

ISSN 1563-0331
eISSN 2312-7554

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 1-2 (111)

Алматы
"Қазақ университеті"
2024

Министерство цифрового развития, инноваций и аэрокосмической
промышленности Республики Казахстан
Основан 04.05.2017 г.

Регистрационное свидетельство № 16499-Ж

Выходит 4 раза в год
(март, июнь, сентябрь, декабрь)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Бакайкина Надежда
Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби
(г. Алматы, Казахстан)
editor@bulletin.chemistry.kz

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор,
Академия наук Республики Казахстан при Президенте Республики Казахстан
(г. Алматы, Казахстан)

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук, ассоциированный профессор, декан факультета
химии и химической технологии
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Виталий Хуторянский
PhD
Университет Рединга (Великобритания)

Даниел Сноу
PhD, Research Professor, Laboratory Director,
Water Sciences Laboratory, University of Nebraska-Lincoln (США)

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута (США)

Сейлханова Гульзия Амангельдыевна
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Козиел Яцек Адам
PhD, профессор
Университет штата Айова (США)

Адильбекова Акбота Оразбаекеевна
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Карлсен Ларс
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде (Дания)

Мальчик Федор Игоревич
PhD, доцент, заведующий лабораторией «Технологии электрохимических
производств», Центр физико-химических методов исследования и анализа,
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Дженезян Тьерри
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne (Франция)

Токпаев Рустам Ришатович
PhD, заведующий лабораторией сорбционных и каталитических процессов,
ВНС, Центр физико-химических методов исследования и анализа, КазНУ им. аль-
Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Турдеан Грациелла
PhD, ассоциированный профессор
University «Babes-Bolyai», Cluj-Napoca (Румыния)

ВЕСТНИК КАЗНУ СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

№ 1-2 (111)

Редакторы: Адильбекова А.О., Уралбеков Б.М., Кенесов Б.Н.
Компьютерная верстка: Бакайкина Н.В.

ИБ №15392

Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №10393. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2024

ИБ №15392

Пішімі 60x84 1/8. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №10393. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
«Қазақ университеті» баспа үйі.

© Эл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2024

Композиционные мощные средства с антибактериальными свойствами на основе смесей цетилпиридиний хлорида с Genapol

Ж.Б. Оспанова^{1*}, Э.К. Баянова¹,
Д.А. Асқарова¹, Ф. Аманкелды¹,
Е.В. Никулина²

¹Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

²ОО «Goldman and Young»,
Алматинская обл., Казахстан

*E-mail: zhanar.ospanova@kaznu.kz

В настоящем исследовании основное внимание уделяется свойствам неионного поверхностно-активного вещества Genapol и катионного поверхностно-активного вещества цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) для создания композиционного мощного средства с бактерицидным действием. Исследования включают изучение коллоидно-химических свойств растворов ЦПХ и Genapol, создание композиционных смесей с различным соотношением концентраций и оценку бактерицидной эффективности полученных мощных средств.

Были проведены исследования поверхностного натяжения, смачивания при комнатной температуре для оценки свойств поверхностно-активных веществ и их смесей.

Результаты показывают, что ЦПХ проявляет пенообразующие, эмульгирующие и бактерицидные свойства благодаря высокой поверхностной активности и адсорбционной способности. Genapol обладает такими преимуществами, как высокая поверхностная активность, пенообразующие и эмульгирующие свойства при различных pH. Сочетание этих поверхностно-активных веществ в комплексном мощном средстве позволяет создать универсальное чистящее средство с антибактериальными свойствами, независимыми от значения pH и жесткости воды. Также было определено бактерицидное действие растворов смесей ЦПХ-Genapol на ряд известных бактерий.

Результаты показывают, что композиционные растворы проявляют заметный бактерицидный эффект с зонами задержки роста в диапазоне от 13,5±0,5 мм до 17±0,1 мм. Наибольшая антибактериальная активность наблюдалась в отношении *Micobacterium citreum* и *Bacillus subtilis*. *Sarcina flava* и *Staphylococcus aureus* продемонстрировали схожие результаты ингибирования роста.

Ключевые слова: поверхностная активность; поверхностно-активные вещества; мощные средства; Genapol; цетилпиридиний хлорид; антибактериальная активность; зона ингибирования; патогенные микроорганизмы.

Цетилпиридиний хлорид және Genapol қоспаларына негізделген бактерияға қарсы қасиеттері бар композициялық жуғыш заттар

Ж.Б. Оспанова^{1*}, Э.К. Баянова¹,
Д.А. Асқарова¹, Ф. Аманкелды¹,
Е.В. Никулина²

¹Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы қ., Қазақстан

²«Goldman and Young» ЖШС,
Алматы обл., Қазақстан

*E-mail: zhanar.ospanova@kaznu.kz

Бұл зерттеу бактерицидтік белсенділігі бар композициялық жуғыш затты жасау үшін иондық емес беттік активті зат - Genapol және катионды беттік активті зат цетилпиридиний хлоридінің (ЦПХ) қасиеттеріне негізделген. Зерттеулер ЦПХ және Genapol ерітінділерінің қасиеттерін анықтауды, әртүрлі концентрациялық қатынастағы композициялық ерітінділерді жасауды және алынған жуғыш заттардың бактерицидтік тиімділігін бағалауды қамтиды.

Негізгі көбік түзетін агенттер ЦПХ және Genapol тазартусыз қолданылды, бұл олардың жоғары биоыдырағыштығын көрсетеді. Беттік керілу өлшемдерін, жанасу бұрышын бағалауды және pH өлшеуді қоса, әртүрлі сынақтар беттік активті заттар қоспаларының қасиеттерін бағалау үшін бөлме температурасында жүргізілді.

Нәтижелер көрсеткендей, ЦПХ жоғары беттік активтілік пен адсорбциялық қабілетіне байланысты көбіктендіргіш, эмульгирлеуші және бактерицидтік қасиеттерді көрсетеді. Genapol әртүрлі pH деңгейлерінде жоғары беттік активтілік, көбік түзу және эмульгациялау қабілеті сияқты артықшылықтарға ие. Бұл беттік-активті заттардың күрделі жуғыш затта үйлесуі pH және қоршаған ортаның қаталдығына тәуелсіз бактерияға қарсы қасиеттері бар әмбебап тазартқышты жасайды. ЦПХ Genapol қоспалары ерітінділерінің бактерицидтік әсері де анықталды.

Нәтижелер композициялық ерітіндінің 13,5±0,5 мм-ден 17±0,1 мм-ге дейінгі өсу тежелу аймақтарымен айтарлықтай бактерицидтік әсер көрсететінін көрсетеді. Ең үлкен бактерияға қарсы активтілік *Micobacterium citreum* және *Bacillus subtilis*-ке қатысты байқалды. *Sarcina flava* және *Staphylococcus aureus* өсуді тежеудің ұқсас нәтижелерін көрсетті.

Түйін сөздер: беттік активтілік; беттік активті заттар; жуғыш заттар; Genapol; цетилпиридин хлориді; бактерияға қарсы белсенділік; тежелу аймағы; патогендік микроорганизмдер.

Composite detergents with antibacterial properties based on mixtures of cetylpyridinium chloride with Genapol

Z.B. Ospanova^{1*}, E.K. Bayanova¹,
D.A. Askarova¹, F. Amankeldi¹,
E.V. Nikulina²

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

²LLP "Goldman and Young",
Almaty region, Kazakhstan

*E-mail: zhanar.ospanova@kaznu.kz

This study focuses on the properties of the nonionic surfactant Genapol and the cationic surfactant cetylpyridinium chloride (CPC) to develop a composite detergent with bactericidal activity. Research includes studying the properties of CPC and Genapol solutions, creating composite mixtures with different concentration ratios and assessing the bactericidal effectiveness of the resulting detergents.

The main foaming agents CPC and Genapol were used without purification, which emphasizes their high biodegradability. Various tests, including surface tension measurements, contact angle evaluation and pH measurements, were carried out at room temperature to evaluate the properties of surfactants and surfactant mixtures.

The results show that CPC exhibits foaming, emulsifying and bactericidal properties due to its high surface activity and adsorption capacity. Genapol has the advantages of high surface activity at different pH levels, excellent foaming and emulsifying properties. The combination of these surfactants in a complex detergent creates a universal cleaner with antibacterial properties independent of pH and environmental harshness. The bactericidal effect of solutions of CPC-Genapol mixtures was also determined.

The results show that the composite solution exhibits a noticeable bactericidal effect with zones of growth inhibition ranging from 13.5±0.5 mm to 17±0.1 mm. The greatest antibacterial activity was observed against *Micobacterium citreum* and *Bacillus subtilis*. *Sarcina flava* and *Staphylococcus aureus* showed similar growth inhibition results.

Keywords: surface activity; surfactants; detergents; Genapol; cetylpyridinium chloride; antibacterial activity; zone of inhibition; pathogenic microorganisms.



Композиционные моющие средства с антибактериальными свойствами на основе смесей цетилпиридиний хлорида с Genapol

Ж.Б. Оспанова^{1*} , Э.К. Баянова¹ , Д.А. Аскарлова¹ , Ф. Аманкелды¹ , Е.В. Никулина²

¹Казакский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, г. Алматы, 050040, Казахстан

²ТОО «Goldman and Young», строение 1345, село Коксай, Алматинская обл., 050000, Казахстан

*E-mail: zhanar.ospanova@kaznu.kz

1. Введение

В связи с распространением различных вирусов и бактерий, особенную актуальность приобретает создание композиционных моющих средств с бактерицидными свойствами, способных тщательно очищать и дезинфицировать предметы массового обихода (посуду, кухонные приборы, бытовую технику, мебель) или часть помещений (пол, стены). Для дезинфекции помещений в общественных местах и транспорте используются моющие средства. При этом используемые моющие средства должны соответствовать всем требованиям, предъявляемым к ним, в том числе и высокой биоразлагаемости [1-9]. Композиционные моющие средства имеют широкое применение не только в рамках домашнего пользования, но и в других областях народного хозяйства (промышленность, животноводство) [6]. Моющие средства представляют собой смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) с вспомогательными компонентами и наполнителями, усиливающими моющее действие основных компонентов [10]. К примеру, неионогенные ПАВ показали эффективность против *Escherichia coli* (*E. coli*) [11]. Анионные, катионные ПАВ и полимеры являются наиболее часто используемыми поверхностно-активными веществами [8,9]. Представители этих групп обладают наибольшей очищающей способностью и отличными пенообразующими характеристиками [12].

Большое количество работ посвящено изучению бактерицидного действия цетилпиридиния хлорида (ЦПХ) [13-16]. В основном ЦПХ используют в стоматологической практике, средствах для полоскания

рта, в креме для кожи. Изучено бактерицидное действие растворов ЦПХ с масс. концентрацией 2-4%, 4% масс. раствор ЦПХ показал свою эффективность против *Streptococcus mutans* [13]. В работе [14] растворы, содержащие ЦПХ 0,05% по массе показали наилучшие результаты против *Escherichia coli* и 0,3% по массе — против *Staphylococcus aureus*. В литературе недостаточно сведений о поверхностных, пенообразующих и эмульгирующих свойствах, а также бактерицидном действии ЦПХ при низких концентрациях и в смесях с неионным ПАВ Genapol, что определяет актуальность и научную новизну данной работы.

В связи с этим целью работы является изучение свойств неионного ПАВ Genapol и катионного ПАВ цетилпиридиния хлорида, и получение на их основе композиционного моющего средства с бактерицидными свойствами. Основными задачами работы явилось изучение поверхностных и коллоидно-химических свойств растворов ЦПХ и Genapol, получение композиционных смесей растворов ЦПХ и Genapol с различными соотношениями концентрации компонентов и определение бактерицидного действия полученного моющего средства на основе ЦПХ и Genapol.

2. Эксперимент

В настоящей работе в качестве основных пенообразователей были использованы катионное ПАВ – цетилпиридиния хлорид (ЦПХ) ($C_{16}H_{33}C_5H_5NCl$) (ККМ = $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (Sigma Aldrich, Германия) и неионное ПАВ – Genapol $HO(CH_2CH_2O)_n C_{12}H_{25}$ (ККМ = $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) (Sigma Aldrich, Германия), в качестве регулятора pH использовали

моноэтаноламин (Sigma Aldrich, Германия). ПАВ использовали без очистки, отсутствие минимумов на изотермах поверхностного натяжения свидетельствует об отсутствии поверхностно-активных примесей.

Поверхностное натяжение водных растворов ЦПХ, Genapol и их смесей измерялось методом погруженной пластинки Вильгельми с использованием алюминиевой пластинки размером $(24 \times 24) \cdot 10^{-3}$ м. Для определения краевого угла смачивания растворов был использован гониометр ЛК-1. Измерение значения pH пенообразующих растворов проводили с помощью pH-метра Starter со стеклянными и хлорсеребряным электродами. Для измерения пенообразующей способности исследуемых растворов был использован прибор Росс-Майлса [17]. Изучение эмульгирующего действия растворов проводили по методике [18]. Все опыты проводились при 25°C.

Для определения антагонистической активности образца против бактериальных тестовых культур готовили суспензию в количестве 10^{-5} тестов, добавляли в остуженную среду мясopептонного агара (МПА) и разливали по 20-25 мл в чашки Петри. Затем высверливали в плотной питательной среде лунки диаметром 10 мм. В подготовленные лунки закапывали растворы смесей ЦПХ-Genapol. Культивировали при температуре 37°C в течении 2 суток. Замеряли диаметр зон подавления роста тест культуры.

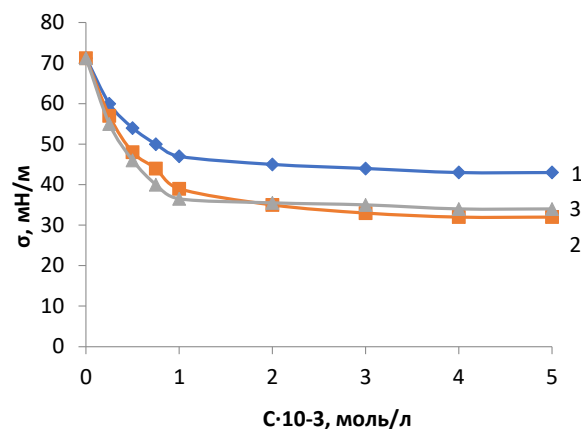
3. Результаты и обсуждение

Для получения композиционного моющего средства с антибактериальными свойствами необходимо было изучить коллоидно-химические свойства ПАВ и их смесей: поверхностное натяжение растворов ПАВ, способность смачивать различные поверхности, устойчивость эмульсий нерафинированного растительного масла в присутствии растворов ПАВ, устойчивость пен, полученных из растворов ПАВ, бактерицидную способность композиционного моющего средства. Как известно, катионные ПАВ (КПАВ) обладают пенообразующими, эмульгирующими свойствами за счёт высокой поверхностной активности и высокой адсорбционной способности. Кроме того, КПАВ обладают бактерицидными свойствами [2]. Неионные ПАВ (НПАВ) также имеют ряд преимуществ, а именно обладают высокой поверхностной активностью независимо от pH среды, а также хорошей пенообразующей и эмульгирующей способностью [3,12]. Создание композиционного моющего средства на основе КПАВ и НПАВ позволяет получить моющее средство с хорошим пенообразующим и эмульгирующим свойством независимым от pH и от жесткости среды и в то же время обладающим бактерицидными свойствами.

Для оценки поверхностных свойств ПАВ и их смесей было проведено измерение поверхностного натяжения их растворов. На рисунке 1 представлены изотермы поверхностного натяжения для растворов ЦПХ и смесей

ЦПХ-Genapol. Изучение поверхностного натяжения Genapol при $t=25^\circ\text{C}$ в интервале 0,01 до 1% показало, что поверхностное натяжение даже при низких концентрациях имеет низкие значения и соответствуют $\sim 30\text{-}35$ мН/м. Это свидетельствует о высокой поверхностной активности Genapol. При больших концентрациях данная зависимость имеет линейный характер, что свидетельствует о том, что молекулы ПАВ расположены в поверхностном слое. Для получения композиционного моющего средства были приготовлены смеси растворов ЦПХ с раствором Genapol с концентрацией 0,0625%, что соответствует $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Эта концентрация Genapol была выбрана оптимальной, так как при этой концентрации поверхностное натяжение соответствует низкому значению ~ 35 мН/м.

Как видно из рисунка 1, с увеличением концентрации раствора ПАВ, поверхностное натяжение уменьшается. В результате уменьшения поверхностного натяжения происходит уменьшение поверхностной энергии. При больших концентрациях ПАВ происходит насыщение адсорбционного слоя молекулами ПАВ, что приводит к снижению поверхностного натяжения. На участках с концентрациями от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается линейная зависимость. Линейная зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ связана с тем, что молекулы ПАВ при таких концентрациях находятся в поверхностном слое раствора.



ЦПХ (1), Genapol (2) и смесей ЦПХ – Genapol (3) при $t=25^\circ\text{C}$.

Рисунок 1 – Изотермы поверхностного натяжения растворов

На рисунке 1, кривая 3 изображена изотерма поверхностного натяжения растворов смесей ЦПХ-Genapol (по оси абсцисс приведена концентрация ЦПХ в смесях с Genapol). Видно, что с увеличением концентрации ПАВ значение поверхностного натяжения уменьшается. В участках с концентрациями ЦПХ от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается заметное уменьшение поверхностного

натяжения смеси. В смесях ЦПХ – Genapol значения поверхностного натяжения ниже, чем для чистого ЦПХ, что означает, что смеси ЦПХ – Genapol проявляют большую поверхностную активность, по сравнению с чистым ЦПХ. Это обусловлено влиянием Genapol, так как изотерма поверхностного натяжения Genapol (кривая 2) и изотерма смеси ЦПХ-Genapol (кривая 3) практически совпадают.

Таблица 1 – Поверхностная активность ЦПХ, Genapol и смесей ЦПХ – Genapol

Система	ККМ, моль/л	G, мН·м ² /моль	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-6}$, моль/м ²
ЦПХ	$1 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^4$	3,5
Genapol	$5 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^4$	3,7
ЦПХ - Genapol	$8 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^4$	4,0

В таблице 1 приведены поверхностная активность ЦПХ, Genapol и смесей ЦПХ-Genapol. Следовательно, можно предположить, что смеси ЦПХ – Genapol будут проявлять хорошие пенообразующие и эмульгирующие свойства, что является немаловажным фактором для создания композиционного моющего средства [19].

Следующим этапом явилось определение эмульгирующих свойств ПАВ и их смесей, а также пенообразования и устойчивости пены, стабилизированной растворами ПАВ и их смесями. Результаты исследований

растворов ЦПХ, Genapol и смесей ЦПХ-Genapol в качестве эмульгаторов для стабилизации эмульсий подсолнечного масла представлены в таблице 2. Из таблицы видно, что ЦПХ не образует устойчивых эмульсий при малых концентрациях.

Тип эмульсии определяли на парафиновой поверхности и проверяли смешивается ли эмульсия с водой. На парафиновой поверхности эмульсия не растеклась, а значит исследуемая нами эмульсия прямая. На стеклянной поверхности раствор эмульсии смешался с водой, что опять же доказывает то, что тип исследуемой нами эмульсии прямая. Образование прямой эмульсии растворами ПАВ свидетельствует о том, что исследуемая нами смесь ЦПХ-Genapol будут смывать жир с поверхности.

В таблице 3 представлены данные по определению устойчивости пен (Y, %) растворов ЦПХ, Genapol и их смесей от концентрации растворов. Самая низкая устойчивость пены из раствора ЦПХ наблюдается при концентрациях $5 \cdot 10^{-5}$ и 10^{-4} . В растворе Genapol самая высокая устойчивость пены наблюдается при концентрации 0,125%. Как видно из таблицы 3, пены из растворов ЦПХ наиболее устойчивы, чем пены растворов Genapol. Пенообразование растворов зависит от природы веществ. Genapol является неионогенным ПАВ, а НПАВ образуют менее устойчивую пену [4]. Пены, генерированные из КПАВ более устойчивы за счет образования гидратных пленок. Следовательно, в растворах смеси ЦПХ и Genapol, чем выше содержание ЦПХ в растворах смеси ЦПХ-Genapol, тем выше значение устойчивости пены.

