

# **Void Geometry Driven Spin Crossover in Zeolite-Encapsulated Cobalt Tris(bipyridyl) complex ion.**

Martín Pérez Comisso  
Química Inorgánica II  
Primavera 2009

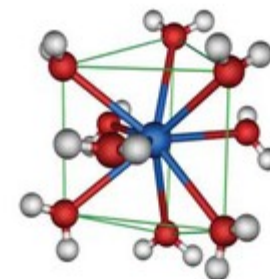
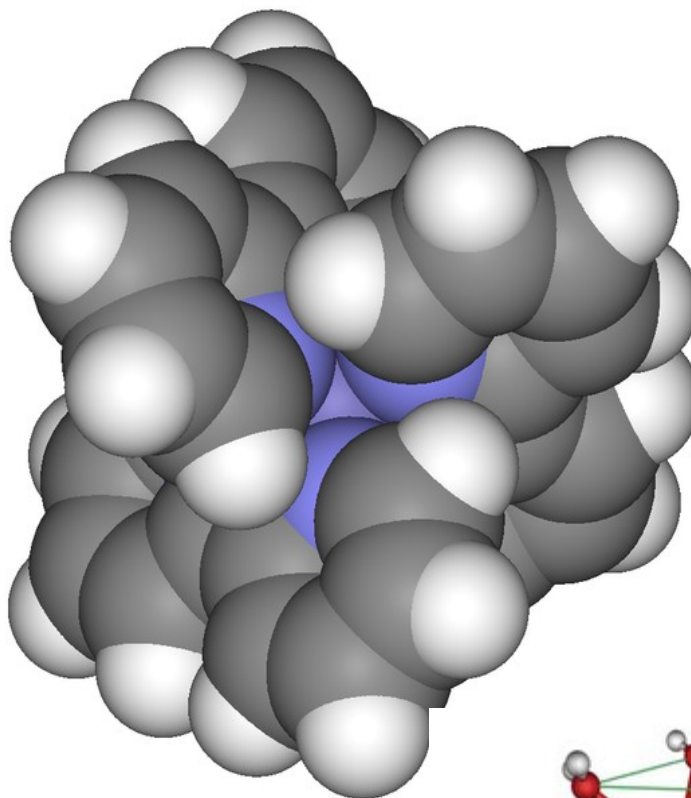
# Ideas Básicas

- Los compuestos de coordinación pueden modular sus propiedades dependiendo del medio en que se encuentren
- Esta modulación puede afectar sus propiedades magnéticas, ópticas, químicas, físicas e incluso cambiar la simetría del compuesto sin cambiar la composición química de la especie

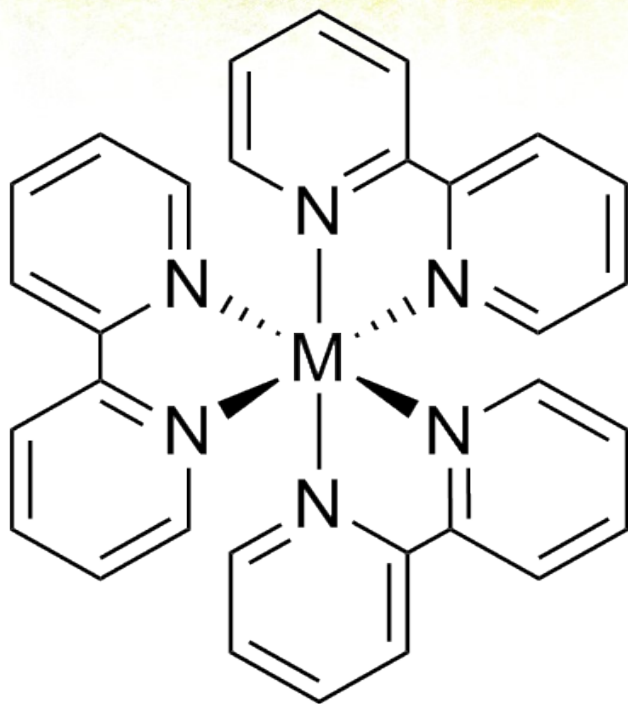


# Ideas Básicas

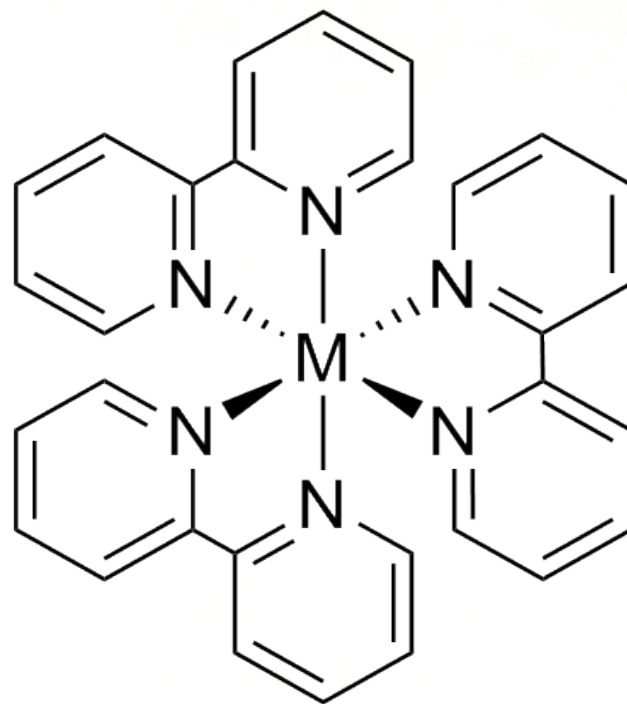
- El compuesto a estudiarse es el  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  el cual es un complejo de Cobalto (II) con propiedades químicas y físicas muy bien definidas tanto para el estado sólido como en solución.



