

• 研究简报 •

系列阳离子双子表面活性剂的合成及其表面活性的研究

孙玉海^{a,b} 董宏伟^{a,b} 冯玉军^{*,a} 陈志^{a,b}

(^a中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

(^b中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 合成了一系列新型的阳离子双子表面活性剂二溴化-*N,N'*-二(二甲基烷基)乙二铵(12-2-*m'*, *m'*=4, 8, 12, 16), 初步研究了其水溶液的表面活性和电导率性质. 结果表明, 此类表面活性剂的表面活性与所含疏水尾基的碳数密切相关.

关键词 不对称双子表面活性剂; 阳离子表面活性剂; 表面张力; 临界胶束浓度; 电导率

Synthesis and Surface Activity Properties of a Series of Cationic Gemini Surfactants

SUN, Yu-Hai^{a,b} DONG, Hong-Wei^{a,b} FENG, Yu-Jun^{*,a} CHEN, Zhi^{a,b}

(^a Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(^b Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Preliminary results on the synthesis and aqueous solution surface activity properties of a series of cationic gemini surfactants, *N,N'*-bis(dimethylalkyl)ethylammonium dibromide, 12-2-*m'* (*m'*=4, 8, 12, 16), were reported. It was found that the surface tension and critical micellar concentration (CMC) are closely related to total carbon numbers in their hydrophobic chains.

Keywords dissymmetric gemini surfactant; cationic surfactant; surface tension; critical micellar concentration; conductivity

双子表面活性剂是由两个亲水头基和两个疏水尾基通过一个连接基在其亲水头基或靠近亲水头基处连接而成的一类新型表面活性剂(图1)^[1], 通常表示为 *m-s-m'*, 其中 *m*, *m'*, *s* 分别代表两侧疏水链及中间连接基上的碳原子个数. 如果 *m=m'*, 称为对称型双子表面活性剂; *m≠m'* 则为不对称型双子表面活性剂. 同常规表面活性剂一样, 根据亲水头基的性质, 双子表面活性剂可以分为阳离子、阴离子、非离子和两性离子型四大类.

与对应的传统表面活性剂相比, 双子表面活性剂具有能高效降低水的表面张力、更低的临界胶束浓度(CMC)、特殊的流变学性质等独特性能^[2~6], 因此在洗涤、杀菌、乳化、分散、防腐以及化妆品、印染、三次采油、基因治疗、有序介孔材料的合成等领域具有较大

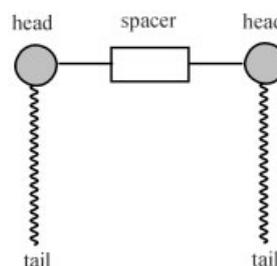


图1 双子表面活性剂的结构示意图

Figure 1 The structure model of gemini surfactants

的应用潜力^[6].

过去十多年来, 对称型特别是阳离子对称型双子表面活性剂已得到了较深入的研究^[2~6], 但不对称型双子

* E-mail: yjfeng@cioc.ac.cn; Tel. & Fax: +86 (0)28 85236874.

Received March 10, 2006; revised May 19, 2006; accepted June 30, 2006.

中国科学院“百人计划”及中石油风险创新基金(No. 050511-2-3)资助项目.

表面活性剂的研究却少有报道. Oda 等^[7]于 1997 年率先合成了 $m-s-m'$ ($m-m'=4$)型不对称型双子表面活性剂, 考察了疏水基长度和不对称性对相行为^[8]及胶束聚集^[9]的影响, 利用 ^1H 和 ^{19}F NMR 谱研究了其胶束化行为^[10,11], 并以其合成了有序的介孔材料^[11]. Sikirić 等先后研究了不对称型双子表面活性剂 12-2-14 在水溶液中的吸附和缔合行为^[12]、连接基的长度($s=2, 6, 10$)对不对称型双子表面活性剂 12- s -14 固体相转变^[13]和在水溶液中的吸附和缔合行为^[14]的影响. Wang 小组研究了不对称型双子表面活性剂 $m-6-m'$ ($m+m'=24$)的热力学性质和胶束化行为^[15,16], 并利用微量热计^[17]研究了其与 DNA 的复合物的性质. 但固定一端疏水碳链及连接基的长度、考察另一端疏水碳链长度对溶液性质的影响尚未见报道.

