

DOI 10.36074/grail-of-science.07.05.2021.036

МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ ПОЛІМЕРГОМОЛОГІВ ОКСИЕТИЛЬНОГО 1,2-ПРОПАНДІОЛУ В ПРИСУТНОСТІ ЛУЖНОГО КАТАЛІЗАТОРУ

НАУКОВО-ДОСЛІДНА ГРУПА:

Чеканова Валентина Володимирівна

старший науковий співробітник - лабораторії кріопротекторів
Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, Україна

Гвоздюк Яна Василівна

аспірант - лабораторії кріопротекторів
Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, Україна

Пахомова Юлія Сергіївна

старший науковий співробітник - лабораторії кріопротекторів
Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, Україна

Компанієць Антоніна Михайлівна

доктор медичних наук професор, завідувач лабораторії кріопротекторів
Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, Україна

Анотація. Модифікацію 1,2-пропандіолу (1,2-ПД) при взаємодії з окисем етилену отримані етоксилати 1,2-ПД, які відрізняються не тільки довжиною ланцюга, а також молекулярно-масовим розподілом (ММР) полімергомологів в їх складі. Реакцію оксиетилювання 1,2-ПД проводили при мольних співвідношеннях 1,2-ПД та окиси етилену 1:4, 1:6 в інтервалі температур 363-413 К і 363-383 К. У якості каталізатора використовували КОН 0,2 мас. %. Отримані проби, які містили аддукти окиси етилену з 1,2-ПД аналізували на газово-рідинном хроматографі ЛХМ-80Д з полум'яно-іонізаційним детектором. На підставі отриманих експериментальних даних та хроматографічного аналізу встановлено, що при знижених температурах утворюються полімергомологи з низькою молекулярною масою і при підвищенні температури від 363 К до 413 К не спостерігається утворення вищого полімергомологу. Збільшення мольного співвідношення до 1: 6 при підвищенні температури до 393 К призведе до утворення гомологів з більшою молекулярною масою.

Ключові слова: окис етилену, реакція оксиетилювання, полімергомологи, хроматографічний аналіз, співвідношення реагентів.

Багатоатомні спирти є зручним об'єктом для модифікації їх структури, фізико-хімічних властивостей. Дослідження, які проведені в області .

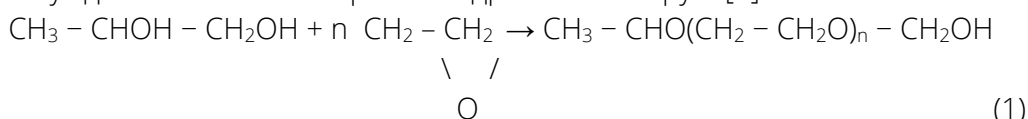
модифікації структури спиртів свідчить про те, що взаємодія їх з окисом етилену (ОЕ) дозволяє отримати сполуки з різною молекулярною масою та низькою токсичністю, це робить спирти перспективними при створенні нових екзоцелюлярних кріопротекторів. У наших дослідженнях на протязі багатьох років велику увагу приділяли вивченню оксиетильованих похідних гліцеринів та амідів, їх синтезу, фізико-хімічним та кріопротекторним властивостям [1-3].

Взаємодія спиртів з окисом етилену ускладнено протіканням побічних реакцій, визначається структурою та природою спирту, температурою проведення реакцій, полярністю середовища і ступеню оксиетильовання [4].

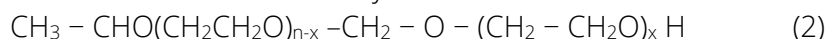
Варіацією вказаних параметрів реакції можна отримати етоксилати спиртів, які відрізняються не тільки довжиною ланцюга (т.б. молекулярною масою), а також молекулярно-масовим розподілом (ММР) полімергомологів в їх складі.

Необхідність вивчення розподілу полімергомологів в оксиетильованих сполуках, які мають гідроксильні групи різної природи, обумовлено тим, що приєднання окиси етилену можливо як по первісній, так і по вторинній групі.

Підтвердженням даного факту є дослідження, які були проведені в рядах аддуктів гліцерину, 1,2-пропандіолу, отриманих за допомогою каталізаторів кислої природи – ефірату трифтористого бору. Відомо, що приєднання окиси етилену здійснюється по вторинній гідроксильній групі [4].



Хоча не вилучена можливість приєднання окису етилену і по первісній групі з отриманням етоксилатів змішаного типу:



де n – кількість приєднаної окиси етилену; x – кількість молей окиси етилену, що приєднується до первісної групи.

