

[Communication]

www.whxb.pku.edu.cn

基于胱氨酸的 Gemini 型表面活性剂的合成及其性质

范海明 祝小茗 李子臣 韩峰 刘庄 黄建滨*

(北京大学化学与分子工程学院, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要: 合成了基于胱氨酸的两种 Gemini 表面活性剂, *N,N'*-二对丁氧基肉桂酰胺基胱氨酸钠(SDBCC)和 *N,N'*-二癸酰胺基胱氨酸钠(SDDC). 利用表面张力、动态光散射(DLS)、透射电镜(TEM)等手段研究了体系的表面性质和聚集行为.

关键词: Gemini 型两亲分子; 表面性质; 囊泡; 聚集行为

中图分类号: O648

Synthesis and Characterization of Cystine-based Gemini Surfactants

FAN Hai-Ming ZHU Xiao-Ming LI Zi-Chen HAN Feng LIU Zhuang HUANG Jian-Bin*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Two amino acid-based Gemini surfactants derived from cystine, sodium *N,N'*-di(4-*n*-butyloxycinnamoly)-L-cystine (SDBCC) and sodium *N,N'*-didecamino L-cystine (SDDC), were synthesized. Their surface activity and aggregation properties were also investigated by equilibrium surface tension measurements, dynamic light scattering (DLS), and transmission electron microscopy (TEM).

Key Words: Gemini surfactant; Surface activity; Vesicle; Aggregation behavior

Gemini 型两亲分子作为一种新型的表面活性剂, 与相应的传统表面活性剂相比, 能高效地降低水的表面张力, 具有低的 Krafft 点, 特殊的流变性质等独特性能^[1-3], 因此设计合成新型的 Gemini 表面活性剂, 探讨其结构与性质之间的关系已成为当前研究的热点^[1-5]. 其中, 双阳离子季铵盐型 Gemini 表面活性剂是研究最多的一类, 通常表示为 *m-s-m'*. Zana 等研究了随联接基团长度的变化, 这类表面活性剂在气/液界面的吸附性质^[6]和聚集体形态^[7,8]; Wang 等研究了联接基团的性质对聚集性质的影响^[9]; 我们小组对极性头基的疏水部分对聚集体形态的影响也进行了研究^[10]; Wang、Oda 等分别研究了一系列不对称 Gemini 表面活性剂的热力学性质^[11]和聚集行为^[12]. 但是, 设计合成含有特殊官能团的 Gemini 表面活

剂尚未查到文献报道.

将特殊的官能团引入到 Gemini 型表面活性剂中, 通过环境因素(物理或化学手段)诱导改变其分子结构或在溶液中的存在状态, 进而调控体系的表面性质和聚集行为. Abbott 等^[13]在疏水链中引入二茂铁基团, 通过电化学的方法控制溶液的表面性质. 本文以胱氨酸为起始原料, 合成了一类功能性的 Gemini 型表面活性剂 *N,N'*-二对丁氧基肉桂酰胺基胱氨酸钠(SDBCC)和 *N,N'*-二癸酰胺基胱氨酸钠(SDDC).

1 实验部分

1.1 试剂

L-胱氨酸(>99.0%), 对羟基苯甲醛(98%), 北京

Received: April 6, 2007; Revised: June 6, 2007; Published on Web: June 12, 2007.

*Corresponding author. Email: JBHuang@pku.edu.cn; Tel: +8610-62753557; Fax: +8610-62751708.

国家杰出青年科学基金(20425310), 国家自然科学基金重点项目(20633010), 国家自然科学基金(20573006)和国家自然科学基金创新群体(50521201)资助

化学试剂公司;三丁基氧化锡(96%)为 Aldrich 产品;癸酸为北京金龙化学试剂有限公司分析纯产品;其他试剂均为北京化学试剂公司分析纯产品;实验用水为去离子水加入 KMnO_4 放置 24 h 后蒸馏得到.

1.2 实验方法

采用滴体积法测定溶液的表面张力^[14].透射电镜实验以负染色法制备样品,并以 JEM-100CX II 型电子显微镜观察聚集体形貌.光散射仪为北京大学分析测试中心光散射实验室自行组装.动态光散射测量样品使用 450 nm 滤膜除尘,散射角固定为 90° .所有实验温度均为 30°C , $\text{pH}=9.2$ 的缓冲溶液由 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼砂调控.

