

Estudio de la fotoluminiscencia de los
acetilacetonatos $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y
 $\text{Co}(\text{acac})_3$

Autor:

Johan Camilo Pinto Lache

Director:

Prof. Jhon Fredy Pérez Torres



Universidad Industrial de Santander

Facultad de ciencias

Escuela de química

Bucaramanga

Noviembre-2023

Dedicatoria

A mis padres Paola Andrea Lache Diaz y William Alexander Pinto Gutierrez y a mi abuela Alix Gutierrez de Pinto, quienes han estado presente a lo largo de mis años de vida, fueron mi inspiración e hicieron posible esta meta.

Agradecimientos

Principalmente a mi padre, por todo el apoyo que me brindó en el camino y los tropiezos que aparecían, sus palabras de ánimo, consejos y acompañamiento me trajeron a lo que soy ahora.

A mi director de proyecto Jhon Fredy Pérez Torres, por su apoyo, guía, enseñanzas y paciencia a lo largo de estos años de estudio y en la presente investigación. Estoy muy agradecido por esta oportunidad brindada, sin su presencia y ayuda esto no hubiese sido posible, gracias por enseñarme el camino de la química inorgánica. A mi pareja Daniela, por siempre apoyarme en todo este trayecto, escuchándome y acompañándome en cada paso. A mis amigos por los consejos, tiempo, motivación y los momentos compartidos a lo largo de nuestra amistad.

Por último, a la Universidad Industrial de Santander (UIS) y sus docentes por suministrar las herramientas, conocimientos y experiencias a lo largo de estos años, contribuyendo a mi crecimiento profesional y personal.

Contenido

1. Introducción	10
1.1. El tris(acetilacetonato)cromo(III)	11
1.2. El tris(acetilacetonato)hierro(III)	12
1.3. El tris(acetilacetonato)cobalto(III)	12
2. Hipótesis	13
3. Objetivos	13
3.1. Objetivo general	13
3.2. Objetivos específicos	13
4. Marco teórico	14
4.1. Teoría del campo cristalino	14
4.2. Fotoluminiscencia de metales de transición en compuestos de coordinación	17
5. Estado del arte	20
5.1. Sobre el equipo de fluorescencia a emplear	20
5.2. Sobre los compuestos a investigar	21
6. Resultados y discusión	23
6.1. Caracterización de los compuestos	23
6.2. Tris(acetilacetonato)cromo(III)	26
6.3. Tris(acetilacetonato)hierro(III)	32
6.4. Tris(acetilacetonato)cobalto(III)	36
7. Conclusiones	42
Referencias	44

Lista de tablas

1.	Puntos de fusión de los compuestos $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$	23
2.	Números de onda obtenidos de los espectros de absorción IR para los compuestos de coordinación $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$	25
3.	Asignación de señales tomadas experimentalmente del complejo $\text{Fe}(\text{acac})_3$. * Señal reportada por Barnum y no observada en este trabajo.	35
4.	Asignación de señales tomadas experimentalmente del complejo $\text{Co}(\text{acac})_3$	40

Lista de figuras

1.	Estructura del isómero óptico Δ $M(\text{acac})_3$ donde M es un metal trivalente, Cr^{3+} , Fe^{3+} o Co^{3+} ; y acac es el ligando acetilacetonato $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$.	14
2.	Desdoblamiento de los orbitales d en un campo octaédrico.	15
3.	Diagramas de Tanabe-Sugano $d^3(O_h)$, $d^5(O_h)$ y $d^6(O_h)$. Tomado de: Notas de Química Inorgánica II, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander (2022).	16
4.	Diagrama aproximado de Jablonski del Cr^{3+} en un ambiente octaédrico. Solo se muestran los estados electrónicos más relevantes. También se incluyen los niveles vibracionales.	18
5.	Diagrama aproximado de Jablonski del Fe^{3+} en un ambiente octaédrico. Solo se muestran los estados electrónicos más relevantes. También se incluyen los niveles vibracionales.	19
6.	Diagrama aproximado de Jablonski del Co^{3+} en un ambiente octaédrico. Solo se muestran los estados electrónicos más relevantes. También se incluyen los niveles vibracionales.	20
7.	Cristales empleados experimentalmente de los compuestos $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$ respectivamente.	23
8.	Espectros de absorción IR de los compuestos $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$.	24
9.	Espectros de UV-Vis del compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en los solventes cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido.	27
10.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en solvente cloroformo a longitudes de onda de excitación de 413 nm y 560 nm.	28
11.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en solvente etanol a longitudes de onda de excitación de 413 nm y 560 nm.	28
12.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en solvente acetilacetona a longitudes de onda de excitación de 413 nm y 560 nm.	29
13.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en solvente dimetilsulfóxido a longitudes de onda de excitación de 413 nm y 560 nm.	29

14.	Izquierda: diagrama de Tanabe-Sugano $d^3(O_h)$ propio del $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ($C/B = 5$). Derecha: diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano $d^3(O_h)$	31
15.	Espectros de UV-Vis del compuesto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en los solventes cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido.	32
16.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en solvente etanol a longitudes de onda de excitación de 353 nm y 435 nm.	33
17.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en solvente cloroformo y acetilacetona a longitud de onda de excitación de 435 nm.	33
18.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en solvente dimetilsulfóxido a longitudes de onda de excitación de 353 nm y 435 nm.	34
19.	Izquierda: diagrama de Tanabe-Sugano $d^5(O_h)$ propio del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ($C/B = 4$). Derecha: diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano $d^5(O_h)$	36
20.	Espectros de UV-Vis del compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$ en los solventes cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido.	37
21.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$ en solvente cloroformo a longitudes de onda de excitación de 433 nm y 595 nm.	38
22.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$ en solvente etanol a longitudes de onda de excitación de 413 nm y 595 nm.	38
23.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$ en solvente acetilacetona a longitudes de onda de excitación de 433 nm y 595 nm.	38
24.	Espectros de emisión del compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$ en solvente dimetilsulfóxido a longitudes de onda de excitación de 433 nm y 595 nm.	39
25.	Izquierda: diagrama de Tanabe-Sugano $d^6(O_h)$ propio del $\text{Co}(\text{III})$ ($C/B = 4,81$). Derecha: diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano $d^6(O_h)$	40

RESUMEN

TÍTULO: Estudio de la fotoluminiscencia de los acetilacetonatos $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$

AUTOR: Pinto Lache, Johan Camilo

PALABRAS CLAVE: Luminiscencia, complejos de coordinación, transiciones $d-d$, transferencias de carga, metales de transición

DESCRIPCIÓN: Los acetilacetonatos de metales de transición se han destacado en diferentes ámbitos: tratamiento del cáncer en la medicina, semiconductores en la tecnología y principalmente en síntesis de compuestos empleando la función de catalizadores. Además de las funciones antes mencionadas, las transiciones electrónicas de los complejos de coordinación han servido para la creación de láseres y compuestos que emiten longitudes de onda específicas. Sin embargo, se ha dedicado poca atención en otras transiciones. En el presente trabajo se estudiaron experimentalmente las transiciones $d-d$ con diferente multiplicidad al estado basal en los compuestos $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$, donde los resultados fueron satisfactorios en los compuestos $\text{Cr}(\text{acac})_3$ y $\text{Fe}(\text{acac})_3$. En el caso del $\text{Cr}(\text{acac})_3$, se observó una señal a 475 nm y se le asignó la transición ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_2({}^4F)$. Por otro lado, el $\text{Fe}(\text{acac})_3$ presentó las señales 750 nm y 625 nm, correspondientes a las transiciones ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ y ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow ({}^4E({}^4G), {}^4A_1({}^4G))$ respectivamente. Asimismo, se calcularon experimentalmente los valores de Dq , B y C para los complejos $\text{Cr}(\text{acac})_3$ y $\text{Fe}(\text{acac})_3$, y los valores de Dq y B para el complejo $\text{Co}(\text{acac})_3$. Los resultados presentados ofrecen la oportunidad a futuras investigaciones sobre las transiciones permitidas y prohibidas por la regla de selección de espín de los acetilacetonatos y de los metales de transición en sí, con el propósito de ampliar el conocimiento de los compuestos de coordinación en este campo y continuar con los reportes iniciados por Barnum en 1961.

ABSTRACT

TÍTULO: Photoluminescence study of acetylacetonates $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and $\text{Co}(\text{acac})_3$

AUTHOR: Pinto Lache, Johan Camilo

KEYWORDS: Luminescence, coordination complexes, transitions $d - d$, charge transfers, transition metals

DESCRIPTION: Acetylacetonates of transition metals have excelled in various fields: cancer treatment in medicine, semiconductors in technology, and primarily in the synthesis of compounds using their catalytic function. In addition to the aforementioned functions, the electronic transitions of coordination complexes have played a role in the creation of lasers and compounds that emit specific wavelengths. However, little attention has been devoted to other transitions. In the present work, $d - d$ transitions with different multiplicity to the basal state were experimentally studied in compounds $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and $\text{Co}(\text{acac})_3$. The results were satisfactory for $\text{Cr}(\text{acac})_3$ and $\text{Fe}(\text{acac})_3$ complexes. In the case of $\text{Cr}(\text{acac})_3$, a signal at 475 nm was observed, and it was assigned the transition ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_2({}^4F)$. On the other hand, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ exhibited signals at 750 nm and 625 nm, corresponding to the transitions ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ and ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow ({}^4E({}^4G), {}^4A_1({}^4G))$ respectively. Additionally, the experimental values of Dq , B , and C were determined for the $\text{Cr}(\text{acac})_3$ and $\text{Fe}(\text{acac})_3$ complexes, as well as the values of Dq and B for the $\text{Co}(\text{acac})_3$ complex. The results presented offer the opportunity for future research on the transitions allowed and forbidden by the spin selection rule of acetylacetonates and transition metals themselves, with the purpose of extending the knowledge of coordination compounds in this field and continuing the reports initiated by Barnum in 1961.

1. Introducción

Los compuestos organometálicos son usados de manera recurrente en la química como catalizadores, principalmente en síntesis de compuestos orgánicos. Además, estos compuestos han sido foco de interés en el estudio de sus propiedades fisicoquímicas por las diferentes aplicaciones que poseen: medicinal con tratamientos de cáncer ([Pedro Martins, Mara Marques, Lidia Coito, Armando J.L. Pombeiro, Pedro Viana Baptista and Alexandra R. Fernandes, 2014](#)), creación de láseres por sus transiciones electrónicas ([Sato, 1989](#)), síntesis de materiales semiconductores para tecnología ([Jain, 2005](#)), entre otras. En el presente documento proponemos estudiar los compuestos de coordinación tris(acetilacetonato)cromo(III) $\text{Cr}(\text{acac})_3$, tris(acetilacetonato)hierro(III) $\text{Fe}(\text{acac})_3$, y tris(acetilacetonato)cobalto(III) $\text{Co}(\text{acac})_3$, tres compuestos organometálicos reportados con su síntesis y caracterizados por diferentes espectroscopias ([Moeller, 2009](#); [Astbury, 1926](#)), a los que también se les han realizado estudios de fotoemisión ([Carlotto y cols., 2017](#); [Wegeberg y Wenger, 2021](#)). Estos compuestos se han empleado para diferentes aplicaciones. El $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ha sido utilizado como catalizador en la activación de los grupos arilo o heteroarilo ([Lefèvre y Jutand, 2014](#)). También se ha empleado el $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en la detección de glucosa por un método colorimétrico al ser mezclado con fenantrolina. La mezcla cambia drásticamente de color amarillo pálido a rojo al presentar un intercambio de electrones entre los complejos empleados y la glucosa oxidasa ([Morikawa, Kimizuka, Yoshihara, y Endo, 2002](#)). Asimismo, el $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ha funcionado como ánodo en una batería de flujo redox no acuosa con un voltaje de 1.34V, aunque la batería presenta una eficiencia Coulómbica de 98.7% y una eficiencia voltáica de 84.5% ([Zhen, Zhang, Yuan, Zhao, y Li, 2020](#)). Por otro lado, el $\text{Cr}(\text{acac})_3$ se emplea en la polimerización del propeno o propileno ([Takawaki, Uozumi, Kaji, Sano, y Soga, 1999](#)). Además, a partir del $\text{Cr}(\text{acac})_3$ se ha logrado sintetizar nuevos compuestos, como el $\text{LaMg}_{0.5}(\text{SnGe})_{0.5}\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ donde se encontró que este beneficiaba el crecimiento de plantas al ser excitado a una longitud de onda de 467 nm y emitir longitudes de onda en el espectro del infrarrojo cercano ([Wu y cols., 2021](#)). También se ha sintetizado el compuesto $\text{LiMg}_3\text{TiO}_6:\text{Cr}^{3+}$, un emisor en el infrarrojo cercano que es controlable, ya que al cambiar las concentraciones de Cr^{3+} la señal de emisión del compuesto se ajusta desde 720 nm a 920 nm ([Tan y cols., 2022](#)). Por último, el $\text{Co}(\text{acac})_3$ se

ha empleado en la desperoxidación de compuestos orgánicos, se tomó de ejemplo el hidróperóxido terbutílico y se aplica exitosamente la desperoxidación, sin embargo, este proceso sólo se llevaría a cabo hasta una concentración determinada de cobalto ($75 \mu\text{M}$ a 333K), ya que la catálisis se autoinhibe (Turrà, Neuenschwander, Baiker, Peeters, y Hermans, 2010). Por otro lado el $\text{Co}(\text{acac})_3$ se ha empleado para la síntesis de películas delgadas de TiO_2 con el método de deposición de capas atómicas, siendo el $\text{Co}(\text{acac})_3$ el precursor del metal. Estas películas presentaron propiedades magnéticas (Pore y cols., 2011). Asimismo, este tipo de compuestos son foco de interés en la fluorescencia de resolución temporal en estado líquido (Szajdzinska-Pietek y Wolszczak, 2000), empezando a ser empleados en estudios con dicha técnica. A continuación describiremos brevemente los compuestos que se estudiarán.

1.1. El tris(acetilacetato)cromo(III)

El tris(2,4-pentanodionato)cromo(III), conocido como acetilacetato de cromo $\text{Cr}(\text{acac})_3$, es un compuesto de coordinación que a condiciones normales se encuentra en fase sólida cuya estructura cristalina contiene cuatro moléculas por celda unitaria (Astbury, 1926). Su color característico es rojizo-violeta, inoloro y de densidad 1.34 g/mL (Astbury, 1926). Fue reportado en 1899 (G. Urbain, 1899), con una temperatura de fusión de $210 \text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de ebullición de $340 \text{ }^\circ\text{C}$, sus vapores son de color verde, no se descompone y es soluble en compuestos orgánicos. En 1954 Cooperstein (Moeller, 2009) formuló la síntesis del $\text{Cr}(\text{acac})_3$ a partir de la sal CrCl_3 y 2,4-pentanodiona con un rendimiento del 83%. La ruta de síntesis propuesta por Cooperstein aún es empleada en la actualidad (Moeller, 2009) y es la que se llevará a cabo en esta investigación. Las señales IR características del $\text{Cr}(\text{acac})_3$ son: estiramientos $\nu(\text{C-H})$ a 2922 cm^{-1} , 2968 cm^{-1} , 2997 cm^{-1} y 3084 cm^{-1} , estiramientos $\nu(\text{C=O})$ a 1578 cm^{-1} , estiramientos $\nu(\text{Cr-O})$ a 247 cm^{-1} y 457 cm^{-1} , y flexiones $\delta(\text{O-Cr-O})$ a 355 cm^{-1} , las cuales se reportan en la referencia (Díaz-Acosta, Baker, Cordes, y Pulay, 2001). En cuanto las absorciones en el UV-Vis, el $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en etanol exhibe las siguientes señales: 213 nm , 255 nm , 270 nm , 332 nm , 380 nm y 388 nm debido a transiciones electrónicas del ligando y transferencias de carga metal-ligando/ligando-metal, 410 nm y 560 nm debido a transiciones $d-d$ (${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ y ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ respectivamente) del Cr^{3+} en ambiente octaédrico (D. W. Barnum, 1961).