Таблица 2 – Эмульгирующая способность ЦПХ, Genapol и смесей ЦПХ – Genapol

ЦПХ		Genapol		Смесь ЦПХ-Genapol (0,0625%)	
С, моль/л	τ , мин.	С, %	τ , мин	С(ЦПХ), моль/л	τ , мин
$5 \cdot 10^{-5}$	2,0	0,0625	15,5	$5 \cdot 10^{-5}$	1,0
10^{-4}	2,5	0,125	16,0	10^{-4}	1,5
$5 \cdot 10^{-4}$	2,8	0,25	16,5	$5 \cdot 10^{-4}$	7,0
10^{-3}	3,0	0,5	23,0	10^{-3}	10,0
$5 \cdot 10^{-3}$	25,0	1	35,0	$5 \cdot 10^{-3}$	40,0

Таблица 3 – Устойчивость пен растворов ЦПХ, Genapol и их смеси ЦПХ-Genapol

ЦПХ		Genapol		Смесь ЦПХ-Genapol (0,0625%)	
С, моль/л	Y, %	С, %	Y, %	С(ЦПХ), моль/л	Y, %
$5 \cdot 10^{-5}$	67	0,0625	55	$5 \cdot 10^{-5}$	50
10^{-4}	76	0,125	59	10^{-4}	56
$5 \cdot 10^{-4}$	89	0,25	40	$5 \cdot 10^{-4}$	74
10^{-3}	84	0,5	36	10^{-3}	77
$5 \cdot 10^{-3}$	95	1	29	$5 \cdot 10^{-3}$	81

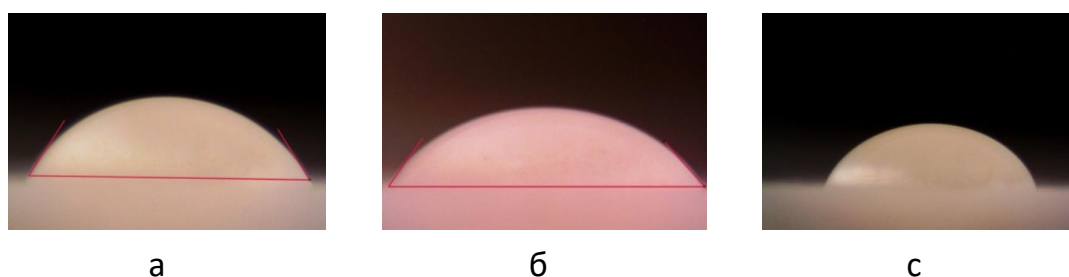


Рисунок 2 – Фотографии каплей растворов смеси ЦПХ (10^{-4} моль/л)-Genapol (а), ЦПХ (10^{-3} моль/л)-Genapol (б), ЦПХ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)-Genapol (в), концентрация Genapol в смеси 0,0625%

Одним из важных свойств моющих средств является смачивающее действие на гидрофобные поверхности [5,14]. В этой связи было определено смачивающее действие ПАВ и их смесей тефлоновой поверхности. На гониометре ЛК-1 были получены снимки растворов смесей ЦПХ-Genapol и определены краевые углы смачивания. Результаты представлены на рисунке 2.

Краевые углы смачивания растворов смесей ЦПХ (10^{-4} моль/л) – Genapol, рисунок 2 (а), составляет 45° , ЦПХ (10^{-3} моль/л) – Genapol, рисунок 2 (б) – 54° , ЦПХ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – Genapol, рисунок 2 (в) – 76° . С увеличением концентрации ЦПХ в растворе растет значение краевого угла смачивания и, следовательно, смачиваемость уменьшается. Хорошая смачиваемость поверхности твердого тела жидкостями связана с тем, что молекулы жидкости взаимодействуют слабо между собой, чем с молекулами поверхности твердого тела. Смеси ЦПХ-Genapol показали хорошую смачивающую способность тефлоновой поверхности, краевые углы смачивания $<90^\circ$. Это также свидетельствует о том, что смеси будут хорошо очищать жирные загрязнения.

Заключительным этапом работы явилось определение бактерицидного действия растворов смесей ЦПХ – Genapol на активность против многих известных бактериальных тест-культур: *Micobacterium citreum*, *Sarcina flava*, *Salmonella dublin*, *Echerichia coli*, *Pseudomonas sp.*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* (таблица 4). Бактериальные тесты культивировали на среде МПА. Бактерицидное действие ЦПХ изучалось во многих работах [13-16]. Установлено, что ЦПХ проявляет высокую активность против многих видов бактерий: *Streptococcus mutans*, *Echerichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Salmonella typhi* и *Shigella*. Механизм его действия заключается в денатурации микробных белков. Genapol не проявляет бактерицидного действия, усиливает пеномоющее действие, является загустителем для ПАВ. В этой связи определяли бактерицидное действие композиции ЦПХ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)-Genapol (0,0625%), обладающей лучшими пеномоющими характеристиками.

Таблица 4 – Зона ингибирования образца против бактериальных тестовых культур

Тест культуры	Диаметр зон подавления роста, мм
<i>Micobacterium citreum</i>	$17 \pm 0,1$
<i>Sarcina flava</i>	$15 \pm 0,1$
<i>Salmonella dublin</i>	не подавляет
<i>Echerichia coli</i>	$13,5 \pm 0,5$
<i>Pseudomonas sp.</i>	не подавляет
<i>Staphylococcus aureus</i>	$15 \pm 0,1$
<i>Bacillus subtilis</i>	$17 \pm 0,5$

Диаметр зон подавления роста бактерий варьировал от $13,5 \pm 0,5$ мм до $17 \pm 0,1$ мм. Наиболее высокую противобактериальную активность образец показал против *Micobacterium citreum* и *Bacillus subtilis*. На *Sarcina flava* и *Staphylococcus aureus* показал одинаковый результат. Против бактериального теста *Echerichia coli* зоны были меньше по сравнению с другими тестовыми культурами. Образец против *Salmonella dublin* и *Pseudomonas sp.* активности не показал (рисунки 3 и 4).

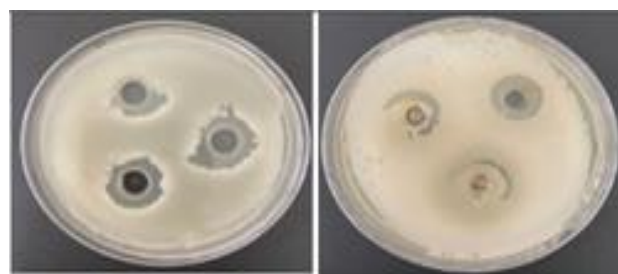


Рисунок 3 – Антибактериальная активность образца ЦПХ-Genapol против тест культуры *Bacillus subtilis*

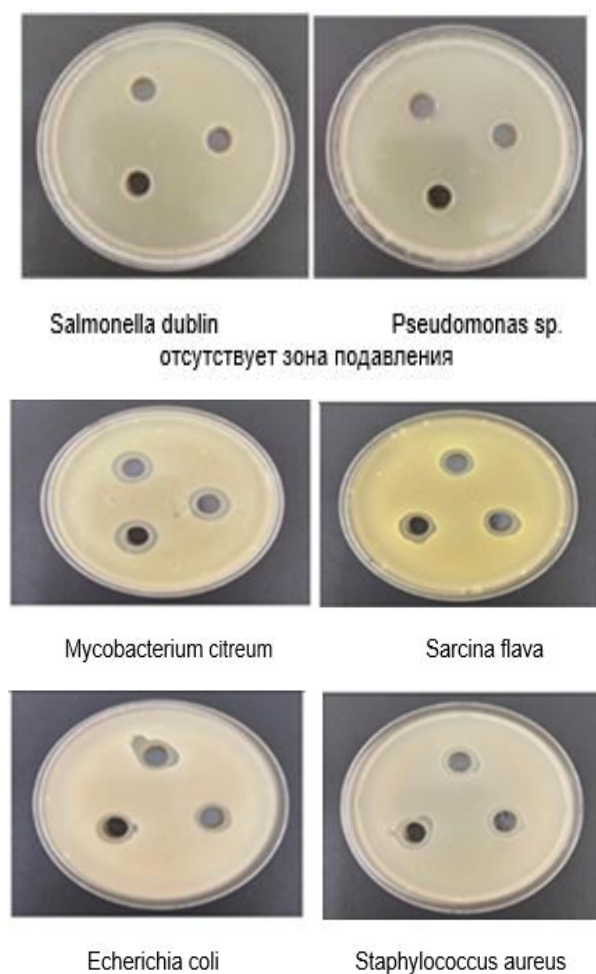


Рисунок 4 – Антибактериальная активность образца ЦПХ-Genapol против тестовых культур

4. Заключение

В ходе работы были получены моющие композиции с бактерицидным эффектом и высокой моющей способностью.

Было исследовано поверхностное натяжение растворов ЦПХ и Genapol различных концентраций, и их смесей ЦПХ-Genapol. С увеличением концентрации ПАВ в растворе, поверхностное натяжение уменьшалось. Определены поверхностная активность, критическая концентрация мицеллообразования и адсорбция на границе раздела жидкость-газ растворов ПАВ и их смесей. По величинам поверхностной активности было установлено, что исходные вещества и смеси проявляют высокую поверхностную активность.

Изучение эмульгирующих свойств растворов ПАВ и их смесей показало, что эмульсии подсолнечного масла более устойчивы при использовании в качестве эмульгаторов смесей ЦПХ-Genapol.

При определении пенообразования и устойчивости пен из растворов ПАВ, было выявлено что наиболее устойчивым является раствор ЦПХ с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$. В случае смесей растворов ЦПХ-Genapol, пены устойчивы при всех концентрациях. Смеси ЦПХ-Genapol также проявляют пеностабилизирующие свойства.

Наибольшее смачивающее действие по отношению к твердой гидрофобной поверхности (тефлон показывает композиция, состоящая из поверхностно-активного вещества Genapol и бактерицидного вещества ЦПХ в соотношении ЦПХ (10^{-4} моль/л) – Genapol (0,0625%). Смачивание гидрофобной поверхности растворами ПАВ и их смесей показало, что наиболее хорошая смачиваемость тефлоновой поверхности растворами смесей ЦПХ-Genapol с уменьшенным содержанием ЦПХ.

Было определено бактерицидное действие растворов смесей ЦПХ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – Genapol (0,0625%) на ряд известных бактериальных культур. В результате исследований установлено, что полученное моющее средство подавляет такие бактерии, как *Micobacterium citreum*, *Sarcina flava*, *Echerichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*.

Литература

- 1 Солдатенков А.Т., Ле Т.А., Чыонг Х.Х., Комарова А.И., Мандал Т.К., Колядина Н.М. Моющие, чистящие и дезинфицирующие вещества. Прикладная органическая химия. – Ханой: «Издательство Вьетнамского Национального Университета», 2014. – 274 с.
- 2 Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. – Санкт-Петербург: Профессия, 2016. – 240 с.
- 3 Kogawa A.C., Cernic B.G., do Couto L.G.D., Salgado H.R.N. Synthetic detergents: 100 years of history // Saudi Pharmaceutical Journal. – 2017. – Vol.25, Is.6. – P.934-938.
- 4 Николаев П.В., Козлов Н.А., Петрова С.Н. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств. – Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007. – 116 с.
- 5 Saraji M., Shirvani N. Determination of residual 1,4-dioxane in surfactants and cleaning agents using headspace single-drop microextraction followed by gas chromatography-flame ionization detection // International Journal of Cosmetic Science. – 2017. – Vol.39, Is.1 – P.36–41.
- 6 Шестопапов Н.В., Пантелеева Л.Г., Соколова Н.Ф., Абрамова И.М., Лукичев С.П., Федеральные клинические рекомендации по выбору химических средств дезинфекции и стерилизации для использования в медицинских организациях. – М., 2015. – 67 с.
- 7 Pradhan A.R., Bhattacharyya A. Quest for an eco-friendly alternative surfactant: Surface and foam characteristics of natural surfactants // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol.150. – P.127-134.

- 8 Оспанова Ж.Б., Адильбекова А.О., Мусабеков К.Б., Тулегенова Г.У. Бактерицидные композиции на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2014. – №1(73). – С.33-39.
- 9 Кумаргалиева С.Ш., Оспанова Ж.Б., Абрамова О., Мусабеков К.Б. Моющее действие производных додецилсульфата натрия // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2006. – №2(42).
- 10 Холмберг К., Иенссон Б., Кронберг Б, Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Перевод с англ. под ред. Б.Д. Сумма. – М.: Бином. – 2015. – 310 с.
- 11 Falk N.A. Surfactants as antimicrobials: A brief overview of microbial interfacial chemistry and surfactant antimicrobial activity // Journal of Surfactants and Detergents. – 2019. – Vol.22, Is.5. – P.1119-1127.
- 12 Corazza M., Lauriola M.M., Zappaterra M., Bianchi A., Virgili A. Surfactants, skin cleansing protagonists // Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology: JEADV. – 2010. – Vol.24, Is.1. – P.1-6.
- 13 Khan S., Amin F., Amin R., Kumar N. Exploring the effect of cetylpyridinium chloride addition on the antibacterial activity and surface hardness of resin-based dental composites // Polymers. – 2024. – Vol.16, Is.5. – P.588.
- 14 Rambo M.K.D., Lins R.F., N Silva F.L., Alonso A., Rambo M.C.D., C Leal J.E., de Sousa-Neto D. Effect of cationic surfactant on the physicochemical and antibacterial properties of colloidal systems (emulsions and microemulsions) // Brazilian Journal of Biology. – 2024. – Vol.84. – IDe278013.
- 15 Di Lodovico S., Dotta T.C., Cellini L., Iezzi G., D’Ercole S., Petrini M. The antibacterial and antifungal capacity of eight commercially available types of mouthwash against oral microorganisms: an in vitro study // Antibiotics. – 2023. – Vol.12, Is.4. – P.675.
- 16 Gomathi R., Paradesi D. (2023) Antibacterial efficacy of a topical skin cream loaded with nano zinc oxide, cetylpyridinium chloride and chlorhexidine gluconate // Materials Today: Proceedings. – 2023. – Vol.93. – P.54-60.
- 17 Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б., Керимкулова М.Ж. Физико-химия пен и аэрозолей: учебно-методическое пособие. – Алматы: Қазақ Ұлттық Университеті, 2016. – 80 с.
- 18 Мусабеков К.Б. и др. Лабораторные работы по коллоидной химии. – Алматы: Қазақ Ұлттық Университеті, 2013.
- 19 Абдрахманова Г.А. Синтетические моющие средства: польза и вред // Молодой учёный. – 2015. – №9(89). – С.60-62.
- 2 Lange KR (2016) Surfactants. Synthesis, properties, analysis, application [Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva. Sintez, svoystva, analiz, primeneniye]. Professiya, St. Petersburg, Russia. (In Russian)
- 3 Kogawa AC, Cernic BG, do Couto LGD, Salgado HRN (2017) Saudi Pharmaceutical Journal 25(6)934–938. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2017.02.006>
- 4 Nikolaev PV (2007) Fundamentals of chemistry and technology for the production of synthetic detergents [Osnovy khimii i tekhnologii proizvodstva sinteticheskikh moyushchikh sredstv]. Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia. (In Russian)
- 5 Saraji M, Shirvani N (2017) Int J Cosmetic Sci 39(1)36–41. <https://doi.org/10.1111/ics.12345>
- 6 Shestopalov NV, Panteleeva LG, Sokolova NF, Abramova IM, Lukichev SP (2015) Federal clinical recommendations for the selection of chemical disinfectants and sterilization for use in medical organizations [Federal'nyye klinicheskiye rekomendatsii po vyboru khimicheskikh sredstv dezinfektsii i sterilizatsii dlya ispol'zovaniya v meditsinskikh organizatsiyakh]. Moscow, Russia. (In Russian)
- 7 Pradhan AR, Bhattacharyya A (2017) J Clean Prod 150:127-134. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.013>
- 8 Ospanova ZhB, Adilbekova AO, Musabekov KB, Tulegenova GU (2014) Chem Bull Kaz Nat Univ 1(73):33-39. (In Russian). https://doi.org/10.15328/chemb_2014_133-39
- 9 Kumargaliev SSh, Ospanova ZhB, Abramova O, Musabekov KB (2006) Chem Bull Kaz Nat Univ 2(42). (In Russian)
- 10 Holmberg K, Jensson B, Kronberg B, Lindman B (2015) Surfactants and polymers in aqueous solutions (translation from English edited by Summ BD). Binom, Moscow, Russia. 310 pp.
- 11 Falk NA (2019) J Surfactants Deterg 22(5)1119–1127. <https://doi.org/10.1002/jsde.12293>
- 12 Corazza M, Lauriola MM, Zappaterra M, Bianchi A, Virgili A (2010) Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology: JEADV 24(1):1–6. <https://doi.org/10.1111/j.1468-3083.2009.03349.x>
- 13 Khan S, Amin F, Amin R, Kumar N (2024) Polymers-Basel 16(5):588. <https://doi.org/10.3390/polym16050588>
- 14 Rambo MKD, Lins RF, N Silva FL, Alonso A, Rambo MCD, C Leal JE, de Sousa-Neto D (2024) Braz J Biol 84:e278013. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.278013>
- 15 Di Lodovico S, Dotta TC, Cellini L, Iezzi G, D’Ercole S, Petrini M (2023) Antibiotics 12(4)675. <https://doi.org/10.3390/antibiotics12040675>
- 16 Gomathi R, Paradesi D (2023) Mater Today-Proc 93:54-60. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.10.001>
- 17 Ospanova ZhB, Musabekov KB, Kerimkulova MZh (2016) Physico-chemistry of foams and aerosols: educational and methodological manual [Fiziko-khimiya pen i aerorozolei: uchebno-metodicheskoye posobiye]. Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 18 Musabekov KB and others (2013) Laboratory work on colloid chemistry [Laboratornyye raboty po kolloidnoy khimii].

References

1 Soldatenkov AT, Le TA, Truong HH, Komarova AI, Mandal TK, Kolyadina NM (2014) Detergents, cleaning and disinfectants. Applied organic chemistry [Moyushchiye, chistyashchiye i dezinfitsiruyushchiye veshchestva. Prikladnaya organicheskaya khimiya.]. Vietnam National University Publishing House, Hanoi, Vietnam. (In Russian)

Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
19 Abdrakhmanova GA (2015) Young scientist 9(89):60-62. (In Russian)

Сведения об авторах

1. Оспанова Жанар Бесембаевна – доцент кафедры химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы Казахстан);

2. Баянова Эмине Қазбекқызы – выпускница кафедры химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы Казахстан);

3. Асқарова Дана Алмазқызы – магистрант кафедры химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан);

4. Аманкельды Фариза Берикқызы – докторант кафедры химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан);

20 5. Никулина Елена Викторовна – руководитель отдела разработок ТОО «Goldman and Young» (Алматинская обл., Казахстан).

Синтез и оптические свойства флуорен-азуленовых π -сопряженных полимеров

Н. Мерхатулы¹, А.Н. Искандеров¹,
С.Б. Абеуова^{2*}, А.Н. Искандеров¹,
С.К. Жокижанова³, Б.Б. Ерниязова¹

¹Карагандинский университет имени
Е.А.Букетова, г. Караганда, Казахстан

²Международный университет «Астана»,
г. Астана, Казахстан

³Агротехнический университет им.
С.Сейфулина, г. Астана, Казахстан

*E-mail: saltanat_abeuova@aiu.edu.kz

Неальтернантный ароматический углеводород азулен как потенциальный строительный блок для создания новых полимерных сопряженных материалов привлекает все больше внимания благодаря своей уникальной химической структуре, оптическим и физико-химическим свойствам. Взаимодействием 1,3-дибромоазулена или 2,7-бис(3-бромазулен-1-ил)-9,9-дигексил-9Н-флуорен с 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) в условиях реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры были синтезированы флуорен-азуленовые сопряженные полимеры: поли[2,7-(9,9-дигексилфлуоренил)-альт-(1',3'-азуленил)] **3** и поли[1,3-бис(9',9'-дигексилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3''-азуленил] **5**. Фотофизические и термические свойства полученных флуорен-азуленовых полимеров охарактеризованы UF-Vis и флуоресцентной спектроскопией, а также методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что полимеры **3** и **5** не излучают в нейтральном состоянии в различных органических растворителях. Однако они становятся флуоресцентными при добавлении трифторуксусной кислоты в тетрагидрофуране. «Включение» флуоресценции у протонированных азуленовых сополимеров **3-H⁺** и **5-H⁺** происходит за счет образования бл-электронного ароматического катиона азулена, который изменяет общий электронный характер, в частности уровни фронтальных молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО, а затем и ширину запрещенной зоны.

Полученные результаты демонстрируют, что включение азуленовых структурных звеньев в сопряженный полимерный остов имеет большой потенциал для разработки новых протонных органических функциональных материалов.

Ключевые слова: азулен; сопряженные флуорен-азулены; азуленовые полимеры; кросс-сочетание Сузуки; неальтернантные углеводороды; спектры поглощения; флуоресценция; функциональные материалы.

Флуорен-азуленді π -қосарланған полимерлердің синтезі және оптикалық қасиеттері

Н. Мерхатулы¹, А.Н. Искандеров¹,
С.Б. Абеуова^{2*}, А.Н. Искандеров¹,
С.К. Жокижанова³, Б.Б. Ерниязова¹

¹Академик Е.А.Бөкетов атындағы
Қарағанды университеті,
Қарағанды қ., Қазақстан

²«Астана» Халықаралық университеті,
Астана қ., Қазақстан

³С.Сейфуллин атындағы Қазақ
агротехникалық зерттеу университеті,
Астана қ., Қазақстан

*E-mail: saltanat_abeuova@aiu.edu.kz

Альтернантты емес ароматты көмірсүтек азулен потенциалды құрылыс модулі ретінде жаңа полимерлі қосарланған материалдарды жасау үшін оның бірегей химиялық құрылымына, оптикалық және физика-химиялық қасиеттеріне байланысты көбірек назар аудартады. 1,3-Дибромоазулен немесе 2,7-бис(3-бромазулен-1-ил)-9,9-дигексил-9Н-флуореннің Сузуки-Мияураның кросс-бірігу реакциясы жағдайында азуленді қосарланған полимерлер синтезделді: поли[2,7-(9,9-дигексилфлуоренил)-альт-(1',3'-азуленил)] **3** және поли[1,3-бис(9',9'-дигексилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3''-азуленил] **5**. Алынған флуорен-азуленді полимерлердің фотофизикалық және термиялық қасиеттері UF-Vis және флуоресценциялық спектроскопия, сонымен қатар термогравиметриялық талдау және дифференциалды сканерлеу калориметриясы арқылы сипатталды. **3** және **5** полимерлер бейтарап күйде әртүрлі органикалық еріткіштерде сәуле шығармайтыны анықталды. Алайда, олар тетрагидрофуранда үшфорсірке қышқылын қосқанда флуоресцентті болды. Протондалған **3-H⁺** және **5-H⁺** азуленді полимерлердегі флуоресценцияның «қосылуы» азуленнің бл-электронды ароматты катионының түзілуіне байланысты пайда болады, ол жалпы электронды сипатты, атап айтқанда, фронтальды НОМО және LUMO молекулалық орбитальдардың деңгейлерін содан кейін тыйым салынған жолақ аралығын өзгертеді.