本文通过固定连接基的长度($s=2$)和一端的疏水碳链长度($m=12$), 变化另一端的碳链长度, 合成了一系列阳离子双子表面活性剂二溴化- N,N' -二(二甲基烷基)乙二铵(12-2- m' , $m'=4, 8, 12, 16$), 并考察了它们在水溶液中的表面张力和电导行为.

1 实验部分

1.1 试剂

主要化学试剂: 1-溴代丁烷、1-溴代辛烷、1-溴代十二烷、1-溴代十六烷和四甲基乙二胺均为化学纯, 购自中国医药集团化学试剂公司; 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 对称双子表面活性剂的制备和纯化

参考文献[3]的方法合成对称型双子表面活性剂 12-2-12, 但在本工作中对反应条件作了一定的改进. 利用溴代十二烷对四甲基乙二胺在异丙醇中进行季铵化, 反应 48 h 后蒸发除去溶剂, 在丙酮和乙醇的混合溶剂中三次重结晶, 结晶物经真空干燥 24 h 后得白色固体粉末状产物, 产率为 80%.

1.3 不对称双子表面活性剂的制备和纯化

根据文献[7]的思路合成不对称双子表面活性剂, 但对反应条件做了改进. 先通过四甲基乙二胺与溴代烷在丙酮中进行季铵化反应合成中间体 $m'-2$ ($m'=4, 8, 12$), 蒸发除去溶剂, 在乙醚中多次重结晶, 结晶产物经真空干燥 24 h, 产率为 60%~70%. 然后, 中间体 4-2 和 8-2 与 1-溴代十二烷、12-2 与 1-溴代十六烷在乙腈中反应 2~3 d, 蒸发除去溶剂得到粗产物. 粗产品在丙酮中重结晶数次, 真空干燥 24 h 后得白色固体产物.

1.4 中间体及双子表面活性剂的结构表征

中间体 $m'-2$ ($m'=4, 8, 12$)和双子表面活性剂 12-2- m' ($m'=4, 8, 12, 16$)分别以 D_2O 和 CDCl_3 为溶剂, 在

Bruker Avance 300 核磁共振仪上进行 ^1H NMR 表征.

利用 CARLO ERBAO1106 型元素分析仪(意大利)分别对中间体和表面活性剂进行元素分析.

1.5 水溶液表面张力和电导率的测定

表面活性剂试样溶解在二次蒸馏水中配制成一定浓度的溶液, 通过连续稀释法分别利用全自动表面张力仪 BZY-1(上海衡平仪器厂)和 DDS-11A 电导率仪(成都方舟科技开发公司)在 (25.0 ± 0.1) °C 测定不同浓度下水溶液的表面张力和电导率.

2 结果与讨论

2.1 双子表面活性剂的合成和纯化

溴代烷与二胺之间发生的是季铵化反应, 属于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代反应, 因此反应溶剂的极性、沸点和对产物的溶解性对反应速率影响很大. 在对称型双子表面活性剂 12-2-12 的制备过程中, 采用高沸点的异丙醇作为反应溶剂回流 48 h. 在不对称双子表面活性剂中间体的制备过程中采用丙酮作为反应溶剂以减少二胺的副反应, 从而提高中间体的收率. 第二步反应采用乙腈作为反应溶剂来加快反应的速率. 其中, 12-2-4 与 12-2-8 的第二步制备反应需要在 40 °C 左右反应 3 d, 而 12-2-16 需要在回流温度下反应 2 d.

