

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

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

6 (420)

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2016 ж.
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2016 г.
NOVEMBER – DECEMBER 2016**

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

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

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)
Итқулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., корр.-мүшесі (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, 2016

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

Главный редактор
д.х.н., проф., академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

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., чл.-корр. (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., чл.-корр. (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, 2016

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

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

Editorial board:

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., corr. member (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., corr. member (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., corr. member (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., corr. member (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., corr. member (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, 2016

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

Volume 6, Number 420 (2016), 52 – 58

UDC 530.145; 542.971.3

B.H. Khusain, I.A. Shlygina, A.R. Brodsky, M.Z. Zhurinov

ISC «Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolsky», Almaty, Republic of Kazakhstan
e-mail: b.khusain@ifce.kz, i.shlygina@ioce.kz, albrod@list.ru

**QUANTUM CHEMICAL MODELING OF REAGENTS AND PRODUCTS
IN THE PROCESS OF SILOXANE AIRGEL FORMATION.
I. HYDROLYSIS OF TETRAETHOXYSILANE**

Summary Quantum chemical calculations of reagents and products participating in different stages of tetraethoxysilane (TEOS) hydrolysis were performed using the Hartree-Fork method (HF) and the Density Functional Theory (DFT/B3LYP) with basis 6-31g(d',p'). The geometry and full energy of the molecules was optimized and enthalpy of the stages was calculated. In the framework of the methods endothermic nature of all stages of TEOS hydrolysis was revealed. Similar calculations were made for tetramethoxysilane. It was found that all stages of methoxyhydroxysilane hydrolysis are exothermic. The enthalpy is about 1 kcal/mole. Calculations with the DFT/B3LYP method also gave exothermic effect for the stages of hydrolysis. So, the calorific effect of alkoxy silane hydrolysis depends on alkyl substituent.

Keywords: Quantum chemical calculations, molecular modeling, silicate airgel.

УДК 530.145; 542.971.3

Б.Х. Хусаин, И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, М.Ж. Журинов

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы; Республика Казахстан

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ
СИЛОКСАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ.
I. ГИДРОЛИЗ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА**

Аннотация. Методами Хартри-Фока (HF) и функционала матрицы плотности (DFT с функционалом B3LYP) с использованием базиса 6-31g(d',p') проведены квантово-химические расчеты реагентов и продуктов, участвующих в разных стадиях реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС). В расчетах получены оптимизированная геометрия и полные энергии этих молекул, проведена оценка энтальпий реакций для разных стадий. В рамках использованных приближений установлен эндотермический характер реакции на всех стадиях гидролиза ТЭОС. В целях установления влияния размеров алкильного заместителя проведены аналогичные серии расчетов для тетраметоксисилана. Установлено, что все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие смещено в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза. Таким образом, тепловой эффект в реакции гидролиза алкоксисиланов зависит от алкильного заместителя.

Ключевые слова: Квантово-химические расчеты, молекулярное моделирование, силикатный аэрогель.

Введение. Кремнеземы – самое распространенное вещество на Земле. В основе их строения лежит «кислородный тетраэдр», 4 атома кислорода, соединенных с атомом кремния. Кремний в

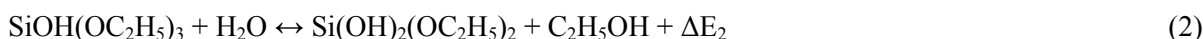
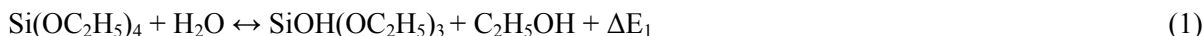
этих соединениях четырехвалентен. При этом существует огромное количество различных веществ: кварц, силикатные стекла, клеи и т.д., отличающихся «упаковкой» тетраэдров [1, 2]. В последнее время большое распространение получили искусственно изготавливаемые дисперсные аморфные силикаты с наноразмерными частицами – аэросилы, силикагели и аэрогели [3].

Они имеют различную структуру в объеме и на поверхности частиц, различный способ соединения тетраэдров и замыкания оборванных связей поверхности гидроксильными группами. Различия определяются технологией изготовления дисперсных силикатов. Это явление получило название «технологического полиморфизма». Установлено, что основу структуры силикатных аэрогелей составляют цепи или ленты, построенные из остатков ортокремниевой кислоты [4 - 6]. Строение цепей напоминает углеродные полимеры с той разницей, что в углеродных цепях атомы углерода соединены между собой, а в силоксановых – атомы кремния соединены через атомы кислорода, при этом каждый из них присоединяет еще по две гидроксильные группы («кислородный тетраэдр» присутствует и здесь). Цепи могут быть сшиты в результате конденсации с выделением воды, в этих случаях образуются ленточные структуры (ленты). Их экспериментальное обнаружение связано с тем, что в лентах, в отличие от цепей, нет диольных гидроксильных групп [7].

