

ISSN 2518-1491 (Online),  
ISSN 2224-5286 (Print)



«ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ  
АКАДЕМИЯСЫ» РҚБ

«ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫ» РҚБ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

РОО «НАЦИОНАЛЬНОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН»

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF  
KAZAKHSTAN

**SERIES**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**1 (462)**

**JANUARY – MARCH 2025**

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

#### Бас редактор:

**ЖҰРЫНОВ Мұрат Жұрынулы**, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, РБҚ ҚР ҰҒА президенті, АҚ «Д.В. Сокольский атындағы Отын, катализ және электрохимия институтының» бас директоры (Алматы, Қазақстан) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602177960>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/2017489>

#### Редакция алқасы:

**ӘДЕКЕНОВ Серғазы Мыңжасарұлы** (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, «Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингінің директоры (Қарағанды, Қазақстан) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7006153118>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/48648658>

**АГАБЕКОВ Владимир Енокович** (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, Беларусь ҰҒА академигі, Жаңа материалдар химиясы институтының құрметті директоры (Минск, Беларусь) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004624845>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/28920574>

**СТРНАД Мирослав, профессор**, Чехия ғылым академиясының Эксперименттік ботаника институтының зертхана меңгерушісі (Оломоуц, Чехия) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=36789185000>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/18379>

**БҮРКІТБАЕВ Мұхамбетқали**, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, (Алматы, Қазақстан) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8513885600>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/691218>

**ХОХМАНН Джудит**, Сегед университетінің Фармацевтика факультетінің Фармакогнозия кафедрасының меңгерушісі, Жаратылыстану ғылымдарының пәнаралық орталығының директоры (Сегед, Венгрия) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004457196>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/15630788>

**РОСС Самир, PhD**, Миссисипи университетінің Өсімдік өнімдерін ғылыми зерттеу ұлттық орталығы, Фармация мектебінің профессоры (Окефорд, АҚШ) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7401610128>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/47926269>

**ХУТОРЯНСКИЙ Виталий**, философия докторы (PhD, фармацевт), Реддинг университетінің профессоры (Реддинг, Англия) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=35606915700>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/221621>

**ТЕЛТАЕВ Бағдат Бұрханбайұлы**, техника ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Қазақстан Республикасы Индустрия және инфрақұрылымдық даму министрлігі (Алматы, Қазақстан) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6506225641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/72161>

**ФАРУК Асана Дар**, Хамдар аль-Маджида Шығыс медицина колледжінің профессоры, Хамдард университетінің Шығыс медицина факультеті (Карачи, Пәкістан) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55884056900>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1796996>

**ФАЗЫЛОВ Серік Драхметұлы**, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Органикалық синтез және көмір химиясы институты директорының ғылыми жұмыстар жөніндегі орынбасары (Қарағанды, Қазақстан) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701472056>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1541357>

**ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробекқызы**, химия ғылымдарының докторы, профессор, Қырғызстан ҰҒА академигі, ҚР ҰҒА Химия және химиялық технология институты (Бішкек, Қырғызстан) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602652060>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/31723468>

**ХАЛИКОВ Джурабай Халикович**, химия ғылымдарының докторы, профессор, Тәжікстан ҒА академигі, В.И. Никитин атындағы Химия институты (Душанбе, Тәжікстан) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603735641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/9567106>

**ФАРЗАЛИЕВ Вағиф Меджидоглы**, химия ғылымдарының докторы, профессор, АҰҒА академигі (Баку, Әзірбайжан) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6601962486>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/21617033>

**ГАРЕЛИК Хемда**, философия докторы (PhD, химия), Халықаралық таза және қолданбалы химия одағының Химия және қоршаған орта бөлімінің президенті (Лондон, Англия) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56010090400>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/29866743>

---

#### «ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы»

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» РҚБ (Алматы қ.).

Ақпарат агенттігінің мерзімді баспасөз басылымын, ақпарат агенттігін және желілік басылымды қайта есепке қою туралы ҚР Мәдениет және Ақпарат министрлігі «Ақпарат комитеті» Республикалық мемлекеттік мекемесі **28.02.2025 ж.** берген №КЗ63ВРҮ00113743 Күәлік.

Тақырыптық бағыты: *химия және химиялық технология*

Мерзімділігі: жылына 4 рет.

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arihiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы РҚБ, 2025

### Главный редактор:

**ЖУРИНОВ Мурат Журинович**, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, президент РОО Национальной академии наук Республики Казахстан, генеральный директор АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (Алматы, Казахстан), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602177960>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/2017489>

### Редакционная коллегия:

**АДЕКЕНОВ Сергазы Мынжасарович** (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, директор Международного научно-производственного холдинга «Фитохимия» (Караганда, Казахстан), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7006153118>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/48648658>

**АГАБЕКОВ Владимир Енокович** (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН Беларуси, почетный директор Института химии новых материалов (Минск, Беларусь), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004624845>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/28920574>

**СТРНАД Мирослав**, профессор, заведующий лабораторией института Экспериментальной ботаники Чешской академии наук (Оломоуц, Чехия), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=36789185000>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/18379>

**БУРКИТБАЕВ Мухамбеткали**, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, (Алматы, Казахстан), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8513885600>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/691218>

**ХОХМАНН Джудит**, заведующий кафедрой Фармакогнозии Фармацевтического факультета Университета Сегеда, директор Междисциплинарного центра естественных наук (Сегед, Венгрия), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004457196>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/15630788>

**РОСС Самир**, PhD, профессор Школы Фармации национального центра научных исследований растительных продуктов Университета Миссисипи (Оксфорд, США), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7401610128>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/47926269>

**ХУТОРЯНСКИЙ Виталий**, доктор философии (Ph.D, фармацевт), профессор Университета Рединга (Рединг, Англия), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=35606915700>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/221621>

**ТЕЛЬТАЕВ Багдат Бурханбайулы**, доктор технических наук, профессор, академик НАН РК, Министерство Индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан (Алматы, Казахстан), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6506225641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/72161>

**ФАРУК Ахсана Дар**, профессор колледжа Восточной медицины Хамдарда аль-Маджида, факультет Восточной медицины университета Хамдарда (Карачи, Пакистан), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55884056900>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1796996>

**ФАЗЫЛОВ Серик Драхметович**, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, заместитель директора по научной работе Института органического синтеза и углекислотной химии (Караганда, Казахстан), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701472056>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1541357>

**ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробековна**, доктор химических наук, профессор, академик НАН Кыргызстана, Институт химии и химической технологии НАН КР (Бишкек, Кыргызстан), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602652060>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/31723468>

**ХАЛИКОВ Джурабай Халикович**, доктор химических наук, профессор, академик АН Таджикистана, Институт химии имени В.И. Никитина АН РТ (Душанбе, Таджикистан), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603735641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/9567106>

**ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджид оглы**, доктор химических наук, профессор, академик НАНА (Баку, Азербайджан), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6601962486>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/21617033>

**ГАРЕЛИК Хемда**, доктор философии (Ph.D, химия), президент Отдела химии и окружающей среды Международного союза чистой и прикладной химии (Лондон, Англия), <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56010090400>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/29866743>

---

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы).

Свидетельство №KZ63VPY00113743 о повторной регистрации периодического печатного издания информационного агентства, информационного агентства и сетевого издания, выданное Республиканским государственным учреждением «Комитет информации» Министерства культуры и информации Республики Казахстан 28.02.2025 г.

Тематическая направленность: *химия и химические технологии*

Периодичность: 4 раза в год.

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© РОО Национальная академия наук Республики Казахстан, 2025

#### Editor in chief:

**ZHURINOV Murat Zhurinovich**, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, President of NAS RK RPA, general director of JSC "D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry (Almaty, Kazakhstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602177960>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/2017489>

#### Editorial board:

**ADEKENOV Sergazy Mynzhasarovich** (deputy editor-in-chief) doctor of chemical sciences, professor, academician of NAS RK, director of the International Scientific and Production Holding «Phytochemistry» (Karaganda, Kazakhstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7006153118>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/48648658>

**AGABEKOV Vladimir Enokovich** (deputy editor-in-chief), doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Belarus, honorary director of the Institute of Chemistry of new materials (Minsk, Belarus) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004624845>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/28920574>

**STRNAD Miroslav**, head of the laboratory of the Institute of Experimental Botany of the Czech Academy of Sciences, professor (Olomouc, Czech Republic) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=36789185000>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/18379>

**BURKITBAYEV Mukhambetkali**, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, (Almaty, Kazakhstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8513885600>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/691218>

**HOHMANN Judith**, head of the department of pharmacognosy, faculty of Pharmacy, University of Szeged, director of the interdisciplinary center for Life sciences (Szeged, Hungary) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004457196>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/15630788>

**ROSS Samir**, Ph.D, professor, school of Pharmacy, National Center for scientific research of Herbal Products, University of Mississippi (Oxford, USA) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7401610128>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/47926269>

**KHUTORYANSKY Vitaly**, Ph.D, pharmacist, professor at the University of Reading (Reading, England) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=35606915700>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/221621>

**TELTAYEV Bagdat Burkhanbayuly**, doctor of technical sciences, professor, academician of NAS RK, Ministry of Industry and infrastructure development of the Republic of Kazakhstan (Almaty, Kazakhstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6506225641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/72161>

**PHARUK Asana Dar**, professor at Hamdard al-Majid college of Oriental medicine, faculty of Oriental medicine, Hamdard University (Karachi, Pakistan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55884056900>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1796996>

**FAZYLOV Serik Drakhmetovich**, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, deputy director of the Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry (Karaganda, Kazakhstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701472056>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1541357>

**ZHOROBEKOVA Sharipa Zhorobekovna**, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Kyrgyzstan, Institute of Chemistry and chemical technology of NAS KR (Bishkek, Kyrgyzstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602652060>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/31723468>

**KHALIKOV Jurabay Khalikovich**, doctor of chemistry, professor, academician of the Academy of Sciences of Tajikistan, V.I. Nikitin Institute of Chemistry AS RT (Tajikistan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603735641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/9567106>

**FARZALIEV Vagif Medzhid ogly**, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Azerbaijan (Azerbaijan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6601962486>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/21617033>

**GARELIK Hemda**, PhD in chemistry, president of the department of Chemistry and Environment of the International Union of Pure and Applied Chemistry (London, England) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56010090400>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/29866743>

---

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**

**ISSN 2518-1491 (Online),**

**ISSN 2224-5286 (Print)**

Owner: RPA «National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» (Almaty).

The certificate of registration of a periodical printed publication in the Committee of Information of the Ministry of Information and Social Development of the Republic of Kazakhstan No. **KZ66VPY00025419**, issued **29.07.2020**.

Thematic scope: *organic chemistry, inorganic chemistry, catalysis, electrochemistry and corrosion, pharmaceutical chemistry and technology.*

Periodicity: 4 times a year.

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, Almaty, 050010, tel. 272-13-19

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2025

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 57–67

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.266>

МРПТИ: 31.23.99

ЭОЖ (УДК): 547.99

**M. Ibrayeva<sup>1\*</sup>, E. Sagindykova<sup>1</sup>, Zh. Mukazhanova<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Yessenov University, Aktau, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Amanzholov University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan.

E-mail: [ibrayevamanshuk@mail.ru](mailto:ibrayevamanshuk@mail.ru)

### ISOLATION OF IRIDOIDS FROM *VERBASCUM MARSCHALLIANUM*

**Ibrayeva Manshuk** – PhD, acting associate professor, Department of Natural sciences, Yessenov University, Aktau, Kazakhstan, [ibrayevamanshuk@mail.ru](mailto:ibrayevamanshuk@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4074-5499>;

**Sagindykova Elvira** – Candidate of Pedagogical Sciences, acting associate professor Department of Natural sciences, Yessenov University, Aktau, Kazakhstan, [elvira.sagindykova@yu.edu.kz](mailto:elvira.sagindykova@yu.edu.kz), <https://orcid.org/0000-0003-2956-4080>;

**Mukazhanova Zhazira** – PhD, senior-lector Department of Chemistry, S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, [mukazhanovazhb@mail.ru](mailto:mukazhanovazhb@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4635-8000>.

**Abstract.** This article discusses the process of isolating iridoids from a plant of the genus *Verbascum*, of the *Scrophulariaceae* family, collected during the fruiting period in the Altai region of Kazakhstan, known for its unique chemical compounds and use in traditional medicine. Iridoids, which are secondary metabolites, have gained popularity due to their pharmacological properties, including anti-inflammatory and antioxidant effects. The paper describes solvent extraction methods and their effectiveness in extracting iridoids. Qualitative and quantitative analyses of the obtained extracts were also performed using technologies such as high-performance liquid chromatography (HPLC). This article not only provides practical recommendations for optimizing the extraction processes, but also discusses the biological activity of the isolated compounds, which opens up new horizons for the pharmaceutical and cosmetic industries.

The results of the study highlight the importance of using a plant of the genus *Verbascum*, of the *Scrophulariaceae* family as a promising source of iridoids, which can contribute to the development of sustainable use of medicinal plants. As a result of the studies, the content of the plant iridoids complex was determined by extraction methods (maceration 80% EtOH, 72 hours, 1:8-9) and adsorption column chromatography with RP-18 from the plant of the genus *Verbascum marschallianum*. The quantitative content of iridoids is 1.10-2.39%. Using paper chromatography and thin-layer chromatography, a qualitative analysis was carried out and a pure substance - lateroside - was isolated

by high-performance liquid chromatography. The structure of the obtained individual substance was identified by modern physicochemical methods based on chemical transformations and the results of the studied IR, UV,  $^1\text{H}$  - NMR and  $^{13}\text{C}$  - NMR, mass spectrometry.

**Keywords:** *Verbascum marschallianum*, *Scrophulariaceae*, extraction, adsorption column chromatography, RP-18 sorbent, HPLC, NMR, iridoids, lateroside.M.

**М. Ибраева<sup>1\*</sup>, Э. Сагиндыкова<sup>1</sup>, Ж. Мукажанова<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Yessenov University, Ақтау, Қазақстан;

<sup>2</sup>Amanzholov University, Өскемен, Қазақстан.

E-mail: [ibrayevamanshuk@mail.ru](mailto:ibrayevamanshuk@mail.ru)

### **VERBASCUM MARSCHALLIANUM-НАН ИРИДОИДТАРДЫ БӨЛУ**

**Ибраева Маншук Муратовна** – Ph.D, қауымдастырылған профессор м.а., жаратылыстану ғылымдары кафедрасы, Yessenov University, Ақтау, Қазақстан, [ibrayevamanshuk@mail.ru](mailto:ibrayevamanshuk@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4074-5499>;

**Сагиндыкова Эльвира Умировна** – педагогика ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор м.а., жаратылыстану ғылымдары кафедрасы, Yessenov University, Ақтау, Қазақстан, [elvira.sagindykova@yu.edu.kz](mailto:elvira.sagindykova@yu.edu.kz), <https://orcid.org/0000-0003-2956-4080>;

**Мукажанова Жазира Бигалиевна** – PhD, қауымдастырылған профессор м.а., химия кафедрасы, Amanzholov University, Өскемен, Қазақстан, [mukazhanovazhb@mail.ru](mailto:mukazhanovazhb@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4635-8000>.

**Аннотация.** Бұл мақалада Қазақстанның Алтай өңірінде жеміс беру кезеңінде жиналған *Scrophulariaceae* тұқымдасына жататын *Verbascum* текті өсімдігінен, өзінің бірегей химиялық қосылыстарымен және дәстүрлі медицинада қолданылуымен танымал иридоидты қосылыстарды бөліп алу үрдісі қарастырылады. Екіншілік метаболиттер болып табылатын иридоидтар өздерінің фармакологиялық қасиеттеріне, соның ішінде қабынуға қарсы және тотығуға қарсы белсенді әсерлерге байланысты танымал. Зерттеу жұмысында еріткіштерді экстракциялау әдістері және олардың иридоидтарды алудағы тиімділіктері сипатталған. Алынған сығындылардың сапалық және сандық талдаулары жоғарыэффективті сұйықтық хроматография (HPLC) технологияларын қолдану арқылы да жүргізілген. Бұл мақалада экстракциялық процестерді оңтайландыру бойынша тәжірибелік ұсыныстар көрсетіліп қана қоймай, сонымен қатар фармацевтика және косметика өнеркәсібі үшін жаңа мүмкіндіктер ашатын оқшауланған жеке қосылыстардың биологиялық белсенділігі де талқыланды.

Зерттеу нәтижелері дәрілік өсімдіктерді тұрақты пайдалануды дамытуға зор ықпал ете алатын иридоидтардың перспективалық көзі ретінде *Scrophulariaceae* тұқымдасына жататын *Verbascum* текті өсімдікті пайдаланудың маңыздылығын көрсетеді. Жасалған зерттеулер нәтижесінде *Verbascum marschallianum* текті өсімдіктен экстракция әдістерімен (мацерация 80% EtOH, 72 сағат, гидромодуль 1:8-9) және RP-18 адсорбциялық бағаналы хроматографиясымен өсімдік иридоидтары кешенінің құрамы анықталды. Иридоидтардың сандық

мөлшері 1,10-2,39% аралығын құрайды. Қағаз хроматографиясын және жұқа қабатты хроматографияны пайдалана отырып, сапалық талдау жүргізіліп, жоғарыэффektivті сұйықтық хроматографиясы арқылы таза зат – латерозид бөлініп алынды. Алынған жеке заттың құрылымы химиялық түрлендірулер мен ИҚ, УК,  $^1\text{H}$  – ЯМР және  $^{13}\text{C}$  – ЯМР, масс-спектрометрия нәтижелеріне негізделген заманауи физика-химиялық әдістермен анықталды.

**Түйін сөздер:** *Verbascum marschallianum*, *Scrophulariaceae*, экстракция, адсорбциялық бағаналы хроматографиясы, RP-18 сорбенті, ЖЭСХ, ЯМР, иридоидтар, латерозид.

**М. Ибраева<sup>1\*</sup>, Э. Сагиндыкова<sup>1</sup>, Ж. Мукажанова<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Yessenov University, Ақтау, Қазақстан;

<sup>2</sup>Amanzholov University, Усть-Каменогорск, Қазақстан.

E-mail: [ibrayevamanshuk@mail.ru](mailto:ibrayevamanshuk@mail.ru)

## ВЫДЕЛЕНИЕ ИРИДОИДОВ ИЗ *VERBASCUM MARSCHALLIANUM*

**Ибраева Маншук Муратовна** – PhD, и.о. ассоциированного профессора, кафедра естественных наук, Yessenov University, Ақтау, Қазақстан, [ibrayevamanshuk@mail.ru](mailto:ibrayevamanshuk@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4074-5499>;

**Сагиндыкова Эльвира Умировна** – кандидат педагогических наук, и.о. ассоциированного профессора, кафедра естественных наук, Yessenov University, Ақтау, Қазақстан, [elvira.sagindykova@yu.edu.kz](mailto:elvira.sagindykova@yu.edu.kz), <https://orcid.org/0000-0003-2956-4080>;

**Мукажанова Жазира Бигалиевна** – PhD, и.о. ассоциированного профессора, кафедра химии, Amanzholov University, Усть-Каменогорск, Қазақстан, [mukazhanovazhb@mail.ru](mailto:mukazhanovazhb@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4635-8000>.

**Аннотация.** В данной статье рассматривается процесс выделения иридоидов из растения рода *Verbascum* семейства *Scrophulariaceae*, собранного в период плодоношения в Алтайском регионе Казахстана, известного своими уникальными химическими соединениями и применением в народной медицине. Иридоиды, являющиеся вторичными метаболитами, приобрели популярность благодаря своим фармакологическим свойствам, включая противовоспалительное и антиоксидантное действие. В статье описаны методы экстракции растворителями и их эффективность при извлечении иридоидов. Качественный и количественный анализ полученных экстрактов также был выполнен с использованием таких технологий, как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). В данной статье не только даны практические рекомендации по оптимизации процессов экстракции, но и обсуждается биологическая активность выделенных соединений, что открывает новые горизонты для фармацевтической и косметической промышленности.

Результаты исследования подчеркивают важность использования растения рода *Verbascum* семейства *Scrophulariaceae* как перспективного источника иридоидов, который может способствовать развитию устойчивого использования лекарственных растений. В результате исследований методами экстракции

(мацерация 80% EtOH, 72 часа, 1:8-9) и адсорбционной колоночной хроматографии с сорбентом RP-18 из растения рода *Verbascum marschallianum* было определено содержание комплекса растительных иридоидов. Количественное содержание иридоидов составляет 1,10-2,39%. С использованием бумажной хроматографии и тонкослойной хроматографии был проведен качественный анализ и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии выделено чистое вещество - латерозид. Структура полученного индивидуального вещества была идентифицирована современными физико-химическими методами на основе химических превращений и ИК, УФ,  $^1\text{H}$  - ЯМР и  $^{13}\text{C}$  - ЯМР, масс-спектрометрии.

**Ключевые слова:** *Verbascum marschallianum*, *Scrophulariaceae*, экстракция, адсорбционная колоночная хроматография, сорбент RP-18, ВЭЖХ, ЯМР, иридоиды, латерозид.

**Introduction.** The flora of the Altai region of Kazakhstan consists of 2,188 species, belonging to 617 genus and 137 families. According to later data, the flora of the region was replenished with 2,264 species belonging to 141 genus and 680 families (Silantjeva, 2013). The first ten families (with 1,078 species), which account for 51.8% of the plants growing in the region, are listed: *Asteraceae* (240), *Poaceae* (167), *Cyperaceae* (109), *Fabaceae* (103), *Rosaceae* (97), *Ranunculaceae* (87), *Brassicaceae* (72), *Caryophyllaceae* (71), *Scrophulariaceae* (67), *Chenopodiaceae* (65). The *Scrophulariaceae* family is a family of plants belonging to the class of dicotyledons. The flowers are bisexual, simple zygomorphic, usually five-membered, solitary or compound; calyx 4–5-toothed or lobed; corolla fused; many-seeded, fleshy endosperm with slightly curved male anthers. According to the information provided by the definition of flowers, this family includes at least 250 genus and about 3000 species, distributed throughout the world, especially in warm and subtropical regions of mountainous regions (Klimek, et al., 2010, Georgiev, et al., 2011). In Kazakhstan, there are 23 genus and 171 species (Kuzembaeva, et al., 2003).

*Verbascum* is a plant belonging to the *Scrophulariaceae* family. The plant species are distributed in Europe and Asia, as well as in the Mediterranean region. The scientific name *barbascum* comes from the word *barba*, which means «beard», in connection with the downward growth of the plant. There are 10 species of *Verbascum* in Kazakhstan (Baitenov, 1999).

*Verbascum marschallianum* is a plant with a height of 50–125 cm, with an erect stem and entire marginal leaves covered with pale thick hairs. It blooms in summer from July to the end of August, and its seeds ripen in July–September. Distribution: Central Asia, the Caucasus, the Altai regions, central and European parts of Russia, Eastern Siberia, North America, Japan. It grows in open areas, sandy soil, mountainous rocky areas, along rivers and roads. In addition, this plant family is also grown in special parks.

According to the results of scientific research, among the iridoid glycosides, only compounds containing 3-glucoside have antimicrobial activity (Ishiguro, 1982:4). This indicates that the aglycone part of the molecule is the active principle. Presumably, the antimicrobial activity of aglycones is based on the reaction of microbial enzymes



with aldehydes in the molecule (Tundis, et al., 2008). High antimicrobial activity is determined by the aglycones of aucubin.

Among the iridoid glycosides, compounds that have shown antitumor activity have also been observed. Yamauchi et al. considered protoplumericin (Bhattamisra, et al. 2020) as the main source of plumericin (El-Naggar, et al., 2004) and proved that they have antileukemic activity. Penstemid (Iwagawa, et al., 1991) was found to have the same activity.

In Chinese medicine, the above-ground parts of *Hedyotis diffusa* Willd. *Rubiaceae*, *Ajuga turkestanica* are used to treat some types of tumors. Japanese scientists have patented several types of choleric drugs based on iridoid glycosides. Valepotriates are used as sedatives in vegetative disorders (Wang, et al., 2017). Iridoid glycosides - a mixture of odontoside and aucubin - have a significant anti-stress effect, increasing the body's endurance and physical performance. Plumericin - a compound that is antimicrobial and used in various skin diseases (Cao, et al., 2021). Stachyridin mixture consists of a mixture of the following iridoid glycosides: harpagide, acegylharpagide, harpagoside and ayugol, and this compound also exhibits significant choleric activity and is recommended for use in the treatment of liver and biliary tract diseases. Aucubin is known to improve the excretion of uric acid from the kidneys and is also used in the treatment of dermatomycosis, asthma, and ulcers in the digestive system (Kartini, et al. 2023).

**Methods and materials.** The object of the study is the above-ground part of the plant *Verbascum marschallianum* belonging to the *Scrophulariaceae* family, collected in the Altai region in 2023. These plants were collected from the Altai region of Kazakhstan in the periods of June (budding), July (flowering) and August-September (fruiting). As a result, it was found that the quantitative accumulation of BAC is significantly higher during the fruiting period, therefore, the fruiting period was chosen for scientific research. Raw materials are dried in dry air and stored in a paper box.

The above-ground part of the plant raw material *Verbascum marschallianum* (1 kg) was extracted with 80% ethyl alcohol, raw material-extractant ratio 1:8-9 at room temperature for 72 hours by simple maceration method. The obtained aqueous extract was concentrated under vacuum at  $t=40-45^{\circ}\text{C}$  in a rotary evaporator (Eyela N-21, Tokyo, Japan), and 203.59 g of extract was obtained. The obtained extract was treated with hexane, dichloromethane, ethyl acetate and n-butanol, as a result of which four working extracts were obtained: hexane - 17.40 g, dichloromethane - 3.60 g, ethyl acetate - 14.15 g, butanol - 86.21 g. The work was carried out in more depth with extracts that had a greater weight and a dominant biological activity index. The obtained extracts were analyzed for their composition by the HPLC method using special detectors (UV light,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ). As a result, it was determined that the hexane extract contained lipophilic substances, and for a more in-depth study, the hexane extract was tested by gas chromatography-mass spectrometry. The research was carried out on a Perkin Elmer Clarus 600 GC/MS unit, and 22 substances were identified with retention times ranging from 4 min to 120 min.

The ethyl acetate extract showed high biological activity against leishmaniasis, the

work was continued with this extract. Using the detectors (UV light,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_3$  vapor) in both the paper and thin layer chromatography, the presence of iridoids was determined. In order to separate the biologically active substances from the extract, silica gel sorbent column chromatography (height 82 cm, diameter 6 cm) was used. The ethyl acetate extract under study was placed on a column and washed, starting with pure dichloromethane of low polarity, then gradually increasing the amount of methanol, and finally with pure methanol. As a result, 405 fractions were collected. Fractions with identical  $R_f$  values determined in the RP were combined, and finally five fractions were obtained: VE-1 (586 mg), VE-2 (438.9 mg), VE-3 (1.5 g), VE-4 (1.03 g), VE-5 (928 mg).

#### *Quantitative determination of iridoids*

2 g (accurately weighed) of crushed plant material is placed in a 100 ml ground flask, 50 ml of 50% ethyl alcohol is added and stirred for 1 hour at room temperature. Then the extract is filtered through a paper filter into a 50 ml volumetric flask, so that no particles of raw material fall out. The volume of the solution is brought to the mark with 50% alcohol.

10 ml of the resulting solution is passed through a glass column with a diameter of 10 mm containing 2 g of two-stage activated aluminum oxide. 5 ml of eluate is poured into a 25 ml volumetric flask, 5 ml of 10% hydroxylamine solution is added and left for 20 minutes. After 20 minutes, add 10 ml of 1M hydrochloric acid and make up to the mark with a 1% solution of iron (III) chloride in 0.1M hydrochloric acid and mix.

The optical density of the resulting solution is measured at a wavelength of 512 nm and a cell with a thickness of 10 mm. A reference solution is prepared in a 25 ml flask: add 5 ml of hydrochloric acid solution to 5 ml of distilled water, make up to the mark with a 1% solution of iron (III) chloride in 0.1M hydrochloric acid.

The percentage of iridoids, calculated on the basis of absolute dry matter, is calculated using the following formula:

$$X = \frac{D \times 50 \times 100 \times 100}{E \times m \times 10 \times (100 - W)}$$

where:	D – optical density of the solution under study at a wavelength of 512 nm;
	E – specific dispersion index of CO iridoids at a wavelength of 512 nm;
	m – mass of raw material, g;
	W – moisture content of raw material, %.

Note: The solution used for the analysis must be freshly prepared. Prepare a 1% solution of iron (III) chloride in 0.1M hydrochloric acid. Place 1 g of iron (III) chloride in a 100 ml flask, dissolve in 30 ml of 0.1M hydrochloric acid and make up to the mark with this solution. The solution must be used within a week. Any iridoids can be used as an analysis sample. For example, if it is peoniflorin,  $E = 16.2$ , if it is algarpagide acetate,  $E = 56$ .

#### *Antileishmaniasis activity analysis*

Leishmaniasis is a disease caused by *Leishmania* (*L.major*, *L.donovani* and *L.tropica*) microorganisms, which are mainly distributed in tropical regions. N-methylglucamine, antimonate, amphotericin and pentamidine are used for the treatment of leishmaniasis.

Leishmania parasites (promastigotes) are grown in a modified NNN-biphasic medium using physiological saline. Leishmania parasites are grown in RPMI 1640 (Sigma, St. Louis, USA) containing 10% inactivated fetal bovine serum (FCS) (RAA Laboratories GmbH, Austria). Two positive and negative controls are performed in parallel. *L. major* microorganisms were tested as a negative control, and various concentrations of antileishmaniasis compounds, such as pentamidine (ICN Biomedical Inc.) and amphotericin B (MP Biomedical Inc.), were used as positive controls. The growth was incubated at 22°C for 3 days (72 hours). The growths were observed with a Neubauer counting chamber microscope and the anti-Leishmania activity of the IC50 fraction was determined using Software Ezfit 5.03 Perella Scientific. All analyses were performed in duplicate (Choudhary, et al., 2005).

### Results and Discussion.

The content of iridoids in the composition of plant raw materials was determined according to the methodology of the 1st edition of the State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan [2008:1]. According to the results of the study, it was found that the quantitative content of iridoids depends on the phase of plant development. The maximum content of iridoids was observed during the fruiting period of *V. marschallianum* (2.39%).

Table 1 - Amount of iridoids in the plant *Verbascum marschallianum*

Raw material	Vegetative stage (phenophase)	Iridoid content, %
<i>V. marschallianum</i>	Budding	1.10
	Flowering	1.57
	<b>Fruiting</b>	<b>2.39</b>

Selection of extractant. The requirements for the extractant for the separation and extraction of active substances at maximum speed are: analytical (selective solubility), chemical and pharmaceutical inertness, low toxicity, and availability. Polar solvents are used for the extraction of polar substances - water, methyl alcohol, ethyl alcohol, and organic solvents such as hexane, dichloromethane, chloroform, ethyl ether, etc. for non-polar substances. Since ethanol is a moderately polar solvent, it is recommended for selective use in the extraction of various biologically active substances, especially when used as an extractant with different degrees of polarity in interaction with water. A chemically pure (96.6%) and 80% aqueous ethanol solution, which meets the above requirements, is both environmentally and economically effective, and has low toxicity, was selected as the extractant.

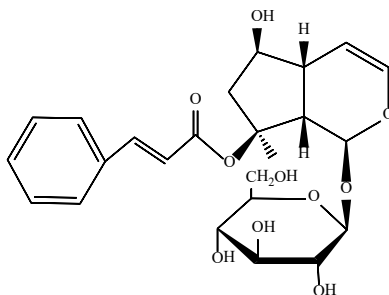
Table 2 - Effect of time on the extraction of plants of the genus *Verbascum*

Solvent type	t, hour		
	48 hour	72 hour	96 hour
96,6% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	21,3	<b>30,3</b>	32,5
80% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20,8	<b>29,5</b>	31,1

According to the results of the study, it was proven that the amount of extractive substances is directly proportional to the extraction time. During the first day, diffusion of easily released substances from the plant composition occurs, that is, biologically active substances begin to be released from the fragmented cells. After a day, extraction of substances located in difficult places occurs, which evenly increases the yield of extractive substances, but requires a longer time (72 hours). When the extraction time is extended to 96 hours, although the overall amount of extractive substances is higher, the passage of ballast substances in the extract was observed. This is a factor that negatively affects the quality of the product. The optimal condition for ensuring the passage of extractive substances into ethanol was recommended to be the duration of extraction of the aboveground part of the *Verbascum marschallianum* plant for 72 hours.

The aboveground part (1 kg) of the plant *Verbascum marschallianum*, belonging to the *Scrophulariaceae* family, was extracted with 80% aqueous alcohol, 1:8-9 at room temperature for 72 hours by maceration method. The obtained extract was settled, filtered, concentrated, dried under vacuum, and a dry extract was obtained. The obtained dry extract was treated with hexane, dichloromethane, ethyl acetate, and n-butanol, resulting in four working extracts. RP-18 was used as the optimal sorbent in the separation of the complex of iridoid compounds from the plant composition of the *Verbascum* genus. The obtained fraction was separated by HPLC, and the pure substance was isolated separately.

The individual substance is a light yellow powder,  $C_{24}H_{30}O_{10}$ , ESI-MS,  $m/z$ : 478  $[M]^+$ , 316  $[M-162]^+$ . The UV spectrum absorption is 260 nm, the IR spectra characterize the absorption bands in the regions of  $3050-3700\text{ cm}^{-1}$  (broadband OH group),  $2840-2900\text{ cm}^{-1}$  (C-H bonds),  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=O group),  $1660\text{ cm}^{-1}$  (double bond). The shift of the H-6 proton to the upper region and the H-6 proton to the lower region of the given compound, which is the 6-epimer of mioporoside-8-cinnamate, indicated that its C-6-OH group is located in the  $\beta$ -configuration. This was confirmed by the positive NOE between H-6 and H-5, H-7a and H-9. The sugar isolated by acid hydrolysis was found to be D-glucose. Based on all the data, it was found to be ajugol-8-cinnamate or lateroside, which was isolated for the first time from the plant under study (Nykmuhanova, et al., 2017).



1-O- $\beta$ -D-glucopyranoside-ajugol-8-cinnamate or lateroside

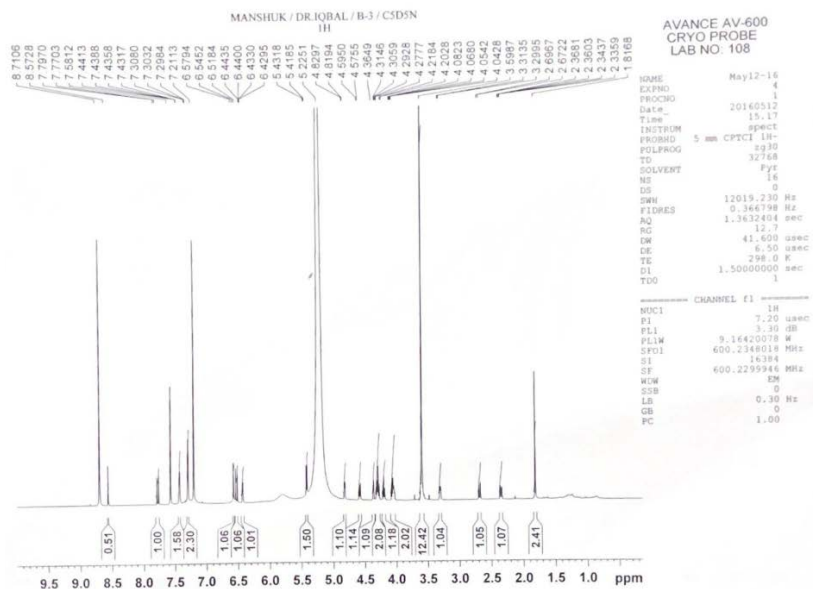


Figure 1 - <sup>1</sup>H NMR spectrum of lateroside

<sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ, ppm, J/Hz): 1.82 (1H, s, H-10), 2.35 (1H, dd, J = 14.2, 4.7, H-7b), 2.68 (1H, d, J = 14.2, H-7a), 3.30 (1H, d, J = 8.4, H-5), 3.59 (1H, d, J = 8.0, H-9), 4.03 (1H, m, H-5'), 4.06 (1H, dd, J = 8.6, 8.3, H-2'), 4.20 (1H, dd, J = 9.4, 9.1, H-4'), 4.29 (1H, dd, J = 9.1, 8.3, H-3'), 4.32 (1H, dd, J = 11.7, 5.2, H-6'b), 4.36 (1H, m, H-6), 4.58 (1H, dd, J = 11.7, 1.8, H-6'a), 4.82 (1H, d, J = 6.2, H-4), 5.40 (1H, d, J = 8.0, H-1'), 6.43 (1H, dd, J = 6.2, 2.1, H-3), 6.52 (1H, d, J = 16.0, H-7''), 6.58 (1H, s, H-1), 7.30 (3H, m, H-3'', 4'', 5''), 7.43 (2H, m, H-2'', 6''), 7.78 (1H, m, J = 16.0, H-8'').

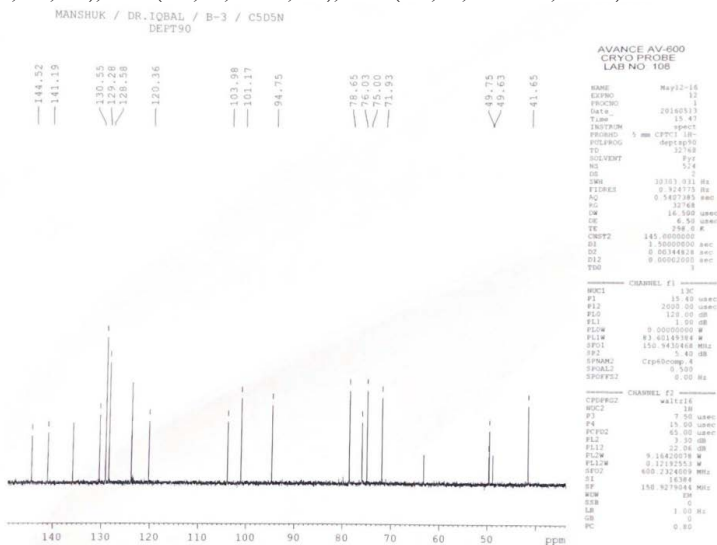


Figure 2 - <sup>13</sup>C NMR spectrum of lateroside

<sup>13</sup>C NMR spectrum (100 MHz, Py-d<sub>3</sub>, δ, ppm): 94.8 (C-1), 141.2 (C-3), 103.4 (C-4), 41.7 (C-5), 76.0 (C-6), 48.9 (C-7), 89.5 (C-8), 49.8 (C-9), 23.1 (C-10), 101.0 (C-1'), 75.0 (I-2'), 78.7 (I-3'), 71.9 (I-4'), 78.7 (I-5'), 63.3 (I-6'), 135.0 (C-1''), 128.6 (C-2''), 129.3 (C-3''), 130.6 (C-4''), 129.3 (C-5''), 128.6 (C-6''), 120.4 (C-7''), 144.5 (C-8''), 167.1 (C-9'')

## Conclusion.

1. A comparative analysis of the chemical composition was carried out from aboveground parts of the plant *V.marschallianum*, belonging to the *Scrophulariaceae* family, collected during the fruiting period from the Altai region of Kazakhstan.

2. An effective block diagram of the separation of biologically active substances from the plant composition was developed. In order to optimize the technology of obtaining biologically active substances from the plant composition, a simple classical maceration method was used. When separating the complex of iridoids that showed anti-leishmaniasis activity from plants of the *Verbascum* genus, RP-18 sorbent was used in column chromatography, and the substances were separately isolated using high-performance liquid chromatography.

3. The structure of the pure compound was determined by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, UV-, IR-spectroscopy.

4. Biological screening was carried out on an individual substance isolated from a plant belonging to the *Scrophulariaceae* family, which showed anti-leishmaniasis activity. For the first time, the ethyl acetate extract of the plant *Verbascum marschallianum* was found to have anti-leishmaniasis activity, and its main active compound was lateroside, which belongs to the iridoid group.

## Литература

- Силантьева М.М. (2013) Конспект флоры Алтайского края. Барнаул, ISBN: 978-5-7904-1451-0.
- Klimek B., Olszewska M.A., Tokar M. (2010) Simultaneous determination of flavonoids and phenyl ethanoids in the flowers of *Verbascum densiflorum* and *V.phlomoides* by high-performance liquid chromatography, *Phytochemical Analysis*, 21:150-156. DOI: 10.1002/pca.1171
- Georgiev M.I., Ali K., Alipieva K., Verpoorte R., Choi Y.H. (2011) Metabolic differentiations and classification of *Verbascum* species by NMR-based metabolomics, *Phytochemistry*, 72:2045-2051. DOI: 10.1016/j.phytochem.2011.07.005
- Кузембаева В.К. (2003) Флора, растительность и растительные ресурсы Казахстана. Алматы. ISBN 9965-473-62
- Байтенов М.С. (1999) Флора Казахстана. Алматы: ISBN 99457487
- Ishiguro K., Yamaki M., Tagaki Sh. (1982) Studies on the iridoid-related compounds. On the antimicrobial activity of aucubigenin and certain iridoid aglycones, *J. Nat. Prod.* 102:755-759. DOI: 10.1021/np50028a018.
- Tundis R., R. Loizzo M., Menichini F., Statti G. A. and Menichini F. (2008) Biological and Pharmacological Activities of Iridoids: Recent Developments. *Medicinal Chemistry* 8(4):399-420 DOI: 10.2174/138955708783955926 .
- Bhattamisra, S.K.; Yap, K.H.; Rao, V.; Choudhury, H. (2020) Multiple Biological Effects of an Iridoid Glucoside, Catalpol, and Its Underlying Molecular Mechanisms. *Biomolecules* , 10, 32. <https://doi.org/10.3390/biom10010032> (in English).
- El-Naggar S.F., Doskotch R.W. (2004) Specioside: A new iridoid glycoside from *Catalpa speciosa*. *J. Natur. Prod.*43:524-526 DOI: 10.1021/np50010a015.
- Iwagawa T., Hamada T., Kurogi S., Hase T. (1991) Iridoids from *Catalpa bignonioides*, *Phytochemistry*. 30:4057-4060 DOI: 10.1016/0031-9422(91)83466-X.
- Wang F., Zhang Y., Wu S., He Y., Dai Z., et al. (2017) Studies of the structure-antioxidant activity relationships and antioxidant activity mechanism of iridoid valepotriates and their degradation products. *Plos one*, 12(12):18. DOI: 10.1371/journal.pone.0189198.
- Cao Y., Ren Y., Liu Y., et al. (2021) Iridoid glycosides and lignans from the fruits of *Gardenia jasminoides* Eills. *Phytochemistry*, 190:112893, [doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112893](https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112893).

Kartini, K.; Irawan, M.A.; Setiawan, F.; Jayani, N.I.E. (2023) Characteristics, Isolation Methods, and Biological Properties of Aucubin. *Molecules* , 28, 4154. <https://doi.org/10.3390/molecules28104154>.

Choudhary M. I., Yousuf S., Ahmed S., Yasmeeen K.S., Atta-ur-Rahman (2005) Antileishmanial physalins from *Physalis minima*. *Chemistry and Biodiversity*. 2:1164-1173. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0274543>.

(2008) Государственная фармакопея Республики Казахстан, Алматы: Жибек Жолы.

Nykmukanova M. M., Eskalieva B.K., Burasheva G.Sh., Choudhary M.I., Adhikari A., Amadou D. (2017) Iridoids from *Verbascum marschallianum*. *Chemistry of Natural Compounds*. 53:580-581. DOI:10.1007/s10600-017-2056-6

## References

Silant'eva M.M. (2013) *Konspekt flory Altajskogo kraã*. Barnaul. [Summary of the flora of the Altai Territory. Barnaul]. ISBN: 978-5-7904-1451-0 (in Russian).

Klimek B., Olszewska M.A., Tokar M. (2010) Simultaneous determination of flavonoids and phenyl ethanoids in the flowers of *Verbascum densiflorum* and *V.phlomoides* by high-performance liquid chromatography, *Phytochemical Analysis*, 21:150-156. DOI: 10.1002/pca.1171 (in English).

Georgiev M.I., Ali K., Alipieva K., Verpoorte R., Choi Y.H. (2011) Metabolic differentiations and classification of *Verbascum* species by NMR-based metabolomics, *Phytochemistry*, 72:2045-2051. DOI: 10.1016/j.phytochem.2011.07.005 (in English).

Kuzembayeva V.K. (2003) *Flora, rastitel'nost' i rastitel'nyye resursy Kazakhstana*. [Flora, vegetation and plant resources of Kazakhstan]. Almaty. ISBN 9965-473-62-5 (in Russian).

Baytenov M.S. (1999) *Flora Kazakhstan*. [Flora of Kazakhstan]. Almaty: ISBN 99457487 (in Russian).

Ishiguro K., Yamaki M., Tagaki Sh. (1982) Studies on the iridoid-related compounds. On the antimicrobial activity of aucubigenin and certain iridoid aglycones, *J. Nat. Prod.* 102:755-759. DOI: 10.1021/np50028a018 (in English).

Tundis R., R. Loizzo M., Menichini F., Statti G. A. and Menichini F. (2008) Biological and Pharmacological Activities of Iridoids: Recent Developments. *Medicinal Chemistry* 8(4):399-420 DOI: 10.2174/138955708783955926 (in English).

Bhattamisra, S.K.; Yap, K.H.; Rao, V.; Choudhury, H. (2020) Multiple Biological Effects of an Iridoid Glucoside, Catalpol, and Its Underlying Molecular Mechanisms. *Biomolecules* , 10, 32. <https://doi.org/10.3390/biom10010032> (in English).

El-Naggar S.F., Dorskotch R.W. (2004) Specioside: A new iridoid glycoside from *Catalpa speciosa*. *J. Natur. Prod.*43:524-526 DOI: 10.1021/np50010a015 (in English).

Iwagawa T., Hamada T., Kurogi S., Hase T. (1991) Iridoids from *Catalpa bignonioides*, *Phytochemistry*. 30:4057-4060 DOI: 10.1016/0031-9422(91)83466-X (in English).

Wang F., Zhang Y., Wu S., He Y., Dai Z., et al. (2017) Studies of the structure-antioxidant activity relationships and antioxidant activity mechanism of iridoid valepotriates and their degradation products. *Plos one*, 12(12):18. DOI: 10.1371/journal.pone.0189198 (in English).

Cao Y., Ren Y., Liu Y., et al. (2021) Iridoid glycosides and lignans from the fruits of *Gardenia jasminoides* Eills. *Phytochemistry*, 190:112893, [doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112893](https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112893). (in English).

Kartini, K.; Irawan, M.A.; Setiawan, F.; Jayani, N.I.E. (2023) Characteristics, Isolation Methods, and Biological Properties of Aucubin. *Molecules* , 28, 4154. <https://doi.org/10.3390/molecules28104154> (in English).

Choudhary M. I., Yousuf S., Ahmed S., Yasmeeen K.S., Atta-ur-Rahman (2005) Antileishmanial physalins from *Physalis minima*. *Chemistry and Biodiversity*. 2:1164-1173. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0274543> (in English).

Gosudarstvennaya farmakopeya Respubliki Kazakhstan (2008). [State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan]. Almaty: Zhibek Zholy.(in Russian).

Nykmukanova M.M., Eskalieva B.K., Burasheva G.Sh., Choudhary M.I., Adhikari A., Amadou D. (2017) Iridoids from *Verbascum marschallianum*. *Chemistry of Natural Compounds*. 53:580-581. DOI:10.1007/s10600-017-2056-6 (in English).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 68–78

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.267>

УДК: 615.32

МРПТИ: 61.45.36

**L.K. Kazhygeldiyeva<sup>1\*</sup>, B.Kh. Mussabayeva<sup>1,2</sup>, A.N. Sabitova<sup>1</sup>,  
L.K. Orazzhanova<sup>1</sup>, A.S. Seitkan<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Shakarim University of Semey, Semey, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Astana International University, Astana, Kazakhstan;

E-mail: \*lauka\_nurik2014@mail.ru

**DETERMINATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION AND  
ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FRUIT EXTRACTS FROM *HIPPOPHAE  
RHAMNOIDES L.* AND *CRATAEGUS SANGUINEA L.***

**Laura Karlkyzy Kazhygeldiyeva** – Shakarim University Semey, PhD student of the department «Chemistry and Ecology», Semey, Kazakhstan; e-mail: lauka\_nurik2014@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1031-7234>;

**Binur Khabasovna Mussabayeva** – Astana International University, Candidate of Chemical Sciences, Professor of Pedagogical Institute, Astana, Kazakhstan; e-mail: mussabayevabinur@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2209-1209>;

**Alfira Nurzhanovna Sabitova** – Shakarim University of Semey, PhD, head of the department «Chemistry and ecology»; Semey, Kazakhstan; e-mail: alfa-1983@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3360-7998>;

**Lazzyat Kametaevna Orazzhanova** – Shakarim University of Semey, Candidate of chemical sciences, Associate professor, Semey, Kazakhstan, e-mail: lyazzat.ozrazzhanova.70@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7881-0589>;

**Ainur Seitkanovna Seitkan** – Astana International University, Candidate of technical sciences, Associated professor of the Higher School of Natural Sciences; Astana, Kazakhstan; e-mail: seitkanainur.77@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9309-500X>.

**Abstract.** The article presents data on the chemical composition and antioxidant activity of the studied plant samples. Wild-growing berries of *Hippophae rhamnoides* L. (sea buckthorn) and *Crataegus sanguinea* L. (hawthorn) served as raw materials for extraction. Elemental analysis of the plant material samples was performed to determine the content of nitrogen, sulfur, total carbon, and organic carbon. The ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) method was used to determine the concentrations of various chemical elements. Liquid extracts were obtained from sea buckthorn and hawthorn fruits using 70% ethanol (1:10 ratio). The extracts were examined for their total flavonoid content and antioxidant activity. The article details the results of flavonoid quantification and antioxidant capacity analysis. Total flavonoid content in the extracts, expressed as quercetin (%) using a spectrophotometric method:



*Hippophae rhamnoides* L. –  $0.37 \pm 0.03$ , *Crataegus sanguinea* L. –  $0.41 \pm 0.05$ . Antioxidant activity was evaluated by the FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) method, using ascorbic acid as the reference antioxidant. The study revealed that increasing extract concentration from 0.01 to 0.05 mg/mL enhanced antioxidant activity. The antioxidant potential of *Crataegus sanguinea* L. was higher than that of *Hippophae rhamnoides* L. The findings broaden understanding of these species and support their potential use in antioxidant cosmeceutical formulations.

**Keywords:** antioxidant activity, plant extract, bioactive substances, flavonoid, FRAP method

\* This work was carried out with financial support from the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan, under grant AP 23488960, titled «Development of technology for producing new cosmeceutical products based on domestic natural raw materials».

Л.К. Қажыгелдиева<sup>1\*</sup>, Б.Х. Мұсабаева<sup>1,2</sup>, А.Н. Сабитова<sup>1</sup>, Л.К. Оразжанова<sup>1</sup>,  
А.С. Сейтқан<sup>2</sup>, 2025.

<sup>1</sup>«Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КеАҚ, Семей, Қазақстан;

<sup>2</sup>Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан.

E-mail: \*lauka\_nurik2014@mail.ru

### ***HIPPOPHAE RHAMNOIDES* L. ЖӘНЕ *CRATAEGUS SANGUINEA* L. ӨСІМДІК ЖЕМІСТЕРІНІҢ ЭКСТРАКТТАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЖӘНЕ АНТИОКСИДАНТТЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН АНЫҚТАУ**

Лаура Карлқызы Қажыгелдиева – КеАҚ «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті», «Химия және экология» кафедрасының Ph.D докторанты, Семей, Қазақстан, e-mail: lauka\_nurik2014@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1031-7234>;

Бинүр Хабасқызы Мұсабаева – Астана халықаралық университеті, химия ғылымдарының кандидаты, Педагогикалық институт профессоры, Астана, Қазақстан, e-mail: mussabayevabinur@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2209-1209>;

Альфира Нұржанқызы Сабитова – КеАҚ «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті», PhD, «Химия және экология» кафедрасының меңгерушісі, Семей, Қазақстан, e-mail: alfa-1983@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3360-7998>;

Ләззат Каметайқызы Оразжанова – КеАҚ «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті», химия ғылымдарының кандидаты, «Химия және экология» кафедрасының доценті, Семей, Қазақстан, e-mail: lyazzat.ozrazhanova.70@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7881-0589>;

Айнур Сейтқанқызы Сейтқан – Астана халықаралық университеті, техника ғылымдарының кандидаты, Жаратылыстану ғылымдары жоғары мектебінің доценті, Астана, Қазақстан, e-mail: seitkanainur.77@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9309-500X>.

**Аннотация.** Мақалада зерттелетін өсімдік үлгілерінің химиялық құрамы мен антиоксиданттық белсенділігі туралы мәліметтер келтірілген. Экстракт алу үшін өсімдік шикізаты ретінде жабайы өсімдіктердің жидектері *Hippophae rhamnoides* L. (шырғанақ) және *Crataegus sanguinea* L. (долана) пайдаланылды. Өсімдіктерден алынған шикізаттың элементтік құрамы зерттеліп, оның құрамындағы маңызды

химиялық элементтер, атап айтқанда, азот, күкірт, жалпы көміртек және органикалық көміртек мөлшері анықталды. Индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометрия (ICP-MS) әдісі қолданылып, үлгілердегі түрлі химиялық элементтердің мөлшері сандық түрде анықталды. 70%-дық этил спиртіні қолдана отырып, шырғанақ пен долана жемістерінен 1:10 қатынасында сұйық экстрактылар алынды. Экстрактылардың негізгі параметрлері ретінде олардың флавоноидтар құрамының жалпы мөлшері анықталып, антиоксиданттық белсенділігі сандық түрде бағаланды. Бұл мақалада экстрактылардың флавоноидтар жиынтық мөлшерін және олардың антиоксиданттық белсенділігін анықтау нәтижелері ұсынылған. Экстрактылардағы флавоноидтардың жиынтық мөлшері спектрофотометриялық әдіспен зерттеліп, алынған нәтижелер кверцетинге шаққандағы пайыздық (%) мөлшерде берілді: *Hippophae rhamnoides* L. -  $0.37 \pm 0.03$ , *Crataegus sanguinea* L. -  $0.41 \pm 0.05$ . Экстрактылардың антиоксиданттық белсенділігін зерттеу FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) әдісімен жүргізілді, анықтамалық антиоксидант аскорбин қышқылы болып табылады. Зерттеулер нәтижесінде экстракт концентрациясы 0,01-ден 0,05 мг/мл-ге дейін артқанда антиоксиданттық белсенділіктің де жоғарылайтыны анықталды. *Crataegus sanguinea* L. жемістеріндегі антиоксиданттық белсенділігі *Hippophae rhamnoides* L. жемістеріне қарағанда жоғары екені анықталды. Бұл зерттеулер зерттеліп отырған өсімдік түрлері туралы деректерді кеңейтеді және олардың негізінде антиоксиданттық белсенділігі бар космецевтикалық препараттарды әзірлеуге мүмкіндік береді.

**Түйін сөздер:** антиоксиданттық белсенділік, өсімдік экстрактысы, биологиялық белсенді заттар, флавоноид, FRAP әдісі

**Л.К. Кажыгелдиева<sup>1\*</sup>, Б.Х. Мусабаева<sup>1,2</sup>, А.Н. Сабитова<sup>1</sup>,  
Л.К. Оразжанова<sup>1</sup>, А.С. Сейтқан<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>НАО «Университет имени Шакарима города Семей», Семей, Казахстан;

<sup>2</sup>Международный университет Астана, Астана, Казахстан;

\*lauka\_nurik2014@mail.ru

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ ПЛОДОВ РАСТЕНИЙ *HIPPOPHAE RHAMNOIDES* L. И *CRATAEGUS SANGUINEA* L.**

**Лаура Карлкызы Кажыгелдиева** – НАО «Университет имени Шакарима города Семей», PhD докторант кафедры «Химия и экология», Семей, Казахстан, e-mail: lauка\_nurik2014@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1031-7234>;

**Бинур Хабасовна Мусабаева** – Международный университет Астана, кандидат химических наук, профессор Педагогического института, Астана, Казахстан, e-mail: mussabayevabinur@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2209-1209>;

**Альфира Нуржановна Сабитова** – НАО «Университет имени Шакарима города Семей», PhD, заведующий кафедрой «Химия и экология», Семей, Казахстан, e-mail: alfa-1983@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3360-7998>;

**Ляззат Каметаевна Оразжанова** – НАО «Университет имени Шакарима города Семей», кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и экология», Семей, Казахстан, e-mail: lyazzat.ozrazhanova.70@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7881-0589>;

**Айнур Сейткановна Сейткан** – Международный университет Астана, кандидат технических наук, доцент Высшей школы естественных наук, Астана, Казахстан, e-mail: seitkanainur.77@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9309-500X>.

**Аннотация.** Статья содержит сведения о химическом составе и антиоксидантной активности исследуемых растительных образцов. В качестве растительного сырья для получения экстрактов использовали ягоды дикорастущих растений *Hippophae rhamnoides L.* (облепиха) и *Crataegus sanguinea L.* (боярышник). Элементный анализ образцов растительного сырья проводился для определения содержания таких элементов, как азот, сера, общий углерод и органический углерод. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) определено содержание различных химических элементов. Из плодов облепихи и боярышника с использованием 70%-ного этилового спирта получены жидкие экстракты в соотношении 1:10. Экстракты охарактеризованы такими параметрами, как суммарное содержание флавоноидов, приведена количественная оценка антиоксидантной активности. В статье описаны результаты количественного определения суммы флавоноидов и определения антиоксидантной активности экстрактов. Содержание суммы флавоноидов в экстрактах в пересчете на кверцетин (%) спектрофотометрическим методом: *Hippophae rhamnoides L.* -  $0.37 \pm 0.03$ , *Crataegus sanguinea L.* -  $0.41 \pm 0.05$ . Исследования антиоксидантной активности экстрактов проводили методом FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), эталонным антиоксидантом служит аскорбиновая кислота. В результате исследований было установлено, что при увеличении концентрации экстракта от 0,01 до 0,05 мг/мл антиоксидантная активность повышается. Антиоксидантная активность у плодов *Crataegus sanguinea L.* оказалась выше, чем у плодов *Hippophae rhamnoides L.* Эти исследования расширяют данные об изучаемых видах и могут быть применимы, в том числе для разработки на их основе космецевтических средств с антиоксидантной активностью.

**Ключевые слова:** антиоксидантная активность, растительный экстракт, биологически активные вещества, флавоноид, метод FRAP.

**Introduction.** Currently, antioxidant activity (AOA) is one of the main and most significant characteristics of substances, and its study receives considerable attention in works dedicated to biologically active compounds. The primary function of antioxidants is to neutralize free radicals formed in the cells of living organisms during various processes. These radicals can damage important molecular targets if the natural mechanisms for their neutralization are insufficiently effective. To prevent such processes, natural antioxidants found in vegetables, fruits, berries, vegetable oils, extracts, and other natural products can be used. Antioxidants are also widely used in cosmetics to combat skin damage associated with the effects of free radicals, which helps slow down the aging process and maintain a healthy skin condition. However, for the safe and effective use of antioxidants in cosmetics and nutrition, it is crucial to precisely determine their content and evaluate their antioxidant activity (Pang, et al., 2018).

The overall antioxidant effect of biologically active compounds (BACs) contained

in plant extracts is determined by the presence of various natural compounds and their interactions. These compounds work together, creating effective systems of redox reactions and synergistic cycles that enhance their overall antioxidant effect (Stagos, 2020). Flavonoids have been identified as one of the key components exhibiting antioxidant activity (Chrzaszcz, et al., 2021). They are capable of inhibiting free radical oxidation processes, thereby preventing damage to cells and tissues caused by free radicals. Thus, flavonoids play a crucial role in protecting the body from oxidative stress, making them an important component of plant extracts and other natural remedies (Li, et al., 2014).

The purpose of this study is to assess the quantitative content of flavonoids and the antioxidant activity of plant extracts.

### Materials and methods

#### *Objects of the study*

The objects of the study are the fruits of *Hippophae rhamnoides* L. (sea buckthorn) and *Crataegus sanguinea* L. (hawthorn) growing in the Abai region (Figure 1).

The fruits of sea buckthorn contain a wide range of components, including minerals (micro- and macroelements), sugars (glucose, fructose, and xylose), organic acids (malic and succinic acids), as well as amino acids. The fruits are rich in vitamins (provitamin A, vitamins B, C, K, and E), carotenoids (beta-carotene, lycopene, lutein, zeaxanthin), and flavonoids (isorhamnetin, quercetin, kaempferol, and others) (Munteanu, et al., 2020) and contain essential fatty acids. Unlike other plants, sea buckthorn accumulates lipids in all morphological parts of the fruit, including the mesocarp, pericarp, and seeds (Zielińska, Nowak, 2017).

According to the literature, the fruits of hawthorn are rich in biologically active compounds, such as triterpene acids (oleanolic, ursolic, and crataegic acids), choline and acetylcholine, quercetin, tannins, phytosterols, tartaric and citric acids, (Kumar, et al., 2012) as well as vitamins A, C, and P. The total acid content is relatively low, ranging from 0.26% to 0.93%, with higher concentrations observed in juicier fruits. The fruits also contain pectin, which not only facilitates gel formation during processing but also aids in the removal of heavy metal salts and other harmful substances from the body (Jurikova, et al., 2012).



Sample 1



Sample 2

Figure 1. Sample 1 - fruits of *Hippophae rhamnoides* L., Sample 2 - fruits of *Crataegus sanguinea* L.

*Collection and preparation of Raw Materials for Analysis*

The sea buckthorn fruits were collected in the Karagaily district of the Abai region in September 2024. The hawthorn fruits were collected in the Aksuat district of the Abai region in late August 2024. Appropriate species identification keys were employed to identify the wild species *C. sanguinea* L. and *H. rhamnoides* L. Frozen fruits were dried using a lyophilizer (SCIENTZ-12N Freeze Dryer, China) for 48 hours, and the dried fruits were ground to a particle size of 1 mm.

*Elemental analysis*

Elemental analysis of the dried raw material for nitrogen, sulfur, total carbon, and organic carbon content was performed using a VarioMax elemental analyzer (Elementar Analysensysteme GmbH, Germany).