# Quiralidad del Complejo



$\Delta$  -isomer



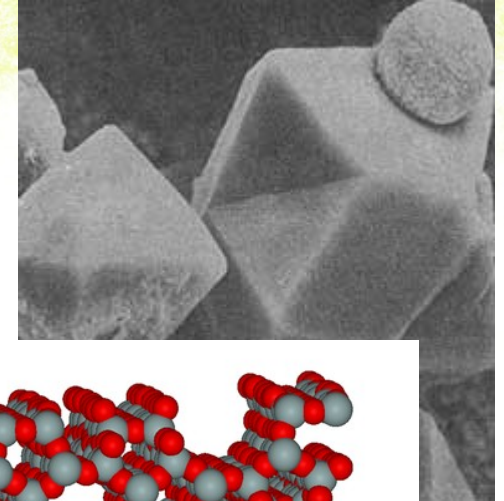
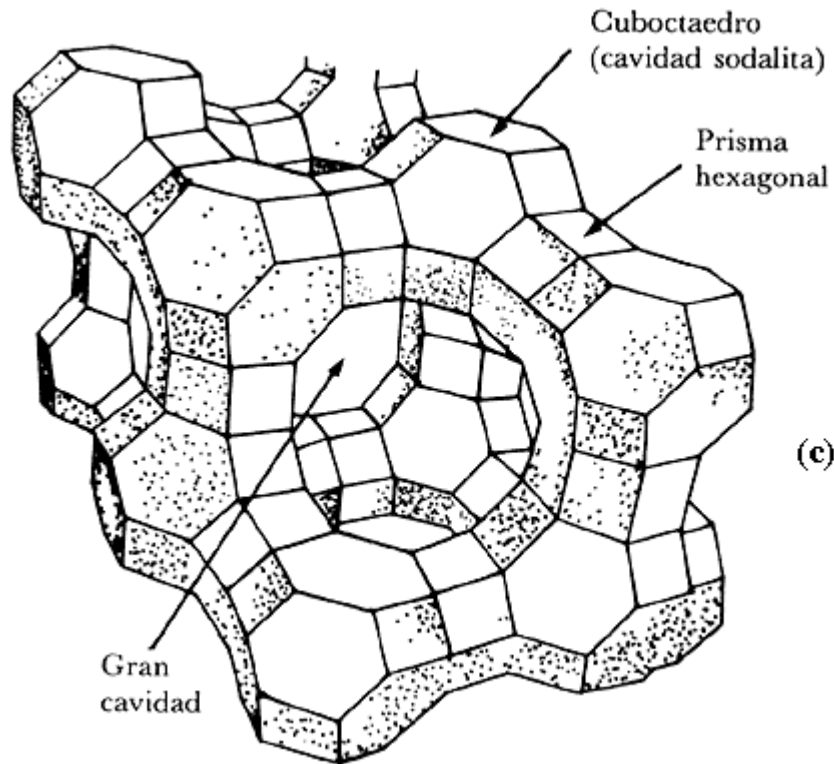
$\Lambda$  -isomer

# Zeolitas

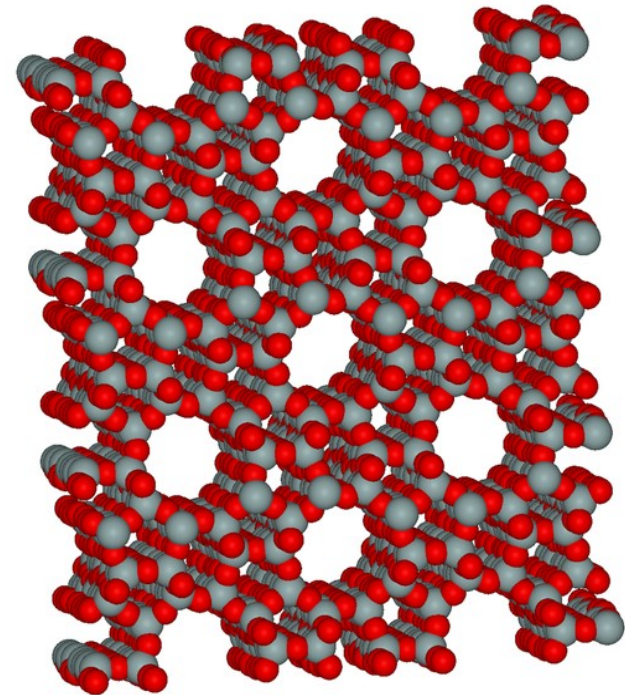
- Las Zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos o sea de 3 a 10 angstroms.
- Una formula general para las zeolitas es  $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot w\text{H}_2\text{O}$



# Zeolitas



(c)



# Zeolitas

## *Grupo de las mordenitas*

Mordenita	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.26
Ferrierita	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2 (\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{30.5}\text{O}_{72}) 18\text{H}_2\text{O}$	0.24
Epistilbita	$\text{Ca}_3 (\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.34

## *Grupo de las chabasitas*

Chabasita	$\text{Ca}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) 13\text{H}_2\text{O}$	0.48
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_{4.5} (\text{Al}, \text{Si}_{27}\text{O}_{72}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.36
Zeolita L	$\text{K}_6\text{Na}_3 (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) 21\text{H}_2\text{O}$	0.28

## *Grupo de las faujasitas*

Faujasitas (X, Y)	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11} (\text{Al}_{55}\text{Si}_{135}\text{O}_{384}) 26\text{H}_2\text{O}$	0.53
Zeolita A	$\text{Na}_{12} (\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.47
Zeolita ZK-5	$\text{Na}_{30} (\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}) 98\text{H}_2\text{O}$	0.45

## *Grupo de las laumontitas*

Laumontita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.35
Yugawaralita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{20}\text{O}_{56}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.30

## *Grupo de las pentasil*

Zeolita ZSM-5 } Zeolita ZSM-11 }	$\text{Na}_n (\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.32
-------------------------------------	--	------

---

\*  $\text{cm}^3$  de agua/ $\text{cm}^3$  de cristal.

