

УДК 546.732:549.67

Т. Л. Ракитская<sup>1</sup>, Л. А. Раскола<sup>1</sup>, А. С. Труба<sup>1</sup>, К. О. Голубчик<sup>1</sup>,  
И. В. Стоянова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082.

E-mail: tlr@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

## ГЕОМЕТРИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II), НАНЕСЕННЫХ НА СИНТЕТИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ

Методом УФ-видимой спектроскопии установлена геометрия комплексов кобальта(II), закрепленных на синтетических носителях (S=NaA, NaX, KA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>(КСМГ)). Показано, что в системе CoCl<sub>2</sub>-KCl/S происходит формирование преимущественно комплексов кобальта(II) октаэдрической симметрии. На носителях NaA и SiO<sub>2</sub> (КСМГ) кобальт(II) находится в виде октаэдрических и тетраэдрических смешанно-лигандных комплексов. Для октаэдрических комплексов кобальта(II) в зависимости от природы носителя наблюдается смещение в длинноволновую область полосы поглощения близкой к 500 нм в следующем порядке Co<sup>2+</sup>/NaA (496 нм) < Co<sup>2+</sup>/NaX (508 нм) < Co<sup>2+</sup>/SiO<sub>2</sub>(КСМГ) (516 нм) > Co<sup>2+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (547 нм) ≈ Co<sup>2+</sup>/KA (550 нм).

**Ключевые слова:** спектроскопия диффузного отражения, синтетические цеолиты, силикагель, алюмогель, кобальт(II)

Известно, что состав и геометрия поверхностных соединений кобальта(II) (комплексы, оксиды) определяют их каталитическую активность во многих редокс-реакциях. В работе проанализированы литературные данные о влиянии условий получения поверхностных соединений кобальта(II) на их геометрию, а также представлены собственные результаты по влиянию некоторых синтетических носителей на симметрию комплексов кобальта(II), полученных в идентичных условиях методом импрегнирования.

### 1. Влияние условий получения на геометрию поверхностных соединений Co(II)

Спектральные характеристики комплексов кобальта(II), закрепленных на носителях различного происхождения отражены в табл. 1. В качестве носителей использовали цеолиты – феррит (FER), морденит (MOR), кислотно-модифицированная форма морденита (H-MOR), клиноптилолит (CLI), мезопористый материал, синтезированный в Техническом университете (Technische Universiteit Delft) (TUD-1), γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>.

Спектры образцов, полученных ионным обменом из раствора Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ферритом (FER), представляют суперпозицию полос в области d-d-перехода иона Co<sup>2+</sup> в октаэдрической и тетраэдрической симметрии [1, 2].

Авторы [3] детально изучали спектры образцов Co<sup>2+</sup>/H-MOR, полученных при разных соотношениях Co/Al. В табл. 1 в качестве приме-

