

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**

5 (425)

**ҚЫРКУЙЕК – ҚАЗАН 2017 Ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2017 Г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2017**

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., 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, 2017

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, 2017

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, 2017

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 5, Number 425 (2017), 42 – 51

DC 530.145; 542.971.3

I.A. Shlygina, A.R. Brodskiy, B.H. Khusain,
I.S.Chanysheva, V.I.Yaskevich, M.Z. Zhurinov

ISC «Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolskiy», Almaty; Kazakhstan
e-mail: i.shlygina@ifce.kz

**QUANTUM CHEMICAL MODELING OF REGENTS AND PRODUCTS
IN THE PROCESS OF SILOXANE AIRGEL FORMATION.
III. MOLECULAR VOLUMES OF ALCOXYHYDROXYSILOXANE
OLIGOMERS AND THEIR SPECIFIC WEIGHTS**

Abstract. The granular structure of some aero gels based on tetraethoxysilane was established by scanning electron microscopy. Absorption bands of valence and deformation CH - vibrations were observed in the IR spectra of some of the samples. Quantum chemical calculations using density functional theory have been carried out to investigate the structure of oligomers of alkoxyhydroxysiloxanes. Calculations were performed at B3LYP/6-31g (d', p') and B3LYP/6-311+G(d,p) levels. The volumes of molecules and the radii of the spheres formed in the solvent were determined. It was possible to show that the variation intervals of the specific gravities are: for siloxanes with hydroxy substituents $1.71 \div 2.15 \text{ g/cm}^3$, for ethoxysiloxanes $1.19 \div 1.64 \text{ g/cm}^3$, for ethoxyhydroxysiloxanes - $1.27 \div 1.55 \text{ g/cm}^3$. Thus, we can assume a higher specific gravity of hydroxy-substituted siloxane globules. The calculated values of the specific weights depend on the conformation and internal hydrogen bonds to a greater extent than on the basis sets.

Keywords: Quantum chemical calculations, molecular modeling, silicate air gel.

УДК 530.145; 542.971.3

И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, И.С. Чанышева,
В.И. Яскевич, Б.Х. Хусаин, 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. III. РАСЧЕТ ОБЪЕМА И УДЕЛЬНОГО ВЕСА
ОЛИГОМЕРОВ АЛКОКСИГИДРОКСИСИЛОКСАНОВ**

Аннотация. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что исследованные аэрогели на основе тетраэтоксисилана имеют зернистую структуру. При этом в ИК-спектрах ряда образцов наблюдаются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний СН. На основании этих результатов, построены модели олигомеров алкоксигидроксисилоксанов. и проведены квантово-химические расчеты методом ТФП с обменно-корреляционным функционалом B3LYP с базами 6-31g(d',p') и 6-311+g(d,p) с полной оптимизацией геометрии. Определены объемы молекул и радиусы сфер, образующихся

в растворителе в соответствии с моделью реактивного поля растворителя. Удалось показать, что интервал изменения удельных весов силоксанов с гидроксизаместителями составляет $1,71 \div 2,15 \text{ г/см}^3$, для этоксисилоксанов - $1,19 \div 1,64 \text{ г/см}^3$, для этоксигидроксисиланов - $1,27 \div 1,55 \text{ г/см}^3$. Таким образом, наблюдается большая плотность гидроксизамещенных силоксанов. Рассчитанные значения удельных весов зависят от конформации молекул и числа образовавшихся при оптимизации геометрии молекул водородных связей в большей степени, чем от увеличения базиса от $6-31\text{g(d',p')}$ до $6-311+\text{g(d,p)}$.

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

Введение.

Для построения физической модели аэрогелей необходимо связать факты, полученные в исследованиях физическими методами, и результаты расчетов методами квантовой химии. Критерием качества модели могут быть её предсказания, которые можно проверить экспериментально. Структура аэрогеля определяется условиями золь-гель процесса, на первом этапе которого осуществляется гидролиз тетраэтоксисилана и дегидроконденсация его гидроксипроизводных, и затем образовавшийся золь эволюционирует до формирования геля [1]. Исследованию процессов гидролиза посвящено немало работ [2 - 7]. В том числе наши работы, посвященные термохимическим эффектам в реакции гидролиза [8-9]. В литературе имеются данные, касающиеся обсуждения физических свойств продуктов гидролиза и поликонденсации [10 - 11], а также особенностей структуры образующихся при поликонденсации продуктов [12 - 16]. Предлагаются модели структур макроуровня, построенные из олигомерных продуктов поликонденсации [17-18]. В настоящей работе в качестве одного из критериев модели макроуровня предлагается использование удельного веса молекулярных глобул силоксана.

Методы исследования

Исследование ряда образцов силоксановых аэрогелей методами ИК-спектроскопии (ИКС) и электронной сканирующей микроскопии (СЭМ), позволяют сделать некоторые заключения об их наноразмерной структуре. Расчеты проводились с помощью пакета программ G-09 методом DFT, с функционалом V3LYP и базисами $6-31\text{g(d',p')}$ и $6-311+\text{g(d,p)}$ [19 - 21]. Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии. Пакет программ G-09 позволяет проводить оценку объема молекулы методом Монте-Карло. Принадлежащим молекуле пространством считается то, в котором электронная плотность принимает значение большее, чем $0,00675\text{e}/\text{Å}^3$. В этом же расчете может быть получен радиус сферы R_0 , Å, рекомендуемый для учета растворителя методом РСМ.

Результаты исследования

На рисунке 1 приведены ИК-спектры аэрогелей синтезированных в различных условиях.

ИК-спектроскопия показала, что в образцах, чьи ИК-спектры приведены на рис. 1а и 1б не все этокси группы замещаются в тетраэтоксисилане в процессе гидролиза. На это указывает присутствие в спектрах полос поглощения отвечающих валентным ($2982, 2925, 2852 \text{ см}^{-1}$ – рис. 1а; $2973, 2930, 2858 \text{ см}^{-1}$ - рис. 1б.) и деформационным колебаниям ($1465, 1392 \text{ см}^{-1}$ – рис. 1а; $1458, 1392 \text{ см}^{-1}$ - рис. 1б) связей C-H в группах -CH_2 , CH_3 углеводородной цепочки в предельных углеводородах. Исходя из интенсивности полос, можно полагать, что речь может идти, скорее всего, только об одной этокси-группе.

В тоже время, в случае образца на рис. 1в, отсутствие полос поглощения, связанных с валентными и деформационными колебаниями связей C-H в группах -CH_2 , CH_3 углеводородной цепочки, напротив, свидетельствует о полной гидролизации тетраэтоксисилана.

На рисунке 2 приведены микрофотографии образцов аэрогелей.

