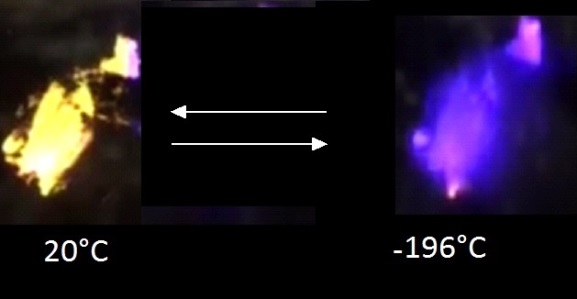
Introducción:

Otro efecto importante en la química es el fenómeno de cromismo, en donde diversos estímulos externos son capaces de generar un cambio de color en los compuestos.1 Estos pueden ser clasificados como fotocromismo, electrocromismo, vapocromismo, mecanocromismo, solvatocromismo, acidocromismo y termocromismo.1 Este último se entiende como un cambio reversible en color de un compuesto cuando se ve sometido a cambios de temperatura. Para el caso de los compuestos inorgánicos, se conoce que esta transición se debe principalmente al cambio de la fase cristalina del complejo, a un cambio en la geometría del ligando u complejo o un cambio en el número de moléculas de solvente en la esfera de coordinación.2

Sin embargo, en algunos casos se da el fenómeno de termocromía luminiscente, en donde se genera un cambio en la emisión de fluorescencia de una molécula mediado por la temperatura.3 Si bien la descripción de este ha resultado ser un reto para la química inorgánica, se propone que la excitación diferencial, mediada por la temperatura, que se puede dar entre el estado basal y diferentes estados excitados de la molécula derivan en el fenómeno mencionado con anterioridad.3 Este fenómeno fue estudiado de manera experimental por medio de la síntesis de un cluster tetranuclear de cobre(I), piridina y yodo.

**Discusión de resultados.**

De manera experimental, la síntesis del cluster termocrómico Cu4(py)4I4 pudo ser comprobada por medio del fenómeno de termocromía fluorescente observado de manera experimental. (Figura 2)



**Figura 2:** Colores observados bajo longitud de onda de 352 nm a 20°C y -196°C para el cluster sintetizado.

La síntesis de este cluster se logró realzar de manera eficiente experimentalmente. Esta se efectuó en dos pasos (i) Síntesis de CuI (2) Síntesis del cluster termocrómoco.

Para la primera etapa de reación, se partió de sulfato de cobre(II), el cual fue disuelto en agua y ligeramente acidificado con una solución de sulfito de cobre sobre ácido sulfurico, y posteriormente hecho reaccionar con yoduro de potasio. (4)

2CuSO4(ac) + 2KI(ac) + SO2(ac) + 2H2O 🡪

2CuI(s) + 2H2SO4(ac) + K2SO4(ac) **(4)**

De esta etapa es importante resaltar que se presentó un problema con la consistencia de la sal sintetizada, puesto que esta al estar humeda presenta un grado de viscosidad que hace dificil su manejo posterior a la filtración. Por este motivo si bien en la litaratura se menciona que no es necesario que este producto sea secado previo a la etapa dos de síntesis,3 experimentalmente se recomienda secar la sal para su posterior manejo. En cuanto las etapas que llevaron a la síntesis de la misma, se destaca el rol de la solución ácida de sulfito, puesto que esta es necesaria para efectuar la redución que deriva en la síntesis de una sal de Cu(I) a partir de una sal comenrcial de Cu(II).

En cuanto la segunda etapa de sintesis, (Esquema 3) es importante resaltar que para evitar la oxidación del Cu(I) en el medio de reacción, es necesaria la adición del yoduro de potasio, puesto que en el medio ácido para la reacción el KI es capaz de oxidarse lentamente.4



**Figura 3:** Etapa 2 de reacción. Síntesis del cluster termocrómico.

En cuanto al fenómeno observado, se propone en la literatura que este se debe al cambio en las intensidades relativas de las dos bandas de absorción de este complejo. Se reporte que la banda de absorción más energética es la asociada al estado triplete excitado de la banda de transferencia de carga haluro-ligando (alrededor de 450 nm), y la banda menos energética asociada a al estado triplete excitado de la banda de transferencia de carga haluro-metal con una combinación de transiciones d-s presentes en el cluster.3 Según estudios realizados, se conoce que a temperatura ambiente, la banda menos energética es predominante en el medio, mientras que a bajas temperaturas, es la otra banda la de mayor intensidad.1,3,5

Teniendo lo anterior en consideración se puede pensar que la migración electrónica asociada a uno u otro estado excitado se influenciado directamente por la temperatura. Para el caso de la excitación electrónica al orbital vacío en fase en el espacio atómico s/p en el centro del complejo (Banda de alta energía), se conoce que el centro metálico se ve contraído mientras que el tetraedro del haluro expandido, generando una deformación en la estructura tipo cubano del cluster.5 Al bajar la temperatura, la contracción del centro metálico puede afectar el empaquetamiento del cluster, generando una deformación del mismo mediado por la presión externa generado por las piridinas. Esto deriva en que a bajas temperaturas, banda asociada a la transferencia de carga entre la piridina y el haluro se vea menos favorecida en relación a la banda asociada a la estructura del cluster.5 Ahora bien en términos de orbitales se puede decir que a una baja temperatura, la misma deformación de la celda cristalina favorece la interacción entre el Cu y el I, generando así el efecto previamente mencionado.

Por último, es importante mencionar que el acoplamiento spin-orbital que se da entre los enlaces del metal y el haluro de manera general se ve favorecido a bajas temperaturas, lo que permite a su vez que el estado triplete excitado tenga una menor energía, favoreciendo así el solapamiento con el estado singlete excitado, lo que permite que se dé el aumento en el fenómeno de fluorescencia.5

**Bibliografía**

(1) Yang, K.; Li, S.-L.; Zhang, F.-Q.; Zhang, X.-M. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (15), 7323–7325.

(2) Day, J. H. *Chem. Rev.* **1968**, *68* (6), 649–657.

(3) Parmeggiani, F.; Sacchetti, A. *J. Chem. Educ.* **2012**, *89* (7), 946–949.

(4) DeLury, R. E. *J. Phys. Chem.* **1902**, *7* (4), 239–253.

(5) Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Toriumi, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (34), 6302–6304.