Алынған нәтижелер, қосарланған полимерлі қаңғаға азулен құрылымды буындардың қосылуы жаңа протонды органикалық функционалдық материалдарды өңдеуде үлкен потенциалға ие екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: азулен; қосарланған флуорен-азулендер; азуленді полимерлер; Сузуки кросс-бірігу; альтернативті емес көмірсүтектер; абсорбциялық спектрлер; флуоресценция; функционалдық материалдар.

Synthesis and optical properties of fluorene-azulene π -conjugated polymers

N. Merkhately¹, A.N. Iskanderov¹,
S.B. Abeuova^{2*}, A.N. Iskanderov¹,
S.K. Zhokizhanova³, B.B. Yerniyazova¹

¹Karaganda Buketov University,
Karaganda, Kazakhstan

²Astana International University,
Astana, Kazakhstan

³S.Seifullin Kazakh Agrotechnical Research
University, Astana, Kazakhstan

*E-mail: saltanat_abeuova@aiu.edu.kz

The non-alternant aromatic hydrocarbon azulene as a potential building block for the creation of new polymer conjugated materials is attracting more and more attention due to its unique chemical structure, optical and physico-chemical properties. The azulene conjugated polymers were synthesized by the interaction of 1,3-dibromoazulene or 2,7-bis(3-bromoazulene-1-yl)-9,9-dihexyl-9H-fluorene with 2,2'-(9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborolan) under the conditions of the Suzuki cross-coupling reaction: poly[2,7-(9,9-dihexylfluorenyl)-alt-(1',3'-azulenyl)] **3** and poly[1,3-bis(9',9'-dihexylfluorene-2'-yl)azulenyl]-alt-[1'',3''-azulenyl] **5**. The photophysical and thermal properties of the obtained fluorene-azulene polymers were characterized by UF-Vis and fluorescence spectroscopy, as well as methods of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. It was found that polymers **3** and **5** do not emit in a neutral state in various organic solvents. However, they become fluorescent on treatment with trifluoroacetic acid in tetrahydrofuran. The "activation" of fluorescence in protonated azulene copolymers **3-H⁺** and **5-H⁺** occurs due to the formation of the 6 π -electron aromatic azulene cation, which changes the overall electronic character, in particular, the levels of the frontal molecular orbitals of the HOMO and LUMO, and then the band gap.

The obtained results demonstrate that the inclusion of azulene structural units in the conjugated polymer structure has great potential for the development of new protonic organic functional materials.

Keywords: azulene; conjugated fluorene-azulenes; azulene polymers; Suzuki cross-coupling; non-alternant hydrocarbons; absorption spectra; fluorescence; functional materials.



Синтез и оптические свойства флуорен-азуленовых π -сопряженных полимеров

Н. Мерхатулы¹, Аблайхан Н. Искандеров¹, С.Б. Абеуова^{2*}, Амантай Н. Искандеров¹, С.К. Жокижанова³, Б.Б.Ерниязова¹

¹Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, ул. Университетская, 28, г. Караганда, 100028, Казахстан

²Международный университет «Астана», пр. Кабанбай Батыра, 8, г. Астана, 020000, Казахстан

³Агротехнический университет им. С.Сейфулина, пр. Женис, 62, г. Астана, 010000, Казахстан

*E-mail: saltanat_abeuova@aiu.edu.kz

1. Введение

Азулен, как неальтернантный ароматический углеводород с красивым темно-синим цветом, был предметом многих научных исследований в течение последних нескольких десятилетий [1-12]. Такой интерес вызван из-за его необычной электронной структуры и аномальных фотофизических свойств, включая образование поляризованного строения с дипольным моментом порядка 1,08 D [13] и необычной анти-Каша флуоресценции $S_2 \rightarrow S_0$ [14-21].

На сегодняшний день азулену уделяется большое внимание в различных областях исследования органических функциональных материалов, таких как проводящие полимеры, оптоэлектронные молекулярные переключатели, полевые транзисторы (OFETs), светоизлучающие диоды (OLED), солнечные элементы (OSCs), нелинейно-оптические (NLO) и другие материалы [22-33].

В литературе описаны ряд работ по синтезу азуленсодержащих полимеров. Так, о полученном полиазулене впервые сообщил Kihara [34]. Несколько лет спустя Lai с сотрудниками сообщили о новом методе синтеза электропроводящего 1,3-полиазулена [35]. Та же исследовательская группа впоследствии сообщила о синтезе серии высокопроводящих азуленовых сопряженных полимеров [36,37].

В отличие от других конденсированных ароматических соединений азулен демонстрирует аномальную флуоресценцию из состояния S_2 и лишь слабую флуоресценцию $S_1 \rightarrow S_0$ [38]. Это связано с большой энергетической щелью между состояниями S_1 и S_2 , а также

наличием быстрой безызлучательной релаксации из состояния S_1 в основное состояние, приводящий к слабой $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции [39].

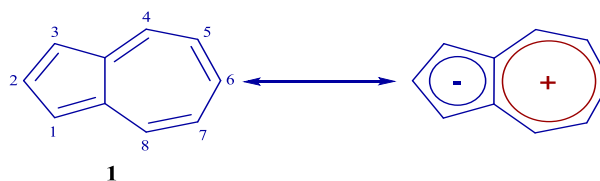


Рисунок 1 – Азулен 1 и его поляризованная резонансная структура

Строение азулена (рисунок 1) можно рассматривать как катион тропилия, конденсированный с циклопентадиенильным анионом. Богатый электронами циклопентадиенильный анион позволяет азулену легко подвергаться электрофильному замещению у C_1 или C_3 в пятичленном цикле с образованием стабилизированного ароматического иона азулена с 6 π -электронами. Сообщалось, что образование структуры тропилия в ряде производных азулена приводит к интересным электрохимическим и электрохромным свойствам [40-43]. Отсюда следует, что такое доступное химическое превращение азуленсодержащих полимеров, приводящее к образованию стабильных ионов, можно использовать для настройки общих физических свойств сопряженных полимеров, как например, «включение» флуоресценции или изменение электропроводности и т.д. Кроме того, азулен может легко терять один электрон при окислении с образованием катион-радикала, в котором катионная часть существует в

виде ароматического иона тропилия. Также известно, что азулен имеет относительно низкий окислительный потенциал и легче окисляется, чем большинство распространенных ароматических углеводородов [44,45].

Таким образом, ожидается, что сопряженные полимеры на основе азулена легко вступят в кислотно-основную и окислительно-восстановительную реакции с образованием азуленильных катионов/катион-радикалов и потенциально могут функционировать как эффективные оптоэлектронные материалы.

Здесь мы сообщаем о синтезе двух флуорен-азуленовых сопряженных полимеров: поли[2,7-(9,9-дигексилфлуоренил)-альт-(1',3'-азуленил)] **3** и поли[1,3-бис(9',9'-дигексилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3''-азуленил] **5**, посредством реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры с использованием $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ в качестве катализатора. Такая молекулярная конструкция использует как дипольный момент азуленового звена, так и особенность приобретения и потери протонов в электронодонорном пятичленном кольце азулена. Ориентация азуленовых звеньев в сопряженном полимере **3** была случайной, а закрепление азуленовых фрагментов к 2,7-флуореновому звену делает структуру полимера **5** более регулярной. В работе были изучены оптические свойства полученных полимеров, а также их физико-химические свойства в протонированном состоянии. Показано, что синтезированные полимеры **3** и **5** нефлуоресцируют в органических растворителях в нейтральном состоянии, но протонирование трифторуксусной кислотой в тетрагидрофуране приводит к «включению» флуоресценции.

2. Эксперимент

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре ECA-500 МГц (Jeol, Япония) в CDCl_3 при комнатной температуре с использованием тетраметилсилана (ТМС) в качестве внутреннего стандарта. Рабочие частоты ЯМР-спектрометра составляли 500,15 МГц (^1H) и 100,61 МГц (^{13}C). ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре Avatar-360 (Nicolet Instrument Corporation, США) в таблетках с KBr. Масс-спектры (EI, MALDI-FT) снимали на масс-спектрометре LTQ FT Ultra (Thermo Fisher Scientific, США). Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе EA-3000 (Eurovector, S.p.A., Италия). Спектры поглощения снимали на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония). Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent, США). Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе TGA Q500 в токе сухого азота со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, нагрев от комнатной температуры до 500°C . ДСК анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия) проводили на приборе DSC Q2000 в токе сухого азота со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, нагревая от комнатной температуры до 300°C . Измерения с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ)

проводили на приборе PL-GPC 220 (Agilent, США) с использованием узкополидисперсного полистирола в качестве стандарта и 1,2,4-трихлорбензола или тетрагидрофурана в качестве элюента. Температуру плавления измеряли на приборе Melting Point M-560.

Азулен (99,5%), 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) (99,6%), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (99,8%), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (99,8%), $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (99%), Et_4NOH (99%), TFA (99,6%), THF (99,9%), а также другие реагенты и растворители были приобретены у компании «Sigma-Aldrich» и использованы без дополнительной очистки. 1,3-Дибромазулен **2** синтезирован по литературной методике [46].

Поли[2,7-(9,9-дигексилфлуоренил)-альт-(1',3'-азуленил)] 3. К смеси 1,3-дибромазулена **2** (177 мг, 0,62 ммоль) и 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) (304 мг, 0,62 ммоль) в толуоле (50 мл) добавляли $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (17 мг, 0,02 ммоль), $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (13 мг, 0,04 ммоль) и Et_4NOH (2 мл) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали при 85°C в течение 25 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляли хлороформ (100 мл) и смесь промывали водой. Органическую фазу концентрировали до 10 мл и по каплям добавляли в метанол (300 мл). Темно-оранжевый осадок отфильтровывали и полученное твердое вещество подвергали экстракции в аппарате Сокслета последовательно метанолом, ацетоном, гексаном и дихлорметаном для удаления олигомеров и примесей. Остаток затем экстрагировали хлороформом и снова осаждали из метанола, затем фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме с получением темно-оранжевого твердого вещества (250 мг, выход 65%). Анал. расчет для $(\text{C}_{35}\text{H}_{38})_n$: C 91.63; H 8.32; Найденный: C 91.15; H 8.58. $M_n = 9.80$ kDa; PDI = 1.65. ^1H ЯМР: δ 8.63 (м, 2H), 8.30-8.38 (м, 1H), 7.37-7.91 (м, 7H), 7.13-7.16 (м, 2H), 2.11 (м, 4H), 0.78-1.16 (уш, м, 22H). ^{13}C ЯМР: δ 151.9, 140.0, 139.5, 138.1, 137.7, 137.4, 136.8, 131.8, 129.2, 124.8, 123.8, 120.3, 55.7, 40.9, 32.0, 30.2, 24.5, 23.0, 14.4. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2921, 2851, 1567, 1547, 1453, 1406, 1376, 1241, 888, 850, 817, 750, 722, 680, 649, 561, 552, 546, 538.

2,7-Бис(3-бромоазулен-1-ил)-9,9-дигексил-9H-флуорен 4. К смеси 1,3-дибромазулена **2** (200 мг, 0,70 ммоль) и 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) (137 мг, 0,28 ммоль) в THF (8 мл) добавляли $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (23 мг, 0,02 ммоль) и Ag_2CO_3 (220 мг, 0,8 ммоль) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали при 75°C в течение 18 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Добавляли воду (100 мл), а затем экстрагировали дихлорметаном (3 × 50 мл). Объединенные органические экстракты сушили, упаривали и окончательно очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием PE/DCM (20:1) с получением темно-коричневого продукта (446 мг, выход 85%). Т.пл. $175\text{--}178^\circ\text{C}$. HRMS (MALDI-TOF) расчет C_{12}H_8 $[\text{M}+\text{H}]^+$: 743.2514, найденный 745.4. ^1H ЯМР: δ 8.33 (д, J = 10.1 Гц, 4H), 7.84 (д, J = 7.7 Гц, 2H), 7.81 (с, 2H), 7.70–7.61 (уш, м, 2H), 7.55 (д, J = 10.1 Гц, 4H), 7.37 (с,

4H), 2.10 (д, $J = 7.0$ Гц, 4H), 1.10 (с, 18H), 0.80 (т, $J = 6.7$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР: δ 152.02, 151.51, 144.31, 140.68, 138.70, 134.56, 127.89, 127.27, 125.28, 123.11, 120.41, 119.20, 55.65, 40.36, 31.86, 30.02, 29.27, 23.96, 22.70, 14.15. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2923, 2852, 1716, 1575, 1542, 1464, 1393, 1241, 971.

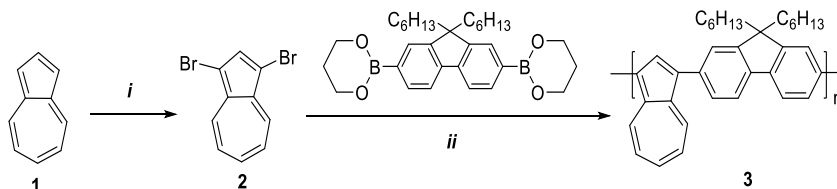
Поли[1,3-бис(9',9'-дигексилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3''-азуленил] 5. К смеси соединения **4** (462 мг, 0,62 ммоль) и 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) (345 мг, 0,62 ммоль) в толуоле (50 мл) добавляли $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (17 мг, 0,02 ммоль), $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (13 мг, 0,04 ммоль) и Et_4NOH (2 мл) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали при 85°C в течение 12 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляли хлороформ (100 мл) и смесь промывали водой. Органическую фазу концентрировали до 10 мл и по каплям добавляли в метанол (300 мл). Темно-оранжевый осадок отфильтровывали и полученное твердое вещество подвергали экстракции в аппарате Сокслета последовательно метанолом, ацетоном, гексаном и дихлорметаном для удаления олигомеров и примесей. Остаток затем экстрагировали хлороформом и снова осаждали из метанола, затем фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме с получением темно-оранжевого твердого вещества (200 мг, выход 60%). Анал. расчет для $(\text{C}_{70}\text{H}_{76})_n$: С 90.99; Н 9.01; Найденный: С 89.88; Н 8.78. $M_n = 52.7$ kDa; PDI = 1.58. ^1H ЯМР: δ 8.20–8.38

(м, 2H), 7.84–7.98 (м, 2H), 7.72–7.82 (м, 2H), 7.63–7.71 (м, 2H), 7.57–7.62 (м, 2H), 7.35–7.49 (м, 2H), 2.03 (уш, м, 4H), 1.08 (уш, м, 18H), 0.72–0.78 (м, 4H). ^{13}C ЯМР: δ 151.5, 140.1, 139.6, 137.3, 137.6, 136.5, 136.5, 131.6, 129.4, 124.7, 123.6, 120.5, 55.5, 40.7, 32.5, 30.5, 29.6, 29.7, 24.5, 23.1, 14.2. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2921, 2851, 1567, 1547, 1453, 1406, 1376, 1241, 888, 850, 817, 750, 722, 680, 649, 561, 552, 549.

3. Результаты и обсуждение

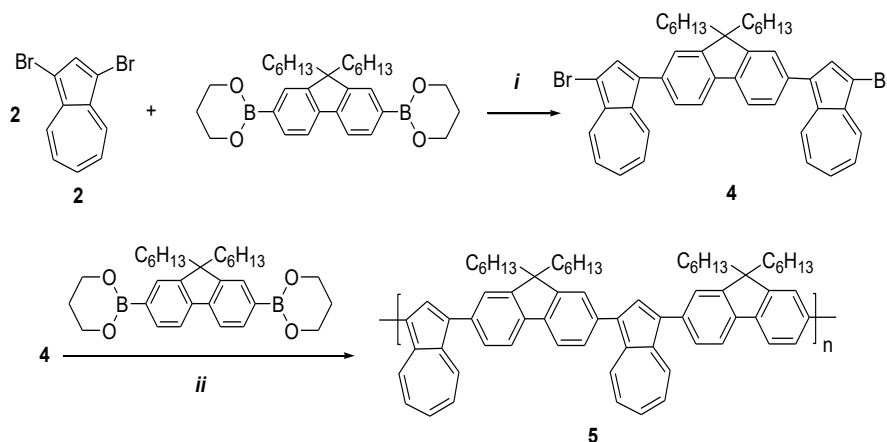
Пути синтеза, ведущие к азуленовым сопряженным полимерам **3** и **5**, показаны на схемах 1 и 2. Как видно из схемы 1, ключевой мономер 1,3-дигебромазулен **2** был получен по методике, описанной ранее [46]. Затем реакция кросс-сочетания Сузуки—Мияуры между дигебромидом **2** и 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) в толуоле в присутствии $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-tol})_3$ в качестве катализатора дает полимер **3** с выходом 65%.

Другой ключевой мономер 2,7-бис(3-бромазулен-1-ил)-9,9-дигексил-9H-флуорен **4** (схема 2) был получен с выходом 85% реакцией кросс-сочетания дигебромазулена **2** с 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан). Аналогичным образом, реакция Сузуки между **4** и 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) приводит к полимеру **5** с более регулярной структурой с выходом 60% (схема 2).



Условия реакции: (i) NBS, дихлорметан, комнатная температура; (ii) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{o-tol})_3$, Et_4NOH , толуол, 85°C

Схема 1 – Синтез сопряженного полимера 3



Условия реакции: (i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Ag_2CO_3 , THF, 75°C ; (ii) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{o-tol})_3$, Et_4NOH , толуол, 85°C

Схема 2 – Синтез сопряженного полимера 5

Полученные полимеры хорошо растворимы в обычных органических растворителях, таких как дихлорметан, хлороформ, хлорбензол и дихлорбензол. Среднечисловую молекулярную массу (Mn) полученных полимеров оценивали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием полистирола в качестве стандарта и 1,2,4-трихлорбензола или тетрагидрофурана в качестве элюента. Значения Mn для **3** и **5** составляли 9.80 и 52.7 kDa, соответственно, при значениях индекса полидисперсности (PDI) 1.65. и 1.58, соответственно.

Химическая структура и чистота синтезированных мономеров и полимеров были подтверждены с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии или ГПХ, а также элементным анализом.

Термическую стабильность полимеров **3** и **5** исследовали с помощью ТГА анализа со скоростью нарастания нагрева 10°C/мин в атмосфере N₂. Начало разложения **3** и **5** (при потере массы 5%) были зафиксированы при температуре 418 и 432 °C соответственно, что показывает хорошую термическую стабильность синтези-

рованных полимеров. ДСК измерения для полимеров **3** и **5** проводились со скоростью сканирования 10°C/мин. При этом почти не наблюдалось эндотермического или экзотермического перехода во всем диапазоне сканирования (от комнатной температуры до 300°C) измерений ДСК.

Спектры поглощения полимеров **3** и **5** в УФ-видимом диапазоне в нейтральном и протонированном (легированные трифторуксусной кислотой, TFA) состоянии показаны на рисунке 2, а соответствующие данные обобщены в таблице 1.

В электронных спектрах поглощения полимера **3** в тетрагидрофуране (THF) наблюдались три полосы поглощения с максимумами при 345 ($\epsilon=75850$), 468 ($\epsilon=37120$) и 675($\epsilon=1050$) нм (таблица 1). Аналогично, полимер **5** показал две полосы поглощения $\pi\text{-}\pi^*$ электронного перехода при 344 ($\epsilon=72500$) и 462 ($\epsilon=34900$) нм, связанные с длинноволновым поглощением при 673 ($\epsilon=1015$) нм. Слабые полосы поглощения с максимумами при 675 и 673 нм соответствуют энергетическому переходу $S_0 \rightarrow S_1$.

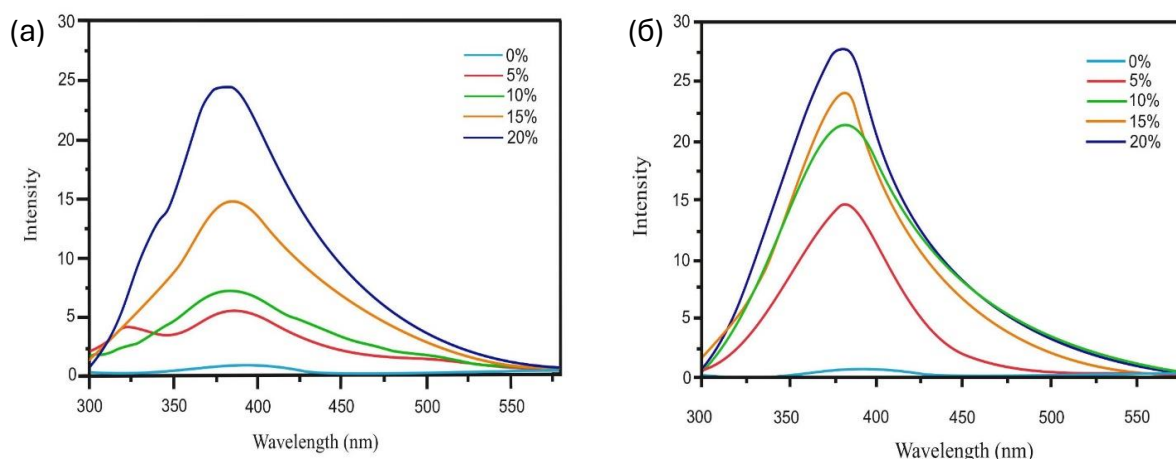


Рисунок 2 – УФ-видимые спектры (а) **3** (3×10^{-5} М) и (б) **5** (3×10^{-5} М) при добавлении TFA (0%, 5%, 10%, 15% и 20% TFA/THF, v/v.)

