(\text{HMPA})_3\text{Cl}_3$, το δεύτερο έχει μια ασυνήθιστη στοιχειομετρία και βρέθηκε για όλα τα λανθανίδια το σκάνδιο και το ύτριο (καταλύουν τον πολυμερισμό των ολεφινών και την οξειδωση των αρενίων). Έχει περιγραφεί για την παρασκευή τους μια πορεία σύνθεσης ενός δοχείου:

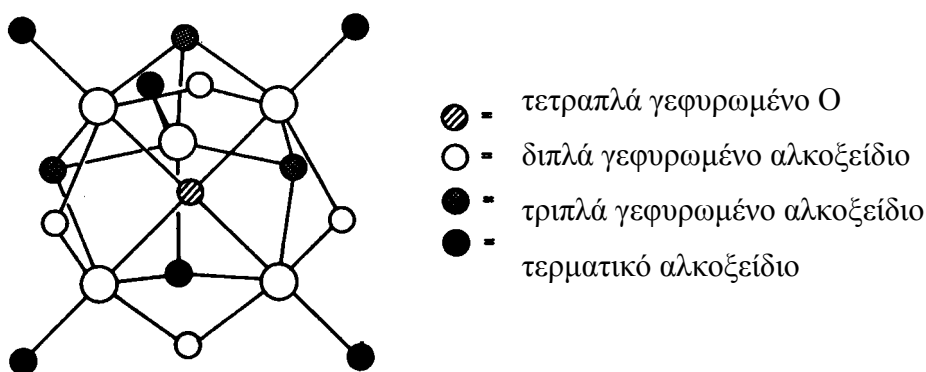


Τα νιτρικά $\text{Ln}(\text{HMPA})_3(\text{NO}_3)_3$ είναι εννεαενταγμένα (διδοντικά νιτρικά), τα θειοκυανάτο $\text{Ln}(\text{HMPA})_4(\text{NCS})_3$ είναι επταενταγμένα και τα βρωμιούχα έχουν τύπο $[\text{LnBr}_2(\text{HMPA})_4]^+\text{Br}^-$.

Έχει παρασκευαστεί επίσης μεγάλος αριθμός συμπλόκων με υποκαταστάτες το τριφαίνυλοφωσφίνοξείδιο και το τριφαινυλαρσινοξείδιο, αλλά υπάρχουν περιορισμένα δομικά δεδομένα. Η σειρά $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{QO})_3$ ($\text{Q} = \text{P}, \text{As}$) περιέχει πιθανότατα εννεαενταγμένα μεταλλοκατιόντα, ενώ στη σειρά $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{AsO})_4$ πιστεύεται ότι το μέταλλο είναι οκταενταγμένο και ότι ο πραγματικός τους τύπος είναι $[\text{M}(\text{NO}_3)_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]^+(\text{NO}_3)^-$. Το $\text{SmCl}_3(\text{Ph}_3\text{PO})_4$ μπορεί να είναι επταενταγμένο. Κινέζοι ερευνητές έχουν αναφέρει τα σύμπλοκα $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{PO})_4\text{Cl}]^{2+}(\text{FeCl}_4)^-$ και $[\text{Gd}(\text{Ph}_3\text{PO})_4\text{Cl}_2]^+(\text{CuCl}_3)^-$, με εξαενταγμένα μέταλλα.

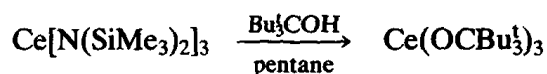
Τα αλκοξείδια

Η χημεία των αλκοξειδίων των λανθανιδίων αναπτύχθηκε κυρίως τη δεκαετία του 1980 και το πρώτο μισό της δεκαετίας του 1990. Ενώσεις των λανθανιδίων με γενικό τύπο $\{\text{Ln}(\text{OR})_3\}$ είναι γνωστές για πάνω από πενήντα χρόνια. Είναι γενικά ευαίσθητες στην υγρασία, και τα πειράματα μέτρησης μοριακού βάρους είχαν δείξει ότι είναι ολιγομερείς. Αυτό φυσικά είναι υπεραπλούστευση αν λάβουμε υπ' όψη μεταγενέστερα πειραματικά δεδομένα. Όταν $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Yb}$ τα αλκοξείδια που παράγονται είναι πενταπυρηνικά σύμπλοκα με τύπο $\text{Ln}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}$, όπου κάθε μέταλλο έχει $\text{AE} = 6$ (Σχήμα 22). Κάτω από διαφορετικές συνθήκες παράγονται σωματίδια που περιέχουν χλωριούχα, όπως τα $\text{Nd}_6\text{Cl}(\text{OPr}^i)_{17}$ και $\text{Y}_3(\text{OBu}^i)_8\text{Cl}(\text{THF})_2$.

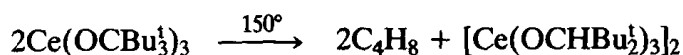


Σχήμα 22: Η σφαίρα ένταξης των αλκοξειδίων $\text{Ln}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}$.

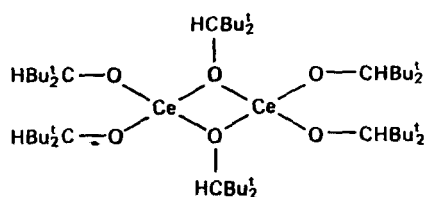
Ο σχηματισμός πολυπυρηνικών ενώσεων αναστέλλεται με τη χρήση ογκωδών υποκαταστατών, αναγκάζοντας το μέταλλο να υιοθετήσει αριθμούς ένταξης μικρότερους του 6, έτσι:



Αυτό το κίτρινο στερεό είναι μονομερές σε διάλυμα και πιστεύεται ότι έχει τριενταγμένο σέριο. Η θερμική του διάσπαση



οδηγεί στον σχηματισμό ενός διμερούς αλκοξειδίου με ΑΕ = 4 και κυρίως ισοβουτένιο.



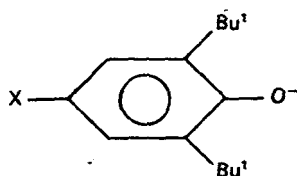
Σχήμα 23.

Τα σιλυλοξείδια μπορούν επίσης να παρασκευαστούν:



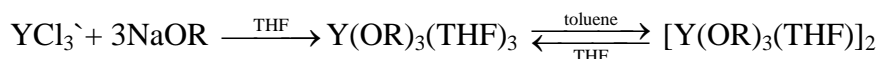
Οι ενώσεις προσθήκης έχουν *facial* οκταεδρικές γεωμετρίες (Αντίστοιχες ενώσεις έχουν παρασκευαστεί για τα Ce, Pr, Nd).

Έχει παρασκευαστεί μια σειρά από τριενταγμένα αρυλοξείδια $[\text{M}(\text{OR})_3]$ με τον ογκώδη υποκαταστάτη 2,6-δι-tert-βουτυλ-4-μεθόξυφαινοξείδιο (Σχήμα 24) και σχεδόν όλα τα λανθανίδια.

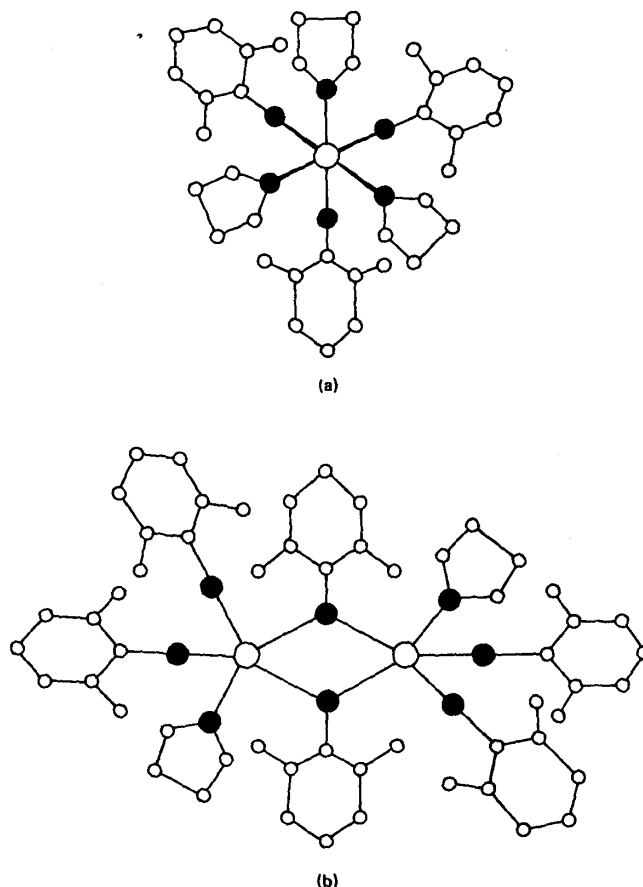


Σχήμα 24.

Όπως και τα αντίστοιχα σιλυλαμίδια $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (βλ. παρακάτω) έχουν μάλλον πυραμιδική γεωμετρία παρά επίπεδη τριγωνική. Σχηματίζουν 1:1 ενώσεις προσθήκης με βάσεις κατά Lewis (THF, Ph_3PO) οι οποίες είναι τετραενταγμένες. Μια παρόμοια ένωση του Ce ($\text{X} = \text{H}$) έχει τριγωνική πυραμιδική γεωμετρία, σχηματίζει ενώσεις προσθήκης 1:1 με THF, Et_3PO , BuNH_2 , και Bu^tNC , καθώς και μια ενδιαφέρουσα πενταενταγμένη 1:2 ένωση προσθήκης $[\text{Ce}(\text{OR}')_3(\text{Bu}^t\text{NC})_2]$ (απρόσμενα και τα δύο ισοκυανίδια βρίσκονται από την ίδια πλευρά του επιπέδου O_3). Χρησιμοποιώντας το λιγότερο απαιτητικό σε χώρο 2,6-διμεθυλφαινοξείδιο (OR'') παράγονται δύο σύμπλοκα του Y:



Η ένωση που παράγεται εξαρτάται από τον διαλύτη ανακρυστάλλωσης. Οι δομές τους παρουσιάζονται στο σχήμα 25.

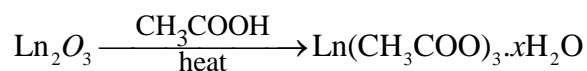


Σχήμα 25. Οι ενώσεις του 2,6-διμεθυλφαινοξειδίου: α) $Y(OR'')_3(THF)_3$, [b] $Y(OR'')_3(THF)_2$.

Η αύξηση του ενδιαφέροντος για αυτές τις ενώσεις οφείλεται στη χρήση τους ως προδρόμων ενώσεων για την παραγωγή φιλμ καθαρού οξειδίου είτε από θερμολυτικές είτε από υδρολυτικές πορείες.

Σύμπλοκα καρβοξυλικών οξέων

Η αντίδραση των οξειδίων των λανθανιδίων με θερμό οξικό οξύ οδηγεί στην παρασκευή των ένυδρων οξικών λανθανιδίων από τα οποία το νερό μπορεί να απομακρυνθεί με αζεοτροπική απόσταξη με DMF ή βενζόλιο.

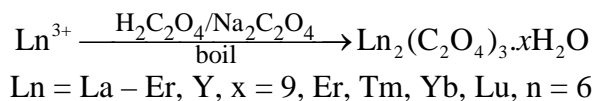


Έχει παρασκευαστεί μεγάλη ποικιλία ένυδρων συμπλόκων. Για τα ελαφρά λανθανίδια το x είναι συνήθως 1.5 εν,ω για τα άλλα είναι 4. Το $Er(OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O$ είναι διμερές με $AE = 9$, ενώ το $Ce(OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O$ έχει πολυμερή δομή ξανά με $AE = 9$.

Και άλλα καρβοξυλικά σύμπλοκα έχουν αριθμούς ένταξης 8 και 9: έτσι το $Y(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$ αποτελείται από ένα τρισδιάστατο πλέγμα με οκταενταγμένα άτομα Y και έξι διαφορετικούς μυρμηκικούς υποκαταστάτες. Το $Pr(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O$ έχει τέσσερις γεφυρωμένους και ένα τερματικό τριφθοροξικό υποκαταστάτη και τρία μόρια νερού στη σφαίρα ένταξης του κάθε Pr .

Τα οξαλικά θεωρούνται σημαντικές ενώσεις στη χημεία των λανθανιδίων γιατί οδηγούν στη ποσοτική καταβύθισή τους. Η πύρωση του ιζήματος οδηγεί στο σχηματισμό

οξειδίων που μπορούν να ζυγιστούν. Η ακριβής σύσταση των ιζημάτων εξαρτάται από τις συνθήκες, αλλά μπορούν να παρασκευαστούν τα κανονικά οξαλικά από την αντίδραση:

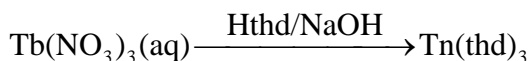
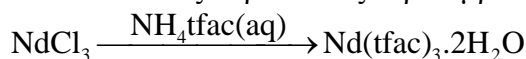


Στα εννεαεφυδατωμένα συστήματα, η περίθλαση ακτίνων X, (Nd) δείχνει $AE = 9$ με τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία (3 διδοντικά οξαλικά, 3 H_2O), ενώ στα εξαεφυδατωμένα $AE = 8$ με δωδεκαεδρική γεωμετρία (3 διδοντικά οξαλικά, 2 H_2O).

β-δικετονάτο σύμπλοκα

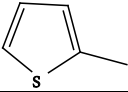
Υπάρχουν πολλά σύμπλοκα αυτού του τύπου που χωρίζονται σε τρεις γενικές κατηγορίες: ουδέτερα $\text{M}(\text{RCOCHCOR})_3$, ενώσεις προσθήκης $\text{M}(\text{RCOCHCOR})_3\text{L}_n$ ($n = 1, 2$), και ανιονικά σύμπλοκα $\text{M}(\text{RCOCHCOR})_4^-$. Το ενδιαφέρον των επιστημόνων σε αυτά προσελκύεται από την πιθανή τους χρήση ως αντιδραστήρια μετατόπισης στο NMR και εξαιτίας της πτητικότητάς τους που επιτρέπει τον διαχωρισμό τους με αέρια χρωματογραφία και την χρήση τους ως πρόδρομες ενώσεις για κατασκευή υλικών.

