



Química de Coordinación

LANTANIDOS O LANTANOIDES

Metales del bloque “f”

Martha E. Sosa
mest@unam.mx

Tabla periódica

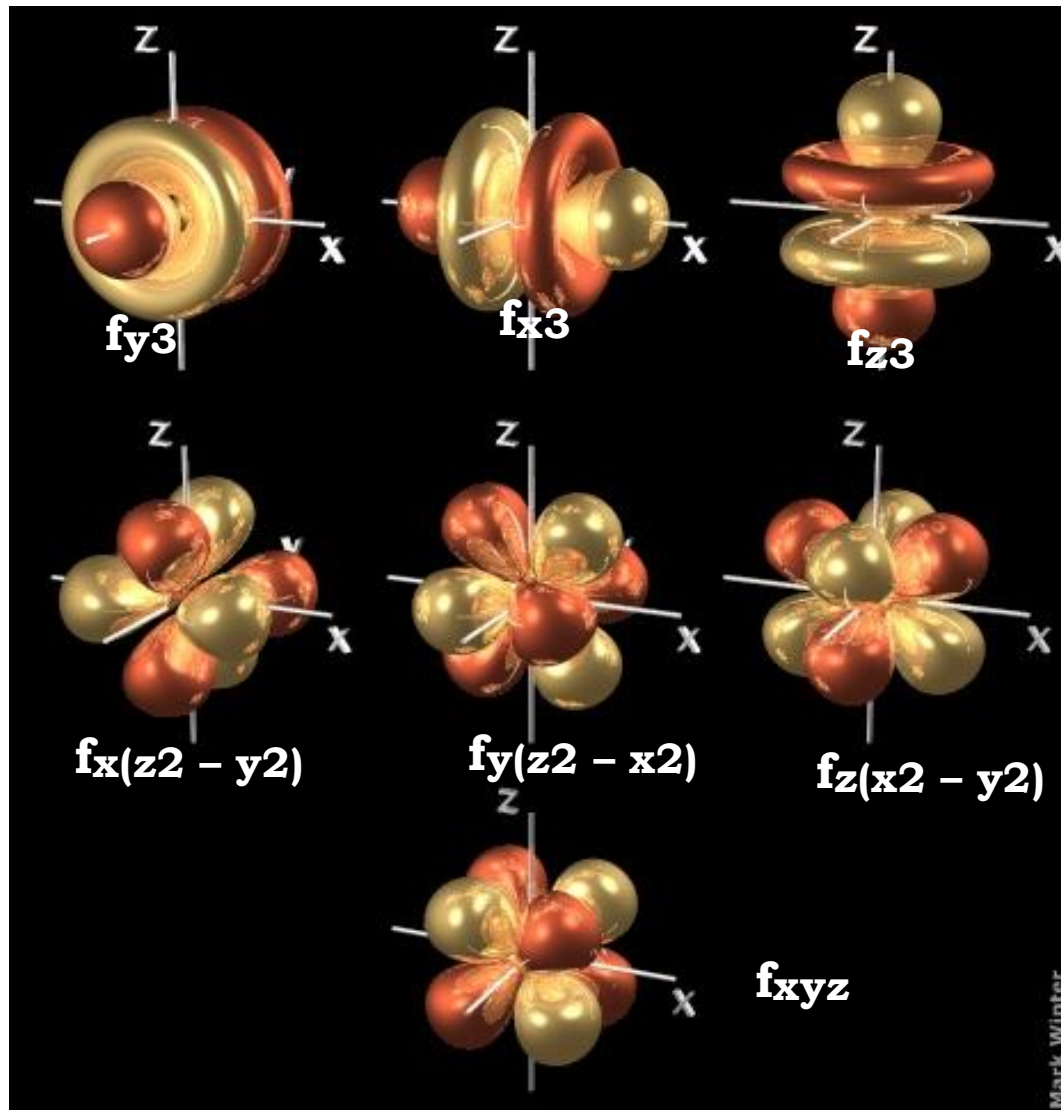
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.00794																	2 He 4.00260
2	3 Li 6.941	4 Be 9.01218											5 B 10.811	6 C 12.0107	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984	10 Ne 20.1797
3	11 Na 22.9897	12 Mg 24.305											13 Al 26.9815	14 Si 28.0855	15 P 30.9737	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.867	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.845	27 Co 58.9331	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.63	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
5	37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.9058	40 Zr 91.224	41 Nb 92.9063	42 Mo 95.96	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.6	53 I 126.904	54 Xe 131.293
6	55 Cs 132.905	56 Ba 137.327		72 Hf 178.49	73 Ta 180.947	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.217	78 Pt 195.084	79 Au 196.966	80 Hg 200.59	81 Tl 204.383	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)		104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (271)	107 Bh (272)	108 Hs (270)	109 Mt (276)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Fl (289)	115 Uup (288)	116 Lv (293)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)

57 La 138.905	58 Ce 140.116	59 Pr 140.907	60 Nd 144.242	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.5	67 Ho 164.930	68 Er 167.259	69 Tm 168.934	70 Yb 173.054	71 Lu 174.966
89 Ac (227)	90 Th 232.038	91 Pa 231.035	92 U 238.028	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

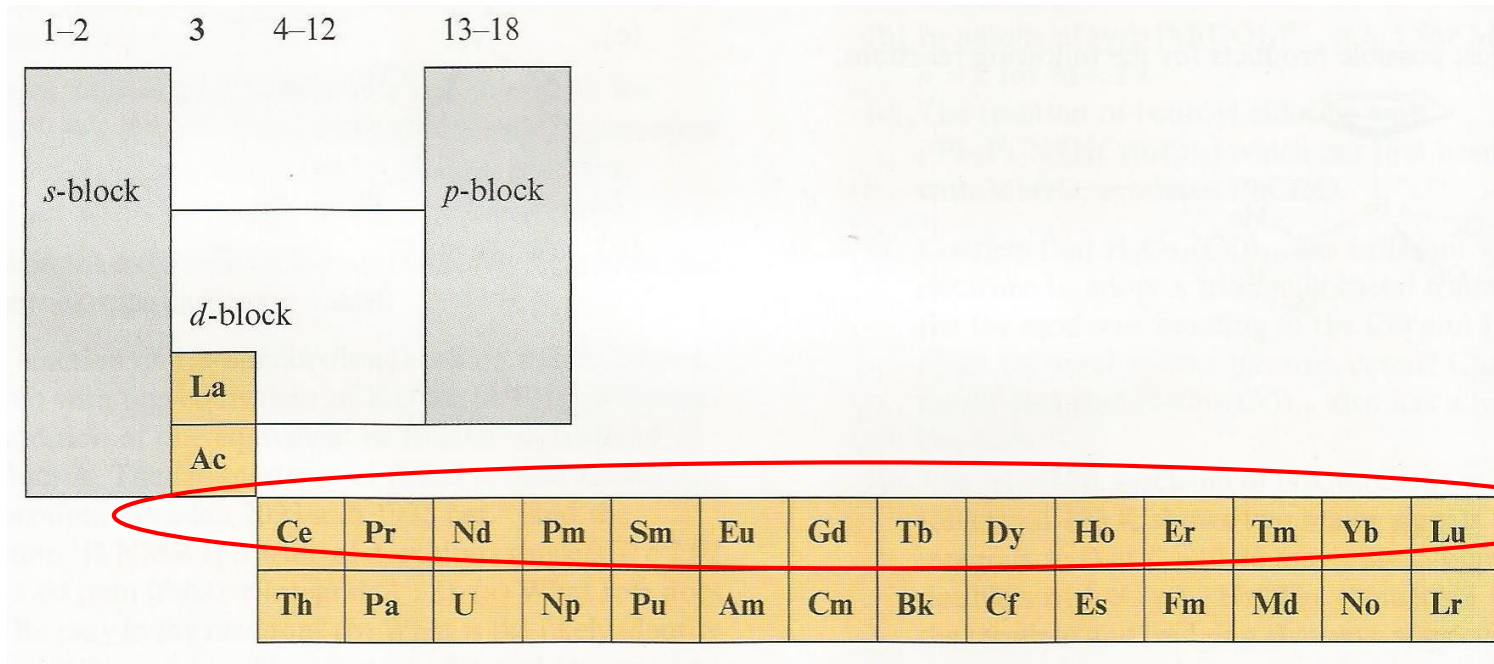
Lantánidos

Metales del bloque f

Los lantánidos tienen electrones de valencia en los orbitales “f”



Tierras raras



3	IIIB
21	Sc
	44.956
39	Y
	88.906

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
LREE							HREE							

Tierras raras



Polvos de óxidos de seis elementos de las tierras raras are earth. Fotografía de Peggy Greb, Agricultural Research Center of USA . Department of Agriculture.

15 lantánidos

La hasta Lu

Pm es raro en la naturaleza –

Más escandio e itrio frecuentemente se incluyen en la clasificación de las tierras raras.