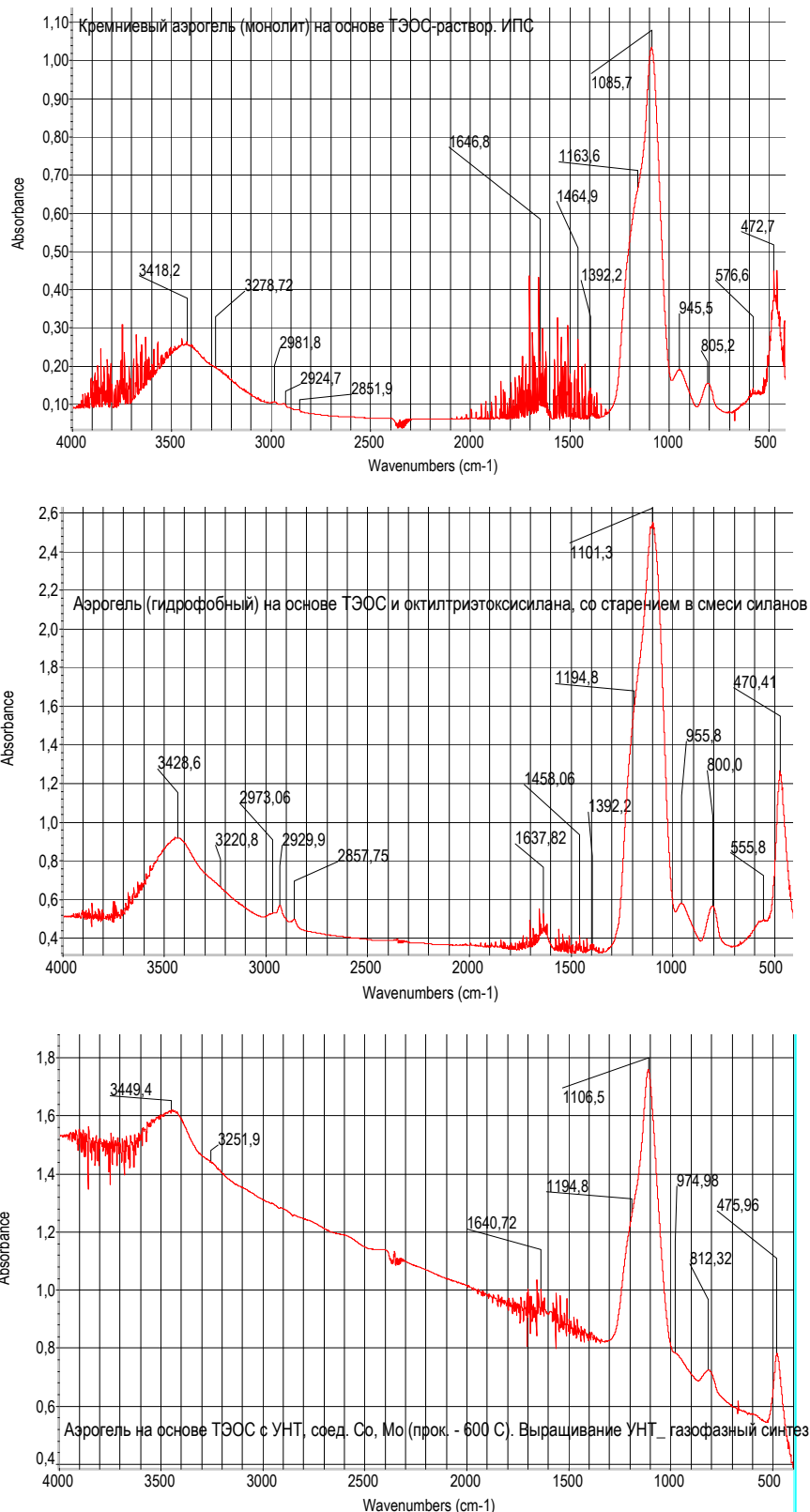


Рисунок 1 - ИК-спектры образцов аэрогелей на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) синтезированных в разных условиях.
 а - аэрогель (монолиты) на основе тетраэтоксисилана, растворитель изопропиловый спирт;
 б - аэрогель на основе тетраэтоксисилана и октилтриэтоксисилана, со старением в смеси силанов;
 в - аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста углеродными нанотрубками, соединениями Со и Мо, прокалкой при 600°С и выращиванием углеродных нанотрубок с помощью газофазного синтеза.

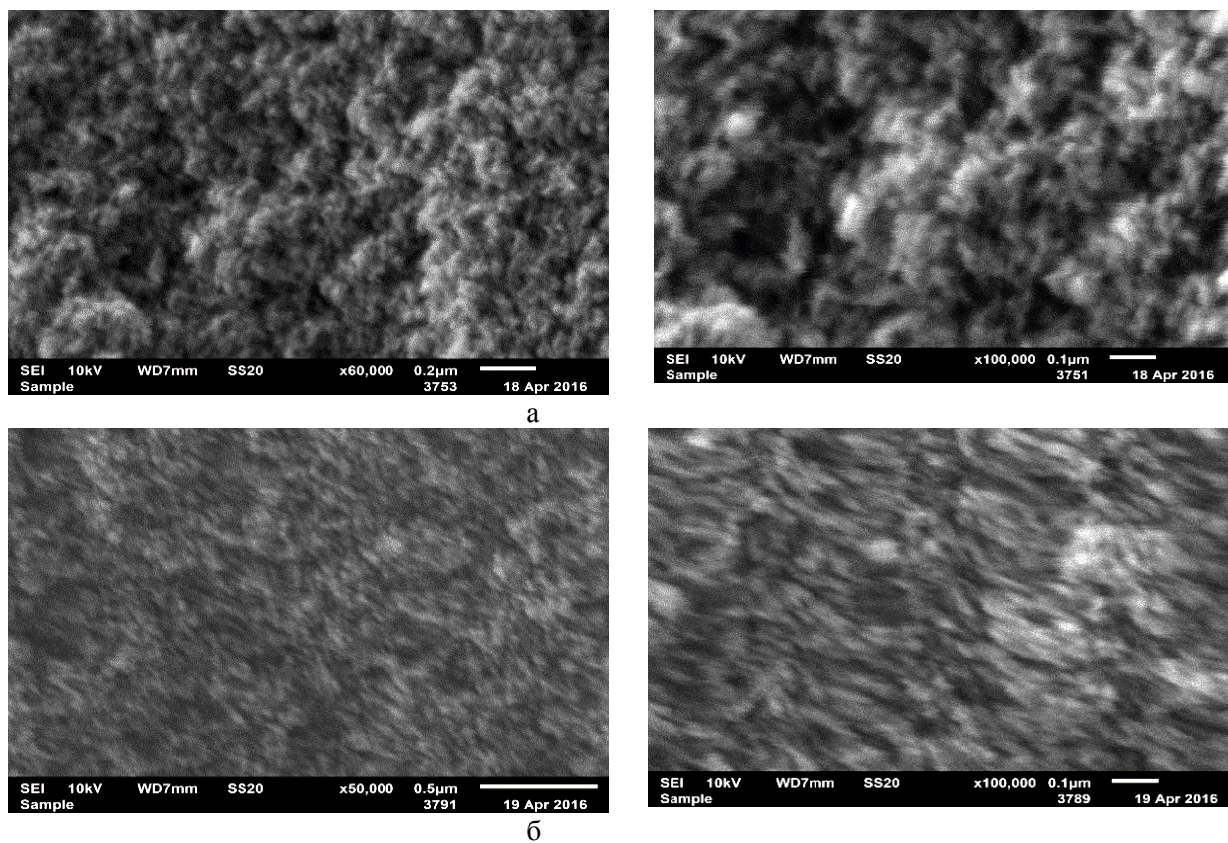


Рисунок 2 - Микрофотографии образцов аэрогелей при различных увеличениях
 а - аэрогель (монолиты) на основе тетраэтоксисилана, растворитель изопропиловый спирт; б - аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста углеродными нанотрубками, соединениями Co и Mo, прокалкой при 600°C и выращиванием углеродных нанотрубок с помощью газофазного синтеза

По данным СЭМ аэрогель имеет "зернистую" глобулярную структуру (рис.2). Зерна могут иметь как почти сферическую форму (рис.2а), так и сильно вытянутую (рис.2б) и походят на волокна (полимерные цепочки). Такая структура аэрогеля подтверждается сведениями из литературы [1 - 3].

