

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](mailto: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), 59 – 64

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; 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.  
II. PROTONATING OF REAGENTS AND PRODUCTS IN  
TETRAETHOXSILANE HYDROLYSIS**

**Summary** Specific interactions of proton with all reagents and products of tetraethoxyorthosilicate hydrolysis were calculated using Gaussian-09 software. The calculations were performed using non-empirical Hartree-Fock method (HF) with 6-31g(d',p') basis and optimization of the geometry of all molecules and complexes. Full energies of the molecules and complexes were used for calculation of enthalpies of all stages of hydrolysis. It was found that all stages of hydrolysis are endothermic even more than in the case of non-protonated molecules. With use of semi-empirical PM6 software it was shown that proton takes part in diethoxydihydroxysilan conversation. Silicon atom is connected with a water molecule when the proton is attached to the oxygen of ether bond. This explains the catalytic properties of the proton in hydrolysis of TEOS.

**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; Казахстан

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ  
И ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛОКСАНОВЫХ  
АЭРОГЕЛЕЙ. II. ПРОТОНИРОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ  
В РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА**

**Аннотация.** Учет специфических межмолекулярных взаимодействий с протоном для реагентов и продуктов реакции гидролиза тетраэтоксиртосиликата (ТЭОС) осуществлен путем проведения квантово-химических расчетов. Для расчетов использовался программный комплекс Gaussian-09, расчеты проводились на уровне неэмпирического метода Хартри-Фока (HF) с базисом 6-31g(d',p') с полной оптимизацией геометрии всех молекул и комплексов. Полученные значения полных энергий использованы для оценки энтальпий реакции гидролиза на разных стадиях. В использованном приближении определен эндотермический характер реакции на всех стадиях, причем эндотермичность реакций возрастает по сравнению с той, которая получена для реакций гидролиза непротонированных молекул. В полуэмпирическом приближении PM6 показано, что протон участвует в гидролизе ТЭОС. Атом кремния соединяется с молекулой воды, если протон присоединяется к атому кислорода эфирной связи. Это определяет каталитические свойства протонов в гидролизе ТЭОС.

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

**Введение.** Для реакций в растворе межмолекулярные взаимодействия реагентов и продуктов с различными растворителями могут не только сдвигать равновесие, но и изменять механизм реак-

ции [1–3]. Комплексы, образованные молекулами реагента и растворителя, могут являться интермедиатами на пути превращения реагента в продукт. При сушке аэрогелей характеристики растворителя также имеют значение. Например, удельная площадь поверхности аэрогелей на основе оксидов кремния, полученных сверхкритической сушкой в простых эфирах, примерно в два раза больше площади поверхности аэрогелей, полученных сушкой в этаноле. Их пористость также выше. Может различаться также и фазовый состав аэрогелей, полученных в разных растворителях [4–10].

Цель данной серии расчетов состоит в оценке влияния протонирования, молекул реагентов и продуктов, на энтальпии реакций гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) и оценка влияния протонирования на механизм протекания реакций.

**Методы исследования.** Квантово-химические расчеты проводились с помощью лицензионного программного пакета Gaussian-09 [11] методом Хартри – Фока (HF) и методом функционала матрицы плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [12-13] с базисным набором 6-31G(D',P'). Для всех молекул была проведена полная оптимизация геометрии.

Влияние растворителя в квантово-химических расчетах учитывают двумя способами [14]:

- как непосредственное взаимодействие молекул растворителя и растворенного вещества (так называемое специфическое взаимодействие); его необходимо учитывать, например, при возможности образования водородных связей или протонирования в растворе (приближение супермолекулы);

- как взаимодействие молекулы растворенного вещества, находящейся в полости некой среды (растворителя) с определенными свойствами, с электрическими полями этой среды (приближение «самосогласованного реакционного поля» - self consistent reaction field (SCRFF)), включающего модели PCM - Polarizable Continuum Model (для построения полости модель перекрывающихся сфер), и IPCM – (isodensity PCM). Это так называемые континуальные модели.

Кремневые кислоты образуют гидрофильные коллоидные растворы, для которых в первую очередь необходимо учитывать взаимодействие с молекулами воды и протонами в явном виде, в приближении супермолекулы.

