

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE COMPUESTOS DE EUROPIO CON LIGANTES N,O-DONADORES

Yahir Israel Escamilla Rodríguez ^a, Fátima Camila Flores Terrazas ^a, María
Montserrat Hernández Rodríguez ^a, Crispin Cristóbal Gasga ^{a*}, Oracio Serrano
Torres ^a

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

Resumen

En este trabajo se presenta la investigación sobre la estabilidad de complejos de europio (Eu), con ligandos N,O-donadores, específicamente con un derivado de 2,4-pentanodiona (L). Se detallan como las condiciones de reacción afectan la formación de los complejos. Se llevaron a cabo múltiples experimentos para mejorar la conversión variando parámetros como la polaridad del disolvente, las bases empleadas, tiempos de reacción y temperatura. Las reacciones se siguieron mediante cromatografía en capa fina (TCL) y se analizaron mediante espectroscopia infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN). Los productos de las reacciones muestran propiedades de fluorescencia bajo radiación luz ultravioleta. La elección de agua como disolvente y el ajuste de un pH ácido en la solución produce un mejor resultado que el uso de disolventes orgánicos.

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

STABILITY STUDY OF EUROPIUM COMPOUNDS WITH N,O-DONOR LIGANDS

Abstract

This study presents research about the stability of europium (Eu) complexes with N,O-donor ligands, specifically with a 2,4-pentanedione derivative (L). Here we show how the reaction condition effects on the formation of the complexes. Multiple experiments were performed to improve the conversion by varying

some parameters such as polarity of the solvents, bases used, and reaction times and temperature. Each reaction was monitored by thin-layer chromatography (TLC) and infrared spectroscopy (IR), and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) was used for analyzing them. The products of such reactions exhibit fluorescence properties under ultraviolet light irradiation. The selection of water as a solvent under acidic pH conditions produces better results than using organic solvents.

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



1. Introducción

El europio (con símbolo Eu) es un elemento del bloque *f* cuya química de coordinación ha despertado un interés creciente debido a sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas, que varían notablemente según su estado de oxidación. Entre los lantánidos, el europio destaca por la facilidad con la que puede estabilizarse tanto en su forma trivalente (Eu^{3+}) como divalente (Eu^{2+}), siendo esta última una rareza entre sus congéneres (Allen, 2024). Esta versatilidad redox convierte al europio en un candidato atractivo para el diseño de complejos con funciones específicas en áreas como catálisis, imagenología por resonancia magnética, luminiscencia, y tecnologías emergentes basadas en materiales emisores de luz (Allen, 2024; Teng y Wong, 2025).

La configuración electrónica del europio particularmente en su estado +3, favorece transiciones intraconfiguracionales tipo $4f-4f$, responsables de sus emisiones espectralmente finas y de alta pureza cromática. Sin embargo, estas transiciones son electrónicamente prohibidas, lo cual se traduce en una absorción débil de radiación. Para superar esta limitación, se emplea el denominado "efecto antena", donde ligantes

orgánicos altamente conjugados absorben energía en la región UV y la transfieren eficientemente al ion central (Piccinelli, 2013). En este contexto, el diseño racional de ligantes N,O-donadores juega un papel crucial, ya que no solo facilitan esta transferencia de energía, sino que también contribuyen a excluir moléculas de solvente del entorno de coordinación inmediato del Eu^{3+} , evitando así procesos de desactivación no radiativa que comprometen la eficiencia de la luminiscencia (Piccinelli, 2013).

A nivel estructural, los complejos de europio suelen exhibir números de coordinación altos, comúnmente entre ocho y diez, y muestran una fuerte preferencia por átomos donadores como oxígeno o nitrógeno (Allen, 2024). Esta afinidad ha dado lugar a una gran variedad de sistemas de coordinación con β -dicetonas, ácidos carboxílicos y sistemas O,O- y N,N-donadores (Teng y Wong, 2025). La estabilidad y la geometría de estos complejos, dependen en gran medida del tipo de ligante y del entorno químico, lo que permite modular de forma precisa sus propiedades ópticas y fisicoquímicas.

