

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

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В.СОКОЛЬСКИЙ АТЫНДАҒЫ «ЖАНАРМАЙ,
КАТАЛИЗ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИНСТИТУТЫ» АҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

АО «ИНСТИТУТ ТОПЛИВА, КАТАЛИЗА И
ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. Д.В. СОКОЛЬСКОГО»

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

JSC «D.V. SOKOLSKY INSTITUTE OF FUEL,
CATALYSIS AND ELECTROCHEMISTRY»

ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ СЕРИЯСЫ



СЕРИЯ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ



SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

5 (431)

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2018 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2018 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2018**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

Б а с р е д а к т о р ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., академик (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., академик (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www.nauka-nanrk.kz / chemistry-technology.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2018

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
д.х.н., проф., академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., академик (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., академик (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«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 о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2018

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l b o a r d :

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., academician (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., academician (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

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 periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2018

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2018.2518-1491.4>

Volume 5, Number 431 (2018), 26 – 31

UDC 547.7/.8:541.124

S.D.Fazylov¹, O.A. Nurkenov¹, M.Zh. Zhurinov³,
A.E. Arinova¹, A.R. Tuktarov², A.Zh. Issayeva¹, B.K. Shaihova¹

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan;

²Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Ufa, Russia;

³Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan

e-mail: iosu8990@mail.ru, nurkenov_oral@mail.ru, arinova-anar@mail.ru, airat_1@mail.ru,

ayauly_jan@mail.ru, dautova@mail.ru

CATALYZED BY PALLADIUM COMPLEXES THE CYCLOADDITION OF HYDRAZONES TO FULLERENE C₆₀

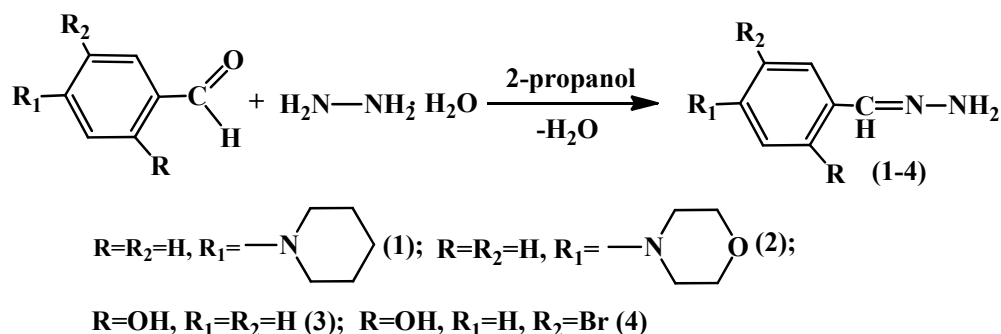
Abstract. The article is devoted to the development of a preparatively convenient method for the synthesis of new methanofullerenes by the catalytic cyclo coupling of hydrazones to fullerene C₆₀. The catalyst used was Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃. The reactions were carried out under conditions of generating substituted diazomethanes *in situ* by oxidation of the hydrazones of the corresponding aldehydes with MnO₂. The use of complexes of transition metals in this reaction makes it possible to direct the cycloaddition of the diazo compounds to fullerenes towards the production of individual methanofullerenes. Initially, the synthesis of the initial arylhydrazones by the interaction of substituted benzaldehydes (salicylic aldehyde, 5-bromosalicylic aldehyde, 4-morpholino-benzaldehyde, 4-piperidine benzaldehyde) with an excess of hydrazine hydrate in isopropyl alcohol was carried out. The reaction of the reaction of diazoarylaldehydes with fullerene C₆₀ was monitored by HPLC. It is shown that the use of the catalyst Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃ in a ratio of 1:4:4 leads to the formation of exclusively methanofullerenes with yields of 40-95%. The composition and purity of the methanofullerenes obtained are confirmed by MALDI-TOF and HPLC mass spectrometry, and the structure by NMR¹H spectroscopy. The mechanism of formation of methanofullerene is discussed.

Keywords: fullerene C₆₀, aromatic aldehydes, diazoarylaldehydes, cycloaddition, catalyst Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃.

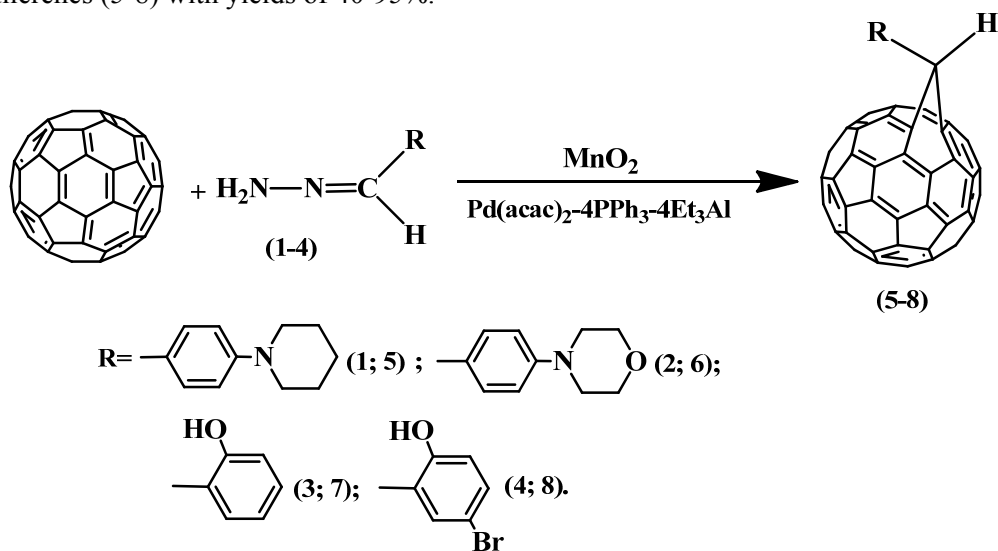
At present, the world science pays ever more attention to the prospects for the development of fundamental and applied research in the field of chemistry of carbon clusters. The organic chemistry of fullerene has acquired a special perspective and is developing [1,2]. The presence of a fullerene fragment in the structure of compounds provides a significant improvement or appearance of qualitatively new mechanical, chemical, physical, biological and other properties associated with the manifestation of nanoscale factors [3], immunomodulating [4], antioxidant [5], and other types of activity. Functionalization of fullerenes is mainly carried out using classical reagents and methods widely used in synthetic practice [6-13]. We previously studied the reactions of the [2 + 3]-cycloaddition-the three-component condensation of C₆₀ fullerene, N-methylglycine (sarcosine) and various functionally substituted aromatic aldehydes under Prato reaction conditions, leading to the formation of new fulleropyrrolidines [14-17].