2 结果和讨论

2.1 目标分子的设计

考虑到 pH 值,氧化还原反应和光是容易调控的环境因素,我们设计了 Gemini 分子 SDBCC.该两亲分子具有对氧化还原反应敏感的 S—S 作为联接基团^[15,16],pH 敏感的羧酸头基,并且在疏水链中引入了可发生光致二聚的肉桂酸基团^[17-19].其可能的分子结构转化如图 1 所示.其独特的分子结构转化方式,将使调控研究手段更加丰富,而且为研究 Gemini 型两亲分子与传统单链两亲分子的转化以及联接基团在分子中的位置、Gemini 分子到 Bola 分子间的过渡等都提供了有意义的模型.

2.2 目标分子的合成

化合物的合成路线如图 2 和图 3 所示.

胱氨酸乙酯参考文献的方法^[20]制备,产率 70%.¹H NMR (D_2O , δ): 1.18(t, CH_3 , 6H), 3.26(m, CH_2 , 4H), 4.20(q, CH_2 , 4H), 4.43(t, CH, 2H).

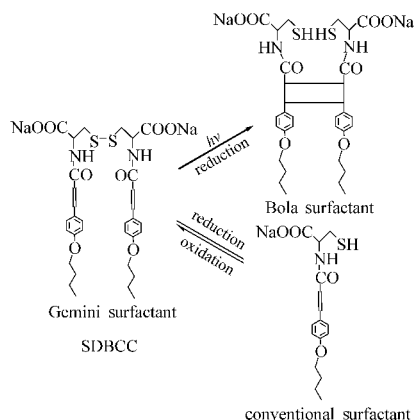


图 1 SDBCC 可能的分子结构调控方式
Fig.1 Possible molecular structure transition of SDBCC

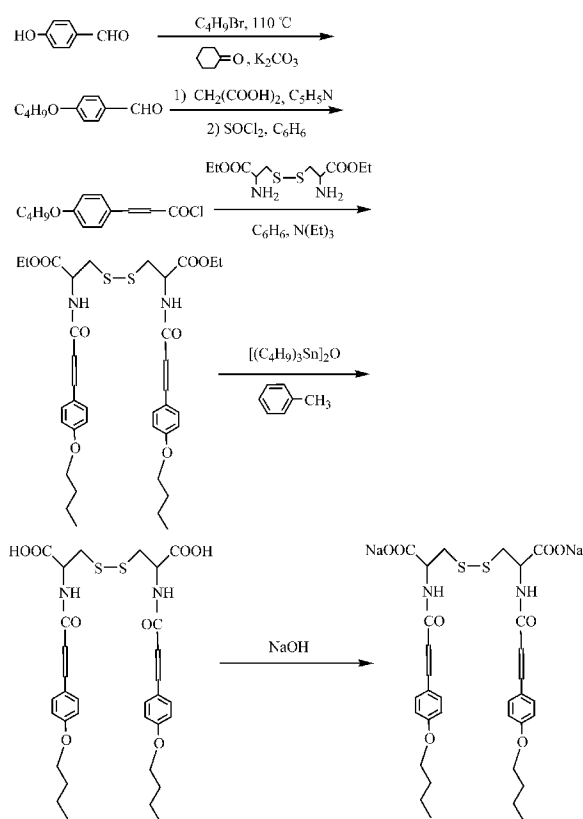


图 2 SDBCC 的合成路线

Fig.2 Synthesis of SDBCC

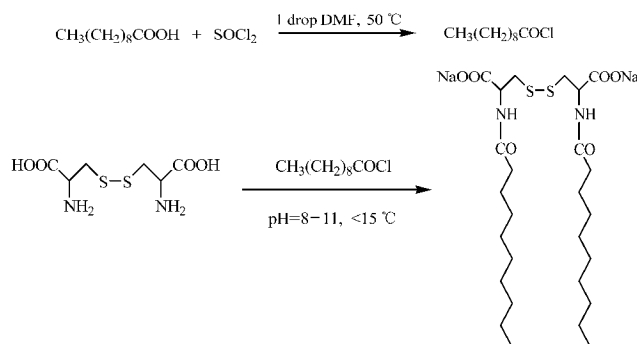


图 3 SDDC 的合成路线

Fig.3 Synthesis of SDDC

对丁氧基肉桂酸参考文献的方法^[21]制备,产率 52%.¹H NMR (CDCl_3/TMS , δ): 0.99(t, CH_3 , 3H), 1.50 (m, CH_2 , 2H), 1.80 (m, CH_2 , 2H), 4.00 (t, CH_2 , 2H), 6.31, 7.74(d, $\text{CH}=\text{CH}$, 2H), 6.91, 7.49(d, C_6H_4 , 4H).