1.2. El tris(acetilacetato)hierro(III)

El tris(2,4-pentanodionato)hierro(III), conocido como acetilacetato de hierro $\text{Fe}(\text{acac})_3$, es un compuesto de coordinación que a condiciones normales se encuentra en fase sólida cuya estructura cristalina contiene cuatro moléculas por celda unitaria (Kabak, Elmali, Ozbey, Atakol, y Kenar, 1996). Fue reportado en 1887 por Combes (Baly y Desch, 1904), sin embargo la síntesis planteada se ha modificado al pasar el tiempo (Moeller, 2009). Su color característico es naranja ladrillo, inoloro y de densidad 1.36 g/mL (Astbury, 1926). Su temperatura de fusión es 180 °C. Al igual que todos los acetilacetatos de metales de transición es soluble en solventes orgánicos 1.1. Las señales IR características del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ son: estiramientos $\nu(\text{C-H})$ a 2924 cm^{-1} , 2989 cm^{-1} , 2999 cm^{-1} y 3088 cm^{-1} , estiramientos $\nu(\text{C=O})$ a 1410 cm^{-1} y 1576 cm^{-1} , estiramientos $\nu(\text{Fe-O})$ a 297 cm^{-1} y 434 cm^{-1} , y flexiones $\delta(\text{O-Fe-O})$ a 297 cm^{-1} , las cuales se reportan en la referencia (Diaz-Acosta y cols., 2001). Destacando que uno de los estiramientos $\nu(\text{Fe-O})$ coincide con las flexiones $\delta(\text{O-Fe-O})$, por lo que fue necesario el uso de cálculos químico-cuánticos para resolver la señal IR observada a 297 cm^{-1} (Diaz-Acosta y cols., 2001). En cuanto a la absorción UV-Vis, las señales características del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ son: 235 nm, 272 nm, 351 nm y 432 nm, todas debido a transiciones electrónicas de los ligandos acetilacetato y a transferencias de carga metal-ligando/ligando-metal. Es importante resaltar que a diferencia de los compuestos $\text{Cr}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$, todas las transiciones $d-d$ del Fe^{3+} en campo cristalino octaédrico de fuerza moderada (como el que genera los ligandos acetilacetato) son prohibidas por el espín, es decir, las señales de estas transiciones son débiles debido a su bajo coeficiente de atenuación molar y, como consecuencia, difíciles de detectar en espectroscopia de absorción UV-Vis.

1.3. El tris(acetilacetato)cobalto(III)

El tris(2,4-pentanodionato)cobalto(III), conocido como acetilacetato de cobalto $\text{Co}(\text{acac})_3$, es un compuesto de coordinación que a condiciones normales se encuentra en fase sólida y cuya estructura cristalina contiene cuatro moléculas por celda unidad (Moeller, 2009). Fue reportado en 1899 (G. Urbain, 1899), pero su síntesis ha sido ligeramente modificada al pasar el tiempo (Moeller, 2009). Su color característico es verde oscuro, inoloro, de densidad

1.43 g/mL (Moeller, 2009) y una temperatura de fusión de 211 °C. Al igual que los demás acetilacetonatos de metales de transición este es soluble en solventes orgánicos. Las señales IR características del $\text{Co}(\text{acac})_3$ son: estiramientos $\nu(\text{C-H})$ en 3157 cm^{-1} , 2971 cm^{-1} , 2914 cm^{-1} y 2857 cm^{-1} , estiramientos $\nu(\text{C=O})$ en 1571 cm^{-1} , estiramientos $\nu(\text{C=C})$ en 1528 cm^{-1} , estiramientos $\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C-CH}_3)$ en 1285 cm^{-1} , flexiones $\delta(\text{CH})$ en 1200 cm^{-1} , estiramientos $\nu(\text{C-CH}_3)$ y $\nu(\text{C-O})$ en 942 cm^{-1} , flexiones $\delta(\text{C-CH}_3)$ y estiramientos $\nu(\text{Co-O})$ en 685 cm^{-1} . Estas señales se reportan en la referencia (Hashem y Refat, 2006). En cuanto las absorciones del UV-Vis, el $\text{Co}(\text{acac})_3$ en cloroformo presenta las siguientes señales: 434 nm y 560 nm debido a transiciones $d-d$ (${}^1A_1({}^1I) \rightarrow {}^1T_2({}^1I)$, ${}^1A_1({}^1I) \rightarrow {}^1T_1({}^1I)$ respectivamente) del Co^{3+} en ambiente octaédrico, sin embargo, la señal de 434 nm se encuentra oculta ya que que la banda de transferencia de carga es más intensa (Yarranton y McCusker, 2022).

2. Hipótesis

Es posible observar estados electrónicos excitados de multiplicidad de espín distinta a la del estado fundamental en los compuestos de coordinación $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$ en sus espectros de luminiscencia empleando solventes de distinta polaridad.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

- Estudiar la fotoluminiscencia de los compuestos de coordinación $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$ en los solventes dimetilsulfóxido, etanol y cloroformo.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar los compuestos de coordinación $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$.
- Caracterizar los compuestos de coordinación $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$ por medidas de temperatura de fusión, espectro de absorción IR y absorción UV-Vis-IR cercano.

- Obtener los espectros de luminiscencia del $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$ para distintas longitudes de onda de excitación en los solventes dimetilsulfóxido, etanol y cloroformo.

4. Marco teórico

4.1. Teoría del campo cristalino

La teoría del campo cristalino permite explicar las transiciones $d - d$ de los metales de transición en compuestos de coordinación. La teoría del campo cristalino combinada con la teoría de los orbitales moleculares permite explicar además las transiciones de transferencia de carga metal-ligando y ligando-metal. Rigurosamente las moléculas $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$ pertenecen al grupo puntual D_3 . Sin embargo, es posible en buena medida, aproximarlas a moléculas de simetría O_h si sólo se tiene en cuenta los primeros vecinos del metal de transición, es decir si sólo se tienen en cuenta los átomos de oxígeno coordinados al metal de transición. La Figura 1 muestra la estructura molecular de uno de los isómeros ópticos del tris(acetilacetato) de metal trivalente.

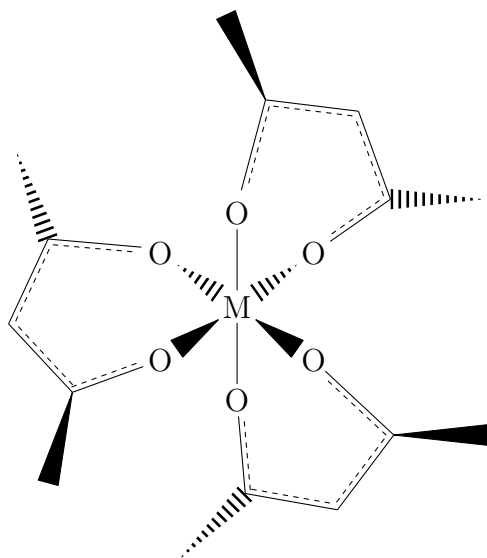


Figura 1: Estructura del isómero óptico $\Delta \text{M}(\text{acac})_3$ donde M es un metal trivalente, Cr^{3+} , Fe^{3+} o Co^{3+} ; y acac es el ligando acetilacetato $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$.

Uno de los resultados de la teoría del campo cristalino establece que el conjunto de

orbitales atómicos d de un átomo inmerso en un campo electrostático de simetría octaédrica O_h se desdobla en dos conjuntos de orbitales, uno llamado t_{2g} y otro llamado e_g , ver Figura 2.

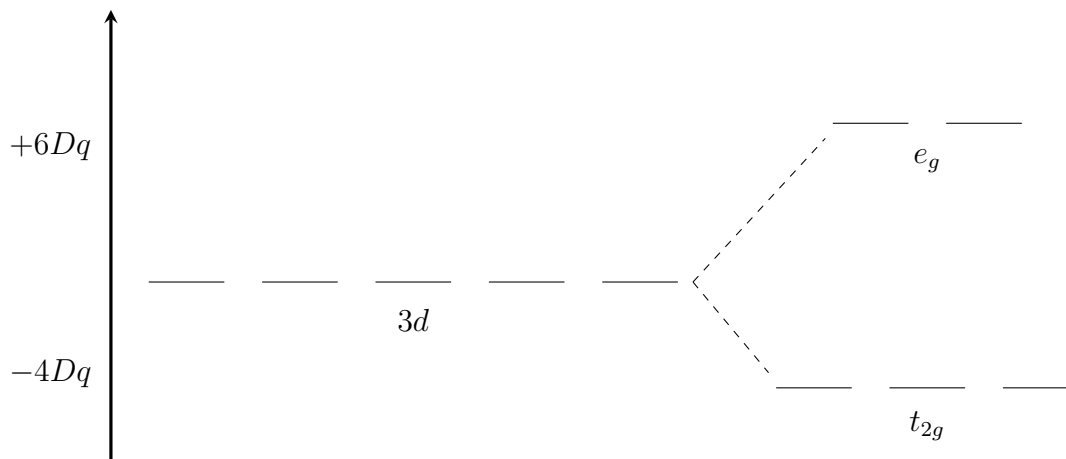


Figura 2: Desdoblamiento de los orbitales d en un campo octaédrico.

La separación energética entre los dos conjuntos de los orbitales e_g y t_{2g} es igual a $10 Dq$, donde Dq es el parámetro de campo cristalino y su valor depende del estado de oxidación del metal, del tamaño atómico del metal, de la densidad de carga de los ligandos y de la distancia metal-ligando. Si aplicamos la teoría del campo cristalino, en simetría O_h la configuración electrónica del Cr^{3+} en $\text{Cr}(\text{acac})_3$ es $[\text{Ar}]t_{2g}^3$, esta configuración electrónica genera 20 microestados (distintas maneras de acomodar 3 electrones en 3 orbitales), los 20 microestados dan lugar a los términos espectroscópicos moleculares $^4A_{2g}$, 2E_g , $^2T_{1g}$ y $^2T_{2g}$. Empleando la primera regla de Hund se llega a que el estado fundamental del Cr^{3+} en el compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$ pertenece al término espectroscópico $^4A_{2g}$. De forma similar se puede mostrar que el estado fundamental del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ pertenece al término espectroscópico $^6A_{1g}$ que surge de la configuración electrónica $[\text{Ar}]t_{2g}^3e_g^2$ y el estado fundamental del $\text{Co}(\text{acac})_3$ pertenece al término espectroscópico $^1A_{1g}$ que surge de la configuración electrónica $[\text{Ar}]t_{2g}^6$. Ninguno de los acetilacetatos de Cr^{3+} , Fe^{3+} y Co^{3+} exhibe distorsiones Jahn-Teller. La teoría del campo cristalino permite determinar todas las transiciones $d-d$ del metal de transición ajustando el parámetro de campo cristalino Dq y los parámetros de Racah B y C (T. Sugano, S. Tanabe, and H. Kamimura, 1970). Los parámetros de Racah B y C son una medida de las energía de repulsión Coulombiana y de intercambio de electrones en orbitales d del metal de transición

(tres electrones para el Cr^{3+} , cinco electrones para el Fe^{3+} y seis electrones para el Co^{3+}). En la mayoría de los casos es posible ajustar los parámetros Dq , B y C a partir de los espectros UV-Vis-IR cercano. Una vez determinados estos parámetros, es posible con ayuda de los diagramas de Tanabe-Sugano, predecir la longitud de onda de todas las transiciones $d-d$, tanto permitidas como prohibidas por el espín. Como el operador de transición magnético es un operador de un electrón, en primera aproximación sólo son posibles transiciones prohibidas por el espín que cambian en una unidad el momento angular intrínseco o de espín. Así, para el Cr^{3+} en campo octaédrico los diagramas de Tanabe-Sugano predicen transiciones prohibidas por el espín del tipo ${}^4A_{2g} \rightarrow ({}^2E_g, {}^2T_{1g})$. Para el Fe^{3+} en campo octaédrico se predicen las transiciones ${}^6A_{1g} \rightarrow ({}^4T_{1g}({}^4G), {}^4T_{2g}({}^4G), {}^4A_{1g}({}^4P, {}^4D), {}^4E_g({}^4P, {}^4D))$ donde las transiciones del tipo ${}^6A_{1g} \rightarrow ({}^2E_g({}^2I), {}^2A_{1g}({}^2I))$ son totalmente prohibidas. Y para el Co^{3+} en campo octaédrico los diagramas de Tanabe-Sugano predicen transiciones prohibidas por el espín del tipo ${}^1A_{1g} \rightarrow ({}^3T_{1g}({}^3H), {}^3T_{2g}({}^3H))$ La Figura 3 exhibe los diagramas de Tanabe-Sugano para iones d^3 , d^5 y d^6 en campo octaédrico.

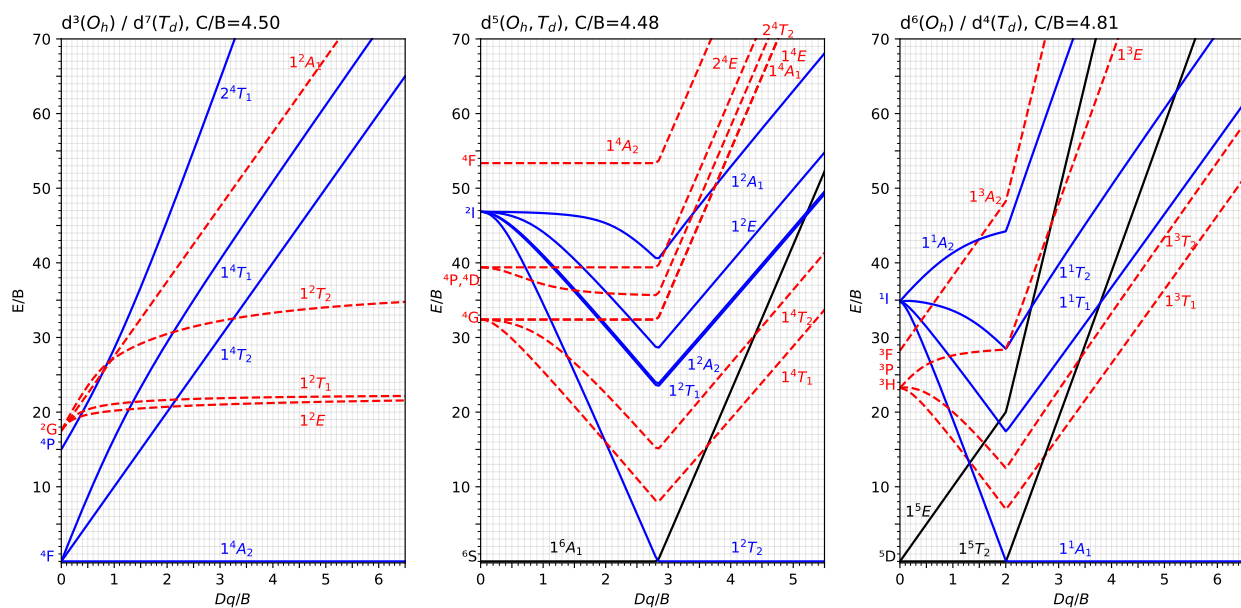


Figura 3: Diagramas de Tanabe-Sugano $d^3(O_h)$, $d^5(O_h)$ y $d^6(O_h)$. Tomado de: Notas de Química Inorgánica II, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander (2022).