**Результаты исследования.** Реакция гидролиза ТЭОС осуществляется в в изопропиловом спирте в присутствии воды и органической кислоты, которая обеспечивает избыток протонов (рН ~ 2 - 3). Квантово-химические расчеты проведены для протонированных молекул с разной степенью замещения этокси- групп на гидроксильные. Рассчитывались комплексы, в которых протон (рисунок 1) взаимодействует с атомом кислорода эфирной или гидроксильной группы алкоксигидроксисилана.

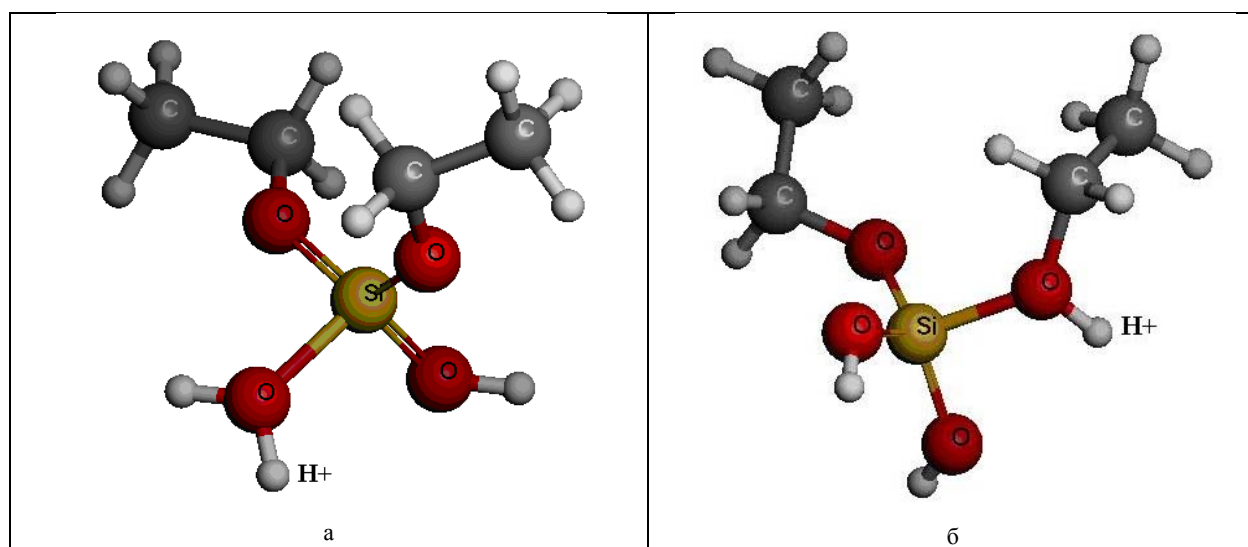
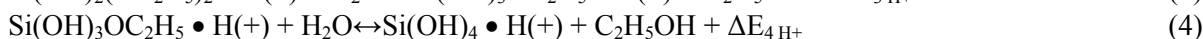
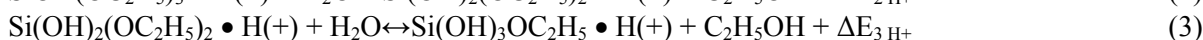
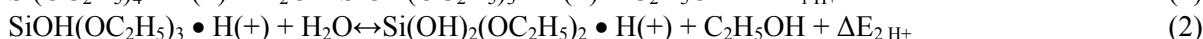
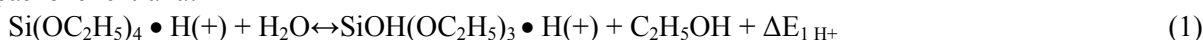


Рисунок 1 – Протонированные формы диэтоксигидроксисилана: а – протонирование атома кислорода гидроксигруппы; б – протонирование атома кислорода этоксигруппы

Уравнения последовательных стадий реакции гидролиза протонированных молекул тетраэтоксисилана:



где энтальпия реакции (1) определена как

$$\Delta E_{1 \text{H}^+} = E_{\text{TOT}} \text{SiOH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \bullet \text{H}(+) + E_{\text{TOT}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - E_{\text{TOT}}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \bullet \text{H}(+)) - E_{\text{TOT}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

Расчет значений остальных значений  $\Delta E_{\text{H}^+}$  проведен аналогично выражению (5), а результаты даны в (6 - 7). Значения полных энергий молекул и их протонированных форм, использованные в (6-7) для расчета энтальпий реакций, приведены в таблице 1.

