

# 阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成\*\*

杜恣毅 游 毅 赵剑曦\*

(福州大学化学系 福州 350002)

**摘 要** Gemini 表面活性剂通过联接基团将两个单链单头基普通表面活性剂在离子头基处以化学键方式联接起来, 这种新颖表面活性剂的研究已成为当前表面化学领域的热点课题。本文介绍了近来阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成思路及若干纯化方法。

**关键词** 阴离子型 Gemini 表面活性剂 合成 纯化

## Synthesis of Anionic Gemini Surfactants

Du Ziyi, You Yi, Zhao Jianxi\*

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

**Abstract** Gemini surfactants are made up of two identical amphiphilic moieties covalently connected at the level of the headgroups by a spacer group. Studies on the novel surfactants have attracted considerable attention in surface chemistry domain. This paper reviews the synthesis of anionic gemini surfactants and introduces briefly some purification methods of synthetic compounds.

**Key words** Anionic Gemini surfactant, Synthesis, Purification

分子结构新颖的 Gemini 表面活性剂具有优良的表面活性和丰富多样的分子有序聚集体形状与特性, 因此研究这一类化合物不仅可以为分子自组装提供新的思路, 而且在药物载体、配体识别、微孔材料模板剂、催化反应等方面也具有潜在的应用价值, 目前已成为表面活性剂研究的热点领域<sup>[1-4]</sup>。

从分子结构上看, Gemini 表面活性剂有以下三个组成部分: 两条亲油链、两个亲水基及一个联接基团。整个分子是通过在亲水头基或靠近亲水头基处的联接基团将两个双亲体联接起来, 如图 1 所示。

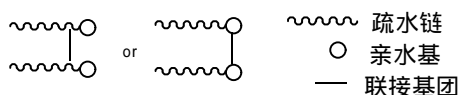


图 1 Gemini 表面活性剂的分子结构示意图

Fig.1 Schematic representation of molecular structure of Gemini surfactant

按照亲水基的不同, 此类表面活性剂可分为阳离子型、阴离子型、非离子型、混合型等。阳离子型(主要是双季铵盐型) Gemini 表面活性剂由于化学性质稳定, 合成较为简单, 是近年来研究最多、应用最广的类型。相比之下, 阴离子型 Gemini 表面活性剂在分子结构设计方面具有更多的可变性, 这也使它的合成及分离提纯更为复杂。本文综述当前阴离子型 Gemini 表面活性剂的

杜恣毅 男, 28 岁, 硕士生, 现从事新型表面活性剂的研究工作。\*联系人

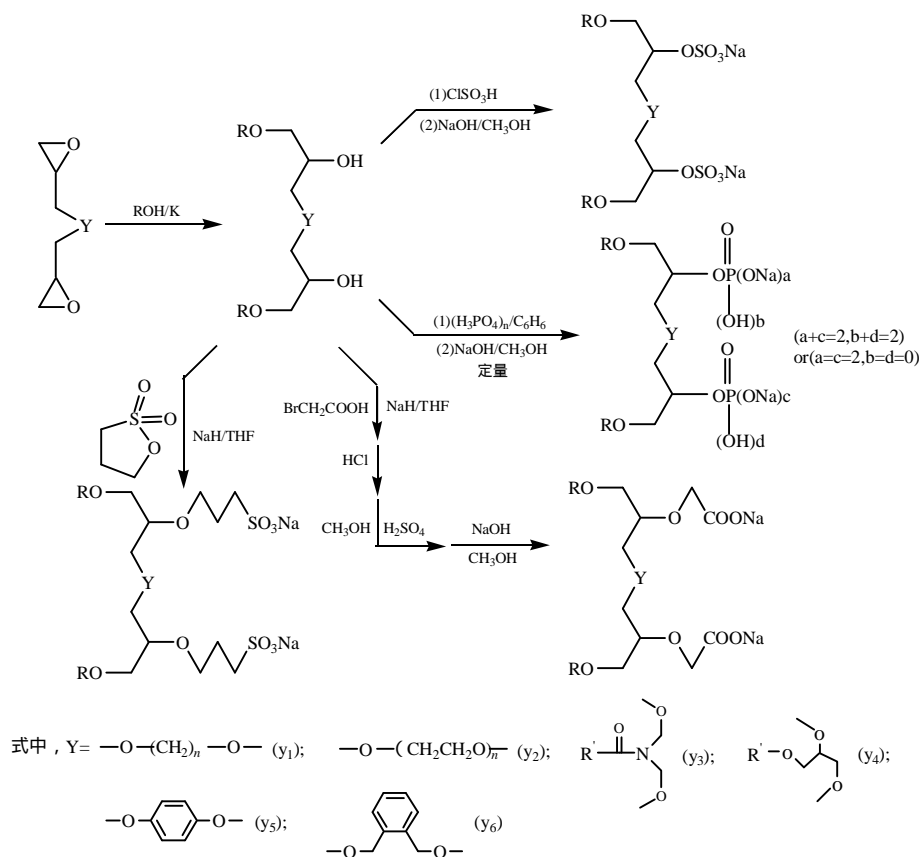
国家自然科学基金(20173010)、福建省自然科学基金(E0110012)和福建省教育厅(JB02065)资助项目。