Τυπικές παρασκευές περιλαμβάνουν τις αντιδράσεις:



Τα προϊόντα μπορούν να ανακρυσταλλωθούν από διαλύτες όπως η αιθανόλη και μερικές φορές ακόμα και από υδρογονάνθρακες, πολλές από αυτές μπορούν να εξαχνωθούν.

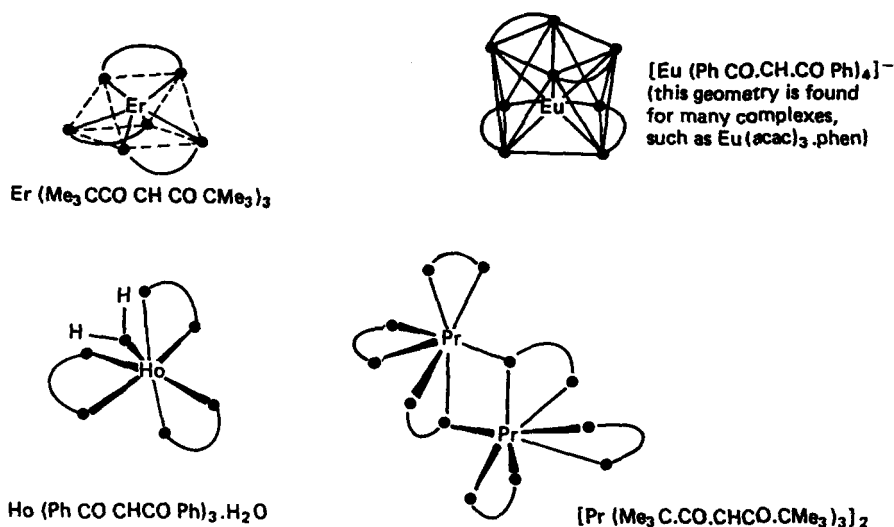
Πίνακας 8. Δικετονικοί υποκαταστάτες $\text{R}_1\text{COCHCOR}_2$

R_1	R_2	Όνομα	Συμβολισμός
CH_3	CH_3	Ακετυλακετόνη	acac
CH_3	CF_3	Τριφθόροακετυλακετόνη	tfac
CF_3	CF_3	Εξαφθόροακετυλακετόνη	hfac
Me_3C	Me_3C	Διπιβαλυμεθάνιο	dpm
		Τετραμεθυλεπτανοδιόνη	tmhd
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$	Me_3C	1,1,1,2,2,3,3—επταφθορο-7,7-διμεθυλ-οκτανοδιόνη	fod
	CF_3	2-θειοφαινυλτριφθοροακετόνη	tta

Διαφορετικά από τα μέταλλα μετάπτωσης, τα οποία σχηματίζουν οκταεδρικά σύμπλοκα του τύπου $\text{M}(\text{acac})_3$, τα δικετονάτο σύμπλοκα των λανθανιδίων είναι σπάνια εξαενταγμένα. Έτσι τα $\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Y}$) είναι όλα οκταενταγμένα ενώ το $\text{Y}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})$ είναι επταενταγμένο. Τα μόρια νερού είναι ισχυρά συνδεδεμένα στο μέταλλο και τα σύμπλοκα διασπώνται με θέρμανση. Όταν η αφυδάτωση γίνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παράγονται τα $\text{Ln}(\text{acac})_3$ που είναι πολυμερή. Μπορούν να απομονωθούν και ενώσεις προσθήκης με άλλες βάσεις κατά Lewis, όπως τα επταενταγμένα $\text{Ln}(\text{acac})_3\text{Ph}_3\text{PO}$ και τα οκταενταγμένα $\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{phen})$.

Τα σύμπλοκα της 2-θειοφαινυλτριφθοροακετόνης $\text{Ln}(\text{tta})_3$ ενέχονται στην εκχύλιση των λανθανιδίων. Σχηματίζονται οκταενταγμένα σύμπλοκα του τύπου $\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Στην πορεία της εκχύλισης εμφανίζεται μια συνεργατική βελτίωση της απόδοσης παρουσία

φωσφοξειδίων ή οργανικών φωσφορικών, αναμφισβήτητα εξαιτίας του σχηματισμού οκταενταγμένων ενώσεων προσθήκης, όπως έχει αποδειχθεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων X για την περίπτωση του $\text{Nd}(\text{tta})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$. Τα φθοριωμένα χηλικά σύμπλοκα, όπως τα $\text{Nd}(\text{tfac})_3$ και $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ παρασκευάζονται αρχικά εφυδατωμένα, αλλά η αφυδάτωση υπό κενό των εξαφθοροακετυλακετονάτο οδηγεί στον σχηματισμό των ευαίσθητων στην υγρασία $\text{Ln}(\text{hfac})_3$. Αυτά μπορούν να σχηματίσουν θερμικά σταθερές ενώσεις προσθήκης του τύπου $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{Bu}_3\text{PO})_2$ οι οποίες μπορούν να διαχωριστούν με αέρια χρωματογραφία. Τα χηλικά σύμπλοκα $\text{Ln}(\text{fod})_3$ είναι ακόμα πιο πτητικά. Σε διάλυμα εφυδατώνονται στα $\text{Ln}(\text{fod})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Το $\text{Pr}(\text{fod})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ έχει μια ασυνήθιστη οκταενταγμένη διμερή δομή $[\text{Pr}_2(\text{fod})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ενώ το $\text{Lu}(\text{fod})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ είναι επταενταγμένο. Σχηματίζουν και αυτά ενώσεις προσθήκης του τύπου $\text{Ln}(\text{fod})_3 \cdot \text{L}$.



Σχήμα 26. Οι δομές των συμπλόκων των λανθανιδίων με β-δικετονάτο υποκαταστάτες.

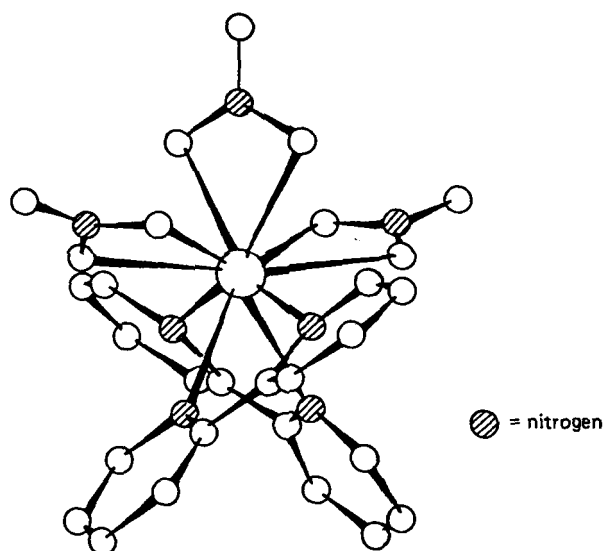
Η ικανότητα να σχηματίζουν ενώσεις προσθήκης τα σύμπλοκα του fod οδηγεί ίσως στη πιο σημαντική τους εφαρμογή, ως αντιδραστήρια μετατόπισης. Το ίδιο συμβαίνει και για τα $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ που είναι διαλυτά σε υδρογονάνθρακες. Τα άνυδρα σύμπλοκα είναι διμερή (επταενταγμένα) για τα ελαφρά λανθανίδια ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) και εξαενταγμένα μονομερή για τα βαρύτερα μέλη της σειράς. Όλα τα σύμπλοκα είναι πτητικά και εξαχνώνονται υπό κενό στους $100 - 200^\circ\text{C}$, αλλά τα σύμπλοκα των βαρύτερων λανθανιδίων είναι περισσότερο πτητικά. Προφανώς τα μικρότερα λανθανίδια προστατεύονται καλύτερα και τα σύμπλοκά τους έχουν στη στερεά κατάσταση μειωμένες διαμοριακές δυνάμεις. Τα σύμπλοκα του dpm σχηματίζουν επταενταγμένα εφυδατωμένα συστήματα $\text{Ln}(\text{dpm})_3(\text{H}_2\text{O})$ και έχουν απομονωθεί παρόμοιες ενώσεις προσθήκης $\text{Ln}(\text{dpm})_3\text{L}$ για μεγάλη σειρά υποκαταστατών όπως $\text{L} = \text{py}$, Ph_3PO , phen, bpy.

11.3 Σύμπλοκα με υποκαταστάτες που έχουν άτομα δότες άζωτο

Τα πιο καλά χαρακτηρισμένα σύμπλοκα είναι αυτά με χηλικούς υποκαταστάτες, τους διδοντικούς 2,2'-διπυριδίλιο, 1,10-φαινανθρολίνη, 1,8-ναφθυλπυριδίνη και τον τριδοντικό 2,2',6,2''-τριπυριδίλιο. Ακόμα και αυτά όμως πρέπει να παρασκευαστούν σε σχετικά μη πολικούς διαλύτες, όπως η αιθανόλη.

Τα απομονωμένα σύμπλοκα περιλαμβάνουν τα $\text{M}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{bpy}$, phen, $\text{M} = \text{La} - \text{Lu}$), $\text{MCl}_3(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{La} - \text{Nd}$, $n = 1$, $\text{M} = \text{Eu} - \text{Lu}$, $n = 0$), $\text{La}(\text{phen})_4(\text{ClO}_4)_3$, $\text{M}(\text{phen})_3(\text{NCS})_3$ ($\text{M} = \text{La} - \text{Lu}$) και $\text{Yb}(\text{phen})_2(\text{NCS})_3$ και $\text{M}(\text{naphthy})_n(\text{ClO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{La} - \text{Pr}$, $n = 6$, $\text{M} = \text{Nd} - \text{Eu}$, $n = 5$). Σχετικά περιορισμένα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X δείχνουν

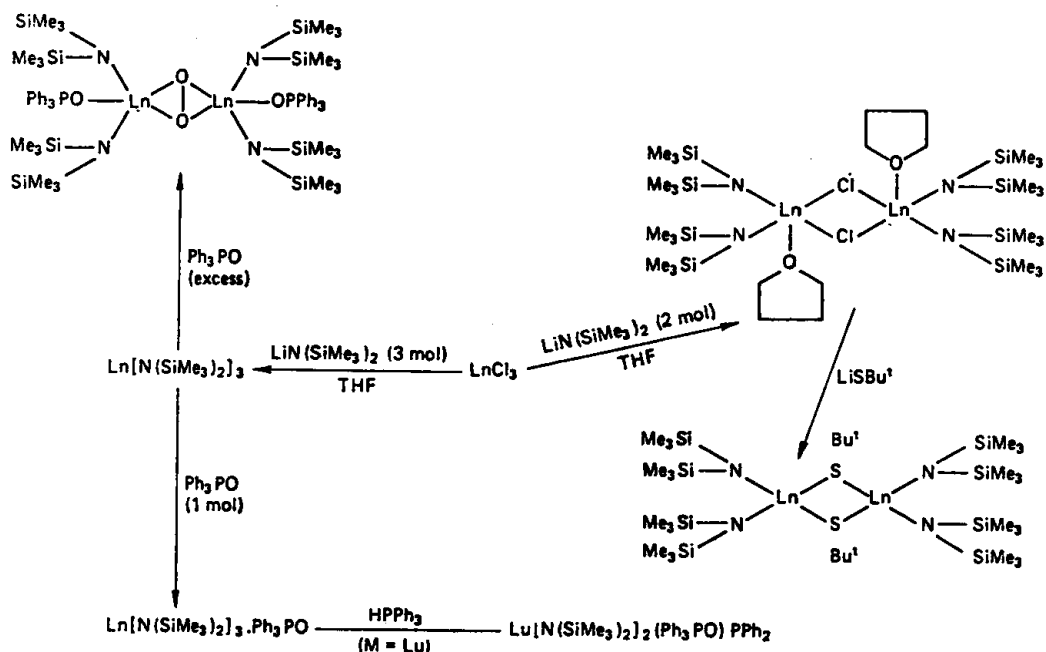
AE = 10 για το $\text{La}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3$ και AE = 12 για το κατιόν $\text{Pr}(\text{naphthy})_6^{3+}$. Φαίνονται κάποιες τάσεις για μείωση του AE κατά μήκος της σειράς και αύξηση του AE για τους υποκαταστάτες με μικρή γωνία χήλισης. AE = 9 βρέθηκε για τα σύμπλοκα $[\text{M}(\text{terpy})_3](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Lu}$) αλλά όταν υπάρχει νερό στο σύστημα της αντίδρασης και εντάξιμα αντισταθμιστικά ανιόντα απομονώνονται διαφορετικά σύμπλοκα, όπως το $[\text{PrCl}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



Σχήμα 27. Η δομή του $\text{La}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3$.

Αλκυλαμιδικά σύμπλοκα

Η αντίδραση των άνυδρων χλωριούχων λανθανιδίων με $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ σε THF παράγει τα τριενταγμένα σύμπλοκα $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$). Παρόλο που αυτά τα σύμπλοκα είναι πολύ ευαίσθητα στην υγρασία, είναι πτητικά (εξαχνώνονται υπό κενό στους 100°C (10^{-4} mmHg)), διαλύονται σε πεντάνιο και έχουν πυραμιδικές δομές όπως η ανάλογη ένωση του Sc). Σχηματίζουν τετραενταγμένες ενώσεις προσθήκης με Ph_3PO , ενώ όταν χρησιμοποιείται



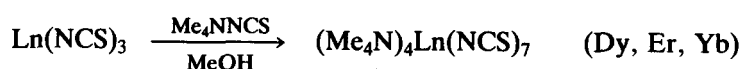
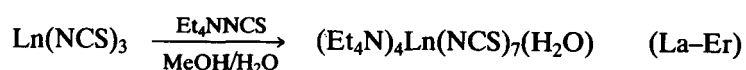
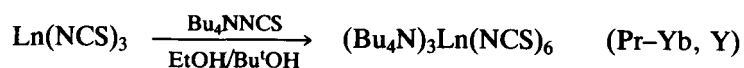
Σχήμα 28. Μερικά από τα δις(τριμεθυλσιλνυλ) αμιδικά σύμπλοκα των λανθανιδίων.