Протонирование по группе -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:

$$\Delta E_{1 \text{H}^+} = 0,0050746 \text{ a.u.} \rightarrow 0,1381 \text{ eV} \rightarrow 3,18 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$

$$\Delta E_{2 \text{H}^+} = 0,0055679 \text{ a.u.} \rightarrow 0,1515 \text{ eV} \rightarrow 3,50 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$

$$\Delta E_{3 \text{H}^+} = 0,0057846 \text{ a.u.} \rightarrow 0,1574 \text{ eV} \rightarrow 3,63 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$

Протонирование по группе -O-H:

$$\Delta E_{2 \text{H}^+} = 0,0054869 \text{ a.u.} \rightarrow 0,1493 \text{ eV} \rightarrow 3,44 \text{ kcal/mol} \quad (7)$$

$$\Delta E_{3 \text{H}^+} = 0,0067069 \text{ a.u.} \rightarrow 0,1825 \text{ eV} \rightarrow 4,21 \text{ kcal/mol} \quad (7)$$

$$\Delta E_{4 \text{H}^+} = 0,0077568 \text{ a.u.} \rightarrow 0,2111 \text{ eV} \rightarrow 4,87 \text{ kcal/mol} \quad (7)$$

Таблица 1 – Полные энергии молекул реагентов и продуктов и их протонированных форм на разных стадиях реакции гидролиза ТЭОС

Свойство	Молекулы				
	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	SiOH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Si(OH) <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Si(OH) <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Si(OH) <sub>4</sub>
E <sub>TOT</sub> , a.u.	-903,160883	-825,098350	-747,036563	-668,974191	-590,911774
Mol•H <sup>+</sup> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-903,509122	-825,4429697	-747,3763243	-669,3094622	-
ΔE <sub>H<sup>+</sup>1</sub> , a.u.	-0,348239	-0,3446197	-0,3397613	-0,3352712	-
eV	-9,4756	-9,3771	-9,2449	-9,1227	-
Kcal/mol	-218,59	-216,32	-213,27	-210,4	-
Mol•H <sup>+</sup> -O-H	-	-825,4302493	-747,3636849	-669,2959031	-591,227069
ΔE <sub>H<sup>+</sup>2</sub> , a.u.	-	-0,3318993	-0,3271219	-0,3217121	-0,315295
eV	-	-9,0310	-8,9010	-8,7538	-8,5792
Kcal/mol	-	-208,34	-205,34	-201,94	-197,91
E <sub>TOT</sub> (H <sub>2</sub> O) = -76,0244596 a.u.; E <sub>TOT</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) = -154,0855371 a.u.					
ΔE <sub>H<sup>+</sup>1</sub> - энергия протонирования по кислороду группы -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>					
ΔE <sub>H<sup>+</sup>2</sub> - энергия протонирования по кислороду группы -O-H					

Из приведенных данных (6–7) следует, что протонирование по группам -O-H и -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> приводит к существенному увеличению эндотермического эффекта на всех стадиях реакции гидролиза. Энергии протонирования уменьшаются при уменьшении числа этоксильных заместителей в молекуле тетраэтоксисилана.

Таким образом, по данным расчета в выбранном приближении протонирование не приводит к сдвигу равновесия в сторону образования гидролизованых продуктов. При этом органические кислоты используются в процессе как катализаторы. В [15] высказано предположение, что при протонировании метоксисилана молекула воды образует координационную связь с атомом кремния, и такая структура представляет собой интермедиат на соответствующих стадиях гидролиза. Для исследования вероятности такого механизма реакции проведены расчеты методом РМ6 супермолекулы, включающей исходную молекулу тетраэтоксисилана, протонированную по атому кислорода этоксигруппы, и образующую координационную связь с молекулой воды.

На рисунке 2 приведены результаты расчета комплекса ТЭОС с молекулой воды. Ia, IIa, IIIa - исходная геометрия промежуточных комплексов тетраэтилсилана в реакции гидролиза, Ib, IIb, IIIb – результат полной оптимизации геометрии этих комплексов.

