

УДК 546.732:549.67

Т. Л. Ракитская¹, Л. А. Раскола¹, А. С. Труба¹, К. О. Голубчик¹,
И. В. Стоянова²

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

E-mail: tlr@onu.edu.ua

² 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, Al₂O₃, SiO₂(КСМГ)). Показано, что в системе CoCl₂-KCl/S происходит формирование преимущественно комплексов кобальта(II) октаэдрической симметрии. На носителях NaA и SiO₂ (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 Co²⁺/NaA (496 нм) < Co²⁺/NaX (508 нм) < Co²⁺/SiO₂(КСМГ) (516 нм) > Co²⁺/Al₂O₃ (547 нм) ≈ Co²⁺/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-Al₂O₃ и SiO₂.

Спектры образцов, полученных ионным обменом из раствора Co(NO₃)₂ ферритом (FER), представляют суперпозицию полос в области d-d-перехода иона Co²⁺ в октаэдрической и тетраэдрической симметрии [1, 2].

Авторы [3] детально изучали спектры образцов Co²⁺/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 Co(II)	Способ получения	ν (λ) d-d, см ⁻¹ (нм)	Сим- метрия	Лит- ра
H-FER	CoCl ₂ Co(NO ₃) ₂ Co(Ac) ₂	Ионный обмен. Сушка при комнатной температуре.	15000 (666) 17000 (588) 18000 (555)	T _d	[1]
		Прокаливание при 480 °C. Co/Al = 0,05; 0,09; 0,22; 0,25 Si/Al = 8,6	20000 (500) 22000 (454)	O _h	
FER	Co(NO ₃) ₂	Ионный обмен. Сушка при 340 °C и прокаливание при 770 °C.	15000 (666)	T _d	[2]
H-FER	Co(NO ₃) ₂	Ионный обмен. Сушка при 340 °C и прокаливание при 770 °C.	20300 (492) 22000 (454)	O _h	
H-MOR	Co(NO ₃) ₂	Ионный обмен. Прокаливание при 500 °C (12 часов). Co/Al = 0,30	14500 (690) 16800 (595) 20500 (488)	T _d	[3]
CLI	CoCl ₂	Импрегнирование. Сушка при 110 °C C _{CoCl₂} = 2,4·10 ⁻⁴ моль/г	16666 (600) – 14285 (700)	T _d	[4]
CLI	CoCl ₂ -KCl	Импрегнирование. Сушка при 110 °C C _{CoCl₂} = 2,4·10 ⁻⁴ моль/г C _{KCl} = 1,2·10 ⁻³ моль/г	14620 (684) 15128 (661) 15873 (630)	T _d	[4]
TUD-1	CoSO ₄	Синтез TUD-1 с добавлением CoSO ₄ . Сушка при 110 °C (24 часа) и прокаливали при 600 °C (10 часов)	15385 (650) 19230 (520)	T _d	[5]
TUD-1	CoSO ₄	Синтез TUD-1 с добавлением CoSO ₄ . Сушка при 110 °C (24 часа) и прокаливали при 600 °C (10 часов). Si/Al от 100 до 10	15290 (654) 19048 (525)	T _d	[6]
γ -Al ₂ O ₃	Co(NO ₃) ₂	Импрегнирование. Сушка при 110 °C (2 часа).	23529 (425) 13333 (750) пл.	O _h	[7]
		Прокаливание при 300 °C (3 часа). Co/g-Al ₂ O ₃ 9,04 мас. % Co	триплет 16666 (600)	T _d	
SiO ₂ (КСК-18)	Co(NO ₃) ₂	Импрегнирование. Сушка в воздушной среде при 70- 80 °C	19000 (526)	O _h	[8]
		Термовакuumная сушка при 20 °C	18000 (555)	O _h	
SiO ₂ (КСМГ)	CoCl ₂	Импрегнирование. Сушка при 110 °C	19600 (510) 21500 (460) пл.	O _h	[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 см^{-1} (606 нм) и полосы с центром при 21000 см^{-1} (476 нм). При $Co/Al \geq 0,3$ появляется дополнительная полоса при 20000 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 см^{-1} (480 нм) и 19763 см^{-1} (506 нм), а также при 24390 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 ₂ /Al ₂ O ₃	pHs	S _{уд} , м ² /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 ₂ O ₃	ТУ 2163-004-04610600-2003	-	5,43	195
SiO ₂ (КСМГ)	ГОСТ 3956-76	-	4,09	360

На рисунке представлены спектры отражения в видимой области образцов CoCl₂-KCl/S (S – NaX, NaA, KA, Al₂O₃, SiO₂ (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_{цел} → Co²⁺ при 220 нм является примерно такой же интенсивности, что и для носителя NaX. В видимой области отмечается полоса поглощения при 508 нм (19685 см⁻¹), которая соответствует d-d-переходу в ионе Co²⁺ в смешанном аква-лоридном поле лигандов октаэдрической симметрии. В длинноволновой области спектра слабая полоса при 673 нм (14858 см⁻¹) характеризует d-d-переход в ионе Co²⁺, находящегося в тетраэдрическом (T_d) поле лигандов, что не противоречит данным [1, 2, 7]. В спектре образца CoCl₂-KCl/NaA выявлены только перегибы на кривой поглощения при 496 нм (20161 см⁻¹) и 567 нм (17636 см⁻¹). 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.