В то же время силикатные аэрогели значительно отличаются по своим свойствам, в первую очередь по объему пор и площади поверхности. В формировании структуры аэрогеля, по-видимому, может оказаться существенным каждый этап его генезиса – образование ортокремниевой кислоты в последовательных стадиях реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС), структура коллоидного раствора (золя) с полимерными силикатами (с цепочками поликремневых кислот различной длины); срастание частиц золя и образование каркаса геля нанодисперсного кремнезема. На первом этапе построения модели структуры геля важно иметь представление о структуре и энергетических характеристиках участников реакций гидролиза. Гидролиз молекулы ТЭОС протекает в 4 стадии в соответствии с замещением 4-х этокси групп на гидроксильные. Расчеты реагентов и продуктов в этих реакциях позволяют определить характер изменения энтальпии на разных стадиях, оценить смещение равновесия в этих обратимых процессах, учесть влияние молекул растворителя. Такие расчеты необходимо должны предшествовать построению моделей ультрамикронного и микронного масштаба. Цель данной работы – проведение квантово-химических расчетов для молекул реагентов и продуктов на разных стадиях реакции гидролиза.

Методы исследования. Квантово-химические расчеты проводились с помощью лицензионного программного пакета Gaussian-09 [8] методом Хартри – Фока (HF) и методом функционала матрицы плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [9-10] с базисным набором 6-31G(D',P'). Для всех молекул была проведена полная оптимизация геометрии. Близкие по уровню расчеты приведены в [11-12].

Результаты исследования. Последовательные стадии гидролиза тетраэтоксисилана описываются уравнениями реакций:



Разность полных энергий ΔE исходных веществ и продуктов характеризует равновесие в обратимой химической реакции. Смещению равновесия в сторону образования продуктов соответствует знак «-» в значении ΔE . Для реакции (1) ΔE определяется выражением (5):

$$\Delta E = E_{\text{TOT}}\text{SiOH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + E_{\text{TOT}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - E_{\text{TOT}}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4) - E_{\text{TOT}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

Для реакций 2 - 4 выражения для ΔE аналогичны. Значения полных энергий реагентов и продуктов реакции, полученные неэмпирическим методом Хартри-Фока представлены в таблице 1. Ниже приведены величины ΔE_n , рассчитанные из соответствующих значений полных энергий:

$$\Delta E_1 = 0,001456 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0396 \text{ eV} \rightarrow 0,91 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_2 = 0,0007093 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0193 \text{ eV} \rightarrow 0,44 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$

$$\Delta E_3 = 0,0012947 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0352 \text{ eV} \rightarrow 0,81 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_4 = 0,0013396 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0364 \text{ eV} \rightarrow 0,84 \text{ kcal/mol}$$

В таблице 1 приводятся также заряды на атомах кремния и кислорода, суммарные заряды на атомах этильной группы Q_n в долях заряда электрона (e), значения энергий верхней занятой (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО) орбиталей (в атомных единицах и электрон-вольтах), и значения дипольных моментов Dip (в единицах $e \cdot \text{Å}$). Некоторые геометрические параметры гидроксизамещенных тетраэтоксисилана приведены на рисунке 1.

Таблица 1 – Квантово-химический расчет HF/6-31G(D',P') продуктов гидролиза тетраэтоксисиланов.

Свойство	Молекулы				
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	SiOH(OC ₂ H ₅) ₃	Si(OH) ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	Si(OH) ₃ OC ₂ H ₅	Si(OH) ₄
E _{ТОТ} , а.у.	-903,160883	-825,098350	-747,036563	-668,974191	-590,911774
Q(Si), e	1,537	1,500	1,454	1,419	1,390
Q(O1), e	-0,688	-0,658	-0,655	-0,650	-0,649
Q(O2), e	-0,688	-0,684	-0,653	-0,647	-0,649
Q(O3), e	-0,688	-0,687	-0,683	-0,654	-0,649
Q(O4), e	-0,688	-0,690	-0,686	-0,686	-0,649
Q(H1), e	-	0,295	0,296	0,299	0,302
Q(H2), e	-	-	0,297	0,300	0,302
Q(H3), e	-	-	-	0,299	0,302
Q(H4), e	-	-	-	-	0,302
Q ₁ (C ₂ H ₅), e	0,304	-	-	-	-
Q ₂ (C ₂ H ₅), e	0,304	0,321	-	-	-
Q ₃ (C ₂ H ₅), e	0,304	0,308	0,314	-	-
Q ₄ (C ₂ H ₅), e	0,304	0,309	0,316	0,319	-
E(НОМО), а.у. eV	-0,43341 -11,79	-0,43582 -11,86	-0,44134 -12,01	-0,44670 -12,15	-0,49571 -13,49
E(ЛУМО), а.у. eV	0,21206 5,77	0,20203 5,50	0,19267 5,24	0,18475 5,03	0,17681 4,81
Dip, e·Å	0,0000	0,4431	0,4218	0,5263	0,0029

Примечание: E_{ТОТ} (H₂O) = -76,0244596 а.у.; E_{ТОТ} (C₂H₅OH) = -154,0855371 а.у.

