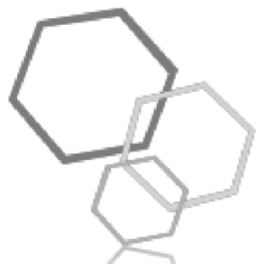


pISSN 2306-871X (Print)

ISSN 2313-4984 (Online)

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE



JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Scientific journal

Volume 26, Issue 2, 2018

Published semiannually

Published since 1993

Dnipro
Oles Honchar Dnipro National University

Founder:
Oles Honchar Dnipro National University

Issue considered and recommended for publication by the decision of Academic Council of Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, protocol № 6 from 21.12.2017.

The journal publishes new research papers in the field of applied and theoretical chemistry dedicated to the synthesis of organic compounds, formation of polymeric compositions, analysis of different objects, development of technologies for producing plating, studying the mechanisms of chemical reactions, investigation of coordination compounds and some aspects of the history of science.

For professors, lecturers, researchers, post-graduate and graduate students of chemistry and chemical technology.

EDITOR-IN-CHIEF Professor **S. I. Okovytyy** DSc (Chem.)
EXECUTIVE SECRETARY **K. A. Plyasovskaya**, PhD (Chem.)

EDITORIAL BOARD MEMBERS (UKRAINE):

Prof. V. F. Vargalyuk, DSc (Chem.); Prof. A. B. Vishnikin, DSc (Chem.); Prof. O. V. Harchenko, DSc (Chem.); Prof. O. B. Velichenko, DSc (Chem.); Prof. V. K. Lukashev, DSc (Chem. Tech.), Prof. O. V. Chervakov, DSc (Chem. Tech.); Prof. K.M. Sukhyy, DSc (Chem. Tech.); Prof. Y. A. Vashchenko, DSc (Chem. Tech.); Doc. I. M. Tarabara, PhD (Chem.); Doc. K. Y. Varlan, PhD (Chem. Tech.); Prof. E. A. Sporyagin, DSc (Chem. Tech.); Prof. V. I. Ovcharov, DSc (Chem. Tech.); Doc. N. V. Kondratyuk, PhD (Food tech.); L. O. Ivanitsa, PhD (Chem.)

FOREIGN MEMBERS OF EDITORIAL BOARD:

Prof. **J. Leszczynski** (Jackson State University, USA); Prof. **R. Paton** (University of Oxford, UK); Dr. **O. Zhurakovskiy** (University of Bristol, UK); Prof. **L. Gorb** (Jackson State University, USA); Prof. **L. Ye** (Lund University, Sweden); Prof. **J. A. Torres** (University of Granada, Spain); Dr. **O. Isaev** (University of North Carolina at Chapel Hill, USA); Dr. **Y. Pauku** (University of Minnesota, USA); Dr. **A. Arbuznikov** (Technical University of Berlin, Federal Republic of Germany); Prof. **B. Rasulev** (North Dakota State University, USA)

Certificate of Registration
KB № 23401-13241ПП from 24.05.2018

Publisher Oles Honchar Dnipro National University
Address of founder 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine
tel.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com
Journal site <http://chemistry.dnu.dp.ua>

Journal Title:

JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Volume 26, Issue 2, 2018

TABLE OF CONTENTS

Electrochemistry

1 The mechanism of electrooxidation of Mn^{2+} ions

V. Poltavets, V. Vargalyuk, V. Seredyuk, L. Shevchenko

Organic Chemistry

12 The quantum-chemical investigation of heterocyclization mechanism for oligomeric product of epichlorohydrin aminolysis: epoxide or the dioxane?

Andrey V. Tokar, Halyna O. Petrushyna

Chemical Technology

20 Interaction of the lanthana, yttria with samaria at temperature 1500 °C

Olga. V. Chudinovych, Elena R. Andrievskaya, Janna D. Bogatyryova, Oleksandr I. Bukov

31 Raman scattering in glassy $Li_2B_4O_7$

Pavlo P. Puga, Pavlo S. Danyliuk, Galina V. Rizak, Aleksandr I. Gomonai, Ivan M. Rizak, Vasyly M. Rizak, Galina D. Puga, Lenka Kvetkova, Nikolay N. Birov, Ivan I. Chychura, Vladimir N. Zhiharev

Analytical Chemistry

39 Study of native extracts from raw lupin yellow and alfalfa yellow (like-sickle or romanian) by chromat mass spectrometry

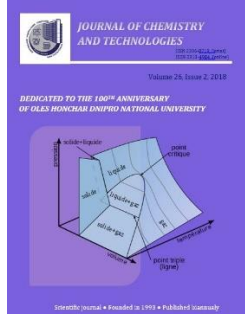
Olena V. Grechana, Anatoly G. Serbin



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2306-871X (Print), ISSN 2313-4984 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.635

THE MECHANISM OF ELECTROOXIDATION OF Mn^{2+} IONS

Veronyka V. Poltavets, Viktor F. Vargalyuk, Volodymyr A. Seredyuk, Ludmila V. Shevchenko

Oles Honchar Dnipro National University

Gagarina ave., 72, Dnipro, Ukraine, 49000

Received 30 July 2018; revised 4 August 2018; accepted 16 August 2018

Abstract

In this work the mechanisms of electrooxidation of Mn^{2+} to MnO_2 were investigated in perchlorate, sulphate and acetate solutions. Density functional theory (DFT), as a quantum modeling method, was used for identification of red-ox potentials of one-electron oxidation of the aquacomplexes $[Mn^{2+}(H_2O)_6]$, $[Mn^{2+}(H_2O)_5(SO_4^{2-})]$. The calculated values were significantly higher than the measured potentials of the initial stages of complexes oxidation on Pt electrode. The thermodynamical possibilities of formation of oxocomplexes and the kinetic measurements were analyzed. Based on this data it has been found that in perchlorate and sulphate solutions (pH 4) Mn^{2+} -iones were oxidized due to the interaction with adsorbed $\bullet OH$ -radicals, produced by the water-splitting reaction. For strongly acid sulphate solutions (pH 1) it was observed the convergence of values of the potential of water-splitting reaction (1,2 V) and the potential of oxidation of $[Mn^{2+}(H_2O)_5(HSO_4^-)]$ complex (1,13V). This points to simultaneous implementation of two reaction paths: the direct electrooxidation of Mn^{2+} -iones and the oxidation due to the interaction with $\bullet OH$ -radicals. The calculated value of potential of electrooxidation of monoacetate aquacomplex of Mn^{2+} -iones is notably low (0,66 V). This poin to the only electrooxidation path of the reaction. The calculated data have been confirmed by the kinetic measurements. The particles $[Mn^{3+}(H_2O)_5(Ac^-)]$ rapidly disproportionate to MnO_2 and $[Mn^{2+}(H_2O)_5(Ac^-)]$ due to the features of carboxyl group.

Keywords: quantum modeling method; electrooxidation; aquacomplexes of Mn^{2+} -iones; manganese dioxide.

МЕХАНІЗМ ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ Mn^{2+} ІОНІВ

Вероніка В. Полтавець, Віктор Ф. Варгалюк, Володимир О. Середюк, Людмила В. Шевченко

Дніпровський національний університет ім. О. Гончара

Пр. Гагаріна 72, м Дніпро, Україна, 49000

Анотація

Квантово-хімічний аналіз реакцій окиснення гексааквакомплексів Mn^{2+} і їх деяких монозаміщених форм показав, що стандартні окислювально-відновні потенціали одноелектронного окиснення $[Mn^{2+}(H_2O)_6]$, $[Mn^{2+}(H_2O)_5(SO_4^{2-})]$ істотно перевищують зареєстровані потенціали початку анодного окиснення цих комплексів на платиновому електроді. Тому в перхлоратних і сульфатних розчинах при pH 4 окиснення Mn^{2+} здійснюється хімічно продуктами електроокиснення води, переважно $\bullet OH$ -радикалами, що підтверджено кінетичними вимірами. У кислих сульфатних розчинах (pH 1) з огляду на зближення потенціалів електроокиснення води (1,2 В) і комплексу $[Mn^{2+}(H_2O)_5(HSO_4^-)]$ (1,13 В) анодна реакція включає два маршрути: пряме електроокиснення Mn^{2+} -іонів і їх окиснення $\bullet OH$ -радикалами. На відміну від цього, моноацетатні аквакомплекс Mn^{2+} , маючи аномально низький окислювально-відновний потенціал ($\varphi^0 = 0,66$ В), окислюються тільки електрохімічним шляхом при $\varphi = 0,8 \div 1,0$ В, (до початку розкладання води). Утворені частки $[Mn^{3+}(H_2O)_5(Ac^-)]$ швидко диспропорціонують до MnO_2 завдяки мостикову зв'язуванню біядерного комплексу ацетат-іоном.

Ключові слова: квантово-хімічний аналіз; електроокиснення; аквакомплекс Mn^{2+} -іонів; манган(IV) оксид.

*Corresponding author: tel.: 0986425835; e-mail: verapolt@yahoo.com

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/0817260201

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ Mn^{2+} ИОНОВ

Вероника В. Полтавец, Виктор Ф. Варгалюк, Владимир А. Середюк, Людмила В. Шевченко

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара

Пр. Гагарина 72, г. Дніпро, Украина, 49000

Аннотация

Квантово-химический анализ реакций окисления гексааквакомплексов Mn^{2+} и их некоторых монозамещенных форм показал, что стандартные окислительно-восстановительные потенциалы одноэлектронного окисления $[Mn^{2+}(H_2O)_6]$, $[Mn^{2+}(H_2O)_5(SO_4^{2-})]$ существенно превышают регистрируемые потенциалы начала анодного окисления этих комплексов на платиновом электроде. Поэтому в перхлоратных и сульфатных растворах при pH 4 окисление Mn^{2+} осуществляется химически продуктами электроокисления воды, преимущественно $\bullet OH$ -радикалами, что подтверждено кинетическими измерениями. В кислых сульфатных растворах (pH 1) ввиду сближения потенциалов электроокисления воды (1,2 В) и комплекса $[Mn^{2+}(H_2O)_5(HSO_4^-)]$ (1,13 В) анодная реакция включает два маршрута: прямое электроокисление Mn^{2+} -ионов и их окисление $\bullet OH$ -радикалами. В отличие от этого, моноацетатные аквакомплексы Mn^{2+} , обладая аномально низким окислительно-восстановительным потенциалом ($\varphi^0 = 0,66$ В), окисляются только электрохимически при $\varphi = 0,8 \div 1,0$ В, (до начала разложения воды). Образующиеся частицы $[Mn^{4+}(H_2O)_5(Ac^-)]$ быстро диспропорционируют до MnO_2 благодаря мостиковому связыванию биядерного комплекса ацетат-ионом.

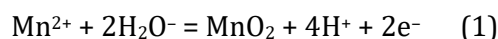
Ключевые слова: квантово-химический анализ; электроокисление; аквакомплексы Mn^{2+} -ионов; марганец (IV) оксид.

Введение

Диоксид марганца давно и успешно используется в разнообразных системах благодаря совокупности уникальных свойств [1–14]. Уже несколько десятилетий он является одним из самых популярных деполяризаторов в гальванических элементах, также известен в качестве катализатора и окислителя в ряде органических синтезов. За последние годы диоксид марганца значительно расширил область применения, становясь одним из самых перспективных материалов для электродов в суперконденсаторах, топливных элементах, биосенсорах, а также в качестве нового типа катализаторов.

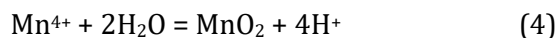
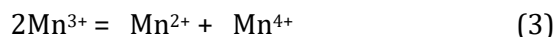
Среди способов его получения следует особо выделить анодное осаждение MnO_2 из раствора солей Mn^{2+} [15–18]. Несомненным достоинством данного метода является возможность выделения тонких компактных пленок с регулируемым составом на любой токопроводящей поверхности.

В общем виде процесс электроосаждения MnO_2 описывается внешне простой реакцией:

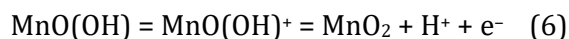


Было предпринято много попыток установить механизм электроокисления катионов Mn^{2+} . Ряд авторов [19; 20]

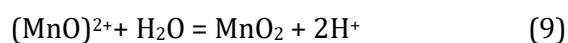
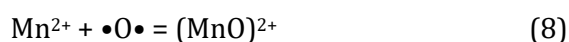
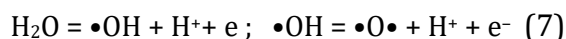
придерживается мнения, что происходит одноэлектронное окисление на аноде Mn^{2+} -ионов с последующим диспропорционированием Mn^{3+} -ионов и гидролизом Mn^{4+} (механизм I):



Другая группа исследователей считает [20; 21], что гидролизует катион Mn^{3+} , после чего образовавшийся продукт доокисляется на аноде до MnO_2 (механизм II):

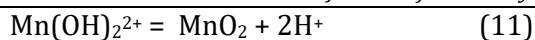


Учитывая то, что электроокисление катионов Mn^{2+} происходит в области потенциалов электроокисления воды, высказывалось также мнение [22] об осуществлении реакции (1) путем окисления ионов Mn^{2+} радикалами $\bullet O\bullet$ (механизм IIIa):



или $\bullet OH$ (механизм IIIб):





Как показывает анализ литературных источников на основании имеющихся экспериментальных данных, трудно, если вообще возможно, прийти к однозначному мнению о реальном маршруте реакции (1).

Мы сочли целесообразным провести квантово-химическое моделирование вероятных маршрутов окисления катионов Mn^{2+} и, сопоставив полученные данные с кинетическими измерениями, оценить предпочтительность одного из обсуждаемых механизмов (I) – (III).

В качестве базового объекта исследования был выбран гексааквакомплекс $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$. Рассматривались также его монозамещенные формы $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$, $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$ и $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$, которые отражают состав преобладающих форм реагента в типичных электролитах анодного осаждения MnO_2 – сульфатных и ацетатных.

Методика эксперимента

Кинетические исследования

Электрохимические измерения проводили в стеклянной термостатированной трех-электродной ячейке. Для ускорения процессов гидролиза оксокатионов MnO^{2+} и дегидратации продуктов гидролиза $\text{MnO}(\text{OH})_2$ до кристаллической формы MnO_2 температуру поддерживали на уровне 40°C . Рабочим и вспомогательным электродами были платиновые пластины. Площадь рабочего электрода составляла $0,14 \text{ см}^2$.

Рабочий электрод перед измерениями обрабатывали смесью концентрированной серной кислоты с перекисью водорода (2:1) в течении 2 минут, затем тщательно промывали бидистиллированной водой. Потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода, однако все величины потенциалов в статье приведены относительно стандартного водородного электрода. В качестве поляризующей системы использовали потенциостат ПИ-50-1 (Беларусь) с программатором ПР-8.

Результаты измерения потенциала и тока через USB-осциллограф передавались на компьютер для обработки данных.

Электролиты готовили на дистиллированной воде из реактивов квалификации «о.с.ч.». В работе использовали следующие рабочие растворы: 1М NaClO_4 , 0,5 М Na_2SO_4 , 1М NaAc , содержащие соли $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$, MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ (область концентраций $0,01 \div 0,1\text{M}$). Соли $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ готовили путем растворения навески электролитического марганца в перхлоратной кислоте. Кислотность конечного раствора контролировали pH-метром pH-150 МИ. В перхлоратных и сульфатных растворах pH доводили до заданного значения добавлением по каплям раствора соответствующей кислоты (0,1М). Уксуснокислый электролит с pH5 получали путем добавления к 100мл раствора карбоната натрия (1М) 2 мл. ледяной уксусной кислоты.

Квантово-химические расчеты

Квантово-химическое моделирование проводили при помощи неэмпирических методов программы Win GAMESS. Кластерные системы рассчитывали с помощью неограниченного по спине метода Хартри-Фока. Центральный атом металла описывали базисом 6-31G**, атомы лигандов – базисом 6-311G. Использовали гибридный B3LYP-метод теории функциональной плотности, который включал пять функционалов: обменные функционалы Becke, Slater и Хартри-Фока, а также LYP и VWN5 корреляционные функционалы. В процессе моделирования оптимизировали исследуемые ионы в окружении первой сольватной оболочки и рассчитывали энергии оптимизированных комплексов. Потом энергии уточнялись с учетом сольватации при помощи модели поляризационного континуума.

Было показано, что использование DFT-теории, в частности гибридного потенциала B3LYP, значительно улучшает сходимость результатов. Использование же более тяжелого полноэлектронного базиса 6-31G для центрального атома в сравнении с базисом на основе ECP значительно ухудшает корреляционную сходимость результатов. При сравнении последних между собой, более точные результаты получались при использовании для центрального атома базиса CRENBL ECP. Эти данные были использованы нами при разработке алгоритма квантово-химических расчетов [23].

Так как сравнивать электронные энергии разных структур имеет смысл только при одинаковом содержании в них каждого типа атомов, при расчете энергии комплексов с разной геометрией первой гидратной оболочки нами рассматривались кластерные системы состава $[\text{Mn}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n]_x\text{H}_2\text{O}$ при условии, что $(n+x) = \text{const}$. В данной структуре n молекул воды непосредственно связаны с центральным атомом аквакомплекса, а остальные x молекул воды находятся на некотором расстоянии, что исключает их химическое взаимодействие с ионами металла. Наиболее энергетически выгодной считалась структура кластера с наименьшей суммой энергий аквакомплекса металла $[\text{Mn}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n]$ и энергий x молекул воды, перемещенных во внешнюю сферу.

В координационной химии принято указывать суммарный заряд комплексной частицы, однако при рассмотрении многоэлектронных окислительно-восстановительных реакций такой подход затрудняет восприятие природы структурных элементов комплекса. Например, формально записанная частица $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ может представлять собой как аквакомплекс, в котором Mn^{2+} -ион соединен с ОН-радикалом, так и комплекс на основе Mn^{3+} -иона, который гидролизует по первой ступени. Поэтому нам представлялось более наглядным указывать при написании формулы комплекса степени окисления всех составляющих его частиц: $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\bullet\text{OH})]$ и $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}^-)]$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты квантово-химических расчетов энергетики кластеров $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-x}]\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_{n-x}]\text{H}_2\text{O}$ для $n=6$.

Наблюдаемое значительное увеличение энергии пентааквакомплексов по сравнению с гексааквакомплексами для обеих степеней окисления ионов марганца (ΔE при переходе от $n-x=6$ к $n-x=5$ для $z=+2$ равно 33,08 кДж/моль, и для $z=+3$ равно 74,30 кДж/моль) позволяет конкретизировать состав реагирующих частиц в процессе электроокисления катионов Mn^{2+} в водных растворах при отсутствии комплексообразования с другими компонентами электролита:

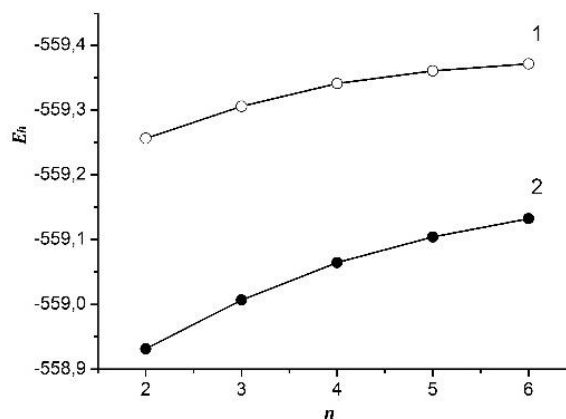
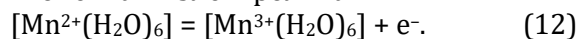


Fig. 1. Diagram of the dependence of energy $[\text{Mn}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ clusters on coordination number of Mn^{2+} (1) and Mn^{3+} (2) ions

Рис. 1. Диаграмма зависимости энергии кластеров $[\text{Mn}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ от координационного числа ионов Mn^{2+} (1) и Mn^{3+} (2)

В таблицу 1 сведены данные о распределении электронной плотности между структурными элементами аквакомплексов марганца, а также межъядерные расстояния центральный атом – донорный атом лиганда (Mn-L).

Как видно из таблицы 1, окисление Mn^{2+} до Mn^{3+} в составе гексааквакомплекса приводит к резкому возрастанию положительного заряда на молекулах воды внутренней координационной сферы: с +0,273 до +0,808. Соответственно упрочняется связь Mn-O (ее длина уменьшается с 2,155Å до 1,971Å) и растягивается связь O-H. Произошедшие изменения указывают на очень большую склонность к гидролизу частиц $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$, чего в принципе и следовало ожидать, исходя из известных сведений о свойствах солей трехвалентного марганца [24].

Картина принципиально не меняется при замещении одной молекулы воды в гексааквакомплексе Mn^{2+} на сульфат-анион. Изъятие электрона из комплекса $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$ приводит к окислению центрального атома до состояния Mn^{3+} , так как заряд Mn^{2+} -иона изменяется с +1,652 до 2,015.

The distribution of charges in the complex structures of manganese aquacomplexes and the bond length between the central atom and the donor atom of the ligands

Таблица 1

Распределение электронной плотности на структурных элементах аквакомплексов марганца и межъядерные расстояния

№	complex	the charge of central atom, q(Mn)	the charge of water molecule, $\Sigma q(\text{H}_2\text{O})_i$	the charge of substitutional ligands, q(L)	Bond length Mn - L, l (Mn-L), Å
1	$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	1,727	0,273	–	–
2	$[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	2,193	0,808		
3	$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	1,652	0,182	-1,816	2,149
4	$[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	2,015	0,454	-1,469	1,84
5	$[\text{Mn}^{4+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	2,106	0,597	-0,703	1,89
6	$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$	1,675	0,247	-0,922	2,22
7	$[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$	2,083	0,570	-0,653	1,88
8	$[\text{Mn}^{4+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$	2,190	0,793	0,017	2,166
9	$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-]$	1,601	0,191	-0,733	2,111
10	$[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-]$	2,018	0,347	-0,437	1,841
11	$[\text{Mn}^{4+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-]$	2,694	0,271	+0,037	2,084
12	$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]$	1,614	0,399	-0,014	2,556
13	$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]$	1,937	0,445	-0,362	1,800

Мало меняется и длина связи О-Н в молекулах воды. Отсюда следует, что образующийся в процессе окисления комплекс $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$ в слабых кислотах и, тем более, в сильноокислых растворах будет в меньшей степени подвержен гидролизу по сравнению с однородными аквакомплексами.

Сходным образом осуществляется и окисление моноацетатного аквакомплекса Mn^{2+} . Так, центральный атом в образующейся частице $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$ приобретает заряд +2,018, который незначительно отличается от заряда ионов Mn^{3+} в комплексе $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$, равном +2,193. Аналогичная картина наблюдается и при окислении $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$. В комплексе $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$ катион марганца имеет заряд, равный +2,083. При этом заряд молекул воды в нем мало отличается от соответствующей величины для моносulfатного комплекса Mn^{3+} : 0,570 и 0,454. В комплексах $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$ рост q(Mn) также приводит к увеличению положительного заряда на молекулах воды внутренней координационной сферы с +0,191 до +0,347 и, как следствие, – к появлению склонных к гидролизу частиц $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$. Обращает на себя внимание тот факт, что в процессе окисления частицы $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$ снижение заряда у ацетат-иона с -0,733 до -0,437 не вызывает ослабления связи Mn-L, а

наоборот, упрочняет ее: расстояние от донорного атома кислорода карбоксильной группы до центрального атома при переходе от Mn^{2+} к Mn^{3+} в ацетатном комплексе уменьшается с 2,111 Å до 1,841 Å. Аналогичная картина наблюдается и в сульфоаqua-комплексах: уменьшение заряда сульфат-ионов в процессе окисления комплексов $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$ и $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$ сопровождается уменьшением длины связи (Mn-L). Очевидно, что определяющим фактором во влиянии на энергетику связи Mn-L является заряд центрального атома.

Следующей группой комплексов марганца, которые мы рассматривали, были продукты окисления частиц $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ атомарным кислородом и гидроксил-радикалами. Сопоставление их параметров, приведенных в табл.1, указывает на существенно большую окислительную способность $\bullet\text{OH}$ -радикалов по сравнению $\bullet\text{O}\bullet$ -бирадикалом. Признаков окислительного воздействия атомарного кислорода на Mn^{2+} -ион в составе аква-комплекса нет. Даже наоборот, при замещении молекулы воды в гексааqua-комплексе Mn^{2+} на атом $\bullet\text{O}\bullet$ заряд центрального атома уменьшается с +1,727 до +1,614. Сам же атом $\bullet\text{O}\bullet$ приобретает заряд всего -0,014. Это, а также заметно большее межъядерное расстояние Mn-O (2,556 Å) указывают на очень

слабое взаимодействие катионов Mn^{2+} с атомарным кислородом.

В противоположность атомарному кислороду, $\bullet OH$ -радикалы прочно связываются с центральным атомом в комплексах $[Mn^{2+}(H_2O)_5(OH)]$, о чем свидетельствует малая длина связи $Mn^{2+}-OH$, равная 1,800 Å. Они реально повышают степень окисления ионов Mn^{2+} , так как заряд последних увеличивается до +1,937.

