

УДК 546.224-31:549.67:544.723

**Т. Л. Ракитская<sup>1,2</sup>, Л. А. Раскола<sup>1</sup>, А. С. Труба<sup>1</sup>, И. В. Стоянова<sup>2</sup>,  
К. О. Голубчик<sup>1</sup>, М. С. Сербина<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2,  
Одесса, 65082, Украина  
E-mail: tlr@onu.edu.ua<sup>2</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская  
дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ НА ГЕОМЕТРИЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)

Методами ИК спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимой области охарактеризованы синтетические носители и установлена геометрия комплексов меди(II), закрепленных на них методом импрегнирования по влагеомкости с последующей сушкой при 110 °С. На синтетических носителях цеолитах – NaX, NaA, KA, а также алюмогеле и силикагеле (КСМГ) медь(II) находится в смешанно-лигандном (H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>) октаэдрическом окружении. Носитель вызывает коротковолновое смещение полосы d-d-перехода в ионе Cu(II) в такой последовательности CuCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(КСМГ) (820 нм) > CuCl<sub>2</sub>/NaA (733 нм) > CuCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (720 нм) ≈ CuCl<sub>2</sub>/NaX (716 нм) > CuCl<sub>2</sub>/KA (690 нм).

**Ключевые слова:** ИК-спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, синтетические цеолиты, силикагель, алюмогель, медь(II)

Катализаторы, содержащие в своем составе медь(II) и носители различного происхождения, широко используются в редокс-процессах с участием газообразных токсичных веществ (CO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO) [1, 2]. Состав и геометрия поверхностных соединений меди(II) оказывают существенное влияние на их каталитическую активность. В зависимости от условий получения катализаторов медь(II) на поверхности носителей может находиться в виде комплексных соединений или оксидной формы (CuO). В первом случае, как правило, используют метод импрегнирования носителя раствором соли меди(II) либо метод ионного обмена с последующей сушкой при 100-110 °С [1-5]. В том случае, когда после импрегнирования и сушки, следует стадия прокаливания образцов при температурах выше 300 °С на поверхности носителя формируется оксидная форма меди(II) [6-15]. О геометрии поверхностных соединений, в частности меди(II), судят по данным спектров диффузного отражения (СДО). Анализ данных [3-15] позволил сделать ряд выводов. Независимо от природы носителя (NaX, NaY, HEU, Монт, FAU, TUD-1, ZrO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) медь(II) находится преимущественно в октаэдрической симметрии (O<sub>h</sub>). Однако, при высоком содержании (до 21,4 масс. %) медь(II) на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может находиться в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении [13, 14]. Положение полосы поглощения, характеризующей d-d-переход в меди(II), зависит от форм нахождения меди(II) и содержания ее в образце. Как правило, с увеличением содержания меди(II) полоса d-d-перехода смещается в низковолновую область [7, 9-11, 13], что свидетельствует об искажении октаэдрического полиэдра. Аналогичное явление наблюдали авторы [3] при дегидратации образцов, содержащих медь(II) на монтмориллоните в виде [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>.

Из краткого обзора цитируемых источников следует, что информация о состоянии комплексов меди(II), нанесенных на носители методом импрегнирования, ограничена. Более того, поскольку образцы получены при разных условиях и содержании меди(II), невозможно проследить влияние природы носителя на геометрию поверхностных соединений меди(II).

Цель работы – установить геометрию комплексов меди(II), закрепленных на поверхности некоторых синтетических носителей методом импрегнирования.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе в качестве носителей (S) использовали синтетические цеолиты марок NaA, NaX, KA, а также алюмогель и силикагель марки КСМГ, основные характеристики которых представлены в табл. 1. Перед нанесением пропиточного раствора носители измельчали ( $d_3 = 0,5-1,0$  мм) и сушили до постоянной массы при  $t = 110$  °С, а затем импрегнировали водным раствором  $\text{CuCl}_2$ . Объем пропиточного раствора должен примерно в 1,5 раз превышать суммарный объем пор носителя. Содержание меди(II) во всех образцах составило  $5,8 \cdot 10^{-4}$  моль/г (3,58 масс. %). Рыхлые образцы сушили до постоянной массы в воздушной среде при 110 °С.