περίσσεια τριφαινυλφωσφοξειδίου σχηματίζονται ασυνήθιστα υπερόξο σωματίδια. Τα γεφυρωμένα από χλώρο υποκαταστάτες διμερή σύμπλοκα $\text{LuCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ είναι χρήσιμες πρόδρομες ενώσεις κυρίως για ενώσεις με μερκαπτάνες. (σχήμα 28)

Τα αντίστοιχα δισοπροπυλαμιδικά σύμπλοκα $\text{Ln}[\text{N}(\text{CHMe}_2)]_3$ είναι επίσης πυραμιδικά, αλλά με λιγότερο ογκώδεις υποκαταστάτες σχηματίζουν εύκολα ενώσεις προσθήκης όπως το $\text{Nd}[\text{N}(\text{CHMe}_2)]_3(\text{THF})$.

Θειοκυανάτο σύμπλοκα

Όπως θα αναμενόταν για σκληρά οξέα, τα λανθανίδια συμπλέκονται με το N της ομάδας NCS^- . Η στοιχειομετρία των ανιονικών συμπλόκων εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής τους.

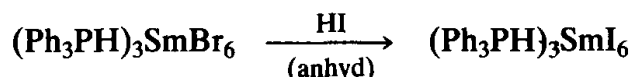
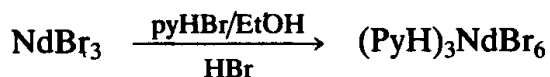
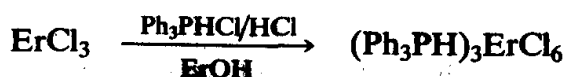


Το $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Er}(\text{NCS})_6$ περιέχει οκταεδρικά ενταγμένο Er, τα ιόντα $\text{Ln}(\text{NCS})_7(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Er}$) περιέχουν την αρκετά σπάνια κυβική ένταξη του μετάλλου, και τα $\text{Ln}(\text{NCS})_7^{4-}$ έχουν παραμορφωμένη πενταγωνική διπυραμιδική δομή.

11.4 Σύμπλοκα με αλογόνο υποκαταστάτες

Τα φθοριούχα σύμπλοκα παρασκευάζονται συνήθως με μεθόδους σύντηξης. Τα NaLnF_4 εμφανίζονται με δυο φάσεις, τη φάση χαμηλής θερμοκρασίας που έχει τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία γύρω από τα λανθανίδια ενώ η φάση της υψηλής θερμοκρασίας εμφανίζει την οκταενταγμένη δομή του φθορίτη. Με μεγαλύτερα αλκάλια μπορούν να παρασκευαστούν και σύμπλοκα του τύπου M_3LnF_6 .

Έχει παρασκευαστεί επίσης μια σειρά από υγροσκοπικά σύμπλοκα που περιέχουν τα ιόντα LnX_6^{3-} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):



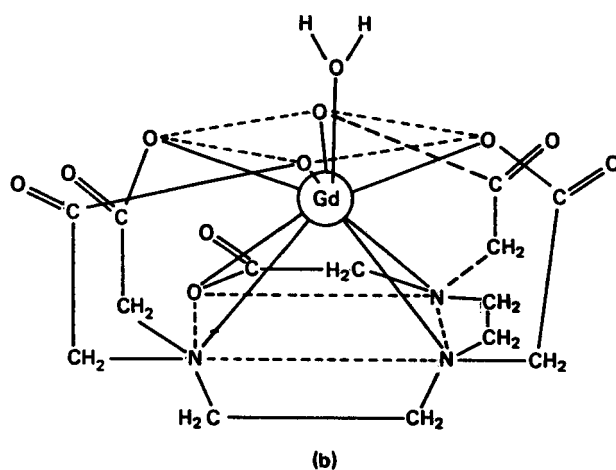
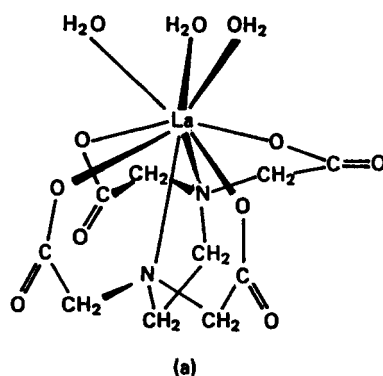
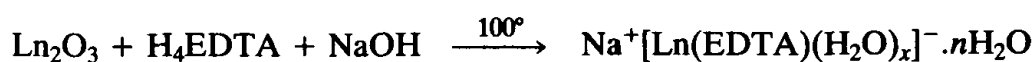
Τα ιωδιδια είναι ιδιαίτερα ασταθή. Όλα αυτά τα σύμπλοκα είναι σπάνια παραδείγματα οκταεδρικής ένταξης και έχουν μελετηθεί για τις ιδιαίτερα ασθενείς μεταπτώσεις στα ηλεκτρονιακά φάσματα. Έχουν παρασκευαστεί και άλλα σύμπλοκα με σύντηξη όπως το $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ με δομή ελπασολίτη και ποικιλία στοιχειομετρικών αναλογιών. Ο $\text{AE} = 6$ αποτελεί κανόνα όπως για παράδειγμα στο Cs_2DyCl_5 (οκτάεδρα που μοιράζονται δύο cis κορυφές) και τα $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{I}_9$ και $\text{Cs}_2\text{Ln}_2\text{Br}_9$.

11.5 Σύμπλοκα με υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα δότες θείου.

Αυτά παρασκευάζονται κυρίως από χηλικούς υποκαταστάτες και είναι ουδέτερα με $AE = 6$ και ανιονικά με $AE = 8$. Τα $M[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$ έχουν τριγωνικές πρισματικές δομές αλλά τα οκταενταγμένα έχουν ποικιλία δομών. Έτσι τα $Er[(S_2P(OEt)_2)_4]^-$ και $Eu(S_2CNET_2)_4^-$ είναι δωδεκαεδρικά, το $Pr(S_2PMe_2)_4^-$ είναι τετραγωνικό αντίπρισμα και το $La(S_2P(OEt)_2)_3(Ph_3PO)_2$ είναι παραμορφωμένο τετραγωνικό αντίπρισμα. Με το νεοδύμο και τα βαρύτερα λανθανίδια δεν παράγονται αντίστοιχα σύμπλοκα με το τελευταίο αλλά τα επταενταγμένα κατιονικά $(Ln\{S_2P(OEt)_2\}_2(OPPh_3)_3)^+$ ($M = Nd - Lu$).

11.6 Σύμπλοκα με το EDTA και ανάλογους υποκαταστάτες.

Τα σύμπλοκα με τύπο $M^+[Ln(EDTA)(H_2O)_x]^- \cdot nH_2O$ μπορούν να παρασκευαστούν άμεσα από την αντίδραση:



Σχήμα 29. a) Το 9-ενταγμενο σύμπλοκο $La(EDTA)(H_2O)_3^-$, και b) Το 9-ενταγμενο σύμπλοκο $Gd(DTPA)(H_2O)_2^{2-}$.

Παρουσιάζουν τη λανθανιδική συστολή καθώς το 9-ενταγμένο ιόν $[Ln(EDTA)(H_2O)_3]^-$ σχηματίζεται για τα $La - Dy$, και το $[Ln(EDTA)(H_2O)_2]^-$ (8-ενταγμένο) σχηματίζεται για τα Er και Yb . (Σχήμα 29) Ο διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικός υποκαταστάτης μπορεί να είναι

οκταδοντικός και το σύμπλοκο $Gd(DTPA)(H_2O)^{2-}$ είναι εννεαενταγμένο με επιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία.

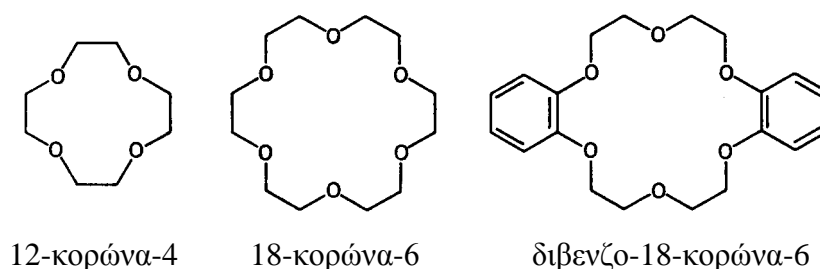
Υπάρχει σημαντικό ενδιαφέρον για σύμπλοκα όπως το $Gd(DTPA)(H_2O)^{2-}$ ως αντιδραστήρια αντίθεσης στη μαγνητική τομογραφία, γιατί βοηθούν τον *in vivo* χαρακτηρισμό κυττάρων. Τα σήματα του πρωτονίου στο NMR προέρχονται κυρίως από τα πρωτόνια του νερού και ισχυρά παραμαγνητικά κέντρα μειώνουν τους χρόνους αποδιέγερσης και ενισχύουν τα σήματα. Η χρήση του χηλικού υποκαταστάτη DTPA οδηγεί στο σχηματισμό πολύ σταθερών συμπλόκων ($K \sim 22$) με χαμηλή τοξικότητα, που απομακρύνονται ολόκληρα από τα νεφρά (το αντίστοιχο σύμπλοκο έχει $\log K \sim 17$ και είναι αρκετά τοξικό). Οι κλινικές δοκιμές για αυτό το σύμπλοκο έχουν δείξει ότι είναι ιδιαίτερο λειτουργικό στην ανίχνευση όγκων στον εγκέφαλο. Αρκετά άλλα σύμπλοκα είναι υπό έρευνα.

11.7 Σύμπλοκα με μακροκυκλικούς υποκαταστάτες

Κορωνοειδείς αιθέρες

Πρόσφατα έχει παρασκευαστεί μεγάλος αριθμός συμπλόκων με τέτοιους υποκαταστάτες, από την αντίδραση του κορωνοειδούς αιθέρα με κάποιο λανθανιδικό άλας σε μη υδατικούς διαλύτες όπως το ακετονιτρίλιο. Στις περισσότερες περιπτώσεις το λανθανίδιο είναι ενταγμένο στα άτομα δότες (συνήθως O) του κορωνοειδούς δακτυλίου εκτός των περιπτώσεων που το λανθανιδικό σύμπλοκο είναι συνδεδεμένο με δεσμούς υδρογόνου με τον αιθέρα έτσι ώστε να μην υπάρχει άμεσα δεσμός λανθανιδίου – αιθέρα.

Οι αριθμοί ένταξης σε αυτά τα σύμπλοκα είναι συνήθως μεγάλοι και σε περιπτώσεις που έχουμε νιτράτο σύμπλοκα, ο ανιονικός υποκαταστάτης είναι αυστηρά χηλικός.



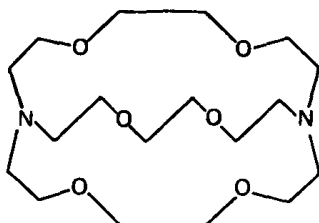
Σχήμα 30

Τυπικά παραδείγματα αποτελούν τα σύμπλοκα: $M(18\text{-κορώνα-6})(NO_3)_3$ ($M = La, Nd, AE = 12$), $M(12\text{-κορώνα-4})(NO_3)_3$ ($M = Nd - Lu, AE = 10$), $Eu(15\text{-κορώνα-5})(NO_3)_3$ ($AE = 9$). Το σύμπλοκο $ErCl_3 \cdot 5H_2O \cdot 12\text{-κορώνα-4}$ είναι στην πραγματικότητα το $[Er(12\text{-κορώνα-4})(H_2O)_5]^{3+}(Cl)_3$ $AE = 9$. Πάντως το σύμπλοκο $YCl_3 \cdot 8H_2O \cdot 15\text{-κορώνα-5}$ είναι στην πραγματικότητα $[Y(H_2O)_8]^{3+}(Cl)_3 \cdot 15\text{-κορώνα-5}$ με το αιθερικό μόριο να συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου στο κατιόν, γεγονός που οφείλεται στο μικρό μέγεθος του κατιόντος του υτρίου. Παρόμοιοι στερεοχημικοί παράγοντες μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι μόνο τα μεγάλα κατιόντα μπορούν να σχηματίσουν σταθερά σύμπλοκα με τον μεγάλο υποκαταστάτη 18-κορώνα-6.

Πολλές φορές, ανάλογα με την στοιχειομετρία της αντίδρασης, μπορούν να απομονωθούν περισσότερα από ένα σύμπλοκα. Έτσι εκτός από το 1:1 σύμπλοκο του 18-κορώνα-6 με το νιτρικό νεοδύμιο, παράγεται και το $Nd(NO_3)_3 \cdot (18\text{-κορώνα-6})_{0.75}$, το οποίο στην πραγματικότητα είναι το $[Nd(18\text{-κορώνα-6})(NO_3)_2]_3[Nd(NO_3)_6]$ με AE 'ς 10 και 12 για τα δύο μεταλλοκατιόντα. Στο σχήμα 30 παρουσιάζονται μερικοί συνηθισμένοι υποκαταστάτες.