Таблица 1 – Данные оптических свойств полимеров **3** и **5**

Полимеры	Поглощение				Флуоресценция ^а		
	Непротонированный		Протонированный		Протонированный		
	Растворитель	λ_{abs} , нм	ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹	Растворитель ^б	λ_{abs} , нм	Растворитель ^б	λ_{em} , нм
3	THF	345	75850	THF/TFA (8:2)	320	THF/TFA (8:2)	380
	THF	468	37120	THF/TFA (8:2)	467		
	THF	675	1050	THF/TFA (8:2)	534		
5	THF	344	72500	THF/TFA (8:2)	321	THF/TFA (8:2)	380
	THF	462	34900	THF/TFA (8:2)	466		
	THF	673	1015	THF/TFA (8:2)	534		

^а Лех (длина волны возбуждения) = 295 нм для **3** и **5**. ^б THF/TFA = v/v

При протонировании добавлением TFA к раствору полимеров **3** и **5** в THF в спектрах наблюдались новые полосы поглощения при 534 нм (таблица 1), которую отнесли образованию азулений катиона. Кроме того, четко наблюдались изобестические точки при 496 нм и 498 нм, соответственно (рисунок 2), что позволило предположить о присутствии в системе двух взаимно преобразующихся оптически разных видов: нейтральных **3** и **5**, и протонированных **3-H⁺** и **5-H⁺**. По сравнению с максимумом поглощения исходного азулений катиона **1-H⁺** ($\lambda_{\text{max}} = 352$ нм [26]) катионы полимеров **3-H⁺** и **5-H⁺** показали значительное красное смещение на 182 нм вследствие расширения π -сопряжения в пятичленном кольце флуореновыми фрагментами. Также наблюдали изменения цвета сополимеров **3** и **5** при добавлении трифторуксусной кислоты. В отличие от красивого темно-синего цвета исходного азулена **1**, полимеры **3** и **5** были желтыми или желтовато-зелеными. При добавлении трифторуксусной кислоты цвет постепенно менялся от оранжевого до зеленого. Нейтрализация кислых растворов полимеров **3-H⁺** и **5-H⁺** определенным количеством триэтиламина приводило к восстановлению их абсорбции до исходного состояния, что указывало на обратимый процесс протонирования–депротонирования.

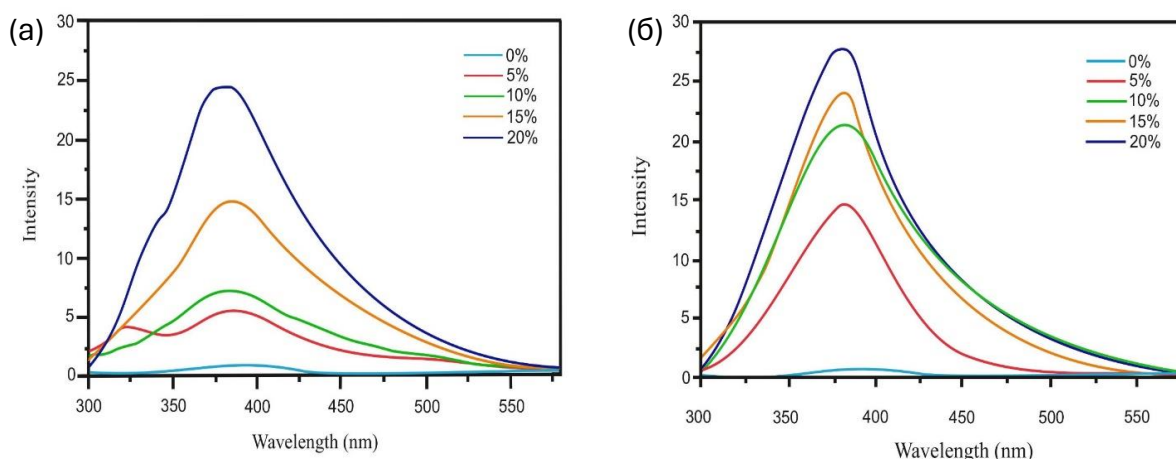
Известно, что по сравнению с бесцветным нафталином (структурный изомер азулена) темно-синий цвет азулена **1** обусловлен слабой энергией отталкивания между двумя электронами на почти ортогональных ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь). Кроме того, замещение в положениях C_1 или C_3 пятичленного цикла азулена оказывает сильное влияние на электронную структуру и фотофизические свойства производных азулена [23].

Таким образом, изменение цвета тесно связано с возмущением граничных молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО азуленовых фрагментов **3** и **5**, которые могут быть вызваны в условиях реакции протонирования. Как показано на рисунке 1, пятичленный цикл азулена является электрононасыщенным и он может вступать в реакции электрофильного замещения в положениях C_1 или C_3 . Следовательно, добавление TFA приводит к образованию катионов поли(азуления), с последующим изменением электронного спектра и цвета.

Спектры флуоресценции сополимеров **3** и **5** в нейтральном и протонированном (также легированные TFA) состоянии показаны на рисунке 3, а соответствующие характеристики представлены в таблице 1.

В спектрах флуоресценции сополимеров **3** и **5** не наблюдались излучения в отсутствие трифторуксусной кислоты в различных органических растворителях, таких как дихлорметан, хлороформ, тетрагидрофуран, ацетон, бензол и др. (рисунок 3).

Напротив, при добавлении TFA растворы сополимеров **3** и **5** излучали свет с λ_{em} при 380 нм (таблица 1). Как видно из спектров (рисунок 3), интенсивность флуоресценции сополимеров варьировались в зависимости от концентрации трифторуксусной кислоты. Так, интенсивность флуоресценции сополимеров достигала наивысшего уровня при 20%-ной концентрации TFA. Однако дальнейшее увеличение концентрации TFA приводило к падению интенсивности флуоресценции. Вероятно, это было связано с сильным самопоглощением (перекрытие полос поглощения и флуоресценции), либо с присутствием непротонированных азуленовых фрагментов в основной цепи полимеров, также приводящие к снижению интенсивности излучения.



Возбуждаемые длины волн (λ_{ex}) составляют 295 и 295 нм для **3** и **5**, соответственно.

Рисунок 3 – Спектры флуоресценции (а) **3** (3×10^{-5}) и (б) **5** (3×10^{-5}) в присутствии TFA

Как было описано выше, аномальная анти-Каша флуоресценция азулена из состояния S_2 вместо S_1 была обусловлена относительно большой энергетической щелью S_1-S_2 . Очевидно, что в условиях протонирования сополимеров **3** и **5** трифторуксусной кислотой с последующим образованием азуленил катионов происходит заметное изменение энергетических уровней S_1 и S_2 , а также уменьшение зазора между ВЗМО и НСМО. Снижение энергетической щели ВЗМО-НСМО можно объяснить следующими факторами: (1) образованием ароматического катиона тропилия и (2) потерей ароматичности пятичленного кольца азулена. Следовательно, «включение» флуоресценции объясняет изменение энергетических уровней ВЗМО и НСМО в протонированных сополимерах **3** и **5**.

4. Заключение

Таким образом, были разработаны и легко синтезированы с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки—Мияуры два полностью углеродные сопряженные флуорен-азуленовые полимеры: поли[2,7-(9,9-дигексилфлуоренил)-альт-(1',3'-азуленил)] **3** и поли[1,3-бис(9',9'-дигексилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3''-азуленил] **5**.

Литература

- Lash T.D., El-Beck J.A., Ferrence G.M. Syntheses and Reactivity of meso - Unsubstituted Azuliporphyrins Derived from 6- tert -Butyl- and 6-Phenylazulene // *J Org Chem.* – 2007. – Vol.72, Is.22. – P.8402-8415.
- Lash T.D., Colby D.A., Graham S.R., Chaney S.T. Synthesis, spectroscopy, and reactivity of meso-unsubstituted azuliporphyrins and their heteroanalogues. Oxidative ring contractions to carba-, oxacarba-, thiacarba-, and selenacarba-porphyrins† // *J Org Chem.* – 2004. - Vol.69, Is.25. – P.8851-8864.
- Wakabayashi S. et al. Pyridylazulenes: Synthesis, Color Changes, and Structure of the Colored Product // *J Org Chem* - 2007. - Vol. 72, № 3. - P. 744–749.
- Amatatsu Y. Theoretical prediction of the S1-S0 internal conversion of 6-cyanoazulene // *J Phys Chem A.* – 2007. – Vol.111, Is.24. – P.5327-5332.
- Möllerstedt H., Piqueras M.C., Crespo R., Ottosson H. Fulvenes, fulvalenes, and azulene: are they aromatic chameleons? // *J Am Chem Soc.* – 2004. – Vol.126, Is.43. – P.13938-13939.
- Peart P.A., Repka L.M., Tovar J.D. Emerging prospects for unusual aromaticity in organic electronic materials: the case for methano[10]annulene // *European J Org Chem.* – 2008. – Vol.2008, Is.13. – P.2193-2206.
- Shoji T., Ito S., Toyota K., Yasunami M., Morita N. Synthesis, properties, and redox behavior of mono-, bis-, and tris[1,1,4,4-tetracyano-2-(1-azulenyl)-3-butadienyl] chromophores binding

Синтезированные полимеры **3** и **5** были нефлуоресцентными из-за присутствия азуленовых фрагментов, которые заглушали излучения полимеров. Однако при добавлении трифторуксусной кислоты к растворам полимеров **3** и **5** они становились флуоресцентными с максимумами излучения (λ_{em}) при 380 нм. Образование азуленил-катионов в этих полимерах, изменяющие электронные свойства азулена, влияют на активацию флуоресценции. Также было обнаружено, что полимеры **3** и **5** демонстрируют значительные изменения цвета при добавлении трифторуксусной кислоты в тетрагидрофуране.

Полученные результаты демонстрируют, что включение азуленовых звеньев в сопряженный полимерный остов имеет большой потенциал для разработки новых протонных функциональных материалов на основе азулена.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках программы целевого финансирования (ИРН BR21882309) Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан. Авторы выражают глубокую признательность за выделенное целевое финансирование.

with benzene and thiophene cores // *Chemistry – A European Journal.* – 2008. – Vol.14, Is.27. – P.8398-8408.

- Ito S., Kubo T., Morita N., Ikoma T., Tero-Kubota S. et al. Azulene-substituted aromatic amines. synthesis and amphoteric redox behavior of N, N-Di(6-azulenyl)- p -toluidine and N,N, N', N'-Tetra(6-azulenyl)- p -phenylenediamine and Their Derivatives // *J Org Chem.* – 2005. – Vol.70, Is.6. – P.2285-2293.
- Ito S., Kubo T., Morita N., Ikoma T., Tero-Kubota S. et al. Synthesis, Stabilities, and Redox Behavior of Di(1-azulenyl) (6-azulenyl)methylum Hexafluorophosphates. Generation of a donor-acceptor-substituted neutral radical by azulenes // *J Org Chem.* – 2003. – Vol.68, Is.25. – P.9753-9762.
- Colby D.A., Ferrence G.M., Lash T.D. Oxidative metalation of azuliporphyrins with copper(II) salts: formation of a porphyrin analogue system with a unique fully conjugated nonaromatic azulene subunit // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2004. – Vol.43, Is.11. – P.1346-1349.
- López-Alled C.M., Park S.J., Lee D.J., Murfin L.C., Kociok-Köhn G. et al. Azulene-based fluorescent chemosensor for adenosine diphosphate // *Chemical Communications.* – 2021. – Vol.57, Is.81. – P.10608-10611.
- Xin H., Hou B., Gao X. Azulene-based π -functional materials: design, synthesis, and applications // *Acc Chem Res.* – 2021. – Vol.54, Is.7. – P.1737-1753.
- Anderson A.G., Steckler B.M. Azulene. VIII. A study of the visible absorption spectra and dipole moments of some 1- and 1,3-substituted azulenes 1,2 // *J Am Chem Soc.* – 1959. – Vol.81, Is.18. – P.4941-4946.

- 14 Xin H., Gao X. Application of azulene in constructing organic optoelectronic materials: new tricks for an old dog // *Chempluschem*. – 2017. – Vol.82, Is.7. – P.945-956.
- 15 Tomin V.I., Włodarkiewicz A. Anti-Kasha behavior of DMABN dual fluorescence // *J Lumin.* – 2018. – Vol.198. – P.220-225.
- 16 Yushchenko O., Licari G., Mosquera-Vazquez S., Sakai N., Matile S., Vauthey E. Ultrafast intersystem-crossing dynamics and breakdown of the Kasha–Vavilov’s rule of naphthalenediimides // *J Phys Chem Lett.* – 2015. – Vol.6, Is.11. – P.2096-2100.
- 17 Nenov A., Borrego-Varillas R., Oriana A., Ganzer L., Segatta F., Conti I. et al. UV-light-induced vibrational coherences: the key to understand Kasha rule violation in trans -azobenzene // *J Phys Chem Lett.* – 2018. – Vol.9, Is.7. – P.1534-1541.
- 18 Demchenko A.P., Tomin V.I., Chou P.-T. Breaking the Kasha rule for more efficient photochemistry // *Chem Rev.* – 2017. – Vol.117, Is.21. – P.13353-13381.
- 19 del Valle J.C., Catalán J. Kasha’s rule: a reappraisal // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol.21, Is.19. – P.10061-10069.
- 20 Behera S.K., Park S.Y., Gierschner J. Dual emission: classes, mechanisms, and conditions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol.60, Is.42. – P.22624-22638.
- 21 Dunlop D., Ludvíková L., Banerjee A., Ottosson H., Slanina T. Excited-state (anti)aromaticity explains why azulene disobeys Kasha’s rule // *J Am Chem Soc.* – 2023. – Vol.145, Is.39. – P.21569-21575.
- 22 Wang F., Lai Y.-H. Conducting azulene–thiophene copolymers with intact azulene units in the polymer backbone // *Macromolecules*. – 2003. – Vol.36, Is.3. – P.536-538.
- 23 Wang F., Lai Y.-H., Han M.-Y. Stimuli-responsive conjugated copolymers having electro-active azulene and bithiophene units in the polymer skeleton: effect of protonation and p-doping on conducting properties // *Macromolecules*. – 2004. Vol.37, Is.9. – P.3222-3230.
- 24 Mrozek T., Görner H., Daub J. Multimode-photochromism based on strongly coupled dihydroazulene and diarylethene // *Chemistry (Easton)*. – 2001. – Vol.7, Is.5. – P.1028-1040.
- 25 Dong J.-X., Zhang H.-L. Azulene-based organic functional molecules for optoelectronics // *Chinese Chemical Letters*. – 2016. – Vol.27, Is.8. – P.1097-1104.
- 26 Ou L., Zhou Yu., Wu B., Zhu L. The unusual physicochemical properties of azulene and azulene-based compounds // *Chinese Chemical Letters*. – 2019. – Vol.30, Is.11. – P.1903-1907.
- 27 Kurotobi K., Kim K.S., Noh S.B., Kim D., Osuka A. A quadruply azulene-fused porphyrin with intense near-IR absorption and a large two-photon absorption cross section // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol.45, Is.24. – P.3944-3947.
- 28 Cristian L. Sasaki I., Lacroix P.G., Donnadieu B., Asselberghs I. et al. Donating strength of azulene in various azulene-1-yl-substituted cationic dyes: application in nonlinear optics // *Chemistry of Materials*. – 2004. – Vol.16, Is.18. – P.3543-3551.
- 29 Ito S., Inabe H., Morita N., Ohta K., Kitamura T., Imafuku K. Synthesis of poly(6-azulenylethynyl)benzene derivatives as a multielectron redox system with liquid crystalline behavior // *J Am Chem Soc.* – 2003. – Vol.125, Is.6. – P.1669-1680.
- 30 Yamaguchi Y., Takubo M., Ogawa K., Nakayama K., Koganezawa T., Katagiri H. Terazulene isomers: polarity change of OFETs through molecular orbital distribution contrast // *J Am Chem Soc.* – 2016. – Vol.138, Is.35. – P.11335-11343.
- 31 Nishimura H., Ishida N., Shimazaki A., Wakamiya A., Saeki A., Scott L.T. et al. Hole-transporting materials with a two-dimensionally expanded π -system around an azulene core for efficient perovskite solar cells // *J Am Chem Soc.* – 2015. – Vol.137, Is.50. – P.15656-15659.
- 32 Zhou Y., Zou Q., Qiu J., Wang L., Zhu L. Rational design of a green-light-mediated unimolecular platform for fast switchable acidic sensing // *J Phys Chem Lett.* – 2018. – Vol.9, Is.3. – P.550-556.
- 33 Zhou Y., Zhu L. Involving synergy of green light and acidic responses in control of unimolecular multicolor luminescence // *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – Vol.24, Is.41. – P.10306-10309.
- 34 Kihara N., Nakayama H., Fukutomi T. True polyazulene: soluble precursor of so-called “Polyazulene” // *Macromolecules*. – 1997. – Vol.30, Is.20. – P.6385-6387.
- 35 Wang F., Lai Y.-H., Kocherginsky N.M., Kostecki Yu.Yu. The first fully characterized 1,3-polyazulene: high electrical conductivity resulting from cation radicals and polycations generated upon protonation // *Org Lett.* – 2003. – Vol.5, Is.7. – P.995-998.
- 36 Wang F., Lai Y.-H. Conducting azulene–thiophene copolymers with intact azulene units in the polymer backbone // *Macromolecules*. – 2003. – Vol.36, Is.3. – P.536-538.
- 37 Wang F., Lai Y.-H., Han M.Y. Post-coordination of multinuclear transitional metal clusters to azulene-based polymers: a novel strategy for tuning properties in π -conjugated polymers // *Org Lett.* – 2003. – Vol.5, Is.25. – P.4791-4794.
- 38 Rentzepis P.M. Emission from the lowest singlet and triplet states of azulene // *Chem Phys Lett.* – 1969. – Vol.3, Is.9. – P.717-720.
- 39 Bearpark M.J., Bernardi F., Clifford S., Olivucci M., Robb M.A. et al. The azulene S1 state decays via a conical intersection: A CASSCF study with MMVB dynamics // *J Am Chem Soc.* – 1996. – Vol.118, Is.1. – P.169-175.
- 40 Sprutta N., Siczek M., Latos-Grażyński L., Pawlicki M., Szterenber L., Lis T. Dioxadiazuliporphyrin: A near-IR redox switchable chromophore // *J Org Chem.* – 2007. – Vol.72, Is.25. – P.9501-9509.
- 41 Ito S., Ando M., Nomura A., Morita N., Kabuto C., Mukai H. et al. Synthesis and properties of hexakis(6-octyl-2-azulenyl)benzene as a multielectron redox system with liquid crystalline behavior // *J Org Chem.* – 2005. – Vol.70, Is.10. – P.3939-3949.
- 42 Ito S., Nomura A., Morita N., Kabuto C., Kobayashi H., Maejima S. et al. Synthesis and two-electron redox behavior of diazuleno[2,1- a :1,2- c]naphthalenes // *J Org Chem.* – 2002. – Vol.67, Is.21. – P.7295-7302.