*Inductively coupled plasma mass spectrometry*

Extractable content of elements in samples were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry with Integrated Collision Reaction Cell HPLC-ICP(iCRC) MS Plasma Quant MS Q (Analytik Jena, Germany). Samples were firstly lyophilized for 24h and then ground manually to homogenize. The samples ( $0.250 \pm 0.01$  g) were extracted in 5 ml of nitric acid in closed PTFE containers in the Mars 6 Microwave Digestive System (CEM, USA). The program included 20 min of heating to 180°C, 20 min of holding the temperature and 30 min of cooling. Afterwards, samples were filtered through previously washed filter papers (with 200 ml of deionized water) to the polypropylene Falcon tubes and filled up to 15 ml with water.

*Extraction process*

The extraction of 20 g of ground plant fruit material was performed using a Soxhlet apparatus with 70% ethanol as the solvent at a ratio of 1:10. The process was conducted at a temperature of 80°C for 6 hours. The obtained extracts were concentrated using a rotary evaporator (IKA RV 10, China) to remove the solvent. The resulting extracts appeared as clear or slightly turbid, intensely colored liquids with a characteristic fragrant aroma. The liquid extracts were subsequently filtered and subjected to analysis.

*The quantitative determination of flavonoids in the extracts was carried out and expressed in terms of quercetin equivalents.*

A 2 mL aliquot of the extract was transferred into a 25 ml volumetric flask, followed by the addition of 2 mL of a 1% aluminum chloride solution in 90% ethanol. The volume was then adjusted to the mark with the same ethanol. After 30 minutes, the optical density of the resulting solution was measured using a spectrophotometer at a wavelength of 426 nm in a cuvette with a 10 mm path length. Simultaneously, the optical density of a quercetin standard solution was measured. For this purpose, 2 ml of a 0.02% standard solution was placed into a 25 ml volumetric flask, followed by the addition of 2 ml of a 1% aluminum chloride solution, and the volume was adjusted to the mark with 90% ethanol. The flavonoid content, expressed as a percentage (%) in terms of quercetin, was calculated using a specific formula:

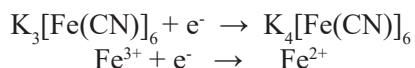
$$X = \frac{D \cdot m_o \cdot 50 \cdot 50 \cdot 1 \cdot 100 \cdot 100}{D_o \cdot m \cdot 1 \cdot 25 \cdot 25 \cdot (100 - W)}$$

- D – optical density of the test solution;  
 Do – optical density of the standard solution;  
 m – mass of the raw material (g);  
 m<sub>o</sub> – mass of the standard sample (g);  
 W – moisture loss percentage during drying

The antioxidant activity of the extracts was determined using a spectrophotometer (SPECORD-210 Plus, Analytik Jena, Germany) according to the FRAP method (Ferric Reducing Antioxidant Power) (Madhuranga, et al., 2023).

The extracts were diluted with ethanol to various concentrations ranging from 0.01 to 0.05 mg/mL. As a standard for comparison, ascorbic acid solutions with identical concentrations (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, and 0.05 mg/ml) were used. Ascorbic acid serves as a reference antioxidant, providing a basis for evaluating the antioxidant activity of the tested samples. To the samples and reference standards, 2.5 ml of phosphate buffer (pH 6.6) and 2.5 ml of a 1% solution of K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] were added. The mixture was vortexed for 5 minutes using a vortex shaker and then incubated at 50°C for 20 minutes. Following incubation, 2.5 ml of 10% trichloroacetic acid was added to the mixture, which was then centrifuged at 3000 rpm for 10 minutes. The supernatant obtained after centrifugation (2.5 ml) was collected, followed by the addition of 2.5 ml of deionized water and thorough mixing. Subsequently, 0.5 ml of a 0.1% ferric chloride solution was added to the mixture to produce a colored solution. The absorbance of the reference standard solutions and samples was measured using a UV-visible spectrophotometer at a wavelength of 711 nm.

The reducing power of the extract was evaluated based on the reaction:



The FRAP value was expressed as milligrams of ascorbic acid equivalents per milliliter of extract (AAE).

**Results and Discussion.** According to the results of elemental analysis, the studied samples contained the highest levels of total carbon (48.38; 45.28) and organic carbon (48.22; 44.57), while sulfur content was the lowest (0.23; 0.07). The element concentrations were higher in *Hippophae rhamnoides* L. (Table 1).

Table 1. Elemental Analysis Results of Plant Samples: Sample 1 (*Hippophae rhamnoides* L.) and Sample 2 (*Crataegus sanguinea* L.)

Sample	Element Content, wt. %			
	Nitrogen	Sulfur	Carbon (Total)	Carbon (Organic)
Sample 1	2,07 ± 0,04	0,23 ± 0,02	48,38 ± 0,07	48,22 ± 4,20
Sample 2	0,51 ± 0,02	0,07 ± 0,03	45,28 ± 0,32	44,57 ± 0,64

Table 2. Results of Plant Analysis by ICPM Spectrometry: Sample 1 (*Hippophae rhamnoides* L.) and Sample 2 (*Crataegus sanguinea* L.)

Element	Al	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	La	Ce	Na	Mg
Sample 1, mg/kg	23,1	7,05	0,0178	0,990	4,24	17,4	0,0099	<DL	<DL	571	528
Sample 2, mg/kg	42,9	5,59	0,102	0,432	2,45	9,00	0,0310	0,0171	0,032	5,46	776
Element	P	K	Ca	Fe	B	Ba	Pb	Cr	As	Se	
Sample 1, mg/kg	1270	8670	915	31,1	11,6	1,21	0,663	0,138	0,0065	0,051	
Sample 2, mg/kg	1530	9306	2472	41,6	14,1	5,24	0,388	0,167	0,0326	0,063	

\*DL-Detection Limit

The data on the flavonoid content expressed as quercetin equivalents in the obtained extracts are provided in Table 3.

Table 3. Total Flavonoid Content in Samples (as %, in Quercetin Equivalents): Sample 1 (*Hippophae rhamnoides* L.) and Sample 2 (*Crataegus sanguinea* L.)

Sample	Total flavonoid content expressed as quercetin equivalents, %.
Sample 1	0.37±0.03
Sample 2	0.41±0.05

The FRAP method has significant advantages over other methods for determining antioxidant activity, including its rapid analysis speed, low cost per sample, simplicity of the required equipment, and high reproducibility of results. Evaluates antioxidants capable of reducing iron ( $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$ ). (Munteanu, et al., 2021; Madhuranga, et al, 2023). Ascorbic acid was used as the standard solution, as it acts as a secondary antioxidant, scavenging free radicals and preventing the propagation of chain reactions.

During the experiment, changes in the intensity or hue of the solution's color were observed, which were correlated with the amount (concentration) of antioxidants present in the samples (Figure 2).

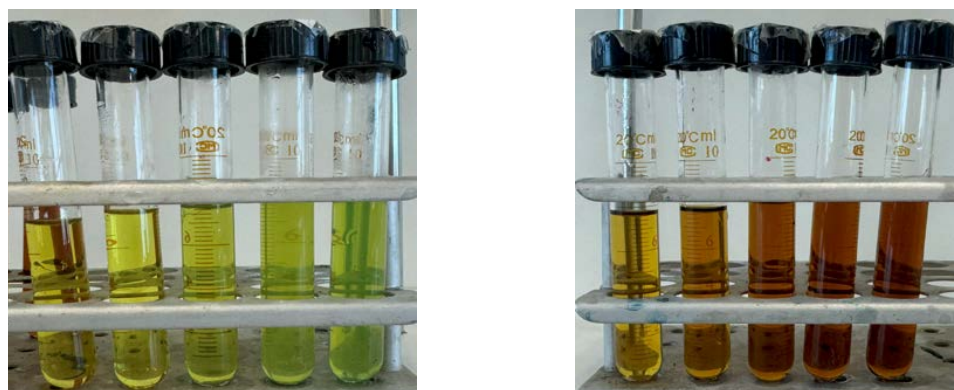


Figure 3. Color changes in the solution as a function of sample concentrations: Sample 1 (*Hippophae rhamnoides*), Sample 2 (*Crataegus sanguinea*)

The regression curve was plotted based on the following parameters: y-represents the optical density, while x-denotes the concentration (mg/ml) (Figure 4). The calibration curve for the standard concentrations is described by the equation:  $y=1.6920x+0.0803$ . The  $R^2$  (coefficient of determination) value is approximately 0.9998, demonstrating an exceptionally high degree of linearity and accuracy within the specified concentration range.

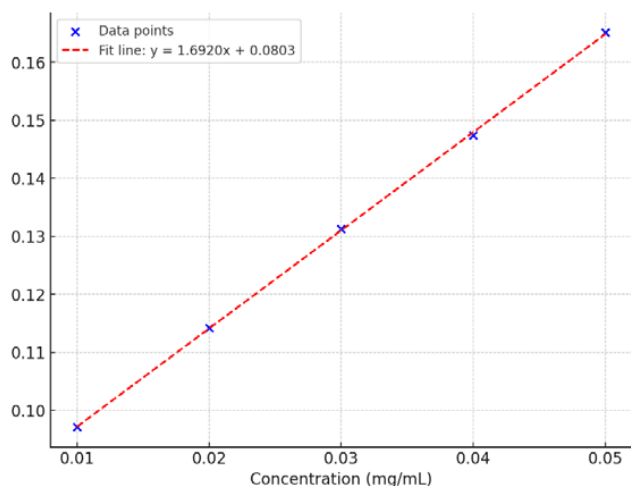


Figure 4. Calibration curve of the ascorbic acid

The calculation of antioxidant activity was based on the optical density (absorbance) values of the analyzed samples (Table 4). The measured absorbance values were applied to the equation derived from the calibration curve. This enabled the quantification of antioxidant activity (Figure 5) by relating the sample's absorbance to the known antioxidant concentration, fulfilling the objective of the analysis.

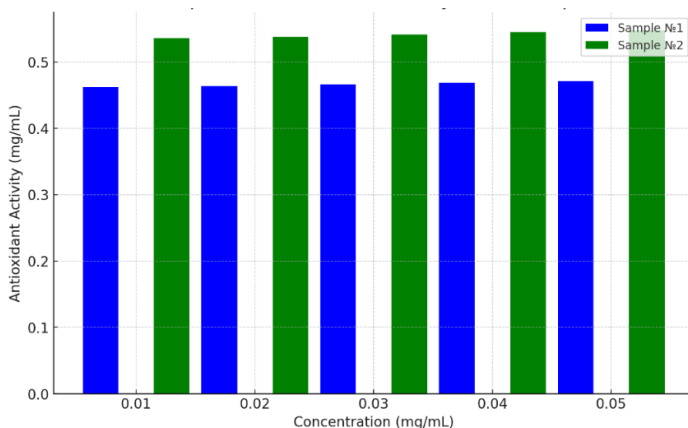


Figure 5. Comparative Antioxidant Activity: Sample 1 (*Hippophae rhamnoides* L.) and Sample 2 (*Crataegus sanguinea* L.)



Table 4. Results of Antioxidant Activity Determination of Extracts: Sample 1 (*Hippophae rhamnoides* L.) and Sample 2 (*Crataegus sanguinea* L.)

Concentration (mg/ml)	Absorbance (711 nm)		Antioxidant activity (mg AAE/ml extract)	
	Sample 1	Sample 2	Sample 1	Sample 2
0.01	0.8623	0.9864	0.4622	0.5355
0.02	0.8651	0.9901	0.4639	0.5377
0.03	0.8686	0.9963	0.4659	0.5414
0.04	0.8733	1.0023	0.4687	0.5449
0.05	0.8776	1.0067	0.4712	0.5475

As shown in Table 4, an increase in extract concentration from 0.01 to 0.05 mg/mL results in higher antioxidant activity. The fruits of *Crataegus sanguinea* L. exhibit greater antioxidant activity compared to the fruits of *Hippophae rhamnoides* L.

### Conclusion.

The analyzed plant fruit samples revealed the presence of various essential macro- and microelements, as well as flavonoids with antioxidant activity. The flavonoid content, and consequently the antioxidant activity, was slightly higher in the fruits of *Crataegus sanguinea* L. compared to those of *Hippophae rhamnoides* L.

Extracts from medicinal plants represent an accessible and cost-effective source of biologically active compounds (Donkor, et al., 2023). Flavonoids exhibit anti-inflammatory effects and support lipid and carbohydrate metabolism. Currently, flavonoids are considered a crucial component of various cosmetic, pharmaceutical, and medicinal products. Quercetin has been shown to possess antioxidant, antifungal, anticancer, hepatoprotective, and cytotoxic activities (Batiha, et al., 2020).

Plant-based antioxidants reduce oxidative stress and prevent DNA damage (Shubayr, 2023).

The results obtained indicate that the extracts of *Hippophae rhamnoides* L. and *Crataegus sanguinea* L. fruits have potential applications in the development of therapeutic, preventive, and cosmetic products (Silva, et al., 2023).

### References

- Bal L.M., Meda V., Naik S.N., Satya S. (2011, 44 (7), 1718-1727). Sea buckthorn berries: A potential source of valuable nutrients for nutraceuticals and cosmeceuticals. Food Research International. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.002> (in Eng.).
- Batiha G.E.-S., Beshbishy A.M., Ikram M., Mulla Z.S., El-Hack M.E.A., Taha A.E., Algamal A.M., Elewa Y.H.A. (2020, 9, 374). The Pharmacological Activity, Biochemical Properties, and Pharmacokinetics of the Major Natural Polyphenolic Flavonoid: Quercetin. Foods. <https://doi.org/10.3390/foods9030374> (in Eng.).
- Chrzaszcz M., Krzeminska B., Celinski R., Szewczyk K. (2021, 10, 952) Phenolic Composition and Antioxidant Activity of Plants Belonging to the Cephalaria (Caprifoliaceae) Genus. Plants. <https://doi.org/10.3390/plants10050952> (in Eng.).
- Ciesarová Z., Murkovic M., Cejpek K., Kreps F., Tobolková B., Koplík R., Belajová E., Kukurová K., Daško L., Panovská Z., Revenco D., Burčová Z. (2020, 133: 109170). Why is sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) so exceptional? A review. Food Research International. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109170> (in Eng.).
- Donkor A-M., Ahenkorah B., Wallah T.A., Yakubu A. (2023. 9(9):e19316). Evaluation of extracts from *Sida acuta*, *Phyllanthus amarus*, *Parkia biglobosa* and their herbal ointment for therapeutic and biological activities. Heliyon. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19316> (in Eng.).

Jurikova T., Sochor J., Rop O., Mlcek J., Balla S., Szekeres L., Adam V., Kizek R. (2012, 17, 14490-14509). Polyphenolic Profile and Biological Activity of Chinese Hawthorn (*Crataegus pinnatifida* BUNGE). *Fruits Molecules*. doi:10.3390/molecules171214490 (in Eng.).

Kumar D., Arya V., Bhat Z.A., Khan N.A., Prasad D.N. (2012, 22(5), 1187-1200). The genus *Crataegus*: chemical and pharmacological perspectives. *Revista Brasileira de Farmacognosia* <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2012005000094> (in Eng.).

Li A.-N., Li S., Zhang Y.-J., Xu X.-R., Chen Y.-M., Li H.-B. (2014, 6, 6020–6047). Resources and biological activities of natural polyphenols. *Nutrients*. doi: 10.3390/nu6126020. (in Eng.).

Madhuranga H.D.T., Samarakoon D.N.A.W. (2023, 7(4): 000431) Advancing In vitro Antioxidant Activity Assessment: A Comprehensive Methodological Review and Improved Approaches for DPPH, FRAP and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Assays. *Nat Ayurvedic Med.* DOI: 10.23880/jonam-16000431 (in Eng.).

Munteanu I.G., Apetrei C. (2021, 22 (7) 3380). Analytical Methods Used in Determining Antioxidant Activity: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. <https://doi.org/10.3390/ijms22073380> (in Eng.).

Pang Y., Ahmed S., Xu Y., Beta T., Zhu Z., Shao Y., Bao J. (2018, 240, 212–221). Bound phenolic compounds and antioxidant properties of whole grain and bran of white, red and black rice. *Food Chemistry*. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.07.095. (in Eng.).

Shubayr N. (2023.16:100729). Phytochemicals properties of herbal extracts for ultraviolet protection and skin health: A narrative review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2023.100729> (in Eng.).

Silva A.M., Luis S., Macedo C., Ferreira A.S., Costa P.C., Delerue-Matos C., Rodrigues F. (2023, 447-490). Cosmetic applications of herbal products and encapsulated herbal active extracts. *Nanotechnology in Herbal Medicine. Applications and Innovations*. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Chapter 17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99527-6.00013-6> (in Eng.).

Stagos D. (2020, 9, 19). Antioxidant Activity of Polyphenolic Plant Extracts. *Antioxidants*. doi:10.3390/antiox9010019 (in Eng.).

Zielińska A., Nowak I. (2017, 16:95). Abundance of active ingredients in sea buckthorn oil. *Lipids in Health and Disease*. DOI 10.1186/s12944-017-0469-7 (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 79–93

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.268>

FTAXP: 31.19.29

ӨЖ: 661.152.4

**M.B. Kambatyrov<sup>1</sup>, P.A. Abdurazova<sup>2\*</sup>, U.B. Nazarbek<sup>1</sup>, Y.B. Raiymbekov<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan;

<sup>2</sup>O. Zhanibekov South Kazakhstan Pedagogical University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz)

### FTIR SPECTROSCOPIC STUDY OF HUMIC ACIDS PRECIPITATION

**Kambatyrov Maksat Batyrovich** – PhD. M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: [maksat-kambatyrov@mail.ru](mailto:maksat-kambatyrov@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5791-8627>;

**Abdurazova Perizat Adilbekovna** – PhD, Associate Professor, O. Zhanibekov South Kazakhstan Pedagogical University, Department of Chemistry, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5244-7678>;

**Nazarbek Ulzhalgas Bakytkyzy** – PhD, Associate Professor. M. Auezov South Kazakhstan University. Department of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: [unazarbek@mail.ru](mailto:unazarbek@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8890-8926>;

**Raiymbekov Yerkebulan Batyrbekuly** – PhD. M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: [epulsr@bk.ru](mailto:epulsr@bk.ru). ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2119-2406>.

**Abstract.** This article investigates the precipitation process of humic acids using different acids, including hydrochloric, sulfuric, ascorbic, citric, and formic acids. Humic acids are complex organic compounds widely found in soils, peat, coal, and natural waters. They play a crucial role in biogeochemical processes, possess high sorption capacity, and are applied in ecology, agriculture, medicine, and industry. However, their interaction mechanisms with acids and precipitation behavior remain insufficiently studied. In this study, Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy was employed to analyze the structural changes in humic acids during precipitation. The results indicate that each acid uniquely affects the functional groups of humic acids, including hydroxyl (-OH), carbonyl (C=O), carboxyl (-COOH), and aromatic structures. Hydrochloric acid has a minimal impact on the structure, ensuring mild precipitation, whereas sulfuric acid promotes sulfate bond formation and partial oxidation of aromatic structures. Ascorbic and citric acids preserve the natural properties of humic acids with only slight modifications, while formic acid induces strong molecular aggregation and the formation of dense precipitates. This study provides deeper insights into the interactions between humic acids and various acids, assessing their effects on the chemical properties of humic substances. The findings can contribute to optimizing humic acid extraction

techniques and enhancing their applications in environmental science, water treatment, agriculture, biotechnology, and pharmaceuticals.

**Keywords:** humic acids, precipitation, IR spectroscopy, functional groups, acids.

**М.Б. Камбатыров<sup>1</sup>, П.А. Абдуразова<sup>2\*</sup>, У.Б. Назарбек<sup>1</sup>, Е.Б. Райымбеков<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан;

<sup>2</sup>Ө. Жәнібеков атындағы Оңтүстік Қазақстан педагогикалық университеті,  
Шымкент, Қазақстан.

E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz)

## ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫН ТҰНДЫРУ ҮРДІСІН ИҚ- СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

**Камбатыров Максат Батырұлы** – Ph.D, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан, E-mail: [maksat-kambatyrov@mail.ru](mailto:maksat-kambatyrov@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5791-8627>;

**Абдуразова Перизат Адилбековна** – Ph.D, қауымдастырылған профессор, Химия кафедрасы, Ө. Жәнібеков атындағы ОҚПУ, Шымкент, Қазақстан, E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5244-7678>;

**Назарбек Улжалғас Бахытқызы** – Ph.D, қауымдастырылған профессор, Химия және фармацевтикалық инженерия кафедрасы, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан, E-mail: [unazarbek@mail.ru](mailto:unazarbek@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8890-8926>;

**Райымбеков Еркебұлан Батырбекұлы** – Ph.D, М.Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан, E-mail: [eplusr@bk.ru](mailto:eplusr@bk.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2119-2406>.

**Аннотация.** Бұл мақалада гумин қышқылдарын тұндыру процесі әртүрлі қышқылдар (тұз, күкірт, аскорбин, лимон және құмырсқа қышқылдары) қолдану арқылы зерттелді. Гумин қышқылдары топырақта, шымтезде, көмірде және табиғи суларда кең таралған күрделі органикалық қосылыстар болып табылады. Олар биогеохимиялық процестерде маңызды рөл атқарады, жоғары сорбциялық қабілетке ие және экологияда, ауыл шаруашылығында, медицинада және өнеркәсіпте қолданылады. Алайда, олардың қышқылдармен әрекеттесу механизмдері мен тұндыру ерекшеліктері әлі де толық зерттелмеген. Бұл зерттеуде гумин қышқылдарының құрылымындағы өзгерістер ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы талданды. Сілтілік ортада гумин қышқылдары диссоциацияланған күйде болады, мұнда карбоксил (-COOH) және фенол (-OH) топтары иондалған, бұл олардың жоғары ерігіштігін және коллоидтық жүйе түріндегі тұрақтылығын қамтамасыз етеді. Алынған нәтижелер әрбір қышқылдың гумин қышқылдарының функционалдық топтарына (гидроксил, карбонил, карбоксил және ароматты құрылымдар) ерекше әсер ететінін көрсетті. Тұз қышқылы құрылымға минималды әсер етіп, жұмсақ тұндыруды қамтамасыз етсе, күкірт қышқылы сульфаттық байланыстардың түзілуіне және ароматты құрылымдардың ішінара тотығуына әкеледі. Аскорбин және лимон қышқылдары гумин қышқылдарының табиғи қасиеттерін сақтай отырып, тек аздаған модификация жасайды, ал құмырсқа қышқылы молекулалардың күшті агрегаттануына және тығыз тұнбалардың түзілуіне ықпал етеді. Зерттеу гумин қышқылдарының әртүрлі қышқылдармен

әрекеттесуін тереңірек түсінуге, олардың химиялық қасиеттеріне әсерін бағалауға және гуминді заттарды алу мен қолдану әдістерін оңтайландыруға мүмкіндік береді. Алынған мәліметтер гумин қышқылдарын экология, ауыл шаруашылығы, су тазарту, биотехнология және фармацевтика салаларында тиімді пайдалану стратегияларын жасауға негіз бола алады.

**Түйін сөздер:** гумин қышқылдары, тұндыру, ИҚ-спектроскопия, функционалдық топтар, қышқылдар.

**Қаржыландыру:** Бұл зерттеу Қазақстан Республикасының Ғылым және жоғары білім министрлігі тарапынан AP19174296 гранты аясында қаржыландырылды.

**М.Б. Камбатыров<sup>1</sup>, П.А. Абдуразова<sup>2\*</sup>, У.Б. Назарбек<sup>1</sup>, Е.Б. Райымбеков<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

<sup>2</sup>Южно-Казахстанский педагогический университет имени О. Жанибекова, Шымкент, Казахстан.

E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz)

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

**Камбатыров Максат Батырович** – PhD, ЮКУ имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан, E-mail: [maksat-kambatyrov@mail.ru](mailto:maksat-kambatyrov@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5791-8627>;

**Абдуразова Перизат Адилбековна** – PhD, ассоциированный профессор, кафедра Химии, ЮКПУ имени О. Жанибекова, Шымкент, Казахстан, E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5244-7678>;

**Назарбек Улжалгас Бахыткызы** – PhD, ассоциированный профессор, кафедра Химии и фармацевтической инженерии, ЮКУ имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан, E-mail: [unazarbek@mail.ru](mailto:unazarbek@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8890-8926>;

**Райымбеков Еркебулан Батырбекулы** – PhD, ЮКУ имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан, E-mail: [eplusr@bk.ru](mailto:eplusr@bk.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2119-2406>.

**Аннотация.** В данной статье рассматриваются процессы осаждения гуминовых кислот с использованием различных кислотных реагентов, таких как соляная, серная, аскорбиновая, лимонная и муравьиная кислоты. Гуминовые кислоты являются сложными органическими соединениями, широко распространенными в почвах, торфе, угле и природных водах. Они играют важную роль в биогеохимических процессах, обладают высокой сорбционной активностью и находят применение в экологии, сельском хозяйстве, медицине и промышленности. Однако процессы их осаждения и взаимодействие с различными кислотами требуют дальнейшего изучения. В данной работе методом ИК-спектроскопии проведен анализ изменений структуры гуминовых кислот в процессе осаждения. Результаты исследования показывают, что каждая из примененных кислот оказывает специфическое влияние на функциональные группы гуминовых кислот, включая гидроксильные (-OH), карбонильные (C=O), карбоксильные (-COOH) и ароматические структуры.

Соляная кислота вызывает минимальные изменения, способствуя мягкому осаждению. Серная кислота, напротив, индуцирует значительные модификации за счет образования сульфатных связей и частичного окисления ароматических структур. Аскорбиновая и лимонная кислоты практически не изменяют природные свойства гуминовых кислот, лишь незначительно модифицируя их структуру. В то же время муравьиная кислота приводит к сильной агрегации молекул и образованию плотных осадков. Проведенное исследование позволяет лучше понять механизмы взаимодействия гуминовых кислот с кислотными осадителями и оценить их влияние на химические и сорбционные свойства полученных осадков. Полученные результаты могут быть полезны для оптимизации методов выделения гуминовых веществ, разработки технологий очистки воды, улучшения свойств почв в сельском хозяйстве, а также для применения гуминовых веществ в биотехнологиях и фармацевтике.

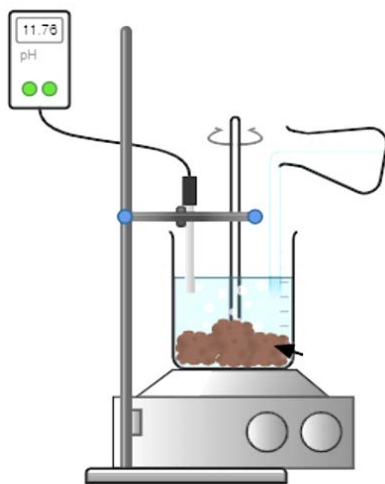
**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, осаждение, ИК-спектроскопия, функциональные группы, кислоты.

**Кіріспе.** Гумин қышқылдарын және олардың тұнуын зерттеудің өзектілігі олардың экожүйелердегі маңызды рөлімен және ауыл шаруашылығы, су тазарту, медицина және экология сияқты түрлі салаларда кеңінен қолданылуымен негізделеді. Гумин қышқылдары топырақ пен судың органикалық заттарының маңыздықұрамдасбөлігі болып табылады, олардың физика-химиялық қасиеттеріне, соның ішінде ылғалды сақтауына, қоректік заттардың қолжетімділігіне және топырақ құрылымының қалыптасуына әсер етеді (Reddy, et al., 2018; Li, et al., 2024). Әртүрлі қышқылдарды пайдалана отырып, гумин қышқылдарының тұнуы олардың ерігіштігі мен сорбциялық белсенділігін реттеуге мүмкіндік береді, бұл суды тазарту және ластанған экожүйелерді қалпына келтіру технологияларын әзірлеу үшін ерекше маңызды (Yang, 2024). Алайда, гумин қышқылдарының қышқылдармен молекулалық деңгейде өзара әрекеттесу механизмдері әлі де жеткілікті зерттелмеген, бұл осы процестерді оңтайландыру мүмкіндіктерін шектейді. ИҚ-спектроскопиясын жоғары сезімталдыққа ие талдау әдісі ретінде қолдану гумин қышқылдарының құрылымындағы өзгерістерді тұну кезінде егжей-тегжейлі зерттеуге, реакцияға қатысатын негізгі функционалдық топтарды анықтауға және олардың химиялық мінез-құлқын түсінуге үлес қосуға мүмкіндік береді (Silverstein, et al., 2014; Cheng et al., 2019). Бұл зерттеу іргелі ғылым және экология мен материалтану саласындағы қолданбалы міндеттер үшін үлкен маңызға ие.

Іргелі маңыздылығынан бөлек, гумин қышқылдарын зерттеудің қолданбалы маңызы да бар, өйткені олардың тұнуы қышқылдарды қолдану арқылы ауыр металдар мен органикалық ластағыштарды су экожүйелерінен экологиялық қауіпсіз түрде жоюға арналған технологияларды жасау үшін пайдаланылуы мүмкін (Machado, et al., 2020). Сонымен қатар, гумин қышқылдары антиоксиданттық, бактерияға қарсы және хелат түзуші қасиеттерге ие бола отырып, медицина мен фармацевтикада қолданылуда, мұнда олардың ерігіштігін және белсенділігін

реттеу басты рөл атқарады (Khaled, et al., 2021). Дегенмен, қазіргі уақытта әртүрлі қышқылдардың гумин қышқылдарының құрылымына әсер етуі, әсіресе шынайы экологиялық ортаға еліктейтін жағдайларда, ашық мәселе болып отыр. ИҚ-спектроскопиясын талдау әдісі ретінде қолдану гумин қышқылдарының химиялық құрамындағы өзгерістерді ғана зерттеп қоймай, сонымен қатар олардың қышқылдармен өзара әрекеттесуінің табиғатын тереңірек түсінуге ықпал етеді (Proskurnin, et al., 2023; Maffia, et al., 2025). Осылайша, бұл зерттеу гумин қышқылдары туралы білімді кеңейтуге және оларды ғылым мен тәжірибенің әртүрлі салаларында пайдаланудың тиімді стратегияларын жасауға үлес қосады.

**Материалдар мен әдістер.** Бұл зерттеуде гуматтар Қарағанды облысындағы Майкөбен көмір бассейнінің Шөптікөл кен орнынан алынған көмір өндірісінің қалдықтарынан алынды. Бастапқы шикізат МШЛ-1 зертханалық диірменінде алдын ала ұсақталып және майдаланып, қажетті дисперстік деңгейге жеткізілді. Гуматтарды экстракциялау зертханалық жағдайда якорлы араластырғышпен жабдықталған реакторда стандартты әдістеме бойынша жүргізілді. Дайындалған үлгінің тиісті массасы  $250 \text{ см}^3$  көлеміндегі конустық колбаға салынып, оған  $100 \text{ см}^3$  сілтілік ерітінді қосылды. Қоспаны реагенттердің тиімді әрекеттесуі үшін механикалық шайқағышпен бір сағат бойы мұқият араластырды. Алынған суспензияны  $210 \text{ с}^{-1}$  жылдамдықта 15 минут бойы центрифугалағаннан кейін, үстіңгі ерітінді абайлап  $1000 \text{ см}^3$  көлеміндегі колбаға декантталды (1-сурет).



Сурет 1. Гумин қышқылын алудың зертханалық қондырғысы

Ерімеген қалдықты екі рет  $100 \text{ см}^3$  гидроксид ерітіндісімен жуған. Әрбір жуудан кейін материалды қайтадан дәл сол шарттарда центрифугалап, жуу ерітінділерін негізгі экстрактпен бір ыдысқа біріктірді. Содан кейін қалдықты бастапқы конустық колбаға қайта салып,  $100 \text{ см}^3$  гидроксид ерітіндісін қосып, гумин заттарын экстракциялауды күшейту үшін қоспаны қайнап тұрған су моншасында қыздырды. Қоспа бөлме температурасына дейін салқындағаннан

кейін, оны қайтадан 15 минут бойы центрифугалап, алынған ерітінді абайлап декантталып, бұрынғы экстракттарға қосылды. Қалдықты қайтадан екі рет 100 см<sup>3</sup> гидроксид ерітіндісімен жуудан өткізді, бұл ретте әр жуудан кейін центрифугалау және ерітінділерді жинау процедурасы қайталанды. Бұл көпсатылы процесс зерттелетін шикізаттан гуматтардың максималды алынуын және гумин заттарының жоғалтуын азайтуды қамтамасыз етті, бұл кейінгі талдау үшін сенімді деректер алу үшін маңызды болды.

Гумин қышқылдарын бөліп алу үшін В колбасындағы сұйықтықты 1000 см<sup>3</sup> көлемді өлшемді колбаға сүзіп, көлемін тазартылған сумен белгіге дейін жеткізді. Филтраттан 100 см<sup>3</sup> сұйықтық пипеткамен алынып, стаканға құйылды. Оған гумин қышқылдарын тұндыру үшін 60 см<sup>3</sup> қышқыл қосылып, мұқият араластырылды және тұнба түзілуі үшін қалдырылды. Алынған суспензия центрифугалау немесе сүзу арқылы тұнбаны ерітіндіден бөліп алу үшін өңделді. Гумин қышқылдарының тұнбасын пептизация басталғанға дейін, яғни әлсіз сары түстің пайда болуына дейін дистилденген сумен жуды (гель немесе коллоид түзілуі). Қосымша тұндыру үшін коллоидты ерітіндіге 5 см<sup>3</sup> тұз қышқылы қосылды. Гумин қышқылдарының жалпы тұнбасын алдын ала кептірілген және салмағы тұрақты күйге жеткізілген (90±5)°C температурада кептірілген күлсіз сүзгі арқылы сүзді. Тұнбасы бар сүзгі алдын ала өлшенген және кептірілген бюкске салынып, 90±5°C температурада 1 сағат кептірілді. Бюкс алдымен ауада 5 минут, содан кейін сусыздандырғышы бар эксикаторда салқындатылып, өлшенді. Қажет болған жағдайда кептіру, салқындату және өлшеу процедуралары екі реттік өлшеу арасындағы салмақ айырмашылығы 0,001 г-нан аспағанға дейін қайталанды. Бюкс мен сүзгінің массасын шегеру арқылы тұнбаның массасы анықталды.

Кептірілген сүзгі тұнбасымен бірге алдын ала 600±25°C температурада тұрақты массаға дейін қыздырылған тигельге ауыстырылды және 1-2 сағат ішінде осы температурада күлге айналдырылды. Тигель алдымен ауада 5 минут, содан кейін эксикаторда салқындатылып, өлшенді. Қажет болса, 15 минут ішінде сол температурада бақылау күйдіру, салқындату және өлшеу жүргізіліп, екі өлшеу арасындағы масса айырмашылығы 0,001 г-нан аспағанға дейін қайталанды. Гумин қышқылдарын тұндыру үшін тұз, күкірт, лимон, аскорбин және құмырсқа қышқылдары қолданылды, бұл олардың гуминді заттардың қасиеттері мен құрылымына әсерін зерттеуге мүмкіндік берді.

**Зерттеу нәтижелері және талқылау.** Гумин қышқылдары (ГК) – бұл топырақта, шымтезекте және су экожүйелерінде өсімдік қалдықтарының биохимиялық трансформациясы нәтижесінде түзілетін күрделі табиғи органикалық полимерлер. Олардың құрылымы карбоксил (-COOH), фенол (-ОН), альдегид (-CHO) және кетон (-C=O) сияқты әртүрлі функционалдық топтары бар торлы жүйені құрайды, бұл олардың химиялық белсенділігін анықтайды. Гумин қышқылдары жоғары молекулалық массамен және гетерогенділікпен сипатталады, олардың құрамында ароматты ядролар, алкил тізбектерімен байланысқан құрылымдар, сондай-ақ азот және күкірт қосылыстары болады. Олардың қасиеттері негізінен құрамына және полимеризация деңгейіне байланысты, бұл олардың шығу тегі мен түзілу жағдайларына қарай өзгереді (Silverstein, et al., 2014).

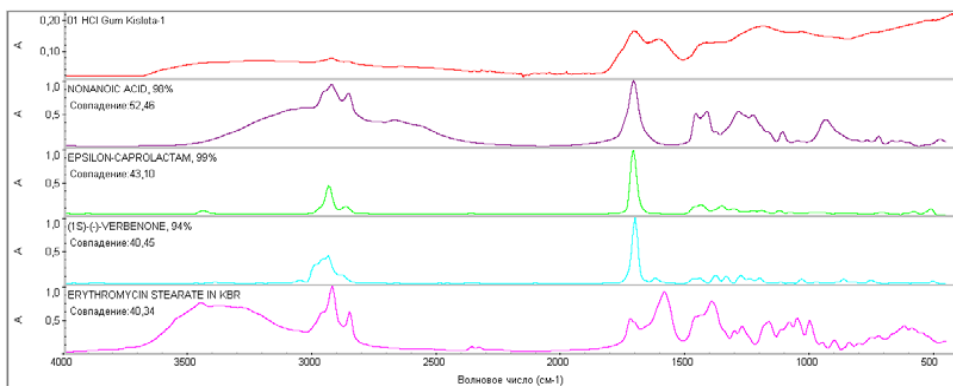


ГҚ металдармен және органикалық қосылыстармен кешендер түзетін ерекше хелатообразушы қабілетке ие, бұл оларды детоксикация және қоршаған ортаны тазарту процестерінде маңызды компонент етеді. Сонымен қатар, олар ылғалды, қоректік заттардың иондарын және органикалық қосылыстарды байланыстырып, ұстап тұру арқылы жоғары сорбциялық қабілеттілікке ие, бұл топырақтың құрылымы мен құнарлылығын жақсартуда маңызды рөл атқарады (Machado et al., 2020). Гумин қышқылдары биологиялық белсенділік танытады, өсімдіктердің өсуі мен дамуына әсер ете отырып, зат алмасу мен қоректік элементтердің сіңуін ынталандыратын реттеуші функцияларды орындайды. Олардың ерігіштік, қышқылдық және коллоидтық жүйелерге өздігінен жинақталу қабілетін қоса алғанда, физика-химиялық қасиеттері ауыл шаруашылығы, медицина, экология және материалтану сияқты салаларда көпфункционалды қосылыс ретінде кеңінен қолдануға мүмкіндік береді.

Гумин қышқылдарының тұнуы олардың ерігіштігінің сыртқы факторлардың, мысалы, ортаның қышқылдығы, қолданылатын тұндырғыштың түрі және реагенттердің концентрациясы әсерінен өзгеруімен байланысты күрделі химиялық әрекеттесу болып табылады. Гумин қышқылдарының тұндырылуы негізінен олардың молекулаларының зарядын бейтараптандыру арқылы жүзеге асады, бұл коагуляция мен тұнба түзілуіне әкеледі. Сілтілік ортада гумин қышқылдары диссоциацияланған күйде болады, мұнда карбоксил (-COOH) және фенол (-OH) топтары иондалған, бұл олардың жоғары ерігіштігін және коллоидтық жүйе түріндегі тұрақтылығын қамтамасыз етеді. Қосылған тұз, күкірт, лимон немесе құмырсқа қышқылдары рН деңгейін төмендетіп, функционалды топтардың протондалуына, теріс зарядтың бейтараптандырылуына және гумин қышқылы молекулалары арасындағы электростатикалық тебілудің азаюына әкеледі (Proskurnin et al., 2023). Осы процестердің нәтижесінде молекулалар бірігіп, тұнба түзіледі.

Сонымен қатар, қышқылдың түрі әрекеттесу сипатына әсер етеді, өйткені олардың әрқайсысының күші мен кешен түзуші қабілеті әртүрлі. Мысалы, күкірт қышқылы гумин қышқылдарының құрамындағы күкіртті топтармен тұрақты байланыстар түзе отырып, тұндыруға қосымша үлес қоса алады, ал лимон қышқылы металдар иондарымен әрекеттесіп, олардың гумин заттарымен коагуляциясын күшейте алады. Микроструктура деңгейінде тұндыру гумин қышқылы молекулаларының тығыздығы мен бағытының өзгеруімен қатар жүреді, бұл тұнбаның соңғы құрылымына әсер етеді. Бұл химиялық әрекеттесулер тұндыру тиімділігін ғана емес, сонымен қатар алынған тұнбалардың сорбциялық қабілеті, ыдырауға төзімділігі және басқа заттармен әрекеттесу сияқты қасиеттерін анықтайды (Li, et al., 2024). Тұндыру механизмдерін түсіну гумин қышқылдарын бөлудің және оларды әртүрлі технологиялық және экологиялық міндеттерде пайдаланудың процестерін оңтайландыруға мүмкіндік береді.

2-суретте гуматтарды тұз қышқылы арқылы тұндырудың ИК-спектрограммасы келтірілген.



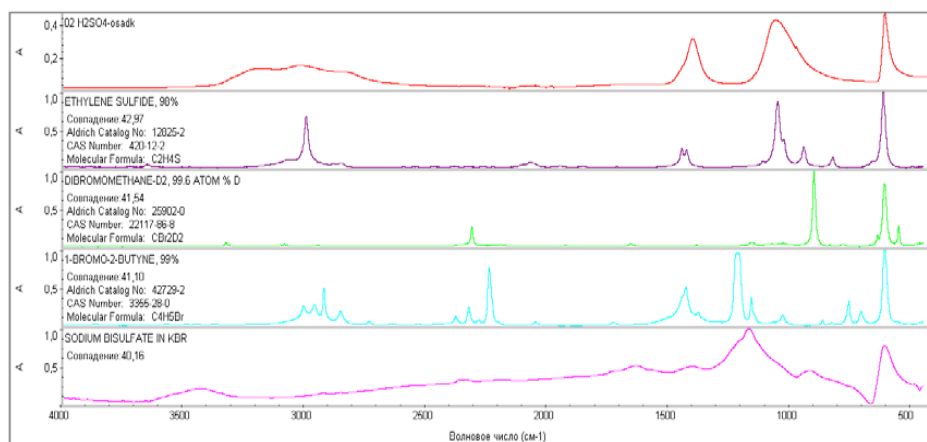
Сурет 2. Тұз қышқылы ерітіндісімен гумин қышқылын тұндырудың ИҚ-спектрограммасы және салыстырмалы талдауы

Тұз қышқылымен тұндырылған гумин қышқылының ИҚ-спектрограммасы гумин қышқылдарының құрамына кіретін функционалдық топтарға сәйкес келетін сипаттамалық сіңіру жолақтарын көрсетеді. 2926–2854  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы жолақ алкил тізбектеріне тән метил және метилен топтарындағы С-Н байланысының валенттік тербелістерін білдіреді. 3400  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы кең және қарқынды жолақ гидроксилді (-ОН) топтарының валенттік тербелістеріне жатады, бұл фенол және карбоксил топтарының, сондай-ақ адсорбцияланған судың болуымен байланысты. 1712  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы жолақ карбоксил және кетон топтарына тән С=О байланысының валенттік тербелістерін көрсетеді, бұл гумин қышқылдарының қышқылдық функционалдық топтарының бар екенін растайды. 1620–1640  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы сіңіру ароматты ядролардағы (С=С) тербелістермен немесе гумин қышқылымен әрекеттесетін судың деформациялық тербелістерімен байланысты. 1418–1450  $\text{cm}^{-1}$  және 1375  $\text{cm}^{-1}$  аймақтарындағы жолақтар метил топтарындағы С-Н байланысының деформациялық тербелістерін және, мүмкін, карбоксилаттардың (COO<sup>-</sup>) симметриялық тербелістерін көрсетеді. 1050–1080  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы жолақ спирттердегі, фенолдардағы немесе күрделі эфирлердегі С-О байланысының тербелістерін көрсетеді, бұл гумин қышқылдарына тән (Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 1, 2007; Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 2, 2007; Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 3, 2007; Georgia State Crime Lab Drug Library). Спектрде карбоксил, гидроксил, ароматты және алкил құрылымдары сияқты негізгі функционалдық топтардың бар екені көрсетілген, бұл гумин қышқылының күрделі құрамын және оның қышқылдармен реакцияларда химиялық белсенділігін растайды. Тұз қышқылының әсері спектрлік қарқындылықтың өзгеруі арқылы көрінеді, бұл гумин қышқылының құрылымдық өзгерістерін тұндыру кезінде көрсетуі мүмкін.

Спектрлерді салыстырмалы талдау гумин қышқылының индандион, эпсилон-капролактам, сондай-ақ эритромицин стеараты сияқты қосылыстарға сәйкестігін көрсетті, бұл тұндырудың қалдық қоспалар немесе жанама өнімдерінің болуы

мүмкін екенін көрсетеді. Стандарттар мен талданған үлгінің толық сәйкестігі гумин қышқылының күрделі құрамға ие екенін, оның құрамында алифаттық және ароматтық компоненттер, сондай-ақ қышқылдармен реакцияларда химиялық белсенділікке жауапты функционалдық топтардың бар екенін растауға мүмкіндік береді. Бұл спектрлік талдау гумин қышқылының құрылымдық гетерогенділігінің жоғары деңгейін және тұндырудың оның қасиеттеріне елеулі әсерін атап көрсетеді (Nieweś, et al., 2023).

Күкірт қышқылымен тұндырылған гумин қышқылының ИҚ-спектрограммасы (3-сурет) оның құрылымын құрайтын негізгі функционалдық топтарды анықтауға мүмкіндік беретін сипаттамалық сіңіру жолақтарын көрсетеді. 3106–3016  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы кең жолақ гидроксилді (-OH) топтарының валенттік тербелістеріне байланысты, бұл фенолдар мен спирттердің, сондай-ақ сутектік байланыстардың болуын көрсетеді. 2920–2850  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы жолақтар метил және метилен топтарының C-H валенттік тербелістеріне жатады, бұл құрылымда алифаттық тізбектердің бар екенін растайды (Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 3, 2007).

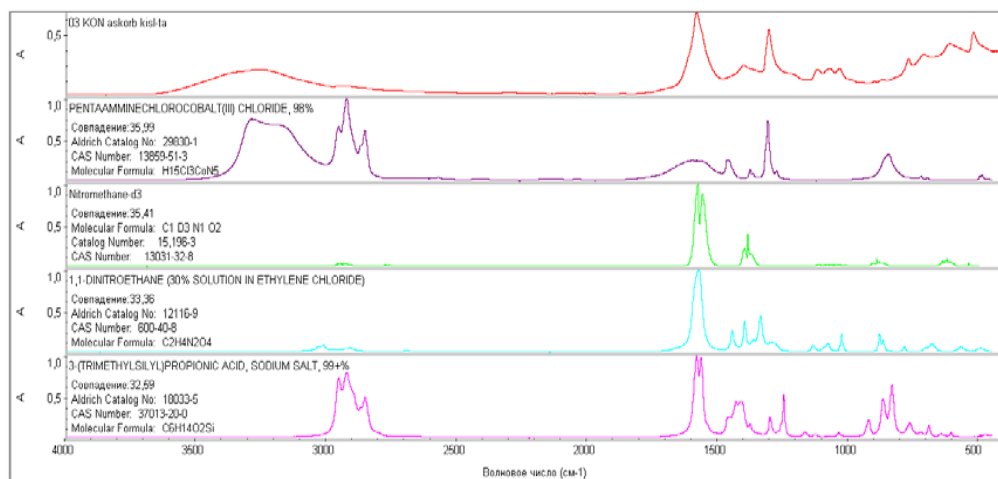


Сурет 3. Күкірт қышқылы ерітіндісімен гумин қышқылын тұндырудың ИҚ-спектрограммасы және салыстырмалы талдауы

1701  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы айқын жолақ карбон қышқылдары, кетондар немесе күрделі эфирлердегі C=O валенттік тербелістеріне сәйкес келеді, бұл карбоксил құрылымдарының болуын дәлелдейді. 1401  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы жолақ C-H-тың деформациялық тербелістерін және, мүмкін, ароматты құрылымдардың болуын көрсетеді. 1068–974  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы қарқынды жолақтар спирттерге, эфирлерге немесе фенол топтарына тән C-O байланыстарына жатады. Бұл жолақтар, сондай-ақ, күкірт қышқылымен тұндыру кезінде пайда болған сульфат топтарымен өзара әрекеттесуді көрсетуі мүмкін (Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 2, 2007; Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 3, 2007; Georgia State Crime Lab Drug Library).

Спектрді кітапханалық мәліметтермен салыстырмалы талдау гуминдік заттар мен күкірт қышқылының өзара әрекеттесуі нәтижесінде этиленоксид және дибромбутан сияқты қоспалардың немесе тұндырудың жанама өнімдерінің болуын көрсетеді. Сондай-ақ,  $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$  аймағындағы өзгерістер сульфат қалдықтарының болуын растайды, бұл мұндай қосылыстар үшін тән (Liu et al., 2023). Спектр гумин қышқылының құрылымдық гетерогенділігінің жоғары деңгейін және күкірт қышқылымен тұндыру процесінің оның сорбциялық және химиялық қасиеттеріне елеулі әсерін көрсетеді.

4-сурет аскорбин қышқылымен тұндырылған гумин қышқылының ИҚ-спектрограммасы гумин қышқылының құрылымдық ерекшеліктерін және аскорбин қышқылының оның құрылымына әсерін көрсететін негізгі сіңіру жолақтарын демонстрациялайды.  $3269\text{ см}^{-1}$  аймағындағы кең жолақ гидроксилді (-OH) топтарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді, бұл спирттер мен фенолды қосылыстардың, сондай-ақ сутектік байланыстардың болуымен байланысты.  $2920\text{--}2850\text{ см}^{-1}$  аймағы метил және метилен топтарындағы C-H валенттік тербелістерімен сипатталады, бұл алифаттық компоненттердің бар екенін көрсетеді (Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 2, 2007).



Сурет 4. Аскорбин қышқылы ерітіндісімен гумин қышқылын тұндырудың ИҚ-спектрограммасы және салыстырмалы талдауы

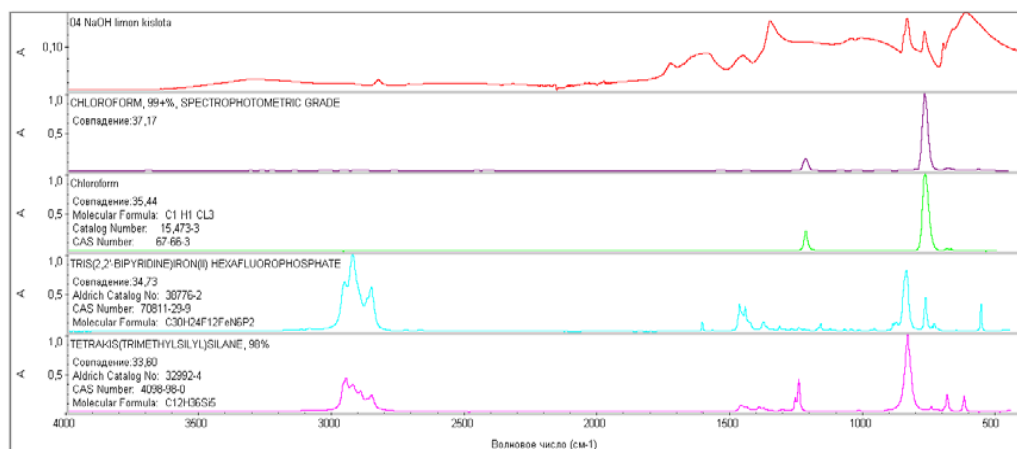
$1639\text{ см}^{-1}$  аймағындағы қарқынды жолақ карбоксиль топтары немесе кетондарға тән C=O валенттік тербелістеріне жатады және гумин қышқылының негізгі қышқылдық қасиетін көрсетеді.  $1404\text{ см}^{-1}$  аймағындағы жолақ C-H деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді және карбоксилаттарға тән COO<sup>-</sup> тербелістерімен байланысты болуы мүмкін.  $1074\text{--}1035\text{ см}^{-1}$  аймағындағы жолақтар фенолды және спиртті топтардағы C-O тербелістеріне жатады, бұл гумин қышқылының күрделі құрылымын растайды (Georgia State Crime Lab Drug Library; Nieweś et al., 2023).

Тұндыру процесінде аскорбин қышқылының болуы  $700\text{--}600\text{ см}^{-1}$  аймағындағы қосымша жолақтармен байланысты болуы мүмкін, бұл гумин қышқылының аскорбин қышқылының тотығу өнімдерімен әрекеттесуін көрсетуі мүмкін. Бұл өзара әрекеттесу гумин қышқылының құрылымдық өзгерістеріне және оның сорбциялық қабілеті мен химиялық белсенділігі сияқты қасиеттеріне ықпал етуі мүмкін. Осылайша, спектр гумин қышқылының жоғары гетерогендігін және аскорбин қышқылының оның құрылымы мен функционалдылығына айтарлықтай әсерін көрсетеді.

Күкірт және тұз қышқылдарын тұндырғыш ретінде қолданғанда гумин қышқылының құрылымындағы айырмашылықтар олардың химиялық қасиеттерінің әртүрлілігімен байланысты, бұл гумин қышқылдарының функционалдық топтарымен әртүрлі әрекеттесу механизмдеріне әкеледі. Тұз қышқылы (HCl) күшті протон доноры ретінде әрекет етіп, карбоксил (-COOH) және фенол (-OH) топтарының протондануына ықпал етеді. Бұл олардың ерігіштігінің төмендеуіне және гумин қышқылы молекулаларының агрегаттануына әкеледі. Бұл жағдайда спектр гумин қышқылының бастапқы құрылымына тән карбонил (C=O) және гидроксил (-OH) топтарының негізгі сіңіру жолақтарын сақтайды. HCl-дың ароматты құрылымдарға әсері минималды, себебі бұл қышқыл тотығу қасиеттерін көрсетпейді. Күкірт қышқылы (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), күшті протондандырудан басқа, сульфат қалдықтары (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) арқылы гумин қышқылының функционалдық топтарымен тұрақты байланыстар түзе алады. Бұл C-O-S байланыстарына байланысты  $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$  аймағындағы жаңа сіңіру жолақтарының пайда болуына әкеледі (Liu, et al., 2023). Сонымен қатар, күкірт қышқылы тотығу қасиеттеріне ие, бұл ароматты құрылымдардың ішінара бұзылуына және олардың модификациясына әкелуі мүмкін. Тұз қышқылымен тұндырылған жағдайда гумин қышқылының құрылымы көбірек ароматты ядроларды (C=C) сақтайды, бұл  $1600\text{--}1620\text{ см}^{-1}$  аймағындағы жолақтардың болуымен расталады. Бұл HCl-дың ароматты құрылымдарды бұзбайтынымен байланысты. Күкірт қышқылы ароматты ядроларды ішінара тотықтыра алады, бұл олардың модификациясына әкеледі. Бұл  $1600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  аймағындағы сіңіру жолақтарының қарқындылығының өзгеруімен және тотығу өнімдеріне байланысты қосымша жолақтардың пайда болуымен көрінеді. HCl көмегімен тұндырылған гумин қышқылдары ароматты құрылымды және функционалдық топтарды сақтау арқылы бастапқы сорбциялық орталықтарды көбірек сақтайды (Abdel Maksoud, 2023). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> қолданғанда сульфаттық топтардың пайда болуы және функционалдық топтардың бір бөлігінің бұзылуы гумин қышқылының сорбциялық қабілетінің өзгеруіне әкеледі, бұл кейде оң әсер етуі мүмкін (белсенді орталықтардың санының артуы), ал кейде теріс әсер етуі мүмкін (сорбциялық учаскелердің жоғалуы). HCl негізінен гумин қышқылы молекулаларының зарядын бейтараптандыру арқылы коагуляцияны тудырады, бұл агрегаттануға әкеледі. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> молекулалар арасындағы сульфаттық көпірлерді енгізу арқылы молекулааралық өзара әрекеттесуді күшейтеді (Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 2, 2007).

Лимон қышқылымен тұндырылған гумин қышқылының ИҚ-спектрограммасы

оның құрылымдық ерекшеліктерін және лимон қышқылының химиялық құрылымына әсері 5-суретте көрсетілген. 3294–2929  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы кең жолақтар гидроксилді (-OH) топтарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді, бұл фенолдардың, спирттердің және сутектік байланыстардың болуымен байланысты. 1722  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы жолақ карбонил (C=O) топтарына тән, бұл карбоксилді қышқылдар мен күрделі эфирлерге тән қасиеттерді көрсетеді және қышқылдық функционалдық топтардың сақталғанын растайды. 1619–1454  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы жолақтар ароматты жүйелердегі C=C-деформациялық тербелістеріне байланысты, бұл гумин қышқылының ароматты құрылымын растайды (Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 1, 2007; Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 2, 2007; Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 3, 2007; Georgia State Crime Lab Drug Library).



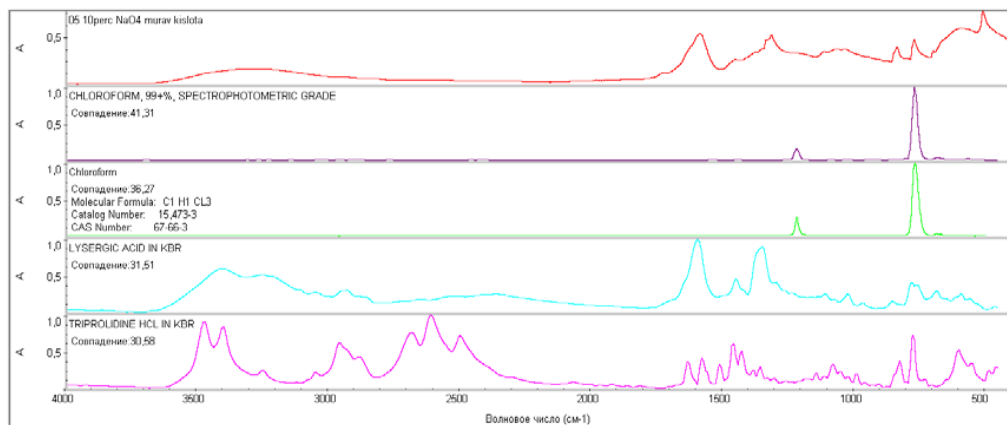
Сурет 5. Лимон қышқылы ерітіндісімен гумин қышқылын тұндырудың ИҚ-спектрограммасы және салыстырмалы талдауы

1045–1011  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы жолақтар фенолдар, спирттер және эфирлерге тән C-O тербелістерін көрсетеді, бұл гумин қышқылының күрделі құрамын қосымша дәлелдейді. Лимон қышқылының тұндыру процесіне қатысуы гумин қышқылының функционалдық топтарымен, мысалы, карбоксил және гидроксил топтарымен өзара әрекеттесумен байланысты 771–650  $\text{cm}^{-1}$  аймағындағы қосымша жолақтардың пайда болуына әсер етуі мүмкін (Nieweś, 2023).

Кітапханалық деректермен салыстырмалы талдау гумин қышқылының хлороформ және гексафторфосфат сияқты қосылыстармен сәйкестігін анықтады, бұл өзара әрекеттесудің жанама өнімдерінің немесе қалдық қоспалардың болуы мүмкін екенін көрсетеді. Бұл деректер лимон қышқылының тек тұндырғыш рөлін ғана емес, сонымен қатар гумин қышқылының химиялық құрылымын өзгертетін реагент рөлін атқаратынын көрсетеді, бірақ сонымен бірге оның негізгі функционалдық топтарын сақтайды. Осылайша, спектр гумин қышқылының жоғары химиялық белсенділігін, құрылымдық гетерогендігін және лимон

қышқылының оның сорбциялық және химиялық қасиеттеріне елеулі әсерін көрсетеді.

Құмырсқа қышқылымен тұндырылған гумин қышқылының ИҚ-спектрограммасы (6-сурет) оның құрылымдық ерекшеліктерін және құмырсқа қышқылының функционалдық топтарға әсерін көрсетеді.



Сурет 6. Құмырсқа қышқылы ерітіндісімен гумин қышқылын тұндырудың ИҚ-спектрограммасы және салыстырмалы талдауы

$3301\text{ см}^{-1}$  аймағындағы кең жолақ гидроксилді (-OH) топтарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді, бұл фенолды қосылыстармен, спирттермен және күшті сутектік байланыстармен байланысты.  $1657\text{ см}^{-1}$  аймағындағы жолақ карбонил (C=O) топтарының валенттік тербелістеріне жатады, бұл карбон қышқылдары мен кетондарға тән және карбоксил құрылымдарының бар екенін растайды.  $1422\text{ см}^{-1}$  аймағындағы жолақ ароматты жүйелердегі C-H-тың деформациялық тербелістерін және, мүмкін, карбоксилаттарға тән  $\text{COO}^-$  тербелістерін көрсетеді (Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 1, 2007).

$1072\text{--}1038\text{ см}^{-1}$  аймағындағы жолақтар спирттерде, фенолдарда және күрделі эфирлерде кездесетін C-O тербелістерін сипаттайды, бұл гумин қышқылының құрылымының күрделілігін көрсетеді. Қосымша түрде,  $771\text{--}650\text{ см}^{-1}$  аймағындағы жолақтар құмырсқа қышқылының гумин қышқылының карбоксил және ароматты құрылымдарымен өзара әрекеттесуімен байланысты болуы мүмкін, бұл олардың модификациясына әкеледі (Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 2, 2007).

Спектрдің кітапханалық деректермен салыстырмалы талдауы хлороформ және қышқылдардың туындылары сияқты қосылыстармен сәйкестікті көрсетті, бұл реакцияның жанама өнімдерінің немесе қалдық қоспалардың болуы мүмкін екенін көрсетеді. Құмырсқа қышқылы күшті протон доноры бола отырып, карбоксил және фенол топтарының протондануын тудырады, бұл гумин қышқылының агрегаттануына және оның сорбциялық қасиеттерінің өзгеруіне әкеледі. Осылайша, спектр гумин қышқылының жоғары гетерогендігін және құмырсқа

қышқылының оның химиялық белсенділігі мен функционалдық сипаттамаларына әсерін көрсетеді.