Abundancia de los elementos en la corteza terrestre

Elements	Crustal Abundance (parts per million)
Nickel ($_{28}\text{Ni}$)	90
Zinc ($_{30}\text{Zn}$)	79
Copper ($_{29}\text{Cu}$)	68
Cerium ($_{58}\text{Ce}$)^a	60.0
Lanthanum ($_{57}\text{La}$)	30.0
Cobalt ($_{27}\text{Co}$)	30
Neodymium ($_{60}\text{Nd}$)	27.0
Yttrium ($_{39}\text{Y}$)	24.0
Scandium ($_{21}\text{Sc}$)	16.0
Lead ($_{82}\text{Pb}$)	10
Praseodymium ($_{59}\text{Pr}$)	6.7
Thorium ($_{90}\text{Th}$)	6
Samarium ($_{62}\text{Sm}$)	5.3

Elements	Crustal Abundance (parts per million)
Gadolinium ($_{64}\text{Gd}$)	4.0
Dysprosium ($_{66}\text{Dy}$)	3.8
Tin ($_{50}\text{Tn}$)	2.2
Erbium ($_{68}\text{Er}$)	2.1
Ytterbium ($_{70}\text{Yb}$)	2.0
Europium ($_{63}\text{Eu}$)	1.3
Holmium ($_{67}\text{Ho}$)	0.8
Terbium ($_{65}\text{Tb}$)	0.7
Lutetium ($_{71}\text{Lu}$)	0.4
Thulium ($_{69}\text{Tm}$)	0.3
Silver ($_{47}\text{Ag}$)	0.08
Gold ($_{79}\text{Au}$)	0.0031
Promethium ($_{61}\text{Pm}$)	10^{-18}

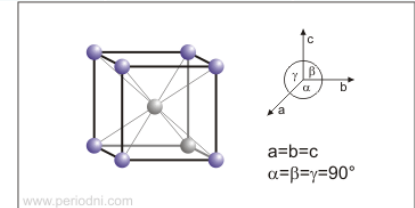
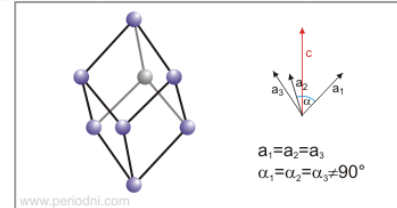
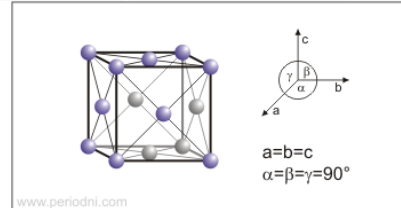
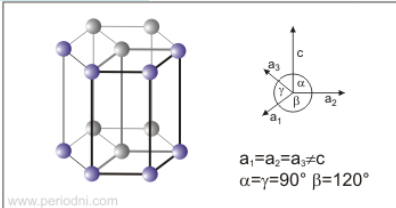
Lantánidos (lantanoideos), se presentan también, escandio e itrio en **negritas**
(Adaptado de Wedepohl, 1995)

Distribución de las tierras raras



Lantánidos

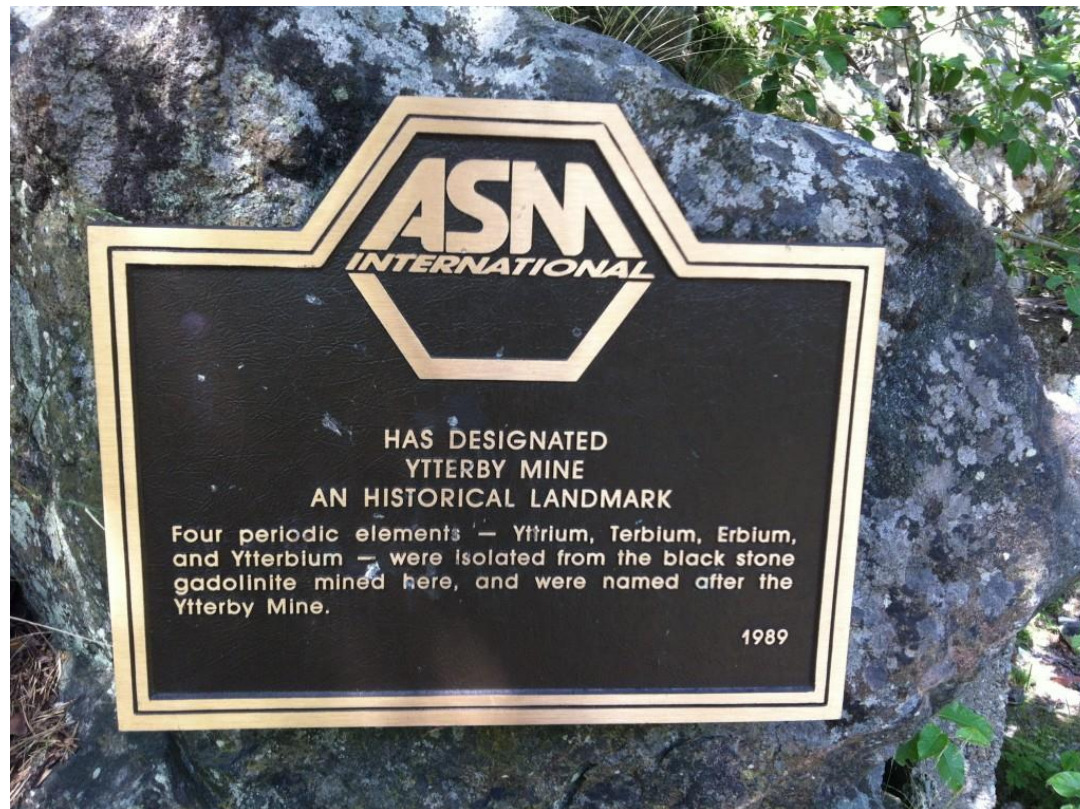
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
Estructura	Hexagonal	Cúbica centrada en las caras	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Romboédrica	Cúbica centrada en el cuerpo	Hexagonal
Nombre	Lantano	Cerio	Praseodimio	Neodimio	Prometio	Samario	Europio	gadolinio
Origen del nombre	Griego : lantano, escondido.	Asteroide Ceres	Griego: praseos didymos, gemelo verde	Griego: neos didymos, nuevo gemelo	Prometeo, dios griego	Samarski, coronel ruso	Europa	En honor a Gadolin



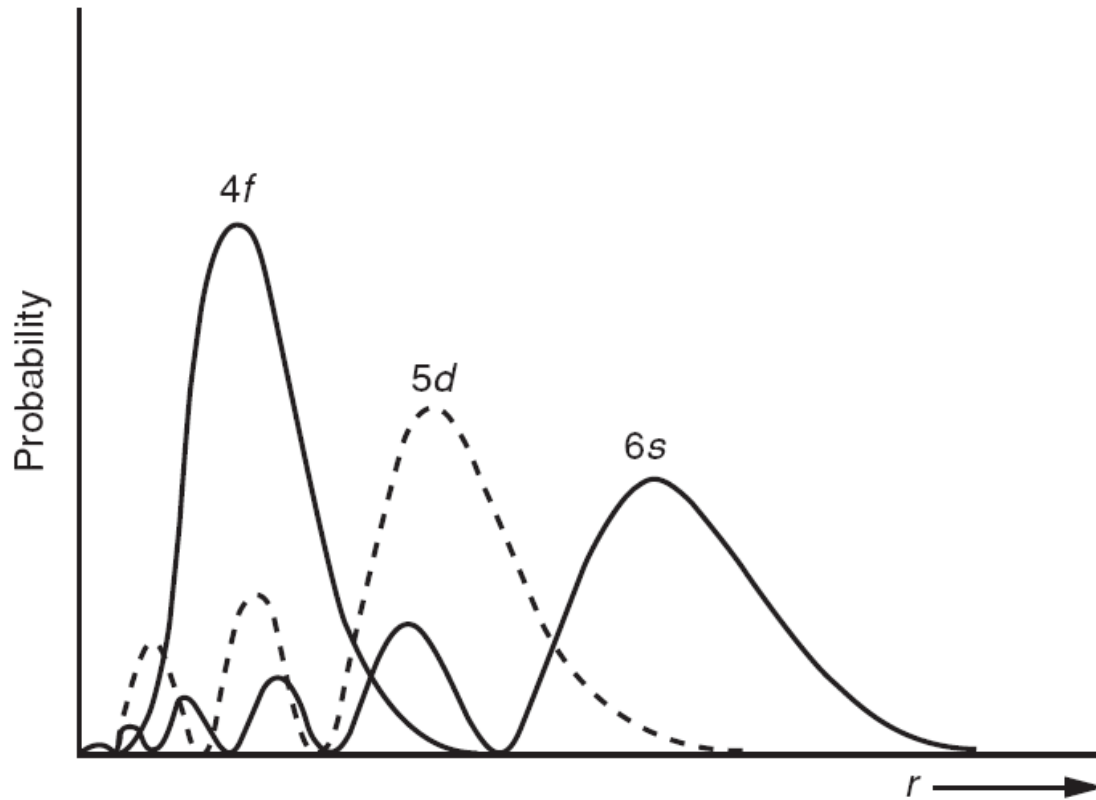
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Estructura	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Cúbica C en las caras	Hexagonal
Nombre	Terbio	Disproso	Holmio	Erbio	Tulio	Yterbio	Lutecio
Origen del nombre	Ytterby, localidad sueca	Griego: dysprositos, difícil de obtener	Estocolmo (Holmia, en latín) capital de Suecia	Ytterby, localidad sueca	Thulo, antiguo nombre de Escandinavia	Ytterby	Antiguo nombre de Paris, Lutecia

El primer descubrimiento de un mineral de tierras raras se realizó cerca del pueblo de Ytterby en Suecia

Como atestiguan los nombres de varios de estos elementos: itrio, terbio, erbio e iterbio