N,N'-二对丁氧基肉桂酰胺基胱氨酸乙酯的合成,将 0.022 mol 对丁氧基肉桂酸溶解于苯中,滴加过量的 SOCl_2 后,加热回流 8 h.旋转蒸发后,加入 150 mL 苯,搅拌下滴加 4.2 mL 三乙胺和 0.015 mol 胱氨酸乙酯.常温下搅拌 8 h.抽滤,除去白色固体;滤液旋蒸,除去苯.残余油状物转移到装有盐酸水溶液的分液漏斗中,振荡.加入氯仿萃取,有机相依次

用 10% KHCO_3 水溶液和去离子水洗至溶液接近中性,并用无水 MgSO_4 干燥 1–2 h. 抽滤, 旋转蒸发后, 剩余液体滴加到环己烷中, 静置 1–3 h, 抽滤得到白色固体产品. 将产品在红外灯下烤干, 恒重. 得产品 2.97 g, 产率 38%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS , δ): 0.99(t, CH_3 , 3H), 1.31(t, CH_3 , 3H), 1.48(m, CH_2 , 2H), 1.76(m, CH_2 , 2H), 3.17, 3.39(q, CH_2 , 2H), 3.93(t, CH_2 , 2H), 4.26(q, CH_2 , 2H), 5.05(m, CH, 1H), 6.44, 7.65(d, $\text{CH}=\text{CH}$, 2H), 6.79, 7.42(d, C_6H_4 , 4H), 6.90(d, NH, 1H).

N,N' -二对丁氧基肉桂酰胺基胱氨酸的合成, 将 0.002 mol N,N' -二对丁氧基肉桂酰胺基胱氨酸乙酯溶于甲苯中, 搅拌下加入 14.6 g 三丁基氧化锡, 加热回流 30 h. 旋蒸, 将剩余油状物溶解于乙酸乙酯中, 用 10% KHCO_3 水溶液洗三次, 分液. 水相用盐酸酸化至 pH 为 2–3, 并用乙酸乙酯萃取, 分液. 有机相用 Na_2SO_4 干燥 2–3 h, 抽滤. 滤液旋蒸后, 加入丙酮, 加热搅拌回流. 充分冷却后抽滤, 得到产品为白色固体. 产品在乙醇和水的混合溶剂中重结晶 5 次. 产率 10%. $^1\text{H NMR}$ (d_6 -DMSO/TMS, δ): 0.91(t, CH_3 , 3H), 1.43(m, CH_2 , 2H), 1.70(m, CH_2 , 2H), 3.01, 3.22(q, CH_2 , 2H), 3.98(t, CH_2 , 2H), 4.65(m, CH, 1H), 6.54, 7.37(d, $\text{CH}=\text{CH}$, 2H), 6.92, 7.47(d, C_6H_4 , 4H), 8.43(d, NH, 1H), 12.98 (br, COOH, 1H). 元素分析: C, 59.36%; H, 6.24%; N, 4.34%. $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8$ 计算值: C, 59.60%; H, 6.25%; N, 4.22%.

SDBCC 合成路线为, 定量称取 N,N' -二对丁氧基肉桂酰胺基胱氨酸, 在缓慢搅拌 N,N' -二对丁氧基肉桂酰胺基胱氨酸-乙醇溶液的同时缓缓滴入等摩尔的 NaOH 溶液, 所产生的白色沉淀经减压蒸馏除去溶剂干燥后得到纯品.

SDDC 参考文献的方法制备^[2], 产率 45%. $^1\text{H NMR}$ (D_2O , δ): 0.88(t, CH_3 , 3H), 1.29(s, CH_2 , 12H), 1.63(s, CH_2 , 2H), 2.30(t, CH_2 , 2H), 2.92, 3.29(q, SCH_2 , 2H), 4.52(q, CH, 1H). 元素分析: C, 51.38%; H, 7.97%; N, 4.44%. $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的计算值: C, 51.13%; H, 7.92%; N, 4.58%.

2.3 SDBCC、SDDC 的表面性质及胶束化

图 4 为 SDBCC 和 SDDC ($\text{pH}=9.2$, $T=30^\circ\text{C}$, $I=0.03 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的表面张力曲线. 当离子强度 I 恒定时, Gibbs 吸附公式可写为^[14],

$$\Gamma_\infty = -d\gamma/2.303RTd\lg c \quad (1)$$

表面吸附层中分子的最小平均面积 A_{\min} 可按下式计算,

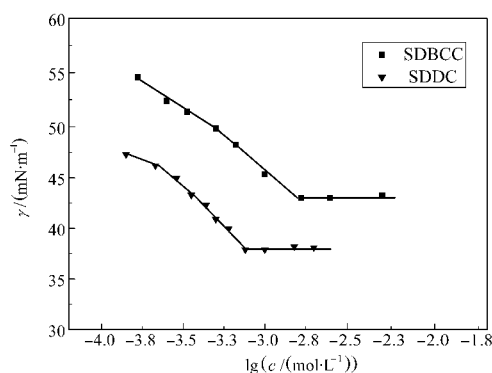


图 4 SDBCC 和 SDDC 的表面张力曲线

Fig.4 Surface tension curves of SDBCC and SDDC

$\text{pH}=9.2$, $T=30^\circ\text{C}$, $I=0.03 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$$A_{\min} = 10^{18}/N_A \Gamma_\infty \quad (2)$$

