

T.K. ЖҮМӘДІЛОВ, M.A. НҮРБЕКОВА

## ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ (ММ=15000) МЕН - НАТРИЙ ТӨРТФЕНИЛБОРАТЫ ЖҮЙЕСІНДЕГІ МОЛЕКУЛАЛЫҚ КОМПЛЕКСТЕРДІҢ ФАЗАЛЫҚТУЗУІНЕ АПРОТОНДЫ-ПРОТОНДЫ ЕРІТКІШТЕР ҚОСПАСЫНЫҢ ӘСЕРІ

ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстердің құрамы мен балқу температуралырына апротон-протонды еріткіштер қоспасының әсері қарастырылды. Сонымен қатар молекулалық комплекстердің балқу температуралырының апротон-протонды еріткіштер қоспасының көлемдік қатынасына тәуелділігі зерттелді.

Бұрынғы жұмыстарда ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстердің құрамы мен балқу температуралырына апротон еріткіштердің [1] физика-химиялық параметрлерінің әсері зерттелген болатын. Жұмыс нәтижесі апротон еріткіштердің донор саны өскен сайын ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстердің балқу температуралырының төмендеуін көрсетті.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты апротон-протонды еріткіштер қоспасының көлемдік қатынастарының алынған молекулалық комплекстердің құрамы мен балқу температуралыра на әсерін анықтау. Мақсатымызды жүзеге асыру үшін қайнау температуралыры бір-біріне жақын протонды еріткіш ретінде этанол ( $T_{\text{кайнау}} = 351\text{K}$ ), ал апротонды еріткіш ретінде ацетонитрил ( $T_{\text{кайнау}} = 354\text{K}$ ) тандап алынды [2]. Себебі, еріткіштер буланған кезде бірдей немесе шамалас уақытта булануы тиіс. Біреуі өте тез, екіншісі кеш буланған жағдайда комплекс түзу процесінде бастапқы құрам өзгеріске ұшырайды.

### Тәжірибелік бөлім

( $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ) түзы қосымша құрғатылғаннан кейін пайдаланылды. «Шухардт» фирмасында шығарылған полиэтиленгликоль (ММ=15000) әлсіз вакуумда кептірілгеннен кейін қолданылды.

Еріткіш ретінде алынған этанол мен ацетонитрил белгілі әдіс бойынша тазартылды [3]. Жеке компоненттердің ерітінділерін қалыпты жағдайда араластыру арқылы комплекстер синтезделді. Еріткіштер бөлме температурасында буландырылды. Комплекстер еріткіштен толық тазаруы және тұрақты салмаққа келуі үшін вакуумда 30–35°C температурада бірнеше тәулік бойы сақталды.

Бастапқы құрам бөліктер мен олардың молекулалық комплекстерінің балқу температуралыры ( $T_{\text{балқу}}$ ) «RAPIDO» (Dresden Германия) фирмасының «BOETIUS» оптикалық микроскопында анықталды.

ДТА-қисықтарын\* «STA 409 PC Luxx» (Германия) фирмасының микрокалориметрінде түсірдік. Әр үлгі үшін қыздыру жылдамдығы 5° K/мин 30–350° C температура аралығында жүргізілді.

### Нәтижелер және оларды талқылау

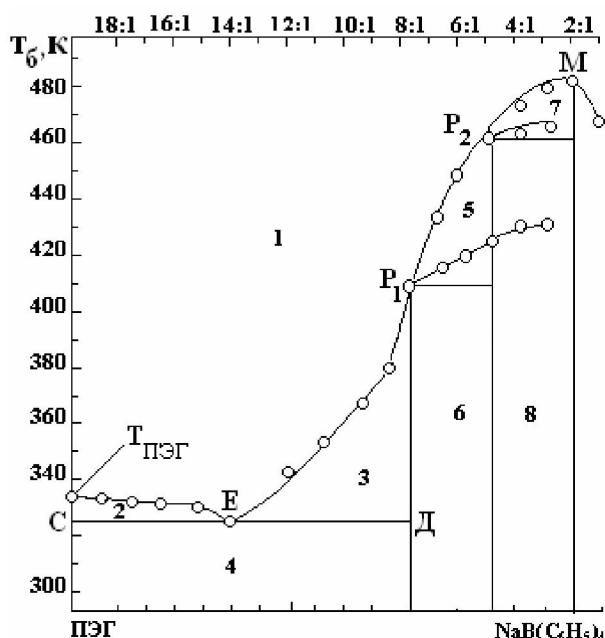
ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесі комплекстерінің балқу температуралыры негізінде құрылған күй диаграммасы 1-суретте берілген.