Таблица 1

**Спектральные характеристики и конфигурация комплексов кобальта(II),  
закрепленных на носителях разной природы**

| Носитель                                 | Соль<br>Co(II)  | Способ<br>получения   | $\nu$ ( $\lambda$ ) d-d,<br>см <sup>-1</sup> (нм) | Сим-<br>метрия | Лит-<br>ра |
|--|---|---|---|----------------|------------|
| H-FER                                    | CoCl <sub>2</sub><br>Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Co(Ac) <sub>2</sub> | Ионный обмен.<br>Сушка при комнатной температуре.   | 15000 (666)<br>17000 (588)<br>18000 (555)         | T <sub>d</sub> | [1]        |
|  |   | Прокаливание при 480 °C.<br>Co/Al = 0,05; 0,09; 0,22; 0,25<br>Si/Al = 8,6   | 20000 (500)<br>22000 (454)                        | O <sub>h</sub> |            |
| FER                                      | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Ионный обмен.<br>Сушка при 340 °C и прокаливание<br>при 770 °C.   | 15000 (666)                                       | T <sub>d</sub> | [2]        |
| H-FER                                    | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Ионный обмен.<br>Сушка при 340 °C и прокаливание<br>при 770 °C.   | 20300 (492)<br>22000 (454)                        | O <sub>h</sub> |            |
| H-MOR                                    | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Ионный обмен.<br>Прокаливание при 500 °C (12<br>часов).<br>Co/Al = 0,30   | 14500 (690)<br>16800 (595)<br>20500 (488)         | T <sub>d</sub> | [3]        |
| CLI                                      | CoCl <sub>2</sub>   | Импрегнирование.<br>Сушка при 110 °C<br>C <sub>CoCl<sub>2</sub></sub> = 2,4·10 <sup>-4</sup> моль/г   | 16666<br>(600) –<br>14285 (700)                   | T <sub>d</sub> | [4]        |
| CLI                                      | CoCl <sub>2</sub> -KCl  | Импрегнирование.<br>Сушка при 110 °C<br>C <sub>CoCl<sub>2</sub></sub> = 2,4·10 <sup>-4</sup> моль/г<br>C <sub>KCl</sub> = 1,2·10 <sup>-3</sup> моль/г | 14620 (684)<br>15128 (661)<br>15873 (630)         | T <sub>d</sub> | [4]        |
| TUD-1                                    | CoSO <sub>4</sub>   | Синтез TUD-1 с добавлением<br>CoSO <sub>4</sub> .<br>Сушка при 110 °C (24 часа) и<br>прокаливали при 600 °C (10 часов)                                | 15385 (650)<br>19230 (520)                        | T <sub>d</sub> | [5]        |
| TUD-1                                    | CoSO <sub>4</sub>   | Синтез TUD-1 с добавлением CoSO <sub>4</sub> .<br>Сушка при 110 °C (24 часа) и<br>прокаливали при 600 °C (10 часов).<br>Si/Al от 100 до 10            | 15290 (654)<br>19048 (525)                        | T <sub>d</sub> | [6]        |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Импрегнирование.<br>Сушка при 110 °C (2 часа).  | 23529 (425)<br>13333 (750)<br>пл.                 | O <sub>h</sub> | [7]        |
|  |   | Прокаливание при 300 °C (3 часа).<br>Co/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9,04 мас. % Co   | триплет<br>16666 (600)                            | T <sub>d</sub> |            |
| SiO <sub>2</sub><br>(КСК-18)             | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Импрегнирование.<br>Сушка в воздушной среде при 70-<br>80 °C  | 19000 (526)                                       | O <sub>h</sub> | [8]        |
|  |   | Термовакuumная сушка при 20 °C  | 18000 (555)                                       | O <sub>h</sub> |            |
| SiO <sub>2</sub><br>(КСМГ)               | CoCl <sub>2</sub>   | Импрегнирование.<br>Сушка при 110 °C  | 19600 (510)<br>21500 (460)<br>пл.                 | O <sub>h</sub> | [9]        |

ра показаны спектральные характеристики для образца с соотношением  $Co/Al = 0,30$ . В видимой области наблюдается три полосы поглощения d-d-перехода в ионе  $Co^{2+}$ , занимающего определенную позицию в структуре H-MOR. Положение максимумов зависит от содержания кобальта(II). Так при низкой концентрации кобальта(II) ( $Co/Al \leq 0,07$ ) спектр состоит из асимметричной полосы с максимумом при  $16500\text{ см}^{-1}$  (606 нм) и полосы с центром при  $21000\text{ см}^{-1}$  (476 нм). При  $Co/Al \geq 0,3$  появляется дополнительная полоса при  $20000\text{ см}^{-1}$  (500 нм).

В спектре образца  $CoCl_2/CLI$  [4] в области 600-700 нм обнаружена широкая полоса, а при введении дополнительно хлорид-ионов в этой же области появляются полосы, приписанные переходу  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$  для псевдотетраэдрического окружения центрального атома.

Спектры образцов  $Co^{2+}/TUD-1$  [5,6] свидетельствуют о нахождении кобальта(II) в тетраэдрическом окружении (табл.1), а полосы поглощения могут быть приписаны переходу  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ . В спектре не обнаружены полосы поглощения при  $20833\text{ см}^{-1}$  (480 нм) и  $19763\text{ см}^{-1}$  (506 нм), а также при  $24390\text{ см}^{-1}$  (410 нм), что указывает на отсутствие  $Co^{2+}$  в октаэдрическом окружении и решеточного  $Co^{3+}$ , соответственно.