One of the most commonly used methods for the synthesis of practically important functionally substituted fullerene derivatives has been and still is the reaction of carbon clusters with *in situ* generated α -halocarbanions (the Bingel-Hirsch reaction) leading to methanofullerenes [18]. Along with this method of synthesis of fullerocyclopropanes, a wide application in synthetic practice has found methods based on cycloaddition to carbon clusters of diazo compounds. However, the main disadvantage of this reaction is its low selectivity. Meanwhile, the use of transition metal complexes in this reaction makes it possible to direct the cycloaddition of diazo compounds to fullerenes towards the production of individual methanofullerenes.

In this connection, it seemed to us of interest to study the catalytic cycloaddition of diazoarylhydrazones to C₆₀-fullerene catalyzed by palladium complexes. Initially, we synthesized the initial arylhydrazones by the interaction of substituted benzaldehydes (salicylic aldehyde, 5-bromosalicylic aldehyde, 4-morpholinobenzaldehyde, 4-piperidine benzaldehyde) with excess hydrazine hydrate in isopropyl alcohol medium with heating for 6-10 hours. Theyields of hydrazones (1-4) 45-95%.

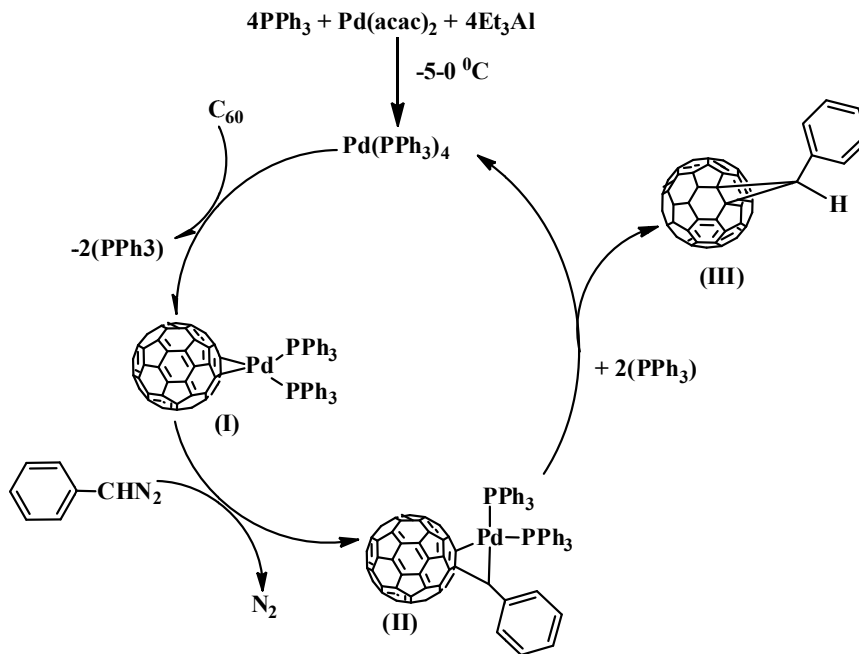


Next, we carried out for the first time the cyclic addition of diazoarylhydrazones (1-4) to fullerene C₆₀ under the action of the three-component catalyst Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃ under the conditions of using the procedure for the generation of substituted diazomethanes by oxidation of the corresponding aldehydes with MnO₂. The use of the catalyst Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃ in the ratio 1:4:4 leads to the formation of methanofullerenes (5-8) with yields of 40-95%.



On the basis of the literature data, we give below a scheme-the proposed mechanism of cycloaddition of diazomethane to C₆₀ involving Pd complexes. The likely mechanism of the catalytic action of the phosphine complex Pd on the cycloaddition of diazomethanes to fullerene C₆₀ is based on the results of numerous experiments [19, 20].

According to the data of the authors [19, 20], the oxidative addition of fullerene C₆₀ to the central catalyst atom (Pd(PPh₃)₄) proceeds to form the palladium of the cyclopropane complex C₆₀Pd(PPh₃) (I), which is confirmed by the presence of a single signal with a chemical shift δ_p 25.23 m. e. in the ¹H NMR spectrum of the complex (I) obtained and the color change of the fullerene solution from violet-purple to dark green. Further, diazomethane reacts with the complex (I) via a polarized Pd-C bond with the simultaneous elimination of N₂ and the formation of intermediate fulleropalladiumcyclobutane (II), which under the reaction conditions is transformed into the target methanofullerene (III) with regeneration of the initial Pd complex.



The reaction of diazoarylaldehydes (1-4) with fullerene C_{60} under the action of the $Pd(acac)_2$ - PPh_3 - $AlEt_3$ catalyst was monitored by HPLC. The reaction products were analyzed on an Altex chromatograph (model 330) (USA) with a UV detector at a wavelength of 313 nm. Figure 1 shows the chromatograms of Compound (5) for the reaction time in 2 h and 4 h.