Полученные результаты указывают на то, что склонность к гидролизу у частиц $[Mn^{2+}(H_2O)_5(OH)]$ должна быть близкой к частицам $[Mn^{3+}(H_2O)_5Ac^-]$, поскольку в гидроксоаквакомплексах заряд на молекулах воды равен +0,445, а в ацетоаквакомплексах он равен +0,347. По этому параметру гидроксоаквакомплексы и оксоаквакомплексы также близки между собой: $\Sigma q(H_2O)$ в частицах $[Mn^{2+}(H_2O)_5O]$ равен +0,399.

Для проверки правильности высказанных суждений были проведены кинетические исследования анодного окисления Mn^{2+} -ионов в перхлоратных, сульфатных и ацетатных растворах.

На рис. 2 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, измеренные на платиновом электроде в перхлоратном, сульфатном и ацетатном растворах.

Обращает на себя внимание полуторакратное возрастание тока пика на i_E -кривой анодного окисления ацетатных комплексов относительно сульфоаква- и однородных аквакомплексов. Можно предположить, что при замещении молекулы воды в комплексах $[Mn^{2+}(H_2O)_6]$ ацетат-ионами проявляется действие двух факторов, приводящих к изменению эффективного радиуса частицы. С одной стороны, это уменьшение заряда комплекса, а с другой – появление в наружной части внутренней координационной сферы гидрофобной метильной группы. Как следствие – уменьшается объем гидратной оболочки, что приводит к закономерному увеличению коэффициента диффузии. В то же время, наблюдаемый эффект увеличения тока пика в ацетатных растворах может быть связан и с проявлением механизма электроокисления Mn^{2+} , включающего стадию

диспропорционирования продуктов реакции – комплексов Mn^{3+} .

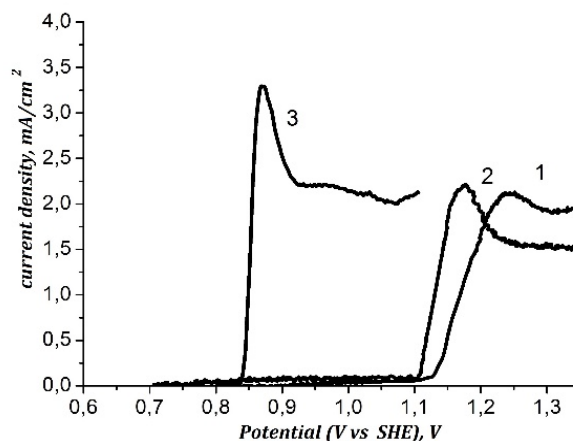


Fig. 2. Voltammograms ($V=0,02$ V/s) of electrooxidation of Mn^{2+} (0,01M) in (1) - 1M $NaClO_4$, pH 4; (2) - 0,5M Na_2SO_4 , pH 4; (3) - 1M $NaAc$, pH 5

Рис. 2. Хроновольтамперограммы ($V=0,02$ В/с) электроокисления Mn^{2+} (0,01М) в (1) - 1М $NaClO_4$, pH 4; (2) - 0,5М Na_2SO_4 , pH 4; (3) - 1М $NaAc$, pH 5

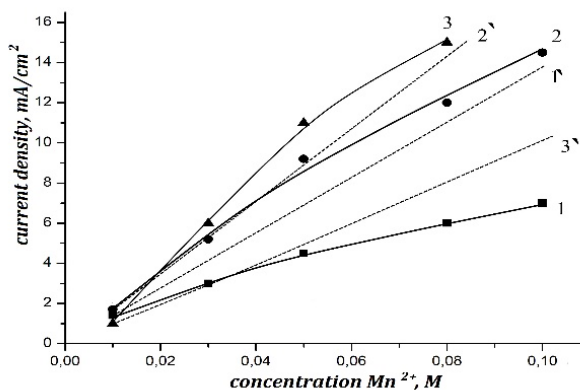


Fig. 3. Dependence of current peaks on concentration of Mn^{2+} -ions in (1) - perchlorate solution ($V=0,01$ V/s); (2) - perchlorate solution ($V=0,05$ V/s); (3) - acetate solution ($V=0,05$ V/s); (1'), (2'), (3') - relevant theoretical functions

Рис. 3. Зависимости тока пика от концентрации ионов марганца в растворе (1) – перхлоратный ($V = 0,01$ В/с); (2) – перхлоратный ($V = 0,05$ В/с); (3) – ацетатный ($V = 0,05$ В/с); (1'), (2'), (3') – соответствующие теоретические функции

На рис. 3 представлены зависимости тока пика от концентрации ионов марганца в растворе. В соответствии с существующими кинетическими уравнениями, данные зависимости для реакции (1) должны быть линейными. В частности, если медленной

стадий электрохимического процесса является линейная полубесконечная диффузия реагента, справедливо следующее соотношение [25]:

$$i_p = 3,67 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} V^{1/2} C^0. \quad (13)$$

Здесь: i_p – плотность тока пика, n – число электронов, обмениваемых в элементарном процессе, D – коэффициент диффузии деполяризатора, V – скорость развертки потенциала, C^0 – концентрация деполяризатора в объеме раствора.

Как видно из рис. 3, в перхлоратных растворах $i_p, C(\text{Mn}^{2+})$ -зависимость нелинейна. Ее отклонение от теоретической функции, определяемой уравнением (13), тем больше, чем меньше скорость сканирования потенциала и чем больше концентрация ионов марганца. Учитывая результаты квантово-

химического анализа, логично прийти к выводу, что одноэлектронное окисление однородных аквакомплексов $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ сопровождается активными гидролизом продукта до такой нерастворимой формы, которая, блокируя электрод, вызывает уменьшение анодного тока. С другой стороны, сопоставление величин стандартных потенциалов прямого электроокисления исследуемых комплексов, приведенных в таблице 2, с величинами пиковых потенциалов на i, E -кривых, регистрируемых в соответствующих растворах, показывает, что этот ток лишь в случае ацетатного электролита может отвечать реакции

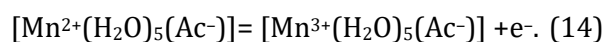


Table 2

Red-ox potentials of one-electron oxidation of manganese aquacomplexes

Таблица 2

Окислительно-восстановительные потенциалы электронных переходов в аквакомплексах марганца

reaction	ΔE_e , kJ/mol	φ^0 (V vs SHE), V
$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6] - e^- = [\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	626,889	1,56
$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})] - e^- = [\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	606,007	1,37
$[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})] - e^- = [\text{Mn}^{4+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	702,408	2,24
$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)] - e^- = [\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$	578,844	1,13
$[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)] - e^- = [\text{Mn}^{4+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$	795,786	3,08
$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-] - e^- = [\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-]$	526,320	0,66
$[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-] - e^- = [\text{Mn}^{4+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-]$	690,049	2,13

В перхлоратных и сульфатных растворах электроокислению однородных аквакомплексов и сульфоаквакомплексов Mn^{2+} отвечают потенциалы +1,56 В и +1,37 В соответственно. Это существенно больше, чем регистрируемые на i, E -кривых подъемы тока при 1,15 В (перхлоратный раствор) и 1,10 В (сульфатный раствор).

Поскольку указанные потенциалы сопоставимы с началом окисления воды

($\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0$ при pH 4 равен 1,0 В), логично прийти к выводу, что в перхлоратном и сульфатном растворах процесс окисления Mn^{2+} осуществляется продуктами электроокисления воды, прежде всего – $\bullet\text{OH}$ -радикалами. Так как скорость данной реакции зависит не только от концентрации Mn^{2+} -ионов, но и от поверхностной концентрации $\bullet\text{OH}$ -радикалов, то в растворах с большим содержанием ионов марганца недостаток окислителя при малых

анодных поляризациях становится ограничивающим фактором. Как следствие, $i_p, C(\text{Mn}^{2+})$ -зависимость имеет нелинейный, депрессивный характер (рис. 3).

На химическую природу процесса окисления Mn^{2+} -ионов в отмеченной области потенциалов указывает и величина углового коэффициента $\lg i_p, \lg V$ -зависимости (рис. 4), равная в перхлоратном растворе 0,14. Это существенно меньше 0,5, отвечающей диффузионному контролю.

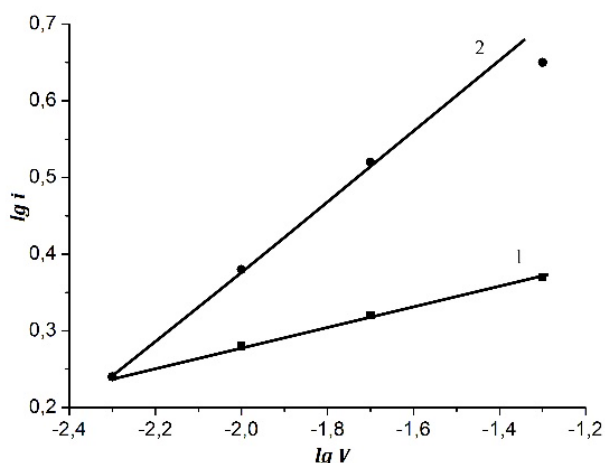


Fig. 4. Dependence of current peaks on sweep rate of potential in logarithmic coordinates: (1) – 0,01M $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$; (2) – 0,01M $\text{Mn}(\text{Ac})_2$

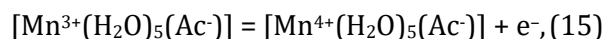
Рис. 4. Зависимость тока пика от скорости развертки потенциала в логарифмических координатах в (1) – 0,01M $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$; (2) – 0,01M $\text{Mn}(\text{Ac})_2$

Следует отметить, что стандартный потенциал одноэлектронного окисления комплексов $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$ уменьшается до 1,13 В и становится близким к потенциалу окисления воды (1,2 В). Таким образом, в кислых сульфатных растворах становится возможным одновременное параллельное протекание двух процессов: одноэлектронного прямого окисления Mn^{2+} -ионов и их окисления $\bullet\text{OH}$ -радикалами.

В отличие от сульфатного и перхлоратного растворов, в ацетатном растворе угловой коэффициент $\lg i_p, \lg V$ -зависимости равен 0,46, чего и следовало ожидать, исходя из электрохимической природы данного анодного процесса. В тоже время, как отмечалось выше,

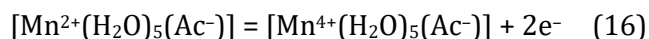
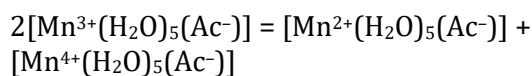
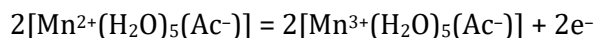
электроокисление ацетатных комплексов марганца сопровождается экзальтацией пиков на i, E -кривых. Как видно из рис. 3, возрастание тока при увеличении концентрации в растворе Mn^{2+} -ионов существенно опережает теоретические величины, найденные с использованием уравнения (13). Исходя из общих представлений о свойствах соединений Mn^{3+} , нетрудно предположить, что наблюдаемое явление обусловлено диспропорционированием продуктов анодной реакции – комплексов $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$. Очевидно, ацетат-ион способен, проявляя бидентатность, связывать комплексы $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$ между собой, обеспечивая тем самым возможность перераспределения заряда в биядерной структуре, завершающееся образованием термодинамически стабильных форм Mn^{2+} и Mn^{4+} .

Кинетику диспропорционирования продукта одноэлектронной реакции в рамках хроновольтамперометрического метода можно оценить по соотношению $(i_p)_{\text{эксн}} / (i_p)_{k \rightarrow 0} = \lambda$ и графику зависимости λ от k [23]. Найденная нами величина $\lambda = 1,75$ оказалась близкой к теоретически максимально возможной ($\lambda_{\text{max}} = 2,24$ для $k \rightarrow \infty$). Это свидетельствует о том, что кинетические возможности реакции диспропорционирования ацетатных комплексов Mn^{3+} очень высоки. Поэтому, несмотря на очень большое значение стандартного потенциала реакции

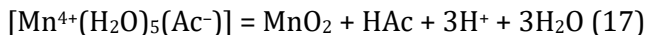


равное 2,13 В (табл. 2), которое исключает прямое электроокисление комплексов Mn^{3+} при достаточно низкой анодной поляризации электрода (0,8 В), в ацетатном электролите становится возможным осаждение MnO_2 .

Данная анодная реакция формально выглядит как двухэлектронное окисление комплексов $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$:



Продукт реакции очень быстро гидролизует с образованием компактного кристаллического осадка MnO_2 :



Полученные результаты указывают на большую технологическую перспективность ацетатных растворов для анодного осаждения MnO_2 . В них электролиз можно осуществлять при низких анодных поляризациях, исключая параллельное выделение кислорода за счет электроокисления воды. Отсутствие газовой выделения, а также плохо контролируемого химического окисления катионов Mn^{2+} радикалами $\bullet\text{OH}$ оказывают определяющее влияние на качество выделяемого осадка.

Выводы

Состав внутренней координационной сферы аквакомплексов марганца, величина электродного потенциала и кислотность раствора оказывают определяющее влияние на механизм электроокисления Mn^{2+} -ионов.

В зависимости от конкретного сочетания указанных параметров, реализуется тот или иной из описанных в литературе маршрутов реакции.

В перхлоратных и сульфатных растворах при pH 4 наблюдаемое в области потенциалов 1,1 ÷ 1,4 В «электроокисление» катионов Mn^{2+} является химическим по природе окислением $\bullet\text{OH}$ -радикалами, поскольку стандартные потенциалы электроокисления комплексов $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ и $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$, равные соответственно 1,56 В и 1,37 В, превышают потенциал электроокисления воды (1,0 В при pH 4).

В достаточно кислой среде (pH 1) в сульфатном растворе из-за сближения потенциалов электроокисления воды и комплекса $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$, равного 1,13 В, становится возможным параллельное химическое ($\bullet\text{OH}$ -радикалами) и электрохимическое окисление Mn^{2+} -ионов.

В ацетатном электролите ввиду резкого уменьшения окислительно-восстановительного потенциала (до 0,66 В) в широком интервале анодной поляризации реализуется только прямое электроокисление частиц $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$.

Поскольку потенциалы электроокисления Mn^{3+} в составе всех рассмотренных комплексных форм превышает 2 В, то образование двуокиси марганца в перхлоратных и сульфатных растворах, отвечает процессу глубокого химического окисления Mn^{2+} -ионов $\bullet\text{OH}$ -радикалами до $\text{Mn}(\text{OH})_2^{2+}$ и его гидролизу до MnO_2 .

В ацетатных растворах реализуется быстрое диспропорционирование частиц $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$ с последующим гидролизом $[\text{Mn}^{4+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$ до MnO_2 .

Библиографические ссылки

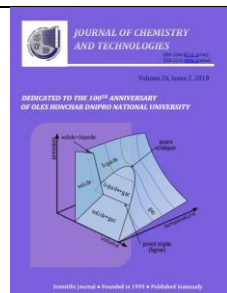
- [1] Guo, Z. Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry / Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, Y. Yang // Chem. Soc. Rev. – 2014. – Vol. 43. – P. 3480–3524. <http://doi:10.1039/C3CS60282F>
- [2] Li, L. A direct glucose alkaline fuel cell using MnO_2 carbon nanocomposite supported gold catalyst for anode glucose oxidation. / L. Li, K. E. H. Yu Scott // J. Power Sources. – 2013. – Vol. 221. – P. 1–5. <http://doi:10.1016/j.jpowsour.2012.08.021>
- [3] Moulav, M.H. Green synthetic methodology: An evaluative study for impact of surface basicity of MnO_2 doped MgO nanocomposites in Wittig reaction / Kale B.B., Bankar D., Amalnerkar D.P., Vinu A., Kanade K.G // J. Solid State Chem. – 2018. – Vol. 269. – P. 167 – 174. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.09.028>
- [4] Parmeggiani, C. Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols / C. Parmeggiani, F. Cardona // Green Chem. – 2012. – Vol. 14. – P. 547–564. <http://doi:10.1039/C2GC16344F>
- [5] Tian, H. Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde / H. Tian, J. He, L. Liu, D. Wang, Z. Hao, C. Mac // Microporous Mesoporous Mater. – 2012. – Vol. 151. – P. 397–402. <http://doi:10.1016/j.micromeso.2011.10.003>
- [6] Wu, J. Synthesis of glucuronic acid by heterogeneous selective oxidation with active MnO_2 characterized generally / J. Wu, H. Yuan, P. Zhang, H. Zhang, Y. Wu // React. Kinet. Mech. Cat. – 2016. – Vol. 117. – P. 319–328. <http://doi:10.1007/s11144-015-0930-4>
- [7] Ramesha, M. Fabrication, characterization and catalytic activity of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires for dye degradation of reactive black 5 / M. Ramesha, H. S. Nagarajaa, Rao M. Purnachander, S. Anandanb, N. M. Huangc // Mater. Lett. – 2016. – Vol. 172. – P. 85–89. <http://doi:10.2166/wst.2017.291>
- [8] Ye, D. A three-dimensional hybrid of MnO_2 /graphene/carbon nanotubes based sensor for determination of hydrogen-peroxide in milk / D. Ye, H. Li, G. Liang, J. Luo, X. Zhang, S. Zhang, H. Chen, J. Kong // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 109. – P. 195–200. <http://doi:10.1016/j.electacta.2013.06.119>
- [9] Wang, P. Ultrastable MnO_2 nanoparticle/three-dimensional N-doped reduced graphene oxide composite as electrode material for supercapacitor / P. Wang, S. Sun, S. Wang, Y. Zhang, G. Zhang, Y. Li, S. Li, C. Zhou, S.

- Fang // J. Appl. Electrochem. – 2017. – Vol. 47(12). – P. 1293–1303.
<http://doi:10.1007/s10800-017-1122-x>
- [10] Majidi, M. R. Low-cost nanowired α -MnO₂/C as an ORR catalyst in air-cathode microbial fuel cell / Farahani F. S., Hosseini M., Ahadzadeh I. // Bioelectrochemistry – 2018. – Vol. 125. – P. 38 – 45.
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.09.004>
- [11] Zhao, Z. A novel flake-ball-like magnetic Fe₃O₄/γ-MnO₂ meso-porous nano-composite: Adsorption of fluorine and effect of water chemistry / Geng C., Yang C., Cui F., Liang Z. // Chemosphere – 2018 – Vol. 209. – P. 173 – 181.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.104>
- [12] Yanga, Y. J. Electrodeposited MnO₂/Au composite film with improved electrocatalytic activity for oxidation of glucose and hydrogen peroxide / Y. J. Yanga, S. Hua // Electrochim. Acta. – 2010. – Vol. 55(10). – P. 3471–3476.
<http://doi:10.1016/j.electacta.2010.01.095>
- [13] Yang, W. Exceptional supercapacitive performance of bicontinuous carbon/MnO₂ composite electrodes / Chen Q., Song X., Tan H., Liu H. // Ceramics International – 2018 – Vol. 44 (12) – P. 13858 – 13866.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.232>
- [14] Rusi. Controllable synthesis of flowerlike α -MnO₂ as electrode for pseudocapacitor application / Rusi, S. Majid // Solid State Ionics. – 2014. – Vol. 262. – P. 220–225.
<http://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.003>
- [15] Brenet, J. P. Electrochemical behavior of metallic oxides / J. P. Brenet // J. Power Sources. – 1979. – Vol. 4. – P. 183–190. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(79\)85009-0](https://doi.org/10.1016/0378-7753(79)85009-0)
- [16] Ryabova, A.S. Rationalizing the influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox transition on the electrocatalytic activity of manganese oxides in the oxygen reduction reaction / A. S. Ryabova, F. S. Napolskiy, T. Poux, S. Ya. Istomin, A. Bonnefont, D. Antipin, A. Ye. Baranchikov, E. E. Levin, A.M. Abakumov, G. Kerangueven, E. V. Antipov, G. A. Tsirlina, E. R. Savinova // Electrochim. Acta. – 2016. – Vol. 187. – P. 161–172.
<http://doi:10.1016/j.electacta.2015.11.012>
- [17] Ammam, M. Cyclic Voltammetry Study of the Mn-Substituted Polyoxoanions [Mn^{IV}₄(H₂O)₂(H₄AsW₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ and [(Mn^{IV}OH₂)Mn^{IV}₂PW₉O₃₄]₂(PW₆O₂₆)¹⁷⁻: Electrodeposition of Manganese Oxides Electrocatalysts for Dioxygen Reduction [Text] / M. Ammam, B. Keita, L. Nadjo, I.-M. Mbomekalle, M. D. Ritorto, T. M. Anderson, W. A. Neiwert, C. L. Hill, J. Fransaer // Electroanalysis. – 2011. – Vol. 23(6). – P. 1427–1434.
<http://doi:10.1002/elan.201000735>
- [18] Vetter, K.J. Electrochemistry kinetic / K. J. Vetter. – Academic Press, 1967 – 486 p.
- [19] Rogulski, Z. Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode [Text] / Z. Rogulski, H. Siwek, I. Paleska, A. Czerwiński // J. Electroanal. Chem. – 2003. – Vol. 543, Issue 2. – P. 175–185.
[http://doi:10.1016/S0022-0728\(03\)00045-7](http://doi:10.1016/S0022-0728(03)00045-7)
- [20] Clarke, Colin J. An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide / Colin J. Clarke, Gregory J. Browning, Scott Wilfred Donne // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 51(26). – P. 5773 – 5784.
<http://doi:10.1016/j.electacta.2006.03.013>
- [21] Huang, Wenxin. Nucleation/Growth Mechanisms and Morphological Evolution of Porous MnO₂ Coating Deposited on Graphite for Supercapacitor / Wenxin Huang, Jun Li, Yunhe Xu // Materials. – 2017. – Vol. 10(10). – P. 1205. <http://doi:10.3390/ma10101205>
- [22] A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide / Shalini Rodrigues, A. K. Shukla, N. Munichandraiah // J. Appl. Electrochem. – 1998. – Vol. 28, Issue 11. – P. 1235–1241.
<http://doi:10.1023/A:1003472901760>
- [23] Середюк В. А. Оценка надежности квантово-химических расчетов электронных переходов в аквакомплексах переходных металлов / В. А. Середюк, В. Ф. Варгальюк // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 10. – С. 1190–1197.
- [24] Davies, Geoffrey. Some aspects of the chemistry of manganese(III) in aqueous solution / Geoffrey Davies // Coord. Chem. Rev. – 1969. – Vol. 4, Issue 2. – P. 199–224.
[http://doi:10.1016/S0010-8545\(00\)80086-7](http://doi:10.1016/S0010-8545(00)80086-7)
- [25] Galus, Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis / Z. Galus. – New York: Halsted Press., 1976 – 552p.

