

УДК 543.421/.424:546.131

Т. Л. Ракитская¹, А. С. Труба¹, Л. А. Раскола¹, И. В. Стоянова²¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, E-mail: truba@onu.edu.ua²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина

ИЗУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГАЛОГЕНИДАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ КЛИНОПТИЛОЛИТА МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Обобщены результаты изучения образцов природного (П-Кл) и модифицированного хлоридами металлов (MeCl_2 /П-Кл, где $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) клиноптилолита методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения (СДО). В ИК-спектре природного клиноптилолита обнаружены основные полосы, характеризующие колебания каркаса и воды, мало изменяющиеся при модифицировании хлоридами металлов. В УФ- и видимой областях спектра интенсивность полосы переноса заряда для П-Кл увеличивается при нанесении MeCl_2 . Спектры диффузного отражения в области d-d-переходов свидетельствуют о том, что на поверхности клиноптилолита медь(II) находится в искаженно-октаэдрической конфигурации, а кобальт(II) – в псевдотетраэдрической.

Ключевые слова: клиноптилолит, галогениды 3d-металлов, ИК-спектры, диффузное отражение.

В различных областях науки и техники клиноптилолит является наиболее востребованным природным минералом. В многочисленных публикациях и монографиях [1-3] основное внимание уделяется характеристике структурно-адсорбционных, физико-химических свойств природного и модифицированного различными способами клиноптилолита. При этом очень ограничено представлены данные о применении клиноптилолита в качестве носителя металлокомплексных соединений, проявляющих каталитические свойства в редокс-реакциях с участием газообразных токсичных веществ (O_3 , SO_2 , CO) [4-7].

Метод ИК-спектроскопии широко используется для характеристики образцов природного и модифицированного клиноптилолита, а также других цеолитов [8-20]. Однако информация об ИК-спектрах клиноптилолита, модифицированного ионами металлов, практически отсутствует [10, 11, 14]. УФ-видимая спектроскопия хотя и применяется для характеристики различных природных и синтетических материалов, а также катализаторов на их основе [21-26], в случае клиноптилолита такие исследования нам не известны.

Цель работы – методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения охарактеризовать образцы природного и модифицированного хлоридами Cu(II) , Co(II) и Mn(II) клиноптилолита.

Методика эксперимента

В работе используется природный клиноптилолит (П-Кл) (Закарпатская обл., Сокирницкое месторождение, ТУ У 14.5-00292540.001-2001) следующего хими-

ческого состава (масс. %): SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ – 3,03; массовое соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 5,5; pH водной вытяжки 7,9.

Модифицированный хлоридами металлов природный клиноптилолит $\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{Me} = \text{Cu, Co, Mn}$) получали методом импрегнирования предварительно высушенного при 110 °С клиноптилолита водными растворами соответствующих солей.

Образцы исследовали методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения. ИК-спектры таблетированных образцов получали на приборе Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (300-4000 см^{-1} ; разрешение 4 см^{-1}). Смесь в соотношении 1 мг вещества на 200 мг КВг прессовали под давлением 7 т/ см^2 в течение 30 с. Спектры диффузного отражения в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$, где $F(R)$ – функция Кубелки-Мунка, получали 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 ДО.

Результаты и их обсуждение

При идентификации ИК-спектров образцов природного и модифицированного хлоридами Cu(II) , Co(II) и Mn(II) клиноптилолита принимали во внимание четыре группы частот колебаний [8-19]:

1. Область 3700–1600 см^{-1} обусловлена присутствием цеолитной воды (валентные (ν_{OH}) и деформационные ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) колебания молекул воды).
2. Область 1200–400 см^{-1} характеризует внутренние и внешние валентные колебания связей между тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 , соединенных между собой атомами кислорода и образующих цеолитный каркас, а также деформационные колебания внутренних тетраэдров.
3. Область 700–500 см^{-1} относится к псевдоструктурным колебаниям кристаллической решетки.
4. Область ниже 400 см^{-1} обусловлена колебаниями кристаллической решетки.

Анализ показывает, что значения характеристических частот, относящихся к валентным колебаниям бренстедовской ОН-группы в мостиковом фрагменте Si-O(H)-Al , а также асимметричных валентных колебаний связей T-O-T , зависят от состава природного цеолита и методов модифицирования (термическая, гидротермальная, щелочная и кислотная обработка, ионообменные процессы). Считают [8, 9, 15], что наиболее чувствительной к действию протонной кислоты является полоса, приписываемая валентным колебаниям Si-O-Al . В результате удаления Al наблюдается высокочастотный сдвиг на 10–30 см^{-1} .