Обсуждение результатов

Существенным критерием отбора молекулярных моделей силоксанов, помимо данных СЭМ и ИКС, может служить и удельный вес исследуемого материала. Аэрогели характеризуются очень низкими значениями удельного веса, который зависит не только от отношения объемов, занятых цепочками глобул и пространством между ними, но и от "удельного веса" самих глобул. Такое понятие можно использовать только условно, поскольку в соответствии с принципом неопределенности у молекулы нет четких границ. Однако удельный вес глобулы силоксана можно оценить по её молекулярному весу, делённому на молекулярный объём.

Удельный вес макроколичеств материала зависит от "упаковки" глобул (структуры аэрогеля) [17 - 18]. Понятие "упаковки" в данном контексте также достаточно условно. Структура аэрогеля формируется не только за счет взаимодействия между глобулами, но существенно зависит от взаимодействия с растворителем. В первом приближении можно считать, что после высушивания геля при сверхкритических условиях структура силоксановой сетки, возникшая при созревании в растворе, сохраняется. Учет влияния растворителя при построении подобных моделей зависит от специфики взаимодействия растворителя и растворенного вещества, и может проводиться в разных приближениях. Одним из наиболее употребляемых в квантовой химии методов учета растворителя является метод реактивного поля растворителя (PCM). При таком подходе рассматривается непрерывная среда растворителя с известной диэлектрической постоянной, в которой внутри вакуумной сферы с заданным радиусом находится молекула растворенного

вещества. Предположительно, изменение диаметра сферы в растворителе, в которую в модели вписаны молекулы силоксанов, может отражать видимые в СЭМ формы и размеры глобул.

Оптимизированные структуры молекул этокси- и гидроксисилоксанов рассматривались как прототипы глобул аэрогеля. При этом макро-модель аэрогеля предположительно должна представлять цепи глобул, которые могут быть связаны вандерваальсовыми взаимодействиями, водородными связями, и, возможно, ковалентными связями, образующимися при реакции дегидроконденсации между гидроксильными группами двух разных глобул.

Молекулярная структура самих глобул этоксигидроксисилоксанов, очевидно, зависит от условий протекания процессов гидролиза и конденсации: растворителя, pH, температуры. Образующиеся глобулы могут иметь линейное или циклическое строение, и быть в разной степени гидролизованными. Оптимальная пространственная структура одного олигомера может быть разной из-за возможности внутреннего вращения и образования водородных связей между гидроксильными группами внутри одной глобулы. При оптимизации геометрии мы определяли только один из локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии молекулы. Тем не менее, даже в этом случае можно проследить некоторые закономерности в изменении пространственных свойств, например, объемов мономолекулярных глобул в зависимости от числа атомов кремния в силоксановой цепи и степени гидролиза этоксисилоксанов.

При синтезе аэрогелей одним из наиболее применяемых растворителей является изопропанол. Этоксисилоксаны характеризуются лиофильными взаимодействиями с изопропанолом. Гидроксисилоксаны могут связываться водородными связями с молекулами воды, но при этом будут "выталкиваться" изопропанолом (который почти не смешивается с водой) в результате гидрофобных взаимодействий.

На рисунке 3 приведены оптимизированные в расчете V3LYP/6-3111+g(d,p) геометрические структуры гидроксисилоксана $\text{Si}_6\text{O}_5(\text{OH})_{14}$ (3а) и этоксисилоксана $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ (3б). В молекуле 3а, содержащей цепь из 6-ти атомов кремния и гидроксид-заместители, образуется 5 водородных связей. Она имеет объем, сравнимый с объемом молекулы, содержащей цепь из трех атомов кремния и этоксидзаместители.

Информация об объеме молекул и о радиусе сферы внутри растворителя была получена с помощью пакета программ G-09 и представлена в таблицах 1 - 3.

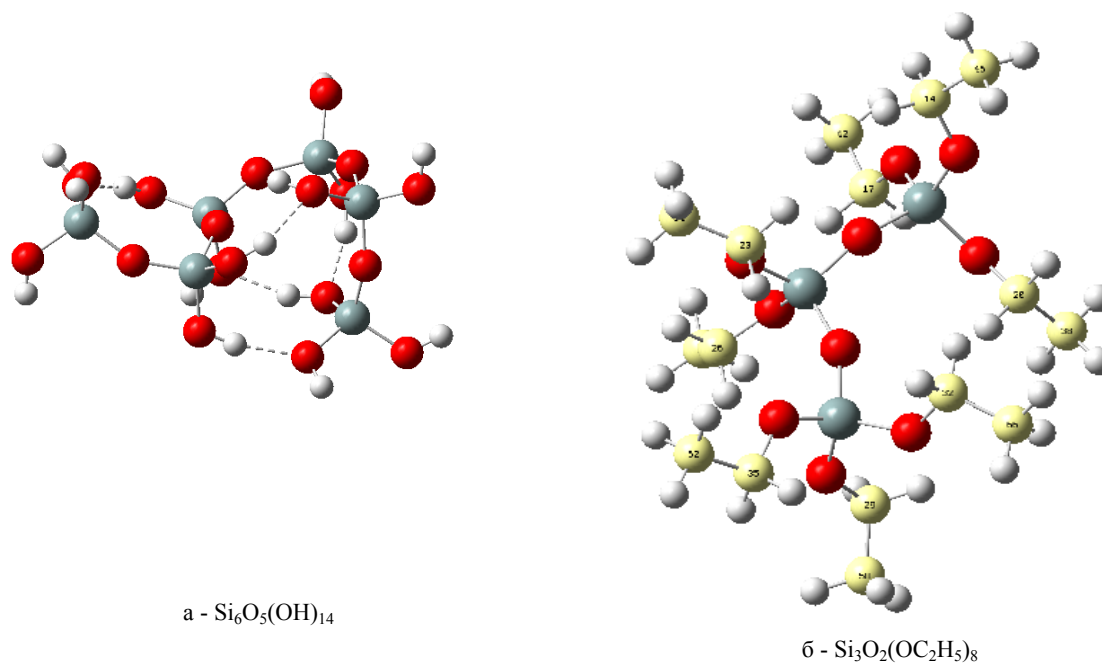


Рисунок 3 - Расчет структуры молекул методом V3LYP/6-311+g(d,p) с полной оптимизацией геометрии а) - молекула содержит 5 водородных связей, показанных штриховыми линиями, взаимодействие с молекулами воды не учтено; б). - молекула окружена гидрофобными группами. Желтым цветом обозначены атомы углерода, серый цвет - атомы кремния, красный - атомы кислорода, белый - атомы водорода

Из таблицы 1 следует, что молекулы гидроксисилоксанов, содержащие от 2 до 6 атомов кремния образуют частицы, характеризующиеся $D \sim 1$ нм, их удельный вес лежит в интервале $1,7 \div 2,6$ г/см³.

