

具有短连接基团的新型 Gemini 表面活性剂的合成与性质

卢婷 黄建滨*

(北京分子科学国家实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871. * 联系人, E-mail: jbhuang@pku.edu.cn)

摘要 合成了一种阳离子型 Gemini 表面活性剂二亚甲基-1,2-二(十二烷基二乙基溴化铵), 简写作 $C_{12}C_2C_{12}(Et)$, 并对其水溶液的表面性质与聚集行为进行了研究. 发现 $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ 在临界胶束浓度时的表面张力(γ_{cmc})远小于具有长连接基团的同系物; 球形胶束与拉长的胶束共存于该体系的水溶液中, 并且在所研究的浓度时主要以球形胶束为主.

关键词 Gemini 表面活性剂 合成 拉长的胶束

在过去的几年中, 作为一种新型的表面活性剂, Gemini 表面活性剂受到越来越多的关注, 这归因于其优于传统单链表面活性剂的一些性质^[1-4]. 目前, 人们研究得最广泛的 Gemini 表面活性剂, 常被简写作 $C_M C_S C_M$ (Me), 其中 M 和 S 分别代表侧链和亚甲基连接基团中的碳原子数^[5-7]. 与 $C_{12}C_5C_{12}(Me)$ 相比, 当其亲水头基团从甲基变成乙基, 也就是 $C_{12}C_5C_{12}(Et)$ ($S = 4, 6, 8, 10, 12$) 时, 其在水溶液中的聚集能力增强^[8]. 对于 Gemini 表面活性剂来说, 其最显著的性质主要体现在具有短连接基团的分子上^[9], 因为短的连接基团能克服极性头基间的静电斥力, 从而使得头基间更接近, 排列得更紧密. 通常, 具有短连接基团的 Gemini 表面活性剂胶束更倾向于二维增长, 易于形成蠕虫状胶束^[10]. 我们已经报道了连接基团 $S = 4 \sim 12$ 的头基为乙基的 Gemini 系列结果, 然而 $S = 2$ 的乙基头基 Gemini, 也就是 $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ 却没有涉及到. 同时在已发表的文章中没有见到有关 $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ 的报道. 但是, $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ 的合成方法又与 $C_{12}C_5C_{12}(Et)$ 系列 ($S = 4, 6, 8, 10, 12$) 不同, 具有其自己的难度与特点.

本文合成了二亚甲基-1,2-二(十二烷基二乙基溴化铵), 简写作 $C_{12}C_2C_{12}(Et)$, 并且揭示了具有短连接基团的 $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ 异于长连接基团的同系物的一些性质.

1 实验

() 药品. 1-溴代十二烷(化学纯), N,N,N',N' -

四乙基-1,2 乙二胺(分析纯)购于 Aldrich, 使用前未进一步纯化. 其他试剂均来自于北京化工厂, 分析纯. 实验中所用水均为去离子水经 $KMnO_4$ 处理 24 h 后重蒸而得.

() Krafft 点. 利用紫外可见分光光度计并辅助以目测的方法测定 $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ 的 Krafft 点, 实验中溶液的温度由外接恒温槽控制.

() 表面张力. 采用滴体积法测定溶液的表面张力, 临界胶束浓度(cmc)由表面张力对浓度作图的曲线折点得到.

() 透射电子显微镜(TEM). 电子显微镜照片利用冷冻技术在 JEM-100CX 透射电子显微镜下观察, 断裂与复型利用 EE-FED.B 复型仪在 JEE-4X 真空装置下操作.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

阳离子型 Gemini 表面活性剂 $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ 按照线路图 1 合成. 将 16.42 g 溴代十二烷置于圆底烧瓶中, 再加入 25 mL 乙腈, 分两层; 加热至沸, 混溶 5.15 g N,N,N',N' -四乙基-1,2 乙二胺与 12 mL 乙腈的混合物滴入烧瓶中, 加热回流. 回流中注意补加乙腈, 使溶剂量基本保持不变. 回流 48 h 后, 旋干溶剂得到棕色固体. 用乙醇-乙酸乙酯重结晶 6 次, 得产物. 表面活性剂的纯度由 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, Buker) 和元素分析(Elementar Bario EL, Germany) 检测.