Використання у якості каталізаторів лужних металів (К, Na) призводить до отримання етоксилатів, оксиетильованих по первісним групам. Умови отримання таких аддуктів для 1,2-пропандіолу залишаються нез'ясованими. Тому, представляє інтерес до визначення оптимальних умов синтезу етоксилатів 1,2-пропандіолу, а також температурний режим, співвідношення реагентів, час протікання реакції.

Матеріали та методи. Реакцію оксиетильовання 1,2-пропандіолу проводили в автоклаві ємкістю 0,1 л за описаною раніше методикою [5] на протязі (70-140) хвилин при мольних співвідношеннях реагентів 1,2-ПД: окиси етилену 1:4 в інтервалі температур (363-413) К і мольному співвідношенні реагентів 1:6 в інтервалі температур (363-383) К. У якості каталізатора використовували KOH 0,2 мас. %. В процесі проведення синтезу із реактора через кожні 10 хвилин відбирали зразок реакційної маси. Отримані проби, які містили аддукти окиси етилену з 1,2-пропандіолом аналізували на газово-рідинном хроматографі ЛХМ-80Д з полум'яно-іонізаційним детектором та визначали концентрацію початкового алканолу 1,2-пропандіолу, продукту оксиетильовання з одним молекулом окиси етилену N 1, з двома молекулами окиси

етилену N 2, з трьома молями окиси етилену N 3 і з чотирма молями окиси етилену N 4, та також концентрацію окиси етилену, який не вступив в реакцію.

Кількісний аналіз хроматографічних піків проводили по методу внутрішньої нормалізації [6]. Окис етилену, залишкова кількість якого, що не вступила в реакцію, випаровується в процесі її дослідження, як сильно летуча речовина ($t_{\text{кип}}=10,7^{\circ}\text{C}$). Тому маса хроматографічної речовини не відповідає реальній масі:

$$\Sigma_{\text{xp}} = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \text{ДЭГ} + \text{ТЭГ} + \text{тетра} \quad (3)$$

$$\Sigma_{\text{xp}} = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \text{ДЭГ} + \text{ТЭГ} + \text{тетра} + \text{ОЭ} \quad (4)$$

де Σ_{xp} – маса хроматографічного зразка, %; $n_1 \dots n_i$ – оксиетильовані полімергомологи с і – кількість оксиетильних ланцюгів; ДЭГ, ТЭГ, тетра (діетиленгліколь, тріетиленгліколь, тетраетиленгліколь) відповідно, %; ОЕ – окис етилену.

Тоді масу хроматографічного зразка, можна розрахувати за формулою:

$$\Sigma_{\text{xp}} = \frac{B \cdot 100\%}{n_1 - n_2 \left(\frac{M_{n_1}}{M_{n_2}} \right) + n_3 \left(\frac{M_{n_1}}{M_{n_3}} \right) - \dots n_i \left(\frac{M_{n_1}}{M_{n_i}} \right)} \quad (5)$$

де B – кількість вихідного спирту; $M_{n_1} \dots M_{n_i}$ – молекулярні маси полімергомологів, г. Реальна маса кожного з компонентів суміші розраховується за формулою:

$$M_{n_{ip}} = \frac{M_{n_i}}{100\%} \Sigma_{\text{xp}} \quad (6)$$

де $M_{n_{ip}}$ – реальна маса i -го полімергомолога, г.

$$M_{\text{cp}} = M_{n_1} X_1 + M_{n_2} X_2 + M_{n_3} X_3 + \dots + M_{n_i} X_i + M_{r_1} X_1 + M_{r_2} X_2 + M_{r_3} X_3 + \dots + M_{r_i} X_i$$

де $M_{n_1} \dots M_{n_i}$ – молекулярна маса полімергомологів з i числом оксиетильних груп;

X – маса хроматографічного зразка, г; $M_{r_1} \dots M_{r_i}$ – молекулярна маса поліетиленгліколей з i числом оксиетильних груп.

В основі розрахунків було використано припущення о рівності швидкостей послідовно-паралельних реакцій процесу оксиетильовання 1,2-пропандіолу, починає з другої ($K_0 \gg K_i \neq K_2 = K_3 = \dots = K_i$).

В цьому випадку з рівняння розрахунку складу полімергомологів має вид [8].

$$m = \text{Cln}(n_{00}/n_0) - (C-1)(1-[n_{00}/n_0]) \quad (7)$$

$$n_{00}/n_0 = (C^{i-1}/(C-1)^i)[(n_{00}/n_0) - (n_{00}/n_0) C \sum (1/j!)\{(C-1)\ln(n_{00}/n_0)\}^j] \quad (8)$$

де m – середня ступень оксиетильовання; n_{00} – кількість вихідного продукту з i молями окиси етилену, яка приєднується, моль; C – константа розподілу.