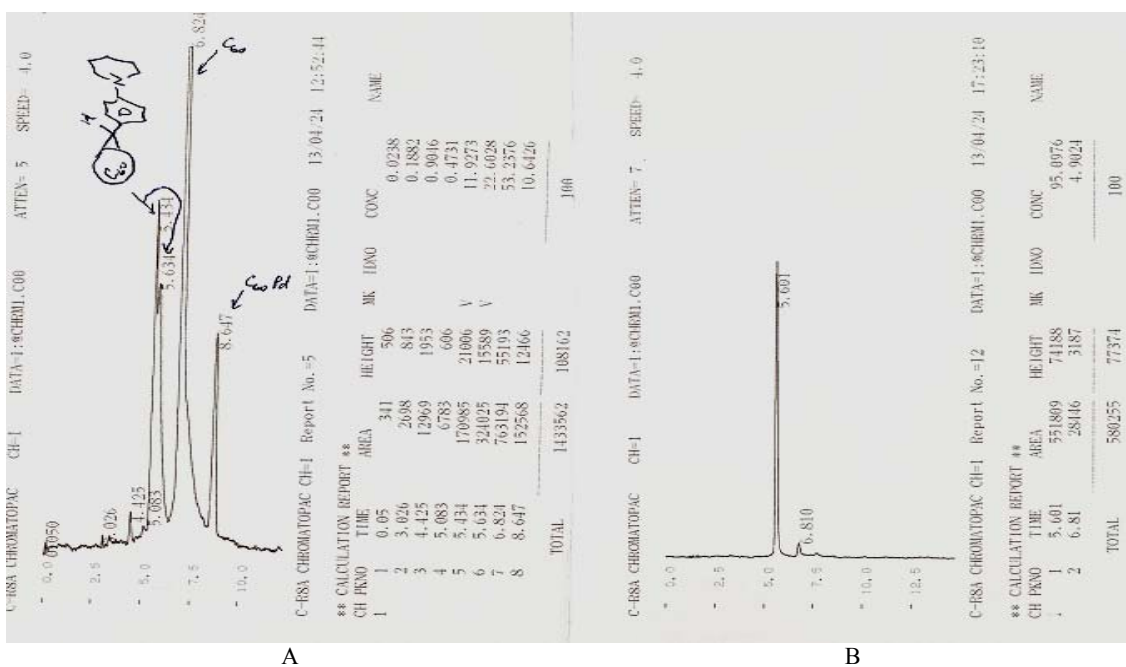
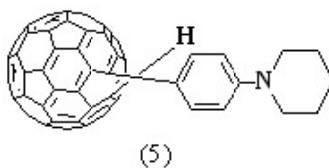


Figure 1 - Chromatograms of compound (5): A - after 2 h; (B) - after 4 h



The structure of the compounds obtained was studied using 1- (4- (piperidine) phenyl)-1aH-1(2)a-homo(C₆₀-Ih) [5,6] fullerene (5) using mass spectrometry (MALDI-TOF/TOF). Mass spectra (5) contain peaks of molecular ions with m/z 892.097 (calculated at 893.120) (Fig. 2).

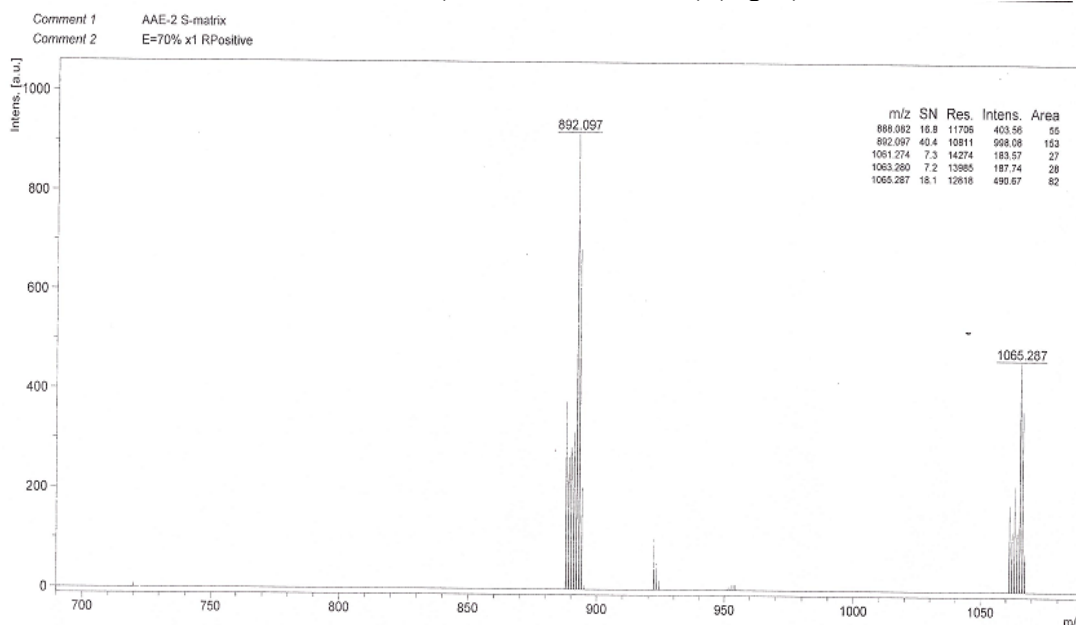


Figure 2 - Mass spectrum of 1-(4-(piperidine)phenyl)-1aH-(2)a-homo(C₆₀-Ih) [5,6] fullerene (5)

Thus, the synthesis was carried out and the catalytic cycloaddition of arylhydrazones to C₆₀ fullerene was carried out using the metal complex catalyst Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃. It is shown that the use of the catalyst Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃ in a ratio of 1: 4: 4 leads to the formation of exclusively methanofullerenes with yields of 40-95%. The proposed method is based on the generation of diazoalkanes in situ by oxidation of arylhydrazones with MnO₂ and using catalytic amounts of the palladium complex, the reaction is carried out at room temperature in a solution of o-dichlorobenzene.