Изменения в ИК спектре в области псевдоструктурных колебаний при 700–500 см^{-1} и колебаний кристаллической решетки ниже 400 см^{-1} могут быть вызваны ионообменным процессом, т. е. присутствием не тетраэдрических катионов [9, 10]. Однако немногочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что однозначно интерпретировать ИК-спектры ионообменных цеолитов без привлечения дополнительных методов исследования весьма проблематично. Так, адсорбция Pb^{2+} , Cd^{2+} и Cr^{2+} кислотномодифицированным клиноптилолитом не приводит к ярко выраженному сдвигу полос в области 710-650 см^{-1} [10]. Однако при этом возрастает интенсивность полос при 673 см^{-1} и 693 см^{-1} , что обусловлено вхождением

катиона тяжелого металла в структуру цеолита, вызывающего изменение степени деформации алюмосиликатных колец.

В качестве примера на рис. 1 представлены ИК-спектры образцов П-Кл и $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ до и после реакции с озоном.

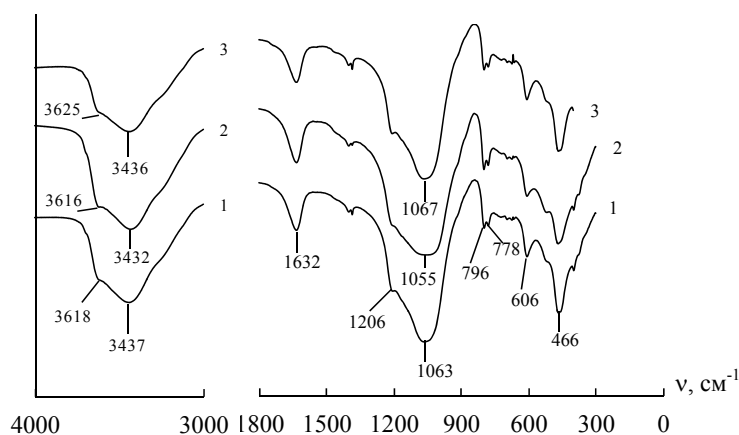


Рис. 1. ИК-спектры природного клиноптилолита (1) и образцов $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ до (2) и после (3) реакции с озоном

Результаты идентификации ИК-спектров всех образцов обобщены в табл. 1. Относительно широкая ($3750\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) средней интенсивности и сложной формы полоса с центром при 3437 см^{-1} , положение которой практически не изменяется для образцов $\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$, относится к валентным колебаниям гидроксильных групп (ν_{OH}) в адсорбированных ассоциатах воды. Асимметричность этой полосы свидетельствует о наложении (суперпозиции) разных составляющих, среди которых наиболее важной является полоса при $\sim 3618\text{--}3628\text{ см}^{-1}$, отнесенная к мостиковой $\equiv\text{Si-O(H)-Al}$ -группе (бренстедовская OH-группа) [9, 18]. В области деформационных колебаний цеолитной воды в спектре П-Кл наблюдается средней интенсивности полоса при 1638 см^{-1} ; для модифицированных образцов она испытывает слабое низкочастотное смещение (на $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$). В спектрах всех образцов очень интенсивная широкая полоса сложной формы в области $1250\text{--}980\text{ см}^{-1}$ является суперпозицией различных полос, относящихся к колебаниям Si-O-Si и Si-O-Al ($1215, 1076, 1020, 980\text{ см}^{-1}$) [20]. Положение полосы 1063 см^{-1} для П-Кл остается без изменения при нанесении на его поверхность CoCl_2 и CuCl_2 .

В ИК-спектрах образца $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ (рис. 1, табл. 1) для этой полосы наблюдается низкочастотное смещение на 8 см^{-1} . Положение плеча при 1206 см^{-1} , отнесенного к колебанию связи Si-O , для всех образцов остается неизменным. Средней интенсивности дублет при 797 и 778 см^{-1} отнесен к внешним симметричным валентным T-O -колебаниям, а полоса при 606 см^{-1} – к колебаниям двойного кольца [8]. Положение этих полос для всех образцов одинаково, но в спектрах образцов $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ и $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ интенсивность указанных полос повышается, что обусловлено вхождением катионов Mn(II) и Co(II) в структуру цеолита, вызывающих изменение степени деформации алюмосиликатных колец. Полученный результат согласуется с данными [10].