References

- [1] Guo, Z., Liu, B., Zhang, Q. et. al. (2014). Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry. Chem. Soc. Rev., 43, 3480 – 3524.
<http://doi:10.1039/C3CS60282F>
- [2] Li, L., Scott, K., Yu, E. H. (2013). A direct glucose alkaline fuel cell using MnO₂ carbon nanocomposite supported gold catalyst for anode glucose oxidation. J. Power Sources, 221, 1–5.
<http://doi:10.1016/j.jpowsour.2012.08.021>
- [3] Moulav, M.H., Kale, B.B., Bankar, D., Amalnerkar, D.P., Vinu, A., Kanade, K.G (2018). Green synthetic methodology: An evaluative study for impact of surface basicity of MnO₂ doped MgO nanocomposites in Wittig reaction. J. Solid State Chem., 269, 167 – 174.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.09.028>
- [4] Parmeggiani, C., Cardona, F. (2012). Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols. Green Chem., 14, 547–564. <http://doi:10.1039/C2GC16344F>
- [5] Tian, H., He, J., Liu, L. et. al. (2012). Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde. Microporous and Mesoporous Mater., 151, 397–402.
<http://doi:10.1016/j.micromeso.2011.10.003>
- [6] Wu, J., Yuan, H., Zhang et. al. (2016). Synthesis of glucuronic acid by heterogeneous selective oxidation with active MnO₂ characterized generally. Reac. Kinet. Mech. Cat., 117, 319–328.
<http://doi:10.1007/s11144-015-0930-4>
- [7] Ramesha, M., Nagarajaa, H.S., Purnachander, Rao, M. et. al. (2016). Fabrication, characterization and catalytic activity of α -MnO₂ nanowires for dye degradation of reactive black 5. Mater. Lett., 172, 85–89.
<http://doi:10.2166/wst.2017.291>
- [8] Ye, D., Li, H., Liang, G. et. al. (2013). A three-dimensional hybrid of MnO₂/graphene/carbon nanotubes based sensor for determination of hydrogen-peroxide in milk. Electrochim. Acta, 109, 195–200.
<http://doi:10.1016/j.electacta.2013.06.119>

- [9] Wang, P., Sun, S., Wang, S. et. al. (2017). Ultrastable MnO_2 nanoparticle/three-dimensional N-doped reduced graphene oxide composite as electrode material for supercapacitor. *J. Appl. Electrochem.*, 47(12), 1293–1303. <http://doi:10.1007/s10800-017-1122-x>
- [10] Majidi, M. R., Farahani, F. S., Hosseini, M., Ahadzadeh, I. (2018). Low-cost nanowired $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$ as an ORR catalyst in air-cathode microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, 125, 38 – 45. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.09.004>
- [11] Zhao, Z., Geng, C., Yang, C., Cui, F., Liang, Z. (2018). A novel flake-ball-like magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-MnO}_2$ meso-porous nano-composite: Adsorption of fluorinon and effect of water chemistry. *Chemosphere*, 209, 173 – 181. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.104>
- [12] Yanga, Y.J., Hua, S. (2010). Electrodeposited MnO_2/Au composite film with improved electrocatalytic activity for oxidation of glucose and hydrogen peroxide. *Electrochim Acta*, 55(10), 3471–3476. <http://doi:10.1016/j.electacta.2010.01.095>
- [13] Yang, W., Chen, Q., Song, X., Tan, H., Liu, H. (2018). Exceptional supercapacitive performance of bicontinuous carbon/ MnO_2 composite electrodes. *Ceramics International*, 44(12), 13858 – 13866. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.232>
- [14] Rusi, Majid S. (2014). Controllable synthesis of flowerlike $\alpha\text{-MnO}_2$ as electrode for pseudocapacitor application. *Solid State Ionics.*, 262, 220–225. <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.003>
- [15] Brenet, J.P. (1979). Electrochemical behavior of metallic oxides. *J. Power Sources*, 4, 183–190. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(79\)85009-0](https://doi.org/10.1016/0378-7753(79)85009-0)
- [16] Ryabova, A.S., Napolskiy, F.S., Poux, T. et. al. (2016). Rationalizing the influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox transition on the electrocatalytic activity of manganese oxides in the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta*, 187, 161–172. <http://doi:10.1016/j.electacta.2015.11.012>
- [17] Ammam, M., Keita, B., Nadjo, L. et. al. (2011). Cyclic Voltammetry Study of the Mn-Substituted Polyoxoanions $[\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_4\text{AsW}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ and $[[(\text{Mn}^{\text{II}}\text{OH}_2)\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{PW}_6\text{O}_{26})]^{17-}$: Electrodeposition of Manganese Oxides Electrocatalysts for Dioxygen Reduction. *Electroanalysis*, 23(6), 1427–1434. <http://doi:10.1002/elan.201000735>
- [18] Vetter, K.J. (1967). *Electrochemistry kinetic*. Academic Press, 486.
- [19] Rogulski, Z., Siwek, H., Paleska, I., Czerwiński A. (2003). Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 543(2), 175–185. [http://doi:10.1016/S0022-0728\(03\)00045-7](http://doi:10.1016/S0022-0728(03)00045-7)
- [20] Clarke, Colin J., Browning, Gregory J., Donne, Scott Wilfred. (2006). An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide. *Electrochim. Acta*, 51(26), 5773 – 5784. <http://doi:10.1016/j.electacta.2006.03.013>
- [21] Huang, Wenxin, Li, Jun, Xu, Yunhe. (2017). Nucleation/Growth Mechanisms and Morphological Evolution of Porous MnO_2 Coating Deposited on Graphite for Supercapacitor. *Materials*, 10(10), 1205. <http://doi:10.3390/ma10101205>
- [22] Rodrigues, Shalini, Shukla, A. K., Munichandraiah, N. (1998). A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide. *J. Appl Electrochem.*, 28(11), 1235–1241. <http://doi:10.1023/A:1003472901760>
- [23] Seredyuk V. A., Vargalyuk V. F. (2008). Otsenka nadezhnosti kvantovo-himicheskikh raschetov elektronnykh perehodov v akvakompleksakh perehodnykh metallov. *Elektrokhimiya*, 44(10), 1190–1197
- [24] Davies, Geoffrey. (1969). Some aspects of the chemistry of manganese(III) in aqueous solution. *Coord. Chem. Rev.*, 4(2), 199–224. [http://doi:10.1016/S0010-8545\(00\)80086-7](http://doi:10.1016/S0010-8545(00)80086-7)
- [25] Galus, Z. (1976) *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. Ellis Horwood, Chichester. New York: Halsted Press., 552.



UDC 547.233:544.435.4

THE QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF HETEROCYCLIZATION MECHANISM FOR OLIGOMERIC PRODUCT OF EPICHLOROHYDRIN AMINOLYSIS: EPOXIDE OR THE DIOXANE?

Andrey V. Tokar*, Halyna O. Petrushyna

Dnipro State University of Agriculture and Economics, 25 S. Yefremov Str., Dnipro, 49600, Ukraine

Received 23 April 2018; revised 01 September 2018; accepted 20 October 2018

Abstract

The alternative pathways of intramolecular cyclization for oligomeric product of epichlorohydrin aminolysis by dimethylamine have been investigated at *ab initio* level of theory. The localized transition states geometry indicates a concerted mechanism of nucleophilic substitution, regardless of the process direction. By comparative analysis of activation parameters, which obtained in vacuo as well as in acetonitrile solution with the trace quantities of water as an «active» solvation partner of reaction, a great prevalence for the epoxide ring closure has shown relatively to the *p*-dioxane fragment formation. The similar energetic characteristics were also obtained in the case of complete replacement of acetonitrile with water, which indicates a steady reproduction of the values of activation barriers within the chosen theoretical approximation. In this way, the results of calculations confirm a decisive role of the polarizable effects of the medium in ensuring an appropriate level of regioselectivity and are in good agreement with the data for related processes obtained earlier.

Keywords: *ab initio* calculation; transition state; activation parameter; hydrogen bonding; solvation effect.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ ОЛІГОМЕРНОГО ПРОДУКТУ АМІНОЛІЗУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ: ЕПОКСИД ЧИ ДІОКСАН?

Андрій В. Токар, Галина О. Петрушина

Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. С. Єфремова, 25, Дніпро, 49600, Україна

Анотація

Із застосуванням *ab initio* методів квантової хімії досліджено альтернативні шляхи внутрішньомолекулярної циклізації олігомерного продукту амінолізу епіхлоргідрину диметиламіном. Геометрія локалізованих перехідних станів свідчить про синхронний механізм нуклеофільного заміщення незалежно від напрямку перебігу процесу. Шляхом порівняльного аналізу активаційних параметрів, одержаних для газової фази та у розчині ацетонітрилу, що містить слідові кількості води у ролі «активного» сольватаційного партнера реакції, показано значне переважання в утворенні епоксидного циклу порівняно з *p*-діоксановим фрагментом. Схожі енергетичні характеристики одержано також у випадку повної заміни ацетонітрилу на воду, що вказує на стійке відтворення значень активаційних бар'єрів у межах обраного теоретичного наближення. Таким чином, результати розрахунків підтверджують вирішальну роль поляризуючих ефектів середовища у забезпеченні належного рівня регіоселективності та добре узгоджуються із даними для споріднених процесів, одержаними раніше.

Ключові слова: *ab initio* розрахунок; перехідний стан; активаційний параметр; водневе зв'язування; сольватаційний ефект.

* Corresponding author: tel: +380677243352; e-mail: atokar_2004@ukr.net

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/0817260202

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРНОГО ПРОДУКТА АМИНОЛИЗА ЭПИХЛОРИДРИНА: ЭПОКСИД ИЛИ ДИОКСАН?

Андрей В. Токарь, Галина А. Петрушина

Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. С. Ефремова, 25, Днепр, 49600, Украина

Аннотация

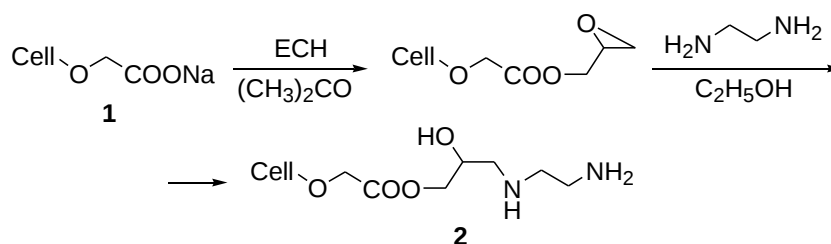
С использованием *ab initio* методов квантовой химии исследованы альтернативные пути внутримолекулярной циклизации олигомерного продукта аминоллиза эпихлоргидрина диметиламином. Геометрия локализованных переходных состояний свидетельствует о синхронном механизме нуклеофильного замещения независимо от направления протекания процесса. Путем сравнительного анализа активационных параметров, полученных для газовой фазы и в растворе ацетонитрила, содержащего следовые количества воды в роли «активного» сольватационного партнера реакции, показано значительное преобладание в образовании эпоксидного цикла по сравнению с *n*-диооксановым фрагментом. Сходные энергетические характеристики получены также в случае полной замены ацетонитрила на воду, что указывает на устойчивое воспроизведение значений активационных барьеров в рамках выбранного теоретического приближения. Таким образом, результаты расчетов подтверждают решающую роль поляризующих эффектов среды в обеспечении надлежащего уровня региоселективности и хорошо согласуются с данными для родственных процессов, полученными ранее.

Ключевые слова: *ab initio* расчет; переходное состояние; активационный параметр; водородное связывание; сольватационный эффект.

Вступ

Епіхлоргідрин (ЕХГ) належить до числа перспективних та широко розповсюджених у полімерній хімії сполук, що мають високу реакційну здатність по відношенню до різноманітних реагентів, серед яких окремо слід відмітити аміни та їх численні похідні [1]. Цікавість сучасних дослідників до реакцій такого типу легко пояснити перш за все з точки зору їх практичного застосування у синтезі полімерів на основі целюлози [2; 3], а

також одержання гідрогелів [4–6] та мембран [7]. Зокрема, при обробці натрієвої солі карбоксиметилцелюлози (1) розчином ЕХГ в ацетоні з подальшим додаванням етилендіаміну у середовищі абсолютного етанолу авторами [8] було одержано модифікований продукт 2, що має високу адсорбційну здатність по відношенню до іонів важких металів промислових стічних вод (схема 1):



Scheme 1. The chemical modification of carboxymethylcellulose sodium salt in ECH/Ethylenediamine system

Схема 1. Хімічна модифікація натрієвої солі карбоксиметилцелюлози у системі ЕХГ/Етилендіамін

Дійсно, ключовими інтермедіатами переважної більшості подібних перетворень виступають саме епоксидні сполуки, здатні до подальшого розкриття оксиранового фрагменту чи рециклізації з утворенням нових гетероциклічних систем на їх основі [9–11]. Ці факти спонукають до вивчення найбільш вірогідних механізмів та шляхів здійснення вказаних процесів. Метою даної роботи є детальне теоретичне обґрунтування основних напрямків перебігу внутрішньомолекулярної циклізації на прикладі

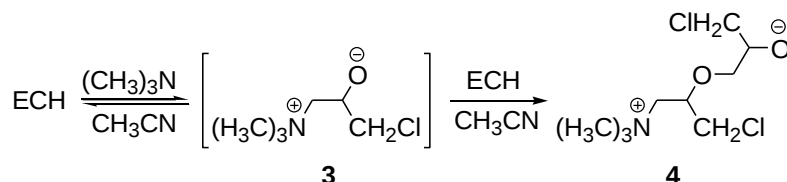
олігомерного продукту амінолізу ЕХГ диметиламином у газовій фазі та із урахуванням впливу сольватативних ефектів середовища за допомогою *ab initio* методів квантової хімії.

Результати та їх обговорення

Як свідчать отримані раніше результати квантово-хімічних досліджень механізму амінолізу ЕХГ триметиламином [12], головним напрямком обговорюваного реакційного

перетворення є класичне *транс*-розкриття епоксидного циклу за термінальним атомом Карбону з утворенням біполярного інтермедіату **3**, що містить активні центри із явним розподілом зарядів (схема 2). Їх додаткова стабілізація досягається переважно за рахунок ефектів неспецифічної сольватації молекулами ацетонітрилу, який часто

застосовують як розчинник при здійсненні реакційних перетворень такого типу. При цьому наявність навіть невеликого надлишку ЕХГ створює необхідні умови для повторної нуклеофільної атаки за епоксидним фрагментом та генерування структури **4** (схема 2) із конформаційно рухливим ланцюгом:

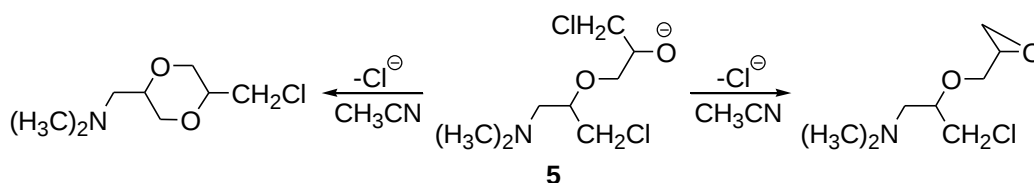


Scheme 2. The mechanism of ECH aminolysis by trimethylamine in acetonitrile solution

Схема 2. Механізм амінолізу ЕХГ триметиламіном у розчині ацетонітрилу

У даній роботі ми постулювали ідентичність механізмів перетворень ЕХГ при взаємодії з диметиламіном, розглядаючи у подальшому лише ті реакційні шляхи, які відповідають замиканню епоксидного або *п*-діоксанового циклу при просторовому

зближенні алкоксидного фрагменту олігомеру **5** (схема 3) з однією із альтернативних хлорметильних груп, даючи серед можливих продуктів реакції відповідно три- та шестичленні гетероциклічні системи:



Scheme 3. The alternative pathways of oligomer intramolecular cyclization

Схема 3. Альтернативні шляхи внутрішньомолекулярної циклізації олігомеру

На початкових етапах дослідження за допомогою неемпірично узагальненого градієнтного наближення PBE1PBE/6-311++G(d,p), а також із застосуванням гібридного функціоналу B3LYP з ідентичним

набором базисних функцій нами були вивчені окремі ділянки поверхонь потенційної енергії, що дозволило локалізувати перехідні стани **6a,b** для процесів циклізації у газовій фазі (рис. 1).

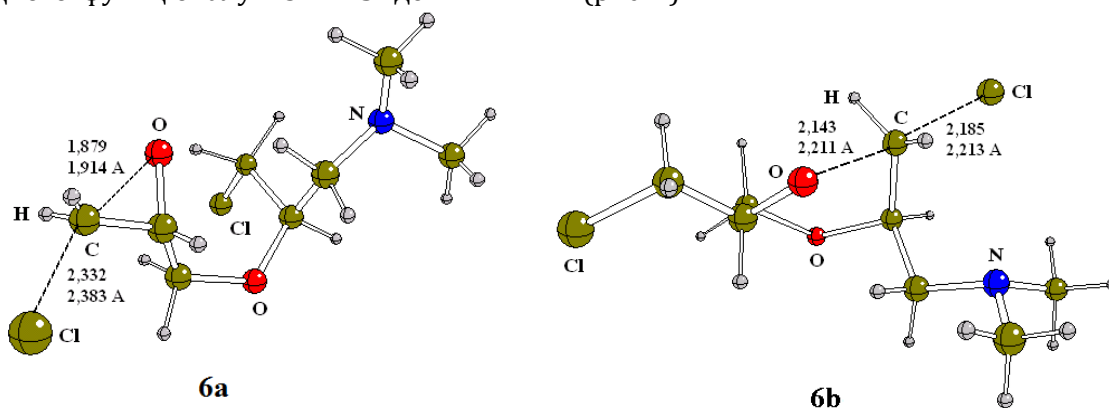


Fig. 1. The transition state structures for intramolecular cyclization with epoxide as well as *p*-dioxane fragment formation

Рис. 1. Структури перехідних станів внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням епоксидного чи *п*-діоксанового фрагменту

При цьому вихідною точкою для розрахунку активаційних параметрів обох реакційних перетворень слугувала базова структура **5** (схема 3), що сприяло нівелюванню фактору конформаційного відбору реагентів та дозволило здійснити безпосереднє зіставлення одержаних результатів між собою (табл. 1). Порівняльний аналіз довжин зв'язків, що утворюються $r(C-O)$ та розриваються $r(C-Cl)$, свідчить про пізній характер локалізованих перехідних станів, особливо при замиканні тричленного циклу. У цьому випадку

нуклеофільна атака здійснюється під кутом $160-165^\circ$ по відношенню до відщеплюваної групи. У такий спосіб представлена геометрія в обох випадках цілком узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про синхронний механізм внутрішньо-молекулярного нуклеофільного заміщення [13-15]. Що стосується енергетичних параметрів досліджуваних процесів, то тут спостерігається суттєве переважання у бік утворення епоксидного фрагменту із різницею відповідних значень вільних енергій від 13.1 до 15.9 кДж/моль.

The standard activation parameters for different types of cyclization

Стандартні активаційні параметри для різних типів циклізації

№	B3LYP/6-311++G(d,p)			PBE1PBE/6-311++G(d,p)		
	$\Delta H^\ddagger$, kJ/mol	$\Delta S^\ddagger$, J/mol·K	$\Delta G^\ddagger$, kJ/mol	$\Delta H^\ddagger$, kJ/mol	$\Delta S^\ddagger$, J/mol·K	$\Delta G^\ddagger$, kJ/mol
6a	18.6	+4.7	17.2	29.6	+3.0	28.7
6b	29.0	-13.8	33.1	37.7	-13.6	41.8

Як свідчать результати проведених раніше теоретичних та експериментальних досліджень для споріднених процесів *N*-циклізації продуктів амінолізу ЕХГ на прикладі утворення чотиричленного азетидинієвого циклу [16-18], суттєвим внеском у стабілізацію відповідних перехідних станів є ефекти поляризації субстрату молекулами води, які виступають у ролі «активних» сольватаційних партнерів реакції [19; 20]. Дійсно, їх присутність у реакційному середовищі викликає помітне пришвидшення досліджуваних перетворень, створюючи необхідні умови для зв'язування відщеплюваної групи. Тому нами був запропонований ряд теоретичних моделей, що відображають утворення епоксидного та *n*-діоксанового циклів за умов безпосередньої участі однієї та двох молекул води, які деталізують особливості будови першої сольватної оболонки перехідних станів **7a,b** та **8a,b**. Їх структури із деякими

геометричними параметрами, а також енергетичні характеристики наведені на рис. 2 та у табл. 2 відповідно.

Слід зауважити, що утворювані системи водневих зв'язків вирізняються наявністю сильних взаємодій, які виникають безпосередньо між молекулами води, а також за участю атома Оксигену етерного типу в основному ланцюзі субстрату, тоді як при гідратації утворюваного іону Cl^- переважають лише слабкі взаємодії або сили електростатичної природи, які діють на відстанях понад $2.500 \text{ \AA}$ [21]. У зв'язку із цим значний інтерес становить порівняльний аналіз розрахованих значень вільних енергій Гіббса, різниця яких для моделей із однією та двома молекулами води становить не менше 13.9 та 26.7 кДж/моль відповідно. В останньому випадку ефекти специфічної сольватації сприятимуть помітному зростанню регіоселективності процесу у порівнянні із його перебігом у газовій фазі.

Table 1

Таблиця 1

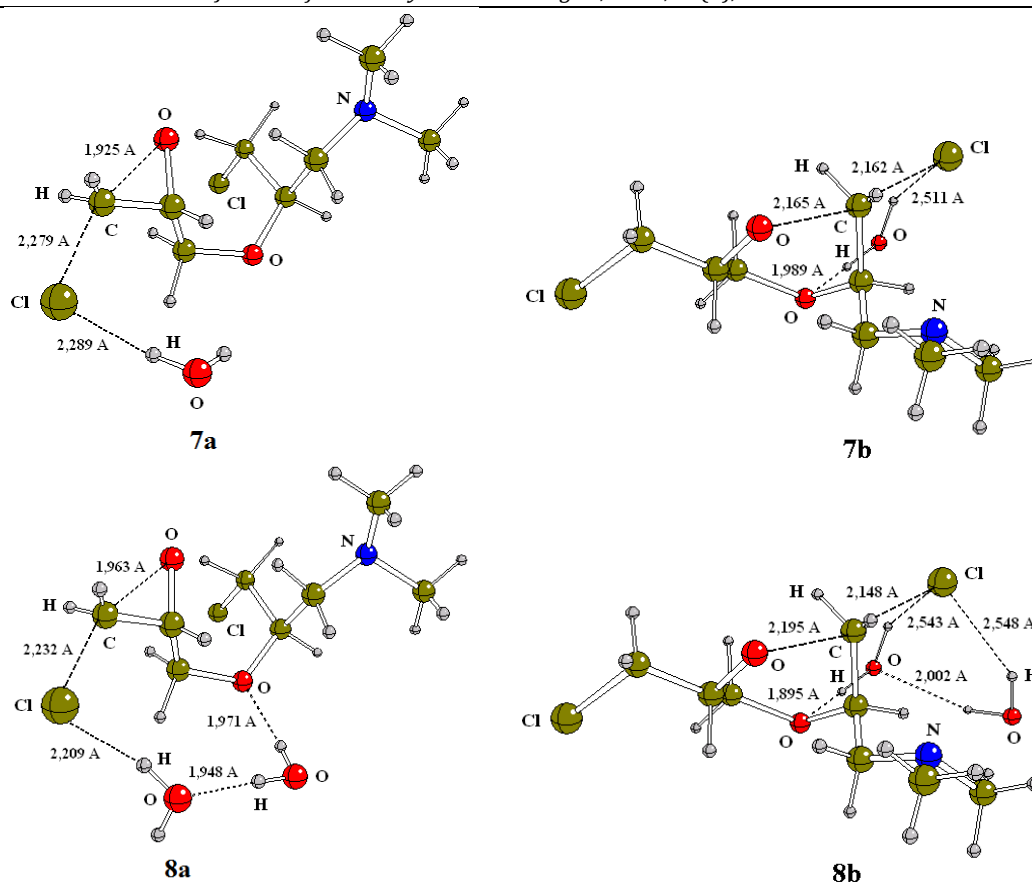


Fig. 2. The transition state structures for intramolecular cyclization with some specific solvation effects of water molecules

Рис. 2. Структури перехідних станів внутрішньомолекулярної циклізації із урахуванням ефектів специфічної сольватації молекулами води

The standard activation parameters of cyclization with promotion by water molecules

Table 2

Таблиця 2

Стандартні активаційні параметри циклізації при промотуванні молекулами води

№	PBE1PBE/6-311++G(d,p)		
	$\Delta H^\ddagger$, kJ/mol	$\Delta S^\ddagger$, J/mol·K	$\Delta G^\ddagger$, kJ/mol
7a	29.4	+7.1	27.3
7b	36.0	-17.6	41.2
8a	12.3	-16.3	17.2
8b	34.8	-30.6	43.9

Для підтвердження вирішальної ролі ефектів середовища до запропонованих вище теоретичних моделей був включений вплив поляризуючого континууму у вигляді ацетонітрилу, який завдяки високій полярності ($\epsilon=36.6$) забезпечує можливість перебігу іонних реакцій, переважно за рахунок підвищеної сольватуючої здатності по відношенню до заряджених реакційних центрів. Для цього у наближенні *CPCM*-

PBE1PBE/6-311++G(d,p)//PBE1PBE/6-311++G(d,p) нами було оцінено значення активаційних бар'єрів описаних вище циклізацій. Останні розраховувалися як різниця повних енергій нерелаксованих перехідних станів (рис. 2) у середовищі розчинника, а також відповідних передреакційних комплексів із урахуванням поправок на енергію нульових коливань, запозичених із попередніх розрахунків [22]. Аналіз одержаних результатів показав, що при переході від моделі з однією до моделі з двома молекулами води у випадку альтернативних шляхів утворення три- та шестичленного циклів за умов ідентичного характеру реакційних центрів, природи відщеплюваної групи, а також середовища, різниця відповідних значень $E_{\text{акт}}$ становила 18.2 та 39.9 кДж/моль на користь замикання епоксидного фрагменту. Близькі енергетичні характеристики було одержано також у випадку повної заміни ацетонітрилу на воду ($\epsilon=78.4$): 18.9 та 41.0 кДж/моль відповідно, що вказує на стійке відтворення значень

активаційних бар'єрів у межах обраного розрахункового наближення.

Експериментальна частина

Комп'ютерний експеримент включав проведення квантово-хімічних розрахунків, що були виконані з використанням пакету програм Gaussian 03, Revision E.01 [23] із подальшою візуалізацією одержаних результатів у GaussView 3.0 [24]. Структуру молекул оптимізували у наближенні трипараметричного гібридного функціоналу B3-LYP та неемпірично узагальненого градієнтного наближення PBE1PBE із ідентичним набором базисних функцій 6-311++G(d,p). Характер стаціонарних точок на поверхнях потенційної енергії підтверджували розрахунком гармонійних коливальних частот. При цьому для структур перехідних станів було показано наявність лише однієї уявної частоти, тоді як для передреакційних комплексів всі набори частот виявилися позитивними. Стандартні енергетичні характеристики процесів циклізації оцінювали для газової фази, розчину в ацетонітрилі та у водному середовищі за участю сольватаційної моделі C-PCM [25].