Experimental part

The ¹H NMR spectrum of compounds (5) was taken on a JEOLFX90Q spectrometer (90 and 22 MHz). The analysis of addition products was carried out by HPLC on an Altex chromatograph (model 330) (USA) with a UV detector at a wavelength of 313 nm. The components of the mixture were separated on a metal column of 250x8 mm PLgel 100 Å with sorbent grains 5 mkm at room temperature. The mobile phase is toluene, the flow rate is 0.2 ml/min. Mass spectra were obtained on a MALDI-TOF/TOF instrument.

1-(4-(Hydrazonomethyl) phenyl) piperidine (1). To a solution of 0.2 g (0.001 mol) of 4-(piperidin-1-yl)benzaldehyde in 10 ml of 2-propanol, 0.25 g (0.005 mol) hydrazine hydrate. The reaction mixture was heated at 70 °C for 3-4 h. The precipitate which formed was filtered off, washed with 2-propanol and recrystallized from 2-propanol, 0.19 g (95%) of compound (1) was obtained, m.p. 155-156 °C. Found (%): C, 70.95; H, 8.48; N, 20.72. C₁₂H₁₇N₃. Calculated (%): C, 70.90; H, 8.43; N, 20.67.

4-(4-(Hydrazonomethyl)phenyl)morpholine (2) was prepared analogously to compound (1) from 1 g (0.005 mol) of 4-morpholybenzaldehyde and 1.3 g (0.026 mol) of hydrazine hydrate. 0.83 g (81%) of the compound (2.23) is obtained, m.p. 159-160°C. Found (%): C, 64.42; H, 7.42; N, 20.52. C₁₁H₁₅N₃O. Calculated (%): C, 64.37; H, 4.37; N, 20.47.

2-(Hydrazonomethyl) phenol (3) was prepared analogously to compound (1) from 2 g (0.0164 mol) of salicylic aldehyde and 4.1 g (0.082 mol) of hydrazine hydrate. 1 g (45%) of the compound (3.24) was obtained, m.p. 82°C. Found (%): C, 61.80; H, 5.97; N, 20.63. C₇H₈N₂O. Calculated (%): C, 61.75; H, 5.92; N, 20.58.

5-Bromo-2-(hydrazonomethyl) phenol (4) was prepared analogously to compound (1) from 1 g (0.005 mol) of 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde and 1.24g (0.025 mol) of hydrazine hydrate. 0.6 g (56%)

of the compound (3.25) is obtained, m.p. 247⁰C. Found (%): C, 39.15; H, 3.33; N, 13.08. C₇H₇N₂OBr. Calculated (%): C, 39.10; H, 3.28; N, 13.03.

1-(4-(piperidine)phenyl)-1aH-1(2)a-homo(C₆₀-I_h)[5,6]-fullerene (5). A solution containing 0.1 ml (0.00278 mmol) of Pd(acac)₂ in 0.4 ml of o-dichlorobenzene and 0.2 ml (0.00556 mmol) of PPh₃ in 0.42 ml of o-dichlorobenzene was charged to the glass reactor. In dry argon flow at -5°C and with stirring, 0.4 ml (0.01112 mmol) of Et₃Al in 0.1 ml of toluene was added, while the color from slightly yellow to slightly brown. 10 mg (0.0139 mmol) of C₆₀ fullerene in 2 ml of chlorobenzene were added to the obtained catalyst at room temperature, and the solution acquired a dark green color. 8.46 mg (0.0417 mmol) of 1-(4-(hydrazonomethyl)phenyl) piperidine were added to the resulting fullerene complex in 9.4 ml of CH₂Cl₂ and in small portions 0.2 mmol of MnO₂. After 1 hour, the reaction mass was treated with an aqueous solution of 5% HCl, 7 ml of toluene was added and the organic layer was passed through a column with a small amount of silica gel. The reaction products and the C₆₀ fullerene were separated by preparative HPLC, eluent-toluene. The product was a brown powdered substance 11.4 mg (95%).

1-(4-(Morpholyl)-phenyl)-1aH-1(2)a-homo(C₆₀-I_h)[5,6]fullerene(6), 1-(4-(2-hydroxyphenyl)-1aH-1(2)a-homo(C₆₀-I_h)[5,6] fullerene (7) and 1-(4-(5-bromo-2-hydroxy-phenyl)-1aH-1(2)a-homo(C₆₀-I_h)[5,6] fullerene (8) were prepared analogously to compound (5) and are brown powders with yields of 95%, 45% and 51%, respectively.

Source of research funding. The work was carried out with the financial support of the Science Committee and the Ministry of Education of the Republic of Kazakhstan (grant No. AP05131054).