Orbitales f

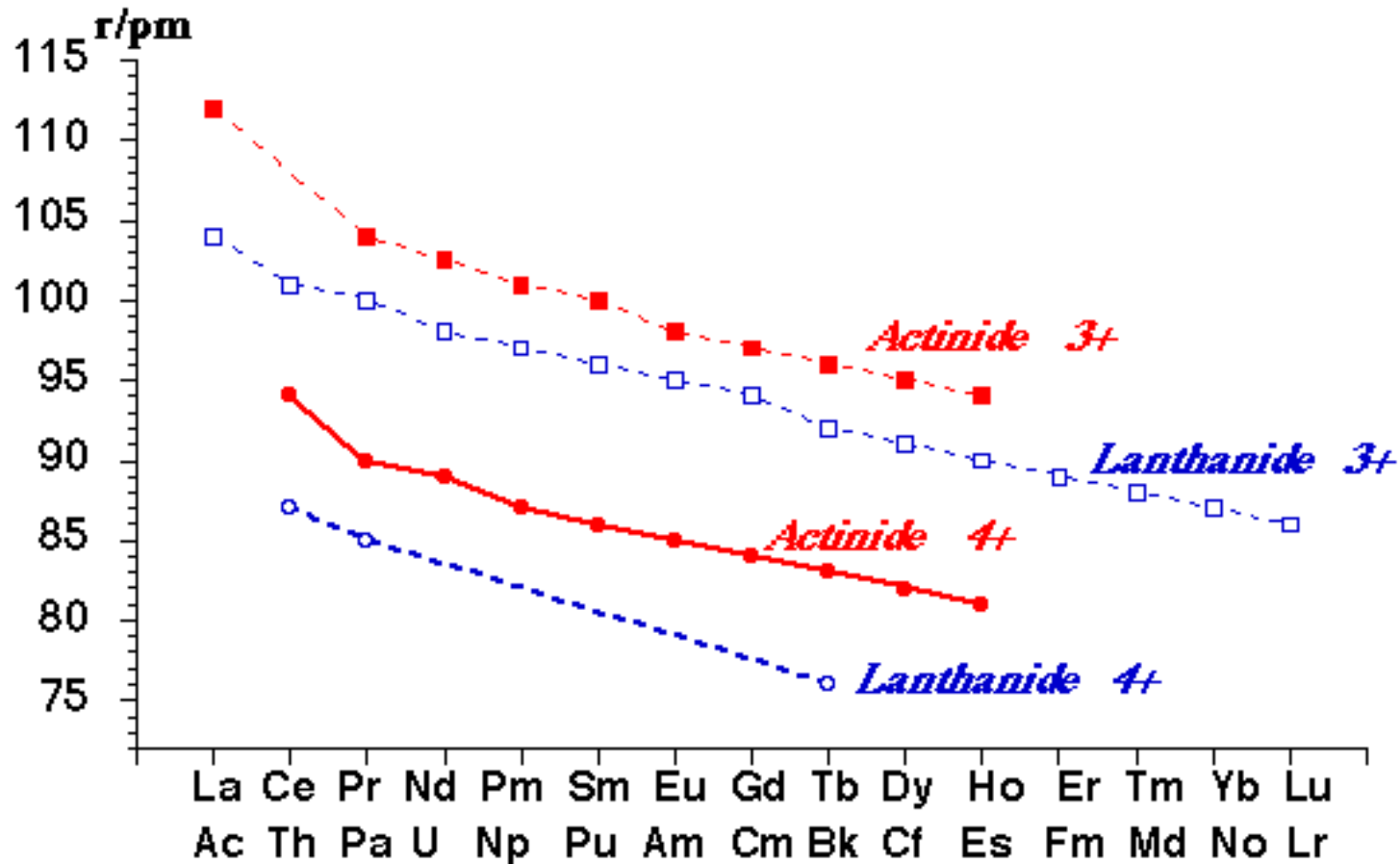


Los lantánidos. Ln^{3+} se comportan como ácidos duros.

Table 23.1 Ground-state electron configurations of elements 57 through 71

Element	Atom configuration	3+ ion configuration
Lanthanum	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^0 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^0$
Cerium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^1$
Praseodymium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$
Neodymium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^4$	$[\text{Xe}] 4f^3$
Promethium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^5$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Samarium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^5$
Europium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$	$[\text{Xe}] 4f^6$
Gadolinium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^7$
Terbium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$
Dysprosium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{10}$	$[\text{Xe}] 4f^9$
Holmium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Erbium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
Thulium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
Ytterbium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Lutetium	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$

Radios de los lantánidos y actinidos



Colores de los complejos de La^{3+} y Ln^{3+} y sus momentos magnéticos calculados y observados de los iones M^{3+}

Metal ion	Colour	Ground state electronic configuration	Ground state term symbol	Magnetic moment, μ (298 K) / μ_B	
				Calculated from equation 25.1	Observed
La^{3+}	Colourless	$[\text{Xe}]4f^0$	1S_0	0	0
Ce^{3+}	Colourless	$[\text{Xe}]4f^1$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.3–2.5
Pr^{3+}	Green	$[\text{Xe}]4f^2$	3H_4	3.58	3.4–3.6
Nd^{3+}	Lilac	$[\text{Xe}]4f^3$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.5–3.6
Pm^{3+}	Pink	$[\text{Xe}]4f^4$	5I_4	2.68	2.7
Sm^{3+}	Yellow	$[\text{Xe}]4f^5$	$^6H_{5/2}$	0.84	1.5–1.6
Eu^{3+}	Pale pink	$[\text{Xe}]4f^6$	7F_0	0	3.4–3.6
Gd^{3+}	Colourless	$[\text{Xe}]4f^7$	$^8S_{7/2}$	7.94	7.8–8.0
Tb^{3+}	Pale pink	$[\text{Xe}]4f^8$	7F_6	9.72	9.4–9.6
Dy^{3+}	Yellow	$[\text{Xe}]4f^9$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.4–10.5
Ho^{3+}	Yellow	$[\text{Xe}]4f^{10}$	5I_8	10.60	10.3–10.5
Er^{3+}	Rose pink	$[\text{Xe}]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	9.58	9.4–9.6
Tm^{3+}	Pale green	$[\text{Xe}]4f^{12}$	3H_6	7.56	7.1–7.4
Yb^{3+}	Colourless	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.4–4.9
Lu^{3+}	Colourless	$[\text{Xe}]4f^{14}$	1S_0	0	0

Los momentos calculados, μ_{ef} , para los compuestos lantánidos consideran el acoplamiento magnético espín-órbita

Contribución órbita-órbita

$$\mu = g_J [(J(J+1))]^{1/2}$$

Contribución espín-órbita

$$\mu = g_J [(S(S+1) + L(L+1))]^{1/2}$$

Momentos magnéticos calculados y observados para algunos compuestos de coordinación

<i>Ion</i>	<i>Número de electrones desapareados</i>	<i>Momento magnético calculado (M.B.)</i>	<i>Momento magnético observado (M.B)</i>
V⁴⁺	1	1.73	1.7-1.8
Cu²⁺	1	1.73	1.7-2.2
V³⁺	2	2.83	2.6-2.8
Ni²⁺	2	2.83	2.8-4.0
Cr³⁺	3	3.87	≈ 3.8
Co²⁺	3	3.87	4.1-5.2
Fe²⁺	4	4.9	5.1-5.5
Co³⁺	4	4.90	≈ 5.4
Mn²⁺	5	5.92	≈ 5.9
Fe³⁺	5	5.92	≈ 5.9

Los momentos calculados, μ_{ef} , en los metales transicionales sólo consideran el momento magnético de espín.

Contribución sólo espín

$$\mu = g[S(S+1)]^{1/2}$$

Momento magnético μ_{ef} experimental, obtenido a partir de la susceptibilidad magnética:

$$\mu = 2.84(\chi_M T)^{1/2}$$

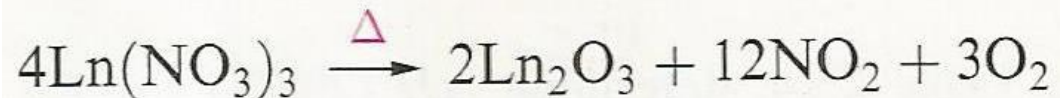
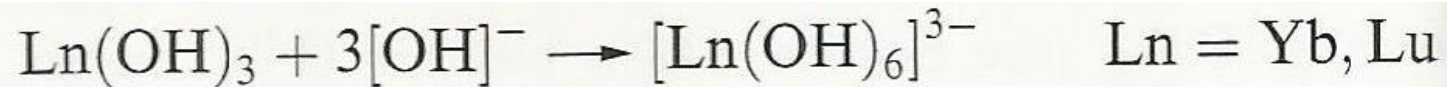
χ_M susceptibilidad magnética molar,
 $\bar{\chi}_M$ corregida por contribuciones diamagnéticas

T = temperatura absoluta

μ = se expresa en magnetones de Bohr M.B.