При закреплении Co(II) на  $\gamma-Al_2O_3$  методом импрегнирования с последующей сушкой ( $110\text{ }^\circ\text{C}$ ) и прокаливанием ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) на поверхности формируется оксидная форма  $CoO/\gamma-Al_2O_3$ , в которой  $Co^{2+}$  находится в октаэдрической симметрии. Кроме того, четко выраженный триплет свидетельствует о нахождении кобальта(II) также в тетраэдрическом окружении [7].

По данным [8] кобальт(II) на  $SiO_2$  (КСК-18) в зависимости от условий сушки может находиться в разной координации (табл.1). Так при сушке на воздухе при  $70-80\text{ }^\circ\text{C}$  и при термовакuumной сушке при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  кобальт(II) находится в октаэдрическом окружении; при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  присутствуют две формы Co(II) в  $O_h$  и  $T_d$ -симметрии; при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  – кобальт(II) только в тетраэдрическом окружении. При нанесении  $CoCl_2$  на  $SiO_2$  (КСМГ) методом импрегнирования с последующей сушкой на воздухе при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности формируются комплексы, в которых кобальт(II) находится в октаэдрической симметрии [9].

Таким образом, анализ спектральных данных показал, что кобальт(II) в зависимости от его содержания, температуры сушки и способа нанесения может находиться в октаэдрическом либо тетраэдрическом окружении, либо в спектрах обнаруживаются полосы поглощения от обеих конфигураций.

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

## 2. Влияние природы носителя на геометрию поверхностных комплексов Co(II)

Для установления влияния природы носителя на состав поверхностных комплексов Co(II) в композиции  $CoCl_2-KCl/S$ ,  $S=NaX$ ,  $NaA$ ,  $KA$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  (КСМГ) использовались образцы, полученные методом импрегнирования по влагоемкости синтетических носителей (табл. 2) раствором  $CoCl_2$  и  $KCl$  с последующей сушкой при  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Содержание компонентов в образцах было одинаковое и составляло  $C_{Co(II)}=5,8 \cdot 10^{-4}$  моль/г (2,73 масс.%) и  $C_{KCl}=2,4 \cdot 10^{-3}$  моль/г (14,26 масс.%). Методика получения спектров диффузного отражения образцов  $CoCl_2-KCl/S$  описана в [4].

Таблица 2

## Характеристика синтетических сорбентов

| Образец                        | ТУ/ГОСТ                   | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | pHs   | 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                                 |

На рисунке представлены спектры отражения в видимой области образцов CoCl<sub>2</sub>-KCl/S (S – NaX, NaA, KA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (КСМГ)). Обобщенные спектральные характеристики носителей и закрепленных на них композиций, содержащих ионы Co(II), представлены в табл. 3. В УФ-области полоса переноса заряда O<sub>цел</sub> → Co<sup>2+</sup> при 220 нм является примерно такой же интенсивности, что и для носителя NaX. В видимой области отмечается полоса поглощения при 508 нм (19685 см<sup>-1</sup>), которая соответствует d-d-переходу в ионе Co<sup>2+</sup> в смешанном аква-лоридном поле лигандов октаэдрической симметрии. В длинноволновой области спектра слабая полоса при 673 нм (14858 см<sup>-1</sup>) характеризует d-d-переход в ионе Co<sup>2+</sup>, находящегося в тетраэдрическом (T<sub>d</sub>) поле лигандов, что не противоречит данным [1, 2, 7]. В спектре образца CoCl<sub>2</sub>-KCl/NaA выявлены только перегибы на кривой поглощения при 496 нм (20161 см<sup>-1</sup>) и 567 нм (17636 см<sup>-1</sup>). Первый характеризует d-d-переход в ионе кобальта(II) в октаэдрическом поле лигандов, а второй d-d-переход в ионе кобальта(II) в тетраэдрической симметрии.

