

ӨОК 541.12.038.2 + 017

Т.Қ. ЖҰМӘДІЛЛОВ, М.А. НҰРБЕКОВА

**ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ ( ММ=15000 ) МЕН-НАТРИЙ ТӨРТФЕНИЛБОРАТЫ  
ЖҮЙЕСІНДЕГІ МОЛЕКУЛАЛЫҚ КОМПЛЕКСТЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫМ ТҮЗУІНЕ  
АПРОТОНДЫ-ПРОТОНДЫ ЕРІТКІШТЕР ҚОСПАСЫНЫҢ ӘСЕРІ**

ПЭГ –  $\text{NaV}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстердің құрылымы мен құрамына аprotон-протонды еріткіштер қоспасының әсері қарастырылды. Сонымен қатар молекулалық комплекстердің кристалдану дәрежелерінің аprotон-протонды еріткіштер қоспасының көлемдік қатынасына тәуелділігі зерттелді.

Алдыңғы зерттеулерде бірнеше протон [1] және аprotон [2] еріткіштердегі ион-дипольді комплекстердің кейбір физикалық қасиеттерінің және балку температураларының айырмашылықтары, сонымен қатар полимердің молекулалық массасының [3] әсері байқалған.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты полиэфирдің төмен молекулалық түзбен құрылым түзуіне аprotон - протонды еріткіштер қоспасының көлемдік қатынасының әсер ету заңдылықтарын анықтау.

**Тәжірибелік бөлім**

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

Еріткіш ретінде алынған этанол мен ацетонитрил белгілі әдіс бойынша тазартылды [4]. Жеке компоненттердің ерітінділерін қалыпты жағдайда араластыру арқылы комплекстер синтезделді. Еріткіштер бөлме температурасында буландырылды. Алдыңғы зерттеулерде бірнеше протон [1] және аprotон [2] еріткіштердегі ион-дипольді комплекстердің кейбір физикалық қасиеттерінің және балку температураларының айырмашылықтары, сонымен қатар полимердің молекулалық массасының [3] әсері байқалған.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты полиэфирдің төмен молекулалық түзбен құрылым түзуіне аprotон - протонды еріткіштер қоспасының көлемдік қатынасының әсер ету заңдылықтарын анықтау.

**Тәжірибелік бөлім**

$(\text{NaV}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$  тұзы қосымша құрғатылғаннан кейін пайдаланылды. Комплекстер еріткіштен толық тазаруы және тұрақты салмаққа келуі үшін вакуумда 30–35°C температурада бірнеше тәулік бойы сақталды.

Полиэтиленгликоль, натрий тетрафенилбораты және олардың молекулалық комплекстерінің үлкен бұрыштық рентген спектрлері ДРОН-3 құралында  $\text{Cu K}\alpha$  сәулеленуімен 35 кВт, 20 ма және  $\text{Co K}\alpha$  30 кВт және 20 мА жұмыс тәртібінде өлшенді.

**Нәтижелер және оларды талқылау**

Комплекстердің құрылымын зерттеу үшін этанол-ацетонитрил 90:10 (а) және 10:90 (ә) көлемдік қатынастарының қоспасында алынған 1:1-10:1 ара қатынастарындағы ПЭГ –  $\text{NaV}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесінің қоспалары дайындалды.

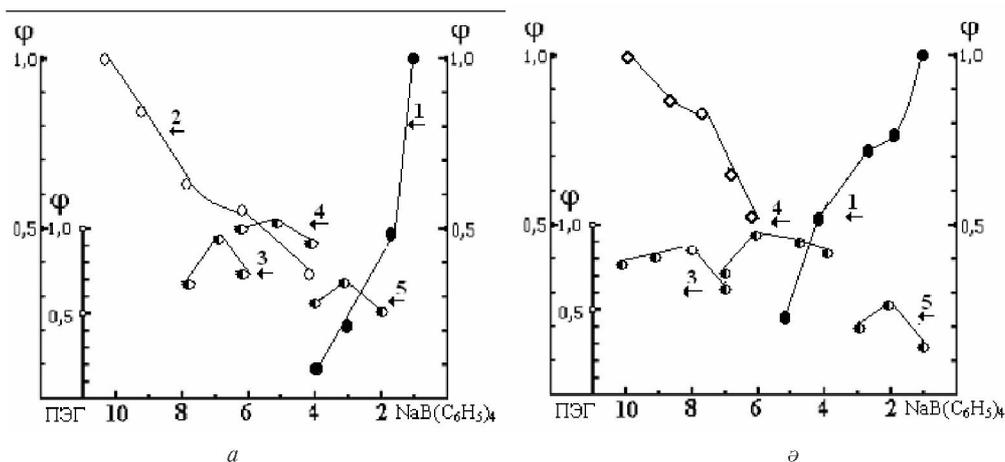
Рефлекс-шағылу көрсеткіштерінде, бастапқы құрам бөліктердің жолақтарынан басқа, жаңа дифракциялық сызықтардың пайда болуы, комплекстік қосылыстардың бірнеше түрлері түзілгенін болжауға мүмкіндік береді.