Висновки

Таким чином, одержані результати квантово-хімічних досліджень процесів утворення три- та шестичленних гетероциклічних систем на основі продуктів амінолізу ЕХГ диметиламіном незалежно від характеру застосованої теоретичної моделі переконливо свідчать на користь замикання епоксидного циклу. При цьому головним фактором, який визначає різницю відповідних значень активаційних бар'єрів, є вплив ефектів специфічної (за участю молекул води) та неспецифічної (молекулами ацетонітрилу) сольватації субстратів, що забезпечують належний рівень регіоселективності в утворенні кінцевих продуктів реакції.

Подяки

Автори вдячні Українсько-Американській лабораторії комп'ютерної хімії ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків) за суттєву допомогу у проведенні квантово-хімічних розрахунків.

Бібліографічні посилання

- [1] DOW™ Epichlorohydrin Product stewardship manual: Safe handling and storage. – USA: The Dow Chemical Company, 2007. – 47 p.
- [2] Bhattacharya, A. Polymer grafting and crosslinking / A. Bhattacharya, J. W. Rawlins, P. Ray. – Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2009. – P. 183.
- [3] Guo, B. Preparation of Flexible, Highly Transparent, Cross-Linked Cellulose Thin Film with High Mechanical Strength and Low Coefficient of Thermal Expansion / B. Guo, W. Chen, L. Yan // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2013. – Vol. 1, N 11. – P. 1474–1479. Way of Access: <https://doi.org/10.1021/sc400252e>
- [4] Sengel, S. B. Halloysite-carboxymethyl cellulose cryogel composite from natural sources / S. B. Sengel, M. Sahiner, N. Aktas, N. Sahiner // Appl. Clay Sci. – 2017. – Vol. 140. – P. 66–74. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.031>
- [5] Liu, S. Characterization and behavior of composite hydrogel prepared from bamboo shoot cellulose and β -cyclodextrin / S. Liu, W. Luo, H. Huang // Int. J. Biol. Macromol. – 2016. – Vol. 89. – P. 527–534. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.023>
- [6] Udoetok, I. A. Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution / I. A. Udoetok, R. M. Dimmick, L. D. Wilson, J. V. Headley // Carbohydr. Polym. – 2016. – Vol. 136. – P. 329–340. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.032>
- [7] Hadidi, M. Fouling behavior of zwitterionic membranes: Impact of electrostatic and hydrophobic interactions / M. Hadidi, A. L. Zydney // J. Membr. Sci. – 2014. – Vol. 452. – P. 97–103. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.062>
- [8] Thanh, N. D. Some Derivatives of Cellulose with Diethanolamine and Ethylenediamine / N. D. Thanh, D. T. Tuyen // 13th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13), 1–30 November 2009: abstr. – f002.
- [9] Li, Y.-W. A facile synthesis of the oxazolidinone antibacterial agent linezolid / Y.-W. Li, Y. Liu, Y.-C. Jia, J.-Y. Yuan // Chin. Chem. Lett. – 2013. – Vol. 24, N 3. – P. 230–232. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2013.01.039>
- [10] Synthesis of amine functionalized cellulose nanocrystals: optimization and characterization / S. P. Akhlaghi [et al.] // Carbohydr. Res. – 2015. – Vol. 409. – P. 48–55. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.03.009>
- [11] Arbenz, A. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures / A. Arbenz, L. Avérous // Green Chem. – 2015. – Vol. 17, N 5. – P. 2626–2646. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1039/C5GC00282F>
- [12] Токарь, А. В. Квантово-химическое исследование механизма реакции эпихлоргидрина с триметиламином в газовой фазе / А. В. Токарь, В. П. Ренге, А. А. Артемошина, С. И. Оковитый // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім. – 2012. – Т. 20, N 18. – С. 78–82.
- [13] Merrill, G. N. The gas-phase reactivity of epichlorohydrin with hydroxide / G. N. Merrill // J. Phys. Org. Chem. – 2004. – Vol. 17, N 3. – P. 241–248. Way of Access: <https://doi.org/10.1002/poc.722>
- [14] Merrill, G. N. A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under basic conditions in the gas phase and solution / G. N. Merrill //

- J. Phys. Org. Chem. – 2007. – Vol. 20, N 1. – P. 19–29. Way of Access: <https://doi.org/10.1002/poc.1119>
- [15] Shields, E. S. A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under acidic conditions in the gas phase and aqueous solution / E. S. Shields, G. N. Merrill // J. Phys. Org. Chem. – 2007. – Vol. 20, N 12. – P. 1058–1071. Way of Access: <https://doi.org/10.1002/poc.1255>
- [16] Concellon, J. M. Nucleophilic ring closure and opening of aminoiodohydrins / J. M. Concellon, P. L. Bernad, J. A. Perez-Andres // Tetrahedron Lett. – 2000. – Vol. 41, N 8. – P. 1231–1234. Way of Access: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)02250-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)02250-9)
- [17] Jeziorna, A. Synthesis of polyfunctional phosphorodithioates and structural analogues mediated by azetidinium ions and epoxides / A. Jeziorna, J. Helinski, B. Krawiecka // Tetrahedron Lett. – 2003. – Vol. 44, N 16. – P. 3239–3243. Way of Access: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(03\)00638-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(03)00638-5)
- [18] Couty, F. Azetidines: New Tools for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles / F. Couty, G. Evano // Synlett. – 2009. – N 19. – P. 3053–3064. Way of Access: <https://doi.org/10.1055/s-0029-1218299>
- [19] Токар, А. В. Теоретическое изучение влияния сольватационных эффектов среды на механизм гетероциклизации N,N-диалкиламинохлоргидринов / А. В. Токар // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – N 2. – С. 9–11.
- [20] Tokar, A. V. The quantum-chemical investigation of N-cyclization reaction mechanism for epichlorohydrin aminolysis products / A. V. Tokar // Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – 2014. – Vol. 22, N 2. – P. 27–30. Way of Access: <https://doi.org/10.15421/081418>
- [21] Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М.: Лаборатория знаний, 2017. – 522 с.
- [22] Merrick, J. P. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors / J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, N 45. – P. 11683–11700. Way of Access: <https://doi.org/10.1021/jp073974n>
- [23] Gaussian 09, Revision A.02 / M. J. Frisch [et al.]. – Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2016.
- [24] Бутырская, Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.
- [25] Хельтзе, Х.-Д. Молекулярное моделирование: теория и практика / Х.-Д. Хельтзе, В. Зиппль, Д. Роньян, Г. Фолькерс. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 319 с.
- [5] Liu, S., Luo, W., & Huang, H. (2016). Characterization and behavior of composite hydrogel prepared from bamboo shoot cellulose and β -cyclodextrin. *Int. J. Biol. Macromol.*, 89, 527–534. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.05.023
- [6] Udoetok, I. A., Dimmick, R. M., Wilson, L. D., & Headley, J. V. (2016). Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution. *Carbohydr. Polym.*, 136, 329–340. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.09.032
- [7] Hadidi, M., & Zydney, A. L. (2014). Fouling behavior of zwitterionic membranes: Impact of electrostatic and hydrophobic interactions. *J. Membr. Sci.*, 452, 97–103. doi: 10.1016/j.memsci.2013.09.062
- [8] Thanh, N. D., & Tuyen, D. T. (2009). Some Derivatives of Cellulose with Diethanolamine and Ethylenediamine. 13th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13).
- [9] Li, Y.-W., Liu, Y., Jia, Y.-C., & Yuan, J.-Y. (2013). A facile synthesis of the oxazolidinone antibacterial agent linezolid. *Chin. Chem. Lett.*, 24(3), 230–232. doi: 10.1016/j.ccllet.2013.01.039
- [10] Akhlaghi, S. P., Zaman, M., Mohammed, N., Brinatti, C., Batmaz, R., Berry, R., Loh, W., & Tam, R. C. (2015). Synthesis of amine functionalized cellulose nanocrystals: optimization and characterization. *Carbohydr. Res.*, 409, 48–55. doi: 10.1016/j.carres.2015.03.009
- [11] Arbenz, A., & Avérous, L. (2015). Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. *Green Chem.*, 17(5), 2626–2646. doi: 10.1039/C5GC00282F
- [12] Tokar, A. V., Renge, V. P., Artemoshyna, A. A., & Okovytyy, S. I. (2012). [The quantum-chemical investigation of epichlorohydrin-trimethylamine reaction mechanism in vacuo]. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 20(18), 78–82 (in Russian).
- [13] Merrill, G. N. (2004). The gas-phase reactivity of epichlorohydrin with hydroxide. *J. Phys. Org. Chem.*, 17(3), 241–248. doi: 10.1002/poc.722
- [14] Merrill, G. N. (2007). A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under basic conditions in the gas phase and solution. *J. Phys. Org. Chem.*, 20(1), 19–29. doi: 10.1002/poc.1119
- [15] Shields, E. S., & Merrill, G. N. (2007). A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under acidic conditions in the gas phase and aqueous solution. *J. Phys. Org. Chem.*, 20(12), 1058–1071. doi: 10.1002/poc.1255
- [16] Concellon, J. M., Bernad, P. L., & Perez-Andres, J. A. (2000). Nucleophilic ring closure and opening of aminoiodohydrins. *Tetrahedron Lett.*, 41(8), 1231–1234. doi: 10.1016/S0040-4039(99)02250-9
- [17] Jeziorna, A., Helinski, J., & Krawiecka, B. (2003). Synthesis of polyfunctional phosphorodithioates and structural analogues mediated by azetidinium ions and epoxides. *Tetrahedron Lett.*, 44(16), 3239–3243. doi: 10.1016/S0040-4039(03)00638-5
- [18] Couty, F., & Evano, G. (2009). Azetidines: New Tools for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles. *Synlett.*, (19), 3053–3064. doi: 10.1055/s-0029-1218299
- [19] Tokar, A. V. (2013). [The theoretical investigation of the medium solvation effects in heterocyclization mechanism of N,N-dialkylaminohydroxydrins]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (2), 9–11 (in Russian).
- [20] Tokar, A. V. (2014). The quantum-chemical investigation of N-cyclization reaction mechanism for epichlorohydrin aminolysis products. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 22(2), 27–30.

References

- [1] The Dow Chemical Company (2007). DOW™ Epichlorohydrin Product Stewardship Manual: Safe Handling and Storage.
- [2] Bhattacharya, A., Rawlins, J. W., & Ray, P. (2009). *Polymer grafting and crosslinking*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons Inc.
- [3] Guo, B., Chen, W., & Yan, L. (2013). Preparation of Flexible, Highly Transparent, Cross-Linked Cellulose Thin Film with High Mechanical Strength and Low Coefficient of Thermal Expansion. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1(11), 1474–1479. doi: 10.1021/sc400252e
- [4] Sengel, S. B., Sahiner, M., Aktas, N., & Sahiner, N. (2017). Halloysite-carboxymethyl cellulose cryogel composite from natural sources. *Appl. Clay Sci.*, 140, 66–74. doi: 10.1016/j.clay.2017.01.031

- [doi: 10.15421/081418](https://doi.org/10.15421/081418)
- [21] Tsirelson, V. G. (2017). [*The quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids*]. Moscow, Russian Federation: Laboratory of Knowledge (in Russian).
- [22] Merrick, J. P., Moran, D., & Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111(45), 11683–11700. [doi: 10.1021/jp073974n](https://doi.org/10.1021/jp073974n)
- [23] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A. Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., & Fox, D. J. (2016). *Gaussian 09 (Revision A.02)* [Computer software]. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [24] Butyrskaya, E. V. (2011). [*Computational chemistry: bases of theory and work with the programs of Gaussian and GaussView*]. Moscow, Russian Federation: SOLON-PRESS (in Russian).
- [25] Holtje, H.-D., Sippl, W., Rognan, D., & Folkers, G. (2013). [*Molecular Modeling. Basic Principles and Applications*]. Moscow, Russian Federation: BINOM. Laboratory of Knowledge (in Russian).



UDC 541.123.3

INTERACTION OF THE LANTHANA, YTTRIA WITH SAMARIA AT TEMPERATURE 1500 °COlga. V. Chudinovych¹, Elena R. Andrievskaya, Janna D. Bogatyryova², Oleksandr I. Bukov¹¹Frantsevich Institute for Problems of Materials National Academy of Sciences of Ukraine,
st. Krzhizhanovsky 3, Kyiv, 03142, Ukraine²Physics and technology Institute for metals and alloys, Ukraine NASU, Kiev

Received 05 June 2018; ; revised 08 November 2018; accepted 12 November 2018

Abstract

Using the methods of physicochemical analysis (XRD, petrography, SEM, X-ray microprobe analysis) phase equilibria were firstly investigated in the ternary system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ at 1500 °C. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100 and 1500 °C. The XRD used the powder method of sampling at room temperature ($\text{CuK}\alpha$ irradiation). The crystal-optic characteristics of the obtained phases were determined under polarized microscope "MIH-8". The refraction indexes were measured in immersion liquids (solution of arsenic tribromide in methylene iodide or alloys of sulfur with selenium) with accuracy ± 0.02 . The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases and ordered phase with a structure of the perovskite-type of LaYO_3 were revealed in the system. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined. The isothermal sections of the phase diagrams for the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ systems at 1500 °C are characterized by the presence of one three-phase (B + C + R), four single-phase (A- La_2O_3 (Sm_2O_3), B- La_2O_3 (Sm_2O_3), R, C- Y_2O_3) and two-phase (A + B, B + R, C + R, B + C) regions.

Keywords: lanthana, yttria, samaria, phase equilibria, isothermal section, solid solutions, lattice parameters of the unit cells, functional and structural ceramics.

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ, ІТТРІЮ ТА САМАРІЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1500 °CОльга В. Чудінович¹, Олена Р. Андрієвська, Жанна Д. Багатирьова², Олександр І. Биков¹¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, Україна²Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, м. Київ**Анотація**

Із використанням методів фізико-хімічного аналізу (рентгенофазового аналізу, петрографії, мікрорентгеноструктурного аналізу) вперше вивчено фазові рівноваги у потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500 °C. Зразки різних складів отримані з розчинів нітратів (Лантану, Ітрію, Самарію) випарюванням, сушкою і термообробкою при температурах 1100 та 1500 °C. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та упорядкована фаза зі структурним типом перовскіту LaYO_3 . Визначено границі розчинності та концентраційні залежності періодів кристалічних ґраток фаз, що утворюються в системі. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500 °C характеризуються наявністю однієї трифазної (B + C + R), чотирьох однофазних (A- La_2O_3 (Sm_2O_3), B- La_2O_3 (Sm_2O_3), R, C- Y_2O_3) і двофазних (A + B, B + R, C + R, B + C) областей.

Ключові слова: оксиди Лантану, Ітрію та Самарію, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, тверді розчини, параметри елементарної комірки, функціональна та конструкційна кераміка.

* Corresponding author: e-mail: chudinovych_olia@ukr.net

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/0817260203

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА, ИТТРИЯ И САМАРИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500°C

Ольга В. Чудинович¹, Елена Р. Андриевская¹, Жанна Д. Багатырева², Александр И. Биков¹

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142, Украина

²Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

Аннотация

С использованием методов физико-химического анализа (рентгенофазового анализа, петрографии, микрорентгеноструктурного анализа) впервые были исследованы фазовые равновесия в тройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500°C. Образцы различных составов были получены из растворов нитратов (Лантана, Иттрия, Самария) путем выпаривания, сушки и прокаливания при 1100 и 1500°C. В системе были обнаружены твердые растворы на основе различных полиморфных форм исходных компонентов и упорядоченной фазы со структурным типом перовскита LaYO_3 . Определены границы взаимной растворимости и концентрационные зависимости параметров решетки для всех фаз. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500°C характеризуются наличием одной трехфазной (B + C + R), четырех однофазных (A- La_2O_3 (Sm_2O_3), B- La_2O_3 (Sm_2O_3), R, C- Y_2O_3) и двухфазных (A + B, B + R, C + R, B + C) областей.

Ключевые слова: оксиды Лантана, Иттрия, Самария, фазовые равновесия, изотермическое сечение, твердые растворы, параметры элементарных ячеек, функциональная и конструкционная керамика.

Вступ

Оксиди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) є перспективними для розробки нових матеріалів функціонального і конструкційного призначення широкого спектру використання, що, в свою чергу, визначає необхідність досліджень фазових рівноваг в багатокомпонентних оксидних системах [1-12]. Науковий інтерес представляє вивчення особливостей поліморфізму, утворення (розпаду) твердих розчинів і впорядкованих фаз, впливу електронної будови і розміру іонних радіусів лантаноїдів на характер фазових перетворень, структуру і стабільність фаз.

Дані про фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ та її практичне використання наведено в [13-23]. Дана система характеризується перитектичним перетворенням при 2310 °C, ~83 мол.% Y_2O_3 і мінімумом при 2215 °C, 30 мол.% Y_2O_3 [14-15; 18]. У системі утворюються широкі області твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Температури поліморфних перетворень La_2O_3 ($\text{X} \leftrightarrow \text{H}$, $\text{H} \leftrightarrow \text{A}$) при добавках оксиду Ітрію, а температури поліморфних перетворень Y_2O_3 ($\text{H} \leftrightarrow \text{C}$) при добавках оксиду Лантану знижуються. Области твердих розчинів розширюються із підвищенням температури (рис. 1).

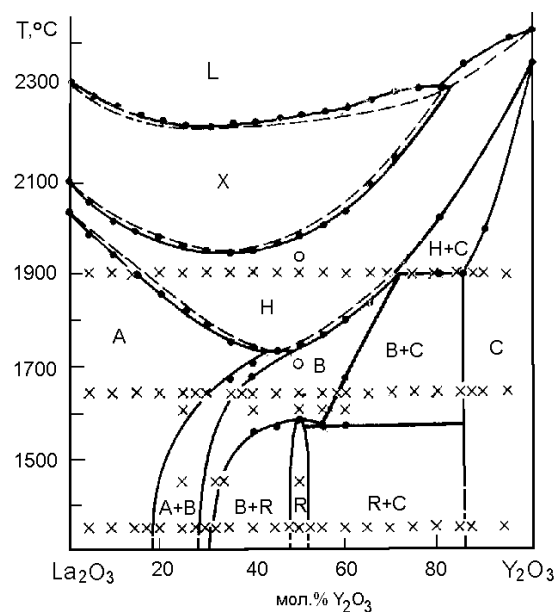


Fig. 1. The diagram of the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ [18]: • - DTA data in helium; o - high-temperature XR, x - annealing and quenching method.

Рис. 1. Діаграма стану подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ [18]: • - дані ДТА в гелії; o - високотемпературний РФА, x - метод відпалу і загартування.

У X-формі La_2O_3 розчиняється ~83 мол.% Y_2O_3 . Тверді розчини на основі H-форми оксидів РЗЕ утворюють безперервний ряд. Крива, що розділяє фазові поля твердих розчинів на основі X- і H-форм оксидів РЗЕ, має мінімум при 1945°C, 35 мол.% Y_2O_3 . У A-формі La_2O_3 розчиняється 30 мол.% Y_2O_3 при 1640 °C.

Для системи $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ властиве

утворення твердих розчинів на основі різних поліморфних модифікацій оксидів самарію та ітрію (рис. 2).

Система характеризується перитектичним перетворенням при $\sim 2400^\circ\text{C}$ і ~ 65 мол.% Y_2O_3 . Протяжність області твердих розчинів на основі Х-форми оксиду самарію суттєво менша, ніж у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (рис. 1), що є характерним для цієї поліморфної модифікації чистого оксиду Самарію. Тверді розчини на основі Н-форми оксидів РЗЕ утворюють безперервний ряд. У системі наявні евтектоїдна та перитектоїдна точки з координатами 2050°C і 30 мол. % Y_2O_3 та 2200°C і 65 мол. % Y_2O_3 , відповідно [24].

Розчинність оксиду Ітрію у В-формі оксиду Самарію суттєво залежить від температури і становить 25 мол.% Y_2O_3 при 1300°C та 65 мол.% Y_2O_3 при 2200°C . З підвищенням температури розчинність оксиду Ітрію у В-формі оксиду Самарію збільшується до 45 мол.% Y_2O_3 при 1700°C і 52,5 мол.% Y_2O_3 при 1900°C [24].

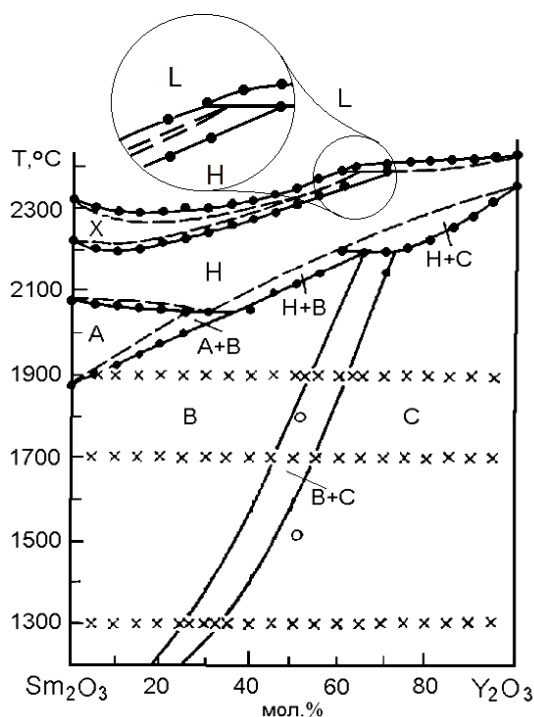


Fig. 2. Phase diagram of the system $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ [24]

Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ [24]

Фазові рівноваги у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ досліджено за допомогою рентгенівського та термічного аналізів за високих температур [25] та визначено межі фазових полів при 1500°C [26]. У системі утворюється три ряди безперервних твердих розчинів: на основі А-, Н- і Х-модифікацій оксидів Лантану і Самарію та обмежена область гомогенності на основі

моноклінної (В) модифікації Sm_2O_3 . Максимальна температура існування твердого розчину на основі В- Sm_2O_3 складає 1800°C , що відповідає температурі фазового перетворення $\text{B} \rightleftharpoons \text{A}$ чистого Sm_2O_3 . Розчинність La_2O_3 у В- Sm_2O_3 становить 24 мол.% при 1500°C [26], 10 мол. % при 1780°C та 20 мол.% при 1700°C .

Експериментальна частина

Для вивчення взаємодії фаз у досліджуваній системі як вихідні речовини використовували La_2O_3 марки ЛаО-1, Y_2O_3 марки ИТо1, Sm_2O_3 зі вмістом основного компонента 99,99 % та нітратну кислоту марки "чда". Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол.% із розчинів відповідних нітратів із наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800°C протягом 2 годин. Порошки пресували у таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у три стадії: у печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100°C протягом 2464 год, у печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500°C протягом 50 год на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3 град/хв. Випал зразків був безперервним. Охолодження проводили разом із піччю. Фазовий склад зразків досліджували методами рентгенофазового аналізу (РФА) та петрографії.

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання). Крок сканування складав 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90° . Періоди кристалічних ґраток розраховано за методом найменших квадратів, використовуючи програму LATTEC з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних 1999).

Петрографічні дослідження випалених зразків проводили у поляризаційному світлі. Кристалооптичні характеристики фаз визначали на поляризаційних мікроскопах МІН-8 та Leica за допомогою високозаломлюючих імерсійних рідин (стандартний набір ИЖ- 1).

Результати та їх обговорення

У даній роботі вперше досліджено взаємодію оксидів Ітрію, Лантану та Самарію за температури 1500 °C у всьому інтервалі концентрацій.

Для дослідження виготовлено зразки, складі яких лежать на трьох променях: Y_2O_3 – (50 мол.% La_2O_3 – 50 мол.% Sm_2O_3), Sm_2O_3 – (50

мол.% La_2O_3 – 50 мол.% Y_2O_3), Y_2O_3 – (90 мол.% La_2O_3 – 10 мол.% Sm_2O_3).

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків, випалених при 1500 °C, параметри елементарної комірки фаз, що знаходяться у рівновазі за температури дослідження, наведено в таблиці.