**Қорытынды.** Әртүрлі қышқылдармен тұндырылған гумин қышқылдарының ИҚ-спектрограммаларын талдау әрбір қышқылдың гумин қышқылдарының құрылымы мен функционалдық топтарына ерекше әсер ететінін, олардың қасиеттері мен мінез-құлқын анықтайтынын көрсетті. Тұз қышқылы гумин қышқылдарының бастапқы құрылымын минималды өзгерістермен сақтай отырып, негізінен карбоксил және фенол топтарына әсер етеді, бұл жұмсақ тұндыруды және сорбциялық орталықтардың сақталуын қамтамасыз етеді. Күкірт қышқылы, керісінше, оның тотығу қасиеттері мен сульфат байланыстарының түзілуі есебінен елеулі өзгерістер тудырады, бұл ароматты құрылымдардың бір бөлігінің бұзылуына және молекулалардың полярлығының артуына әкеледі. Аскорбин және лимон қышқылдары гумин қышқылдарының негізгі функционалдық топтарын сақтай отырып, құрылымын тек аздап өзгертеді, бұл олардың гумин қышқылдарының табиғи қасиеттерін сақтау үшін қолайлы екенін көрсетеді. Құмырсқа қышқылы күшті протон доноры бола отырып, карбоксил және фенол топтарымен белсенді әрекеттеседі, бұл молекулалардың күшті агрегаттануына және тығыз тұнбалардың түзілуіне әкеледі. Осылайша, қышқылдардың әсеріндегі айырмашылықтар олардың химиялық қасиеттерімен анықталады, ал гумин қышқылдарын тұндыру үшін қышқылды таңдау зерттеу немесе практикалық қолдану мақсаттарына, мысалы, сорбциялық белсенділікке, полярлыққа немесе тұнбалардың химиялық тұрақтылығына байланысты болуы керек.

#### References

- Abdel Maksoud, M.I.A., Murad G.A., Zaher W.F., et al. (2023). Adsorption and separation of Cs(I) and Ba(II) from aqueous solution using zinc ferrite-humic acid nanocomposite. *Scientific Reports*, 13, 5856. (in English)
- Maffia A., Oliva M., Marra F., Mallamaci C., Nardi S., & Muscolo A. (2025). Humic substances: Bridging ecology and agriculture for a greener future. *Agronomy*, 15, 410. (in English)
- Machado W., Franchini J.C., Guimarães M. de F., & Filho, J.T. (2020). Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil. *Heliyon*, 6(6), e04078. (in English)
- Khaled A., et al. (2021). Humic substances as bioactive agents in medical applications. *International Journal of Molecular Sciences*. (in English)
- Liu C., Ma S., Wang X., et al. (2023). Biodegradation of organic compounds in the coal gangue by *Bacillus* sp. into humic acid. *Biodegradation*, 34, 125–138. (in English)
- Nieweś D., Biegun M., Huculak-Mączka M., et al. (2023). Extraction of humic acid from peat and lignite and the thermal behavior of their mixtures with ammonium nitrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148(10), 13175–13188. (in English)
- Proskurnin M.A., Volkov D.S., & Rogova O.B. (2023). Temperature dependences of IR spectral bands of humic substances of silicate-based soils. *Agronomy*, 13, 1740. (in English)
- Yang X. (2024). Solubility characteristics of soil humic substances as a function of pH. *EGUsphere*. (in English)
- Cheng G., Niu Z., Zhan C., Zhang X., & Li X. (2019). Extraction of humic acid from lignite by KOH-hydrothermal method. *Applied Sciences*, 9, 1356. (in English)
- Silverstein R.M., Webster F.X., & Kiemle D.J. (2014). *Spectrometric identification of organic compounds* (8th ed.). Wiley. (in English)
- Li L., Ma M., Lu Y., Wang Y., & Sun S. (2024). Spectroscopic analysis of the effects of alkaline extractants on humic acids isolated from herbaceous peat. *Spectroscopy*, 39(3), 20–25. (in English)



Reddy S.B., Nagaraja M.S., Kadalli G.G., & Champa B.V. (2018). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of soil humic and fulvic acids extracted from paddy land use system. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 7(5), 834–837. (in English)

Thermo Fisher Scientific Inc. (2007). *Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 1*. Retrieved from <http://www.ftirsearch.com/Features/Libraries/PDFs/Aldrich%20Edition%202%20FT-IR%20Condensed%20Phase%20Library%20Part%201.pdf>. (in English)

Thermo Fisher Scientific Inc. (2007). *Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 2*. Retrieved from <http://www.ftirsearch.com/Features/Libraries/PDFs/Aldrich%20Edition%202%20FT-IR%20Condensed%20Phase%20Library%20Part%202.pdf>. (in English)

Thermo Fisher Scientific Inc. (2007). *Aldrich Edition 2 FT-IR Condensed Phase Library Part 3*. Retrieved from <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/834-007501>. (in English)

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 94–103

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.269>

UDC: 541.18

**N.B. Kassenova<sup>1\*</sup>, R. Sh. Erkassov<sup>2</sup>, N.N. Nurmukhanbetova<sup>1</sup>,  
S.K. Makhanova<sup>1</sup>, G.K. Bekishova<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Kokshetau University named after Sh. Ualikhanov, Kokshetau, Kazakhstan;

<sup>2</sup> Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana, Kazakhstan.

E-mail: nazira09\_83@mail.ru

## **THE INVESTIGATION OF SPIN-CROSSOVER IN TETRANUCLEAR IRON (II) COMPLEXES BY MAGNETIC MEASUREMENTS**

**Kassenova Nazira Bazarbayevna** – PhD, assistant professor of the Department of Chemistry and Biotechnology, NJSC «Kokshetau University named after Sh.Ualikhanov», Kokshetau, Kazakhstan, E-mail: nazira09\_83@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0570-1784>;

**Erkassov Rakhmetulla Sharapidenovich** – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, E-mail: erkass@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-51488147>;

**Nurmukhanbetova Nurgul Nurkenkyzy** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Biotechnology, Head of the Department of Chemistry and Biotechnology of NJSC «Kokshetau University named after Sh.Ualikhanov», Kokshetau, Kazakhstan, E-mail: nn\_nurgul@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0595-3535>;

**Makhanova Saule Kordabayevna** – PhD, Associate Professor of the Department of Chemistry and Biotechnology, NJSC «Kokshetau University named after Sh.Ualikhanov», Kokshetau, Kazakhstan, E-mail: saulemach@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9084-348X>;

**Bekishova Gulden Kairbekovna** – Master of Agronomy, Senior Lecturer, Department of Agriculture and Bioresources, NJSC «Kokshetau University named after Sh.Ualikhanov», Kokshetau, Kazakhstan, E-mail: gulden-kaz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4387-5483>.

**Abstract.** The synthesis of iron (II) tetrahedral complexes was carried out under carefully controlled conditions, using precisely selected chemical reagents and specific reaction parameters. After completing the synthesis, the structural integrity of the complexes was confirmed through elemental analysis, which verified the presence of the main elements in the crystals, ensuring the accuracy of the synthesis and confirming the desired composition of the obtained compounds.

Following the synthesis, a series of magnetic measurements was performed on the monocrystalline samples to study their magnetic properties in detail. These measurements were particularly focused on investigating the spin crossover behavior, which is an important phenomenon that occurs in iron (II) complexes. This transition between low-spin and high-spin states under varying external conditions, such as temperature, plays

a key role in defining the magnetic properties of the compounds. The development of a detailed methodology for optimizing the synthesis conditions was a crucial part of the research. It allowed for the production of complexes with high purity and yield, ensuring reliable and reproducible results in subsequent measurements and studies.

Moreover, the impact of temperature changes on the spin crossover process was thoroughly investigated. The findings demonstrated that temperature significantly influences the spin states of the complexes, which is critical for practical applications. These results could have implications for the design of new materials with tunable magnetic properties, particularly in fields such as molecular electronics and spintronic devices.

**Keywords:** iron (II) complexes, magnetic measurements, spin -crossover.

**Н.Б. Касенова<sup>1</sup>, Р.Ш. Еркасов<sup>2</sup>, Н.Н. Нурмуханбетова<sup>1</sup>, С.К. Маханова<sup>1</sup>,  
Г.К. Бекишова<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан;

<sup>2</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.

E-mail: nazira09\_83@mail.ru

## **МАГНИТТІК ӨЛШЕУЛЕР ӘДІСІМЕН ТЕМІРДІҢ (II) ТӨРТЯДРОЛЫ КЕШЕНДЕРІНДЕ СПИН-КРОССОВЕРДІ ЗЕРТТЕУ**

**Касенова Назира Базарбаевна** – Ph.D, «Химия және биотехнология» кафедрасының ассистент профессоры, «Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті» КеАҚ, Көкшетау, Қазақстан, E-mail: nazira09\_83@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0570-1784>;

**Еркасов Рахметулла Шарапиденович** – химия ғылымдарының докторы, Химия кафедрасының профессоры, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан, E-mail: erkass@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-51488147>;

**Нурмуханбетова Нургуль Нуркенқызы** – химия ғылымдарының кандидаты, «Химия және биотехнология» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Химия және биотехнология кафедрасының меңгерушісі, «Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті» КеАҚ, Көкшетау, Қазақстан, E-mail: nn\_nurgul@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0595-3535>;

**Маханова Сауле Кордабаевна** – Ph.D, «Химия және биотехнология» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, «Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті» КеАҚ, Көкшетау, Қазақстан, E-mail: saulemach@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9084-348X>;

**Бекишова Гульден Каирбековна** – агрономия магистрі, «Ауылшаруашылығы мен биоресурстар» кафедрасының сеньор лекторы, «Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті» КеАҚ, Көкшетау, Қазақстан, E-mail: gulden-kaz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4387-5483>.

**Аннотация.** Мақалада магниттік өлшеулер әдісі арқылы зерттелген темір (II) негізіндегі төртядролы кешендердің монокристалдарын алу нәтижелері ұсынылды. Кешендердің құрамындағы негізгі элементтерді анықтау үшін элементтік талдау жүргізіліп, олардың синтез сапасы расталды. Синтез процесі үшін арнайы әдістеме әзірленіп, темірдің (II) төртядролы кешендерін алу барысында қолданылатын оптималды шарттар анықталды, бұл кешендердің кристалл сапасын жақсартуға және олардың физикалық-химиялық қасиеттерін бақылауға мүмкіндік берді.

Зерттеу барысында ерекше назар кешендердің температуралық өзгерістерге

катысты қасиеттеріне аударылды, атап айтқанда, спин-кроссоверлік ауысулардың температураға тәуелділігі зерттелді. Температураның артуы немесе кемуі кешендердің спин-кроссоверіне елеулі әсер ететіні анықталды, бұл олардың магниттік қасиеттеріне әсер етеді. Бұл құбылыстардың зерттелуі кешендердің құрылымдық және электрондық ерекшеліктерін тереңірек түсінуге мүмкіндік берді, сондай-ақ олардың болашақта магниттік материалдар мен спинтроника салаларында практикалық қолдану мүмкіндіктерін зерттеуге негіз болады.

Аталған нәтижелер темірдің (II) төртядролы кешендерінің құрылымдық, магниттік және термодинамикалық қасиеттерін кеңінен зерттеуге жол ашып, олардың функционалдық мүмкіндіктерін қолдану перспективаларын көрсетеді.

**Түйін сөздер:** темір (II) кешендері, магниттік өлшеулер, спин-кроссовер.

**Н.Б. Касенова<sup>1\*</sup>, Р.Ш. Еркасов<sup>2</sup>, Н.Н. Нурмуханбетова<sup>1</sup>, С.К. Маханова<sup>1</sup>,  
Г.К. Бекишова<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Кокшетауский университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан;

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан.

E-mail: nazira09\_83@mail.ru

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В ТЕТРАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА (II) МЕТОДОМ МАГНИТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ**

**Касенова Назира Базарбаевна** – PhD, ассистент-профессор кафедры Химии и биотехнологии, НАО «Кокшетауский университет им. Ш.Уалиханова», Кокшетау, Казахстан, E-mail: nazira09\_83@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0570-1784>;

**Еркасов Рахметулла Шарапиденович** – доктор химических наук, профессор кафедры химии, Евразийский национальный университет Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, E-mail: erkass@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-51488147>;

**Нурмуханбетова Нургуль Нуркенқызы** – кандидат химических наук, ассоциированный профессор кафедры Химии и биотехнологии, заведующая кафедрой химии и биотехнологии НАО «Кокшетауский университет им. Уалиханова», Кокшетау, Казахстан, E-mail: nn\_nurgul@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0595-3535>;

**Маханова Сауле Кордабаевна** – PhD, ассоциированный профессор кафедры химии и биотехнологии, НАО «Кокшетауский университет им. Уалиханова», Кокшетау, Казахстан, E-mail: saulemach@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9084-348X>;

**Бекишова Гульден Каирбековна** – магистр агрономии, сеньор лектор кафедры «Сельского хозяйства и биоресурсов», НАО «Кокшетауский университет им. Уалиханова», Кокшетау, Казахстан, E-mail: gulden-kaz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4387-5483>.

**Аннотация.** Представлены результаты синтеза тетраядерных комплексов железа (II), проведенного с использованием тщательно подобранных химических реагентов и специфических условий реакции, что обеспечило высокое качество получаемых продуктов. После завершения синтеза была проведена серия магнитных измерений на монокристаллах, что позволило детально исследовать их магнитные свойства. Особое внимание было уделено спин-кроссоверу — важному феномену, который характеризует переход между низкоспиновыми и высокоспиновыми состояниями в зависимости от внешних факторов, таких как

температура. Этот переход является ключевым аспектом в понимании магнитных характеристик исследуемых соединений.

Для подтверждения состава синтезированных комплексов был проведён элементный анализ, который подтвердил наличие всех основных элементов и правильность синтеза. Это дало возможность удостовериться в соответствии полученных соединений ожидаемым структурам и обеспечить высокую достоверность полученных результатов. Одной из значительных частей работы стала разработка методики синтеза, которая включала оптимизацию условий для получения тетраядерных комплексов железа (II). Благодаря этому была достигнута высокая степень чистоты и эффективность процесса, что обеспечило воспроизводимость результатов.

Дополнительно было исследовано влияние температуры на процесс спин-кроссовера, что позволило выявить значительное воздействие температурных изменений на спиновые состояния. Это имеет большое значение для разработки новых материалов с регулируемыми магнитными свойствами, что может найти применение в передовых технологиях, таких как спинтроника и молекулярная электроника.

**Ключевые слова:** комплексы железа (II), магнитные измерения, спин-кроссовер.

**Introduction.** Spin crossover (SCO) is a magnetic property of molecular and extended solids that can be observed for some compounds of  $d^4$ - $d^7$  transition metal ions. These ions can adopt electron configurations with different numbers of unpaired electrons; hence their compounds can undergo SCO between a low spin (LS) and a high spin (HS) state under external stimuli such as a change in temperature or pressure or photoexcitation. Cooperativity may lead to bistability in SCO materials, which is especially appealing for applications in information storage. The quest for materials useful for such applications explains the extensive research carried out on SCO complexes over the last half a century. These research efforts have been dominated by studies of Fe (II) complexes, which account for ~90% of known SCO compounds (Cambi, et al., 1931).

It was only in the early 1960s, about three decades after Cambi's discovery of the first spin state interconversion in iron (III) complexes, that the SCO phenomenon was reported to occur also in iron (II) compounds. The first SCO compounds of iron (II) described in the literature are  $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$  (phen = 1,10-phenanthroline; X = NCS, NCS<sub>e</sub>), frequently called the "classical" iron (II) SCO complexes. Extensive research activities began thereafter in this area, particularly favored by the discovery of the Mössbauer effect (recoilless nuclear resonance absorption) by Rudolf L. Mössbauer at nearly the same time. This nuclear resonance effect formed the basis for the development of a new spectroscopic technique, Mössbauer spectroscopy, for the detection of hyperfine interactions, which turned out to be extremely powerful for the characterization of iron-containing substances (Gütlich, et al., 2012; Gütlich, et al., 2013).

SCO occurs mainly for six-coordinate iron (II) compounds involving the change of electron configuration  $t_{2g}^6 e_g^0 (^1A_{1g}, \text{LS}) \leftrightarrow t_{2g}^4 e_g^2 (^5T_{2g}, \text{HS})$ . Many review articles describing the preparation, structure, chemical, and physical properties of SCO systems of iron (II) have appeared in the literature. Most iron (II) SCO systems possess an  $[\text{FeN}_6]$  coordination center (Halcrow, et al., 2013; Nihei, et al., 2008; Li, et al., 2011).

For many years, scientists have been intrigued by the magnetic characteristics of many substances and materials. It became evident at the start of the 20th century that these characteristics are the result of coordinated actions at the atomic and molecular levels. The origin of magnetism and the nature of the chemical bond become intrinsically intertwined with the advancement of quantum mechanics. It became clear that the item under study's magnetic properties depended on the fine structure's crystal chemistry peculiarities in the vicinity of atoms with unpaired electrons. This indicates that before X-ray diffraction analysis became popularity among researchers, the study of magnetic characteristics developed into a potent method for learning about the structure of inorganic substances. Scientists and chemists worked together to create magnetochemistry, a unique area of inorganic and coordination chemistry that has produced a wealth of information on the connection between an object's structure and magnetic characteristics (Weber, et al., 2010; Hilfiger et al., 2010).

Molecular magnetism is a new frontier in magnetochemical research that emerged from the utilization of magneto-structural correlations mainly for analytical reasons to the potential to create materials with specified magnetic characteristics. Significant progress has been made in this area during the last few decades. Molecular organic ferromagnets emerged, spin-crossover phenomenon was discovered, and investigations into spintronics and molecular electronics objects were conducted (Oshio, et al., 2000; Oshio, et al., 2003).

In the field of molecular bistability, spin-crossover (SCO) has been the subject of much investigation since it was first discovered in 1930 (Anderegg, et al., 1967). This phenomenon is a changeover between two electronic structures with different spin states. Ninety percent of known spin-crossover materials are iron (II) complexes. Complexes comprising  $d^4$ - $d^7$  transition metal ions now show differences between low-spin (LS) and high-spin (HS) electronic configurations (Tyeklar, et al., 1993). In these complexes, donor ligands containing nitrogen are commonly included in the coordination environment around the iron (II) ion, creating an intermediate ligand field that is favorable for spin-crossover processes. Variations in pressure, temperature, or photoexcitation can all cause spin transitions (Shatruk, et al., 2007).

Since the spin transition entails a change in the number of unpaired electrons—which is particularly noticeable in the case of iron (II) with its four unpaired electrons, where the low-spin (LS) state displays diamagnetism and the high-spin (HS) state displays paramagnetism - the main technique for describing spin-crossover (SCO) compounds is always to measure the magnetic susceptibility as a function of temperature, or  $\chi(T)$ .

In the liquid state, for example, the Evans NMR approach is frequently used; in the solid state, superconducting quantum interference sensors (SQUID, Superconducting

Quantum Interference Device) or the Faraday method are usually used. Palacio and associates offer a thorough synopsis of the techniques utilized in magnetochemistry (Hilfiger, et al., 2010).

The technique depends on determining the proportionate relationship between the sample's susceptibility and the fraction of the material in the high-spin state in order to generate the spin-transition curve. But it's important to understand that whereas the spin transfer is a property unique to individual molecules, magnetism applies to the entire bulk material. The presence of a spin transition cannot be established only by a change in magnetism (Berlinguette, et al., 2005). The complexes  $\{[\text{Fe}(\text{tpma})(\mu\text{-CN})]_4\}\text{X}_4$  are the focus of the study, where  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$  (1a),  $\text{BF}_4^-$  (1b); tpma = tris(2-pyridylmethyl)-amine. The  $\{\text{Fe}(\text{tpma})\}^{2+}$  building block was reacted with  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{CN}$  to create these complexes (Figure 1).

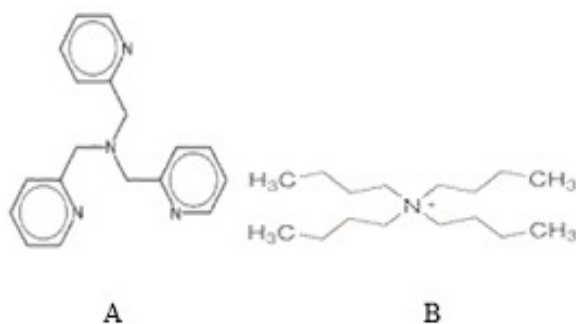


Figure 1. Ligands: A - Tris - (2-pyridylmethyl)amine (tpma); B - Tetrabutylammonium cyanide

The effective basis for inducing spin-crossover (SCO) in iron (II) complexes is provided by this combination of ligands. The spin-crossover transition in the studied complexes was the main focus of the investigation.

**Materials and methods.** The reactions were carried out using Schlenk's standard procedures in an inert nitrogen environment. Every reagent was purchased from Aldrich and used exactly as it was intended.

The synthesis of the complex  $\{[\text{Fe}(\text{tpma})(\mu\text{-CN})]_4\}(\text{ClO}_4)_4$  (1a) was carried out as follows: Four milliliters of methanol (MeOH) were used to dissolve a mixture of  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.168 g, 0.46 mmol) and tpma (0.134 g, 0.46 mmol). The resulting transparent yellow solution was added to a solution of  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{CN}$  (0.124 g, 0.46 mmol) in 4 ml MeOH gradually while stirring. The solution quickly took on a rich crimson hue and began to precipitate orange material. The mixture was kept undisturbed for 30 minutes after the reagent addition was finished, after stirring it for 20 minutes. After filtering and vacuum-drying the orange precipitate, 0.118 g of the compound—or a 55% yield—were obtained.

Elemental analysis: calculated for  $\text{Fe}_4\text{Cl}_4\text{O}_{18}\text{N}_{20}\text{C}_{76}\text{H}_{76}$  (1a·2H<sub>2</sub>O), %: C- 47.48 (47.44); H - 3.98 (4.13); N - 14.57 (14.28).

$\{[\text{Fe}(\text{tpma})(\mu\text{-CN})]_4\}(\text{BF}_4)_4$  (1b): The synthesis of complex 1b adhered to the procedure outlined for 1a, utilizing  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.206 g, 0.610 mmol), tpma (0.177

g, 0.610 mmol), and (Bu<sub>4</sub>N)CN (0.164 g, 0.610 mmol) as reagents. The resulting compound yield was 0.144 g (51%).

Elemental analysis produced the subsequent values for Fe<sub>4</sub>F<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>20</sub>C<sub>76</sub>B<sub>4</sub>H<sub>82</sub> (1b·5H<sub>2</sub>O), %: C - 47.39 (calculated 47.45); H - 4.29 (calculated 4.13); N - 14.54 (calculated 14.50).

### Magnetic Measurements.

A Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)-equipped Quantum Design magnetometer (MPMS-XL) was employed to measure the magnetic susceptibility of polycrystalline materials, focusing on a series of tetranuclear iron (II) complexes. The susceptibility was measured across a wide temperature range from 1.8 to 300 K, using a constant magnetic field of 0.1 T. This range allows the detection of temperature-dependent phenomena, such as spin crossover behavior, which are key to understanding the magnetic properties of these materials. Diamagnetic corrections were applied to the collected data by subtracting diamagnetic adjustments derived from standard tabular values, which is essential for ensuring the accuracy and clarity of the magnetic results (Boldog, et al., 2009).

**Results and discussion.** The study focused on the synthesis of tetranuclear iron (II) complexes, denoted as {[Fe(tpma)(μ-CN)]<sub>4</sub>}X<sub>4</sub>, where “tpma” stands for tris(2-pyridylmethyl)amine, a tetradentate ligand that stabilizes the iron centers. These complexes were synthesized by adding the tpma ligand to a prepared cyanide fragment, (Bu<sub>4</sub>N)CN, resulting in the formation of stable tetranuclear structures. The use of a single blocking ligand, tpma, allowed for a controlled assembly of the iron centers, forming the desired polynuclear complexes in crystalline form. Two distinct complexes were studied in detail: {[Fe(tpma)(μ-CN)]<sub>4</sub>}(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (denoted as 1a) and {[Fe(tpma)(μ-CN)]<sub>4</sub>}(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (denoted as 1b).

**Magnetic Properties.** The magnetic properties of these complexes were thoroughly investigated through detailed magnetic susceptibility measurements, which were performed to gain a comprehensive understanding of the magnetic behavior of the complexes across a range of temperatures. These measurements are crucial for identifying how the complexes respond to temperature variations, providing critical insight into phenomena such as spin crossover—a thermally induced transition between low-spin and high-spin states. This transition is particularly significant in iron (II) complexes, where the spin state can dramatically impact the electronic and magnetic properties of the material.

For this study, dry powder samples of two specific complexes, designated as 1a and 1b, were carefully prepared and subjected to these magnetic susceptibility measurements. The experimental data obtained are presented in Figure 2, illustrating the temperature-dependent behavior of two essential parameters: χT, which denotes the product of the molar magnetic susceptibility and the absolute temperature, and γBC, a parameter specifically related to the dynamics of the spin crossover process. These parameters are invaluable for interpreting the magnetic behavior of the complexes, providing direct evidence of the changes in spin states of the iron centers in response to temperature variations.



At low temperatures, the results reveal that the complexes predominantly exist in a low-spin state configuration, which is characterized by relatively low  $\chi T$  values. This indicates that the unpaired electrons in the iron centers are minimized, leading to weaker overall magnetic interactions. As the temperature increases, a noticeable spin crossover is observed, shifting the complexes towards high-spin states. This transition is marked by a gradual increase in  $\chi T$  values, reflecting the enhancement of magnetic interactions due to the higher number of unpaired electrons in the high-spin state. The observed behavior suggests a gradual and continuous spin crossover, which is a common feature in polynuclear iron (II) complexes, where the cooperative effects between iron centers play a significant role in determining the magnetic properties.

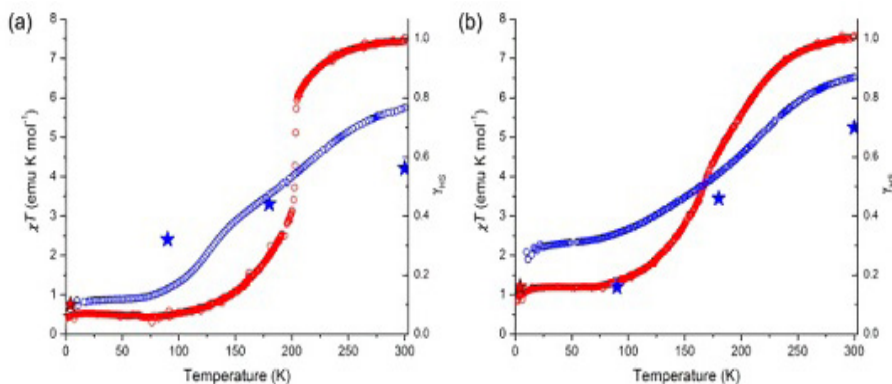


Figure 2. The temperature variation of  $\chi T$  and  $\gamma_{HS}$  for 1a and 1b complexes, recorded in a consistent magnetic field of 0.1 T.

The spin-crossover (SCO) for the aqueous samples 1a and 1b is more sudden and virtually complete in the case of the former compound, according to the study of the  $\chi T$  vs.  $T$  curves. Below 100 K, its  $\chi T$  value approaches a plateau of  $\approx 0.5$   $\text{emu K mol}^{-1}$ . On the other hand, below 70 K, the aqueous sample 1b's  $\chi T$  value approaches a plateau of around 1.2  $\text{emu K mol}^{-1}$ , suggesting that a considerable amount of the  $N_6$ -coordinated Fe (II) ions stay in the high-spin (HS) state even at low temperatures. The behavior of dry samples differs significantly, with the spin-crossover being considerably more gradual and incomplete at both high and low temperatures. For both 1a and 1b, the dry sample's residual low-temperature percentage of HS ions is greater than the watery sample's (Shatruk, et al., 2009; Hietsoi, et al., 2014; Kassenova, et al., 2014; Kassenova, et al., 2014).

**Conclusions.** The first known example of homoleptically-capped tetranuclear CN-bridged Fe (II) complexes that exhibit spin-crossover behavior is the  $\{[(\text{tpma})\text{Fe}(\mu\text{-CN})_4]\}_4\text{X}_4$  series, where X can be  $\text{ClO}_4^-$  (1a) or  $\text{BF}_4^-$  (1b). Interestingly, unlike typical dry samples of spin-crossover (SCO) Fe (II) compounds that usually display more abrupt transitions compared to their solvent-covered counterparts, these complexes demonstrate the opposite behavior, with more gradual transitions. This unexpected result may be attributed to the crystallinity of the samples, which could influence

the spin-crossover process. The study highlights the importance of investigating the magnetic properties of such materials in both their dry and mother liquor forms to fully understand their behavior. This distinction could provide insights into designing and optimizing materials for applications in fields where spin-crossover behavior is critical, such as molecular switches or memory storage devices.

### References

- Cambi L., Szegő L.(1933) Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series) 1931, 64, 2591 <https://doi.org/10.1002/cber.19330660508> (in English)
- Gütlich P (2011) Fifty Years of Mössbauer Spectroscopy in Solid State Research – Remarkable Achievements, Future Perspectives, Z. Anorg. Allg. Chem. 2011, 638, 15-43 <https://doi.org/10.1002/zaac.201100416> (in English)
- Gütlich P (2013) Spin Crossover – Quo Vadis, Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 581–591 <https://doi.org/10.1002/ejic.201300092> (in English)
- Halcrow M. A. (2009) Iron (II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl) pyridines - A versatile system for spin-crossover research, Coord. Chem. Rev. 2009, 253, 2493-2514 <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.009> (in English)
- Nihei M., Ui M., Oshio H. (2009) Cyanide-bridged tri- and tetra-nuclear spin crossover complexes. Polyhedron 2009, 28, 1718-1721. doi:10.1016/j.poly.2008.10.051 (in English)
- Li F., Clegg J.K., Goux-Capes L., Chastanet G., D'Alessandro D.M., Letard J.F., Kepert C.J. Angew. Chem. Int. Edit (2011) A Mixed-Spin Molecular Square with a Hybrid [2×2] Grid/Metallocyclic Architecture 2011, 50, 2820-2823 doi: 10.1002/anie.201007409 (in English)
- Weber B. (2010) Spin crossover complexes with N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> coordination sphere - The influence of covalent linkers on cooperative interactions, Coord. Chem. Rev. 2009, 253, 2432-2449 <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.10.002> (in English)
- Hilfiger, M.G., Chen, M., Brinzari T. V., Nocera T.M., Shatruk M., Petasis D. T., Musfeldt J.L., Achim C., Dunbar K.R. (2010) An unprecedented charge transfer induced spin transition in an Fe-Os cluster, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1410-1413 <https://doi.org/10.1002/ange.200906264> (in English)
- Oshio H., Onodera H., Tamada O., Mizutani H., Hikichi T., Ito T. (2000) Cyanide Bridged Fe-Fe and Fe-Co Molecular Squares: Structures and Electrochemistry of [Fe<sup>II</sup><sub>4</sub>(μ-CN)<sub>4</sub>(bpy)<sub>8</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>, [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>Co<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-CN)<sub>4</sub>(bpy)<sub>8</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>, and [Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>Co<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-CN)<sub>4</sub>(bpy)<sub>8</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>6</sub>. Chem-Eur J. – Vol. 6. - P. 2523-2530. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20000717\)6:14<2523::AID-CHEM2523>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20000717)6:14<2523::AID-CHEM2523>3.0.CO;2-T) (in English)
- Oshio H., Onodera H., Ito T.(2003) Spectroelectrochemical Studies on Mixed Valence States in a Cyanide Bridged Molecular Square, [Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-CN)<sub>4</sub>(bpy)<sub>8</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>·CHCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O//Chem-Eur J. - 3946-3950. <https://doi.org/10.1002/chem.200304867> (in English)
- Anderegg G., Wenk F.(1967) Pyridinderivate als Komplexbildner VIII Die Herstellung je eines neuen vier- und sechszähligen Liganden. Helv. Chim. Acta. – Vol. 50. - 2330 p. <https://doi.org/10.1002/hlca.19770600115> (in English)
- Tyeklar Z., Jacobson R.R., Wei N., Murthy N.N., Zubieta J., Karlin K.D. (1993) Reversible reaction of dioxygen (and carbon monoxide) with a copper (I) complex. X-ray structures of relevant mononuclear Cu (I) precursor adducts and the trans-(μ -1,2-peroxo)dicopper (II) product. J. Am. Chem. Soc. – Vol. 115. - P. 2677-2689. <https://doi.org/10.1021/ja00060a017> (in English)
- Shatruk M., Dragulescu-Andrasi A., Chambers K. E., Stoian S. A., Bominaar E. L., Achim C., Dunbar K. R. (2007) Properties of Prussian blue materials manifested in molecular complexes: Observation of cyanide linkage isomerism and spin crossover behavior in pentanuclear cyanide clusters, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6104-6116. (in English)
- Hilfiger M.G., Chen M., Brinzari T.V., Nocera T.M., Shatruk M., Petasis D.T., Musfeldt J.L., Achim C., Dunbar K.R. (2010) An unprecedented charge transfer induced spin transition in an Fe - Os cluster. Angew. Chem. Int. Ed. – Vol. 49. - P. 1410-1413. <https://doi.org/10.1002/anie.200906264> (in English)
- Berlinguette C.P., Dragulescu-Andrasi A., Sieber A., Guedel H.U., Achim C., Dunbar K.R. (2005) The

step-wise assembly of an undecanuclear heterotrimetallic cyanidecluster. *J. Am. Chem. Soc.* – Vol. 127. - P. 6766-6779. <https://doi.org/10.1039/B418698B> (in English)

Boldog I., Munoz-Lara F.J., Gaspar A.B., Munoz M.C., Seredyuk M., Real J.A. (2009) Polynuclear Spin Crossover Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetic Behavior of  $[\text{Fe}_4(\mu\text{-CN}_4(\text{phen})_4(\text{L})_2)]^{4+}$  Squares. *Inorg. Chem.* – Vol. 48. - P. 3710-3719. <https://doi.org/10.1021/ic802306r> (in English)

Shatruck M., Avendano C., Dunbar K.R. (2009) Cyanide-bridged complexes of transition metals: A molecular magnetism perspective. *Prog. Inorg. Chem.* – Vol. 56. - P.155-334. <https://doi.org/10.1002/9780470440124.ch3> (in English)

Hietsoi O., Dunk P. W., Stout H. D., Arroyave A., Kovnir K., Irons R. E., Kassenova N., Erkassov R., Achim C. and Shatruck M. (2014) Spin Crossover in Tetranuclear Fe (II) Complexes,  $\{[(\text{tpma})\text{Fe}(\mu\text{-CN})]_4\}X_4$  ( $X = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$ ). *Inorg. Chem.*- Vol. 53.- P.13070–13077. <https://doi.org/10.1021/ic502215h> (in English)

Kassenova N., Yerkassov R. Sh. (2014) Investigation tetranuclear complexes of Iron (II) by Mössbauer spectroscopy. *Вестник КарГУ.* - № 2. - P. 21-26. (in English)

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 104–120

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.270>

ӨОЖ 544.478.023.57

MPFTA 31.15.28

© **B.K. Massalimova<sup>1\*</sup>, A.S. Darmenbayeva<sup>2</sup>, Zh. Mukazhanova<sup>3</sup>,  
K.A. Shorayeva<sup>4</sup>, N.V. Ostafeychuk<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>North Kazakhstan University named after M. Kozybayev, Petropavlovsk, Kazakhstan;

<sup>2</sup>M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan;

<sup>3</sup>S.Amanzholov East Kazakhstan University, Oskemen, Kazakhstan;

<sup>4</sup>Research institute for biological safety problems, Kazakhstan.

E-mail: [bkmasalimova@ku.edu.kz](mailto:bkmasalimova@ku.edu.kz)

## DEVELOPMENT AND STUDY OF CATALYSTS FOR DEHYDROGENATION OF SATURATED HYDROCARBONS TO OLEFINS

**Massalimova Bakytgul Kabykenovna** - Professor at the Department of Chemistry and Chemical Technology, M. Kozybayev North Kazakhstan University, e-mail: [bkmasalimova@ku.edu.kz](mailto:bkmasalimova@ku.edu.kz), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

**Darmenbayeva Akmaral Sabetbekkyzy** - Associate professor at the Department of Chemistry and Chemical technology, M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan, e-mail: [maral88@mail.ru](mailto:maral88@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2974-0398>;

**Mukazhanova Zhazira Bigalievna** - PhD, Head of the Department of Chemistry, East Kazakhstan University named after S. Amanzholov, e-mail: [mukazhanovazhb@mail.ru](mailto:mukazhanovazhb@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4635-8000>;

**Shorayeva Kamshat Abitkhanovna** - Research institute for biological safety problems, Head of laboratory, Zhambyl region, Guardeynskiy uts, Kazakhstan, E-mail: [k.a.shorayeva@mail.ru](mailto:k.a.shorayeva@mail.ru), [k.shorayeva@biosafety.kz](mailto:k.shorayeva@biosafety.kz), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8777-8453>

**Ostafeichuk Natalya Vladimirovna** – Senior lecturer, Master’s degree at the Department of Chemistry and Chemical Technology, M. Kozybayev North Kazakhstan University, E-mail: [nostafeichuk@ku.edu.kz](mailto:nostafeichuk@ku.edu.kz), ORCID: 0000-0003-2808-080X,

**Abstract.** The primary processes in petrochemistry are pyrolysis, cracking, and dehydrogenation. The oxidation of light alkanes into basic chemical products is a priority area of technological development and has a radical impact on the progressive advancement of modern petrochemistry in this field. The efficiency of the pyrolysis process can be increased by adding a small amount of oxygen to the feedstock. Partial oxidation of hydrocarbons results in direct heat release in the reaction zone, accompanied by the formation of highly active OH- radicals, which significantly enhances the reactivity of the system. Oxidative dehydrogenation can solve many problems, including optimizing the problems associated with soot formation. The prioritization of studying

the dehydrogenation process of oxides is directly linked to the rapidly growing demand for propylene, whose yield from catalytic cracking and pyrolysis of hydrocarbon feedstocks is not very high. The increasing demand for olefins (alkenes) encourages researchers to explore ways to improve existing technologies and develop new, more efficient catalysts. The traditional method for producing C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefins (accounting for more than 95% of total production) is pyrolysis (of saturated hydrocarbon fractions C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> and naphtha) and catalytic cracking of hydrocarbon feedstocks (petroleum products). The second most common method for producing olefins is catalytic dehydrogenation (DH) of alkanes, using associated petroleum gas, natural gas, and shale gas as feedstocks. An analysis of scientific publications on oxidative dehydrogenation of saturated hydrocarbons C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> into olefins over the past 20 years shows that research in this area is underdeveloped in Kazakhstan. The synthesized catalyst has significant practical value in olefin production. In dehydrogenation processes of hydrocarbons, a secondary process plays an important role. The dehydrogenation of hydrocarbons was carried out using a mono- or multi-component catalytic system supported on a natural carrier. The method of effectively utilizing natural clay as a catalyst support has been studied.

**Keywords:** hydrocarbon, natural clay, dehydrogenation, olefin, monooxide catalyst.

©**Б.К. Масалимова**<sup>1\*</sup>, **А.С. Дарменбаева**<sup>2</sup>, **Ж.Б. Мукажанова**<sup>3</sup>,  
**К.А. Шораева**<sup>4</sup>, **Н.В. Остафейчук**<sup>1</sup>, 2025.

<sup>1\*</sup>М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті,  
Петропавл, Қазақстан;

<sup>2</sup>М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан;

<sup>3</sup>С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан;

<sup>4</sup>Биологиялық қауіпсіздік проблемаларының ғылыми-зерттеу институты,  
Қазақстан.

\*E-mail: [bkmasalimova@ku.edu.kz](mailto:bkmasalimova@ku.edu.kz)

## КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ОЛЕФИНДЕРГЕ ДЕГИДРЛЕУ ҮШІН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ ҚҰРУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

**Масалимова Бакытгуль Кабыкеновна** - «Химия және химиялық технология» кафедрасының профессоры, М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті, Петропавл, Қазақстан, E-mail: [bkmasalimova@ku.edu.kz](mailto:bkmasalimova@ku.edu.kz), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

**Дарменбаева Ақмарал Сабетбекқызы** - «Химия және химиялық технология» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан, e-mail: [maral88@mail.ru](mailto:maral88@mail.ru), ORCID: 0000-0003-2974-0398;

**Мукажанова Жазира Бигалиевна** - PhD, «Химия» кафедрасының меңгерушісі, С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан, e-mail: [mukazhanovazhb@mail.ru](mailto:mukazhanovazhb@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4635-8000>

**Шораева Камшат Абитхановна** - Биологиялық қауіпсіздік проблемаларының ғылыми-зерттеу институт, зертхана меңгерушісі; Жамбыл облысы, Гвардейск қалашығы, Қазақстан, E-mail: [k.a.shorayeva@mail.ru](mailto:k.a.shorayeva@mail.ru), [k.shorayeva@biosafety.kz](mailto:k.shorayeva@biosafety.kz), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8777-8453>;

**Остафейчук Наталья Владимировна** - «Химия және химиялық технология» кафедрасының аға оқытушысы, магистр, М.Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті, Петропавл, Қазақстан, E-mail: [nostafejchuk@ku.edu.kz](mailto:nostafejchuk@ku.edu.kz), ORCID: 0000-0003-2808-080X;

**Аннотация.** Пиролиз, крекинг, дегидрлену реакциялары мұнайхимиясының негізі болып табылады. Көмірсутекті шикізаттардың жартылай тотығуы сәйкес технологиялық процестерді жүргізу барысында энергиямен қамтамасыз етуде тиімді әдістердің қатарына жатады. Базалық химиялық өнімдерге дейін жеңіл алкандардың тотыға айналуы технологиялық тұрғыдан дамуда басымдылығы жоғары және заманауи мұнайхимиясының радикалды түрде осы салада прогрессивті дамуына әсер етеді. Шикізатқа аз мөлшердегі оттегіні қосу арқылы пиролиз процесінің өнімділігін арттыруға болады. Көмірсутектердің жартылай тотығуы нәтижесінде реакция аймағында тікелей жылу шығару, өте белсенді ОН-радикалдарының пайда болуымен бірге жүреді, жүйенің реакциялық белсенділігін күрт арттырады. Тотыға дегидрлену көптеген мәселелерді шешуге, соның ішінде күйенің түзілуіне байланысты мәселелерді оңтайландыруға мүмкіндік береді. Тотыға дегидрлену процесін зерттеудің басымдылығы пропиленге сұраныстың тез ұлғаюына тікелей байланысты, оның шығымы көмірсутекті шикізаттың каталитикалық крекинг және пиролизде аса жоғары емес.

Көмірсутектерге өсіп келе жатқан сұраныс зерттеушілерді қолданыстағы технологияларды жақсарту және жаңа, тиімді катализаторлар жасау жолдарын анықтауға әкеліп отыр.  $C_2$ - $C_4$  олефиндерді алудың дәстүрлі әдісі (өндірістің жалпы көлемінің 95%-дан астамы) пиролиз ( $C_2$ - $C_4$  қаныққан көмірсутектердің фракциялары, нафта) және көмірсутек шикізатының (мұнай өнімдері) каталитикалық крекингі болып табылады. Олефиндерді алудың екінші кең тараған әдісі - ілеспе мұнай газы, табиғи газ және тақтатас газы шикізат ретінде әрекет ететін алкандарды каталитикалық дегидрлеу (ДГ) болып табылады. Соңғы 20 жылда  $C_1$ - $C_4$  қаныққан көмірсутектерді олефиндерге тотыға дегидрленуге байланысты ғылыми жарияланымдарды талдау барысында Қазақстанда осы бағытта зерттеулер жүргізіліп жатқанын көрсетті. Синтезделген катализатор олефиндер алуда үлкен қолданбалы қызығушылық көрсетеді. Көмірсутектердің дегидрлену процестерінде қосалқы процесс маңызды орын алады. Көмірсутектердің дегидрлену процесі табиғи тасымалдағышқа қондырылған монокөпкомпонентті каталитикалық жүйеде жүргізілді. Катализатордың тасымалдағышы ретінде табиғи сазбалшықты тиімді пайдаланудың әдісі зерттелді.

**Түйін сөздер:** көмірсутек, табиғи сазбалшық, дегидрлеу, олефин, монооксидті катализатор.

© Б.К. Масалимова<sup>1\*</sup>, А.С. Дарменбаева<sup>2</sup>, Ж.Б. Мукажанова<sup>3</sup>,  
К.А. Шораева<sup>4</sup>, Н.В. Остафейчук<sup>1</sup>, 2025.

<sup>1\*</sup>Северо-Казахстанский университет имени М. Козыбаева, Петропавловск,  
Казахстан;

<sup>2</sup>Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;

<sup>3</sup>Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова,  
Усть-Каменогорск, Казахстан;

<sup>4</sup>Научно-исследовательский институт проблем биологической безопасности,  
Казахстан.

<sup>1\*</sup>E-mail: bkmasalimova@ku.edu.kz

## РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ДО ОЛЕФИНОВ

**Масалимова Бакытгуль Кабыкеновна** – профессор кафедры «Химия и химическая технология», Северо-Казахстанский университет имени М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан, e-mail: [bkmasalimova@ku.edu.kz](mailto:bkmasalimova@ku.edu.kz), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

**Дарменбаева Акмарал Сабетбеккызы** – ассоциированный профессор кафедры «Химия и химическая технология», Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, e-mail: [maral88@mail.ru](mailto:maral88@mail.ru), ORCID: 0000-0003-2974-0398;

**Мукажанова Жазира Бигалиевна** – PhD, заведующий кафедры «Химии», Восточно-Казахстанский университет имени

С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан, e-mail: [mukazhanovazhb@mail.ru](mailto:mukazhanovazhb@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4635-8000>;

**Шораева Камшат Абитхановна** – Научно-исследовательский институт проблем биологической безопасности, заведующая лабораторией, Жамбылская область, пгт. Гвардейский, Казахстан, E-mail: [k.a.shorayeva@mail.ru](mailto:k.a.shorayeva@mail.ru), [k.shorayeva@biosafety.kz](mailto:k.shorayeva@biosafety.kz), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8777-8453>;

**Остафейчук Наталья Владимировна** – старший преподаватель, магистр кафедры «Химия и химическая технология», Северо-Казахстанский университет имени М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан, E-mail: [nostafejchuk@ku.edu.kz](mailto:nostafejchuk@ku.edu.kz), ORCID: 0000-0003-2808-080X.

**Аннотация.** Основными процессами нефтехимии являются пиролиз, крекинг и дегидрирование. Окисление легких алканов в базовые химические продукты считается приоритетным направлением технологического развития и оказывает существенное влияние на прогрессивное развитие современной нефтехимии. Производительность процесса пиролиза можно повысить, добавив к исходному сырью небольшое количество кислорода. Парциальное окисление углеводородов обеспечивает прямое выделение тепла в зоне реакции и образование высокоактивных радикалов OH-, что значительно увеличивает реакционную способность системы. Окислительное дегидрирование позволяет решить многие проблемы, в том числе оптимизировать проблемы, связанные с образованием сажи. Приоритетное изучение процесса дегидрирования связано с растущим спросом на пропилен, выход которого при каталитическом крекинге и пиролизе углеводородного сырья остаётся невысоким.

Растущий спрос на олефины (алкены) стимулирует разработку новых, более эффективных катализаторов и совершенствование существующих технологий. Традиционным методом получения олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (более 95% от общего объема производства) являются пиролиз (предельных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> и нефти) и каталитический крекинг углеводородного сырья (нефтепродуктов). Вторым по распространенности методом является каталитическое дегидрирование (ДГ) алканов, где в качестве сырья используются попутный нефтяной газ, природный газ и сланцевый газ. Анализ научных публикаций за последние 20 лет по теме окислительного дегидрирования предельных углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в олефины показал, что исследования в этом направлении в Казахстане развиты хорошо. Синтезированные катализаторы имеют значительный практический интерес для производства олефинов. В процессах дегидрирования углеводородов важную роль играет вторичный процесс. Дегидрирование углеводородов проводилось

на основе моно- или многокомпонентных каталитических систем, нанесенных на природном носителе. В ходе исследований был изучен метод эффективного использования природной глины в качестве носителя катализатора.

**Ключевые слова:** углеводород, природная глина, дегидрирование, олефин, монооксидный катализатор.

**Кіріспе.** Көмірсутектерді каталитикалық тотықтыра дегидрлеудің өнеркәсіптік маңызы жоғары. Моноолефиндерден бутadiен, изопрен және акролеин алудың жоғары талғамды процестері әзірленген. Көмірсутектерді тотықтыра дегидрлеу арқылы қайта өңдеу көп зерттелмеген. Алкендерге қарағанда алкандардың олефиндерге талғамдылығы төмен болып келеді, себебі алкандардың реакцияға қабілеттілігі өте нашар болуында. Қазіргі уақытта алкан пиролизінің тиімділігін арттырудың маңызды бағыты каталитикалық пиролиз болып табылады (Heracleous, et al, 2004; Масалимова, 2019; Shorayeva, Massalimova, et al, 2020). Реакция температурасын төмендетуге, мақсатты өнімдер бойынша талғамдылықты арттыруға, күйе түзілуін төмендетуге және пиролиздің шикізат базасын кеңейтуге мүмкіндік беретін біртекті және гетерогенді катализаторларды белсенді зерттеу жұмыстары қарқынды жүріп жатыр. Процесс температурасының төмендеуі оны жүзеге асыру үшін энергия шығынының төмендеуіне әкеледі, сонымен қатар қосалқы реакцияларды тежейді. Қазіргі уақытта осы процестерді жүзеге асыру үшін каталитикалық реакцияларды қолданудың баламасы жоқ. Гетерогенді катализаторлар ең оңтайлы болып табылады. Көптеген ғылыми жұмыстарда өнімдердің шығу процестерін каталлиздеуге, күйе және реакцияның жанама өнімдерінің түзілуін тежеуге қабілетті заттар зерттелген (Fang, et al, 2014). Сондықтан, ұсынылып отырған жұмыста қаныққан көмірсутектердің тотыға дегидрлену процесі ағынды қондырғыда, реакцияның технологиялық параметрларын өзгерте отырып жүргізілді. Көмірсутектер қоспасының дегидрлену процесіне температураның, катализатордың құрамының әсері зерттелді. Әдебиеттік шолуларда пропан-бутанды қоспадан олефин алуға байланысты жұмыстар өте аз кездеседі (Закумбаева, 2013; Shorayeva, et al, 2020; Shorayeva, et al, 2021). Сондықтан, осы жұмыста пропан-бутан қоспасын дегидрлеу арқылы табиғи сазбалшыққа қондырылған монооксидті катализатордың белсенділігі зерттелді.

Олефиндерге (алкендерге) өсіп келе жатқан сұраныс зерттеушілерді қолданыстағы технологияларды жақсарту және жаңа, тиімді катализаторлар жасау жолдарын анықтауға әкеліп отыр.  $C_2$ - $C_4$  олефиндерді алудың дәстүрлі әдісі (өндірістің жалпы көлемінің 95%-дан астамы) пиролиз ( $C_2$ - $C_4$  қаныққан көмірсутектердің фракциялары, нафта) және көмірсутек шикізатының (мұнай өнімдері) каталитикалық крекингі болып табылады. Олефиндер химия өнеркәсібінде полимерлер, эластомерлер және бағалы химиялық заттардың кең спектрін алу үшін кеңінен қолданылады (мысалы, этиленгликоль, акролеин, метил үшіншілік бутил эфирі). Олефиндерді алудың екінші кең тараған әдісі - ілеспе мұнай газы, табиғи газ және тақтатас газы шикізат ретінде әрекет ететін



алкандарды каталитикалық дегидрлеу болып табылады (Heracleous, et al, 2010; Бондарева, et al, 2017).

Соңғы 20 жылда  $C_1-C_4$  қаныққан көмірсутектерді олефиндерге тотыға дегидрленуге байланысты ғылыми жарияланымдарды талдау барысында Қазақстанда осы бағытта зерттеулер әлі де әлсіз жүргізіліп жатқанын көрсетті. Катализаторларды әзірлеу бойынша негізгі зерттеулер АҚШ-та, Германияда, Ресейде, Жапонияда жүзеге асырылады, бірақ пилоттық және тәжірибелік-өнеркәсіптік кезеңдерге жеткізілген елеулі ғылыми әзірлемелер әлі жеткіліксіз болып табылады. Өнеркәсіптің олефиндерге деген қажеттілігінің тұрақты өсуі, бір жағынан, әлемдегі ең үлкен табиғи газ қорлары, екінші жағынан,  $C_1-C_4$  көмірсутектерінің тотықтыра дегидрлеу процесі үлкен қызығушылық тудырады (Lemonidou, et al, 2001). Технология табиғи газ негізінде этилен, пропиленді және басқа өнімдерді (метанол, формальдегид) алудың басқа процестерімен салыстырғанда тиімдірек болып табылады. Синтезделген катализатор олефиндер алуда үлкен қолданбалы қызығушылық көрсетеді. Көмірсутектердің дегидрлену процестерінде  $C_1-C_2$  көмірсутектер түзіле жүретін крекинг сияқты аралық процестің маңызы зор. Сонымен қатар, көміртектің бөлінуінен катализатор беті көмірленіп, катализатордың белсенділігі төмендейді. Бастапқы шикізат ретінде модельді көмірсутектерді, оның ішінде изобутан, пропанды қолдану, газтәрізді көмірсутектер қоспасынан оларды бөліп алу үшін арнайы әдістер қажет болады. Осыған байланысты экономикалық тұрғыдан алғанда көмірсутектерді дегидрлеу процесі тиімді. Ұсынылып отырған ғылыми жұмыста көмірсутектердің дегидрлену процесі табиғи тасымалдағышқа қондырылған монокөпкомпонентті каталитикалық жүйеде жүргізілді. Көмірсутек қоспасының табиғи сазбалшық негізінде құрылған оксидті катализаторларда жартылай тотығуы бірнеше бағытта жүретін каталитикалық процеске жатады. Көп бағытты реакция болғандықтан әртүрлі заттар түзіледі (Масалимова, 2019).

### **Материалдар мен негізгі әдістер.**

Көмірсутекті (КС) қоспадан құрамында олефиндері бар қосылысты дегидрлену процесі арқылы алу үшін кварцты түтіккі реакторда, атмосфералық қысымда ағынды қондырғыда тәжірибелер жүргізілді. Дегидрлену процесін жүргізу үшін келесі газ қоспалары: көмірсутек газ баллоннан, ауадағы оттегі, инертті газ (Ar) қатысуымен және қатысуынсыз қолданылды. Қаныққан көмірсутектердің тотыға дегидрлену процесінде катализатордың катализдік белсенділігін зерттеу бойынша жасалынған эксперименттер ағынды-катализдік қондырғыда жүргізілді (Масалимова Б.К. және т.б., 2024). Ағынды қондырғы үш негізгі бөліктен құралған: бастапқы газ қоспасын дайындау, ағынды типтегі катализдік кварц реакторы және газдарды талдауға арналған хроматограф. Өзірленген катализаторлардың белсенділігін анықтау кезінде реактордың температурасы 300-ден 600°C аралығында зерттелді. Катализаторды дайындау үшін олардың судағы тұздарының ерітінділерін сіңіру әдісі бойынша табиғи сазбалшығына қондырылды. Дайындалған үлгілер күйдіріліп, эксикаторда сақталынды (Масалимова, 2019). Хроматографиялық талдауды жүргізу «Agilent Technologies

6890N» (АҚШ) хроматографы арқылы жүргізілді (Масалимова, 2019; Tungatarova, et al, 2019).

Табиғи сазбалшыққа қондырылған хром негізді катализатор құрылып, оның қасиеттері зерттелді. Қазақстанда табиғи сазбалшықтардың көптеген түрлері бар. Табиғи сазбалшықтардың каталитикалық белсенділігі, құрылымдық қасиеттері туралы мәліметтер отандық және шетелдік ғалымдардың ғылыми зерттеулерінде жарияланған (Shorayeva, et al, 2020; Shorayeva, et al, 2021). Табиғи тасымалдағыштар өңдеу технологиясы жағынан тиімді және қолайлы болып келеді. Көптеген каталитикалық процестердің өзіндік құнын жоғарылату үшін табиғи сазбалшықты тасымалдағыш негізіндегі катализаторларды қолдану өзекті сұрақтардың бірі болып табылады (Vernikovskaya, et al, 2011; Масалимова, 2019).

Ғылыми әдебиет көздеріне сүйенсек, хромқұрамды катализаторларды дайындаудың әртүрлі әдістері көрсетілген (Heracleous, et al, 2004; Heracleous, et al, 2005; Петров, et al, 2009; Петров, et al, 2009) және т.б.

Катализатор дайындау кезінде қолданылатын әдістердің бірі ылғал сыйымдылық арқылы сіндіру. Осы әдістің басты артықшылықтары қарапайымдылығы, ауқымдылығы және белсенді компоненттің біркелкі таралуы және оны жоғары дисперсті күйде тұрақтандыру есебінен активтілігі жоғары, жұмыс жасау мерзімі тұрақты болып келетін катализаторларды алу мүмкіндігін айтуға болады (Jesper, et al, 2014). Силикагель, алюминий оксидтері, цирконий диоксиді, титан диоксидтерін тасымалдағыш ретінде қарастыруға болады. Жоғарыда аталған жүйелердің каталитикалық активтілігі негізінен тасымалдағыш сипатына, белсенді компоненттің ( $\text{CrOx}$ ) мөлшеріне, каталитикалық жүйелерді алдын-ала өңдеу процестеріне тікелей байланысты.

Ғылыми әдебиеттерде хром оксидінің ізашарлары ретінде зерттеулер жүргізілген (Арутюнов, et al, 2012; Heracleous, et al, 2004; Петров, et al, 2009; Heracleous, et al, 004; Петров, et al, 2009). Әртүрлі тасымалдағыштардың сіндіру кезінде құрамында хром бар прекурсорлардың өзара әрекеттесу сипаты бетінің әртүрлі функционалдық қасиеттеріне байланысты әртүрлі болуы мүмкін. Хром оксиді құрылымдарымен бетін жабудың төмен және орташа дәрежесінде көптеген тасымалдағыштар оттегінің тетраэдрлік координациясында  $\text{Cr(VI)}$  иондары түріндегі хромды тұрақтандыруға көмектеседі, ал жоғары дәрежеде хром қосылыстарының ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) көлемді фазалары қалыптасады. (Jesper, et al, 2014) жұмыста металдар мен металл оксидтеріндегі жеңіл алкандардың каталитикалық дегидрленуін көрсететін зерттеу жүргізілген. Әрбір каталитикалық жүйе үшін белсенді орталықтардың ерекше табиғаты, сондай-ақ катализатордың өнімділігі мен қызмет ету мерзімін анықтау үшін тасымалдағыштың, промоторлардың және шикізаттың әсері сияқты тиісті факторлар талқыланды. Зерттеу реакция механизмі, дезактивация жолдары және каталитикалық сипаттамалары бойынша әртүрлі катализаторлар салыстырылған. Дегидрлеу кезеңінің ұзақтығы реакцияның эндотермиялық сипатына байланысты тез төмендейтін катализатор қабатының жылу сыйымдылығына байланыстылығы анықталған.

Құрамында шамамен 6 мас.% болатын хром және калий мөлшерін (1,8 мас.%

дейін), біртіндеп жоғарылата отырып, гамма-алюминий оксидіне қондырылған хром оксиді негізіндегі дегидрлеу катализаторлары дайындалып және бірнеше әдістер арқылы химиялық талдаулар жүргізілген. Пропанның 813 К дегидрлеу реакциясындағы үлгілердің каталитикалық әрекеті, калий қоспасының әсері зерттелді (Rombi, et al, 2003). Тасымалдағышқа ізашар ретінде хром оксиді немесе аммоний бихромат/хроматты қолдану тиімді, өйткені хромның тұрақтануы сіңдіру сатысында оң зарядталған гамма-алюминий оксидінің бетінде теріс зарядталған ізашар аниондардың адсорбциясы арқылы жүреді (Петров, et al, 2009).

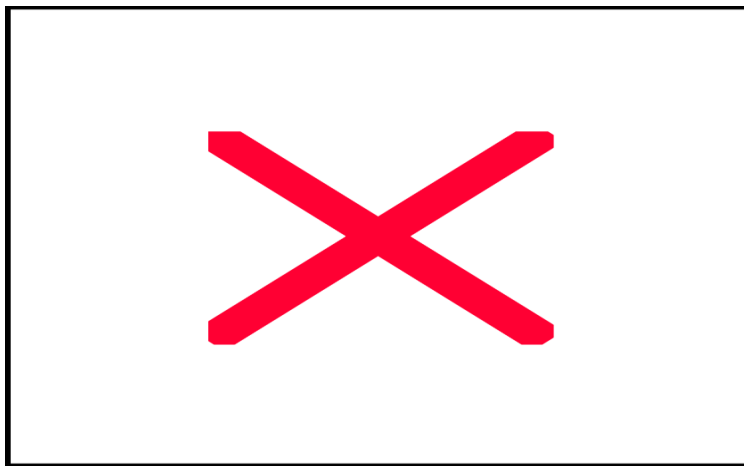
Жұмыста (Арутюнов, et al, 2012; Jesper, et al, 2014) хром негізді каталитикалық жүйе қасиеттеріне температура, атмосфера сияқты термиялық өңдеу жағдайлары әсер етеді. (Арутюнов, et al, 2012; Fang, et al, 2015) жұмыста құрамында 13,2 мас.% хром мөлшері бар хром-алюминий катализаторлары азот және оттеkkұрамды қоспалардың қатысуында әртүрлі температурада дайындалған және олардың морфологиялық құрылым зерттелген. Каталитикалық жүйені дайындау кезіндегі күйдіру температурасын жоғарылату арқылы хромның алты валентті катионының үлесі төмендеген, қолданылатын азот және оттеkkұрамды қоспалардың қатысуындағы өңдеу түріне қарамастан, катализаторлардағы альфахром оксидінің ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) массалық үлесінің жоғарылауы анықталған. Каталитикалық жүйелерді бірдей температурада күйдіргенде, құрамында оттегі бар қоспалармен салыстырғанда инертті ортада күйдіруде хромның алыт валентті катионының үлесі жоғары болды, ал қоспадағы оттегі мөлшерін жоғарылатса, катализаторлардағы хромның алты валентті катионының үлесі жоғарылаған.