4.2. Fotoluminiscencia de metales de transición en compuestos de coordinación

El rubí es el ejemplo más representativo de fotoluminiscencia de los metales de transición en compuestos de coordinación, ya que es un material cristalino compuesto por óxido de aluminio y dopado con iones Cr(III) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. El rubí fue empleado en 1960 por Theodore Maiman para la construcción del primer láser. El mecanismo de funcionamiento es el siguiente: los iones Cr^{3+} en el Al_2O_3 se encuentran coordinados a los átomos de oxígeno en un ambiente octaédrico y por tanto absorben la radiación electromagnética a 550 nm debido a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ y, en este estado electrónico, los iones de Cr^{3+} experimentan una transición no radiativa ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ donde el exceso de energía se transfiere a los modos normales de vibración de la red cristalina Al_2O_3 . De tal manera se consigue la inversión de población en la estructura electrónica del Cr^{3+} . Así, cuando uno de los iones cromo experimenta una transición prohibida por el espín y emite un fotón, desencadena la emisión estimulada por el resto de iones cromo, dando lugar al efecto láser. Desde la invención del láser, las transiciones prohibidas por el espín han sido objeto de estudios en los metales de transición. Aclaremos que la fotoluminiscencia también se presenta por otros mecanismos, incluso donde todas las transiciones ópticas son permitidas por el espín. En general, la fotoluminiscencia se da cuando una sustancia absorbe luz de determinada longitud de onda y emite a longitudes de onda más largas (Naresh, 2014; Guimet, Francesca and Ferré, Joan and Boqué, Ricard and Vidal, Marta and Garcia, Josep, 2005). Este proceso no es el único que se lleva a cabo cuando se irradia la sustancia, permitiendo catalogar los procesos de relajación en función de la ventana de tiempo en la que ocurre cada proceso. Se puede presentar la fluorescencia y la fosforescencia, donde estos dos términos conforman la luminiscencia (Naresh, 2014). El fenómeno de fluorescencia ocurre aproximadamente en el intervalo de 10^{-9} segundos y se da en transiciones entre estados electrónicos de igual multiplicidad de espín. Por otro lado, la fosforescencia ocurre en una ventana de tiempo mucho más amplia (milisegundos o incluso minutos), y ocurre en transiciones entre estados electrónicos con distinta multiplicidad de espín (Naresh, 2014). Estos dos procesos, fluorescencia y fosforescencia se pueden representar a través de un diagrama de Jablonski. La Figura 4 muestra un diagrama Jablonski típico, la

fluorescencia se da cuando una molécula se relaja desde un estado excitado ${}^4T_{2g}$ a su estado fundamental ${}^4A_{2g}$ emitiendo fotones. Otra manera de relajación (emisión de energía) a las ya mencionadas es la relajación vibracional, donde no se emiten fotones sino que se disipa la energía en forma de calor (colisiones moleculares o excitación de modos vibracionales en el caso de sólidos) (Naresh, 2014). Así mismo, en las Figuras 5 y 6 se evidencian los diagramas aproximados de Jablonski de los metales Fe^{3+} y Co^{3+} respectivamente.

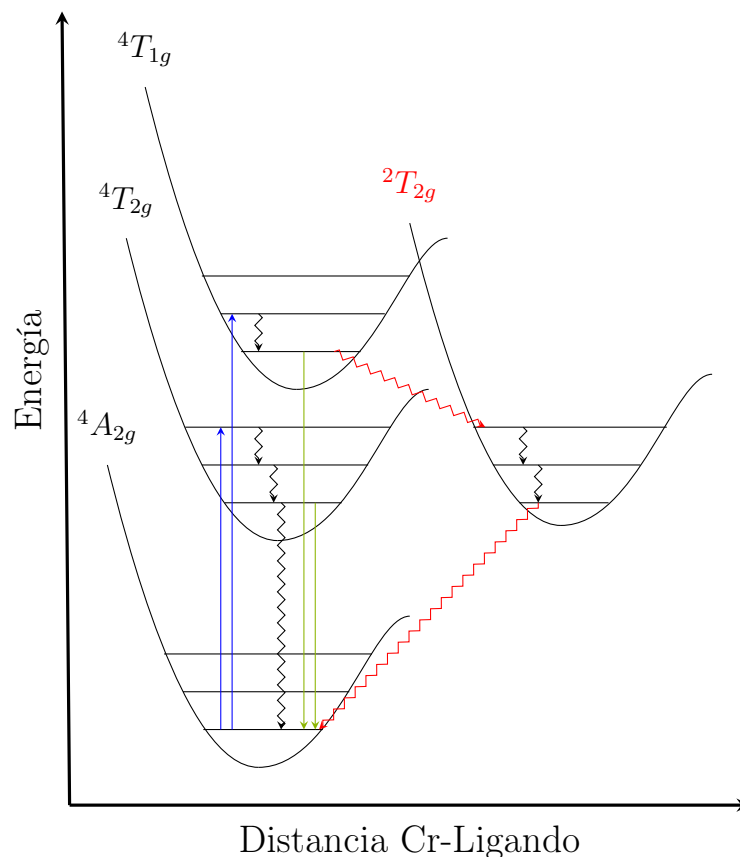


Figura 4: Diagrama aproximado de Jablonski del Cr^{3+} en un ambiente octaédrico. Solo se muestran los estados electrónicos más relevantes. También se incluyen los niveles vibracionales.

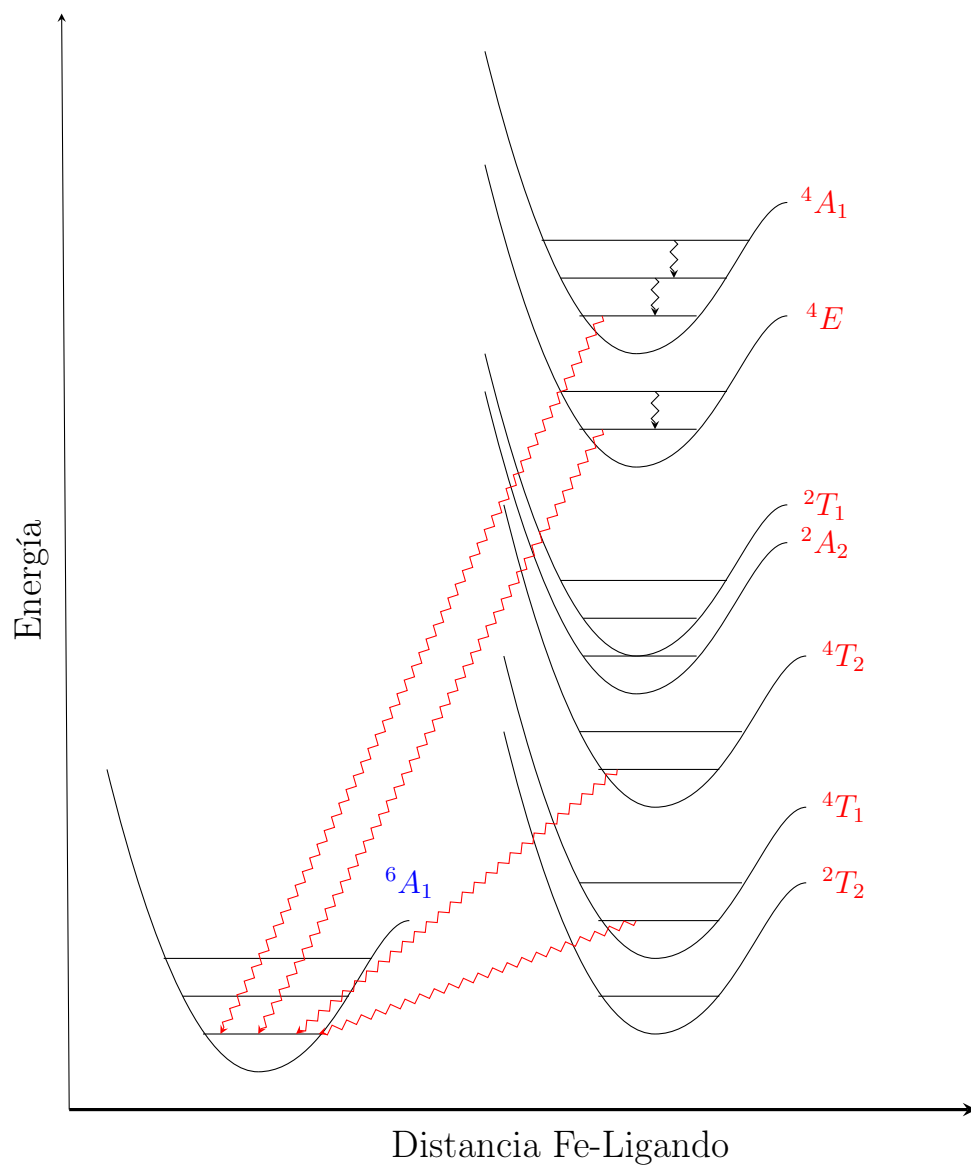


Figura 5: Diagrama aproximado de Jablonski del Fe^{3+} en un ambiente octaédrico. Solo se muestran los estados electrónicos más relevantes. También se incluyen los niveles vibracionales.

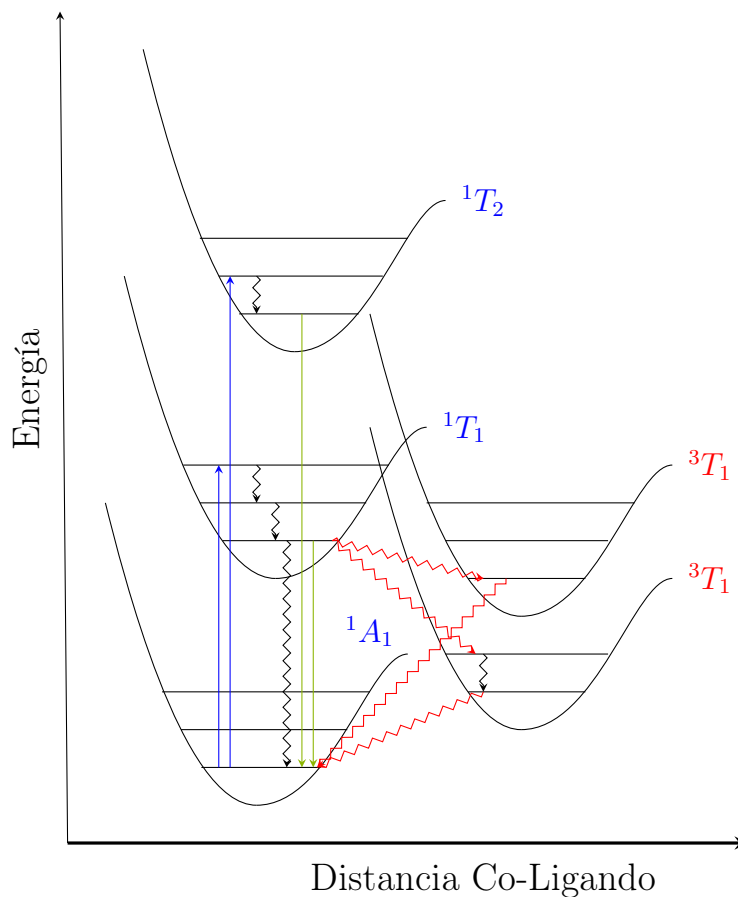


Figura 6: Diagrama aproximado de Jablonski del Co^{3+} en un ambiente octaédrico. Solo se muestran los estados electrónicos más relevantes. También se incluyen los niveles vibracionales.

5. Estado del arte

5.1. Sobre el equipo de fluorescencia a emplear

Como se mencionó en la sección 4.2, existen técnicas empleadas para determinar el decaimiento ultrarápido que se da en tiempos de femto- y picosegundos de estados excitados en moléculas. Sin embargo, la escuela de Química no dispone del equipo necesario para realizar estas pruebas. Cuenta con un equipo de fluorescencia convencional que permite determinar la energía requerida entre transiciones. El equipo de fluorescencia que se utilizará en la investigación corresponde a un PTI modelo QM40 de fluorescencia molecular. Este equipo consta de cuatro compartimientos. El primero es donde se deposita la lámpara usada para irradiar

(la cual es una lámpara de Xenón). En el segundo se encuentra un monocromador, el cual se encarga de llevar la radiación a la muestra que se encuentra en el tercer compartimiento del equipo. Para terminar, el detector donde se recolecta la información se encuentra ubicado a 90 grados del rayo incidente. Los datos obtenidos se analizan por medio del software FelixGX. Este equipo presenta una gran sensibilidad en la toma de espectros, dando una razón de señal-ruido de 10000:1 o hasta mejor. Puede llegar a obtener datos a una razón desde 10^6 puntos/seg hasta 1/100 puntos/seg. Tiene un rango de detección entre 180 nm y 680 nm, aunque existe la posibilidad de emplearse a 900 nm. Las características de este equipo permiten el estudio del plegamiento de proteínas, cinética de reacciones químicas en la escala de milisegundos, estudio de interacción proteína-proteína y proteína-fármaco, estudios de quimioluminiscencia y bioluminiscencia. En este trabajo se plantea estudiar la fotoluminiscencia del $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$ con el equipo mencionado, el cual resulta razonablemente adecuado. Las características del equipo de fluorescencia se tomaron de las fichas técnicas y de uso del equipo suministradas por Photon Technology International (PTI).

5.2. Sobre los compuestos a investigar

Los compuestos acetilacetato de cromo $\text{Cr}(\text{acac})_3$, acetilacetato de hierro $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y acetilacetato de cobalto $\text{Co}(\text{acac})_3$ se han empleado mayoritariamente como catalizadores en diferentes reacciones (Lefèvre y Jutand, 2014; Takawaki y cols., 1999; Turrà y cols., 2010), síntesis de nuevos compuestos (Wu y cols., 2021; Tan y cols., 2022), medicina (Pedro Martins, Mara Marques, Lidia Coito, Armando J.L. Pombeiro, Pedro Viana Baptista and Alexandra R. Fernandes, 2014) y tecnología como semiconductores (Jain, 2005). Sin embargo, nuestro interés es el estudiar la luminiscencia de estos compuestos, determinando las transiciones $d-d$ y de transferencia de carga que se llevan a cabo y asignar la correspondiente transición a cada una de las señales que se presenten.

Barnum estudió la espectroscopia UV-Vis de los compuestos acetilacetato de cromo $\text{Cr}(\text{acac})_3$ y acetilacetato de hierro $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en etanol. Reportó las señales encontradas para cada uno de estos compuestos, además, asignó las transiciones correspondientes a cada

señal, siendo estas: ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ y ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ para el $\text{Cr}(\text{acac})_3$. En el caso del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ las señales son: ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ y ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (D. W. Barnum, 1961), sin embargo, no se reportaron los valores de los parámetros de Racah ni la energía de separación $10Dq$ entre los dos conjuntos de orbitales.

Por otra parte, Jonathan Yarranton y James McCusker estudiaron el $\text{Co}(\text{acac})_3/\text{CHCl}_3$ en la región del UV-Vis, donde se obtuvo su espectro de emisión a partir de la excitación con longitudes de onda entre 200 nm y 800 nm. De acuerdo con los datos obtenidos y empleando los diagramas de Tanabe-Sugano se calcularon los parámetros de Racah y la energía de separación $10Dq$ entre los dos conjuntos de orbitales: $B = 480 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3590 \text{ cm}^{-1}$ y $10Dq = 19210 \text{ cm}^{-1}$ (Yarranton y McCusker, 2022). Además, asignaron las transiciones correspondientes a cada señal las cuales son: ${}^1A_{1g}({}^1I) \rightarrow {}^1T_{2g}({}^1I)$ y ${}^1A_{1g}({}^1I) \rightarrow {}^1T_{2g}({}^1I)$.