Таблица 1 - Объем, удельный вес и радиус сферы в растворителе олигомеров гидроксисилоксанов

Олигомеры силоксанов	М.в., г	М.о., см ³ /mol	d г/см ³	R ₀ , Å	D, Å	4/3πR ₀ ³ , Å ³
1	2	3	4	5	6	7
Гидроксисилоксаны - цепи						
Si ₂ O(OH) ₆	56+16+102=174	77,727	2,24	3,95	7,9	258,15
Si ₃ O ₂ (OH) ₈	84+32+136=252	147,183	1,71	4,77	9,2	454,61
Si ₃ O ₂ (OH) ₈ 6-311+g(d,p)	252	151,841	1,65	4,81	9,6	466,14
1	2	3	4	5	6	7
Si ₄ O ₃ (OH) ₁₀	112+48+170=330	153,299	2,15	4,83	9,7	471,99
Si ₅ O ₄ (OH) ₁₂	140+64+204=408	231,184	1,77	5,46	10,9	651,08
Si ₆ O ₅ (OH) ₁₄	168+80+238=486	201,983	2,40	5,24	10,5	602,67
Si ₆ O ₅ (OH) ₁₄ 6-311+g(d,p)	486	286,700	1,70	5,83	11,7	830,03
Гидроксисилоксаны - циклы						
Si ₂ O ₂ (OH) ₄	56+32+68=156	58,826	2,65	3,64	7,3	202,02
Si ₃ O ₃ (OH) ₆	84+48+102=234	112,378	2,08	4,40	8,8	356,8
Si ₃ O ₃ (OH) ₆ 6-311+g(d,p)	234	110,569	2,12	4,38	8,8	351,97
Si ₄ O ₄ (OH) ₈	112+64+136=312	167,121	1,87	4,95	9,9	508,05
Si ₅ O ₅ (OH) ₁₀	140+80+170=390	181,644	2,14	5,08	10,2	549,14
Si ₆ O ₆ (OH) ₁₂	168+96+204=468	225,416	2,08	5,42	10,8	666,94
М.в. – вес молекулы в граммах(грамм-моль) М.о. – объем молекулы в см ³ , молярный объем d г/см ³ - удельный вес молекулярной глобулы R ₀ , Å - радиус полости внутри растворителя D, Å – диаметр полости в растворителе						

Сравнение результатов двух расчетов с разными базисами (6-31G(d',p') и 6-311+G(d,p)) для молекулы Si₃O₂(OH)₈ показывает, что полученные значения удельного веса отличаются на 0,06 г/см³ и составляют 1,71 и 1,65 г/см³ соответственно. Для циклической молекулы Si₃O₃(OH)₆ различие значений удельного веса, рассчитанных с базисами 6-31G(d',p') (2,08 г/см³) и 6-311+G(d,p) (2,12 г/см³), также не велико и составляет (0,04 г/см³). При этом для молекулы Si₆O₅(OH)₁₄ в соответствующих базисах получены значения 2,40 и 1,70 г/см³. Такое различие (0,70 г/см³) связано с большей конформационной свободой молекулы Si₆O₅(OH)₁₄. При оптимизации геометрии в расчетах с разными базисами, в первом случае, в молекуле образовалось 6 водородных связей, а во втором - 5. Поэтому объем молекулы в первом случае меньше, а во втором - больше, соответственно отношение удельных весов обратное. Из этого следует, что рассчитанные значения удельных весов мономолекулярных глобул более существенно зависят от конформации молекул, чем от использованных базисов.

Полученные значения удельных весов молекулярных глобул гидроксисилоксанов близки к экспериментальным значениям плотности силикагелей (~ 2,2 г/см³). Если предположить, что структура силикагелей представлена плотноупакованными глобулами, то получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных.

В таблице 2 приведены значения объема и плотности линейных и циклических молекул этоксисиланов.

Как следует из таблицы 2, наблюдается некоторое различие в значениях удельного веса гидрокси- и этоксисилоксанов. Интервал изменения удельных весов молекул этоксисилоксанов составит $1,19 \div 1,64$ г/см³. Молекулярные веса цепных силоксанов с этокси-заместителями выше, чем с гидрокси-заместителями при одинаковом числе атомов кремния в цепи, но больше и молекулярные объемы. Так, для цепей, содержащих 3, 4 и 5 атомов кремния (расчет с базисом 6-

31G(d',p')) значения удельного веса для гидроксизамещенных составляют 1,71; 2,15 и 1,77 г/см³, а соответствующие значения для этоксизамещенных силанов - 1,19; 1,36 и 1,33 г/см³. Таким образом, неполный гидролиз тетраэтоксисилана в процессе получения аэрогеля может оказывать влияние на его удельный вес. Следует отметить лишь незначительное влияние базисного набора в расчетах молекулярных объемов в данном случае. Максимальное влияние диаметра сферы, занимаемой частицей в растворителе, найдено для Si₇O₆(OC₂H₅)₁₆. Оно составляет 17,5 Å, т.е. по величине приближается к размерам минимальных глобул, наблюдаемых экспериментально (2 нм).

Таблица 2 - Объем и плотность олигомеров этоксисиланов

Олигомеры силосанов	М.в., г	М.о., см ³ /mol	d г/см ³	R ₀ , Å	D, Å	4/3πR ₀ ³ , Å ³
Этоксисилосаны - цепи						
Si ₂ O(OC ₂ H ₅) ₆	56+16+270=342	261,269	1,31	5,67	11,34	763,55
Si ₂ O(OC ₂ H ₅) ₆ 6-311+g(d,p)	342	255,97	1,34	5,63	11,26	747,50
Si ₃ O ₂ (OC ₂ H ₅) ₈	84+32+360=476	398,369	1,19	6,45	12,9	1124,00
Si ₃ O ₂ (OC ₂ H ₅) ₈ 6-311+g(d,p)	476	401,522	1,18	6,46	12,9	1129,24
Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₁₀	112+48+450=610	448,987	1,36	6,69	13,4	1254,20
Si ₅ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₁₂	140+64+540=744	566,293	1,31	7,19	14,38	1556,95
Si ₇ O ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₆	196+96+720=1012	750,227	1,35	7,85	17,5	2026,27
Этоксисилосаны - циклы						
Si ₂ O ₂ (OC ₂ H ₅) ₄	56+32+180=268	194,650	1,38	5,19	10,4	585,58
Si ₂ O ₂ (OC ₂ H ₅) ₄ 6-311+g(d,p)	268	177,728	1,51	5,05	10,1	539,46
Si ₃ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₆	84+48+270=402	244,761	1,64	5,56	11,2	719,97
Si ₄ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₈	112+64+360=536	429,354	1,25	6,60	13,2	1204,26
Si ₄ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₈ 6-311+g(d,p)	536	431,121	1,24	6,61	13,2	1209,74
Si ₅ O ₅ (OC ₂ H ₅) ₁₀	140+80+450=670	501,842	1,34	6,93	13,9	1394,08
Si ₆ O ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂	168+96+540=804	585,714	1,37	7,26	14,5	1602,87

В таблице 3 приведены результаты для этоксигидроксисилосанов.