Авторлар тасымалдағыш бетіне қондырылған хром оксидінің ( $\text{CrO}_3$ ) негізгі бөлігінің ыдырауы 450 °С температураға дейін, ал тасымалдағыш бетімен әрекеттесетін хроматтар мен полихроматтардың хромның алты валентті оксидіне ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) айналуы үшін жоғары температура қажет екенін атап көрсеткен. Изобутанды дегидрлеуде азот және 15% оттегі/азот атмосферасында 450 °С температурада күйдірілген катализаторлар, сондай-ақ құрамында 10, 15 және 21% оттегі бар оттегі/азот атмосферасында 760 °С температурада күйдірілген каталитикалық жүйелер зерттелген. Хром катионы ( $\text{Cr}^{6+}$ ) үлесінің жоғарылауынан изобутан айналым мөлшері шамалы ғана артады (шамамен 4,5%) және изобутанды крекинг өнімдерінің ( $\text{C}_1\text{-C}_3$  көмірсутектер) және кокс шығымының салыстырмалы түрде 30% жоғарылауы көрсетілген. Қосалқы өнімдер шығымының артуы  $\text{Cr}^{6+}$  мөлшерінің жоғарылауымен катализаторлардың қышқылдығының жоғарылауымен байланысты болды. Термиялық өңдеу жағдайлары, қолданылатын ізашарлардың түрі хром күйіне және хромды құрайтын катализаторлардың каталитикалық қасиеттеріне әсер етеді. Хром оксидінің ізашарларын таңдау тасымалдағыш бетінің сипатына байланысты болуы керек (Петров, et al, 2009; Słoczyński, et al, 2011; Арутюнов, et al, 2012).

### **Нәтижелері.**

Көмірсутектерді олефиндерге дейін дегидрлеу процесіне қолданылған катализаторды алу үшін тасымалдағышты хромның суда ерігіш қосылысымен сіңіру әдісі арқылы дайындалды (Реймбаев, et al, 2024). Синтезделіп алынған

катализатор кептіріліп, күйдірілді. Кептіру процесі кептіргіш шкафта 200 °С температурада 2 сағат бойы, күйдіру процесі муфельді пеште 500 °С 2 сағат бойы ұсталды. Зерттеуге таңдалып алынған табиғи тасымалдағыштың меншікті беттік ауданы 31,2 м<sup>2</sup>/г, кеуек көлемі 5 нм көрсетті. Катализатор дайындау үшін алдын-ала табиғи тасымалдағыштың ылғал сыйымдылығы есептелінді. Құрамында хром металы бар хром нитраты ерітіндісін (10 мл) алдын-ала өңделген табиғи тасымалдағышқа қосып, оларды араластырып, белгіленген бөлме температурасында сіңіру процесі жүргізілді. Алынған қоспаны араластыра отырып су моншасында буландырады. Дайын болған катализаторды кептіргіш шкафта кептіріп, муфельді пеште күйдіріп, бюкске салып, эксикаторда сақтайды. Көмірсутек қоспасы мен оттегіден олефин алу үшін ағынды кварцты түтіккі реакторға катализаторды салады, реакторға зерттеуге алынған реакциялық қоспаны C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=7:1:4 көлемдік қатынаста өткізеді. Бастапқы реакциялық қоспаның көлемдік жылдамдығы автоматты түрде реттеліп отырады. Көмірсутектердің олефиндерге дегидрлену процесі атмосфералық қысымда, 750 сағ<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдықта, температураны әрбір 50 °С жоғарылата отырып 350-600 °С температура аралығында жүргізілді. Реакция 2 сағат бойы жүргізілді. Осы процесте олефиндерден басқа, сутегі мен СО<sub>2</sub> іздері және оттеkkұрамдас органикалық қосылыстар да түзілді. Реакция жағдайына байланысты көмірсутек қоспасының ауадағы оттегімен дегидрленуінде температураға байланысты айналымның пайыздық мөлшері есептелді (3-сурет).



Сурет 3 – Көмірсутек қоспасының дегидрленуінде айналымның реакция температурасына тәуелділігі. Реакция жағдайы: КС:ауадағы оттегі=150мл/мин:100мл/мин. 1%Cr/ТСБ.

3-суретте көрсетілгендей, көмірсутек қоспасының дегидрленуінде қолданылған 1%Cr/ТСБ катализаторының бастапқы қоспа айналымы температураның жоғарылауына байланысты артады. Тасымалдағыштың кеуекті құрылымы катализатордың белсенді аймақтарында көмірсутегінің ыдырауына кедергі жасайды, бастапқы қосылыстың айналымын төмендетеді, катализаторды қолдану

барысында кокстің көп мөлшерде түзілуіне әкеледі. Сондықтан, осы өзекті мәселенің тиімді немесе баламалы шешімі ретінде табиғи тасымалдағышқа қолайлы белсенді фазаны қондыру арқылы табиғи сазбалшықтарды пайдалану қажет (Масалимова, 2019). Зерттеуді қорытындылай келе, көптеген ғалымдардың аса үлкен қызығушылығын тудырып отырған мәселердің бірі - табиғи сазбалшықтарды адсорбенттер және катализаторлардың тасымалдағыштары ретінде қолдану. Көмірсутектердің дегидрлену процесіне реакция температурасының әсері көрсетілген. 1-кестеге сәйкес көмірсутек қоспасының дегидрлену процесінде 1%Cr/TСB катализаторында температураға байланысты өнімдердің шығымы зерттелген (Реймбаев, et al, 2024).

Кесте 1 - Көмірсутек қоспасының дегидрлену процесінде 1%Cr/TСB катализаторында түзілетін өнімдердің шығымына температураның әсері.

T, °C	K <sub>СЗН8</sub> , %	K <sub>н-С4Н10</sub> , %	K <sub>н-С4Н10</sub> , %;	ШЫҒЫМЫ*, %					
				C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Σ Оттекті органикалық қосылыстар
400	40	10	10	29,2	ізі	1,0	0	0	12
450	35	5	5	33,1	3,4	2,0	0	0	11
500	35	20	33	39,2	4,5	2,0	0	0	8
550	35	35	36	36,9	6,2	1,8	ізі	ізі	8
600	37	40	42	37,4	6	2,4	ізі	ізі	9

1-кестеде көрсетілгендей, 400-600 °C температура аралығында пропанның айналымы 35-40%, н-бутан айналымы 10-40%. и-бутан айналымы 5-42% болғанда, осы температура аралығындағы пропилен шығымы 29,2-37,4% аралығында түзіледі. H<sub>2</sub> шығымы 3,4-6,2%; CO шығымы 1-2,4%; CH<sub>4</sub> және CO<sub>2</sub> мүлдем түзілмейді; оттекті органикалық қосылыстардың жиынтық шығымы 8-12% аралығында түзіледі. Реакция температурасын 600 °C температурадан жоғарылатқанда, бастапқы реакциялық қоспа конверсиясы өзгеріссіз болды, сонымен қатар, пропилен, сутегі, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, оттекті органикалық қосылыстардың жиынтық шығымы төмендейді. Қорытындылай келе, температураның жоғарылауынан бастапқы реакциялық қоспадағы қаныққан көмірсутектердегі сигма байланыстың үзілуі баяулайды, сонымен қатар, катализатордың белсенділігі төмендейді.

#### Талқылау.

Көмірсутектердің дегидрлену процесінде хромнегізді элементтермен түрлендіріп, қолданылған монооксидті катализатор физика-химиялық әдістер: БЭТ, элементтік талдау, электрондық микроскопия және рентгенофазалық талдау, ИҚС арқылы зерттелді. Рентгенфазалық талдауды Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтының ғылыми қызметкерлерімен талданып, қорытындыланды. Табиғи тасымалдағышқа қондырылған хром құрамды катализатордың фазалық құрамы рентгендік дифрактометр DRON-4

-07 Co K<sub>α</sub>-сәуелендіру құралы арқылы анықталды. Алынған дифрактометрлік рефлекстерді салыстыру мақсатында қолданылып, ұнтақты стандартты JCPDS картотекасы арқылы негізделіп, сипатталды және қорытындыланды. Электронды микроскопиялық талдау Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтының ғылыми қызметкерлерімен талданып, қорытындыланды. Қаныққан көмірсутектердің дегидрлену процесінде зерттелген табиғи сазбалшық негізіндегі хромды катализатордың морфологиясы, бөлшектердің көлемін немесе мөлшерін зерттеу үшін электронды микроскопия әдісі қолданылды. Синтездеп алынған 1%Cr/ТСБ катализаторы ЭМ-125К электронды микроскоп көмегі арқылы бір сатыдан тұратын көмір репликасы әдісімен микродифракциялық сурет арқылы экстракцияланып, жарықтандыру әдісі арқылы зерттелді. Микродифракциялық суреттерді түсіру бөлшектердің көлеміне байланысты өзгертіле отырып, әртүрлі үлкейтулерді қолдану нәтижесінде жүргізілді (Масалимова, 2019; Реймбаев, et al, 2024).

Синтезделген катализаторда электронды микроскопия әдісі бойынша анықталған кейбір фазалар құрамы, зерттеуде қолданылған құралдың сезімталдылығының жоғары немесе төмен болуына байланысты РФА әдісімен зерттеу барысында көрінбеуі немесе айқындалмауы мүмкін болды. Табиғи сазбалшықта (ТСБ) негізінен ерімейтін компоненттердің мөлшері өте көп болды. Бастапқы катализатор үлгісіне ірі және тығыз бөлшектерден тұратын агрегаттардың болатындығымен сипатталады. Микродифракциялық сурет жекеленген сирек рефлекс түрінде берілетін біріккен фазасы бар. Мөлшері 3-5 нм болатын бөлшектен тұратын шағын шоғырлану көрсетілген. Микродифракциялық сурет сақина қоспасынан және жеке рефлекс түрінде берілген.

БЭТ әдісі бойынша катализаторлардың текстуралық сипаттамасын анықтау. Меншікті бет мөлшері мен қатты заттардың кеуектілігін анықтау газ фазасының молекулаларын олардың бетке сіңіру процесі арқылы анықталатын изотерма адсорбциясына негізделген. Изотерма адсорбциясы бірқалыпты температурада адсорбцияланған молекулалар мөлшерінің қысымға тәуелділігімен анықталады. Катализатордың текстуралық және адсорбциялық сипаттамасы азоттың төменгі температуралы адсорбциясы бойынша БЭТ әдісі арқылы американдық «Micromeritics Accusorb» құралында жүргізілді. Кеуектің жалпы көлемі төмендегі формула бойынша есептелінді:  $\sum_{\text{шынайы кеуек көлемі}} = V_{\text{АДСmax}} \cdot K$ ; ( $K=0,001558$  мл/г) (Масалимова, 2019; Реймбаев, et al, 2024). Катализаторлардың беттік ауданы БЭТ әдісі арқылы анықталды (Кесте 2).

Кесте 2 - Тасымалдағыштардың әртүрлі өңдеу әдістеріне байланысты беттік ауданының, кеуек көлемінің және негізгі көлемінің өзгерісі

Тасымалдағыштар	S, м <sup>2</sup> /г	Кеуек көлемі, V <sub>АДСmax</sub> , мл/г	V <sub>негізгі</sub> , мл
Табиғи сазбалшық	9,4	341,96	0,53
№1 өңдеу	10,34	50,2	0,078
№2 өңдеу	11,42	454,07	0,707
№3 өңдеу	14,2	47,73	0,074
№4 өңдеу	14,51	457,55	0,713

Табиғи сазбалшықтардың құрылымына арналған ғылыми еңбектер аса көп емес, табиғи сазбалшықтардың құрылымы толық зерттелмеген. Каолинит пен монтмориллониттен құралған табиғи сазбалшықтардың құрылымы қабатты болып келеді. Табиғи сазбалшықтағы кеуектердің таралуы әртүрлі және тұрақсыз деп айтуға болады, беттік ауданы 5-85 м<sup>2</sup>/г аралықта болады (Масалимова, 2019; Shorayeva, et al, 2020; Shorayeva, et al, 2021).

Табиғи сазбалшық және оның негізінде алынған катализатордың құрылымдық сипаттамалары төмен температурадағы азоттың адсорбциялық изотермаларының мәліметтері бойынша өзгерісі келтірілген (3-кесте). 3-кестедегі көрсетілген катализаторлардың да кеуектілік көлемдері де әртүрлі. Жоғарыда көрсетілген ерекшеліктер  $V_{\text{негізгі}}$  мөлшерлерінің өзгерулерінен де байқалады.

Кесте 3- Көмірсутек қоспаның жартылай тотығу процесінде қолданылған катализаторлардың беттік мөлшері.

№	Катализаторлар құрамы	Беті, м <sup>2</sup> /г	Кеуек көлемі $V_{\text{ADSmax}}$ , мЛ/г	$V_{\text{негізгі}}$ , мЛ
1	ТСБ	14,51	155.53	0.24
2	1%Cr/ТСБ	23,13	272.87	0.43

Тасымалдағыш ретінде қолданылған табиғи сазбалшықтар әртүрлі өндеуден өткізілді, одан соң әрбір үлгіге элементтік талдау жасалды.

Элементтік талдау нәтижесі бойынша 4-кестеде көрсетілген қосылыстар тасымалдағыштарға ортақ, бірақ пайыздық мөлшері бойынша ерекшелік байқалады. Өңделмеген тасымалдағыштағы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ең көп мөлшері 68% болса, қышқылдық өндеуден кейіне оның пайыздық мөлшері 42% төмендейді.  $\text{SiO}_2$  пайыздық мөлшері өңделген және өңделмеген табиғи сазбалшықта 25-30% арлығын көрсетті.

Кесте 4 - Тасымалдағышқа элементтік талдау жүргізу нәтижесі

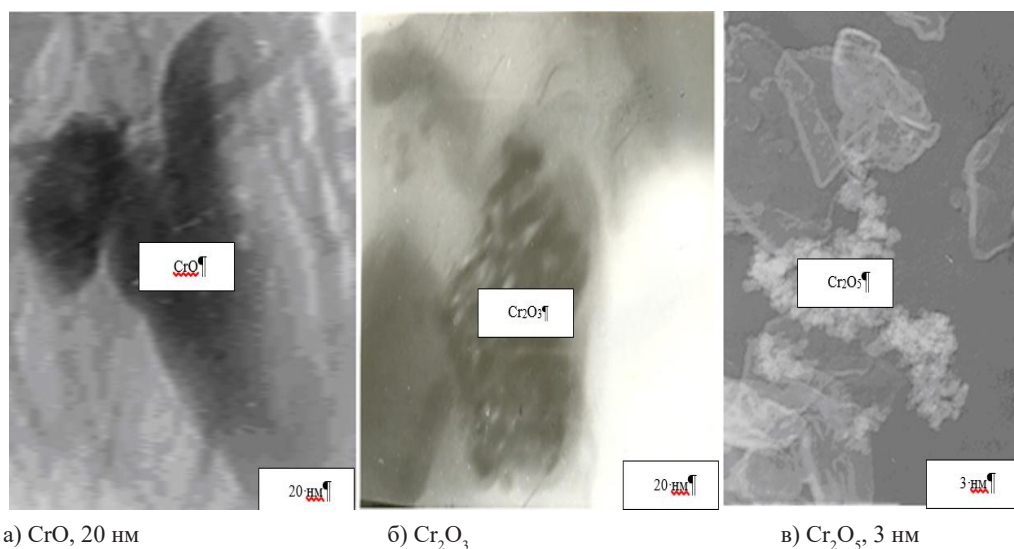
Элементтер	Өңделмеген тасымалдағыш	Өңделген тасымалдағыш
CaO	<01	<01
MgO	<01	<01
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	02	19
$\text{Al}_2\text{O}_3$	68	42
$\text{Na}_2\text{O}$	<01	02
$\text{K}_2\text{O}$	-	-
$\text{SiO}_2$	25	30

Элементтік талдау бойынша қорытындыласақ, тасымалдағышты қышқылдық өндеуден кейінгі элементтік құрамында өзгеріс болатындығы анықталды.

Инфра-қызыл спектроскопия әдісі арқылы табиғи сазбалшықта қарқынды сіңіру жолақтары (с.ж.) байқалды: валенттік симметриялық тербеліс жиілігі 1069 см<sup>-1</sup> Si-O-Si и Si-O-Al сәйкес келеді, 400-800 см<sup>-1</sup> аралығындағы жиілік Al-O, Si-O байланысының деформациялық тербеліс жиілігіне сәйкес келді. (Al-O 654-670 см<sup>-1</sup>), (SiO 806-792см<sup>-1</sup>). Si-O деформациялық тербеліс жиілігі 454 см<sup>-1</sup> тең болды.

Рентгенфазалық талдау нәтижесі бойынша, 1%Cr/ТСБ катализаторы  $\alpha$ -кварцтан тұрады, рентгеноаморфты құрамды, әлсіз каолинит рефлекстерін көрсетті.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  фазасының рефлекстері байқалды:  $3.63_{\gamma}$ ,  $2.66_x$ ,  $2.48_y$  және т.б. (6-504 JCPDS).

Электронды микроскопия әдісі арқылы 1%Cr/ТСБ катализаторы зерттелді. 4а-суретте көлемі 20 нм болатын тығыз бөлшектерден құралған аздаған қырлану белгісі бар агрегатты көруге болады. Микродифракциялық сурет рефлекс түрінде берілген, шеңбер бойынша орналасқан, CrO (JCPDS, 6-532) фазасына сәйкес келеді. 4б-суретте ірі және тығыз орналасқан бөлшектерден тұратындығы көрсетілген. Сирек кездесетін рефлекстер  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JCPDS, 6-508) фазасына сәйкес келеді. 5в-суретте аз мөлшердегі фазалардың шоғырлануы байқалады, дисперсті жүйенің мөлшері 3 нм сәйкес келеді. Микродифракциялық сурет шеңбер түрінде көрсетілген және  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  (JCPDS, 36-1329) фазасына сәйкес келеді.



Сурет 4 - 1%Cr/ТСБ катализаторының микродифракциялық суреті

Көмірсутектердің тотыға дегидрленуінде табиғи тасымалдағышқа қондырылған 1%Cr/ТСБ катализаторында олефин шығымының артуы жоғарыда көрсетілген өзгеріске байланыстылығы анықталды. Сонымен, 1%Cr/ТСБ катализаторының белсенділігі РФА және ЭМ зерттеу әдістерінің нәтижесіне сәйкес жаңа фазалық құрамның түзілуіне, фазалардың көлеміне, хром оксидінің валенттік өзгерісіне тікелей байланысты екені көрсетілді. Катализаторлар мен каталитикалық процестерді зерттеудің заманауи әдістерін жасау қолданыстағы дегидрлеу технологияларын жетілдіруге және жаңаларын әзірлеуге мүмкіндіктер береді.

Әртүрлі ғылыми топтардың басты назары альтернативті катализаторларды жасауға, қолданыстағы катализаторлардың тұрақтылығын арттыруға, технологиялық өзгерістер арқылы алкандарды дегидрлеу процесінің энергия тиімділігін



арттыруға, сонымен қатар термодинамикалық шектеулерді азайту және қосалқы реакциялардың үлесін азайтуға бағытталған. Жаңа катализаторларды әзірлеудегі ең маңызды міндеттер олардың каталитикалық қасиеттерін жақсарту (белсенділік, талғамдылық және тұрақтылық), белсенді орталықтарды анықтау және құрылым-белсенділік-талғамдылық қатынастарын орнату, алайда Pt-Sn және  $\text{CrO}_x$  қасиеттерімен салыстырылатын практикалық балама жүйелері табылмаған. Сондықтан ғалымдардың назары сонымен қатар алкандардың дегидрлеу заңдылықтарын зерттеуге және қолданыстағы катализаторлардың белсенді орталықтарын құруға және оларды одан әрі жетілдіруге бағытталған (Olsbye U. және т.б., 2005).

Құрамында хром бар катализаторларды зерттеудегі ең көп тараған көзқарас алкан молекулаларының адсорбциясы Cr-O орталықтарында жүреді деп есептейтіндіктен, олардың тотығу-тотықсыздану жағдайында (соның ішінде дегидрлеу реакциясы жағдайларында) түзілуіне әсер ететін факторларды және бастапқы катализаторлардағы  $\text{CrO}_x$  формасын, олардан кейін белсенді орталықтардың түзілу формаларын түсіну маңызды болып табылады.

Әртүрлі ғылыми топтардың зерттеулеріне сәйкес, жаңа дайындалған катализаторлардағы хром құрамын және дайындалу шарттарын өзгерте отырып, әртүрлі промоторларды енгізу арқылы хром  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  және  $\text{Cr}^{2+}$  күйлері анықталды, ал  $\text{Cr}^{6+}$  беттік хроматтар, полихроматтар түрінде болады, ал  $\text{Cr}^{3+}$  кристалды және аморфты  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  түрінде берілген (Петров, et al, 2009).

Соңғы зерттеулерде дегидрлеуде қолданылатын хромды катализаторлардың белсенділігі негізінен  $\text{Cr}^{3+}$  әртүрлі жоғары дисперсті және үйлестіру қанықпаған түрлерімен анықталады. Реакциялық орта жағдайында  $\text{Cr}^{6+}$  немесе  $\text{Cr}^{5+}$  дегидрлеу реакциясында алкендерге қатысты талғамдылығы төмен екендігі анықталды, бірақ, олар  $\text{Cr}^{3+}$  белсенді орталықтары үшін прекурсорлар болып табылады. Әдебиеттерді талдау  $\text{CrO}_x$  әртүрлі формаларының арақатынасы хром құрамына (тасымалдағыштың меншікті бетінің ауданына қатысты), катализаторды дайындау әдісіне, қолданылатын прекурсорларға, термиялық өңдеуге және қолданылатын тасымалдағышқа байланысты екенін көрсетеді. Тасымалдағыштарға қойылатын талаптарға қарамастан, дегидрлеу катализаторлары үшін зерттелетін тасымалдағыштар толық инертті емес және реагенттердің адсорбциясына және негізгі немесе жанама реакциялардың жүруіне әсер ететіні бірнеше рет көрсетілді. Осылайша, беттік қышқылдығы төмен катализаторлар жұмыс кезінде жоғары тұрақтылықты көрсетеді және кокстелуі төмен болады, алканның активтенуінде орташа күшті қышқыл орталықтардың болуы маңызды рөл атқарады, осылайша катализатордың белсенділігін арттырады (Масалимова, 2019).

**Қорытынды.** Зерттелетін каталитикалық жүйелерде көмірсутектердің дегидрлену процесін жүргізудің қолайлы жолдарын анықтау үшін температура, реагенттердің (сандық қатынастарының мөлшерлерінің әсерлері тексеріліп реакциялық өнімдер алудың қолайлы жолдары анықталды. Жоғары талғамды, белсенді катализаторлардың тасымалдағыштары ретінде табиғи сазбалшықтарды тиімді пайдаланудың әдісі көрсетілді. Қаныққан көмірсутектерді олефиндерге

дейін тотықтыра дегидрлеуде қолданылған катализаторларды физика-химиялық әдістермен зерттелді: БЭТ, ИҚС, ЭМ, РФА, элементтік талдау. Қорытындылай келе, қаныққан көмірсутектердің тотыға дегидрлену процесінің механизмін зерттеу үлкен қызығушылықты тудыратыны анық.

Көмірсутектерді олефиндерге дейін тотықтыра дегидрлеу үшін табиғи сазбалшық негізінде дайындалған катализатордың қолайлы құрамы, катализатордың құрылымдық қасиеттері зерттелді. Жұмыстың нәтижелері бойынша катализатор және осы катализаторларды қолдана отырып, олефиндер өнімділігін жоғарылатып, күйе түзілуін төмендететін, каталитикалық пиролиздің тиімді әдісі зерттелді. Құрамында хром мөлшері аз тиімді каталитикалық композицияларды жасау және катализаторлардың белсенді бетінің қасиеттерін қаныққан көмірсутектерді тотықтыра дегидрлеу үшін зерттеу, сонымен қатар құрылым, белсенді беттік құрамы және каталитикалық қасиеттер арасындағы байланыстарды орнатудың практикалық маңызы зор.

#### Әдебиеттер

Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н. (2012). Газофазный окисролиз легких алканов. Успехи химии. 2012, 81(9), 790-822.

Бондарева В.М., Ищенко Е.В., Шадрин Л.А., Соболев В.И., Пармон В.Н., Парахин О.А., Чернов М.П. (2017). Способ получения оксидных катализаторов для процесса окислительной конверсии этана в этилен. Патент RU №2634593 С1. Опубл. 01.11.2017.

Fang D., Zhao J., Li W. (2015). Investigation of the characteristics and deactivation of catalytic active center of Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for isobutane dehydrogenation. Journal of Energy Chemistry. 2015, 24(1), 101–107. DOI: 10.1016/S2095-4956(15)60290-X

Chen K., Xie S., Bell A.T., Iglesia E. (2001). Structure and Properties of Oxidative Dehydrogenation Catalysts Based on MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Catal. 2001, 198(2), 232-242. DOI: 10.1006/jcat.2000.3125

Słoczyński J., Grzybowska B., Kozłowska A., Samson K., Grabowski R., Kotarba A., Hermanowska M. (2011). Effect of potassium on physicochemical properties of CrOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CrOx/TiO<sub>2</sub> catalysts for oxidative dehydrogenation of isobutane: The role of oxygen chemisorption. Catalysis Today. 2011, 169(1), 29–35. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.096

Heracleous E., Vakros J., Lemonidou A.A., Kordulis Ch. (2004). Role of preparation parameters on the structure–selectivity properties of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. Catal. Today. 2004, (91–92), 289-292. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.03.046

Heracleous E., Machli M., Lemonidou A.A., Vasalos I.A. (2005). Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005, 232, 29–39. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.01.027

Lemonidou A.A., Nalbandian L., Vasalos I.A. (2000). Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts: Effect of support and alkali promoter. Catal. Today. 2000, 61(1–4), 333-341. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00393-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00393-X)

Масалимова Б.К. (2024). С3-С4 көмірсутектердің жартылай тотығуы. Astana. 2019. ISBN: 978-601-7300-69-2. -128б.

Massalimova B.K., Darmenbayeva A.S., Mukazhanova Zh., Tungatarova S.A., Sadykov V.A. (2024). Partial Oxidation of a Propane-butane Mixture on Catalysts Supported on a Natural Support. NEWSOF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY. 2024, 1(458), 94–105. DOI: 10.32014/2024.2518-1491.210

Макарян И.А., Рудакова И., Савченко В.И. (2010). Промышленные процессы целевого каталитического дегидрирования пропана в пропилен. И.А. Макарян, М. Альтернативная энергетика и экология. 2010, (6), 67–81.

Olsbye U., Vornovskaia A., Prytz Ø. (2015). Mechanistic insight in the ethane dehydrogenation reaction over Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Catalysis letters. 2005, 103, (1-2), 143–148. DOI: 10.1007/s10562-005-6521-7

Петров И.Я., Трясунов Б.Г. (2009). Структура и каталитические свойства нанесенных оксидомолибденовых, оксидованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2009, 49-61.

Реймбаев Е., Шораева К.А., Масалимова Б.К. (2024). Қаныққан көмірсутектерді олефиндерге дейін тотықтыра дегидрлеу үшін табиғи сазбалшық негізінде катализаторларды дайындау және олардың құрылымдық қасиеттерін зерттеу. XII Халық.ғыл.-прак.конф. 12 сәуір, 2024, 440-443.

Rombi E., Cutrufello M.G., Solinas V. (2003). Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts. Applied Catalysis A: General. 2003, 251(2). P. 255–266

Jesper J. H. B. Sattler, Javier Ruiz-Martinez, Eduardo Santillan-Jimenez, Bert M. Weckhuysen (2014). Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. Chemical reviews. 2014, 114(20), 10613–10653. DOI: 10.1021/cr5002436

Shorayeva K.A., Massalimova B.K., Bepalko Y.N., Kovalev E.P., Ishchenko A.V., Sadykov V.A. (2021). Synthesis, properties, and activity of MoVTeNbO catalysts modified by zirconia-pillared clays in oxidative dehydrogenation of ethane. Open Chemistry. 2021, 19, 492–502. DOI 10.1515/chem-2021-0048

Shorayeva K.A., Massalimova B.K., Bepalko Yu.N., Sadykov V.A. (2020) Testing of mo-containing catalysts applied to al-, Al/Zr-pillared clays during the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. Известия НАН РК. Серия химия и технология. 2020, 4. 37-43. DOI: <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.62>

Tungatarova S., Xanthopoulou G., Baizhumanova T., Zhumabek M., G. Kaumenova G., Massalimova B., Shorayeva K. (2019). Catalytic methane reforming into synthesis-gas over developed composite materials prepared by combustion synthesis. Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis. 2019, 126(2), 645-661.

Vernikovskaya N., Savin I., Kashkin V. (2011). Dehydrogenation of propane–isobutane mixture in a fluidized bed reactor over Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Experimental studies and mathematical modelling. Chemical Engineering Journal. 2011, 176, 158–164.

Закумбаева Г., Иткулова Ш. (2013). Каталитические превращения газообразных углеводородов. Нефтезаменяющие процессы. Издательство LAP LAMBERT. Academic Publishing. ISBN 9783659335426. -384с. -2013.

## References

Arutyunov V.S., Magomedov R.N. (2012). Gazofaznyj okspiroliz legkih alkanov. Uspekhi himii [Gas-phase oxyprolysis of light alkanes]. Russ. Chem. Rev. 2012, 81 (9), 790-822. (In Russ.).

Bondareva V.M., Ishchenko E.V., Shadrina L.A., Sobolev V.I., Parmon V.N., Parakhin O.A., Chernov M.P. (2017). Sposob polucheniya oksidnyh katalizatorov dlya processa okislitel'noj konversii etana v etilen [A method for producing oxide catalysts for the process of oxidative conversion of ethane into ethylene]. Patent RU No. 2634593 C1. Publ. 01.11.2017. Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н. (2012). (In Russ.).

Fang D., Zhao J., Li W. (2015). Investigation of the characteristics and deactivation of catalytic active center of Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for isobutane dehydrogenation. Journal of Energy Chemistry. 2015, 24(1), 101–107. DOI: 10.1016/S2095-4956(15)60290-X (in Eng.)

Chen K., Xie S., Bell A.T., Iglesia E., 2001. Chen K., Xie S., Bell A.T., Iglesia E. (2001). Structure and Properties of Oxidative Dehydrogenation Catalysts Based on MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Catal. 2001, 198(2), 232-242. DOI: 10.1006/jcat.2000.3125 (in Eng.)

Słoczyński J., Grzybowska B., Kozłowska A., Samson K., Grabowski R., Kotarba A., Hermanowska M. (2011). Vliyanie kaliya na fiziko-himicheskie svojstva katalizatorov CrOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CrOx/TiO<sub>2</sub> dlya okislitel'nogo degidrirovaniya izobutana: rol' hemosorbicii kisloroda. [Effect of potassium on physicochemical properties of CrOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CrOx/TiO<sub>2</sub> catalysts for oxidative dehydrogenation of isobutane: The role of oxygen chemisorption]. Catalysis Today. 2011, 169(1), 29–35. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.096 (In Russ.).

Heraclous E., Vakros J., Lemonidou A.A., Kordulis Ch. (2004). Role of preparation parameters on the structure–selectivity properties of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. Catal. Today. 2004, (91–92), 289-292. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.03.046 (in Eng.)

Heracleous E., Machli M., Lemonidou A.A., Vasalos I.A. (2005). Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005, 232, 29–39. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.01.027 (in Eng.)

Lemonidou A.A., Nalbandian L., Vasalos I.A. (2000). Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts: Effect of support and alkali promoter. *Catal. Today*. 2000, 61(1–4), 333–341. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00393-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00393-X) (in Eng.)

Masalimova B.K. (2024). S3-S4 көмірсутектердің зһартылај тотығуы. [C3-C4 partial oxidation of hydrocarbons]. Astana. (in Kaz.)

Massalimova B.K., Darmenbayeva A.S., Mukazhanova Zh., Tungatarova S.A., Sadykov V.A. (2024). Partial Oxidation of a Propane-butane Mixture on Catalysts Supported on a Natural Support. *NEWSOF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*. 2024, 1(458), 94–105. DOI: 10.32014/2024.2518-1491.210 (in Eng.)

Makaryan I.A., Rudakova I., Savchenko V.I. (2010). Promyshlennye processy celevogo kataliticheskogo degidrirovaniya propana v propilen. [Industrial processes of targeted catalytic dehydrogenation of propane into propylene]. *I.A. Makaryan, M. Al'ternativnaya energetika i ekologiya*. 2010, (6), 67–81. (In Russ.).

Olsbye U., Virnovskaia A., Prytz Ø. (2015). Mechanistic insight in the ethane dehydrogenation reaction over Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis letters*. 2005, 103, (1-2), 143–148. DOI: 10.1007/s10562-005-6521-7 (in Eng.)

Petrov I.YA., Tryasunov B.G. Struktrua i kataliticheskie svoystva nanesennyh oksidnomolibdenovyh, oksidnovanadievyyh i oksidnrohromovyh katalizatorov degidrirovaniya uglevodorodov. [Structure and catalytic properties of supported molybdenum oxide, vanadium oxide and chromium oxide catalysts for hydrocarbon dehydrogenation.]. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2009, 49-61. (In Russ.).

Rejmbaev E., SHoraeva K.A., Masalimova B.K. (2024). Қаныққан көмірсутектерді olefinderge dejin тотықтыра degidrele үшін tabiri sazbalshық negizinde katalizatorlardy dajyndau zhөne olardyn қырылымдық касиеттерін zertteu. [Preparation of catalysts based on natural clay for oxidative dehydrogenation of saturated hydrocarbons to olefins and study of their structural properties]. *XII Halyқ.ryl.-prak.konf. 12 сәuir, 2024*, 440-443. (in Kaz.)

Rombi E., Cutrufello M.G., Solinas V. (2003). Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2003, 251(2). P. 255–266 (in Eng.)

Jesper J. H. B. Sattler, Javier Ruiz-Martinez, Eduardo Santillan-Jimenez, Bert M. Weckhuysen (2014). Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chemical reviews*. 2014, 114(20), 10613–10653. DOI: 10.1021/cr5002436 (in Eng.)

Shorayeva K.A., Massalimova B.K., Bepalko Y.N., Kovalev E.P., Ishchenko A.V., Sadykov V.A. (2021). Synthesis, properties, and activity of MoVTeNbO catalysts modified by zirconia-pillared clays in oxidative dehydrogenation of ethane. *Open Chemistry*. 2021, 19, 492–502. DOI 10.1515/chem-2021-0048 (in Eng.)

Shorayeva K.A., Massalimova B.K., Bepalko Yu.N., Sadykov V.A. (2020) Testing of mo-containing catalysts applied to al-, Al/Zr-pillared clays during the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *News of NAS RK. Series of Chemistry and Technology*. 2020, 4. 37-43. DOI: <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.62> (in Eng.)

Tungatarova S., Xanthopoulou G., Baizhumanova T., Zhumabek M., G. Kaumenova G., Massalimova B., Shorayeva K. (2019). Catalytic methane reforming into synthesis-gas over developed composite materials prepared by combustion synthesis. *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis*. 2019, 126(2), 645-661. (in Eng.)

Vernikovskaya N., Savin I., Kashkin V. (2011). Dehydrogenation of propane–isobutane mixture in a fluidized bed reactor over Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Experimental studies and mathematical modelling. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 176, 158–164. (in Eng.)

Zakumbaeva G., Itkulova SH. Kataliticheskie prevrashcheniya gazoobraznyh uglevodorodov. Neftezamenyayushchie processy. [Catalytic transformations of gaseous hydrocarbons. Oil substitution processes]. Izdatel'stvo LAP LAMBERT. Academic Publishing. ISBN 9783659335426. -384c. -2013. (In Russ.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 121–132

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.271>

**D.N. Makhayeva\*, Sh. Zhetesbayeva, G.S. Irmukhametova, Z.A. Kenessova, 2025.**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: danelya.1993@gmail.com

## **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER FILMS BASED ON IODINE COMPLEXED WITH POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLINE)**

**Makhayeva Danelya Nurlanovna** – PhD, senior researcher, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: danelya.1993@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1250-9587>;

**Zhetesbayeva Sholpan** — graduate student, laboratory assistant at the al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: sholpan.best.03.01.07@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-3308-987X>;

**Irmukhametova Galiya Serikbayevna** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail galiya.irm@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1264-7974>;

**Kenessova Zarina Anvarovna** – PhD, senior lecturer, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: zarina.kenessova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2768-824X>.

**Abstract.** The skin is an essential barrier, preventing the penetration of micro- and macromolecules. Transdermal drug delivery treats skin diseases and enables systemic drug administration, offering ease of use, controlled release, and an alternative to tablets and injections. However, existing transdermal drug formulations, including patches, ointments, and creams, have several drawbacks, such as skin irritation, low bioavailability, instability of active ingredients, and inconvenience in application.

Iodine is one of the most widely used antiseptic agents commonly incorporated into wound dressings such as Inadine and cadexomer-iodine. However, these products may cause skin irritation, have an unstable composition, and fail to ensure uniform release of the active substance. In this study, novel film compositions based on agar-agar and a complex of poly(2-ethyl-2-oxazoline) (PEOZ) with iodine were developed to enhance transdermal delivery. The obtained films had a pH of 5.5, corresponding to that of the skin, while an increased PEOZ content reduced swelling, thereby improving the stability of the film compositions. Within 120 minutes, the films released 16.5% of active iodine (0.24 mg/mL), which is sufficient for effective antiseptic action. Antimicrobial analysis confirmed the high activity of the films against *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans*. Thus, the proposed film compositions based on a complex of PEOZ with iodine represent promising drug formulations for the treatment of infected wounds and skin diseases.

**Keywords:** Iodine, iodine-polymer complex, polymer film, poly(2-ethyl-2-oxazoline), a natural polymer.

**Д.Н. Махаева\***, **Ш. Жетесбаева**, **Ғ.С. Ирмухаметова**, **З.А. Кенесова**, 2025.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

\*E-mail: danelya.1993@gmail.com

## **ЙОДТЫҢ ПОЛИ(2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНМЕН) КЕШЕНІ НЕГІЗІНДЕ ПОЛИМЕРЛІ ҮЛДІРЛЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ СИПАТТАУ**

**Махаева Данэля Нурланқызы** – Ph.D, аға ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, E-mail: danelya.1993@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1250-9587>;

**Жетесбаева Шолпан** – 4 курс студенті, лаборант, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, E-mail: sholpan.best.03.01.07@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-3308-987X>;

**Ирмухаметова Ғалия Серікбайқызы** – х.ғ.к., қауымдастырылған профессор, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, E-mail: galiya.irm@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1264-7974>;

**Кенесова Зарина Анварқызы** – Ph.D, аға оқытушы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, E-mail: zarina.kenesova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2768-824X>.

**Аннотация.** Тері – адам ағзасын қоршаған ортадан қорғайтын негізгі тосқауыл, ол микро- және макромолекулалардың енуіне жол бермей, маңызды қорғаныс қызметін атқарады. Алайда, бұл қасиет кейбір жағдайларда дәрілік заттардың жүйелі және жергілікті жеткізілуін шектейді. Трансдермальді дәрі жеткізу жүйесі тері арқылы белсенді компоненттердің енгізілуіне мүмкіндік беріп, жергілікті және жүйелі терапия үшін тиімді әдіс болып табылады. Бұл әдістің артықшылықтарына ыңғайлылық, белсенді заттардың бақыланып, біркелкі бөлінуі, сондай-ақ таблеткалар мен инъекцияларды алмастыру мүмкіндігі жатады. Трансдермальді препараттар ұзақ әсер етуге, қажетті мөлшерде дәрілік затты тұрақты түрде жеткізуге және жанама әсерлердің төмендеуіне ықпал етеді. Алайда, қолданыстағы трансдермальді дәрілік формалар, соның ішінде пластырьлар, майлар және кремдер, терінің тітіркенуіне, биожетімділіктің төмендігіне, белсенді компоненттердің тұрақсыздығына және қолданудың қолайсыздығына байланысты шектеулерге ие.

Йод – кеңінен қолданылатын антисептик және Iodine, кадексомер-йод сияқты таңғыштар құрамына кіреді. Дегенмен, бұл құралдар теріні тітіркендіруі, тұрақсыз құрамға ие болуы және белсенді заттың біркелкі бөлінуін қамтамасыз етпеуі мүмкін. Осы зерттеуде трансдермальді жеткізуді жақсарту мақсатында агар-агар мен поли(2-этил-2-оксазолин) (ПЭОЗ) кешені негізіндегі йод қосылған пленкалық композициялар әзірленді. Алынған пленкалардың рН 5,5 болып, тері рН көрсеткішіне сәйкес келді, ал ПЭОЗ мөлшерінің артуы олардың ісіну дәрежесін төмендетіп, тұрақтылығын арттырды. 120 минут ішінде пленкалар 16,5 % белсенді йодты (0,24 мг/мл) босатты, бұл тиімді антисептикалық әсер үшін жеткілікті. Антимикробтық талдау нәтижелері пленкалардың *Staphylococcus aureus* және

*Candida albicans*-қа қарсы жоғары белсенділігін растады. Осылайша, агар-агар мен ПЭОЗ-йод кешені негізіндегі пленкалық композициялар инфекцияланған жаралар мен тері ауруларын емдеуге арналған перспективті дәрілік форма болып табылады.

**Түйін сөздер:** йод, йод-полимер кешені, полимерлі үлдір, поли(2-этил-2-оксазолин), табиғи полимер.

**Д.Н. Махаева\*, Ш. Жетесбаева, Г.С. Ирмухаметова, З.А. Кенесова, 2025.**

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

\*E-mail: danelya.1993@gmail.com

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ЙОДА С ПОЛИ (2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОМ)**

**Махаева Данэля Нурлановна** – PhD, старший научный сотрудник, Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан, E-mail: danelya.1993@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1250-9587>;

**Жетесбаева Шолпан** – студент 4-курса, лаборант, Алматы, Казахстан, E-mail: sholpan.best.03.01.07@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-3308-987X>;

**Ирмухаметова Галия Серикбаевна** – к.х.н., ассоциированный профессор, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, E-mail: galiya.irm@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1264-7974>;

**Кенесова Зарина Анваровна** – PhD, старший преподаватель, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, E-mail: zarina.kenesova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2768-824X>.

**Аннотация.** Кожа выполняет важную барьерную функцию, предотвращая проникновение микро- и макромолекул. Трансдермальная доставка лекарств применяется как для местного лечения кожных заболеваний, так и для системного введения препаратов, обеспечивая ряд преимуществ, включая удобство использования, контролируемое высвобождение действующих веществ и возможность замены традиционных форм, таких как таблетки и инъекции. Однако существующие трансдермальные лекарственные формы, включая пластыри, мази и кремы, обладают рядом недостатков, таких как раздражение кожи, низкая биодоступность, нестабильность активных компонентов и неудобство при нанесении.

Йод является одним из наиболее распространенных антисептических агентов и широко используется в лечебных повязках, таких как Inadine и кадексомер-йод. Однако такие средства могут вызывать раздражение кожи, иметь нестабильный состав и не обеспечивать равномерного высвобождения активного вещества. В данном исследовании разработаны пленочные композиции на основе агар-агара и комплекса поли(2-этил-2-оксазолина) (ПЭОЗ) с йодом, обладающие улучшенными характеристиками трансдермальной доставки. Полученные пленки имели pH 5,5, равный pH кожи, а увеличение содержания ПЭОЗ снижало их степень набухания, повышая стабильность пленочных композиций. В течение 120 минут пленочные

композиции высвобождали 16,5 % активного йода (0,24 мг/мл), что достаточно для эффективного антисептического действия. Результаты антимикробных анализов подтвердили высокую активность пленок против *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*. Таким образом, предложенные пленочные композиции на основе агар-агара и комплекса ПЭОЗ с йодом представляют собой перспективные лекарственные формы к лечению инфицированных ран и кожных заболеваний.

**Ключевые слова:** йод, йод-полимерный комплекс, полимерная пленка, поли(2-этил-2-оксазолин), природный полимер.

**Введение.** Кожа является самым доступным органом, который выполняет роль барьера для микро- и макромолекул окружающей среды благодаря своей низкой проницаемости. Трансдермальная доставка лекарств направлена на местную терапию кожных заболеваний или системную абсорбцию препаратов через кожу. Этот метод имеет несколько преимуществ, таких как обширная поверхность кожи, простота в использовании и возможность замены перорального приема лекарств или подкожных инъекций (Zurdo Schroeder, et al, 2007:111). Тем не менее, существующие формы лекарственных средств, такие как пластыри, мази и кремы, имеют свои недостатки. Например, пластыри могут вызывать раздражение кожи и неудобства при использовании, особенно на изогнутых участках. Полутвердые формы, такие как кремы и мази, могут легко стираться при контакте с одеждой, требуя частого повторного нанесения. Это создает трудности для пациентов с хроническими заболеваниями, такими как грибок стопы или кандидоз. Поэтому важно разработать новые лекарственные формы, которые обеспечат длительный контакт с кожей и улучшат соблюдение режима лечения (Tan, et al, 2012:1263).

Йод используется в качестве дезинфицирующего средства с 1830 года благодаря своей антимикробной активности против бактерий, плесневых грибов и некоторых вирусов, которая достигается за счет неспецифического механизма, предотвращающего развитие их (Makhayeva, et al, 2023:112573, Garg, et al, 2007:1340). Йод денатурирует белки, окисляя S–N группы и нарушая водородные связи в аминокислотах и нуклеотидах, что приводит к потере функций ферментов и структурных белков. Кроме того, йод нарушает целостность микробных мембран и ингибирует функции нуклеиновых кислот, что приводит к быстрой гибели микроорганизмов (Gottardi, 1980:1). Хотя современные лекарственные формы йода, такие как повязка Iodine с 10% повидон-йод, предлагают более безопасные и менее болезненные альтернативы, они все еще имеют свои недостатки, такие как необходимость в дополнительной повязке и высокая стоимость. Другой известной повязкой является кадексомер йод, который также эффективно высвобождает йод, но может образовывать трудноудаляющиеся пленки (Sibbald, et al, 2017:316).

Целью данной работы является разработка новых полимерных пленочных композиций на основе агар-агара и комплекса йода с поли(2-этил-2-оксазолином) для трансдермальной доставки йода. Поли(2-этил-2-оксазолин) ранее использовали для получения пленочных композиций на основе хитозана и ПЭОЗ с лекарственным



веществом для окулярного (Abilova, et al, 2019:311) и вагинального (Abilova, et al, 2020:1709) применения. В работе (Shan, et al, 2021:5881) метакрилированный ПЭОЗ использовали для создания мукоадгезивных материалов для назального применения. Научной группой проф. Кудайбергенова С.Е. в работе (Lavikainen, et al, 2021:2770) был модифицирован геллан короткими цепями поли(2-этил-2-оксазолина) для изготовления полимерных носителей для местной доставки лекарств на поверхность глаза. Агар-агар, состоящий из агарозы и агаропектина, представляет собой недорогой полисахарид, обладающий отличными функциональными свойствами (Roy, et al, 2023:101498). Он широко используется в различных отраслях, включая микробиологию, фармацевтику и упаковку, и обладает способностью образовывать гидрогели при растворении в воде и охлаждении (Mostafavi, et al, 2020:1165). Агар-агар может стать экономически выгодной альтернативой существующим йодированным повязкам, так как он легко доступен в прибрежных странах (Pandya, et al, 2022:1151). Благодаря возможности добавления различных наполнителей, таких как глицерин и целлюлоза, можно адаптировать механические свойства агар-агара для создания индивидуальных пленок (Тубеб, et al, 2020:7515). Это позволит улучшить антимикробные свойства повязок и обеспечить длительный контакт с кожей, что повысит эффективность лечения и комфорт пациентов.

### **Материалы и методы**

#### *Материалы*

Поли(2-этил-2-оксазолин) молекулярной массой 50 кДа, агар-агар, поливинилпирролидон молекулярной массой (Sigma Aldich, США), кристаллический йод со степенью чистоты  $\geq 99\%$ . («Across Organics», Япония), дигидрофосфат калия, йодид калия, хлорид калия, хлорид натрия и гидрофосфатфосфат династрия были «х.ч.» и использованы без предварительной очистки (ТОО «ЛаборФарма»).

#### *Приготовление растворов*

##### *Приготовление раствора йода*

0,16 г йода и 0,32 г йодида калия растворили в 100 мл дистиллированной воды. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 60–90 минут до полного растворения всех компонентов. Концентрация приготовленного раствора йод/калий йодид/вода составила 1,6 мг/мл.

##### *Приготовление фосфатного буферного раствора*

В круглодонной колбе объемом 500 мл растворили 3 г NaCl (хлорид натрия), 0,075 г KCl (хлорид калия), 0,54 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (натрий гидрофосфат) и 0,09 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (дигидрофосфат калия) в 300 мл дистиллированной воды. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения всех компонентов. Затем дистиллированной водой довели объем раствора до отметки на колбе. Небольшое количество разбавленного HCl и/или NaOH использовали для корректировки pH до нужного уровня. Значение pH готового раствора довели до 5,5.

##### *Приготовление полимерных пленок*

В 10 мл раствора йода при температуре 90°C был растворен агар-агар массой

4 г и был добавлен ПЭОЗ в мольных соотношениях [ПЭОЗ]:[йод]=1:1, 5:1 и 10:1. Раствор перемешивали до полного растворения в течение 1 часа. К полученному раствору добавили 0,1% масс. глицерина от массы агар-агара. Пленки были отлиты на пластиковые подложки и высушены в течение 24-х часов на открытом воздухе.

#### *Физико-химические свойства пленок*

Для измерения физико-химических характеристик пленок были вырезаны образцы пленок размером 1x1 мм. ИК-спектры образцов пленок записывались на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Spectrum 65 FT-IR.

Толщина высушенной пленки измерялась в 5 местах, после чего вычисляли среднее значение толщины. Измерения проводились с помощью электронного микрометра.

#### *Изучение степени набухания пленок*

Для измерения степени набухания были использованы образцы пленок размером 1x1 мм. Степень набухания исследовали в фосфатном буферном растворе при температуре 36°C. Степень набухания была определена гравиметрическим методом тройкратным повторением и рассчитывалась по следующей формуле (1):

$$\alpha = (m - m_0) / m_0 \quad (1)$$

где  $m$  — масса образца пленки, равномерно набухшего в течение времени  $t$ ;  
 $m_0$  — масса сухого образца.

#### *Определение рН пленок*

Образцы пленок размером 1x1 мм помещали в дистиллированную воду объемом 5 мл, послечего рН измеряли с помощью рН/Ion Meter 781. Измерения проводили по три раза.

#### *Исследование скорости высвобождения йода из пленки*

Для изучения высвобождения йода из пленок были использованы образцы пленок размером 1x1 мм. Образцы пленок были погружены в 10 мл фосфатно-буферного раствора при рН 5,5 и температуре 37 °С. Исследование проводилось в течение 4 часов. Каждые 5 минут отбирались образцы воды, и количество йода, высвобождаемого из пленки в дистиллированную воду, определялось с помощью УФ-спектрофотометра (Shimadzu UV-1901i, Германия) при  $\lambda = 352$  нм. Через каждые 5 минут в течение 240 минут определяли количество выделяемого йода по калибровочной кривой ( $R^2=0.98$ ).

#### *Исследование антимикробных свойств пленок*

Антимикробная активность по отношению к штаммам *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans* была исследована диско-диффузионным методом в «Научном центре противоиных препаратов» (г.Алматы) в лаборатории микробиологии и вирусологии. Чашки Петри предварительно были засеяны суспензией тестовых штаммов микроорганизмов концентрацией  $1,5 \times 10^8$  CFU/мл и инкубировались при температуре  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 18–24 часов (Binder, Германия). Для засева использовали стерильные ватные тампоны, их погружали в

суспензию микроорганизма, затем слегка отжав о стенки пробирки, штриховали в трех направлениях, поворачивая чашку на 60°. Затем при помощи стерильного цилиндра нарезали образцы в форме дисков, диаметром 6 мм, после чего помещали их на поверхность, предварительно засеянной тест-штаммами, питательной среды. Исследуемые образцы помещали на поверхность агара в 3 повторях.

Чашки инкубировали в течение 18–24 часов при температуре  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  (Binder, Germany). Учет результатов осуществлялся подсчетом диаметра зон задержки/подавления роста с точностью до 1 мм.

**Результаты и обсуждение.** Пленочные композиции на основе агар-агара и комплекса ПЭОЗ с йодом, полученные методом полива, были от красного до темно-красного цвета, однородные и со специфическим запахом йода (таблица 1). pH пленок был в области 5,5, что совпадает с pH сбалансированной кожи. С увеличением содержания ПЭОЗ в пленочной композиции наблюдается увеличение толщины и изменение интенсивности окраски образцов.

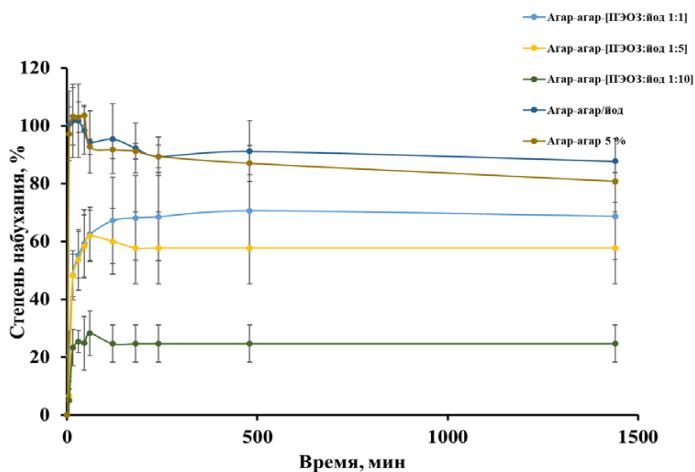
**Таблица 1**

Физико-химические свойства полученных пленок

Состав пленочных композиций	pH	Толщина, мм	Органолептические свойства
Агар-агар	$5.6 \pm 0.05$	$2.78 \pm 0.89$	Бесцветная, мягкая, с ровной поверхностью и кисловатым запахом
Агар-агар/ $I_2$	$5.5 \pm 0.01$	$2.90 \pm 0.5$	Светло-красного цвета, мягкая, с ровной поверхностью и специфическим запахом йода
Агар-агар/[ПЭОЗ- $I_2$ ] [1:1]	$5.5 \pm 0.07$	$2.45 \pm 0.14$	Красного цвета, мягкая, с ровной поверхностью и специфическим запахом йода
Агар-агар/[ПЭОЗ- $I_2$ ] [5:1]	$5.6 \pm 0.04$	$3.85 \pm 0.73$	Темно-красного цвета, мягкая, с ровной поверхностью и специфическим запахом йода
Агар-агар/[ПЭОЗ- $I_2$ ] [10:1]	$5.5 \pm 0.3$	$3.94 \pm 0.6$	Темно-красного цвета, мягкая, с ровной поверхностью и специфическим запахом йода

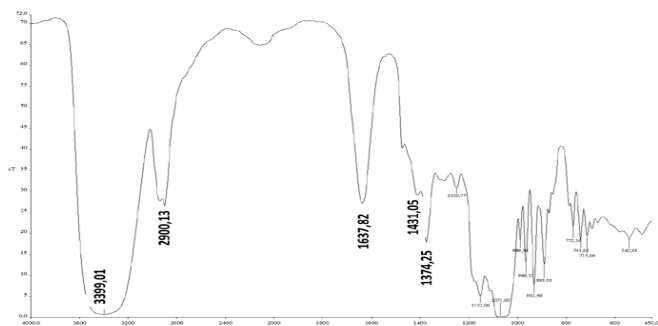
Степень набухания является одной из важных характеристик полимерных систем, который показывает предельное значение поглощения жидкости данными структурами. На рисунке 2 представлены показатели максимальной степени набухания для пленочных композиций на основе агар-агара/[ПЭОЗ: $I_2$ ] с составом [1:1], [5:1], [10:1], а также для пленки на основе чистого агар-агара и пленки на основе агар-агара/ $I_2$ .

Как видно из рисунка 1 с увеличением содержания поли(2-этил-2-оксазолина) в пленочных композициях степень набухания несколько уменьшается. Это связано с хорошей растворимостью ПЭОЗ в воде при низкой температуре, что влияет на показатель степени набухания. Агар-агар – природный полимер, который плохо растворяется в воде при температуре ниже  $95^\circ\text{C}$ . Все образцы пленок достигают равновесной степени набухания в течение 30 мин, при этом не наблюдается дальнейшего снижения их степени набухания.



**Рисунок 1** – Зависимость степени набухания пленочных композиций на основе агар-агара и комплекса [ПЭОЗ:  $I_2$ ] от времени

Методом ИК-спектроскопии была исследована структура полученных пленочных композиций на основе агар-агара и комплекса [ПЭОЗ:  $I_2$ ]. Для пленки на основе агар-агара на ИК-спектре наблюдается широкий пик на  $3304,08 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий гидроксильной группе (OH), пик на  $2934,01 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям (-C-H), а пик на  $1416,02 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям (-CH<sub>2</sub>). Для ПЭОЗ наблюдаются следующие характеристические пики при  $1422\text{--}1455 \text{ см}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>),  $1637,83 \text{ см}^{-1}$  (-C=O),  $2975 \text{ см}^{-1}$  (-C-H) и  $1274,51 \text{ см}^{-1}$  (-C-N). Для пленок на основе агар-агара/ [ПЭОЗ-  $I_2$ ] (рисунок 2) также были обнаружены пики на  $3399,01 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие группе (OH),  $2900,13 \text{ см}^{-1}$  (C-H),  $1431,05 \text{ см}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>),  $1374,25 \text{ см}^{-1}$  (C-N) и  $1637,82 \text{ см}^{-1}$  (C=O). Наблюдаемый сдвиг от  $3304,08 \text{ см}^{-1}$  до  $3399,01 \text{ см}^{-1}$  и от  $1274,51 \text{ см}^{-1}$  до  $1374,25 \text{ см}^{-1}$  может быть связан с образованием водородной связи между гидроксильной группой агар-агара и азотом ПЭОЗ. По результатам ИК-спектроскопии была предложена схема образования водородных связей между агар-агар и ПЭОЗ (рисунок 3), а также комплекса с переносом заряда между ПЭОЗ и  $I_2/KI$ .



**Рисунок 2.** ИК-спектр пленочной композиции на основе агар-агара/ [ПЭОЗ:  $I_2$ ] [10:1]

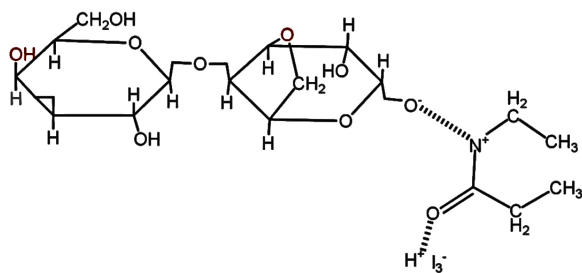
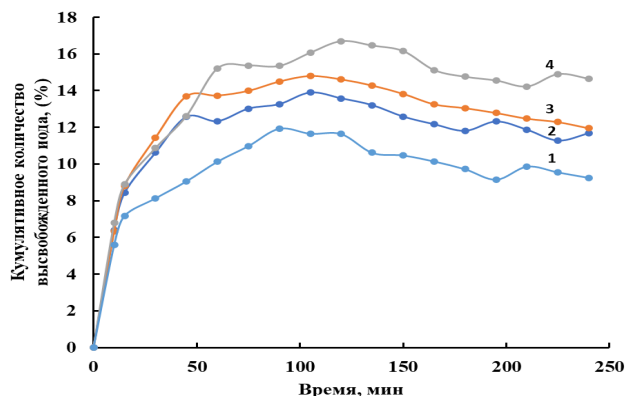


Рисунок 3. Схема взаимодействия агар-агар, ПЭО3 и  $I_2/KI$

В работе было изучено кумулятивное количество высвобожденного йода из пленочных композиций. Основной реакцией, протекающей при комплексообразовании ПЭО3 с йодом, является образование трийодид-иона при взаимодействии молекулярного йода с йодидом калия. Для комплексов полимера с йодом характеристическим является пик при 352 нм (Makhaeva, et al, 2023:112573), поэтому в данной работе высвобождение йода фиксировали на УФ-спектрофотометре при  $\lambda=352$  нм. В проведенном эксперименте образец находился в фосфатном буферном растворе при pH-5,5 и температуре 37 °C в течение 4 часов, что воссоздает реальные условия. Из рисунка 4 видно, что для пленочной композиции на основе агар-агара/ [ПЭО3:  $I_2$ ] [10:1] максимальные 16,5 % йода высвобождается за 120 минут, а в течение 240 минут сохраняется на уровне 14 %, что соответствует 0,24 мг/мл йода. По литературным данным, безопасные бактерицидные свойства йода находятся в диапазоне 0,12–0,24 мг/мл. При этом с уменьшением содержания ПЭО3 в пленочной композиции с [10:1] до [1:1] происходит уменьшение количества высвобождаемого йода, что связано с ослаблением комплексообразования. А в пленке без ПЭО3 степень высвобождения составила 12 % и со временем это значение уменьшается из-за вымывания йода. Таким образом, ПЭО3 в данных композициях выполняет роль пластификатора и вещества, удерживающего йод в пленке.



Агар-агар/[  $I_2$  ] -1; агар-агар/ [ПЭО3:  $I_2$ ] [1:1] - 2; агар-агар/ [ПЭО3:  $I_2$ ] [10:1] – 4.

Рисунок 4. Кумулятивный профиль высвобождения йода из пленочных композиций

Как известно из литературы, антимикробные и противовирусные свойства йода связаны с его способностью окислять -SH или -OH группы структурных белков и микробных клеточных ферментов, что приводит к инаktivации этих белков и гибели микроорганизмов. Благодаря этому неспецифическому механизму действия йод эффективен против множества грамположительных и грамотрицательных бактерий, таких как *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Eberthella typhosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus vulgaris*, *Shigella dysenteriae*, *Bacillus subtilis*, а также хламидий, микоплазм, грибов, вирусов и простейших микроорганизмов.

Антивирусные и фунгицидные свойства были изучены диско-диффузионным методом ингибирования роста микроорганизмов *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*. соответственно. На рисунке 5 представлены диаграммы со значениями зоны подавления роста пленочных композиций.

Пленочные композиции на основе агар-агара/[ПЭОЗ]:[йод] [5:1] и агар-агара/[ПЭОЗ]:[йод] [10:1] демонстрируют практически одинаковую активность по отношению к *Staphylococcus aureus*, с зонами подавления роста, равными соответственно  $10,0 \pm 0,00$  мм и  $10,67 \pm 0,58$  мм. В то же время пленочные композиции на основе агар-агара и агар-агар/ $I_2$  не проявляют активности против тестового штамма *Staphylococcus aureus* (рисунок 4). Пленочные композиции на основе агар-агара/[ПЭОЗ]:[йод] [5:1] и агар-агара/[ПЭОЗ]:[йод] [10:1] показывают одинаковую фунгицидную активность против роста *Candida albicans* с зонами подавления роста, равными  $11,0 \pm 0,00$  мм. Контрольные образцы – агар-агар/ $I_2$  и агар-агар не продемонстрировали фунгицидной активности против тестового штамма. Пленочная композиция на основе агар-агар/ $I_2$  не проявила антивирусную и фунгицидную активности из-за отсутствия в композиции вещества, удерживающего йод.