En los casos anteriores, no se empleó la espectroscopia de fluorescencia y por ende no se planteó el observar diferentes señales a partir de una longitud de onda de excitación. Sin embargo, Cristina Wegeberg y Oliver Wenger estudiaron la luminiscencia de diferentes compuestos coordinados con los iones Cr^{3+} , Fe^{3+} y Co^{3+} , donde se observó que, según el ligando, haría que el compuesto mostrara diferentes tipos de emisiones, las cuales podrían ser transferencias de carga (de ligando a metal y de metal a ligando) o por transiciones del metal (LMCT, MLCT y MC respectivamente). También se midieron los tiempos de vida media de cada transición (Wegeberg y Wenger, 2021). De esta forma, los autores categorizan cada metal de transición y sus diferentes estados de oxidación en función del tipo de emisión (LMCT, MLCT o MC), mostrando las novedades encontradas y contrastando con los conocimientos previos de estos compuestos.

6. Resultados y discusión

6.1. Caracterización de los compuestos

Los cristales empleados se pueden observar en la Figura 7, que pertenecen a los complejos acetilacetonato de cromo, acetilacetonato de hierro y acetilacetonato de cobalto respectivamente.



Figura 7: Cristales empleados experimentalmente de los compuestos $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$ respectivamente.

Los cristales antes presentados se sintetizaron siguiendo los parámetros propuestos en las subsecciones 1.1, 1.2 y 1.3 con leves variaciones. Posteriormente se sometieron a recristalización empleando etanol, esperando 15 días para la evaporación del solvente. A partir de estos cristales se tomó el punto de fusión de cada compuesto por medio de un fusiómetro.

Tabla 1: Puntos de fusión de los compuestos $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$.

Compuesto	Valor medido	Valor reportado
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	$215.9\text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$	$216\text{ }^\circ\text{C}$ (Fernelius y cols., 1957)
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	$184.9\text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$	$181\text{ }^\circ\text{C}$ (Melia y Merrifield, 1970)
$\text{Co}(\text{acac})_3$	$209.8\text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$	$213\text{ }^\circ\text{C}$ (Mayo y Tam, 2002)

Como se observa en la tabla 1, los puntos de fusión tomados experimentalmente son próximos a los que se encuentran reportados en la literatura. Podemos esperar que emplear estos cristales no causarán interferencias significativas debido a impurezas. Los espectros de absorción IR también dan cuenta de una síntesis exitosa.

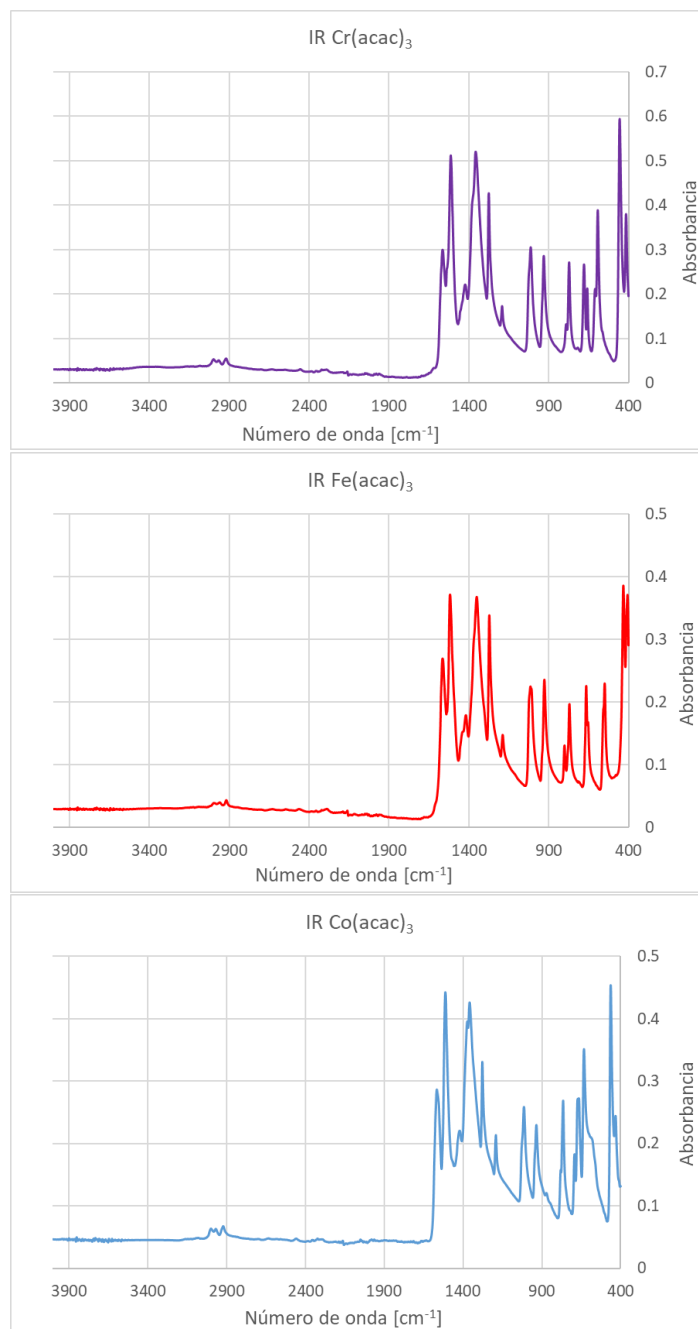


Figura 8: Espectros de absorción IR de los compuestos Cr(acac)₃, Fe(acac)₃ y Co(acac)₃.

Tabla 2: Números de onda obtenidos de los espectros de absorción IR para los compuestos de coordinación Cr(acac)₃, Fe(acac)₃ y Co(acac)₃.

Compuesto	Valor medido	Valor reportado	Tipo de vibración
Cr(acac) ₃	2992 cm ⁻¹	2997 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-H})$
	2972 cm ⁻¹	2968 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-H})$
	2927 cm ⁻¹	2922 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-H})$
	1563 cm ⁻¹	1578 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=O})$
	1512 cm ⁻¹	1522 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=C}), \delta(\text{C=CH})$
	1422 cm ⁻¹	1429 cm ⁻¹	$\delta(\text{CH}_3)$
	1353 cm ⁻¹	1367 cm ⁻¹	$\delta(\text{CH}_3)$
	1273 cm ⁻¹	1279 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C-CH}_3)$
	1118 cm ⁻¹		$\rho_r(\text{CH}_3), \nu(\text{C=O})$
	1009 cm ⁻¹	1026 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=O})$
	928 cm ⁻¹	931 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-CH}_3)$
	770 cm ⁻¹		
	675 cm ⁻¹	679 cm ⁻¹	π_{ring}
591 cm ⁻¹	594 cm ⁻¹	$\nu(\text{Cr-O}), \delta(\text{Cr-O=C}), \text{CH}_3\text{-C=O}$	
456 cm ⁻¹	457 cm ⁻¹	$\nu(\text{Cr-O})$	
Fe(acac) ₃	3008 cm ⁻¹	3088 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-H})$
	2968 cm ⁻¹	2989 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-H})$
	2914 cm ⁻¹	2924 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-H})$
	1561 cm ⁻¹	1576 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=O}), \nu(\text{C=C})$
	1518 cm ⁻¹	1527 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=C}), \delta(\text{C=CH})$
	1421 cm ⁻¹	1437 cm ⁻¹	$\delta(\text{CH}_3)$
	1347 cm ⁻¹	1370 cm ⁻¹	$\delta(\text{CH}_3)$
	1270 cm ⁻¹	1274 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-CH}_3), \nu(\text{C=C})$
	1185 cm ⁻¹	1190 cm ⁻¹	$\delta(\text{C=CH}), \nu(\text{C=O})$
	1016 cm ⁻¹	1022 cm ⁻¹	$\rho_r(\text{CH}_3), \nu(\text{C=O})$
	925 cm ⁻¹	928 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-CH}_3)$
	768 cm ⁻¹		
	663 cm ⁻¹	665 cm ⁻¹	π_{ring}
549 cm ⁻¹	550 cm ⁻¹	$\delta(\text{O=C-CH}_3)$	
431 cm ⁻¹	434 cm ⁻¹	$\nu(\text{Fe-O})$	
Co(acac) ₃	2994 cm ⁻¹	2971 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-H})$
	2961 cm ⁻¹		
	2914 cm ⁻¹	2914 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-H})$
	1562 cm ⁻¹	1571 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=O})$
	1513 cm ⁻¹	1528 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=C})$
	1354 cm ⁻¹		
	1276 cm ⁻¹	1285 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-C}), \nu(\text{C-CH}_3)$
	1189 cm ⁻¹	1200 cm ⁻¹	$\delta(\text{CH})$
	1015 cm ⁻¹		
	932 cm ⁻¹	942 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-CH}_3), \nu(\text{C-O})$
763 cm ⁻¹			
630 cm ⁻¹	685 cm ⁻¹	$\nu(\text{Co-O})$	

En la tabla 2 se puede observar que la mayoría de las señales tomadas de forma experimental coinciden con las señales reportadas en la literatura con ligeras diferencias en los

valores de número de onda. También se presentan sus respectivas asignaciones, diferenciándolas entre estiramientos y flexiones (Diaz-Acosta y cols., 2001; Hashem y Refat, 2006). Los datos adquiridos de los tres espectros y mostrados en la tabla 2 se pueden agrupar en tres intervalos de señales, las cuales son características de estos compuestos:

- Intervalo **3000 cm⁻¹** a **2900 cm⁻¹**, se observan estiramientos $\nu(\text{C-H})$ en los ligandos.
- Intervalo **1600 cm⁻¹** a **900 cm⁻¹**, se observan estiramientos $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=CH})$, $\nu(\text{C-CH}_3)$ y flexiones $\delta(\text{CH})$, $\delta(\text{C=CH})$, $\delta(\text{CH}_3)$, $\rho_r(\text{CH}_3)$ en los ligandos.
- Intervalo **700 cm⁻¹** a **400 cm⁻¹**, se observan estiramientos $\nu(\text{M-O})$, flexiones $\delta(\text{M-O=C})$, $\delta(\text{CH}_3\text{-C=O})$ y deformaciones en el anillo π_{ring} entre el metal y el ligando.

En los dos primeros intervalos mencionados (3000 cm⁻¹ a 2900 cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹ a 900 cm⁻¹) solo se observan modos vibracionales correspondientes a los ligandos acetilacetona, los cuales están presentes en los tres espectros de infrarrojo, con ligeras variaciones en los valores de número de onda para cada caso. Sin embargo, la distinción y caracterización de cada complejo se basa en las señales presentes en el intervalo de 700 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, donde se encuentran modos vibracionales de la interacción de los metales de transición con los ligandos.

Las dos pruebas de caracterización aplicadas sugieren que la cantidad de impurezas en los cristales empleados es baja, ya que los valores de punto de fusión y los valores de las señales en los espectros infrarrojos presentan variaciones leves cuando se comparan con los valores reportados en la literatura. De esta manera, el uso de estos cristales para los ensayos de luminiscencia es aceptable dado que no presentarán interferencias significativas debido a impurezas. A continuación analizaremos los espectros de absorción UV-Vis y fotoluminiscencia de los tres compuestos de coordinación por separado. Empezando con el Cr(acac)₃, seguido del Fe(acac)₃ y por último el Co(acac)₃.

6.2. Tris(acetilacetonato)cromo(III)

La Figura 9 muestra los espectros de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) del Cr(acac)₃ medidos en los solventes cloroformo (CHCl₃), etanol (C₂H₅OH, abreviado como EtOH),

acetilacetona ($C_5H_8O_2$, abreviado como AcacH) y dimetilsulfóxido (C_2H_6OS , abreviado como DMSO).

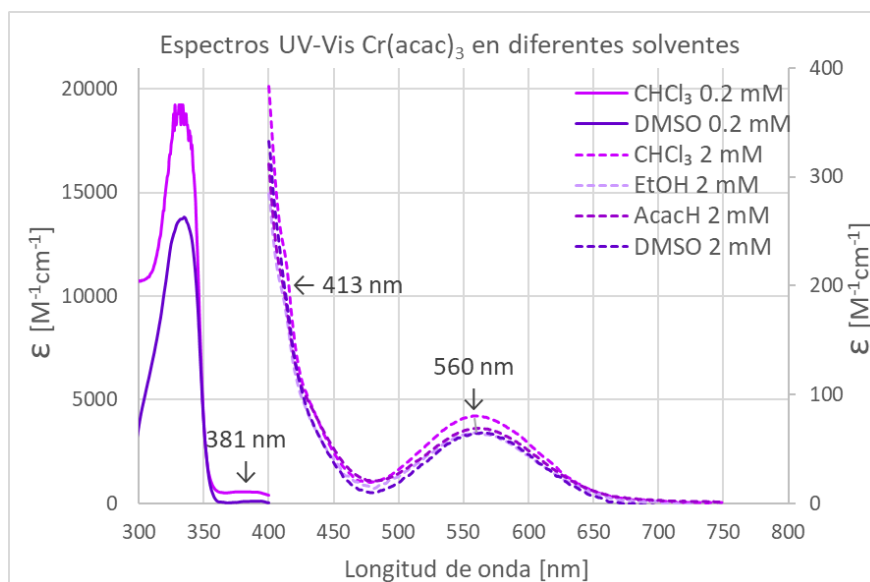


Figura 9: Espectros de UV-Vis del compuesto $Cr(acac)_3$ en los solventes cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido.

Los espectros mencionados están divididos en dos intervalos. En el intervalo de 300 nm a 400 nm se emplearon concentraciones de 0.2 mM para observar transferencias de carga que poseen valores de $\epsilon > 10^3 M^{-1}cm^{-1}$. En el intervalo de 400 nm a 800 nm se emplearon concentraciones de 2 mM para lograr observar las transiciones $d-d$, ya que presentan valores de $\epsilon \approx 10^2 M^{-1}cm^{-1}$ y $\epsilon \approx 10^0 M^{-1}cm^{-1}$ para cambios de espín.

En este caso nos enfocaremos en las transiciones $d-d$, que están asociadas a las señales 413 nm y 560 nm. Estas señales se encuentran en los cuatro solventes empleados y coinciden con los valores reportados por Barnum (D. W. Barnum, 1961). Además, se adquirieron estos espectros con el fin de conocer las longitudes de onda de excitación de la muestra y emplearlas en la técnica de luminiscencia. Teniendo en cuenta los reportes de Barnum y el diagrama de Tanabe-Sugano $d^3(O_h)$ (la configuración electrónica del Cr^{3+} es $[Ar] 3d^3$) que se observa en la Figura 14, es posible asignar transiciones $d-d$ a las señales $\lambda_1 = 560$ nm (${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$) y $\lambda_2 = 413$ nm (${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$).

Las Figuras 10, 11, 12 y 13 muestran los espectros de luminiscencia del acetilacetato de cromo en los solventes cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido respectivamente, con las longitudes de onda de excitación de 413 nm y 560 nm.

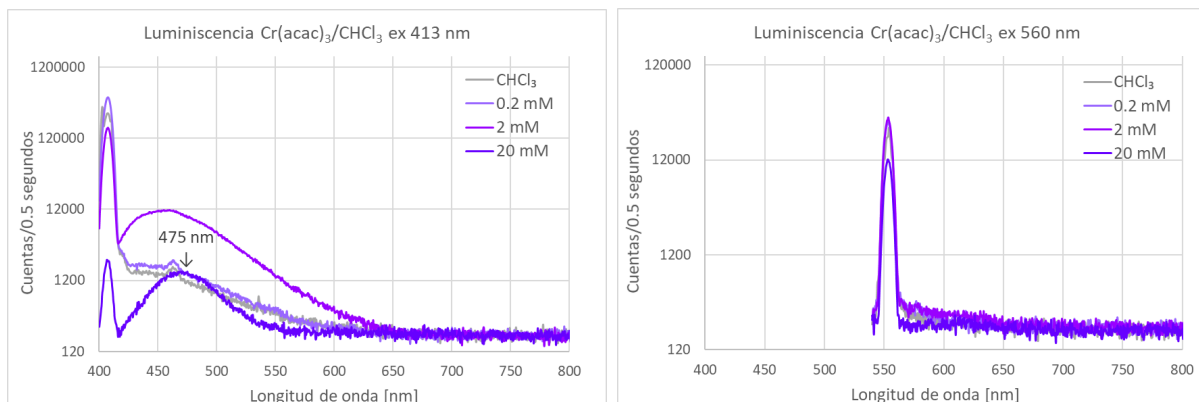


Figura 10: Espectros de emisión del compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en solvente cloroformo a longitudes de onda de excitación de 413 nm y 560 nm.