式(1), (2)中, Γ_∞ 为饱和吸附量, c 为表面活性剂浓度, N_A 为 Avogadro 常数.

两体系的表面性质总结于表 1 中. 临界胶束浓度(cmc)和临界胶束浓度时的表面张力(γ_{cmc})是表征表面活性的主要参数^[23]. 由图 4 及表 1 可见, 在 Gemini 型表面活性剂分子中引入肉桂酸基团, 使其表面活性明显降低, cmc 变大, γ_{cmc} 升高. SDDC 的 cmc 小于 SDBCC 的 cmc, 即 SDBCC 的聚集能力弱于 SDDC. 这是由于 Gemini 表面活性剂疏水链中引入双键及极性的—O—基团使疏水效应减弱的结果. 体系的 γ_{cmc} 主要取决于表面吸附层分子的密度及处于表面最外层的原子或原子团的性质^[14]. 对于 SDBCC 和 SDDC 而言, 末端均为甲基, 因此表面吸附量越大, 表面张力越低. 所以 SDBCC 的 γ_{cmc} 升高是由于它的极限吸附量低于 SDDC.

2.4 胶束和囊泡共存

利用动态光散射和透射电镜技术对 SDDC 和 SDBCC 的有序结构进行了表征. 在 SDDC 和 SDBCC 的浓度为 $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SDDC 体系的光散射曲线为双峰(图 5(a)), 平均流体学半径($\langle R_{h, \text{app}} \rangle$)分别为 2 nm 和 94 nm. 考察 $\langle R_{h, \text{app}} \rangle$ 为 2 nm 的聚集体, 比较 SDDC 分子的长度(约 1 nm), 推知为球形胶束. 图 5(c) 为此体系的 TEM 照片, 可以清晰地观察到直径在 100–200 nm 左右的球形囊泡. 由于溶液此时的粘度

表 1 SDBCC 和 SDDC 的表面化学性质

Table 1 Surface chemical properties of SDBCC and SDDC

	$10^3 \text{ cmc}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$10^6 \Gamma_\infty/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$	A_{\min}/nm^2	$\gamma_{\text{cmc}}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
SDBCC	1.60	2.03	0.82	43.0
SDDC	0.75	2.80	0.59	38.0

$\text{pH}=9.2$, $T=30^\circ\text{C}$, $I=0.03 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