В процессе исследования йод улетучивается из композиции.

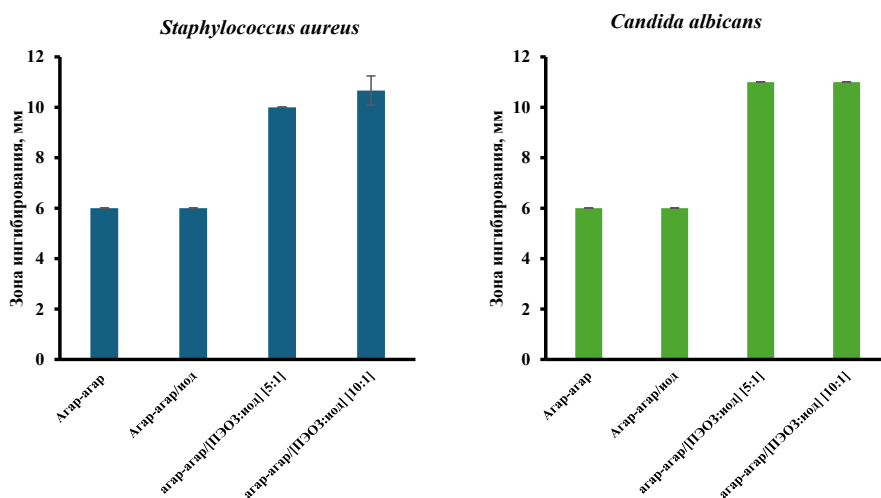


Рисунок 5. Сравнительные данные зоны ингибирования роста микроорганизмов *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans* для пленочных композиций

## Заклучение

Таким образом были получены пленочные композиции на основе агар-агара/[ПЭОЗ]: [йод] с мольным содержанием ПЭОЗ равным [1:1]; [5:1]; [10:1]. Изучение физико-химических свойств композиций показало, что с увеличением содержания ПЭОЗ в пленочной композиции приводит к снижению степени набухания. рН пленок был в области 5,5, что совпадает с рН сбалансированной кожи. С увеличением содержания ПЭОЗ в пленочной композиции наблюдается увеличение толщины и изменение интенсивности окраски образцов. Исследована кинетика высвобождения йода из пленочных композиций. Установлено, что пленочные композиции на основе агар-агара/ [ПЭОЗ: I<sub>2</sub>] [10:1] высвобождают 16,5 % активного йода в течение 120 минут, что соответствует 0,24 мг/мл йода. Результаты исследований зоны ингибирования роста микроорганизмов показали положительную активность против *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РК по проекту Жас Галым на 2023–2025 гг. AP19176452 «Изучение комплексообразования поли(2-оксазолинов) с йодом для создания новых антимикробных биоматериалов».

## References

- Abilova G.K., Kaldybekov D.B., Ozhmukhametova E.K., Saimova A.Zh., Kazybayeva D.S., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. (2019) Chitosan/poly(2-ethyl-2-oxazoline) films for ocular drug delivery: Formulation, miscibility, in vitro and in vivo studies. *European Polymer Journal*. – 116. - 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.016> (in Eng.)
- Abilova G.K., Kaldybekov D.B., Irmukhametova G.S., Kazybayeva D.S., Iskakbayeva Z.A., Kudaibergenov S.E., Khutoryanskiy V.V. (2020) Chitosan/Poly(2-ethyl-2-oxazoline) Films with Ciprofloxacin for Application in Vaginal Drug Delivery. *Materials*. - 13(7). - 1709. <https://doi.org/10.3390/ma13071709> (in Eng.)
- Garg S., Jambu L., Vermani K. (2007) Development of Novel Sustained Release Bioadhesive Vaginal Tablets of Povidone Iodine. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. - 33(12). - 1340–1349. <https://doi.org/10.1080/03639040701385782> (in Eng.)
- Gottardi W. (1985) The influence of the chemical behaviour of iodine on the germicidal action of disinfectant solutions containing iodine. *Journal of Hospital Infection*. – 6. - 1–11. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0195-6701\(85\)80040-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0195-6701(85)80040-2). (in Eng.)
- Lavikainen J., Dauletbekova M., Toletay G. et al. (2021) Poly(2-ethyl-2-oxazoline) grafted gellan gum for potential application in transmucosal drug delivery. *Polymer for Advanced Technologies*. – 32. – 2770–2780. <https://doi.org/10.1002/pat.5298> (in Eng.)
- Makhayeva D.N., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V. V. (2023) Advances in antimicrobial polymeric iodophors. *European Polymer Journal*. – 201. - 112573. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112573> (in Eng.)
- Makhayeva D.N., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. (2020) Polymeric Iodophors: Preparation, Properties, and Biomedical Applications. *Review Journal of Chemistry*. – 10. - 40–57. <https://doi.org/10.1134/S2079978020010033>(in Eng.)
- Mostafavi F.S., Zaeim D. (2020) Agar-based edible films for food packaging applications - A review. *International Journal Biological Macromolecules*. - 159. - 1165–1176. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.123> (in Eng.)
- Pandya Y., Bakshi M., Sharma A., Pandya Y.H., Pandya H. (2022) Agar-agar extraction, structural properties and applications: A review. *The Pharma Innovation Journal*. – 1151. –1157. (in Eng.)
- Roy S., Chawla R., Santhosh R., Thakur R., Sarkar P., Zhang W. (2023) Agar-based edible films and food packaging application: A comprehensive review. *Trends in Food Science & Technology*– 141. - 104198. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104198> (in Eng.)

Sibbald R.G., Elliott J.A. (2017) The role of Inadine in wound care: a consensus document. *International Wound Journal*. – 14. - 316–321. <https://doi.org/10.1111/iwj.12602> (in Eng.)

Shan X., Aspinall S., Kaldybekov D.B., Buang F., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. (2021) Synthesis and Evaluation of Methacrylated Poly(2-ethyl-2-oxazoline) as a Mucoadhesive Polymer for Nasal Drug Delivery. *ACS Applied Polymer Materials*. - 3(11). - 5882–5892. <https://doi.org/10.1021/acscpm.1c01097>(in Eng.)

Tan X., Feldman S.R., Chang J., Balkrishnan R. (2012) Topical drug delivery systems in dermatology: a review of patient adherence issues. *Expert Opin Drug Delivery*. – 9. - 1263–1271. <https://doi.org/10.1517/17425247.2012.711756> (in Eng.)

Tyeb S., Kumar N., Kumar A., Verma V. (2020) Agar–Iodine Transdermal Patches for Infected Diabetic Wounds. *ACS Applied Bio Materials*. - 3(11). - 7515–7530. <https://doi.org/10.1021/acscabm.0c00722> (in Eng.)

Zurdo Schroeder I., Franke P., Schaefer U.F., Lehr C.M. (2007) Development and characterization of film forming polymeric solutions for skin drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 65. - 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2006.07.015> (in Eng.)



NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 133–143

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.272>

UDC 547.669: 547.304.7

**N. Merkhatuly<sup>1</sup>, S.B. Abeuova<sup>2\*</sup>, S.K. Zhokizhanova<sup>3</sup>, A. Sviderskiy<sup>4</sup>,  
S.A. Kairoldin<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Karaganda University named after E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Astana International University, Astana, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Agrotechnical University named after S. Seifullina, Astana, Kazakhstan;

<sup>4</sup>Zhezkazgan University named after O.A. Baikonurov, Zhezkazgan, Kazakhstan.

E-mail: abeuova.salta@gmail.com

## **INCLUSION OF AZULENE INTO THE BACKBONE OF CONJUGATED OLIGOMERS: IMPROVEMENT OF PROTON SENSITIVITY AND ELECTRONIC ABSORPTION**

**Merkhatuly Nurlan** – doctor of chemical sciences, professor, Karaganda University named after E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: merhatuly@ya.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4588-2150>;

**Abeuova Saltanat Bolatovna** – PhD, associate professor, Astana International University, Astana, Kazakhstan, E-mail: abeuova.salta@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7074-3123>;

**Zhokizhanova Saltanat Kanatovna** – candidate of chemical sciences, associate professor, Kazakh Agrotechnical University named after S. Seifullin, Astana, Kazakhstan, E-mail: saltanat\_zh75@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4362-3449>;

**Sviderskiy Alexander** – doctor of chemical sciences, professor, Zhezkazgan University named after O.A. Baikonurov, Zhezkazgan, Kazakhstan, E-mail: katsostud@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7277-5882>;

**Kairoldin Syrym Askarbekuly** – master-student, Karaganda University named after E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: s.kairolda@yandex.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-3109-4699>.

**Abstract.** The non-alternant aromatic hydrocarbon azulene is gaining attention as a modular building block for organic  $\pi$ -conjugated materials due to its dipolar structure and unique electronic and optical properties.

In this study, new pyrrole-azulene  $\pi$ -conjugated co-oligomers—3,6-Bis(5-(1-azulenyl)thiophen-2-yl)-2,5-di(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione **5** and 3,6-Bis(5-(2-azulenyl)thiophen-2-yl)-2,5-di(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione **7** — were synthesized by reacting 2-(1-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanes and 2-(2-azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanes with 3,6-bis(5-bromo-2-thienyl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione via Suzuki–Miyaura cross-coupling in the presence of a palladium catalyst. The chemical structure and

purity of the synthesized co-oligomers **5** and **7** were confirmed using NMR ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ), IR spectroscopy, mass spectrometry, and elemental analysis. It was established that the resulting regioisomeric oligomers **5** and **7** are stable compounds and fully soluble in organic solvents such as dichloromethane, chloroform, toluene, chlorobenzene, and tetrahydrofuran at room temperature. This molecular design leverages both the dipolar nature of azulene and its capability for protonation-deprotonation reactions through the electron-donating five-membered ring. The photophysical properties of the pyrrole-azulene  $\pi$ -conjugated co-oligomers were characterized by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. It was shown that, under protonation with trifluoroacetic acid, the co-oligomers exhibit significant changes in their absorption spectra in the UV-visible region, with increased intensity and a red shift of absorption maxima up to 830 nm, indicating a significant reduction in the HOMO-LUMO energy gap due to extended conjugation and enhanced  $\pi$ -electron delocalization. These results demonstrate that the incorporation of azulene units into heterocyclic conjugated oligomer structures holds great potential for developing new proton-sensitive organic functional materials.

**Key words:** azulene,  $\pi$ -conjugated azulenes, azulene oligomers, cross-coupling, electron absorption, proton sensitivity.

**Funding:** The study was carried out within the framework of the targeted financing program (IRN BR 21882309) Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan. The authors express their deep appreciation for the dedicated funding.

**Н. Мерхатұлы<sup>1</sup>, С.Б. Абеуова<sup>2\*</sup>, С.К. Жокижанова<sup>3</sup>, А. Сви́дерский<sup>4</sup>,  
С.А. Қайролдин<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан;

<sup>2</sup>Астана Халықаралық университеті, Астана, Қазақстан;

<sup>3</sup>Агротехнический университет имени С. Сейфулина, Астана, Қазақстан;

<sup>4</sup>О.А. Байқоңыров атындағы Жезқазған университеті, Жезқазған, Қазақстан.

E-mail: abeuova.salta@gmail.com

## **ҚОСАРЛАНҒАН ОЛИГОМЕРЛЕР НЕГІЗІНЕ АЗУЛЕНДІ ЕНГІЗУ: ПРОТОНҒА СЕЗІМТАЛДЫҚ ПЕН ЭЛЕКТРОНДЫҚ СІЦІРУДІ ЖАҚСARTY**

**Мерхатұлы Нұрлан** – химия ғылымдарының докторы, профессор, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан, E-mail: merhatuly@ya.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4588-2150>;

**Абеуова Салтанат Болатовна** – PhD, қауымдастырылған профессор, Астана Халықаралық Университеті, Астана, Қазақстан, E-mail: abeuova.salta@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7074-3123>;

**Жокижанова Салтанат Канатовна** – химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, С. Сейфулин атындағы Агротехникалық университеті, Астана, Қазақстан, E-mail: saltanat\_zh75@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4362-3449>;

**Сви́дерский Александр** – химия ғылымдарының докторы, профессор, О.А. Байқоңыров атындағы

Жезқазған университеті, Жезқазған, Қазақстан, E-mail: katsostud@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7277-5882>;

**Кайролдин Сырым Асқарбекұлы** – магистрант, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан, E-mail: s.kairolda@yandex.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-3109-4699>.

**Аннотация.** Азулен – альтернантты емес ароматты көмірсутек, оның ерекше дипольді химиялық құрылымы, сондай-ақ ерекше электрондық және оптикалық қасиеттері жаңа органикалық  $\pi$ -конъюгацияланған функционалдық материалдарды құруға арналған ықтимал модульдік құрылыс материалы ретінде көп назар аудартады.

Жұмыста 2-(1-Азуленил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксбораландар мен 2-(2-Азуленил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксбораландар Сузуки-Мияура кросс-байланыстыру реакциясында палладий катализаторының қатысуымен 3,6-Бис(5-бромо-2-тиенил)-2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4-дионмен әрекеттесіп, келесі жаңа пирроло-азуленді  $\pi$ -конъюгацияланған сополимерлер синтезделді: 3,6-Бис(5-(1-азуленил)тиофен-2-ил)-2,5-ди(2-этилгексил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4-дион **5** және 3,6-Бис(5-(2-азуленил)тиофен-2-ил)-2,5-ди(2-этилгексил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4-дион **7**. Синтезделген **5** және **7** сополимерлердің химиялық құрылымы мен тазалығы ЯМР ( $^1\text{H}$  және  $^{13}\text{C}$ ), ИҚ спектроскопиясы, масс-спектрометрия және элементтік талдау әдістерімен дәлелденді. Алынған региоизомерлі сополимерлердің тұрақты қосылыстар екені және дихлорметан, хлороформ, толуол, хлорбензол, тетрагидрофуран сияқты органикалық еріткіштерде бөлме температурасында толық еритіні анықталды. Мұндай молекулалық конструкция азуленнің дипольдік табиғатын да, оның электрондонорлы бес мүшелі сақина бойында протондандыру-протондансыздандыру реакцияларына түсу қабілетін де пайдаланатыны көрсетілген. Алынған пирроло-азуленді  $\pi$ -конъюгацияланған сополимерлердің фотофизикалық қасиеттері Ультракүлгін-көрінетін (UV-Vis) және флуоресценция спектроскопиясы әдістерімен сипатталды. Үшфторсірке қышқылы арқылы протондалған жағдайда сополимерлердің Ультракүлгін-көрінетін (UV-Vis) аймағында жұтылу спектрлерінің айтарлықтай өзгерістері байқалды, бұл жұтылу максимумдарының 830 нм-ге дейін қызыл ығысуы және интенсивтілігінің артуымен сипатталды. Бұл нәтижелер  $\pi$ -электрондардың делокализациясының ұлғаюы мен конъюгацияның кеңеюіне байланысты ең жоғарғы бос емес молекулалық орбиталь – ең төменгі бос молекулалық орбиталь (HOMO-LUMO) молекулалық орбитальдарының энергетикалық алшақтығының төмендегенін көрсетті. Алынған нәтижелер азуленді блоктарды гетероциклді конъюгацияланған олигомерлердің құрылымына енгізудің жаңа протондық органикалық функционалдық материалдарды жасауға үлкен әлеуеті бар екенін дәлелдейді.

**Түйін сөздер:** азулен,  $\pi$ -конъюгацияланған азулендер, азулен олигомерлері, кросс-байланыстыру, электрондарды жұту, протондарға сезімталдық.

**Н. Мерхатулы<sup>1</sup>, С.Б. Абеуова<sup>2\*</sup>, С.К. Жокижанова<sup>3</sup>, А. Сви́дерский<sup>4</sup>,  
С.А. Кайролдин<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан;

<sup>2</sup>Международный университет Астана, Астана, Казахстан;

<sup>3</sup>Агротехнический университет имени С. Сейфулина, Астана, Казахстан;

<sup>4</sup>Жезказганский университет имени О.А. Байконурова, Жезказган, Казахстан.

E-mail: abeuova.salta@gmail.com

## **ВВЕДЕНИЕ АЗУЛЕНА В ОСНОВУ СОПРЯЖЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ: УЛУЧШЕНИЕ ПРОТОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ЭЛЕКТРОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ**

**Мерхатулы Нурлан** – доктор химических наук, профессор, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан, E-mail: merhatuly@ya.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4588-2150>;

**Абеуова Салтанат Болатовна** – PhD, ассоциированный профессор, Международный университет Астана, Астана, Казахстан, E-mail: abeuova.salta@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7074-3123>;

**Жокижанова Салтанат Канатовна** – кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Агротехнический университет имени С. Сейфулина, Астана, Казахстан, E-mail: saltanat\_zh75@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4362-3449>;

**Сви́дерский Александр** – доктор химических наук, профессор, Жезказганский университет имени О.А. Байконурова, Жезказган, Казахстан, E-mail: katsostud@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7277-5882>;

**Кайролдин Сырым Аскарбекулы** – магистрант, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан, E-mail: s.kairolda@yandex.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-3109-4699>.

**Аннотация.** Неальтернантный ароматический углеводород азулен как потенциальный модульный строительный блок для создания новых органических  $\pi$ -сопряженных функциональных материалов привлекает все больше внимания благодаря своей уникальной дипольной химической структуре, а также особенным электронным и оптическим свойствам.

В данной работе взаимодействием 2-(1-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanes и 2-(2-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanes с 3,6-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione в условиях кросс-сочетания Сузуки–Мияуры в присутствии палладиевого катализатора были синтезированы новые пирроло-азуленовые  $\pi$ -сопряженные со-олигомеры: 3,6-Bis(5-(1-azulenyl)thiophen-2-yl)-2,5-di(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione **5** и 3,6-Bis(5-(2-azulenyl)thiophen-2-yl)-2,5-di(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione **7**. Химическое строение и чистота синтезированных со-олигомеров **5** и **7** были доказаны ЯМР (ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C), ИК, масс-спектрометрией и элементным анализом. Установлено, что полученные региоизомерные со-олигомеры **5** и **7** являются стабильными соединениями и полностью растворимы в органических растворителях, таких как дихлорметан, хлороформ, толуол, хлорбензол, тетрагидрофуран при комнатной температуре. Показано, что

такая молекулярная конструкция использует как дипольную природу азулена, так и его способность к реакциям протонирования – депротонирования по электронодонорному пятичленному циклу. Фотофизические свойства полученных пирроло-азуленовых  $\pi$ -сопряженных со-олигомеров охарактеризованы УФ-Vis и флуоресцентной спектроскопией. Показано, что, полученные со-олигомеры в условиях протонирования трифторуксусной кислотой демонстрируют значительные изменения спектров поглощения в УФ-видимой области с повышением интенсивности и красным смещением максимумов поглощения до 830 нм, указывающее на существенные уменьшения энергетической щели молекулярных орбиталей НОМО-LUMO вследствие расширения сопряжения и роста делокализации  $\pi$ -электронов. Полученные результаты демонстрируют, что введение азуленовых звеньев в структуру гетероциклических сопряженных олигомеров имеют большой потенциал для разработки новых протонных органических функциональных материалов.

**Ключевые слова:** азулен,  $\pi$ -сопряженные азулены, олигомеры азулена, кросс-сочетание, поглощение электронов, чувствительность к протонам.

**Introduction.** The development of a new strategy for the synthesis of functional materials is of considerable interest in terms of improving electronic devices such as molecular switches, field effect transistors (OFETs), light emitting diodes (OLEDs), solar cells (OSCs), nonlinear optical (NLO) and others (Wang, et.al.,2004; Dong, et.al., 2016; Ou, et.al.,2019; Kurotobi, et.al., 2006; Cristian, et.al., 2004; Yamaguchi, et.al., 2016; Nishimura, et.al., 2015). In this direction, research focuses on the application of various building blocks that can fine-tune the electronic structure of the material and lead to improved efficiency and productivity of devices (Foggi, et.al., 2003; Mrozek, et.al., 2001; Ito, et.al., 2003; Salman, et.al., 2005).

To date, the most effective molecules as a building block are non-alternative aromatic hydrocarbons, for example, azulenes. The choice of azulene **1** was predetermined by its unusual polarized structure, which can be considered as a tropylium cation condensed with a cyclopentadienyl anion (Figure 1). Azulene, in contrast to its isomer naphthalene, is colored dark blue due to the reduced aromaticity in conjunction with the large dipole moment of the order of 1.08 D (Chiu, et.al., 2014). Along with this, its low ionization energy and increased electron affinity provide tuning photophysical properties similar to fullerene compounds (Xia, et.al., 2014).

Here we report the synthesis of novel pyrrole-azulene  $\pi$ -conjugated co-oligomers **5** and **7**, via Suzuki – Miyaura cross-coupling reaction using Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> as catalyst. This molecular design takes advantage of both the dipole nature of azulene and its ability to undergo protonation-deprotonation reactions along the electron-donor five-membered cycle.

**Methods and Materials.** NMR spectra of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C were recorded on a Jeol ECA-500 MHz spectrometer in CDCl<sub>3</sub> at room temperature using tetramethylsilane (TMS) as an internal standard. The NMR spectrometer operating frequencies were 500,15 MHz (<sup>1</sup>H) and 100,61 MHz (<sup>13</sup>C). IR spectra were recorded on a Fourier spectrometer Avatar-360 in KBr tablets. Mass spectra (EI, MALDI-FT) were taken on a Thermo

Fisher Scientific LTQ FT Ultra mass spectrometer. Absorption spectra were recorded on a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer.

Commercially available reagents and solvents: azulene, Bis(pinacolato)diboron, 3,6-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, [IrCl(cod)]<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF, toluene, DMF and others were used without further purification. Bromoazulene **2** and 2-(2-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane **6** were synthesized according to the literature methods.

*2-(1-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (3)*. To the mixture of 1-bromoazulene **2** (54 mg, 0.3 mmol) and Bis(pinacolato)diboron (83 mg, 0.33 mmol) in THF (5 mL) was added Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (12 mg, 0.01 mmol) and Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (275 mg, 1 mmol) under argon. The mixture was stirred at 75 °C for 18 hours and then cooled to room temperature. Water (20 mL) was added and then extracted with dichloromethane (3 × 20 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO<sub>4</sub>, evaporated in vacuo and finally purified by column chromatography on silica gel using hexane: EtOAc (4:1) to give a violet crystal (66 mg, 88% yield). M.p. 56-57°C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500,15 MHz): δ 1.43 (s, 12 H), 7.30 (t, J=9.7 Hz, 1 H), 7.40 (t, J = 9.9 Hz, 1 H), 7.43 (d, J= 3.7 Hz, 1 H), 7.68 (t, J= 9.9 Hz, 1 H), 8.36 (d, J=3.7 Hz, 1 H), 8.42 (d, J = 9.5 Hz, 1 H), 9.20 (d, J = 9.7 Hz, 1 H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,61 MHz): δ 24.96, 82.89, 119.03, 124.64, 125.13, 136.42, 137.39, 138.24, 144.62, 145.59, 147.07. HRMS (EI): m/z [M]<sup>+</sup> calcd for C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>BO<sub>2</sub> 254.1927; found, 254.1909.

*3,6-Bis(5-(1-azulenyl)thiophen-2-yl)-2,5-di(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (5)*. To the mixture of 3,6-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione **4** (68 mg, 0.1 mmol) and 2-(1-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane **3** (56 mg, 0.22 mmol) in toluene (5 mL) and DMF (0.5 mL) were added Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (12 mg, 0.01 mmol) and Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (181 mg, 0.66 mmol) under argon. The mixture was stirred at 85°C for 18 hours and then cooled to room temperature. Water (20 mL) was added and then extracted with dichloromethane (3 × 20 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO<sub>4</sub>, evaporated in vacuo and finally purified by column chromatography on silica gel using hexane: EtOAc (2:3) to give a dark blue solid (46 mg, 60% yield). IR ν/cm-1: 1610 cm-1 (C=O). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500,15 MHz): 0.72–1.10 (m, 30H), 4.25 (br, m, 4H), 6.50 (br, m, 4H), 7.05–7.07 (m, 2H), 7.62–7.83 (m, 7H), 8.0 (m, 2H), 8.21–8.25 (m, 1H), 8.53–8.51 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,61 MHz): δ 10.7, 13.9, 23.1, 23.6, 28.6, 30.4, 39.4, 46.6, 106.5, 109.9, 118.5, 119.1, 123.1, 124.9, 125.2, 132.4, 134.7, 135.9, 136.2, 137.8, 139.1, 143.4, 143.7, 155.4, 161.3. HRMS (EI): m/z [M]<sup>+</sup> calcd for C<sub>50</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 776.3725; found, 776.3705

*3,6-Bis(5-(2-azulenyl)thiophen-2-yl)-2,5-di(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (7)*. To the mixture of 3,6-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione **4** (68 mg, 0.1 mmol) and 2-(2-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane **6** (56 mg, 0.22 mmol) in toluene (5 mL) and DMF (0.5 mL) were added Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (12 mg, 0.01 mmol) and Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (181 mg, 0.66 mmol) under argon. The mixture was stirred at 85 °C for 18 hours and then cooled to room temperature. Water (20 mL) was added and then extracted with dichloromethane (3 × 20 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO<sub>4</sub>, evaporated in vacuo and finally purified by column chromatography on silica gel using hexane: EtOAc (2:3)

to give a dark blue solid (61 mg, 80% yield). IR (KBr): 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500,15 MHz): 0.72 (m, 6H), 1.08 (m, 24H), 4.26 (m, 4H), 7.00 (m, 2H), 7.40–7.43 (m, 2H), 7.59–7.68 (m, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.86–7.90 (m, 2H), 8.12 (m, 2H), 8.34 (m, 2H), 8.27 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100,61 MHz):  $\delta$  10.6, 14.1, 23.3, 23.6, 28.5, 30.4, 39.4, 46.8, 107.7, 113.0, 113.6, 123.4, 124.5, 132.7, 136.6, 137.0, 137.1, 141.3, 145.0, 155.3, 161.2. HRMS (EI):  $m/z$   $[\text{M}]^+$  calcd for  $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  776.3725; found, 776.3707.

**Results and discussion.** Synthetic routes leading to pyrrole-azulene conjugated co-oligomers **5** and **7** are shown in Schemes 1 and 2. As can be seen from Scheme 1, bromoazulene **2** was synthesized according to the literature methodology (Merghatuly, et.al., 2023). The borylation reaction of **2** with Bis(pinacolato)diboron in THF in the presence of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  then leads to the key compound 2-(1-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane **3** in high 88% yield.

Further, the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction between pyrrole-dione **4** and **3** in toluene in the presence of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  catalyst gives the final co-oligomer **5** in good 60% yield. Another key molecule 2-(2-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane **6** (Scheme 2) was prepared by direct  $\text{C}_2$ -H borylation of azulene according to the literature methodology (Kurotobi, et.al.,2003).

Similarly, the Suzuki-Miyaura reaction between **4** and 2-(2-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane **6** results in the co-oligomer **7** product with high yield of 60%. The obtained regioisomeric co-oligomers **5** and **7** are completely soluble in organic solvents such as dichloromethane, chloroform, toluene, tetrahydrofuran at room temperature.

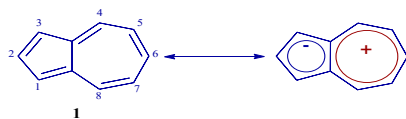
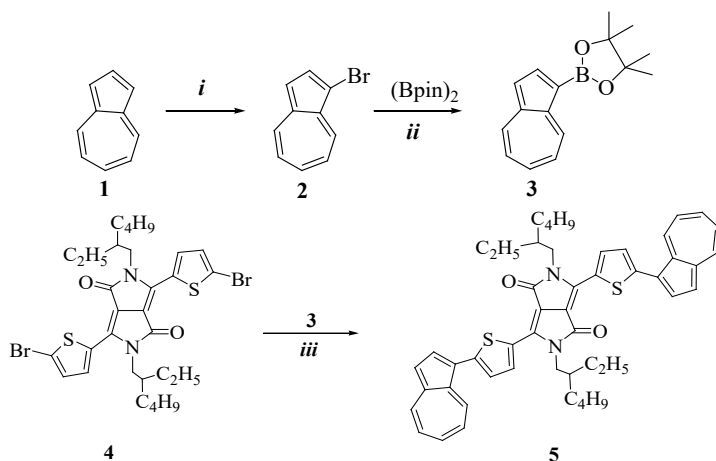
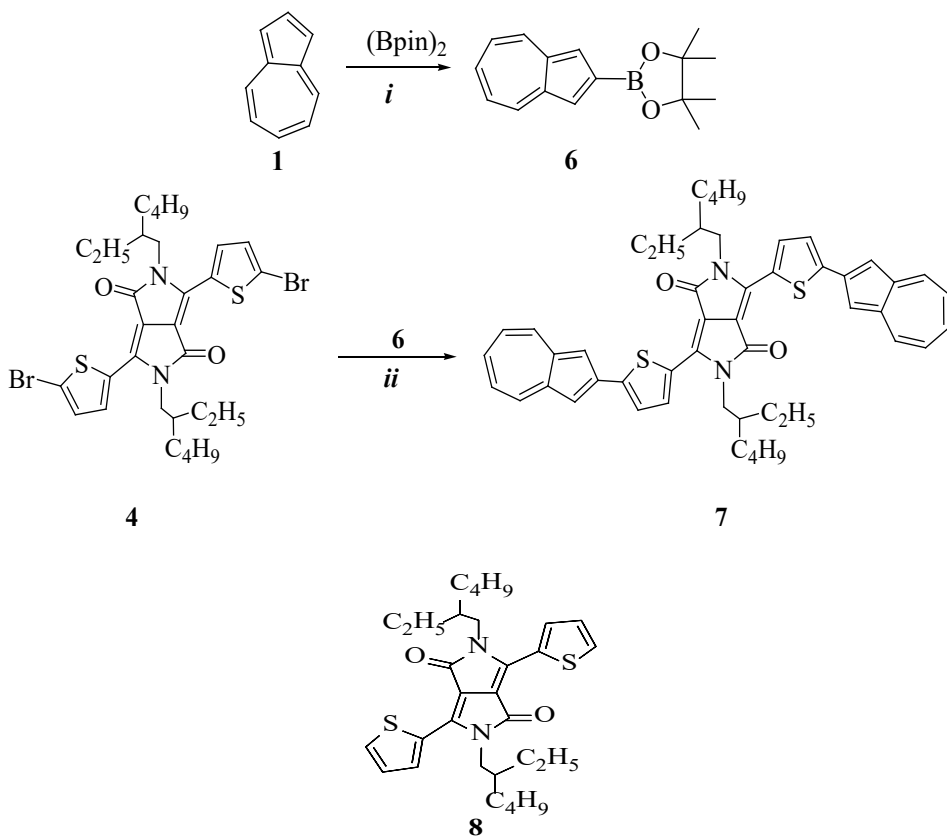


Figure 1. Polarized resonance structure of azulene **1**.



Scheme 1. Reagents and conditions: (i) NBS, DCM, rt; (ii)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , THF, 75°C; (iii)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , toluene, DMF, 60°C.



Scheme 2. Reagents and conditions: (i)  $[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$ , 2,2'-bpy, cyclohexane, reflux; (ii)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , toluene, DMF, 60°C

The absorption spectra of co-oligomers **5** and **7** in UV-Vis range in dichloromethane (DCM) at room temperature are presented in Figure 2 and the corresponding data are summarized in Table 1. To evaluate the efficacy of  $\pi$ -conjugation through a thienyl spacer, the electron spectra of the co-oligomers were compared with the baseline pyrrolopyrrole-dione **8** (Table 1, Figure 2). As can be seen, **5** and **7** show significant redshifts in the visible region at 110 and 133 nm relative to compound **8**, indicating the decrease in the energy gap of the frontal molecular orbitals of HOMO-LUMO due to the expansion of the  $\pi$ -conjugation and the growth of delocalization of  $\pi$ -electrons.

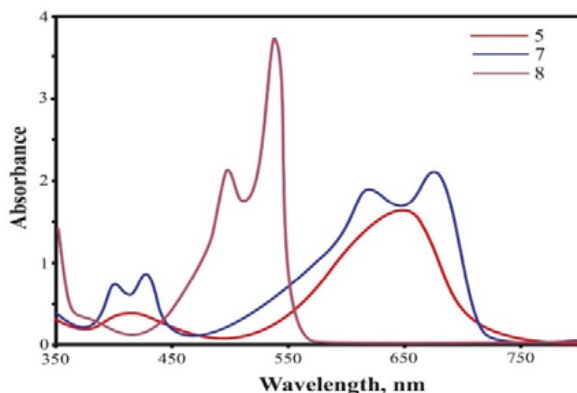
It should be noted that regioisomeric co-oligomers **5** and **7** show significant absorbances in the long wavelength part of the spectrum in the range 560-720 nm, which are characteristic of materials of solar cells and near IR dyes (Kurotobi, et.al., 2006; Cristian, et.al.,2004; Yamaguchi, et.al., 2016). In addition, there is one broad band in the spectrum and the hypsochromic shift at 23 nm of the absorption maximum of **5** compared to **7**. This can occur as the result of the decrease in the energy gap HOMO - LUMO with the  $\text{C}_2$  replacement of the five-membered azulene cycle **7**, showing the discrete vibration structure (Figure 2).



Table 1 - UV-Vis absorption data for **5**, **7** and **8** in DCM ( $1 \times 10^{-5}$  M) at rt

Co-oligomers	Absorption				
	Unprotonated			Protonated	
	Solvent	$\lambda_{\text{abs}}, \text{nm}$	$\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Solvent <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{abs}}, \text{nm}$
<b>5</b>	DCM	416	4000	TFA/DCM (2:8)	420
		601	15200		586
		650	17000		628
<b>7</b>	DCM	431	8800	TFA/DCM (2:8)	433
		620	19000		622
		673	21000		798
<b>8</b>	DCM	355	14600	TFA/DCM(2:8)	352
		500	21000		498
		540	37500		538

<sup>a</sup> DCM/TFA = volume to volume

Figure 2. UV-vis absorption spectra of **5**, **7** and **8** in DCM at rt.

Under the conditions of protonation of co-oligomers **5** and **7** with trifluoroacetic acid (when adding 5%, 10%, 15% and 20% TFA) in DCM (Figure 3, Table 1), the significant changes are observed in the electron spectra with the slight (about 22 nm) shift in the absorption maximum at **5** compared to the very significant (about 198 nm) red shift at oligomer **7**. For comparison, starting compound **8** was subjected to the same acid treatment and its absorption spectra showed no change in absorption (Table 1). This observation indicates that protonation proceeds exclusively along the azulene part of molecules **5** and **7**, which gives the 6  $\pi$ -electron tropylium cation (Figure 1), and not along the nitrogen atoms of the pyrrolopyrrole-dione link.

Stepwise changes in absorption spectra in the visible region during protonation of TFA were also found.

When 20% TFA was added, oligomer **5** showed the decrease in absorbance at 650 nm and the appearance of new bands with maxima at 586 and 628 nm (Figure 3, a). At TFA concentrations of 15 and 20%, **7** shows the new absorption band at 830 nm, which gradually shifts to the blue region to 798 nm with increasing intensity and isosbestic point at 693 nm (Figure 3, b). In addition, color changes are observed in solutions of

co-oligomers **5** and **7** when different amounts of TFA are added (Figure 3). So, solution **5** goes from blue to dark blue, and **7** from blue to dark green.

It should be noted that neutralization of acidic solutions **5** and **7** with triethylamine leads to the reduction of the original UV-vis spectra of neutral states, which indicates a completely reversible protonation-deprotonation process.

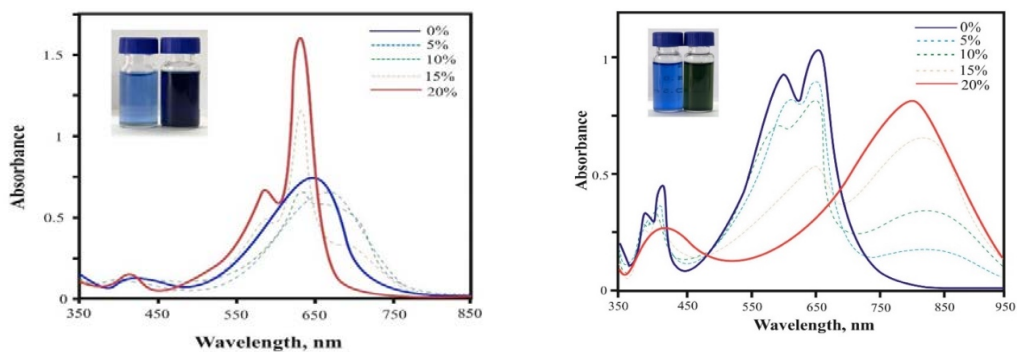


Figure 3. UV-vis spectra (a) **5** and (b) **7** under TFA protonation conditions in DCM.

**Conclusion.** Thus, new pyrrole-azulene  $\pi$ -conjugated co-oligomers **5** and **7** were synthesized by the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction with high yields. Co-oligomers show significant redshifts in the visible region relative to the parent molecule: in neutral states up to 673 nm, and in protonated states up to 830 nm, which indicates significant decreases in the energy gap of the frontal molecular orbitals of HOMO-LUMO, due to the expansion of conjugation and growth of delocalization of  $\pi$ -electrons. Solutions of the resulting co-oligomers in DCM were also found to significantly change color when different amounts of trifluoroacetic acid were added. The results show that the incorporation of azulene units into the heterocyclic conjugated oligomer structure has great potential for the development of novel proton functional materials. It should be noted that the obtained co-oligomers are analogues of previously synthesized fluorene-azulene  $\pi$ -conjugated copolymers: poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene-2-azulenyl)-alt11-azulenyl-alt3-azulenyl-alt[1-azulenyl]], which are used in practice as fluorescent proton materials.

### References

- Wang F., Lai Y.-H., Han M.-Y. (2004) 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.-V.37(9). P.3222–3230. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma035335q> (in Eng.)
- Dong J.-X., Zhang H.-L. (2016) Azulene-based organic functional molecules for optoelectronics. *Chinese Chemical Letters*, 2016.-V. 27(8). P. 1097–1104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2016.05.005> (in Eng.)
- Ou L., Zhou Y., Wu B., Zhu L. (2019) The unusual physicochemical properties of azulene and azulene-based compounds. *Chinese Chemical Letters*, 2019.-V.30(11).P. 1903–1907. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ccl.2019.08.015> (in Eng.)

Kurotobi K., Kim K.S., Noh S. B., Kim D., Osuka A. (2006) A Quadruply Azulene-Fused Porphyrin with Intense Near-IR Absorption and a Large Two-Photon Absorption Cross Section. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022.-V.45(24). P. 3944–3947. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200600892> (in Eng.)

Cristian L., Sasaki I., Lacroix P.G., Donnadieu B., Asselberghs I., Clays K., Razus A.C. (2004) Donating Strength of Azulene in Various Azulen-1-yl-Substituted Cationic Dyes: Application in Nonlinear Optics // *Chemistry of Materials*, 2004.-V.16(18). P. 3543–3551. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0492989> (in Eng.)

Yamaguchi Y., Takubo M., Ogawa K., Nakayama K., Koganezawa T., Katagiri H. (2016) Terazulene Isomers: Polarity Change of OFETs through Molecular Orbital Distribution Contrast. *Journal of the American Chemical Society*, 2016.-V. 138(35). P. 11335–11343. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06877> (in Eng.)

Nishimura H., Ishida N., Shimazaki A., Wakamiya A., Saeki A., Scott L. T., Murata Y. (2015) Hole-Transporting Materials with a Two-Dimensionally Expanded  $\pi$ -System around an Azulene Core for Efficient Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2015.-V.137(50). P. 15656–15659. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11008> (in Eng.)

Foggi P., Neuwahl F.V.R., Moroni L., Salvi P.R. (2003)  $S_1 \rightarrow S_n$  and  $S_2 \rightarrow S_n$  Absorption of Azulene: Femtosecond Transient Spectra and Excited State Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003.-V.107(11). P. 1689–1696. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp021313e> (in Eng.)

Mrozek T., Görner H., Daub J. (2001) Multimode-Photochromism Based on Strongly Coupled Dihydroazulene and Diarylethene. *Chemistry*, 2001.-V.7(5).P.1028–1040. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010302\)7:5<1028::AID-HEM1028>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010302)7:5<1028::AID-HEM1028>3.0.CO;2-7) (in Eng.)

Ito S., Inabe, H., Morita N., Ohta K., Kitamura T., Imafuku K. (2003) Synthesis of Poly(6-azulenylethynyl) benzene Derivatives as a Multielectron Redox System with Liquid Crystalline Behavior. *Journal of the American Chemical Society*, 2003.-V.125(6).P. 1669–1680. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0209262> (in Eng.)

Salman H., Abraham Y., Tal, S., Meltzman S., Kapon M., Tessler N., Speiser S., Eichen Y. (2005) 1,3-Di (2-pyrrolyl) azulene: An Efficient Luminescent Probe for Fluoride. *European Journal of Organic Chemistry*, 2005. - V. 25 (11). P.2207–2212. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejoc.200500012> (in Eng.)

Chiu C., Wang H., Brunetti F.G., Wudl F., Hawker C.J. (2014) Twisted but Conjugated: Building Blocks for Low Bandgap Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024.-V.53(15). P. 3996–4000. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201400674> (in Eng.)

Xia J., Capozzi B., Wei S., Strange M., Batra A., Moreno J.R., Amir R.J., Amir E., Solomon G.C., Venkataraman L., Campos L. M. (2014) Breakdown of Interference Rules in Azulene, a Nonalternant Hydrocarbon. *Nano Letters*, 2024.- V.14(5). P. 2941–2945. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl5010702> (in Eng.)

Merkhatuly N., Iskanderov A.N., Zhokizhanova S.K., Kokibasova G.T. (2023) Synthesis and Optical Properties of  $\pi$ -Conjugated Azulenes. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2023. – V.59(5). P. 782–786. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070428023050068> (in Eng.)

Kurotobi K., Miyauchi M., Takakura K., Murafuji T., Sugihara Y. (2003) Direct Introduction of a Boryl Substituent into the 2-Position of Azulene: Application of the Miyaura and Smith Methods to Azulen. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003(18). P.3663–3665. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejoc.200300001> (in Eng.)

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 144–156

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.273>

МПХТИ 31.15.37

**A.N. Nurlybayeva<sup>1\*</sup>, A.E. Tulegen<sup>1</sup>, K.B. Bulekbayeva<sup>1</sup>, D.A. Kulbayeva<sup>1</sup>,  
G.K. Matniyazova<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Taraz University named after M.H. Dulaty, Department of Chemistry and Chemical  
Technology, Taraz, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Astana International University, Astana, Kazakhstan.  
E-mail: rustem\_ergali@mail.ru

### **DETERMINATION OF COAGULATION THRESHOLDS OF MOLYBDENUM-VANADIUM BLUE SOLS**

**Nurlybayeva Aisha Nurlybayevna** – PhD, Associate Professor, Department of Chemistry and Chemical  
Technology, Taraz University named after M.H. Dulaty, Taraz, Kazakhstan, E-mail: rustem\_ergali@mail.  
ru, <https://orcid.org/0000-0001-9904-9979>;

**Tulegen Aruzhan Erbolkyzy** – 4th year student, Department of Chemistry and Chemical Technology,  
Taraz University named after M.H. Dulaty, Taraz, Kazakhstan <https://orcid.org/0009-0004-9792-3481>;

**Bulekbayeva Kamila Baltabaevna** – Candidate of Technical Sciences, Department of Chemistry and  
Chemical Technology, Associate Professor, Taraz University named after M.H. Dulaty, Taraz, Kazakhstan,  
E-mail: Nurhat2000@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1747-179X>

**Kulbayeva Dilbar Almanovna** – Master of Chemical Technology, Department of Chemistry and  
Chemical Technology, Candidate of Technical Sciences, Taraz University named after M.H. Dulaty, Taraz,  
Kazakhstan, E-mail: Dikush63@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7850-5453>;

**Matniyazova Gulsim Kadyrzhanovna** – PhD, Associate Professor Astana International University,  
Kazakhstan, E-mail: gulsim.matniyazova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6820-5219>.

**Abstract.** Molybdenum-vanadium blue sols are colloidal dispersions known for their unique optical and chemical properties, making them important in catalysis, sensors, and materials science. The article discusses the coagulation threshold of the sol and the effect of electrolytes such as potassium nitrate, potassium chloride, and calcium nitrate on sol coagulation. This work discusses the conditions for the occurrence of coagulation, and considers the experience of conducting an experiment to achieve the goal. During the experimental work, it was concluded that to determine the coagulation threshold of the sol, it is necessary to take reagents with high concentrations, both sol and electrolytes. Since it is known that Mo-V blue is aggregation stable.

Thus, in the course of work, a sol Mo-V blue ratio [Mo]:[V] = 90:10 was synthesized using ascorbic acid as a reducing agent. The low content of ash and electrolyte, especially in the case of stable systems, such as molybdenum-vanadium blue, had to initiate reduced coagulation.

To achieve significant effects, high temperatures or changes in environmental conditions (pH, temperature) are necessary. For sol Mo-V, the constants of fast coagulation and half-time of coagulation were determined for  $\text{KNO}_3$ :  $k_b = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{particle} \cdot \text{s}$  and  $\Theta = 1563 \text{ s}$ , for  $\text{KCl}$ :  $k_b = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{particle} \cdot \text{s}$  and  $\Theta = 1000 \text{ s}$ .

**Keywords.** Sol, coagulation, electrolytes, polyoxometalates, aggregation stability

**А.Н. Нұрлыбаева<sup>1</sup>, А.Е. Төлеген<sup>1</sup>, Қ.Б. Бөлекбаева<sup>1</sup>, Д.А. Құлбаева<sup>1</sup>,  
Г.Қ. Матниязова<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, «Химия және химиялық технология» кафедрасы, Тараз, Қазақстан;

<sup>2</sup>Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан.

E-mail: rustem\_ergali@mail.ru

## МОЛИБДЕН-ВАНАДИЙ КӨК ҚОСЫЛЫСЫНЫҢ ҚОЙЫЛУ ШЕКТЕРІН АНЫҚТАУ

**Нұрлыбаева Айша Нұрлыбайқызы** – Ph.D, қауымдастырылған профессор, М.Х. Дулати атындағы Тараз университетінің «Химия және химиялық технология» кафедрасы, Тараз, Қазақстан, E-mail: rustem\_ergali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9904-9979>;

**Төлеген Аружан Ерболқызы** – М.Х. Дулати атындағы Тараз университетінің «Химия және химиялық технология» кафедрасының 4-курс студенті, Тараз, Қазақстан, <https://orcid.org/0009-0004-9792-3481>;

**Бөлекбаева Камила Балтабаевна** – т.ғ.к., қауымдастырылған профессор, М.Х. Дулати атындағы Тараз университетінің «Химия және химиялық технология» кафедрасы, Тараз, Қазақстан, E-mail: Nurhat2000@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1747-179X>;

**Құлбаева Дилбар Алманқызы** – химия магистрі, М.Х. Дулати атындағы Тараз университетінің «Химия және химиялық технология» кафедрасы, Тараз, Қазақстан, E-mail: Dikush63@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7850-5453>;

**Матниязова Гүлсім Қадыржанқызы** – Ph.D, қауымдастырылған профессор, Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан, E-mail: gulsim.matniyazova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6820-5219>.

**Аннотация.** Молибден-ванадий көгілдір түсті ерітінділер – олардың бірегей оптикалық және химиялық қасиеттерімен танымал коллоидтық дисперсиялар, оларды катализде, сенсорикада және материалтануда маңызды етеді. Мақалада золь коагуляциясының шегі және калий нитраты, калий хлориді және кальций нитраты сияқты электролиттердің золь коагуляциясына әсері қарастырылды. Бұл жұмыста коагуляцияның пайда болу жағдайлары қарастырылады, сонымен қатар мақсатқа жету үшін эксперименттер жүргізу тәжірибесі жасалды. Тәжірибелік жұмыс барысында зольдің коагуляция шегін анықтау үшін зольдің де, электролиттердің де концентрациясы жоғары реагенттерді алу керек деген Мо-V көктің агрегативті тұрақты екені белгілі болды.

Сондықтан, жұмыс барысында тотықсыздандырғыш ретінде аскорбин қышқылын қолданып,  $[\text{Mo}]:[\text{V}] = 90:10$  қатынасы бар Мо-V көк золь синтезделді. Төмен күл мен электролит мөлшері, әсіресе молибден-ванадий көк сияқты тұрақты жүйелер жағдайында коагуляцияның төмендеуіне әкеледі.

Осындай маңызды әсерлерге қол жеткізу үшін жоғары температура немесе қоршаған орта жағдайларының өзгеруі (рН, температура) қажет. Мо-V золь үшін жылдам коагуляция константалары және коагуляцияның жартылай шығарылу кезеңі  $\text{KNO}_3$  үшін анықталды:  $k_b = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{бөлшек} \cdot \text{с}$  және  $\Theta = 1563 \text{ с}$ , KCl үшін:  $k_b = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{бөлшек} \cdot \text{с}$  және  $\Theta = 1000 \text{ с}$ .

**Түйін сөздер.** Золь, коагуляция, электролиттер, полиоксометалаттар, агрегациялық тұрақтылық

**А.Н. Нурлыбаева<sup>1</sup>, А.Е. Толеген<sup>1</sup>, К.Б. Болекбаева<sup>1</sup>, Д.А. Кульбаева<sup>1</sup>,  
Г.К. Матниязова<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Таразский университет имени М.Х. Дулати, Кафедра химии и химической технологии, Тараз, Казахстан;

<sup>2</sup>Международный университет «Астана», Астана, Казахстан.  
E-mail: rustem\_ergali@mail.ru

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВ КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЕЙ МОЛИБДЕН- ВАНАДИЕВЫХ СИНЕЙ**

**Нурлыбаева Айша Нурлыбаевна** – Ph.D, ассоциированный профессор, кафедра Химии и химической технологии, Таразского университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, E-mail: rustem\_ergali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9904-9979>;

**Толеген Аружан Ерболовна** – студент 4 курса, факультет Химии и химической технологии, Таразского университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, <https://orcid.org/0009-0004-9792-3481>;

**Булекбаева Камила Балтабаевна** – кандидат технических наук, ассоциированный профессор, кафедра Химии и химической технологии, Таразского университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, E-mail: Nurhat2000@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1747-179X>;

**Кулбаева Дильбар Алмановна** – магистр химии, кафедра Химии и химической технологии, Таразского университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, E-mail: Dikush63@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7850-5453>;

**Матниязова Гүлсім Кадыржановна** – Ph.D, ассоциированный профессор, Международный университет Астана, Казахстан, E-mail: gulsim.matniyazova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6820-5219>.

**Аннотация.** Золи молибденово-ванадиевого синего представляют собой коллоидные дисперсии, известные своими уникальными оптическими и химическими свойствами, что делает их важными в катализе, сенсорике и материаловедении. В статье рассматривается порог коагуляции золя и влияние электролитов, таких как нитрат калия, хлорид калия и нитрат кальция, на коагуляцию золя. В данной работе обсуждаются условия возникновения коагуляции, а также рассматривается опыт проведения эксперимента для достижения цели. В ходе экспериментальной работы был сделан вывод, что для определения порога коагуляции золя необходимо брать реагенты с высокими концентрациями, как золя, так и электролитов. Так как известно, что Мо-V синий агрегативно устойчив.

Таким образом, в ходе работы был синтезирован золь Мо-V синий с

соотношением  $[Mo]:[V] = 90:10$  с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Низкое содержание золя и электролита, особенно в случае стабильных систем, таких как молибден-ванадиевая синь, должно было инициировать пониженную коагуляцию.

Для достижения значительных эффектов необходимы высокие температуры или изменения условий окружающей среды (pH, температура). Для золя Mo-V были определены константы быстрой коагуляции и полупериод коагуляции для  $KNO_3$ :  $k_b = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{частица} \cdot \text{с}$  и  $\Theta = 1563 \text{ с}$ , для KCl:  $k_b = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{частица} \cdot \text{с}$  и  $\Theta = 1000 \text{ с}$ .

**Ключевые слова:** золь, коагуляция, электролиты, полиоксометгалаты, агрегативная устойчивость.

**Introduction.** Colloidal systems, such as molybdenum-vanadium blue salts, exhibit unique optical and physical properties that largely depend on their stability and aggregation behavior. The critical concentration of coagulation is the most important parameter determining the stability of these colloids, since it marks the threshold at which the Van der Waals attraction overcomes the stabilizing forces, which leads to irreversible aggregation (Berouaken, et al, 2020).

In this study, we examine the coagulation behavior of molybdenum-vanadium blue salts by systematically changing the salt concentration and tracking changes in the average hydrodynamic diameter over time. The initial slope of the kinetic curves is proportional to the coagulation rate, which is small at sufficiently low salt concentrations and increases with increasing salt concentration until it reaches its maximum in the fast coagulation mode (Chudnovskii, 2002).

Stabilization of colloidal systems can be achieved through various mechanisms such as charge stabilization or steric stabilization. For blue molybdenum-vanadium salts, stability is likely mediated by a combination of electrostatic and steric forces, which can be adjusted by the presence of certain ions or surfactants (Fei, et al, 2014). The critical concentration of coagulation is influenced by several factors, including the concentration and distribution of colloidal components, the salt content, and the dielectric properties of the medium. However, the stability of these sols is very sensitive to changes in ionic strength, pH, and other environmental factors. Understanding the coagulation threshold — the minimum concentration of electrolyte required for rapid aggregation of colloidal particles — is important for monitoring their stability and optimizing their use (Navyashree, et al, 2018)

Blue molybdenum-vanadium sols are colloidal dispersions formed by reducing the ions of molybdate and vanadate. These sols exhibit unique optical and catalytic properties, which makes them interesting for materials science and chemistry. However, their stability is crucial for practical applications, as coagulation or aggregation can lead to loss of functionality. Understanding the coagulation thresholds under different conditions provides insight into the factors affecting sol stability and allows precise control of their behavior.

Preparation of sols. Blue molybdenum-vanadium salts were synthesized by reducing

a solution of potassium nitrite and calcium nitrate. Analytical  $\text{KNO}_3$  and  $\text{KCl}$  were used as electrolytes to study coagulation thresholds. Before conducting an experiment on the effect of electrolytes on Mo-V blue, sol was synthesized and salt solutions with a volume of 100 ml, a concentration of 0.3 mol/l  $\text{KNO}_3$ , 0.2 mol/l  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  were prepared and electrolyte solutions with a volume of 50 ml, a concentration of 2 mol/l of  $\text{KNO}_3$  and  $\text{KCl}$ . To do this, the mass of salt was determined by the formula:

$$m = n \cdot M$$

g – where m is the mass of the substance,

M – is the molar mass of the substance,

n – is the amount of the substance. From the equation it is necessary to find the amount of substance n according to the formula:

$$n = C \cdot V$$

where C – is the concentration of the solution,

V – is the volume of the solution.

The pH of the sol was determined before the experiment. Water was prepared with the same pH solution as the sol for dilution. To determine the pH of solutions, the device must be calibrated with a buffer solution with pH = 4.01 and 6.86. Before each pH meter measurement, the device was rinsed with distilled water so that the device would get rid of salt residue from previous measurements. Next, first release the electrode into a buffer solution with a pH of 4.01, then into a buffer solution with a pH = 6.86. After calibrating the device, the pH of the molybdenum-vanadium blue sol medium can be measured. Next, hydrochloric acid 2 M is needed to prepare acidified water.

To do this, immerse the electrode in distilled water, turn on the agitator, and gradually add hydrochloric acid to prepare the acidified water, then dilute the sol to the desired concentrations. The sol concentration is selected experimentally in such a way that when the absorption spectra are obtained, there is no shift of the maximum for Mo-V to blue (738 nm) (Jiwen, et al. 2015).

**Materials and Methods.** Based on data from previous studies, it is known that the MoV Salt has insufficient charge. Based on this, it was necessary to select suitable electrolytes for the experiment.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  were selected from the proposed series of cations. Thus, as electrolytes It was assumed that sol with a dispersed phase concentration of 0.035% undergoes coagulation at an electrolyte concentration of less than 0.3 mol/l. For the initial study of the coagulation threshold, the following electrolytes were selected:  $\text{KNO}_3$  with a concentration of 0.3 mol/l and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  with a concentration of 0.2.

The volume of sol with a concentration of 0.035 % content is 10 ml. The proportions of acidified water and electrolyte used in the experiment are shown in Table 1.

Table 1. Compositions of sol samples for determining coagulation thresholds



№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume of water (acidified), ml	10,0	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Volume of electrolytes, ml	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4	4,5	5,0

10 test tubes are filled with 10 ml of dilute sol with a concentration of sol and water in the volume indicated in the table. The electrolyte is injected into each tube 2 minutes before measuring the absorption spectrum. This experiment did not yield results, so it was decided to investigate the kinetics of coagulation and change the concentrations of electrolytes and sol. Thus, KCl and KNO<sub>3</sub> were chosen as electrolytes, since Ca<sup>2+</sup> cations are prone to precipitating with molybdates and vanadates. The parameters for determining the kinetic dependence are presented in Table 2.

Table 2. Concentrations of coagulation reagents

Parameter	Meaning
C <sub>mass.%</sub> Sol Mo-V blue	0,17
C (KNO <sub>3</sub> ), mol/l	0,8
C (KCl), mol/l	0,8

In this experiment, optical density was measured using a spectrophotometer over time with minimal confidence (502 nm). Based on the data obtained, the velocity constants were calculated using the Smolukhovsky equation (Liu, et al. 2015).

Table 3. Compositions of sol samples for determining coagulation thresholds for this experiment

Tube Number №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume of water (acidification), ml	9	8,8	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
The volume of the el-ta, ml	0	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0

For the experiment, the samples were prepared as follows: 0.5 ml of concentrated sol and water were added to 10 test tubes in the volume indicated in Table 3. The total volume of the solution in each tube was 9.5 ml. The concentrations and compositions of the electrolytes were matched in accordance with the experimental provisions.

In this experimental work, an electrolyte and acidified water were introduced into samples with molybdenum vanadium blues at a constant concentration. After mixing all the reagents, it is necessary to wait 10 minutes for KCl, 15 minutes for KNO<sub>3</sub>. Immediately after the expiration of the time, the optical density was measured at a minimum of absorption for molybdenum-vanadium blues.

**Results and Discussion.** When using electrolytes of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with a concentration of 0.2 M and KNO<sub>3</sub> with a concentration of 0.3 M, the data presented in Figures 1-4 were obtained.

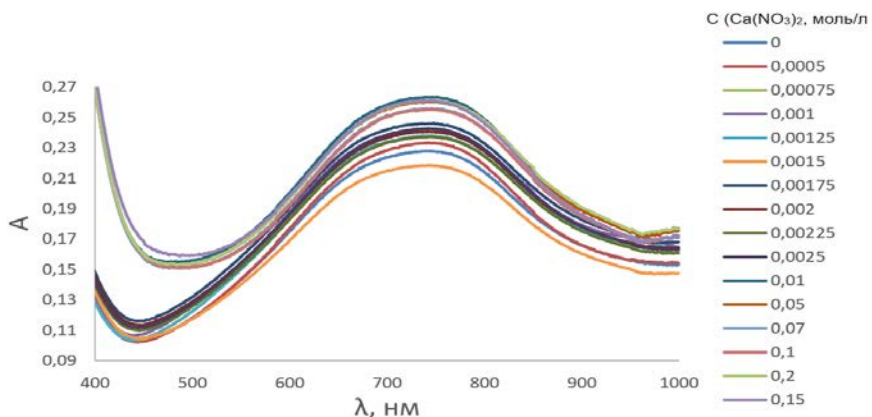


Figure 1. Effect of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  electrolyte concentration on the absorption spectra of MoV blue

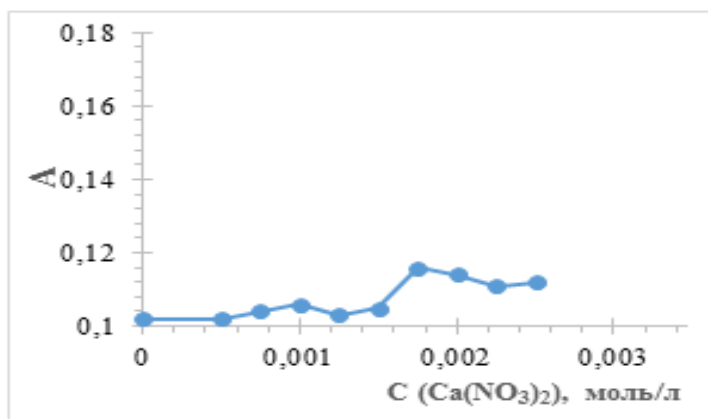


Figure 2. Dependence of the change in optical density (502 nm) on the concentration of electrolyte  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

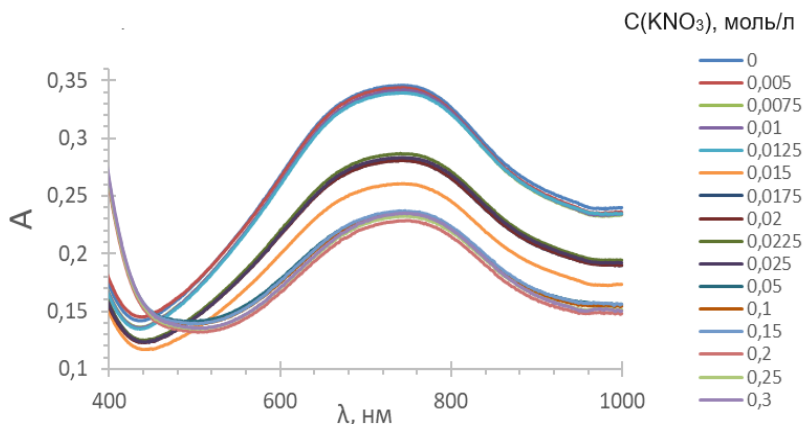


Figure 3. The influence of the concentration of electrolyte  $\text{KNO}_3$  on the absorption spectrum of Mo-V blue

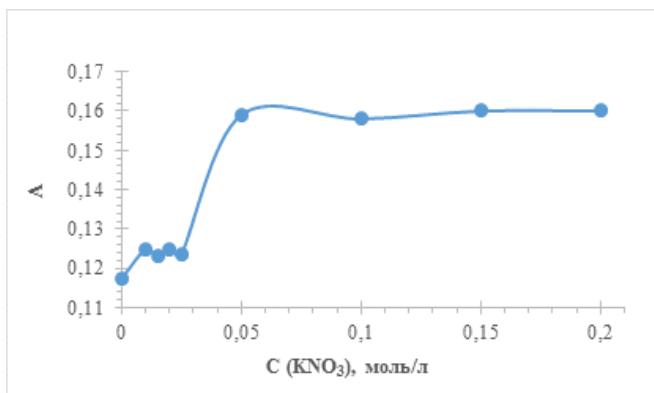


Figure 4. Dependence of the change in optical density in the region of the absorption minimum (502 nm) on the concentration of electrolyte  $\text{KNO}_3$

According to the obtained results, it is possible to notice that the coagulation of the sol does not occur at low concentrations of electrolytes. Coagulation does not occur in the first case (Figure 1,2) because calcium nitrate does not affect the coagulation of the Mo-V sol, since a chemical reaction can occur during interaction and a precipitate of molybdate or calcium vanadate is formed. In the second case (Figure 3,4), it is possible to notice that some signs of coagulation are present in the form of changes in optical density, but since the difference in values is small, we will not consider these values. The reason for this is the low concentration of sol and electrolyte, as well as the stability of molybdenum-vanadium blue dispersions (Rafique, et al. 2020).