Абсцисса осіне жүйенің құрамы мен қатынастары, ордината осіне балқу температурасы салынған.

Алынған нәтижелер бойынша құрылған күй диаграммасы 2:1  $T_{\text{балқу}} = 480\text{K}$  қатынасында дистектикалық нұктемен және 8:1  $T_{\text{балқу}} = 418\text{K}$ , 5:1  $T_{\text{балқу}} = 459\text{K}$  қатынастарында перитектикалық нұктелермен сипатталады. Эвтектикалық нұкте 13:1  $T_{\text{балқу}} = 326\text{K}$  қатынасында байқалады.  $T_{\text{ПЭГ}}$  нұктесі ПЭГ-тің балқу температурасы.

Ликвидус қисықтарымен солидус қисығы балқу диаграммасын сегіз аймаққа бөледі. Диаграмманың 1-аймағында жүйе тек сұйық күйде. Ал диаграмманың қалған бөліктерінде жүйе екі фазалы: сұйық және қатты.  $T_{\text{ПЭГ}}$  ликвидусы бойымен қоспалардан таза ПЭГ кристалданады. Жүйе диаграммасын 2-аймағында екі фазалы сұйық және ПЭГ-тің кристалы.

Эвтектикалық нұктеде ( Е нұктесі ) жүйе үш фазалы, олар сұйық балқыма, ПЭГ-тің кристалы және тұздың кристалы. Жүйенің үш фазалы күйі



М – дистектикалық;  $P_1, P_2$  – перитектикалық;  
Е – эвтектикалық нүктелер

1-сурет. Этанол-ацетонитрил аралас еріткішінің 50:50 көлемдік қатынасында алынған ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесінің күй диаграммасы.

температура мен жүйе құрамының бір ғана мәндерімен анықталады, яғни эвтектикалық нүктеде ешқандай параметрді өзгертуге болмайды жүйе инвариантты ( $E=2-3+1=0$  ).

Сөйтіп, эвтектикалық нүктеде тепе-тендіктегі сұйық фаза мен катты фазаның құрамдары бірдей болғандықтан эвтектикалық қоспа таза зат сияқты түракты температурада балқиды.

$\text{EP}_1$  ликвидусы бойымен жаңа химиялық қосылыс  $\text{MK}_1$  заты кристалданады. Диаграммада 3-аймағында жүйе сұйық фазадан жаңа және химиялық қосылыс  $\text{MK}_1$  кристалынан тұрады. Сол сияқты диаграммада 4-аймағында да жүйе екі фазалы: ПЭГ-тің кристалы және жаңа химиялық қосылыс  $\text{MK}_1$  кристалынан тұрады.

Диаграммада  $T_{\text{ПЭГ}} \text{EP}_1 \text{P}_2 \text{M}$  – ликвидус қисығының іилу нүктелерін ( $\text{P}_1, \text{P}_2$  – нүктелері) перитектикалық нүктелер деп аталауды. Инконгруэнтті балқитын қосылыс  $\text{P}_1, \text{P}_2$  – нүктелерінде ыдырап, сұйық балқыма мен тұз құрам бөліктерінің кристалына айналады. Кейбір жүйелерде түзілетін химиялық қосылыс өте тұрақсыз болатындықтан қыздырған кезде ол өзінің балқу температурасына жетпей бастапқы алынған құрам бөліктеге түгел ыдырап кетеді. Мұндай қосылыстар инконгруэнтті балқитын қосылыстар. Инкон-

груэнтті қосылыс балқыған кезде сұйық фаза мен катты фазаның құрамдары өртүрлі болады.