В комплексе Ia атом кислорода молекулы воды находится на расстоянии 1,80Å от атома кремния ТЭОС. При полной оптимизации геометрии исходной структуры получен комплекс Ib, в котором соответствующее расстояние между молекулами ТЭОС и воды составляет 3,69Å.

Полная оптимизация геометрии протонированной по эфирной группе молекулы ТЭОС в комплексе с молекулой воды (IIa; заряд комплекса +1, мультиплетность 1) приводит к результату (IIb), в соответствии с которым сохраняется координационная связь между атомом кислорода воды и атомом кремния в ТЭОС, длина которой составила 1,98 Å.

Исходная геометрия комплекса IIIa получена из оптимизированной геометрии комплекса IIb путем отрыва протона от молекулы воды, при этом суммарный заряд комплекса становится равным 0, мультиплетность 1. В результате оптимизации геометрии этого комплекса рвется связь Si-O протонированной эфирной группы, и молекула этилового спирта удаляется от гидроксильной молекулы ТЭОС.

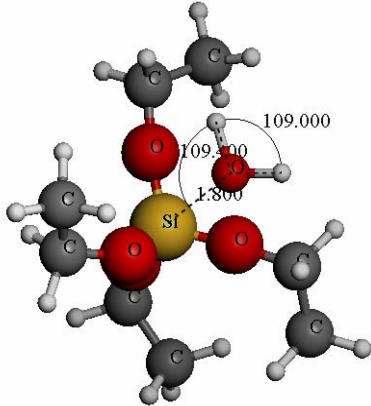
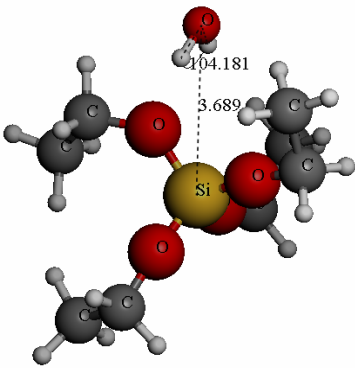
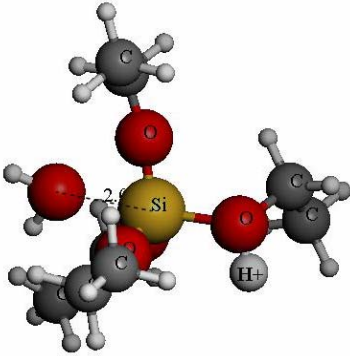
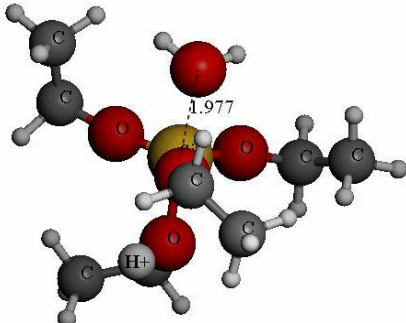
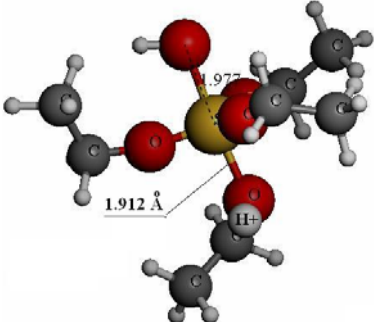
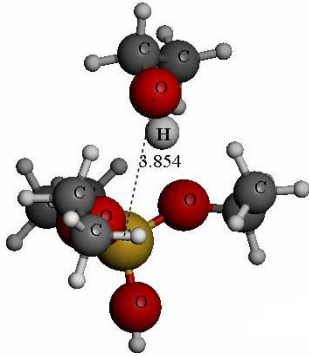
Комплекс	Исходная геометрия	Оптимизированная геометрия
ТЭОС+H <sub>2</sub> O char=0 mult=1	 Ia	 Ib
ТЭОС(H <sup>+</sup> )+ + H <sub>2</sub> O char=+1 mult=1	 IIa	 IIb
ТЭОС(H <sup>+</sup> )+ + OH(-) char=0 mult=1	 IIIa	 IIIb