Таблица 3 - Объем и плотность олигомеров этоксигидроксисиланов

Олигомеры силосанов	М.в., г	М.о., см ³ /mol	d г/см ³	R ₀ , Å	D, Å	4/3πR ₀ ³ , Å ³
Этоксигидроксисилосаны - цепи						
Si ₂ O(OH) ₂ (OC ₂ H ₅) ₄	56+16+34++180=286	225,283	1,27	5,42	10,84	666,94
Si ₂ O(OH) ₄ (OC ₂ H ₅) _{2VIC}	56+16+68+90=230	148,057	1,55	4,78	9,56	457,48
Si ₂ O(OH) ₄ (OC ₂ H ₅) _{2VIC} 6-311+g(d,p)	230	111,850	2,06	4,40	8,80	356,82
Si ₂ O(OH) ₄ (OC ₂ H ₅) _{2GEM}	230	163,897	1,40	4,92	9,84	498,87
Этоксигидроксисилосаны - циклы						
Si ₂ O ₂ (OH) ₂ (OC ₂ H ₅) _{2VIC}	56+32+34+90 = 212	162,177	1,31	4,91	9,82	495,83
Si ₂ O ₂ (OH) ₂ (OC ₂ H ₅) _{2VIC} 6-311+g(d,p)	212	142,529	1,49	4,72	9,44	440,47
Si ₂ O ₂ (OH) ₂ (OC ₂ H ₅) _{2GEM}	212	145,511	1,46	4,75	9,50	448,92

VIC, GEM - соответственно вицинальное и геминальное положение заместителей

Большинство расчетных значений удельного веса этоксигидроксисиланов лежат в интервале 1,27÷1,55 г/см³. Исключение составляет значение 2,06 г/см³, полученное в расчете с базисом 6-311+g(d,p) для Si₂O(OH)₄(OC₂H₅) с вицинальным положением гидроксильных групп.

В расчете с базисом 6-311+g(d,p) для этой молекулы наблюдается одна слабая водородная связь между атомом кислорода в силосановой группе Si - O - Si и атомом водорода гидроксильной группы OH (R_{O...H} = 2,149 Å, R_{OH} = 0,967 Å), рисунок 4а. Длина связи O-H

гидроксильной группы, участвующей в водородной связи, составляет $0,967 \text{ \AA}$, при этом длина аналогичной связи в свободных группах OH равна $0,960 \div 0,961 \text{ \AA}$.

Расчет с двухэкспонентным базисом (4б) приводит к геометрии молекулы с двумя очень слабыми водородными связями $R_{O\dots H} = 2,273 \text{ \AA}$ и $R_{O\dots H} = 2,254 \text{ \AA}$. Длины связей O-H гидроксильных групп, участвующих в водородных связях, составляют $0,968$ и $0,969 \text{ \AA}$, при этом длины связи OH в свободных гидроксильных группах составляют $0,962 \text{ \AA}$.

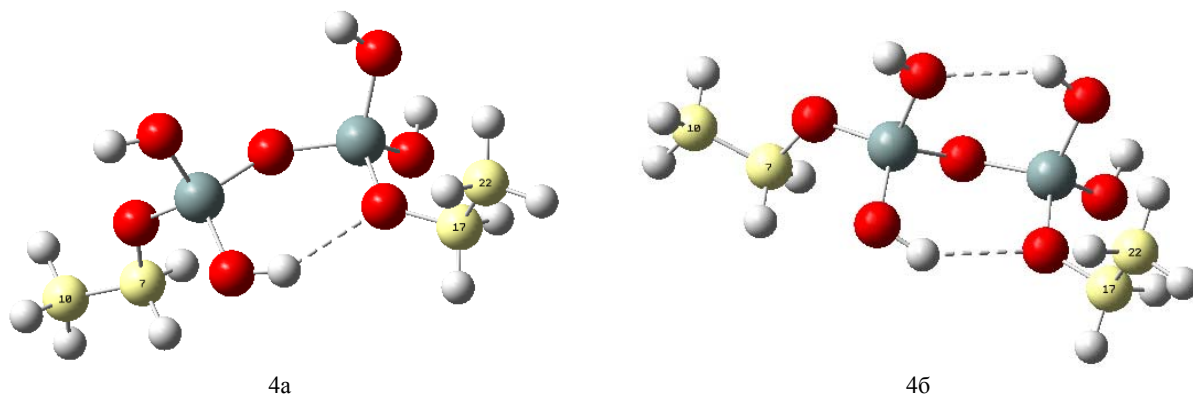


Рисунок 4 - Расчеты с полной оптимизацией геометрии методом B3LYP с базисами 6-311+g(d,p) (4а) и 6-31G(d',p') (4б) структуры молекулы $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

а) - в молекуле образуется слабая водородная связь ($R_{O\dots H} = 2,149 \text{ \AA}$), показанная штриховой линией;

б) - в молекуле две очень слабые водородные связи $R_{O\dots H} = 2,273 \text{ \AA}$ и $R_{O\dots H} = 2,254 \text{ \AA}$

Желтым цветом обозначены атомы углерода, серый цвет - атомы кремния, красный - атомы кислорода, белый - атомы водорода

Объем молекулы $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, рассчитанный в трехэкспонентном базисе, получается меньше соответствующей величины, полученной в расчете с базисом 6-31G(d',p'), несмотря на то, что во втором случае больше внутримолекулярных водородных связей. Соответственно, удельный вес этой молекулы, определенный в рамках метода 6-311+g(d,p), составляет 2.06 г/см^3 .

Выводы:

В результате проведенных исследований удалось показать что:

- Интервал изменения удельных весов силоксанов с гидрокси-заместителями $1,71 \div 2,15 \text{ г/см}^3$. Для этоксисилоксанов этот интервал $1,19 \div 1,64 \text{ г/см}^3$. Большинство расчетных значений удельного веса этоксигидроксисилоксанов лежат в интервале $1,27 \div 1,55 \text{ г/см}^3$. Таким образом, наблюдается большая плотность гидрокси-замещенных силоксанов.

- Рассчитанные значения удельных весов мономолекулярных глобул существенно зависят от конформации молекул и числа образовавшихся при оптимизации геометрии молекул водородных связей.

- Увеличение базиса от 6-31g(d',p') до 6-311+g(d,p) в меньшей степени влияет на удельные веса глобул силоксанов, чем конформация образующей глобулу молекулы.

Можно полагать что полученные оценки удельного веса мономолекулярных глобул силоксанов можно будет использовать в тестировании алгоритмов для теоретического расчета возможных макроструктур аэрогелей.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена при поддержке ГУ "Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан" в рамках гранта 1931/ГФ4.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев. Наукова думка. 1973. 199 с.
- [2] Brinker C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effect on structure. Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 31-50 31.