When choosing the concentrations of sol and electrolyte, the concentrations of C sol (wt.%) = 0.035% and C ( $\text{KNO}_3$ ) = 0.3 M were initially selected. For the second experiment, the concentration of C sol (wt.%) = 0.17% and the concentration of electrolytes 2 M of potassium nitrate and potassium chloride were taken. Further, by studying the kinetic dependence, the constant and half-coagulation time of the sol with  $\text{KNO}_3$  electrolyte were determined:

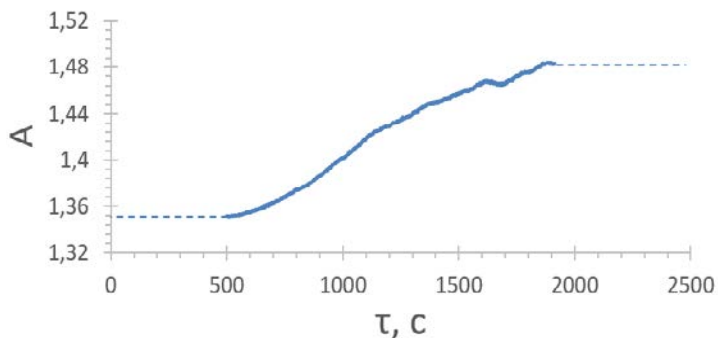


Figure 5. Kinetic dependence of the change in the absorption minimum of Mo-V blue (502 nm) with  $\text{KNO}_3$

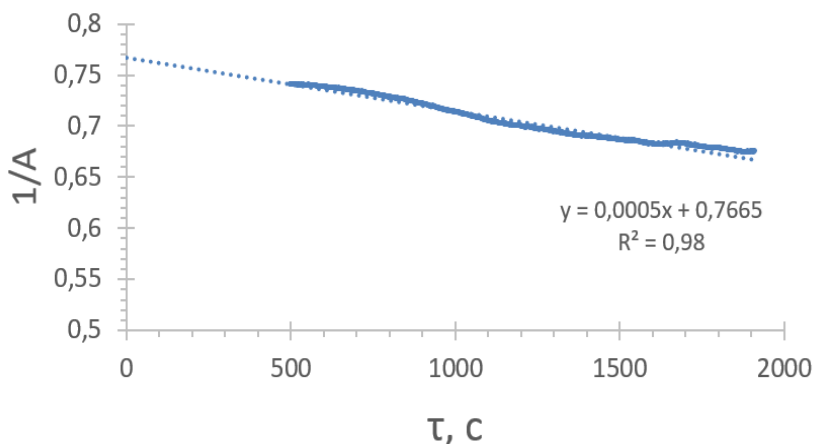


Figure 6. Linearization of the kinetic dependence Mo-V sinei with  $\text{KNO}_3$

According to the graph, the constant of rapid coagulation and the time of half coagulation were determined:  $k_b = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{particle} \cdot \text{s}$  and  $\Theta = 1563 \text{ s}$ .

Then, after determining the time frame of the coagulation process, an experiment was conducted to determine the coagulation threshold. For this, absorption spectra of Mo-V blue with addition of different concentrations of  $\text{KNO}_3$  were obtained (Figure 5-8).

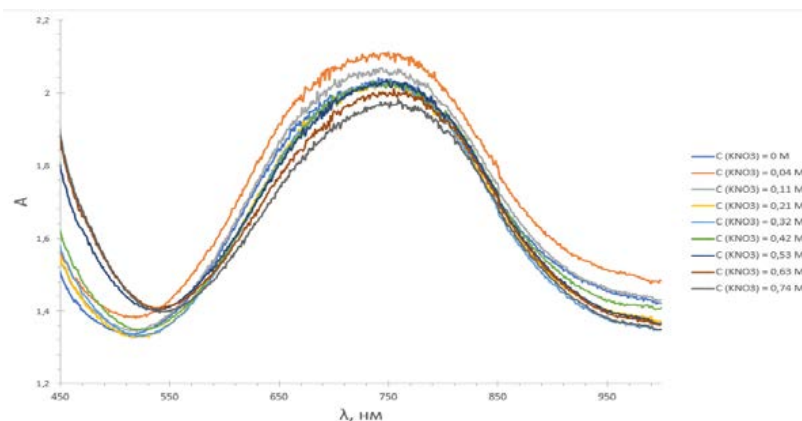


Figure 7. Changes in Mo-V blue absorption spectra when adding  $\text{KNO}_3$

Coagulation threshold for sol Mo-V blue with electrolyte  $\text{KNO}_3$  was  $S_k \text{KNO}_3 = 0.53 \text{ mol/l}$ .

Next, the same experiment was conducted for KCl electrolyte, where the conditions of the experiment were identical. As can be seen from the data of coagulation kinetics (Figures 9, 10), the half-time of coagulation decreases.

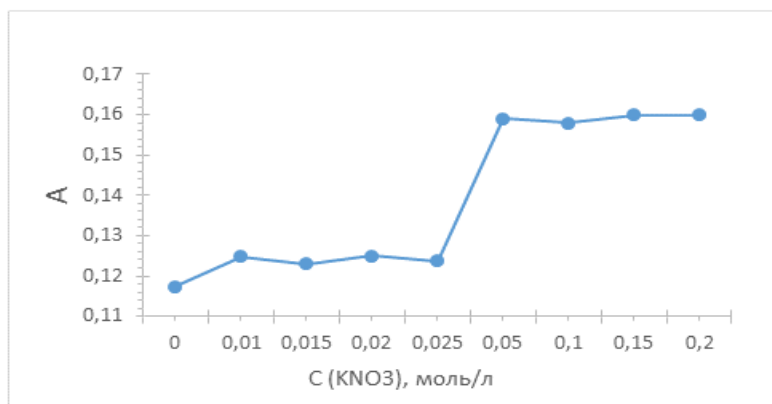


Figure 8. Dependence of optical density on Mo-V blue in the region of minimum absorption (502 nm) of fire concentration electrolyte (KNO<sub>3</sub>)

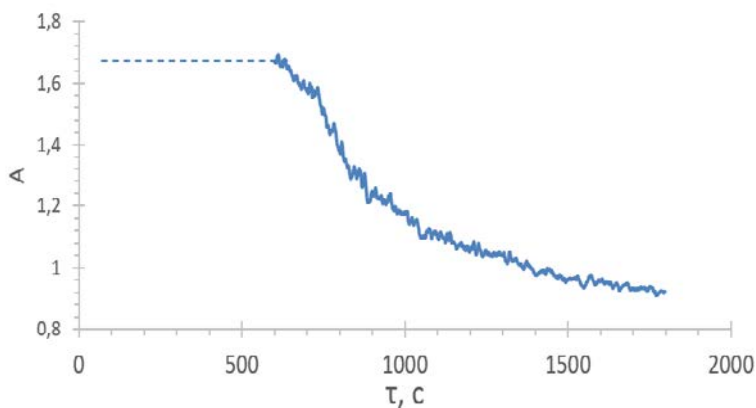


Figure 9. Kinetic dependence of the change in the absorption minimum of Mo-V blue (502 nm) with KCl

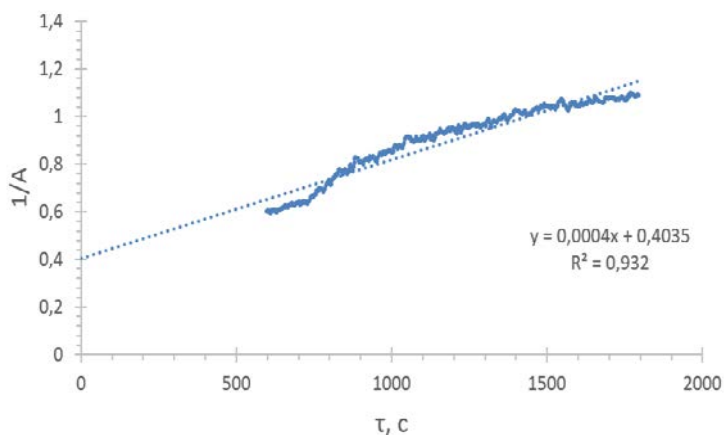


Figure 10. Linearization of the kinetic dependence for Mo-V blue with KCl

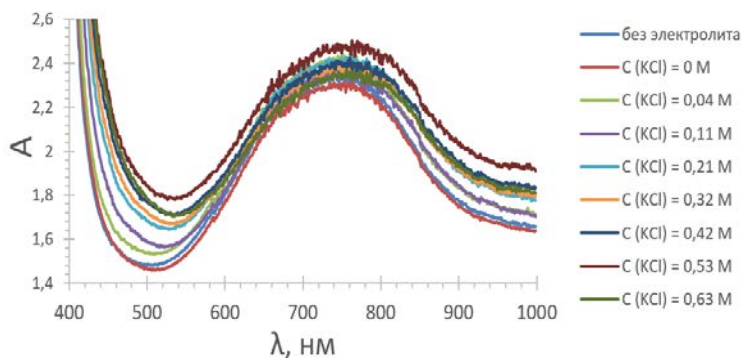


Figure 11. Changes in the absorption spectra of sols Mo-V blue with addition of KCl

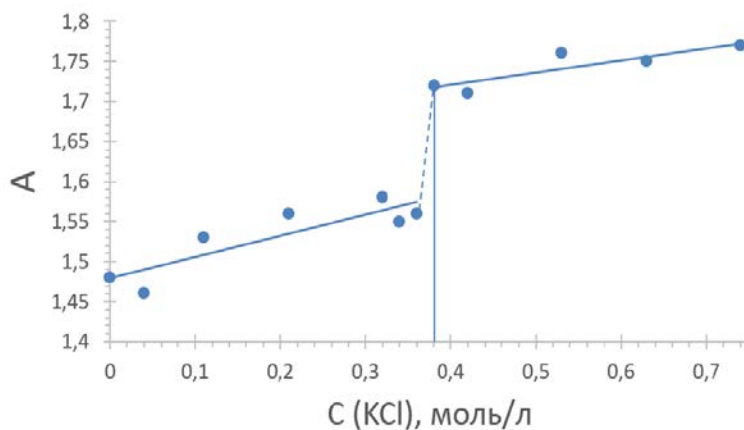


Figure 12. Dependence of the optical density of Mo-V blue in the region of the absorption minimum on the electrolyte concentration (KCl)

As a result of the linearization of the kinetic dependence, the following were obtained: the fast coagulation constant and the half-coagulation time for Mo-V blue using KCl as an electrolyte:  $k_b = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{particle} \cdot \text{s}$  and  $\Theta = 1000 \text{ s}$ .

Then, after determining the time frame of the coagulation process, an experiment was conducted to determine the coagulation threshold. For this, absorption spectra of Mo-V blue with addition of different concentrations of KCl were obtained (Figures 11, 12).

The coagulation threshold value for the studied electrolyte was 0.38 mol/l (Miras et al. 2012, Rand, et al. 2011, Toth, et al. 2019, Velmurugan, et al. 2019, Tan, et al. 2020).

**Conclusion.** Thus, in the course of work, a sol Mo-V blue ratio [Mo]:[V] = 90:10 was synthesized using ascorbic acid as a reducing agent. The low content of ash and electrolyte, especially in the case of stable systems, such as molybdenum-vanadium blue, had to initiate reduced coagulation. Chemical interaction of electrolytes with components of the sol (for example, the formation of precipitates) completely prevents coagulation (Камбалина, и др., 2014).

To achieve significant effects, high temperatures or changes in environmental conditions (pH, temperature) are necessary. For sol Mo-V, the constants of fast coagulation and half-time of coagulation were determined for  $\text{KNO}_3$ :  $k_b = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{particle} \cdot \text{s}$  and  $\Theta = 1563 \text{ s}$ , for  $\text{KCl}$ :  $k_b = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{particle} \cdot \text{s}$  and  $\Theta = 1000 \text{ s}$ . The coagulation thresholds for the Mo-V blue electrolytes with  $\text{KNO}_3$   $S_k = 0.52 \text{ mol/l}$  and  $\text{KCl}$   $S_k = 0.38 \text{ mol/l}$  were also obtained. During the work, it was determined that the threshold of coagulation of the sol with the studied electrolytes is reached at a sol concentration of 0.17 mass% and at a concentration of electrolytes of at least 0.4 mol/l (Офицеров, и др., 2011, Савченко, и др., 2013).

### Литература

Berouaken M., Talbi L., Yaddadene C., Maoudj M., Menari H., Alkama R., Gabouze N. (2020). Room Temperature Ammonia Gas Sensor Based on  $\text{V}_2\text{O}_5$  Nanoplatelets Quartz Crystal Microbalance. *Mater. Sci. Process.*, 126, 949 <https://www.mdpi.com/2079-4991/13/1/146> (in English)

Chudnovski F.A. (2002). Metal-insulator phase transition in disordered  $\text{VO}_2$ . *Chem.*, 98, 137–145 <https://doklady.belnauka.by/jour/article/view/124/125> (in English)

Fei H., Lin Y., Wei M. (2014). Facile Synthesis of  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  Micro-Flowers for Li-Ion and Na-Ion Battery Cathodes with Good Cycling Performance. *Colloid Interface Sci.*, 425, 1–4 <https://scite.ai/reports/facile-synthesis-of-v6o13-micro-flowers-Y9kzgD> (in English)

G.R. Navyashree, K. Hareesh, D.V. Sunitha, H. Nagabhushana, G. Nagaraju (2018). Photocatalytic degradation performance of  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanostructures. *Mater. Res. Express* 5 (9) <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad373>. (in English)

Jiwen Liu, Erik Luijten. (2005). Colloidal stabilization via nanoparticle halo formation. *Physical Review E*, 72 (6) <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.061401>(in English)

Liu X., Conte M., Weng W., Knight D.W. (2015). Molybdenum blue nano-rings: An effective catalyst for the partial oxidation of cyclohexane. *Catalysis Science and Technology*, V.5. № 1, 217-227 <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/15/4438> (in English)

M. Rafique, M. Hamza, M.B. Tahir, S. Muhammad, A.G. Al-Sehemi (2020). Facile hydrothermal synthesis of highly efficient and visible light-driven Ni-doped  $\text{V}_2\text{O}_5$  photocatalyst for degradation. *Mater. Sci. Electron.*, 31 (15), 12913–12925 <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03844-3> (in English)

Miras H.N., Richmond C.J., Long D., Cronin L. (2012). Solution-Phase Monitoring of the Structural Evolution of a Molybdenum Blue Nanoring. *Journal of American Chemical Society*, V. 134, 3816-3824 <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22257105/> (in English)

Rand D., Ortiz V., Liu Y. et al. (2011). Nanomaterials for X-ray Imaging: Gold Nanoparticle-Enhancement of X-ray Scatter Imaging of Hepatocellular Carcinoma *Nano Letters*. Vol. 11, № 7, 2678-2683 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl200858y>

Toth L.T., A. Stathakopoulos, R.A. Ruzicka and M.A. Kollala. (2019). Absolute and relative composition of the Holocene reef framework and modern reefs in the Florida Keys. *Geological Survey*, 9, 29-43 <https://esajournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ecy.2781>(in English)

Velmurugan R., Premkumar J., Pitchai R., Ulaganathan M., Subramanian B. (2019). Robust, Flexible, and Binder Free Highly Crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  Thin Film Electrodes and Their Superior Supercapacitor Performances. *Chem. Eng.* 7, 13115-13126 <https://www.scinapse.io/papers/2961245485> (in English)

D. Tan, et al. (2020). Effective photocatalytic degradation of methyl orange using  $\text{V}_2\text{O}_5@ \text{ZnO}$  nanocomposite under UV and visible irradiations. *Electrochem. Sci.* 15 12232–12243, <https://doi.org/10.20964/2020.12.75>. (in English)

Камбалина М.Г., Скворцова Л.Н., Мазурова И.С., Гусева Н.В., Бакибаев А.А. (2014). Исследование форм нахождения кремния в природных водах с высоким содержанием растворенных органических веществ. *Известия Томского политехнического университета* - № 3. – С.64-70 <file:///C:/Users/User/Downloads/%D0%92%D0%A0.pdf> (in Russian)

Офицеров Е.Н., Рябов Г.К., Убаськина Ю.А., Климовский А.Б., Фетюхина Е.Г. (2011). Кремний

и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве. Известия Самарского Научного Центра Российской Академии Наук. – 2011. – Т. 13. - № 4. – С. 550–557 file:///C:/Users/User/Downloads/%D0%92%D0%A0.pdf.pdf (in Russian)

Савченко И.А., Корнеева И.Н., Плаксин Г.В., Лукша Е.А., Гончаров Д.С. (2013). Изменение свойств гуминовых веществ под воздействием УФ-света. Фундаментальные исследования. №10. Ч. 12. С. 2705–2709 file:///C:/Users/User/Downloads/%D0%92%D0%A0.pdf.pdf (in Russian)

### References

Berouaken M., Talbi L., Yaddadene C., Maoudj M., Menari H., Alkama R., Gabouze N. (2020). Room Temperature Ammonia Gas Sensor Based on  $V_2O_5$  Nanoplatelets Quartz Crystal Microbalance. *Mater. Sci. Process.*, 126, 949 <https://www.mdpi.com/2079-4991/13/1/146> (in English)

Chudnovski F.A. (2002). Metal-insulator phase transition in disordered  $VO_2$ . *Chem.*, 98, 137–145 <https://doklady.belnauka.by/jour/article/view/124/125> (in English)

Fei H., Lin Y., Wei M. (2014). Facile Synthesis of  $V_6O_{13}$  Micro-Flowers for Li-Ion and Na-Ion Battery Cathodes with Good Cycling Performance. *Colloid Interface Sci.*, 425, 1–4 <https://scite.ai/reports/facile-synthesis-of-v6o13-micro-flowers-Y9kzgd> (in English)

G.R. Navayashree, K. Hareesh, D.V. Sunitha, H. Nagabhushana, G. Nagaraju (2018). Photocatalytic degradation performance of  $Nd^{3+}$  doped  $V_2O_5$  nanostructures. *Mater. Res. Express* 5 (9) <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad373>. (in English)

Jiwen Liu, Erik Luijten. (2005). Colloidal stabilization via nanoparticle halo formation. *Physical Review E*, 72 (6) <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.061401>(in English)

Liu X., Conte M., Weng W., Knight D.W. (2015). Molybdenum blue nano-rings: An effective catalyst for the partial oxidation of cyclohexane. *Catalysis Science and Technology*, V.5. № 1, 217-227 <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/15/4438> (in English)

M. Rafique, M. Hamza, M.B. Tahir, S. Muhammad, A.G. Al-Sehemi (2020). Facile hydrothermal synthesis of highly efficient and visible light-driven Ni-doped  $V_2O_5$  photocatalyst for degradation. *Mater. Sci. Electron.*, 31 (15), 12913–12925 <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03844-3> (in English)

Miras H.N., Richmond C.J., Long D., Cronin L. (2012). Solution-Phase Monitoring of the Structural Evolution of a Molybdenum Blue Nanoring. *Journal of American Chemical Society*, V. 134, 3816-3824 <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22257105/> (in English)

Rand D., Ortiz V., Liu Y. et al. (2011). Nanomaterials for X-ray Imaging: Gold Nanoparticle-Enhancement of X-ray Scatter Imaging of Hepatocellular Carcinoma *Nano Letters*. Vol. 11, № 7, 2678-2683 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl200858y>

Toth L.T., A. Stathakopoulos, R.A. Ruzicka and M.A. Kollala. (2019). Absolute and relative composition of the Holocene reef framework and modern reefs in the Florida Keys. *Geological Survey*, 9, 29-43 <https://esajournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ecy.2781>(in English)

Velmurugan R., Premkumar J., Pitchai R., Ulaganathan M., Subramanian B. (2019). Robust, Flexible, and Binder Free Highly Crystalline  $V_2O_5$  Thin Film Electrodes and Their Superior Supercapacitor Performances. *Chem. Eng. J.* 7, 13115-13126 <https://www.sciapase.io/papers/2961245485> (in English)

D. Tan, et al. (2020). Effective photocatalytic degradation of methyl orange using  $V_2O_5@ZnO$  nanocomposite under UV and visible irradiations. *Electrochem. Sci.* 15 12232–12243, <https://doi.org/10.20964/2020.12.75>. (in English)

Kambalina M.G., Skvortsova L.N., Mazurova I.S., Guseva N.V., Bakibaev A.A. (2014). [Study of silicon occurrence forms in natural waters with high content of dissolved organic matter]. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University - No. 3.* - P.64-70 file:///C:/Users/User/Downloads/%D0%92%D0%A0.pdf.pdf (in Russian)

Ofitserov E.N., Ryabov G.K., Ubas'kina Yu.A., Klimovsky A.B., Fetyukhina E.G. (2011). [Silicon and humic acids: modeling of interactions in soil]. *Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.* – 2011. – V. 13. - No. 4. – P. 550–557 file:///C:/Users/User/Downloads/%D0%92%D0%A0.pdf.pdf(in Russian)

Savchenko I.A., Korneeva I.N., Plaksin G.V., Luksha E.A., Goncharov D.S. (2013). [Changes in the properties of humic substances under the influence of UV light]. *Fundamental research*. No. 10. Part 12. P. 2705–2709 file:///C:/Users/User/Downloads/%D0%92%D0%A0.pdf.pdf (in Russian)



NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 157–169

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.274>

UDC: 541.49; 541.572.54; 547.458.5

**E.T. Talgatov<sup>1</sup>, © A.A. Naizabaev<sup>1,2\*</sup>, A.M. Tynyshbay<sup>2</sup>, A.S. Auezkhanova<sup>1</sup>,  
A.Z. Abilmagzhanov<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup> «D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC, Almaty,  
Kazakhstan;

<sup>2</sup> «Kazakhstan-British Technical University» JSC, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: a.naizabayev@ifce.kz

## INVESTIGATION OF COMPLEXATION OF RUTHENIUM (III) IONS WITH POLYMERS

**Talgatov Eldar Talgatovich** – PhD, associated professor, Head of the laboratory of Organic Catalysis, «D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan, E-mail: e.talgatov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8153-4765>;

**Naizabaev Akzhol Armanovich** – PhD student Kazakhstan-British Technical University JSC, Junior researcher of organic catalysis laboratory, «D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan, E-mail: a.naizabayev@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0001-5317-9070>;

**Tynyshbay Aknur Mukhtarkyzy** – Master’s student Kazakhstan-British Technical University JSC, Almaty, Kazakhstan, E-mail: a\_tynyshbay@kbtu.kz, <https://orcid.org/0009-0001-0489-4158>;

**Auezkhanova Assemgul Seitkhanovna** – Candidate of Chemical Sciences, associated professor. Head researcher of organic catalysis laboratory, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan, E-mail: a.assemgul@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8999-2864>;

**Abilmagzhanov Arlan Zainutallayevich** – Candidate of Chemical Sciences. First Deputy General Director, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan, E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0003-2931-9640>.

**Abstract.** In the present work, the complexation of ruthenium (III) ions with soluble polymers such as polyacrylamide (PAM), polyacrylic acid (PAA), chitosan (Chit), and poly(4-vinylpyridine) (P4VP) was investigated to evaluate the possibility of designing polymer-modified ruthenium hydrogenation catalysts. The polymers were chosen due to the presence of nitrogen- and oxygen-containing functional groups capable of binding metal ions. In addition, these polymers are characterized by different solubility in water and ethanol, which are used as solvents in the hydrogenation process. The coordination parameters (binding and stability constants) of polymer-metal complexes (PMCs) were determined by measuring the equilibrium concentrations of ruthenium ions after PMC precipitation. The interaction of metal ions with functional groups of polymers was evaluated by IR spectroscopy. The results of studies of polymers and polymer-metal complexes on their basis by IR spectroscopy confirmed that the acetamide group of PAM (-CONH<sub>2</sub>), carboxyl group of PAA (-COOH), amino group of chitosan (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)

and pyridine group of P4VP participate in complexation. Meanwhile, chitosan and polyacrylic acid form complexes with ionic bonding type, acting as macro-cation and macro-anion, respectively. The stability of polymer-metal complexes was determined by the nature of interactions between ruthenium ions and polymer functional groups. Complexes with the ionic type of bonding (PAA-Ru, Chit-Ru) showed greater stability compared to complexes formed by donor-acceptor mechanism (PAM-Ru, P4VP-Ru). The stability constants ( $\lg\beta_a > 4.6$ ) indicate the high ability of polymers to bind ruthenium ions, which makes these complexes promising for the development of polymer-modified ruthenium hydrogenation catalysts.

**Keywords:** polymer-metal complex, ruthenium catalysts, complexation, stability of the complex

**Э.Т. Талғатов<sup>1</sup>, © А.А. Найзабаев<sup>1,2\*</sup>, А.М. Тынышбай<sup>2</sup>, А.С. Аuezханова<sup>1</sup>,  
А.З. Абиьмагжанов<sup>1</sup>, 2025.**

«Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты»  
АҚ, Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup> «Қазақстан-Британ техникалық университеті», Алматы, Қазақстан.  
E-mail: a.naizabayev@ifce.kz

### **РУТЕНИЙ (III) ИОНДАРЫМЕН ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ КЕШЕН ТҮЗУІН ЗЕРТТЕУ**

**Талғатов Эльдар Талғатұлы** – PhD доктор, қауым. профессор, Органикалық катализ зертханасының жетекшісі, «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан, E-mail: e.talgatov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8153-4765>;

**Найзабаев Ақжол Арманович** – Қазақстан-Британ техникалық университетінің Ph.D докторанты, Органикалық катализ зертханасының кіші ғылыми қызметкері, «Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан, E-mail: a.naizabayev@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0001-5317-9070>;

**Тынышбай Ақнұр Мұхтарқызы** – Қазақстан-Британ техникалық университетінің магистранты, Алматы, Қазақстан, E-mail: a\_tynyshbay@kbtu.kz, <https://orcid.org/0009-0001-0489-4158>;

**Аuezханова Асемгуль Сейтхановна** – Химия ғылымдарының кандидаты, қауым. Профессор, Органикалық катализ зертханасының үлкен ғылым қызметкері, «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан, E-mail: a.assemgul@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8999-2864>;

**Абиьмагжанов Арлан Зайнуталлаевич** – Химия ғылымдарының кандидаты, Бас директордың бірінші орынбасары, «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан, E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0003-2931-9640>.

**Аннотация:** Бұл жұмыста рутений (III) иондарының полиакриламид (ПАА), полиакрил қышқылы (ПАҚ), хитозан (Хит) және поли(4-винилпиридин) (П4ВП) сияқты еритін полимерлермен кешен түзілуі полимер-модификацияланған гидрлеуге арналған рутений катализаторын жасау мүмкіндігін бағалау мақсатында зерттелді. Аталған полимерлерді таңдау олардың құрамындағы металл иондарын байланыстыра алатын азот және оттекті функционалдық топтардың болуымен байланысты. Сонымен қатар, бұл полимерлер гидрлеу процесінде қолданылатын еріткіштер – суда және этанолда ерігіштігімен ерекшеленеді. Полимер-

металл кешендерінің (ПМК) координациялық параметрлері (байланыстыру және тұрақтылық константалары) ПМК тұнбаға түсірілгеннен кейін рутений иондарының тепе-теңдік концентрацияларын өлшеу арқылы анықталды. Металл иондарының полимерлердің функционалды топтарымен әрекеттесуі ИҚ-спектроскопия көмегімен бағаланды. Полимерлерді және олардың негізіндегі полимер-металл кешендерін ИҚ-спектроскопиялық әдіспен зерттеу нәтижелері кешен түзуге полиакриламидтің ацетамидтік тобы ( $-\text{CONH}_2$ ), полиакрил қышқылының карбоксил тобы ( $-\text{COOH}$ ), хитозанның амин тобы ( $-\text{NH}_3^+$ ) және поли(4-винилпиридин)-дегі пиридин тобы қатысатынын растады. Бұл жағдайда хитозан және полиакрил қышқылы сәйкесінше макро-катион және макроанион қызметін атқаратын иондық типті байланыстың кешендерін құрайды. Полимер-металл кешендерінің тұрақтылығы рутений иондары мен полимерлердің функционалды топтары арасындағы өзара әрекеттесу табиғатымен анықталды. Иондық байланыс арқылы байланысқан кешендер (ПАҚ-Ru, Хит-Ru) донорлық-акцепторлық механизм арқылы түзілген кешендерге қарағанда (ПАА-Ru, П4ВП-Ru) жоғары тұрақтылық көрсетті. Тұрақтылық константалары ( $\lg\beta_a > 4,6$ ) полимерлердің рутений иондарымен байланысу қабілетінің жоғары екенін көрсетеді, бұл осы кешендерді гидрлеу және биомассаларды қайта өңдеу әдістерінде қолданылатын полимер-модификацияланған катализаторларды әзірлеу үшін тиімді етеді.

**Түйін сөздер:** полимер-металлдық кешен, рутений катализаторлары, кешен түзілуі, кешеннің тұрақтылығы.

Э.Т. Талгатов<sup>1</sup>, © А.А. Найзабаев<sup>1,2\*</sup>, А.М. Тынышбай<sup>2</sup>, А.С. Ауезханова<sup>1</sup>,  
А.З. Абильмагжанов<sup>1</sup>, 2025.

<sup>1</sup>АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,  
Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан.  
E-mail: a.naizabayev@ifce.kz

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ РУТЕНИЯ (III) С ПОЛИМЕРАМИ

**Талгатов Эльдар Талгатович** – PhD, ассоц. профессор, заведующий лабораторией органического катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, E-mail: e.talgatov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8153-4765>;

**Найзабаев Акжол Арманович** – докторант PhD, АО «Казахстанско-Британский технический университет», младший научный сотрудник лаборатории органического катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, E-mail: a.naizabayev@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0001-5317-9070>;

**Тынышбай Акнур Мухтарқызы** – магистрант, АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан, E-mail: a\_tynyshbay@kbtu.kz, <https://orcid.org/0009-0001-0489-4158>;

**Ауезханова Асемгуль Сейтхановна** – кандидат химических наук, ассоц. профессор, в.н.с., АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, E-mail: a.assemgul@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8999-2864>;

**Абильмагжанов Арлан Зайнуталлаевич** – кандидат химических наук, первый заместитель генерального директора, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0003-2931-9640>.

**Аннотация:** В настоящей работе исследовано комплексообразование ионов рутения (III) с растворимыми полимерами, такими как полиакриламид (ПАА), полиакриловая кислота (ПАК), хитозан (Хит) и поли(4-винилпиридин) (П4ВП) с целью оценки возможности конструирования полимер-модифицированных рутениевых катализаторов гидрирования. Выбор полимеров обусловлен наличием в их составе азот- и кислородсодержащих функциональных групп, способных связывать ионы металла. Кроме того, эти полимеры характеризуются различной растворимостью в воде и этаноле, которые используются как растворители в процессе гидрирования. Координационные параметры (константы связывания и устойчивости) полимер-металлических комплексов (ПМК) определяли путем измерения равновесных концентрация ионов рутения после осаждения ПМК. Взаимодействие ионов металла с функциональными группами полимеров оценивали методом ИК-спектроскопии. Результаты исследований полимеров и полимер-металлических комплексов на их основе методом ИК-спектроскопии подтвердили, что в комплексообразовании участвуют ацетамидная группа ПАА ( $-\text{CONH}_2$ ), карбоксильная группа ПАК ( $-\text{COOH}$ ), амино группа хитозана ( $-\text{NH}_3^+$ ) и пиридиновая группа П4ВП. При этом хитозан и полиакриловая кислота образуют комплексы с ионным типом связи, выступая в качестве макро-катиона и макро-аниона, соответственно. Устойчивость полимер-металлических комплексов была обусловлена природой взаимодействий между ионами рутения и функциональными группами полимеров. Комплексы с ионным типом связи (ПАК-Ru, Хит-Ru) продемонстрировали большую устойчивость по сравнению с комплексами, образованными по донорно-акцепторному механизму (ПАА-Ru, П4ВП-Ru). Константы устойчивости ( $\lg\beta_a > 4,6$ ) свидетельствуют о высокой способности полимеров связывать ионы рутения, что делает эти комплексы перспективными для разработки полимер-модифицированных рутениевых катализаторов гидрирования.

**Ключевые слова:** полимер-металлический комплекс, рутениевые катализаторы, комплексообразование, устойчивость комплекса.

**Финансирование:** Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант №BR24992995).

**Введение.** В современном мире использование биомассы в качестве альтернативного источника химических реагентов является перспективным направлением. Одной из наиболее важных реакций для процесса переработки биомассы является гидрирование карбонильной группы (Wozniak, et al., 2019; Zheng, et al., 2023). Известно, что рутениевые катализаторы проявляют высокую активность и селективность в гидрировании альдегидов в спирты,

нитросоединений в амины, карбоновых соединений в спирты и др. (Brzezinska, et al., 2020; Dayan, et al., 2015; de Vries, et al., 2017). Поэтому в последнее время растёт число исследований, посвящённых созданию рутениевых катализаторов гидрирования с улучшенными свойствами (Akram, et al., 2023).

Среди них можно выделить работы по получению полимер-рутениевых катализаторов. В работе (Duraczynska, et al., 2010) была синтезирована серия композитов рутения с набухшей матрицей полимера FCN, содержащего диаминовые группы (Ru/FCN) с различной загрузкой рутения. Среди композитов катализатор 2% Ru/FCN, восстановленный  $\text{NaBH}_4$ , продемонстрировал более высокую селективность в жидкофазном гидрировании ацетофенона (77%) по отношению к 1-фенилэтанолю по сравнению с обычным катализатором 2% Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Авторами (Park, et al., 2020) для процесса гидрирования левулиновой кислоты до  $\gamma$ -валеролактона был предложен рутениевый катализатор, в котором в качестве носителя используется сшитый пористый органический полимер на основе 2,6-бис(5-фенил-1Н-пиразол-3-ил)пиридина (3-bpp-POP) с тремя атомами азота в составе, которые образует с ионами рутения комплексы пицерного (клевшевидного) типа. Преимуществом данного композита является прочность связывания рутения металла, что исключает его выщелачивание и не происходит разрушение структуры носителя, что подтверждено физико-химическими исследованиями и стабильностью при 5 циклах процесса. Таким образом, использование органических полимеров для конструирования рутениевых катализаторов с улучшенными свойствами является перспективным.

Исследование процесса комплексообразования ионов переходных металлов с органическими полимерными лигандами играет важную роль в конструировании и использования таких полимер-содержащих катализаторов. В частности, значение константы устойчивости полимер-металлического комплекса может отражать потенциальные возможности его повторного использования в каталитических процессах (вымывание активной фазы из катализатора) (Talgatov, et al., 2015).

В связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию комплексообразования ионов рутения (III) с такими полимерами как хитозан (Хит), полиакриламид (ПАА), полиакриловая кислота (ПАК) и поли-4-винилпиридин (П4ВП). Выбор полимеров обусловлен наличием в их составе азот- и кислородсодержащих функциональных групп, способных связывать ионы металла. Кроме того, эти полимеры характеризуются различной растворимостью в воде и этаноле, которые используются как растворители в процессе гидрирования.

### **Материалы и методы исследования**

#### *Реактивы и материалы*

Гидрат хлорида рутения (III) (99,9%, Ru 38%, Thermo scientific, США), хлорид калия (ЧДА), поли-4-винилпиридин (П4ВП, Mw = 65000, Sigma-Aldrich, США), полиакриловая кислота (ПАК, Mw = 450 000, Sigma-Aldrich, США), полиакриламид (ПАА, Mw = 500 000, Himedia, Индия), хитозан (Хит, степень деацетилирования - 85%, Mw = 250 000, Sigma-Aldrich, США).

#### *Исследование комплексообразования ионов рутения (III) с полимерами*

Состав и устойчивость полимер-металлических комплексов определяли по методике, описанной в работе (Haiyan, et al., 2011). Равновесие реакции комплексообразования выражали по следующей схеме:



где М представляет собой ион металла, L - лиганд (мономерное звено полимерной цепи), и  $ML_n$  - полученный комплекс.

Используя уравнение (1), получим выражения для расчета условной константы устойчивости комплекса ( $\beta_a$ ) и количества полимерных лигандов, участвующих в образовании комплекса ( $n$ ):

$$\beta_a = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2)$$

и

$$n = \frac{[L]_{\text{связан.}}}{[M]_{\text{связан.}}} = \frac{[L]_0 - [L]}{[M]_0 - [M]}, \quad (3)$$

где [M] и [L] - равновесные концентрации иона металла и полимерного лиганда, соответственно, а индексы 0 и *связан.* обозначают исходные концентрации реагентов и концентрации реагентов, израсходованных на образование комплекса, соответственно.

Используя уравнение (3) выразим равновесную концентрацию лиганда:

$$[L] = [L]_0 - n\{[M]_0 - [M]\} \quad (4)$$

При условии полного осаждения комплекса из системы, равновесная концентрация комплекса  $[ML_n]$  будет равна 1. Подставив значения равновесной концентрации комплекса, равной 1, и равновесной концентрации полимерного лиганда, выраженной через уравнение (4), в уравнение (2) получим следующее выражение с двумя неизвестными:

$$\beta_a = \frac{1}{[M]\{[L]_0 - n([M]_0 - [M])\}^n} \quad (5)$$

Или

$$\lg \beta_a = -\lg[M] \{[L]_0 - n[M]_{\text{связан.}}\}^n \quad (6)$$

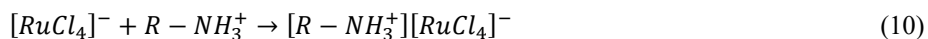
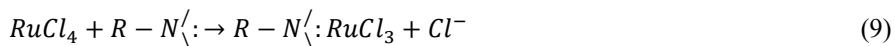
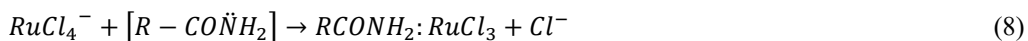
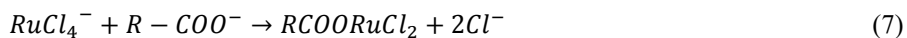
Зная значения исходных концентраций иона металла  $[M]_{0i}$  и полимерного лиганда  $[L]_{0i}$ , и, определив равновесные концентрации иона металла  $[M]_i$ , получим серию кривых зависимости  $\lg \beta_{ai} = f(n_i)$ . Точка пересечения двух кривых является

решением уравнения с двумя неизвестными  $\lg \beta_{ai}$  и  $n_i$ . Распределив кривые по парам, получим серию точек пересечения, представляющих собой ряд решений уравнения (6), с помощью которых получим средние значения  $n_i$ .

Методика определения состава и устойчивости комплексов рутения (III) с полимерами (ПАК, ПАА, Хит, П4ВП) включала смешивание растворов полимеров и соли металла ( $K[RuCl_4]$ ), перемешивание полученных растворов в течение 3 часов для довершения реакции, осаждение полимер-металлического комплекса, измерение равновесных концентраций иона металла в растворе и построение серии кривых зависимости  $\lg \beta_{ai} = f(n_i)$ . Для получения серии кривых зависимости  $\lg \beta_{ai} = f(n_i)$  смешивание растворов полимеров с  $K[RuCl_4]$  осуществляли таким образом, чтобы получить растворы с различными исходными концентрациями полимерных лигандов (0,01-0,025 моль/л) и ионов металла (0,001-0,05 моль/л). Равновесные концентрации ионов металлов определяли на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны  $\lambda = 305,2$  нм, с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см.

Взаимодействие ионов рутения (III) с функциональными группами полимеров оценивали методом ИК-спектроскопии. ИК-Фурье спектры образцов записывали в виде таблеток с KBr на ИК-спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Scientific, США) в интервале частот 4000-400  $cm^{-1}$ .

**Результаты и обсуждение.** При исследовании полимер-металлических комплексов рутения учитывалось химическое строение полимеров. Так, ионы рутения ( $[RuCl_4]^-$ ) способны взаимодействовать с карбоксильной группой полиакриловой кислоты ( $R-COO^-$ ) с образованием ковалентной связи (уравнение 7). Наличие ацетамидной группы в полиакриламиде ( $R-CONH_2$ ) и азота пиридинового кольца в поли-4-винилпирридине (I) может обеспечить взаимодействие по донорно-акцепторному механизму (уравнения 8 и 9). В случае хитозана возможно образование комплексной соли (уравнения 10), где макрокатион хитозана ( $RNH_3^+$ ), образующийся в результате растворения хитозана в кислой среде, взаимодействует с комплексными анионом рутения ( $[RuCl_4]^-$ ) по типу ионной связи, находясь во внешней сфере комплекса.



Исследование взаимодействия между полимерами и ионами рутения (III) включало определение координационных параметров (состав и устойчивость) образующихся полимер-металлических комплексов (ПМК), и их последующую характеристику методом ИК-спектроскопии.

Согласно методике (Haiyan, et al., 2011) для определения координационных параметров ПМК необходимо провести измерение равновесных концентраций ионов металлов, при условии полного осаждения комплекса. В связи с этим перед измерением равновесных концентраций металла, комплексы осаждали ацетоном. В случае исследования комплексов на основе П4ВП осаждение проводили водой. Подставив полученные значения равновесных концентраций в уравнение 6 получили серию кривых зависимости  $\lg \beta_{ai} = f(n_i)$ , а также серию точек их пересечения (значения  $\lg \beta_{ai}$  и  $n_i$ ), на которых получим средние значения и для исследуемых комплексов.

Полученные средние значения условных констант связывания ( $\beta_{ai}$ ) и устойчивости ( $\beta_{ai}$ ) для комплексов ПАА-Ru, ПАК-Ru, Хит-Ru и П4ВП-Ru составили:  $\beta_{ai} = 1,08 \pm 0,06$ ;  $\beta_{ai} = 1,14 \pm 0,06$ ;  $\beta_{ai} = 1,42 \pm 0,08$ ;  $\beta_{ai} = 1,42 \pm 0,07$ ;  $\beta_{ai} = 4,93 \pm 0,16$ ;  $\beta_{ai} = 5,06 \pm 0,16$ ;  $\beta_{ai} = 5,72 \pm 0,18$ ;  $\beta_{ai} = 4,65 \pm 0,17$ , соответственно (рисунок 1).

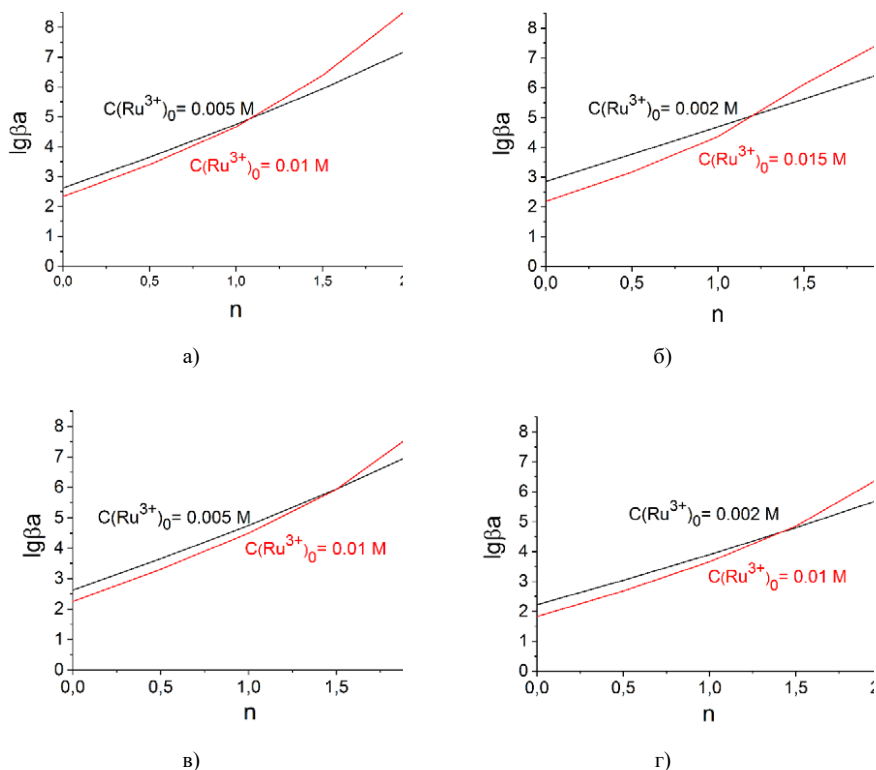


Рисунок 1. Зависимость между  $\lg \beta_a$  и  $n$  при взаимодействии: (а) полиакриламида (0,01 M) с  $Ru^{3+}$  (0,005 и 0,01 M), (б) полиакриловой кислоты (0,015 M) с  $Ru^{3+}$  (0,002 и 0,015 M), (в) хитозана (0,01 M) с  $Ru^{3+}$  (0,005 и 0,01 M) и (г) поли-4-винилпиридина (0,025 M) с  $Ru^{3+}$  (0,002 и 0,01 M)

Значения констант связывания для полимер-металлических комплексов рутения (III) имели нецелые значения (таблица 1). Вероятно, координационная сфера металла не полностью насыщается донорными группами полимерного



лиганда из-за стерических затруднений при образовании ПМК: пространственной отдаленности функциональных групп друг от друга и ограниченной подвижностью цепей макромолекул.

Таблица 1 – Координационные параметры комплексов рутения (III) с полимерами

Полимер	Условная константа связывания ( $n$ )	Устойчивость комплекса ( $\lg\beta_a$ )
ПАА	$1,08 \pm 0,06$	$4,93 \pm 0,16$
ПАК	$1,14 \pm 0,06$	$5,06 \pm 0,16$
Хит	$1,42 \pm 0,08$	$5,72 \pm 0,18$
П4ВП	$1,42 \pm 0,07$	$4,65 \pm 0,17$

В зависимости от природы полимера ПМК рутения (III) по уменьшению устойчивости располагаются в следующий ряд: Хит-Ru > ПАК-Ru > ПАА-Ru > П4ВП-Ru (таблица 1). Комплекс Хит-Ru оказался наиболее устойчивым, что можно объяснить прочным связыванием комплексного аниона рутения ( $[\text{RuCl}_4]^-$ ) протонированными аминогруппами хитозана по типу ионной связи (уравнение 10). Комплексы ПАА-Ru и П4ВП-Ru показали наименьшую устойчивость. Это можно объяснить тем, что комплексообразование в данных системах протекает по донорно-акцепторному механизму (уравнения 8 и 9). Комплекс ПАК-Ru оказался более устойчивым, чем ПАА-Ru и П4ВП-Ru, вероятно, из-за более прочного связывания ионов рутения карбоксильной группой полимера через образование ковалентной связи (уравнение 7).

Для подтверждения предполагаемых механизмов взаимодействия полимеров с ионами металлов полученные ПМК были исследованы с помощью ИК-спектроскопии. Для сравнения снимали ИК-спектры исходных полимеров. Данные ИК-спектров полимеров и ПМК на их основе представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные ИК спектров исследуемых образцов

Образец	Полосы поглощения функциональных групп полимеров				
	-CONH <sub>2</sub> (ПАА)	-COOH, -COO <sup>-</sup> (ПАК)	-NH <sub>2</sub> (Хит)	C-N, C=C (П4ВП)	
ПАА	1656 1630	-	-	-	
ПАА-Ru	1637 1602	-	-	-	
ПАК	-	1714	-	-	
ПАК-Ru	-	1714 1619 1527	-	-	
Хит	-	-	1660 1559	-	
Хит подкисл.	-	-	1637 1532	-	
Хит-Ru	-	-	1628 1517	-	

П4ВП	-	-	-	1600
				1562
				1495
				1419
П4ВП-Ru	-	-	-	1603
				1505
				1429

ПАА демонстрирует характеристические полосы при 1656 (C=O) и 1630  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ) (Gaabour, et al., 2017), принадлежащие ацетамидной группе (-CONH<sub>2</sub>) полимера, которая способна взаимодействовать с ионами металла. Смещение полос поглощения групп -C=O и -NH в ИК-спектре ПАА-Ru по сравнению с теми же полосами в ПАА подтверждает формирование полимер-металлического комплекса по донорно-акцепторному механизму (таблица 2).

ИК-спектр ПАК демонстрирует характеристическую полосу поглощения при 1714  $\text{cm}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям карбоксильной группы (-COOH) полимера (Fahmy, et al., 2015). В то же время, в спектрах образца ПАК-Ru наблюдалось появление новых пиков в области 1500-1650  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к карбоксилат-иону (-COO<sup>-</sup>), характерного для солей полиакриловой кислоты (Cukrowicz, et al., 2021) (таблица 2). Таким образом, изменения, наблюдаемые в спектрах исследуемых образцов, указывают на наличие взаимодействий между -COOH группами ПАК с ионами рутения.

В ИК-спектре хитозана наблюдаются характеристические полосы при 1660  $\text{cm}^{-1}$  и 1559  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся валентным колебаниям C=O группы (амид I) и внутривибрационным деформационным колебаниям N-H группы (амид II), соответственно (Wang, et al., 2019). Растворение хитозана в разбавленном растворе HCl приводит к протонированию аминогрупп с образованием положительно заряженного водорастворимого катионного полиэлектролита, при этом полоса колебаний -NH-групп при 1559  $\text{cm}^{-1}$  смещается в сторону более низких частот. Дальнейшее смещение полос поглощения C=O и N-H групп хитозана, свидетельствует о взаимодействии положительно заряженных протонированных аминогрупп полимера (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) с комплексными анионом металла ([RuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) по типу ионной связи (таблица 2).

В спектре П4ВП обнаружены характерные полосы колебания пиридинового кольца (C=C, C-N) при 1600, 1562, 1495, 1419  $\text{cm}^{-1}$  (Mavronasou, et al., 2022). Смещение полос поглощения C-N (с 1600  $\text{cm}^{-1}$  до 1603  $\text{cm}^{-1}$ ) и C=C (с 1495  $\text{cm}^{-1}$  до 1505  $\text{cm}^{-1}$ ) указывают на координационное взаимодействие пиридиновой группы П4ВП с ионами металла и образование полимер-металлического комплекса (таблица 2).

**Заключение.** Таким образом, исследование комплексообразования ионов рутения с азот- и кислородсодержащими полимерами (ПАА, ПАК, П4ВП, Хит) показало, что координационная сфера металлов не полностью насыщается донорными группами полимерных лигандов. Данная особенность объясняется влиянием стерических затруднений при образовании ПМК:

пространственной отдаленности функциональных групп полимеров друг от друга и ограниченной подвижностью цепей макромолекул. Результаты исследований полимеров и полимер-металлических комплексов на их основе методом ИК-спектроскопии подтвердили, что в комплексообразовании участвуют ацетамидная группа ПАА ( $-\text{CONH}_2$ ), карбоксильная группа ПАК ( $-\text{COOH}$ ), амино группа хитозана ( $-\text{NH}_3^+$ ) и пиридиновая группа П4ВП. При этом хитозан и полиакриловая кислота образуют комплексы с ионным типом связи, выступая в качестве макрокатиона и макро-аниона, соответственно. Устойчивость комплексов зависит от природы взаимодействия ионов металлов с функциональными группами полимеров. Полимер-металлические комплексы с ионным типом связи (ПАК-Ru, Хит-Ru) продемонстрировали большую устойчивость по сравнению с комплексами, образованными по донорно-акцепторному механизму (ПАА-Ru, П4ВП-Ru). Значения констант устойчивости ПМК ( $\lg \beta_a$  4,6) свидетельствуют о том, что все выбранные полимеры обладают достаточно хорошей способностью связывать ионы рутения, и, соответственно, могут быть использованы в конструировании полимер-модифицированных катализаторов. Полимер-модифицированные катализаторы с ионами рутения представляют собой перспективное направление в современной каталитической химии. Их применение охватывает широкий спектр отраслей, включая органический синтез, нефтехимию, водородную энергетику, экологические технологии и фармацевтическую промышленность.

#### Литература

- Akram M., Bhutto S.U.A., Aftab S., Wang F., Xu X., Xia M. (2023) Ruthenium based with carbon supported catalysts for the catalytic transfer hydrogenation of furfural: A review. *Nano Energy*. V.117. P.108808. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.108808
- Brzezinska M., Niemeier J., Louven Y., Keller N., Palkovits R., Ruppert A.M. (2020) TiO<sub>2</sub> supported Ru catalysts for the hydrogenation of succinic acid: influence of the support. *Catalysis Science & Technology*. V.10. P. 6860-6869. DOI: 10.1039/D0CY01446J
- Cukrowicz S., Sitarz M., Kornaus K., Kaczmarska K., Bobrowski A., Gubernat A., Grabowska B. (2021) Organobentonites Modified with Poly(Acrylic Acid) and Its Sodium Salt for Foundry Applications. *Materials*. V.14. P.1947. DOI: 10.3390/ma14081947
- Dayan S., Arslan F., Kalaycioglu Ozpazan N. (2015) Ru(II) impregnated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> and N-coordinate ruthenium(II) arene complexes: Multifunctional catalysts in the hydrogenation of nitroarenes and the transfer hydrogenation of aryl ketone. *Applied Catalysis B: Environmental*. V.164. P.305-315. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.025
- de Vries J.G., Puylaert P., van Heck R., Fan Y., Spannenberg A., Baumann W., Beller M., Medlock J., Bonrath W., Lefort L., Hinze S. (2017) Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones by air-stable Ruthenium NNS complexes. *Chemistry - A European Journal*. V.23. P.8473-8481. DOI: 10.1002/chem.201700806
- Duraczynska D., Drelinkiewicz A., Serwicka E. M., Rutkowska-Zbik D., Bielańska E., Socha R., Bukowska A., Bukowski W. (2010) Preparation and characterization of RuCl<sub>3</sub> - Diamine group functionalized polymer. *Reactive and Functional Polymers*. V.70(6). P.382-391. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.03.003
- Fahmy A., Eisa W.H., Yosef M., Hassan A., Hammad H. (2015) Electrosprayed of Polyacrylic Acid/Silver Nanocomposite Thin Films and its Antimicrobial Application. *Middle East Journal of Applied Sciences*. V.5. P.395-403. DOI: 10.1155/2016/7489536
- Gaabour L.H. (2017) Spectroscopic and thermal analysis of polyacrylamide/chitosan (PAM/CS) blend loaded by gold nanoparticles. *Results in Physics*. V.7. P.2153-2158. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.06.027

Haiyan M., Yuguang L., Hong Y., Qiang L., Minghao R., Xubi G., Ying G., Yinfeng L. (2011) Determination of Coordination Parameters of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> with Polyvinyl Alcohol and Chitosan. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. V.50. P.132-143. DOI: 10.1080/00222341003648623

Mavronasou K., Zamboulis A., Klonos P., Kyritsis A., Bikiaris D.N., Papadakis R., Deligkiozi I. (2022) Poly(vinyl pyridine) and Its Quaternized Derivatives: Understanding Their Solvation and Solid State Properties. *Polymers*. V.14(4). P.804. DOI: 10.3390/polym14040804

Park K., Padmanaban S., Kim S.-H., Jung K.-D., Yoon S. (2020) NNN Pincer-functionalized Porous Organic Polymer Supported Ru(III) as a Heterogeneous Catalyst for Levulinic Acid Hydrogenation to  $\gamma$ -Valerolactone. *ChemCatChem*. V.13. P.695-703. DOI: 10.1002/cctc.202001376

Wang W., Xiao Z., Huang C., Zheng K., Luo Y., Dong Y., Shen Z., Li W., Qin C. (2019) Preparation of Modified Chitosan Microsphere-Supported Copper Catalysts for the Borylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Compounds. *Polymers*. V.11(9). P.1417. DOI: 10.3390/polym11091417

Wozniak B., Tin S., & Vries J.G. de. (2019) Bio-based building blocks from 5-hydroxymethylfurfural via 1-hydroxyhexane-2,5-dione as Intermediate. *Chemical Science*. V.10. P.6024-6034. DOI: 10.1039/C9SC01309A

Zheng S., Wei Z., Wozniak B., Kallmeier F., Baráth E., Jiao H., Tin S., & de Vries J. G. (2023) Synthesis of valuable benzenoid aromatics from bioderived feedstock. *Nature Sustainability*. V.6. P.1436–1445. DOI: 10.1038/s41893-023-01190-w

Талгатов Э.Т., Жармагамбетова А.К. (2015) Определение координационных параметров полисахаридных комплексов с ионами переходных металлов. *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан*. V.6(414). С.10-16. URL: <http://nblib.library.kz>

## References

Akram M., Bhutto S.U.A., Aftab S., Wang F., Xu X., Xia M. (2023) Ruthenium based with carbon supported catalysts for the catalytic transfer hydrogenation of furfural: A review. *Nano Energy*. V.117. P.108808. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108808> (in Eng.).

Brzezinska M., Niemeier J., Louven Y., Keller N., Palkovits R., Ruppert A.M. (2020) TiO<sub>2</sub> supported Ru catalysts for the hydrogenation of succinic acid: influence of the support. *Catalysis Science & Technology*. V.10. P. 6860-6869. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0CY01446J> (in Eng.).

Cukrowicz S., Sitarz M., Kornaus K., Kaczmarek K., Bobrowski A., Gubernat A., Grabowska B. (2021) Organobentonites Modified with Poly(Acrylic Acid) and Its Sodium Salt for Foundry Applications. *Materials*. V.14. P.1947. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14081947> (in Eng.).

Dayan S., Arslan F., Kalaycioglu Ozpozan N. (2015) Ru(II) impregnated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> and N-coordinate ruthenium(II) arene complexes: Multifunctional catalysts in the hydrogenation of nitroarenes and the transfer hydrogenation of aryl ketone. *Applied Catalysis B: Environmental*. V.164. P.305-315. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.025> (in Eng.).

de Vries J.G., Puylaert P., van Heck R., Fan Y., Spannenberg A., Baumann W., Beller M., Medlock J., Bonrath W., Lefort L., Hinze S. (2017) Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones by air-stable Ruthenium NNS complexes. *Chemistry - A European Journal*. V.23. P.8473-8481. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201700806> (in Eng.).

Duraczynska D., Drelinkiewicz A., Serwicka E.M., Rutkowska-Zbik D., Bielańska E., Socha R., Bukowska A., & Bukowski W. (2010) Preparation and characterization of RuCl<sub>3</sub> - Diamine group functionalized polymer. *Reactive and Functional Polymers*. V.70(6). P.382–391. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.03.003> (in Eng.).

Fahmy A., Eisa W.H., Yosef M., Hassan A., Hamad H. (2015) Electrosprayed of Polyacrylic Acid/Silver Nanocomposite Thin Films and its Antimicrobial Application. *Middle East Journal of Applied Sciences*. V.5. P.395-403. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/7489536> (in Eng.).

Gaamour, L.H. (2017) Spectroscopic and thermal analysis of polyacrylamide/chitosan (PAM/CS) blend loaded by gold nanoparticles. *Results in Physics*. V.7. P.2153-2158. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.027> (in Eng.).

Haiyan M., Yuguang L., Hong Y., Qiang L., Minghao R., Xubi G., Ying G., Yinfeng L. (2011) Determination of Coordination Parameters of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> with Polyvinyl Alcohol and Chitosan. *Journal of Macromolecular*

Science, Part B: Physics. V.50. P.132-143. DOI: <https://doi.org/10.1080/00222341003648623> (in Eng.).

Mavronasou K., Zamboulis A., Klonos P., Kyritsis A., Bikiaris D.N., Papadakis R., Deligkiozi I. (2022) Poly(vinyl pyridine) and Its Quaternized Derivatives: Understanding Their Solvation and Solid State Properties. *Polymers*. V.14(4). P. 804. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14040804> (in Eng.).

Park K., Padmanaban S., Kim S.-H., Jung K.-D., Yoon S. (2020) NNN Pincer-functionalized Porous Organic Polymer Supported Ru(III) as a Heterogeneous Catalyst for Levulinic Acid Hydrogenation to  $\gamma$ -Valerolactone. *ChemCatChem*. V.13. P.695-703. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202001376> (in Eng.).

Talgatov E.T., Zharmagambetova A.K. (2015) Opredelenie koordinatsionnikh parametrov polisakharidnikh kompleksov s ionami perekhodnikh metallov [Determination of coordination parameters of transition metal complexes with polysaccharides]. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. V.6(414). P.10-16. URL: [http://nblib.library.kz/elib/library.kz/Jurnal/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F\\_06-2015/E.T.Talgatov06-15.pdf](http://nblib.library.kz/elib/library.kz/Jurnal/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F_06-2015/E.T.Talgatov06-15.pdf) (in Russian).

Wang W., Xiao Z., Huang C., Zheng K., Luo Y., Dong Y., Shen Z., Li W., Qin C. (2019) Preparation of Modified Chitosan Microsphere-Supported Copper Catalysts for the Borylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Compounds. *Polymers*. V.11(9). P.1417. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11091417> (in Eng.).

Wozniak B., Tin S., & Vries J.G. de. (2019) Bio-based building blocks from 5-hydroxymethylfurfural via 1-hydroxyhexane-2,5-dione as Intermediate. *Chemical Science*. V.10. P.6024-6034. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9SC01309A> (in Eng.).