- 43 Ito S., Kikuchi S., Okujima T., Morita N., Asao T. Synthesis, properties, and redox behavior of di(1-azulenyl)(2- and 3-thienyl)methyl cations and dications composed of two di(1-azulenyl)methyl units connected with 2,5-thiophenediyl and 2,5-thienothiophenediyl spacers // *J Org Chem.* – 2001. – Vol.66, Is.7. – P.2470-2479.
- 44 Jönsson L., Fex T., Svensson C. Metal ion oxidation. VIII. Oxidation of organic compounds by copper(III). // *Acta Chem Scand.* – 1981. – Vol.35b. – P.683-689.
- 45 Waltman R.J., Bargon J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology // *Can J Chem.* – 1986. – Vol.64, Is.1. – P.76-95.
- 46 Merkhataly N., Iskanderov A.N., Zhokizhanova S.K., Kokibasova G.T. Synthesis and optical properties of π -conjugated azulenes // *Rus J Org Chem.* – 2023. – Vol.59, Is.5. – P.782-786.
- References**
- 1 Lash TD, El-Beck JA, Ferrence GM (2007) *J Org Chem* 72:8402-8415. <http://doi.org/10.1021/jo701523s>
- 2 Lash TD, Colby DA, Graham SR, Chaney ST (2004) *J Org Chem* 69:8851-8864. <http://doi.org/10.1021/jo0402531>
- 3 Wakabayashi S, Kato Y, Mochizuki K, Suzuki R, Matsumoto M, et al. (2007) *J Org Chem* 72:744-749. <http://doi.org/10.1021/jo061684h>
- 4 Amatatsu Y (2007) *J Phys Chem A* 111:5327-5332. <http://doi.org/10.1021/jp071092i>
- 5 Möllerstedt H, Piqueras MC, Crespo R, Ottosson H (2004) *J Am Chem Soc* 126:13938-13939. <http://doi.org/10.1021/ja045729c>
- 6 Peart PA, Repka LM, Tovar JD (2008) *European J Org Chem* 2008:219-2206. <http://doi.org/10.1002/ejoc.200701102>
- 7 Shoji T, Ito S, Toyota K, Yasunami M, Morita N (2008) *Chemistry – A European Journal* 14:8398-8408. <http://doi.org/10.1002/chem.200701981>
- 8 Ito S, Kubo T, Morita N, Ikoma T, Tero-Kubota S, et al. (2005) *J Org Chem* 70:2285-2293. <http://doi.org/10.1021/jo048489s>
- 9 Ito S, Kubo T, Morita N, Ikoma T, Tero-Kubota S, et al. (2003) *J Org Chem* 68:9753-9762. <http://doi.org/10.1021/jo035053o>
- 10 Colby DA, Ferrence GM, Lash TD (2004) *Angewandte Chemie International Edition* 43:1346-1349. <http://doi.org/10.1002/anie.200353189>
- 11 López-Alled CM, Park SJ, Lee DJ, Murfin LC, Kociok-Köhn G et al. (2021) *Chemical Communications* 57:10608-10611. <http://doi.org/10.1039/D1CC04122C>
- 12 Xin H, Hou B, Gao X (2021) *Acc Chem Res* 54:1737-1753. <http://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00893>
- 13 Anderson AG, Steckler BM (1959) *J Am Chem Soc* 81:4941-4946. <http://doi.org/10.1021/ja01527a046>
- 14 Xin H, Gao X (2017) *Chempluschem* 82:945-956. <http://doi.org/10.1002/cplu.201700039>
- 15 Tomin VI, Włodarkiewicz A (2018) *J Lumin* 198:220-225. <http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.041>
- 16 Yushchenko O, Licari G, Mosquera-Vazquez S, Sakai N, Matile S et al. (2015) *J Phys Chem Lett* 6:2096-2100. <http://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00882>
- 17 Nenov A, Borrego-Varillas R, Oriana A, Ganzer L, Segatta F et al. (2018) *J Phys Chem Lett* 9:1534-1541. <http://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00152>
- 18 Demchenko AP, Tomin VI, Chou P-T (2017) *Chem Rev* 117:13353-13381. <http://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00110>
- 19 del Valle JC, Catalán J (2019) *Physical Chemistry Chemical Physics* 21:10061-10069. <http://doi.org/10.1039/C9CP00739C>
- 20 Behera SK, Park SY, Gierschner J (2021) *Angewandte Chemie International Edition* 60:22624-22638. <http://doi.org/10.1002/anie.202009789>
- 21 Dunlop D, Ludvíková L, Banerjee A, Ottosson H, Slanina T (2023) *J Am Chem Soc* 145:21569-21575. <http://doi.org/10.1021/jacs.3c07625>
- 22 Wang F, Lai Y-H (2003) *Macromolecules* 36:536-538. <http://doi.org/10.1021/ma025662i>
- 23 Wang F, Lai Y-H, Han M-Y (2004) *Macromolecules* 37:3222-3230. <http://doi.org/10.1021/ma035335q>
- 24 Mrozek T, Görner H, Daub J (2001) *Chemistry (Easton)* 7:1028-1040. [http://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010302\)7:5<1028::AID-CHEM1028>3.0.CO;2-7](http://doi.org/10.1002/1521-3765(20010302)7:5<1028::AID-CHEM1028>3.0.CO;2-7)
- 25 Dong J-X, Zhang H-L (2016) *Chinese Chemical Letters* 27:1097-1104. <http://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.05.005>
- 26 Ou L, Zhou Y, Wu B, Zhu L (2019) *Chinese Chemical Letters* 30:1903-1907. <http://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.08.015>
- 27 Kurotobi K, Kim KS, Noh SB, Kim D, Osuka A (2006) *Angewandte Chemie International Edition* 45:3944-3947. <http://doi.org/10.1002/anie.200600892>
- 28 Cristian L, Sasaki I, Lacroix PG, Donnadieu B, Asselberghs I, et al. (2004) *Chemistry of Materials* 16:3543-3551. <http://doi.org/10.1021/cm0492989>
- 29 Ito S, Inabe H, Morita N, Ohta K, Kitamura T, Imafuku K (2003) *J Am Chem Soc* 125:1669-1680. <http://doi.org/10.1021/ja0209262>
- 30 Yamaguchi Y, Takubo M, Ogawa K, Nakayama K, Koganezawa T et al. (2016) *J Am Chem Soc* 138:11335-11343. <http://doi.org/10.1021/jacs.6b06877>
- 31 Nishimura H, Ishida N, Shimazaki A, Wakamiya A, Saeki A et al. (2015) *J Am Chem Soc* 137:15656-15659. <http://doi.org/10.1021/jacs.5b11008>
- 32 Zhou Y, Zou Q, Qiu J, Wang L, Zhu L (2018) *J Phys Chem Lett* 9:550-556. <http://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b03233>
- 33 Zhou Y, Zhu L (2018) *Chemistry – A European Journal* 24:10306-10309. <http://doi.org/10.1002/chem.201801731>
- 34 Kihara N, Nakayama H, Fukutomi T (1997) *Macromolecules* 30:6385-6387. <http://doi.org/10.1021/ma970510m>
- 35 Wang F, Lai Y-H, Kocherginsky NM, Kostecki YuYu (2003) *Org Lett* 5:995-998. <http://doi.org/10.1021/ol0274615>
- 36 Wang F, Lai Y-H (2003) *Macromolecules* 36:536-538. <http://doi.org/10.1021/ma025662i>
- 37 Wang F, Lai Y-H, Han MY (2003) *Org Lett* 5:4791-4794. <http://doi.org/10.1021/ol0357346>

- 38 Rentzepis PM (1969) Chem Phys Lett 3:717-720. [http://doi.org/10.1016/0009-2614\(69\)87019-3](http://doi.org/10.1016/0009-2614(69)87019-3)
- 39 Bearpark MJ, Bernardi F, Clifford S, Olivucci M, Robb MA, et al. (1996) J Am Chem Soc 118:169-175. <http://doi.org/10.1021/ja9514555>
- 40 Sprutta N, Siczek M, Latos-Grażyński L, Pawlicki M, Szterenber L, Lis T (2007) J Org Chem 72:9501-9509. <http://doi.org/10.1021/jo7015218>
- 41 Ito S, Ando M, Nomura A, Morita N, Kabuto C et al. (2005) J Org Chem 70:3939-3949. <http://doi.org/10.1021/jo0500986>
- 42 Ito S, Nomura A, Morita N, Kabuto C, Kobayashi H et al. (2002) J Org Chem 67:7295-7302. <http://doi.org/10.1021/jo020381u>
- 43 Ito S, Kikuchi S, Okujima T, Morita N, Asao T (2001) J Org Chem 66:2470-2479. <http://doi.org/10.1021/jo001709r>
- 44 Jönsson L, Fex T, Svensson C (1981) Acta Chem Scand 35b:683-689. <http://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.35b-0683>
- 45 Waltman RJ, Bargon J (1986) Can J Chem 64:76-95. <http://doi.org/10.1139/v86-015>
- 46 Merkhately N, Iskanderov AN, Zhokizhanova SK, Kokibasova GT (2023) Rus J Org Chem 59:782-786. <https://doi.org/10.1134/S1070428023050068>

Сведения об авторах

Мерхатулы Нурлан – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и технической химии КарУ им. академика Е.А. Букетова (г. Караганда, Казахстан);

2. Искандеров Аблайхан Нурбаевич – магистр химических наук, преподаватель кафедры неорганической и технической химии КарУ им. академика Е.А. Букетова (г. Караганда, Казахстан);

3. Абеуова Салтанат Болатовна – PhD, и.о. ассоц. профессора высшей школы естественных наук Международного университета «Астана» (г. Астана, Казахстан);

4. Искандеров Амантай Нурбаевич – магистр химических наук, научный сотрудник кафедры неорганической и технической химии КарУ им. академика Е.А. Букетова (г. Караганда, Казахстан);

5. Жокижанова Салтанат Канатовна – к.х.н., ассоц. профессор кафедры физики и химии Агротехнического университета им. С.Сейфуллина (г. Астана, Казахстан);

6. Ерниязова Бибижан Бахытжановна – магистр техники и технологии, старший преподаватель кафедры зоологии КарУ им. академика Е.А. Букетова (г. Караганда, Казахстан).

New zircon-manganites of lanthanum and alkali metals

M.T. Turdiyev¹, B.K. Kasenov^{2*},
A. Nukhuly¹, M. Stoev³, Zh.I. Sagintaeva²,
Sh.B. Kasenova², E.E. Kuanyshbekov²

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University,
Astana, Kazakhstan

²Zh. Abishev Chemical and Metallurgical
Institute, Karaganda, Kazakhstan

³South-West University «Neofit Rilski»,
Blagoevgrad, Bulgaria

*E-mail: kasenov1946@mail.ru

Zircon-manganites of the composition $\text{LaMe}_2\text{ZrMnO}_6$ ($\text{Me}^I - \text{Li, Na, K}$) were synthesized using the ceramic technology method in the range of 800-1200°C by the interaction of lanthanum (III) oxides and lithium, sodium and potassium carbonates (analytical grade). Using X-ray diffraction methods, it was established that all synthesized zircon-manganites crystallize in a cubic system with the following lattice parameters: $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6 - a = 16.26 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $V^0 = 4300.93 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 716.82 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{X-ray}} = 5.49 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn.}} = 5.42 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaNa}_2\text{ZrMnO}_6 - a = 16.85 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $V^0 = 4785.46 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 795.58 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{X-ray}} = 5.35 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn.}} = 5.30 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaK}_2\text{ZrMnO}_6 - a = 17.45 \pm 0.03 \text{ \AA}$; $V^0 = 5318.85 \pm 0.09 \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 885.81 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{X-ray}} = 5.16 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn.}} = 5.08 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$. It has been established that with an increase in ionic radii in the $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ series, the values of the parameter "a" and the volumes of lattices and unit cells of zircon-manganites increase.

Keywords: lanthanum; zircono-manganite; lithium; sodium; potassium; synthesis; radiography.

Лантан мен сілтілі металдардың жаңа циркон-манганиттері

M.T. Турдиев¹, Б.Қ. Қасенов^{2*},
А. Нұхұлы¹, М. Стоев³, Ж.И. Сағынтаева²,
Ш.Б. Қасенова², Е.Е. Қуанышбеков²

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық
университеті, Астана қ., Қазақстан

²Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия
институты, Қарағанды қ., Қазақстан

³Оңтүстік-Батыс университеті «Неофит-
Рильский», Благоевград қ., Болгария

*E-mail: kasenov1946@mail.ru

$\text{LaMe}_2\text{ZrMnO}_6$ ($\text{Me}^I - \text{Li, Na, K}$) құрамды циркон-манганиттер керамикалық технология әдісімен 800-1200°C аралықта лантан (III) оксидтері мен литий, натрий және калий карбонаттарының әрекеттесуімен синтезделді. Рентгендік дифракция әдістерін қолдана отырып, барлық синтезделген циркон-манганиттер келесі тор көрсеткіштері бар кубтық сингонияда кристалданатыны анықталды: $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6 - a = 16,26 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 4300,93 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $V^{\circ}_{\text{эл.үяш.}} = 716,82 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 5,49 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{ликн.}} = 5,42 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$; $\text{LaNa}_2\text{ZrMnO}_6 - a = 16,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 4785,46 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $V^{\circ}_{\text{эл.үяш.}} = 795,58 \pm 0,011 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 5,35 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{ликн.}} = 5,30 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$; $\text{LaK}_2\text{ZrMnO}_6 - a = 17,45 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $V^0 = 5318,85 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $V^{\circ}_{\text{эл.үяш.}} = 885,81 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 5,16 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{ликн.}} = 5,08 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$. $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ қатарындағы иондық радиустардың ұлғаюымен «а» параметрінің мәндері және циркон-манганиттердің торлары мен бірлік ұяшықтарының көлемдері өсетіні анықталды.

Түйін сөздер: лантан; циркон-манганит; литий; натрий; калий; синтез; рентгенография.

Новые цирконо-манганиты лантана и щелочных металлов

M.T. Турдиев¹, Б.К. Касенов^{2*},
А. Нұхұлы¹, М. Стоев³, Ж.И. Сагитаева²,
Ш.Б. Касенова², Е.Е. Қуанышбеков²

¹Евразийский национальный университет
им. Л. Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

²Химико-металлургический институт
им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан

³Юго-Западный университет «Неофит-
Рильский», г. Благоевград, Болгария

*E-mail: kasenov1946@mail.ru

Методом керамической технологии в интервале 800-1200°C взаимодействием оксидов лантана (III) и карбонатов лития, натрия и калия (ч.д.а.) синтезированы цирконо-манганиты состава $\text{LaMe}_2\text{ZrMnO}_6$ ($\text{Me}^I - \text{Li, Na, K}$). Методами рентгенографии установлено, что все синтезированные цирконо-манганиты кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6 - a = 16,26 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 4300,93 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $V^{\circ}_{\text{эл.яч.}} = 716,82 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 5,49 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{ликн.}} = 5,42 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$; $\text{LaNa}_2\text{ZrMnO}_6 - a = 16,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 4785,46 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $V^{\circ}_{\text{эл.яч.}} = 795,58 \pm 0,011 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 5,35 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{ликн.}} = 5,30 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$; $\text{LaK}_2\text{ZrMnO}_6 - a = 17,45 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $V^0 = 5318,85 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $V^{\circ}_{\text{эл.яч.}} = 885,81 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 5,16 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{ликн.}} = 5,08 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$. Установлено, что с повышением ионных радиусов в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ увеличиваются величины параметра «а» и объемов решеток и элементарных ячеек цирконо-манганитов.

Ключевые слова: лантан; цирконо-манганит; литий; натрий; калий; синтез; рентгенография.



New zircon-manganites of lanthanum and alkali metals

M.T. Turdiyev¹, B.K. Kasenov^{2*}, A. Nukhuly¹, M. Stoev³, Zh.I. Sagintaeva²,
Sh.B. Kasenova², E.E. Kuanyshbekov²

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Satpayev str., 2, Astana, 010008, Kazakhstan

²Zh. Abishev Chemical and Metallurgical Institute, Ermekov St., 63, Karaganda, 100009, Kazakhstan

³South-West University «Neofit Rilski», Ivan Mihaylov str., 66, Blagoevgrad, 2700, Bulgaria

*E-mail: kasenov1946@mail.ru

1. Introduction

Interest in the study of manganite perovskite materials with the effects of gigantic and colossal magnetic resistance (Nobel Prize, 2007) contributed to the emergence of miniature media that are used in many advanced electronic devices. These phenomena stimulated the search for new compounds exhibiting similar effects due to the wide possibilities of their application. Due to such properties as high mechanical and optical characteristics, low thermal conductivity, high ionic conductivity, chemical and biological resistance of the zirconium dioxide-based material is widely used in engineering and medicine. These properties determine the possibilities of practical use in micro- and optoelectronics in the form of dielectric substrates and thin films, and make their application in the form of solid electrolytes in the form of films and thin membranes in various electrochemical devices for oxygen sensors and solid fuel elements extremely promising [1-4].

It should also be emphasized that among the manganites with the perovskite structure, compositions have already been found in which the effect of colossal magnetic resistance reaches 10% or more [5]. In particular, the possibility of using manganites in a new developing branch of electronics-spintronics, where the spin of an electron is an information carrier is considered [6,7].

Conditions for the synthesis of polycrystalline layered manganites $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-6}$ (Ln = Pr, Nd) of orthorhombic structure (spatial group Fmmm) with a certain oxygen nonstoichiometry are proposed for the first time: temperature, oxygen partial pressure [8].

$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ were obtained at low temperature, where $x=0.0, 0.1, 0.15$ [9]. The compounds were studied by X-ray phase analysis, electron paramagnetic and ferromagnetic resonance.

The authors [10] investigated the crystal structure and phonon spectrum of the $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ crystal.

Nanocrystalline zirconium dioxide (ZrO_2) doped with La_2O_3 was obtained in [11] by chemical co-deposition for various concentrations of the alloying impurity.

The structural phases were characterized by X-ray diffraction. It was found that all newly synthesized samples are in the monoclinic phase.

Nonstoichiometric composites $\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_{2+x}\text{O}_{7+x/2}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) were synthesized by chemical co-deposition and calcination [12]. The evolution of the phase structure and the thermophysical properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_{2+x}\text{O}_{7+x/2}$ are investigated.

In the above works, the production of both individual manganites and individual zircons doped with alkaline and alkaline earth metals is considered. The purpose of this work is to combine manganites and zirconates into single new compounds in the form of zircono-manganites of lanthanum and alkali metals with valuable physico-chemical properties.

In the light of the above, the task in this work was to obtain new zircono-manganites of the composition $\text{LaMe}'_2\text{ZrMnO}_6$ ($\text{Me}' - \text{Li, Na, K}$) and their identification by X-ray phase analysis methods.

2. Experiment

Solid-phase synthesis of $\text{LaMe}'_2\text{ZrMnO}_6$ ($\text{Me}' - \text{Li, Na, K}$) compounds was carried out using ceramic technology from lanthanum (III) oxides of the "extra clean" qualification, zirconium (IV), manganese (III) and lithium, sodium and potassium carbonates of the "clean for analysis" brand.

The stoichiometric amounts of the starting substances, previously dehydrated at 400°C, were thoroughly mixed and ground in an agate mortar. Then they were annealed in alund

crucibles in the “SNOL” furnace at first at 600°C for 10 h, 800°C for 10 h, 1000°C with and 1200°C for 20 h. At each temperature, the mixtures were cooled to room temperature with repeated mixing and grinding processes and reheated. To obtain equilibrium phases at low temperatures, low-temperature annealing was performed at 400°C for 10 h, followed by repetitions of mixing and grinding. In order to eliminate the probability of the formation of nonequilibrium, metastable phases at high temperatures, low-temperature annealing was carried out at 400°C for 10 h to obtain stable phases at low temperatures.

The formation of the equilibrium composition of the compounds was controlled by X-ray phase analysis on the DRON - 2.0 diffractometer (NPP Burevestnik, Russia) using CuK_α radiation filtered by a Ni filter ($U = 30 \text{ kV}$, $J = 10 \text{ mA}$, pulse counter scale 1000 imp/s, counter rotation speed 2 degrees/min, time constant = 5 sec, angle interval 2 from 10 to 90°). The intensity of the diffraction maxima was estimated on a one-hundred-point scale. Figure 1 shows the X-ray images of the obtained zircono-manganites.

The indexing of radiographs was carried out by the analytical method [13].

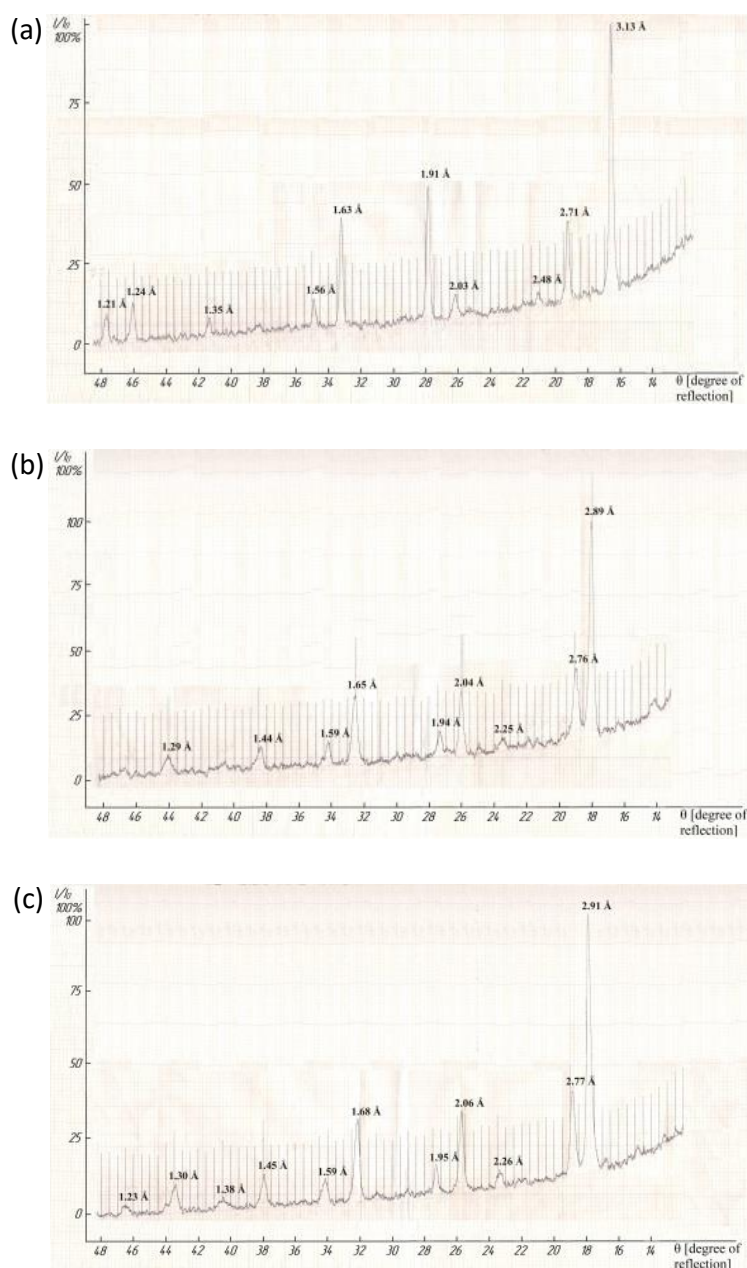


Figure 1 – X-rays $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ (a), $\text{LaNa}_2\text{ZrMnO}_6$, $\text{LaK}_2\text{ZrMnO}_6$ (c)

3. Results and Discussion

Based on the indexing of radiographs, it was found that all synthesized zircon-manganites crystallize in cubic symmetry. The main parameters of the X-ray density gratings are determined (Table 1).

The X-ray density (x-ray.) of the investigated zircono-manganites was determined by the formula [13]:

$$\rho_{x-ray} = \frac{1,66 \cdot Mr \cdot Z}{V^0}$$

where:

Mr – is the molecular weight of the compound,

Z – is the number of formula units in the lattice,

V^0 – is the volume of the unit cell.

Pycnometric densities were determined according to the method [14] in glass pycnometers with a volume of 1 mL. Toluene served as an indifferent liquid, which wets the material under study well, is chemically inert to it, and its density is stable to temperature changes.

