

ANÁLISIS SINTÉTICO DE COMPUESTOS DE ITERBIO CON LIGANTES BIDENTADOS

Sebastián de Jesús Hernández Vázquez,^a Ariadna Lihuen Hernández Sánchez,^a
Sara Julia Tinoco Silva,^a Crispin Cristóbal Gasga ^{a*}, María de los Ángeles
Mendoza.^b

^a Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato Noria
Alta s/n, Guanajuato, Gto. 36050, México. cs.cristobal@ugto.mx

^b Departamento de Ingenierías Químicas, Electrónica y Biomédica, División de Ciencias e Ingenierías,
Campus León, Universidad de Guanajuato, Loma del Bosque 103, Lomas del Campestre, León de los
Adama, Gto. 37150, México.

Resumen

En este trabajo se estudian diversas rutas sintéticas para la obtención de complejos de iterbio (Yb^{3+}) con ligantes bidentados O,N-donadores derivados de β -dicetonas, considerando diversos factores como tiempos de reacción, temperatura y solventes. Entre las rutas que favorecen una mejor conversión se encuentra emplear agua como medio de reacción, teniendo como resultado que el pH tiene gran importancia para favorecer la solubilidad de los materiales de partida. Para el monitoreo de la reacción se utilizó la técnica de cromatografía en placa fina de sílice (TLC), y las muestras se analizaron mediante espectroscopías de IR y UV-Vis. En la reacción se obtuvieron productos fluorescentes bajo algunas condiciones de reacción específicas, lo que indica la obtención de complejos de coordinación. El producto final se propone que posee la formula empírica $[\text{YbL}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$, donde es L es el ligante 4-(2,4,6-trimetilfenilamino)-3-penten-2-ona y existen n moléculas de agua completando la esfera de coordinación del metal.

Palabras clave: Complejos de iterbio(III); ligantes N,O-donadores, β -cetoiminatos.

SYNTHETIC ANALYSIS OF YTTERBIUM COMPOUNDS WITH BIDENTATE LIGANDS.

Abstract

This work explores various synthetic routes for the preparation of ytterbium(Yb^{3+}) complexes with O,N-donor bidentate ligands derived from β -diketones, considering factors such as reaction time, temperature, and solvents. Among the routes that favor better conversion, using water as the reaction medium proved effective, with pH playing a significant role in enhancing the solubility of the starting materials. Thin-layer chromatography (TLC) on silica plates was used to monitor the reaction, and the samples were analyzed using IR and UV-Vis spectroscopy. Fluorescent products were obtained under specific reaction conditions, indicating the formation of coordination complexes. The final product is proposed to have the empirical formula $[\text{YbL}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$, where L is the ligand 4-(2,4,6-trimethylphenylamino)-3-penten-2-one, and n water molecules complete the coordination sphere of the metal.

Keywords: Ytterbium(III) complexes; N,O-donor ligands; β -ketoiminates.



1. Introducción

Los complejos de coordinación derivados de lantánidos han sido estudiados ampliamente por sus propiedades luminiscentes, ópticas y magnéticas. Además, se ha analizado su aplicación en la síntesis química como catalizadores de diversas reacciones, lentes fotosensibles, sensores, sustratos para favorecer el desplazamiento en RMN para identificación de productos, y como agentes de imagen in vivo a través de imágenes por fluorescencia. (Berry, 2009). Principalmente, se han estudiado los complejos con ligantes auxiliares de tipo ciclopentadieno (Cp) y sus derivados, que estabilizan una gran serie de complejos. Durante los últimos años, se ha investigado acerca de los complejos con lantánidos más allá de aquellos con ligantes tipo Cp, y los más estudiados son aquellos con átomos de nitrógeno donadores, ya que forman enlaces fuertes Ln-N con los iones Ln^{3+} estabilizando especies con lantánidos altamente electrofílicos (Chen, 2017).