La intensa luminiscencia roja de los complejos de europio, los convierte en componentes esenciales para dispositivos

OLED, marcadores en bioimagenología, sensores ópticos y tecnologías de seguridad como sistemas antifalsificación, (Teng y Wong, 2025). En particular, la posibilidad de integrar complejos con ligantes β -dicetonas junto a núcleos de fósforo da lugar a la obtención de especies de fósforos blancos que presentan una alta eficiencia radiactiva adecuadas para aplicaciones como materiales luminiscentes y pantallas avanzadas (Teng y Wong, 2025).

Este trabajo se enfoca en el estudio de las condiciones de reacción que den lugar a la interacción del ligante N,O-donador derivados de β -dicetonas con ambos tipos de átomos donadores N y O, con el objetivo de estabilizar complejos de europio en estado de oxidación 3+, y a partir de los resultados obtenidos proponer estructuras estables.

2. Sección experimental

Los reactivos fueron usados sin previa purificación y los disolventes fueron destilados previamente. Todas las reacciones se realizaron bajo condiciones normales de laboratorio. El compuesto 4-(2,4,6-trimetilfenilamino)-3-penten-2-ona, nombrado en el trabajo como ligante L, fue sintetizado siguiendo las condiciones previamente reportadas por nuestro grupo de

investigación (López, 2015). La espectroscopía IR se realizó con un equipo de transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada, y cada muestra se analizó en forma de pastilla empleando KBr de pureza $\geq 99\%$ con 16 scans de resolución 4 cm^{-1} , en un rango de frecuencia de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Los análisis de RMN de ^1H en solución se obtuvieron en un equipo Bruker de 400 MHz, empleando CDCl_3 como disolvente, con TMS como estándar interno.

2.1. Síntesis de complejos $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Metodología 1. En una ampolla de reacción se agregó ligante L (50 mg, 0.15 mmol) previamente disueltos en 1 mL de THF. Simultáneamente, se preparó una solución de NaOH (9.5 mg, 0.24 mmol) en 0.5 mL de agua y se añadió a la disolución del ligando bajo agitación magnética constante. Sobre la mezcla de reacción se añadió gota a gota una solución de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (28 mg, 0.075 mmol) disueltos en 0.5 mL de agua. La mezcla se mantuvo a $88\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación constante durante toda una noche, tiempo durante el cual se formaron dos fases que se separaron cuidadosamente mediante cánula.

La fase menos densa es la mezcla que contiene al producto deseado en trazas. El

rendimiento no se pudo determinar fehacientemente.

Metodología 2. Empleando las mismas cantidades que en la *Metodología 1*, se colocaron los reactivos previamente disueltos en metanol, dentro de una ampolla de vidrio, teniendo cuidado de emplear la mínima cantidad de agua para disolver la base empleada. En un primer paso se agitó con tres equivalentes de NaOH durante una noche, y en un segundo paso se agregaron cinco equivalentes más de KOH. Tras 48 horas totales de agitación a 110 °C, se obtiene una solución de color naranja que se separó de un precipitado blanco presente en el crudo de la reacción. Tras lavar el sólido resultante de las aguas madres con CH₂Cl₂, se obtuvo una mezcla donde el complejo propuesto está presente. El rendimiento no se pudo determinar fehacientemente.

3. Discusión de resultados

A pesar de que los ligantes tipo β-dicetonas poseen una rica variedad en sus modos de coordinación, en la gran mayoría de complejos de europio con β-dicetonas, el ligante actúa de forma bidentada enlazando al metal a través de sus átomos de oxígeno. En el ligante β-cetoiminato que se empleó en este trabajo (Figura 1) se encuentra un hidrógeno

formando un puente entre los átomos de nitrógeno y oxígeno, lo que está mejor definido considerando sus formas tautoméricas, es decir, ya sea que el protón forme parte del grupo OH o NH en la molécula. Este átomo de hidrógeno evita parcialmente que los átomos donadores de N y O actúen como bases de Lewis para coordinarse eficazmente al ion metálico. Se puede decir que el hidrógeno limita la capacidad del ligante para actuar como agente quelante bidentado, inhibiendo la formación del complejo de Eu³⁺ deseado.