Table 1 – Indexing of radiographs of $\text{LaMe}_2\text{ZrMnO}_6$ (Me¹ – Li, Na, K) annealed at 400°C

I/I_0	d, Å	$10^4/d^2_{exp.}$	hkl	$10^4/d^2_{col.}$
$\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$				
100	3.13	1021	333	1021
30	2.71	1362	600	1361
6	2.48	1626	533	1626
9	2.03	2427	800	2420
50	1.91	2741	660	2723
41	1.63	3764	10.00	3781
12	1.56	4109	10.3.0	4122
7	1.35	5487	12.1.0	5483
15	1.24	6504	10.6.6	6504
12	1.21	6830	10.9.0	6845
$\text{LaNa}_2\text{ZrMnO}_6$				
100	2.89	1197	433	1197
33	2.76	1313	610	1303
6	2.25	1975	642	1972
29	2.04	2403	820	2394
12	1.94	2657	662	2676
31	1.65	3673	10.2.0	3661
11	1.59	3956	870	3978
11	1.44	4823	10.6.1	4823
8	1.29	6009	13.1.1	6020
$\text{LaK}_2\text{ZrMnO}_6$				
100	2.91	1181	442	1181
33	2.77	1303	620	1312
7	2.26	1958	553	1936
31	2.06	2356	660	2362
13	1.95	2576	752	2559
32	1.68	3543	10.2.2	3543
9	1.59	3956	11.0.0	3969
13	1.45	4756	12.1.0	4757
5	1.38	5251	12.4.0	5249
11	1.30	5917	12.6.0	5905
3	1.23	6610	10.10.1	6594

Table 2 – Lattice parameters of zircono-manganites $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ (I), $\text{LaNa}_2\text{ZrMnO}_6$ (II), $\text{LaK}_2\text{ZrMnO}_6$ (III)

Zircono-manganite	a , Å	V^0 , Å ³	Z	$V^{\circ}_{\text{elem. cell.}}$, Å ³	(ρ) , g/cm ³	
					$\rho_{\text{x-ray}}$	$\rho_{\text{picn.}}$
I	16,26 ± 0,02	4300,93 ± 0,06	6	716,82 ± 0,02	5,49	5,42 ± 0,06
II	16,85 ± 0,02	4785,46 ± 0,07	6	795,58 ± 0,02	5,35	5,30 ± 0,04
III	17,45 ± 0,03	5318,85 ± 0,09	6	885,81 ± 0,02	5,16	5,08 ± 0,02

Table 2 shows the parameters of the elementary cells, X-ray and pycnometric densities of the obtained new zircono-manganites.

The reliability, correctness and reliability of the results of indexing and determination of lattice parameters are confirmed by a satisfactory agreement of experimental and calculated values of $10^4/d^2$, X-ray and pycnometric densities. Based on the conducted studies, the obtained zirconate-manganites can be attributed to the spatial group of perovskite $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

It can be assumed that, by analogy with other double manganites of rare earth and alkali metals [15], the La^{3+} ion is located in the center of the unit cell and has a coordination number for oxygen of 12, and in the nodes of the unit cells there is an Mn^{3+} ion with an oxygen coordination number equal to 6. Considering also the fact that Zr is in the same group with Ti in the periodic table and, by analogy with $\text{LaLi}_2\text{TiMnO}_6$, $\text{LaNa}_2\text{TiMnO}_6$ [16], it should be assumed that $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$, $\text{LaNa}_2\text{ZrMnO}_6$ and $\text{LaK}_2\text{ZrMnO}_6$ can be attributed to a cubic

perovskite structure with a tolerance factor $t > 0.89$ [17]. It was revealed that with an increase in ionic radii in the range from Li to K, the values of parameter “a” and the volumes of lattices and elementary cells of synthesized zirconate-manganites increase.

4. Conclusions

For the first time, new zirconate-manganites of the composition $\text{LaMe}_2\text{ZrMnO}_6$ (Me^I – Li, Na, K) were obtained by high-temperature synthesis. The types of their symmetry and lattice parameters were established.

It was revealed that the lattice parameters of zirconate-manganites change symbatically with an increase in ionic radii in the $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ series.

The results obtained are of interest for the directed synthesis of similar compounds in inorganic materials science and chemical informatics as new data on the radiographic characteristics of previously unexplored compounds.

References (GOST)

- 1 Kuzminov Y.S., Lomonosova E.E., Osiko V.V. Cold crucible refractory materials [Tugoplavkiye materialy iz kholodnogo tiglya]. – Nauka, Moscow, 2004. (In Russian)
- 2 Tretyakov Y.D., Brylev O.A. New generations of inorganic functional materials [Novye pokoleniia neorganicheskikh funktsionalnykh materialov] // Rossijskij Khimicheskij Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva). – 2000. – Vol.44, Is.4. – P.10-16. (In Russian)
- 3 Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishai N. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln =lanthanides) system // Solid State Ionics – 1999. – Vol.121, Is.1-4. – P.133-139.
- 4 Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., et al. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content // J Alloy Comp. – 2014. – Vol.586. – P.231-235.
- 5 Rao C.N.R., Vanitha P.V., Cheetham A.K. Phase Separation in Metal Oxides // Chemistry – A European Journal. – 2003. – Vol.9. – P.828-836.
- 6 Pallecchi I. Current-driven hysteresis effects in manganite spintronics devices // Physical Review B. – 2006. – Vol.74. – ID.014434.
- 7 Valencia S., Konstantinovic Z., Schmitz D., Gaupp A., Balcells L.I., Martinez B. Interfacial effects in manganite thin films

- with different capping layers of interest for spintronic applications // Physical Review B. – 2011. – Vol.84. – ID.024413
- 8 Vedmid' L.B., Fedorova O.M., Balkariev V.F. Synthesis conditions and structure of layered manganites $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7 - \delta$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$) // Doklady Chemistry. – 2020. – Vol.493. – P.121-125.
- 9 Steblevskaya N.I., Ziatdinov A.M., Belobeletskaya M.V., Saenko N.S. Synthesis and magnetic resonance of lanthanum manganites doped with potassium ions // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol.68. – P.1737-1743.
- 10 Chernyshev V.A. Phonon spectrum of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: ab initio Calculation // Optics and Spectroscopy. – 2019. – Vol.127. – P.825-831.
- 11 Thangadurai P., Chandra Bose A., Ramasamy S.J. Phase stabilization and structural studies of nanocrystalline $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ // Journal of Materials Science. – 2005. – Vol.40, Is.15. – P.3963-3968.
- 12 Guo L., Zhang Y., Ye F. Phase structure evolution and thermo-physical properties of nonstoichiometry $\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_{2+x}\text{O}_{7+x/2}$ pyrochlore ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – Vol.98, Is.3. – P.1013-1018.
- 13 Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray phase analysis [Rentgenofazovyy analiz] (the 2nd ed.). – MGU, Moscow, 1976. (In Russian)
- 14 Kivilis S.S. Technique for measuring density of liquids and solids [Tekhnika izmereniya plotnosti zhidkostey i tverdykh tel]. – Standartgiz, Moscow, 1959. (In Russian)

- 15 Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. Double and triple manganites, ferrites and chromites of alkaline, alkaline earth and rare earth metals [Dvoinie i troinie manganiti, ferriti i chromiti chelochnikh, chelochnozemelnikh I redkozemelnikh metallov]. – Nauchniy mir, Moscow, 2017. (In Russian)
- 16 Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Baisanov S.O., Lu N.Yu., et al. Heat capacity and thermodynamic functions of titanium-manganites of lanthanum, lithium and sodium of $\text{LaLi}_2\text{TiMnO}_6$ and $\text{LaNa}_2\text{TiMnO}_6$ // *Molecules*. – 2023. – Vol.28. –ID.5194.
- 17 Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry*. – Clarendon Press, Oxford, 1987. P.696.

References

- 1 Kuzminov YS, Lomonosova EE, Osiko VV (2004) Cold crucible refractory materials [Tugoplavkiye materialy iz kholodnogo tiglya]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN: 5-02-002820-7.
- 2 Tretyakov YD, Brylev OA (2000) *Rossiyskiy Khimicheskij Zhurnal (Zhurnal Rossiyskogo Khimicheskogo Obschestva Im. D.I. Mendeleeva)* 44(4):10-16. (In Russian)
- 3 Arachi Y, Sakai H, Yamamoto O, Takeda Y, Imanishai N (1999) *Solid State Ionics* 121(1-4):133-139. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(98\)00540-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(98)00540-2)
- 4 Borik MA, Bublik VT, Kulebyakin AV, Lomonova EE, Milovich FO, Myzina VA, Osiko VV, Tabachkova NY (2014) *J Alloy Comp* 586:231-235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.126>
- 5 Rao CNR, Vanitha PV, Cheetham AK (2003) *Chemistry – A European Journal* 9:828-836. <https://doi.org/10.1002/chem.200390092>
- 6 Pallecchi I (2006) *Phys Rev B* 74:014434. <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.014434>
- 7 Valencia S, Konstantinovic Z, Schmitz D, Gaupp A, Balcells LI, Martinez B (2011) *Phys Rev B* 84:024413. <https://doi.org/10.1103/physrevb.84.024413>
- 8 Vedmid LB, Fedorova OM, Balkariev VF (2020) *Doklady Chemistry* 493:121-125. <https://doi.org/10.1134/S0012500820380012>
- 9 Steblevskaya NI, Ziatdinov AM, Belobeletskaya MV, Saenko NS, (2023) *Russ J Inorg Chem+* 68:1737-1743. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602210>
- 10 Chernyshev VA (2019) *Opt Spectrosc+* 127:825-831. <https://doi.org/10.1134/S0030400X19110067>
- 11 Thangadurai P, Chandra Bose A, Ramasamy SJ (2005) *Mater Sci* 40(15):3963-3968. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2831-9>
- 12 Guo L, Zhang Y, Ye F (2015) *J Am Ceram Soc* 98(3):1013-1018. <https://doi.org/10.1111/jace.13374>
- 13 Kovba LM, Trunov VK (1976) *X-ray phase analysis [Rentgenofazovyy analiz] (the 2nd ed.)*. MGU, Moscow, USSR. (In Russian)
- 14 Kivilis SS (1959) *Technique for measuring density of liquids and solids [Tekhnika izmereniya plotnosti zhidkostey i tverdykh tel]*. Standartgiz, Moscow, USSR. (In Russian)

- 15 Kasenov BK, Kasenova ShB, Sagintaeva Zhl (2017) Double and triple manganites, ferrites and chromites of alkaline, alkaline earth and rare earth metals [Dvoinie i troinie manganiti, ferriti i chromiti chelochnikh, chelochnozemelnikh I redkozemelnikh metallov]. Nauchniy mir, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN: 978-5-91522-448-2
- 16 Kasenov BK, Kasenova ShB, Sagintaeva Zhl, Baisanov SO, Lu NYu, Nukhuly A, Kuanyszbekov YeYe (2023) *Molecules* 28:5194. <https://doi.org/10.3390/molecules28135194>
- 17 Wells AF (1987) *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, UK. P.696.

Information about authors

1. Turdiyev Myktybek Tolkyrbayuly – doctoral student at L.N. Gumilyov Eurasian National University (Astana, Kazakhstan);
2. Kasenov Bulat Kunurovich – doctor of chemical sciences, professor, head of the laboratory of thermochemical processes of Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute (Karaganda, Kazakhstan);
3. Nukhuly Altynbek – doctor of chemical sciences, professor of L.N. Gumilev Eurasian National University (Astana, Kazakhstan);
4. Stoev Mitko – professor, West University “Neofit Rilski” (Blagoevgrad, Bulgaria);
5. Kasenova Shuga Bulatovna – doctor of chemical sciences, professor, chief researcher of the laboratory of thermochemical processes of Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute (Karaganda, Kazakhstan);
6. Sagintaeva Zhenisgul Imangaliyevna – PhD, associate professor, leading researcher of the laboratory of thermochemical processes of Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute (Karaganda, Kazakhstan).
7. Kuanyszbekov Yerbolat Yermekovich – Master of Engineering, senior researcher of the laboratory of thermochemical processes of Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan

Analysis of Na-A zeolite based on kaolin using an X-ray diffractometer

M.X. Oydinov¹, B.D. Igamov²,
I.R. Bekpulatov³, E.B. Abdurahmonov⁴,
G.T. Imanova^{5,6,7*}

¹Tashkent Medical Academy,
Tashkent, Uzbekistan

²Scientific and Technical Center with
a Design Bureau and Pilot Production,
Tashkent, Uzbekistan

³Karshi State University, Karshi, Uzbekistan

⁴Institute of Chemical and Inorganic
Chemistry, Tashkent, Uzbekistan

⁵Institute of Radiation Problems,
Baku, Azerbaijan

⁶Khazar University, Baku, Azerbaijan

⁷Western Caspian University,
Baku, Azerbaijan

*E-mail: gunel_imanova55@mail.ru

In this paper, the hydrothermal synthesis of Na-A zeolite synthesized from Angren kaolin and γ -Al₂O₃ mixtures is considered. Crystal sizes of Linde Na-A and synthesized Na-A zeolite were compared using X-ray phase analysis. Zeolite Linde Na-A has a lattice strain between crystals from 0.019 to 0.23, and a lattice strain between synthesized Na-A zeolite crystals from 0.019 to 0.24. The dislocation density of the samples was found to be between 10¹⁴ m⁻² and 10¹⁷ m⁻². Using IR Spectrometric analysis was determined to be compatible with data presented in the literature. In this study, Angren kaolin was selected as the source of aluminosilicate available in Uzbekistan. Today, the use of zeolites for technological purposes is widely introduced worldwide, they are used in the production industry for purification of various gases, and in the oil and gas industry as an adsorbent and catalyst, for the separation of hydrocarbons, and for the deep purification of gases.

Keywords: zeolite; kaolin; clay; crystal; nanostructure; metakaolin; deformation; hydrothermal; dislocation.

Рентгендік дифрактометрді қолдана отырып, каолин негізіндегі Na-A цеолитін талдау

M.X. Ойдинов¹, Б.Д. Игамов²,
И.Р. Бекпулатов³, Э.Б. Абдурахмонов⁴,
Г.Т. Иманова^{5,6,7*}

¹Ташкент медициналық академиясы,
Ташкент қ., Өзбекстан

²Қонструкторлық бюросы және
тәжірибелік өндірісі бар ғылыми тех-
никалық орталық, Ташкент қ., Өзбекстан

³Қаршин мемлекеттік университеті,
Карши қ., Өзбекстан

⁴Жалпы және бейорганикалық химия
институты, Ташкент қ., Өзбекстан

⁵Радиациялық мәселелер институты,
Баку қ., Әзірбайжан

⁶Хазар университеті, Баку қ., Әзірбайжан

⁷Батыс Каспий университеті,
Баку қ., Әзірбайжан

*E-mail: gunel_imanova55@mail.ru

Бұл жұмыста Ангрен каолин мен γ -Al₂O₃ қоспасынан синтезделген Na-A цеолитінің гидротермиялық синтезі қарастырылады. Linde Na-A және синтезделген Na-A цеолит кристалдарының өлшемдері рентгендік фазалық талдауды қолданумен салыстырылды. Linde Na-A цеолитінде 0,019-дан 0,23-ке дейінгі кристалдар арасындағы тор деформациясы және синтезделген Na-A цеолит кристалдары арасындағы тор деформациясы 0,019-дан 0,24-ке дейін болады. Үлгілердің орналасу тығыздығы 10¹⁴ м⁻² және 10¹⁷ м⁻² аралығында болды. ИК-спектрометриялық талдау арқылы олардың әдебиетте берілген деректермен үйлесімді екендігі анықталды. Бұл зерттеуде Өзбекстанда қол жетімді алюминий силикаттарының көзі ретінде Ангрен каолин таңдалды. Бүгінгі таңда цеолиттерді технологиялық мақсатта қолдану бүкіл әлемде кеңінен қолданылады, олар әртүрлі газдарды тазарту үшін өндіріс салаларында, сондай-ақ газ өнеркәсібі адсорбент және катализатор ретінде, көмірсутектерді бөлу және газдарды терең тазарту үшін.

Түйін сөздер: цеолит; каолин; саз; кристалл; наноқұрылым; метаклолин; деформация; гидротермиялық; дислокация.

Анализ цеолита Na-A на основе каолина с использованием рентгеновского дифрактометра

M.X. Ойдинов¹, Б.Д. Игамов²,
И.Р. Бекпулатов³, Э.Б. Абдурахмонов⁴,
Г.Т. Иманова^{5,6,7*}

¹Ташкентская медицинская академия,
г. Ташкент, Узбекистан

²Научно-технический центр с
конструкторским бюро и опытным
производством, г. Ташкент, Узбекистан

³Каршинский государственный
университет, г. Карши, Узбекистан

⁴Институт общей и неорганической
химии, г. Ташкент, Узбекистан

⁵Институт радиационных проблем,
г. Баку, Азербайджан

⁶Университет Хазар, г. Баку, Азербайджан

⁷Западно-Каспийский университет,
г. Баку, Азербайджан

*E-mail: gunel_imanova55@mail.ru

В данной работе рассмотрен гидротермальный синтез цеолита Na-A, синтезированного из смеси ангренского каолина и γ -Al₂O₃. Размеры кристаллов Linde Na-A и синтезированного цеолита Na-A сравнивали с применением рентгенофазового анализа. Цеолит Linde Na-A имеет деформацию решетки между кристаллами от 0,019 до 0,23 и деформацию решетки между синтезированными кристаллами цеолита Na-A от 0,019 до 0,24. Плотность дислокаций образцов оказалась в пределах 10¹⁴ м⁻² и 10¹⁷ м⁻². С помощью ИК-спектрометрического анализа было установлено, что они совместимы с данными, представленными в литературе. В данном исследовании в качестве источника алюмосиликатов, доступных в Узбекистане, был выбран Ангренский каолин. Сегодня применение цеолитов для технологических целей широко внедрено во всем мире, они широко применяются в производственной промышленности для очистки различных газов, а также в газовой промышленности в качестве адсорбента и катализатора, для разделения углеводородов и глубокой очистки газов.

Ключевые слова: цеолит; каолин; глина; кристалл; наноструктура; метаклолин; деформация; гидротермальный; дислокация.



Analysis of Na-A zeolite based on kaolin using an X-ray diffractometer

M.X. Oydinov¹, B.D. Igamov², I.R. Bekpulatov³, E.B. Abdurahmonov⁴, G.T. Imanova^{5,6,7*}

¹Tashkent Medical Academy, Farabi str., 2, Tashkent, 100109, Uzbekistan

²Scientific and Technical Center with a Design Bureau and Pilot Production, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

³Karshi State University, Kuchabag str., 17, Karshi, 180119, Uzbekistan

⁴Institute of Chemical and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Mirzo-Ulugbek str., 77-a, Tashkent, 100170, Uzbekistan

⁵Institute of Radiation Problems, Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan, B. Vahabzade str., 9, Baku, AZ1143, Azerbaijan

⁶Khazar University, Department of Physics and Electronics, 41 Mahsati str., AZ1096 Baku Azerbaijan

⁷Western Caspian University, Ahmad Rajabli str., 17A, Baku, AZ-1001, Azerbaijan

*E-mail: gunel_imanova55@mail.ru

1. Introduction

There is no denying that zeolites are the great importance in commercial, technological and scientific applications. In recent years, the global zeolite market is estimated at several billion dollars [1]. More than 80% of the commercial demand for detergents, catalysts, absorbents and cleaning agents is zeolite materials. Currently, 241 completely ordered and 11 partially disordered structures of various zeolites have been identified [2]. The process of synthesis of zeolites is carried out by the hydrothermal method by creating conditions that lead to their crystallization.

The contribution of preliminary radiation-oxidative treatment to the change in the electrophysical characteristics during thermal and radiation-thermal tests in the contact of zirconium with water is revealed [3]. There arises the formation of thin films of cobalt monosilicide (CoSi) deposited into the base surface of SiO₂/Si (111) using magnetron ion-plasma sputtering and subsequent thermal annealing. It was found that, in addition to the formation of CoSi silicide, also there are Co and Si atoms that do not form bonds on the surface [4-5].

Among zeolites, zeolite A or LTA is one of the first completely synthetic zeolites that has no natural analogues [6]. The X-ray diffraction (XRD) spectrum of the nano-ZrO₂ compound was drawn, the crystal structure was determined at

room temperature and under normal conditions [7]. There arises the formation of thin films of cobalt monosilicide (CoSi) deposited into the base surface of SiO₂/Si (111) using magnetron ion-plasma sputtering and subsequent thermal annealing. It was found that, in addition to the formation of CoSi silicide, also there are Co and Si atoms that do not form bonds on the surface [8]. Other countries, including Korea, Ukraine and Iran, also produce large volumes of kaolin. Kaolin has the chemical composition Al₂Si₂O₅(OH)₄. Many researchers have synthesized Na-A zeolite by changing its chemical and physicochemical properties from kaolin [9-13]. Several different methods (microwave, vapor phase, hydrothermal and sol-gel methods) have been used in the synthesis of Na-A zeolite from kaolin. The most common methods for the synthesis of LTA-type zeolite membranes are primary synthesis and secondary (crystalline) growth. In combination with these methods, the microwave method was used to synthesize LTA-type zeolite membranes. Compared with the traditional hydrothermal synthesis method, microwave synthesis of zeolite membranes has advantages such as shorter synthesis time and higher membrane formation [14].

The synthesis of zeolites is influenced by several factors: molar ratio of reagents, synthesis temperature, synthesis time, source of raw materials, crystallization time. To synthesize LTA zeolites using structure-directed agents (CDA), researchers selectively modify certain synthesis processes.