Κρυπτάνια

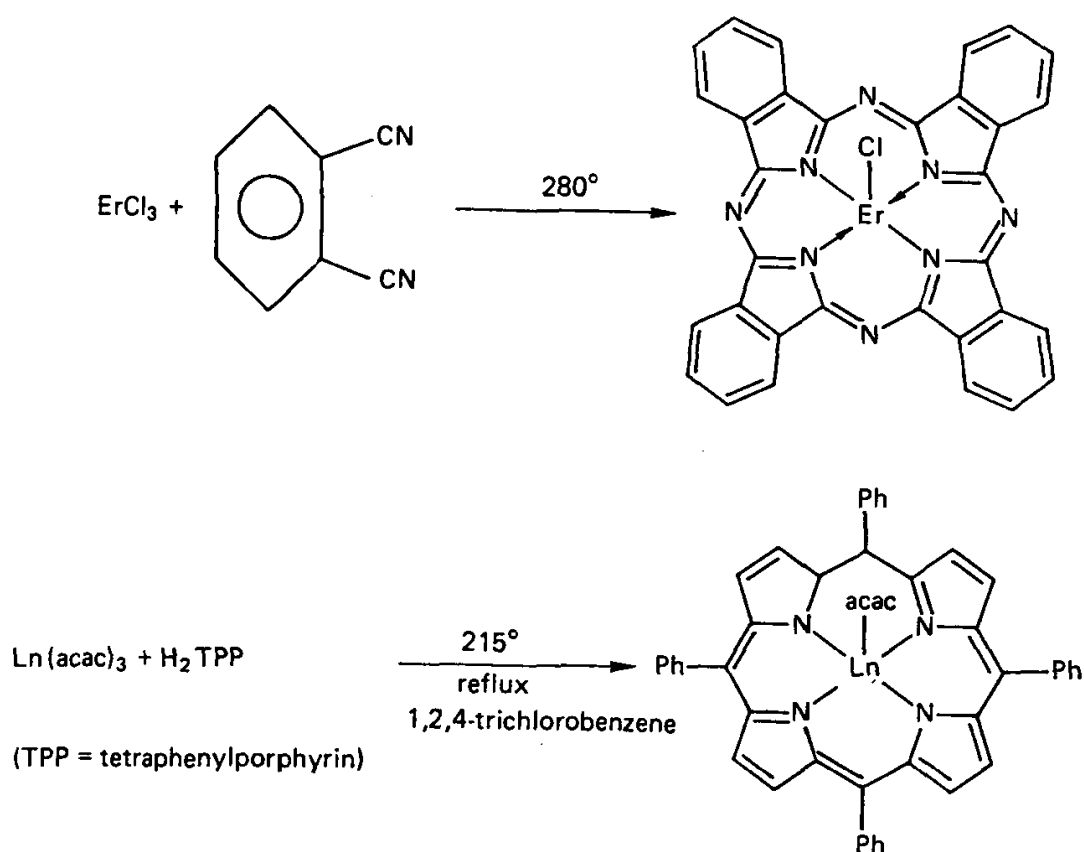
Αυτά διαφέρουν από τους κορονοειδείς αιθέρους στο ότι μπορούν να εγκλωβίσουν τα λανθανίδια. Τυπικό παράδειγμα αυτών των υποκαταστατών αποτελεί το 2,2,2-κρυπτάνιο που παρουσιάζεται στο σχήμα 31. Ο υποκαταστάτης είναι δυνητικά οκταδοντικός και έτσι στο σύμπλοκο $[\text{La}(\text{NO}_3)_2(2,2,2\text{-κρυπτάνιο})]_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6]$ τα άτομα λανθανίου και στο ανιόν και στο κατιόν είναι δωδεκαενταγμένα.



Σχήμα 31

Πορφυρίνες και φθαλοκυανίνες

Αυτά τα σύμπλοκα παρασκευάζονται συνήθως σύμφωνα με τις πορείες που παρουσιάζονται στο σχήμα 32.



Σχήμα 32

12. Μερικές εφαρμογές των λανθανιδίων στη φασματοσκοπία NMR.

Τα τελευταία 25 χρόνια υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τη χρήση των παραμαγνητικών κατιόντων των λανθανιδίων στην απλοποίηση και κατανόηση των NMR φασμάτων διαφόρων οργανικών μορίων και στη διαλεύκανση των δομών τους.

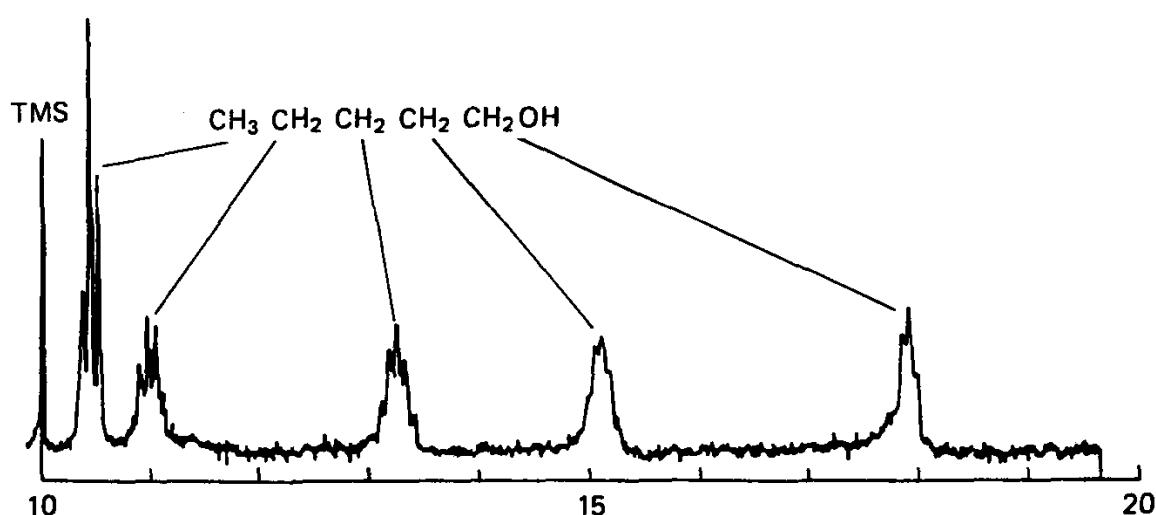
12.1 Λανθανιδικά αντιδραστήρια μετατόπισης (LSRs)

Αυτά συνήθως είναι ενώσεις των λανθανιδίων οι οποίες, όταν προστεθούν σε κάποιο διάλυμα μιας οργανικής ένωσης (όπως π.χ. αλκοόλη ή αμίνη) προκαλούν διεύρυνση της περιοχής όπου εμφανίζονται τα σήματα των πρωτονίων της στο NMR. Τα LSRs μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην μετατόπιση των σημάτων και άλλων πυρήνων. Οι περισσότερες αναφορές επικεντρώνονται σε εξαενταγμένα β-δικετονάτο σύμπλοκα των λανθανιδίων με ογκώδεις υποκαταστάτες όπως τα $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Pr}$ για παράδειγμα).

Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που συνεισφέρουν σ' αυτές τις ενώσεις και δρουν ως αντιδραστήρια μετατόπισης:

- α) είναι παραμαγνητικές
- β) δρουν ως οξέα κατά Lewis
- γ) έχουν κενές θέσεις ένταξης για βάσεις κατά Lewis
- δ) τα λανθανίδια υιοθετούν ΑΕ'ς μεγαλύτερους από 6
- ε) είναι διαλυτά σε μη πολικούς NMR διαλύτες όπως ο τετραχλωράνθρακας.

Έτσι η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας ενός από αυτά τα σύμπλοκα που αναφέρθηκαν παραπάνω σε ένα διάλυμα, ας πούμε πεντανόλης, μπορεί να απλοποιήσει το αρχικό $^1\text{H-NMR}$ φάσμα σε ένα πρώτης τάξης φάσμα χωρίς πρακτική επίδραση πάνω στις σταθερές σύζευξης (Σχήμα 33). Η ένωση του ευρωπαϊού μετατοπίζει τους συντονισμούς προς υψηλότερα πεδία ενώ η ένωση του πρασεοδυμίου προς χαμηλότερα. Το φαινόμενο είναι μεγαλύτερο για τα πρωτόνια που βρίσκονται κοντύτερα στο άτομο δότη του οργανικού μορίου.



Σχήμα 33. Το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα (100 MHz) της n-πεντανόλης (0.22 M) παρουσία $\text{Pr}(\text{tmhd})_3$ (0.053M) σε διάλυμα τετραχλωράνθρακα.

Οι μετατοπίσεις (συχνά ονομάζονται LIS, Lanthanide Induced Shifts) που παράγονται από τα LSRs οφείλονται κυρίως σε ψευδοεπαφές (μέσω χώρου) περισσότερο από πραγματικές επαφές (απεντοπισμός της ασύζευκτης πυκνότητας σπιν από το μέταλλο στο οργανικό μόριο) αλλά είναι αναγκαίο να διαχωρίσουμε τις συνεισφορές σε κάθε περίπτωση. (Σε ιδανικές περιπτώσεις αυτό μπορεί να γίνει βρίσκοντας τη μετατόπιση που προκαλείται από την ένωση του γαδολινίου που είναι αποκλειστικά επαφής και στη πραγματικότητα η διεύρυνση των κορυφών μπορεί να είναι τόσο μεγάλη που να μη παρατηρούνται καθόλου.)

Η μετατόπιση ψευδοεπαφής LIS_{pc} ($\Delta H/H$) για οποιονδήποτε πυρήνα μπορεί να συσχετιστεί με τη γεωμετρία του μορίου από τη σχέση

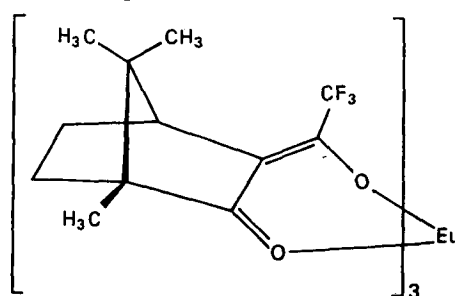
$$LIS_{pc} = \frac{K(3\cos^2\theta - 1)}{r^3}$$

όπου το K είναι σταθερά, θ η γωνία που σχετίζεται το πρωτόνιο με τον άξονα συμμετρίας του μορίου (πολική συντεταγμένη) και r είναι η απόσταση πρωτονίου λανθανιδίου.

Η εξίσωση δέχεται αξονική συμμετρία για την ένωση προσθήκης που σχηματίζεται από το LSR και την ένωση υπό μελέτη. Αυτό βέβαια δεν είναι αποδεκτό σε στατικούς κρυσταλλογραφικούς όρους αλλά γενικά ισχύει σε διάλυμα εξαιτίας της ευκινησίας (ταχεία περιστροφή γύρω από το δεσμό Ln – O σε διάλυμα). Δέχεται ακόμα την παρουσία μόνο μιας ένωσης προσθήκης σε διάλυμα. Παρ' όλο που φαίνεται ότι οι 1:1 ενώσεις προσθήκης επικρατούν σε διάλυμα, στην στερεά κατάσταση έχουν απομονωθεί και οι 1:1 και οι 1:2 ενώσεις προσθήκης.

Μερικά μόρια που δεν σχηματίζουν ενώσεις προσθήκης με τα τρις(β-δικετονάτο) σύμπλοκα των λανθανιδίων μπορούν να μελετηθούν σε διάλυμα με τη βοήθεια διπυρηνικών συστημάτων του τύπου $Ag^+Ln(fod)_4^-$ ($Ln = Pr, Yb$), στα οποία ο άργυρος συμπλέκεται με τη μαλακή βάση και κατόπιν σχηματίζει ιονικό ζεύγος με το $Ln(fod)_4^-$ έτσι ώστε να μετατοπίζονται οι συντονισμοί του οργανικού μορίου. Αυτό έχει χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση μιγμάτων ξυλενίων με άλλα αρένια και μιγμάτων cis- και trans- αλκενίων.

Μια άλλη τροποποίηση είναι το χειρικό αντιδραστήριο μετατόπισης όπως το υποκατεστημένο παράγωγο τηςκαμφοράς (Σχήμα 34) το οποίο θα συνδεθεί στο ένα εναντιομερές με διαφορετικό τρόπο από ότι στο άλλο –είτε πιο ισχυρά, είτε με διαφορετική γεωμετρία- μετατοπίζοντας έτσι τους συντονισμούς ενός ισομερούς περισσότερο από του άλλου. Προφανώς καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται όταν ο χειρικός άνθρακας βρίσκεται κοντά στο άτομο δότη.

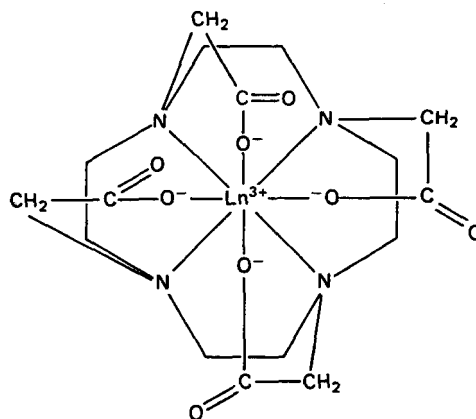


Σχήμα 34. Το χειρικό αντιδραστήριο μετατόπισης $Eu(\text{facam})_3$.

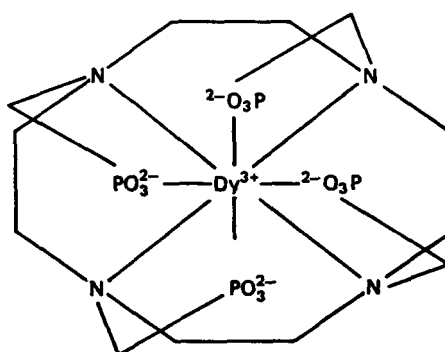
Αντιδραστήρια μετατόπισης σε υδατικό διάλυμα.

Η αδιαλυτότητα των β-δικετονάτο συμπλόκων σε νερό οδήγησε στη χρήση ιονικών αλάτων των λανθανιδίων (όπως τα χλωριούχα και τα νιτρικά) ως αντιδραστήρια μετατόπισης. Βέβαια τα απλά άλατα των λανθανιδίων τείνουν να καταβυθίζονται σε ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα. Έτσι για χρήση σε $pH > 5$ χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα όπως τα $[Ln(EDTA)(H_2O)_3]^-$ που είναι σταθερά σε $pH = 6-7$ αλλά έχουν κενές θέσεις προς ένταξη.