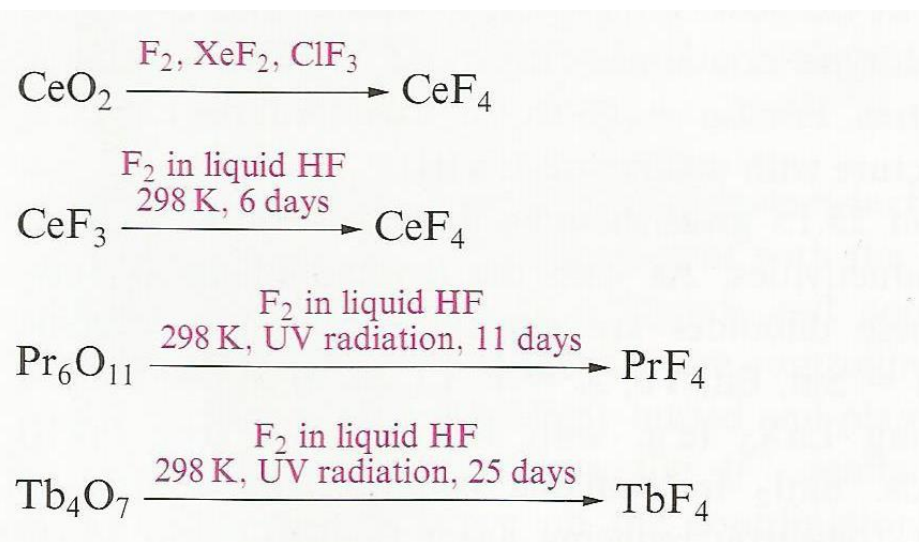
Compuestos de lantánidos

Hidróxidos y óxidos

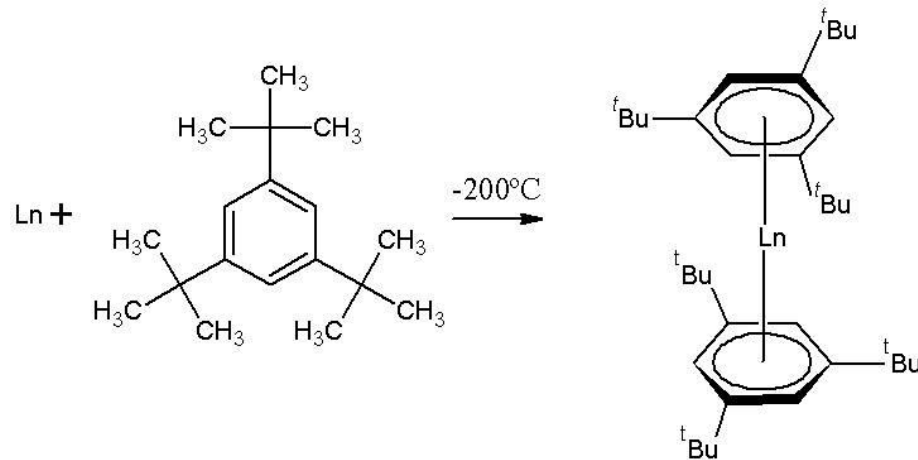
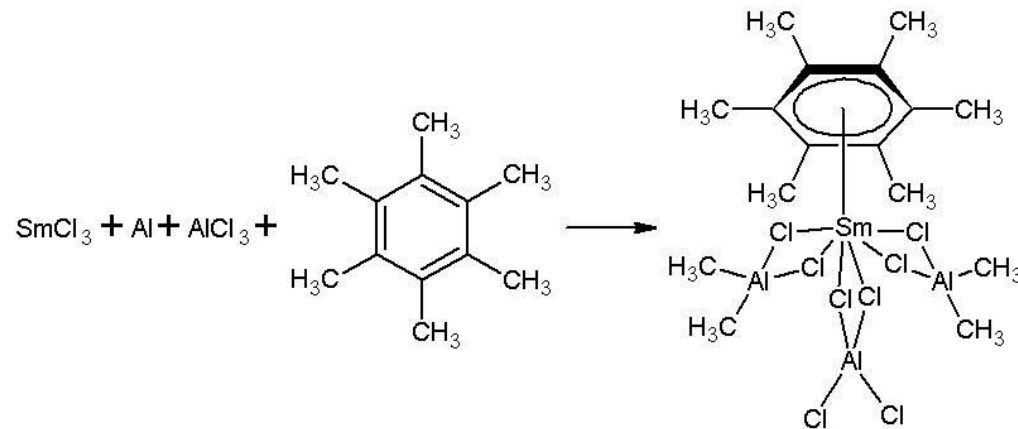


Compuestos de lantánidos

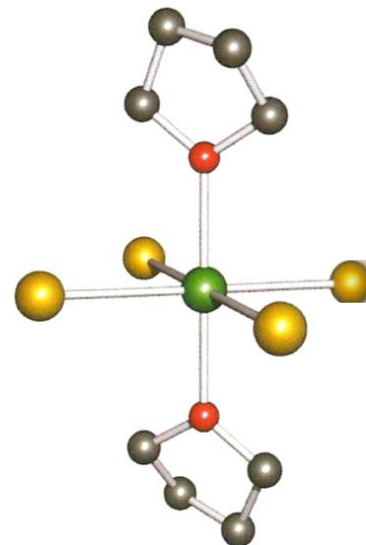
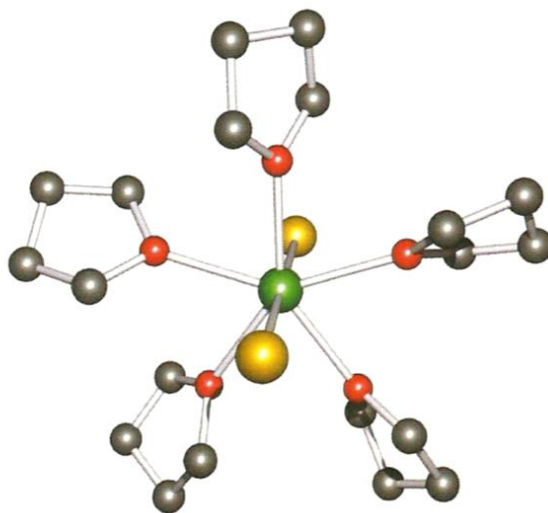
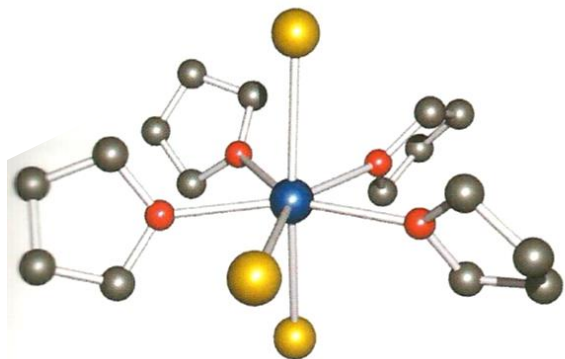
Óxidos y Haluros



Compuestos de lantánidos



Compuestos de lantánidos



Compuestos de lantánidos

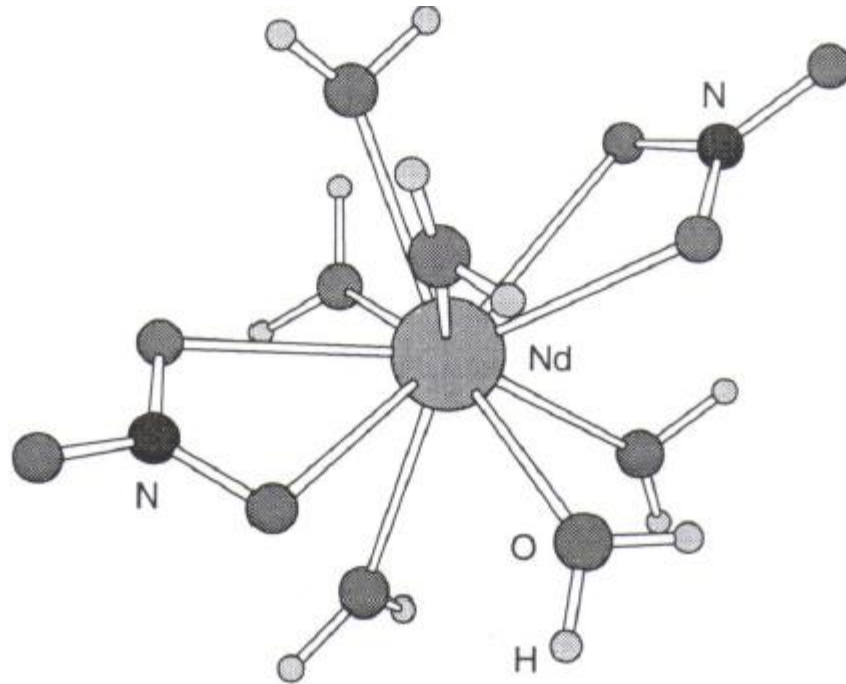
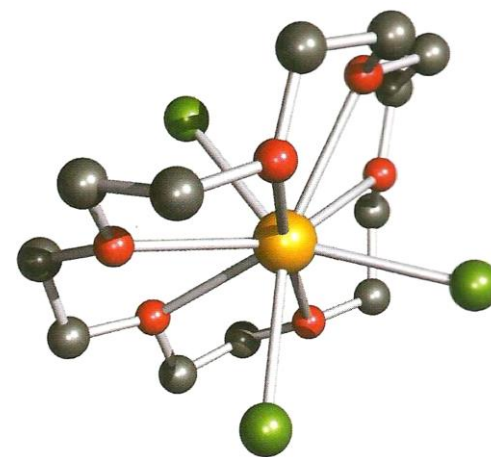
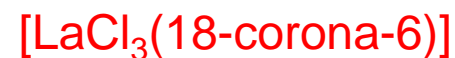
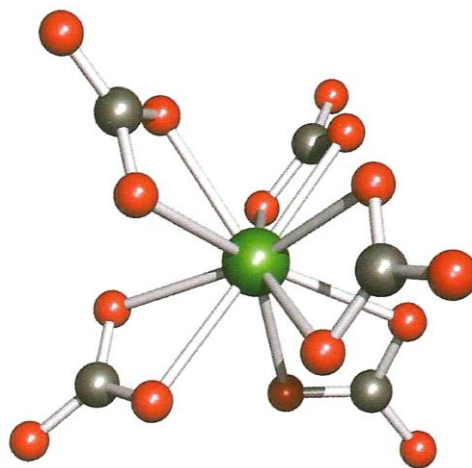
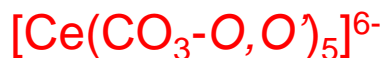
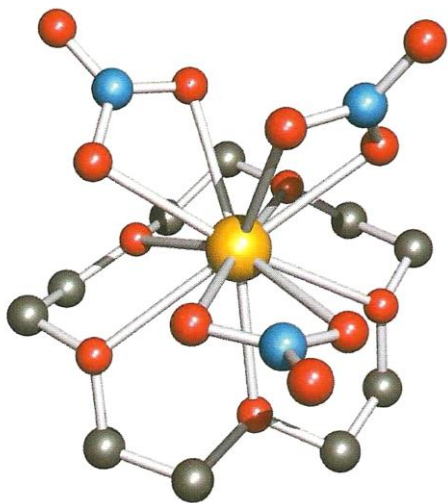


Fig. 5.1 Molecular structure of $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$. The f element ions are large, hard acids and form high coordination number complexes with hard bases.