Как следует из таблицы 1, заряд на атоме кремния положителен, и при замене этокси-радикала на гидроксильную группу изменяется в пределах от +1,537 (тетраэтоксисилан) до +1,390 (тетрагидроксисилан). Заряды на атомах кислорода в эфирных группах этоксигидроксисиланов имеют значения от -0,69 до -0,68 (e), в гидроксигруппах - -0,66-0,65 (e). Суммарный заряд этильной группы в этоксигидроксисиланах меняется незначительно от +0,30 до +0,32, заряд на атомах водорода в гидроксильной группе - от +0,29 до +0,30 (e).

В гидроксизамещенных тетраэтоксисиланах энергия ВЗМО, которую по теореме Купмэнса можно сопоставить потенциалу ионизации (ПИ), взятому с обратным знаком, изменяется в зависимости от степени гидролиза от -11,8 до -13,5 эВ (т.е. по данным расчета ПИ тетрагидроксисилана на 1,7 эВ больше, чем ПИ тетраэтоксисилана). Сродство к электрону (энергия НСМО с обратным знаком) в гидроксизамещенных тетраэтоксисиланах в том же ряду увеличивается (от -5,8 до -4,8 эВ). Дипольный момент для тетраэтоксисилана и тетрагидроксисилана практически равен нулю, для гидроксизамещенных содержащих 1, 2, и 3 группы ОН изменяется

как 0,44; 0,42 и 0,53 $e^{\circ}\text{Å}$. Следовательно, молекула тетраэтоксисилана несколько более полярна, имеет немного меньший ПИ и чуть большее сродство к электрону, чем молекула тетрагидроксисилана.

