

乙二醇及聚乙二醇的酯化反应研究*

廖白霞 李玉泉 李银奎

(长沙工学院材料科学与应用化学系,长沙,邮政编码: 410003)

摘 要

本文用氯乙酰氯(CAC)分别与乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇及六种不同分子量的聚乙二醇反应,合成了相应的酯类产物,测定了产物的折光率、表面张力等物理常数,用IR和¹H-NMR研究了产物的结构表征。并较详细地讨论了各种因素对CAC与聚乙二醇400的反应的影响。

关键词 氯乙酰氯、乙二醇、聚乙二醇

聚乙二醇(PEG)及含聚乙二醇链段的化合物具有广泛的用途。例如,PEG链段接上增水基团可制成表面活性剂^[1];含PEG链段的许多聚合物掺合无机盐可用作高能二次电池的固体电解质^[2]。有关PEG的改性及应用研究一向为人们所重视。

不同分子量的PEG便宜而易获得,但其端羟基能参与的反应有限,所以人们常致力于将端羟基转变为其它活性基团,以便有更多的选择来合成各种结构的有机化合物和聚合物。氯乙酰氯(CAC)与这类二醇反应可得到单酯或双酯,由于产物在羰基 α -位仍有一活性氯,可作为进一步反应的中间体。Wentler等人曾合成出PEG₄₀₀单氯乙酰酯(PEG₄₀₀MCA),并用来使十六碳二甲基胺形成季胺盐而合成洗涤剂^[3];Bruzese等人合成了乙二醇(EG)的单氯乙酰酯(EGMCA),再用来使邻磺酰苯酰亚胺的钠盐烷基化制得苯并噻唑的新衍生物^[4];卓仁禧等人曾用 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{OH}(n=3,5,6)$ 与CAC反应得到的单酯作为共聚单体合成出高分子药物^[5]。这类研究说明,CAC与PEG的反应产物可用作有机合成中间体和聚合反应单体而在不同领域得到应用,并且可选择不同分子量的PEG来调节最终产物的性质。

我们用CAC分别与EG、一缩二乙二醇(DEG)、二缩三乙二醇(TEG)及六种不同分子量的PEG反应合成出相应的单酯或双酯产物;测定了这些产物的溶解性和折光率(n_D^{20})、密度(d_4^{25})、表面张力(σ)、熔点(m.p.)等物性常数,用IR和¹H-NMR研究了它们的结构表征。此外,还较详细地探索了各种反应条件对CAC与PEG₄₀₀反应的影响。

实 验 部 分

1. 主要试剂及规格

EG为分析纯试剂,DEG、TEG和CAC为化学纯试剂,PEG₂₀₀、PEG₄₀₀、PEG₆₀₀、

* 1990年8月2日收到。

PEG₈₀₀、PEG₁₀₀₀ 和 PEG₂₀₀₀ 均为实验室试剂。EG、DEG、TEG 和 CAC 在使用前减压蒸馏纯化。

2. 酯化产物的合成

在一三口瓶上装上滴液漏斗、电动搅拌装置和回流冷凝管, 三口瓶中加入一定量 CAC, 滴液漏斗中加入 EG 或 PEG, 在加热并电动搅拌下, 将一定量的 EG 或 PEG 滴入反应瓶(每分钟 10 滴), 在一定温度下搅拌一定时间, 停止搅拌, 放至室温后缓慢加水, 使其未反应的 CAC 水解。转移至分液漏斗后, 加入饱和食盐水, 摇匀, 静置后分层, 上层油状物再用饱和食盐水洗, 直至接近中性。油状物用乙醚稀释后加入无水 MgSO₄ 干燥, 再用 CaCl₂ 干燥, 蒸除乙醚后即得产物。

若 PEG 为固体时, 例如 PEG₆₀₀、PEG₈₀₀ 等, 可直接将 CAC 和 PEG 加入三口瓶中反应。

3. 产物的表征

- (1) 表面张力是在 JZHY-180 型界面张力仪上测定, 温度是 25℃;
- (2) 折光率是在 WZS-1 型阿贝折光仪上测定;
- (3) 红外光谱图是在日立 270-30 型红外光谱仪上绘制, 用 KBr 压片法;
- (4) ¹H-NMR 谱图是在日本电器公司生产的 FX-90Q 型核磁共振仪上绘制, 溶剂: CDCl₃, 温度 25℃。