# ¿Qué realizaron?

- Los científicos indios detectaron un cambio de las propiedades del complejo  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  al encapsularlo dentro de una zeolita de clase Y
- Para encapsularlo debieron utilizar un método para generar un compuesto de clase **“barco-en-la-botella”**
- La síntesis de este complejo se realizó sobre la zeolita a través del método de Mizuno y Lundsford



# Preparación

- El método Mizuno-Lundford consiste en encapsular con calor un metal dentro de una zeolita y luego complejarlo dentro de la estructura de la zeolita. Para ello esto se realiza con un exceso de bipyridina al vacío (103 torr) a 473°K durante 24 horas
- Finalmente se sintetiza el complejo de fórmula  $\text{Co}(x)\text{Na}(56-2x)\text{Al}(56)\text{Si}(136)\text{O}(384)$   
 $x \text{ wH}_2\text{O}$

# Preparación

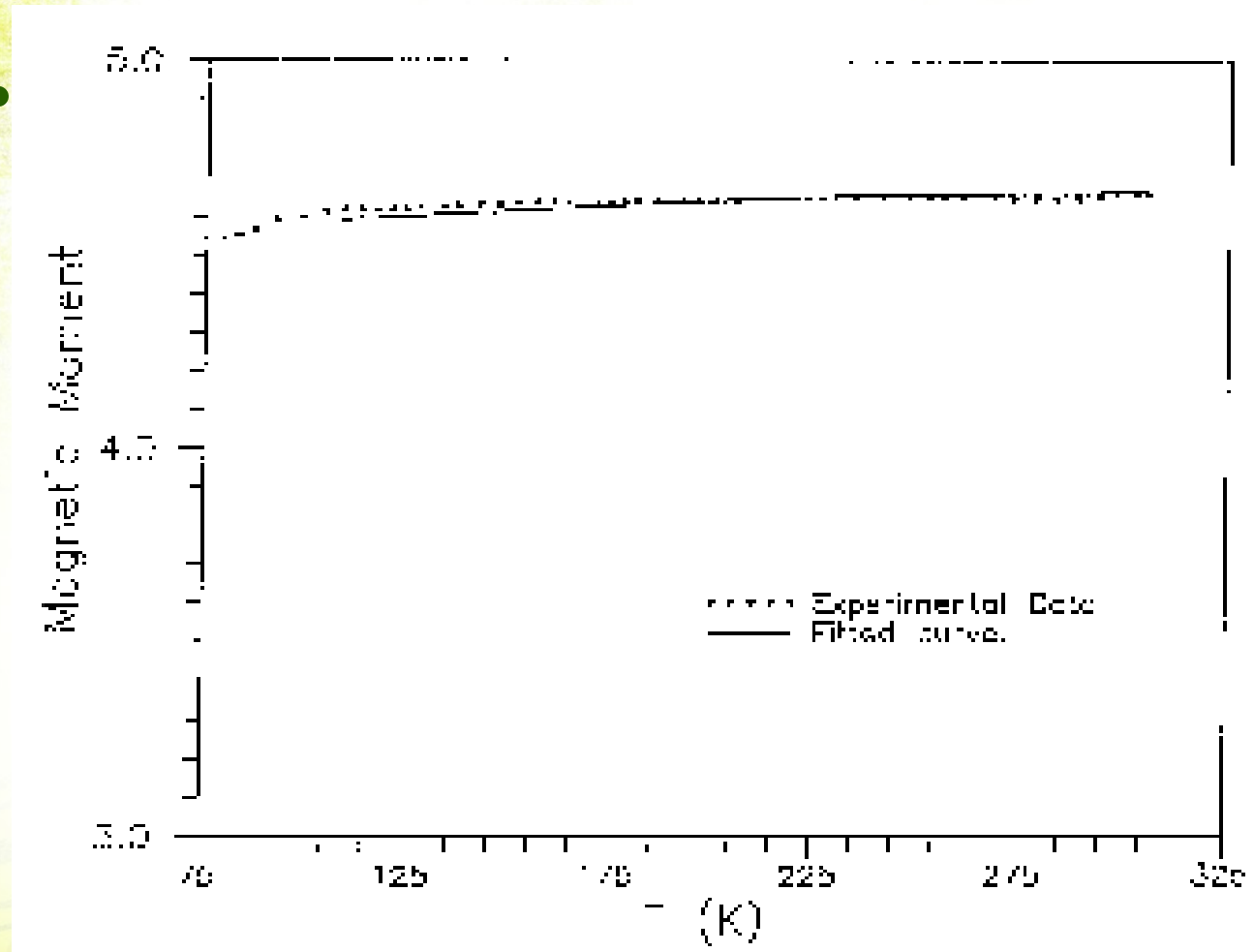
- Para la caracterización se midió con Espectroscopía de absorción atómica la concentración de  $\text{Co(II)}$  y se determinó que  $x$  puede ser 1, 3 o 6, teniendo un porcentaje de ocupación de 12,5, 37,5 y 75% respectivamente.
- El compuesto formado es de color amarillo y en presencia de oxígeno cambia su coloración a rosado rápidamente.

# Mediciones

- Se midieron la absorción en el visible (por medio de un espectrofotometro) como el magnetismo (con el uso de una balanza de Faraday) tanto de la sal como para el ión encapsulado en la zeolita.
- Tambien se realizaron predicciones teóricas para los espectros y analisis de las contribuciones diamagneticas y paramagneticas de estas especies