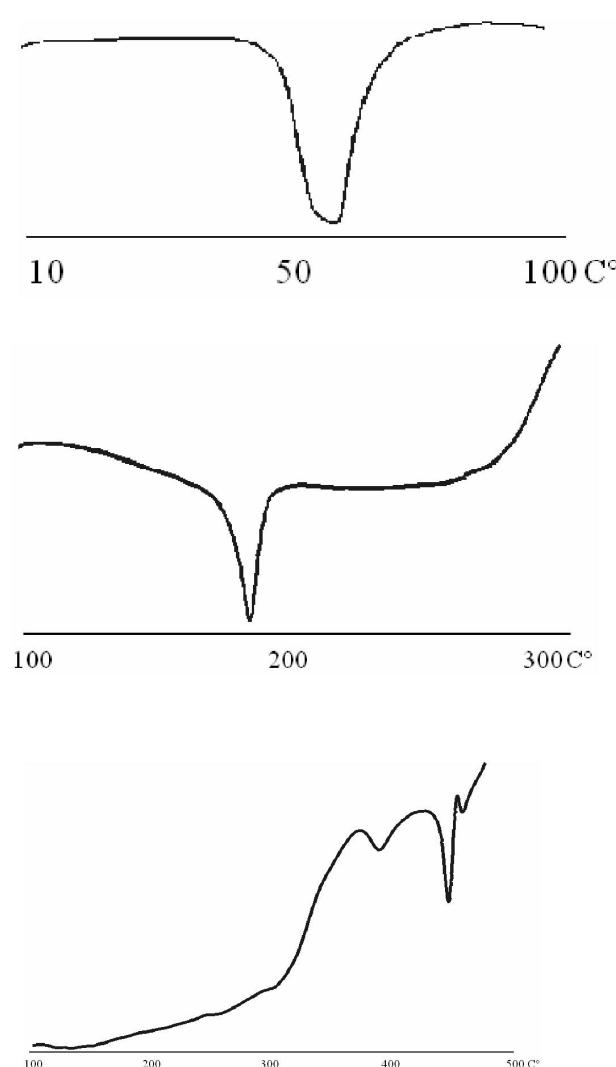
$\text{P}_1 \text{P}_2$  ликвидусы бойымен жаңа химиялық қосылыс  $\text{MK}_2$  заты кристалданады. Диаграммада 5-аймағында жүйе сұйық фаза мен жаңа химиялық қосылыс  $\text{MK}_2$  кристалынан тұрады. Ал диаграммада 6-аймағында жүйе екі қатты фазалы:  $\text{MK}_1, \text{MK}_2$  химиялық қосылыстардың кристалдарынан тұрады.  $\text{P}_2 \text{M}$  ликвидусы бойымен жаңа химиялық қосылыс  $\text{MK}_3$  заты кристалданады.

Диаграммадағы  $\text{M}$  нүктесі дистектика нүктесі деп аталауды.  $\text{M}$  нүктесінде жүйе бір компонентті және екі фазалы, яғни бұл нүктеде жүйе инвариантты ( $E=1-2+1=0$ ). Сонымен қатар  $\text{M}$  нүктесінде конгруэнтті балқитын қосылыс пайда болады, яғни (латын сөзі *congruetis* – бірдей болу) реакция нәтижесінде түзілетін қосылыс бастапқы алынған құрам бөліктеріне ыдырамайтын тұракты қосылыс.