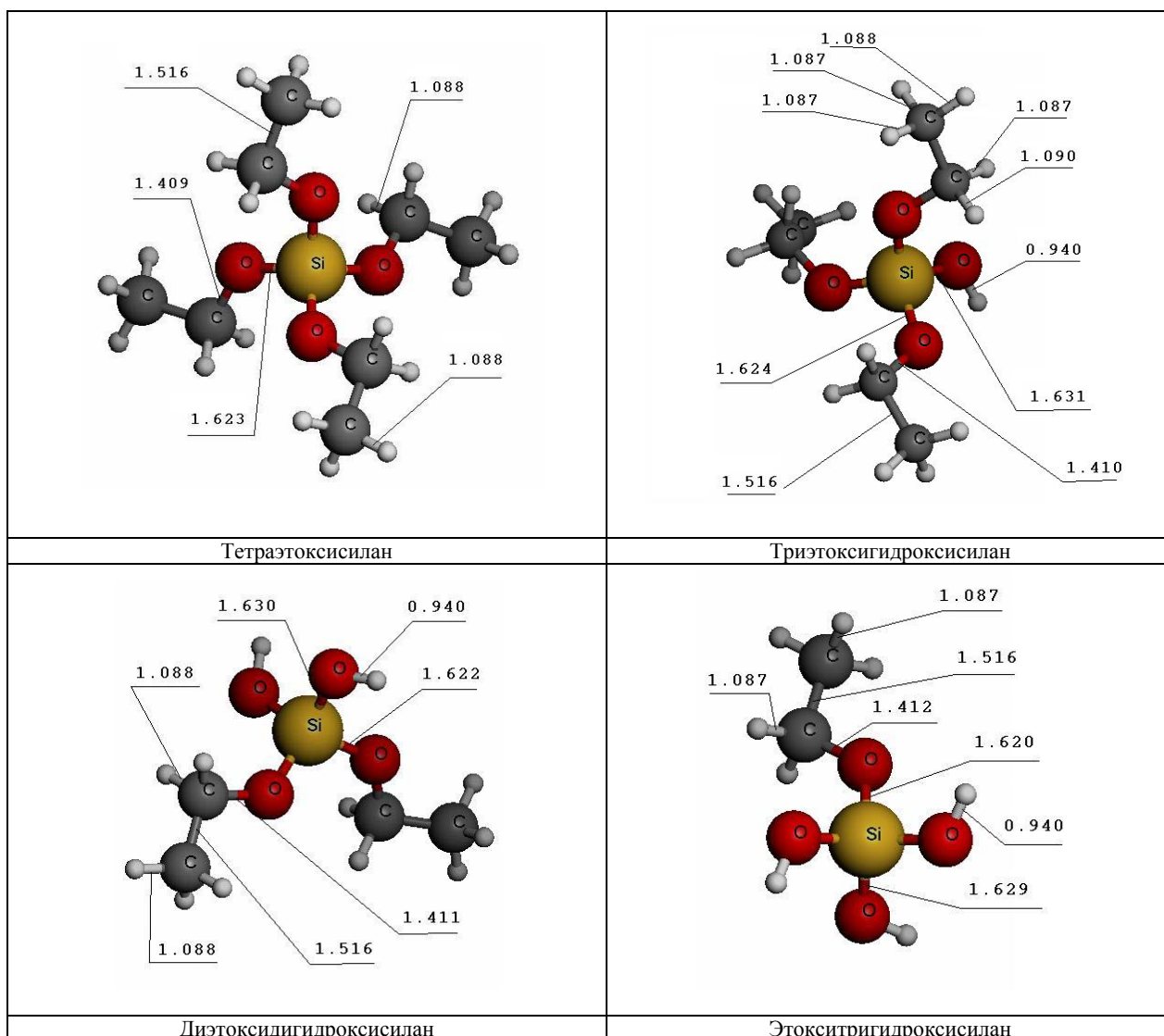


Рисунок 1 - Некоторые геометрические параметры в оптимизированных структурах гидроксизамещенных тетраэтоксисилана, расчет HF/6-31G(d',p')

Из выражений (6) следует, что каждая стадия реакции гидролиза эндотермична. При этом значения ΔE изменяются не систематически при увеличении степени гидролиза.

Таблица 2 - Расчет исходных веществ и продуктов реакции гидролиза тетраэтоксисилана методом DFT с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP, с базисом 6-31G(D',P').

Свойство	Молекулы				
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{SiOH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{Si}(\text{OH})_3\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{Si}(\text{OH})_4$
$E_{\text{ТОТ}}$, а.у.	-907,4787077	-828,8568717	-750,2347411	-671,6127787	-592,9906333
$Q(\text{Si})$, e	1,059660	1,027715	1,001318	0,980390	0,963358
Dip, $e^{\circ}\text{Å}$	0,0000	0,4897	0,6945	0,4582	0,0023

Примечание: $E_{\text{ТОТ}}(\text{H}_2\text{O}) = -76,4204729$ а.у.; $E_{\text{ТОТ}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -155,0419928$ а.у.

В целях контроля влияния метода расчета на энергии молекул реагентов и продуктов в различных стадиях гидролиза ТЭОС проведены расчеты молекул методом DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP (табл. 2).

Расчет значений ΔE_n ($n = 1 - 4$) проведен в соответствии с (5). Использованные значения E_{TOT} приведены в таблице 11.

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= 0,0003161 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0086 \text{ eV} \rightarrow 0,20 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_2 &= 0,0006107 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0166 \text{ eV} \rightarrow 0,38 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_3 &= 0,0004425 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0120 \text{ eV} \rightarrow 0,28 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_4 &= 0,0006255 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0170 \text{ eV} \rightarrow 0,39 \text{ kcal/mol} \end{aligned} \quad (7)$$

Для учета роли алкильного заместителя были проведены расчеты молекул тетраметоксисилана.

Разность полных энергий ΔE исходных веществ и продуктов определяется выражением (8), аналогичным (5): Она характеризует равновесие в химической реакции. Смещению равновесия в сторону образования продуктов соответствует знак «-» в значении ΔE .

$$\Delta E = E_{TOT}(\text{SiOH}(\text{OCH}_3)_3) + E_{TOT}(\text{CH}_3\text{OH}) - E_{TOT}(\text{Si}(\text{OCH}_3)_4) - E_{TOT}(\text{H}_2\text{O}) \quad (8)$$

Ниже представлены значения энтальпий реакций для разных стадий гидролиза метоксисиланов, аналогичные (6) для этоксисиланов.

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= -0.0017541 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0477 \text{ eV} \rightarrow -1.10 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_2 &= -0.0016981 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0462 \text{ eV} \rightarrow -1.06 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_3 &= -0.0015392 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0419 \text{ eV} \rightarrow -0.96 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_4 &= -0.0014970 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0407 \text{ eV} \rightarrow -0.94 \text{ kcal/mol} \end{aligned} \quad (9)$$

Из выражений (9) следует, что все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза.