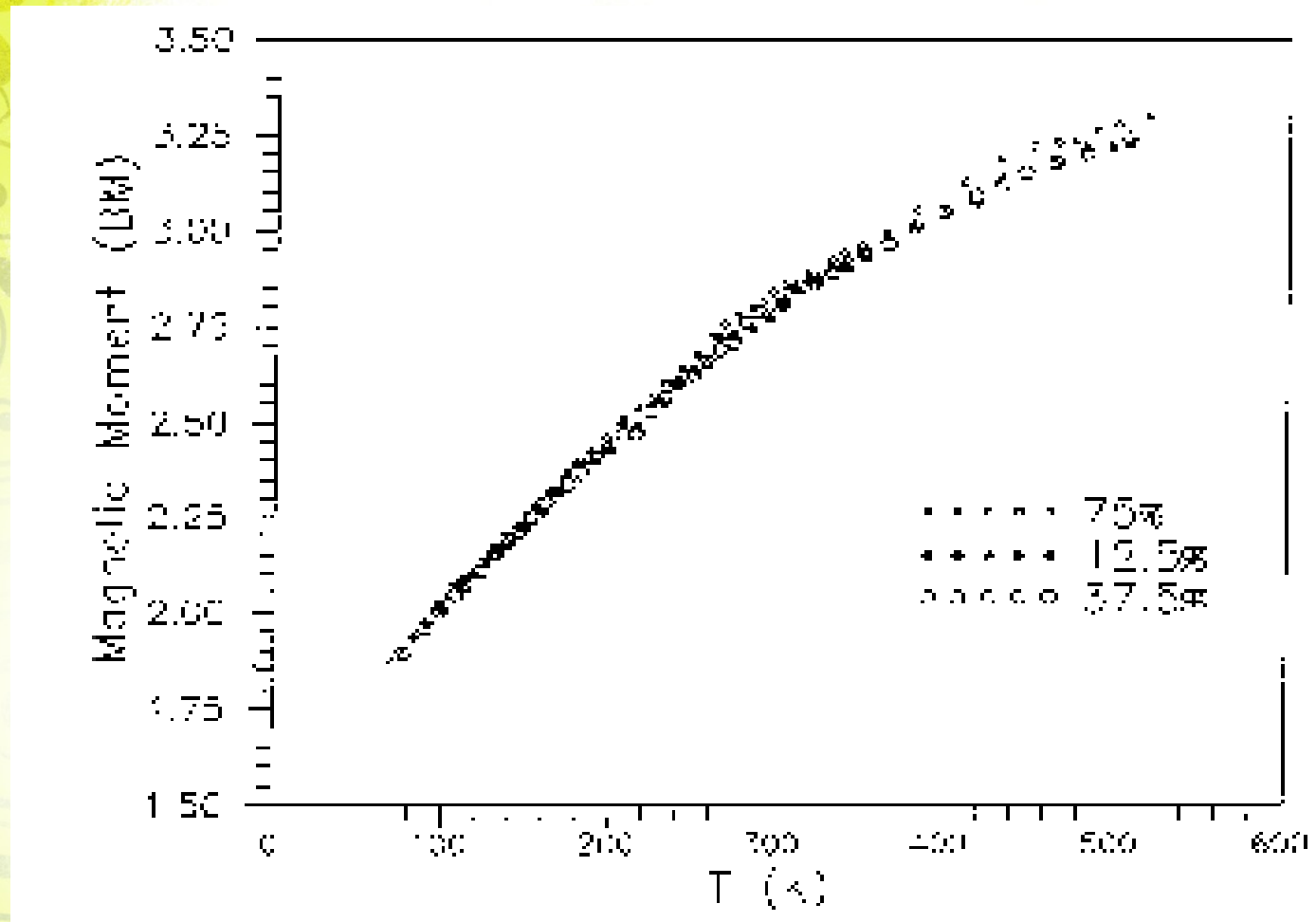


# Magnetismo



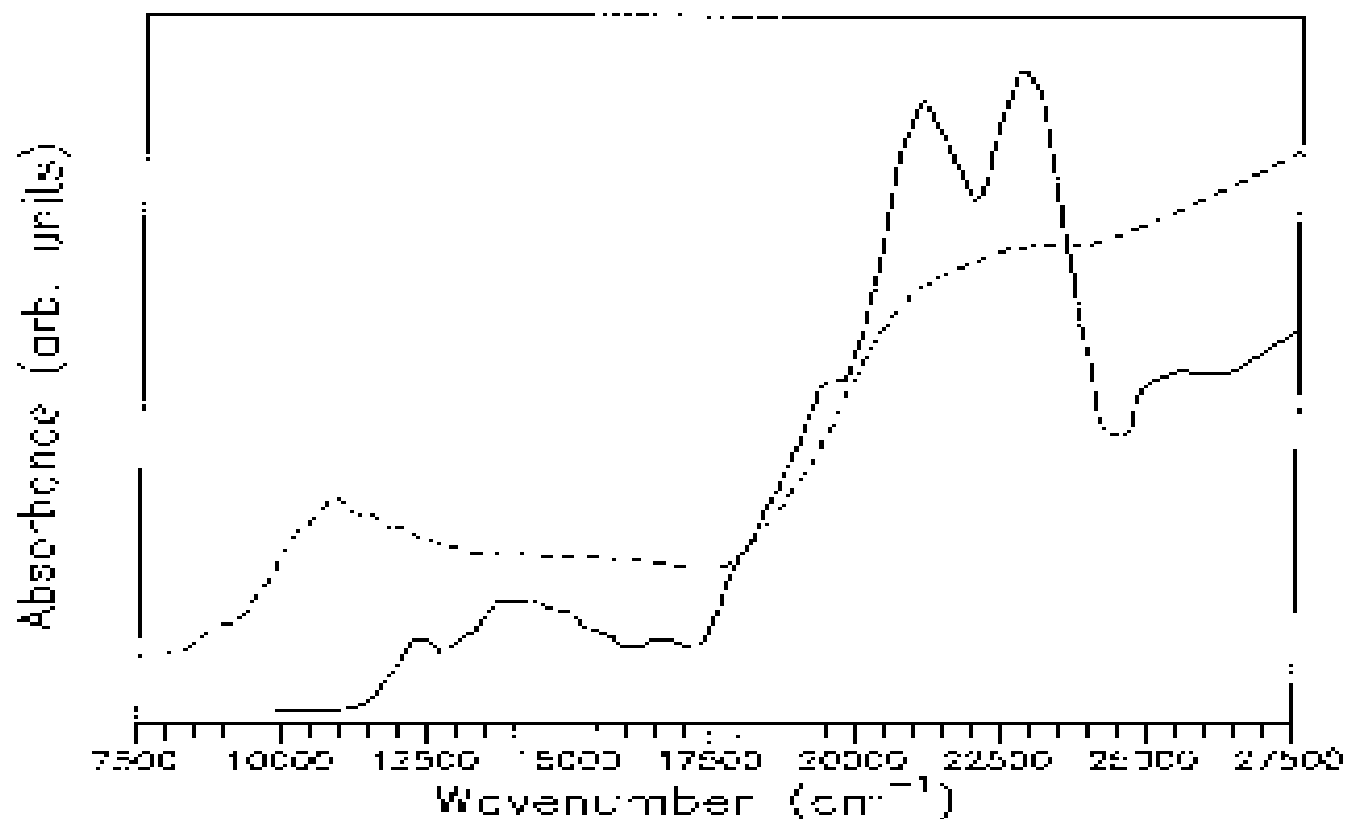
**Magnetismo de la sal de cobalto versus Temperatura**

# Magnetismo



**Magnetismo de la ion encapsulado de cobalto versus Temperatura**

# Espectros Visibles



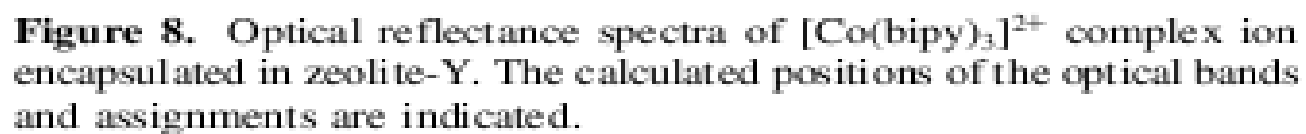
**Figure 2.** Optical reflectance spectra of [Co(bipy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (dashed line) and [Co(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> complex ion encapsulated in zeolite-Y (solid line).