Μελετήθηκαν μόρια όπως η αδενοσίνη και η μονοφωσφορική κυτοσίνη. Ως ανιόντα, προφανώς τείνουν να συσχετίζονται με κατιόντα, και έτσι παραμαγνητικά σύμπλοκα όπως τα $\text{Ln}(\text{hpda})_3^{3-}$ (hpda = 4-υδροξυπικολινικό οξύ) ή $\text{Ln}(\text{DOTA})^-$ (Σχήμα 35) παράγουν μετατοπίσεις στα NMR φάσματα ιόντων όπως τα: $^{23}\text{Na}^+$, $^{24}\text{Mg}^{2+}$, $^{39}\text{K}^+$, $^{87}\text{Rb}^+$, $^{14}\text{NH}_4^+$ και $^2\text{H}^+$. Αφού τα κύτταρα και οι ιστοί περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις Na^+ και K^+ , έχουμε εφαρμογές σε μελέτες in vivo- το σύμπλοκο $\text{Dy}(\text{DOTP})^{5-}$ (Σχήμα 36) χρησιμοποιήθηκε για μελέτες το ^{23}Na σε καρδιές ζωντανών ποντικών.



Σχήμα 35. $\text{Ln}(\text{DOTA})^-$



Σχήμα 36. $\text{Dy}(\text{DOTP})^{5-}$

Η ικανότητα των λανθανιδίων να αντικαθιστούν ιόντα όπως το Ca^{2+} σημαίνει ότι έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν στη μελέτη μεταλλο-πρωτεϊνών, αλλά υπάρχουν προβλήματα που σχετίζονται με αλληλοεπικάλυψη συντονισμών, φτωχή διακριτική ικανότητα καθώς και την πιθανότητα σύνδεσης σε περισσότερες από μία περιοχές της πρωτεΐνης.

Μαγνητική Τομογραφία

Η χρήση του γαδολινίου σε αυτό το πεδίο έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 11.6. Οι μαγνητικοί τομογράφοι είναι πρακτικά φασματόμετρα παλμικού FT NMR που χρησιμοποιούν πηνία κλίσης πεδίου για να δημιουργήσουν διαφορετικά πεδία σε πολλά σημεία σε ένα δεδομένο κομμάτι δείγματος ιστού, δίνοντας έτσι συντονισμούς με ελαφρώς διαφορετικές συχνότητες για κάθε σημείο. Η επεξεργασία των δεδομένων με H/Y παράγει την ψηφιακή εικόνα. Επί του παρόντος, λαμβάνονται φάσματα για τα πρωτόνια του νερού και ο ρόλος του γαδολινίου είναι να ενισχύσει το σήμα μειώνοντας τους χρόνους αποδιέγερσης. Για τις μελέτες in vivo χρησιμοποιείται συμπλοκοποιημένο Gd^{3+} γιατί το ελεύθερο είναι αρκετά τοξικό.

13. Ασυνήθιστες οξειδωτικές βαθμίδες

13.1 H +4 βαθμίδα

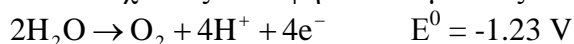
Πέντε λανθανίδια υιοθετούν αυτή την οξειδωτική βαθμίδα. Από αυτά το νεοδύμιο και το δυσπρόσιο σχηματίζουν μόνο φθοριούχα σύμπλοκα στη στερεά κατάσταση. Το πρασεοδύμιο και το τέρβιο εκτός από τα φθοριούχα άλατα σχηματίζουν και τα διοξειδία. Μόνο το σέριο σχηματίζει υδατοδιαλυτές σύμπλοκες ενώσεις στην +4 οξειδωτική κατάσταση.

13.2 Σέριο(IV)

Από τις δυαδικές ενώσεις, το CeO₂ (δομή φθορίτη, λευκό όταν είναι στοιχειομετρικό, συνήθως κίτρινο) μπορεί να παρασκευαστεί με καύση του σερίου, ή θέρμανση των οξυ – αλάτων ή του υδροξειδίου στον αέρα. Μια κίτρινη μορφή ένυδρου οξειδίου (ή υδροξειδίου) παρασκευάζεται με καταβύθιση υδατικού Ce⁴⁺ με βάσεις όπως η αμμωνία. Το CeO₂ χρησιμοποιείται σε αυτοκαθαριζόμενους φούρνους. Το CeF₄ μπορεί να παρασκευαστεί με φθορίωση του μετάλλου, του CeF₃ ή του CeCl₃ καθώς και με καταβύθιση.

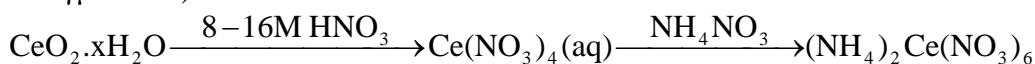
Το CeO₂ διαλύεται με αρκετή δυσκολία σε οξύ για να δώσει διάλυμα Ce⁴⁺. Αυτό το ιόν μοιάζει πολύ με άλλα τετρασθενή ιόντα (όπως τα Zr, Hf, Th) και δίνει εύκολα ιζήματα με F⁻, PO₄³⁻ και IO₃⁻. Εκτός από περιπτώσεις πολύ όξινων διαλυμάτων, υδρολύεται ενώ σε διάλυμα δεν βρίσκεται υπό τη μορφή του εφυδατωμένου συμπλόκου, αλλά άλλων συμπλόκων ανάλογα με τα αντισταθμιστικά ιόντα που είναι παρόντα. Έτσι το δυναμικό αναγωγής του αλλάζει από διάλυμα σε διάλυμα: E⁰(Ce⁴⁺/Ce³⁺): 1.44 V (1M H₂SO₄), 1.6 V (1M HNO₃), 1.7 V (1M HClO₄).

Έχοντας υπ' όψη το δυναμικό οξείδωσης του νερού:



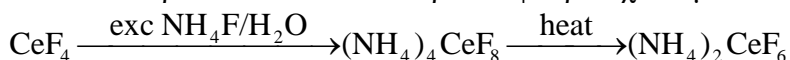
η σταθερότητα του Ce⁴⁺ σε διάλυμα πρέπει να οφείλεται σε κινητικούς παρά σε θερμοδυναμικούς παράγοντες.

Το θεϊκό σέριο και το νιτρικό σέριο μπορούν να παρασκευαστούν ως κρυσταλλικές ενώσεις Ce(SO₄)₂·4H₂O και Ce(NO₃)₄·5H₂O διαλύοντας οξείδιο του σερίου στο κατάλληλο οξύ. Το νιτρικό είναι ισόμορφο με το αντίστοιχο άλας του θορίου, οπότε περιέχει 11-ενταγμένο σέριο. Συνήθως παρασκευάζεται ως πορτοκαλί Ce(NO₃)₆²⁻ (διδοντικά νιτρικά, 12-ενταγμένο Ce):

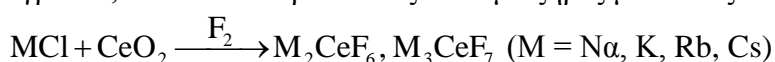


Αυτό χρησιμοποιείται παραδοσιακά ως οξειδωτικό σε ογκομετρήσεις και στην οργανική χημεία. Άλλα ανιονικά σύμπλοκα περιλαμβάνουν το (NH₄)₄Ce(SO₄)₄·2H₂O και το Na₆Ce(CO₃)₅·12H₂O (10-ενταγμένο).

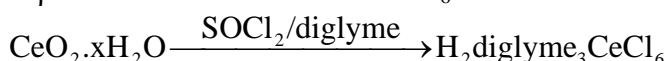
Μπορούν να συντεθούν αρκετά φθοριούχα σύμπλοκα, όπως:

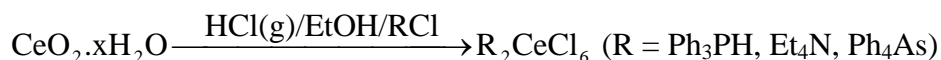


Το CeF₈⁴⁻ είναι παραμορφωμένο τετραγωνικό αντίπρισμα, και παρόμοια γεωμετρία έχει βρεθεί στο CeF₆²⁻ που είναι όμως πολυμερές μιας διάστασης. Το (NH₄)₃CeF₇·H₂O περιέχει ανιόντα Ce₂F₁₄⁶⁻ (οκταενταγμένα, δωδεκαεδρικά). Τα άλατα με αλκάλια είναι ευαίσθητα στην υγρασία, οπότε και παρασκευάζονται με ξηρές μεθόδους:

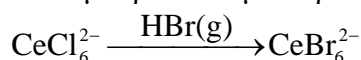


Το CeCl₄ δεν υπάρχει εξ αιτίας της οξειδωτικής ισχύος του Ce(IV), αλλά μπορούν να παρασκευαστούν άλατα του CeCl₆²⁻:

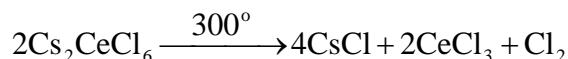




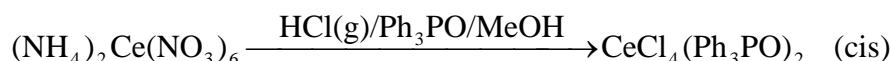
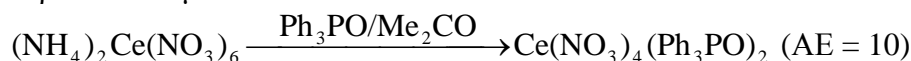
Αυτά μπορούν να μετατραπούν στα βιολετί, ευαίσθητα στην υγρασία, CeBr_6^{2-} :



Όταν θερμαίνονται αυτά τα άλατα το σέριο ανάγεται:



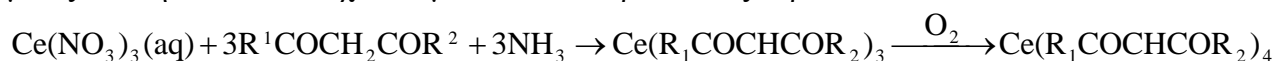
Με διάφορους υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα δότες οξυγόνου παράγονται κίτρινα έως πορτοκαλί σύμπλοκα:



(L = Ph_3AsO , Bu^t_2SO , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$)

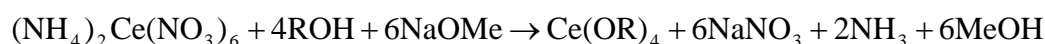
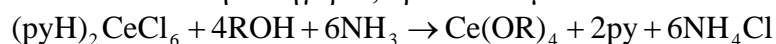
Το $\text{CeCl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_3$ μπορεί να παρασκευαστεί με την τελευταία μέθοδο αλλά είναι πιθανότατα της μορφής $[\text{CeCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_6]^{2+}[\text{CeCl}_6]^{2-}$.

Έχει παρασκευαστεί μια σειρά από β-δικετονάτο σύμπλοκα του Ce(IV) με υποκαταστάτες όπως η ακετυλακετόνη και το διβενζουλιμεθάνιο. Συνήθως παρασκευάζονται με οξείδωση των αντιστοιχών συμπλόκων του τρισθενούς σερίου.



Είναι σκούρα κόκκινα κρυσταλλικά στερεά (AE = 8, τετραγωνικό αντίπρισμα) που διαλύονται σε διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο, το βενζόλιο και έχουν προσελκύσει το εμπορικό ενδιαφέρον ως αντικροτικά πρόσθετα που δεν περιέχουν μόλυβδο.

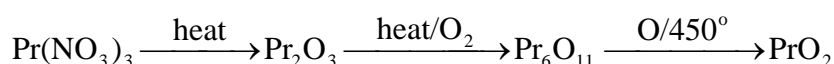
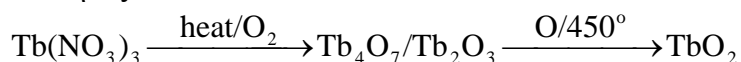
Μια άλλη κατηγορία, πρακτικά ομοιοπολικών ενώσεων είναι τα αλκοξειδία $\text{Ce}(\text{OR})_4$.



Ο αριθμός ένταξης 4 είναι πολύ μικρός για μονομερή, έτσι πολλές από αυτές τις ενώσεις είναι πολυμερείς και μη πτητικές. Το $\text{Ce}(\text{Pr}^i\text{O})_4$ είναι πτητικό υπό κενό στους 200°C . Τα μονομερή περιλαμβάνουν τα $\text{Ce}(\text{OR})_4(\text{THF})_2$ (R = CMe_3 , SiPh_3) ενώ AE = 6 έχει βρεθεί και στο ανιόν $\text{Ce}(\text{OCMe}_3)_6^{2-}$.

13.3 Άλλα μέταλλα

Γενικά, οξειδία υψηλών οξειδωτικών βαθμίδων λαμβάνονται μόνο για το πρασεοδύμιο και το τέρβιο, συνήθως γράφονται Pr_6O_{11} και Tb_4O_7 , αλλά η σύστασή τους εξαρτάται από τις συνθήκες:

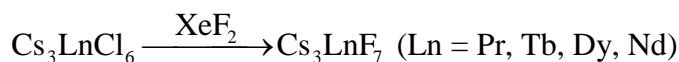


Και τα δύο είναι διαλυτά σε οξέα, αλλά εξαιτίας του μεγαλύτερου δυναμικού $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$ οξειδώνουν τα οξέα και σχηματίζονται διαλύματα των τρισθενών λανθανιδίων.