Таблица 1

Характеристика синтетических сорбентов

Образец	Нормативный документ	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	pH <sub>s</sub>	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
NaA	ТУ 38.10281-88	2,0	10,37	750
NaX	ТУ 2163-077-05766575-99	2,4-2,7	9,85	1030
KA	ТУ 38.10281-88	-	10,08	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ТУ 2163-004-04610600-2003	-	5,43	195
SiO <sub>2</sub> (КСМГ)	ГОСТ 3956-76	-	4,09	360

ИК-спектры образцов регистрировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System (400-4000 см<sup>-1</sup>) (разрешение 4 см<sup>-1</sup>, функция аподизации Нортон-Бира сильная). Спектры образцов снимали в прессованных таблетках с KBr.

Спектры диффузного отражения в координатах  $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$ , где  $F(R)$  – функция Кубелки-Мунка, снимали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer) со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения MgO. Все материалы тщательно растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров диффузного отражения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-спектры в областях 400-1800 и 3000-4000 см<sup>-1</sup> исходных синтетических цеолитов (NaA, NaX, KA), алюмогеля и силикагеля марки КСМГ.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах цеолитов NaX, NaA, KA и сравнение их с литературными данными представлены в табл. 2. Видно, что в исследуемых нами синтетических цеолитах наблюдаются полосы поглощения, характеризующие как колебания молекул воды, так и колебания кристаллического каркаса. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

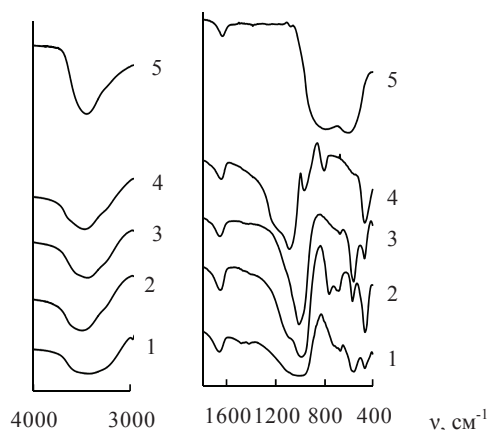


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 – NaA, 2 – NaX, 3 – KA, 4 – SiO<sub>2</sub> (КСМГ), 5 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 2  
Отнесение полос поглощения ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах цеолитов NaX, NaA, KA

Образец	$\nu_{\text{он}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	Область колебаний кристаллического каркаса				Источник
			$\nu_{\text{ас}}$ Т-О-Т	$\nu_{\text{сим}}$ Т-О-Т	$\nu_{\text{двоен.}}$ Т-колец	$\nu_{\text{деф}}$ Т-О	
NaX H <sub>0,2</sub> Na <sub>0,98</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>1,11</sub> Вакуумная обработка, 25 °С, 4 час.	3690 3390 3235	1658 1585	985	758 683	568	465	[16]
NaX Сушка при 110 °С	3498	1649	1092 1055 984	756 678	565	462	Эта работа
NaA H <sub>0,3</sub> Na <sub>0,97</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> Обработка при 400 °С	3450 3290	1665 1570	983	760 683	570	465	[17]
NaA Сушка при 110 °С	3432	1656	1106 1069 1001	718 692 664	555	464	Эта работа
KA Сушка при 110 °С	3445	1656	1004	671	555	466	Эта работа

В ИК-спектре SiO<sub>2</sub> обнаруживаются 6 основных полос поглощения валентных и деформационных колебаний OH-групп, молекул воды и связей Si-O-Si, Si-O, Si-OH (табл. 3). Как видно, полученные для SiO<sub>2</sub> (КСМГ) результаты согласуются с литературными данными.

Таблица 3

**Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах SiO<sub>2</sub>**

Полосы, $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Силикагель [10]	SiO <sub>2</sub> (КСМГ) [Эта работа]
$\nu_{OH}, \nu_{H_2O}$	3400	3469
$\delta_{H_2O}$	1640	1642
$\nu_{ac\ Si-O-Si}$	1200; 1100	1147; 1083
$\delta_{Si-OH}$	-	960
$\nu_{сим\ Si-O}$	810	797
$\delta_{Si-O}$	465	463
Прочие	720; 630; 560	541

В ИК-спектре Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаруживаются полосы поглощения валентных колебаний OH-групп, связанных с алюминием в тетраэдрической (Al<sub>IV</sub>) и октаэдрической (Al<sub>VI</sub>) конфигурациях (табл. 4). В спектре образца, высушенного при 110 °С, не проявляется широкая полоса, характерная для связи Al<sub>IV</sub>-O. Связи Al<sub>VI</sub>-O обнаруживаются в области 200-700 см<sup>-1</sup>; к ним отнесены колебания при 330, 370, 480, 620 и 735 см<sup>-1</sup>.