Zheng S., Wei Z., Wozniak B., Kallmeier F., Baráth E., Jiao H., Tin S., & de Vries J. G. (2023) Synthesis of valuable benzenoid aromatics from bioderived feedstock. *Nature Sustainability*. V.6. P.1436–1445. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41893-023-01190-w> (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 170–182

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.275>

UDC 615.32

**A.A. Tolepbergen<sup>1,2</sup>, U. Amzeyeva<sup>1,2</sup>, Ye. Shybyray<sup>2</sup>, A. Baiseitova<sup>1,3</sup>, J. Jenis<sup>2\*</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Research Institute for Natural Products & Technology, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Research Center for Medicinal Plants, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Division of Applied Life Science, Gyeonsang National University, South Korea.

E-mail: janarjenis@kaznu.kz

### PHYTOCHEMICAL PROFILE OF UNDERGROUND PART OF *CICHORIUM INTUBYS* L.

**Tolepbergen Aiya** – master student, Research Institute for Natural Products & Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: nis.sovetbek@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-6052-299X>;

**Amzeyeva Ulpan** – senior Researcher, Research Institute for Natural Products & Technology, Research Center for Medical Plants; Al Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: ulpan-92.kz@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-7193-4404>;

**Shybyray Yergazy** – PhD, Research Center for Medicinal Plants, Al Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: Erhazi88@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-5718-5053>;

**Baiseitova Aizhamal** – PhD, Research Institute for Natural Products & Technology, Division of Applied Life Science, Gyeonsang National University, South Korea, E-mail: aizhabaiseitova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1549-8978>;

**Jenis Janar** – PhD, Professor, Research Center for Medicinal Plants, Al Farabi Kazakh National University, Almaty Kazakhstan, E-mail: janarjenis@kaznu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7148-7253>.

**Abstract.** *Cichorium intybus* L. (chicory) is one of the medicinal plants widely used in pharmaceutical and traditional medicine due to its high content of bioactive compounds. One of its key components is inulin, a prebiotic polysaccharide present in significant amounts, which has a beneficial effect on gut microbiota. This study focuses on the quantitative and qualitative analysis of bioactive compounds and mineral elements in the underground parts of *C. intybus* L. Moisture, ash, and extractive content were evaluated to determine the plant material's chemical profile. The main identified bioactive compounds included organic acids, flavonoids, polysaccharides, coumarins, tannins, and vitamin C. The total content of bioactive substances, which high concentrated, was determined as follows: coumarins – 1.77 %, polysaccharides – 1.72 %, tannins – 1.79 %. The mineral composition of the plant material was analyzed using spectrophotometric methods, confirming the presence of essential elements such as calcium (4.47788 mg/g), magnesium (1.17590 mg/g), iron (0.16184 mg/g), and

potassium (13.56730 mg/g), which contribute to its nutritional and therapeutic value. According to the data, by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) analysis 49 compounds have been identified in the petroleum ether fraction. GC-MS analysis determined the dominant fatty acids, including 9,12-octadecadienoic acid, hexadecanoic acid, and their derivatives, which are known for their antioxidant, anti-inflammatory, and hepatoprotective properties. The obtained results confirm the high medicinal potential of *C. intybus* L., highlighting its promising application in the development of pharmaceuticals, nutraceuticals, and functional food products.

**Keywords:** *Cichorium intybus* L., phytochemical constituents, bioactive compounds, quantitative and qualitative analysis, macro-microelements, GC-MS.

**Acknowledgments.** This research is funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP19577056).

**А.А. Төлепберген<sup>1,2</sup>, Ұ. Әмзеева<sup>1,2</sup>, Е. Шыбырай<sup>2</sup>, А. Байсейтова<sup>1,3</sup>,  
Ж. Жеңіс<sup>2\*</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Табиғи өнімдер мен технологияларды ғылыми-зерттеу институты,  
Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup>Дәрілік өсімдіктер ғылыми зерттеу орталығы, Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ,  
Алматы, Қазақстан;

<sup>3</sup>Қолданбалы өмір туралы ғылымдар факультеті, Кёнсан ұлттық университеті,  
Оңтүстік Корея.

E-mail: janarjenis@kaznu.kz

## ***CICHORIUM INTYBUS* L. ӨСІМДІГІНІҢ ЖЕР АСТЫ БӨЛІГІНІҢ ФИТОХИМИЯЛЫҚ ПРОФИЛІ**

**Төлепберген Айя** – магистрант, Табиғи өнімдер мен технологияларды ғылыми-зерттеу институты, Әл-Фараби атындағы қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан, E-mail: nis.sovetbek@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-6052-299X>;

**Ұлпан Әмзеева** – аға ғылыми қызметкер, Табиғи өнімдер мен технологияларды ғылыми-зерттеу институты, Дәрілік өсімдіктерді ғылыми зерттеу орталығы, Әл-Фараби атындағы қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан, E-mail: ulpan-92.kz@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-7193-4404>;

**Шыбырай Ергазы** – PhD, Дәрілік өсімдіктерді ғылыми-зерттеу орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, E-mail: Erhazi88@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-5718-5053>;

**Байсейтова Айжамал** – Ph.D, Табиғи өнімдер мен технологияларды ғылыми-зерттеу институты, Қолданбалы өмір туралы ғылымдар факультеті, Кёнсан ұлттық университеті, Оңтүстік Корея, E-mail: aizhabaiseitova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1549-8978>;

**Жанар Жеңіс** – PhD, Профессор, Дәрілік өсімдіктер ғылыми зерттеу орталығы, Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан, E-mail: janarjenis@kaznu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7148-7253>.

**Аннотация.** *Cichorium intybus* L. (цикорий) – құрамында биоактивті қосылыстардың көп болуына байланысты фармацевтикада және дәстүрлі

медицинада кеңінен қолданылатын дәрілік өсімдіктердің бірі. Оның негізгі компоненті – инулин, едәуір мөлшерде болатын пребиотикалық полисахарид, ол ішек микробиотасына пайдалы әсер етеді. Бұл зерттеу *C. intybus* L. өсімдігінің жерасты бөлігіндегі биоактивті қосылыстар мен минералды элементтердің сандық және сапалық талдауына бағытталған. Өсімдік материалының химиялық профилін анықтау үшін ылғалдылық, күлділік және экстрактивті заттар мөлшері анықталды. Негізгі анықталған биоактивті қосылыстарға органикалық қышқылдар, флавоноидтар, полисахаридтер, кумариндер, тері илегіш заттар және С дәрумені кіреді. Жоғары концентрациядағы биоактивті заттардың жалпы мөлшері келесідей анықталды: кумариндер – 1.77 %, полисахаридтер – 1.72 %, тері илегіш заттар – 1.79 %. Өсімдіктің тамыр бөлігінің минералдық құрамы спектрофотометриялық әдістерді қолдану арқылы талданды. Бұл кальций (4.47788 мг/г), магний (1.17590 мг/г), темір (0.16184 мг/г) және калий (13.56730 мг/г) сияқты маңызды элементтердің болуын растайды, олар оның нутритикалық құндылығына және оның пайдалы қасиеттеріне ықпал етеді. Деректерге сәйкес, газ хроматографиясы-масс-спектрометрия (ГХ-МС) талдауы арқылы мұнай эфир бөлігінде барлығы 49 қосылыс анықталды. ГХ-МС талдауы антиоксиданттық, қабынуға қарсы және гепатопротекторлық қасиеттерімен танымал 9.12-октадекадиен қышқылы, гексадекан қышқылы және олардың туындылары сияқты май қышқылдарының концентрациясы жоғары болды. Алынған нәтижелер *C. intybus* L.-ның жоғары емдік қасиетін растайды және оның фармацевтикалық, нутрацевтикалық және функционалды тамақ өнімдерін дамытудағы перспективалы қолданылуын көрсетеді.

**Түйін сөздер:** *Cichorium intybus* L., фитохимиялық құрамдас бөліктер, биоактивті қосылыстар, сандық және сапалық талдау, макро-микроэлементтер, ГХ-МС.

**А.А. Толепберген<sup>1,2</sup>, У. Амзеева<sup>1,2</sup>, Е. Шыбырай<sup>2</sup>, А. Байсеитова<sup>1,3</sup>,  
Ж. Женис<sup>2\*</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Научно-исследовательский Институт Природных Продуктов и Технологий, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Научно-исследовательский Центр Лекарственных Растений, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>Факультет прикладных наук о жизни, Национальный университет Кёнсан, Южная Корея.

E-mail: janarjenis@kaznu.kz

## **ФИТОХИМИЧЕСКИЙ ПРОФИЛЬ ПОДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *CICHORIUM INTYBUS* L.**

**Толепберген Айя** – магистрант, Научно-исследовательский институт природных продуктов и технологий, Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан, E-mail: nis.sovetbek@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-6052-299X>;

**Улпан Амзеева** – старший научный сотрудник, Научно-исследовательский институт природных продуктов и технологий, Научно-исследовательский Центр Лекарственных Растений, Казахский



Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, E-mail: ulpan-92.kz@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-7193-4404>;

**Шыбырай Ергазы** – докторант, Научно-исследовательский Центр Лекарственных Растений, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, E-mail: Erhazi88@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-5718-5053>;

**Байсеитова Айжамал** – PhD, Научно-исследовательский институт природных продуктов и технологий, Факультет прикладных наук о жизни, Национальный университет Кёнсан, Южная Корея, E-mail: aizhabaiseitova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1549-8978>;

**Жанар Женис** – PhD, Профессор, Научно-исследовательский Центр Лекарственных Растений, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, E-mail: janarjenis@kaznu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7148-7253>.

**Аннотация.** *Cichorium intybus* L. (цикорий) – одно из лекарственных растений, широко применяемых в фармацевтике и народной медицине благодаря высокому содержанию биологически активных соединений. Его основным компонентом является инулин - пребиотический полисахарид, присутствующий в значительных количествах и оказывающий благотворное влияние на микробиоту кишечника. Данное исследование было сосредоточено на количественном и качественном анализе биологически активных соединений и минеральных элементов в подземной части растения *C. intybus* L. Для определения химического профиля растительного материала определяли содержание влажности, зольности и экстрактивных веществ. Основные выявленные биоактивные соединения включают органические кислоты, флавоноиды, полисахариды, кумарины, дубильные вещества и витамин С. Общее количество биологически активных веществ в высоких концентрациях составило: кумарины – 1.77 %, полисахариды – 1.72 %, дубильные вещества – 1.79 %. Минеральный состав корня растения анализировали спектрофотометрическими методами. Это подтверждает наличие важных элементов, таких как кальций (4.47788 мг/г), магний (1.17590 мг/г), железо (0.16184 мг/г) и калий (13.56730 мг/г), которые обуславливают его пищевую ценность и полезные свойства. Согласно полученным данным, методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) во фракции петролейного эфира было идентифицировано 49 соединений. Анализ ГХ-МС выявил высокие концентрации жирных кислот, таких как 9,12-октадекадиеновая кислота, гексадекановая кислота и их производные, которые известны своими антиоксидантными, противовоспалительными и гепатопротекторными свойствами. Полученные результаты подтверждают высокий терапевтический потенциал *C. intybus* L. и указывают на перспективность его применения при разработке фармацевтических, нутрицевтических и функциональных пищевых продуктов.

**Ключевые слова:** *Cichorium intybus* L., фитохимические компоненты, биологически активные соединения, количественный и качественный анализ, макро-микроэлементы, ГХ-МС.

## Introduction.

In modern pharmaceutical science, creating medicinal products from medicinal plant materials is considered one of the promising trends. Such medicinal products are known

for their safety and pharmacological effectiveness, comparable to synthetic drugs. One widely used medicinal form today is extracts from medicinal plant materials. They are widely used in both the pharmaceutical industry and cosmetic activities. According to the literature, one such plant is *Cichorium intybus* L. The relevance and role of extracts from these plants are evidenced by the list of 40 registered extracts from plant materials in the State Register of the Republic of Kazakhstan (Tynybekov, 2011).

*Cichorium intybus* L. is a plant widely distributed throughout the world. From ancient times to the present, chicory has been considered a valuable medicinal plant. Its raw materials are used to produce various medicines. The roots of *Cichorium intybus* L. are used in medicine, less often the aboveground part and inflorescences of the plant.

In domestic medicine, antioxidant, anti-inflammatory, neuroprotective, and antitumor properties of chicory have been identified. *Cichorium intybus* L. is recommended for the treatment and prevention of atherosclerosis, disorders of mineral metabolism, osteochondrosis, gout, pancreatic diseases, joint diseases, and the cardiovascular system. Also, the raw material *Cichorium intybus* L. shows a pronounced therapeutic effect in the prevention of diabetes mellitus and its treatment: it reduces blood glucose levels and normalizes the metabolic process in the body. The properties of chicory raw materials to help with the above diseases are due to the biologically active substances (BAS) of the plant (Singh et al, 2019; Balzarini et al, 2018).

*Cichorium intybus* L. is often a perennial or biennial plant, less commonly an annual herb, with short-stalked, toothed, entire or arcuate-pinnately-lobed leaves that are usually basal and form a rosette. The aboveground and underground parts of this plant are often used in both folk and scientific medicine as a means with hepatoprotective, antioxidant, and hypoglycemic functions (Ahmed et al, 2011; Mehmood et al, 2012).

Chicory is a plant of the *Asteraceae* family. It has a woody character, reaching a height of 20 to 1.5 meters, with about 1 meter attributed to its branched herbaceous part. The root system consists of a taproot that deeply penetrates the soil. The stem is erect, with few branches and a thickened apex. The leaves gradually change their structure as they approach the root: the upper leaves are small and entire, while the lower leaves resemble basal leaves. The leaf shape varies from lanceolate to lanceolate-ovate. The plant is covered in glandular hairs.



Figure 1 – *Cichorium intybus* L. underground and aboveground parts

Figure 1 represents the plant's flowers, which are bright blue and occasionally white and measure 15 to 25 mm in length. They are bisexual, toothed, and have short stalks. The flower heads are grouped together or occur singly on lateral branches or the apex. Sometimes they can also be found in the axils of upper and middle stem leaves. Inflorescences formed in the axils of upper leaves, numbering from 1 to 2, are located on short peduncles and have a diameter of 2.5-4.5 cm. The fruit of the plant is a small seed with a slightly ribbed, inversely ovate structure. The seeds are yellowish-brown and measure 2-3 mm in length, with a truncate upper part and a tuft of hairs measuring 0.2-0.3 mm.

The main habitat conditions for chicory are river floodplains, meadows, forest clearings, as well as rocky and grassy slopes up to 2000 meters in altitude. It can also be found as a weed in gardens, cultivated fields, and meadows. The plant usually blooms from June to October, and fruiting occurs from July to October (Street et al, 2013; Aisa et al, 2020; Saybel et al, 2020; Janda et al, 2021).

Relevance of the research topic. Currently, one of the urgent tasks of pharmaceutical science in the Republic of Kazakhstan is the creation and introduction of import-substituting medicines, including medicines from plant raw materials. Creation and introduction of competitive import-substituting medicines, on the one hand, will contribute to the successful implementation of the State Program on Forced Industrial and Innovative Development of the Republic of Kazakhstan from 25.12.2014 № 984 (with amendments and additions), and on the other hand, will ensure the security of the country. Moreover, in the first quarter of 2024, 74% of sold packages and 87% of the value of pharmacy sales were imported drugs. Accordingly, the share of domestic drugs was 26% in physical terms and only 13% in monetary terms. It is important to note that this ratio has not changed significantly in recent years. The relevance of such research is also due to the fact that according to the WHO forecast, in 15-20 years the share of phytopreparations in the total assortment of medicines may increase to 60%. This forecast is explained by the WHO strategy in the field of traditional medicine.

In this research, medicinal herb *Cichorium intybus* L. was determined authenticity of plant by moisture, total ash and extractive content. Furthermore, it was studied for its quantitative composition of biologically active constituents, specially organic acids, flavonoids, polysaccharides, coumarins, tannins and vitamin C. During this work, the content of macro-microelements in total plant was used spectrophotometer technique.

### **Materials and methods.**

**Plant material.** Chicory (*Cichorium intybus*) roots were purchased from Jiangsu Yabang Chinese Medicine Co., Ltd., Jiangsu, China. The voucher specimen of the plant material (RINPT - 202403) was deposited at the Research Institute for Natural Products & Technology, Almaty, Kazakhstan.

**The quantitative and qualitative analysis.** The quantitative and qualitative analysis of main bioactive compounds of underground part of *Cichorium intybus* L. was accorded to methods reported in the monograph (Muzychkina R.A., 2004). The extractive content of root of *C. intybus* L. was identified by using 96% ethanol solution in accordance with methods reported in the State Pharmacopoeia [State Pharmacopoeia of the RK, 2014].

**Mineral composition analysis.** The mineral composition was determined using a Shimadzu 6200 series spectrophotometer. First, 3 g of raw material was precisely weighed and placed in a pre-calcined ceramic crucible. The material was gently heated, allowing it to burn at the lowest possible temperature before gradually increasing the flame. A temperature of 500°C was used to achieve a consistent mass during calcination. The crucible was cooled in a desiccator and the resulting ash was further burned at 600°C until it turned a gray color. The plant ash was then dissolved in 10.0 mL of 40% nitric acid by heating and the solution was boiled to get wet salts. Then, it was dissolved in 15.0 mL of 1 N nitric acid and moved into a 25.0 mL analytical volumetric flask.

**Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) determination.** To the crude ethanol extract was added water and dissolved at room temperature. The solution then was transferred to a separation funnel, where petroleum ether was added in a 1:1 ration three times. After mechanically shaking the mixture and allowing it to stand a certain amount of time, the petroleum ether part was separated from the aqueous layer and dried using an EYELA N-1300 rotary evaporator at 35 °C to obtain the desired concentrate. Then, same method was repeated with dichloromethane.

The samples were analyzed using gass chromatography-mass spectrometry (7890A/5975C). The gas chromatography system was controlled and the data was recorded and processed using Agilent MSD ChemStation software (version 1701EA). The data processing involved determining retention times, peak areas and analyzing the spectral information from the spectrometric detector. The Wiley 7th edition and NIST'02 libraries, containing over 550000 spectra, were used to interpret the obtained mass spectra.

**Results and discussion.** The data in the table 1 and 2 present a detailed quantitative and qualitative analysis of the biologically active constituents and mineral composition of *Cichorium intybus* L.

Table 1 – Quantitative and qualitative analysis of main biologically active constituents of *C.intybus* L. (%)

Plant	Mois- ture	Ash	Extr- actives (50%)	Orga- nic acids	Flavo- noids	Polysac- charides	Couma- rins	Tan- nins	Vitamin C
<i>Cichorium intybus</i> L.	7.10	7.50	48.20	0.07	0.01	1.72	1.77	1.79	0.57

The moisture content of the plant is 7.10%, while the ash content is 7.50%. A significant amount of extractive substances, measured at 48.20, was obtained using a 50% ethanol mixture, indicating a high solubility of plant compounds in these conditions.

Organic acids were present at 0.007%, while flavonoids, a class of compounds known for their antioxidant properties, were found in small amounts – 0.01% (Cook et al, 1996). Polysaccharides, known for their roles in energy storage and cell structure, contributed 1.72% to the total plant composition. The vitamin C content is 0.57%.

Other notable bioactive compounds include coumarins (1.77%) and tannins (1.79%), both recognized for their therapeutic applications. Coumarins are a significant class of low-molecular-weight phenolic compounds. These natural substances are found in various plant sources and have been widely applied in the prevention and treatment

of numerous diseases. They exhibit a range of biological activities, including anti-inflammatory, antioxidant, anticancer, antiviral and anticoagulant properties, making them highly promising in pharmaceutical applications (Kostova et al, 2011; Matos et al, 2015; Khai, 2024). While, tannins are a group of naturally occurring polyphenolic compounds found in a variety of plants. They are known for their ability to bind and precipitate proteins, which contributes to the astringent taste of foods and drinks such as wine, tea, and some fruits. They also exhibit a variety of biological activities, including antibacterial property and have been studied for their potential health benefits, particularly in the prevention of cardiovascular disease and cancer (Farha et al, 2020; Das et al, 2020).

Table 2 – Composition of macro-microelements in the plant (mg/g)

Elements	Concentration in plant, mg/g
Cd	0.00052
Ni	0.00343
Pb	0.00204
Cu	0.00477
Mn	0.02669
Zn	0.01453
Fe	0.16184
Ca	4.47788
Mg	1.17590
Na	0,40810
K	13.56730

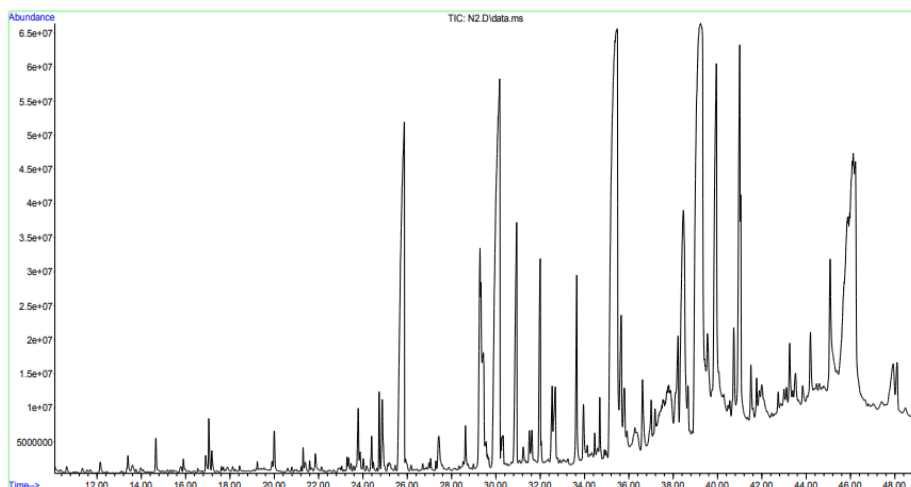
Table 2 outlines the concentrations of macro-microelements found in chicory. Among the trace elements, cadmium (Cd), nickel (Ni) and lead (Pb) were found in very low quantities, at concentrations of 0.00052 mg/g, 0.00343 mg/g and 0.00204 mg/g, respectively. Copper (Cu), manganese (Mn) and zinc (Zn), which are important micronutrients for plant health, were present at concentrations of 0.00477 mg/g, 0.02669 mg/g and 0.01453 mg/g.

Iron (Fe), a crucial element for photosynthesis and respiration, was present at 0.16184 mg/g. Among the macronutrients, calcium (Ca) and magnesium (Mg) were found in significant amounts with concentrations of 4.47788 mg/g and 1.17590 mg/g in the plant. Sodium (Na) was measured at 0.40810 mg/g and potassium (K), a vital element for plant cellular processes, was the most abundant with a concentration of 13.56730 mg/g.

The mineral composition analysis provided further insight into the plant's therapeutic potential. The presence of essential macronutrients such as calcium (4.47 mg/g), magnesium (1.17 mg/g), and potassium (13.56 mg/g) highlights *C. intybus* L.'s contribution to bone health, metabolic functions, and cellular processes. The presence of micronutrients such as iron (0.16 mg/g), zinc (0.014 mg/g), and copper (0.004 mg/g) underscores the plant's potential role in supporting immune function, promoting healthy skin, and contributing to enzymatic processes within the body.

Table 3 – The most concentrated compounds of *C. intybus* L.'s petroleum ether part

№	Retention time, min	Compounds	Content, %
1	24,74	1,3-Benzodioxole, 4-methoxy-6-(2-propenyl)-	1,02
2	25,83	Hexadecanoic acid, ethyl ester	7,76
3	29,29	Ethyl Oleate	4,56
4	30,13	9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester	10,48
5	30,91	9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester	2,70
6	31,99	Dibutyl phthalate	1,71
7	32,54	cis-11-Eicosenoic acid, methyl ester	1,77
8	35,43	Hexadecanoic acid	15,42
9	35,64	Docosanoic acid, ethyl ester	2,65
10	39,24	9,12-Octadecadienoic acid	17,97
11	39,56	Gamolenic Acid	2,03
12	39,92	9,12,15-Octadecatrienoic acid	8,26
13	40,74	Eicosanoic acid	1,41
14	41,77	Arborescin	2,77
15	43,26	Docosanoic acid	2,59
16	43,52	Erucic acid	1,37
17	45,09	Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	4,33
18	47,92	$\gamma$ -Sitosterol	1,65

Figure 2 – Chromatogram of petroleum ether part of *C. intybus* L

Additionally, during the study, petroleum ether (PE) fraction of underground part of this medicinal plant were extracted using ultrasonic extraction and subsequently analyzed via gas chromatography with mass spectrometry. The chromatogram for PE

part is presented in Figure 2. The main compounds were identified and categorized among all the detected liposoluble components as shown in Table 3.

Generally, according to the data, there are 49 compounds in PE part. According to the information in Table 3, there are three components with higher concentration, which are 9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester, hexadecanoic acid and 9,12-Octadecadienoic acid and they all categorized as fatty acids.

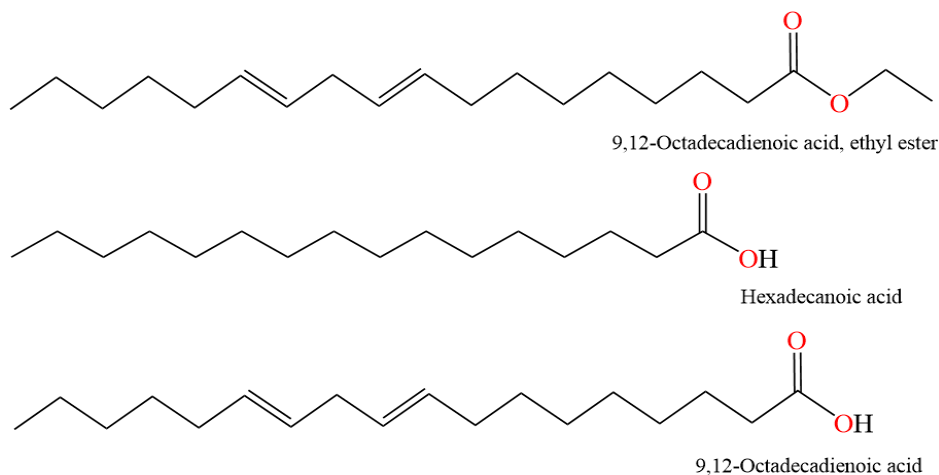


Figure 3 – Chemical structure of three fatty acids in PE part of *Cichorium intybus* L.

9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester is polyenoic fatty acid and noted for its cholesterol-lowering properties. Furthermore, it has protective effect against liver damage (Garuba et al, 2020).

Hexadecanoic acid, also known as Palmitic acid, is the common saturated fatty acid in human body. This compound attracts with antimicrobial, antioxidant and 5-alpha-reductase inhibitory properties (Olivia et al, 2021).

9,12-Octadecadienoic acid or Linoleic acid – is the most popular polysaturated fatty acid, which is necessary for human organism and shows several activities. For example, the latest studies outlined their anti-inflammatory and neuroprotective actives in Parkinson's disease models (Castañeda-Corral et al, 2024)

## Conclusion

The present study thoroughly investigated *Cichorium intybus* L., focusing on its bioactive constituents and elemental composition to evaluate its medicinal potential. Chicory has been recognized since ancient times for its therapeutic uses, and its wide distribution makes it a valuable resource in both traditional and modern medicine. The results obtained from the quantitative and qualitative analysis confirm that *Cichorium intybus* L. contains numerous biologically active compounds, including organic acids, flavonoids, polysaccharides, coumarins, tannins, and vitamin C, which significantly contribute to its medicinal value. The moisture content of the plant was found to

be relatively low, indicating good storage stability, while the ash content suggests a substantial presence of mineral constituents. The most notable among the bioactive compounds were coumarins and tannins, present in concentrations of 1.77% and 1.79%, respectively. The mineral composition analysis provided further insight into the plant's therapeutic potential. The Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) analysis of *C. intybus* L.'s petroleum ether extract further enhanced the understanding of its medicinal potential. Among the identified compounds, 9,12-Octadecadienoic acid, Hexadecanoic acid, and their derivatives were the most concentrated. Therefore, *Cichorium intybus* L. has the potential to serve as a natural ingredient for the creation of multifunctional pharmaceuticals and bioactive supplements.

### Литература

- Ahmed O.M, Hozayen W.G.M, Bastawy M., Hamed M.Z. (2011). Biochemical effects of *Cichorium intybus* and *Sonchus oleraceus* infusions and esculetin on strepto-zotocin-induced diabetic albino rats. *Journal of American Science*, 7 (12), 1124-1137. <https://doi.org/10.7537/marsjas071211.142> (in Eng.).
- Aisa H.A., Xin X.L., Tang D. (2020). Chemical constituents and their pharmacological activities of plants from *Cichorium* genus. *Chinese Herbal Medicines*, 12, 3: 224-236. <https://doi.org/10.1016/j.chmed.2020.05.001> (in Eng.).
- Balzarini M.F., Reinheimer M.A., Ciappini M. C., Scenna N.J. (2018). Comparative study of hot air and vacuum drying on the drying kinetics and physicochemical properties of chicory roots. *Journal of food science and technology*, 55, 4067-4078. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3333-5> (in Eng.).
- Castañeda-Corral G., Cedillo-Cortezano M., Aviles-Flores M., López-Castillo M., Acevedo-Fernández J. J., Petricevich V. L. (2024). Antinociceptive and Anti-Inflammatory Activities of Acetonic Extract from *Bougainvillea x buttiana* (var. Rose). *Pharmaceuticals*, 17(8), 1037. <https://doi.org/10.3390/ph17081037> (in Eng.).
- Cook N.C., Samman S. (1996) Flavonoids—chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. *Nutritional Biochemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 66–76. [https://doi.org/10.1016/S0955-2863\(95\)00168-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2863(95)00168-9) (in Eng.).
- Das A.K., Islam Md.N., Faruk Md.O., Ashaduzzaman Md, Dungani R. (2020). Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. *South African Journal of Botany*, 135(), 58–70. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008> (in Eng.).
- Farha A. K., Yang Q.-Q., Kim G., Li H.-B., Zhu F., Liu H.-Y. Corke H. (2020). Tannins as an alternative to antibiotics. *Food Bioscience*, 100751. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100751> (in Eng.).
- Garuba T., Olanhan G.S., Lateef A.A., Alaya R.O., Awolowo M., Sulyman A. (2020). Proximate composition and chemical profiles of Reishi mushroom (*Ganoderma lucidum* (Curt: Fr.) Karst). *Journal of Scientific Research*, 12(1), 103-110. <http://dx.doi.org/10.3329/jsr.v12i1.42059> (in Eng.).
- Janda K., Gutowska L., Geszke-Moritz M., Jakubczyk K. (2021). The common cichory (*Cichorium intybus* L.) as a source of extracts with health-promoting properties—a review. *Molecules*, 26(6), 1814. <https://doi.org/10.3390/molecules26061814> (in Eng.).
- Khai N.Q., Vu T.K. Coumarin-derived Hydroxamic Acids as Histone Deacetylase Inhibitors: A Review of Anti-cancer Activities // *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*. – 2024. – T. 24. – №. 1. – C. 18-29. <https://doi.org/10.2174/0118715206272112231102063919> (in Eng.).
- Kostova I., Bhatia S., Grigorov P., Balkansky S., S. Parmar V., Prasad A., Saso L. (2011). Coumarins as Antioxidants. *Current Medicinal Chemistry*, 18(25), 3929–3951. <https://doi.org/10.2174/092986711803414395> (in Eng.).
- Matos M. J. et al. Coumarins—an important class of phytochemicals // *Phytochemicals-isolation, characterisation and role in human health*. – 2015. – T. 25. – C. 533-538. <http://dx.doi.org/10.5772/59982> (in Eng.).
- Mehmood N., Zubair M., Rizwan K., Rasool N., Shahidb M., Ahmad V.U. (2012). Antioxidant,



antimicrobial and phytochemical analysis of *Cichorium intybus* seeds extract and various organic fractions. Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 11 (4), 1145-1151 (in Eng.).

Музыкайкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах – Алматы: Казах университет, 2004. (In Russian).

Olivia N.U., Goodness U.C., Obinna O.M. Phytochemical profiling and GC-MS analysis of aqueous methanol fraction of Hibiscus asper leaves. Futur J Pharm Sci 7, 59 (2021). <https://doi.org/10.1186/s43094-021-00208-4> (in Eng.).

Saybel O.L. Rendyuk T.D., Dargaeva T.D., Nikolaev S.M., Khobrakova V.B. (2020). Phenolic Compounds and Immunomodulating Activity of Chicory (*Cichorium intybus* L.) Extract. Pharmacognosy Journal, 12, 5: 1104-1107. <https://doi.org/10.5530/pj.2020.12.156> (in Eng.).

Singh R. S., Singh T., Larroche C. (2019). Biotechnological applications of inulin-rich feedstocks. Bioresource technology, 273, 641-653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.131680> (in Eng.).

Государственная фармакопея Республики Казахстан : утверждена приказом Министра здравоохранения РК. Т. 3 / МЗ РК. - 1-е изд. - Астана : [б. и.], 2014, ISBN 978-601-294-214-9.(in Russ.)

Street R.A., Sidana J., Prinsloo G. (2013). *Cichorium intybus*: traditional uses, phytochemistry, pharmacology and toxicology. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2013/579319> (in Eng.).

Tynybekov B.M. (2011). Phytochemical study of *Taraxacum officinale* Weber. and *Cichorium intybus* L. grown in the conditions of Almaty region. Bulletin of Al-Farabi Kazakh National University, 4 (50): 27-30 (in Eng.).

## References

Ahmed O.M, Hozayen W.G.M, Bastawy M., Hamed M.Z. (2011). Biochemical effects of *Cichorium intybus* and *Sonchus oleraceus* infusions and esculetin on strepto-zotocin-induced diabetic albino rats. Journal of American Science, 7 (12), 1124-1137. <https://doi.org/10.7537/marsjas071211.142> (in Eng.).

Aisa H.A., Xin X.L., Tang D. (2020). Chemical constituents and their pharmacological activities of plants from *Cichorium* genus. Chinese Herbal Medicines, 12, 3: 224-236. <https://doi.org/10.1016/j.chmed.2020.05.001> (in Eng.).

Balzarini M. F., Reinheimer M. A., Ciappini M. C., Scenna N. J. (2018). Comparative study of hot air and vacuum drying on the drying kinetics and physicochemical properties of chicory roots. Journal of food science and technology, 55, 4067-4078. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3333-5> (in Eng.).

Castañeda-Corral G., Cedillo-Cortezano M., Aviles-Flores M., López-Castillo M., Acevedo-Fernández J. J., Petricevich V. L. (2024). Antinociceptive and Anti-Inflammatory Activities of Acetonic Extract from *Bougainvillea x buttiana* (var. Rose). Pharmaceuticals, 17(8), 1037. <https://doi.org/10.3390/ph17081037> (in Eng.).

Cook N.C., Samman S. (1996) Flavonoids—chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. Nutritional Biochemistry, vol. 7, no. 2, pp. 66–76. [https://doi.org/10.1016/S0955-2863\(95\)00168-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2863(95)00168-9) (in Eng.).

Das A.K., Islam Md.N., Faruk Md.O., Ashaduzzaman Md, Dungani R. (2020). Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. South African Journal of Botany, 135(), 58–70. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008> (in Eng.).

Farha A. K., Yang Q.-Q., Kim G., Li H.-B., Zhu F., Liu H.-Y. Corke H. (2020). Tannins as an alternative to antibiotics. Food Bioscience, 100751. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100751> (in Eng.).

Garuba T., Olanhan G.S., Lateef A.A., Alaya R.O., Awolowo M., Sulyman A. (2020). Proximate composition and chemical profiles of Reishi mushroom (*Ganoderma lucidum* (Curt: Fr.) Karst). Journal of Scientific Research, 12(1), 103-110. <http://dx.doi.org/10.3329/jsr.v12i1.42059> (in Eng.).

Janda K., Gutowska I., Geszke-Moritz M., Jakubczyk K. (2021). The common chicory (*Cichorium intybus* L.) as a source of extracts with health-promoting properties—a review. Molecules, 26(6), 1814. <https://doi.org/10.3390/molecules26061814> (in Eng.).

Khai N.Q., Vu T.K. Coumarin-derived Hydroxamic Acids as Histone Deacetylase Inhibitors: A Review

of Anti-cancer Activities //Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents). – 2024. – T. 24. – №. 1. – C. 18-29. <https://doi.org/10.2174/0118715206272112231102063919> (in Eng.).

Kostova I., Bhatia S., Grigorov P., Balkansky S., S. Parmar V., Prasad A., Saso L. (2011). Coumarins as Antioxidants. *Current Medicinal Chemistry*, 18(25), 3929–3951. <https://doi.org/10.2174/092986711803414395> (in Eng.).

Matos M. J. et al. Coumarins—an important class of phytochemicals // Phytochemicals-isolation, characterisation and role in human health. – 2015. – T. 25. – C. 533-538. <http://dx.doi.org/10.5772/59982> (in Eng.).

Mehmood N., Zubair M., Rizwan K., Rasool N., Shahidb M., Ahmad V.U. (2012). Antioxidant, antimicrobial and phytochemical analysis of *Cichorium intybus* seeds extract and various organic fractions. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 11 (4), 1145-1151 (in Eng.).

Muzychkina R.A., Korulkin D.Yu., Abilov Zh.A. (2004) Kachestvennyy i kolichestvennyy analiz osnovnykh grupp BAV v lekarstvennom rastitel'nom syr'ye i fitopreparatakh [Qualitative and quantitative analysis of the main groups of BASes in medicinal raw materials and phytopreparations]. – Almaty: Kazakh University, 2004 (In Russian).

Olivia N.U., Goodness U.C., Obinna O.M. Phytochemical profiling and GC-MS analysis of aqueous methanol fraction of Hibiscus asper leaves. *Futur J Pharm Sci* 7, 59 (2021). <https://doi.org/10.1186/s43094-021-00208-4> (in Eng.).

Saybel O.L. Rendyuk T.D., Dargaeva T.D., Nikolaev S.M., Khobrakova V.B. (2020). Phenolic Compounds and Immunomodulating Activity of Chicory (*Cichorium intybus* L.) Extract. *Pharmacognosy Journal*, 12, 5: 1104-1107. <https://doi.org/10.5530/pj.2020.12.156> (in Eng.).

Singh R. S., Singh T., Larroche C. (2019). Biotechnological applications of inulin-rich feedstocks. *Bioresource technology*, 273, 641-653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.131680> (in Eng.).

Gosudarstvennaya farmakopeya Respubliki Kazahstan: utverzhdena prikazom Ministra zdavoohraneniya RK. [State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan: approved by the order of the Minister of Health of the Republic of Kazakhstan]. Vol. 3 / MH RK. - 1st ed. - Astana, 2014. - 872 p. - ISBN 978-601-294-214-9 (In Russian).

Street R.A., Sidana J., Prinsloo G. (2013). *Cichorium intybus*: traditional uses, phytochemistry, pharmacology and toxicology. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2013/579319> (in Eng.).

Tynybekov B.M. (2011). Phytochemical study of *Taraxacum officinale* Weber. and *Cichorium intybus* L. grown in the conditions of Almaty region. *Bulletin of Al-Farabi Kazakh National University*, 4 (50): 27-30 (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 183–194

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.276>

UDC 615.322

**T.S. Khosnutdinova<sup>1\*</sup>, A.O. Sapieva<sup>2</sup>, N.A. Sultanova<sup>1</sup>, Sh.A. Madieva<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan;

<sup>2</sup> NJSC «Astana Medical University», Astana, Kazakhstan.

E-mail: khosnutdinovat@gmail.com

### **DEVELOPMENT OF A METHOD FOR OBTAINING A FLAVONOID COMPLEX FROM THE AERIAL PART OF *FERULA SONGARICA* PALL. EX SPRENG. WITH ANTIOXIDANT ACTIVITY**

**Khosnutdinova Tatyana Sergeevna** – PhD student, Departments of Chemistry, NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan, E-mail: khosnutdinovat@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1775-8304>;

**Sapieva Ardak Onalbekovna** – Candidate of chemical science, head of the department of general and biological chemistry, NJSC «Astana Medical University», Astana, Kazakhstan, E-mail: ardaksapieva73@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7038-1740>;

**Sultanova Nurgul Adaybayevna** – Doctor of chemical sciences, Professor, Department of Chemistry, NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan, E-mail: nureu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7970-9105>;

**Madieva Sharapat Abdiganieva** – Master of Science, NJSC «Astana Medical University», Astana, Kazakhstan, E-mail: sharapat.828486@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3194-1295>.

**Abstract.** This study presents the results of optimizing a methodology for the extraction of the flavonoid complex from the aerial parts (stems and leaves) of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng., collected in the East of Kazakhstan during the flowering stage.

The quality indicators (moisture – 8.15%, total ash – 7.39%, ash insoluble in HCl – 0.29%) of plant materials were established according to the methods of the State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan. It was revealed that the extracts contain flavonoids by thin-layer chromatography in appropriate solvent systems using specific reagents. The optimal conditions for extracting the total flavonoid content from this raw material were determined: extractant – 50–70% ethyl alcohol; raw material-extractant ratio – 1:15; extraction time – 24 hours at room temperature using the maceration. The flavonoid yield under these conditions was 11.2–12.1%.

The antioxidant activity of water-ethyl extracts obtained from the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng. in the following concentrations of 0.25, 0.5, 0.75, and 1 mg/ml, respectively, was studied in vitro using the Ferric Reducing/Antioxidant

Power assay (FRAP). The concentration dependences of the optical density values for plant extracts were obtained in comparison with the standard – ascorbic acid (AA). The sequence of increasing antioxidant properties was revealed in the series: 50% ethyl extract > AA > 70% ethyl extract > 90% ethyl extract, while the activity of 50% water-ethyl extract exceeded the standard.

This is the first study on developing an antioxidant flavonoid complex from *Ferula songarica* Pall. ex Spreng.

**Keywords:** *Ferula songarica* Pall. ex Spreng., aerial part (stems and leaves), maceration, flavonoids, spectrophotometry, antioxidant activity (*in vitro*).

**Т.С. Хоснутдинова<sup>1\*</sup>, А. О. Сәпиева<sup>2</sup>, Н.А. Сұлтанова<sup>1</sup>, Ш.А. Мадиева<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КЕАҚ,  
Астана, Қазақстан;

<sup>2</sup>«Астана медицина университеті» КЕАҚ, Астана, Қазақстан.  
E-mail: khosnutdinovat@gmail.com

### **АНТИОКСИДАНТТЫҚ БЕЛСЕНДІЛІККЕ ИЕ *FERULA SONGARICA* PALL. EX SPRENG. ЖЕР ҮСТІ БӨЛІГІНЕН ФЛАВОНОИДТЫ КЕШЕНДІ АЛУ ӘДІСІН ӘЗІРЛЕУ**

**Хоснутдинова Татьяна Сергеевна** – PhD докторант, «Химия» кафедрасы, «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан, E-mail: khosnutdinovat@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1775-8304>;

**Сәпиева Ардақ Оңалбекқызы** – химия ғылымдарының кандидаты, Жалпы және биологиялық химия кафедрасының меңгерушісі, «Астана медицина университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан, E-mail: ardaksapieva73@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7038-1740>;

**Сұлтанова Нүргүл Адайбайқызы** – химия ғылымдарының докторы, Химия кафедрасының профессоры, «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан, E-mail: nureu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7970-9105>;

**Мадиева Шарапат Абдиганиқызы** – магистр, «Астана медицина университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан, E-mail: sharapat.828486@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3194-1295>.

**Аннотация.** Мақалада *Ferula songarica* Pall. ex Spreng. өсімдігінің жер үсті бөлігінен (сабақтары мен жапырақтары) флавоноидты кешенді алудың оңтайлы әдістемесін әзірлеу нәтижелері келтірілген. Шикізат Шығыс Қазақстан облысында гүлдеу фазасында жиналды.

Қазақстан Республикасы Мемлекеттік фармакопееясының әдістемелері бойынша өсімдік шикізатының қатерсіздігінің көрсеткіштері (кептіру кезінде массаның жоғалуы – 8.15%, жалпы күлділігі – 7.39%, HCl-де ерімейтін күл – 0.29%) белгіленді. Арнайы реагенттерді қолдана отырып, тиісті еріткіш жүйелерінде жұқа қабатты хроматография әдісімен сығындыларда флавоноидтар бар екендігі анықталды. Жіңішке қабатты хроматография әдісімен сәйкес еріткіш жүйелерінде және арнайы реагенттерді пайдалана отырып жүргізілген зерттеулер нәтижесінде экстракттардың құрамында флавоноидтар бар екені анықталды. Зерттелген өсімдік шикізатынан флавоноидтар мөлшерін мацерация әдісімен

экстракция лаудың оңтайлы шарттары анықталды: экстрагент – 50-70% этил спирті; шикізат пен экстрагенттің қатынасы – 1:15; экстракция уақыты – бөлме температурасында 24 сағат. Осы шарттарда флавоноидтардың шығымы 11,2-12,1% құрады.

Ferric Reducing/Antioxidant Power assay (FRAP) *in vitro* темірді қалпына келтіру потенциалын анықтау әдісімен *Ferula songarica* Pall ex Spreng. өсімдігінің жер үсті бөлігінен алынған су-спирт экстракцияларының антиоксиданттық белсенділігі келесі концентрацияларда 0.25, 0.5, 0.75 және 1 мг/мл зерттелді. Стандартты үлгі – аскорбин қышқылымен (АК) салыстырғанда өсімдік сығындылары үшін оптикалық тығыздық мәндерінің концентрациялық тәуелділіктері алынды. Қатардағы антиоксиданттық қасиеттердің өсу реттілігі анықталды: 50% этил сығындысы >АК > 70% этил сығындысы > 90% этил сығындысы, ал 50%-дық су-этанол сығындысының белсенділігі стандарттан асып түсті.

Осы зерттеу алғаш рет антиоксиданттық белсенділікке ие *Ferula songarica* Pall. ex Spreng. жер үсті массасынан флавоноидтық кешен алу әдісін әзірлеуге арналды.

**Түйін сөздер:** *Ferula songarica* Pall. ex Spreng., жер үсті массасы (сабақтар мен жапырақтар), мацерация, флавоноидтар, спектрофотометрия, антиоксиданттық белсенділік (*in vitro*).

**Т.С. Хоснутдинова<sup>1\*</sup>, А.О. Сапиева<sup>2</sup>, Н.А. Султанова<sup>1</sup>, Ш.А. Мадиева<sup>2</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>НАО «Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева»,

Астана, Казахстан;

<sup>2</sup>НАО «Медицинский университет Астана», Астана, Казахстан.

E-mail: khosnutdinovat@gmail.com

## **РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ФЛАВОНОИДНОГО КОМПЛЕКСА ИЗ НАДЗЕМНОЙ МАССЫ *FERULA SONGARICA* PALL. EX SPRENG., ОБЛАДАЮЩЕГО АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

**Хоснутдинова Татьяна Сергеевна** – докторант PhD, кафедра химии, НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан, E-mail: khosnutdinovat@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1775-8304>;

**Сапиева Ардак Онолбековна** – кандидат химических наук, зав.кафедрой общей и биологической химии, НАО «Медицинский университет Астана», Астана, Казахстан, E-mail: ardaksapieva73@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7038-1740>;

**Султанова Нургуль Адайбаевна** – доктор химических наук, профессор, кафедра химии, НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан, E-mail: nureu@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7970-9105>;

**Мадиева Шарапат Абдиганиевна** – магистр, НАО «Медицинский университет Астана», г. Астана, Казахстан, E-mail: sharapat.828486@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3194-1295>.

**Аннотация.** В статье приведены результаты по разработке оптимальной методики получения флавоноидного комплекса из надземной части (стеблей и листьев) *Ferula songarica* Pall. ex Spreng., заготовленная в Восточно-Казахстанской области в фазу цветения.

По методикам Государственной Фармакопеи Республики Казахстан установлены показатели доброкачественности (потеря в массе при высушивании – 8.15%, общая зола – 7.39%, зола нерастворимая в HCl – 0.29%) растительного сырья. Методом тонкослойной хроматографии в соответствующих системах растворителей, с использованием специфических реагентов выявлено, что экстракты содержат флавоноиды. Определены оптимальные условия экстракции методом мацерации суммы флавоноидов из исследуемого растительного сырья: экстрагент – 50-70%-ный этиловый спирт; соотношение сырье-экстрагент – 1:15; время экстракции – 24 часа при комнатной температуре. Выход флавоноидов при данных условиях составил 11,2-12,1%.

Методом определения железо-восстанавливающего потенциала Ferric Reducing/Antioxidant Power assay (FRAP) *in vitro* исследована антиоксидантная активность водно-спиртовых извлечений, полученных из надземной части *Ferula songarica* Pall. ex Spreng. в следующих концентрациях 0.25, 0.5, 0.75 и 1 мг/мл соответственно. Получены концентрационные зависимости значений оптической плотности для растительных экстрактов в сравнении со стандартным образцом – аскорбиновой кислотой (АК). Выявлена последовательность возрастания антиокислительных свойств в ряду: 50%-ный этиловый экстракт >АК> 70%-ный этиловый экстракт > 90%-ный этиловый экстракт, при этом активность 50%-ного водно-этанольного экстракта превышает стандарт.

Данное исследование по разработке флавоноидного комплекса из надземной массы *Ferula songarica* Pall. ex Spreng., обладающего антиоксидантной активностью проведено впервые.

**Ключевые слова:** *Ferula songarica* Pall. ex Spreng., надземная часть (*стебли и листья*), мацерация, флавоноиды, спектрофотометрия, антиоксидантная активность (*in vitro*).

**Introduction.** Currently, one of the key directions in the development of the pharmaceutical industry in the Republic of Kazakhstan is the production of drugs derived from local raw materials through the study of natural resources with renewable industrial reserves. The flora of Kazakhstan comprises approximately 6,000 species of vascular plants, yet only 273 are officially recognized as medicinal and are used in both traditional and official medicine. One promising species is *Ferula songarica* Pall. ex Spreng., which belongs to the genus *Ferula* L. (family *Apiaceae* Lindl.). This plant is widely distributed across Kazakhstan, Western Siberia, Mongolia, and China. In local folk medicine, it has been traditionally used to treat aches, colds, and stomach disorders (Pavlov, 1963).

The chemical composition of *Ferula songarica* remains insufficiently studied. Previous research has identified essential oils, mono- and sesquiterpenoids, as well as esters of phenols and terpenoids, in its roots and aerial parts (Nazhimitdinova, et al., 1993; Turdieva, et al., 2022; Khosnutdinova, et al., 2023). The study of this species as a herbal medicinal raw material for its further use in pharmacy and medicine is highly relevant. The purpose of this study is to develop an optimal method for obtaining

flavonoids from the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng., and to study their antioxidant activity.

### Materials and methods

The object of this study is the aerial parts (stems and leaves) of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng., collected during the flowering phase in the East Kazakhstan region, Kazakhstan (2023). Raw materials were naturally dried under a canopy, protected from direct sunlight, until air-dry. The raw materials were ground to a particle size of 2 mm. Only carefully sorted, dried, ground, and sifted raw materials were used in all experiments.

The quality indicators of plant raw materials (moisture, total ash content, and ash insoluble in 10% HCl) were determined according to the methods described in the State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan (SF RK) (Tulegenova, 2008).

The qualitative composition of the extracts for flavonoids was determined using standard methods with the following reagents:  $\text{NH}_3$  vapor, a 3% ethanol solution of  $\text{AlCl}_3$ , a 2% ethanol solution of  $\text{FeCl}_3$ , and a 2% solution of  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Grinkevich, 1983). Thin-layer chromatography (TLC) was performed on Sorbfil plates (Russia) measuring  $7 \times 10$  cm, and paper chromatography was carried out in organic solvent systems: (I) n-butanol – concentrated acetic acid – water, (II) butanol – concentrated acetic acid – water, (III) 6% acetic acid. After drying, the plates were treated with UV light,  $\text{NH}_3$  vapor, and a 3% ethanol solution of  $\text{AlCl}_3$ .

Solvent mixtures of ethanol and distilled water (50%, 70%, and 90%) were used for extraction, with a raw material-extractant ratio of 1:10, 1:15, and 1:20. Extraction was carried out for 6 to 48 hours at room temperature.

The quantitative determination of flavonoids in the extracts was performed using a method described in the State Pharmacopoeia of the USSR (XI) (Ananyev, 1987). The spectral characteristics of the water-ethanol extracts were evaluated using a Cary 60 UV-Vis spectrophotometer (Agilent Technologies). The test solution was prepared as follows: approximately 2 grams (accurately weighed) of the crushed raw material was placed in a 150 ml flask with a ground joint, and 30 ml of 90% ethanol containing 1% concentrated hydrochloric acid was added. The flask was connected to a reflux condenser, heated in a boiling water bath for 1 hour, then cooled to room temperature and filtered through a paper filter into a 100 ml volumetric flask. The extraction was repeated twice using the same procedure. The combined filtrates were washed with 90% ethanol, and the final volume was adjusted to the mark with the same solvent (solution A).

A 2 ml aliquot of solution A was placed in a 25 ml volumetric flask, followed by the addition of 1 ml of a 1% aluminum chloride solution in 95% ethanol. The volume was then adjusted to the mark with the same solvent. After 20 minutes, the optical density of the solution was measured using a spectrophotometer at a wavelength of 430 nm in a cuvette with a 10 mm path length.

As a reference solution, a mixture containing 2 ml of solution A, diluted to the mark with 95% ethanol in a 25 ml volumetric flask was used.

The total flavonoid content, expressed as quercetin and in terms of absolutely dry raw material (x, %), was calculated using the following formula:

$$x = \frac{D * 100 * 100 * 25 * 100}{764.6 * m * 2(100 - W)}$$

where D is the optical density of the test solution;

764.6 - specific absorption coefficient of the quercetin-aluminum chloride complex at 430 nm;

W - loss on drying of raw materials;

M - weight of the raw material (g).

The antioxidant activity of water-ethanol extracts was studied by determining the iron-reducing potential of FRAP (Ferric Reducing/Antioxidant Power assay) *in vitro*. Ascorbic acid was used as the standard of comparison.

2.5 ml of phosphate buffer (0.2 M, pH 6.6) and 2.5 ml of a 1% solution of potassium hexacyanoferrate (III) were added to 1 ml of the studied extract in the concentration range of 0.1 mg/ml. The reaction mixture was incubated for 25 minutes at a temperature of 50°C, and then the reaction was stopped by adding 2.5 ml of a 10% solution of trichloroacetic acid. The mixture was centrifuged for 3 minutes (1500 rpm). An aliquot of 2.5 ml from the upper layer was mixed with 2.5 ml of distilled water and 0.5 ml of 0.1% FeCl<sub>3</sub>. Optical density was measured using a Cary 60 UV-Vis spectrophotometer (Agilent Technologies, USA) at a wavelength of 700 nm (Benzie, et al., 1996).

Statistical processing of the obtained data was carried out using the Statistica 10 software package (StatSoft, USA). The results are presented in the form  $X \pm m$ , where X is the average value, m is the standard error of the average. Repetition n=5.

### Results and Discussion

The indicators of the quality of aerial raw materials of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng. are within the permissible limits according to the SF RK and are as follows: loss on drying – 8.15%, total ash – 7.39%, insoluble ash in HCl – 0.29%.

Qualitative analysis of the flavonoid content of water-ethyl extracts (50, 70 and 90%) were carried out by chromatography in a thin layer (TLC) in a solvent system: *n*-butanol - concentrated acetic acid – water (5:1:1) and by two-dimensional paper chromatography in systems: butanol – concentrated acetic acid – water (40:12.5:29) and 6% acetic acid using specific reagents.

The values of retention factor (Rf) were calculated for each sample, after the detection of characteristic staining by exposure to NH<sub>3</sub> vapors (yellow), 3% alcohol solution AlCl<sub>3</sub> (yellow), and UV light (dark glow). This indicated the presence of flavonoids. Chromatography revealed 2 characteristic stains. The results are presented in Table 1.

Table 1. Results of chromatography of water-ethyl extracts of the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng.

Substance No.	Reagent	Stains	Rf		
			I	II	III
50% water-ethyl extract					
1	3% alcohol solution AlCl <sub>3</sub>	Yellow	0.30	0.60	0.33
	NH <sub>3</sub> vapors	Yellow	0.30	0.60	0.33
2	3% alcohol solution AlCl <sub>3</sub>	Yellow	0.48	0.43	0.64
	NH <sub>3</sub> vapors	Yellow	0.48	0.43	0.64



70% water-ethyl extract					
1	3% alcohol solution AlCl <sub>3</sub>	Yellow	0.30	0.59	0.31
	NH <sub>3</sub> vapors	Yellow	0.30	0.59	0.31
2	3% alcohol solution AlCl <sub>3</sub>	Yellow	0.48	0.51	0.67
	NH <sub>3</sub> vapors	Yellow	0.48	0.51	0.67
90% water-ethyl extract					
1	3% alcohol solution AlCl <sub>3</sub>	Yellow	0.30	0.59	0.30
	NH <sub>3</sub> vapors	Yellow	0.30	0.59	0.30
2	3% alcohol solution AlCl <sub>3</sub>	Yellow	0.48	0.40	0.62
	NH <sub>3</sub> vapors	Yellow	0.48	0.40	0.62

It was found that 50, 70, and 90% water-ethyl extracts of the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng. contain flavonoids. Moreover, the extracts contain both aglycones and glycosidized forms of flavonoids.

For the subsequent extraction of flavonoids, the following factors determining the yield of extractive substances were studied: extractant concentration, extraction time, and raw material-extractant ratio. Ethyl alcohol of various concentrations was used as an extractant. The choice of other optimal extraction parameters was controlled by the content of the sum of flavonoids (quantification in terms of quercetin).

It follows from the data that the largest amount of flavonoids is extracted in 70% compared to 50% and 90% water-ethyl extracts. The flavonoid content is maintained during extraction for 24 hours at room temperature and then their concentration decreases.

The raw material-extractant ratio varied from 1:10 to 1:20. It was revealed that the largest extraction of extractive substances from the studied raw materials was at a ratio of 1:15.

As a result, the optimal conditions for the extraction of flavonoids are: 50-70% water-ethyl extractants, the ratio of raw materials to extractants is 1:15, and the extraction time is 24 hours at room temperature. The yield of extractive substances of flavonoids was about 11.2-12.1%. The results of the selection of conditions for the extraction of the sum of flavonoids from the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng., are shown in Table 2.

Table 2. Selection of methods for the extraction of flavonoids from the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng.

Extraction time, hours	The content of the sum of flavonoids in terms of quercetin and absolutely dry raw materials, %		
	The raw material-extractant ratio is 1:10		
	50% water-ethyl extract	70% water-ethyl extract	90% water-ethyl extract
6	<b>5.682</b> ±0.056	<b>8.119</b> ±0.042	<b>8.358</b> ±0.036
12	<b>4.201</b> ±0.054	<b>5.821</b> ±0.021	<b>4.471</b> ±0.040
24	<b>9.127</b> ±0.060	<b>6.935</b> ±0.066	<b>5.391</b> ±0.022
48	<b>7.877</b> ±0.049	<b>5.753</b> ±0.040	<b>5.055</b> ±0.056
The raw material-extractant ratio is 1:15			
6	<b>7.644</b> ±0.025	<b>9.597</b> ±0.052	<b>8.173</b> ±0.036

12	<b>6.223±0.027</b>	<b>8.028±0.019</b>	<b>6.157±0.033</b>
24	<b>11.161±0.045</b>	<b>12.089±0.017</b>	<b>9.956±0.041</b>
48	<b>6.251±0.010</b>	<b>6.539±0.035</b>	<b>6.860±0.041</b>
The raw material-extractant ratio is 1:20			
6	<b>9.754±0.027</b>	<b>10.116±0.031</b>	<b>8.159±0.020</b>
12	<b>6.362±0.025</b>	<b>8.014±0.035</b>	<b>6.154±0.045</b>
24	<b>9.478±0.046</b>	<b>11.050±0.040</b>	<b>8.971±0.030</b>
48	<b>5.798±0.052</b>	<b>7.248±0.050</b>	<b>6.120±0.042</b>

Figure 1 shows the data on the amount of flavonoids depending on the time of water-ethyl extraction and the ratio of raw materials to extractants.

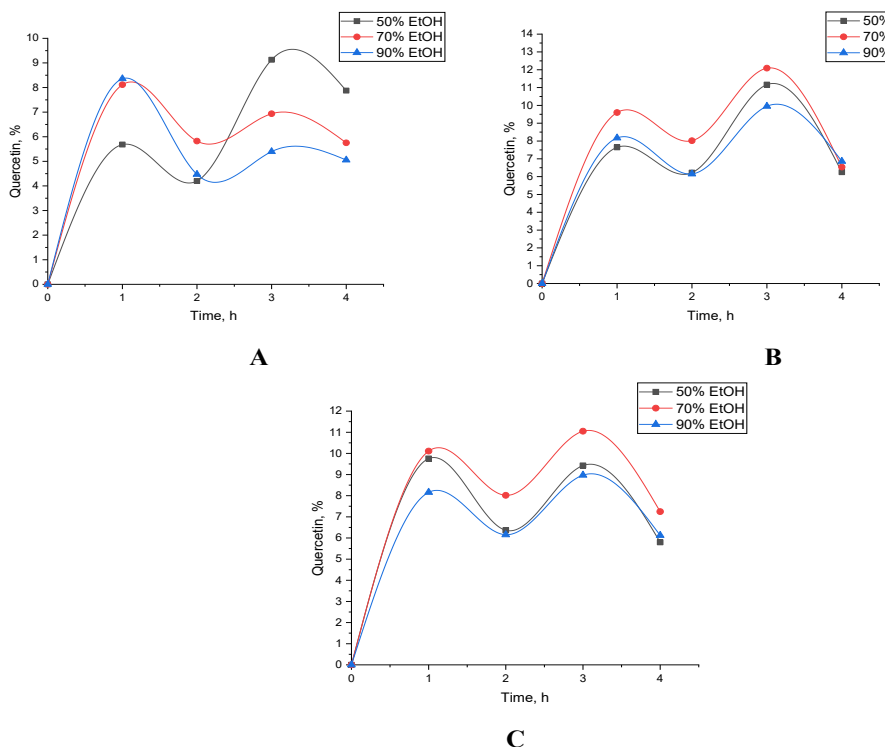


Figure 1. The content of flavonoids in water-ethyl extracts of the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng. depending on the extraction time (1 – 6 h; 2 – 12 h; 3 – 24 h; 4 – 48 h) and the ratio of raw material-extractant A – 1:10; B – 1:15 and C – 1:20

The antioxidant activity of the water-ethyl extracts was studied by determining the iron-reducing potential Ferric Reducing/Antioxidant Power assay (FRAP) *in vitro*. The concentration dependences of the optical density values for the extracts were obtained in comparison with the standard substance ascorbic acid (AA). The antioxidant properties increased in the sequence: 50% ethyl extract > AA > 70% ethyl extract > 90% ethyl extract. An increase in the optical density indicates an increase in the reduction potential (Table 3, Fig.2).