Espectros visibles de ambos estados



**Table 1.** Experimental and Calculated Peak Positions ( $\text{cm}^{-1}$ ) for the Optical Spectra of  $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$  and Their Assignments (Parent Octahedral Terms Are Given in Parentheses)

experimental	calculated	assignment
11 300	10 828	${}^4\text{E}({}^4\text{T}_1) \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{T}_2)$
	11 276	${}^4\text{E}({}^4\text{T}_1) \rightarrow {}^4\text{A}_1({}^4\text{T}_2)$
21 275	21 231	${}^4\text{E}({}^4\text{T}_1) \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{T}_1)$
	21 680	${}^4\text{E}({}^4\text{T}_1) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{T}_1)$
22 470	22 555	${}^4\text{E}({}^4\text{T}_1) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{A}_2)$



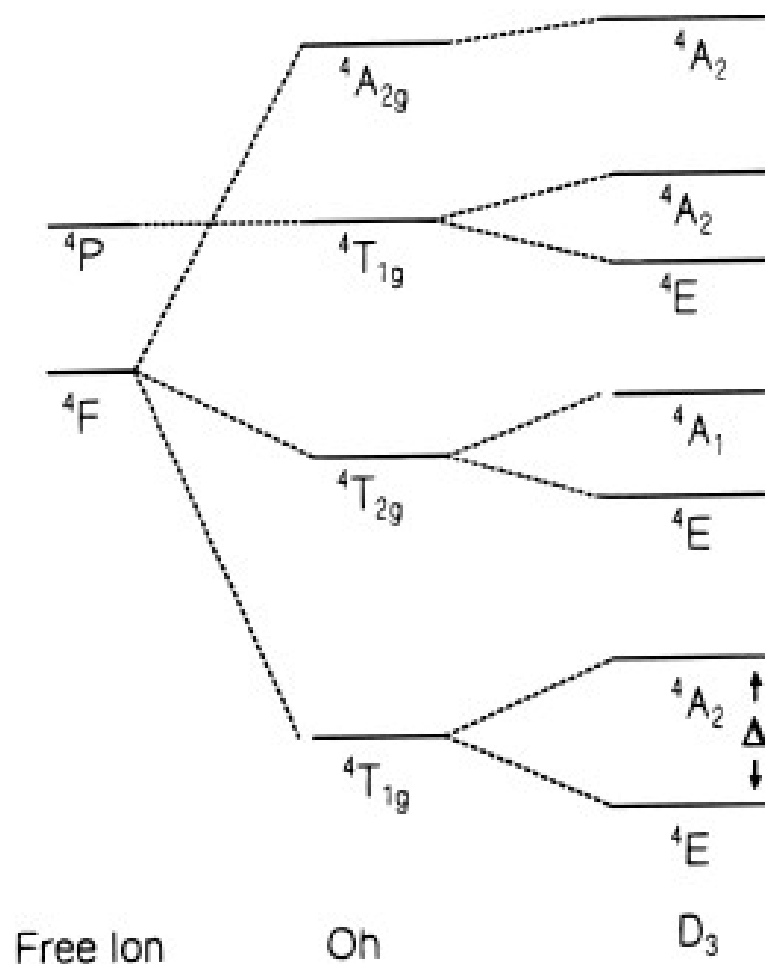
**Table 2.** Experimental and Calculated Peak Positions ( $\text{cm}^{-1}$ ) for the Optical Spectra of  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  Encapsulated in Zeolite-Y

experimental	calculated	assignment
12 345	12 894	$^4\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{T}_2$
13 600	13 464	$^4\text{T}_1 \rightarrow ^2\text{T}_1$
	13 499	$^4\text{T}_1 \rightarrow ^2\text{T}_2$
14 285	14 280	$^2\text{E} \rightarrow ^2\text{T}_1$
	14 335	$^2\text{E} \rightarrow ^2\text{T}_2$
15 300	15 511	$^2\text{E} \rightarrow ^4\text{T}_2$
19 700	19 705	$^4\text{T}_1 \rightarrow ^2\text{T}_1$
20 835	20 820	$^2\text{E} \rightarrow ^2\text{T}_2$
23 255	23 240	$^4\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{T}_1$
25 510	25 375	$^4\text{T}_1 \rightarrow ^2\text{A}_1$
	25 784	$^2\text{E} \rightarrow ^4\text{T}_1$