Рисунок 2 - Исходная и оптимизированная геометрия ряда промежуточных комплексов в реакции гидролиза ТЭОС; расчет п/э методом PM6



**Обсуждение результатов.** Неэмпирическим методом ХФ и методом функционала матрицы плотности в базисе 6-31G(D',P') показано, что в принятом приближении энтальпии реакций гидролиза ТЭОС для протонированных молекул реагента имеют эндотермический характер, то есть протонирование само по себе не приводит к сдвигу равновесия в сторону образования продуктов ни на одной из стадий реакции. Однако, протонирование изменяет геометрию молекулы реагента таким образом, что становится выгодной координационная связь атома кремния с молекулой воды. Такой комплекс может являться промежуточной стадией в присоединении к атому кремния гидроксильной группы. Удаление одного из протонов воды действительно приводит к присоединению гидроксильной группы к атому кремния. При этом происходит безбарьерное отщепление молекулы этилового спирта вместе с первоначально присоединенным протоном.

Следовательно, предположение о необходимости протонирования эфирной группы ТЭОС для образования комплекса с водой и дальнейшего присоединения гидроксильной группы к атому кремния, высказанное в [7], подтверждается в рамках проведенных квантово-химических расчетов.

**Выводы.** Неэмпирическим методом ХФ и методом функционала матрицы плотности в базисе 6-31G(D',P') показано, что в принятом приближении энтальпии реакций гидролиза ТЭОС для протонированных молекул реагента имеют эндотермический характер, то есть в соответствии с принятым приближением протонирование не приводит к сдвигу равновесия в сторону образования продуктов. При этом серия расчетов в рамках полуэмпирического метода РМ6 показала, что протонирование ТЭОС по атому кислорода эфирной группы способствует образованию координационной связи между атомом кремния и молекулой воды. Такой комплекс является интермедиатом в реакции присоединения гидроксильной группы и отщепления этилового спирта от атома кремния. Этим объясняются каталитические свойства протонов в реакции гидролиза ТЭОС.

**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] Энтеллис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. - М.: Химия. 1973. - 416 с.
- [2] Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. - Л.: Химия. 1990. - 240 с.
- [3] Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. - М.: Изд-во МГУ. 2005. - 272 с.
- [4] Лермонтов С. А., Малкова А. Н., Сипягина Н. А., Баранчиков А. Е., Петухов Д. И., Иванов В. К.. Управление гидрофобностью/гидрофильностью аэрогелей на основе SiO<sub>2</sub>. Эластичные аэрогели на основе метилтриметоксисилоксана. Влияние сверхкритической среды на структурно-чувствительные свойства. // Журнал неорганической химии, 2015, том 60. - С.1283-1286.
- [5] Лермонтов С. А., Сипягина Н. А., Малкова А. Н., Баранчиков А. Е., Еров Х. Э., Петухов Д. И., Иванов В. К.. // Журнал неорганической химии, 2015, том 60, №4. - С.549-553
- [6] Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. - М.: Типография Паладин. ООО "Принта". 2008. - 172 с.
- [7] 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
- [8] 1. Cheng X., Zhao Y., Theoretical study on the oligomerization mechanisms of bihydroxysilicone. // 2016 Journal of Molecular Modeling, vol. 22, № 9. – 211 - 220
- [9] 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
- [10] 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.
- [11] Gaussian 09, Revision C.01. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [12] 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.

- [13] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // *J. Chem. Phys.* – 1997. – 107. – P.8554-8560.
- [14] Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. - 104 с.
- [15] Aelion R., Loebel A., Eirich F.. Hydrolysis of Ethyl Silicate // *J.Am.Chem.Soc.* – 1950. – V.72. – P. 5705-5712.