结 果 讨 论

1. PEG₄₀₀ 与 CAC 的酯化反应

前已述及, Wentler 等人^[3]用 CAC 与 PEG₄₀₀ 反应制得 PEG₄₀₀MCA, 但该文是巴西专利, 难于查到。本文对 CAC 与 PEG₄₀₀ 的酯化反应进行了系统研究, 讨论了温度、时间、气氛及原料配比对产物产率及纯度的影响, 得到最佳反应条件, 用该反应条件制得其它二醇的酯化产物。

(1) 温度的影响

表 1 列出了在不同温度下得到的产物产率及物理性质。由表 1 看出, 随着温度的升高, 产物颜色逐渐加深, 折光率呈下降趋势, 产率以 50℃ 时为最高。由于酯化掉 PEG₄₀₀ 的一个羟基 (IR 及 ¹H-NMR 谱图将说明), 使产物与水形成氢键的可能性减少了一半(与原料 PEG₄₀₀ 相比), 所以产物在水及食盐水中不溶 (PEG₄₀₀ 在水及食盐水中可溶)。

表 1 温度对反应产物的影响(不通 N₂ 气)

CAC/PEG ₄₀₀ (摩尔比)	反应时间 (h)	反应温度 (℃)	产物外观	n_D^{20} *	产 率 (%)	溶解性能
8/1	3	25	桔黄色	1.4676	20	食盐水中不溶, 溶于乙醚, THF, CHCl ₃ 等有机溶剂, 在水中形成乳液。
		50	桔黄色	1.4670	33	
		71	棕红色	1.4673	30	
		80	棕红色	1.4610	30	
		89	深棕红色	1.4606	28	
		98	深棕红色	1.4609	28	

* 指折光率。

据报道^[6], PEG 在高温下的氧化性气氛中会氧化变色, 温度越高, 氧化越严重, 产物颜色越深, 所以产物颜色的加深均系氧化所致。颜色越深, 纯度越差, 但温度太低, 产率将下降。因此在本实验的条件下, CAC 与 PEG₄₀₀ 的最佳反应温度是 50℃。

(2) 反应时间的影响

在 50℃ 下不同的反应时间里使 CAC 与 PEG₄₀₀ 反应, 所得结果列于表 2。由表 2 看出, 随着反应时间的增长, 产物颜色越来越深, 折光率下降。由于反应时间越长, 氧化越严重, 产物纯度越差, 而产率提高的幅度又不大, 所以反应时间以 3 小时为宜。

表 2 反应时间对反应产物的影响(不通 N₂ 气)

CAC/PEG ₄₀₀ (摩尔比)	反应温度 (℃)	反应时间 (h)	产物外观	n_D^{25}	产率(%)
8 / 1	50	3	桔黄色	1.4670	33
		6	桔黄色	1.4651	33
		9	棕色	1.4609	35
		12	棕红色	1.4609	37

(3) 反应时气氛的影响

本文用通入 N₂ 气保护和静态空气二种气氛研究了 CAC 与 PEG₄₀₀ 的酯化反应, 结果列于表 3。由表 3 看出, 有 N₂ 气保护时产物颜色明显浅于在静态空气中, 而且产率也较高, 其中以 50℃、有氮气保护时产率最高。所以 CAC 与 PEG 的酯化反应应在 N₂ 气保护下进行。

表 3 反应时气氛对反应产物的影响

CAC/PEG ₄₀₀ (摩尔比)	反应时间 (h)	反应温度 (℃)	产物外观		n_D^{25}		产率(%)	
			有 N ₂	无 N ₂	有 N ₂	无 N ₂	有 N ₂	无 N ₂
8 / 1	3	25	桔黄	桔黄	1.4670	1.4676	22	20
		50	桔黄	桔黄	1.4671	1.4670	38	33
		71	桔红	棕红	1.4680	1.4673	32	30

(4) 单体摩尔比的影响

用不同摩尔比的 CAC 与 PEG₄₀₀ 在 50℃ 反应 3 小时, 所得结果列于表 4。由表 4 看出, 单体摩尔比约为 2 时产率最高。这是因为反应 3 小时并未达到平衡, 产率取决于反应速度, 而此反应当两反应基团等当量(即反应物摩尔比约为 2)时速度最快。此时产物折光率也最大(纯度高)。

表 4 单体摩尔比对反应产物的影响(不通 N₂ 气)