Se han realizado estudios de distintos ligantes, desde β -dicetoiminatos y derivados (N,N- y N,O-donadores) (Chen, 2017), β -dicetonas (O,O-donadores) (Berezhnytska, 2021), derivados de amidas polidentadas (Berry, 2009), ligantes tipo base de Schiff

tridentados (O,N,N) (Li, 2011), *o*-iminoquinonatos (Klementyeva y Khusniyarov, 2019), entre otros tipos de ligantes.

El estudio de complejos de Yb^{3+} con ligantes bidentados O-N resulta de gran interés, ya que nos permite profundizar en los mecanismos de absorción-transferencia de energía, así como explorar nuevas aplicaciones en iluminación, sensores químicos y materiales fotónicos.

2. Sección experimental

Los reactivos y disolventes fueron usados sin previa purificación, sin embargo, algunos de ellos como el THF y el éter etílico se purificaron mediante destilación en un sistema de reflujo antes de su uso. Todas las reacciones se realizaron bajo condiciones normales de laboratorio. El 4-(2,4,6-trimetilfenilamino)-3-penten-2-ona, L, fue sintetizado siguiendo las condiciones previamente reportadas por nuestro grupo de investigación (López, 2015).

La espectroscopia IR se realizó con un equipo de transformada de Fourier marca Bruker, modelo Tensor 27 con óptica señalada y desecada; cada muestra se analizó en forma

de pastilla, realizada al mezclar una pequeña porción de la muestra con la cantidad pertinente de bromuro de potasio de pureza 99% grado espectroscópico IR de Fisher Scientific Inc., de resolución de 4 cm^{-1} , en un rango de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.1. Síntesis de complejos de iterbio

Se agrega en un vaso de precipitado el ligante L (50.5 mg, 0.23 mmol) y 5 ml de NH_4OH con agitación constante. Se agrega a una ampolla $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ (47.5 mg, 0.076 mmol) y se añade 3 mL de solución stock de HCl 0.2 N. En la ampolla se añade gota a gota la solución de ligante con NH_4OH (2.5 mL, 55 mM). Se ajusta el pH de la solución hasta 5 evitando la formación de precipitado con la adición de pequeñas cantidades de agua. Después de 72 horas a temperatura ambiente, se retira de la agitación y se agrega Na_2CO_3 hasta neutralizar. Al trasvasar el producto a un vaso de precipitados, se seca a $60\text{ }^\circ\text{C}$, y se realizan varias extracciones con THF para finalmente evaporar el disolvente a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Sobre el sólido obtenido, se añaden 6 mL de THF y se agita manualmente con espátula para retirar la coloración del precipitado y se realizan tres lavados más con THF. Se recolectan los remanentes de los lavados y se

ponen a secar junto con el filtro y el sólido de la reacción.

3. Discusión de resultados

En el estudio de las reacciones de iterbio(+3) con ligantes derivados de β -dicetonas, se obtiene complejos en donde el ligante actúa de forma bidentada, el resultado es la formación de especies de tipo $[\text{Yb}(\text{AcAc})_3]$, siguiendo la reacción general que se describe en la Ecuación 1.



Este producto se obtiene siempre y cuando el ligante estabilice el número de coordinación de seis, aunque es bien sabido que el metal puede estar comodamente en un número de coordinación de siete y ocho. En esos casos, moléculas de otro coligante L_x como bipyridina o fenantrolina, o moléculas de disolvente, favorecen la estabilización de la estructura de mayor índice de coordinación del tipo $[\text{Yb}(\text{AcAc})_3(\text{L}_x)]$, (Berezhnytska, 2021).

En el caso particular del ligante L empleado en este trabajo, es decir, del tipo β -tiocetoiminato, se analizaron diversas condiciones de reacción para obtener estructuras análogas a los productos obtenidos por el grupo de Berezhnytska.