REFERENCES

- [1] Fullerenes: Textbook / Ed. L.N. Sidorova, M.A. Yurovsky and others - M.: Publishing house "Examen", **2005**. 688 p. (In Russian).
- [2] Karakulova E.N., Bagriy E.I. Fullerenes: methods of functionalization and prospects for the application of derivatives // Usp. chemistry. **1999**. T. 68. N 11. P. 979-998. (In Russian).
- [3] Bosi S., Da Ros T., Spalluto G., Balzarini J., Prato M. Synthesis and Anti-HIV properties of new water-soluble bis-functionalized [60] fullerene Derivatives // Bioorg. Med. Chem. Lett. **2003**. Vol. 13. P. 4437-4440. DOI:10.1016/j.bmcl.2003.09.016. (In Eng).
- [4] Bosi S., Da Ros T., Castellano S., Bafni E., Prato M. Antimycobacterial activity of ionic fullerene derivatives. // Bioorg. Med. Chem. Lett. **2000**. Vol. 10. P. 1043-1045. DOI: 10.1016/S0960-894X(00)00159-1. (In Eng).
- [5] Hirsch A., Li Q., Wudl F. Globe-trotting hydrogens on the surface of the fullerene compound C₆₀H₆(N(CH₂CH₂)₂O)₆ // Angew. Chem. Int. Ed. **1991**. Vol. 30. P. 1309-1310. DOI: 10.1002/anie.199113091. (In Eng).
- [6] Yurovskaya M.A., Trushkov I.V. Reactions of cycloaddition to bakminster fullerene C₆₀: achievements and prospects // Russ. Chemical Bulletin **2002**. №3. C. 343-414. DOI:10665285/02/5103367 \$27.00. (In Russian).
- [7] Nuretdinov I.A., Gubskaya V.P., Berezhnaya L.Sh., Ilyasov A.V., Azaneev N.M. Synthesis of phosphorylated methnofullerenes // Russ. Chemical Bulletin. **2000**. T. 49. P. 2083-2086. DOI: 1066-5285/00/4912-2048 \$25.00. (In Russian)
- [8] Mashino T., Nishikawa D., Takanashi K., Usui N., Yamori T., Seki M., Endo T., Mochizuki M. Antibacterial and antiproliferative activity of cationic fullerene derivatives // Bioorg. Med. Chem. Lett. **2003**. Vol. 13. P. 4395-4397. DOI: 10.1016/j.bmcl.2003.09.040. (In Eng).
- [9] Butts C. P., Havenith W.A., Jazdzzyk M., Drewello T., Kotsiris S. The structure and first ¹H NMR spectral assignment of piperazine - C₆₀ adducts // Tetrahedron Lett. **2003**. Vol. 44 P. 3565-3567. DOI:10.1016/S0040-4039(03)00624-5. (In Eng)
- [10] Markus Y., Smith A.L., Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.M., Stukalin E.B. Solubility of C-60 fullerene // J. Chem. **2001**. Vol. 105. P. 2499-2506. (In Eng)
- [11] Wharton T., Wilson L.J. Highly-iodinated fullerene as contrast agent for X-ray imaging // Bioorg. Med. Chem. Lett. **2002**. Vol. 10. P. 3545-3554. (In Eng).
- [12] Hirsch A., Li Q., Wudl F. Globe-trotting hydrogens on the surface of the fullerene compound C₆₀H₆(N(CH₂CH₂)₂O)₆ // Angew. Chem. Int. Ed. **1991**. Vol. 30. P. 1309-1310. DOI: 10.1002/anie.199113091. (In Eng).
- [13] Fong R., Schuster D.I., Wilson S.R. Synthesis and photophysical properties of steroid-linked porphyrin -fullerene hybrids // Org. Lett. **1999**. Vol. 1. P. 729-732. DOI: 10.1021/o1990722z. (In Eng).
- [14] Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Arinova A.E., Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Turdybekov K.M. Synthesis and structure of N-methyl-1-[phenyl]fullerene-C₆₀[1,9c]-pyrrolidines based on aminoaldehyde // Russ. J. Gen. Chem. **2014**. T. 84. N. 10. P. 1757-1758. DOI: 10.1134/S1070363214100375. (In Russian).
- [15] Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Arinova A.E., Seilkhanov T.M., Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Bakirova R.E., Muravleva L.E. Synthesis and structure of N-methyl-1-[(4-bromo-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl) phenyl]fullerene with 60-[1,9-c] pyrrolidine // Russ. J. Gen. Chem. **2015**. T. 85. Vol. 5. P. 751-754. DOI: 10.1134/S1070363215050072. (In Russian).
- [16] Fazylov S.D. Organic derivatives of fullerene - a new class of compounds with the prospect of using in medicine // Reports of NAS RK. **2014**. N 6. P. 41-49. (In Russian).
- [17] Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Zhivotova T.C., Arinova A.E. Synthesis and structure of N-methyl-1- [R-phenyl] fullerene-C₆₀[1,9c]pyrrolidines // Chemical Journal of Kazakhstan. **2013**. N 2 (42). P. 136-124. (In Russian)

[18] Tuktarov A.R., Korolev V.V., Tulyabayev A.R., Yanybin V.M., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Cycloaddition of cyclic diazo compounds to fullerene C₆₀ in the presence of a Pd-containing complex catalyst. // Russ. Chemical Bulletin. **2010**. N 5. P. 956-962. DOI: 10665285/10/59050977. (In Russian).

[19] Tuktarov A.R., Akhmetov A.R., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Catalytic cycloaddition of diazoketones to fullerene C₆₀. // Russ. Chemical Bulletin. 2010. N 3. P. 598. DOI: 10665285/10/59030611. (In Russian).

[20] Tuktarov A.R., Akhmetov A.R., Khasanova L.L., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Cycloaddition of Diazoacetic Esters to C₆₀ Fullerene Catalyzed by Pd Complexes. // Russ. Chemical Bulletin. **2010**. N 10. P. 1909-1913. DOI: 10665285/10/59101959. (In Russian).