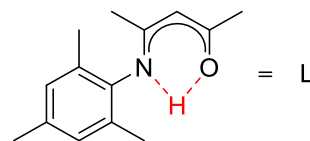


Figura 1. Ligante 4-(2,4,6-trimetilfenilamino)-3-penten-2-ona, L.

Para inducir la coordinación bidentada del ligante es preciso emplear una base para desprotonarlo, de tal manera que sea mucho más reactivo hacia el complejo EuCl₃·6H₂O (Figura 2).

En la reacción se emplearon tres equivalentes del ligante, considerando el alto índice de coordinación habitual del europio.

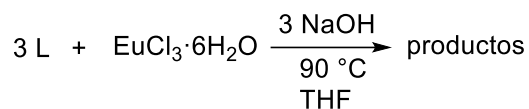


Figura 2. Condiciones de reacción para la síntesis de complejos con Eu.

A partir del crudo de la reacción, se obtiene una fracción que muestra la propiedad de fluorescencia en un color verde-azul, cuando se expone a la radiación UV de una lámpara con longitud de onda en un rango de 365 a 254 nm. Tras analizar esta fracción por cromatografía en capa fina (TLC), se determinó que contiene aún una cantidad considerable de ligante libre que aun no ha reaccionado con el metal, pero que por otra parte, se comprobó que ni el ligante L ni el precursor metálico presentan la propiedad de fluorescencia por si solos, por lo que este resultado es evidencia de la existencia de una especie formada por ambos compuestos, aunque en cantidad de trazas. Esta fracción en solución es de color café-naranja, y está compuesta de al menos dos especies, siendo aquella de menor polaridad asociada a un complejo de Eu^{3+} con unidades de L en su estructura.

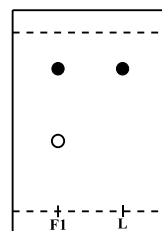


Figura 3. Resultado de la cromatografía en TLC empleando una mezcla v/v 8:2 de hexano:éter etílico.

El análisis por espectroscopía de IR (Figura 4) muestra bandas de absorción en la región de 1600 a 1500 cm^{-1} , y entre ellas aparece a 1560 cm^{-1} , aquella correspondiente a la frecuencia de vibración $\nu(CN)$ del ligante libre, junto con otra a 1520 cm^{-1} correspondiente al grupo $\nu(CO)$. El espectro de IR resultan mas interesante, si se presta atención a la presencia de bandas de absorción menos intensas a 1600 cm^{-1} , ya que esto indica la presencia de moléculas de agua coordinadas el centro metálico (Garrido-Hernández 2024), pudiendo estar asociadas a otras especies tipo acuo complejos de europio.

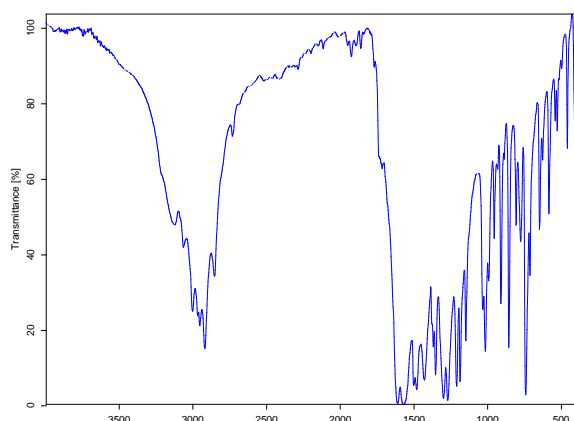


Figura 4. Espectro de IR de una fracción de la síntesis de complejos con europio.