Compuestos de lantánidos

Hidróxidos y óxidos



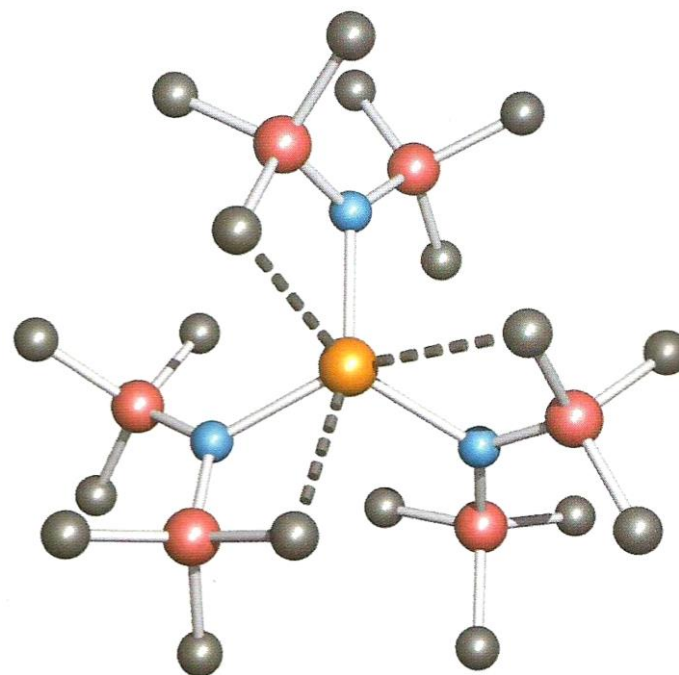
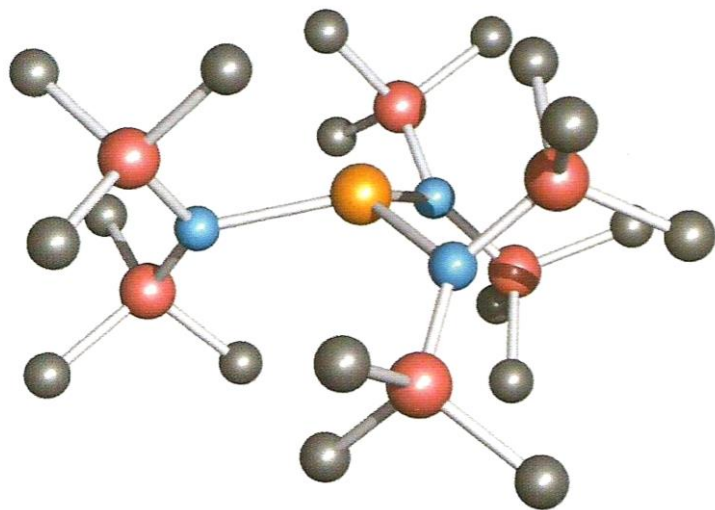
Rogers, *et al.* *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, 20, 389.

Marsh, *et al.* *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1998**, 44, 77.

Rogers, *et al.* *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3451.

Compuestos de lantánidos

Compuestos organometálicos

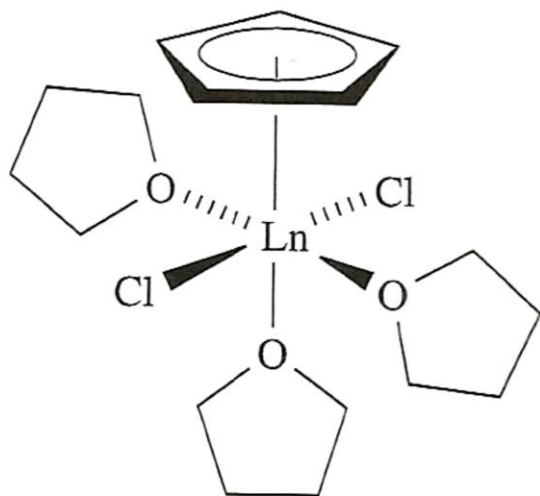


Interacciones
 $\text{Sm}\cdots\text{C}$
Metil

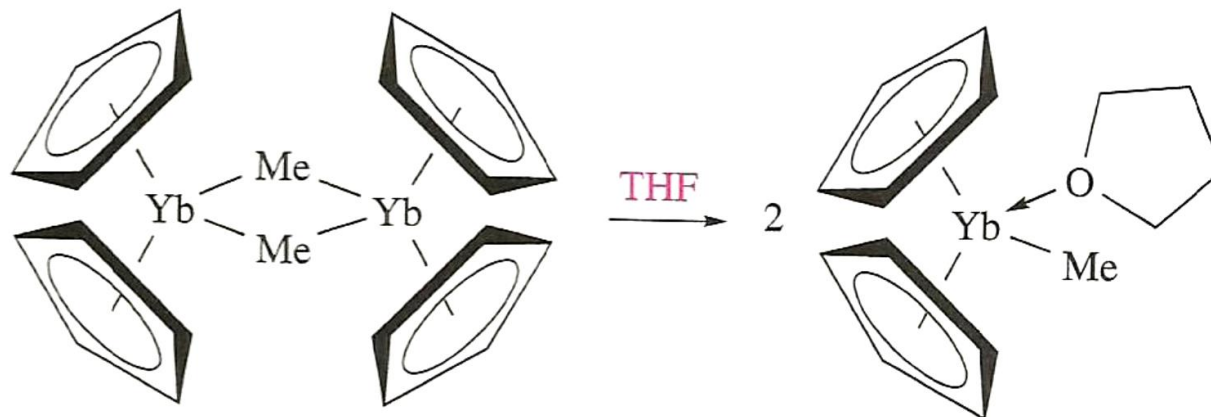
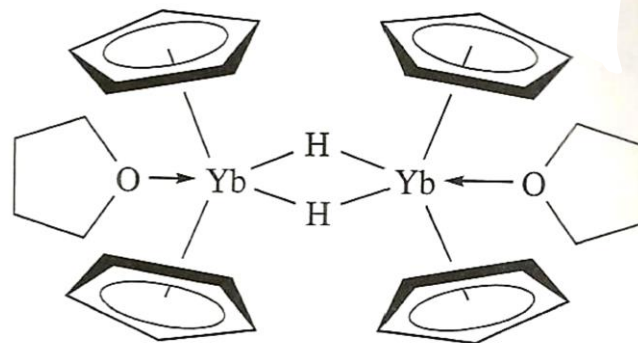
Brady, E. D. *et al.* *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6682.

Compuestos de lantánidos

Compuestos organometálicos con Cp



Ln = Er, Yb



¿y el tipo de enlace?

- 1) Originalmente se había pensado que sólo formaban compuestos **iónicos**.
- 2) No obstante, se han sintetizado una gran cantidad de compuestos en donde tiene que ampliarse el modelo utilizado para explicar los enlaces en esos compuestos. Existen compuestos de coordinación e inclusive compuestos organometálicos en donde se propone un *campo de los ligantes* con un desdoblamiento de una **energía débil**.
- 3) Los resultados del efecto nefelauxético y luminiscencia apoyan que un cierto tipo de enlace covalente, no obstante, este efecto varía de metal a metal.

Propiedades de los lantánidos

Luminiscencia

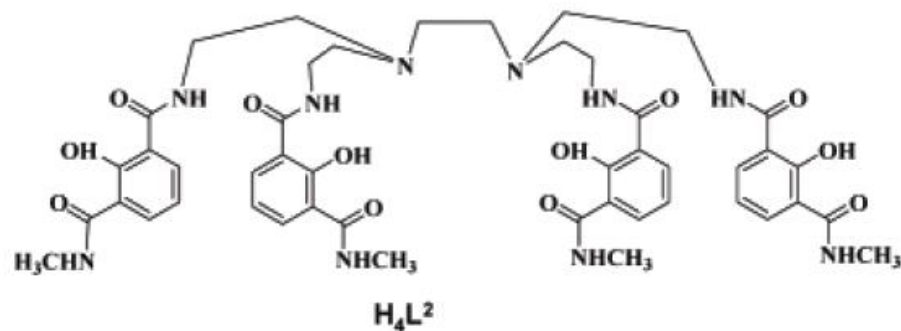
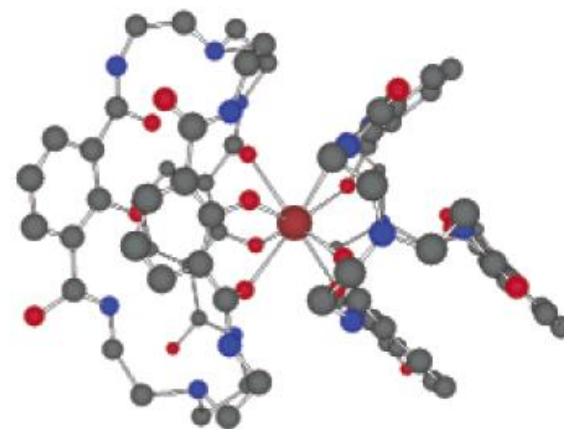
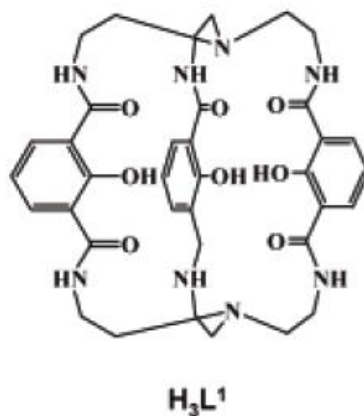
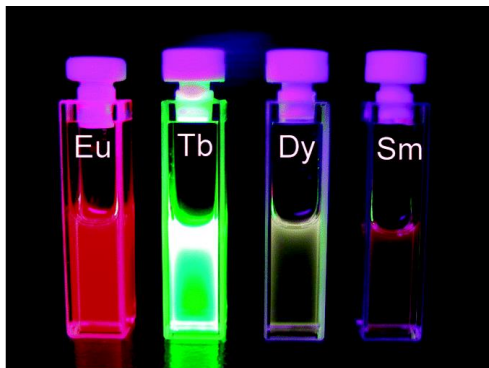
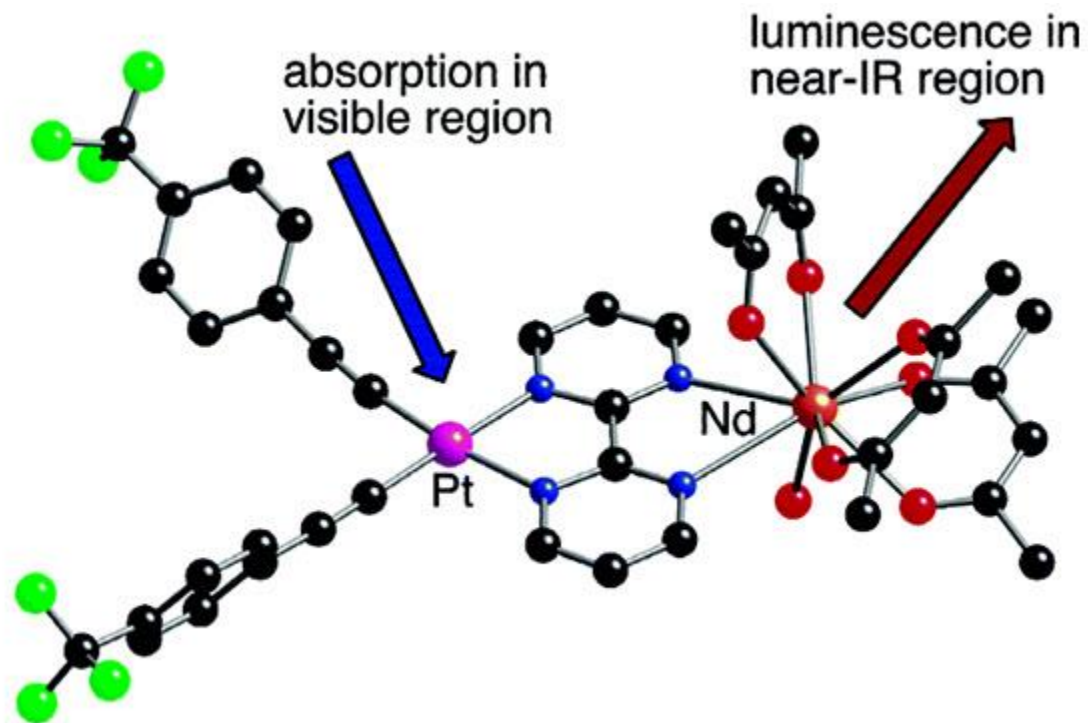
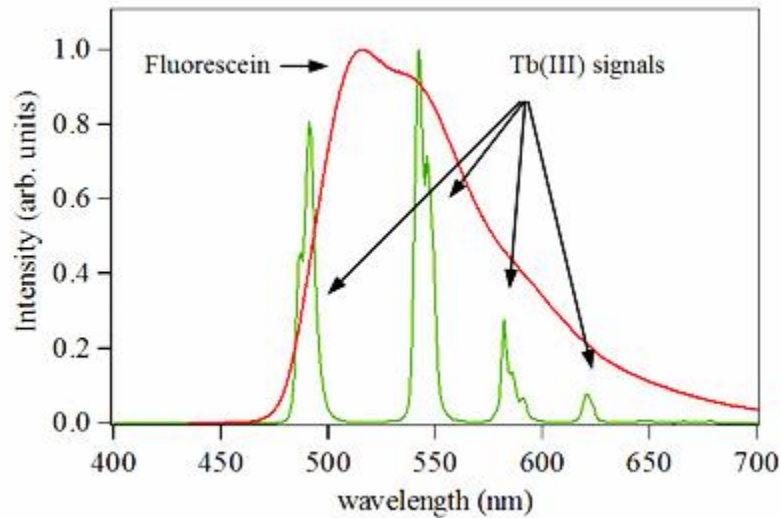