С.Д. Фазылов¹, О.А. Нуркенов¹, М.Ж. Журинов³, А.Е. Аринова¹,
А.Р. Туктаров², А.Ж. Исаева¹, Б.К. Шаихова¹

¹ҚР Органикалық синтез және көмірхимия институты, Қарағанды, Қазақстан;

²РФА Мұнайхимия және катализ институті, Уфа, Ресей;

³Д.В. Сокольский атындағы Отын, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

С₆₀ ФУЛЛЕРЕНГЕ ГИДРАЗОНДАРДЫҢ ПАЛЛАДИЙ КОМПЛЕСТЕРІМЕН КАТАЛИЗДЕНЕТІН ЦИКЛОҚОСЫЛУЫ

Аннотация. Мақала С₆₀-фуллеренге гидразондарды каталитикалық циклоқосумен жаңа метанофуллерендер синтезінің препаратты тиімді әдісін әзірлеуіне арналған. Катализатор ретінде композициялық катализатор Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃ қолданылды. Реакциялар MnO₂ көмегімен сәйкес альдегидтердің гидразондарының тотығуы нәтижесінде орынбасылған диазометандардың *in situ* генерациялануы әдісін қолдану жағдайында жүргізілді. Ауыспалы металдардың комплекстерінің қолданылуы диазокосылыстардың фуллеренге циклоқосылу реакциясын жеке метанофуллерендерді алу бағытына қамтамасыз етеді. Алдымен изопропилді спирт ортасында гидразингидраттың артық мөлшері катысында орын басылған бензальдегидтермен (салицил альдегиді, 5-бромсалицилді алдегид, 4-морфолинобензальдегид, 4-пиперидинбен-зальдегид) әрекеттесуі нәтижесінде бастапқы арилгидразондар синтезі жүргізілді. Диазоарилальдегидтердің фуллерен С₆₀-пен әрекеттестіру реакциясын ЖТСХ арқылы тексеріліп отырылды. Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃ катализаторын 1:4:4 қатысында қолдану тек қана метано-фуллерендердің 40-95% шығыммен түзілуіне әкелетіні көрсетілді. Алынған метанофуллерендердің құрылымы ЯМР¹Н-спектро-скопиямен, құрамы мен тазалығы масс-спектрометрия MALDI-TOF және ЖТСХ әдістерімен расталған. Метанофуллереннің түзілуінің механизмі талқындалады.

Түйін сөздер: С₆₀-фуллерен, ароматтық альдегидтер, диазоарилальдегидтер, циклоқосылу, катализатор Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃.

С.Д. Фазылов¹, О.А. Нуркенов¹, М.Ж. Журинов³, А.Е. Аринова¹,
А.Р. Туктаров², А.Ж. Исаева¹, Б.К. Шаихова¹

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан;

²Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия;

³Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ГИДРАЗОНОВ К ФУЛЛЕРЕНУ С₆₀

Аннотация. Статья посвящена разработке препаративно удобного способа синтеза новых метанофуллеренов каталитическим циклоприсоединением гидразонов к фуллерену С₆₀. В качестве катализатора использовалась композиция Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃. Реакции проводились в условиях генерирования замещенных диазометанов *in situ* окислением гидразонов соответствующих альдегидов с помощью MnO₂. Использование комплексов переходных металлов в этой реакции позволяет направить циклоприсоединение диазосоединений к фуллеренам в сторону получения индивидуальных метанофуллеренов. Вначале осуществлен синтез исходных арилгидразонов взаимодействием замещенных бензальдегидов (салициловый альдегид, 5-бромсалициловый альдегид, 4-морфолино-бензальдегид, 4-пиперидинбензальдегид) с избытком гидразингидрата в среде изопропилового спирта. Реакцию взаимодействия диазоарилальдегидов с фуллереном С₆₀ контролировали методом ВЭЖХ. Показано, что использование катализатора Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃ в соотношении 1:4:4 приводит к образованию исключительно метано-фуллеренов с выходами 40-95%. Состав и чистота полученных метанофуллеренов подтверждены данными масс-спектрометрии MALDI-TOF и ВЭЖХ, а строение - методом ЯМР¹Н-спектроскопии. Обсуждается механизм образования метанофуллерена.

Ключевые слова: С₆₀-фуллерен, ароматические альдегиды, диазоарилальдегиды, циклоприсоединение, катализатор Pd(acac)₂-PPh₃-AlEt₃.

Information about authors:

Fazylov S.D. - Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan;

Nurkenov O.A. - Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan;

Zhurinov M.Zh. - Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan;

Arinova A.E. - Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan;

Tuktarov A.R. - Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Ufa, Russia;

Issayeva A.Zh. - Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan;

Shaihova B.K. - Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan.