- [3] Sefcik J. and Goddard W. A.. Thermochemistry of silicic acid deprotonation: Comparison of gas-phase and solvated DFT calculations to experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 24, pp. 4435–4443, 2001.
- [4] Phadungsukanan W., Shekar S., Shirley R., Sander M., West R. H., Kraft M.. First-Principles Thermochemistry for Silicon Species in the Decomposition of Tetraethoxysilane. Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering, University of Cambridge, Department of Chemical Engineering, Preprint ISSN 1473 – 4273, June 11, 2009.
- [5] Cheng X., Zhao Y. Theoretical study on the oligomerization mechanisms of bihydroxysilicone. *J Mol Model* (2016) 22: 211-220.
- [6] Van Der Vis M.G.M., Cordfunke E., Konings R. The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition *JOURNAL DE PHYSIQUE IV. Colloque C3, supplement au Journal de Physique 11, Volume 3, 1993.*
- [7] Fernandez L., Tuñón I., Latorre J., Guillem C., Beltrán A., Amorós P.. Tetraethylorthosilicate as molecular precursor to the formation of amorphous silica networks. A DFT-SCRF study of the base catalyzed hydrolysis. *J Mol Model* (2012) 18:3301–3310.
- [8] Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.. Квантово-химическое моделирование реагентов и продуктов в процессе формирования силоксановых аэрогелей. I. Гидролиз тетраэтоксисилана // Известия НАН РК, сер. хим. и техн. -2016. - № 6. - С.52-58.
- [9] Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.. Квантово-химическое моделирование реагентов и продуктов в процессе формирования силоксановых аэрогелей. II. Протонирование реагентов и продуктов в реакции гидролиза тетраэтоксисилана //Известия НАН РК, сер. хим. и техн. -2016. - № 6. - С.59-64.
- [10] Вовна В.И., Осьмушко И.С., Короченцев В.В., Шапкин Н.П., Тутов М.В.. Исследование электронной структуры поливинилсилоксана (CH₂CHSiO_{1,5})_n методами РФЭС и квантово-химического моделирования в приближении ТФП. *Журнал структурной химии*, 2010, том 51, С.910-915.
- [11] Machado E.S., Silva D.A., de Almeida K.J., Felicissimo V.C.. Conformational analysis and vibrational spectroscopic studies of tetraethoxysilane and its hydrolysis products: A DFT prediction *Journal of Molecular Structure*. Vol. 1134, 15 April 2017, Pages 360–368.
- [12] Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО "Принта", 2008. - 172 с.
- [13] 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.
- [14] Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. Вычислительное моделирование аморфного кремнезёма: 1. Моделирование исходных структур. Общие положения //Журнал структурной химии, 1994, т. 35, №2, с. 74 - 82.
- [15] Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. Вычислительное моделирование аморфного кремнезёма: 2. Моделирование исходных структур. Аэросил //Журнал структурной химии, 1994, т. 35, №3, с. 16 - 26.
- [16] Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. Вычислительное моделирование аморфного кремнезёма: 3. Моделирование исходных структур. Силикагель //Журнал структурной химии, 1994, т. 35, №3, с. 26 - 32.
- [17] Колнооченко А. В. Моделирование структур аэрогелей и массопереноса в них с применением высокопроизводительных вычислений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Москва 2013.
- [18] Меньшутина Н.В., Катаевич А.М., Смирнова И.. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния методом сверхкритической сушки. *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. Том 8. № 3. 2013 С. 49-55.
- [19] **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)
- [20] Dunning T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**. 90. P.1007-1023 (In Eng)
- [21] Becke D. J. *J. Chem. Phys.* **1997**. 107. P.8554-8560 (In Eng)

REFERENCES

- [1] Neymark I.Ye., Sheynfayn R.YU. Silikagel', yego polucheniye, svoystva i primeneniye. Kiyev. Naukova dumka. **1973**, 199 s. (In Russ)
- [2] Brinker C.J.. *Journal of Non-Crystalline Solids* **100**, **1988**, 31-50 31 (In Eng).
- [3] Sefcik J. and Goddard W. A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2001**, 65, 24, 4435–4443 (In Eng).
- [4] Phadungsukanan W., Shekar S., Shirley R., Sander M., West R. H., Kraft M.. Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering, University of Cambridge, *Department of Chemical Engineering*, Preprint ISSN 1473 – 4273, June 11, **2009** (In Eng).
- [5] Cheng X., Zhao Y. *J Mol Model*, **2016**, 22: 211-220 (In Eng).
- [6] Van Der Vis M.G.M., Cordfunke E., Konings R. The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*. **1993**, C3, 11, 3, (In Eng.)

- [7] Fernandez L., Tuñón I., Latorre J., Guillem C., Beltrán A., Amorós P. *J Mol Model*, **2012**, 18, 3301–3310. (In Eng.)
- [8] Khusain B.KH., Shlygina I.A., Brodskiy A.R., Zhurinov M.ZH. *Izvestiya NAN RK, ser. khim. i tekhn.* **2016**, 6, 52-58 (In Russ).
- [9] Khusain B.KH., Shlygina I.A., Brodskiy A.R., Zhurinov M.ZH. *Izvestiya NAN RK, ser. khim. i tekhn.* **2016**, 6, 59-64 (In Russ).
- [10] Vovna V.I., Os'mushko I.S., Korochentsev V.V., Shapkin N.P., Tutov M.V. *Zhurnal strukturnoy khimii*, **2010**, 51, 910-915 (In Russ).
- [11] Machado E.S., Silva D.A., de Almeida K.J., Felicíssimo V.C. *Journal of Molecular Structure*, **2017**, 1134, 360–368 (In Eng.).
- [12] Chukin G.D. Surface Chemistry and Dispersed Silica Structure. *M.: Tipografija Paladin. OOO "Printa".* **2008**, 172 p. (In Russ.).
- [13] 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.).
- [14] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. *Journal of Structural Chemistry*. **1994**, 35, № 2, P. 74–82. (In Russ.).
- [15] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., *Journal of Structural Chemistry*. **1994**, 35, 3, 16–26. (In Russ.).
- [16] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., *Journal of Structural Chemistry*, **1994**, 35, 3, 26-32. (In Russ.).
- [17] Kolnoochenko A. V. Modelirovaniye struktur aerogelei i masso-perenosa v nikh s primeneniyyem vysokoproizvoditel'nykh vychisleniy. Avtoreferat dissertatsii na soiskaniye uchenoy stepeni kandidata fiziko-matematicheskikh nauk, *Moskva* **2013** (In Russ).
- [18] Men'shutina N.V., Katalevich A.M., Smirnova I. *Sverkhkriticheskiye flyuidy. Teoriya i praktika*, Tom № **2013**, 8, 3, 49-55 (In Russ).
- [19] **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).
- [20] Dunning T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90. P.1007-1023 (In Eng).
- [21] Becke D. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107. P.8554-8560 (In Eng).