# Orbitales y Simetría

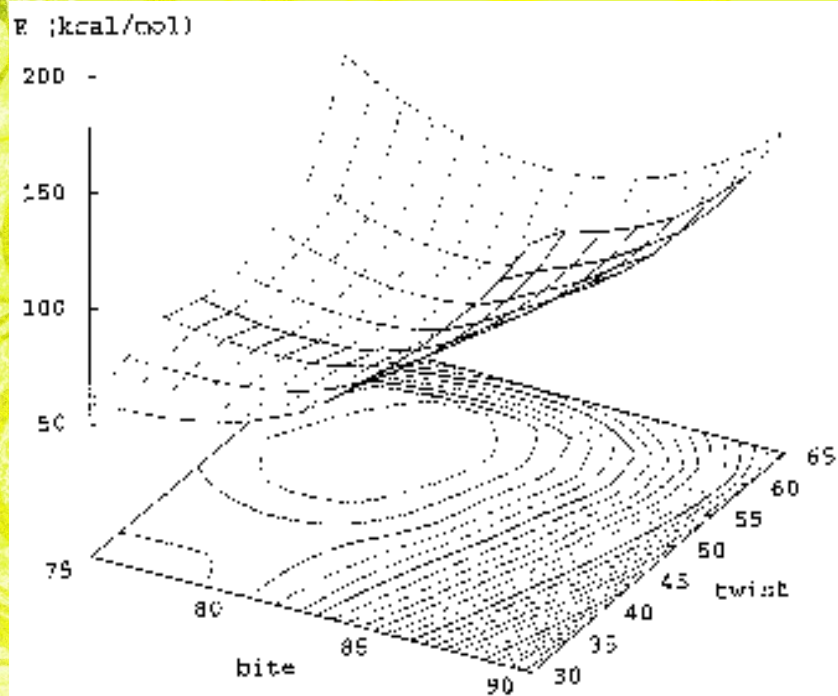
Scheme 1



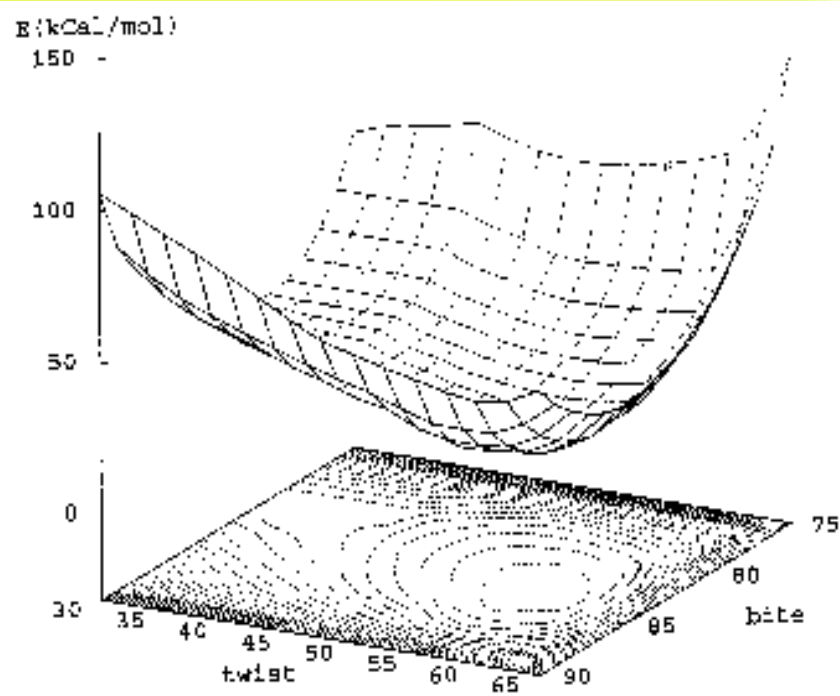
# Mecánica Molecular

- Esta técnica es utilizada para poder describir la mínima de energía del sistema encapsulado y su geometría. Se consideran dos grandes factores:
  - Los movimientos del complejo, dependientes de su geometría
  - Las interacciones con la pared de zeolita
- Al aplicar este método (que utiliza Química Computacional en su resolución) se obtienen superficies de Energía potencial para las interacciones.