Сонымен алынған дифрактограммалар нәтижесінде, бастапқы құрам бөліктер мен молекулалық комплекстердің барлық қарқындылығын (j) өлшеу арқылы полимер-түз жүйесінің құрылымдық диаграммасы құрылды (1-сурет).

Дифрактограммаларды талдау этанол - ацетонитрил аралас еріткіштердің 90:10 (а) көлемдік қатынасында алынған ПЭГ –  $\text{NaV}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесінің құрылымдық диаграммасы 5 қисықпен сипатталатынын көрсетеді.

Суреттен көрініп тұрғандай жүйедегі полимер қарқындылығы өскен сайын (2-қисық) түз қарқындылығы (1-қисық) төмендейді. Суреттегі 3-қисық 8:1 қатынасынан басталып 7:1 ара қатынасында максимум деңгейге жетіп 6:1 ара қатынасында төмендеп аяқталады. Бұл осы жүйеде түзілген молекулалық комплекстің құрамын айқындайды.

Әрі қарай суреттегі 4-қисық 6:1 қатынасынан басталып 4:1 ара қатынасында аяқталады. Осы қисықтың қарқындылығы 5:1 ара қатынасында максимум деңгейді көрсетіп тұр. Бұл осы жүйе-



1-сурет. Этанол – ацетонитрил аралас еріткіштердің 90:10 (а) және 10:90 (ә) көлемдік қатынасында алынған молекулалық комплекстердің құрылымдық диаграммалары:  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (1), ПЭГ (2), молекулалық комплекстер (3-5)

де түзілген келесі молекулалық комплекстің құрамын сипаттайды.

Суреттегі соңғы 5–қисық 4:1 қатынасынан басталып 2:1 ара қатынасында аяқталады. Максимум деңгейі 3:1 ара қатынасында байқалады. Бұл осы жүйеде түзілген келесі молекулалық комплекстің құрамын сипаттайды.

Этанол - ацетонитрил аралас еріткіштердің 10:90 (ә) көлемдік қатынасында алынған ПЭГ -  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесінің құрылымдық диаграммасы 1,ә - суретте берілген.

Суреттегі 1 – қисық ПЭГ -  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесінде бос күйіндегі тұз рефлекстерін көрсетеді. Тұз рефлекстері 1:1-ден 5:1-ге дейінгі ара қатынастарында байқалады және оның қарқындылығы полимердің үлесі өскен сайын төмендейді.

Дифрактограммаларды талдау ПЭГ -  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесінде полиэтиленгликольдің шағылысу (сәулелену) рефлекстерін 2 – қисық көрсетіп тұр.

Суреттегі 3 – қисық 10:1 қатынасынан басталып 7:1 ара қатынасында аяқталады. Рефлекстердің барлық қарқындылығы 8:1 ара қатысында максимум деңгейді көрсетіп тұр. Бұл осы жүйеде түзілген молекулалық комплекстің құрамын айқындайды.

Ары қарай суреттегі 4 – қисық 7:1 қатынасынан басталып 4:1 ара қатынасында аяқталады. Осы қисықтың қарқындылығы 6:1 ара қатысында максимум деңгейді көрсетіп тұр. Бұл осы жүйеде түзілген келесі молекулалық комплекстің құрамын сипаттайды. Суреттегі 5 – қисық 3:1 қаты-

насынан басталып 2:1 ара қатынасында максимум деңгейді көрсетіп, 1:1 ара қатынасында аяқталып тұр. Максимум деңгей осы жүйеде түзілген молекулалық комплекстің құрамын көрсетеді.

Сонымен кристалдық шағылысу рефлекстерінің барлық қарқындылығының құрамға тәуелділігін талдау арқылы этанол - ацетонитрил аралас еріткіштердің 90:10 көлемдік қатынасында алынған ПЭГ – тұз жүйесінде келесі молекулалық комплекстер 3:1, 5:1, 7:1 ара қатынастарында түзілсе, ал 10:90 көлемдік қатынасында алынған молекулалық комплекстер 2:1, 6:1, 8:1 ара қатынастарында түзілетінін байқаймыз.