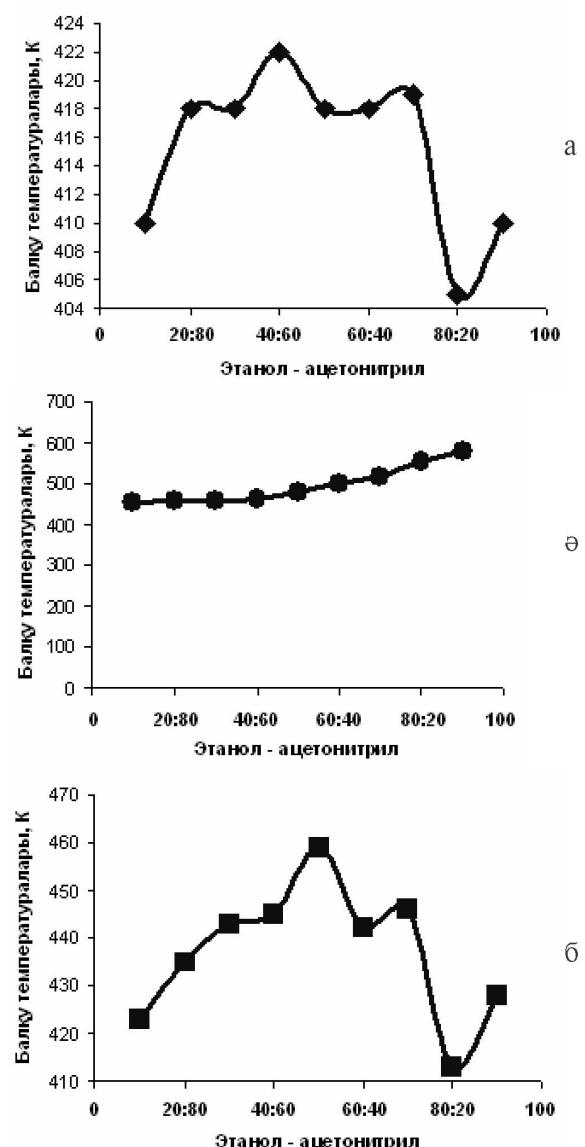
Диаграммада 7-аймағында жүйе сұйық фаза мен жаңа химиялық қосылыс  $\text{MK}_3$  кристалынан тұрады. Диаграммада соғы 8-аймағында жүйе екі қатты фазалы:  $\text{MK}_2, \text{MK}_3$  химиялық қосылыстардың кристалдарынан тұрады. Оптикалық микроскопия көмегімен алынған молекулалық комплекстердің құрамдары (2:1, 5:1 және 8:1) рентгенді дифракция әдісі көмегімен толықтырылды.

Сонымен оптикалық микроскопия көмегімен алынған тәжірибелік мәліметтерді протон еріткіш – этанолда [4] алынған тәжірибелік мәліметтерді салыстырсақ: құрамы, құрылымы және балқу температураларында ( $30^\circ$ -қа дейін) айырмашылықтар бар. Сол сиқты аprotон еріткіш – ацетонитрилмен [5] тәжірибелік мәліметтерді салыстырсақ: құрамы мен балқу температуралары ( $20^\circ$ -қа дейін) өртүрлі.

ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплексінің балқу температурасы диференциалды-термиялық анализ әдісі арқылы анықталды (2-сурет). Суретте бос күйінде ПЭГ (1)  $T_{\text{балқу}} = 338\text{K}$  ( $65^\circ\text{C}$ ),  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (2)  $T_{\text{балқу}} = 623\text{K}$  ( $350^\circ\text{C}$ ) балқитыны көрсетілген. Этанол-ацетонитрил аралас еріткішінің 50:50 көлемдік қатынасында полиэтиленгликоль тұзбен өрекеттесіп, нәтижесінде жоғары температурада балқитын  $T_{\text{балқу}} = 463\text{K}$  ( $190^\circ\text{C}$ ) молекулалық комплекс (3) алынды. Түзілген молекулалық комплекс полимерге де, тұзға да ортақ емес құрылымға және балқу температураға ие.



2-сурет. Этанол-ацетонитрил аралас еріткішінің 50:50 көлемдік қатынасында алынған ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстің дифференциалды-термиялық анализ қисықтары: ПЭГ(1),  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (2) және 2:1(3) қатынасындағы молекулалық комплекстер



3-сурет. Молекулалық комплекстердің балқу температуралырының этанол-ацетонитрил аралас еріткіштерінің көлемдік қатынастарына тәуелділігі

**1-кесте. Протонды және апротонды еріткіштер коспасында алынған ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстердің күй диаграммасындағы өвтектика, перитектика және дистектика нүктелері**

Этанол – ацетонитрил	Дистектика M		Перитектика P <sub>1</sub>		Перитектика P <sub>2</sub>		Өвтектика E	
	құрамы	T <sub>балку</sub> K	құрамы	T <sub>балку</sub> K	құрамы	T <sub>балку</sub> K	құрамы	T <sub>балку</sub> K
90:10	2:1	576	9:1	410	6:1	428	13:1	326
80:20	3:1	552	7:1	405	5:1	413	13:1	326
70:30	2:1	518	8:1	419	6:1	446	13:1	326
60:40	4:1	500	7:1	418	5:1	442	13:1	326
50:50	2:1	480	8:1	418	5:1	459	13:1	326
40:60	3:1	461	8:1	422	5:1	445	13:1	326
30:70	2:1	459	8:1	418	5:1	443	13:1	326
20:80	4:1	457	7:1	418	6:1	435	13:1	326
10:90	3:1	456	7:1	410	5:1	423	13:1	326

1-кестеде этанол-ацетонитрил аралас еріткіштерінің көлемдік қатынасында алғынған ПЭГ –  $\text{NaBPh}_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстерінің күй диаграммаларындағы эвтектикалық, перитектикалық және дистектикалық нұктелері көлтірілген.