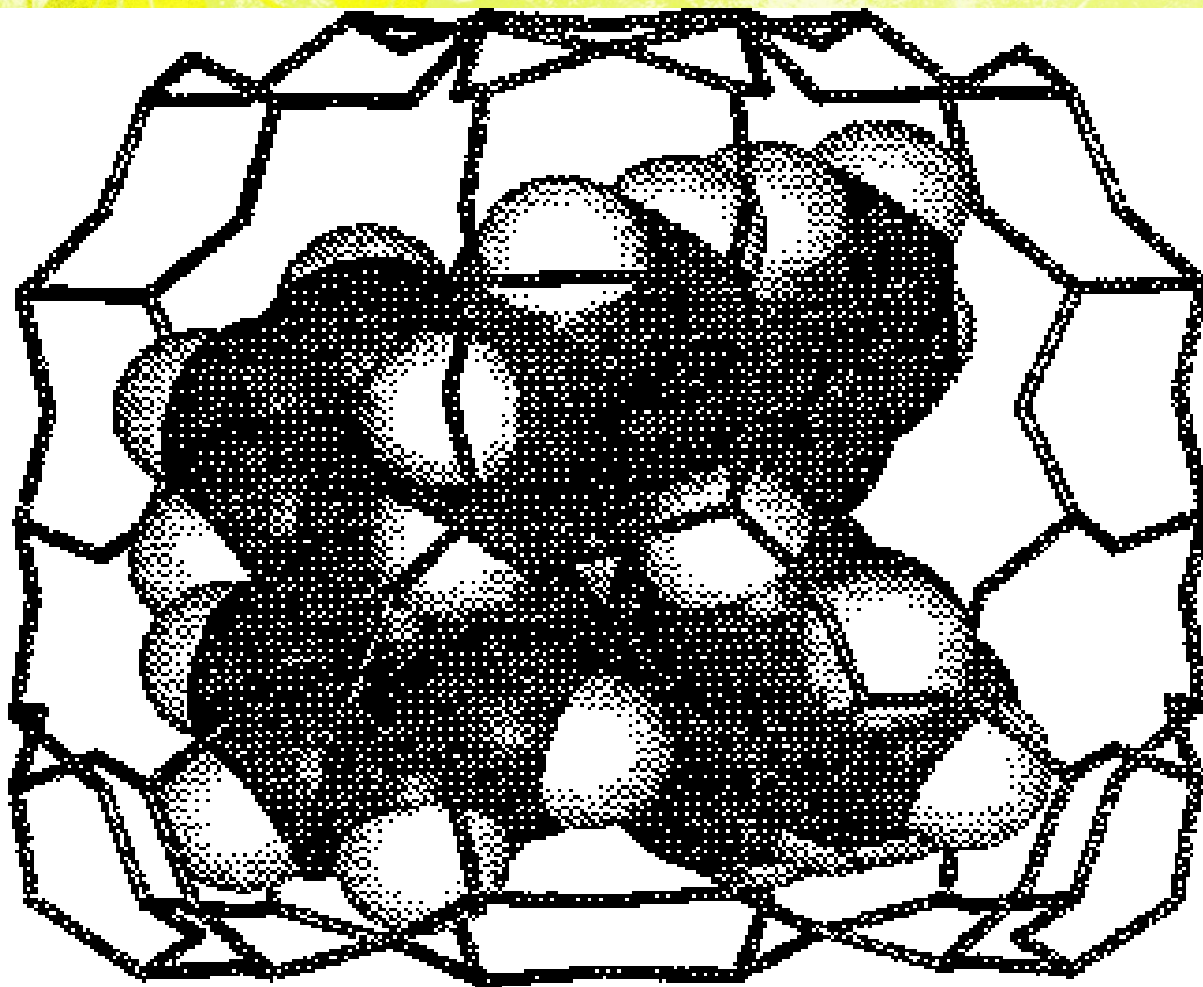


**Figure 5.** Total potential energy as a function of bite and twist angles for an encapsulated  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  complex ion ( $r_{\text{Co-N}} = 2.13 \text{ \AA}$ ).

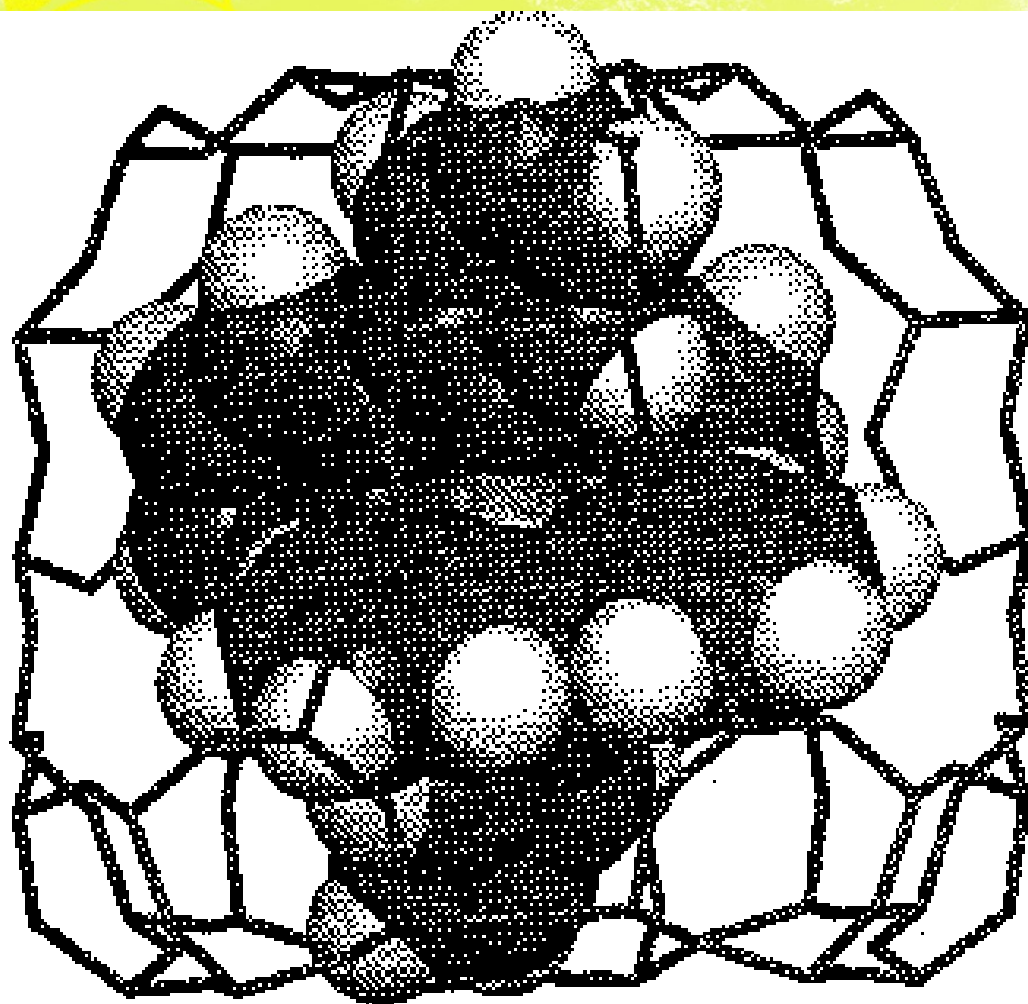


**Figure 7.** Total potential energy as a function of bite and twist angles for an encapsulated  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  complex ion ( $r_{\text{Co-N}} = 2.03 \text{ \AA}$ ).