Таблица 4

**Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Полосы, $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> прокаленный при 300 °С [9]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> высушенный при 110 °С [Эта работа]
$\nu_{OH}$	3700-3000	3449
$\delta_{H_2O}$	-	1632
$\nu_{Al_{IV}-O}$	850-900	-
$\nu_{Al_{VI}-O}$	735; 620	786; 603
$\nu_{Al_{VI}-OH}$	1070; 1160	1073
Другие полосы	330; 370; 480	1383

На рис. 2 представлены спектры диффузного отражения образцов CuCl<sub>2</sub>/S (S – NaX, NaA, KA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>(КСМГ)) в видимой области. Спектральные характеристики носителей и закрепленных на них композиций, содержащих ионы Cu(II), обобщены в табл. 5.

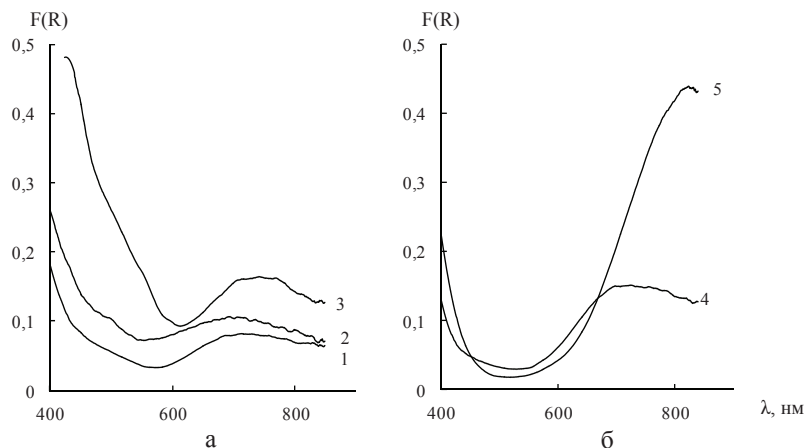


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в видимой области образцов  $\text{CuCl}_2/\text{S}$

S: 1 – NaX, 2 – KA, 3 – NaA, 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 –  $\text{SiO}_2$

В УФ-области для образца NaX наблюдается полоса поглощения, центрированная при 230 нм ( $43478 \text{ см}^{-1}$ ), которая отнесена к полосе переноса заряда от решеточного кислорода к иону металла  $\text{O}_{\text{цеол}} \rightarrow \text{M}^{n+}$  (табл. 5). В качестве иона металла чаще всего может быть примесный ион Fe(III), присутствие которого обусловлено применением бентонитов в технологии формирования промышленного цеолита. При нанесении хлорида меди(II) положение полосы поглощения практически не изменяется (233 нм), однако существенно возрастает ее интенсивность. В соответствии с литературными данными, полоса переноса заряда  $\text{O}_{\text{цеол}} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  наблюдается при 250 нм для  $\text{Cu}(\text{Ac})_2/\text{NaX}$  [7] и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Монт}$  [3], при 225 нм для  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{FAU}$  [9], при 286 нм для  $\text{Cu}^{2+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку носитель белого цвета, то в видимой области поглощение отсутствует (табл. 5). Спектр образца  $\text{CuCl}_2/\text{NaX}$  (табл. 5, рис. 2а) в видимой области характеризуется широкой полосой поглощения в области 580–830 нм с максимумом при 716 нм ( $13966 \text{ см}^{-1}$ ). Эта полоса приписана d-d переходу в ионе  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом окружении. Поскольку образец  $\text{CuCl}_2/\text{NaX}$  сушили при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , то можно говорить, что октаэдрическое поле образуют молекулы воды и хлорид-ионы, т.е. на поверхности цеолита NaX медь(II) находится в виде смешанно-лигандного ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) комплекса.

Спектр диффузного отражения образца  $\text{CuCl}_2/\text{NaA}$  в УФ и видимой областях характеризуется следующим образом: как и в случае носителя NaX, наблюдается полоса переноса заряда при 232 нм, интенсивность которой возрастает при закреплении хлорида меди(II) (табл. 5). Широкая малоинтенсивная полоса в области 622–830 нм с центром при 733 нм ( $13642 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 2а) отнесена к d-d переходу в ионе  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической симметрии.