Figure 1. (Left) The ligand structures and (upper right) the single-crystal structure of $[Eu(H_2L^1)_2]^+$.

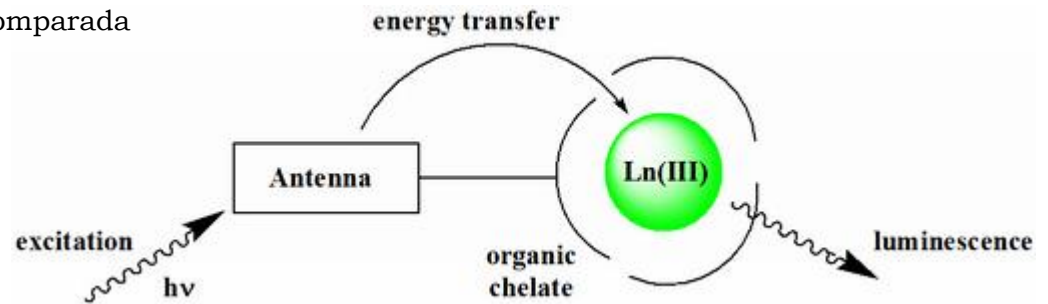
Efecto antena



Luminiscencia en lantánidos

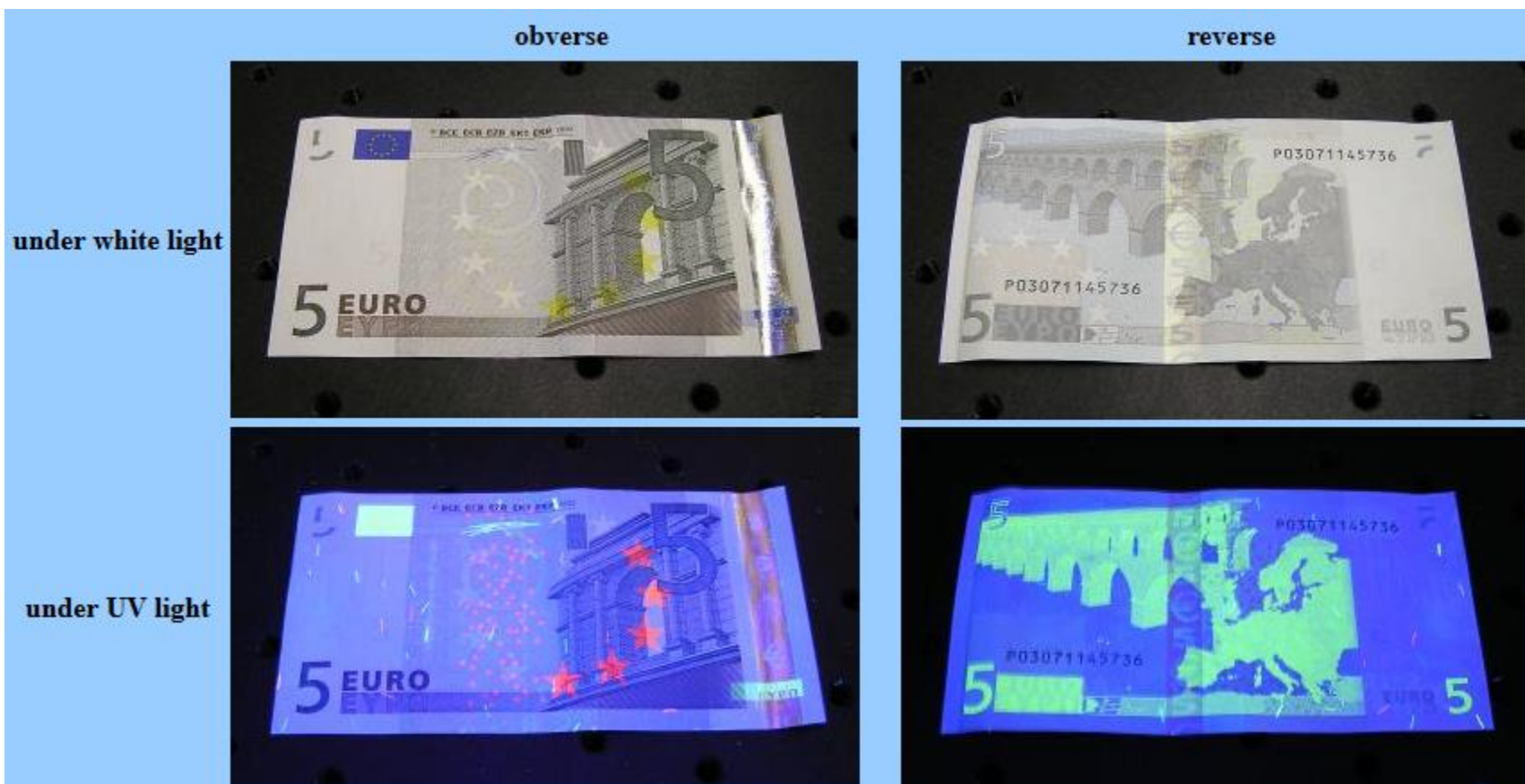


Comparación de la emisión característica de Tb(III) comparada con la de la fluoresceína, un emisor orgánico típico.



El efecto 'antena', la excitación incidente es absorbido en primera instancia por un cromóforo orgánico quelatante y posteriormente transferida al metal.