Таблица 1

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах природного и модифицированного хлоридами Mn(II) , Co(II) , Cu(II) клиноптилолита ($C_{\text{MeCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Образец	$\nu_{(\text{OH})}$	$\delta_{(\text{OH}_2)}$	$\nu_{\text{Si-O-Al}}$	Остальные полосы
П-Кл	3618 пл. 3437	1638	1205 пл. 1063	797; 778; 722; 695; 673; 665; 606; 520 пл.; 467; 398
$\text{CuCl}_2/\text{П-Кл}$ (до реакции с O_3)	3628 пл. 3437	1632	1205 пл. 1063	797; 778; 721; 694; 673; 664; 606; 520 пл.; 467; 398
$\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ (до реакции с O_3)	3623 пл. 3435	1632	1205 пл. 1063	797; 778; 694; 606; 520 пл.; 466; 398
$\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ (после реакции с O_3)	3623 пл. 3435	1631	1206 пл. 1067	797; 778; 695; 667; 607; 520 пл.; 464
$\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ (до реакции с O_3)	3616 пл. 3432	1633	1206 пл. 1055	797; 778; 719; 694; 664; 606; 520 пл.; 467; 398; 376
$\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ (после реакции с O_3)	3625 пл. 3436	1632	1205 пл. 1067	797; 778; 720; 694; 664; 606; 520 пл.; 467

Ранее [4, 5, 26] изучена кинетика разложения озона $\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) и показано, что в случае Mn(II) и Co(II) реакция сопровождается образованием диоксида марганца и гидроксида кобальта(III). В ИК-спектрах образцов после реакции с озоном заметные изменения наблюдаются только в случае $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$. Образование MnO_2 на поверхности клиноптилолита вызвало высокочастотное смещение следующих полос: мостиковой OH -группы до 3625 см^{-1} , OH -группы в ассоциатах молекул воды до 3436 см^{-1} и группы Si-O-Al до 1067 см^{-1} .

О координационном и валентном состоянии центрального атома в образцах $\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) судили по данным СДО в УФ- и видимой областях спектра. На рис. 2 в качестве примера представлены спектры образцов П-Кл, $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ и $\text{CoCl}_2\text{-KCl}/\text{П-Кл}$.

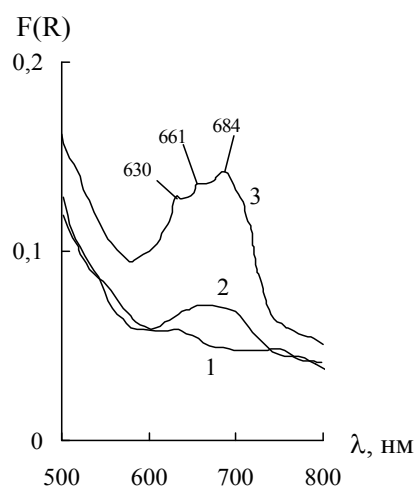


Рис. 2. Спектры диффузного отражения образцов П-Кл (1), $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ (2) и $\text{CoCl}_2\text{-KCl}/\text{П-Кл}$ (3)

Результаты интерпретации спектров всех образцов обобщены в табл. 2. В области 1000-2500 нм как для П-Кл, так и для катализаторов обнаруживаются две полосы при 1412 и 1909 нм, отнесенные к обертонам адсорбированных молекул воды. Для клиноптилолита в УФ-области наблюдается широкая полоса между 200 и 300 нм с центром при 250 нм. Поглощение в этой области УФ-излучения типично для переходных металлов. Широкую полосу с максимумом при 260 нм для образца диатомита авторы [21] приписали переносу заряда между решеточными кислородными лигандами и центральным Fe^{3+} -ионом в тетраэдрической симметрии. В спектре синтезированного мезопористого образца МСМ-41 также наблюдали полосу переноса заряда с центром при 240 нм, что, по мнению авторов [23], может указывать на наличие примесей переходных металлов.