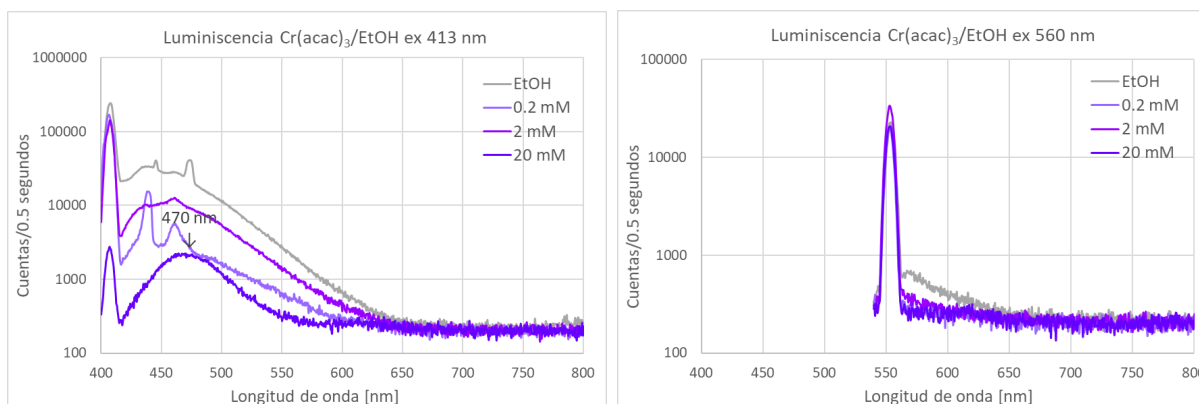


Figura 11: Espectros de emisión del compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en solvente etanol a longitudes de onda de excitación de 413 nm y 560 nm.

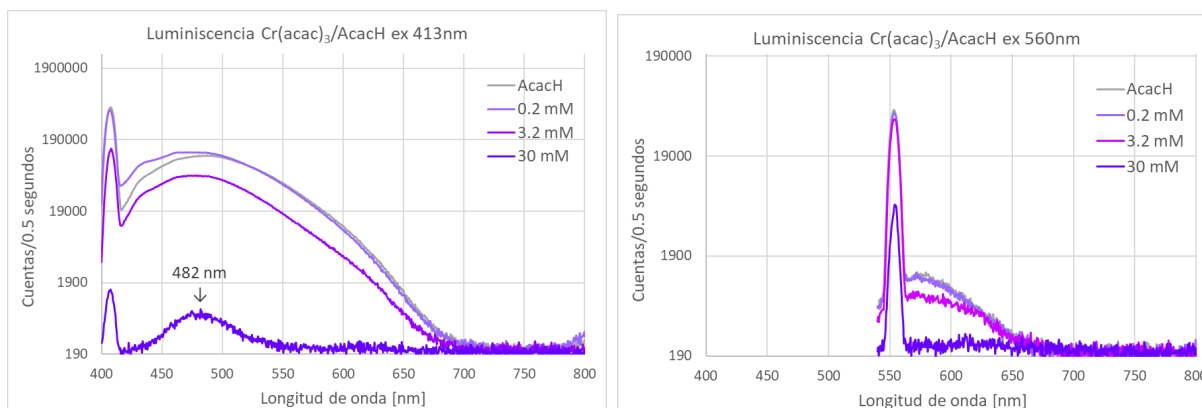


Figura 12: Espectros de emisión del compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en solvente acetilacetona a longitudes de onda de excitación de 413 nm y 560 nm.

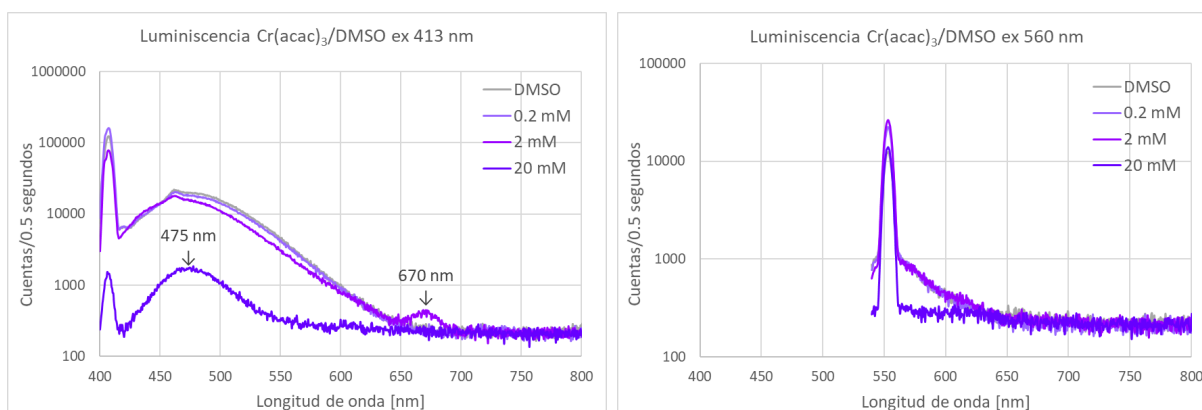


Figura 13: Espectros de emisión del compuesto $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en solvente dimetilsulfóxido a longitudes de onda de excitación de 413 nm y 560 nm.

De acuerdo con las figuras antes mencionadas, se tomaron los espectros de emisión de los solventes cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido para evaluar si presentaban fotoluminiscencia al ser excitados con una longitud de onda de 413 nm. Cada solvente mostró una banda característica en respuesta a la excitación, abarcando diferentes intervalos espectrales: cloroformo desde 432 nm a 600 nm, etanol desde 418 nm a 650 nm, acetilacetona desde 425 nm a 650 nm y dimetilsulfóxido desde 415 a 650 nm. Sin embargo, se puede observar un efecto de quenching o conocido en español como apagamiento, donde a medida que se aumenta la concentración del complejo en la muestra va desapareciendo la banda característica de cada solvente (Lakowicz, 1983).

Por otro lado, al excitar las muestras que contienen $\text{Cr}(\text{acac})_3$ a una longitud de onda de 413 nm se observa una señal de emisión en ≈ 475 nm en todos los solventes, pero sólo se puede percibir cuando la muestra se encuentra a una concentración de 20 mM. Esta señal puede deberse al decaimiento de un estado doblete (el estado fundamental es cuadruplete) y sólo se encuentre a concentraciones altas ya que son transiciones que ocurren con poca probabilidad (ver subsección 4.2). Cabe recalcar que las señales mostradas a 413 nm y 560 nm representan las señales de excitación y estas funcionan como guía

Nuevamente, se emplea el diagrama de Tanabe-Sugano $d^3(O_h)$ para asignar una transición $d-d$ a la señal $\lambda_a = 475$ nm (${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_2({}^2G)$), (ver Figura 14). Una vez asignadas las señales procedemos a calcular Dq y B empleando las ecuaciones de Dou (Dou, 1990):

$$Dq = \frac{\bar{\nu}_1}{10} \quad (1)$$

$$B = \frac{(\bar{\nu}_2 - 2\bar{\nu}_1)(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)}{3(5\bar{\nu}_2 - 9\bar{\nu}_1)} \quad (2)$$

con $\bar{\nu}_1 = 1/\lambda_1$ y $\bar{\nu}_2 = 1/\lambda_2$ los respectivos números de onda,

$$Dq = \frac{1}{10 \times 560 \text{ nm}} \times \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = 1786 \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

$$B = \frac{(1/413 - 2/560)(1/413 - 1/560)}{3(5/413 - 9/560)} \times \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = 615 \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

Aclaremos que el parámetro de campo cristalino Dq y los parámetros de Racah B y C suelen reportarse en múltiplos de hc y por tanto se encuentran en unidades de cm^{-1} en lugar de verdaderas unidades de energía. El siguiente paso es determinar el valor de C , para ello necesitamos la relación $Dq/B = 2,90$ y el diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano para un ion $d^3(O_h)$. De la relación de energías entre los estados 2T_2 y 4T_1 encontramos que:

$$\frac{E({}^2T_2)}{E({}^4T_1)} = \frac{hc/475 \text{ nm}}{hc/413 \text{ nm}} = \frac{413}{475} = 0,87 \quad (5)$$

y marcando la coordenada (2.90, 0.87) en el diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano $d^3(O_h)$ (ver Figura 14) identificamos $C/B = 5,0$ y como $B = 615 \text{ cm}^{-1}$ encontramos que $C = 3075 \text{ cm}^{-1}$.

Resumiendo, del espectro de absorción UV-Vis y los espectros de luminiscencia, es posible determinar el parámetro de campo cristalino y los parámetros de Racah para $\text{Cr}(\text{acac})_3$

$$\{Dq, B, C\} = \{1786 \text{ cm}^{-1}, 615 \text{ cm}^{-1}, 3075 \text{ cm}^{-1}\}. \quad (6)$$

Estos valores se pueden contrastar con los encontrados para el complejo tris(oxalato)cromato(III), $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ (García Rojas y Pérez Torres, 2023),

$$\{Dq, B, C\} = \{1754 \text{ cm}^{-1}, 615 \text{ cm}^{-1}, 3229 \text{ cm}^{-1}\} \quad (7)$$

los cuales comparan bastante bien a favor de los resultados aquí reportados.

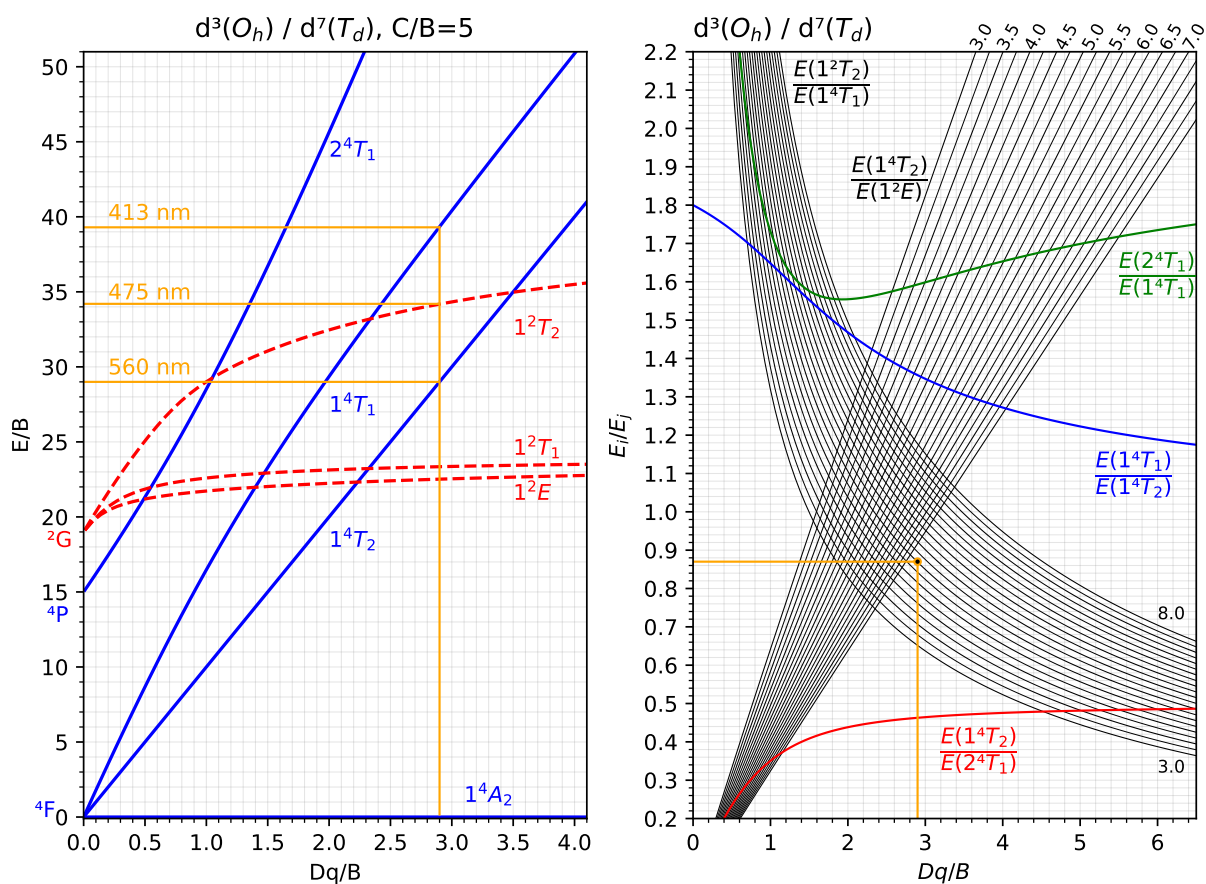


Figura 14: Izquierda: diagrama de Tanabe-Sugano $d^3(O_h)$ propio del $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ($C/B = 5$). Derecha: diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano $d^3(O_h)$.

6.3. Tris(acetilacetato)hierro(III)

La Figura 15 muestra los espectros de absorción en el rango ultravioleta-visible (UV-Vis) tomados experimentalmente del acetilacetato de hierro ($\text{Fe}(\text{acac})_3$). Los solventes empleados son: cloroformo (CHCl_3), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) y dimetilsulfóxido ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$).

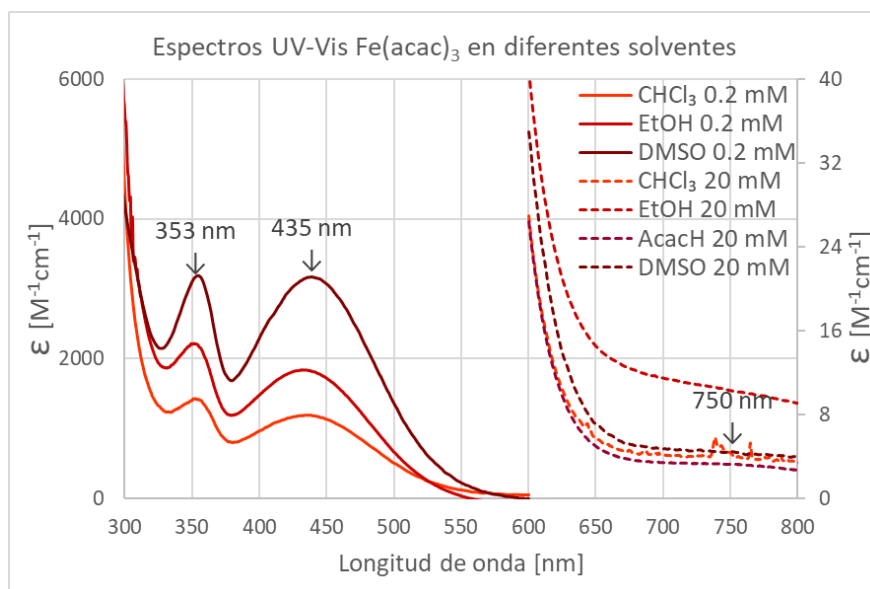


Figura 15: Espectros de UV-Vis del compuesto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en los solventes cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido.