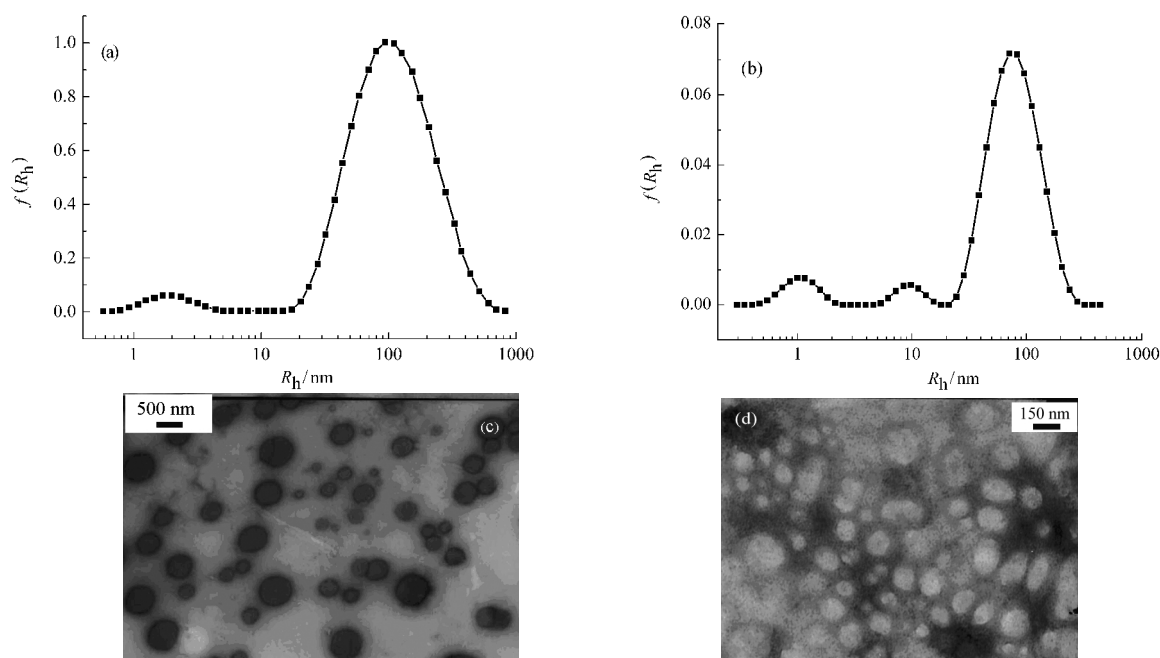


图5 SDDC 和 SDBCC 体系的聚集行为

Fig.5 Aggregation behaviors of SDDC and SDBCC

DLS results of (a) SDDC, $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) SDBCC, $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; TEM images of (c) SDDC, $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) SDBCC, $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH=9.2, $I=0.03 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$

与水相近, 结合动态光散射的结果, 可以得出 $\langle R_{h, \text{app}} \rangle$ 为 94 nm 的聚集体为球形囊泡. 因此, 此时溶液为胶束和囊泡的共存体系. 在 SDBCC 体系中(图5(b, d))也发现了相似的聚集行为.

3 结论

设计合成了一类新型的具有氧化还原活性和光化学活性的 Gemini 表面活性剂 N,N' -二对丁氧基肉桂酰胺基胱氨酸钠(SDBCC)和 N,N' -二癸酰胺基胱氨酸钠(SDDC), 并对其表面性质进行了研究, 发现在 Gemini 疏水链中引入肉桂酸基团使疏水作用减弱, 导致 cmc 升高, 饱和吸附量减小, 降低表面张力的能力减弱. 动态光散射和透射电镜表明体系为胶束和囊泡共存. 基于二硫键的氧化还原调控以及基于肉桂酸的光化学调控的研究正在进行.

References

- Zana, R. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *97*: 205
- Zana, R.; Xia, J. Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and application. New York: Dekker, 2004
- Rosen, M. J. *Chemtech.*, **1993**, *23*: 30
- Menger, F. M.; Keiper, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*: 1907
- Zheng, O.; Yan, H.; Long, Y. X.; Zhao, J. X.; Gao, S. K. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2006**, *22*(3): 322 [郑欧, 颜华, 龙云霞, 赵剑曦, 高绍康. 物理化学学报, **2006**, *22*(3): 322]
- Alami, E.; Beinert, G.; Marie, P.; Zana, R. *Langmuir*, **1993**, *9*: 1465
- Zana, R.; Talmon, Y. *Nature*, **1993**, *362*: 228
- Danino, D.; Talmon, Y.; Zana, R. *Langmuir*, **1995**, *11*: 1448
- Wang, X. Y.; Wang, J. B.; Wang, Y.; Yan, H. K. *Langmuir*, **2004**, *20*: 53
- Lu, T.; Han, F.; Mao, G.; Lin, G.; Huang, J. B.; Huang, X.; Wang, Y.; Fu, H. L. *Langmuir*, **2007**, *23*: 293
- Bai, G. Y.; Wang, J. B.; Wang, Y.; Yan, H. K. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*: 6614
- Huc, I.; Oda, R. *Chem. Commun.*, **1997**: 2125
- Gallardo, B. S.; Abbott, N. L. *Langmuir*, **1997**, *13*: 203
- Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. The action principle of surfactants. Beijing: Light Industry Press, 2003: 295 [赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 295]
- Lamoureux, G. V.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*: 633
- Samuel, N. K. P.; Singh, M.; Yamaguchi, K.; Regen, S. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*: 42
- Xia, Q.; Feng, X. S.; Mu, J.; Yang, K. Z. *Langmuir*, **1998**, *14*: 3333
- Kawatsuki, N.; Takatani, D.; Yamamoto, T.; Ono, H. *Polymer Journal*, **1998**, *30*: 946
- Yamamoto, M.; Furuyama, N.; Itoh, K. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 18483
- ten Cate, A. T.; Dankers, P. Y. W.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*: 6860
- Koch, H.; Laschewsky, A.; Ringsdorf, H.; Teng, K. *Makromol. Chem. -Macromol. Chem. Phys.*, **1986**, *187*: 1843
- Okahata, Y.; Seki, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*: 8065
- Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, **1989**, (1): 1 [赵国玺, 朱步瑶. 日用化学工业, **1989**, (1): 1]