Τα φθορίδια μπορούν να παρασκευαστούν:



Όπως και με το σέριο, φθόρο σύμπλοκα μπορούν να παρασκευαστούν με ξηρές μεθόδους:



13.4 Η + 2 βαθμίδα

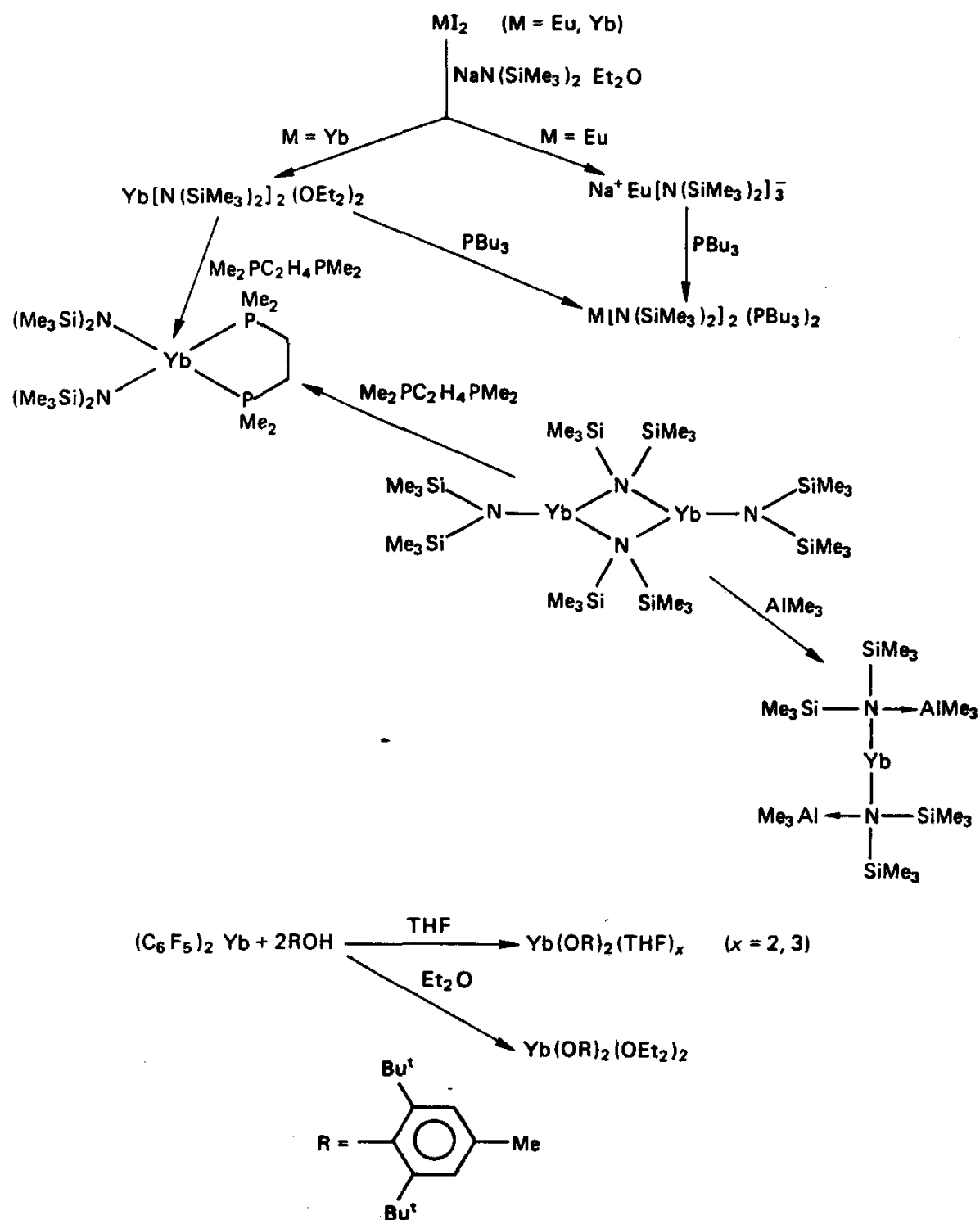
Το ευρώπιο και σε μικρότερη έκταση το σαμάριο και το υτέρβιο σχηματίζουν σχετικά σταθερά σύμπλοκα εφυδατωμένα κατιόντα, αλλά οξειδώνονται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Παρασκευάζονται είτε από ηλεκτρολυτική αναγωγή, είτε από χημική αναγωγή με αμαγάματα αλκαλίων (το Eu^{3+} ανάγεται και από ηπιότερα αναγωγικά μέσα όπως ο Zn). Αρκετά άλλα μέταλλα σχηματίζουν διαλογονίδια (Dy, Tm, Nd) αλλά αυτά οξειδώνονται αμέσως από το νερό. Η σταθερότητα των δισθενών ιόντων αυξάνεται όταν χρησιμοποιούνται μη υδατικοί διαλύτες όπως το THF και το HMPA. Τα συνηθισμένα χρώματά τους είναι: Eu^{2+} : κίτρινο, Sm^{2+} : κόκκινο, Yb^{2+} : πρασινο-κίτρινο, Tm^{2+} : πράσινο, Dy^{2+} : καφέ, Nd^{2+} : κόκκινο.

Τα εφυδατωμένα κατιόντα καταβυθίζονται από διαλύματά τους με ανιόντα όπως ανθρακικά, θειικά, χρωμικά, οξαλικά και υδροξύλια, παρουσιάζοντας παρόμοια συμπεριφορά με τις αλκαλικές γαίες (η ιονική ακτίνα του στροντίου είναι παρόμοια με αυτές των ευρωπίου και σαμαρίου). Τα ανθρακικά έχουν τη δομή του αραγονίτη, τα θειικά τη δομή του θεικού βαρίου, ενώ τα οξαλικά τη δομή του οξαλικού στροντίου. Αυτές οι ενώσεις είναι γενικά σταθερές σε ξηρό αέρα. Παραδοσιακά το Eu διαχωρίζεται από τα άλλα λανθανίδια με αναγωγή με σκόνη ψευδαργύρου και συγκαταβύθιση με προσθήκη BaCl_2 και H_2SO_4 .

Αρκετές δυαδικές ενώσεις αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 9 και πολλά από τα χαλκογενίδια είναι μεγάλου ενδιαφέροντος λόγω των μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Οι ενώσεις με τύπο MX έχουν συνήθως δομή NaCl, και αυτές των Sm, Yb και Eu είναι γνήσιες δισθενείς ενώσεις ενώ οι υπόλοιπες είναι ημιμεταλλικές, $\text{M}^{3+}(\text{X})_2(\text{e}^-)$.

Έχουν γίνει περιορισμένες μελέτες για τις απλές ενώσεις προσθήκης με βάσεις κατά Lewis, όπως σε ενώσεις του τύπου $\text{MCl}_2(\text{THF})_x$ ($\text{M} = \text{Nd}$, $x=2$, $\text{M} = \text{Yb}$, $x = 1$), $\text{SmI}_2(\text{Bu}^i\text{Cn})_2$ (εξαιεταγμένο πολυμερές) και $\text{SmI}_2[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ (που είναι οκταεταγμένο και υπάρχει σε cis και trans ισομερή).

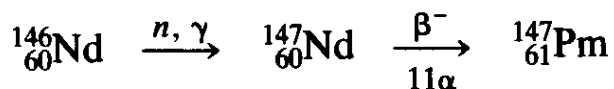
Ανάμεσα στις πιο καλά χαρακτηρισμένες δισθενείς ενώσεις είναι αυτές με ογκώδη αλκυλαμίδια και αλκοξείδια (Σχήμα 37), όπου κυριαρχούν αριθμοί ένταξης 3 και 4. Το τριμεθυλαλούμινο σύμπλοκο του (διστριμεθυλσιλυλαμιδο)υτέρβιου δεν έχει αριθμό ένταξης 2 στην πραγματικότητα, καθώς οι κοντινές αποστάσεις Yb – C υποστηρίζουν τους δεσμούς Yb – N. Ενώ τα $\text{M}(\text{OR})_2(\text{L})_2$ έχουν τετραεδρικές γεωμετρίες, τα $\text{M}(\text{OR})_2(\text{L})_3$ είναι τετραγωνικά πυραμιδικά.



Σχήμα 37. Μερικά αλκυλαμίδια και αλκοξειδια των δισθενών λανθανιδίων

14. Προμήθειο

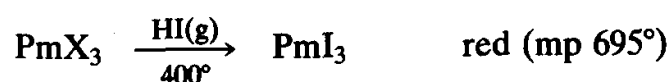
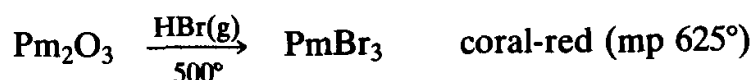
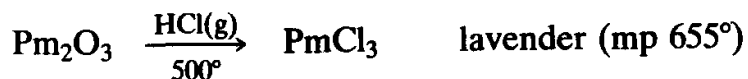
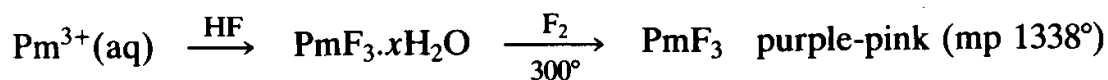
Το 1914 ο Moseley προέβλεψε την ύπαρξη ενός στοιχείου ανάμεσα στο νεοδύμιο και στο σαμάριο. Οι προσπάθειες για την ταυτοποίηση αυτού του στοιχείου στα ορυκτά των λανθανιδίων απέβησαν άκαρπες, αφού και τα 13 ισότοπα του προμηθείου είναι ραδιενεργά και μάλιστα με μικρούς χρόνους ημίσειας ζωής. Οι πρώιμες συνθετικές προσπάθειες περιλάμβαναν ακτινοβόληση του νεοδυμίου με νετρόνια, αλλά έπρεπε να αναπτυχθεί πρώτα η ιοιοανταλλαγή για την απομόνωση του καθαρού μετάλλου.



Το προμήθειο σχηματίζεται και από την αυθόρμητη σχάση του ${}^{238}\text{U}$, οπότε και απομονώνεται από την επεξεργασία των πυρηνικών αποβλήτων των πυρηνικών αντιδραστήρων. Μπορεί να βρεθεί σε μικρές ποσότητες και στα ορυκτά του ουρανίου. Η ποσότητά του βέβαια είναι εξαιρετικά μικρή (4×10^{-15} gr ${}^{147}\text{Pm}$ / 1kg ορυκτού). Το πιο χρήσιμο ισότοπο είναι το ${}^{147}\text{Pm}$ (β^- , 2.64y) και αυτό με το μεγαλύτερο χρόνο ημίσειας ζωής είναι το ${}^{145}\text{Pm}$ (11.7y).

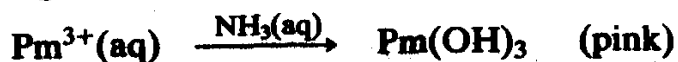
Η χημεία του στοιχείου

Αρκετές ενώσεις του στοιχείου έχουν συντεθεί με παραδοσιακές μεθόδους και είναι κόκκινες ή ροζ:

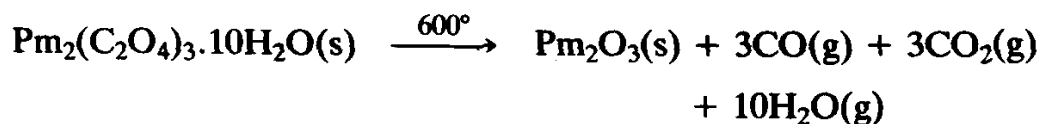


(X = Cl, Br)

Τα τριαλογονίδια έχουν διαδοχικά τις δομές του LaF_3 (X = F), UCl_3 (X = Cl) και PuBr_3 (X = Br, I). Το ιωδίδιο είναι διμορφικό έχοντας εξαενταγμένη δομή BiI_3 σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι διαλυτά εκτός από το φθορίδιο. Αντίθετα και το υδροξείδιο και το οξαλικό είναι αδιάλυτα:

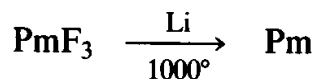


Και τα δύο δίνουν το οξείδιο με θέρμανση, για παράδειγμα:



Έχουν παρασκευαστεί και μερικά άλλα άλατα αλλά δεν είναι πλήρως χαρακτηρισμένα, όπως τα ένυδρα νιτρικά και χλωριούχα, που έχουν πιθανώς τη δομή του $\text{PuX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$).

Το μεταλλικό προμήθειο παράγεται ως ασημόχρωμο στερεό (ΣΤ 1080°) με μεταλλοθερμική αναγωγή:



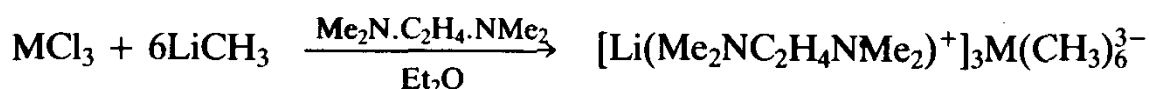
Έτσι, παρ' όλο που λίγα είναι γνωστά για τη χημεία του μετάλλου φαίνεται ότι είναι ένας μικρόκοσμος της χημείας των υπόλοιπων λανθανιδίων.

15. Οργανομεταλλική χημεία

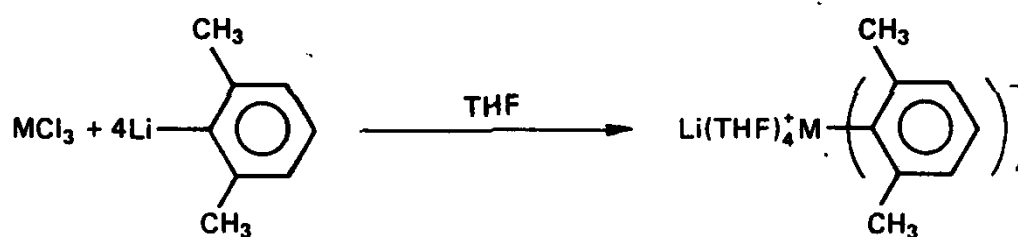
Η μεγαλύτερη ανάπτυξη στη χημεία των λανθανιδίων την τελευταία εικοσαετία έχει προέλθει από αυτό το πεδίο. Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ των λανθανιδίων και των μετάλλων μετάπτωσης είναι η απουσία σταθερών καρβονυλικών ενώσεων και η σταθερότητα των ενώσεων (πολλές από τις οργανομεταλλικές ενώσεις των λανθανιδίων είναι πυροφόρες.