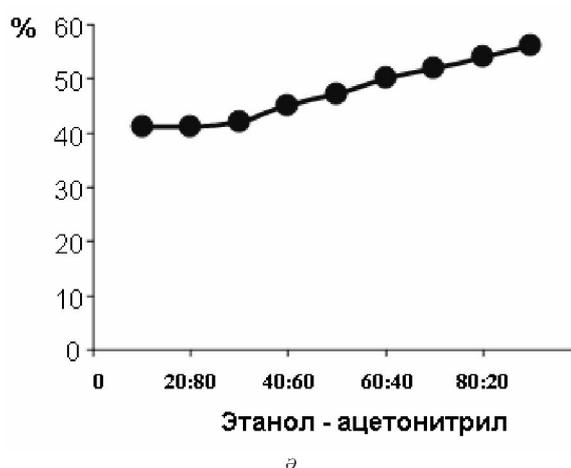
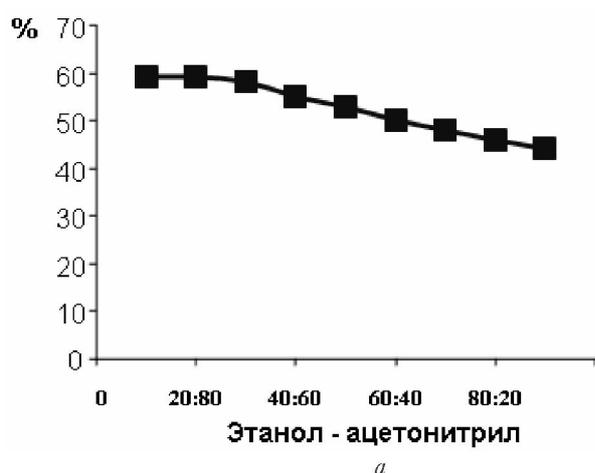
Сонымен қатар 1:1-10:1 молярлық қатынасындағы этанол-ацетонитрил аралас еріткіштер ортасындағы ПЭГ мен  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесінің құрылымдық диаграммаларын салыстыру, полимер молекулаларының төмен молекулалық түзбен әрекеттесуі нәтижесінде көптеген молекулалық қосылыстар қалыптасатынын көрсетеді (1-кесте).

Кестеден көрініп тұрғандай, ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстердің құрамына этанол - ацетонитрил аралас еріткіштердің көлемдік қатынасының біршама әсері бар екенін көруге болады.

Дифракциялық рефлекстер қарқындылығының құрамға тәуелді өзгеруіне қарап, аморфты гало аймақтары және жазықтық аралық қашықтықтарымен ерекшеленетін көптеген кристалдық жаңа түзілімдер түзілетінін байқауға болады. Молекулалық комплекстердің рентген дифрактограммаларын қарастырғанда тұз рефлекстерінің

1-кесте. Этанол-ацетонитрил қоспасының әртүрлі қатынастарында синтезделген полиэтиленгликоль мен натрий тетрафенилбораты қатты күйдегі молекулалық комплекстерінің құрамы мен рентген спектрлерінің көрсеткіштері

Этанол-ацетонитрил	Комплекстердің құрамы	Комплекстердің жазықтықаралық қашықтықтары, А
10:90	7:1 5:1 3:1	4,0; 10,2 7,1; 7,7; 10,7; 12,0 10,2; 12,1
20:80	7:1 6:1 4:1	6,0; 7,7; 12,0; 13,2; 14,6 4,0; 9,3 6,0; 7,1; 7,7; 9,3; 10,0; 10,9; 12,0; 12,5
30:70	8:1 5:1 2:1	4,0; 6,0; 7,1; 7,8; 8,7; 9,4; 12,0; 12,4; 13,1; 15,6 6,0; 7,1; 7,8; 8,7; 9,4; 12,4 6,0; 7,1; 7,8; 8,7; 9,4; 12,0; 12,4; 13,1; 15,6
40:60	8:1 5:1 3:1	3,3; 4,0; 6,0; 6,5; 7,0; 8,0; 13,3; 14,5 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 12,0; 13,3; 14,5 3,3; 4,0; 7,0; 8,0
50:50	8:1 5:1 2:1	3,3; 4,0; 6,5; 9,5 3,3; 4,0; 6,0; 6,5; 8,0; 9,5; 11,3; 12,0 3,3; 4,0; 6,0; 6,5; 9,5
60:40	7:1 5:1 4:1	4,0; 6,0; 6,5; 7,0; 7,7; 9,5; 11,3; 12,0 9,5; 12,0 10,7; 13,2; 20,2; 20,7
70:30	8:1 6:1 2:1	3,9; 6,4; 12,0 6,1; 6,4; 7,7; 8,0; 9,7; 12,0 6,1; 9,7; 12,0
80:20	7:1 5:1 3:1	4,0; 6,0; 6,5; 7,0; 7,9; 9,0; 9,5; 9,7; 11,7; 12,0 14,5 4,0; 6,5; 7,0; 7,9; 9,0; 10,8; 11,7; 13,1 4,0; 6,0; 7,0; 7,9; 9,0; 9,5; 9,7; 10,8; 11,7; 12,0; 13,1; 14,5
90:10	9:1 6:1 2:1	3,3; 5,8; 6,1; 8,7; 9,7; 10,2; 11,3 5,5; 6,1; 8,7; 9,7; 10,8; 6,5 4,0; 7,1; 7,7; 9,7; 10,8