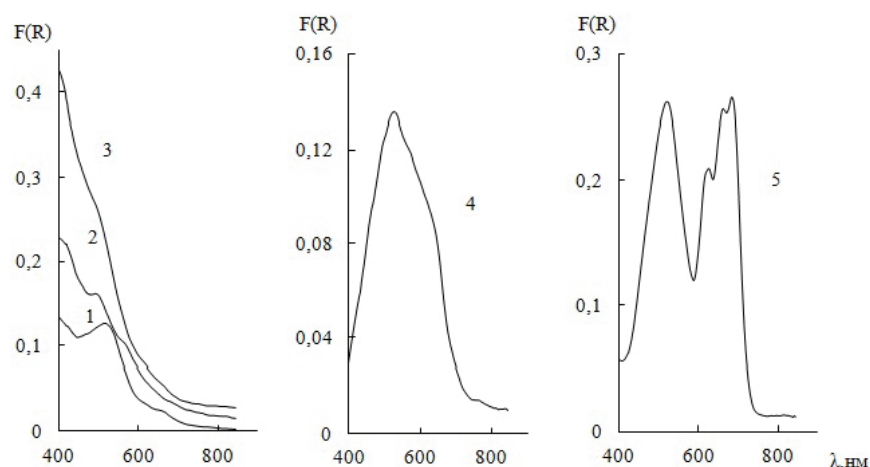


Рис. Спектры отражения в видимой области образцов CoCl<sub>2</sub>/S; S: 1 – NaX, 2 – KA, 3 – NaA, 4 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 – SiO<sub>2</sub>.

В спектре образца  $\text{CoCl}_2\text{-KCl/KA}$  идентифицированы полоса поглощения при 480 нм ( $20833 \text{ см}^{-1}$ ) и изгиб при 550 нм ( $18181 \text{ см}^{-1}$ ), которые характеризуют d-d-переход в ионах кобальта(II), находящихся в октаэдрическом окружении лигандов.

В том случае, когда в качестве носителя используется  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в области от 400 до 700 нм наблюдается широкая полоса с максимумом при 547 нм ( $18281 \text{ см}^{-1}$ ), которая может быть приписана d-d-переходу в ионе кобальта(II) в октаэдрическом окружении [8].

В спектре образца  $\text{CoCl}_2\text{-KCl/SiO}_2$  (КСМГ) проявляется сравнительно интенсивная полоса при 516 нм ( $19380 \text{ см}^{-1}$ ) и триплет с четко разделенными максимумами при 619 нм ( $16155 \text{ см}^{-1}$ ), 653 нм ( $15314 \text{ см}^{-1}$ ) и 682 нм ( $14662 \text{ см}^{-1}$ ). Первая полоса характеризует d-d-переход в ионе  $\text{Co}^{2+}$ , который находится в смешанном аквахлоридном октаэдрическом окружении. Полосы поглощения триплета относятся к d-d-переходам иона кобальта(II) в тетраэдрической симметрии.

Таблица 3

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

| Образец  | Полоса поглощения $\nu, \text{см}^{-1}$ ( $\lambda, \text{нм}$ ) |   |                |
|--|--|---|----------------|
|  | УФ-область   | Видимая область, d-d переход                                  | Симметрия      |
| NaX<br>$\text{CoCl}_2\text{-KCl/NaX}$                                | 43478 (230)<br>45454 (220)                                       | -<br>19685 (508)<br>14858 (673)                               | $O_h$<br>$T_d$ |
| NaA<br>$\text{CoCl}_2\text{-KCl/NaA}$                                | 43103 (232)<br>43478 (230)                                       | -<br>20161 (496)<br>17636 (567)                               | $O_h$<br>$T_d$ |
| KA<br>$\text{CoCl}_2\text{-KCl/KA}$                                  | 43668 (229)<br>47846 (209)<br>43668 (229)                        | -<br>20833 (480)<br>18181 (550)                               | $O_h$          |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>$\text{CoCl}_2\text{-KCl/Al}_2\text{O}_3$ | 37037 (270)<br>28090 (356)<br>45454 (220)                        | -<br>-<br>18281 (547)   | $O_h$          |
| $\text{SiO}_2$ (КСМГ)<br>$\text{CoCl}_2\text{-KCl/SiO}_2$            | 45871 (218)<br>46296 (216)<br>44052 (227)                        | -<br>19380 (516)<br>16155 (619)<br>15314 (653)<br>14662 (682) | $O_h$<br>$T_d$ |