Таблица 2

Спектральные характеристики природного и модифицированного хлоридами Mn(II) , Co(II) , Cu(II) клиноптилолита

Образец Содержание компонента, моль/г	УФ-область		Видимая область	
	λ , нм	F(R)	λ , нм	F(R)
П-Кл	250	0,85	-	-
$\text{CuCl}_2/\text{П-Кл}$ ($C_{\text{Cu(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)	270	1,60	800	0,175
$\text{CuCl}_2/\text{Н-Кл(1)}$ ($C_{\text{Cu(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)	265	1,65	800	0,160
$\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ ($C_{\text{Co(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)	250	0,95	600-700 Широкая размытая полоса	0,070
$\text{CoCl}_2\text{-KCl}/\text{П-Кл}$ $C_{\text{Co(II)}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г $\Sigma C_{\text{Cl}^-} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/г	230	1,25	684 661 630	0,142 0,145 0,140
$\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ до реакции с O_3 ($C_{\text{Mn(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)	250	0,86	-	-
$\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ после реакции с O_3 ($C_{\text{Mn(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)	363 354 272	1,94 1,86 1,88	-	-

Для образцов $\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$ полосы переноса заряда находятся в пределах 230-250 нм – для Co(II) , 265-270 нм – для Cu(II) , 250 нм – для Mn(II) и мало отличаются от положения этой полосы для П-Кл. Однако следует отметить, что при нанесении указанных солей интенсивность полосы переноса заряда увеличивается и особенно существенно в случае меди(II). Наблюдаются отличия в спектрах образцов $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ до и после реакции с озоном, в результате которой на поверхности клиноптилолита образуется диоксид марганца. Изменение степени окисления и лигандного окружения центрального атома привело к появлению новых полос переноса заряда при 363 и 354 нм, а также к увеличению почти в 2 раза интенсивности полосы при 272 нм по сравнению с образцами П-Кл и $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$.

Природный клиноптилолит в видимой области спектра не поглощает (рис. 2), поэтому наблюдаемые полосы поглощения в спектрах образцов, содержащих Cu(II) и Co(II), обусловлены d-d-переходами. В случае комплексов Mn(II) такие переходы не обнаруживаются из-за их малой интенсивности вследствие запрета по спине [27].

Для образцов, содержащих хлорид меди(II), наблюдается малоинтенсивная полоса около 800 нм, отнесенная к переходу [$^2E_g \rightarrow T_2$]; медь(II) находится в искаженно-октаэдрическом кислородном или смешанном кислородно-хлоридном окружении. Аналогичную картину наблюдали в случае закрепления солей меди(II) на силикагель [28] и цеолит Y [29]. При введении в состав дополнительно хлорид-ионов интенсивность и положение указанной полосы не изменяется, что обусловлено слабым воздействием на центральный атом лигандов H_2O , Cl^- и функциональной группы носителя. В спектрах образцов, содержащих Co(II), картина несколько другая. В спектре образца $CoCl_2$ /П-Кл в области 600-700 нм наблюдается широкая малоинтенсивная полоса, а при введении дополнительно хлорид-ионов в этой же области появляются четкие полосы при 684, 661, 630 нм, которые характерны для псевдотетраэдрического окружения центрального атома [переход $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$] [30]. О тетраэдрическом окружении кобальта(II) в кобальтзамещенном мордените сделан вывод с учетом наличия основных пиков при 635, 591 и 533 нм [22].

Таким образом, данные ИК-спектроскопии и СДО подтверждают образование комплексов Cu(II), Co(II), Mn(II) на поверхности клиноптилолита.

Литература

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.
2. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
3. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. – Киев: Наукова думка, 2011. – 390 с.
4. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С., Киосе Т.А., Резник Л.И. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) // **Вопросы химии и химической технологии**. – 2011. – № 2. – С. 118-123.
5. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304.
6. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Каменева Е.В., Ярыч А.В., Волкова В.Я. Модифицированный ионами меди(II) природный клиноптилолит в реакции низкотемпературного окисления диоксида серы // *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”*. – 2013 – Т. 26 (65), вип. № 4. – С. 125-130.
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Ya., Gryshhouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // *Chem. of Metals of Alloys*. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218.
8. Cakiciogly-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – Vol. 77, N 3. – P. 47-53. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2004.08.013>.
9. Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V., Ryczkowski J. Structural and physico-chemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – Vol. 87, N 3. – P. 243-254. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2005.08.002>.
10. Mozgava W. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites // *J. Molec. Structure*. – 2001. – Vol. 555, N 2. – P. 299-304. [http://dx.doi:10.1016/S0022-2860\(00\)00613-X](http://dx.doi:10.1016/S0022-2860(00)00613-X).
11. Doula M. K., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite // *Micropor. Mesopor. Materials*. – 2003. – Vol. 58, N 2. – P. 115-130. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(02\)00610-8](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(02)00610-8).