#### REFERENCES

- [1] Entelis S.G., Tiger H.P. Reaction Kinetics in the Liquid Phase. M.: Himija, 1973. 416 p. (In Russ.)
- [2] Fialkov U.Ja. The Solvent as a Control Chemical Tool. L.: Himija, 1990. 240 p. (In Russ.)
- [3] Aslanov L.A., Zakharov M.A., Abramychcheva N.L. Ionic Liquids in a Series of Solvents. M.: Izd.-vo MGU. 2005. 272 p. (In Russ.)
- [4] Lermontov S. A., Malkova A.N., Sipjagina N.A., Baranchikov A.E., Petuhov D.I., Ivanov V.K. Jurnal Norganicheskoi Himii, 2015, 60, 1283-1286 (In Russ.)
- [5] Lermontov S. A., Sipjagina N.A., Malkova A.N., Baranchikov A.E., Erova Kh.E., Petuhov D.I., Ivanov V.K. Jurnal Neorganicheskoi Himii, 2015, 60, 549-553 (In Russ.)
- [6] Chukin G.D. Surface Chemistry and Dispersed Silica Structure. M.: Tipografija Paladin. OOO "Printa". 2008. 172 p. (In Russ.)
- [7] Fernandez L. et al. *Journal of Molecular Modeling*, 2012. vol. 18. № 7. P. 3301–3310 (In Eng)
- [8] Cheng X., Zhao Y. *Journal of Molecular Modeling*, 2016; vol. 22. № 9. P.211-220 (In Eng)
- [9] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. *Journal of Structural Chemistry*. 1994, vol. 35, № 2, С. 215–223 (In Russ.)
- [10] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. *Journal of Structural Chemistry*. 1994, vol. 35, № 3, pp 305–308 (In Russ.)
- [11] Gaussian 09, Revision C.01. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R.Normand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. (In Eng)
- [12] Dunning T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* 1989. 90. P.1007-1023 (In Eng)
- [13] Becke D. *J. Chem. Phys.* 1997. 107. P.8554-8560 (In Eng)
- [14] Burshtein K.Ja., Shorygin P.P. Quantum Chemical Calculations in Organic Chemistry and Molecular Spectroscopy. M.: Nauka, 1989, 104 p. (In Russ.)
- [15] Aelion R., Loebel A., Eirich F.. *J.Am.Chem.Soc.* 1950. V.72. P. 5705-5712. (In Eng)

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

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

#### **СИЛОКСАН АЭРОГЕЛЬДЕРІНІҢ ПАЙДА БОЛУ КЕЗІНДЕГІ РЕАГЕНТТЕРДІҢ ЖӘНЕ ӨНІМДЕРДІҢ КВАНТТЫ-ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУІ. II. ТЭТРАЭТОКСИЛАН ГИДРОЛИЗ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ РЕАГЕНТТЕРІН ЖӘНЕ ӨНІМДЕРІН ПРОТОНДАНУЫ**

**Андатпа:** Тетраэтоксидортоксиликат (ТЭОС) гидролиз реакциясының реагенттері мен өнімдері үшін арнайы протоны бар молекулааралық әрекеттесудің есебі квантты-химиялық есептемелер жүргізу жолымен іске асырылды. Есептемелер үшін Gaussian-09 программалық кешені қолданылды, сондай-ақ есептемелер барлық молекула мен кешендер геометриясының толық үйлесіміне ие және 6-31g(d',p') базисі бар Хартри-Фока (HF) неэмпириялық әдіс деңгейінде жүргізілді. Толық энергияның алынған мәндері әртүрлі кезеңдерде гидролиз реакциясының энтальпиясын бағалау үшін қолданылған болатын. Қолданылған жуықтаудың барлық кезеңдерінде реакцияның эндотермиялық сипаттамасы анықталынды, әрі эндотермиялық реакция басқа реакциямен салыстырғанда өседі, ол протонды емес молекулалардың гидролиз реакциясы үшін алынған. РМ6 полуэмпирикалық жақындауының көрсетілімі, бұл протонның реакцияның механизмінде рөлі кремний атомының қабілетінің өзгерту есебінен қосымша су молекуласының координациялық байланысының түзілуімен байланысты. Егер протонданған реагенттердің аналогиялық қасиеттері және өнімдердің гидролиздің басқа кезеңдерінде білінуі, гидролиз реакциясының каталитикалық қасиеттерінің протондау ерекшелігімен түсіндіріледі.

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

## МАЗМУНЫ

<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 лақтаушылардың 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> «Cichogium 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 аминокислотного 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., Кусаинова 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](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, Д. С. Аленов*  
Верстка на компьютере *А. М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 28.11.2016.

Формат 60x88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
3,5 п.л. Тираж 300. Заказ 6.