Para favorecer la conversión de la reacción, se dejó por tres días bajo agitación constante a una temperatura entre 100 y 110 °C, sin embargo, no se observó un incremento

considerable. El bajo rendimiento debe estar asociado a la prácticamente nula solubilidad de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en THF (ver la Tabla 1), por lo que cambiar la polaridad del disolvente agregando pequeñas cantidades de agua fue la consideración planteada de forma inmediata. El agua permitiría no solo la mejor solubilidad de la base, sino también del precursor metálico, mejorando la interacción de los reactivos. Pero el resultado bajo esta nueva condición fue la formación de dos fases, por lo que debe tenerse especial cuidado con la cantidad de agua empleada durante la reacción.

Tabla 1. Solubilidades de los compuestos empleados en la síntesis de complejos de europio(III). No se realizaron pruebas de solubilidad en donde no se indica.

Reactivo	Agua	Metanol	Etanol	THF	CH_2Cl_2	Estado físico
Ligante L	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Sólido
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Soluble	Poco soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Sólido higroscópico
$\text{Eu}(\text{OTf})_3$	Soluble	Poco soluble	Poco Soluble	Insoluble	Insoluble	Sólido
NaOH	Soluble	Soluble	Soluble	Insoluble	—	Sólido
KOH	Soluble	Soluble	Soluble	—	—	Sólido
Et_3N	—	—	—	—	Soluble	Líquido

También se obtuvo una conversión baja de reactivos a productos al emplear KOH en lugar de NaOH, y de igual forma si se parte de la sal de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ en lugar de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este resultado es independientemente del calentado realizado, el cual fue de un máximo de cuatro días a 110°C , en sistemas cerrados y con grandes excesos de ambas bases. De la misma forma, cuando se empleó un gran exceso de trietilamina (6 equivalentes de NEt_3 en CH_2Cl_2), se obtuvo como resultado la mezcla de los materiales de partida, independientemente de la temperatura empleada.

Un resultado ligeramente distinto se obtuvo al emplear un disolvente más polar que el THF como etanol, pero sobre todo al emplear metanol, en donde la solubilidad de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es superior (ver la Tabla 1). Después de un día de reacción se obtiene la mezcla, pero tras agregar cinco equivalentes de KOH con un día mas de reacción, se obtienen una solución de color naranja con un precipitado blanco. El análisis por TLC indica la formación de tres especies con valores de r.f. de 0.48, 0.16 o 0.00 empleando las condiciones de elución mencionadas en la Figura 3. La segunda fracción mantiene una polaridad similar a la del ligante L que

presenta un r.f. de 0.18, pero de forma interesante, la primera fracción es mucho menos polar, y la última se mantiene siempre retenida aun tras intentos por eluir con mezclas mucho más polares.

El análisis por RMN de las fracciones separadas 1 y 2, muestran que aún hay ligante libre; las señales características de L se encuentran a $\delta = 11.83$ y 6.89 ppm (Figura 5), que están asociadas al protón puente y al C^3H del fragmento β -cetoiminato respectivamente.

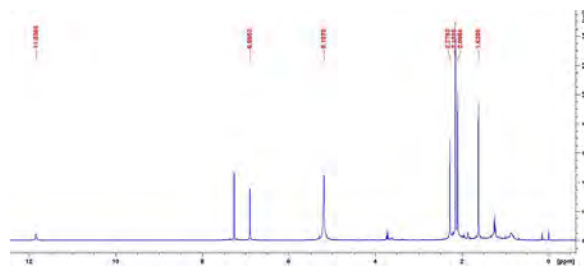


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H de la fracción 2 obtenido en CDCl_3 .

El espectro de la fracción 2 (Figura 6) sin embargo, muestra la ausencia de la señal correspondiente al protón puente del ligante y solo presenta señales en la región alifática. Además, se aprecia que las señales no son bien definidas como en la Figura 5, siendo considerablemente anchas, lo que está de acuerdo para una especie paramagnética, en donde una o más unidades de ligante

permanecen actuando de forma bidentada al centro metálico.

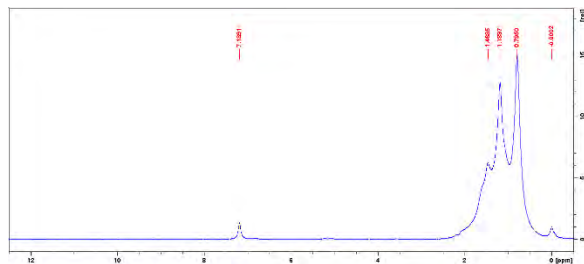


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H de la fracción 1 obtenido en CDCl_3 .