И.А.Шлыгина, А.Р.Бродский, Б.Х.Хусайн, И.С.Чанышева, В.И.Яскевич, М.Жұрынов

«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ., Қазақстан

**СИЛОКСАН АЭРОГЕЛДЕР ҚАЛЫПТАСУ ПРОЦЕСІНІҢ РЕАГЕНТТЕР МЕН
ӨНІМДЕРДІҢ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУІ. ІІІ. АЛКОКСИСИЛИАН ОЛИГОМЕРЛЕРІНІҢ
КӨЛЕМІ МЕН НАҚТЫ САЛМАҒЫН ЕСЕПТЕУ**

Түйін. Тетраэтоксисилан негізіндегі аэрогельдер сканерлеу электронды микроскопиясы арқылы зерттелген, олардың түйіршіктелген құрамы анықталды. Кейбір үлгілердің ИҚ-спектрлерінде СН тобының валенттік және деформациялық тербеліс сіңіру жолақтары байқалады. Осы мәліметтер арқасында алкоксигидроксисилоксандар олигомерлерінің моделі құрастырылған және айырбас-функционалды B3LYP 6-31g(d',p') мен 6-311+g(d,p) базистерімен толық геометриясын оңтайландыру DFT (density functional theory) әдісі арқылы кванттық химиялық есептеулер жасалған. Молекулалардың көлемі мен сфералардың радиусы еріткіштің реактивті өріс моделіне сәйкес анықталған. Гидрокси-орынбасары бар силоксандардың нақты салмағының өзгеру аралығы 1,71-2,15 г/м³, этоксисилоксандардың 1,19-1,64 г/м³, этоксигидроксисилоксандардың 1,27-1,55 г/м³ көрсетілген. Осылайша, гидроксиорынбасарлы силоксандардың үлкен тығыздығы байқалады. Есептелген нақты салмақтарының мәндері молекулалардың конформациясынан және молекулаларды оңтайландыру кезіндегі қалыптасқан сутегі байланыстардың санына егеменді базистің 6-311+g(d,p) дейін үлкейтуіне қарағанда.

Тірек сөздер: Кванттық химиялық есептеулер, молекулалық модельдеу, силикатты аэрогель.

Сведения об авторах:

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 Рафаэлевич - 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.

МАЗМУНЫ

<i>Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Мамырбекова А.</i> ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ жүйесінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.....	5
<i>Темиргалиева А.Н., Лесбаев Б.Т., Байсейітов Д.А., Мансуров З.А.</i> Наноөлшемді TiO_2 қасиеттері және оны сонохимиялық әдіспен синтездеу.....	9
<i>Елеманова Ж.Р., Дауылбай А.Д., Асылхан Н.Ф., Қудасова Д.Е.</i> Дәруменмен байытылған кэмпиттердің құрамын зерттеу	14
<i>Баешов А.Б., Адайбекова А.А., Гаипов Т. Е., Сарсенбаев Н.Б., Журинов М.Ж.</i> Импульсті токпен поляризацияланған титан электродында родий иондарының катодты тотықсыздануына ультрадыбыс өрісінің әсері.....	20
<i>Баймукашева Г.К., Нажетова А.А., Алтай Қ.А., Насиров Р.Н.</i> Трифенилметанға натриймен әсер еткенде карбанионның түзілу механизмі.....	28
<i>Ерғожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова Х.К., Никитина А.И., Даулеткулова Н.Т.</i> Өртүрлі хинондар және ЭДЭ-10П негізіндегі аниониттің Pb^{2+} иондарының сорбисы.....	32
<i>Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Шадин Н.А., Ким О.К.</i> ВГ крекингінде үлкейтілген реакторда алюминиймен пилларленген самм НҮ- цеолитті катализаторын сынақтан өткізу.....	36
<i>Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Хусаин Б.Х., Чанышева И.С., Яскевич В.И., Жұрынов М.</i> Силоксан азрогелдер қалыптасу процесінің реагенттер мен өнімдердің кванттық химиялық модельдеуі. III. Алкоксисилан олигомерлерінің көлемі мен нақты салмағын есептеу.....	42
<i>Исаева А.Б., Айдарова С.Б., Шарипова А.А., Муталиева Б.Ж., Григорьев Д.О.</i> Полиуретан/полимочевина қабықшасымен және Dsoit ядросымен қапталған микро- және нанокапсулалар. II Dsoit микор- және нанокапсулалардан бөлініп шығу кинетикасын зерттеу.....	52
<i>Нұрмақанов Е.Е., Итқұлова Ш.С.</i> Со-құрамды көпкомпонентті катализаторда жүретін метанның булы көмірқышқылды риформингі технологиясының моделденуі.....	58
<i>Қазанқарова М.К., Наурызбаев М.К., Ермагамбет Б.Т., Ефремов С.А., Брайда В.</i> Микроағзалармен иммобилизденген шунгит сорбенттерін қолдану арқылы мұнаймен ластанған топырақтың биоремедиациясын зерттеу.....	65
<i>Сасыкова Л.Р., Жәкірова Н.Қ., Жұмақанова А.С.</i> Қазақстанда білікті химик мамандарды дайындау: тарихы мен болашағы	73
<i>Мамырбекова А., Мамитова А.Д., Шырынбекова Б.Ж., Мамырбекова А.</i> Құрамында диметилсульфоксиді бар электролит ерітінділерінен ұсақ дисперсті мыс ұнтақтарын алу.....	79
<i>Мофа Н.Н., Қалиева Ә.М., Садықов Б.С., Осеров Т.Б., Шабанова Т.А., Мансуров З.А.</i> Құрамында күміс нанобөлшектері бар композитті материалдар.....	87
<i>Жәкірова Н.Қ., Сасыкова Л.Р., Қадірбеков Қ.А., Жұмақанова А.С.</i> Гетерополиқышқылдар негізіндегі крекинг катализаторларын синтездеу және зерттеу.....	95
<i>Рахадиллов Б.К., Скаков М.К., Сағдолдина Ж.Б.</i> Электролиттік плазмалық беттік беріктендіруден кейін 20 гл болаттың құрылымдық өзгерістері.....	103
<i>Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Түртүбаева М.О., Қуанышбеков Е.Е., Исабаева М.А.</i> Жаңа $\text{NdM}^{II}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{II} - \text{Sr, Ba}$) Цинкат-манганиттерінің термодинамикалық және электрфизикалық қасиеттерін зерттеу.....	110
<i>Туктин Б.Т., Жандаров Е.К., Зултухар А.М., Кубашева А.Ж., Тенизбаева А.С., Яскевич В. И.</i> КГО-9 және КГО-16 модифицирленген алюмокобальтмолибден катализаторларында мұнайдың бензин және дизель фракцияларын гидроөңдеуді зерттеу.....	119
<i>Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Кубашева А.Ж., Егизбаева Р.И.</i> Модифицирленген цеолитқұрамды кпм катализаторларында ілеспе мұнай газын өңдеу.....	127