12. Ötke H. M., Akmeht-Balcioglu I. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite // J. Hazard. Materials. – 2005. – Vol. 122, N 3. – P. 251-258 <http://dx.doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.005>.
13. Rivera A., Rodriguez-Fuentes G., Altshuler E. Characterization and neutralizing properties of a natural zeolite/Na₂CO₃ composite material // Micropor. Mesopor. Materials. – 1998. – Vol. 24, N 1. – P. 51-58. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(98\)00148-6](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(98)00148-6).
14. Concepción-Rosabal B., Balmaceda-Era J., Rodríguez-Fuentes G., Characterization of Fe²⁺-containing natural clinoptilolite and its interaction with saccharides // Micropor. Mesopor. Materials. – 2000. – Vol. 38, N 2-3. – P. 161-166. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(99\)00290-5](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(99)00290-5)
15. Lee K.H., Ha B.H. Characterization of mordenites treated by HCl/steam or HF // Micropor. Mesopor. Materials. – 1998. – Vol. 23, N 3. – P. 211-219. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(98\)00118-8](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(98)00118-8).
16. Boveri M., Marquez-Alvarez C., Laborde M.A., Sastre E. Steam and acid dealumination of mordenite. Characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis // Catal. Today. – 2006. – Vol. 114, N 2-3. – P. 217-225. <http://dx.doi:10.1016/j.cattod.2006.01.012>
17. Datka J., Gil B., Kubacka A. Heterogeneity of OH groups in H-mordenites: Effect of dehydroxylation // Zeolites. – 1996. – Vol. 17, N 5-6. – P. 428-433. [http://dx.doi:10.1016/S0144-2449\(96\)00009-7](http://dx.doi:10.1016/S0144-2449(96)00009-7).
18. Simon-Masseron A., Marques J.P., Lopez J.M., Ramoa F., Gener I., Guisnet M. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites // Appl. Catal. A: General. – 2007. – Vol. 316, N 1. – P. 75-82. <http://dx.doi:10.1016/j.apcata.2006.09.022>.
19. Hoffman P., Lobo J. A. Identification of diverse silanols on protonated ZSM-5 zeolites by means of FTIR spectroscopy // Micropor. Mesopor. Mater. – 2007. – Vol. 106, N 2. – P. 122-128. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.035>.
20. Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Jovanovic D., Milonjic S., Janackovic D., Petrovic R. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites // Appl. Clay Sci. – 2007. – Vol. 37, N 1. – P. 47-57. <http://dx.doi:10.1016/j.clay.2006.11.008>.
21. Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂ // Sci. Techn. Advan. Materials. – 2007. – Vol. 8, N 1-2. – P. 106-109. <http://dx.doi:10.1016/j.stam.2006.10.003>.
22. Kato M., Ikeda T., Kodaira T., Takahashi S. Synthesis of Co-substituted zeolites in the presence of cobalt complex with EDMA // Micropor. Mesopor. Materials. – 2011. – Vol. 142, N 2-3. – P. 444-453. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2010.12.030>.
23. Trejda M., Ziolk M., Decyk P., Duczmal D. The radical species and impurities present in mesoporous silicas as oxidation active centres // Micropor. Mesopor. Materials. – 2009. – Vol. 120, N 3. – P. 214-220. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2008.11.006>.
24. Abu-Zied B.M. Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites preparation, characterization and N₂O decomposition activity // Micropor. Mesopor. Materials. – 2011. – Vol. 139, N 1-3. – P. 59-66. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2010.10.017>.
25. Concepción-Rosabal B., Rodríguez-Fuentes G., Bogdanchikova N., Bosch P., Avalos M., Lara V.H. Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states // Micropor. Mesopor. Materials. – 2005. – Vol. 86, N 1-3. – P. 249-255. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2005.07.027>.
26. Satsuma A., Sahashi Y., Shibata J., Nishi K., Satokawa S., Itabashi K., Komai S., Yoshida H., Hattori T. Stability of Pd(II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions // Micropor. Mesopor. Materials. – 2005. – Vol. 81, N 1-3. – P. 135-138. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2005.01.027>
27. Ракитська Т., Еннан А., Раскола Л., Труба А., Китайська В. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на кліноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С.135–140.
28. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. – Київ: Либідь, 1997. – 334 с.
29. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю., Голуб А.А. Влияние строения адсорбированных на поверхности SiO₂ комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 55-60.
30. Папп Я., Калло Д., Михейкин И.Д. Изучение методом ЭПР координационного состояния ионов Cu²⁺ в природных клиноптилолитах // Кинетика и катализ. – 1972. – Т.13, вып.5. – С. 1344-1346.
31. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Кюсе Т.А., Радченко Е.А. Влияние состава и строения комплексов кобальта(II) с оксиальдиминопропилаэросилами на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 321-326.