Amongst different water purification, sorption is the best one due to its unique features; especially universal and inexpensive. A large number of publications are appearing in the literature every year, confirming its importance [15-16]. A temperature of 110°C was kept constant throughout the synthesis process of the zeolite NaA, and the durations and Na/Al ratios were altered. The of X-ray diffraction (XRD) analysis showed that high purity zeolite NaA with a high degree of structural order was produced in the following conditions: a Na/Al ratio of 1.64 for KC and KJ and synthesis durations of 18 h for KC and 20 h for KJ. According to the XRD results, which indicated the formation of the zeolites KA, MgA and CaA, the process of cation exchange between the Na from zeolite NaA and the K, Mg and Ca from the solutions was efficient. [10]. This article examined the hydrothermal synthesis of Na-A zeolite synthesized from mixtures of Angren kaolin and γ -alumina with Linde Na-A zeolite.

2. Experiment

In this study, Angren kaolin was selected as the source of aluminosilicate available in Uzbekistan. Kaolin is a crystalline natural aluminosilicate in which the molar ratio of silicon oxide to alumina is 1.0-1.15 (Table 1). Kaolin has a structure including layers formed by repeating layers of silicon-oxygen tetrahedra and aluminum-oxygen octahedra.

Table 1 – Chemical composition of Angren kaolin

Substance	Content, %
Al ₂ O ₃	31.20
CaO	1.24
Fe ₃ O ₄	0.80
K ₂ O	0.28
MgO	0.72
Na ₂ O	4.69
P ₂ O ₅	0.07
SiO ₂	48.90
TiO	0.45
Other substances	11.67

The results obtained showed that the resulting films have a structure suitable for instrumentation. The paper also presents theoretical studies on the creation of photomasks to create a device design. Using the method of magnetron sputtering, a structure was created that can be used in thermal radiation receivers. The mechanism of structure formation has been developed [17].

To synthesize Na-A zeolite, kaolin treated with oxalic acid solution was heated at 650°C for 4 h (thermal dehydration process) and converted into metakaolin (Table 2). To improve

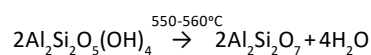
the Al/Si molar ratio in Na-A zeolite, γ -Al₂O₃ was added to the resulting metakaolin in a mass ratio of 2.2/1. The prepared sample was mixed with 2M NaOH solution (Stable Temp Cole Palmer) at 50°C for 24 h. The prepared mixture is poured into a Teflon container and placed in an autoclave. The sample was kept at a temperature of 90°C for 16 h. The synthesis product was washed several times with distilled water to remove excess alkali (pH=7) and redried at 60°C for 12 h.

Table 2 – Purified kaolin composition

Substance	Content, %
Al ₂ O ₃	37.4
Na ₂ O	5.5
SiO ₂	55.6
Fe ₃ O ₄	0.1
Other substances	1.4

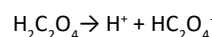
3. Results and discussion

In this research work, the optimal activation temperature ranges from 550 to 850°C for different periods, with metakaolinization observed predominantly in the range of 650-750°C [18]. The metakaolin is heated to 650°C and then boiled for 4 h. The kaolin chunks were cooked at 550°C and then heated to room temperature. The optimal solution to this problem is to use the following methods:

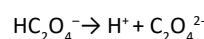


First, the kaolin sample is dried at 100°C for 6 h. Alkaline activator sodium hydroxide (NaOH), oxalic acid to purify excess compounds (Fe⁺³) in local kaolin, γ -Al₂O₃ to improve the molar ratio of SiO₂/Al₂O₃ in the synthesis of Na-A zeolite, equipment for preparing the necessary solution processes was prepared. In the HERZOG-100P mill (GNR Nord, Germany) a sample of Angren kaolin AKF-78 is crushed to a size of 100 nm. 10 g of this crushed sample is placed in a magnetic stirrer (Cole Palmer, USA) at 100°C with 0.5 M H₂C₂O₄ solution. After a certain time, the mixture was cooled to room temperature, filtered and dried [19]. At this stage, a mechanism for purifying kaolin from additives, especially iron oxides, was implemented. In that:

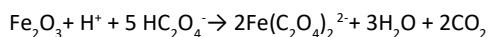
– in solution, oxalic acid (H₂C₂O₄) dissociates to biooxalate ion (HC₂O₄⁻):



– in turn, the resulting biooxalate ion dissociates, leaving the oxalate ion (C₂O₄²⁻):



The bioxalate ion produced in this reaction is the ion responsible for dissolving iron:



There crystals of hydrothermally synthesized Na-A zeolite based on Angren kaolin and a sample of Linde Na-A zeolite were studied using an X-ray diffractometer XRD-6100 (Shimadzu, Japan). As a result of the data obtained from the X-ray

diffractometer, various X-ray diffraction peaks were recorded (Figure 1).

According to XRD data, 27 peaks were determined in Linde Na-A zeolite crystals and 30 peaks in the synthesized Na-A zeolite crystals (Figures 1 and 2). In our opinion, in the process of obtaining hydrothermally synthesized Na-A zeolite based on Angren kaolin, additional crystalline peaks may appear due to the use of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and NaOH in the appropriate concentration.

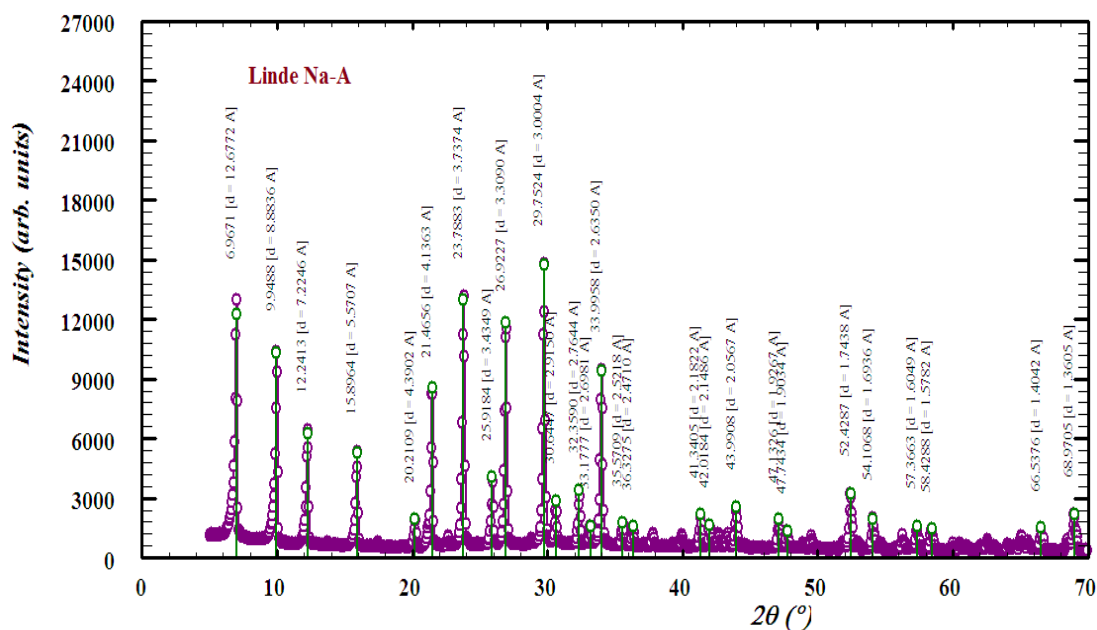


Figure 1 – X-ray diffraction of the Linde Na-A zeolite crystals

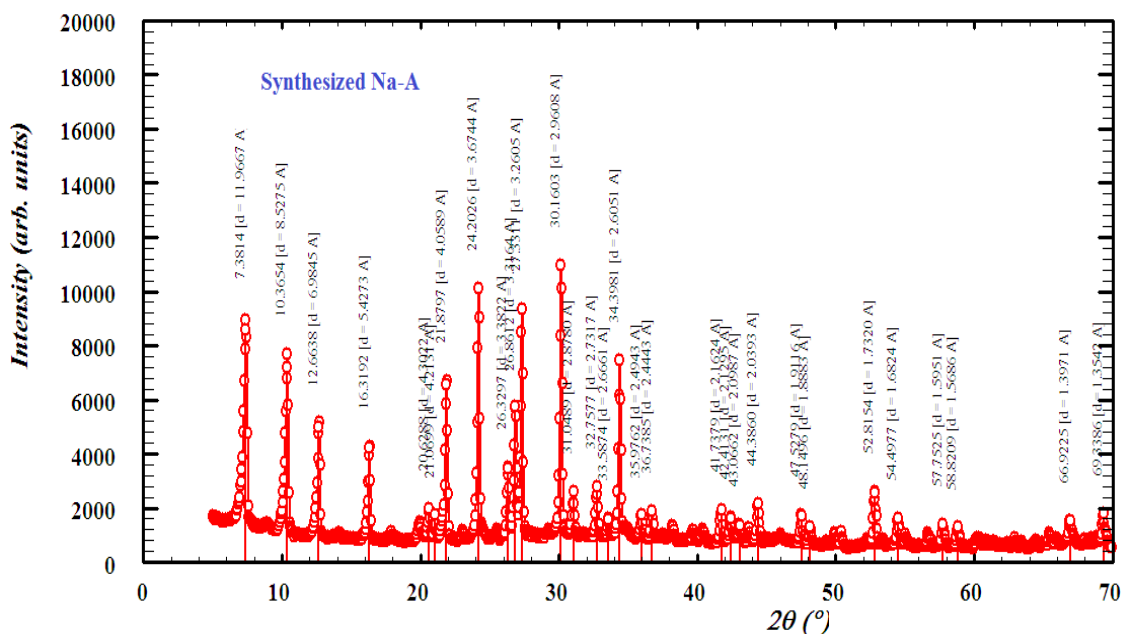


Figure 2 – X-ray diffraction pattern of synthesized Na-A zeolite crystals

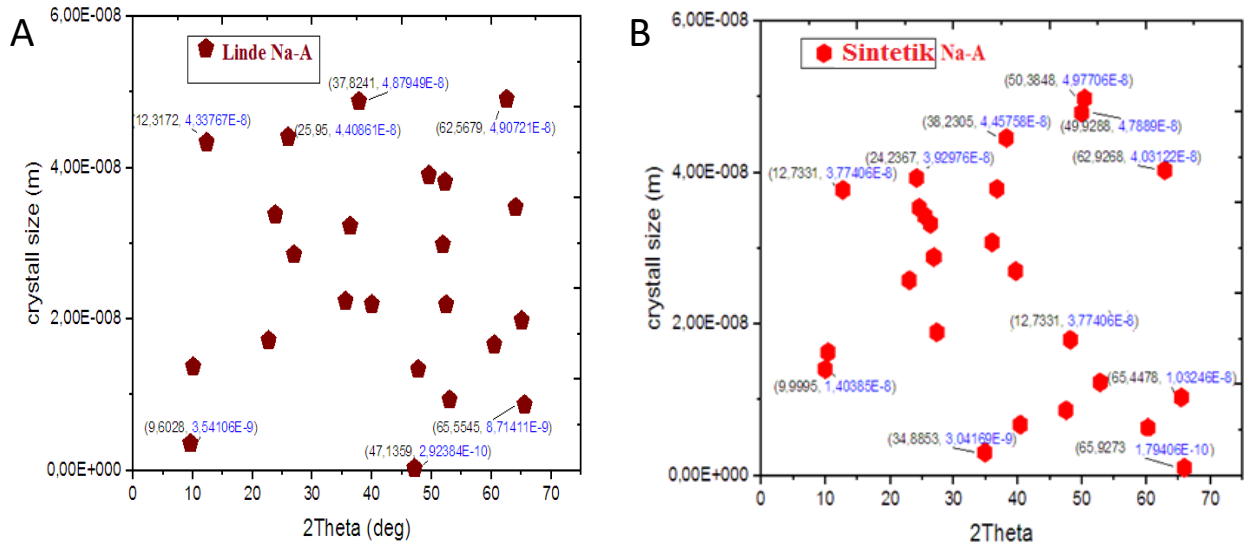


Figure 3 – Crystal size of the Linde Na-A and synthesized Na-A zeolites

Using X-ray diffraction, the crystal size of the samples (Scherrer equation) was determined (Equation 1):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

The broadening in the XRD peaks can be attributed to both the limited crystallite size and the presence of microstrain within the crystal lattice. We use the Williamson-Hall method to separate these contributions. Microstrain expansion: lattice distortion or deformations within crystals. The total broadening observed in an XRD peak (β_{total}) is the sum of the broadening due to crystallite size (β_D) and the broadening due to deformation ($\beta\epsilon$). Williamson-Hull Method The Williamson-Hull method quantifies the contributions of crystallite size and microstrain to peak broadening. provides a separation method. General expansion:

$$\beta_{total} \cos \theta = \beta_D \cos \theta + \beta\epsilon \sin \theta \tag{2}$$

Here: β_{total} – is the observed broadening of the diffraction peak (FWHM in radians), β_D – is the broadening due to finite crystallite size, $\beta\epsilon$ – expansion due to microstrain. The Scherrer equation (Equation 3) for crystal volume expansion:

$$\beta_D = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \tag{3}$$

and considering the strain expansion (Equation 4):

$$\beta\epsilon = 4\epsilon \tan \theta \tag{4}$$

where: D – crystallite size, ϵ – microstrain. Then the Williamson-Hall equation becomes Equation 5:

$$\beta_{total} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \tag{5}$$

The total broadening (β_{total}) observed in the XRD peak is the sum of the broadening due to crystal size (β_D) and the broadening due to microstrain strain ($\beta\epsilon$).

This line broadening can be used to measure crystal size and lattice strain. The size (D) of Linde Na-A zeolite crystals was established from $2.92 \cdot 10^{-10}$ m to $4.8 \cdot 10^{-8}$ m. The size (D) of the synthesized Na-A zeolite crystals was established from $1.79 \cdot 10^{-10}$ m dan $4.9 \cdot 10^{-8}$ m (Figure 3).

The lattice stress or strain in Linde Na-A crystals and synthesized Na-A zeolites is determined using Equation 6 [21-22]:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \times \tan \theta} \tag{6}$$

It has been established that the lattice strain of Linde Na-A crystals varies from 0.019 to 0.23. Change in lattice deformation of the synthesized Na-A zeolite crystals from 0,019 dan 0.24 (Figure 4).

The crystals of Linde Na-A and the synthesized Na-A zeolites have different sizes, and the deformation of the crystal lattice is caused by distortion of the crystal lattice, which leads to its dislocations. The dislocation density is determined using Equation 7 [23]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{7}$$

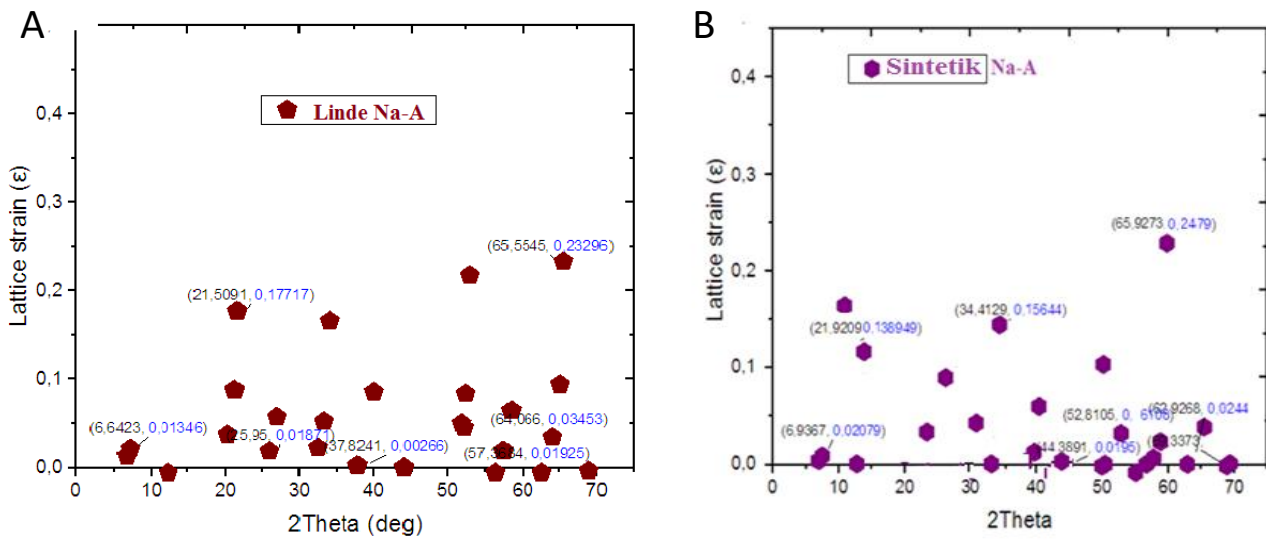


Figure 4 – Lattice strain of the Linde Na-A and synthesized Na-A zeolites

The surface dislocation density of Linde Na-A crystals was found to be between 10^{14} m^{-2} and 10^{15} m^{-2} . The synthesized Na-A zeolites were found to have a dislocation density between 10^{14} m^{-2} and 10^{17} m^{-2} (Figure 5).

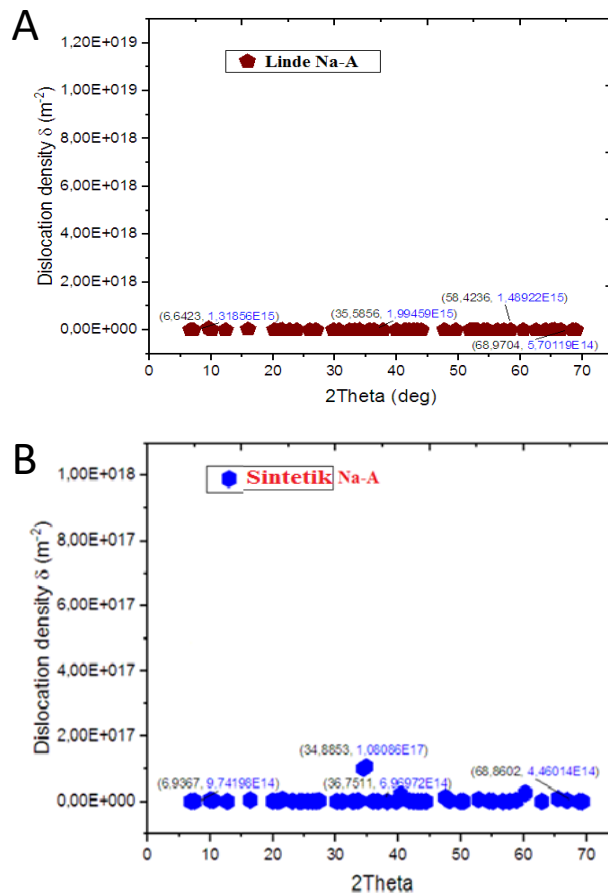


Figure 5 – Dislocation density of the Linde Na-A and synthesized Na-A zeolites

In the research work, 3 parameters (crystal size, dislocation density, inter-lattice deformation values) are presented. Crystalline size is a quantity measured on the basis of X-ray diffraction data with the Scherrer equation in all zeolite synthesis studies and provides conclusions about the crystallite size of the zeolite. The next is the dislocation density, which represents the displacement or approximation of the atoms located in the crystal nodes relative to each other. It is possible to conclude about the size and dimensions of the pores through this size. The values of this parameter are not significantly different between the obtained synthetic microporous Na-A zeolite and Linde Na-A zeolite. Interlattice deformation means that the distance between the atoms in the crystal nodes decreases and expands relative to each other. These quantities were measured using a special program based on X-ray phase analysis data of Linde Na-A and synthesized Na-A zeolites.

The sample synthesized in the research and Linde Na-A zeolites were tested for infrared absorption and transmittance using Fourier-transform infrared (FT-IR) ALPHA II spectrometer (Bruker, USA) (Figure 6A) The vibration at 466.86 cm^{-1} in the synthesized NaA zeolite is close to that of Si-O or Al-O. The

asymmetric vibration of the branched Si-O-Si bond has lower intensity compared to the symmetric vibration of Si-O-Si recorded at 719.40 cm^{-1} . In addition, the highest intensity peaks at 1001.15 cm^{-1} correspond to strong vibrational asymmetric stretching vibrations of Si-O-Si. Here, it was found that Si-O-Si bonds have less symmetric vibration than asymmetric vibration. The peak at 566.09 cm^{-1} indicates a double ring, which is a secondary building block in the A-type zeolite structure.

In addition, two IR characterised bands of zeolite hydration water are observed in the resulting Na-A sample. In zeolites, water molecules are associated with cations, and the hydrogen atom is somewhat associated with oxygen ions of the framework. The binding of water molecules to the zeolite cation or tooxygen ions in the framework depends on the open structure of the structure. The observed broadband vibration at 3444.0 cm^{-1} indicates that it is characteristic of hydrogen (OH) bound to framework oxygen ions. There is also an intense line characteristic of a water molecule in the vibrational mode of the spectrometer at 1640.87 cm^{-1} . Therefore, it can be seen that similar structural units and chemical parts are formed from the peak vibrations in the obtained Na-A.