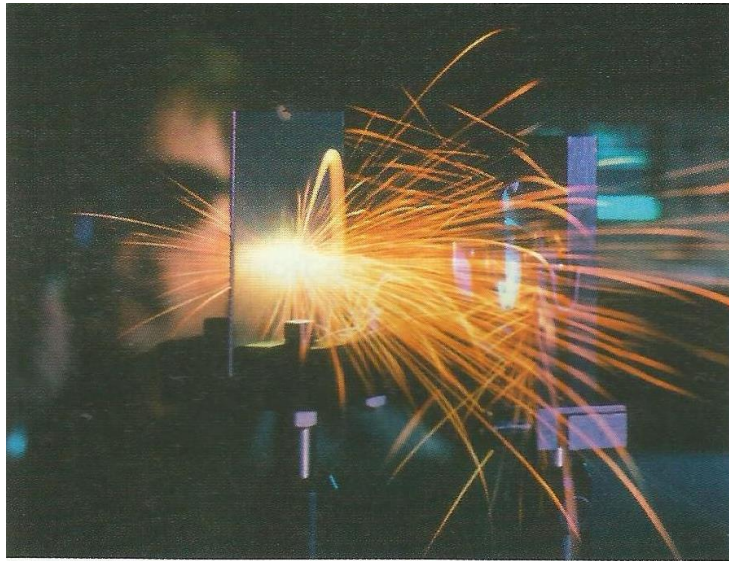
Luminiscencia en lantánidos



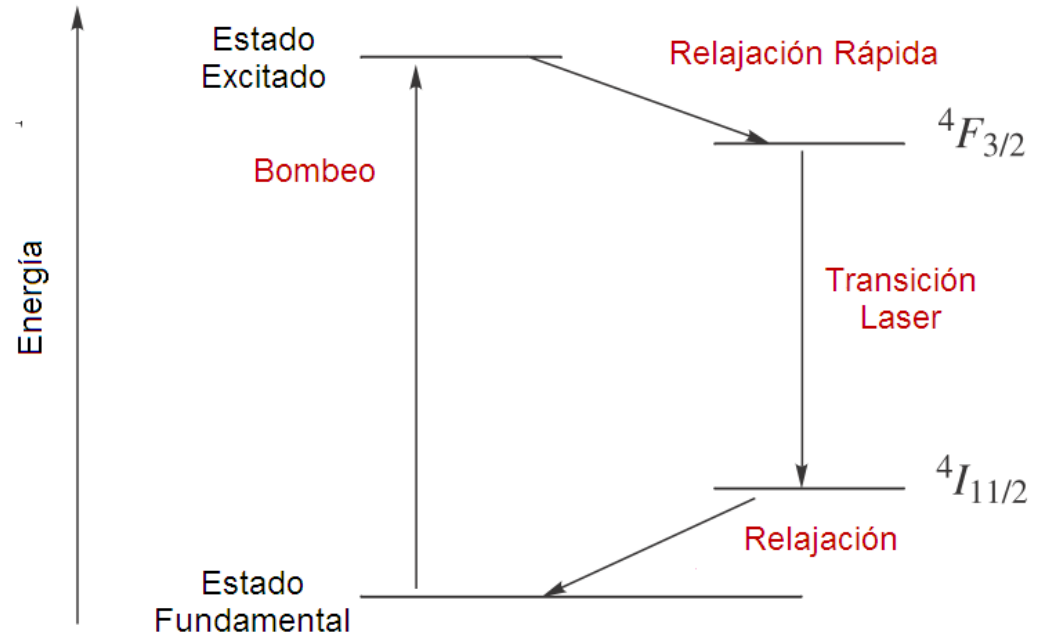
Compuestos de lantánidos aplicados a la seguridad en billetes.

Láser de neodimio

light amplification by stimulated emission of radiation



Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminum garnet; $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)



Superconductividad

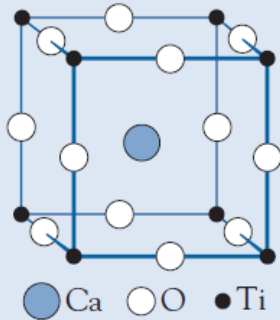


FIGURE 24.3 The structure of perovskite, CaTiO_3 .

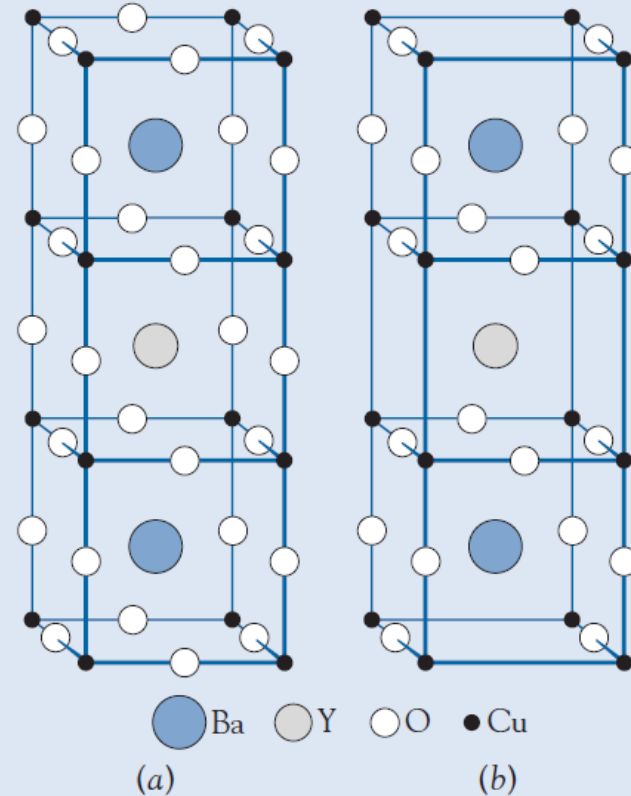


FIGURE 24.4 (a) The perovskite-like structure of the theoretical " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$." (b) The related structure of the superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Superconductividad

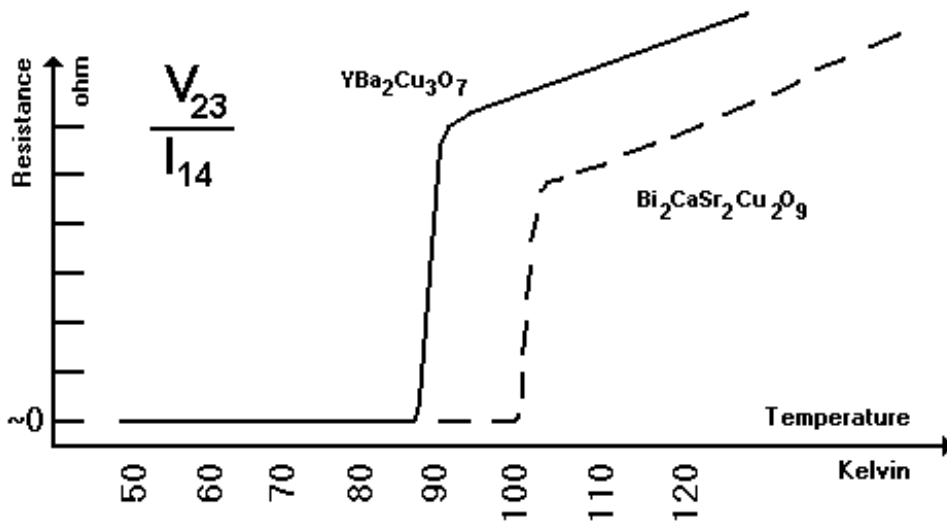
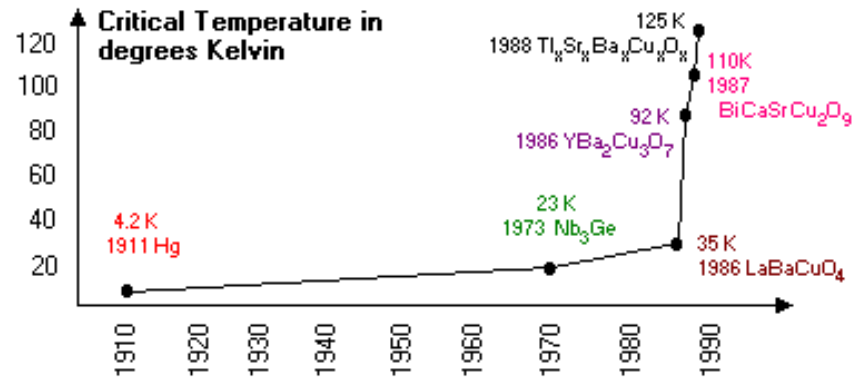
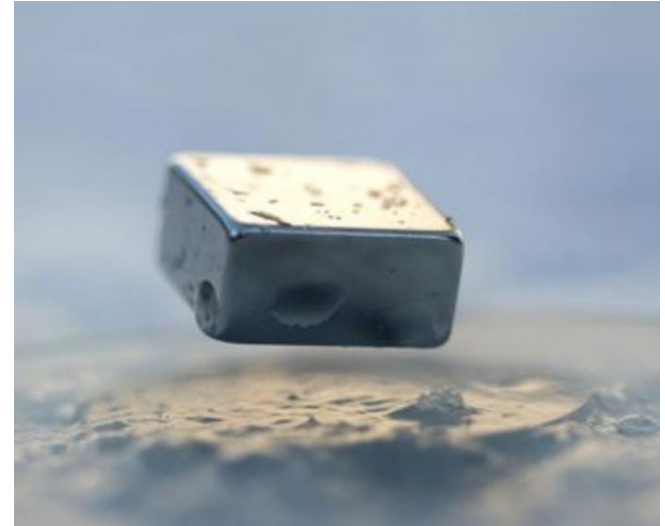


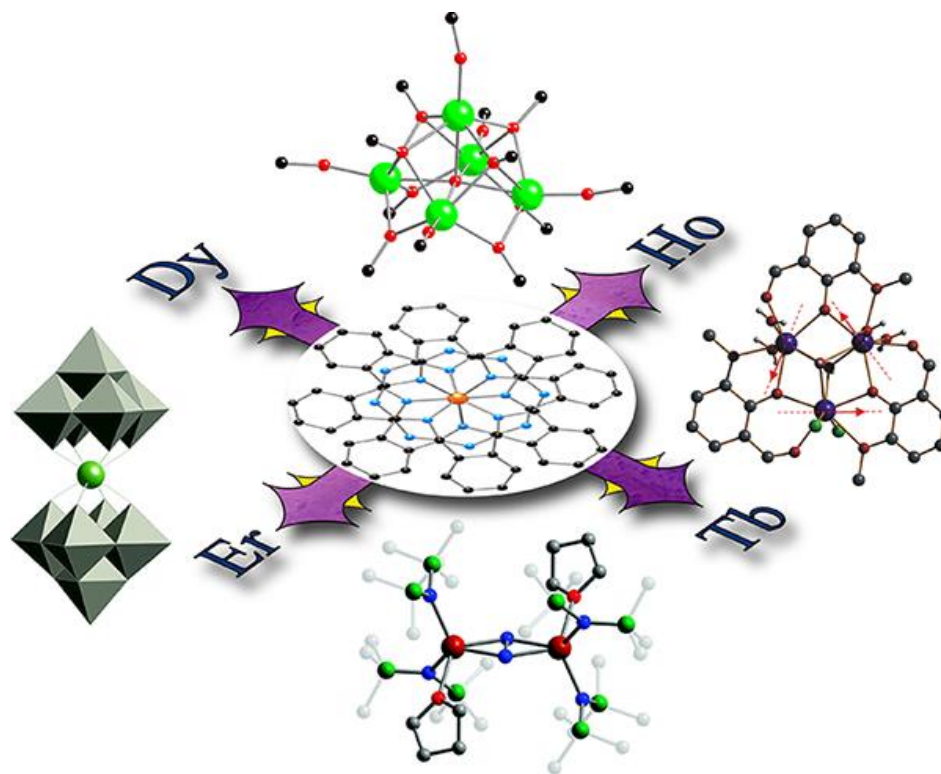
Figure 4: Resistance versus Temperature



Tomado de la página web de *CSI Superconductors*

Lanthanide Single-Molecule Magnets

Daniel N. Woodruff,[†] Richard E. P. Winpenny,^{†,‡} and Richard A. Layfield^{*,†}