Стаття надійшла до редакції 12.04.2015

Т. Л. Ракитська¹, А. С. Труба¹, Л. А. Раскола¹, І. В. Стоянова²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, e-mail: truba@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

ВИВЧЕННЯ МОДИФІКОВАНОГО ГАЛОГЕНІДАМИ 3d-МЕТАЛІВ КЛІНОПТИЛОЛІТУ МЕТОДАМИ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ ТА СПЕКТРОСКОПІЇ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ

Узагальнено результати вивчення зразків природного (П-Кл) і модифікованого хлоридами металів ($\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$, где $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) клиноптилоліту методами ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ). В ІЧ-спектрі природного клиноптилоліту виявлені основні смуги, що характеризують коливання каркаса і води, які мало змінюються при модифікуванні хлоридами металів. В УФ- і видимій областях спектру інтенсивність смуги переносу заряду для П-Кл збільшується при нанесенні MeCl_2 . Спектри дифузного відбиття в області d-d-переходів свідчать про те, що на поверхні клиноптилоліту купрум(II) знаходиться в викривлено-октаедричній конфігурації, а кобальт(II) – у псевдотетраедричній.

Ключові слова: клиноптилоліт, галогеніди 3d-металів, ІЧ-спектр, дифузне відбиття.

T. L. Rakitskaya¹, A. S. Truba¹, L. A. Raskola¹, I. V. Stoyanova²

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

²A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
Lustdorfskaya Doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

THE STUDY OF CLINOPTILOLITE MODIFIED WITH 3d METALS HALIDES BY IR AND DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY

The results of investigation of natural clinoptilolite (N-CLI) and that modified with 3d metal halides ($\text{MeCl}_2/\text{N-CLI}$, where Me are Cu, Co, and Mn) by IR and diffuse reflectance spectroscopy are summarized. A band at 3437 cm^{-1} assigned to stretching vibrations of hydroxyl groups (ν_{OH}) is found in the IR spectrum of the N-CLI sample. A location of the band was practically the same as for all above $\text{MeCl}_2/\text{N-CLI}$ samples. A band of middle intensity at 1638 cm^{-1} in the range of deformation vibrations of zeolite water observed in the IR spectrum of N-CLI slightly displays to lower frequencies in the case of the modified samples. An intensive wide band of a complex shape in the range from 1250 to 980 cm^{-1} assigned to Si–O–Si and Si–O–Al vibrations appears in IR spectra of all samples. A doublet band of middle intensity at 797 and 778 cm^{-1} is assigned to external symmetric stretching T–O vibrations and a band at 606 cm^{-1} - to vibrations of a double ring. A location of the above bands is the same for all listed samples but their intensity is higher for $\text{MnCl}_2/\text{N-CLI}$ and $\text{CoCl}_2/\text{N-CLI}$ samples. After the reaction with ozone, significant changes in the IR spectra are observed only for $\text{MnCl}_2/\text{N-CLI}$. They are due to MnO_2 formation on the clinoptilolite surface resulting in a high frequency displacement of some bands. Based on UV-vi spectroscopy results, it is reasonable to make conclusions about the coordination and valence state of a central atom in

the $\text{MeCl}_2/\text{N-CLI}$ samples under study. A location of charge transfer bands for these samples only slightly differs from that for N-CLI however the intensity of such bands increases for the $\text{MeCl}_2/\text{N-CLI}$ samples. The UV-vis spectrum of $\text{MnCl}_2/\text{N-CLI}$ changes after the reaction with ozone: the appearance of new bands of charge transfer at 363 and 354 nm and also the two-fold increase in intensity of a charge transfer band at 272 nm in comparison with those of N-CLI and $\text{MnCl}_2/\text{N-CLI}$ are the evidence of change in both the oxidation degree and the ligand environment of the central atom. Absorbance bands due to d-d transfers which are absent in the visible region of N-CLI and Mn(II)/N-CLI spectra are observed in those of Cu(II)/N-CLI and Co(II)/N-CLI . Cu(II) has been found to be in the distorted octahedral oxygen or mixed oxygen-chloride environment whereas the environment of Co(II) is pseudotetrahedral.