Table

Phase and chemical composition and lattice parameters of the phase in La_2O_3 – Y_2O_3 – Sm_2O_3 system, annealed at 1500°C for 50 h (XRD data)

Таблиця

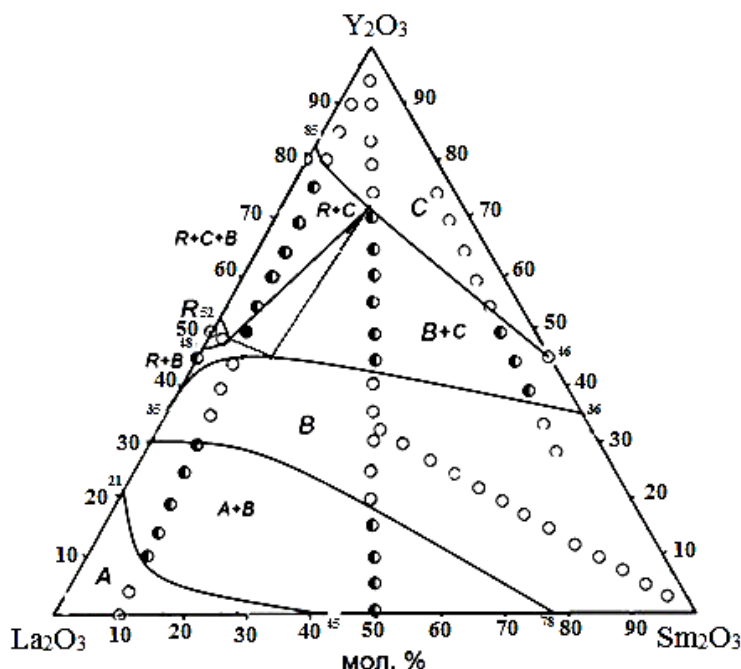
Вихідний хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи La_2O_3 – Y_2O_3 – Sm_2O_3 після випалу зразків при 1500°C, 50 год (за даними РФА і петрографії)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад, параметри елементарних комірок, нм	Параметри елементарних комірок фаз, нм				
Y_2O_3	La_2O_3	Sm_2O_3		<C>				
1	2	3	4	a	a	b	c	B
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Переріз Y_2O_3 – (50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Sm_2O_3)								
0	50	50	<A>* + 	–	1,3735	0,3614	0,8766	97,44
5	47,5	47,5	<A>* + 	–	1,4168	0,3698	0,8769	85,34
10	45	45	<A>* + 	–	1,4293	0,3687	0,8747	85,46
15	42,5	42,5	<A>* + 	–	1,4294	0,3708	0,8788	81,34
20	40	40		–	1,4286	0,3686	0,8759	81,32
25	37,5	37,5		–	1,4258	0,3685	0,8750	81,18
30	35	35		–	1,4232	0,3674	0,8725	81,21
35	32,5	32,5		–	1,4196	0,3660	0,8699	81,20
40	30	30		–	1,4161	0,3647	0,8653	81,03
45	27,5	27,5	осн. + <C>сл.	–	1,4164	0,3627	0,8677	81,11
50	25	25	 + <C>	1,0721	1,4131	0,3620	0,8643	81,24
55	22,5	22,5	 + <C>	1,0721	1,3236	0,3639	0,8645	80,79
60	20	20	 + <C>	1,0725	1,3256	0,3617	0,8670	80,23
65	17,5	17,5	сл. + <C>	1,0722	–	–	–	–
70	15	15	сл. + <C>	1,0723	–	–	–	–
75	12,5	12,5	<C>	1,0713	–	–	–	–
80	10	10	<C>	1,0678	–	–	–	–
85	7,5	7,5	<C>	1,0657	–	–	–	–
90	5	5	<C>	1,0637	–	–	–	–
100	0	0	<C>	1,0604	–	–	–	–
Переріз Sm_2O_3 – (50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Y_2O_3)								
50	50	0	R ($a = 0,5867$ $b = 0,6071, c = 0,8489$)	–	–	–	–	–
49,5	49,5	1	R ($a = 0,5865$, $b = 0,6081, c = 0,8486$)	–	–	–	–	–
49	49	2	R ($a = 0,5837, b = 0,6178$, $c = 0,8399$)	–	–	–	–	–
48,5	48,5	3	R ($a = 0,5818, b = 0,6158$, $c = 0,8377$) + 	–	1,3545	0,3646	0,8789	82,18
48	48	4	R ($a = 0,5823$, $b = 0,6179; c = 0,8396$) + 	–	1,3581	0,3654	0,8845	82,02
47,5	47,5	5		–	1,3579	0,3641	0,8830	81,92

Продовження таблиці								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	45	10		-	1,3561	0,3654	0,8812	82,12
42,5	42,5	15		-	1,3561	0,3655	0,8811	82,23
40	40	20		-	1,3569	0,3655	0,8811	82,19
37,5	37,5	25		-	1,3562	0,3658	0,8806	82,19
35	35	30		-	1,3540	0,3659	0,8880	82,29
32,5	32,5	35		-	1,3562	0,3659	0,8805	82,22
30	30	40		-	1,4050	0,3633	0,8705	85,25
27,5	27,5	45		-	1,3531	0,3655	0,8838	82,15
25	25	50		-	1,3526	0,3658	0,8845	82,37
22,5	22,5	55		-	-	-	-	-
20	20	60		-	1,3525	0,3660	0,8805	82,35
17,5	17,5	65		-	1,3485	0,3651	0,8823	82,61
15	15	70		-	1,3464	0,3651	0,8789	82,56
12,5	12,5	75		-	1,3431	0,3647	0,8866	82,52
10	10	80		-	1,3439	0,3644	0,8872	82,68
7,5	7,5	85		-	1,3455	0,3654	0,8856	82,65
5	5	90		-	1,3443	0,3651	0,8826	82,79
2,5	2,5	95		-	1,3441	0,3650	0,8865	82,86
0	0	100		-	1,3439	0,3652	0,8827	82,83
Переріз Y ₂ O ₃ – (90 мол. % La ₂ O ₃ –10 мол. % Sm ₂ O ₃)								
5	85,5	9,5	<A>*	-	-	-	-	-
10	81	9	<A>*(a = 0,6486, c = 0,3806, c/a = 0,5868) + 	-	-	-	-	-
15	76,5	8,5	<A>*(a = 0,6546, c = 0,3852, c/a = 0,5939) + 	-	-	-	-	-
20	72	8	<A>*(a = 0,6571, c = 0,3885, c/a = 0,5912) + 	-	1,3706	0,3704	0,8845	88,07
25	67,5	7,5	<A>*(a = 0,6561, c = 0,3878, c/a = 0,5911) + 	-	1,3663	0,3693	0,8816	88,16
30	63	7	<A>* сл. + 	-	1,3618	0,3675	0,8791	88,27
35	58,5	6,5		-	1,3585	0,3660	0,8763	88,08
40	54	6		-	1,3536	0,3646	0,8714	88,06
45	49,5	5,5		-	1,4103	0,3632	0,8721	90,02
50	40,5	4,5	<C> + R + 	1,0710	-	-	-	-
60	36	4	<C> + R					
65	31,5	3,5	<C> + R	1,0729	-	-	-	-
70	27	3	<C> + Рсл.	1,0725	-	-	-	-
75	22,5	2,5	<C> + Рсл.	1,0713	-	-	-	-
80	18	2	<C>	1,0712	-	-	-	-
85	13,5	1,5	<C>	1,0676	-	-	-	-
90	9	1	<C>	1,0650	-	-	-	-
95	4,5	0,5	<C>	1,0627	-	-	-	-
Переріз Y ₂ O ₃ – (10 мол. % La ₂ O ₃ –90 мол. % Sm ₂ O ₃)								
0	10	90		-	1,4500	0,3642	0,8929	88,55
5	9,5	85,5		-	1,4507	0,3634	0,8912	88,53
10	9	81		-	1,4492	0,3628	0,8895	88,44
15	8,5	76,5		-	1,4484	0,3618	0,8864	88,31
20	8	72		-	1,4467	0,3590	0,8843	88,67
25	7,5	67,5		-	1,4390	0,3590	0,9082	88,17
30	7	63		-	1,4441	0,3583	0,8809	88,43
35	6,5	58,5		-	1,4418	0,3582	0,8808	88,60

Продовження таблиці								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	6	54	 + <C>	-	-	-	-	-
50	5	45	 + <C>	-	-	-	-	-
55	4,5	40,5	<C>	1,0734	-	-	-	-
65	3,5	31,5	<C>	1,0704	-	-	-	-
70	3	27	<C>	1,0677	-	-	-	-
80	2	18	<C>	1,0635	-	-	-	-
85	1,5	13,5	<C>	1,0627	-	-	-	-

* При заданих умовах ($T = 1500^\circ\text{C}$, 50 год, на повітрі) гексагональна модифікація на основі $\text{A-La}_2\text{O}_3$ в зазначених складах не гартується, замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації гідроксиду на основі $\text{A-La}(\text{OH})_3$. Позначення фаз: <A> – тверді розчини на основі гексагональної модифікації La_2O_3 ; – тверді розчини на основі моноклінної модифікації La_2O_3 і Sm_2O_3 ; <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Y_2O_3 ; R – упорядкована фаза зі структурним типом перовскіту LaYO_3 ; сл. – сліди фази.



○ - single-phase, ◐ - two-phase, ● - three-phase samples

Fig. 3 Isothermal section of the phase diagram of the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ at 1500°C

○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки

Рис. 3 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500°C

Встановлено, що за 1500°C у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (C) модифікації Y_2O_3 , гексагональної (A) модифікації La_2O_3 , моноклінної (B) модифікації La_2O_3 і Sm_2O_3 , а також впорядкованої фази зі структурним типом перовскіту LaYO_3 (R). Нові фази не виявлено. Характер фазових рівноваг у потрійній системі визначає будова обмежуючих подвійних систем.

В області з високим вмістом Y_2O_3 утворюються тверді розчини на основі кубічної модифікації оксиду Ітрію. Достатньо протяжне поле вказаних твердих розчинів витягнуте вздовж подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}$

Sm_2O_3 і проходить відповідно до границь в обмежуючих подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (85–100 мол.% Y_2O_3) і $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ (46–100 мол.% Y_2O_3). Встановлено, що область гомогенності твердих розчинів на основі C– Y_2O_3 простягається від ~73 до 100 мол.% Y_2O_3 у перерізі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол.}\% \text{Sm}_2\text{O}_3)$ (рис. 2) і від ~78 до 100 мол.% Y_2O_3 у перерізі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(90 \text{ мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{--}10 \text{ мол.}\% \text{Sm}_2\text{O}_3)$. Твердий розчин на основі кубічної модифікації C– Y_2O_3 більш чутливий до заміни катіона, ніж твердий розчин на основі моноклінної модифікації B– Ln_2O_3 , тобто енергія взаємодії іонів кубічної ґратки більша, ніж у ґратці B-типу, більш рихлої, порівняно з

кристалічною ґраткою С-типу. Таким чином, утворюється насичений розчин Ln^{3+} в Y_2O_3 .

У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ за 1500°C утворюються тверді розчини на основі упорядкованої фази перовскиту. Межа області гомогенності R-фази проходить відповідно до границь у обмежуючій подвійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 48–52 мол. % Y_2O_3 . Область гомогенності фази типу перовскиту досить незначна і становить ~ 2 мол. % Sm_2O_3 у перерізі Sm_2O_3 – (50 мол. % La_2O_3 – 50 мол. % Y_2O_3). При додаванні іонів Sm^{3+} заміщення у фазі типу перовскиту відбувається у вузлах А і В. Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,5837$ нм, $b = 0,6178$ нм, $c = 0,8399$ нм для однофазного зразка (R) складу 2 мол. % Sm_2O_3 – 49 мол. % La_2O_3 – 49 мол. % Y_2O_3 до $a = 0,5818$ нм, $b = 0,6158$ нм, $c = 0,8377$ нм для двофазного зразка (R + B) складу 3 мол. % Sm_2O_3 –48,5 мол. % La_2O_3 –48,5 мол. % Y_2O_3 .

У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі моноклінної (B) модифікації оксидів РЗЕ. Межі області гомогенності B-фази проходять відповідно до її границь у подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (30–35 мол. % Y_2O_3), $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (36–46 мол. % Y_2O_3) і $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ (41–76 мол. % Y_2O_3). Область гомогенності B-фази простягається від 18 до 40 мол. % Y_2O_3 у перерізі Y_2O_3 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Sm_2O_3). Моноклінна (B) модифікація La_2O_3 (Sm_2O_3) присутня у двофазних (A + B), (B + R), (B + C) і трифазній (B + C + R) областях.

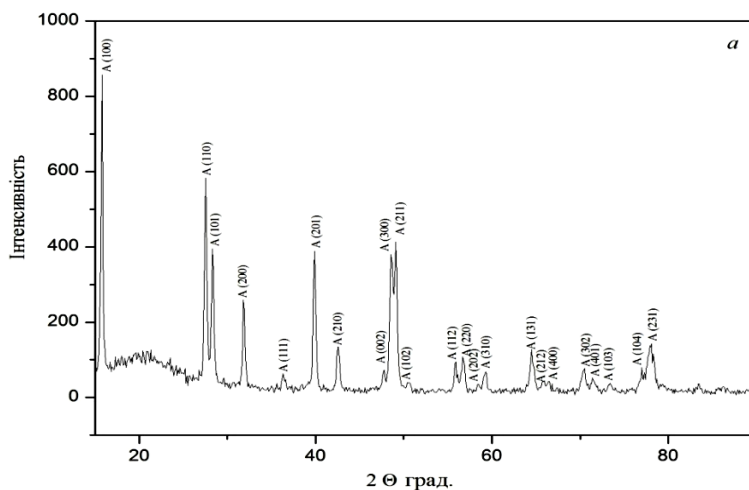
Область твердого розчину на основі гексагональної (A) модифікації оксидів РЗЕ має невелику протяжність її межа увігнута в напрямку зменшення вмісту оксиду Ітрію і

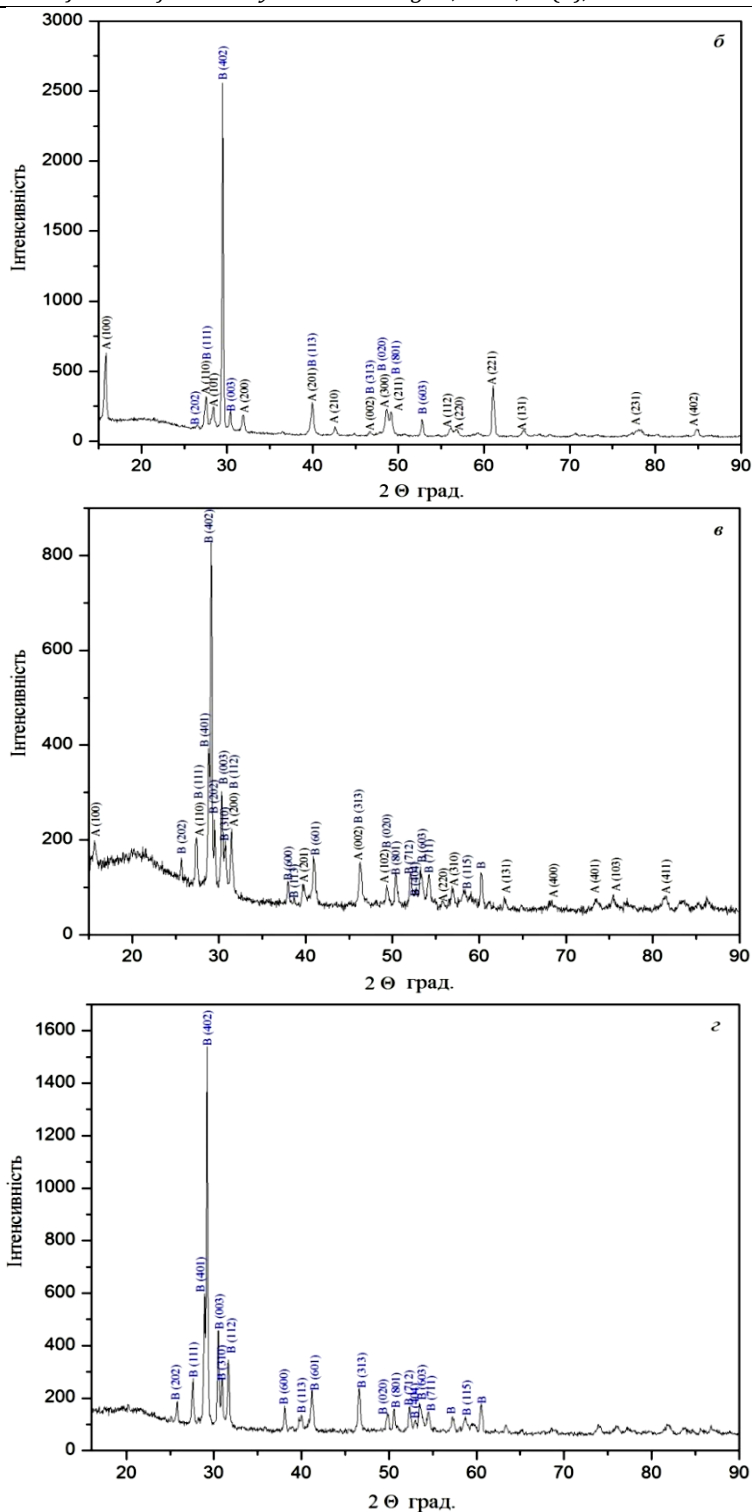
проходить відповідно до її границь у подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (0–21 мол. % Y_2O_3) і $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ (0–45 мол. % Sm_2O_3). Оксид Самарію так само, як і оксиди лантану та неодиму, на повітрі гідратує і замість гексагональної A-фази у зразках, які містять 100–55 мол. % Sm_2O_3 спостерігали утворення гексагональної модифікації на основі $\text{Sm}(\text{OH})_3$.

У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ за 1500°C утворюється одна трифазна область B + C + R.

За даними петрографії у двофазного (A + B) зразка складу 5 мол. % Y_2O_3 – 47,5 мол. % La_2O_3 – 47,5 мол. % Sm_2O_3 проявляються дві структурні складові (за даними РФА спостерігали одну) у вигляді прозорих частинок з яскравими кольорами інтерференції анізотропної B-фази, що становить основу, і анізотропної із світло сірими кольорами інтерференції A-фази, яка присутня у помітно меншій кількості. Вміст анізотропної B-фази помітно зростає зі збільшенням концентрації Y_2O_3 . Для зразка складу 10 мол. % Y_2O_3 – 45 мол. % La_2O_3 – 45 мол. % Sm_2O_3 виявлено тільки одну анізотропну B-фазу у вигляді частинок з високим рельєфом і середніми кольорами інтерференції від сірих до жовтих і червоних відтінків.

У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ протікають твердофазні процеси. Дифрактограми зразків системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ після випалу показано на рис. 4. З рисунка видно, що зі зменшенням вмісту оксиду самарію інтенсивність піків B-фази зростає, а для складу 58,5 мол. % La_2O_3 – 35 мол. % Y_2O_3 – 6,5 мол. % Sm_2O_3 характерно утворення лише однієї B-фази.





а – 85,5 mol. % La_2O_3 –5 mol.% Y_2O_3 –9,5 mol.% Sm_2O_3 , (A^* – $\text{A-Sm}(\text{OH})_3$); *б* – 81 mol.% La_2O_3 –10 mol.% Y_2O_3 –9 mol. % Sm_2O_3 , (A^* – $\text{A-Sm}(\text{OH})_3$ + $\text{B-La}_2\text{O}_3$); *в* – 67,5 mol.% La_2O_3 –25 mol.% Y_2O_3 –7,5 mol.% Sm_2O_3 , (A^* – $\text{A-Sm}(\text{OH})_3$ + $\text{B-La}_2\text{O}_3$); *з* – 58,5 mol.% La_2O_3 –35 mol.% Y_2O_3 –6,5 mol.% Sm_2O_3 , ($\text{B-La}_2\text{O}_3$).

Fig. 4. XRD patterns of the samples for La_2O_3 – Y_2O_3 – Sm_2O_3 system heat-treated at 1500 °C

а – 85,5 мол. % La_2O_3 –5 мол.% Y_2O_3 –9,5 мол.% Sm_2O_3 , (A^* – $\text{A-Sm}(\text{OH})_3$); *б* – 81 мол.% La_2O_3 –10 мол.% Y_2O_3 –9 мол.% Sm_2O_3 , (A^* – $\text{A-Sm}(\text{OH})_3$ + $\text{B-La}_2\text{O}_3$); *в* – 67,5 мол.% La_2O_3 –25 мол.% Y_2O_3 –7,5 мол.% Sm_2O_3 , (A^* – $\text{A-Sm}(\text{OH})_3$ + $\text{B-La}_2\text{O}_3$); *з* – 58,5 мол.% La_2O_3 –35 мол.% Y_2O_3 –6,5 мол.% Sm_2O_3 , ($\text{B-La}_2\text{O}_3$).

Рис. 4. – Дифрактограми зразків системи La_2O_3 – Y_2O_3 – Sm_2O_3 після випалу при 1500 °C

Висновки

Вивчено фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500°C . Встановлено, що в дослідженій системі утворюються області твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів, а також упорядкованої фази з структурним типом перовскіту LaYO_3 (R). Найбільшу протяжність мають області твердих розчинів на основі моноклінної (B) модифікації оксидів РЗЕ. Ізотермічний переріз системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500°C характеризується наявністю однієї трифазної (B+C+R), чотирьох однофазних ($\text{A--La}_2\text{O}_3$, $\text{B--La}_2\text{O}_3$ (Sm_2O_3), R, $\text{C--Y}_2\text{O}_3$) та двофазних (A+B, B+R, C+R, B+C) областей.

Бібліографічні посилання

- [1] Wang S. F. Transparent ceramics: Processing, materials and applications / S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo [et al.] // Progress in Solid State Chem. – 2013. – Vol. 41. – P. 20–54.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>.
- [2] Liu Zehua. Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances / Zehua Liu, Shuxing Li, Yihua Huang [et al.] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, Iss. 16 – P. 20232–20238.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.008>
- [3] Krystal Ivy. Direct ink write fabrication of transparent ceramic gain media / Ivy Krystal, Jones Zachary, M. Seeley Nerine [et al.] // Optical Materials. – 2018. – Vol. 75. – P. 19–25.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.005>
- [4] Liangkai Liu. Fabrication of fine-grained undoped Y_2O_3 transparent ceramic using nitrate pyrogenation synthesized nanopowders / Liangkai Liu, Qihua Zhu, Qiangqiang Zhu [et al.] // Ceramics International Available online 1 December 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.232>
- [5] Prasad Narasimha S. Development of ceramic solid-state laser host materials / Narasimha S. Prasad, Sudhir Trivedi, Susan Kutcher [et al.] // [Narasimha.s.prasad@nasa.gov](mailto:prasad@nasa.gov).
- [6] Chen By Shi. New opportunities for transparent ceramics / By Shi Chen, Yiquan Wu // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 2013. – No. 2. – P. 32–37.
- [7] Takumi Kato. Comparative study of dosimeter properties between Al_2O_3 transparent ceramic and single crystal / Kato Takumi, Kawano Naoki, Okada Go, [et al.] // Radiation Measurements. – 2017. – Vol. 107. – P. 43–47.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.09.006>
- [8] Qiang Zeng. Fabrication and luminescence properties of U:YAG transparent ceramic / Zeng Qiang, Zhang Qinghua, Qi Jianqi [et al.] // Optical Materials. – 2018. – Vol. 82, Iss. 15. – P. 56–59.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.004>
- [9] Gülsüm Topateş. Chemical durability of zircon containing glass-ceramic glazes / Topateş Gülsüm, Tarhan Baran, Tarhan Müge // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, Iss. 15. – P. 12333–12337.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.097>
- [10] Benitez Tobias. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications / Tobias Benitez, Sergio Y. Gómez, Antonio Pedro [et al.] // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, Iss. 16. – P. 13031–13046.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.205>
- [11] Zhang Yumin, Jung In-Ho. Critical evaluation of thermodynamic properties of rare earth sesquioxides (RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y) / Yumin Zhang, In-Ho Jung // Calphad. – 2017. – Vol. 58. – P. 169–203.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001>
- [12] Navrotsky Alexandra. Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides / Alexandra Navrotsky, Wingyee Lee, Aleksandra Mielewczyk-Gryn [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2015. – Vol. 88. – P. 126–141.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.04.008>
- [13] Yoshimura M. Various solid solutions in the systems $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3$ (R = La, Nd, and Sm) at high temperature / M. Yoshimura, X.-Z. Rong // J. Mater. Sci. Lett. – 1997. – Vol. 16. – P. 1961–1963.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304>.
- [14] Pejchal Jan. Luminescence and scintillation properties of rare-earth-doped LaAlO_3 single crystals / Jan Pejchal, Jan Barta, [et al.] // Radiation Measurements. – 2019. – Vol. 121. – P. 26–31.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.11.010>
- [15] Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides / E. R. Andrievskaya // J. European Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28, N 12. – P. 2363–2388.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.002>
- [16] Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400^\circ\text{C} < T < T_{\text{liquide}}$) / J. Coutures, A. Rouanet, R. Verges, M. Foex // J. Solid State Chem. – 1976. – Vol. 17, N 1–2. – P. 172–182.
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8)
- [17] Coutures J. Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxydes de lanthane avec les sesquioxydes de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante / J. Coutures, F. Sibieude, M. Foex // J. Solid State Chem. – 1976. – Vol. 17. – P. 377–384.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0)
- [18] Взаимодействие оксида лантана с оксидом иттрия / Л. М. Лопато, Б. С. Нигманов, А. В. Шевченко, З. А. Зайцева // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1986. – 22, № 5. – С. 771–774.
- [19] Berndt V. New ABO_3 interlanthanide perovskite compounds / V. Berndt, D. Maier, C. Keller // J. Solid State Chem. – 1975. – Vol. 13, N 1–2. – P. 131–135.
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90090-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90090-0)
- [20] Phase diagram of the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ at high temperatures / M. Mizuno, A. Rouanet, T. Yamada, T. Noguchi // J. Ceram. Soc. Japan. – 1976. – Vol. 84, No. 7. – P. 342–347.
http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.84.971_342
- [21] Coutures J. Etude a haute temperature du diagrama d'equilibrie du systeme forme par le sesquioxyde d'yttrium / J. Coutures, M. Foex // J. Solid State Chem. – 1974. – Vol. 11, N 4. – P. 294–300.