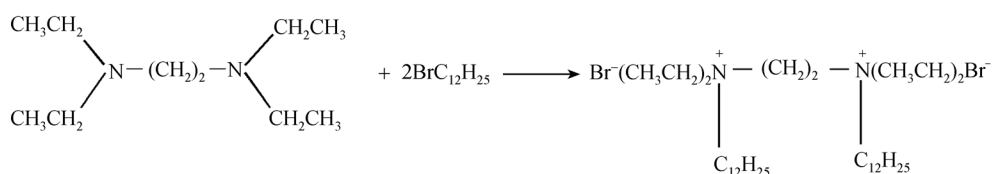


图1 Gemini表面活性剂 C₁₂C₂C₁₂(Et)的合成路线

得到的表面活性剂的 ¹H NMR给出明确的谱图,通过积分得到H的个数,表明该表面活性剂具有很好的纯度. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ 0.88 (t, 6H, CH₃-), 1.2~1.4 (m, 50H), 1.7 (m, 4H, N⁺-(CH₂)₁₀-CH₂-CH₃), 2.0 (m, 4H, N⁺-CH₂-CH₂-C), 3.6 (m, 4H, N⁺-CH₂-CH₂-C), 3.8 (d, 8H, (CH₃-CH₂)₂N⁺), 4.4 (s, 4H, N⁺-CH₂-CH₂-N⁺). 元素分析C₃₄H₇₄N₂Br₂理论值(%): C, 60.88; H, 11.12; N, 4.18. 实验值(%): C, 60.93; H, 10.73; N, 4.05. 其他C₁₂C₅C₁₂(Et)系列(S = 4, 6)的 Gemini表面活性剂按照我们以前的方法合成 [8].

2.2 表面与胶束化

通过紫外可见分光光度计并辅助目测的方法确定 C₁₂C₂C₁₂(Et)水溶液的 Krafft点为 32 ,这一温度数值明显高于其他 C₁₂C₅C₁₂(Et)系列(S = 4, 6, 8, 10, 12). 因此,以下关于 C₁₂C₂C₁₂(Et)的测量均在 35 进行,以确保该表面活性剂在水中的完全溶解.

C₁₂C₂C₁₂(Et)在 35 时的表面张力曲线见图 2,其临界胶束浓度(cmc)及此时的表面张力(γ_{cmc})列于表 1. 为了对比,将C₁₂C₄C₁₂(Et)与C₁₂C₆C₁₂(Et)的上述数据也一并列表 1. 我们发现 C₁₂C₂C₁₂(Et)的 cmc 远远低于传统的阳离子季铵盐型表面活性剂十二烷基

表1 C₁₂C₅C₁₂(Et)系列 Gemini表面活性剂 S = 2, 4, 6 时的 cmc 及 γ_{cmc} (T = 35.0)

S	2	4	6
cmc/mmol·L ⁻¹	0.66	0.85	0.91
γ _{cmc} /mN·m ⁻¹	31.1	36.3	42.7

三乙基溴化铵(DTEAB, cmc = 1.3 × 10⁻² mol/L), 后者常被认为是前者的“单体”. 值得注意的是,在连接基团的碳原子数为 S = 2, 4, 6 的范围内, cmc 与 S 存在特征关系. 从表 1 中可以看出,对于 C₁₂C₅C₁₂(Et)系列 Gemini表面活性剂,当 S = 2, 4, 6 时, cmc 随 S 的增大而增加,表明 C₁₂C₂C₁₂(Et) 在水溶液中的聚集能力强于 C₁₂C₄C₁₂(Et)和 C₁₂C₆C₁₂(Et).

值得注意的是, C₁₂C₂C₁₂(Et)在其临界胶束浓度时的表面张力(γ_{cmc})远小于表 1 中其他两种具有相对较长连接基团的 Gemini表面活性剂. 这可以归因于短的连接基团能够对抗极性头基间强的静电斥力,使得头基间更靠近彼此. 事实上,由短连接基团连接季铵头基而成的 Gemini表面活性剂的头基间的距离固定,并且这一固定的距离短于传统表面活性剂头基间由热力学而得的距离 [11]. 因此,具有短连接基团的 Gemini分子在气-液表面排列的更加紧密,对于降低表面张力显示积极的作用.

2.3 水溶液中的聚集行为

我们研究了 C₁₂C₂C₁₂(Et)在水中形成的分子有序组合体. 通过电子显微镜观察,利用冷冻刻蚀的方法制备样品,在 20 mmol/L C₁₂C₂C₁₂(Et)的水溶液中观察到拉长的胶束(图 3),其横向直径为 20~30 nm,但没有发现囊泡. 这与其他C₁₂C₅C₁₂(Et)系列(S = 4, 6, 8, 10, 12)不同,我们以前的研究表明C₁₂C₅C₁₂(Et) (S = 4, 6, 8, 10, 12)在水溶液中球形胶束与囊泡共存 [8]. C₁₂C₂C₁₂(Et)体系中拉长的胶束的形成,可以归因于其特殊的分子结构尤其是具有短的连接基团. 具有短连接基团的 Gemini表面活性剂在水-胶束界面的分子平均占有面积很小,使得自发的曲率减小而导致