МАЗМҰНЫ

<i>Кантуреева Г.О., Defrancesco E., Алибеков Р.С., Уразбаева К.А., Ефимова И.Е.</i> Қазақстанның дәстүрлі азық-түлік өнімдерді сәйкестендіру жаңа тенденциялары	6
<i>Туктин Б.Т., Теңізбаева А.С., Нұрғалиев Н.Н., Шаповалова Л.Б., Яскевич В.И.</i> Модифицирленген Ni(Co)-Mo- Al ₂ O ₃ катализаторларында тура айдалған бензин фракциясын гидроизомерлеу және гидроөңдеу	13
<i>Ахметалимова А.М., Ивасенко С.А., Марченко А.Б., Ишмуратова М.Ю., Полезчак Э., Людвичук А., Посева И.В.</i> Қарағанды өңіріндегі <i>THYMUS EREMITA</i> KLOK. және <i>THYMUS RASITATUS</i> KLOK. өсімдіктерінің химиялық құрамын зерттеу.....	20
<i>Фазылов С.Д., Нұркенов О.А., Журинов М.Ж., Әрінова А.Е., Туктаров А.Р., Исәева А.Ж., Шаихова Б.К.</i> С ₆₀ фуллеренге гидразондардың палладий комплекстерімен катализденетін циклооксидің синтезі	26
<i>Опимах Е.В., Левданский А.Э., Голубев В.Г., Корганбаев Б.Н., Сарсенбекулы Д.</i> Ұсақтау барысындағы меншікті энергия шығындарын төмендетудің келешекті бағыттары	32
<i>Қапсәмет М.Ж., Тәжібаева С.М., Уракаев Ф.Х., Уралбеков Б.М., Бүркімбаев М.М., Бачилова Н.В.</i> Нанокүкіртті алу және тұрақтандыру	41
<i>Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И., Корсукова И.Я., Жучков В.И.</i> Күй диаграммасына талдау жасау негізінде марганецті және хромды феррокорытпаларды балқытуға термодинамикалық бағалау.....	47
<i>Құлекеев Ж.Ә., Нұртаева Г.Қ., Мұстафин Е.С., Айнабаев А.А., Мұстафин Т.Е., Борсынбаев А.С., Жарикесов Ф.А.</i> Теңізге төгілген мұнайды жоюда хердерлерді пайдаланудың мүмкіндіктері	58
<i>Туктин Б.Т., Нурғалиев Н.Н., Тенизбаева А.С., Шаповалова Л.Б., Комашко Л.В.</i> Бензиннің әртүрлі фракцияларын модифицирленген алюмокобальтмолибден катализаторларында гидрожақсарту	67
<i>Қалдыбекова А.Ж., Амангазиева А.Т., Халменова З.Б., Үмбетова А.К.</i> <i>Harporhyllum</i> A. Juss шөбінен биологиялық белсенді заттардың кешенді бөліну технологиясын дамыту	74
<i>Опимах Е.В., Левданский А.Э., Волненко А.А., Жумадуллаев Д.К.</i> Флотациялық процесстерді жүргізу әдістері	82
<i>Чиркун Д. И., Левданский А. Э., Волненко А.А., Сарсенбекулы Д.</i> Соккылы-ортдан тепкіш диірмендердегі бөлшектердің динамикасын зерттеу	92
<i>Баймұқашева Г.К., Қалауова А.С., Құспанова Б.К., Насиров Р.Н.</i> Үшфенилфосфиннің анион-радикалы.....	102
<i>Баешова А.К., Молайган С., Баешов А.Б.</i> Суутектік энергетиканың қазіргі замандағы жағдайы және суутекті алу әдістері	107
<i>Закарина Н.А., Дәлелханұлы О., Жумадуллаев Д.А., Акурпекова А.К., Джумабаева Л.С.</i> Al, AlZr және Ti-мен пилларирленген Na- және Ca-формалы монтмориллонитке енгізілген Pt- және Pd-катализаторларындағы тікелей айдалған бензиннің жеңіл фракциясының изомеризациясы.....	117
<i>Нәсіров Р.Н.</i> ЭПР спектроскопия көмегімен каспий маңындағы мұнайлардағы ванадийді анықтау.....	125
<i>Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Xanthopoulou G., Жексенбаева З.Т., Кауменова Г.Н., Еркибаева М.К., Жумабек М., Касымхан К.</i> Метанның олефиндерге дейін каталитикалық конверсиясы.....	132
<i>Калимукашева А.Д., Калиманова Д.Ж., Иманкулова З.А.</i> Формативті бағалау-химия сабақтарында оқыту процесінің ажырамас бөлігі.....	139
<i>Масенова А.Т., Калыкбердиев М.К., Сасс А.С., Кензин Н.Р., Канатбаев Е.Т., Цыганков В.П.</i> Бензин фракцияларындағы хош иісті көмірсутектерді жоғары қысымда отырғызылғын катализаторларды қолдану арқылы суутектендіру.....	146

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Кантуреева Г.О., Defrancesco E., Алибеков Р.С., Уразбаева К.А., Ефимова И.Е.</i> Новые тенденции в идентификации традиционной пищевой продукции Казахстана	6
<i>Туктин Б.Т., Тенизбаева А.С., Нурғалиев Н.Н., Шаповалова Л.Б., Яскевич В.И.</i> Исследование гидроочистки и гидроизомеризации прямогонной бензиновой фракции на модифицированных Ni(Co)-Mo- Al ₂ O ₃ - катализаторах	13
<i>Ахметалимова А.М., Ивасенко С.А., Марченко А.Б., Ишмуратова М.Ю., Полезчак Э., Людвичук А., Лосева И.В.</i> Исследование химического состава <i>THYMUS EREMITA KLOK.</i> и <i>THYMUS RASITATUS KLOK.</i> Карагандинского региона	20
<i>Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Журинов М.Ж., Аринова А.Е., Туктаров А.Р., Исаева А.Ж., Шахова Б.К.</i> Катализируемое комплексами палладияциклоприсоединение гидразонов к фуллерену C ₆₀	26
<i>Опимах Е.В., Левданский А.Э., Голубев В.Г., Корганбаев Б.Н., Сарсенбекулы Д.</i> Перспективные направления снижения удельных энергозатрат при измельчении	32
<i>Кансамет М.Ж., Тажибаева С.М., Уракаев Ф.Х., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.М., Бачилова Н.В.</i> Получение и стабилизация наносеры	41
<i>Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И., Корсукова И.Я., Жучков В.И.</i> Термодинамическая оценка выплавки марганцевых и хромистых ферросплавов на основе анализа их диаграмм состояния	47
<i>Кулекеев Ж.А., Нуртаева Г.К., Мустафин Е.С., Айнабаев А.А., Мустафин Т.Е., Борсынбаев А.С., Жарикесов Г.А.</i> Возможности использования хердеров при ликвидации разливов нефти на море	58
<i>Туктин Б.Т., Нурғалиев Н.Н., Тенизбаева А.С., Шаповалова Л.Б., Комашко Л.В.</i> Гидрооблагораживание различных бензиновых фракций на модифицированных алюмокобальтмолибденовых катализаторах	67
<i>Калдыбекова А.Ж., Амангазиева А.Т., Халменова З.Б., Умбетова А.К.</i> Разработка технологии комплексного выделения биологических активных веществ из растений рода <i>Naplophyllum</i> A. Juss	74
<i>Опимах Е.В., Левданский А.Э., Волненко А.А., Жумадуллаев Д.К.</i> Методы проведения флотационных процессов	82
<i>Чиркун Д. И., Левданский А. Э., Волненко А.А., Сарсенбекулы Д.</i> Исследование динамики частиц в ударно-центробежных мельницах	92
<i>Баймукашева Г.К., Калауова А.С., Куспанова Б.К., Насиров Р.Н.</i> Анион-радикал трифенил-фосфина	102
<i>Баешова А.К., Молайган С., Баешов А.Б.</i> Современное состояние водородной энергетики и способы получения водорода	107
<i>Закарина Н.А., Дәлелханұлы О., Жумадуллаев Д.А., Акурпекова А.К., Джумабаева Л.С.</i> Изомеризация легкой фракции прямогонного бензина на Pt- и Pd-катализаторах, нанесенных на пилларированный Al, AlZr и Ti монтмориллонит в Na- и Ca-формах	117
<i>Насиров Р.Н.</i> Определение ванадия в нефтях прикаспийского региона методом ЭПР-спектроскопии	125
<i>Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Xanthoroulou G., Жексенбаева З.Т., Кауменова Г.Н., Еркибаева М.К., Жумабек М., Касымхан К.</i> Каталитическая конверсия метана в олефины	132
<i>Калимукашева А.Д., Калиманова Д.Ж., Иманкулова З.А.</i> Формативное оценивание - неотъемлемая часть процесса обучения на уроках химии	139
<i>Масенова А.Т., Калыкбердиев М.К., Сасс А.С., Кензин Н.Р., Канатбаев Е.Т., Цыганков В.П.</i> Гидрирование ароматических углеводородов в бензиновых фракциях на нанесенных катализаторах под давлением	146