Таким образом, природа носителя влияет на процессы образования поверхностных смешанно-лигандных комплексов кобальта(II). В системе  $\text{CoCl}_2\text{-KCl/S}$  происходит формирование преимущественно комплексов кобальта(II) октаэдрической симметрии. На носителях NaA и  $\text{SiO}_2$  (КСМГ) кобальт(II) находится в виде октаэдрических и тетраэдрических смешанно-лигандных комплексов. Для октаэдрических комплексов кобальта(II) в зависимости от природы носителя наблюдается смещение в длинноволновую область полосы поглощения в области близкой к 500 нм в следующем порядке  $\text{Co}^{2+}/\text{NaA}$  (496 нм) <  $\text{Co}^{2+}/\text{NaX}$  (508 нм) <  $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2$  (КСМГ) (516 нм) >  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (547 нм)  $\approx$   $\text{Co}^{2+}/\text{KA}$  (550 нм).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Sobalik Z., Dědeček J., Ikonnikov I., Wichterlova B. State and coordination of metal ions in high silica zeolites Incorporation, development and rearrangement during preparation and catalysis // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1998. – Vol. 21, N 4-6. – P.525-532. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(97\)00062-0](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(97)00062-0)
- 2 Kaucky D., Dědeček J., Wichterlova B. Co<sup>2+</sup>ion siting in pentasil-containing zeolites II. Co<sup>2+</sup>ion sites and their occupation in ferrierite. A VIS diffuse reflectance spectroscopy study // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – Vol. 31, N 1-2. – P. 75-87. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(99\)00058-x](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(99)00058-x)
- 3 Dědeček J., Wichterlova B. Co<sup>2+</sup> Ion Siting in Pentasil-Containing Zeolites. I. Co<sup>2+</sup> Ion Sites and Their Occupation in Mordenite. A Vis-NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy Study // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – Vol. 103, N 9. – P. 1462-1476. <https://doi.org/10.1021/jp9818941>
- 4 Ракитська Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Стоянова И.В. Изучение модифицированного галогенидами 3d-металлов клиноптилолита методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения // *Вестник ОНУ. Химия.* – 2015. – Т. 20, Вып. 2(54). – С. 6-15. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50624](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50624)
- 5 Anand R., Hamdy M. S., Hanefeld U., Maschmeyer T. Liquid-phase oxidation of cyclohexane over Co-TUD-1 // *Catal. Lett.* – 2004. – Vol. 95, N 3-4. – P.113-117. <https://doi.org/10.1023/b:catl.0000027283.70453.1a>
- 6 Hamdy M.S., Mul G., Jansen J.C., Ebaid A., Shan Z., Overweg A.R., Maschmeyer Th. Synthesis, characterization, and unique catalytic performance of the mesoporous material Fe-TUD-1 in Friedel-Crafts benzylation of benzene // *Catalysis Today.* – 2005. – Vol. 100, N 3-4. – P. 255-260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.10.018>
- 7 Vakros J. Kordulis C., Lycourghiotis A. Cobalt Oxide Supported  $\gamma$ -Alumina Catalyst with Very High Active Surface Area Prepared by Equilibrium Deposition Filtration // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18. – P. 417-422. <https://doi.org/10.1021/la010040w>
- 8 Бротниковский О.И., Швец В.А., Казанский В.Б. Исследование координационного состояния ионов Co<sup>2+</sup>, нанесенных на поверхность силикагеля // *Кинетика и катализ.* – 1972. – Т. 13, № 5. – С.1342-1344.
- 9 Раскола Л.А. Реакции разложения озона закрепленными на пористых носителях комплексами Co(II), Cu(II), Mn(II): Дис. ... канд.хим.наук: 02.00.01. – Одесса, 2005. – 221 с.