- [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(74\)80034-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(74)80034-4)
- [22] George W. Analytical microscopy study of phases and fracture in Y_2O_3 - La_2O_3 alloys / W. George, T. Emma, William H. Rhodes // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – Vol. 71, N 10. – P. 820–825.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-916.1988.tb07529.x>
- [23] Rhodes W. H. Controlled transient solid second phase sintering of yttria / W. H. Rhodes // J. Am. Ceram. Soc. – 1981. – Vol. 64, N 1. – P. 13–17.
[doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb09551.x](http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09551.x)
- [24] Шевченко А. В. Взаимодействие оксидов самария и гадолиния с оксидом иттрия / А. В. Шевченко, Б. С. Нигманов, З. А. Зайцева, Л. М. Лопато // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1986. – Т. 22, № 5. – С. 775–778.
- [25] Торопов С. А. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / С. А. Торопов. – Ленинград: Наука, 1987. – 822 с.
- [26] Андриевская Е. Р. Фазовое соотношение в системе La_2O_3 - Sm_2O_3 при температуре 1500°C / Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, Ж. Д. Богатырева // Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины. – 2016. – № 25. – С. 15–28.
- ## References
- [1] Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L., Tan, G.E.B., Que, W. X., Zhang, T. S., Li, S., Kong, L. B. (2013). [Transparent ceramics: Processing, materials and applications]. Progress in Solid State Chem., 41, 20–54.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>.
- [2] Zehua Liu, Shuxing Li, Yihua Huang, Lujie Wang, Yirong Yao, Tao Long, Xiumin Yao, Xuejian Liu, Zhengren Huang (2018). [Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances] Ceramics International, 44(16), 20232–20238.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.008>
- [3] Ivy Krystal, Jones Zachary, M. Seeley Nerine, J. Cherepy Eric, B. Duoss Stephen, A. Payn (2018). [Direct ink write fabrication of transparent ceramic gain media]. Optical Materials, 75, 19–25.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.005>
- [4] Liangkai Liu, QihuaZhu, Qiangqiang Zhu, Benxue Jiang, Minghui Feng, Long Zhang, [Fabrication of fine-grained undoped Y_2O_3 transparent ceramic using nitrate pyrogenation synthesized nanopowders]. Ceramics International. Available online 1 December 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.232>
- [5] Narasimha S., Prasad, Trivedi, Sudhir, Kutcher, Susan. [Development of ceramic solid-state laser host materials]. Narasimha.s.prasad@nasa.gov.
- [6] Chen, By Shi, Wu, Yiquan (2013). [New opportunities for transparent ceramics]. Amer. Ceram. Soc. Bull., 2, 32–37.
- [7] Takumi Kato, Naoki Kawano Go Okada Noriaki Kawaguchi Takayuki Yanagida (2017). [Comparative study of dosimeter properties between Al_2O_3 transparent ceramic and single crystal]. Radiation Measurements, 107, 43–47.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.09.006>
- [8] Qiang Zeng, Qinghua Zhang, Jianqi Qi, Tengfei Hua, Zhangyi Huang, Yanli Shi, Xingtao Chen, Gang Cheng, Nian Wei, Tiecheng Lu (2018). [Fabrication and luminescence properties of U: YAG transparent ceramic]. Optical Materials, 82(15), 56–59.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.004>
- [9] Gülsüm Topateş, Baran Tarhan, Müge Tarhan (2017). [Chemical durability of zircon containing glass-ceramic glazes]. Ceramics International, 43(15), 12333–12337.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.097>
- [10] Benitez Tobias, Gómez Sergio Y., Pedro Antonio, Oliveira Novaesde, Travitzky Nahum, Hotza Dachamir (2017). [Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications]. Ceramics International, 43(16), 13031–13046.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.205>
- [11] Zhang Yumin, Jung In-Ho (2017). [Critical evaluation of thermodynamic properties of rare earth sesquioxides ($RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc$ and Y)]. Calphad, 58, 169–203.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001>
- [12] Alexandra Navrotsky, Wingyee Lee, Aleksandra Mielewczyk-Gryn, Sergey V. Ushakov, Andre Anderko, Haohan Wu, Richard E. Rim (2015). [Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 88, 126–141.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.04.008>
- [13] Yoshimura, M., Rong, X.-Z. (1997). [Various solid solutions in the systems Y_2O_3 - R_2O_3 ($R = La, Nd$, and Sm) at high temperature]. J. Mater. Sci. Lett, 16, 1961–1963.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304>.
- [14] Jan Pejchal, Jan Barta, Tomas Trojek, Romana Kucerkova, Alena Beitlerova, Martin Nikl (2019) [Luminescence and scintillation properties of rare-earth-doped $LaAlO_3$ single crystals]. Radiation Measurements, 121, 26–31.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.11.010>
- [15] Andrievskaya, E. R. (2008). [Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides]. J. European Ceram. Soc., 28 (12), 2363–2388.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
- [16] Coutures, J., Rouanet, A., Verges, R., Foex, M. (1976). [Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400^\circ C < T < T_{Liquide}$)]. J. Solid State Chem., 17(1–2), 172–182.
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8)
- [17] Coutures, J., Sibieude, F., Foex, M. (1976). [Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxydes de lanthane avec les sesquioxydes de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante]. J. Solid State Chem., 17, 377–384.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0)
- [18] Lopato, L. M., Nigmanov, B. S., Shevchenko, A. V., Zaitseva, Z. A. (1986) [Interaction of lanthanum oxide with yttrium oxide]. Izv. Academy of Sciences of the USSR. Inorganic materials, 22 (5), 771–774.
- [19] Berndt, V., Maier, D., Keller, C., Berndt, V. (1975). [New ABO_3 interlanthanide perovskite compounds]. J. Solid State Chem., 13 (1–2), 131–135.
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90090-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90090-0)
- [20] Mizuno, M., Rouanet, A., Yamada, T., Noguchi T. (1976). [Phase diagram of the system La_2O_3 - Y_2O_3 at high temperatures]. J. Ceram. Soc. Japan, 84 (7), 342–347.
http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.84.971_342

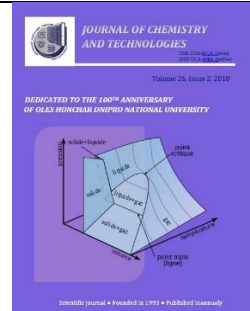
- [21] Coutures, J., Foex, M. (1974). [*Etude a haute temperature du diagrama d' equilibre du systeme forme par le sesquioxyde d'yttrium*]. J. Solid State Chem., 11 (4), 294–300.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(74\)80034-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(74)80034-4)
- [22] George, W., Emma, T., William, H. (1988). [*Rhodes Analytical microscopy study of phases and fracture in Y_2O_3 – La_2O_3 alloys*]. J. Am. Ceram. Soc., 71 (10), 820–825.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-916.1988.tb07529.x>
- [23] Rhodes, W. H. (1981). [*Controlled transient solid second phase sintering of yttria*]. J. Am. Ceram. Soc., 64 (1), 13–17.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-916.1981.tb09551.x>
- [24] Shevchenko, A. V., Nigmanov, B. S., Zaitseva, Z. A., Lopato, L. M. (1986). [*Interaction of oxides of samarium and gadolinium with yttrium oxide*]. Izv. Academy of Sciences of the USSR. Inorgan materials, 22(5), 775–778. (in Russian)
- [25] Toropov, S. A. (1987). [*Diagrams of the state of refractory oxide systems*]. Leningrad: Science, 822 c. (in Russian)
- [26] Andrievskaya, E. A., Kornienko, O. A., Bogatyreva, Zh. D. (2016). [*Phase ratio in the system La_2O_3 – Sm_2O_3 at a temperature of 1500°C*]. Modern problems of physical materials science, IAM NAS of Ukraine, 25, 15–28. (in Russian)



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2306-871X (Print), ISSN 2313-4984 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 546.273+ 535.375.5+620.192.41

RAMAN SCATTERING IN GLASSY $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Pavlo P. Puga^{*1}, Pavlo S. Danyliuk¹, Galina V. Rizak¹, Aleksandr I. Gomoni², Ivan M. Rizak³, Vasyly M. Rizak¹, Galina D. Puga¹, Lenka Kvetkova⁴, Nikolay N. Birov², Ivan I. Chychura², Vladimir N. Zhiharev¹

¹Uzhhorod national university, Voloshyna St., 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine

²Institute of electron physics of the National academy of sciences of Ukraine, Universytetska St., 21, Uzhhorod, 88017, Ukraine

³Nonprofit Foundation for Supporting Education, Science, Scientific, Technological, and Innovative Activity, Peremohy St., 173/28, Uzhhorod, 88017, Ukraine

⁴Institute of material science of Slovak academy of sciences, Watsonova St., 47, Kosice, 04001, Slovak Republic

Abstract

Lithium tetraborate is a promising material to be used in the production of solid electrolytes and solid-state batteries. A powerful tool for investigating its structure in the B_2O_3 – Li_2O system is Raman spectroscopy. The Raman spectra were investigated using the XploRA PLUS (HORIBA Jobin Yvon) Raman spectrometer at the temperature of $T = 300$ K within the 70 – 2000 cm^{-1} range. The excitation wavelength was 785 nm, the spectral resolution was no worse than 1 cm^{-1} . As a result of the study, we have determined the nature of vibrational modes. We detected a fine structure in the 70 – 400 cm^{-1} range, which we found to correspond to normal vibration of the lithium-oxygen structural complexes in the structure of $[\text{LiO}_6]$ frames, and also vibrations and librations of $[\text{LiO}_6]$ frame and the BO_3 and BO_4 groups in the structure of $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ cluster as a whole. In the 400 – 800 cm^{-1} range the superposition of vibrations of $[\text{LiO}_4]$ clusters and $[\text{BO}_4]$ tetrahedrons takes place, whereas their normal vibrations are detected in the 800 – 1354 cm^{-1} range. In the 1300 – 2000 cm^{-1} range we observed the manifestation of two-phonon states, the normal vibrations of borate rings, and the symmetric stretching of the BO_3 flat triangles, and detected two peaks that have not been observed previously. The obtained results show that the Raman spectra of glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ generally display a single-mode behavior and are caused by a combination of vibrations of different types which are interconnected via the frame structure of the glass consisting of complex boron-oxygen and lithium-oxygen structural complexes.

Keywords: lithium tetraborate; mode; structural complexes; tetrahedral groups; trigonal groups.

КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА У СКЛОПОДІБНОМУ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Павло П. Пуга^{*1}, Павло С. Данилюк¹, Галина В. Різак¹, Олександр І. Гомонай²,
Іван М. Різак³, Василь М. Різак¹, Галина Д. Пуга¹, Ленка Кветкова⁴, Микола М. Биров², Іван І. Чичура²,
Володимир М. Жихарев¹

¹Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна

²Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017, Україна

³Благодійний фонд підтримки освіти, науки, науково-технічної та інноваційної діяльності, вул. Перемоги, 173/28, Ужгород, 88000, Україна

⁴Інститут матеріалознавства Словацької академії наук, вул. Ватсонова, 47, Кошице, 04001, Словаччина

Анотація

Досліджено спектри комбінаційного розсіювання світла у склоподібному тетрабораті літію. Встановлено, що більшість коливальних мод скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ у межах усередненого порядку зумовлена змішаними модами складних бор-оксигенових та літій-оксигенових структурних комплексів.

Ключові слова: тетраборат літію; мода; структурні групи; тетраедричні групи; тригональні групи.

^{*}Corresponding author: e-mail: actinate@gmail.com

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University doi: 10.15421/0817260204

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СТЕКЛООБРАЗНОМ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Павел П. Пуга^{*1}, Павел С. Данилюк¹, Галина В. Ризак¹, Александр И. Гомонай²,
Иван М. Ризак³, Василий М. Ризак¹, Галина Д. Пуга¹, Ленка Кветкова³, Николай Н. Биров²,
Иван И. Чичура², Владимир Н. Жихарев¹

¹Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Украина

²Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017, Украина

³Благотворительный фонд поддержки образования, науки, научно-технической и инновационной деятельности, ул. Победы, 173/28, Ужгород, 88000, Украина

⁴Институт материаловедения Словацкой академии наук, ул. Ватсонова, 47, Кошице, 04001, Словакия

Аннотация

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света в стеклообразном тетраборате лития. Установлено, что большинство колебательных мод стекла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в пределах усредненного порядка обусловлена смешанными модами сложных бор-кислородных и литий-кислородных структурных комплексов.

Ключевые слова: тетраборат лития, мода, структурные группы, тетраэдрические группы, тригональные группы.

Вступ

Широкозонні діелектрики на основі тетраборату літію (ТБЛ) є перспективними матеріалами для нелінійної оптики у зв'язку із їх високою променевою та радіаційною стійкістю, прозорістю в широкій області спектра, високими нелінійно оптичними коефіцієнтами для перетворення частоти лазерного випромінювання, а також характеризуються високою інтенсивністю комбінаційного розсіювання світла (КРС). Вони є важливими для потенційного застосування в якості суперіонних провідників для виготовлення твердих електролітів, а відтак і твердотільних джерел електроенергії, а матриця тканиноеквівалентного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ у різних фазових станах є перспективною для термolumінесцентної дозиметрії. Тому вивченню спектроскопічних характеристик цього матеріалу приділяється значна увага дослідників [1–12]. Для використання таких електролітів важливим є знання про зв'язок між структурою і іонною провідністю, яка багато в чому пов'язана із природою взаємодії суперіонних комплексів у системі $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O}$. Потужним інструментом вивчення їх структури є раманівська та ІЧ спектроскопія.

В останні роки дослідженням коливальних спектрів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ присвячено цілий ряд робіт [13–27], у яких, за винятком [18; 19; 26–28], вивчалися фононні спектри монокристалів ТБЛ. Відомості про коливальні спектри для склоподібних боратів у літературі практично відсутні.

Ідентифікація коливальних мод для розупорядкованих боратів на основі ТБЛ також практично відсутня через надто складну будову і кристалів, і стекол. Структура кристалу $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, вперше визначена авторами роботи [29; 30], містить 8 формульних одиниць, тобто, 104 атоми в елементарній комірці із просторовою групою $\text{I4}_1\text{cd}$ (C_{4v}^{12}) із розмірами тетрагональної комірки $a = b = 9.477(5) \text{ \AA}$, і $c = 10.290(4) \text{ \AA}$. Об'ємні борокисневі комплекси $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ складені із двох плоских трикутників $[\text{BO}_3]$ і двох тетраедрів $[\text{BO}_4]$ із сильним ковалентним зв'язком [22], які об'єднуються спільними для сусідніх комплексів атомами кисню у спіралі із віссю, паралельною осі c , формуючи через спільні атоми кисню жорсткий тривимірний каркас. Катіони літію розміщені в каналах цього каркасу вздовж напрямку, паралельному оптичній осі кристалу. В першу координаційну сферу атома літію входять чотири найближчих атоми кисню, створюючи сильно деформований тетраедр. Ланцюжки із літій-кисневих тетраедрів навиті на вісь 4_1 .

Враховуючи той факт, що стекла та монокристали ТБЛ практично є ізоструктурними в межах усередненого порядку, який охоплює декілька координаційних сфер [31], можна вважати, що аналогічну будову матиме і склоподібний $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ з дещо зміненими параметрами елементарної комірки, що повинно внести деякі зміни в динаміку деформованої структури тетрабората літію.

Вважається, що спектри комбінаційного розсіювання у склоподібних матеріалах

надають інформацію про структуру ближнього порядку, але у них часто проявляється деяка схожість зі спектрами кристалів аналогічної будови. У спектрах КРС стеклок переважають широкі і безперервні смуги. З іншої сторони, раманівське розсіювання у стеклах є дуже сильним порівняно зі звичайним раманівським розсіюванням другого порядку у кристалах. Окрім того, у спектрах КРС стеклок можуть спостерігатися порівняно вузькі розділені смуги, які характеризують розсіювання першого порядку в кристалах. Було показано, що розупорядкування у стеклах призводить до скасування правила відбору при $\mathbf{k} = 0$, і всі вібраційні моди можуть вносити свій вклад у природу розсіювання [32]. На основі цього Шукер і Гаммон зробили висновок [33] про те, що КРС у стеклах є розсіюванням першого порядку і тісно пов'язане із вібраційною щільністю фононних станів.

Вивченню спектрів КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ у літературі не приділена належна увага і такі дані на сьогодні практично відсутні. Метою даної роботи було експериментальне вивчення механізмів розсіювання у спектрах КРС склоподібного тетрабората літію.

Експериментальні результати

Сpektри мікроманівського розсіювання досліджувалися на раманівському спектрометрі XploRA PLUS (HORIBA Jobin Yvon). Збудження спектрів здійснювалося випромінюванням лазера з довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм. Спектральне розділення було не гірше 1 cm^{-1} . Дослідження проводилися при температурі $T = 300 \text{ K}$.

Використані для дослідження склоподібні зразки $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ були синтезовані за технологією, описаною в [34; 35].

Сpektри КРС склоподібного ТБЛ були вивчені в діапазоні $50 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Результати дослідження приведено на рис. (а). Для порівняння на рис. б наведено спектр КРС монокристалічного ТБЛ [26].

У спектрі стехіометричного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ зафіксовано 13 чітких КРС-смуг, які добре корелюють із літературними даними [9; 18; 19; 26-28], що були зафіксовані в обмеженому спектральному інтервалі ($300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) цими авторами. Із рисунка випливає, що в області $70 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ структура спектра склоподібного ТБЛ відносно складна. Найбільш чітко виражені смуги проявляються при $77.1, 100, 350, 506, 769, 958, 1115$ і 1440 cm^{-1} . Окрім цього, у структурі вказаних КРС-смуг зафіксовано додаткові особливості при $146, 240, 387, 682, 853, 977, 1075, 1354, 1658$ та 1874 cm^{-1} . У цій енергетичній залежності можна виділити 4 групи КРС-смуг у спектральних діапазонах $70 - 600 \text{ cm}^{-1}$, $600 - 860 \text{ cm}^{-1}$, $860 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ і $1050 - 2000 \text{ cm}^{-1}$.

Для ідентифікації структури спектра КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ необхідно врахувати особливості кристалохімічної будови тетрабората літію. Згідно зі структурними даними [29; 30], іони Літію в матриці ТБЛ знаходяться в оточенні спотворених кисневих тетраедрів, у яких відстань $\text{Li}-\text{O}$ становить від 0.197 до 0.214 nm , і октаедрів, де ця відстань близька до 0.263 nm .

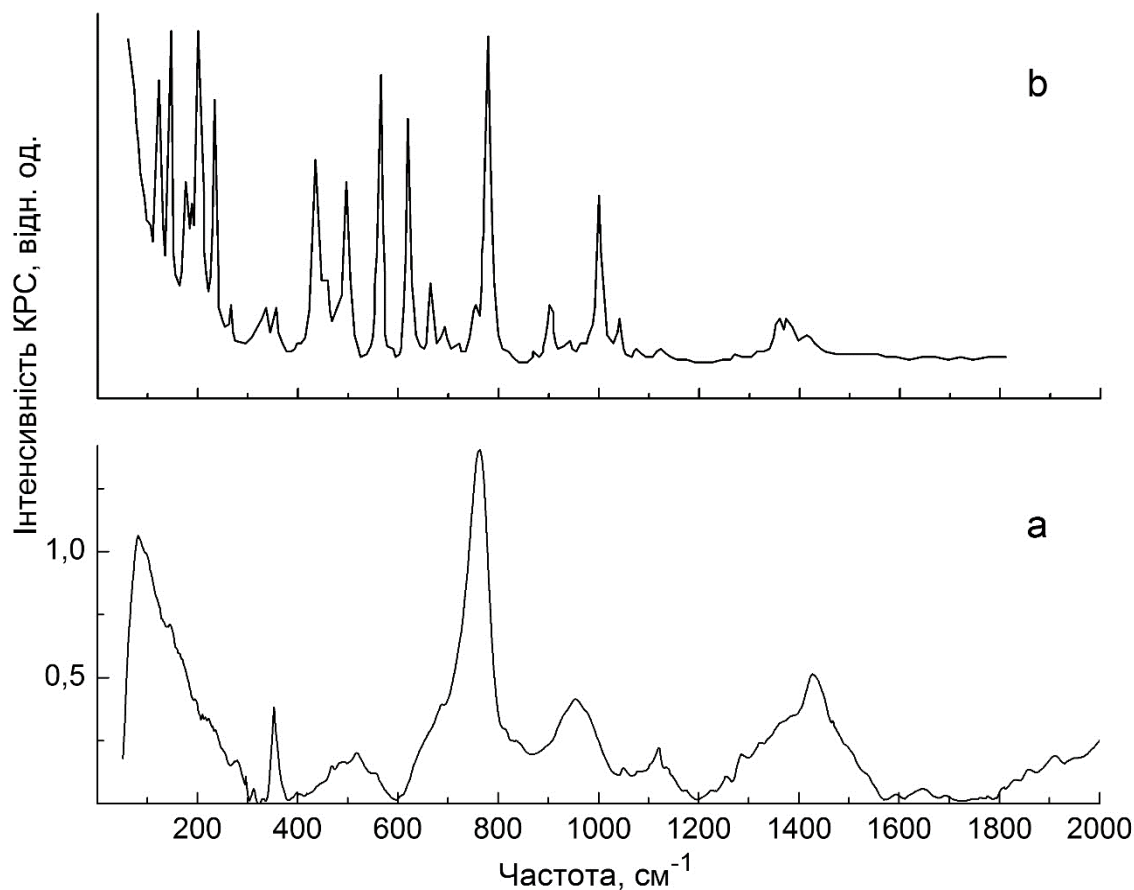


Figure. Raman spectrum of glassy (a) and single-crystal (b) [14] lithium tetraborate

Рисунок. Спектр комбінаційного розсіювання світла склоподібним (a) та монокристалічним (b) [26] тетраборатом літію

За аналогією з іонами Літію, іони Бору знаходяться в неоднорідному координаційному оточенні. В тетраедрі $[\text{BO}_4]$ усереднені відстані B–O становлять 0.145 нм, а в системі $[\text{BO}_3]$ – 0.139 нм. На підставі відомих частот коливань структурних комплексів $[\text{LiO}_4]$, $[\text{LiO}_3]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$ і проведено ідентифікацію однофоновних спектрів склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Різко виражена структура в діапазоні 70 – 350 cm^{-1} відповідає нормальним коливанням каркасів $[\text{LiO}_6]$. У спектральній області 400 – 600 cm^{-1} має місце суперпозиція коливань каркасних груп $[\text{LiO}_4]$ та тетраедрів $[\text{BO}_4]$.

Максимуми в діапазоні частот 600–800 cm^{-1} зумовлені коливаннями комплексів $[\text{LiO}_4]$. За нормальні коливання цих же комплексів відповідають піки в спектральних інтервалах 800 – 980 cm^{-1} , 980 – 1164 cm^{-1} і 1160 – 1354 cm^{-1} .

Моди в області широкого максимуму при 958 cm^{-1} , відповідно до [9; 17; 18; 26], зумовлені деформацією тетраедрів $[\text{BO}_4]$, а за коливання при 387 cm^{-1} відповідає розтяг тетраедрів $[\text{BO}_4]$. Симетричному розтягу групи $[\text{BO}_3]$ відповідають частоти 853, 958 та 977 cm^{-1} . Окрім цього, КРС-смуга при 853 cm^{-1} характеризує моди групи три-, пента- та диборату. Найбільш інтенсивна мода при 769 cm^{-1} характеризує коливання симетричних деформацій комплексів $[\text{BO}_3]$.

Особливість в області 666 – 700 cm^{-1} відповідає коливанням, що характеризують асиметричну деформацію плоских трикутників $[\text{BO}_3]$ в структурі $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (682 cm^{-1}) та коливаннями оксигенових містків між одним тетраедральним і одним тригональним атомами Бору або між одним тетраедральним і двома тригональними атомами Бору. Слабо виражена особливість в інтервалі 240 – 255 cm^{-1}

зумовлена вібраціями каркасів $[\text{Li}-\text{O}_6]$, а плече при 387 см^{-1} зумовлено коливаннями, викликаними симетричним розтягом тетраедрів $[\text{BO}_4]$. Цим же модам відповідають піки при $506, 958$ та 977 см^{-1} .