La reacción de triflato de iterbio con tres equivalentes del ligante L en CH_2Cl_2 , dio como resultado después de una noche de reacción a 40°C , la formación de un producto que contiene en su estructura moléculas de agua (banda ancha de $3650\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$). Cómo se observa en el espectro de la Figura 1, también hay una banda a 2919 cm^{-1} que podría corresponder a un grupo OH, esto implicaría que el ligante estuviera actuando de forma monodentada y neutra, lo que no sería posible dado el número de coordinación requerido en un complejo de Yb^{3+} . Además, no hay una banda de absorción para asignar al grupo CN presente en el ligante, por lo que se puede decir que este producto no contiene al ligante L como parte de su esfera de coordinación.

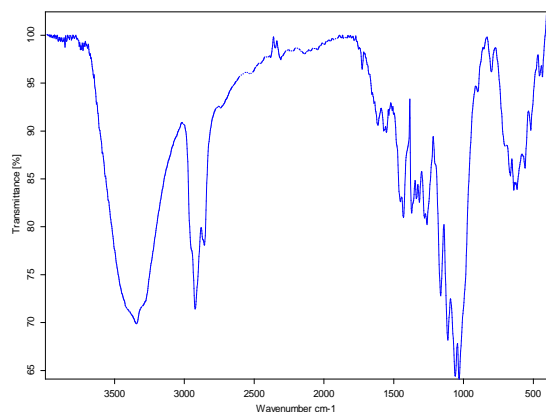


Figura 1. Espectro de IR de una fracción de la síntesis de complejos con iterbio.

Una desventaja de esta condición de reacción estudiada es que el triflato de iterbio no es

completamente soluble en CH_2Cl_2 , por lo que el cambio de disolvente de mayor polaridad es una mejor elección. A pesar de su mayor polaridad, en THF no se aprecia una especial reactividad, pues al final de 7.5 h a 100°C , se obtiene como resultado la mezcla de los reactivos.

El resultado en etanol es la formación de una serie de varios productos con valores de r.f. de 0.92, 0.84, 0.76, 0.59, 0.43, 3.0 y cero, tal como se observa en la Figura 2. En la placa se observa como el de menor polaridad tiene el mismo r.f. del ligante de partida, pero en su lugar presenta una coloración café, así que puede tratarse de un compuesto distinto. A pesar de mantener la reacción por tres días a 100°C , no se llegó a definir un compuesto mayoritario. El producto retenido corresponde al complejo de iterbio, por lo que la conversión a productos no se ve completada en este disolvente.

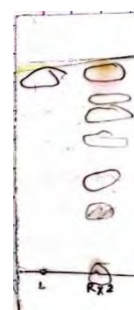


Figura 2. Análisis del crudo de reacción en TLC, empleando una mezcla en relación v/v 7:3 de hexano:éter etílico.

Tras varios intentos empleando mezcla de disolventes con THF, etanol, metanol y agua, se llegó a elegir las siguientes condiciones de reacción que se describen en el Figura 3.

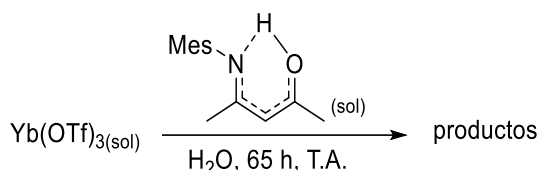


Figura 3. Condiciones de reacción en la síntesis de complejos de iterbio estabilizados por el ligante L.

Como parte de las condiciones de reacción se considera la adición lenta del ligante (en solución de NH₄OH) sobre el triflato de iterbio (en solución de HCl), teniendo especial cuidado de mantener un pH por debajo de 6 para evitar la precipitación de alguno de los reactivos. Al final de tiempo de reacción se observa que el ligante se ha consumido completamente (Figura 4), y hay cuatro productos presentes en la reacción con valores de r.f. de 0.93, 0.49, 0.37 y cero, siendo el menos polar el complejo de iterbio de partida, lo que indica que en la reacción el ligante está como reactivo limitante.

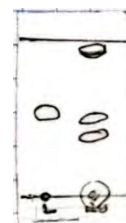


Figura 4. Análisis del crudo de reacción en TLC, empleando una mezcla en relación v/v 9:1 de hexano:éter etílico.