Los espectros mencionados también están divididos en dos intervalos. En el intervalo de 300 nm a 600 nm se emplearon concentraciones de 0.2 mM. Por otro lado, en el intervalo de 600 nm a 800 nm se emplearon concentraciones de 20 mM. El caso de este complejo es diferente a los otros dos estudiados ($\text{Cr}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{aca})_3$) ya que el $\text{Fe}(\text{acac})_3$ no presenta transiciones permitidas por el espín. Las señales de absorción a 435 y 353 nm corresponden a transferencias de carga ligando \rightarrow metal y metal \rightarrow ligando, respectivamente, (D. W. Barnum, 1961; D. Barnum, 1961). Según Barnum, la transición ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ se produce a 975 nm, señal que no observamos con nuestro equipo de medición pero que podemos dar como cierta. Así, la señal que se observa a ≈ 750 nm en todos los espectros de absorción UV-Vis corresponde a la transición $d-d$ ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ (ver Figura 19). Es posible apreciar estas señales en todos los solventes empleados sin variaciones significativas.

La Figura 16 muestra el espectro de emisión de fotoluminiscencia en etanol para una solución concentrada (60 mM) de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y dos longitudes de onda de excitación, 353 y 435 nm. La Figura 17 muestra los espectros de luminiscencia del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en los solventes cloroformo y acetilacetona, respectivamente, con la longitud de onda de excitación de 435 nm. La Figura 18 muestra los espectros de luminiscencia en dimetilsulfóxido con longitudes de onda de excitación 353 nm y 435 nm.

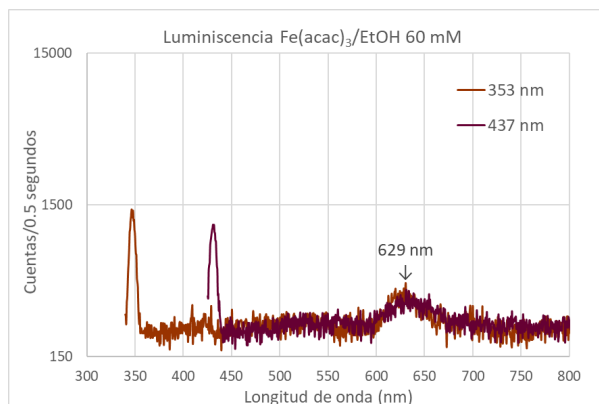


Figura 16: Espectros de emisión del compuesto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en solvente etanol a longitudes de onda de excitación de 353 nm y 435 nm.

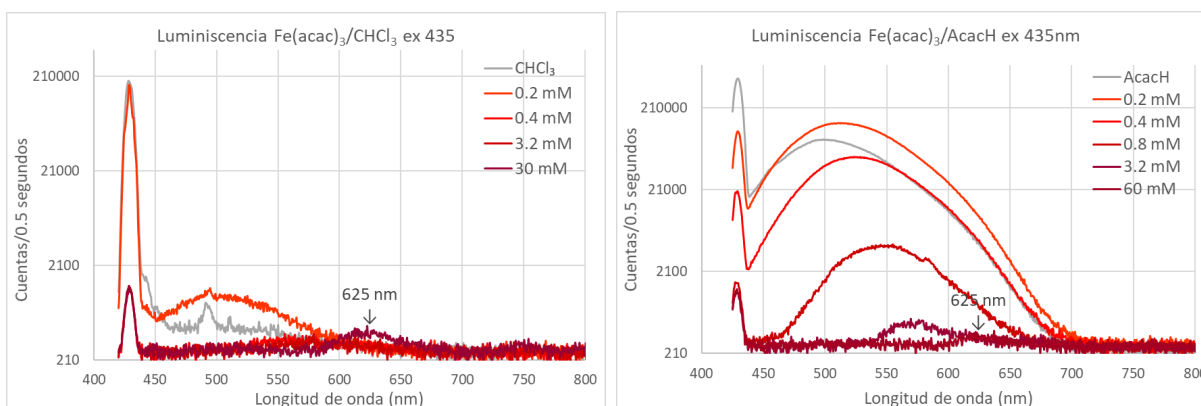


Figura 17: Espectros de emisión del compuesto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en solvente cloroformo y acetilacetona a longitud de onda de excitación de 435 nm.

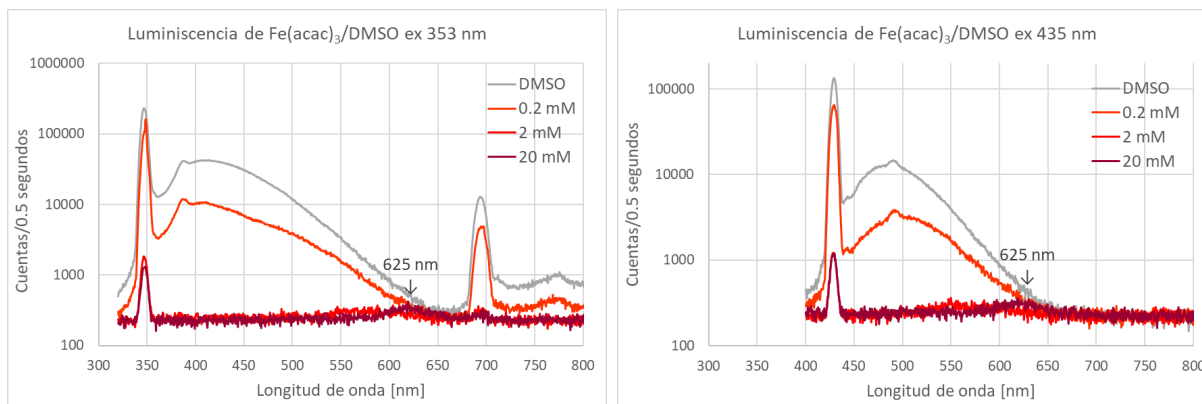


Figura 18: Espectros de emisión del compuesto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en solvente dimetilsulfóxido a longitudes de onda de excitación de 353 nm y 435 nm.

Con base en la figuras previamente mencionadas, se tomaron los espectros de emisión de los solventes cloroformo, acetilacetona y dimetilsulfóxido para evaluar si presentaban fotoluminiscencia al ser excitados con las longitudes de onda de 435 nm y, adicionalmente, 353 nm para el caso del dimetilsulfóxido. Cada solvente mostró una banda característica en respuesta a la excitación, abarcando diferentes intervalos espectrales: cloroformo desde 435 nm a 575 nm, acetilacetona desde 444 nm a 690 nm y dimetilsulfóxido desde 440 nm a 635 nm (excitación a 435 nm) y desde 458 nm a 630 nm (excitación a 353 nm).

Asimismo, es posible reconocer una señal a ≈ 625 nm en todos los solventes al excitar las muestras que contienen $\text{Fe}(\text{acac})_3$ con las longitudes de onda 435 nm y, en el caso del etanol y el dimetilsulfóxido, 353 nm. De esta manera, es razonable entonces asumir que la señal de luminiscencia a 625 nm corresponde a ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow ({}^4E({}^4G), {}^4A_1({}^4G))$ (ver diagrama de Tanabe-Sugano d^5 en la Figura 19). Se resalta que las señales mostradas a 353 nm y 435 nm corresponden a la excitación y funcionan como guía. La Tabla 3 reúne las transiciones $d-d$ identificadas. Cabe mencionar que la razón por la que la señal a ≈ 625 nm aparece a altas concentraciones se debe al hecho de que las señales de los solventes utilizados desaparecen a medida que se concentra la muestra debido al efecto quenching o apagamiento (Lakowicz, 1983), revelando la señal de interés.

Tabla 3: Asignación de señales tomadas experimentalmente del complejo $\text{Fe}(\text{acac})_3$. * Señal reportada por Barnum y no observada en este trabajo.

Señal (λ/nm)	Transición
975*	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$
750	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$
625	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow ({}^4E({}^4G), {}^4A_1({}^4G))$

Si asumimos que los resultados de Barnum (D. W. Barnum, 1961; D. Barnum, 1961) son correctos, es posible determinar los parámetros Dq , B , y C para el $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Para determinarlos, procedemos de la siguiente manera: primero calculamos la razón de energías $E(1^4T_2)/E(1^4T_1)$ y $E(1^4T_1)/E(1^4E, 1^4A_1)$,

$$\frac{E(1^4T_2)}{E(1^4T_1)} = \frac{hc/750}{hc/975} = 1,30 \quad (8)$$

$$\frac{E(1^4T_1)}{E(1^4E, 1^4A_1)} = \frac{hc/975}{hc/625} = 0,64, \quad (9)$$

luego se marcan las líneas horizontales $y_1(x) = 1,30$ y $y_2(x) = 0,64$ en el diagrama Auxiliar d^5 de Tanabe-Sugano (ver Figura 19). Como el valor C/B es único para el $\text{Fe}(\text{acac})_3$, se concluye que a $x = Dq/B = 1,38$ ambas líneas horizontales $y_1(x)$ y $y_2(x)$ interceptan la misma curva paramétrica $C/B = 4$. Así, hemos encontrado que para $\text{Fe}(\text{acac})_3$ la razón C/B es 4 y la razón Dq/B es 1.38. Regresando al diagrama de Tanabe-Sugano para iones $d^5(O_h)$ con $C/B = 4$ propio del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y marcando $Dq/B = 1,38$ es posible reconocer que la transición ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ se dá a $E/B = 19$, la transición ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ a $E/B = 25$ y la transición ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow ({}^4E({}^4G), {}^4A_1({}^4G))$ a $E/B = 30$. Resolviendo el sistema de ecuaciones encontramos que $B = 534 \text{ cm}^{-1}$ el cual genera las señales 624 nm, 749 nm y 985 nm, consistentes con lo observado. De las razones Dq/B y C/B se deduce que $Dq = 737 \text{ cm}^{-1}$ y $C = 2136 \text{ cm}^{-1}$. Resumiendo, para $\text{Fe}(\text{acac})_3$ hemos encontrado que

$$\{Dq, B, C\} = \{737 \text{ cm}^{-1}, 534 \text{ cm}^{-1}, 2136 \text{ cm}^{-1}\}. \quad (10)$$

Los valores presentados se pueden comparar con los encontrados para el compuesto $\text{LiGaO}_2:\text{Fe}^{3+}$ (Somakumar y cols., 2023)

$$\{Dq, B, C\} = \{961 \text{ cm}^{-1}, 713 \text{ cm}^{-1}, 2995 \text{ cm}^{-1}\}. \quad (11)$$

Se observa una variación con respecto a los datos reportados por Somakumar; esto es de esperarse, dado que el Fe^{3+} en el $\text{LiGaO}_2:\text{Fe}^{3+}$ está coordinado a cuatro átomos de oxígeno (en el $\text{Fe}(\text{acac})_3$ está coordinado a seis átomos de oxígeno) y, además, el $\text{LiGaO}_2:\text{Fe}^{3+}$ no es un compuesto de coordinación.

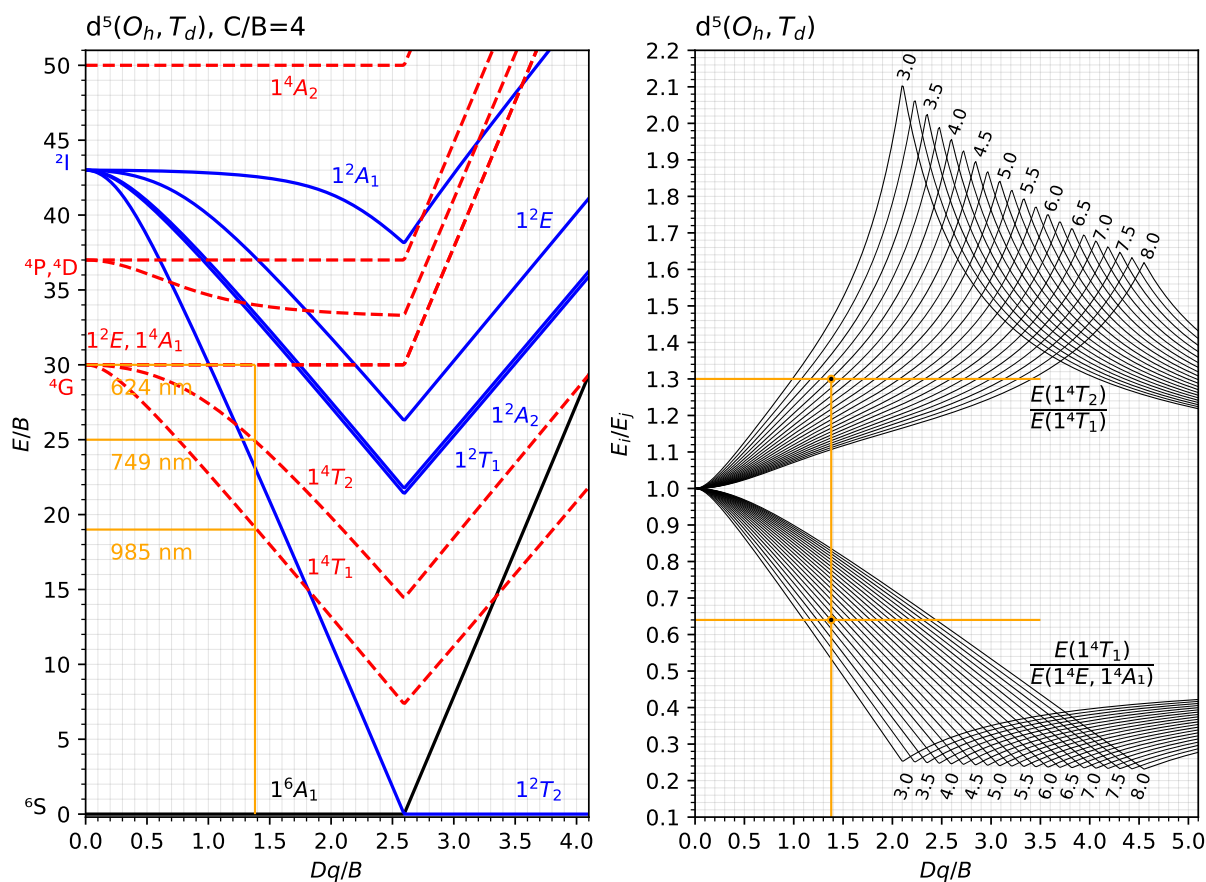


Figura 19: Izquierda: diagrama de Tanabe-Sugano $d^5(O_h)$ propio del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ($C/B = 4$). Derecha: diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano $d^5(O_h)$.

6.4. Tris(acetilacetato)cobalto(III)

La Figura 20 presenta los espectros de absorción en el rango del ultravioleta visible (UV-Vis) tomados experimentalmente del acetilacetato de cobalto ($\text{Co}(\text{acac})_3$) en los solventes cloroformo (CHCl_3), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) y dimetilsulfóxido ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$).

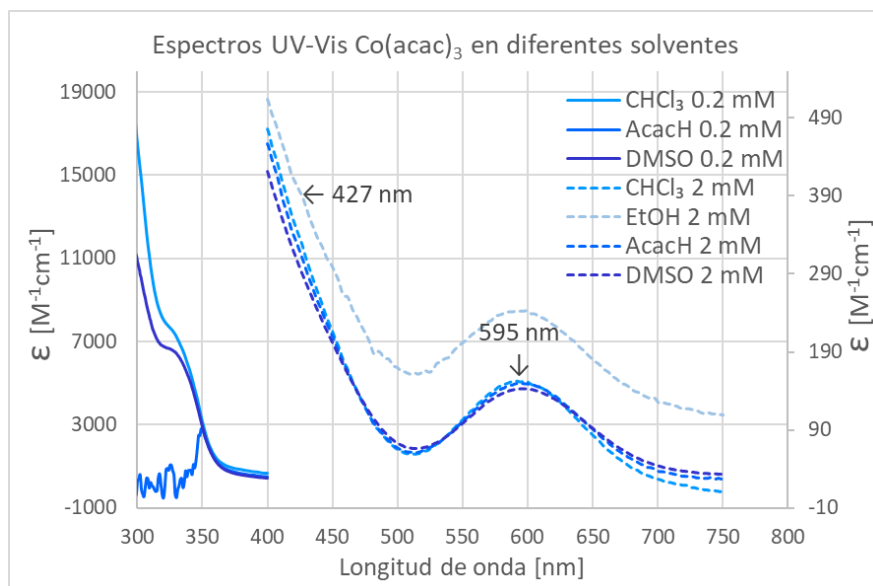


Figura 20: Espectros de UV-Vis del compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$ en los solventes cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido.