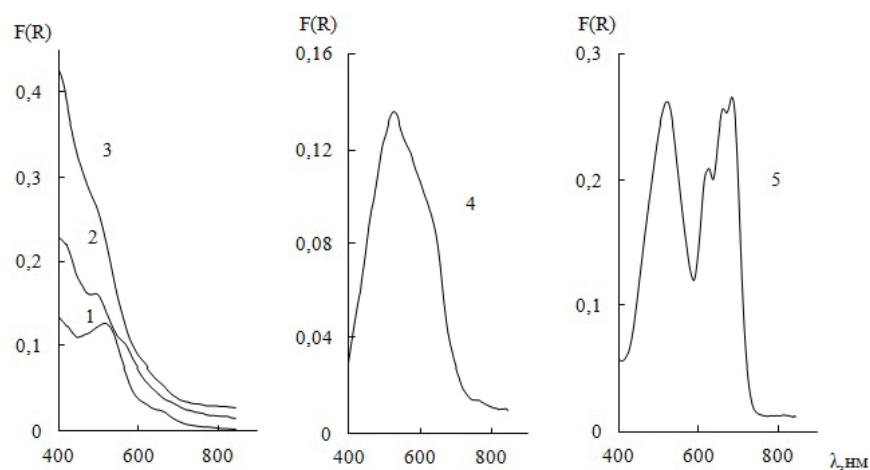


Рис. Спектры отражения в видимой области образцов CoCl₂/S; S: 1 – NaX, 2 – KA, 3 – NaA, 4 – Al₂O₃, 5 – SiO₂.

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

В том случае, когда в качестве носителя используется Al_2O_3 , в области от 400 до 700 нм наблюдается широкая полоса с максимумом при 547 нм (18281 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 см^{-1}) и триплет с четко разделенными максимумами при 619 нм (16155 см^{-1}), 653 нм (15314 см^{-1}) и 682 нм (14662 см^{-1}). Первая полоса характеризует d-d-переход в ионе 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 $\text{CoCl}_2\text{-KCl/NaX}$	43478 (230) 45454 (220)	- 19685 (508) 14858 (673)	O_h T_d
NaA $\text{CoCl}_2\text{-KCl/NaA}$	43103 (232) 43478 (230)	- 20161 (496) 17636 (567)	O_h T_d
KA $\text{CoCl}_2\text{-KCl/KA}$	43668 (229) 47846 (209) 43668 (229)	- 20833 (480) 18181 (550)	O_h
Al_2O_3 $\text{CoCl}_2\text{-KCl/Al}_2\text{O}_3$	37037 (270) 28090 (356) 45454 (220)	- - 18281 (547)	O_h
SiO_2 (КСМГ) $\text{CoCl}_2\text{-KCl/SiO}_2$	45871 (218) 46296 (216) 44052 (227)	- 19380 (516) 16155 (619) 15314 (653) 14662 (682)	O_h 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 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 Co^{2+}/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. Co²⁺ion siting in pentasil-containing zeolites II. Co²⁺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. Co²⁺ Ion Siting in Pentasil-Containing Zeolites. I. Co²⁺ 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 γ -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 Co²⁺, 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. Ракитська¹, Л. А. Раскола¹, А. С. Труба¹, К. О. Голубчик¹,
И. В. Стоянова²

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

E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Фізико-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, Al₂O₃, SiO₂ (КСМГ)). Показано, що в системі CoCl₂-KCl / S відбувається формування переважно комплексів кобальту (II) октаедричної симетрії. На носіях NaA і SiO₂ (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 Co²⁺/NaA (496 нм) < Co²⁺/NaX (508 нм) < Co²⁺/SiO₂(КСМГ) (516 нм) > Co²⁺/Al₂O₃ (547 нм) ≈ Co²⁺/KA (550 нм).

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

T. L. Rakitskaya¹, L. A. Raskola¹, A. S. Truba¹, K. O. Golubchik¹, I. V. Stoyanova²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine
E-mail: tlr@onu.edu.ua

²A.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, Al₂O₃, and SiO₂(KSMG)) has been identified by UV-vis spectroscopy. In the UV region, the intensity of the band at 220 nm characteristic of a O_{zeol} → Co²⁺ charge transfer in the case of CoCl₂-KCl/NaX is quite similar to that for the support itself. In visible region, an absorption band observed at 508 nm (19685 cm⁻¹) corresponds to d-d transition in the Co²⁺ 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⁻¹) is characteristic of a d-d transition in the Co²⁺ ion being in the tetrahedral ligand field. The spectrum of CoCl₂-KCl/NaA demonstrates only two bands of the absorption curve at 496 nm (20161 cm⁻¹) and 567 nm (17636 cm⁻¹) characteristic of d-d transitions in the Co²⁺ ion in the octahedral ligand field and in the Co²⁺ ion with the tetrahedral symmetry, respectively. A band at 480 nm (20833 cm⁻¹) and a band at 550 nm (18181 cm⁻¹) observed for CoCl₂-KCl/KA can be attributed to a d-d transition in the Co²⁺ ion being in the octahedral ligand surrounding. If Al₂O₃ finds its use as a support, a wide band extending from 400 to 700 nm with its maximum at 547 nm (18281 cm⁻¹) also may be assigned to a d-d transition in the Co²⁺ ion being in the octahedral surrounding. Besides a comparatively intense band at 516 nm (19380 cm⁻¹), the spectrum of CoCl₂-KCl/SiO₂ (KSMG) shows a triplet with well-separated maximums at 619 nm (16155 cm⁻¹), 653 nm (15314 cm⁻¹), and 682 nm (14662 cm⁻¹). The first band is characteristic of a d-d transition in the Co²⁺ 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 Co²⁺ 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: Co²⁺/NaA(496 nm) < Co²⁺/NaX (508 nm) < Co²⁺/SiO₂ (KSMG) (516 nm) > Co²⁺/Al₂O₃ (547 nm) ≈ Co²⁺/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. *Co²⁺ ion siting in pentasil-containing zeolites II. Co²⁺ 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. *Co²⁺ Ion Siting in Pentasil-Containing Zeolites. I. Co²⁺ 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 modifirovannogo 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 γ -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)