反应温度 (℃)	反应时间 (hr)	CAC/PEG ₄₀₀ (摩尔比)	产物外观	n_D^{25}	产率(%)
50	3	8/1	桔黄色	1.4670	33
		4/1	桔黄色	1.4671	46
		2.2/1	桔黄色	1.4682	62
		1.1/1	桔红色	1.4668	15.7

表 5 EG 及缩合物 (PEG) 与 CAC 反应结果(不通 N₂ 气)

产物名称	产物结构	产物外观	n_D^{25}	d_4^{25}	γ_D^{25}	m.p. ^c	产率(%)	溶解性能
EGDCA		无色透明	1.4689	1.4061	49.80	/	85	溶于乙醚、THF、CHCl ₃ 等有机溶剂, 水中不溶。
DEGDCA		淡黄色透明	1.4700	1.3728	50.03	/	85	
PEGDCA		淡黄色透明	1.4726	1.3473	47.60	/	80	
PEG ₁₀₀ DCA		淡黄色透明	1.4728	1.3122	48.90	/	71	
PEG ₃₀₀ MCA		桔黄色透明	1.4682	1.3066	49.40	/	62	水中形成乳浊液, 食盐水中不溶, 溶于醚类等有机溶剂。
PEG ₆₀₀ MCA		棕黄色固体	/	/	/	28-30	55	
PEG ₁₀₀₀ MCA		棕色固体	/	/	/	32-35	52	
PEG ₁₅₀₀ MCA		棕色固体	/	/	/	46-48	45	
PEG ₂₀₀₀ MCA		棕色固体	/	/	/	48-50	19	

a: 指比重; b: 表面张力, 单位 dyn·cm⁻¹; c: 熔点/°C

综上所述, CAC 与 PEG₄₀₀ 反应的最佳反应条件是: 在 N₂ 保护下, CAC/PEG₄₀₀ = 2.2/1 (摩尔比), 在 50℃ 下反应 3 小时。

2. CAC 与 EG 及其缩合物 (PEG) 的酯化反应

利用 CAC 与 PEG₄₀₀ 酯化反应的最佳条件(单体摩尔比 2.2/1, 在 50℃ 下反应 3 小时), 使 CAC 分别与 EG、DEG、TEG、PEG₂₀₀、PEG₆₀₀、PEG₈₀₀、PEG₁₀₀₀ 和 PEG₂₀₀₀ 反应, 合成出八种化合物(聚合物), 产物的产率、外观及物理数据列于表 5。为了比较, 同时列入 PEG₄₀₀MCA, 由表 5 看出(结合红外及 ¹H-NMR 结果):