CONTENTS

<i>Kantureeva G.O., Defrancesco E., Alibekov R.S., Urazbayeva K.A., Efimova I.E.</i> New trends in the identification of the traditional food products of Kazakhstan	6
<i>Tuktin B.T., Tenizbaeva A.S., Nurgaliyev N.N., Shapovalova L.B., Yaskevich V.I.</i> Study of hydro purification and hydroisomerization straight-run gasoline fraction over modified Ni(Co)-Mo- Al ₂ O ₃ - catalysts	13
<i>Akhmetlimova A.M., Ivashenko S.A., Marchenko A.B., Ishmuratova M.Yu., Poleszak E., Ludwiczuk A., Loseva I.V.</i> The study of the chemical composition of <i>THYMUS EREMITA</i> KLOK. and <i>THYMUS RASITATUS</i> KLOK. from the Karaganda region	20
<i>Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Zhurinov M.Zh., Arinova A.E., Tuktarov A.R., Issayeva A.Zh., Shaihova B.K.</i> Catalyzed by palladium complexes the cycloaddition of hydrazones to fullerene C ₆₀ (in English).....	26
<i>Apimakh Ye.V., Leudanski A.E., Golubev V.G., Korganbayev B.N., Sarsenbekuly D.</i> Promising directions of reducing specific energy costs in grinding (in English).....	32
<i>Kapsamet M.Zh., Tazhibayeva S.M., Urakaev F.Kh., Uralbekov B.M., Burkitbayev M.M., Bachilova N.V.</i> Obtaining and stabilization of nanosulfur	41
<i>Baisanov S.O., Tolokonnikova V.V., Narikbayeva G.I., Korsukova I.Ya., Zhuchkov V.I.</i> Thermodynamic assessment of smelting of manganese and chromium ferroalloys based on the analysis of their state diagrams	47
<i>Kulekeyev Zh.A., Nurtayeva G.K., Mustafin E.S., Ainabayev A.A., Mustafin T.E., Borsynbayev A.S., Zharikessov G.A.</i> Using herders for oil spill response in the sea	58
<i>Tuktin B.T., Nurgaliyev N.N., Tenizbaeva A.S., Shapovalova L.B., Komashko L.V.</i> Hydrotreating of various petrol fractions over modified alumocobaltmolybdenic catalysts	67
<i>Kaldybekova A.Zh., Amangazyeva A.T., Halmenova Z.B., Umbetova A.K.</i> Development of technology for the complex isolation of biological active substances from plants of the genus <i>Haplophyllum</i> A. Juss	74
<i>Apimakh Ye.V., Leudanski A.E., Volnenko A.A., Zhumadullaev D.K.</i> Methods of carrying out flotation processes	82
<i>Chyrkun D.I., Levdanskiy A.E., Volnenko A.A., Sarsenbekuly D.</i> Study of the particle dynamics in impact-centrifugal mills (in English).....	92
<i>Baymukasheva G.K., Kalauova A.S., Kuspanova B., Nasirov R.N.</i> Triphenylphosphine anion radical.....	102
<i>Bayeshova A.K., Molaigan S., Bayeshov A.B.</i> Hydrogen energetics current state and hydrogen production methods.....	107
<i>Zakarina N.A., Dolekhanuly O., Jumadullaev D.A., Akurpekova A.K., Djumabaeva L.S.</i> Isomerization of light fraction of straight-run gasoline on Pt- and Pd-catalysts supported on pillared by Al, AlZr and Ti montmorillonite in Na- and Ca-forms.....	117
<i>Nasirov R.N.</i> Determination of vanadium in the precaspian region's oil by the EPR-spectroscopy method.....	125
<i>Baizhumanova T.S., Tungatarova S.A., Xanthopoulou G., Zheksenbaeva Z.T., Kaumenova G.N., Erkibaeva M.K., Zhumabek M., Kassymkan K.</i> Catalytic conversion of methane into olefins.....	132
<i>Kalimukasheva A.D., Kalimanova D.Z., Imankulova Z.A.</i> Formative evaluation is an uninterrupted part of the training process on lessons of chemistry.....	139
<i>Massenova A.T., Kalykberdiyev M.K., Sass A.S., Kenzin N.R., Kanatbayev E.T., Tsygankov V.P.</i> Hydrogenation of aromatic hydrocarbons in gasoline fractions over supported catalysts under pressure.....	146

**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). 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 сайте:

[www:nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

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

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев, Аленов Д.С.*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 11.10.2018.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
9,8 п.л. Тираж 300. Заказ 5.