根据产物的溶解性, 12-2-12 采用丙酮与乙醇混合溶剂进行重结晶, 12-2-4, 12-2-8 及 12-2-16 在丙酮中重结晶. 但发现, 12-2-16 在丙酮与乙醇的混合溶剂中重结晶的效果更好. 产物 12-2-4 与 12-2-8 在室温下为蜡状固体, 12-2-12 和 12-2-16 为白色固体粉末. 中间体及最终产物的收率见表 1.

表 1 双子表面活性剂及中间体的收率
Table 1 The yield of intermediates and geminis

Sample	Yield/%	
	This work	Literature data
Intermediate	4-2	70
	8-2	65
	12-2	67
Gemini surfactant	12-2-4	60
	12-2-8	58
	12-2-12	80
	12-2-16	70

2.2 中间体及双子表面活性剂的结构表征

表 2 和 3 分别是中间体和双子表面活性剂的 ^1H NMR 数据. 从表中可以看出, 不同官能团中氢原子的位移与理论值相吻合; 各种类型氢所占的比例与化合物

表2 中间体的 ^1H NMR 数据
Table 2 ^1H NMR spectral data of intermediates

Groups in 4-2	CH_3	CH_2	N^+CCH_2	$\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	NCH_2CN^+	$\text{N}^+\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$
H number	3	2.3	2.3	2.2	5.7	1.7	2.3	5
δ	0.9	1.32	1.82	3.6	2.3	2.8	3.7	3.3
Groups in 8-2	CH_3	$(\text{CH}_2)_5$	N^+CCH_2	$\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	NCH_2CN^+	$\text{N}^+\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$
H number	3	10.2	2	2	5.7	2	2	5.7
δ	0.9	1.32	1.82	3.4	2.3	2.8	3.5	3.3
Groups in 12-2	CH_3	$(\text{CH}_2)_9$	N^+CCH_2	$\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	NCH_2CN^+	$\text{N}^+\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$
H number	3	18.4	2.1	2	6	2.1	2.1	6.1
δ	0.9	1.32	1.82	3.4	2.3	2.8	3.6	3.3

表3 双子表面活性剂 12-2- m' ($m'=4, 8, 12, 16$)的 ^1H NMR 数据
Table 3 ^1H NMR spectral data of cationic geminis 12-2- m' ($m'=4, 8, 12, 16$)

Groups in 12-2-4	CH_3	CH_3	$(\text{CH}_2)_{10}$	$(\text{N}^+\text{CCH}_2)_2$	$(\text{N}^+\text{CH}_2\text{C})_2$	$(\text{NCH}_3)_4$	$(\text{N}^+\text{CH}_2\text{CN})_2$
H number	2.7	3.0	20.2	3.7	3.6	11.5	3.5
δ	1.0	0.9	1.2~1.5	1.82	3.54	3.34	4.25
Groups in 12-2-8	CH_3		$(\text{CH}_2)_{14}$	$(\text{N}^+\text{CCH}_2)_2$	$(\text{N}^+\text{CH}_2\text{C})_2$	$(\text{NCH}_3)_4$	$(\text{N}^+\text{CH}_2\text{CN})_2$
H number	6.0		28.3	4.06	3.7	11.8	3.7
δ	0.9		1.2~1.5	1.82	3.7	3.3	4.2
Groups in 12-2-12	CH_3		$(\text{CH}_2)_{18}$	$(\text{N}^+\text{CCH}_2)_2$	$(\text{N}^+\text{CH}_2\text{C})_2$	$(\text{NCH}_3)_4$	$(\text{N}^+\text{CH}_2\text{CN})_2$
H number	6		36	4	4	12	4
δ	0.9		1.2~1.5	1.82	3.54	3.34	4.52
Groups in 12-2-16	CH_3		$(\text{CH}_2)_{22}$	$(\text{N}^+\text{CCH}_2)_2$	$(\text{N}^+\text{CH}_2\text{C})_2$	$(\text{NCH}_3)_4$	$(\text{N}^+\text{CH}_2\text{CN})_2$
H number	6.0		44.7	4	4.1	11.8	3.8
δ	0.9		1.2~1.5	1.82	3.7	3.45	4.7