(1) EG 及 PEG 分子量在 200 以下(包括 200), 产物为双酯, 分子量超过 200 时, 产物为单酯。

(2) EG 及 PEG 分子量在 400 以下(包括 400), 产物为液体, 分子量超过 400 时产物为固体。

(3) PEG 分子量越大时产物颜色越深, 说明氧化越严重, 产物纯度越差。

(4) PEG 分子量越高时产物产率越低, 说明 PEG 分子链越长, 相对于整个分子链来说, 端羟基的浓度越小, 酯化的可能性也越小, 导致产率下降。

(5) 对于双酯产物来说, 随着分子量的增加, 折光率逐渐增大, 密度逐渐减小, 显示出很好的规律性, 但表面张力差别不大。

(6) 固体产物的熔点随 PEG 分子量升高而升高。

(7) 双酯不溶于水, 只溶于有机溶剂; 单酯在水中形成乳浊液, 不溶于饱和食盐水(相应的原料溶于饱和食盐水)。

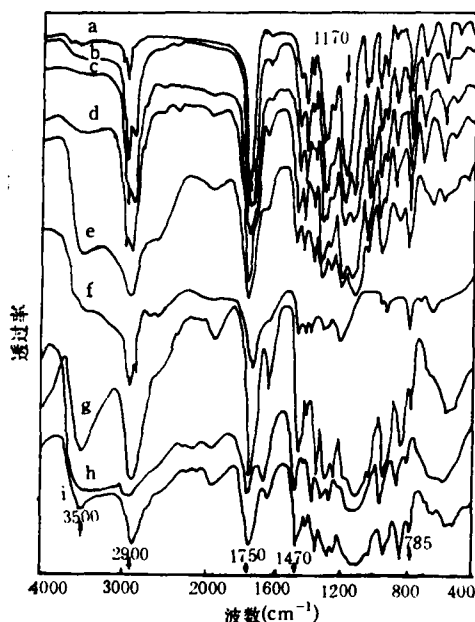
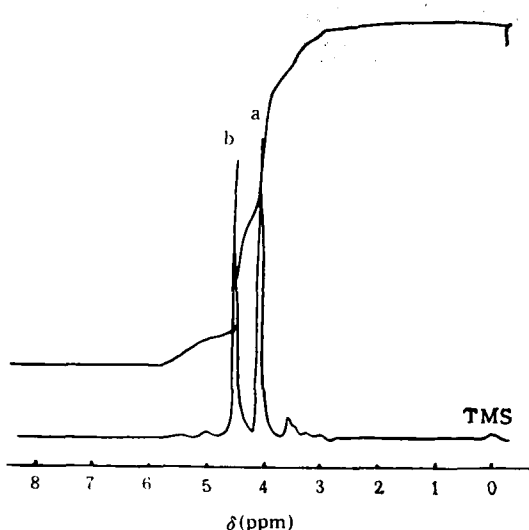
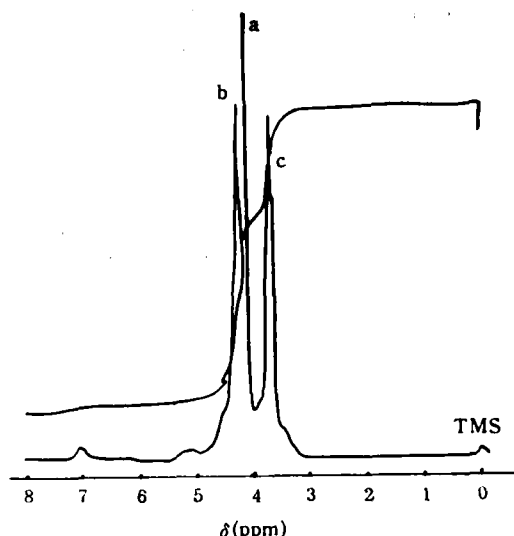


图1 产物的 IR 谱图

样品 a: EGDCA; b: DEGDCA; c: TEGDCA; d: PEG₂₀₀DCA; e: PEG₄₀₀MCA;
f: PEG₆₀₀MCA; g: PEG₈₀₀MCA; h: PEG₁₀₀₀MCA; i: PEG₂₀₀₀MCA

图2 EGDCA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图图3 DEGDCA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

3. 产物的红外光谱表征

图1是产物的红外光谱图,由图1看出:

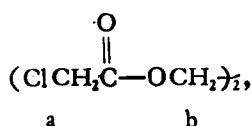
(1) 所有产物都在 1750cm^{-1} 处有强的吸收,对应于 $\text{C}=\text{O}$ 双键的伸缩振动,说明产物中含有羰基。一般无环酯的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收在 $1710-1740\text{cm}^{-1}$, 现在向高频区的位移可能是由于 α -碳原子上氯原子的影响,氯原子强的诱导效应使 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收频率增高。

(2) 谱线 a、b、c 和 d 在 3500cm^{-1} 的吸收很弱,而谱线 e、f、g、h 和 i 在 3500cm^{-1} 附近的吸收很强。说明 EG、DEG、TEG 和 PEG_{200} 中的二个羟基都被酯化,产物是双酯, PEG_{600} 、 PEG_{800} 、 PEG_{1000} 和 PEG_{2000} 中只有一个羟基被酯化,产物为单酯。而 PEG_{400} 的酯化产物主要为单酯,含少量双酯。

此外, 2900cm^{-1} 附近的吸收对应于 CH_2 中 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动, 785cm^{-1} 的吸收对应于 $\text{C}-\text{Cl}$ 的面外弯曲振动, 1470cm^{-1} 的吸收对应于 $\text{C}-\text{H}$ 键的面内弯曲振动, 1170cm^{-1} 左右的强吸收对应于 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动(谱线 a 为单峰;谱线 b、c、d、e 分裂为双峰;谱线 g、h 和 i 为一宽峰,中心在 1100cm^{-1})。

4. 产物的 $^1\text{H-NMR}$ 表征

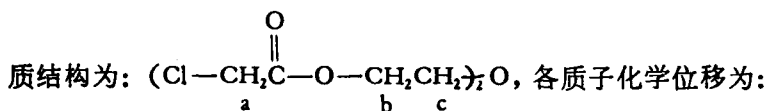
(1) 图2是 EGDCA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图2看出,该物质有二种质子,积分曲线的高度之比为 $1:1.04$,符合双酯结构,结合红外表征结果,说明该物质结构为:



对应的化学

位移: $\delta_{\text{Ha}} = 4.10$, $\delta_{\text{Hb}} = 4.37$.