Результати та обговорення. На підставі отриманих експериментальних даних (табл.1) та хроматографічного аналізу аддуктів оксиду етилену з 1,2-пропандіолом встановлено кількість полімергомологів, що утворюються при температурах 363-413 К та мольному співвідношенні завантажених продуктів 1,2-пропандіолу і окиси етилену 1:4; температурі 363-393 К та мольному співвідношенні реагентів 1:6.

Таблиця 1

Умови синтезу етоксилатів 1,2-пропандіолу

№ п/п	Мольне співвідношення завантажених продуктів	Завантажено, г		Умови реакції		
		1,2-пропандіол	Окис етилену	Час, хв.	Температура, К	Каталізатор, мас. %
1	1:4	10,857	25,143	70-140	363	KOH, 0,2
2					373	
3					383	
4					393	
5					403	
6					413	
7	1:6	10,857	37,71	70-140	363	KOH, 0,2
8					383	
9					393	

У результаті хроматографічного аналізу встановлено, що практично у всіх випадках спостерігаються зміни концентрацій компонентів, що співпадають з характером змін кінетичних залежностей які здійснюються, коли в реакцію вступає *ОН*- група однакової основності. Тому, можна припустити, що другий моль окиси етилену приєднується не до вільної *ОН*- групи, а скоріше до першого полімергомолу. З підвищенням температури збільшується швидкість реакції розходження 1,2-пропандіолу та утворення першого, другого, третього та виникнення четвертого полімергомолів. Підвищення температури до 403 К не призвело до збільшення швидкості реакції розходження 1,2-пропандіолу це обумовлено тим, що в реакційній масі зникає полімергомол з 4 молями окиси етилену. Вочевидь, в цьому випадку оксиетилування відбувається по другій гідроксильній групі. При температурі 413 К спостерігаються також залежності змін концентрацій компонентів від часу. Тому реакція оксиетилування при знижених температурах починається з первісної гідроксильної групи та при підвищенні температури з'являються можливості вступу в реакцію по вторинній гідроксильній групі.

Збільшення мольного співвідношення реагентів до 1:6 при температурі 363 К на протязі 100 хвилин призведе до утворення полімергомолів до N 3. При температурі 393 К спостерігаються виникнення полімергомолів до N 2. При 393К утворюються полімергомолі N 3, N 4, де N 4 з'являється на 30 хвилині.

Таким чином на основі 1,2-пропандіолу можна отримати оксиетильовані похідні з полімергомологами від N 1 до N 4 при мольних співвідношеннях реагентів 1,2-пропандіолу та окиси етилену – 1:4; 1:6. Також необхідно звернути увагу на те, що при знижених температурах утворюються полімергомологи з низькою молекулярною масою. При підвищенні температури від 393К до 403 К не спостерігається утворення вищого полімергомолу, хоча при 413 К такий полімергомол утворюється. Збільшення мольного співвідношення до 1:6 не змінює тенденції. При більш низьких температурах утворюються нижчі полімергомологи та підвищення її до 393 К призведе до утворення гомолів з

більшою молекулярною масою. Тому, за допомогою варіювання температури та часу можна отримати більше тих або інших полімергомологів.

Таким чином, молекулярно-масовий розподіл 1,2-пропандіолу визначається умовами проведення реакції оксиетилування.

Список використаних джерел:

- [1]. Ніколенко ОВ, Єсіпова ЮС, Компанієць А.М. Кріоконсервування еритроцитів людини під захистом полімергомологу оксиетильованого гліцерину (ОЕГп=30). Гематологія і переливання крові. 2008; 34(2): 166-170.
- [2]. Компанієць АМ, Чеканова В.В, Ніколенко АВ. и др. Синтез, фізико-хімічні властивості оксиетильованих похідних гліцерину. Криозащитні середовища на основі комбінацій криопротекторів для заморожування біологічних об'єктів. В: Гольцев АН, редактор. Актуальні проблеми кріобіології та кріомедицини. Харків: ІПКіК НАН України; 2012. с. 26-73.
- [3]. Компанієць АМ, Пахомова ЮС. Криопротектори. В: Жегунов ГФ, Нардид ОА, редактори. Основи кріобіології та кріомедицини. Харків; 2019. с. 199-237.
- [4]. Шенфельд Н. Поверхностно-активні речовини на основі оксиду етилену. М: Хімія; 1982. 749 с.
- [5]. Ханина ЛА, Голод АЛ, Шмар'ян МІ, винахідники; Інститут проблем кріобіології та кріомедицини НАН України, патентоутримувачі. Спосіб одержання препарату ПЗО-400. Патент України № 987872. 26.12.80.
- [6]. Закупра В.А. Методи аналізу та контролю в виробництві поверхностно-активних речовин. М: Хімія; 1977. 366 с.