При этом этокси- и метоксисиланы обладают близкими параметрами электронной структуры. Степень окисления атома кремния в метокси- и этоксисиланах практически одинакова. Заряды на атомах кислорода в эфирных группах метоксисиланов составляют -0.67 долей заряда электрона (e), в гидроксигруппах -0.65 (e), т.е. имеют несколько меньший отрицательный заряд, чем соответствующие атомы в тетраэтилсиланах. Суммарный заряд метильной группы в метоксисиланах от +0.29 до +0.30, заряд на атомах водорода в гидроксильных группах гидроксизамещенных тетраметилсиланов имеет величину порядка +0.30 e. Потенциалы ионизации, сродство к электрону, дипольные моменты гидроксипроизводных метокси- и этоксисиланов отличаются незначительно, этоксисиланы более полярны.

Обсуждение результатов. При расчете методом B3LYP/6-31G(d',p') изменения зарядов на атоме кремния и величины дипольных моментов качественно согласуются с соответствующими значениями в расчетах по методу HF. Значения ΔE так же положительны, при увеличении степени гидролиза, и так же изменяются не систематически, величины ΔE_n составляют менее 0,4 ккал/моль, т.е. вдвое меньше соответствующих величин в (6). Немонотонный характер изменения ΔE может быть связан с изменением диэдральных углов C-C-O-Si, C-O-Si-O при внутреннем вращении вокруг связей C-O и O-Si в молекулах с разной степенью замещения органического радикала гидроксильной группой.

В отличие от результатов, полученных для этоксисиланов, все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза.

Полученные результаты, в соответствии с которыми рассчитанные тепловые эффекты реакций гидролиза этоксисиланов имеют эндотермический характер, являются неожиданными и требуют дополнительных исследований. Наблюдаемое в эксперименте смещение равновесия в сторону образования продуктов реакции может быть связано с влиянием растворителя, а также с тем, что в процессе конденсации продукты удаляются из реакционной среды. Для расчетов использовались

методы высокого уровня, при этом была получена оптимальная геометрия молекул, которая позволит в дальнейшем повысить точность расчетов.

Выводы. Проведены расчеты молекул реагентов и продуктов различных стадий реакции гидролиза ТЭОС с полной оптимизацией геометрии для всех структур неэмпирическим методом Хартри-Фока (HF) и методом функционала плотности DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, при использовании набора базисных функций 6-31g(D',P'). Установлено, что тепловые эффекты реакций имеют эндотермический характер. Тепловой эффект имеет значения в интервале 0.5 - 1.0 ккал/моль и не имеет строгой зависимости от числа замещенных алкоксигрупп.

При этом все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза. Следовательно, в рамках проведенных расчетов, тепловой эффект в реакции гидролиза алкоксисиланов зависит от алкильного заместителя.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена при поддержке ГУ «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» в рамках гранта 1931/ГФ4 по договору № 315 от 12.05.2016

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Айлер Р. Химия кремнезема: Пер.с англ. - М.: Мир, 1982. Ч.1. - 416 с., Ч.2. - 712 с.
- [2] Либау Ф. – Структурная химия силикатов М.: Мир, 1988. 356 с.
- [3] Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. - 208 с
- [4] Шека Е.Ф., Маркичев И.В., Натканец И., Хаврюченко В.Д.. "Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнезёмов: неупругое рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах и компьютерное моделирование. Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1996. том 27. вып.2. с.493-560
- [5] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. Computational modeling of amorphous silica. 1. Modeling the starting structures. A general conception. // Journal of Structural Chemistry. 1994, vol. 35, № 2, С. 215–223
- [6] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., Computational modeling of amorphous silica. 4. Modeling the initial structures. Aerogel. // Journal of Structural Chemistry. 1994.vol. 35, № 3, pp 305–308.
- [7] Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. – Журнал структурной химии, 1994, т.35, №2, с.74-77
- [8] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [9] Dunning T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* – 1989. – 90. – P.1007-1023.
- [10] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // *J. Chem. Phys.* – 1997. – 107. – P.8554-8560.
- [11] Fernandez L. et al., Tetraethylorthosilicate as molecular precursor to the formation of amorphous silica networks. A DFT-SCRF study of the base catalyzed hydrolysis. // *Journal of Molecular Modeling*, 2012, vol. 18, № 7. - pp 3301–3310
- [12] I. Cheng X., Zhao Y., Theoretical study on the oligomerization mechanisms of bihydroxysilicone. // 2016 *Journal of Molecular Modeling*, vol. 22, № 9. – 211 – 220

REFERENCES

- [1] Ailer R. Chemistry of Silica. - М.: Mir, 1982. V.1. - 416 p., V.2. - 712 p. (In Russ.)
- [2] Libau F. Structural Chemistry of Silica. 1988. М.: Mir, 356 p. (In Russ.)
- [3] Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Sol-Gel Technologies. Bases of Sol-Gel technology. 2004. М.: IKTs "Akademkniga", - 208 p. (In Russ.)
- [4] Sheka E.F., Markichev I.V., Natkanets I., Khavryuchenko V.D.. Physics of elementary particles and atomic nuclei. 1996. vol 27. N.2. P.493-560. (In Russ.)
- [5] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. *Journal of Structural Chemistry*. 1994, vol. 35, № 2, P. 215–223. (In Russ.)
- [6] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., *Journal of Structural Chemistry*. 1994, vol. 35, № 3, P. 305–308. (In Russ.)
- [7] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., *Journal of Structural Chemistry*, 1994, vol. 35, №2, P. 74-77. (In Russ.)