2-сурет. Молекулалық комплекстердің кристалдану (а) және аморфты (ә) дәрежелерінің (дистектика нүктелерінде) этанол - ацетонитрил аралас еріткіштердің көлемдік қатынасына тәуелділігі

2-кесте. Этанол - ацетонитрил қоспасының әр түрлі көлемдік қатынастарымен молекулалық комплекстерінің кристалдану (аморфты) дәрежелері

Этанол-ацетонитрил	Кристалдану %	Аморфтану %
10:90	59	41
20:80	59	41
30:70	58	42
40:60	55	45
50:50	53	47
60:40	50	50
70:30	48	52
80:20	46	54
90:10	44	56

жазықтық аралық қашықтықтарының артуы байқалады. Бұл полимер тізбегі немесе молекулалық комплекстің тұздың кристалдық торына енуі нәтижесінде түзілген, тұзбен қаныққан ПЭГ-натрий тұздары комплекстерінің қалыптасуына байланысты болуы мүмкін.

Кристалды полимерлер көбінде біртекті болмайды, кристалдығымен бірге аморфты фазалары да болады. Сондықтан мұндай полимерлерді сипаттау үшін кристалдану дәрежесі деген ұғым қолданылады. ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстерінің кристалдану дәрежесін аудан арқылы анықталды [5].

Этанол - ацетонитрил қоспасының әртүрлі көлемдік қатынастарында алынған молекулалық комплекстерінің кристалдану және аморфтану дәрежелері 2-кестеде көрсетілген.

Рентгенограмма көмегімен молекулалық комплекстердің кристалдану дәрежесінің этанол - ацетонитрил аралас еріткіштердің көлемдік қатынасына тәуелділігі тұрғызылды (2-сурет).

2-суретті талқылай отырып, этанол - ацетонитрил аралас еріткіштердің этанол еріткішінің көлемдік қатынасы өскен сайын молекулалық комплекстерінің кристалдану дәрежесі (а) кемиді, ал аморфты дәрежесі (ә) артады.

Сонымен ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстерінің кристалдану дәрежесі этанол - ацетонитрил аралас еріткіштердің көлемдік қатынасына тәуелділігі анықталды. Бұл тәуелділік этанол - ацетонитрил аралас еріткіштердің көлемдік қатынасы ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  жүйесіндегі молекулалық комплекстерінің құрылымтүзуіне тікелей әсері бар екенін білдіреді.

#### ӘДЕБИЕТ

1. *Хакимова Г.Т.* Влияние среды на структуру комплекса системы полиэтиленгликоль и тетрафенилборат натрия // Труды Респ. научн. конф. молодых ученых, посвященно Дню химика. Алматы. 1998. С. 73А.

2. *Торбеков О.Т., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А.* Исследование молекулярных комплексов системы полиэтиленгликоль (М.м=15000) - тетрафенилборат натрия, полученных в ряде апротонных растворителей // Журн. прикл. химии. 2008. Том 79. С.867-869.

3. *Сапарбекова И.С., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А.* Влияние молекулярной массы полиэтиленгликоля на структурообразование его комплексов с тетрафенилборатом натрия в среде этилового спирта // Вестник КазНУ. 2004. №2. С. 69–73.

4. *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Д., Турс Э.* Органические растворители. М.: ИЛ., 1958. 518 с.

5. *Коршак В.В., Цванкин Д.Я., Бабчинцер Т.М. и др.* Исследование структуры жирноароматических полиимидов // Высокомолекул. соед. 1976. Т.А18. №1. С.40–46.

#### Резюме

Рассмотрено влияние смеси апротонно-протонной растворителей на состав и структуру молекулярных комплексов системы ПЭГ –  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . Также изучена зависимость степени кристалличности молекулярных комплексов от объемной соотношения апротонно-протонной растворителей

#### Summary

The effect of a mixture of aprotic-protic solvents on the composition and structure molecular complexes of PEG -  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . We also study the dependence of the degree of crystallinity of the molecular complexes of the volume ratio of aprotic solvent-proton

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

15.09.2010 ж. түсті