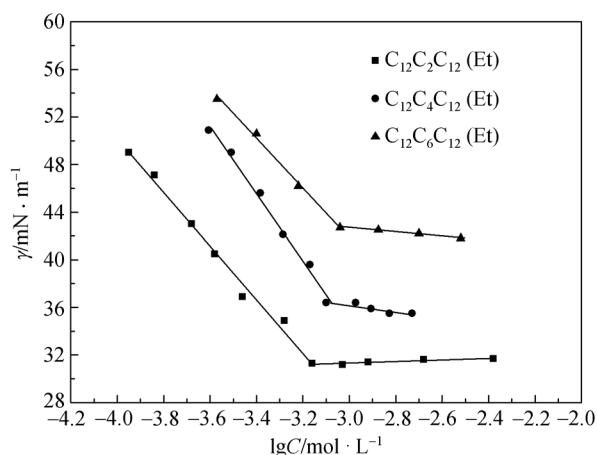


图2 35.0 时 C₁₂C₅C₁₂(Et)系列 Gemini表面活性剂 S = 2, 4, 6 的表面张力曲线

胶束一维增长, 从而形成蠕虫状胶束^[11]. 进一步通过动态光散射的测量表明, 在 20 mmol/L $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ 水溶液中, 球形胶束与拉长的胶束共存, 并且主要以球形胶束为主. 最近, 我们其他的研究结果表明, 在上述体系中有有机反离子的加入会诱导体系中球形胶束向棒状胶束的转变, 并且使体系的黏度显著增加. 此外, 进一步增加有机反离子的量会给体系带来丰富多彩的相行为. 关于此部分工作的深入研究还在进行之中.

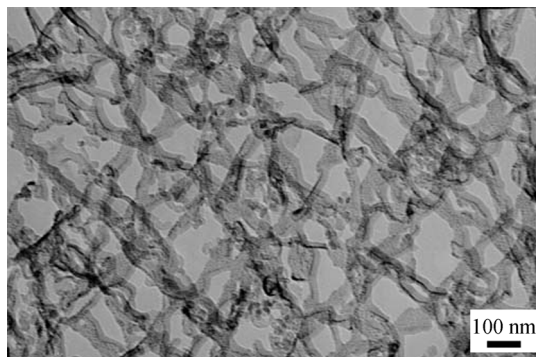


图 3 20 mmol/L $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ 体系中用 FF-TEM 方法观察到的拉长的胶束照片

3 结论

合成了阳离子型 Gemini 表面活性剂 $C_{12}C_2C_{12}(Et)$, 通过表面张力的结果表明, 具有短的连接基团有利于表面张力的降低. 此外, 由于 $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ 特殊的分子结构尤其是具有短的连接基团有利于其在水中形成拉长的胶束.

参 考 文 献

- 1 Menger F M, Littau C A. Gemini surfactants: Synthesis and properties. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(4): 1451—1452[DOI]
- 2 Zana R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 2002, 97(1-3): 205—253[DOI]
- 3 Li Y J, Li P X, Dong C C, et al. Aggregation properties of cationic Gemini surfactants with partially fluorinated spacers in aqueous solution. *Langmuir*, 2006, 22(1): 42—45[DOI]
- 4 Menger F M, Keiper J S. Gemini surfactants. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(11): 1906—1920[DOI]
- 5 Zana R, Benraou M, Rueff R. Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree. *Langmuir*, 1991, 7(6): 1072—1075[DOI]
- 6 Danino D, Talmon Y, Zana R. Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants (dimeric surfactants). 5. Aggregation and microstructure in aqueous solutions. *Langmuir*, 1995, 11(5): 1448—1456[DOI]
- 7 Li Y J, Wang X Y, Wang Y L. Comparative studies on interactions of bovine serum albumin with cationic Gemini and single-chain surfactants. *J Phys Chem B*, 2006, 110(16): 8499—8505[DOI]
- 8 Lu T, Han F, Mao G R, et al. Effect of hydrocarbon parts of the polar headgroup on surfactant aggregates in Gemini and bola surfactant solutions. *Langmuir*, 2007, 23(6): 2932—2936[DOI]
- 9 Zana R. Dimeric (Gemini) surfactants: Effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 248(2): 203—220[DOI]
- 10 Bernheim-Groswasser A, Zana R, Talmon Y. Sphere-to-cylinder transition in aqueous micellar solution of a dimeric (Gemini) surfactant. *J Phys Chem B*, 2000, 104(17): 4005—4009[DOI]
- 11 Zana R, Xia J D. Gemini Surfactants. Synthesis, Interfacial and Solution-phase Behavior, and Applications. New York: Marcel Dekker, 2004. 185—210