- [8] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**. (In Eng)
- [9] Dunning T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**. 90. P.1007-1023 (In Eng)
- [10] Becke D. J. *J. Chem. Phys.* **1997**. 107. P.8554-8560 (In Eng)
- [11] Fernandez L. et al., *Journal of Molecular Modeling*, **2012**, vol. 18, № 7. - pp 3301–3310. (In Eng)
- [12] Cheng X., Zhao Y., *Journal of Molecular Modeling*, 2016, vol. 22, № 9. – 211 – 220. (In Eng)

Б.Х. Хусаин, И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, М.Ж. Журинов

«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және Электрохимия институті» АҚ

СИЛОКСАН АЭРОГЕЛЬДЕРІНІҢ ПАЙДА БОЛУ КЕЗІНДЕГІ РЕАГЕНТТЕРДІҢ ЖӘНЕ ӨНІМДЕРДІҢ КВАНТТЫ-ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУІ.

I. ТЕТРАЭТОКСИЛАН ГИДРОЛИЗИ.

Андатпа. Тетраэтоксилан (ТЭОС) гидролиз реакциясының әр түрлі кезеңіне қатысатын реагенттердің және өнімдердің квантты-химиялық есептеулері Хартри-Фок (HF) және 6-31g(d',p') базисі қолданысы бар тығыздық матрица функционалды (DFT B3LYP функционалымен) әдістерімен жүрізілді. Есептеулерде молекулалардың оптималды геометриясы және толық энергиялары алынды, әр түрлі кезеңдегі реакциялардың энтальпиясы бағаланды. Қолданыста болған жуықтаудың төңірегінде ТЭОС гидролизінің барлық кезеңдеріне реакцияның эндотермиялық сипаттамасы орнатылған. Алкилді орынбасушы өлшемдерінің әсерін орнату мақсатында тетраметоксилан үшін есептеулердің аналогиялық топтамалары жүргізілді. Метоксигидроксидандар гидролиз реакциясының барлық кезеңдері экзотермиялық екендігі орнатылды, ал тепе-теңдік өнімдердің түзілуі жағына жылжыған, энергиялық басымдылық 1 ккал/моль ретті шамасын құрайды. Алмасқан-корреляцияланған функционалы бар тығыздық функционал әдісімен жасалған есептеулер гидролиз реакциясының барлық кезеңдеріне тағы да үлкен экзотермиялық эффекті берді. Осылайша, алкокисиландар гидролизінің реакциясындағы жылулық эффектісі алкилді орынбасушыларға байланысты.

Кілт сөздер: Квантты-химиялық есептеулер, молекулалық модельдеу, силикатты аэрогель.

Сведения об авторах:

Хусаин Болатбек – Кандидат технических наук, заместитель генерального директора АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского» по инновационной деятельности, 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 225 51 86 (раб.), +77011117643, E-mail: b.khusain@ifce.kz;

Шлыгина Ирина Артемовна – канд.хим.наук, ВНС лаборатории физических методов исследования АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 2917919 (раб.), +77773035579, E-mail: iashlygina@mail.ru

Бродский Александр Рафаэлович – канд. хим.наук, ассоциированный профессор, зав. лаб. физических методов исследования АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 2917919 (раб.), +77777066713, E-mail: a.brodskiy@ifce.kz; albrod@list.ru

Журинов Мурат Журинович – Академик НАН РК, доктор химических наук, профессор, генеральный директор АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 291 64 73, E-mail: m.zhurinov@ifce.kz