При использовании в качестве носителя синтетического цеолита KA в спектрах отражения в видимой и ультрафиолетовой областях наблюдаются некоторые особенности: более четко проявляется полоса переноса заряда в цеолите KA при 229 нм, а в образце  $\text{CuCl}_2/\text{KA}$  – при 233 нм с повышением интенсивности поглощения; в видимой области спектра максимум полосы поглощения d-d перехода обнаруживается в более коротковолновой области – при 690 нм ( $14492 \text{ см}^{-1}$ ) (табл. 5).

Таблица 5

## Спектральные характеристики и конфигурация ионов меди(II), закрепленных на синтетических носителях

Образец	Полоса поглощения $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ ( $\lambda$ , нм)		
	УФ-область	Видимая область, d-d переход	Симметрия
NaX CuCl <sub>2</sub> /NaX	43478 (230) 42918 (233)	- 580-830 нм макс. 13966 (716)	O <sub>h</sub>
NaA CuCl <sub>2</sub> /NaA	43103 (232) 43478 (230)	- 622-830 нм макс. 13642 (733)	O <sub>h</sub>
KA CuCl <sub>2</sub> /KA	43668 (229) 42918 (233)	- 550-830 нм макс. 14492 (690)	O <sub>h</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CuCl <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37037 (270) 28090 (356) 40816 (245) 30120 (332)	- 660-820 нм макс. 13888 (720)	O <sub>h</sub>
SiO <sub>2</sub> (КСМГ) CuCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	45871 (218) 36900 (271)	- 12195 (820)	O <sub>h</sub>

Полученные результаты свидетельствуют о том, что структура синтетических цеолитов NaX, NaA и KA не влияет на координационное состояние меди(II), которая находится в смешанном аквахлоридном октаэдрическом окружении. В видимой области СДО образцов CuCl<sub>2</sub>/S наблюдается коротковолновое смещение максимума полосы поглощения d-d перехода в ионе Cu(II) в ряду CuCl<sub>2</sub>/NaA(733 нм) > CuCl<sub>2</sub>/NaX (716 нм) > CuCl<sub>2</sub>/KA (690 нм), что свидетельствует об увеличении степени искажения октаэдрического поля лигандов вокруг катионов меди(II).

Носитель  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется сложной структурой: один атом Al находится в тетраэдрическом, второй – в октаэдрическом кислородном окружении. В УФ-области спектра диффузного отражения образца Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 5) наблюдаются две полосы переноса заряда при 270 нм и 356 нм, интенсивность которых намного ниже, чем для цеолитов. При закреплении хлорида меди(II) спектры в УФ и видимой области изменяются (рис. 2б). Полосы переноса заряда O<sub>Al</sub> → Cu<sup>2+</sup> являются интенсивными и максимумы наблюдаются при 245 и 332 нм, т.е. несколько смещены в коротковолновую область. В спектре образца CuCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области 660-820 нм наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 720 нм (13888 см<sup>-1</sup>), которая приписана d-d переходу Cu(II) в октаэдрической симметрии. Полученный результат согласуется с данными [13-15].

Спектры отражения в УФ-видимой области образцов SiO<sub>2</sub> (КСМГ) и CuCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (КСМГ) (табл. 5) свидетельствуют о наличии полос переноса заряда для SiO<sub>2</sub> (КСМГ) при 218 нм и для CuCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (КСМГ) при 271 нм. В видимой области спектра наблюдается полоса при 820 нм (12195 см<sup>-1</sup>), отнесенная к d-d переходу в ионе Cu<sup>2+</sup> в октаэдрическом окружении. Эти результаты очень близки к полученным ранее [18].