Quantum Tunneling of Magnetization in Tb compounds

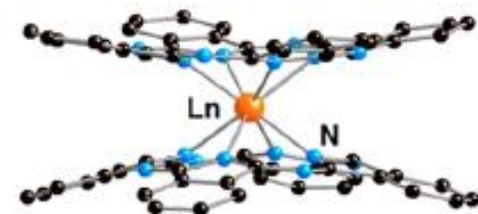
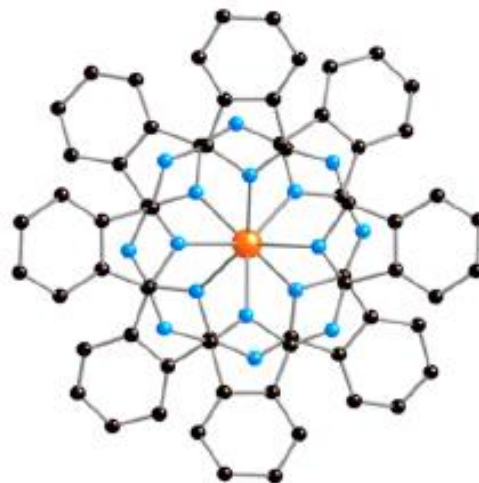
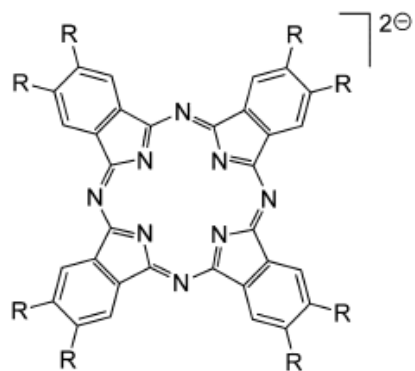


Figure 2. Molecular structure of $[Pc_2Ln]^{2-}$. Hydrogen atoms are omitted.

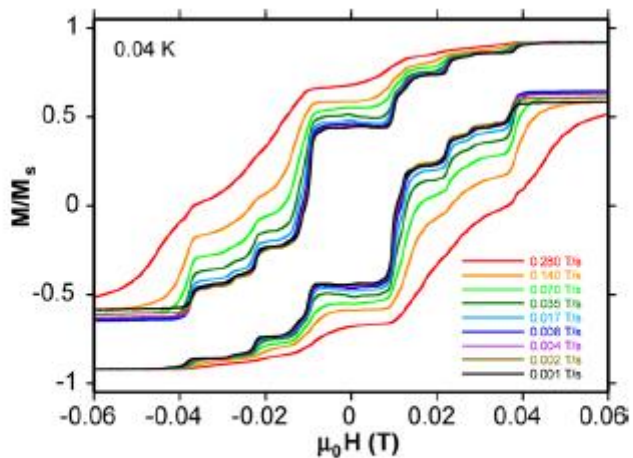


Figure 4. Hysteresis for a single crystal of 1b, measured at $T = 40$ mK

Reconocimiento molecular de aniones

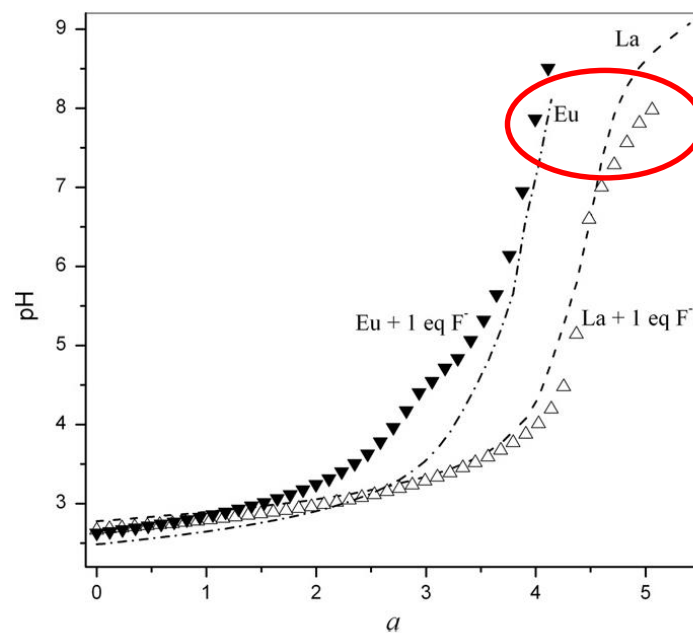
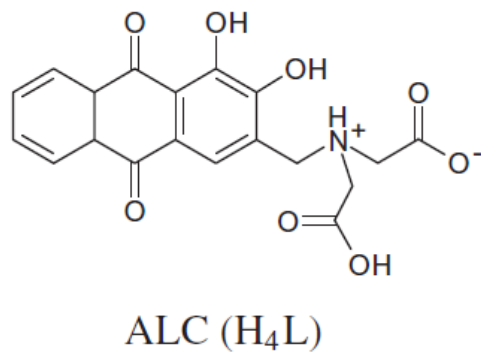
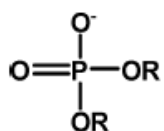
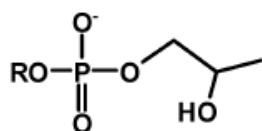


Fig. 2. Titration plots for 1.1 mM ALC in the presence of 1 mM of La(III) or Eu(III) and 1 mM of KF in 50% vol. DMSO; a is the number of equivalents of added NaOH. Dashed lines are the titration curves in the absence of added fluoride.

Hidrolasas artificiales



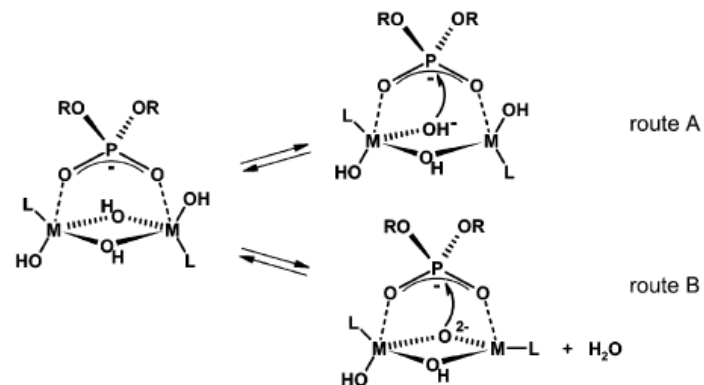
BNPP



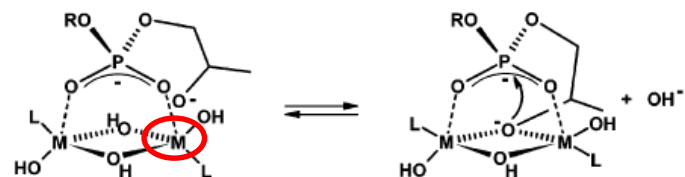
HPNPP



Hidrólisis de ésteres por hidroxo-compuestos de europio(III): $\text{Eu}_2(\text{OH})_5^+$ y $\text{Eu}(\text{OH})_3$



Proposed mechanism for BNPP hydrolysis



Proposed mechanism for HPNPP hydrolysis

Hidrólisis de ésteres por hidroxo-compuestos de lantánidos; la actividad catalítica disminuye en el siguiente orden: **La>Pr>Nd>Eu>Dy**

Sánchez-Lombardo, I.; Andolina, C. M.; Morrow, J. R.; Yatsimirsky, A. K. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 864.

Aguilar-Pérez, Paola Gómez-Tagle, Elisa Collado-Fregoso.; Yatsimirsky, A. K. *Inorg. Chim. Acta.* **2011**, 373, 226.

Aplicaciones

Las tierras raras comprenden 17 de los elementos químicos de la Tabla Periódica: escandio, itrio y los 15 lantánidos y constituyen un subconjunto de creciente importancia dentro de los **metales estratégicos**. Son imprescindibles en todos los campos de la **electrónica avanzada** y en el desarrollo de las energías renovables (cámaras digitales, teléfonos inteligentes, televisores LED, láseres, electroimanes, memorias de computadoras, paneles fotovoltaicos, baterías recargables, aviones no tripulados o drones, sistemas de guías de misiles, y muchísimos otros.

Cinco de las tierras raras: **itrio**, **neodimio**, **europio**, **terbio**, y **disproso**, además del **indio** (el metal más ligero; es poco abundante, maleable, fácilmente fundible, con gran demanda en la fabricación de computadoras y en otros usos industriales. Se encuentran entre los más críticos suministros de materias primas para los próximos años, de acuerdo al informe “*Critical Material Strategy*” (2010) del Depto. de Energía de Estados Unidos.

Aplicaciones

Las tierras raras son elementos insustituibles en la competencia por alcanzar los primeros lugares en la **tecnología electrónica** incluyendo, desde luego, sus aplicaciones militares. El grave problema para Estados Unidos, Japón y los países europeos es que China domina el 97 % de la producción global (con el 43 % de las reservas mundiales) y comenzó en los últimos años a reducir sus exportaciones, dejando claramente establecido que el uso doméstico tendría prioridad.

Aplicaciones

A pesar de su nombre, los problemas de producción con las tierras raras no se derivan de su escasez, sino de las dificultades y altísimo costo de su extracción. Los yacimientos que las contienen no son rentables. El costo medioambiental es también alto, por cada tonelada de tierras raras que se extrae se pierden 300 metros cuadrados de suelo y se producen alrededor de 12,000 metros cúbicos de residuos que contienen compuestos altamente tóxicos. Además, vienen acompañadas casi siempre de elementos radioactivos contaminantes, como el torio.

Bibliografia

Housecroft, C., Sharpe, A. G. Inorganic Chemistry. 4th edition. Prentice Hall, 2012.

Huheey, J.E., Keiter, E.A., y Keiter, R.L. Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity, Fourth Edition, Harper Collins College Publishers, 1993

¡Gracias por su atención!