15.1 Ενώσεις με σ-δεσμούς

Υπάρχουν αρκετά είδη από αυτές με κοινό χαρακτηριστικό τον κορεσμό της σφαιράς ένταξης του μετάλλου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί α) χρησιμοποιώντας ογκώδεις υποκαταστάτες, μερικές φορές με σχηματισμό ανιονικών παραγώγων, β) με χηλικούς υποκαταστάτες, ή γ) χρησιμοποιώντας ουδέτερους υποκαταστάτες για να συμπληρώσουν τις κενές θέσεις ένταξης. Έτσι στην κατηγορία α) έχουμε τα τριενταγμένα σύμπλοκα $\text{M}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Sm}$ με πυραμιδική γεωμετρία) και τα $[\text{LiL}_4]^+[\text{LnR}_4]^-$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{Et}_2\text{O}$, $\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, ή 2,6-διμεθυλφαινύλ). Γενικά παρασκευάζονται από τις αντιδράσεις:

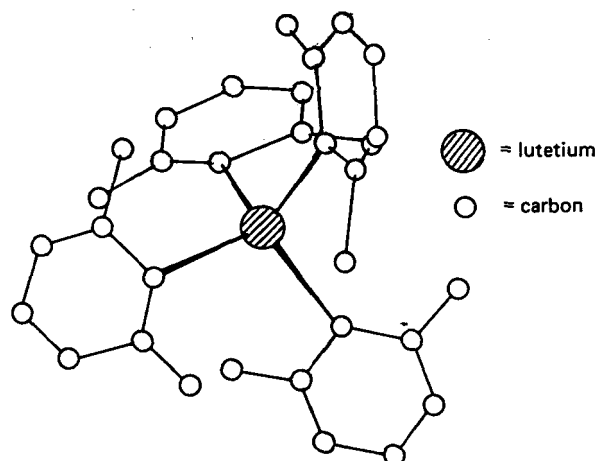


($\text{M} = \text{La-Lu}, \text{Y}$, except Eu)

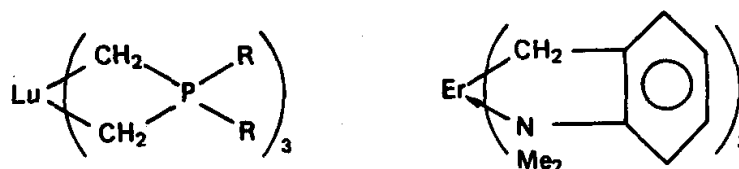


($\text{M} = \text{Yb}, \text{Lu}$)

Το ιόν $\text{Er}(\text{CH}_3)_6^{3-}$ είναι οκταεδρικό ενώ το τετραεδρικό αρύλ- σύμπλοκο παρουσιάζεται στο σχήμα 38. Υλίδια και άλλοι χηλικοί υποκαταστάτες παράγουν εξαενταγμένα σύμπλοκα, σαν αυτά που παρουσιάζονται στο σχήμα 39.



Σχήμα 38. Η δομή του ανιόντος $\text{Lu}((2,6\text{-διμεθυλφαινυλ})_4)^-$ που δείχνει και τον τρόπο με τον οποίο ογκώδεις υποκαταστάτες οδηγούν σε ασυνήθιστα μικρούς αριθμούς ένταξης.

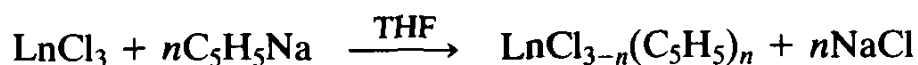


Σχήμα 39. Για παράδειγμα $\text{R} = \text{Me}^-, \text{Bu}^+$.

Ένα παράδειγμα του τύπου γ) φαίνεται στη χρήση του CH_2SiMe_3 ως υποκαταστάτη, που είναι πολύ μικρότερος από τον $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. Η απομόνωση των κρυσταλλικών ενώσεων $\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) που είναι πιθανότατα πενταενταγμένες δείχνει την ικανότητα δέσμευσης του THF.

15.2 Σύμπλοκα με το κυκλοπενταδιενύλιο

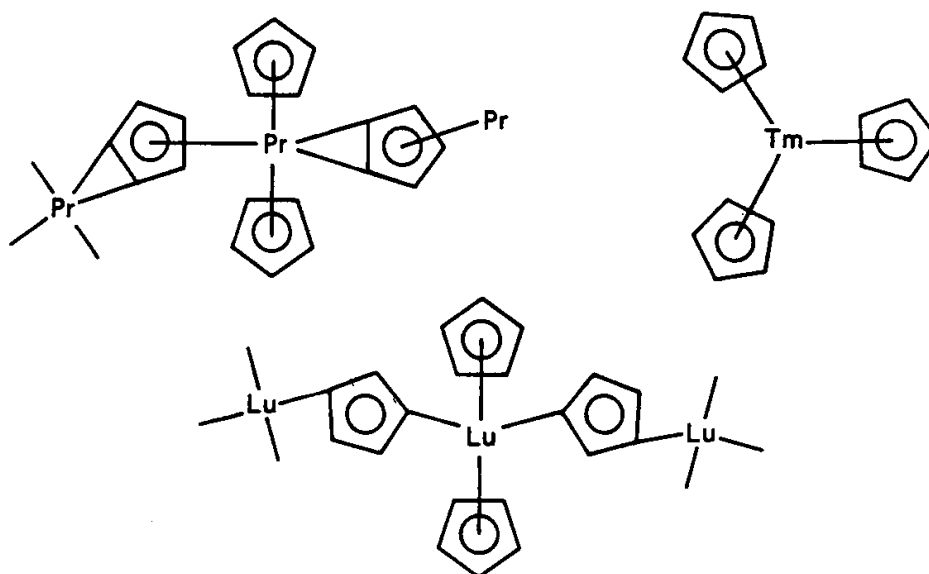
Αυτά είναι τα πρώτα οργανολανθανιδικά σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν, και χωρίζονται σε τρεις σειρές: $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}$ και $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{X}_2$. Παρασκευάζονται από την αντίδραση του χλωριούχου λανθανιδίου με στοιχειομετρική ποσότητα $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$, ακολουθούμενη όπου χρειάζεται από μετάθεση:



α) Τρικυκλοπενταδιενύλια

Αυτές είναι πτητικές ενώσεις που εξαχνώνονται υπό κενό στους $200 - 250^\circ \text{C}$. Οι δομές τους στη στερεά κατάσταση εμφανίζουν την επίδραση της λανθανιδικής συστολής (Σχήμα 40). Έτσι στις ενώσεις του λανθανίου και του πρασεοδυμίου, κάθε μέταλλο είναι συνδεδεμένο σε ένα η^2 και σε τρία η^5 κυκλοπενταδιενύλια. Στην άλλη άκρη στο $\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ υπάρχουν δύο η^5 και δύο η^1 δακτύλιοι. Οι ενώσεις του ερβίου και του θουλίου είναι μονομερείς $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ενώσεις.

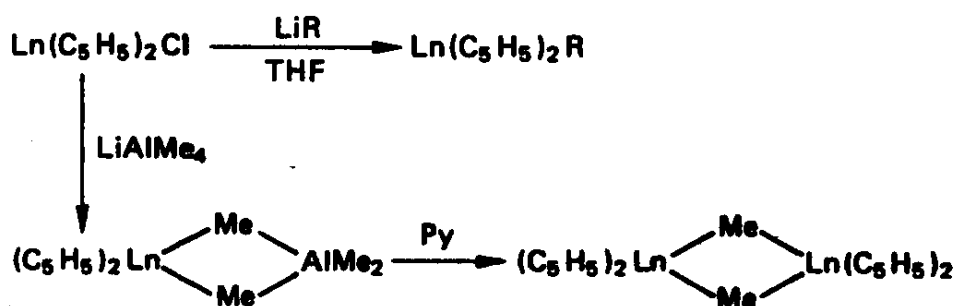
Με προσθήκη βάσεων κατά Lewis σχηματίζονται τετραεδρικά συστήματα με τύπο $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{NH}_3, \text{MeCN}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$) και τριγωνικά διπυραμδικά συστήματα με τύπο $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{MeCN})_2$.



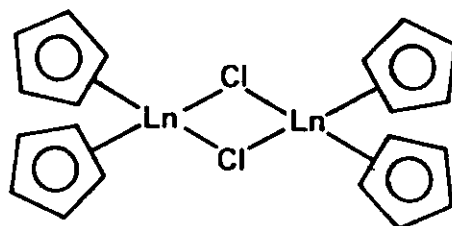
Σχήμα 40. Οι ενώσεις των λανθανιδίων $M(C_5H_5)_3$. Φαίνεται η μείωση του ΑΕ κατά μήκος της σειράς.

β) Δικυκλοπενταδιενύλια

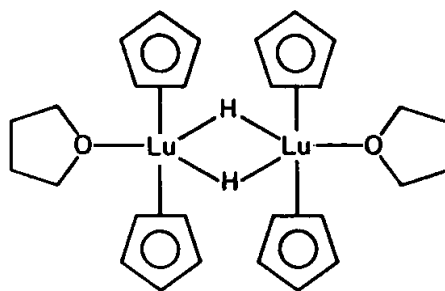
Οι ενώσεις $Ln(C_5H_5)_2Cl$ είναι διπυρηνικές (Σχήμα 41), όμως οι γέφυρες μπορούν να σπάσουν από διαλύτες όπως το THF. Το χλώριο μπορεί να αντικατασταθεί από άλλους υποκαταστάτες (όπως οι H, CN, OMe, PBu^t_2 , OCOMe, BH_4) καθώς και από αλκυλομάδες



Αυτά τα σύμπλοκα μπορούν να απομονωθούν ως μονομερείς ενώσεις προσθήκης με THF $Ln(C_5H_5)_2R(THF)$ ή ως διμερείς $(C_5H_5)_2LnR_2Ln(C_5H_5)_2$. Μερικές από αυτές υπόκεινται σε ενδιαφέρουσες αντιδράσεις. Η αναγωγή του $Lu(C_5H_5)_2Cl$ με NaH σε THF οδηγεί στο σχηματισμό του διπυρηνικού υδριδίου (Σχήμα 42) το οποίο μπορεί επίσης να παρασκευαστεί από την αναγωγή ορισμένων αλκυλίων $Lu(C_5H_5)_2R$. Το υδρίδιο προστίθεται σε 1-εξέλιο και σε φαινυλακετυλένιο και δίνει παράγωγά τους.



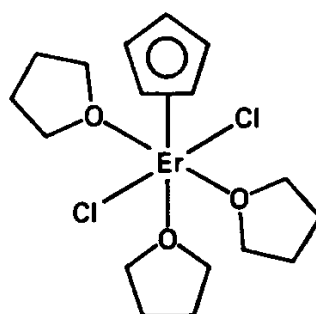
Σχήμα 41



Σχήμα 42

γ) Μονοκυκλοπενταδιενύλια

Αυτά έχουν απομονωθεί για όλα τα λανθανίδια υπό τη μορφή των τριδιαλυτωμένων από THF συμπλόκων. Η δομή της ένωσης του ερβίου φαίνεται στο σχήμα 43.



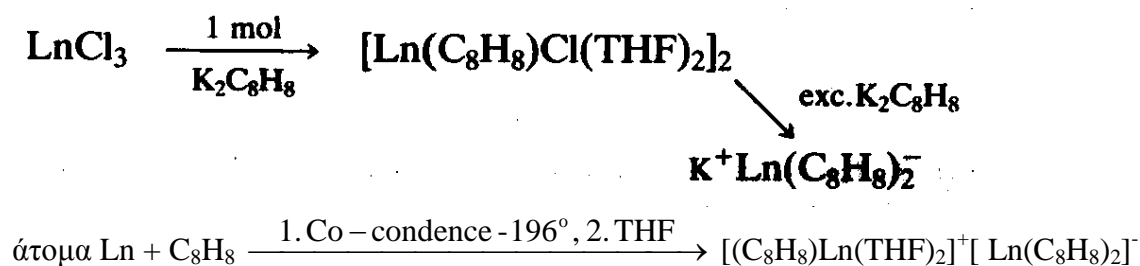
Σχήμα 43

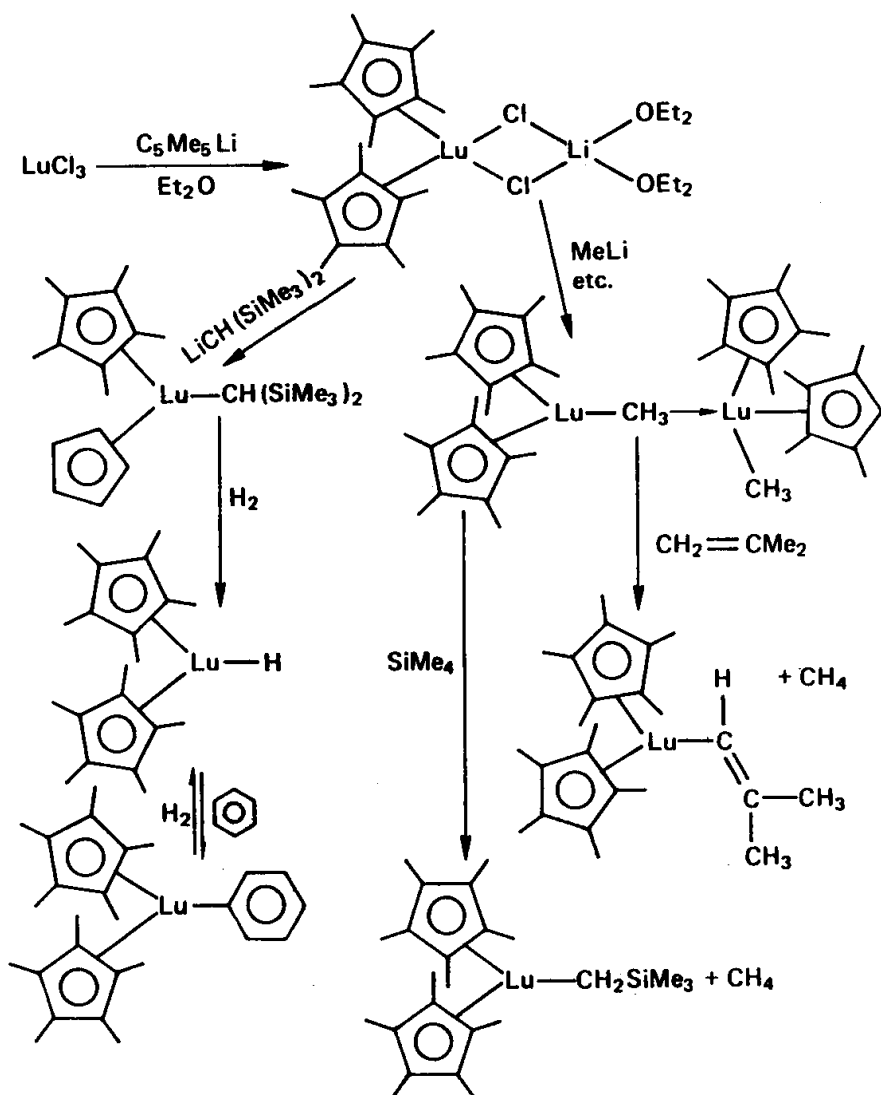
δ) Υποκατεστημένα κυκλοπενταδιενύλια

Τα πιο σπουδαία από αυτά είναι τα πενταμεθυλκυκλοπενταδιενύλ σύμπλοκα. Το Αυξημένο μέγεθος του υποκαταστάτη εγγυάται ότι δεν θα συνδεθούν περισσότερα από δύο μόρια στο μέταλλο. Κάποια από την συναρπαστική χημεία αυτού του υποκαταστάτη παρουσιάζεται στο σχήμα 44.