Стаття надійшла до редакції 15.01.2017

Т. Л. Ракитська<sup>1</sup>, Л. А. Раскола<sup>1</sup>, А. С. Труба<sup>1</sup>, К. О. Голубчик<sup>1</sup>,  
И. В. Стоянова<sup>2</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

## ГЕОМЕТРІЯ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ(II), НАНЕСЕНИХ НА СИНТЕТИЧНІ НОСІЇ

Методом УФ-видимої спектроскопії встановлена геометрія комплексів кобальту (II), закріплених на синтетичних носіях (S = NaA, NaX, KA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (КСМГ)). Показано, що в системі CoCl<sub>2</sub>-KCl / S відбувається формування переважно комплексів кобальту (II) октаедричної симетрії. На носіях NaA і SiO<sub>2</sub> (КСМГ) кобальт (II) знаходиться у вигляді октаедричних і тетраедричних змішано-лігандних комплексів. Для октаедричних комплексів кобальту (II) в залежності від природи носія спостерігається зміщення в довгохвильову область смуги поглинання близької до 500 нм в наступному ряді Co<sup>2+</sup>/NaA (496 нм) < Co<sup>2+</sup>/NaX (508 нм) < Co<sup>2+</sup>/SiO<sub>2</sub>(КСМГ) (516 нм) > Co<sup>2+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (547 нм) ≈ Co<sup>2+</sup>/KA (550 нм).

**Ключові слова:** спектроскопія дифузного відбиття, синтетичні цеоліти, силикагель, алюмогель, кобальт(II).

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

## THE GEOMETRY OF CO(II) COMPLEXES SUPPORTED ON SYNTHETIC CARRIERS

The geometry of cobalt(II) complexes anchored on the synthetic supports S (S = NaA, NaX, KA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>(KSMG)) has been identified by UV-vis spectroscopy. In the UV region, the intensity of the band at 220 nm characteristic of a O<sub>zeol</sub> → Co<sup>2+</sup> charge transfer in the case of CoCl<sub>2</sub>-KCl/NaX is quite similar to that for the support itself. In visible region, an absorption band observed at 508 nm (19685 cm<sup>-1</sup>) corresponds to d-d transition in the Co<sup>2+</sup> ion being in the mixed aqua-chloride ligand field with octahedral symmetry. In the long-wave spectral region, a weak band at 673 nm (14858 cm<sup>-1</sup>) is characteristic of a d-d transition in the Co<sup>2+</sup> ion being in the tetrahedral ligand field. The spectrum of CoCl<sub>2</sub>-KCl/NaA demonstrates only two bands of the absorption curve at 496 nm (20161 cm<sup>-1</sup>) and 567 nm (17636 cm<sup>-1</sup>) characteristic of d-d transitions in the Co<sup>2+</sup> ion in the octahedral ligand field and in the Co<sup>2+</sup> ion with the tetrahedral symmetry, respectively. A band at 480 nm (20833 cm<sup>-1</sup>) and a band at 550 nm (18181 cm<sup>-1</sup>) observed for CoCl<sub>2</sub>-KCl/KA can be attributed to a d-d transition in the Co<sup>2+</sup> ion being in the octahedral ligand surrounding. If Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> finds its use as a support, a wide band extending from 400 to 700 nm with its maximum at 547 nm (18281 cm<sup>-1</sup>) also may be assigned to a d-d transition in the Co<sup>2+</sup> ion being in the octahedral surrounding. Besides a comparatively intense band at 516 nm (19380 cm<sup>-1</sup>), the spectrum of CoCl<sub>2</sub>-KCl/SiO<sub>2</sub> (KSMG) shows a triplet with well-separated maximums at 619 nm (16155 cm<sup>-1</sup>), 653 nm (15314 cm<sup>-1</sup>), and 682 nm (14662 cm<sup>-1</sup>). The first band is characteristic of a d-d transition in the Co<sup>2+</sup> ion being in the mixed aqua-chloride surrounding with octahedral symmetry. The triplet's constituent bands may be assigned to d-d transitions in the Co<sup>2+</sup> ion characterized by the tetrahedral symmetry. For the octahedral cobalt(II) complexes, depending on the nature of a support, positions of the band situated at ca. 500 nm shift to the long-wave region in the following order: Co<sup>2+</sup>/NaA(496 nm) < Co<sup>2+</sup>/NaX (508 nm) < Co<sup>2+</sup>/SiO<sub>2</sub> (KSMG) (516 nm) > Co<sup>2+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (547 nm) ≈ Co<sup>2+</sup>/KA (550 nm).