Table 3. Change in optical density depends on the concentration of extracts from the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng.

No.	Extracts	Extract concentration, mg/ml			
		0.25	0.5	0.75	1.0
		Optical density			
1	50% water-ethyl extract	2.383 ± 0.14	2.0836 ± 0.04	2.021 ± 0.01	2.470 ± 0.07
2	70% water-ethyl extract	0.0644 ± 0.01	0.1673 ± 0.15	0.4932 ± 0.09	1.0381 ± 0.08
3	90% water-ethyl extract	0.0720 ± 0.01	0.3713 ± 0.01	0.4499 ± 0.03	0.7063 ± 0.35
4	Ascorbic acid	1.569 ± 0.01	1.589 ± 0.04	1.748 ± 0.02	1.879 ± 0.04

All the studied concentrations of 50% water-ethyl extract showed higher activity compared to the standard.

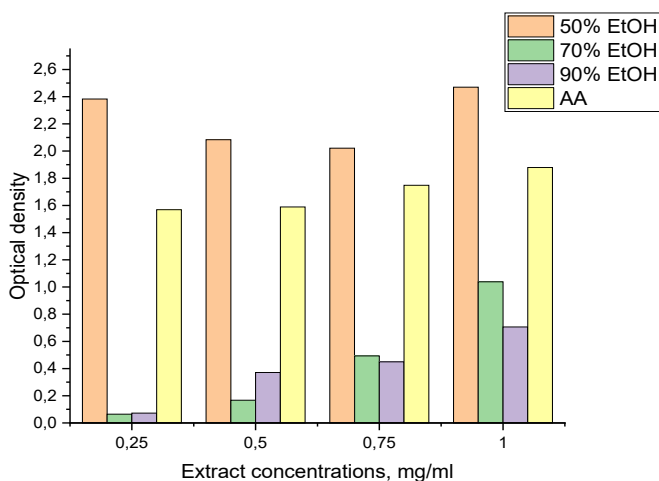


Figure 2. Comparative assessment of the antioxidant activity of water-ethyl extracts of the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng.: 50% EtOH – 50% water-ethyl extract, 70% EtOH – 70% water-ethyl extract, 90% EtOH – 90% water-ethyl extract, AA – ascorbic acid

According to the literature data, the standardization of *Ferula varia* herb based on flavonoid content was previously conducted, using the glycosylated flavonoid cynaroside as a standard. The authors studied the following parameters: the degree of raw material grinding (ranging from 2 mm to an unground state), ethanol concentration (60–95%), extraction time (15–90 minutes), and a temperature of 60°C. Under these conditions, the yield of cynaroside from the raw material was approximately 1% (Kotenko, et al., 2009). A distinctive feature of our study is the use of raw material with a fixed particle size, the inclusion of an additional parameter – the raw material-extractant ratio, the aqueous-ethanol extractants with concentrations ranging from 50% to 90%, an extraction time of 6 to 48 hours, and extraction at room temperature. As a result, the optimized conditions developed in our study yielded flavonoid content (quercetin) of 11.2–12.1%.

According to literary data, antioxidant activity was previously found for the species *Ferula caratavica*, *Ferula kuchistanica*, *Ferula pseudoreoselinum*, *Ferula samarcandica*, *Ferula tenuisecta* and *Ferula varia* (Youssef, et al., 2020).

It has been reported that extracts containing phenolic compounds, including flavonoids obtained from *Ferula persica* and *Ferula szovitsiana* showed high antioxidant activity (Taghnia, et al., 2019; Dehghan, et al., 2007). The ethyl acetate extract of *Ferula caspica* M. Bieb., extracts of the aerial part of *Ferula communis*, and other species showed antioxidant activity (Kahraman, et al., 2019; Rahali, et al., 2019).

Numerous studies carried out mainly *in vitro* show that flavonoids can be classified as non-enzymatic antioxidants that can directly or indirectly weaken or prevent cellular damage caused by free radicals (Procházková, et al. 2011). The antioxidant activity of water-ethyl extracts obtained from the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng. was studied for the first time.

Thus, the optimal conditions for obtaining an extract containing flavonoids and exhibiting high antioxidant activity are: extractant – 50% ethyl alcohol, raw material-extractant ratio – 1:15, extraction time – 24 hours at room temperature.

### Conclusion

The quality indicators for the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng. have been determined, which correspond to the limits of permissible standards according to the State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan: moisture – 8.15%, total ash – 7.39%, ash insoluble in HCl – 0.29%.

An optimal method for obtaining the sum of flavonoids from the aerial part of *Ferula songarica* Pall. ex Spreng. has been developed: extractant – 50-70% ethyl alcohol, raw material-extractant ratio – 1:15; extraction time – 24 hours at room temperature.

The antioxidant effect of 50, 70, and 90% water-ethyl extracts has been established by the method of determining the iron-reducing potential of Ferric Reducing/Antioxidant Power assay (FRAP) *in vitro*. Moreover, the 50% water-ethyl extract showed higher activity than the standard.

### Литература

- Ананьев В. Н. (1987). Государственная фармакопея СССР. – 11-е изд. – М.: Медицина. – 576 с.
- Benzie I.F.F., Strain J.J. (1996) The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP Assay. Analytical Biochemistry. Vol. 239(1). Pp. 70–76. DOI: <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>.
- Dehghan G., Shafiee A., Ghahremani M. H., Ardestani S. K., Abdollahi M. (2007) Antioxidant potential of various extracts from *Ferula szovitsiana*. in relation to their phenolic content. Pharmaceutical Biology. Vol. 45(9). Pp. 691–699. DOI: <https://doi.org/10.1080/13880200701575098>.
- Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. (1983) — Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н., Химический анализ лекарственных растений. Учебное пособие. — М.: Высшая школа. – 1983. – С. 176
- Kahraman C., Topcu G., Bedir E., Tatli I. I., Ekizoglu M., Akdemir Z. S. (2019) Phytochemical screening and evaluation of the antimicrobial and antioxidant activities of *Ferula caspica* M. Bieb. extracts. Saudi Pharmaceutical Journal. Vol. 27(4). Pp. 525–531. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.01.016>.
- Khosnutdinova T.S., Gemejiyeva N.G., Karzhaubekova Zh.Zh., Sultanova N.A. (2023) Coumarins of genus *Ferula* L. (*Apiaceae* Lindl.). Eurasian Chem.-Technol. J. Vol. 25(1), Pp. 39–56. DOI: <https://doi.org/10.18321/ectj1494>.
- Котенко Л. Д., Маматханова М. А., Халилов, Р. М., Маматханов А. У. и Сотимов Г. Б. (2009). Стандартизация травы ферулы изменчивой. Химия растительного сырья, (4), С. 151-154.
- Nazhimitdinova N.N., Saidkhodzhaev A.I. (1993) Terpenoid esters of *Ferula soongorica*. Chem. Nat. Compd. Vol. 9(6), pp. 804.
- Павлов Н.В. (1963) Флора Казахстана. Т. 6. / Издательство Академии Наук Казахской ССР: Алма-Ата, 1963, – 466 с.

Procházková D, Boušová I, Wilhelmová N. (2011) Antioxidant and prooxidant properties of flavonoids. *Fitoterapia*. Vol. 82(4). Pp. 513-23. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2011.01.018>.

Rahali F. Z., Kefi S., Bettaieb Rebey I., Hamdaoui G., Tabart J., Kevers C., Franck T., Mouithys-Mickalad A., Hamrouni Sellami I. (2019) Phytochemical composition and antioxidant activities of different aerial parts extracts of *Ferula communis* L. *Plant Biosystems-An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*. Vol. 153(2). Pp. 213–221. DOI: <https://doi.org/10.1080/11263504.2018.1461696>.

Taghinia P., Haddad Khodaparast M.H., Ahmadi M. (2019) Free and bound phenolic and flavonoid compounds of *Ferula persica* obtained by different extraction methods and their antioxidant effects on stabilization of soybean oil. *Food Measure*. Vol. 13(4). Pp. 2980–2987. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00218-0>.

Тулегенова А. У. (2008) Государственная фармакопея Республики Казахстан // Алматы. Изд-во: Жибек жолы. Т.1. 592 с. ISBN 9965-759-97-9.

Турдиева Ж.А., Атажанова Г.А., Ишмуратова М.Ю., Ахметова С.Б., Атажанова Г.А., Ишмуратова М.Ю. (2022) Антимикробная активность эфирного масла *Ferula soongarica*, произрастающей в Центральном Казахстане. *Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы, Хабаршы №4 (98), 2022, том V. С 68-69.*

Youssef F. S., Mamatkhanova M. A., Mamadalieva N. Z., Zengin G., Aripova S. F., Alshammari E., Ashour M. L. (2020) Chemical profiling and discrimination of essential oils from six *Ferula* species using GC analyses coupled with chemometrics and evaluation of their antioxidant and enzyme inhibitory potential. *Antibiotics*. Vol.9 (8), 518. <https://doi.org/10.3390/antibiotics9080518>.

## References

Ananyev A. R. (1987). *Gosudarstvennaya farmakopeya SSSR XI* [State Pharmacopoeia of the USSR XI]. Moskva: Medicina, Vol. 1, 336 p. (in Russian)

Benzie I.F.F., Strain J.J. (1996) The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*. Vol. 239(1). Pp. 70–76. DOI: <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>. (in Eng.)

Dehghan G., Shafiee A., Ghahremani M. H., Ardestani S. K., Abdollahi M. (2007) Antioxidant potential of various extracts from *Ferula szovitsiana*. in relation to their phenolic content. *Pharmaceutical Biology*. Vol. 45(9). Pp. 691–699. DOI: <https://doi.org/10.1080/13880200701575098>. (in Eng.)

Grinkevich N.I., Safronich L.N. (1983) *Himicheskij analiz lekarstvennyh rastenij*. [Chemical analysis of medicinal plants]. M.: Vysshaya shkola, 176 p. (in Russian)

Kahraman C., Topcu G., Bedir E., Tatli I. I., Ekizoglu M., Akdemir Z. S. (2019) Phytochemical screening and evaluation of the antimicrobial and antioxidant activities of *Ferula caspica* M. Bieb. extracts. *Saudi Pharmaceutical Journal*. Vol. 27(4). Pp. 525–531. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.01.016>. (in Eng.)

Khosnutdinova T.S., Gemejyeva N.G., Karzhaubekova Zh.Zh., Sultanova N.A. (2023) Coumarins of genus *Ferula* L. (*Apiaceae* Lindl.). *Eurasian Chem.-Technol. J*. Vol. 25(1), Pp. 39–56. DOI: <https://doi.org/10.18321/ectj1494>. (in Eng.)

Kotenko, L. D., Mamathanova, M. A., Halilov, R. M., Mamathanov, A. U., & Sotimov, G. B. (2009). Standartizaciya travy feruly izmenchivoj. [Standardization of *Ferula varia* grass]. *Khimiia rastitelnogo Syria*, no 4, Pp. 151-154. (in Russian)

Nazhimitdinova N.N., Saidkhodzhaev A.I. (1993) Terpenoid esters of *Ferula soongorica*. *Chem. Nat. Compd*. Vol. 9(6), pp. 804. (in Eng.)

Pavlov N.V. (1963) *Flora Kazahstana*. [Flora of Kazakhstan]. Izdatel'stvo akademii nauk Kazahskoj SSR: Alma-Ata, 466 p. ISBN: 978-5-458-53139-9. (in Russian)

Procházková D, Boušová I, Wilhelmová N. (2011) Antioxidant and prooxidant properties of flavonoids. *Fitoterapia*. Vol. 82(4). Pp. 513-23. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2011.01.018>. (in Eng.)

Rahali F. Z., Kefi S., Bettaieb Rebey I., Hamdaoui G., Tabart J., Kevers C., Franck T., Mouithys-Mickalad A., Hamrouni Sellami I. (2019) Phytochemical composition and antioxidant activities of different aerial parts extracts of *Ferula communis* L. *Plant Biosystems-An International Journal Dealing with all*

Aspects of Plant Biology. Vol. 153(2). Pp. 213–221. DOI: <https://doi.org/10.1080/11263504.2018.1461696>. (in Eng.)

Taghinia P., Haddad Khodaparast M.H., Ahmadi M. (2019) Free and bound phenolic and flavonoid compounds of *Ferula persica* obtained by different extraction methods and their antioxidant effects on stabilization of soybean oil. Food Measure. Vol. 13(4). Pp. 2980–2987. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00218-0>. (in Eng.)

Tulegenova Ar. Ur. (2008). Gosudarstvennaya farmakopeya Respubliki Kazahstan. [The State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan]. Almaty: Izdatel'skij dom «Zhibek zholy», 592 p. ISBN 9965-759-97-9. (in Russian)

Turdieva Zh.A., Atazhanova G.A., Ishmuratova M.Yu., Ahmetova S.B., Atazhanova G.A., Ishmuratova M.Yu. (2022) Antimikrobnaya aktivnost' efirnogo masla *Ferula soongarica*, proizrastayushchej v Central'nom Kazahstane [Antimicrobial activity of essential oil of *Ferula soongarica* growing in Central Kazakhstan]. Vestnik of the South-Kazakhstan Medical Academy №.4(98), 2022, Vol. V, Pp. 68-69. (in Russian)

Youssef F.S., Mamatkhanova M.A., Mamadalieva N.Z., Zengin G., Aripova S.F., Alshammari E., Ashour M.L. (2020) Chemical profiling and discrimination of essential oils from six *Ferula* species using GC analyses coupled with chemometrics and evaluation of their antioxidant and enzyme inhibitory potential. Antibiotics. Vol.9 (8), 518. <https://doi.org/10.3390/antibiotics9080518>. (in Eng.)

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 462 (2025), 195–205

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.277>

УДК: 546.655; 547.211; 661.961.6; 661.961.622-977; 544.478

**D.Y. Shoganbek<sup>1,2\*</sup>, S.A. Tungatarova<sup>1,2</sup>, D.Yu. Murzin<sup>3</sup>,**

**T.S. Baizhumanova<sup>1</sup>, M. Zhumabek<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”,  
Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Åbo Akademi  
University, Turku/Åbo, Finland.

E-mail: dima\_box\_07@mail.ru

## **DRY REFORMING OF METHANE ON Co-La-Al AND Co-Ce-Al CATALYSTS PREPARED BY THE SCS METHOD**

**Shoganbek Dinmukhamed Yelnaruly** – PhD student of al-Farabi Kazakh National University, Junior Research Associate of the Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan, E-mail: dima\_box\_07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3683-7473>;

**Tungatarova Svetlana Alexandrovna** – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”; Professor of al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: tungatarova58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

**Dmitry Murzin** - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Åbo Akademi University, Turku/Åbo, Finland, E-mail: dmurzin@abo.fi, <https://orcid.org/0000-0000-0003-0788-2643>;

**Baizhumanova Tolkyñ Saparbekovna** - Leading Researcher, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan, E-mail: baizhuma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9851-2642>;

**Zhumabek Manapkhān** - Senior Researcher, PhD, Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan, E-mail: manapkhān\_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2026-0577>.

**Abstract.** CO<sub>2</sub> is one of the main greenhouse gases, the utilization of which in terms of capture, use and storage has become an important topic of public discussion and has been reflected in research and development in both academia and industry over the past two decades. From an industrial point of view, CO<sub>2</sub> is considered not only as a waste that has a harmful effect on the environment, but also as an interesting affordable source of valuable products. Although CO<sub>2</sub> has a negative impact on the environment, today it is an interesting and affordable source of valuable products from an industrial point of

view. Thus, its research for physico-chemical processes can open up new horizons for the industry when it is introduced as a raw material into production chains. The process of dry reforming is often considered for the disposal of carbon dioxide. Dry reforming is a very useful process, since it helps not only to recycle the amount of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, but also to obtain synthesis gas for subsequent use. To date, the application of this process to produce synthesis gas with a high CO and H<sub>2</sub> content in large-scale industries is in the development stage and has not been implemented to this day. The catalysts were prepared by burning the solution. The phase composition and crystal structure of fresh and spent catalysts were analyzed using X-ray phase analysis. The results obtained in the study of dry reforming using catalysts obtained by solution combustion synthesis (SCS) are another step towards progress.

**Keywords:** catalyst; dry reforming of methane; SCS method; catalysis; cobalt

**Д.Е. Шоғанбек<sup>1,2\*</sup>, С.А. Тунгатарова<sup>1,2</sup>, Д.Ю. Мурзин<sup>3</sup>,  
Т.С. Байжұманова<sup>1,2</sup>, М. Жұмабек<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты»  
АҚ, Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

<sup>3</sup>Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Åbo Akademi  
University, Turku/Åbo, Finland.  
E-mail: : dima\_box\_07@mail.ru

## **ЖТС ӘДІСІМЕН ДАЙЫНДАЛҒАН Co-La-Al ЖӘНЕ Co-Ce-Al КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА МЕТАНДЫ ҚҰРҒАҚ РИФОРМАЛАУ**

**Шоғанбек Дінмұхамед Елнарұлы** – әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университетінің PhD студенті; Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, тотығу катализи зертханасының кіші ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан, E-mail: dima\_box\_07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3683-7473>;

**Тунгатарова Светлана Александровна** – химия ғылымдарының докторы, профессор, тотығу катализи зертханасының меңгерушісі, Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ; Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университетінің профессоры, Алматы, Қазақстан, E-mail: tungatarova58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

**Дмитрий Мурзин** – х.ғ.д., өнеркәсіптік химия және реакциялық инженерия зертханасының меңгерушісі, Або Академия университеті, Турку/Або, Финляндия, E-mail: dmurzin@abo.fi, <https://orcid.org/0000-0003-0788-2643>;

**Байжұманова Толқын Сапарбекқызы** – жетекші ғылыми қызметкер, химия ғылымдарының кандидаты, тотығу катализи зертханасы, Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан, E-mail: baizhuma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9851-2642>;

**Жұмабек Манапхан** – аға ғылыми қызметкер, PhD, тотығу катализи зертханасы, Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан, E-mail: manapkhan\_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2026-0577>.

**Аннотация.** CO<sub>2</sub> негізгі парниктік газдардың бірі болып табылады. Оны пайдалану және сақтау тұрғысынан кәдеге жарату қоғамдық талқылаудың маңызды тақырыбына айналды және соңғы екі онжылдықта ғылыми ортада да, өнеркәсіпте



де зерттеулер мен әзірлемелерде көрініс тапты. Өнеркәсіптік тұрғыдан алғанда,  $\text{CO}_2$  қоршаған ортаға зиянды әсер ететін қалдық ретінде ғана емес, сонымен қатар құнды өнімдердің қызықты қолжетімді көзі ретінде де қарастырылады.  $\text{CO}_2$  қоршаған ортаға теріс әсер еткенімен, бүгінгі күні ол өнеркәсіп тұрғысынан құнды өнімдердің қызықты және қолжетімді көзі болып табылады. Осылайша, оның физикалық-химиялық процестерге арналған зерттеулері өндіріс тізбегіне шикізат ретінде енгізілген кезде өнеркәсіп үшін жаңа көкжиектер ашуы мүмкін. Көмірқышқыл газын кәдеге жарату үшін құрғақ риформинг процесі жиі қарастырылады. Құрғақ риформинг өте пайдалы процесс, себебі ол  $\text{CO}_2$ -ны және  $\text{CH}_4$  кәдеге жаратуға мүмкіндік беріп қана қоймайды, сонымен қатар одан әрі пайдалану үшін синтез газын шығарады. Бүгінгі таңда бұл процесті ауқымды өндірісте жоғары  $\text{CO}$  және  $\text{H}_2$  құрамындағы синтез газын алу үшін қолдану әзірлеу сатысында және әлі іске асырылған жоқ. Катализаторлар ерітіндіні жағу арқылы дайындалды. Жаңа және пайдаланылған катализаторлардың фазалық құрамы мен кристалдық құрылымы рентгендік фазалық талдау арқылы талданды. Өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез (ЖТС) әдісімен алынған катализаторларды пайдаланып құрғақ риформингті зерттеуде алынған нәтижелер ілгерілеудің тағы бір қадамы болып табылады.

**Түйін сөздер:** катализатор; құрғақ метан риформингі; ЖТС тәсілі; катализ; кобальт

**Д.Е. Шоганбек<sup>1,2\*</sup>, С.А. Тунгатарова<sup>1,2</sup>, Д.Ю. Мурзин<sup>3</sup>,  
Т.С. Байжуманова<sup>1,2</sup>, М. Жумабек<sup>1</sup>, 2025.**

<sup>1</sup>АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>Лаборатория промышленной химии и реакционной инженерии, Академия Або, Турку/Або, Финляндия.

E-mail: dima\_box\_07@mail.ru

## **СУХОЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Co-La-Al И Co-Ce-Al ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ СВС**

**Шоганбек Динмухамед Елнарулы** – PhD докторант Казахского Национального университета имени аль-Фараби, младший научный сотрудник лаборатории окислительного катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, E-mail: dima\_box\_07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3683-7473>;

**Тунгатарова Светлана Александровна** – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией окислительного катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», профессор Казахского Национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан, E-mail: tungatarova58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

**Дмитрий Мурзин** – доктор химических наук, заведующий лабораторией промышленной химии и реакционной инженерии, Университет Або Академи, Турку/Або, Финляндия, E-mail: dmurzin@abo.fi, <https://orcid.org/0000-0003-0788-2643>;

**Байжуманова Толкын Сапарбековна** – ведущий научный сотрудник, кандидат химических

наук, ассоциированный профессор, лаборатория окислительного катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, E-mail: baizhuma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9851-2642>;

**Жумабек Манапхан** – старший научный сотрудник, PhD, лаборатория окислительного катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, E-mail: manapkhan\_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2026-0577>.

**Аннотация.** CO<sub>2</sub> является одним из основных парниковых газов, утилизация которого с точки зрения улавливания, использования и хранения стала важной темой общественного обсуждения и нашла отражение в научных исследованиях и разработках, как в академической среде, так и в промышленности, за последние два десятилетия. С промышленной точки зрения CO<sub>2</sub> рассматривается не только как отход, оказывающий вредное воздействие на окружающую среду, но и как доступный источник ценных продуктов. Несмотря на негативное влияние CO<sub>2</sub> на окружающую среду, в настоящее время он представляет собой перспективное и доступное сырье для промышленности. Таким образом, изучение его применения в физико-химических процессах может открыть новые возможности для внедрения CO<sub>2</sub> в производственные цепочки.

Одним из наиболее изучаемых методов утилизации диоксида углерода является процесс сухого риформинга. Этот процесс играет важную роль, поскольку позволяет не только утилизировать значительные количества CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, но и получать синтез-газ для дальнейшего использования. В настоящее время применение этого процесса для получения синтез-газа с высоким содержанием CO и H<sub>2</sub> в крупных промышленных масштабах остается на стадии исследований и пока не реализовано.

Катализаторы для процесса были приготовлены методом сжигания раствора. Фазовый состав и кристаллическая структура свежих и отработанных катализаторов анализировались с помощью рентгенофазового анализа. Полученные результаты исследования сухого риформинга с использованием катализаторов, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), являются еще одним шагом на пути к технологическому прогрессу.

**Ключевые слова:** катализатор, сухой риформинг метана, метод СВС, катализ, кобальт.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по программе целевого финансирования МОН РК ИРН BR24992995 «Создание научных основ в области разработки новых композитных каталитических систем с улучшенными свойствами на основе переходных и редкоземельных металлов»*

**Введение.** Ископаемое топливо, его добыча и переработка играют важную роль в мировой экономике. Однако, огромное количество выделяемых газов, таких как метан и диоксид углерода, отрицательно влияет на экологию в мире. На сегодняшний день вопрос об утилизации этих газов или их частичном сокращении, а также выбросов их в атмосферу остается открытым. С другой точки зрения эти

газы являются сырьем для процесса риформинга, благодаря которому можно не только утилизировать значительную часть метана и диоксида углерода, но и получить в результате риформинга чистый источник топлива – водород.

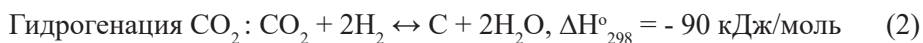
С каждым днем потребление природного газа увеличивается. Если раньше преобразования в энергетике основывались на ценовой конкурентоспособности, то теперь экологические аспекты выбора энергоносителей становятся все более важными. При климатическом кризисе разумное управление мировой нефтегазовой отраслью должно привести нас к низкоуглеродному будущему. Во избежание климатических проблем мировое сообщество спонсирует проекты, основанные на декарбонизации - реструктуризации экономики и энергетических систем для глобального сокращения выбросов вредных газов, что снизит уровень загрязнения окружающей среды. Однако, эта идея находится лишь на стадий исследований, проводимых каждый день. По этой причине отказаться от использования традиционных источников энергии полностью невозможно. Благодаря быстрой технологической разведке перспективным вариантом, либо альтернативой нефти может служить природный газ, который имеется в огромных запасах. Сегодня активно разрабатываются процессы переработки метана в различные продукты, такие как синтез-газа, который является важным этапом в преобразовании природного газа в продукты.

Природный газ можно переработать в продукты с повышенной добавленной стоимостью по трем технологическим направлениям: производство синтез-газа, прямая каталитическая конверсия метана в этилен – окислительная конденсация метана, прямое каталитическое окисление метана до кислородсодержащих продуктов – спиртов и формальдегидов.

Одним из наиболее важных способов утилизации метана является каталитическая конверсия метана в синтез-газ, который, в свою очередь, является ключевым промежуточным продуктом для производства жидкого топлива и химических веществ. Дешевым источником для производства водорода может быть природный газ, огромные запасы которого уже известны, а также в избытке выделяется в атмосферу, что является большим преимуществом по сравнению с другими вариантами получения водорода.

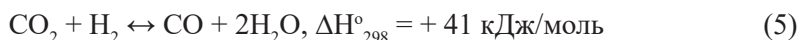
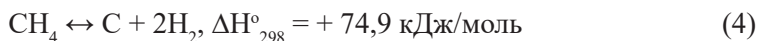
Биогаз может быть использован для получения водорода по технологии, конкурентоспособной по сравнению с традиционными технологиями, основанными на природном газе. Сухой риформинг метана (СРМ), паровой риформинг и частичное окисление - все это возможные общие методы риформинга метана. Из всех трех способов утилизации биогаза, содержащего  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , сухой риформинг считается наиболее эффективным.

Экзотермические побочные реакции, протекающие в процессе СРМ при температурах ниже  $530^\circ\text{C}$ , перечислены ниже (уравнения 1-3):





Реакция разложения метана (уравнение 4) и обратного превращения воды в газ (уравнение 5) протекают при высокой температуре:



Синтез-газ является важным продуктом, получение которого из парниковых газов - метана и диоксида углерода, происходит в процессе сухого риформинга метана (Aroga, et al., 2016: 108668; Zoundi, 2017: 1067; Hoehne, et al., 2017: 306; Al-Fatesh, et al., 2019: 473; Al-Fatesh, et al., 2019: 188). Одним из факторов глобального потепления является повышение уровня углекислого газа в атмосфере. Причиной исследований в области передовых методов производства устойчивой энергии стало также истощение запасов ископаемого топлива. Среди других процессов риформинга сухой риформинг метана – это метод, являющийся подходящим для использования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  и для получения ценного синтез-газа, который имеет различные области применения (Song, et al., 2023: 102387; Liu, et al., 2022: 217; Zhang, 2024: e36708). Также биогаз, состоящий в основном из  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , возможно конвертировать в более эффективное топливо с помощью СРМ (Lau, et al., 2011:397; Kwon et al., 2018: 213). Особое влияние на климат и ускорение глобального потепления имеют парниковые газы, образовавшиеся в процессе эксплуатации ископаемых видов топлив (Jiao, et al., 2016: 1065; Cui, et al., 2018: 94). Такие энергоносители, как диметиловый эфир и карбонил, образуются во время переработки газообразного метана, составляющего 80% природного газа. По этой причине такая переработка носит очень важную роль в будущем для энергоснабжения. Также известно, что  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , входящие в состав синтез-газа, являются полезными промежуточными веществами для синтеза ряда химических продуктов, к которым относятся легкие олефины, углеводороды и полученное синтезом Фишера-Тропша жидкое топливо (Cui, et al., 2018: 94; Quellar-Franca, et al., 2015: 82; Vieira, et al., 2017: 7141). Благодаря эндотермичности процесса, химическим хранилищем для возобновляемой энергии может выступать СРМ (Sheu, et al., 2015: 12929).

Основная реакция СРМ с получением синтез-газа при соотношении  $\text{H}_2/\text{CO}$ , равном единице, показана в уравнении (6). Это соотношение позволяет использовать газообразные продукты для получения диметилового эфира.



Как известно, такие благородные металлы, как Rh, Pt, Pd и др. обладают свойствами высокой стойкости к осаждению углерода в реакции СРМ. Однако, по сей день их эксплуатация в широких масштабах производства не внедрена по

причине их высокой цены (Polo-Garzon, et al., 2016: 3826; Nemeth, et al., 2015: 608; Forra, et al., 2016: 196). Из благородных металлов заменой им может послужить Ni и Co, их цена дешевле и они имеют хорошие характеристики в реакции СРМ (Vasiliades, et al., 2018: 201; Ghani, et al., 2018: 20881). Разница между этими двумя металлами в том, что катализаторы на основе кобальта менее склонны к образованию кокса по сравнению с катализаторами на основе никеля. Благодаря своим уникальным характеристикам, таким как окислительно-восстановительные свойства, отличная емкость для хранения кислорода, катализаторы на основе кобальта также могут быть использованы как замена в реакциях СРМ (Park, et al., 2018: 465). Известно применение биметаллических катализаторов на основе кобальта для улучшения каталитических показателей в реакции СРМ (Paksoy, et al., 2018: 4321). Химические условия, состав поверхности носителя и структура способствуют изменению эффективности катализаторов на основе кобальта. Взаимодействие между активными металлами и носителями может быть достигнуто в присутствии второго металла в виде оксида кобальта, добавление которого в состав образца способно значительно улучшить его каталитические свойства (Sajjadi, et al., 2014: 111; Abasaheed, et al., 2015: 6818).

### Материалы и основные методы

Катализаторы были приготовлены методом сжигания раствора, в которых использовались следующие реагенты:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 97%),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Carlo Erba, 99%),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (гальванит, химически чистый),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99,5%) и 10 г мочевины (Sigma Aldrich, 99,5%). Реагенты помещались в термостойкий стакан, в котором общая масса всех реагентов составила 20 г, из них 10 г мочевины, которая выступала в качестве топлива для улучшения процесса горения. Нагретая до температуры 80°C деионизированная вода (15 мл) добавлялась в химический стакан с нитратами солей и мочевины. Полностью растворенная смесь в стакане помещалась в предварительно нагретую до 500°C муфельную печь на 5-10 минут. В течении указанного промежутка времени осуществлялось горение и получался твердый катализатор в виде пены. Полученные в результате охлажденные катализаторы Co-La-Al и Co-Ce-Al измельчались и помещались в бюкс.

В кварцевый реактор сначала помещалось 2 мл стекловаты, затем 2 мл кварца, стекловата, 2 мл катализатора, снова 2 мл кварца и в конце 2 мл стекловаты. Реакция СРМ осуществлялась при атмосферном давлении внутри печи. В центре печи находится термодатчик, который определял точную температуру в слое катализатора. Смесь реакционных газов -  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , разбавленная Ar, при соотношении  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{Ar} = 1 : 1 : 1$  использовалась в реакционном процессе, при этом скорость прохождения смеси через реактор составила 145 мл мин<sup>-1</sup>. Анализ СРМ проводился при температурах от 600 до 900°C каждые 10 минут на хроматографе Chromos GC-1000 с программным обеспечением Chromos.

Фазовый состав и кристаллическая структура свежих и отработанных катализаторов анализировались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на

дифрактометре ДРОН-4.07. Прибор был оснащен кобальтовой рентгеновской трубкой ( $\gamma\text{Co-}\alpha\text{K} = 0,179 \text{ нм}$ ), обеспечивающей излучение с характерной длиной волны  $1,78892 \text{ \AA}$ . Анализ проводился в диапазоне углов дифракции от  $5^\circ$  до  $100^\circ$ . Для облегчения идентификации фазы были использованы программное обеспечение HighScore Plus и база данных PDF-4+ (Degen, et al., 2014: 13; Gates-Rector et al., 2019: 352).

Уравнения для расчета параметров процесса, в которых  $X$  - конверсия метана и  $\text{CO}_2$ :

$$X_{\text{CH}_4} [\%] = \frac{(F_{\text{CH}_4, \text{in}} - F_{\text{CH}_4, \text{out}})}{F_{\text{CH}_4, \text{in}}} \times 100\% \quad (7)$$

$$X_{\text{CO}_2} [\%] = \frac{(F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}})}{F_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100\% \quad (8)$$

### Результаты и обсуждение

Результаты исследования СРМ показаны на рисунке 1, где ясно видно, что при увеличении температуры вместе с ней растет и конверсия  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Также результаты эксперимента показали, что конверсия на катализаторе  $\text{Co-La-Al}$  выше, чем на  $\text{Co-Ce-Al}$ . В обоих случаях каждый из катализаторов показал свой лучший результат при  $900^\circ\text{C}$ .

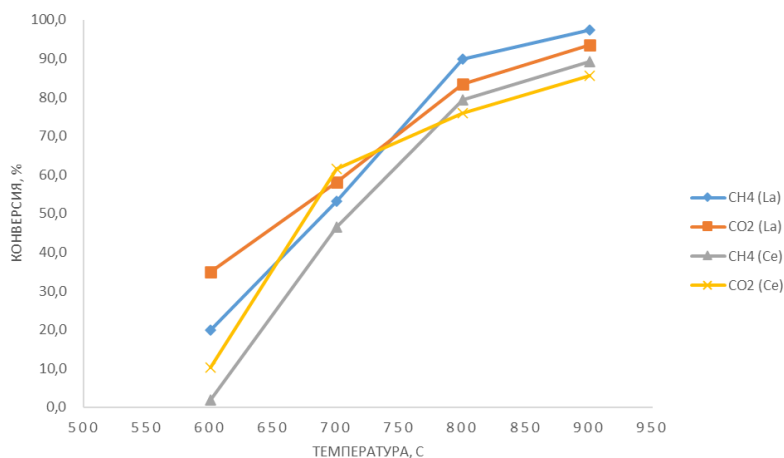


Рисунок 1 - Зависимость конверсии метана и  $\text{CO}_2$  от температуры реакции на катализаторах  $\text{Co-La-Al}$  и  $\text{Co-Ce-Al}$

С помощью РФА было установлено образование таких оксидных форм, как  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{AlCeO}_3$ , а также металлического  $\text{Co}$  в катализаторе  $\text{Co-Ce-Al}$ , рисунок 2. Также было установлено присутствие этих форм после сжигания раствора нитратов с мочевиной и в других работах (Degen, et al., 2014: 13).

Кубическая и тетрагональная фаза относится к  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeAlO}_3$ . Размер кристаллитов металлического кобальта почти не изменялся даже после каталитической реакции. Существует вероятность восстановления оксида церия из  $\text{CeO}_2$  в  $\text{CeO}_{1.71}$ , что является неудовлетворительным результатом, поскольку  $\text{CeO}_2$  необходим чтобы предотвратить окисление кобальта, а также он препятствует дезактивации катализатора (Li, et al., 2024: 611). В отработанном Co-Ce-Al катализаторе также обнаружен кокс и графит, что говорит об отсутствии у него способности к предотвращению коксования.

Аналогично предыдущему катализатору, в свежем Co-La-Al присутствует металлический кобальт,  $\text{CoO}$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , рисунок 3. Помимо этого, в данном катализаторе наблюдается наименьший размер кристаллитов кобальта. После каталитической реакции смешанные оксиды разлагались до металлического Co из-за его восстановления во время каталитического процесса. Образовавшиеся в отработанном катализаторе металлический Co и  $\text{LaAlO}_3$  имели кристаллическую фазу. Графита и других форм углерода не было обнаружено в отработанном катализаторе, так как в процессе СРМ лантан в составе катализатора защищает поверхность катализатора от образования на нем углерода.

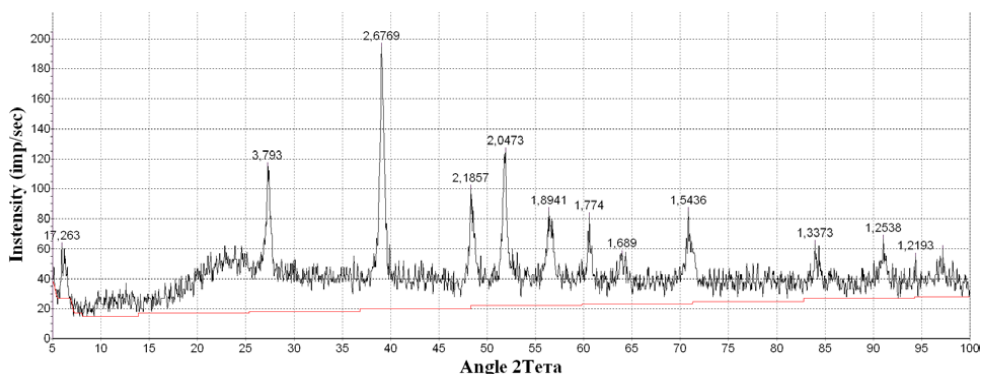


Рисунок 2 - РФА отработанного Co-Ce-Al катализатора

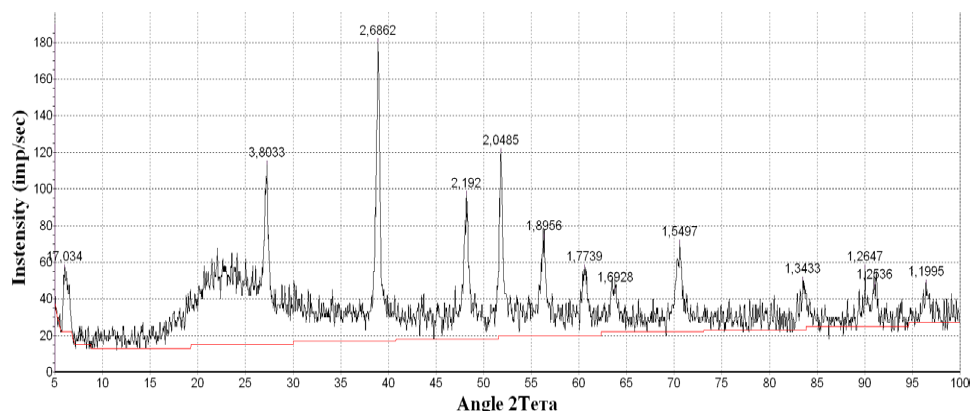


Рисунок 3 - РФА отработанного Co-La-Al катализатора

## Заклучение

Оба катализатора показали высокую конверсию метана и  $\text{CO}_2$ , зависящую от температуры. Однако результаты использования Co-La-Al катализатора оказались чуть лучше по сравнению со вторым Co-Ce-Al катализатором. РФА также показал схожесть двух катализаторов в том, что в обоих случаях образовывался металлический кобальт, поскольку его оксиды восстанавливались в ходе реакции, и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Отличительным моментом же стало образования кокса в Co-Ce-Al, и его отсутствие в Co-La-Al. В итоге, по результатам исследования видно, что катализатор, содержащий лантан, имеет определенное преимущество перед вторым образцом.

## Литература

- Abasaheed A.E., A.S. Al-Fatesh, M.A. Naem, A.A. Ibrahim, A.H. Fakeeha (2015) Catalytic performance of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  supported Co catalysts for hydrogen production via dry reforming of methane, *Int. J. Hydrog. Energy* Vol. 40 p. 6818. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.152 (in Eng.).
- Al-Fatesh A.S., Arafat Y., Ibrahim A.A., Kasim S.O., Alharthi A., Fakeeha A.H., Abasaheed A.E., Giuseppe Bonura G., Francesco Frusteri F. (2019) Catalytic Behaviour of Ce-Doped Ni Systems Supported on Stabilized Zirconia under Dry Reforming Conditions. *Catalysts* Vol.9 p. 473. DOI: 10.3390/catal9050473 (in Eng.).
- Al-Fatesh A.S., Kasim S.O., Ibrahim A.A., Fakeeha A.H., Abasaheed A.E., Alrasheed R., Ashamari R., Bagabas A. (2019) Combined Magnesia, Ceria and Nickel catalyst supported over  $\gamma$ -Alumina Doped with Titania for Dry Reforming of Methane. *Catalysts* Vol. 9 p. 188. DOI: 10.3390/catal9020188 (in Eng.).
- Arora S., Prasad R. (2016) An overview on dry reforming of methane: Strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *RSC Adv.* Vol. 6 p. 108668. DOI: 10.1039/C6RA20450C (in Eng.).
- Cui G., Liu J., Wei M., Feng X., Elsworth D. (2018) Evolution of permeability during the process of shale gas extraction. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* Vol 49 p. 94. DOI: 10.1016/j.jngse.2017.10.018 (in Eng.).
- Degen T.M., Sadki E., Bron U., König G. (2014) The HighScore suite. *Powder Diffr.*, Vol. 29 p. 13. DOI: 10.1017/S0885715614000840. (in Eng.).
- Foppa L., M.C. Silaghi, K. Larmier, A. Comas-Vives (2016) Intrinsic reactivity of Ni, Pd and Pt surfaces in dry reforming and competitive reactions: Insights from first principles calculations and microkinetic modeling simulations, *J. Catal.* Vol. 343 p. 196. DOI:10.1016/j.jcat.2016.02.030(in Eng.).
- Gates-Rector S., T. Blanton (2019) The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. *Powder Diffr.* Vol. 34 p. 352. DOI: 10.1017/S0885715619000812(in Eng.).
- Ghani N.A.A., A. Azapour, A.F.A.S. Muhammad, B. Abdullah (2018) Dry reforming of methane for hydrogen production over Ni Co catalysts: effect of Nb Zr promoters, *Int. J. Hydrog. Energy* p. 20881. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.153. (in Eng.).
- Hoehne C.G., Chester M.V. (2017) Greenhouse gas and air quality effects of auto first-last mile use with transit. *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* Vol. 53 p. 306. DOI: 10.1016/j.trd.2017.04.030 (in Eng.).
- Jiao F., Pan X., Xiao J., Li H., Ma H., Wei M., Pan Y., Zhou Z., Li M., Miao S., et al. (2016) Selective conversion of syngas to light olefins. *Science* Vol. 351 p. 1065. DOI: 10.1126/science.aaf1835(in Eng.).
- Kwon B.W., Oh J.H., Kim G.S., Yoon S.P., Han J., Nam S.W., Ham H.C.(2018) The novel perovskite type Ni-doped  $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_3$  as a reforming biogas ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) for  $\text{H}_2$  production. *Appl. Energy* Vol. 227 p. 213. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.07.105(in Eng.).
- Lau C.S., Tsolakis A., Wyszynski M. (2011) Biogas upgrade to syn-gas ( $\text{H}_2$ -CO) via dry and oxidative reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 36 p. 397. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.09.086(in Eng.).
- Li T., Z. Liang, J. Liu, Y. Zhang, X. Zhang, G. Zhang (2024) *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 61 p. 611. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.302(in Eng.).
- Liu Z., Z. Deng, S.J. Davis, C. Giron, P. Ciaï (2022) Monitoring global carbon emissions in 2021, *Nature Reviews: Earth and Env.* Vol. 3 p. 217. DOI: 10.1038/s43017-023-00406-z (in Eng.).
- Németh M., Z. Schay, D. Srankó, J. Károlyi, G. Sáfrán, I. Sajó, A. Horváth (2015) Impregnated Ni/ZrO<sub>2</sub>



and Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts in dry reforming of methane: activity tests in excess methane and mechanistic studies with labeled <sup>13</sup>C, Appl. Catal. A Gen. Vol. 504 p. 608–620. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.04.006 (in Eng.).

Paksoy A.I., B.S. Caglayan, E. Ozensoy, A.N. Ökte, A.E. Aksoylu (2018) The effects of Co/Ce loading ratio and reaction conditions on CDRM performance of Co Ce/ZrO<sub>2</sub> catalysts, Int. J. Hydrog. Energy Vol. 43 p. 4321. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.009 (in Eng.).

Park J.H., S. Yeo, T.S. Chang (2018) Effect of supports on the performance of Co-based catalysts in methane dry reforming, J. CO<sub>2</sub> Util. Vol. 26 p. 465. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.06.002 (in Eng.).

Polo-Garzon F., D. Pakhare, J.J. Spivey, D.A. Bruce (2016) Dry reforming of methane on Rh doped pyrochlore catalysts: a steady-state isotopic transient kinetic study, ACS Catal. Vol. 6 p. 3826. DOI: 10.1021/acscatal.6b00666 (in Eng.).

Quéllar-Franca, R.M.; Azapagic, A. (2015) Carbon capture, storage and utilization technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. J. CO<sub>2</sub> Util. Vol. 9 p. 82. DOI: 10.1016/j.jcou.2014.12.00 (in Eng.).

Sajjadi S.M., M. Haghighi, F. Rahmani (2014) Dry reforming of greenhouse gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> over MgO-promoted Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst: effect of MgO addition via solgel method on catalytic properties and hydrogen yield, J. Sol-Gel Sci. Technol. Vol. 70 p. 111. DOI: 10.1007/s10971-014-3280-1 (in Eng.).

Sheu E.J., Mokheimer E.M., Ghoniem A.F. (2015) A review of solar methane reforming systems. Int. J. Hydrogen Energy Vol. 40 p. 12929. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.08.005 (in Eng.).

Song Q., R. Ran, X. Wu, Z. Si, D. Weng (2023) Dry reforming of methane over Ni catalysts supported on micro- and mesoporous silica, J of CO<sub>2</sub> Utilization Vol. 68 p. 102387. DOI: 10.1016/j.jcou.2022.102387 (in Eng.).

Vasiliades M.A., P. Djinović, L.F. Davlyatova, A. Pintar, A.M. Efstathiou (2018) Origin and reactivity of active and inactive carbon formed during DRM over Ni/Ce<sub>0.38</sub>Zr<sub>0.62</sub>O<sub>2-δ</sub> studied by transient isotopic techniques, Catal. Today Vol. 299 p. 201. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.03.057 (in Eng.).

Vieira M.O., Aquino A.S., Schütz M.K., Vecchia F.D., Ligabue R., Seferin M., Einloft S. (2017) Chemical Conversion of CO<sub>2</sub>: Evaluation of Different Ionic Liquids as Catalysts in Dimethyl Carbonate Synthesis. Energy Procedia Vol. 114 p. 7141. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1876 (in Eng.).

Zhang Y. (2024) Circular economy innovations: Balancing fossil fuel impact on green economic development, Heliyon Vol. 10 p. 36708. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e36708 (in Eng.).

Zoundi, Z. (2017) CO<sub>2</sub> emissions, renewable energy and the Environmental Kuznets Curve, a panel cointegration approach. Renew. Sustain. Energy Rev. Vol. 72 p. 1067. DOI: 10.1016/j.rser.2016.10.018 (in Eng.).

## CONTENTS

<b>A.A. Anarbayev, B.N. Kabyzbekova, J.E. Khusanov, G. M. Ormanova</b> INVESTIGATION OF THE PROCESS OF OBTAINING A COMPLEX PHOSPHOHUMATE MINERAL FERTILIZER.....	5
<b>G.Zh. Baisalova, A.A. Zhanybekova, A.B. Shukirbekova, B.B. Torsykbaeva, Sh.K. Utzhanova</b> QUANTITATIVE DETERMINATION OF FLAVONOIDS IN ULMUS PUMILA LEAVES BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD.....	21
<b>N. Bektenov, G. Koszhanova</b> QUANTUM-CHEMICAL MODEL CALCULATION REVIEW OF VERMICULITE AND ITS BASED MODIFIED SORBENT.....	33
<b>G.M. Zhusipnazarova, R. Reshmy, A.S. Dardenbayeva, Zh.B. Mukazhanova, G.B. Aubakirova</b> PRODUCTION AND STUDY OF PROPERTIES OF BIOLOGICAL COATINGS BASED ON CELLULOSE OBTAINED FROM BARLEY AND FLAX STEMS.....	43
<b>M. Ibrayeva, E. Sagindykova, Zh. Mukazhanova</b> ISOLATION OF IRIDOIDS FROM <i>VERBASCUM MARSCHALLIANUM</i> .....	57
<b>L.K. Kazhygeldiyeva, B.Kh. Mussabayeva, A.N. Sabitova, L.K. Orazzhanova, A.S. Seitkan</b> DETERMINATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FRUIT EXTRACTS FROM <i>HIPPOPHAE RHAMNOIDES</i> L. AND <i>CRATAEGUS SANGUINEA</i> L. ....	68
<b>M.B. Kambatyrov, P.A. Abdurazova, U.B. Nazarbek, Y.B. Raiymbekov</b> FTIR SPECTROSCOPIC STUDY OF HUMIC ACIDS PRECIPITATION.....	79
<b>N.B. Kassenova, R. Sh. Erkassov, N.N. Nurmukhanbetova, S.K. Makhanova, G.K. Bekishova</b> THE INVESTIGATION OF SPIN-CROSSOVER IN TETRANUCLEAR IRON (II) COMPLEXES BY MAGNETIC MEASUREMENTS.....	94
<b>B.K. Massalimova, A.S. Dardenbayeva, Zh. Mukazhanova, K.A. Shorayeva, N.V. Ostafeychuk</b> DEVELOPMENT AND STUDY OF CATALYSTS FOR DEHYDROGENATION OF SATURATED HYDROCARBONS TO OLEFINS.....	104

<b>D.N. Makhayeva, Sh. Zhetesbayeva, G.S. Irmukhametova, Z.A. Kenessova</b> PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER FILMS BASED ON IODINE COMPLEXED WITH POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLINE).....	121
<b>N. Merkhataly, S.B. Abeuova, S.K. Zhokizhanova, A. Sviderskiy, S.A. Kairoldin</b> INCLUSION OF AZULENE INTO THE BACKBONE OF CONJUGATED OLIGOMERS: IMPROVEMENT OF PROTON SENSITIVITY AND ELECTRONIC ABSORPTION.....	133
<b>A.N. Nurlybayeva, A.E. Tulegen, K.B. Bulekbayeva, D.A. Kulbayeva, G.K. Matniyazova</b> DETERMINATION OF COAGULATION THRESHOLDS OF MOLYBDENUM-VANADIUM BLUE SOLS.....	144
<b>E.T. Talgatov, A.A. Naizabaev, A.M. Tynyshbay, A.S. Auezkhanova, A.Z. Abilmagzhanov</b> INVESTIGATION OF COMPLEXATION OF RUTHENIUM (III) IONS WITH POLYMERS.....	157
<b>A.A. Tolepbergen, U. Amzeyeva, Ye. Shybyray, A. Baiseitova, J. Jenis</b> PHYTOCHEMICAL PROFILE OF UNDERGROUND PART OF CICHORIUM INTUBYS L. ....	170
<b>T.S. Khosnutdinova, A.O. Sapieva, N.A. Sultanova, Sh.A. Madieva</b> DEVELOPMENT OF A METHOD FOR OBTAINING A FLAVONOID COMPLEX FROM THE AERIAL PART OF <i>FERULA SONGARICA</i> PALL. EX SPRENG. WITH ANTIOXIDANT ACTIVITY.....	183
<b>D.Y. Shoganbek, S.A. Tungatarova, D.Yu. Murzin, T.S. Baizhumanova, M. Zhumabek</b> DRY REFORMING OF METHANE ON Co-La-Al AND Co-Ce-Al CATALYSTS PREPARED BY THE SCS METHOD.....	195

## МАЗМҰНЫ

<b>А.А. Анарбаев, Б.Н. Кабылбекова, Ж.Е. Хусанов, Г.М. Орманова</b> КҮРДЕЛІ ФОСФОГУМАТТЫ МИНЕРАЛДЫ ТЫҢАЙТҚЫШ АЛУ ПРОЦЕССИН ЗЕРТТЕУ.....	5
<b>Г.Ж. Байсалова, А.А. Жаныбекова, А.Б. Шукирбекова, Б.Б. Торсыкбаева, Ш.К. Утжанова</b> <i>ULMUS PUMILA</i> ЖАПЫРАҚТАРЫНДАҒЫ ФЛАВОНОИДТАР МӨЛШЕРІН СПЕКТРОФОТОМЕТРЛІК ӘДІСПЕН АНЫҚТАУ.....	21
<b>Н. Бектенов, Г. Қосжанова</b> ВЕРМИКУЛИТ ЖӘНЕ ОНЫҢ НЕГІЗІНДЕ МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН СОРБЕНТТІҢ КВАНТТЫ-ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛІН ЕСЕПТЕУГЕ ШОЛУ.....	33
<b>Г.М. Жусипназарова, Р. Решми, А.С. Дарменбаева, Ж.Б. Мукажанова, Г.Б. Аубакирова.</b> АРПА МЕН ЗЫҒЫР САБАҒЫНАН АЛЫНҒАН ЦЕЛЛЮЛОЗА НЕГІЗІНДЕГІ БИОЛОГИЯЛЫҚ ЖАБЫНДАРДЫҢ ДАЙЫНДАЛУЫ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	43
<b>М. Ибраева, Э. Сагиндыкова, Ж. Мукажанова</b> <i>VERBASCUM MARSCHALLIANUM</i> -НАН ИРИДОИДТАРДЫ БӨЛУ.....	57
<b>Л.К. Қажыгелдиева, Б.Х. Мұсабаева, А.Н. Сабитова, Л.К. Оразжанова, А.С. Сейтқан.</b> <i>HIPPURHAE RHAMNOIDES</i> L. ЖӘНЕ <i>CRATAEGUS SANGUINEA</i> L. ӨСІМДІК ЖЕМІСТЕРІНІҢ ЭКСТРАКТТАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЖӘНЕ АНТИОКСИДАНТТЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН АНЫҚТАУ.....	68
<b>М.Б. Камбатыров, П.А. Абдуразова, У.Б. Назарбек, Е.Б. Райымбеков</b> ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫН ТҰНДЫРУ ҮРДІСІН ИҚ-СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ.....	79
<b>Н.Б. Касенова, Р.Ш. Еркасов, Н.Н. Нурмуханбетова, С.К. Маханова, Г.К. Бекишова</b> МАГНИТТІК ӨЛШЕУЛЕР ӘДІСІМЕН ТЕМІРДІҢ (II) ТӨРТЯДРОЛЫ КЕШЕНДЕРІНДЕ СПИН-КРОССОВЕРДІ ЗЕРТТЕУ.....	94

- Б.К. Масалимова, А.С. Дарменбаева, Ж.Б. Мукажанова, К.А. Шораева, Н.В. Остафейчук**  
КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ОЛЕФИНДЕРГЕ ДЕГИДРЛЕУ ҮШІН  
КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ ҚҰРУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ.....104
- Д.Н. Махаева, Ш. Жетесбаева, Ғ.С. Ирмухаметова, З.А. Кенесова**  
ЙОДТЫҢ ПОЛИ(2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНМЕН) КЕШЕНІ НЕГІЗІНДЕ  
ПОЛИМЕРЛІ ҮЛДІРЛЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ СИПАТТАУ.....121
- Н. Мерхатұлы, С.Б. Абеуова, С.К. Жокижанова, А. Свидерский, С.А. Қайролдин**  
ҚОСАРЛАНҒАНОЛИГОМЕРЛЕР НЕГІЗІНЕ АЗУЛЕНДІЕНГІЗУ: ПРОТОНҒА  
СЕЗІМТАЛДЫҚ ПЕН ЭЛЕКТРОНДЫҚ СІңІРУ ДІЖАҚСАРТУ.....133
- А.Н. Нұрлыбаева, А.Е. Төлеген, Қ.Б. Бөлекбаева, Д.А. Құлбаева, Ғ.Қ. Матниязова**  
МОЛИБДЕН-ВАНАДИЙ КӨК ҚОСЫЛЫСЫНЫҢ ҚОЙЫЛУ ШЕКТЕРІН  
АНЫҚТАУ.....144
- Э.Т. Талғатов, А.А. Найзабаев, А.М. Тынышбай, А.С. Ауезханова, А.З. Абильмагжанов**  
РУТЕНИЙ (III) ИОНДАРЫМЕН ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ КЕШЕН ТҮЗУІН  
ЗЕРТТЕУ.....157
- А.А. Төлепберген, Ұ. Әмзеева, Е. Шыбырай, А. Байсеитова, Ж. Жеңіс**  
*SICHORIUM INTYBUS* L. ӨСІМДІГІНІҢ ЖЕР АСТЫ БӨЛІГІНІҢ  
ФИТОХИМИЯЛЫҚ ПРОФИЛІ.....170
- Т.С. Хоснутдинова, А.О. Сәпиева, Н.А. Сұлтанова, Ш.А. Мадиева**  
АНТИОКСИДАНТТЫҚ БЕЛСЕНДІЛІККЕ ИЕ *FERULA SONGARICA* PALL. EX  
SPRENG. ЖЕР ҮСТІ БӨЛІГІНЕН ФЛАВОНОИДТЫ КЕШЕНДІ АЛУ ӘДІСІН  
ӘЗІРЛЕУ.....183
- Д.Е. Шоғанбек, С.А. Тунгатарова, Д.Ю. Мурзин, Т.С. Байжуманова, М. Жұмабек**  
ЖТС ӘДІСІМЕН ДАЙЫНДАЛҒАН Co-La-Al ЖӘНЕ Co-Ce-Al  
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА МЕТАНДЫ ҚҰРҒАҚ РИФОРМАЛАУ.....194

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>А.А. Анарбаев, Б.Н. Кабылбекова, Ж.Е. Хусанов, Г.М. Орманова</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ФОСФОГУМАТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ.....	5
<b>Г.Ж. Байсалова, А.А. Жаныбекова, А.Б. Шукирбекова, Б.Б. Торсыкбаева, Ш.К. Утжанова</b> КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В ЛИСТЯХ ULMUS PUMILA СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	21
<b>Н. Бектенов, Г. Косжанова</b> ОБЗОР КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РАСЧЕТА ВЕРМИКУЛИТА И МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА ЕГО ОСНОВЕ.....	33
<b>Г.М. Жусипназарова, Р. Решми, А.С. Дарменбаева, Ж.Б. Мукажанова, Г.Б. Аубакирова</b> СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ СТЕБЕЛЕЙ ЯЧМЕНЯ И ЛЬНА.....	43
<b>М. Ибраева, Э. Сагиндыкова, Ж. Мукажанова</b> ВЫДЕЛЕНИЕ ИРИДОИДОВ ИЗ VERBASCUM MARSCHALLIANUM.....	57
<b>Л.К. Кажыгелдиева, Б.Х. Мусабаева, А.Н. Сабитова, Л.К. Оразжанова, А.С. Сейткан</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ ПЛОДОВ РАСТЕНИЙ HIPPOPHAE RHAMNOIDES L. И CRATAEGUS SANGUINEA L .....	68
<b>М.Б. Камбатыров, П.А. Абдуразова, У.Б. Назарбек, Е.Б. Райымбеков</b> ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ.....	79
<b>Н.Б. Касенова, Р.Ш. Еркасов, Н.Н. Нурмуханбетова, С.К. Маханова, Г.К. Бекишова</b> ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В ТЕТРАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА (II) МЕТОДОМ МАГНИТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ.....	94

<b>Б.К. Масалимова, А.С. Дарменбаева, Ж.Б. Мукажанова, К.А. Шораева, Н.В. Остафейчук</b> РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ДО ОЛЕФИНОВ.....	104
<b>Д.Н. Махаева, Ш. Жетесбаева, Г.С. Ирмухаметова, З.А. Кенесова</b> ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ЙОДА С ПОЛИ (2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОМ).....	121
<b>Н. Мерхатулы, С.Б. Абеуова, С.К. Жокижанова, А. Свидерский, С.А. Кайролдин</b> ВВЕДЕНИЕ АЗУЛЕНА В ОСНОВУ СОПРЯЖЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ: УЛУЧШЕНИЕ ПРОТОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ЭЛЕКТРОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ.....	133
<b>А.Н. Нурлыбаева, А.Е. Толеген, К.Б. Боекбаева, Д.А. Кульбаева, Г.К. Матниязова</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВ КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЕЙ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЕВЫХ СИНЕЙ.....	144
<b>Э.Т. Талгатов, А.А. Найзабаев, А.М. Тынышбай, А.С. Ауезханова, А.З. Абиьлмагжанов</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ РУТЕНИЯ (III) С ПОЛИМЕРАМИ.....	157
<b>А.А. Толепберген, У. Амзеева, Е. Шыбырай, А. Байсеитова, Ж. Женис</b> ФИТОХИМИЧЕСКИЙ ПРОФИЛЬ ПОДЗЕМНОЙ ЧАСТИ CICHORIUM INTYBUS L. ....	170
<b>Т.С. Хоснутдинова, А.О. Сапиева, Н.А. Султанова, Ш.А. Мадиева</b> РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ФЛАВОНОИДНОГО КОМПЛЕКСА ИЗ НАДЗЕМНОЙ МАССЫ FERULA SONGARICA PALL. EX SPRENG., ОБЛАДАЮЩЕГО АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ.....	183
<b>Д.Е. Шоганбек, С.А. Тунгатарова, Д.Ю. Мурзин, Т.С. Байжуманова, М. Жумабек</b> СУХОЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ CO-LA-AL И CO-SE-AL ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ СВС.....	194

## **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайтах:

**[www.nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)**

**<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>**

**ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)**

Директор отдела издания научных журналов НАН РК *А. Ботанқызы*

Редакторы: *Д.С. Аленов, Ж.Ш. Әден*

Верстка на компьютере *Г.Д. Жадырановой*

Подписано в печать 26.03.2025.

Формат 60x88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

13,5 п.л. Заказ 1.