表4 阳离子双子表面活性剂的元素分析数据
Table 4 Elemental analysis results of the cationic geminis

Sample	N/%		H/%		C/%	
	Measurement	Calculated	Measurement	Calculated	Measurement	Calculated
12-2-4	5.42	5.57	9.76	9.96	51.50	52.58
12-2-8	5.02	5.00	10.38	10.39	53.24	55.60
12-2-12	5.00	4.56	11.00	10.75	58.63	58.47
12-2-16	4.14	4.18	10.90	11.00	60.66	60.90

中氢所占的比例一一对应, 证明所合成的化合物为目标产物.

表4是双子表面活性剂的元素分析结果. 可以发现, 测定值与理论计算值之间十分接近. 上述 ^1H NMR 和元素分析数据充分表明: 所合成的表面活性剂是目标产物.

图2给出了系列不对称型阳离子双子表面活性剂的水溶液在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的表面张力(γ)随溶液浓度(c)变化的曲线. 四种表面活性剂的曲线都没有最低点, 进一步说明其具有较高的纯度. 通过对曲线中的两个直线段部分在 $\gamma\text{-lg } c$ 半对数坐标下进行拟合可求得表面活性剂的临界

胶束浓度(CMC), 即两条直线交点对应的浓度. 当 $c < \text{CMC}$ 时, 可从其对应的直线部分求得 c_{20} , 即水的表面张力每降低 $20\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 所需的表面活性剂浓度, 由此可判断表面活性剂降低水的表面张力的效率. 表5比较了系列表面活性剂的 CMC, c_{20} 和 CMC/c_{20} 值. 其中 12-2-12 的 CMC 值与文献[5]报道的数值十分接近. 当固定 12-2- m' 的一个疏水基为 12、连接基长度为 2, 将另一疏水基的长度由 4 延长到 8, 12 继而 16 时, 对应的 CMC 逐渐降低, 说明随着碳链长度的增加, 表面活性剂分子的疏水作用增强, 更容易在溶液中形成胶束, 因而临界

胶束浓度逐渐减小.

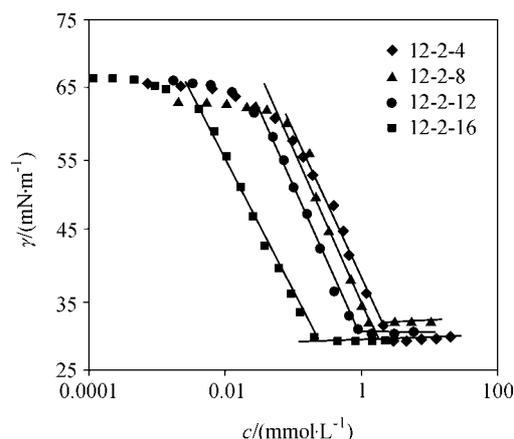


图2 双子表面活性剂 12-2- m' 的表面张力-浓度关系

Figure 2 Surface tension plotted vs. concentration for geminis 12-2- m'

表5 双子表面活性剂的 CMC 和 c_{20}

Table 5 CMC and c_{20} for geminis 12-2- m'

Sample	CMC/(mmol·L ⁻¹)		c_{20} /(mmol·L ⁻¹)	CMC/ c_{20}
	Surface tension	Conductivity		
12-2-4	2.29	2.58	0.28	8.15
12-2-8	1.31	1.81	0.20	6.43
12-2-12	0.81	0.80	0.093	8.67
12-2-16	0.20	0.16	0.015	13.33

2.3 水溶液表面张力

由表 5 还可看出: 随着碳链长度从 4 增加到 16, c_{20} 数值也逐渐降低, 说明当其他条件相同时, 随着 12-2- m' 中 m' 的逐渐增大, 其降低水的表面张力的效率也逐渐升高. 这是因为随着疏水碳链的增长, 表面活性剂分子的疏水作用也相应增强, 使得表面活性剂分子更容易从溶液内部转移到表面上, 降低溶液的表面张力, 从而具有更高的表面活性.