Keywords: clinoptilolite, 3d metals halides, IR spectra, diffuse reflectance.

REFERENCES

1. Tarasevich Ju.I. *Prirodnye sorbenty v processe ochistki vod* [Natural Sorbents in the Process of Water Purification]. Nauk. dumka, Kiev, 1981, 208 p. (in Russian).
2. Cicishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filozova L.D. *Prirodnye ceolity* [Natural Zeolites]. Himija, Moskva, 1985, 396 p. (in Russian).
3. Tarasevich Ju.I. *Poverhnostnye javleniya na dispersnykh materialah* [Surface Effects on Particulates]. Nauk. dumka, Kiev, 2011, 390 p. (in Russian).
4. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Truba A.S., Kiose T.A., Reznik L.I. Kataliticheskoe razlozhenie ozona zakreplennymi na prirodnom klinoptilolite acidokompleksami kobalt(II) [The catalytic ozone decomposition with natural clinoptilolite anchored cobalt(II) acid complexes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, no. 2, pp. 118-123 (in Russian).
5. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. Modificirovannyj hloridom manganca(II) prirodnyj klinoptilolit v reakcii razlozheniya ozona [Natural clinoptilolite modified with manganese(II) chloride in the reaction of ozone decomposition]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*, 2013, vol. 4, no. 3, pp. 297-304 (in Russian).
6. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva Je.V., Jarych A.V., Volkova V.Ja. Modificirovannye ionami medi(II) prirodnye sorbenty v reakcii nizkoteraturnogo okysleniya dioksida sery [Natural sorbents modified with copper(II) ions in the reaction of sulfur dioxide oxidation]. *Vcheni zapysky Tavrijs'kogo nacional'nogo universytetu im. V.I. Vernads'kogo. Serija „Biologija, himija“*, 2013, vol. 26 (65), no.4, pp. 345-357 (in Russian).
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Ya., Gryshhouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chem. Metals Alloys*, 2011, vol. 4, no. 3-4, pp. 213-218.
8. Cakiciogly-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, vol. 77, no. 3, pp. 47-53. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2004.08.013>.
9. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V., Ryczkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, vol. 87, no. 3, pp. 243-254. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2005.08.002>.
10. Mozgava W. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites. *J. Molec. Structure*, 2000, vol. 555, no. 2, pp. 299-304. [http://dx.doi:10.1016/S0022-2860\(00\)00613-X](http://dx.doi:10.1016/S0022-2860(00)00613-X).
11. Doula M. K., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 115-130. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(02\)00610-8](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(02)00610-8).
12. Ötke H. M., Akmeahmet-Balcioglu I. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *J. Hazard. Materials*, 2005, vol. 122, no. 3, pp. 251-258. <http://dx.doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.005>.
13. Rivera A., Rodriguez-Fuentes G., Altshuler E. Characterization and neutralizing properties of a natural zeolite/ Na_2CO_3 composite material. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, vol. 24, no. 1, pp. 51-58. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(98\)00148-6](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(98)00148-6).
14. Concepción-Rosabal B., Balmaceda-Era J., Rodríguez-Fuentes G.. Characterization of Fe^{2+} -containing natural clinoptilolite and its interaction with saccharides. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, vol. 38, no. 2-3, pp. 161-166. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(99\)00290-5](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(99)00290-5).
15. Lee K.H., Ha B.H. Characterization of mordenites treated by HCl/steam or HF. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, vol. 23, no. 3, pp. 211-219. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(98\)00118-8](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(98)00118-8).