Широка структурна дифузна смуга з максимумами на 1341.7 і 1425.3 см^{-1} , що спостерігається в області частот $1300 - 1500\text{ см}^{-1}$, пов'язана, на наш погляд, з проявом двохфононних станів ($\nu = 1425.3\text{ см}^{-1}$). Найбільш імовірним є наявність обертонів і складових тонів коливань в діапазоні частот $693.9 - 780.0\text{ см}^{-1}$. Максимум на частоті 1341.7 см^{-1} характеризує вібраційні коливання боратних кілець та симетричний розтяг плоских трикутників BO_3 . Дифузні максимуми з частотами 1648.2 та 1893.8 см^{-1} є відповідальними за нормальні коливання бор-оксидних зв'язків В-О [24; 27].

Дані по ідентифікації коливань можуть бути одержані за допомогою аналізу характеристичних частот інших складних іонів, до складу яких входять атоми Бору в тетраедричному і тригональному околі атомів

кисню. За даними авторів [20; 21; 25; 26] область $900 - 1050\text{ см}^{-1}$ відповідає симетричному розтягу групи BO_3 ($935.9, 953.3$ і 1014.0 см^{-1}), в той час як область $600 - 900\text{ см}^{-1}$ – асиметричній деформації плоских трикутників BO_3 (693.9 см^{-1}) та коливанням оксигенових містків між одним тетраедральним і одним тригональним та між одним тетраедральним і двома тригональними атомами Бору. Зазначимо, що в цій області частот спостерігаються також коливання, що відповідають за спотворені моди груп BO_4 . Область $400 - 600\text{ см}^{-1}$ відповідає за змішані трансляційні ($432.6\text{ см}^{-1}, 477.9\text{ см}^{-1}$) і вібраційні (528.4 см^{-1}) коливання іонів Літію. Окрім того, у спектрах боратів літію, до складу яких входять тетраедричні групи $[\text{LiO}_4]$, спостерігаються характеристичні лінії в області частот $200 - 400\text{ см}^{-1}$, відповідні за вібраційні моди каркасів $[\text{LiO}_6]$. До коливань у цьому спектральному інтервалі ($200 - 300\text{ см}^{-1}$) можуть бути віднесені лібраційні коливання груп BO_3 і BO_4 в структурі кластера $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ як цілого, що призводить до деформації останнього [23].

Table

Identification of Raman spectra of glassy lithium tetraborate

Таблиця

Ідентифікація спектрів КРС склоподібного тетраборату літія

Положення максимуму КРС, см^{-1}	Тип коливань
80 101 144 148	вільні коливання літій-оксигенових структурних комплексів
209	деформаційні (згинальні) моди зв'язків BO_4
240 255	вібраційні моди каркасів LiO_6
377	симетричний розтяг тетраедрів BO_4
425 460	коливання катіонів Літію
506	симетричний розтяг тетраедрів BO_4
530	коливання катіонів Літію
682	асиметрична деформація плоских трикутників BO_3
697	коливання оксигенових містків між одним тетраедральним і одним тригональним та між одним тетраедральним і двома тригональними атомами Бору
769	симетрична деформація плоских трикутників BO_3

853	моди групи три-, пента- та диборату
958	симетричний розтяг VO_3 трикутників
977	симетричний розтяг VO_3 плоских трикутників
1075 1115	коливання за рахунок спотворення тетраедрів VO_4
1354 1440	коливання, відповідальні за вібрації різних боратних кілець та симетричний розтяг плоских трикутників VO_3
1658 1874	коливання зв'язків B–O

Продовження таблиці

Область частот $70 - 200 \text{ см}^{-1}$ (71.1 ; 109.5 ; 152.2 см^{-1}) характеризує «зовнішні» моди літій-оксигенових структурних комплексів, що входять у матрицю склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (див. рис.).

Чітко виражений максимум при 1440 см^{-1} за своїм частотним положенням відповідає симетричному розтягу плоских трикутників $[\text{VO}_3]$ та вібраційним коливанням різних боратних кілець. Плече та максимум при 1075 і 1115 см^{-1} відповідно характеризують коливання, характерні для спотворених $[\text{VO}_4]$ тетраедрів у структурі склоподібного тетрабората літію. Особливості у КРС спектрі при 1658 та 1874 см^{-1} зумовлені коливаннями B–O зв'язків.

Для наочності дані по ідентифікації коливальних мод склоподібного тетрабората літію наведено в таблиці.

Висновки

У результаті проведених досліджень спектрів КРС склоподібного тетрабората літію уточнено ідентифікацію декількох мод, а в області $1800 - 2000 \text{ см}^{-1}$ зафіксовано два максимуми КРС. В області $100 - 400 \text{ см}^{-1}$ виявлена тонка структура, яка раніше не спостерігалася. Одержані результати свідчать про те, що спектри КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ мають переважно одномодовий характер і зумовлені комбінацією коливань різних типів, які пов'язані між собою каркасною будовою скла зі складних бор-оксигенових і літій-оксигенових структурних комплексів. Окрім вказаних коливань у природу КРС дають вклад також вібраційні моди різних боратних кілець. Отримані результати можуть бути використані для уточнення кристалографічних параметрів різних представників боратів.

Бібліографічні посилання

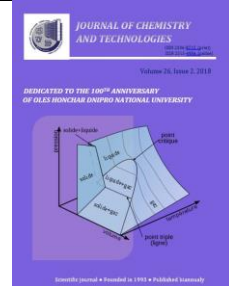
- [1] Padlyak B. V. Spectroscopy of the Er-doped lithium tetraborate glasses / B. V. Padlyak, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski // Optical Materials. – 2016. – V. 54. – P. 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.02.025>
- [2] Khalilzadeh N. Silver Doped Lithium Tetraborate Nanoparticles Synthesis and Evaluation // 5th International Conference on Advanced Research in Engineering and Technology (2017, June 1–4, Shiraz, Iran). – 2017. – P. 1–10.
- [3] Photoelastic properties of lithium tetraborate crystals / O. Krupych, O. Mys, T. Kryvyy [et al.] // Applied Optics. – 2016. – V. 55, N 36. – P. 10457–10462. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.55.010457>
- [4] Shardakov N. T. X-ray Fluorescence of Fe, Mn, and Ti in Lithium-Tetraborate-Based Glass // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – V. 44, N 5. – P. 388–393. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659618050152>
- [5] Thermoluminescence characteristics of biological tissue equivalent single crystal: europium doped lithium tetraborate for dosimetry applications / R. Nattudural, A. K. Raman, C. B. Palan, S. K. Omanwar // J. Material Science: Materials in electronics. – 2018. – V. 29, N 17. – P. 14427–14434.
- [6] Positron lifetime spectroscopy of lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / O. Shpotyuk, V. Adamiv, I. Teslyul, A. Ingram // J. Non-Crystal solids. – 2017. – V. 471. – P. 338–343.
- [7] Рентгенолюмінесценція і спектроскопічні характеристики іонів Er^{3+} у полікристалічному тетрабораті літію / П.П. Пуга, П.С. Данилюк, В.М. Красилинець [et al.] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика. – 2015. – Т. 38. – С. 56–63.
- [8] Рентгенолюмінесценция ионов Eu^{3+} в стеклообразном и поликристаллическом тетраборате лития / П.С. Данилюк, П.П. Пуга, В.М. Красилинець [et al.] // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44, N 1. – С. 3–10.
- [9] Raman Scattering in Glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Doped by Er_2O_3 / P. P. Puga, P. S. Danyliuk, A. I. Gomonai [et al.] // Ukr. J. Phys. Opt. – 2018. – V. 19, N 4. – P. 211–219.
- [10] Rare earth dopant (Nd, Gd, Dy, and Er) hybridization in lithium tetraborate. / T. D. Kelly, J. C. Petrosky, J. W. McClory [et al.] // Frontiers in Physics (Condensed Matter Physics). – 2014. – V. 27. – P. 1–10.
- [11] Investigations on structural and magnetic properties of Mn doped Er_2O_3 / R. Tomar, P. Kumar, A. Kumar [et al.] // Solid State Sciences. – 2017. – V. 67. – P. 8–12.
- [12] Abrashev M. V. Raman spectra of R_2O_3 (R – rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure:

- A comparative study / M. V. Abrashev, N. D. Todorov, J. Geshev // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 116, N 10. – P. 103508-1-103508-7.
- [13] Paul G. L. Raman spectrum of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / G.L. Paul, W. Taylor // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – V.15, N 8. – P. 1753-1764.
- [14] Furusawa S. Raman Scattering Study of Lithium Diborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Single Crystal / S. Furusawa, S. Tange, Y. Ishibashi, K. Miwa // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1990. – V.59, N 5. – P. 1825-1830.
- [15] Бурак Я. В. Продольно-поперечные расщепления фононных мод в кристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / Я. В. Бурак, Я. О. Довгий, И. В. Китык // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1990. – Т. 52, N 1. – С. 126-128.
- [16] Про фононні спектри монокристалів боратів / В. Т. Адамів, Т. Й. Берко, І. В. Кітик [та ін.] // *Укр. фіз. журн.* – 1992. – Т.37, N 3. – С. 368-373.
- [17] Спектри комбінаційного розсіювання світла монокристалів тетраборату літію / Т. Й. Берко, Я. О. Довгий, І. В. Кітик [та ін.] // *Укр. фіз. журн.* – 1993. – Т. 38, N 1. – С. 39-43.
- [18] Spectroscopic Characterization of Lithium Doped Borate Glasses / T. Lopez, E. Haro-Poniatowski, P. Bosh [et al.] // *J. Sol-Gel Science and Technology.* – 1994. – V. 2, N. 1-3. – P. 891-894.
- [19] Li Y. Pressure-induced Amorphization Study of Lithium Diborate / Y. Li, G. Lan. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1996. – V. 57, N 12. – P. 1887-1890.
- [20] Дергачев М. П. Комбинационное рассеяние света в кристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с примесями / М. П. Дергачев, В. Н. Моисеенко, Я. В. Бурак // *Опт. и спектр.* – 2001. – Т.90, N 4. – С. 604-607.
- [21] Вдовин А. В. Колебательный спектр кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / А. В. Вдовин, В. Н. Моисеенко, В. С. Горелик, Я. В. Бурак // *Физика твердого тела.* – 2001. – Т. 43, N 9. – С. 1584-1589.
- [22] Бурак Я. В. Изотопный эффект у спектрах комбінаційного розсіювання світла в монокристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / Я. В. Бурак, І. Б. Трач, В. Т. Адамів, І. М. Теслюк // *Укр. фіз. журн.* – 2002. – Т.47, N 10. – С. 923-927.
- [23] Горелик В. С. Комбинационное и гиперэлеевское рассеяние света в кристаллах тетрабората лития / В. С. Горелик, А. В. Вдовин, В. Н. Моисеенко – Препринт ФИАН РФ им. П.Н. Лебедева №13. Москва, 2003. – 99 с.
- [24] Elalaoui A. E. Raman scattering and non-linear optical properties in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / A. E. Elalaoui, A. Maillard, M. D. Fontana // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 2005. – V. 17, N 46. – P. 7441-7454.
- [25] Burak Ya. V. To the origin of vibrational modes in Raman spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals / Ya. V. Burak, V. T. Adamiv, I. M. Teslyuk // *Func. Mater.* – 2006. – V. 13, N 4. – P. 591-595.
- [26] Voronko Yu. K. Raman Spectroscopy Study of the Phase Transformations of LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ during Heating and Melting / Yu. K. Voronko, A. A. Sobol, V. E. Shukshin // *Inorganic Materials.* – 2013. – V. 49, N 9. – P. 923-929.
- [27] El Batal F. H. Gamma ray interaction with lithium diborate glasses containing transition metals ions / F. H. El Batal, A. A. El Khesheh, M. A. Azooz, S. M. Abo-Naf // *Optical Materials.* – 2008. – V. 30, N 6. – P. 881-891.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.010>
- [28] Yadav A. K. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy / A. K. Yadav, P. Singh. // *RSC Advances.* – 2015. – V. 5, N 83. – P. 67583-67609.
- [29] Krogh-Moe J. The Crystal Structure of Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Cryst.* – 1962. – V. 15, N 3. – P. 190-193.
- [30] Krogh-Moe J. Refinement of the Crystal Structure of Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Cryst. B.* – 1968. – V. 24, N 2. – P. 179-181.
- [31] Cervinka L. Medium-range order in amorphous materials // *J. Non-Crystalline Solids.* – 1988. – V. 106. – P. 291-300.
- [32] Brillouin and Raman scattering study of borate glasses / J. Lorösch, M. Couzi, J. Pelous [et al.] // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1984. – V. 69. – P. 1-25.
- [33] Shuker R. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials / R. Shuker, R. W. Gammon. // *Phys. Rev. Lett.* – 1970. – V. 25, N 4. – P. 222-225.
- [34] Рентгенолюминесценция и спектроскопические характеристики ионов Er^{3+} в стеклообразной матрице тетрабората лития / П. С. Данилюк, П. П. Пура, А. И. Гомонай [та ін.] // *Опт. и спектр.* – 2015. – Т. 118, N 6. – С. 956-961.
- [35] Спектры оптического поглощения и уровни энергии ионов Er^{3+} в стеклообразной матрице тетрабората лития / П. С. Данилюк, К. П. Попович, П. П. Пура [та ін.] // *Опт. спектр.* – 2014. – Т. 117, N 3. – С. 783-788.

References

- [1] Padlyak, B. V., Lisiecki, R., Ryba-Romanowski, W. (2016). Spectroscopy of the Er-doped lithium tetraborate glasses. *Optical Materials*, 54, 126-133.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.02.025>
- [2] Khalilzadeh, N. (2017) Silver Doped Lithium Tetraborate Nanoparticles Synthesis and Evaluation. *The 5th International Conference on Advanced Research in Engineering and Technology* (2017, June 1-4, Shiraz, Iran), 1-10.
- [3] Krupych, O., Mys, O., Kryvyy, T., Adamiv, V., Burak, Ya., Vlokh, R. (2016). Photoelastic properties of lithium tetraborate crystals. *Applied Optics*, 55(36), 10457-10462. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.55.010457>
- [4] Shardakov N.T. (2018). X-ray Fluorescence of Fe, Mn, and Ti in Lithium-Tetraborate-Based Glass. *Glass Physics and Chemistry*. 44(5), 388-393.
<http://dx.doi.org/10.1134/S1087659618050152>
- [5] Nattudural, R., Raman, A. K., Palan, C. B., Omanwar S. K. (2018). Thermoluminescence characteristics of biological tissue equivalent single crystal: europium doped lithium tetraborate for dosimetry applications. *J. Material Science: Materials in electronics*. 29(17), 14427-14434.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9575-1>
- [6] Shpotyuk, O., Adamiv, V., Teslyuk, I., Ingram A. (2017). Positron lifetime spectroscopy of lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *J. Non-Crystal solids*. 471, 338-343.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.06.016>
- [7] Puga, P., Danilyuk, P., Krasylynec, V., Turok I., Gomoni, O., Birov, M., Volovich, P., Chychura, I., Rizak, V. (2015). X-ray and Spectroscopic Characteristics of Er^{3+} Ions in Polycrystalline Lithium Tetraborate. *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*, 38, 56-63.

- <http://dx.doi.org/10.24144/2415-8038.2015.38.56-63>
- [8] Danilyuk, P. S., Puga, P. P., Krasilinets, V. N., Gomonai, A. I., Puga, G. D., Rizak, V. M., Turok, I. I. (2018). X-ray Fluorescence of Eu^{3+} Ions in Glassy and Polycrystalline Lithium Tetraborate, *Glass Physics and Chemistry*, 44(1), 1–6. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659618010066>
- [9] Puga, P.P., Danyliuk, P.S., Gomonai, A.I., Rizak, H.V., Rizak, I.M., Rizak, V.M., Puga, G.D., Kvetková, L., Byrov, M.M. (2018). Raman Scattering in Glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Doped by Er_2O_3 . *Ukr. J. Phys. Opt.*, 19(4), 211–219. <http://dx.doi.org/10.3116/16091833/19/4/211/2018>
- [10] Kelly, T. D., Petrosky, J. C., McClory, J. W., Adamiv, V. T., Burak, Y. V., Padlyak, B. V., Teslyuk, J. M., Lu, N., Wang, L., Mei, W. N., Dowben, P. A. (2014). Rare earth dopant (Nd, Gd, Dy, and Er) hybridization in lithium tetraborate. *Frontiers in Physics (Condensed Matter Physics)*, 27, 1–10. <https://doi.org/10.3389/fphy.2014.00031>
- [11] Tomar, R., Kumar, P., Kumar, A., Kumar, A., Kumar, P., Pant, R. P., Asokan, K. (2017). Investigations on structural and magnetic properties of Mn doped Er_2O_3 . *Solid State Sciences*, 67, 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.03.003>
- [12] Abrashev M. V., Todorov N. D., Geshev J. (2014). Raman spectra of R_2O_3 (R – rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study. *J. Appl. Phys.*, 116(10), 103508-1–103508-7. <https://doi.org/10.1063/1.4894775>
- [13] Paul, G. L., Taylor, W. (1982). Raman spectrum of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15(8), 1753–1764. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/15/8/021>
- [14] Furusawa, S., Tange, S., Ishibashi, Y., Miwa, K. (1990). Raman Scattering Study of Lithium Diborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Single Crystal. *J. Phys. Soc. Japan.*, 59(5), 1825–1830. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.59.1825>
- [15] Burak, Ya. V., Dovhiy, Ya. O., Kityk, I. V. (1990). Longitudinal-transverse splitting of phonon modes in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals. *Journal of Applied Spectroscopy*, 52(1), 126–128 (in Russian).
- [16] Adamiv, V. T., Berko, T. J., Kityk, I. V., Burak, Ja. V., Dzhal, V. I., Dovgij, Ja. O., Moroz, I. E. (1992). On phonon spectra of the borate monocrystals. *Ukr. J. Phys.*, 37(3), 368–373 (in Ukrainian).
- [17] Berko, T. J., Dovgij, Ja. O., Kityk, I. V., Burak, Ja. V., Dzhal, V. I., Moroz, I. E. (1993). Raman spectra of lithium tetraborate monocrystals. *Ukr. J. Phys.*, 38(1), 39–43 (in Ukrainian).
- [18] Lopez, T., Haro-Poniatowski, E., Bosh, P., Asomoza, M., Gomez, R., Massot, M., Balkanski, M. (1994). Spectroscopic Characterization of Lithium Doped Borate Glasses. *J. Sol-Gel Science and Technology*, 2(1–3), 891–894. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00486371>
- [19] Li, Y., Lan, G. (1996). Pressure-induced Amorphization Study of Lithium Diborate. *Phys. Chem. Solids*, 57(12), 1887–1890. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00081-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00081-9)
- [20] Dergachev, M. P., Moiseenko, V. N., Burak, Ya. V. (2001). Raman Scattering in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Crystals with Impurities. *Optics and Spectroscopy*, 90(4), 604–607. <http://dx.doi.org/10.1134/1.1366746>
- [21] Vdovin, A. V., Moiseenko, V. N., Gorelik, V. S., Burak, Ya. V. (2001). Vibrational Spectrum of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Crystals. *Physics of Solid State*, 43(9), 1648–11652. <http://dx.doi.org/10.1134/1.1402218>
- [22] Burak, Ya. V., Trach, I. B., Adamiv, V. T., Teslyuk, I. M. (2002). Isotope Effect in the Raman Spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Single Crystals. *Ukr. J. Phys.*, 47(10), 923–928 (in Ukrainian).
- [23] Gorelik, V. S., Vdovin, A. V., Moiseenko, V. N. (2003). [Raman and hyper-Rayleigh scattering of light in lithium tetraborate crystals]. Preprint of the Lebedev Physics Institute of Russian Academy of sciences, N 13, Moscow (in Russian).
- [24] Elalaoui, A. E., Maillard, A., Fontana, M. D. (2005). Raman scattering and non-linear optical properties in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *J. Phys.: Cond. Matter*, 17(46), 7441–7454. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/46/027>
- [25] Burak, Ya. V., Adamiv, V. T., Teslyuk, I. M. (2006). To the origin of vibrational modes in Raman spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals. *Func. Mater.*, 13(4), 591–595. <http://dx.doi.org/10.1134/S0020168513090203>
- [26] Voronko, Yu. K., Sobol, A. A., Shukshin, V. E. (2013). Raman Spectroscopy Study of the Phase Transformations of LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ during Heating and Melting. *Inorganic Materials*, 49(9), 923–929. <http://dx.doi.org/10.1134/S0020168513090203>
- [27] El Batal, F. H., El Khesheh, A. A., Azouz, M. A., Abo-Naf, S. M. (2008). Gamma ray interaction with lithium diborate glasses containing transition metals ions. *Optical Materials*, 30(6), 881–891. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.010>
- [28] Yadav, A. K., Singh, P. (2015). A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Advances*, 5(83), 67583–67609. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA13043C>
- [29] Krogh-Moe, J. (1962). The Crystal Structure of Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst.*, 15(3), 190–193. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X6200050X>
- [30] Krogh-Moe, J. (1968). Refinement of the Crystal Structure of Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst. B*, 24(2), 179–181. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740868001913>
- [31] Cervinka, L. (1988). Medium-range order in amorphous materials. *J. Non-Cryst. Sol.*, 106, 291–300. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90277-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(88)90277-3)
- [32] Lorösch, J., Couzi, M., Pelous, J., Vacher, R., Levasseur, A. (1984). Brillouin and Raman scattering study of borate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, 69, 1–25. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90119-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(84)90119-4)
- [33] Shuker, R., Gammon, R. W. (1970). Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials. *Phys. Rev. Lett.*, 25(4), 222–225. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.222>
- [34] Danilyuk, P. S., Puga, P. P., Gomonai, A. I., Krasilinets, V. N., Volovich, P. N., Rizak, V. M. (2015). X-Ray Luminescence and Spectroscopic Characteristics of Er^{3+} Ions in a Glassy Lithium Tetraborate Matrix. *Optics and Spectroscopy*, 118(6), 924–929. <http://dx.doi.org/10.1134/S0030400X15060089>
- [35] Danilyuk, P. S., Popovich, K. P., Puga, P. P., Gomonai, A. I., Primak, N. V., Krasilinets, V. N., Turok, I. I., Puga, G. D., Rizak, V. M. (2014). Optical Absorption Spectra and Energy Levels of Er^{3+} Ions in Glassy Lithium Tetraborate Matrix. *Optics and Spectroscopy*, 117(3), 759–763. <http://dx.doi.org/10.1134/S0030400X14110058>



UDC 615.451.1:[615.322:582.736.1].07:544.3

STUDY OF NATIVE EXTRACTS FROM RAW LUPIN YELLOW AND ALFALFA YELLOW (LIKE-SICKLE OR ROMANIAN) BY CHROMATO MASS SPECTROMETRY

Olena V. Grechana*¹, Anatoly G. Serbin²¹Zaporizhia State Medical University, Mayakovsky Avenue, 26, Zaporizhia, 69000, Ukraine²National University of Pharmacy, Pushkinskaya street, 53, Kharkiv, 61000, Ukraine

Received 30 March 2018; revised 13 December 2018; accepted 15 December 2018

Abstract

We have not found enough the scientific pharmacognostic works study Lucerne and Lupine that belong to the legume family (Fabaceae L.) despite wide dissemination and use them. That's why we studied by comparative and pharmacognosy representatives the common herbs from the Ukrainian flora. We have conducted a comparative analysis of the chemical composition and quantitative content of coumarins and other biologically active substances of primary and secondary biosynthesis in native extracts from the above-ground parts of the family Fabaceae L. - *L. luteus* L. and *M. falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwärz & Klink. by gas chromatography-mass spectroscopy method. It identified 22 and 38 components, respectively. A complex of biologically active compounds includes higher hydrocarbons, terpenoids, fatty acids etc. Among them – derivatives of 4 oxycoumarin: 0.20% coumarin in the raw material of *Lupinus luteus* L.; there are dihydrocoumarin 1.60% and 13.13% in the raw material of grass *Medicago falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink.

Keywords: Gas Chromatography-Mass Spectroscopy; Coumarins; Phytochemistry Analysis; Fabaceae; *Lupinus*; *Medicago*

ВИВЧЕННЯ НАТИВНИХ ЕКСТРАКТІВ СИРОВИНИ ЛЮПИНУ ЖОВТОГО ТА ЛЮЦЕРНИ ЖОВТОЇ (СЕРПОПОДІБНОЇ АБО РУМУНСЬКОЇ) МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

Олена В. Гречана*¹, Анатолій Г. Сербін²¹Запорізький державний медичний університет, проспект Маяковського, 26, Запоріжжя, 69000, Україна²Національний фармацевтичний університет, вулиця Пушкінська, 53, Харків, Харківська область, 61000, Україна

Анотація

Проведено порівняльне фармакогностичне вивчення двох представників родини бобових флори України з використанням методу газової хромато-мас-спектрометрії при аналізі нативного екстракту сировини люпину жовтого та люцерни жовтої. Ідентифіковано 22 та 38 компонентів відповідно. Біологічно активні сполуки включають вищі вуглеводні, терпеноїди, жирні кислоти, похідні 4-оксикумарину тощо. У сировині трави *Lupinus luteus* L. вміст кумарину склав 0.20%, у сировині трави *Medicago falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink. було знайдено дигідрокумарину – 1.60 % та кумарину – 13.13 %.