(2) 图 3 是 DEGDCA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图 3 看出,该物质有三种质子,积分曲线高度之比: $a:b:c=1:1:1$, 而且 b 与 c 峰有明显的偶合,结合红外光谱结果,说明该物质结构为:



$$\delta_{\text{Ha}} = 4.13, \delta_{\text{Hb}} = 4.26, \delta_{\text{Hc}} = 3.68.$$

(3) 图 4 为 $\text{PEG}_{400}\text{MCA}$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。结合红外光谱结果,该物质结构为:

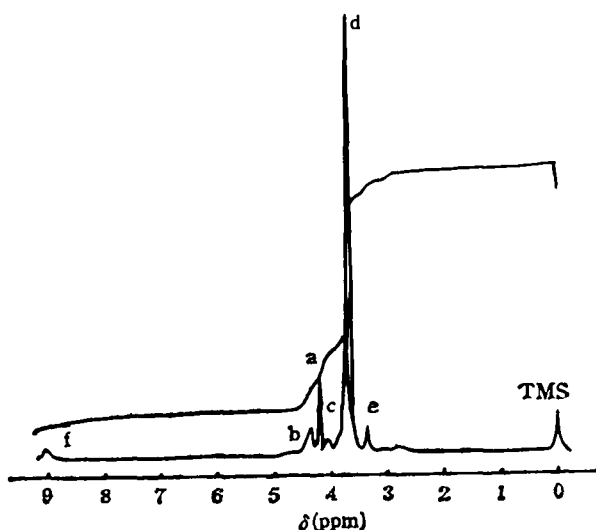
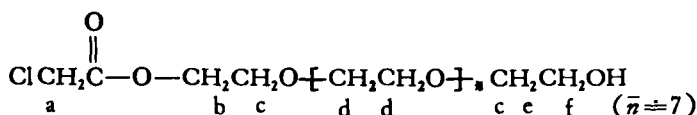


图 4 $\text{PEG}_{400}\text{MCA}$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

各质子对应的共振信号: $\delta_{\text{Ha}} = 4.10$, $\delta_{\text{Hb}} = 4.26$, $\delta_{\text{Hc}} = 3.70$, $\delta_{\text{Hd}} = 3.62$, $\delta_{\text{He}} = 3.29$, $\delta_{\text{Hf}} = 8.98$ 。如果全是单酯, Ha 与 Hf 积分曲线高度之比应为 2:1, 但图 6 中为 2.8:1, 经计算可知产物中含 16.7% 的双酯。单酯与双酯未能彻底分离, 样品的 NMR 谱图为两组分的叠加; 同样, 对 IR 和其他结果有类似影响。

参 考 文 献

- [1] 刘正超, 染化药剂修订本(下册), 纺织工业出版社, 1987, 225.
- [2] Peter V. Wright, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1989, A26(2&3), 519-550.
- [3] Wentler G. Edward, Mcgrady J., Gosselink E. Paul, *Brax. Pedido PI BR81*, 01, 686, 26 Oct. 1982, (Chem. Abstr. 103: 200253).
- [4] Bruzzese Tiberio, Dell' Acqua E., Ottoni F. Vanden H., Holger H., *Eur. Pat. Appl.* {EP146102, 26 Jun. 1985.
- [5] 卓仁禧, 陈衡生, 刘高伟, 刘振华, 王宜, 高分子通讯, 1985, 4, 241.
- [6] Molyneue P., *Water-Soluble Synthetic Polymer*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1983, 44.

SYNTHESIS OF ALPHA-CHLOROACETATES OF ETHYLENE GLYCOL AND ITS OLIGOMERS

LIAO Baixia, LI Yuquan, LI Yinkui

(Department of Applied Chemistry, Changsha Institute of Technology, Changsha, Post code: 410003)

ABSTRACT

Esters products were synthesised through the reactions of chloroacetyl chloride with ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol and six polyethylene glycols with different average molecular weights, respectively. Index of refraction, density and surface tension of liquid products were measured and structures of the products were characterized with IR and ^1H -NMR spectroscopies. For the reaction between chloroacetyl chloride and polyethylene glycol ($\bar{M}_n=400$), influences of reaction conditions such as feed ratio, temperature, time and environment have been investigated.

Key words Chloroacetyl chloride, Ethylene glycol, Polyethylene glycol, Chloroacetate