Los espectros mencionados se encuentran divididos en dos intervalos. En el intervalo de 300 nm a 400 nm se emplearon concentraciones de 0.2 mM para observar transferencias de carga. En el intervalo de 400 nm a 800 nm se emplearon concentraciones de 2 mM para lograr observar las transiciones $d - d$.

Sólo se tomarán en cuenta las transiciones $d - d$, aquellas que están asociadas a las señales 595 nm y 427 nm. Estas señales se encuentran en los cuatro solventes empleados y se asemejan a los valores reportados por Yarranton (Yarranton y McCusker, 2022). Las señales mencionadas se emplearon como longitudes de onda de excitación de la muestra en la técnica de luminiscencia.

Las Figuras 21, 22, 23 y 24 muestran los espectros de luminiscencia del acetilacetonato de cobalto en los solventes cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido respectivamente, con las longitudes de onda de excitación de 433 nm y 595 nm.

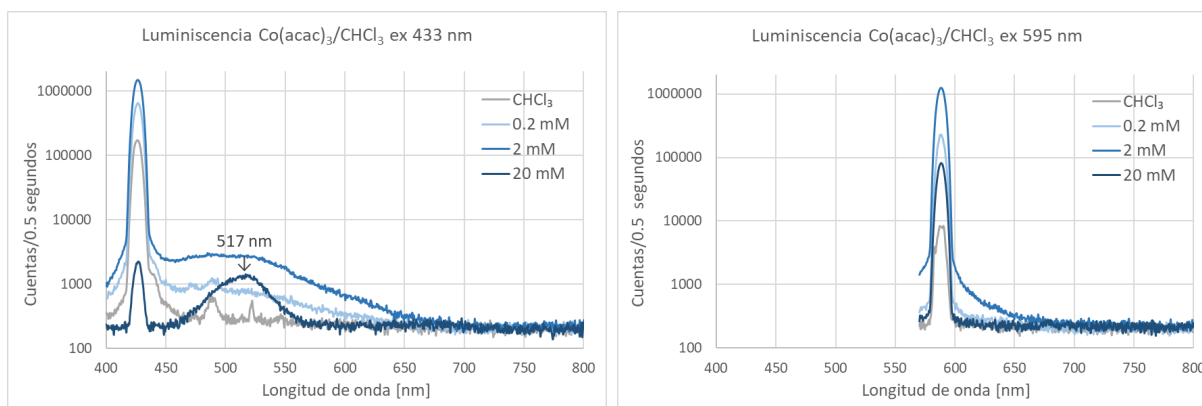


Figura 21: Espectros de emisión del compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$ en solvente cloroformo a longitudes de onda de excitación de 433 nm y 595 nm.

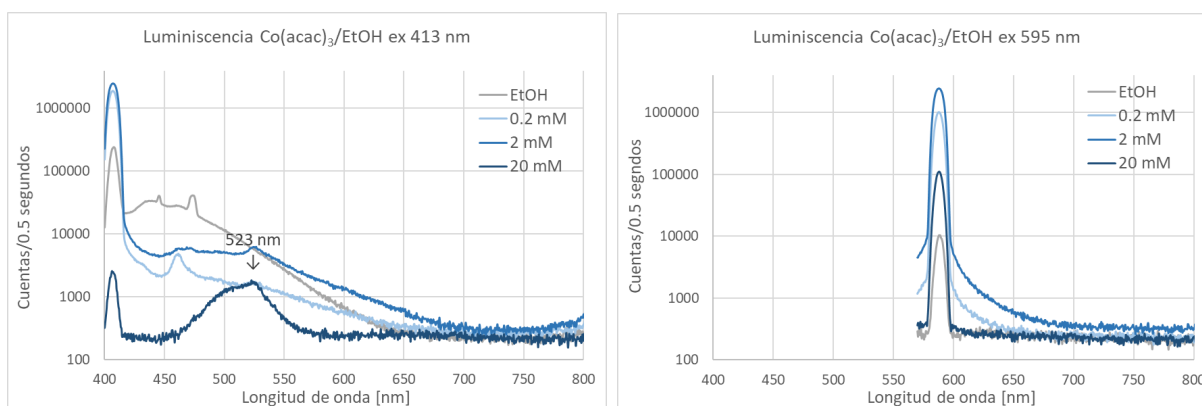


Figura 22: Espectros de emisión del compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$ en solvente etanol a longitudes de onda de excitación de 413 nm y 595 nm.

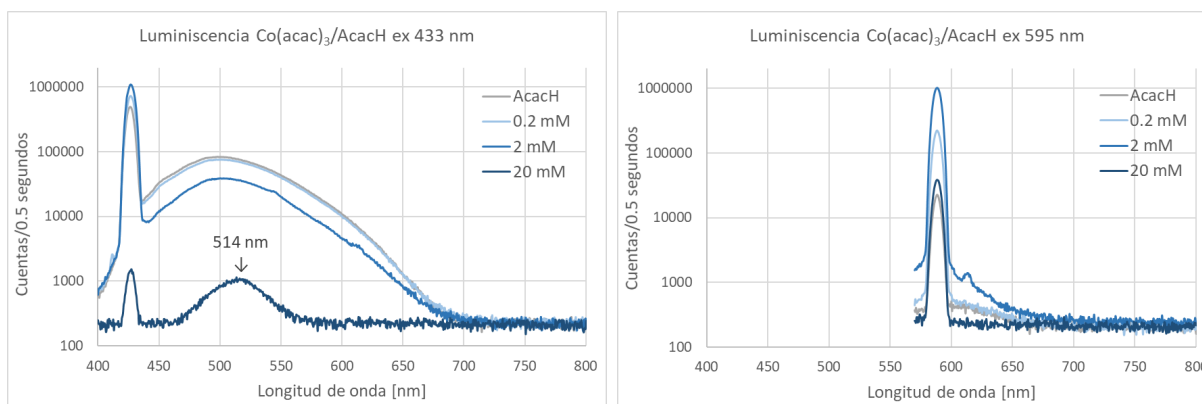


Figura 23: Espectros de emisión del compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$ en solvente acetilacetona a longitudes de onda de excitación de 433 nm y 595 nm.

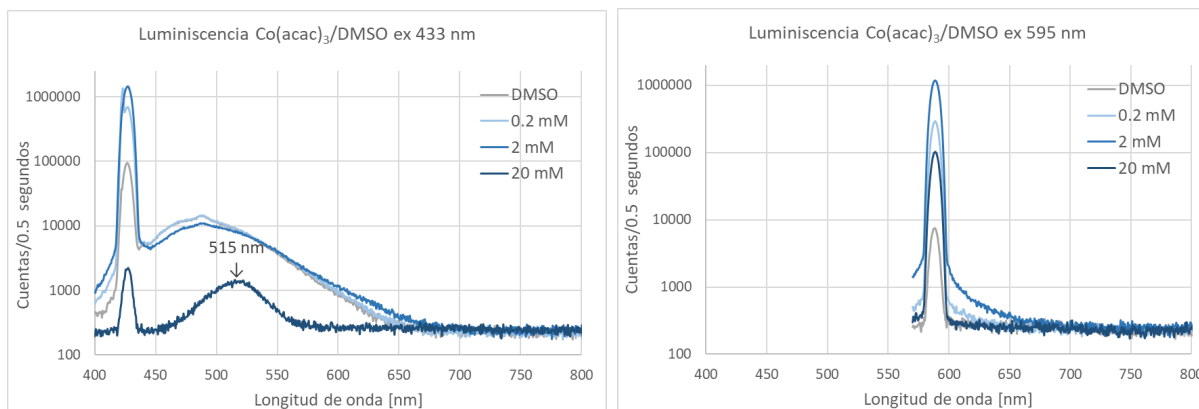


Figura 24: Espectros de emisión del compuesto $\text{Co}(\text{acac})_3$ en solvente dimetilsulfóxido a longitudes de onda de excitación de 433 nm y 595 nm.

Según las figuras previamente mencionadas, se tomaron los espectros de emisión de los solventes cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido para evaluar si presentaban fotoluminiscencia al ser excitados con las longitudes de onda de 433 nm y, en el caso del etanol, 413 nm. Los solventes etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido mostraron una banda característica en respuesta a la excitación, abarcando diferentes intervalos espectrales: etanol desde 418 nm a 640 nm, acetilacetona desde 440 nm a 700 nm y dimetilsulfóxido desde 440 nm a 653 nm. No obstante, al igual que los otros dos compuestos antes citados, la banda de cada solvente va desapareciendo a medida que se concentra la muestra debido al efecto de quenching o apagamiento.

Además, al excitar las muestras que contenían $\text{Co}(\text{acac})_3$ con una longitud de onda de 433 nm se obtiene una señal en ≈ 517 nm en todos los solventes. Al igual que los complejos antes descritos, esta señal sólo se presenta cuando la muestra se encuentra a una concentración de 20 mM. Suponemos que la razón a esto es que la señal no pertenece a una transición permitida por el espín, por lo que la probabilidad de ocurrir es baja. Es necesario tener en cuenta que las señales a 433 nm y 595 nm corresponden a la excitación y funcionan como guía.

Si recurrimos al diagrama de Tanabe-Sugano para $d^6(O_h)$ (ver Figura 25) es razonable asignar las transiciones ${}^1A_1({}^1I) \rightarrow {}^1T_1({}^1I)$ y ${}^1A_1({}^1I) \rightarrow {}^1T_2({}^1I)$ a las señales 595 nm y 433 nm, respectivamente, y hemos asumido que el $\text{Co}(\text{acac})_3$ es un compuesto de espín bajo. La

tabla 4 reúne estos resultados.

Tabla 4: Asignación de señales tomadas experimentalmente del complejo $\text{Co}(\text{acac})_3$.

Señal (λ/nm)	Transición
595	$1^1A_1(^1I) \rightarrow 1^1T_1(^1I)$
433	$1^1A_1(^1I) \rightarrow 1^1T_2(^1I)$

Para determinar Dq y B acudimos al diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano $d^6(O_h)$ y calculamos la razón $E(1^1T_2)/E(1^1T_1)$,

$$\frac{E(1^1T_2)}{E(1^1T_1)} = \frac{hc/433}{hc/595} = 1,37. \quad (12)$$

El diagrama Auxiliar revela la razón $Dq/B =$ (ver Figura 25)

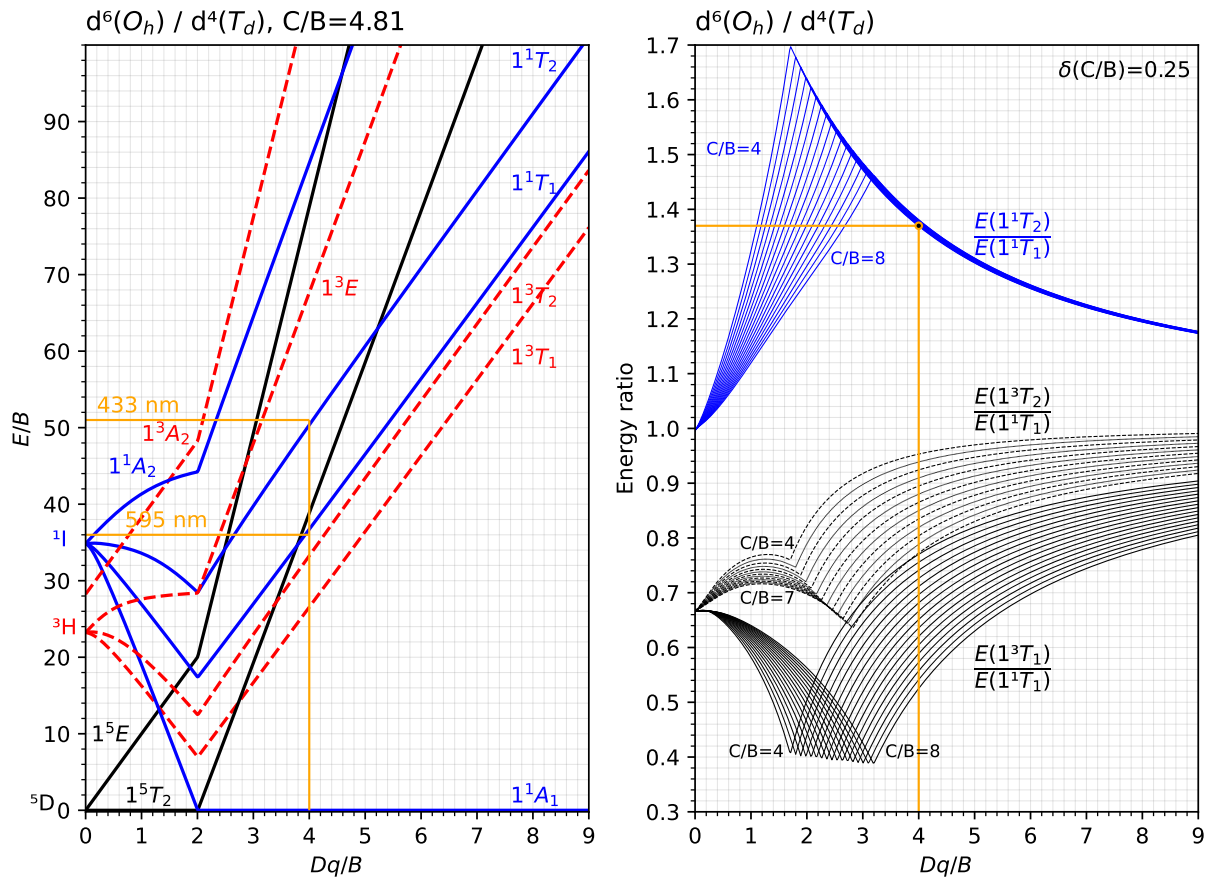


Figura 25: Izquierda: diagrama de Tanabe-Sugano $d^6(O_h)$ propio del $\text{Co}(\text{III})$ ($C/B = 4,81$). Derecha: diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano $d^6(O_h)$.

Empleando el diagrama original de Tanabe-Sugano para $d^6(O_h)$ y la razón $Dq/B = 4$

tenemos que:

$$\frac{E(1^1T_2)}{B} = 51 \rightarrow B = \frac{10^7 \text{ cm}^{-1}}{433 \times 51} = 453 \text{ cm}^{-1} \quad (13)$$

$$\frac{E(1^1T_1)}{B} = 36 \rightarrow B = \frac{10^7 \text{ cm}^{-1}}{595 \times 36} = 467 \text{ cm}^{-1} \quad (14)$$

que se pueden promediar para dar el parámetro de Racah $B = 460 \text{ cm}^{-1}$. De la razón Dq/B obtenemos $Dq = 1840 \text{ cm}^{-1}$. En resumen, hemos obtenido de las medidas de absorción en UV-Vis del $\text{Co}(\text{acac})_3$ $\{Dq, B\} = \{1840 \text{ cm}^{-1}, 460 \text{ cm}^{-1}\}$. En este caso no podemos dar un valor del parámetro de Racah C , dado que no ha sido posible asignar una señal de transición $d - d$ con cambio de multiplicidad de espín. Los valores de Dq y B aquí obtenidos para $\text{Co}(\text{acac})_3$ pueden compararse con los reportados para el tris(oxalato)cobaltato(III), $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$, $\{Dq, B\} = \{1815 \text{ cm}^{-1}, 526 \text{ cm}^{-1}\}$ (García Rojas y Pérez Torres, 2023).