Таким образом, показано, что на носителях NaX, NaA, KA,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (КСМГ), отличающихся структурой и физико-химическими свойствами, при импрегнировании их раствором хлорида меди(II) с последующей сушкой при 110 °С форми-

руются поверхностные комплексы, в которых медь(II) находится в смешанном аквахлоридном поле лигандов октаэдрической симметрии. Носитель влияет на положение максимума поглощения и коротковолновое смещение наблюдается в ряду  $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$  (КСМГ) (820 нм) >  $\text{CuCl}_2/\text{NaA}$  (733 нм) >  $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (720 нм)  $\approx$   $\text{CuCl}_2/\text{NaX}$  (716 нм) >  $\text{CuCl}_2/\text{KA}$  (690 нм). Наибольшее искажение октаэдрического окружения меди(II) происходит при нанесении её на синтетический цеолит КА.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
- 2 Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
- 3 Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г. Электронные спектры аквакатионов двухвалентной меди, сорбированных монтмориллонитом // Колл. журн. – 1975. – Т. 37, № 4. – С. 814-817.
- 4 Tominaga H., Ono Y., Keii T. Spectroscopic Study of Cu(II) Ions Supported on Silica Gel by Cation Exchange Method // J. Catal. – 1975. – Vol. 40, N 2. – P. 197-202. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90247-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(75)90247-X)
- 5 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Yu., Golub A.A. Effect of the structure of copper(II) complexes adsorbed on the surface of  $\text{SiO}_2$  on their activity in ozone decomposition // Theor. Experim. Chem. – 2006. – Vol. 42, N 1. – P.60-66
- 6 Михайкин Д.И., Швец В.А., Казанский В.Б. Изучение мест локализации ионов меди в цеолитах типа с помощью оптических спектров и спектров ЭПР // Кинетика и катализ. – 1970. – Т. 11, № 3. – С.747-752.
- 7 Abu-Zied B.  $\text{Cu}^{2+}$ -acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition activity // Micropor. Mesopor. Mater. – 2011. – Vol. 139, N 1-3. – P. 59-66 <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.017>
- 8 Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsiapis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A., Pavlidou E. Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with *N,N*-diethyldithiocarbamate anions // Micropor. Mesopor. Mater. – 1999. – Vol. 33, N 1-3. – P.77-87. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00124-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00124-9)
- 9 Kieger S., Delahay G., Coq B., Neveu B. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Cu-FAU Catalysts in Oxygen-Rich Atmosphere // J. Catal. – 1999. – Vol. 183, N 2. – P. 267-280. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1999.2398>
- 10 Hamdy M.S., Mul G., Wei W., Anand R., Hanefeld U., Jansen J.C., Moulijn J.A. Fe, Co and Cu-incorporated TUD-1: Synthesis, characterization and catalytic performance in  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition and cyclohexane oxidation // Catal. Today. – 2005. – Vol. 110, N 3-4. – P. 264-271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.026>
- 11 Shimokawabe M., Asakawa H., Takezawa N. Characterization of Copper/Zirconia Catalysts Prepared by an Impregnation Method // Appl. Catal. – 1990. – Vol. 59, N 1. – P.45-58. [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82186-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82186-7)
- 12 Centi G., Perathoner S., Biglino D., Giamello E. Adsorption and reactivity of NO on Copper-on-Alumina Catalysts I. Formation of nitrate species and their influence on reactivity in NO and  $\text{NH}_3$  conversion // J. Catal. – 1995. – Vol. 152, N 1. – P. 75-92. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1995.1062>
- 13 Jacono M. L., Cimino A., Inversi M. Oxidation States of Copper on Alumina Studied by Redox Cycles // J. Catal. – 1982. – Vol. 76, N 2. – P. 320-332. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90263-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(82)90263-9)
- 14 Freeman J., Friedman R.M. Re-examination of the Diffuse Reflectance Spectra of  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1978. – Vol. 74. – P.758-761. <http://dx.doi.org/10.1039/F19787400758>
- 15 Friedman R.M., Freeman J., Lytle F.W. Characterization of  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts // J. Catal. – 1978. – Vol. 55, N 1. – P. 10-28. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90181-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(78)90181-1)
- 16 Жданов С.П., Лыгин В.И., Тутова Т.И. Инфракрасные спектры цеолитов различной структуры // Матер. II Всесоюз. совещ. По цеолитам «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». – М.-Л.: Наука, 1965. – С. 53-58.
- 17 Лыгин В.И. Инфракрасные спектры адсорбированных цеолитами молекул // Матер. II всесоюз. совещ. По цеолитам «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». – М.-Л.:Наука, 1965. – С. 58-64.
- 18 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. Effect of composition and structure of cobalt(II) complexes with oxyaldiminopropylaerosils on their catalytic activity in the decomposition of ozone // Theor. Experim. Chem. – 2011. – Vol. 47, N 5. – P.337-341.