16. Boveri M., Marquez-Alvarez C., Laborde M.A., Sastre E. Steam and acid dealumination of mordenite. Characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis. *Catal. Today*. 2006, vol. 114, no. 2-3, pp. 217-225. <http://dx.doi:10.1016/j.cattod.2006.01.012>.
17. Datka J., Gil B., Kubacka A. Heterogeneity of OH groups in H-mordenites: Effect of dehydroxylation. *Zeolites*. 1996, vol. 17, no. 5-6, pp. 428-433. [http://dx.doi:10.1016/S0144-2449\(96\)00009-7](http://dx.doi:10.1016/S0144-2449(96)00009-7).
18. Simon-Masseron A., Marques J.P., Lopez J.M., Ramoa F., Gener I., Guisnet M. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites. *Appl. Catal. A: General*, 2007, vol. 316, no. 1, pp. 75-82. <http://dx.doi:10.1016/j.apcata.2006.09.022>.
19. Hoffman P., Lobo J. A. Identification of diverse silanols on protonated ZSM-5 zeolites by means of FTIR spectroscopy. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, vol. 106, no. 2, pp. 122-128. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.035>.
20. Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Jovanovic D., Milonjic S., Janackovic D., Petrovic R. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Appl. Clay Sci.*, 2007, vol. 37, no. 1, pp. 47-57. <http://dx.doi:10.1016/j.clay.2006.11.008>.
21. Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂. *Sci. Techn. Advan. Materials*, 2007, vol. 8, no.1-2, pp. 106-109.
22. Kato M., Ikeda T., Kodaira T., Takahashi S. Synthesis of Co-substituted zeolites in the presence of cobalt complex with EDMA. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2011, vol. 142, no. 2-3, pp. 444-453. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2010.12.030>.
23. Trejda M., Ziolk M., Decyk P., Duczmal D. The radical species and impurities present in mesoporous silicas as oxidation active centres. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2009, vol. 120, no. 3, pp. 214-220. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2008.11.006>.
24. Abu-Zied B.M. Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: preparation, characterization and N₂O decomposition activity. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2011, vol. 131, no. 1-3, pp. 59-66. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2010.10.017>.
25. Concepción-Rosabal B., Rodríguez-Fuentes G., Bogdanchikova N., Bosch P., Avalos M., Lara V.H. Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2005, vol. 86, no. 1-3, pp. 249-255. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2005.07.027>.
26. Satsuma A., Sahashi Y., Shibata J., Nishi K., Satokawa S., Itabashi K., Komai S., Yoshida H., Hattori T. Stability of Pd(II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2005, vol. 81, no. 213, pp. 135-138.
27. Rakyts'ka T., Ennan A., Raskola L., Truba A., Kytaj's'ka V. Nyz'kotemperaturnyj rozklad ozonu zakriplenymy na klynoptylolyti acydokompleksamy Cu(II) [The low-temperature ozone decomposition with clinoptilolite anchored Cu(II) acido complexes]. *Visn. L'viv. un-tu. Ser. him.*, 2010, no. 51. pp. 135-140 (in Ukrainian).
28. Skopenko V.V., Savrans'kyj L.I. Koordynacijna himija [Coordination Chemistry]. Lybid', Kyi'v, 1997, 334 p. (in Ukrainian).
29. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Ju., Golub A.A. Vlijanie stroenija adsorbirovannyh na poverhnost' SiO₂ kompleksov medi(II) na ih kataliticheskiju aktivnost' v reakcii razlozhenija ozona [The influence of a structure of SiO₂ surface adsorbed copper(II) complexes on their catalytic activity in the reaction of ozone decomposition]. *Teoret. i eksperim. himija*, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 55-60 (in Russian).
30. Papp Ja., Kallo D., Mihejkin I.D. Izuchenie metodom EPR koordinacionnogo sostojanija ionov Cu²⁺ v prirodnyh klinoptilolityah [The study by EPR method of the coordination state of Cu²⁺ ions in natural clinoptilolites]. *Kinetika i kataliz*, 1972, vol. 13, no. 5, pp. 1344-1346 (in Russian).
31. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. Vlijanie sostava i stroenija kompleksov kobal'ta(II) s oksial'diminopropilajerosilami na ih kataliticheskiju aktivnost' v reakcii razlozhenija ozona [The influence of the composition and structure of complexes of cobalt(II) with oxyaldiminepropyl aerosils on their catalytic activity in the reaction of ozone decomposition]. *Teoret. i eksperim. himija*, 2011, vol. 47, no. 5, pp. 321-326 (in Russian).