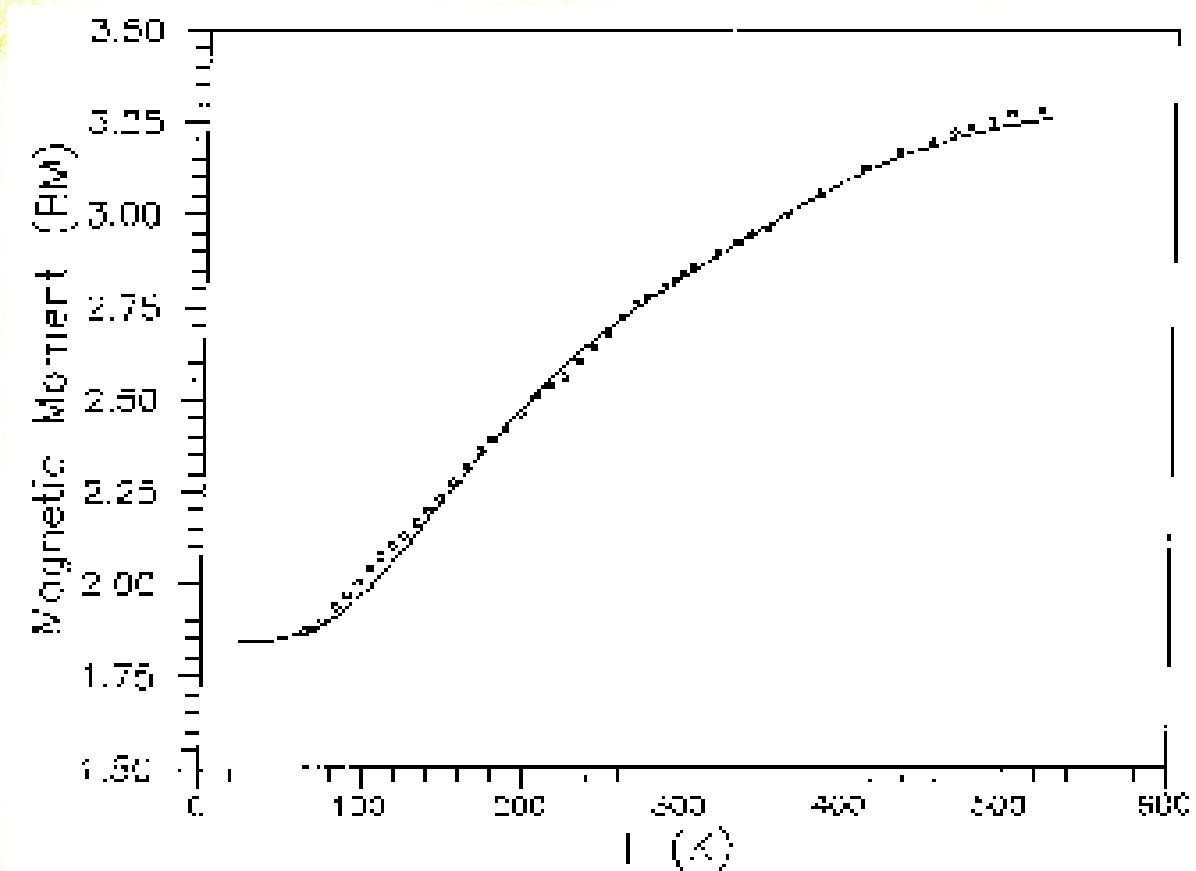


**Figure 6.** Molecular graphic representation of  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  complex ion, having the minimum energy geometry (bite = 80°, twist = 55°), encapsulated in zeolite-Y. The figure is of the orientation having minimum interaction energy with the walls of the supercage.



**Figure 4.** Molecular graphic representation of  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  complex ion having the free state geometry, encapsulated in zeolite-Y. The figure is of the orientation having minimum interaction energy with the walls of the supercage.

# Comparación Magnetismo

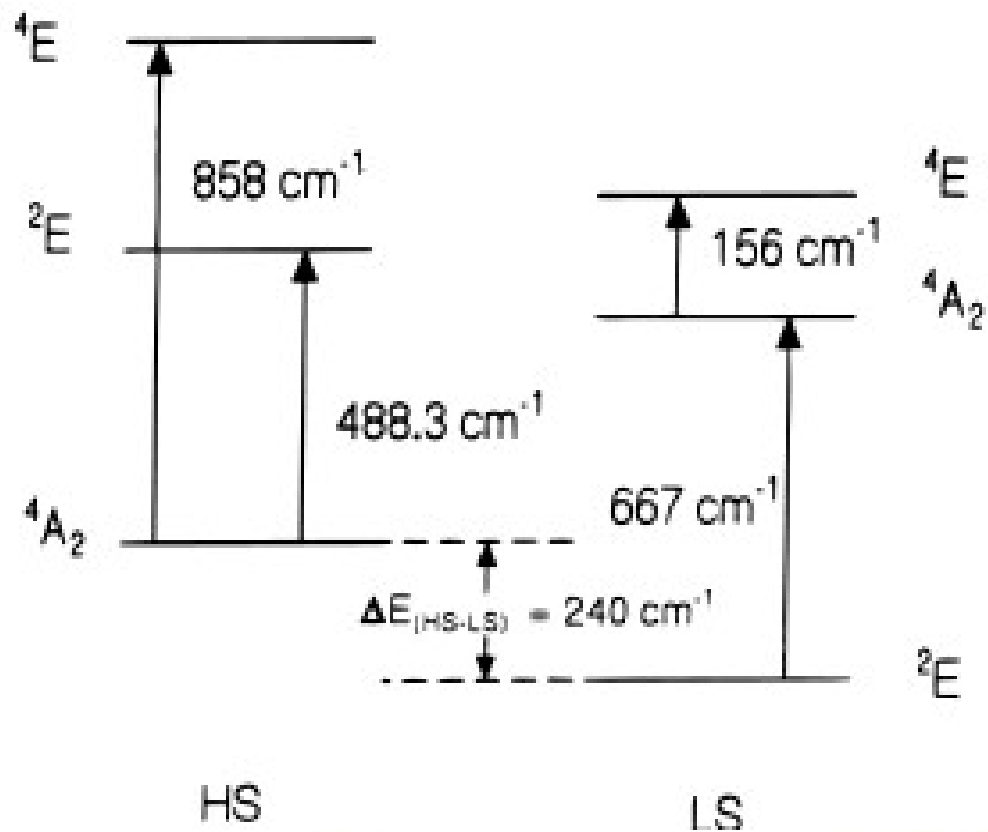


**Figure 11.** Comparison of the experimental and fitted magnetic moments of  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  complex ion encapsulated in zeolite-Y. The solid line is the best fit obtained for  $\Delta\alpha = 3\text{K}$ .



# Esquema Energías

Scheme 2



# Conclusiones

- Encapsular un complejo metálico en una zeolita modifica drásticamente sus propiedades
- Podemos observar que de ser un compuesto con magnetismo no dependiente de la temperatura en su estado en sólido o en solución, pasa a ser un compuesto cuyo magnetismo es muy dependiente de la temperatura.



# Conclusiones

- Respecto a los espectros, podemos apreciar un cambio notable en las transiciones, esto debido al cambio de simetría que sufre el complejo al encapsularse.
- Los espectros también fueron predichos con métodos teóricos, los cuales resultaron ser efectivos en las predicciones de las transiciones de ambas especies.



# Conclusiones

- Por medio de Mecanica Molecular fueron capaces de predecir el comportamiento del complejo dentro de la zeolita, el cual es predominantemente octaédrico, a diferencia del comportamiento del complejo en solución o en estado salino que es de simetría  $D_3$  al ser de geometría prisma trigonal distorcionado.
- Esto nos muestra las enormes posibilidades que aún existen con los compuestos de coordinación y que aún son poco estudiadas.