Después de neutralizar la reacción con Na₂CO₃ y llevar a sequedad bajo calentamiento, se realizaron sucesivas extracciones con THF, obteniendo el espectro de IR que se muestra en la Figura 5 de la fracción resultante.

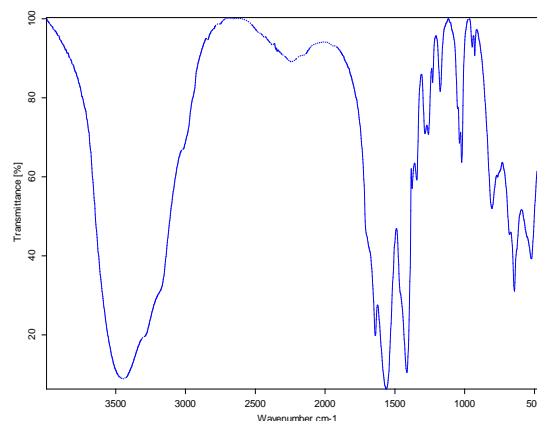


Figura 5. Espectro de IR de una fracción de la síntesis de complejos con iterbio.

En el espectro se observa a 1663 cm⁻¹, una banda muy intensa correspondiente a la frecuencia de vibración del C=N, mientras que a 1416 cm⁻¹ se observa otra banda de ligeramente menor intensidad asociada a deformaciones angulares en enlaces C-H de los grupos metilos del ligante. La banda

intensa y ancha a 3455 cm^{-1} , puede estar asociada a moléculas de agua en la molécula.

Cabe mencionar que, a diferencia de las condiciones de reacción estudiadas bajo los distintos disolventes, en las reacciones donde el medio de reacción es etanol o agua, se obtiene productos que en solución presentan fluorescencia al irradiar con una lámpara UV en un rango de 365 – 254 nm.

En el espectro de la Figura 6, se comparan los espectros de absorción del $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ con el complejo obtenido de la reacción. La absorción es en el precursor metálico presenta una banda de absorción a 254 nm de poca intensidad, mientras que el complejo obtenido se observan las bandas de absorción a 306 nm y 246 nm, estas son anchas como resultado de transiciones $4f-5d$. El complejo es incoloro por lo que no se esperan bandas por arriba de longitudes de onda de 400 nm.

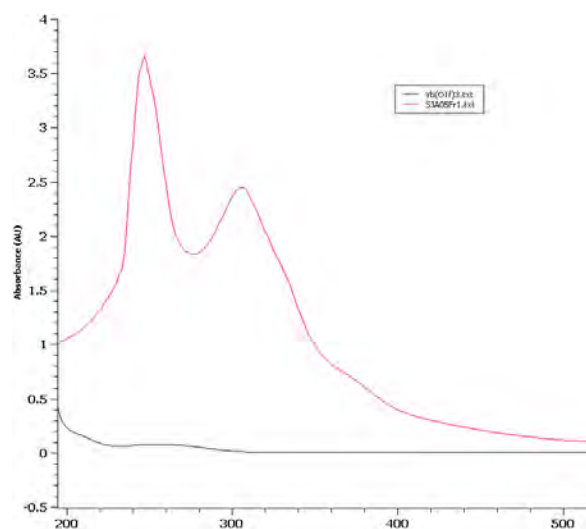


Figura 6. Espectro de UV-VIS de una fracción de la síntesis de complejos con iterbio.

Cómo parte de los estudios de caracterización, en la fracción extraída con THF se están creciendo cristales adecuados para estudios de difracción de rayos X, de tal manera que se pueda identificar de forma fehaciente la estructura del complejo de iterbio +3. En la Figura 7 se muestra el proceso de cristalización, en donde se pueden ver pequeños cristales incoloros que se espera sean adecuados para los estudios de difracción.



Figura 7. Crecimiento de cristales de un complejo de iterbio(+3), para posibles estudios de difracción de rayos X.