2.4 电导率

图 3 表示的是系列双子表面活性剂溶液在 25 °C 时电导率随浓度的变化曲线. 从图中可以看出, 在所研究的浓度范围内电导率(κ)随着溶液浓度的增加而增大. 两条直线的交点对应的溶液浓度即 CMC. 可以发现, 当 $c < \text{CMC}$ 时, 直线的斜率大于 $c > \text{CMC}$ 时的直线斜率; 利用表面张力和电导率法测定的 CMC 值在误差范围内十分接近(表 5). 由表 5 还可以看出, 所研究的系列双子表面活性剂的表面活性性质的变化与分子结构的对称性无关, 仅与其疏水碳链的长度有关.

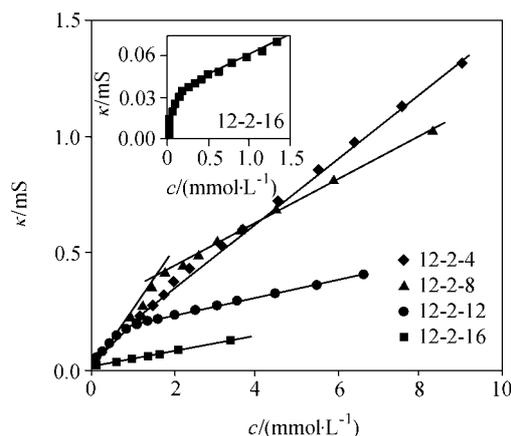


图3 双子表面活性剂 12-2- m' 的电导率-浓度曲线图

Figure 3 Electric conductivity plotted against concentration for geminis 12-2- m'

References

- Menger, F. M.; Littau, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1451.
- Zana, R.; Lévy, H. *Colloids Surf., A* **1997**, *127*, 229.
- Zana, R.; Benroau, M.; Rueff, R. *Langmuir* **1991**, *7*, 1072.
- Menger, F. M.; Keiper, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1907.
- Zana, R. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *97*, 205.
- Zana, R.; Xia, J. *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Application*, Dekker, New York, **2004**, pp. 3~6.
- Oda, R.; Huc, I.; Candau, S. J. *Chem. Commun.* **1997**, 2105.
- Oda, R.; Huc, I.; Homo, J.-C.; Heinrich, B.; Schmutz, M.; Candau, S. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 2384.
- Huc, I.; Oda, R. *Chem. Commun.* **1999**, 2025.
- Oda, R.; Huc, I.; Danino, D.; Talmon, Y. *Langmuir* **2000**, *16*, 9759.
- Romero, F. J.; César, J.; Ivan, H.; Oda, R. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 43.
- Sikirić, M.; Primožič, I.; Talmon, Y.; Filipović-Vinceković, N. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *250*, 221.
- Sikirić, M.; Ljerka, I.; Tušek-Božić, L.; Tomašić, V.; Pucić, I.; Primožič, I.; Filipović-Vinceković, N. *Langmuir* **2003**, *19*, 10044.
- Sikirić, M.; Primožič, I.; Talmon, Y.; Filipović-Vinceković, N. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 473.
- Li, Z. X.; Dong, C. C.; Wang, J. B.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2002**, *18*, 6614.
- Bai, G. Y.; Wang, J. B.; Wang, Y.; Yan, H. K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6614.
- Jiang, N.; Wang, J. B.; Wang, Y. L.; Yan, H. K.; Thomas, R. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 759.