**Keywords:** DR UV-vis spectroscopy, synthetic zeolites, silica gel, aluminogel, cobalt(II)

## REFERENCES

- 1 Sobalik Z., Dědeček J., Ikonnikov I., Wichterlova B. *State and coordination of metal ions in high silica zeolites Incorporation, development and rearrangement during preparation and catalysis*. Micropor. Mesopor. Mater., 1998, vol. 21, no 4-6, pp. 525-532. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(97\)00062-0](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(97)00062-0)
- 2 Kaucky D., Dědeček J., Wichterlova B. *Co<sup>2+</sup> ion siting in pentasil-containing zeolites II. Co<sup>2+</sup> ion sites and their occupation in ferrierite. A VIS diffuse reflectance spectroscopy study*. Micropor. Mesopor. Mater., 1999, vol. 31, no 1-2, pp. 75-87. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(99\)00058-x](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(99)00058-x)
- 3 Dědeček J., Wichterlova B. *Co<sup>2+</sup> Ion Siting in Pentasil-Containing Zeolites. I. Co<sup>2+</sup> Ion Sites and Their Occupation in Mordenite. A Vis-NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy Study*. J. Phys. Chem. B., 1999, vol. 103, no 9, pp. 1462-1476. <https://doi.org/10.1021/jp9818941>
- 4 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Stoyanova I.V. *Izuchenie modifitsirovannogo galogenidami 3d-metallov klinoptilolita metodami IK-spektroskopii i spektroskopii diffuznogo otrazhenija* [The study of clinoptilolite modified with 3d-metals halides by IR- and diffuse reflectance spectroscopy]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 2, pp. 6-15. (in Russian) [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50624](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50624)

- 5 Anand R., Hamdy M.S., Hanefeld U., Maschmeyer T. *Liquid-phase oxidation of cyclohexane over Co-TUD-1*. Catal. Lett., 2004, vol. 95, no 3-4, pp. 113-117. <https://doi.org/10.1023/b:catl.0000027283.70453.1a>
- 6 Hamdy M.S., Mul G., Jansen J.C., Ebaid A., Shan Z., Overweg A.R., Maschmeyer Th. *Synthesis, characterization, and unique catalytic performance of the mesoporous material Fe-TUD-1 in Friedel-Crafts benzylation of benzene*. Catal. Today, 2005, vol. 100, no 3-4, pp. 255-260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.10.018>
- 7 Vakros J., Kordulis C., Lycourghiotis A. *Cobalt Oxide Supported  $\gamma$ -Alumina Catalyst with Very High Active Surface Area Prepared by Equilibrium Deposition Filtration*. Langmuir, 2002, vol. 18, pp. 417-422. <https://doi.org/10.1021/la010040w>
- 8 Bortikovskij O.I., Shvets V.A. Kazanskij V.B. *Issledovanie koordinacionnogo sostojanija ionov  $Co^{2+}$ -nanesennyh na poverhnost' silikagelja* [Investigation of the coordination state of  $Co^{2+}$  ions supported on the silica gel surface]. Kinetika i kataliz, 1972, vol.13, no 5, pp.1342-1344. (in Russian).
- 9 Raskola L.A. *Reakcii razlozhenija ozona zakreplennymi na poristyh nositeljah kompleksami  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Mn(II)$*  [The reaction of ozone decomposition by  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$  and  $Mn(II)$  complexes anchored on some porous supports]: Dis. ... kand.khim.nauk: 02.00.01. – Odessa, 2005. – 221 p. (in Russian)