Los estudios realizados hasta este punto indican la presencia de un complejo de iterbio, en donde los ligantes se encuentran coordinados. Debido al alto índice de coordinación, se propone que existan tres unidades enlazadas directamente al metal, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, y que moléculas de agua se encuentren estabilizando la estructura. De momento hacen falta más estudios para demostrar cómo están coordinados los ligantes, sin embargo, estos presentan coordinación habitual bidentada, tal como las β -dicetonas reportadas por Berezhnytska, por lo que es probable tener una estructura de la forma $[\text{YbL}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$, con una cantidad de moléculas de agua que podrían ser de uno o dos por cada núcleo metálico.

4. Conclusiones

Para establecer las mejores condiciones de reacción es preciso considerar la solubilidad de ambos reactivos, ya que siempre es deseable el mismo medio para que la reacción se vea mayormente favorecida. En CH_2Cl_2 sucede una reacción, pero es posible que no sea propiamente de coordinación sino algún tipo de catálisis mediada por el metal, ya que se conocen diversas reacciones reportadas en la bibliografía (Tuan, 2010), por lo que se deberá estudiar con mayor profundidad. La reacción en agua es la que genera uno de los productos con propiedades fluorescentes, por lo que debe estudiarse en mayor profundidad, sobre todo, considerar una correcta relación estequiométrica del ligante en la reacción, considerando la posibilidad de formar las tres especies o en su lugar, favorecer una de ellas.

Agradecimientos.

Los autores expresan su agradecimiento al laboratorio USAIQ del Departamento de Química de la DCNE, particularmente a la Dra. Rebeca Pérez Rodríguez por las facilidades para realizar los análisis de IR y UV-Vis, y a los organizadores del evento de veranos de la DCNE.

Referencias bibliográficas

Dorweiler, J. D., Nemykin, V. N., Ley, A. N., Pike, R. D., & Berry, S. M. (2009). Structural and NMR characterization of Sm (III), Eu (III), and Yb (III) complexes of an amide based polydentate ligand exhibiting paramagnetic chemical exchange saturation transfer abilities. *Inorganic chemistry*, 48(19), 9365-9376.

<https://doi.org/10.1021/ic901191a>

Ivakha, N., Berezhnytska, O., Rohovtsov, O., Rusakova, N., & Trunova, O. (2021). Mono- and mixed-ligand complexes of Yb (III) with new β -diketones. *Ukrainian Chemistry Journal*, 87(2), 65-76.

<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.02.2021.65-76>

Klementyeva, S. V., Lukoyanov, A. N., Afonin, M. Y., Mörtel, M., Smolentsev, A. I., Abramov, P. A., ... & Konchenko, S. N. (2019). Europium and ytterbium complexes with o-iminoquinonato ligands: synthesis, structure, and magnetic behavior. *Dalton Transactions*, 48(10), 3338-3348.

<https://doi.org/10.1039/C8DT04849E>

Li, B. Y., Yao, Y. M., Wang, Y. R., Zhang, Y., & Shen, Q. (2011). Synthesis, reactivity

and structural characterization of ytterbium complexes bearing a tridentate [O, N, N] Schiff base ligand. *Polyhedron*, 30(2), 207-212.

<https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.09.032>

Mao, W., Xiang, L., & Chen, Y. (2017). Rare-earth metal complexes of β -diketiminato ligands bearing pendant nitrogen or oxygen donors. *Coordination Chemistry Reviews*, 346, 77-90.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.007>

Ruiz Plaza, D., Alvarado-Monzón, J. C., Andreu de Riquer, G. A., González-García, G., Höpfl, H., de León-Rodríguez, L. M., & López, J. A. (2016). Synthesis and Characterization of Methyl-Palladium and-Platinum Complexes Supported by N, O-and N, S-Donor Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(6), 874-879.

<https://doi.org/10.1002/ejic.201501140>

Tuan, T. A. (2010). Ytterbium trifluoromethanesulfonate. *Synlett*, (12), 1880-1881. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1258101>