Como se mencionó con anterioridad, las señales mostradas en la tabla 4 coinciden con los reportes por Yarranton (Yarranton y McCusker, 2022). Sin embargo, Barnum reporta dos señales prohibidas a las longitudes de onda 1100 y 800 nm, con las transiciones $1A_1(1I) \rightarrow 3T_1(1I)$ y $1A_1(1I) \rightarrow 3T_2(1I)$ respectivamente, estas señales no fueron posibles de observar por cuestiones del equipo empleado. Además, es importante agregar que no se logró reportar una transición $d - d$ perteneciente a la señal 517 nm. Podemos incluir la hipótesis que, según la Figura 25, pertenece a la transición $1A_1(1I) \rightarrow 5T_2(1I)$, pero esto es muy poco probable.

Yarranton empleó las ecuaciones 15, 16 y 17, basadas en las expresiones derivadas de Tanabe y Sugano, para el cálculo de los valores Dq , B y C del $\text{Co}(\text{acac})_3$ (Yarranton y McCusker, 2022).

$$\Delta E(1^1T_1 - 1^1A_1) = 10Dq - C \quad (15)$$

$$\Delta E(3^3T_2 - 1^1A_1) = 10Dq + 8B - 3C \quad (16)$$

$$\Delta E(3^3T_1 - 1^1A_1) = 10Dq - 3C \quad (17)$$

Ya que son tres los valores que se desean conocer, se plantea un sistema con tres ecuaciones. Yarranton observó las señales que Barnum menciona (1100 nm $^1A_1(^1I) \rightarrow ^3T_1(^1I)$ y 800 nm $^1A_1(^1I) \rightarrow ^3T_2(^1I)$), obteniendo los valores

$$\{Dq, B, C\} = \{1921 \text{ cm}^{-1}, 480 \text{ cm}^{-1}, 3590 \text{ cm}^{-1}\} \quad (18)$$

Cuando contrastamos los resultados previamente presentados con los que hemos calculado en el presente estudio ($Dq, B = 1840 \text{ cm}^{-1}, 460 \text{ cm}^{-1}$), se observa una ligera variación en los valores de Dq y B , pero los resultados son consistentes. Adicionalmente, para determinar el valor experimental de C , se requiere la observación de transiciones que suelen estar prohibidas por la regla de selección de espín.

7. Conclusiones

Para el complejo $\text{Cr}(\text{acac})_3$, se encontró la señal 475 nm en los cuatro solventes empleados (cloroformo, etanol, acetilacetona y dimetilsulfóxido), siendo prohibida por el espín y asignándole la transición $^2T_2(^2G) \rightarrow ^4A_2(^4F)$. Adachi reportó este tipo de señal en polímeros de Al_2O_3 dopados de iones Cr^{3+} (Adachi, 2021). Aún así, se sugiere emplear solventes que no absorban en el rango de la señal de interés, con el fin de corroborar la aparición de fotoemisión a bajas concentraciones.

Por otro lado, para el complejo $\text{Fe}(\text{acac})_3$, se encontró la señal 750 nm en los cuatro solventes empleados mediante la técnica UV-Vis, perteneciente a la transición $^6A_1(^6S) \rightarrow ^2T_2(^2G)$, reportada anteriormente por Barnum (D. W. Barnum, 1961). Adicionalmente, los resultados de la luminiscencia reflejan una transición al rededor de 625 nm no antes reportada. Se sugieren las transiciones $^4E(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$ y $^4A_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$, ya que son estados degenerados. No obstante, lo antes mencionado se trata de una hipótesis, ya que es atípico requerir altas concentraciones en la técnica de luminiscencia.

En cuanto al complejo $\text{Co}(\text{acac})_3$, se observaron las señales 595 nm y 427 nm correspondientes a las transiciones $^1T_1(^1I) \rightarrow ^1A_1(^1I)$ y $^1T_2(^1I) \rightarrow ^1A_1(^1I)$ respectivamente. Los

resultados concuerdan con lo esperado a partir de su diagrama de Tanabe-Sugano ($d^6(O_h)$) y lo reportado por Yarranton (Yarranton y McCusker, 2022). Dado que los estados electrónicos 3T_1 y ${}^3T_2({}^1I)$ se encuentran cerca de las señales observadas, se preveía no percibirlos.

De acuerdo con lo antes mencionado, es posible observar transiciones con diferente multiplicidad de espín al del estado fundamental y, además, calcular su correspondiente valor de Dq , B y C . Sin embargo, se sugiere emplear solventes que no presenten bandas donde se encontrarán las señales de interés, ya que al ser poco intensas es necesario concentrar la muestra para observarlas, siendo una práctica atípica en la técnica de luminiscencia. Ahora bien, se plantea la posibilidad de que, dado que las transiciones son poco probables (poco intensas), es necesario concentrar la muestra para que estas sean visibles. Por otro lado, concentrar la solución elimina las bandas del solvente debido al efecto apagamiento que tiene los compuestos de coordinación $M^{III}(\text{acac})_3$.

Referencias

- Adachi, S. (2021). Luminescence spectroscopy of Cr^{3+} in Al_2O_3 polymorphs. *Optical Materials*, 114, 111000. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111000>
- Astbury, W. T. (1926). The structure and isomorphism of the trivalent metallic acetylacetonates. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 112, 448–467. doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1926.0123>
- Baly, E. C. C., y Desch, C. H. (1904). CVI.—The ultraviolet absorption spectra of certain enol-keto-tautomerides. Part I. Acetylacetonate and ethyl acetoacetate. *J. Chem. Soc., Trans.*, 85, 1029–1041. doi: [10.1039/CT9048501029](https://doi.org/10.1039/CT9048501029)
- Barnum, D. (1961). Electronic absorption spectra of acetylacetonato complexes—II: Hückel LCAO-MO calculations for complexes with trivalent transition metal ions. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 22, 183–191. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80433-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80433-8)
- Barnum, D. W. (1961). Electronic absorption spectra of acetylacetonato complexes—I: Complexes with trivalent transition metal ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 221. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80297-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80297-2)
- Carlotto, S., Floreano, L., Cossaro, A., Dominguez, M., Rancan, M., Sambri, M., y Casarin, M. (2017). The electronic properties of three popular high spin complexes $[\text{TM}(\text{acac})_3]$, $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{and Fe}$] revisited: an experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 24840–24854. doi: [10.1039/C7CP04461E](https://doi.org/10.1039/C7CP04461E)
- Diaz-Acosta, I., Baker, J., Cordes, W., y Pulay, P. (2001). Calculated and Experimental Geometries and Infrared Spectra of Metal Tris-Acetylacetonates: Vibrational Spectroscopy as a Probe of Molecular Structure for Ionic Complexes. Part I. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105, 238–244. doi: [10.1021/jp0028599](https://doi.org/10.1021/jp0028599)
- Dou, Y.-s. (1990). Equations for calculating Dq and B . *J. Chem. Educ.*, 67, 134. doi: [10.1021/ed067p134](https://doi.org/10.1021/ed067p134)
- Fernelius, W. C., Blanch, J. E., Bryant, B. E., Terada, K., Drago, R. S., y Stille, J. K. (1957). Chromium(III) acetylacetonate. En *Inorganic syntheses* (p. 130–131). John Wiley & Sons, Ltd. doi: <https://doi.org/10.1002/9780470132364.ch35>

- García Rojas, V., y Pérez Torres, J. F. (2023). Derivation of Dq/B and C/B from Electronic Spectra of Transition Metal Ions in Cubic Fields Using Auxiliary Tanabe-Sugano Diagrams. *J. Chem. Educ.*, *100*, 251-258. doi: [10.1021/acs.jchemed.2c00885](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00885)
- Guimet, Francesca and Ferré, Joan and Boqué, Ricard and Vidal, Marta and Garcia, Josep. (2005). Excitation-emission fluorescence spectroscopy combined with three-way methods of analysis as a complementary technique for olive oil characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *53*, 9319-9328. (PMID: 16302742) doi: [10.1021/jf051237n](https://doi.org/10.1021/jf051237n)
- G. Urbain, A. D. (1899). Organic chemistry. *J. Chem. Soc., Abstr.*, *76*, A785-A840. doi: [10.1039/CA8997600785](https://doi.org/10.1039/CA8997600785)
- Hashem, H. A., y Refat, M. S. (2006). Synthesis, spectroscopic, ac conductivity and thermal studies on Co(III) acetylacetonate-iodine complex. *SURFACE REVIEW AND LETTERS*, *13*, 439-449. doi: [10.1142/S0218625X06008414](https://doi.org/10.1142/S0218625X06008414)
- Jain, V. K. (2005). Synthesis and purification of some main group organometallic precursors for compound semiconductors. *Bulletin of Materials Science*, *28*, 313-316. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02704242>
- Kabak, M., Elmali, A., Ozbey, S., Atakol, O., y Kenar, A. (1996). Redetermination of the crystal structure of tris(acetylacetonato)iron(III) (ferric acetylacetonate), $C_{30}H_{42}Fe_2O_{12}$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, *211*, 831-832. doi: [10.1524/zkri.1996.211.11.831](https://doi.org/10.1524/zkri.1996.211.11.831)
- Lakowicz, J. R. (1983). Quenching of fluorescence. En *Principles of fluorescence spectroscopy* (pp. 257-301). Springer US. doi: [10.1007/978-1-4615-7658-7_9](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7658-7_9)
- Lefèvre, G., y Jutand, A. (2014). Activation of aryl and heteroaryl halides by an iron (I) complex generated in the reduction of $Fe(acac)_3$ by $PhMgBr$: electron transfer versus oxidative addition. *Chemistry—A European Journal*, *20*, 4796-4805. doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201304716>
- Mayo, P. D., y Tam, W. (2002). Tris(acetoacetonyl)cobalt. En *Encyclopedia of reagents for organic synthesis (eros)*. John Wiley & Sons, Ltd. doi: <https://doi.org/10.1002/047084289X.rn00084>
- Melia, T., y Merrifield, R. (1970). Thermal properties of transition metal compounds: Heat

- capacity, entropy, enthalpy, free energy and heat of fusion of the tris(acetylacetonato) complexes of scandium(iii), vanadium(iii), manganese(iii), iron(iii) and cobalt(iii) and the vapour pressure of tris(acetylacetonato) iron(iii)–iv. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32(8), 2573-2579. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80304-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80304-9)
- Moeller, T. (2009). *Inorganic Syntheses, Volume 5* (Vol. 5). John Wiley & Sons.
- Morikawa, M.-A., Kimizuka, N., Yoshihara, M., y Endo, T. (2002). New colorimetric detection of glucose by means of electron-accepting indicators: Ligand substitution of $[\text{Fe}(\text{acac})_{3-n}(\text{phen})_n]^{n+}$ complexes triggered by electron transfer from glucose oxidase. *Chemistry - A European Journal*, 8, 5580 – 5584. doi: [10.1002/1521-3765\(20021216\)8:24<5580::AID-CHEM5580>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20021216)8:24<5580::AID-CHEM5580>3.0.CO;2-V)
- Naresh, K. (2014). Applications of fluorescence spectroscopy. *J. Chem. Pharm. Sci*, 974, 2115.
- Pedro Martins, Mara Marques, Lidia Coito, Armando J.L. Pombeiro, Pedro Viana Baptista and Alexandra R. Fernandes. (2014). Organometallic compounds in cancer therapy: Past lessons and future directions. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry- Anti-Cancer Agents*, 14, 1199-1212. doi: [10.2174/1871520614666140829124925](https://doi.org/10.2174/1871520614666140829124925)
- Pore, V., Dimri, M., Khanduri, H., Stern, R., Lu, J., Hultman, L., ... Leskelä, M. (2011). Atomic layer deposition of ferromagnetic cobalt doped titanium oxide thin films. *Thin Solid Films*, 519, 3318-3324. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.191>
- Sato, H. (1989). Laser photochemistry of organometallic compounds related to applications in microelectronics. *Applied Organometallic Chemistry*, 3, 363-382. doi: <https://doi.org/10.1002/aoc.590030502>
- Somakumar, A. K., Bulyk, L.-I., Tsiumra, V., Barzowska, J., Xiong, P., Lysak, A., ... Suchocki, A. (2023). High-pressure near-infrared luminescence studies of Fe^{3+} -activated LiGaO_2 . *Inorganic Chemistry*, 62(31), 12434-12444. doi: [10.1021/acs.inorgchem.3c01627](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01627)
- Szajdzinska-Pietek, E., y Wolszczak, M. (2000). Time-Resolved Fluorescence Quenching Study of Aqueous Solutions of Perfluorinated Surfactants with the Use of Protiated Luminophore and Quencher. *Langmuir*, 16, 1675-1680. doi: [10.1021/la990981x](https://doi.org/10.1021/la990981x)

- T. Sugano, S. Tanabe, and H. Kamimura. (1970). Multiplets of Transition-Metals Ions in Crystals. *Academic Press*.
- Takawaki, K., Uozumi, T., Kaji, E., Sano, T., y Soga, K. (1999). Polymerization of propene over the MgCl_2 -supported tris(acetylacetonato)chromium catalyst combined with diethylaluminiumchloride. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *37*, 691–695. doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990315\)37:6<691::AID-POLA2>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990315)37:6<691::AID-POLA2>3.0.CO;2-9)
- Tan, T., Wang, S., Su, J., Yuan, W., Wu, H., Pang, R., ... Zhang, H. (2022). Design of a Novel Near-Infrared Luminescence Material $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6\cdot\text{Cr}^{3+}$ with an Ultrawide Tuning Range Applied to Near-Infrared Light-Emitting Diodes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *10*, 3839-3850. doi: [10.1021/acssuschemeng.1c07054](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07054)
- Turrà, N., Neuenschwander, U., Baiker, A., Peeters, J., y Hermans, I. (2010). Mechanism of the Catalytic Deperoxidation of tert-Butylhydroperoxide with Cobalt(II) Acetylacetonate. *Chemistry – A European Journal*, *16*, 13226-13235. doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201000489>
- Wegeberg, C., y Wenger, O. S. (2021). Luminescent First-Row Transition Metal Complexes. *JACS Au*, *1*, 1860-1876. doi: [10.1021/jacsau.1c00353](https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00353)
- Wu, Q., Li, P., Ye, Z., Huo, X., Yang, H., Wang, Y., ... Wang, Z. (2021). Near-Infrared Emitting Phosphor $\text{LaMg}_{0.5}(\text{SnGe})_{0.5}\text{O}_3\cdot\text{Cr}^{3+}$ for Plant Growth Applications: Crystal Structure, Luminescence, and Thermal Stability. *Inorganic Chemistry*, *60*, 16593-16603. doi: [10.1021/acs.inorgchem.1c02474](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02474)
- Yarranton, J. T., y McCusker, J. K. (2022). Ligand-Field Spectroscopy of Co(III) Complexes and the Development of a Spectrochemical Series for Low-Spin d6 Charge-Transfer Chromophores. *Journal of the American Chemical Society*, *144*, 12488-12500. doi: [10.1021/jacs.2c04945](https://doi.org/10.1021/jacs.2c04945)
- Zhen, Y., Zhang, C., Yuan, J., Zhao, Y., y Li, Y. (2020). A high-performance all-iron non-aqueous redox flow battery. *Journal of Power Sources*, *445*, 227331. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227331>