Стаття надійшла до редакції 07.09.2016

**Т. Л. Ракитська<sup>1,2</sup>, Л. А. Раскола<sup>1</sup>, А. С. Труба<sup>1</sup>, І. В. Стоянова<sup>2</sup>,  
Х. О. Голубчик<sup>1</sup>, М. С. Сербіна<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.

E-mail: tlr@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

## **ВПЛИВ ПРИРОДИ СИНТЕТИЧНИХ НОСІЇВ НА ГЕОМЕТРІЮ ПОВЕРХНЕВИХ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ(II)**

Методами ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття охарактеризовані синтетичні носії та встановлено геометрію комплексів купруму(II), що закріплені на них методом імпрегнації по вологостійкості з наступною сушкою при 110 °С. На синтетичних носіях – цеолітах NaX, NaA, KA, а також алюмогелі та силікагелі (КСМГ) купрум(II) знаходиться в змішано-лігандному (H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>) октаедричному оточенні. Носії викликає короткохвильовий зсув смуги d-d-переходу в йоні Cu(II) у такій послідовності CuCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(КСМГ) (820 нм) > CuCl<sub>2</sub>/NaA (733 нм) > CuCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (720 нм) ≈ CuCl<sub>2</sub>/NaX (716 нм) > CuCl<sub>2</sub>/KA (690 нм).

**Ключові слова:** ІЧ-спектроскопія, спектроскопія дифузного відбиття, синтетичні цеоліти, силікагель, алюмогель, купрум(II).

**T. L. Rakitskaya<sup>1,2</sup>, L. A. Raskola<sup>1</sup>, A. S. Truba<sup>1</sup>, I. V. Stoyanova<sup>2</sup>,  
K. O. Golubchik<sup>1</sup>, M. S. Serbina<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine

E-mail: tlr@onu.edu.ua

<sup>2</sup>A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Lustdorskaya Doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

## **EFFECT OF THE NATURE OF SYNTHETIC SUPPORTS ON THE GEOMETRY OF SURFACE COPPER(II) COMPLEXES**

Synthetic supports and copper(II) complexes anchored on them by an incipient wetness impregnation with subsequent drying at 100 °C have been characterized by IR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. As can be seen, the synthetic zeolites demonstrate IR bands corresponding to both water molecule vibrations (stretching and deformation) and stretching vibrations of the crystal framework. The 6 main absorption bands in the IR spectrum of SiO<sub>2</sub> are characteristic of stretching and deformation vibrations of OH groups, water molecules, and the bonds in Si–O–Si, Si–O, and Si–OH fragments. Absorption bands in the IR spectrum of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> correspond to stretching vibrations of OH groups bound to aluminum being in its tetrahedral (Al<sub>IV</sub>) and octahedral (Al<sub>VI</sub>) configurations. As appears from the UV-vis diffuse reflectance spectra, on all supports under study, i.e. synthetic zeolites (NaX, NaA, KA), alumogel, and silica gel (KSMG grade), copper(II) is situated in the mixed-ligand (H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>) octahedral surroundings. A wavelength corresponding to d-d transition in the Cu(II) ion anchored to the supports under study decreases in the order CuCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(KSMG) (820 nm) > CuCl<sub>2</sub>/NaA (733 nm) > CuCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (720 nm) ≈ CuCl<sub>2</sub>/NaX (716 nm) > CuCl<sub>2</sub>/KA (690 nm). Thus, in addition to the geometry of the surface copper(II) complexes, it has been found that the role of the support is in the short-wave shifting of the band corresponding to d-d transition in the Cu(II) ion showing a distortion in the octahedral symmetry of Cu(II) environment.