15.3 Παράγωγα του κυκλοτετραενυλίου

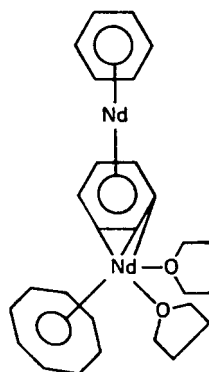
Έχουν παρασκευαστεί τρεις κατηγορίες συμπλόκων: $\text{KLn}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$, $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_3(\text{THF})_2$ και $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{LnCl}(\text{THF})_2]_2$. Οι δύο πρώτες κατηγορίες περιέχουν το ιόν σάντουιτς $\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^-$. Η σύνθεσή τους γίνεται:





Σχήμα 44

Στη τελευταία κατηγορία ενώσεων υπάρχει μια αλληλεπίδραση μετάλλου – δακτυλίου που σιγουρεύει τον κορεσμό της σφαίρας ένταξης. (Σχήμα 45) Η αλληλεπίδραση μετάλλου υποκαταστάτη σε αυτές τις ενώσεις είναι κυρίως ηλεκτροστατική, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την αντίδραση με UCl_4 . Του ουράνιο αντικαθιστά αμέσως τα λανθανίδια και δίνει το $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$. Μικτές ενώσεις τύπου σάντουιτς έχουν επίσης παρασκευαστεί.

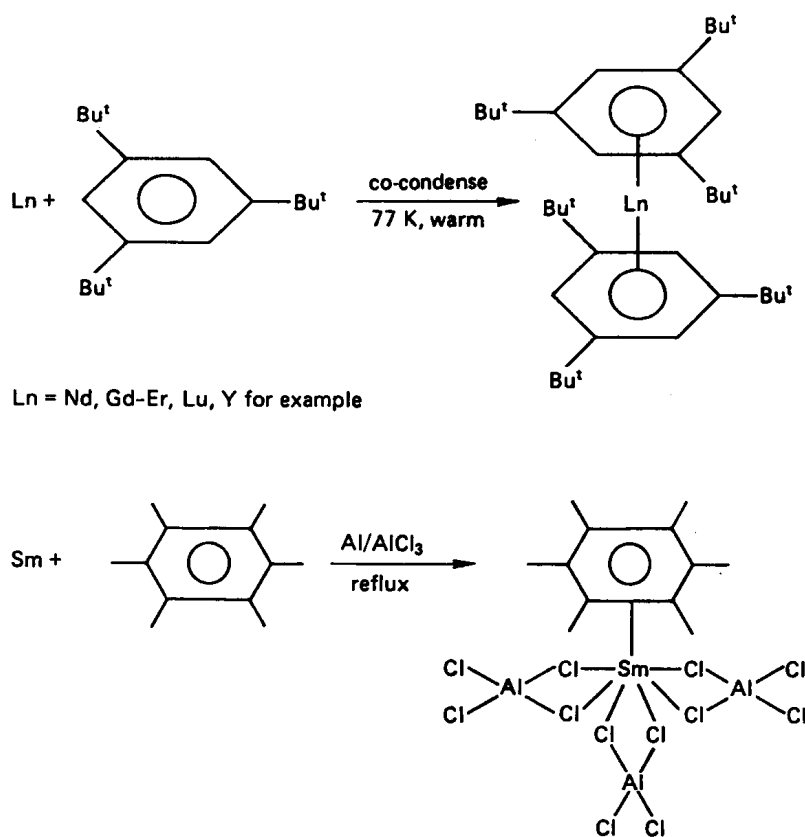


Σχήμα 45

15.4 Σύμπλοκα με αρένια

Η έρευνα μόλις πρόσφατα μας έδωσε παραδείγματα αυτών των ενώσεων, των οποίων η σταθερότητα δεν θα μπορούσε να εξηγηθεί βασιζόμενη πάνω σε ένα ηλεκτροστατικό μοντέλο (Σχήμα 46) με χρήση υποκαταστατών που είναι καλοί π- δότες.

Οι ενώσεις σάντουιτς αρκετών λανθανιδίων είναι σταθερές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έχουν ενδιαφέροντα χρώματα (για παράδειγμα το Lu είναι κοκκίνο – πράσινα ενώ το Y το Pr και το Gd είναι μωβ).



Σχήμα 46

15.5 Καρβονύλια

Αυτά παρασκευάζονται από συ-συμπύκνωση ατμών λανθανιδίου και CO/Ar στους 8 – 12K. Ελεγχόμενη αργή θέρμανση παράγει τα καρβονύλια $\text{Ln}(\text{CO})_n$ ($n = 1 - 6$, Ln = Pr, Nd, Eu, Gd, Ho, Yb). Είναι σταθερά μόνο μέχρι τους 40 K αλλά έχουν χαρακτηριστεί με φασματοσκοπία IR.

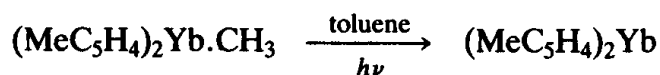
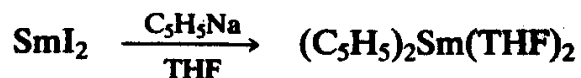
15.6 Ενώσεις των λανθανιδίων στην +4 οξειδωτική βαθμίδα

Έχει αναφερθεί ένας αριθμός ενώσεων του Ce(IV) αλλά εξαιτίας της οξειδωτικής ισχύος του σερίου καμιά τους δεν θεωρείται χαρακτηρισμένη.

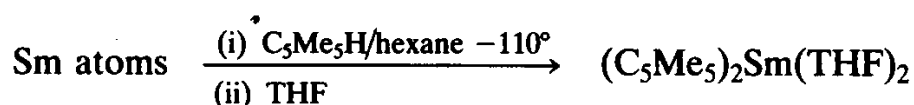
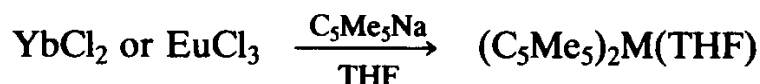
Το $\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ είναι ισόμορφο με άλλα $\text{M}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ (M = Th, U), και γνήσιο αλλά άλλες ενώσεις όπως το $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ και τα $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}$ (X = αλκυλ, αρυλ, OR) δεν είναι πλήρως χαρακτηρισμένες εκτός από το ισχυρά οξειδωτικό $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{OCHMe}_2)$ που είναι πτητικό στους 70 βαθμούς κάτω από υψηλό κενό.

15.7 Ενώσεις των λανθανιδίων στην +2 οξειδωτική βαθμίδα

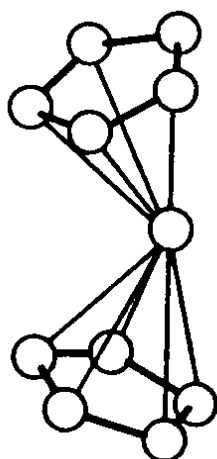
Απλά κυκλοπενταδιενύλια έχουν παρασκευαστεί για τα Eu, Yb και Sm:



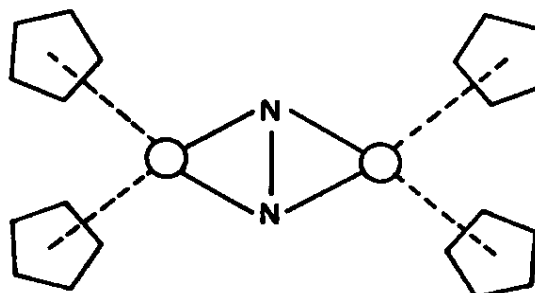
Οι πιο σημαντικές ενώσεις είναι αυτές με το πενταμέθυλκυκλοπενταδιενύλιο:



Οι ενώσεις προσθήκης έχουν κεκαμμένες δομές, όπως και το εντυπωσικό ομολεπτικό σύστημα $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Eu}$) (Σχήμα 47) που παρασκευάζεται από την απόσπαση του διαλύτη υπό κενό. Τελείως απρόσμενα η ένωση του σμαμπίου ενώνεται αντιστρεπτά με άζωτο, σχηματίζοντας μια διπυρηνική ένωση.



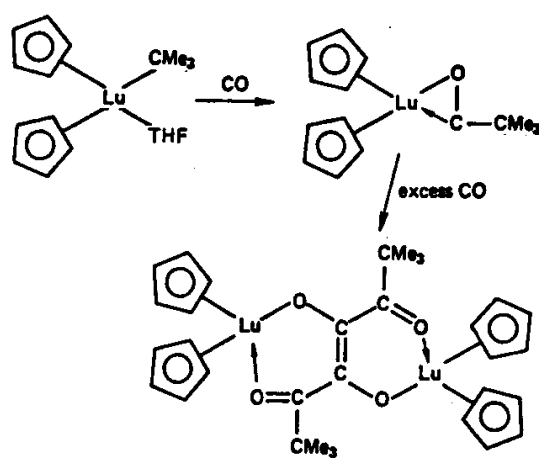
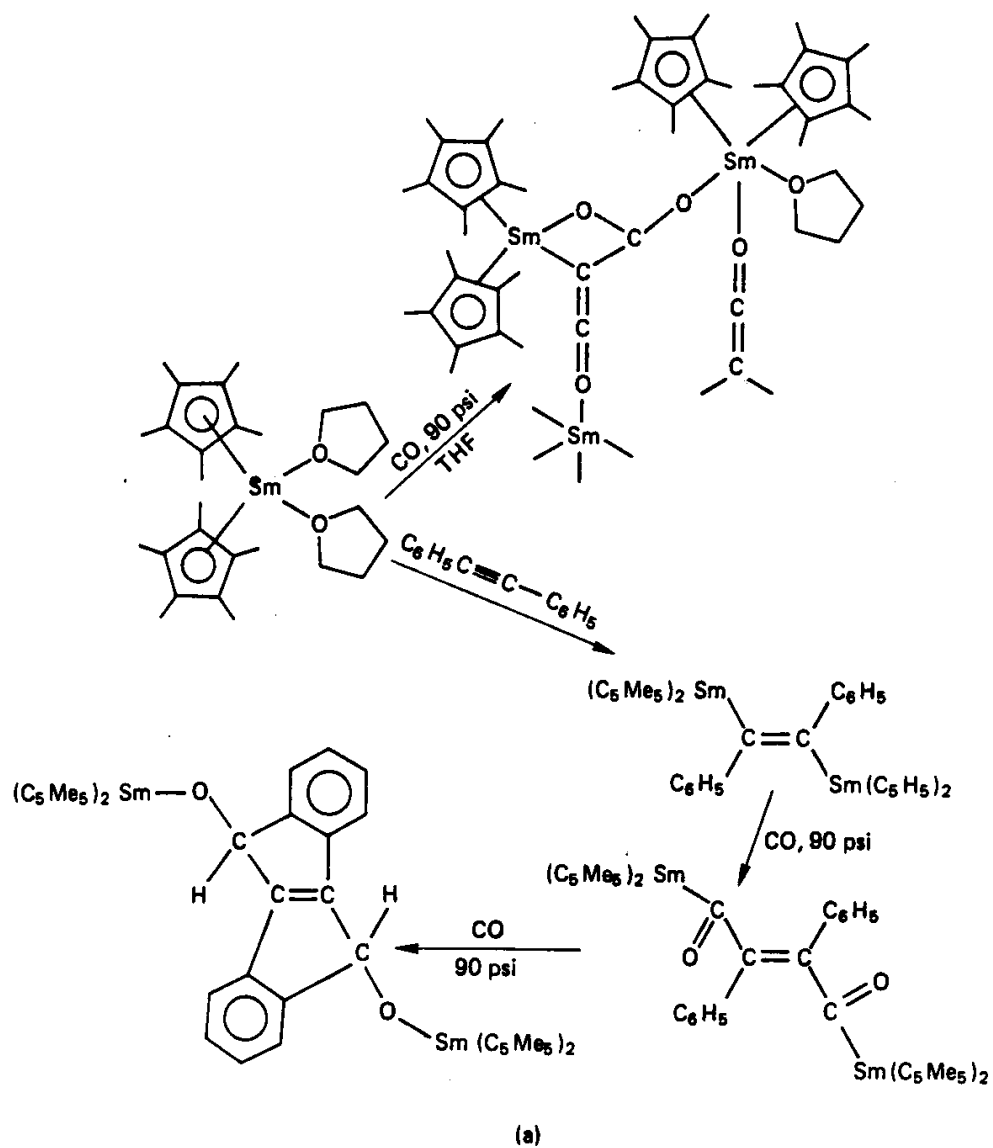
Σχήμα 47. Η κεκαμμένη δομή των ενώσεων σάντουιτς $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.



Σχήμα 48.

15.8 Οι αντιδράσεις των ενταγμένων υποκαταστατών.

Τα τελευταία χρόνια έχει βρεθεί ότι τα οργανολανθανίδια μπορούν να δώσουν ασυνήθιστες αντιδράσεις. Μερικές από αυτές παρουσιάζονται στο σχήμα 49, επιδεικνύοντας την εισαγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, και το σπάσιμο δεσμών C – O.



(b)
Σχήμα 49