СОДЕРЖАНИЕ

Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Мамырбекова А. Исследование физико-химических свойств системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5
Темиргалиева А.Н., Лесбаев Б.Т., Байсейитов Д. А., Мансуров З.А. Свойства и синтез наноразмерного TiO_2 сонохимическим методом.....	9
Елеманова Ж.Р., Дауылбай А.Д., Асылхан Н.Ф., Қудасова Д.Е. Исследование состава конфет, обогащенных витаминами.....	14
Баешов А.Б., Адайбекова А.А., Гаипов Т.Е., Сарсенбаев Н.Б., Журинов М.Ж. Влияние ультразвукового поля на катодное восстановление ионов родия на титановом электроде при поляризации импульсным током.....	20
Баймукашева Г.К., Нажетова А.А., Алтай К.А., Насиров Р.Н. Механизм образования карбаниона из трифенилметана при восстановлении натрием.....	28
Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова Х.К., Никитина А.И., Даулеткулова Н.Т. Сорбция ионов Pb^{2+} редокс-полимерами на основе анионита ЭДЭ-10П и различных хинонов.....	32
Закарин Н.А., Волкова Л.Д., Шадин Н.А., Ким О.К. Испытание HУ-цеолитного катализатора на пилларированном алюминии СаММ в крекинге ВГ в укрупнённом реакторе.....	36
Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Чанышева И.С., Яскевич В.И., Хусайн Б.Х., Журинов М.Ж. Квантово- химическое моделирование реагентов и продуктов в процессе формирования силоксановых аэрогелей. III. Расчет объема и удельного веса олигомеров алкоксигидроксисилоксанов.....	42
Исаева А.Б., Айдарова С.Б., Шарипова А.А., Муталиева Б.Ж., Григорьев Д.О. Микро- и нанокапсулы с оболочкой из полиуретана/полимочевины и ядром из Dsoit. II. Изучение кинетики высвобождения Dsoit из микро- и нанокапсул.....	52
Нурмаканов Е.Е., Иткулова Ш.С. Моделирование технологии пароуглекислотного риформинга метана на Со-содержащем многокомпонентном катализаторе.....	58
Казанкапова М.К., Наурызбаев М.К., Ермагамбет Б.Т., Ефремов С.А., Брайда В. Исследование биоремедиации нефтезагрязненных почв с использованием шунгитовых сорбентов, иммобилизованными микроорганизмами.....	65
Сасыкова Л.Р., Жакирова Н.К., Жумаканова А.С. Подготовка квалифицированных кадров химиков в Казахстане: история и перспективы.....	73
Мамырбекова А., Мамитова А.Д., Шырынбекова Б.Ж., Мамырбекова А. Получение мелкодисперсных медных порошков из диметилсульфоксидно-водных растворов электролитов.....	79
Мофа Н.Н., Калиева А.М., Садыков Б.С., Осеров Т.Б., Шабанова Т.А., Мансуров З.А. Композиционные материалы с наночастицами серебра.....	87
Жакирова Н.К., Сасыкова Л.Р., Кадирбеков К.А., Жумаканова А.С. Синтез и исследование катализаторов крекинга на основе гетерополикислот.....	95
Рахадиллов Б.К., Скаков М.К., Сағдолдина Ж.Б. Структурное превращение стали 20Гл после электролитно-плазменной поверхностной закалки.....	103
Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е., Исабаева М.А. Термодинамические и электрофизические свойства оксидов цинкато-манганитов $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$).....	110
Туктин Б.Т., Жандаров Е.К., Зултухар А.М., Кубашева А.Ж., Тенизбаева А.С., Яскевич В.И. Исследование гидропереработки бензиновых и дизельных фракций нефти на модифицированных алюмокобальтмолибденовых катализаторах КГО-9 и КГО-16.....	119
Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Кубашева А.Ж., Егизбаева Р.И. Переработка попутного нефтяного газа на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах КРМ.....	127

CONTENTS

<i>Mamyrbekova A., Mamitova A., Tukibayeva A., Mamyrbekova A.</i> Research of physicochemical properties of the DMSO-Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O system.....	5
<i>Temirgaliyeva A.N., Lesbayev B.T., Baiseitov D.A., Mansurov Z.A.</i> Properties of nanosized TiO ₂ by synthesized sonochemical method.....	9
<i>Yelemanova Zh.R., Dauylbai A.D., Asilkhan N.G., Kudasova D.E.</i> Investigation of the composition of sweets enriched with vitamins.....	14
<i>Bayesov A.B., Adaibekova A.A., Gaipov T.E., Sarsenbaev N.B., Zhurinov M.Zh.</i> Influence of ultrasound field on cathode recovery rhodium ions on the titanium electrode at polarization by pulse current.....	20
<i>Baymukasheva G.K., Nazhetova A.A., Altai K.A., Nasirov R.N.</i> Formation mechanism of carbanion from triphenylmethane during deoxidization with sodium.....	28
<i>Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Khakimbolatova Kh.K., Nikitina A.I., Dauletkulova N.T.</i> Sorption of Pb ²⁺ ions by redox-polymers on the basis of anionite EDE-10P and various quinones.....	32
<i>Zakarina N. A., Volkova L.D., Shadin N.A., Kim O.K.</i> Test of HY-zeolite catalyst based on Al-pillared CaMM in VG cracking in big size reactor	36
<i>Shlygina I.A., Brodskiy A.R., Khusain B.H., Chanysheva I.S., Yaskevich V.I., Zhurinov M.Z.</i> Quantum chemical modeling of reagents and products in the process of siloxane airtel formation. III. Molecular volumes of alcoxyhydroxysiloxane oligomers and their specific weights.....	42
<i>Issayeva A., Aidarova S., Sharipova A., Mutaliev B., Grigoriev D.</i> Micro- and nanocapules with shell of polyurethane / polyurea and core from Dcoit. II. Study of the kinetics of release of Dcoit from micro- and nanocapules.....	52
<i>Nurmakanov Y.Y., Itkulova S.S.</i> Modeling of technology of steam-dry reforming of methane OVER Co-containing multicomponent catalyst	58
<i>Kazankapova M.K., Nauryzbayev M.K., Ermagambet B.T., Efremov S.A., Braida W.</i> Research of bioreemedation of oil-contaminated soils using microorganisms immobilized on schungite sorbents.....	65
<i>Sassykova L.R., Zhakirova N.K., Zhumakanova A.S.</i> Preparation of qualified personnel of chemists in Kazakhstan: history and prospects	73
<i>Mamyrbekova A., Mamitova A.D., Shirinbekova B.Zh., Mamyrbekova A.</i> Production of finely divided copper powder from water-containing dimethylsulphoxide electrolytes	79
<i>Mofa N.N., Kaliyeva A.M., Sadykov B.S., Oserov T.B., Shabanova T.A., Mansurov Z.A.</i> Composite materials with silver nanoparticles.....	87
<i>Zhakirova N.K., Sassykova L.R., Kadirbekov K.A., Zhumakanova A.S.</i> Synthesis and research of catalysts of cracking on the basis of heteropolyacids	95
<i>Rakhadilov B.K., Skakov M.K., Sagdoldina Zh.B.</i> Structural transformation in steel 20g1 after electrolyte-plasma surface Hardening	103
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Turtubaeva M.O., Kuanyshbekov E.E., Issabaeva M.A.</i> Thermodynamic and electrophysical properties of new zincato-manganites NdM ^{II} 2ZnMnO ₆ (M ^{II} -Sr, Ba).....	110
<i>Tuktin B.T., Zhandarov E.K., Zulpuhar A.M., Kubasheva A.Zh., Tenizbayeva A.S., Yaskevich V.I.</i> Investigation of hydrotreating of gasoline and diesel oil fractions over modified alumo-cobalt-molybdenic catalysts KGO-9 and KGO-16....	119
<i>Tuktin B.T., Shapovalova L.B., Kubasheva A.Zh., Egizbaeva R.I.</i> Processing of associated petroleum gas on modified zeolitecontaining KPM-catalysts.....	127

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*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 03.10.2017.

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

Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19