**Keywords:** IR-spectroscopy, DR UV-vis spectroscopy, synthetic zeolites, silica gel, alumogel, copper(II)



## REFERENCES

- 1 Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja oshistka vozduha ot monooksida ugleroda* [Low-Temperature Air Purification from Carbon Monoxide]. Ekologiya, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).
- 2 Rakitskaya T.L., Ennan A.A. *Fosfin. Fiziko-Himicheskie Svoystva i Prakticheskie Aspekty Ulavlivaniya* [Phosphine. Physicochemical Properties and Practical Aspects of Elimination]. Astroprint, Odessa, 2012. 208 p. (in Russian).
- 3 Tarasevich Y.I., Sivalov E.G. *Elektronnye spektry akvaktionov dvuhvalentnoy medi, sorbirovannykh montmorillonitom* [Electronic spectra of montmorillonite sorbed aqua cations of bivalent copper]. Koll. zhurn., 1975, vol. 37, no. 4, pp. 814-817.
- 4 Tominaga H., Ono Y., Keii T. *Spectroscopic study of cu(II) ions supported on silica gel by cation exchange method*. J. Catal., 1975, vol. 40, no. 2, pp. 197-202. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90247-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(75)90247-X)
- 5 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Yu., Golub A.A. *Effect of the structure of copper(II) complexes adsorbed on the surface of SiO<sub>2</sub> on their activity in ozone decomposition*. Theor. Experim. Chem., 2006, vol. 42, no. 1, pp. 60-66.
- 6 Miheykin D.I., Shvets V.A., Kazanskiy V.B. *Izuchenie mest lokalizatsii ionov medi v tseolitah Y-tipa s pomoshchyu opticheskikh spektrov i spektrov EPR* [Investigation of sites of copper ion location in Y type zeolites with the help of optical and EPR spectra]. Kinetika i kataliz, 1970, vol. 11, no. 3, pp. 747-752.
- 7 Abu-Zied B.M. *Cu<sup>2+</sup>-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N<sub>2</sub>O decomposition activity*. Micropor. Mesopor. Mater., 2011, vol. 139, no. 1-3, pp. 59-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.017>
- 8 Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tspis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A., Pavlidou E. *Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions*. Micropor. Mesopor. Mater., 1999, vol. 33, no. 1-3, pp. 77-87. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00124-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00124-9)
- 9 Kieger S., Delahay G., Coq B., Neveu B. *Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Cu-FAU Catalysts in Oxygen-Rich Atmosphere*. J. Catal., 1999, vol. 183, no. 2, pp. 267-280. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1999.2398>
- 10 Hamdy M.S., Mul G., Wei W., Anand R., Hanefeld U., Jansen J.C.Moulijn., J.A. *Fe, Co and Cu-incorporated TUD-1: Synthesis, characterization and catalytic performance in N<sub>2</sub>O decomposition and cyclohexane oxidation*. Catal. Today, 2005, vol. 110, no. 3-4, pp. 264-271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.026>
- 11 Shimokawabe M., Asakawa H., Takezawa N. *Characterization of Copper/Zirconia Catalysts Prepared by an Impregnation Method*. Appl. Catal., 1990, vol. 59, no. 1, pp. 45-58. [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82186-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82186-7)
- 12 Centi G., Perathoner S., Biglino D., Giamello E. *Adsorption and reactivity of NO on Copper-on-Alumina Catalysts I. Formation of nitrate species and their influence on reactivity in NO and NH<sub>3</sub> conversion*. J. Catal., 1995, vol. 152, no. 1, pp. 75-92. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1995.1062>
- 13 Jacono M. L., Cimino A., Inversi M. *Oxidation States of Copper on Alumina Studied by Redox Cycles*. J. Catal., 1982, vol. 76, no. 2, pp. 320-332. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90263-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(82)90263-9)
- 14 Freeman J., Friedman R.M. *Re-examination of the Diffuse Reflectance Spectra of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1978, vol. 74, pp. 758-761. <http://dx.doi.org/10.1039/F19787400758>
- 15 Friedman R.M., Freeman J., Lytle F.W. *Characterization of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. J. Catal., 1978, vol. 55, no. 1, pp. 10-28. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90181-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(78)90181-1)
- 16 Zhdanov S.P., Lygin V.I., Titova T.I. *Infrakrasnyie spektry tseolitov razlichnoy struktury* [Infrared spectra of zeolites of different structure]. Mater. II vsesoyuz. sovesch. po tseolitam «Tseolity, ih sintez, svoystva i primeneniye». M.-L.: Nauka, 1965, pp. 53-58.
- 17 Lygin V.I. *Infrakrasnyie spektry adsorbirovannykh tseolitami* [Infrared spectra of zeolite adsorbed molecules]. Mater. II Vsesoyuz. sovesch. po tseolitam «Tseolity, ih sintez, svoystva i primeneniye». M.-L.: Nauka, 1965, pp. 58-64
- 18 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. *Effect of composition and structure of cobalt(II) complexes with oxyaldiminopropylaerosils on their catalytic activity in the decomposition of ozone*. Theor. Experim. Chem., 2011, vol. 47, no. 5, pp. 337-341.