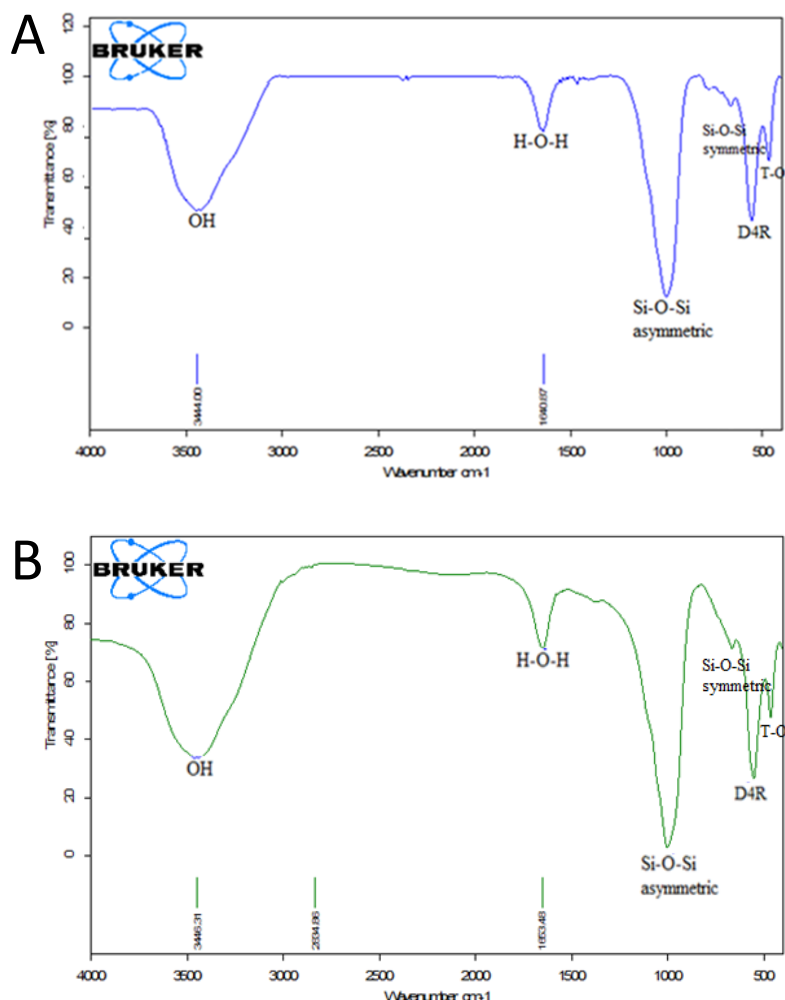


Figure 6 – A) Obtained NaA zeolite; B) Spectra of Linde NaA zeolite

Figure 6 shows infrared transmission spectrometers of Synthesized and Linde Na-A zeolites. As for their differences, the transmittance spectrometer represents the infrared transmittance of the zeolite, while the absorbance spectrometer indicates the level of infrared absorption. This conductivity spectrometer shows that it is 88% in synthetic Na-A zeolite and 75% in Linde Na-A zeolite. Absorption spectrometers show that synthetic Na-A zeolite is 12% and Linde Na-A zeolite is 25%, respectively.

The Linde Na-A zeolite particles exhibit a sharp, high-intensity peak at 1000.3 cm^{-1} , similar to the IR spectrum of the Na-A zeolite synthesized in this study (Figure 6B). This strong peak indicates a T-O-T (T=Al or Si) asymmetric vibration. The sharp band vibration at 460 cm^{-1} is close to the Si-O vibration. Symmetric vibration of Si-O-Si was recorded at 662 cm^{-1} . Symmetric stretching of the T-O-T bond has a lower intensity compared to asymmetric stretching of the T-O-T bond. A sharp peak at 560 cm^{-1} indicates the presence of a double ring, which is a secondary building block.

4. Conclusion

Today, the use of zeolites for technological purposes is widely introduced worldwide, they are widely used in the production industry for purification of various gases, and in the oil and gas industry as an adsorbent and catalyst, for the separation of hydrocarbons, and for the deep purification of gases. Currently, zeolites are synthesized on the basis of raw materials such as bentonite, kaolin, nephilin. Synthetic zeolites obtained from kaolin are of the most important practical importance in cleaning oil and gas industry products from additives. This article examines the hydrothermal synthesis of Na-A zeolite synthesized from mixtures of Angren kaolin and γ -alumina with Linde Na-A zeolite. Crystal sizes of Linde Na-A and synthesized Na-A zeolite were compared using X-ray phase analysis. Zeolite Linde Na-A has a lattice strain between crystals from 0.019 to 0.23, and a lattice strain between synthesized Na-A zeolite crystals from 0.005 to 2. The dislocation density of the samples was found to be between 10^{14} - 10^{17} . Using IR spectrometric analysis was determined to be compatible with data presented in the literature.

References (GOST)

- 1 Report ID: GVR-2-68038-648-6. Natural Zeolites Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Soil Remediation, Animal Feed, Construction Material), By Region (Europe, APAC), And Segment Forecasts, 2018-2025. Web-Page: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/natural-zeolites-market>
- 2 International Zeolite Association. Database of Zeolite Structures. Zeolite Framework Types. Web-page: https://america.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php
- 3 Agayev T., Imanova G., Aliyev A. Influence of gamma radiation on current density and volt-ampere characteristics of metallic zirconium // International Journal of Modern Physics B. – 2022. – Vol.36, Is.19. – ID2250115.
- 4 Bekpulatov I.R., Imanova G.T., Kamilov T.S., Igamov B.D., Turapov I.Kh. Formation of n-type CoSi monosilicide film which can be used in instrumentation // International Journal of Modern Physics B. – 2023. – Vol.37, Is.17. – ID22350164.
- 5 Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M. The zeolite conundrum: why are there so many hypothetical zeolites and so few observed? a possible answer from the zeolite-type frameworks perceived as packings of tiles // Chemistry of Materials. – 2013. – Vol.25, Is.3. – P.412-424.
- 6 Imanova G. Modeling defect formation in nano-ZrO₂ under He and H⁺ irradiation // Modern Physics Letters B. – 2024. – Vol.38, Is.22. – ID2450206.
- 7 Imanova G.T., Agayev T.N., Jabarov S.H. Investigation of structural and optical properties of zirconia dioxide nanoparticles by radiation and thermal methods // Modern Physics Letters B. – 2021. – Vol.35, Is.02. – ID2150050.
- 8 Bekpulatov I.R., Imanova G.T., Kamilov T.S., Igamov B.D., Turapov I.Kh. Formation of n-type CoSi monosilicide film which can be used in instrumentation // International Journal of Modern Physics B. – 2013. – Vol.37, Is.17. – ID22350164.
- 9 Ayele L., Pérez-Pariente J., Chebude Y., Díaz I. Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol.215. – P.29-36.
- 10 Maia A.A.B., Neves R.F., Angélica R.S., Pöllmann H. Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. Production of Zeolites KA, MgA and CaA // Applied Clay Science. – 2015. – Vol.108. – P.55-60.
- 11 Umirzakov B.E., Imanova G.T., Bekpulatov I.R., Turapov I.Kh. Obtaining of thin films of manganese silicides on a Si surface by the method of solid-phase deposition and investigation of their electronic structure // Modern Physics Letters B. – 2023. – Vol.37, Is.24. – ID2350078.
- 12 Johnson E.B.G., Arshad S.E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review // Applied Clay Science. – 2014. – Vol.97-98. – P.215-221.
- 13 Mezni M., Hamzaoui A., Hamdi N., Srasra E. Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods // Applied Clay Science. – 2011. – Vol.52, Is.3. – P.209-218.
- 14 Imanova G., Asgerov E., Jabarov S., Mansimov Z., Kaya M., Doroshkevich A. Hydrogen generation during thermal processes of water decomposition on the surface of nano-ZrO₂+3mol.%Y₂O₃ // Trends in Sciences. – 2023. – Vol.20, Is.4. – ID4684.
- 15 Imanova G.T. Kinetics of radiation-heterogeneous and catalytic processes of water in the presence of zirconia nanoparticles // Advanced Physical Research. – 2020. – Vol.2, Is.2. – P.94-101.
- 16 Ali I., Imanova G. Sorption: a universal technology for water purification // Advanced Physical Research. – 2022. – Vol.4, Is.1. – P.5-9.

- 17 Normuradov M.T., Bekpulatov I.R., Imanova G.T., Igamov B.D. Structures for constructing devices from formed Mn_4Si_7 and CoSi films // *Advanced Physical Research*. – 2022. – Vol.4, Is.3. – P.142-154
- 18 Snellings R., Mertens G., Elsen J. Supplementary Cementitious Materials // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2012. – Vol.74, Is.1. – P.211-278.
- 19 Abduvaitov A.A., Imanova G.T., Boltaev Kh.Kh., Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Abdurakhmanov G. Analysis of the change in the composition of the CdTe surface upon implantation of O_2^+ ions and subsequent annealing // *Advanced Physical Research*. – 2024. – Vol.6, Is.1. – P.36-41.
- 20 Mishra S.K., Roy H., Lohar A.K., Samanta S.K., Tiwari S., Dutta K. A comparative assessment of crystallite size and lattice strain in differently cast A356 aluminium alloy // *Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol.75. – ID012001
- 21 Dolabella S., Borzi A., Dommann A., Neels A. Lattice strain and defects analysis in nanostructured semiconductor materials and devices by high-resolution X-Ray diffraction: theoretical and practical aspects // *Small Methods*. – 2022. – Vol.6. – ID2100932.
- 22 Gonçalves N.S., Carvalho J.A., Lima Z.M., Sasaki J.M. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening // *Materials Letters*. – 2012. – Vol.72. – P.36-38.
- 23 Bindu P., Thomas S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis // *Journal of Theoretical and Applied Physics*. – 2014. – Vol.8. – P.123-134.
- 10 Maia AAB, Neves RF, Angélica RS, Pöllmann H (2015) *Appl Clay Sci* 108:55-60. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.017>
- 11 Umirzakov BE, Imanova GT, Bekpulatov IR, Turapov IKh (2023) *Mod Phys Lett B* 37:2350078. <https://doi.org/10.1142/S0217984923500781>
- 12 Johnson EBG, Arshad SE (2014) *Appl Clay Sci* 97-98:215-221. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.005>
- 13 Mezni M, Hamzaoui A, Hamdi N, Srasra E (2011) *Appl Clay Sci* 52:209-218. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.017>
- 14 Imanova G, Asgerov E, Jabarov S, Mansimov Z, Kaya M, Doroshkevich A (2023) *Trends in Sciences* 20(4):4684. <https://doi.org/10.48048/tis.2023.4684>
- 15 Imanova GT (2020) *Advanced Physical Research* 2:94-101.
- 16 Ali I, Imanova G (2022) *Advanced Physical Research* 4:5-9.
- 17 Normuradov MT, Bekpulatov IR, Imanova GT, Igamov BD (2022) *Advanced Physical Research* 4:142-154.
- 18 Snellings R, Mertens G, Elsen J (2012) *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 74:211-278. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>
- 19 Abduvaitov AA, Imanova GT, Boltaev KhKh, Umirzakov BE, Tashmukhamedova DA, Abdurakhmanov G (2024) *Advanced Physical Research* 6:36-41. <https://doi.org/10.62476/apr61.41>
- 20 Mishra SK, Roy H, Lohar AK, Samanta SK, Tiwari S, Dutta K (2015) *Mater Sci Eng* 75:012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/75/1/012001>
- 21 Dolabella S, Borzi A, Dommann A, Neels A (2022) *Small Methods* 6:2100932. <https://doi.org/10.1002/smt.202100932>
- 22 Gonçalves NS, Carvalho JA, Lima ZM, Sasaki JM (2012) *Mater Lett* 72:36-38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.046>
- 23 Bindu P, Thomas S (2014) *J Theor Appl Phys* 8:123-134. <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>

References

Information about authors

- Oyidinov Muxlis – Assistant of the Department of Medical and Biological Chemistry of the Tashkent Medical Academy, Basic doctoral student of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan;
- Igamov Bakhrom – PhD (Physics), Associate Professor, Scientific and Technical Center with a Design Bureau and Pilot Production, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Leading Researcher, Uzbekistan;
- Bekpulatov Ilkhom – Doctor of Chemistry, Associate professor, Karshi State University, Vice-rector for scientific affairs and innovations, Uzbekistan;
- Abdurakhmonov Eldor – Doctor of Chemistry, Leading researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan;
- Imanova Gunel – PhD (Physics), Associate Professor, Leading Researcher, Institute of Radiation Problems, Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan, Azerbaijan.

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ж.Б. Оспанова, Э.К. Баянова, Д.А. Аскарова, Ф. Аманкелды, Е.В. Никулина</i> Композиционные моющие средства с антибактериальными свойствами на основе смесей цетилпиридиний хлорида с Genapol.....	4-11
<i>Н. Мерхатулы, А.Н. Искандеров, С.Б. Абеуова, А.Н. Искандеров, С.К. Жокижанова, Б.Б. Ер尼亚зова</i> Синтез и оптические свойства флуорен-азуленовых π-сопряженных полимеров	12-21
<i>М.Т. Turdiyev, В.К. Kasenov, А. Nukhuly, М. Stoev, Zh.I. Sagintaeva, Sh.B. Kasenova, E.E. Kuanyshbekov</i> New zircon-manganites of lanthanum and alkali metals	22-27
<i>М.Х. Оьдинов, В.Д. Igamov, I.R. Bekpulatov, E.B. Abdurahmonov, G.T. Imanova</i> Analysis of Na-A zeolite based on kaolin using an X-ray diffractometer	28-36

CONTENTS

<i>Z.B. Ospanova, E.K. Bayanova, D.A. Askarova, F. Amankeldi, E.V. Nikulina</i> Composite detergents with antibacterial properties based on mixtures of cetylpyridinium chloride with Genapol	4-11
<i>N. Merkhataly, A.N. Iskanderov, S.B. Abeuova, A.N. Iskanderov, S.K. Zhokizhanova, B.B. Yerniyazova</i> Synthesis and optical properties of fluorene-azulene π -conjugated polymers.....	12-21
<i>M.T. Turdiyev, B.K. Kasenov, A. Nukhuly, M. Stoev, Zh.I. Sagintaeva, Sh.B. Kasenova, E.E. Kuanyshebekov</i> New zircon-manganites of lanthanum and alkali metals	22-27
<i>M.X. Oydinov, B.D. Igamov, I.R. Bekpulatov, E.B. Abdurahmonov, G.T. Imanova</i> Analysis of Na-A zeolite based on kaolin using an X-ray diffractometer	28-36

ОСНОВНАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЖУРНАЛЕ

Вестник КазНУ. Серия химическая (ISSN 1563-0331, eISSN 2312-7554, сокращенное название: «Вест. КазНУ. Сер. хим.» или «Chem. Bull. Kaz. Nat. Univ.») публикует высококачественные научные статьи с 1992 года (4 выпуска в год). Учредителем и издателем журнала является Казахский национальный университет имени аль-Фараби. Регистрационное свидетельство № 16499-Ж. Вестник открыт для авторов со всего мира и охватывает все области химии, включая междисциплинарные.

Цель журнала – ознакомление наибольшего количества читателей с новыми идеями и результатами научных исследований, выполняемых в различных областях химии.

Основные задачи журнала:

- публикация результатов исследований в различных областях химии с учетом последних достижений в мире
- привлечение в журнал авторитетных авторов, являющихся специалистами высочайшего уровня
- расширение редакционной коллегии и рецензентов с привлечением известных казахстанских и иностранных специалистов
- включение в международные базы данных
- повышение индекса цитирования
- повышение доступности и открытости журнала в Казахстане и за рубежом

Журнал входит в Web of Science Core Collection и имеет импакт-фактор (2023) – 0,3 (Q4).

Журнал индексируется Казахстанской базой цитирования (КазБЦ) АО «Национальный центр государственной научно-технической экспертизы» (НЦГНТЭ) и имеет КазБЦ импакт-фактор (2020) – 0,118.

Журнал входит в перечень изданий, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (ККСОН МОН РК) для публикации основных результатов научной деятельности.

Журнал также размещен в Научной электронной библиотеке eLibrary.ru в открытом доступе для читателей и включен в аналитическую базу данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Статьи журнала регистрируются в БД CrossRef и к каждой авторской статье обязательно присваивается DOI. Журнал участвует в программе CrossRef Cited-by linking для упрощения поиска статей через их цитирования.

Журнал включен в крупнейшую базу данных по химии CAS (Chemical Abstracts Service) Американского химического общества (American Chemical Society).

В составе редакционной коллегии журнала представлены ведущие казахстанские и зарубежные ученые.

Попадаемые в журнал статьи должны быть написаны с использованием шрифта Times New Roman (12 pt), через 1 интервал.

Все статьи (кроме обзорных) должны включать следующие разделы: аннотация, ключевые слова, введение, экспериментальная часть, результаты и обсуждение, заключение, благодарности, описание вклада авторов CRediT, описание конфликтов интересов и список литературы. Все разделы и подразделы, начиная с введения и заканчивая заключением, должны быть пронумерованы.

Обзорные статьи должны включать аннотацию, ключевые слова, введение, обсуждение (основную часть), заключение, благодарности, описание вклада авторов CRediT, описание конфликтов интересов и список литературы. Основная часть должна быть разбита на подразделы. Все разделы и подразделы, начиная с введения и заканчивая заключением, должны быть пронумерованы. Для большей наглядности обзорные статьи должны включать не менее 2 рисунков и 1 таблицы. Минимальное количество ссылок на научные статьи – 30. Обзорные статьи должны показывать основные проблемы рассматриваемой области и раскрывать возможные пути их решения. Для всех рисунков из других статей авторы должны получить разрешение на использование рисунков от их владельцев (обычно, издательств).

Аннотация должна состоять из 150-250 слов.

Рисунки должны иметь хорошее качество. Все оси должны быть подписаны, а единицы измерения - указаны. Пожалуйста, используйте шрифт Arial или Helvetica для надписей на рисунках, все надписи должны быть читаемы.

Используйте квадратные скобки [] для ссылок на другие публикации. Рекомендуем ссылаться на наиболее свежие источники (не старше 15 лет). Минимально рекомендованное количество ссылок для научных статей - 10. Не менее 70% ссылок должны быть на статьи в научных журналах. Количество ссылок на свои работы не должно превышать 50%.

Сроки публикации зависят от качества статьи и рецензентов. Средний срок публикации качественно написанной статьи - 10 недель с момента подачи.

Плата за публикацию составляет 3 000 тенге за одну печатную страницу статьи. С авторов взимается плата только в том случае, если статья опубликована. Плата за подачу статьи отсутствует.

Авторы сохраняют за собой авторские права на работу и передают журналу право первой публикации вместе с работой, одновременно лицензируя ее на условиях Creative Commons Attribution License (CC BY-NC-ND 4.0).

GENERAL INFORMATION ABOUT JOURNAL

Chemical Bulletin of Kazakh National University (ISSN 1563-0331, eISSN 2312-7554, abbreviated title: Chem. Bull. Kaz. Nat. Univ.) is the open-access journal publishing high-quality original scientific articles since 1992 (four issues per year). The founder and publisher of the journal is al-Farabi Kazakh National University. Registration certificate №16499-Ж. The Bulletin is open to authors from all around the world and covers all areas of chemistry including the multidisciplinary chemistry.

The Journal's scope is to introduce the greatest number of readers with new ideas and the results of research carried out in all fields of chemistry.

The main aims are focused on:

- publication of research results in all fields of chemistry, taking into account the latest achievements in the world
- attracting authoritative authors who are top-level specialists to the journal
- expansion of the editorial board and reviewers with the involvement of well-known Kazakh and foreign experts
- inclusion in international databases
- increasing the citation index
- increasing the availability and openness of the journal in Kazakhstan and abroad.

The journal is indexed in Web of Science Core Collection and has Impact Factor (2023) – 0.3 (Q4).

The journal is indexed by the Kazakhstan citation database (KazBC) of JSC "National Center of science and technology evaluation" (NCSTE) and has KazBC Impact factor (2020) – 0.118.

The journal is included in the list of journals recommended by Committee for Quality Assurance of Education and Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for the publication of the main results of scientific activities.

The journal is also available in the Scientific electronic library e-library.ru in open access for readers and included in the analytical database "Russian science citation index" (RSCI).

Journal articles are registered in the CrossRef database and a DOI-a digital object identifier is assigned each author's article. The journal participates in the CrossRef Cited-by linking program to simplify the search for articles through their citations.

The journal is included in the largest CAS (Chemical Abstracts Service) database of the American Chemical Society.

The editorial board of the journal includes leading Kazakhstani and foreign scientists.

All manuscripts submitted to the journal should be written using Times New Roman or Calibri font (12 pt) at a single interval.

All manuscripts (except reviews) must include the following sections: Abstract, Keywords, 1. Introduction, 2. Experiment, 3. Results and Discussion, 4. Conclusions, 5. Acknowledgments, CRediT Author Contribution Statement, Declaration of Competing Interest and References.

Review articles must include Abstract, Keywords, 1. Introduction, 2. Main Part (Discussion), 3. Acknowledgments, CRediT Author Contribution Statement, Declaration of Competing Interest and References. Main Part should be divided into numbered sub-sections. For better readability of review articles, we recommend including at least 2 figures and 1 table. A minimum number of references to scientific articles - 30. Editorial board have stricter requirements to review articles, which should show key problems of a reviewed field and possible ways of their solutions. For all figures from other articles, authors must obtain permissions from copyright owners.

Below the title of the article, give affiliations of all authors and e-mail of the corresponding author.

Abstracts should contain between 150 and 250 words.

Figures should have sufficient quality. Graphs should be prepared in special software (MS Excel, Origin or other). All axes should be marked; units of measurements should be given. All words and numbers on figures should be clearly seen.

Use square brackets [] for links to other publications. We recommend citing the most recent sources (not older than 15 years). The minimum recommended number of references for scientific articles is 10. At least 70% of references must be to articles in scientific journals. The number of references to your works should not exceed 50%.

Timelines depend on the quality of the manuscript and speed of a peer review. Average time of the publication of a properly prepared article – 10 weeks after submission.

Papers submitted for publication are subject to an article processing charge. The publication fee for this journal is 3,000 tenge (KZT)/printed page. Authors are only charged if the article is published. There are no submission fees.

Authors retain copyright and grant the journal right of first publication with the work simultaneously licensed under a Creative Commons Attribution License (CC BY-NC-ND 4.0).