МАЗМҰНЫ

<i>Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Гуделева Н.Н., Хусурова Г.М., Уразов К.А.</i> Шыныкөміртегі электродында кадмий жұқа қабықтарын электротұндыру кезіндегі нуклеация үрдісін зерттеу.....	5
<i>Аққұлова З.Ғ., Әмірханова А.Қ., Жакина А.К., Молдахметов З.М., Василец Е.П., Құдайберген Г.Қ., Арнт О.В.</i> Көмір шахталарының жанас жыныстары негізіндегі гуминминералды сорбенттерді алу және олардың сорбциялық қасиеттері.....	14
<i>Акурпекова А.К., Закарина Н.А., Акулова Г.В., Далелханұлы О., Жумадуллаев Д.А.</i> Бағаналы цирконий монтмориллонитіне отырғызылған Pt-катализаторында жеңіл жанармай фракцияларын изомерлеу.....	23
<i>Қоңырбаев Ә.Е., Баешов Ә.Б., Гаипов Т.Ә., Мырзабеков Б.Ә., Маханбетов А.Б., Сарсенбаев Н.Б., Абдувалиева У.А., Адайбекова А.А.</i> Фенол, аммоний азоты және сульфидтерден мұнайөңдеу зауыттарынан шыққан ағызынды суларды тазалаудың электрохимиялық әдісі.....	32
<i>Тукибаева А.С., Богуслава Л., Табиш Л., Баешов А.</i> Негіздік амин қышқылдарының метил эфирлерін синтездеуді зерттеу.....	39
<i>Бегімова Г.У., Пірәлиев Қ.Ж., Абжан Е., Байгожаева Д., Ю В.К.</i> Фенилпиперазиндерді аминдіфосфорлаудың онтайлы жағдайын анықтау	45
<i>Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.</i> Силоксан аэрогельдерінің пайда болу кезіндегі реагенттердің және өнімдердің квантты-химиялық модельдеуі. I. Тетраэтоксилан гидролизі.....	52
<i>Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.</i> Силоксан аэрогельдерінің пайда болу кезіндегі реагенттердің және өнімдердің квантты-химиялық модельдеуі. II. Тетраэтоксилан гидролиз реакциясының реагенттерін және өнімдерін протондануы.....	59
<i>Адилбеков Е.Н., Алимжанова М.Б.</i> ҚФМЭ-ГХ-МС әдісін қолдану арқылы су үлгілеріндегі ұшқыш органикалық ластаушылардың скринингінің экспрессті әдістемесі.....	65
<i>Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К.</i> Биполярлы және монополярлы темір электродтарының күкірт қышқылындағы электрохимиялық еру заңдылықтары.....	75
<i>Құдайберген А.А., Бажықова К.Б.</i> «Cichorium l.» өсімдігінің жер үсті бөлігінен амин қышқылдары мен май қышқылдарын анықтау.....	81
<i>Қудекова А.Б., Умбетова А.К., Султанова Н.А., Гемеджиева Н. Г., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.</i> Бұйра Соранқының жерүсті бөлігі мен тамырының липофильді құрамдары.....	87
<i>Кожобеков С.С., Кусаинова Г.К.</i> Жаздық дизелдік отындардың физико-химиялық және төмен температуралық қасиеттері.....	93
<i>Ұзақбай С.Ә., Халменова З.Б., Умбетова А.К., Даумбаева А.А.</i> Алматы өңіріндегі <i>Origanum Vulgare</i> өсімдігінің химиялық құрамын зерттеу.....	99
<i>Серикбай Ф.Т., Алибеков Р.С., Абубакирова А.А., Кудасова Д.Е., Рысбаева Г.С.</i> Пробиотикалық қасиеттері бар зеннің жұмсақ қыртысымен жаңа піскен ірімшіктің өндірістік технологияларын жетілдіру.....	103

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Гуделева Н.Н., Хусурова Г.М., Уразов К.А.</i> Исследование процессов нуклеации при электроосаждении тонких пленок кадмия на стеклоуглеродном электроде.....	5
<i>Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Мулдахметов З.М., Василец Е.П., Кудайберген Г.К., Арнт О.В.</i> Получение и сорбционные свойства гуминоминеральных сорбентов на основе вмещающих пород угольных шахт.....	14
<i>Акурпекова А.К., Закарина Н.А., Акулова Г.В., Далелханулы О., Жумадуллаев Д.А.</i> Pt-катализатор, нанесенный на циркониевый столбчатый монтмориллонит, в изомеризации легкой бензиновой фракций.....	23
<i>Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Гаипов Т.Э., Мырзабеков Б.Э., Маханбетов А.Б., Сарсенбаев Н.Б., Абдувалиева У.А., Адайбекова А.А.</i> Электрохимический метод очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов от фенолов, аммонийного азота и сульфидов.....	32
<i>Тукибаева А.С., Богуслава Л., Табиш Л., Баешов А.</i> Исследование синтеза метиловых эфиров основных аминокислот.....	39
<i>Безимова Г.У., Пралиев К.Д., Абжан Е., Байгожаева Д., Ю В.К.</i> Разработка оптимальных условий аминокислотного фосфорилирования фенилпиперазинов.....	45
<i>Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.</i> Квантово-химическое моделирование реагентов и продуктов в процессе формирования силоксановых аэрогелей. I. Гидролиз тетраэтоксисилана.....	52
<i>Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.</i> Квантово-химическое моделирование реагентов и продуктов в процессе формирования силоксановых аэрогелей. II. Протонирование реагентов и продуктов в реакции гидролиза тетраэтоксисилана.....	59
<i>Адилбеков Е.Н., Алимжанова М.Б.</i> Экспрессная методика скрининга летучих органических загрязнителей в водных образцах с использованием метода ТФМЭ-ГХ-МС.....	65
<i>Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К.</i> Закономерности электрохимического растворения биполярного и монополярных железных электродов в растворе серной кислоты.....	75
<i>Кудайберген А.А., Бажыкова К.Б.</i> Определение аминкислотного и жирнокислотного состава надземной части растений « <i>Cichorium L.</i> ».....	81
<i>Кудекова А.Б., Умбетова А.К., Султанова Н.А., Гемеджиева Н. Г., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.</i> Липофильные компоненты надземной массы и корней <i>Галогетона Скученного</i>	87
<i>Кожабеков С.С., Кусяинова Г.К.</i> Физико-химические и низкотемпературные свойства дизельного топлива марки "Л".....	93
<i>Узакбай С.А., Халменова З.Б., Умбетова А.К., Даумбаева А. А.</i> Исследование химического состава <i>Origanum Vulgare</i> алматинского региона.....	99
<i>Серикбай Ф.Т., Алибеков Р.С., Абубакирова А.А., Кудасова Д.Е., Рысбаева Г.С.</i> Совершенствование технологии производство свежего сыра с мягкой корочкой плесени и с пробиотическими свойствами.....	103