Ключові слова: хромато-мас-спектрометрія; кумарини; фітохімічний аналіз; бобові; люпин; люцерна

*Corresponding author: tel.: 380974665610; e-mail: 1310grechanaya@ukr.net

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/0817260205

ИЗУЧЕНИЕ НАТИВНЫХ ЭКСТРАКТОВ СЫРЬЯ ЛЮПИНА ЖЕЛТОГО И ЛЮЦЕРНЫ ЖЕЛТОЙ (СЕРПОВИДНОЙ ИЛИ РУМЫНСКОЙ) МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС СПЕКТРОМЕТРИИ

Елена В. Гречаная^{*1}, Анатолий Г. Сербин²

¹Запорожский государственный медицинский университет, проспект Маяковского, 26, Запорожье, 69000, Украина

²Национальный фармацевтический университет, улица Пушкинская, 53, Харьков, 61000, Украина

Аннотация

Проведено сравнительное фармакогностическое исследование двух представителей семейства бобовых флоры Украины с использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии при анализе нативного экстракта сырья люпина желтого и люцерны желтой. Идентифицированы 22 и 38 компонентов соответственно. Биологически активные соединения включают высшие углеводороды, терпеноиды, жирные кислоты, производные 4 оксикумарина и др. В сырье травы *Lupinus luteus* L. обнаружено кумарина 0.20%, дигидрокумарина в сырье травы *Medicago falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink. найдено – 1.60 %, кумарина – 13.13 %.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия; кумарины; фитохимический анализ; бобовые; люпин; люцерна.

Introduction

The genera of Lucerne and Lupine are among the oldest ancient crop plants belonging to the Legume family (Fabaceae L.). There are 24 species in the alfalfa genus in Ukraine (61 species was counted and described). It described about 200 herbaceous, semi-sweet and bush, one-year and perennial, wintering species of lupine [1–18].

All types of alfalfa are divided into three groups by the number of chromosomes: diploid, tetraploid and hexaploid. In the one-year-old lupine, three kinds are distinguished – yellow, blue, or narrow-leaved and white. There are also perennial forms of lupine, which are characterized by valuable agrotechnical and fodder properties [4; 10; 16].

Hippocrates, Dioscorides, Avicenna, Galen, Botanist Theophrastus, and others in their ancient books mentioned lupine as a useful food and medicinal plant [3; 25]. The earliest culture of Alfalfa Yellow (Like-sickle or Romanian) began to grow many millennia ago, presumably at the same time when wheat – as a perennial drought-tolerant and very winter-resistant herbaceous plant, a height of 50-80 cm [4; 17].

Lucerne is cultivated in Ukraine in the forest-field zone – it occupies about 121 thousand hectares in 15 regions, lupine has crops of 250 thousand hectares. Gentle green grass species are a valuable feed for pets. It is harvested in hay and made from hay flour [1; 3; 9; 21].

In folk medicine, all the aboveground part of alfalfa is used in diseases of the intestines, stomach, thyroid gland, to improve metabolism, normalize the state of the circulatory system, lower cholesterol, increase hemoglobin in blood, and so on. Leaves and fruits of alfalfa contain

mineral elements (potassium, calcium, fluorine, etc.), carbohydrates, proteins, fatty acids, essential oils, pectin, plant steroids, enzymes, chlorophylls, alkaloids, hormonal substances, carotene [2; 4; 15]. Lupine is used in folk medicine in cases of abscesses, birthmarks, to excite appetite, as a remedy for worms and abdominal and liver pain. With cosmetic purposes people use it for growth of hair and against wrinkles. With lupine yellow, a large selection work was carried out – it holds the first place among the other cultivars in terms of seed protein content and green mass. In addition, its seed contains up to 5% fat [8; 13; 14].

The purpose and objectives of the study

Ukraine has registered a number of biologically active nutritional supplements, which contain different contents of biologically active substances derived from lupine and alfalfa with recommendations for internal or external use. Despite the wide dissemination and use, there is no scientific complex work with pharmacological studies of representatives of plants of these genera, the study of the content of groups of compounds of true coumarins and their 4-hydroxy derivatives, the presence of which should be characteristic of this tribe [6; 19; 20; 22; 24].

Therefore, we conducted a comparative analysis of the chemical composition and quantitative content of coumarins and other biologically active substances of primary and secondary biosynthesis in native extracts from the above-ground parts of the family Fabaceae L. – *L. luteus* L. and *M. falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink.

Experimental

Materials

The above-ground part (vegetative material) was harvested during the period of active flowering – (May-June) in the suburbs of Zaporizhzhya (town of Primorsk). We dried it under a canopy [5; 7; 18; 23].

Analysis of the native raw material. The plant material was weighed and the target substances were extracted with methylenechloride for a certain time. The extract was evaporated and analyzed by GC-MS method [4; 11; 12].

Methods of research

An Agilent gas chromatograph (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) equipped with an Agilent 5973 mass selective detector was used for the separation of analytes. Helium was used as a carrier. Agilent J&W DB-5capillary GC column with an internal diameter of 0.25 mm and length of 30 m was used for the analysis. The NIST 05 and WILEY 2007 mass spectrum libraries with a total number of spectra of over 470000 in conjunction with the programs for identifying AMDIS and NIST were used to identify the components.

For the quantitative calculations, the internal standard method was used. The calculation of the content (mg / 1000 g) of the components was carried out according to the formula:

$$C = K_1 \cdot K_2,$$

where:

$K_1 = (S_1 - \text{area of the peak of the test substance; } S_2 \text{ is the peak area of the standard});$

$K_2 = (50 - \text{mass of the internal standard } (\mu\text{g}) \text{ introduced into the sample; } m - \text{weight of a sample (g)}).$

Results and discussion

Qualitative composition and quantitative content of biologically active compounds of dried raw material of *L. luteus* L. and *M. falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink. (native extraction) was determined by gas-liquid chromatography with mass spectrometric detection. The results obtained are presented in Table 1.

As a result of gas chromatographic investigation of the native extracts of dried raw material both of samples, 22 and 38 compounds were identified, respectively (Table 1) and some of true coumarins were identified among them. The content of coumarin in the raw herbs *L. luteus* L. was 0.20% and the content of coumarin in the raw herbs *M. falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink was 13.13%. Also the content of dihydrocoumarine in the raw herbs *M. falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink was 1.60 %.

Table

Comparative characteristic of the component composition of raw material *Lupinus luteus* L., *Medicago falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink., harvested in Zaporozhye region, Primorsk (May-June 2010 - 2016)

Native extraction of raw materials <i>Lupinus luteus</i> L.			Native extraction of raw materials <i>Medicago falcata</i> L. subsp. <i>romanica</i> (Prodan) O. Schwarz & Klink.		
No. s / n	Component	Quantitative content (%)	No. s / n	Component	Quantitative content (%)
1	2	3	4	5	6
1	tetradecane	0.36	1	hexanoic acid	0.13
2	pyrrole 2.5 dion	0.15	2	cis, trans- neophytadiene	0.35
3	dodecanic acid	0.31	3	nonakozan	5.57
4	coumarin	0.20	4	nonanal	0.05
5	tetradecanic acid	0.41	5	internal standard	26.15
6	neophytadiene	0.44	6	2-phenoxyethanol (impurity)	0.13
7	hexahydrofarnesil- acetone	0.26	7	tetradecane	0.35
8	phthalate	0.40	8	pyrrole 2.5 dion	5.57
9	phytol	0.74	9	pentadecane	0.05
10	linolenic acid	8.75	10	phytol	26.15
11	pentacosan	0.28	11	dodecanic acid	0.25
12	lupanin	0.86	12	phthalate	0.14
13	phthalate	0.15	13	hexahydrofarnesil- acetone	0.20
14	neophytadiene	0.16	14	dihydroactinidiolide	0.11
15	nonakozan	3.01	15	coumarin	2.77
16	gentriacontan	11.66	16	benzyl alcohol	0.27

1	2	3	4	5	6
17	kempestherol	0.94	17	loliloid	0.36
18	stigmasterol	3.95	18	dihydrocoumarin (melitol)	0.46
19	γ sitosterol	0.16	19	oleic acid	0.30
20	β amirin	1.54	20	stearic acid	13.13
21	lupeole	1.22	21	linoleic acid	0.03
22	α amirin	0.41	22	linolenic acid	1.60
			23	pentacosan	0.66
			24	heptacosan	0.25
			25	isopropylaurate (impurity)	0.19
			26	octacosan	0.16
			27	pentadecanoic acid	1.60
			28	trans-neophytadien	0.58
			29	eicosanol	15.05
			30	gentriacontan	1.34
			31	kempestherol	0.38
			32	stigmasterol	0.77
			33	γ sitosterol	3.08
			34	β amirin	0.14
			35	lupeole	0.20
			36	α amirin	0.15
			37	octadecane	0.07
			38	cis-neophytadiene	2.24

The extracts of both types of raw materials contained the representatives of higher hydrocarbons, including tetradecane (0.36% and 0.14%), pentacosan (0.28% and 0.66%), nonacosan (3.01% and 5.57%), gentriacontan (11.66% and 1.34%). Combined native extracts contained certain amounts of terpenoids, including hexahydrofarnesil-acetone (0.26% and 0.46%), kempestherol (0.94% and 0.38%), stigmasterol (3.95% and 0.77%), γ -sitosterol (0.16% and 3.08%), β amirine (1.54% and 0.14%), lupeole (1.22% and 0.20%), phytol (0.74% and 2.77%) and α -amirine (0.41% and 0.15%). Fatty acids were found in both extracts, including dodecanic acid (0.31% and 0.27%) and linoleic acid (8.75% and 0.85%).

Lupinus extracts differed: neophytadiene (0.44% + 0.16%), lupanin (0.86%) and tetradecanoic acid (0.41%). Quite a significant amount of the following compounds were present in alfalfa raw materials: loliloid (1.60%), dihydroquamarine (1.60%), stearic acid (1.65%), pentadecanoic acid (1.60%), eicosanol (15.05%), gentriacontan (1.34%), and sitosterol (3.08%).

In our opinion, the correlation of the ratios of the quantities of compounds identified in the extracts from the studied plants with the values of the quantities of the derivatives of 4-oxycoumarines should occur and we've worked about this problem.

Conclusions

The pharmacognostic analysis of native extracts of *Lupinus luteus* L. and *Medicago falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink was conducted 22 and 38 components were identified, respectively.

In native extracts of *L. luteus* L. and *M. falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink, there were present also components that are the representatives of higher hydrocarbons (tetradecane, pentacosan, nonacosan, gentriacontan), terpenoids (hexahydrofarnesil-acetone, kempesterol, stigmasterol, γ -sitosterol, β amirin, lupole, phytol and α -amirin), fatty acids (dodecanic acid and linoleic acid). Among them were found derivatives of 4oxycoumarins. The content of *L. luteus* L. coumarine in the raw material of herbs was 0.20% while in the raw material of grass *M. falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink the contents of dihydrocouamarine and coumarin were equal 1.60% and 13.13%, respectively.

The composition of lupine extracts was different and included neophytadiene, lupanin and tetradecanoic acid.

The raw materials of alfalfa were characterized by the presence of quite significant quantities of the following compounds: – loliloid, dihydrocouamarin, stearic and pentadecanoic acids, eicosanol, gentriacontan and γ -sitosterol.

Bibliography

- [1] Агрокарта України, карта посівів, посівні площі, агросправочник online, agromap [Електронний ресурс]: Агрокарта України 2017. – Режим доступу: <http://www.4sg.com.ua/>.
- [2] Бубенчиков Р. А. Изучение антиоксидантной активности листьев растений рода лопух и травы фиалки полевой методами ТСХ и хемилуминисцентного анализа / Р. А. Бубенчиков, И. Л. Дроздова // Вестник Ставропольского государственного университета. – 2005. – № 42. – С. 173–176.
- [3] Георгиевский В. П. Биологически активные вещества лекарственных растений / В. П. Георгиевский, Н. Ф. Комиссаренко, С. Е. Дмитрук. – Новосибирск: Наука, 1990. – 336 с.
- [4] Гречана О. В. Фармакогносичне вивчення люцерни жовтої (серпоподібної або румунської) *Medicago falcata* L. subsp. *romanica* (Prodan.) O. Schwarz & Klink. / О. В. Гречана // Одеський медичний журнал. – 2016. – №2 (154). – С. 24–28.
- [5] Губин К. В. Изучение химического состава надземной части *Urtica cannabina* L. флоры Сибири / К. В. Губин, М. А. Ханина // Химия растительного сырья. – 2009. – №2. – С. 89–92.
- [6] Касьянова А. Ю. Влияние внесения сульфата кобальта на содержание кумаринов в *Angelica archangelica* L. / Касьянова А. Ю., Башкирова Р. М., Кудашкина Н. В. // Химия растительного сырья. – 2004. – №1. – С. 41–45.
- [7] Ложкин А. В. Природные кумарины: методы выделения и анализа / А. В. Ложкин, Е. И. Саканян // Хим.-фармац. журн. – 2006. – Т. 40, № 6. – С. 47–55.
- [8] Майсuryн Н. А. Люпин / Н. А. Майсuryн, Л. И. Атабекова – М.: Колос, 1974. – 463 с.
- [9] Немерешина О. Н. О некоторых аспектах рационального использования лекарственных растений Предуралья / О. Н. Немерешина, Н. Ф. Гусев, В. Н. Зайцева // Известия ОГАУ. – 2009. – № 2 (22). – С. 308–311.
- [10] Петрук В. А. Продуктивность люцерны на корм и семена / В. А. Петрук // Аграрная наука. – 2008. – № 2. – С. 16–18.
- [11] Попик А. І. Дослідження кумаринів та іридоїдів *Syringa vulgaris* / А. І. Попик, В. В. Король, В. С. Кисличенко // Фармацевтичний часопис. – 2009. – №4. – С. 18–21.
- [12] Сотникова О. П. Ідентифікація та кількісне визначення суми кумаринів у водному екстракті з трави буркуну лікарського / О. П. Сотникова, А. Г. Котов // Фармацевтичний журнал. – 2005. – № 6. – С. 70–73.
- [13] Федько И. В. Перспектива использования растений народной медицины при фитотерапии туберкулеза / И. В. Федько // Вестник Томского государственного педагогического университета. – 2013. – №8 (136) – С. 210–212.
- [14] Юдин В. Фитотерапия: прошлое, настоящее и будущее / В. Юдин // Укр. Мед. Часопис. – 2010. – № 2 (76). – С. 13–18.
- [15] Barilli E. Clarification on Host Range of *Didymella pinodes* the Causal Agent of Pea *Ascochyta* Blight. / E. Barilli, M. J. Cobos, D. Rubiales // Front Plant Sci. – 2016. – № 13 (7). – P. 592. doi: 10.3389/fpls.2016.00592.
- [16] Cevheri C. Element Content, Botanical Composition and Nutritional Characteristics of Natural Fourage of Şanlıurfa, Turkey / C. Cevheri, C. Kuçuk, M. Avcı, V. Atamov // Journal: Food, Agriculture and Environment. – 2013. – Vol. 11, I. 3&4 – P. 790–794.
- [17] El Haouardi M. Medicinal Plants with Antiplatelet Activity. / M. El Haouari, J. A. Rosado // Phytother. Res. – 2016. – № 30 (7). P. 1059–1071. doi: 10.1002/ptr.5619.
- [18] FAOSTAT, Production, Crops. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Available online at: <http://www.fao.org/countryprofiles/index/en/?iso3=UKR> (Accessed 21.12.18).
- [19] Cieśla Ł. Free Radical Scavenging Activities of Polyphenolic Compounds Isolated from *Medicago Sativa* and *Medicago Truncatula* Assessed by Means of Thin-Layer Chromatography DPPH Rapid Tests / Ł. Cieśla, I. Kowalska, W. Oleszek [et al.] // Phytochemical Analysis. – 2013. – T. 24, № 1. – P. 47–52.
- [20] Grechana O. V. The Study of Free Coumarins in the Plant Raw Material of *Medicago Falcata* L. subsp. *Romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink. / O. V. Grechana // Вісник фармації. – 2014. – № 1 (77). – С. 40–44. doi:10.24959/nphi.14.1942
- [21] Legume Genomics: Understanding Biology Through DNA and RNA Sequencing / J. A. O'Rourke, Y. T. Bolon, B. Bucciarelli, C. P. Vance // Ann. Bot. – 2014. – №113(7). – 1107–1120. doi: 10.1093/aob/mcu072.
- [22] Lacy A. Studies on Coumarins and Coumarin-Related Compounds to Determine their Therapeutic Role in the Treatment of Cancer / A. Lacy, R. O'Kennedy // Current Pharmaceutical Design. – 2004. – № 10. – P. 3797–3811.
- [23] Zielińska-Dawidziak M. Legume seeds and cereal grains' capacity to accumulate iron while sprouting in order to obtain food fortificant. / M. Zielińska-Dawidziak, H. Staniek, E. Król [et al.] // Acta Sci Pol Technol Aliment. – 2016. – №15 (3). – P. 333–338. doi: 10.17306/J.AFS.2016.3.32
- [24] Basset G. J. Phylloquinone (Vitamin K): Occurrence, Biosynthesis and Functions. / G. J. Basset, S. Latimer, A. Fatihi [et al.] // Mini Rev Med Chem. – 2017. – №17 (12). – P. 1028–1038. doi: 10.2174/1389557516666160623082714
- [25] Ohkura N. Possible antithrombotic effects of *Angelica keiskei* (Ashitaba) / N. Ohkura, G. Atsumi, K. Ohnishi [et al.] // Pharmazie. – 2018. – №73 (6). – P. 315–317. doi: 10.1691/ph.2018.8370. Review

References

- [1] Agricultural Map of Ukraine, Map of Cities, Online Locations, Online Agro Directory, Agromap: Agricultural Map of Ukraine 2017. <http://www.4sg.com.ua/>
- [2] Bubenichicov, R. A., Drozdova, I. L. (2005) [Research of Antioxidant Activity of the Genus *Arctium* L. Leaves and *Viola Arvensis* L. by the Methods of TLS and Chemoluminescence]. *Vestnik Stavropolskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 42, 173–176 [in Russian].
- [3] Georgievskiy, V. P., Komissarenko, N. F., Dmitruk, S. E. (1990). [Biologically Active Substances of Medicinal Plants]. Novosibirsk, USSR: [in Russian].
- [4] Grechana, O. V. (2016). The Study of Free Coumarins in the Plant Raw Material of *Medicago Falcata* L. subsp. *Romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink. *Odesskii Medichnii Zhurnal*, 2 (154) 24 – 28 [in Ukrainian].
- [5] Gubin, K. V., Khanina, M. A. (2009) [Study of the Chemical Composition of the aerial Part of the *Urtica Dioica* L. in

- the Flora of Siberia]. *Khimia Rastitel'nogo Syr'ya*, 2, 89–92 [in Russian].
- [6] Kasianova, A. Yu., Bashkistrova, R. M., Kudashkina, N. V. (2004) [The Effect of Adding Cobalt Sulfate on the Content of Coumarins in *Angelica archangelica* L.]. *Chimiia Rastitel'nogo Syr'ya*, 1, 41 – 45 [in Russian].
- [7] Lozgin, A. V., Sakanyan, E. I. (2006) [Natural Coumarins: Isolation and Analysis Methods]. *Chem. Farm. Journal*, 40 (6), 47 – 55 [in Russian].
- [8] Majsuryan, N. A., Atabekova, L. I. (1974). [Lupine]. Moscow, USSR: [in Russian].
- [9] Nemereshina, O. N., Husev, N. F., Zaytseva, V. N. (2009). [On Some Aspects of the Rational Use of Medicinal Plants in the Ural]. *Izvestiia OGAU*, 2 (22), 308 – 311 [in Russian].
- [10] Petruk, V. A. (2008). [The Productivity of Alfalfa for Feed and Seeds]. *Agrarnaya Nauka*, 2, 16 – 18 [in Russian].
- [11] Popik, A. I., Corol, V. V., Kislichenko, V. S. (2009) [The Koumarin sand Iridoids Siringa Vulgaris Research] *Farmatsevtichnyi Chasopys*, 4, 18 – 21 [in Ukrainian].
- [12] Sotnikova, O. P., Kotov, A. G. (2005). [Identification and Quantitative Determination of the Amount of Coumarins in Aqueous Extract from Medicinal Herb Melilot]. *Farmatsevtichnyi Zhurnal*, 6, 70–73 [in Ukrainian].
- [13] Fedko, I. V. (2013) [The Prospect of Using Traditional Medicine Plants in Phytotherapy of Tuberculosis]. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta*, 8 (136), 210 – 212 [in Russian].
- [14] Yudin, V. (2010) [Herbal medicine: past, present and future]. *Ukr. Med. Chasopys*, 2 (76), 13–18 [in Ukrainian].
- [15] Barilli, E., Cobos, M. J., Rubiales, D. (2016). Clarification on Host Range of *Didymella pinodes* the Causal Agent of Pea Ascochyta Blight. *Front Plant Sci*, 13 (7), 592. doi: 10.3389/fpls.2016.00592
- [16] Cevheri, C., Kütük, C., Avci, M., Atamov, V. (2013) Element Content, Botanical Composition and Nutritional Characteristics of Natural Fourage of Şanlıurfa, Turkey. *JFAE*, 11 (3&4), 790–794.
- [17] El Haouardi, M., Rosado, J. A. (2016). Medicinal Plants with Antiplatelet Activity. *Phytother. Res*, 30 (7), 1059–71. doi: 10.1002/ptr.5619
- [18] FAOSTAT (2017). FAOSTAT, Production, Crops. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Available online at: <http://www.fao.org/countryprofiles/index/en/?iso3=UKR> (Accessed 21.12.18).
- [19] Cieśla, Ł., Kowalska, I., Oleszek, W., Stochmal, A. (2013). Free Radical Scavenging Activities of Polyphenolic Compounds Isolated From *Medicago Sativa* and *Medicago Truncatula* Assessed by Means of Thin-Layer Chromatography DPPH Rapid Tests. *Phytochemical Analysis*, 24(1), 47–52.
- [20] Grechana, O. V. (2014). The Study of Free Coumarins in the Plant Raw Material of *Medicago Falcata* L. subsp. *Romanica* (Prodan) O. Schwarz & Klink. *Visnik Farmatsii*, 1 (77), 40–44 [in Ukrainian]. doi: 10.14739/2409-2932.2016.2.70696
- [21] O'Rourke, J. A., Bolon, Y. T., Bucciarelli, B., Vance, C. P. (2014). Legume Genomics: Understanding Biology Through DNA and RNA Sequencing. *Ann. Bot.*, №113 (7), 1107–1120. doi: 10.1093/aob/mcu072.
- [22] Lacy, A., O'Kennedy, R. (2004). Studies on Coumarins and Coumarin-Related Compounds to Determine their Therapeutic Role in the Treatment of Cancer. *Current Pharmaceutical Design*, 10, 3797–3811.
- [23] Zielińska-Dawidziak, M., Staniek, H., Król, E., Piasecka-Kwiatkowska, D., Twardowski, T. (2016). Legume Seeds and Cereal Grains' Capacity to Accumulate Iron While Sprouting in Order to Obtain Food Fortificant. *Acta Sci Pol Technol Aliment*, 15 (3), 333 - 338. doi: 10.17306/J.AFS.2016.3.32
- [24] Basset, G. J., Latimer, S., Fatihi, A., Soubeyrand, E., Block, A. (2017) Phylloquinone (Vitamin K1): Occurrence, Biosynthesis and Functions. *Mini Rev Med Chem*, 17(12), 1028–1038. doi: 10.2174/1389557516666160623082714
- [25] Ohkura, N., Atsumi, G., Ohnishi, K., Baba, K., Taniguchi, M. (2018). Possible antithrombotic effects of *Angelica keiskei* (Ashitaba). *Pharmazie*, 73(6), 315–317. doi: 10.1691/ph.2018.8370. Review

Scientific journal
JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES
Vol. 26, Issue 1, 2018
(in Ukrainian, Russian and English languages)

Editor I. M. Tarabara
Corrector K. A. Plyasovskaya
Computer makeup K. A. Plyasovskaya

Signed for publication 20.12.2018. Format 60 x 84¹/₈. Print Digital.
Conv. print. sh. 6,1. Circulation 50. Order № 374
State Certificate of Registration KB № 23401-13241ПП from 24.05.2018

Address of publisher
72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine
tel.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com

PD of Oles Honchar DNU, 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010.
PC «Lira», 5, Naukova St., Dnipro, 49107.
State Certificate of Registration DK №6024 from 26.02.2018.