Алғынған нәтижелерді талдау, полиэтиленгликольмен натрий тетрафенилбораты комплекстерінің құрамы мен балқу температураларына этанол-ацетонитрил аралас еріткіштерінің көлемдік қатынастарының өсерін тигізетіндігін көрсетеді. Кестеден көрініп тұрғандай эвтектика нұктелерінде (E) түзілген молекулалық комплекстердің құрамы мен балқу температуралары ешқандай өзгеріске ұшырамаған, яғни бұл этанол-ацетонитрил аралас еріткіштерінің көлемдік қатынастарының өсері жоқ екендігін көрсетеді.

Сонымен зерттеулер нәтижесін салыстыру және талдау этанол-ацетонитрил аралас еріткіштерде эвтектикалық, перитектикалық, дистектикалық нұктелермен қатар, құрамы және балқу температуралары бойынша айырмашылыктары бар молекулалық комплекстер түзілетінінен көз жеткі-зуге болады.

Фазалық диаграммадағы дистектика және перитектика нұктелеріндегі балқу температураларына этанол-ацетонитрил аралас еріткіштерінің көлемдік қатынастарының тәуелділік қисықтары түрғызылды (3-сурет). Абсцисса осіне молекулалық комплекстердің балқу температуралары, ордината осіне этанол-ацетонитрил аралас еріткіштерінің көлемдік қатынастары салынған.

Алғынған 3 а,ә-суреттерді талқылай отырып, этанол-ацетонитрил аралас еріткіштердің этанол еріткішінің көлемдік қатынасы өскен сайын түзілген молекулалық комплекстердің перитектика нұктелеріндегі балқу температуралары белгілі бір тәуелділік бойынша өзгермейтіні анықталды.

3, б-суретте дистектика нұктелерінде этанол-ацетонитрил аралас еріткіштердің этанол еріткішінің көлемдік қатынасы артқан сайын молекулалық комплекстердің балқу температуралары кемиді.

Сонымен этанол-ацетонитрил аралас еріткіштердің этанол еріткішінің көлемдік қатынасы полиэтиленгликоль-натрий төртфенилборат жүйесінің молекулалық комплекстерінің фазалықтұзлуіне тікелей өсері бар екендігі анықталды.

## ӘДЕБИЕТ

1. Торебеков О.Т., Жұмәділов Т.К., Бектуров Е.Ә. ПЭГ –  $\text{NaBPh}_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстердің фазалықтұзлуіне аprotон еріткіштердің физика-химиялық параметрлерінің өсері // Химич. журн. Каз. – 2009. № 2. С. 66–71.
2. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М., 1989. С.256.
3. Вайсберг А., Проксайдэр Э., Риддик Д., Турс Э. Органические растворители. М.: ИЛ., 1958. 518 с.
4. Сапарбекова И.С., Садыкова Г.Т., Бутин Б.М., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Влияние молекулярной массы полиэтиленгликоля на структурообразование его комплексов с тетрафенилборатом натрия в среде этилового спирта // Вестник КазГНУ. 2004. № 2. С. 45–48.
5. Торебеков О.Т., Бектуров Е.А., Джумадилов Т.К. Рентгенофазовый анализ комплексов, полученных в среде ацетонитрила // Известия НАН РК. Серия химическая 2005, №5. С. 62–65.

## Резюме

Рассмотрено влияние смеси аprotонно-протонной растворителей на состав и температуру плавления молекулярных комплексов системы ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . А также изучена зависимость температур плавления молекулярных комплексов от объемной соотношении аprotонно-протонной растворителей

## Summary

The effect of a mixture of aprotic-protic solvents on the composition and the melting temperature of the molecular complexes of PEG –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . As well as the dependence of melting temperatures of molecular complexes of the volume ratio of aprotic-protic solvents

«Ә.Б.Бектуров атындағы Химия  
ғылымдары институты»  
АҚ, Алматы қ.

25.09.2010 ж. түсмі