Debido al alto índice de coordinación del Eu^{3+} , se propone que tres unidades de L en su forma monoaniónicas se encuentren coordinadas al centro metálico de forma bidentada, y que dos moléculas de agua completan un número de coordinación de ocho, siendo un compuesto neutro con formula empírica $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figura 7), de forma análoga al observado por el grupo de Singh con β -dicetonas fluoradas (Singh, 2020).

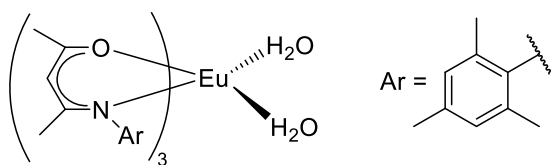


Figura 7. Estructura propuesta para el complejo $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Respecto a la fracción menos polar, fue estudiada exclusivamente mediante

espectroscopía de IR debido a que fue insoluble en CDCl_3 . En el espectro de IR no presenta señales propias del ligante, por lo que puede tratarse del precursor metálico.

Actualmente se encuentra en estudio, mejorar las condiciones de reacción para la síntesis de complejos de Eu^{3+} conteniendo el ligante. A partir de los resultados obtenidos en el grupo de investigación empleando otros lantánidos, se propone trabajar en medio acuso, aunque en este caso, la baja solubilidad la presenta el ligante L.

4. Conclusiones

El orden de adición, ya sea de la solución el metal sobre la solución del ligante o viceversa, no tiene un efecto sobre la conversión de la reacción, además, un incremento en la temperatura tampoco se traduce en un mayor rendimiento bajo las condiciones de reacción estudiadas. La solubilidad de los materiales de partida es fundamental para favorecer la reactividad y la conversión a productos. Debido a los estudios por RMN, no se puede proponer una estructura en donde el ligante actué de forma monodentada, y se requieren mayores estudios para definir completamente la

estructura del complejo de europio(III), pero estos resultados son alentadores para continuar con la búsqueda de mejores resultados.

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, al laboratorio de Resonancia Magnético Nuclear del Laboratorio Nacional LACAPFEM, y a los organizadores el evento de veranos de la DCNE.

Referencias bibliográficas

Chen, Q., Zhang, J., Ye, Q., Qin, S., Li, L., Teng, M., & Wong, W. Y. (2025). Progress in luminescent materials based on europium (III) complexes of β -diketones and organic carboxylic acids. *Molecules*, 30(6), 1342. <https://doi.org/10.3390/molecules30061342>

Garrido-Hernández, A., del Sagrario Mata-Solis, B., García-Domínguez, G., Chávez-Güitrón, L. E., Reyes-Miranda, J., & Martínez-Jiménez, A. (2024). Complejo

mononuclear de europio sintetizado por dos rutas y su dispersión en una matriz de alcohol polivinílico. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 12, 178-184.

<https://doi.org/10.29057/icbi.v12iEspecial5.13853>

Lewandowski, E. C., Arban, C. B., Deal, M. P., Batchev, A. L., & Allen, M. J. (2024). Europium (II/III) coordination chemistry toward applications. *Chemical Communications*, 60, 10655-10671. <https://doi.org/10.1039/D4CC03080J>

Piccinelli, F., Melchior, A., Speghini, A., Monari, M., Tolazzi, M., & Bettinelli, M. (2013). Europium (III) complexes with new N-donor ligand: A comparative study in solid state and solution. *Polyhedron*, 57, 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.04.012>

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>

Singh, D., Bhagwan, S., Dalal, A., Nehra, K., Saini, R. K., Singh, K., ... & Singh, I. (2020). Synthesis and investigation of enhanced luminescence of Ln (III)-complexes containing fluorinated β -diketone and oxygen

donor ancillary ligands for efficient advanced displays. *Journal of Luminescence*, 223, 117255.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117255>