CONTENTS

<i>Dergacheva M.B., Leont'eva K.A., Gudeleva N.N., Khussurova G.M., Urazov K.A.</i> Investigation of nucleation process in the electrodeposition of cadmium thin films on glassy carbon electrode.....	5
<i>Akkulova Z.G., Amirkhanova A.K., Zhakina A.H., Muldakhmetov Z.M., Vassilets E.P., Kudaibergen G.K., Arnt O.V.</i> Production and sorption characteristics of humic mineral sorbents on the basis of coal mines enclosing rocks.....	14
<i>Akurpekova A.K., Zakarina N.A., Akulova G.V., Dalelkhanuly O., Zhumadullaev D.A.</i> The platinum catalyst supported on zirconium pillared montmorillonite in the isomerization of easy petrol fraction.....	23
<i>Konurbayev A.E., Bayeshov A.B., Gaipov T.E., Myrzabekov B.E., Mahanbetov A.B., Sarsenbayev N.B., Abduvaliyeva U.A., Adaybekova A.A.</i> Electrochemical method of wastewater treatment refineries from phenol, ammonia nitrogen and sulfides.....	32
<i>Tukibayeva A.S., Bogusława Ł., Tabisz L., Bayeshov A.</i> Synthesis of methyl esters of basic amino acids.....	39
<i>Begimova G.U., Praliyev K.D., Abzhan E., Baigozhayeva D., Yu V.K.</i> Development of phenylpiperazines aminophosphorilation optimum conditions.....	45
<i>Khusain B.H., Shlygina I.A., Brodsky A.R., Zhurinov M.Z.</i> Quantum chemical modeling of reagents and products in the process of siloxane airtel formation. I. Hydrolysis of tetraethoxysilane.....	52
<i>Khusain B.H., Shlygina I.A., Brodsky A.R., Zhurinov M.Z.</i> Quantum chemical modeling of reagents and products in the process of siloxane airtel formation. II. Protonating of reagents and products in tetraethoxysilane hydrolysis.....	59
<i>Adilbekov Y.N., Alimzhanova M.B.</i> The rapid screening method of volatile organic compounds in water samples by SPME-GC-MS.....	65
<i>Bayeshov A.B., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K.</i> Regularities of electrochemical dissolution of bipolar and monopolar iron electrode in sulfuric acid solution.....	75
<i>Kudaibergen A.A., Bazhykova K.B.</i> Determination of the amino acid and fatty acid composition of the aerial parts of «Cichorium L.».....	81
<i>Kudekova A.B., Umbetova A.K., Sultanova N.A., Gemejiyeva N.G., Buresheva G.Sh., Abilov J.</i> Lipophilic components of the aerial parts and roots of <i>Halogeton Glomeratus</i>	87
<i>Kozhabekov S.S., Kussainova G.K.</i> The physicochemical and low temperature properties of summer diesel fuels.....	93
<i>Uzakbay S. A., Halmenova Z. B., Umbetova A. K., Daumbayeva A. A.</i> The study of chemical composition of <i>Origanum Vulgare</i> from the almaty region.....	99
<i>Serikbai F. T., Alibekov R. S., Abubakirova A.A., Kudasova D.E., Rysbaeva G.S.</i> Improvement of technology of production of fresh cheese with a soft mold crust with probiotic properties.....	103

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.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

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

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

Подписано в печать 28.11.2016.

Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
3,5 п.л. Тираж 300. Заказ 6.