2002-09-05 收稿, 2003-03-14 修回

合成情况, 从中归纳出合成思路, 以期促进这类表面活性剂的研究与应用。

## 1 阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成概况

阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成首先出现于上世纪 90 年代初。日本 Osaka 大学的 Okahara 研究小组率先合成了一系列阴离子型 Geminis<sup>[5-10]</sup>。他们从合成各种双环氧化合物作为联接剂入手<sup>[8,9,11]</sup>，然后与长碳链脂肪醇反应，得到了一系列双烃链双羟基化合物，最后与氯磺酸、磷酸、溴乙酸或丙磺内酯反应，分别得到了硫酸酯盐、磷酸盐、羧酸盐、磺酸盐型的 Gemini 表面活性剂。其合成路线如图 2 所示。与传统单链表面活性剂相比，这些新型表面活性剂不仅保持原有的良好水溶性，并且能在极低的浓度下形成胶束，也更有效地降低了溶液的表面张力。这显然是由于单元分子的离子头基距离受到限制，改变了头基电荷密度及烷基链密度所致。



各种表面活性剂所含的联接基团: III ( $Y=y_1, y_4 \sim y_6$ ), IV ( $Y=y_2$ ), V ( $Y=y_2 \sim y_4$ ), VI ( $Y=y_2, y_4$ )

图 2 阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成路线(1)

Fig.2 Synthesis of anionic Gemini surfactants (1)

1999 年, 法国 Louis Pasteur 大学的 Renouf 等也报道了一系列阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成<sup>[12]</sup>。与 Okahara 研究小组的合成路线相似, 其合成思路也是通过一系列反应先生成双烃链双羟基化合物, 然后再引入两个亲水基。合成双烃链双羟基化合物的过程如图 3 所示。此外他们还合成了一种阴离子/非离子混合型 Gemini 表面活性剂(图 4), 希望它能兼具二者的特点。实验发现, 该化合物生成胶束的能力远强于向气/液表面的吸附能力, 其 cmc 值甚至比双阴离子型 Gemini

表面活性剂的还低。

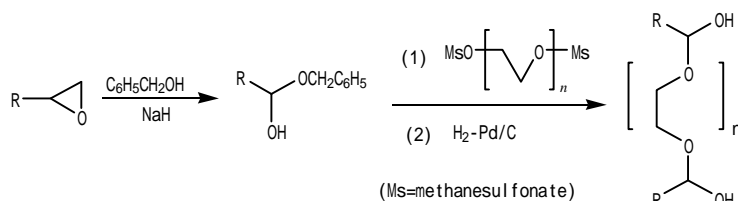


图 3 双链双羟基化合物的合成路线

Fig.3 Synthesis of the diols with double chains

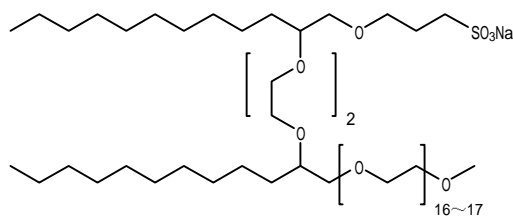


图 4 混合型 Gemini 表面活性剂的结构

Fig.4 The structure of an asymmetrical Gemini surfactant

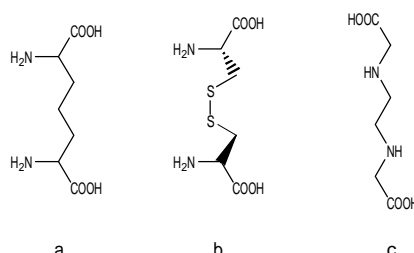


图 5 商品化的双氨基酸化合物结构

Fig.5 The structure of commercially available bis-(amino-acid)s

采用上述路线合成的一系列 Gemini 表面活性剂, 从结构上看其亲水基、亲油链及联接基各部分之间都是利用醚键键合在一起的。此外, 酰胺键、硫醚键、硫硫键等也是常见的键合方式<sup>[13~17]</sup>。例如, 德国 Bergischer 大学的 Aha 在其博士论文中以商品化的双氨基酸化合物(见图 5)为原料合成了一系列羧酸盐型 Gemini 表面活性剂。以 a 为原料的合成路线如图 6。在这类化合物中, 长链烷基 R 是与酰胺键中的羰基相连。Tsubone 等<sup>[14]</sup>则提到一种烷基 R 与酰胺键中的氮原子连在一起的化合物(图 7)。

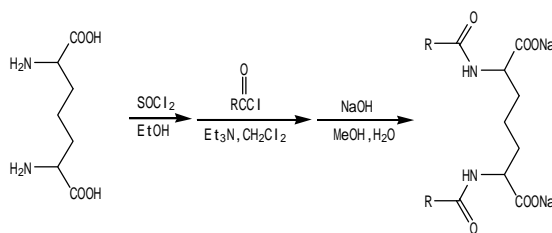


图 6 阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成路线 (2)

Fig.6 Synthesis of anionic Gemini surfactant (2)

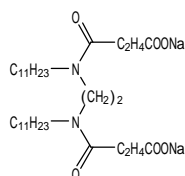
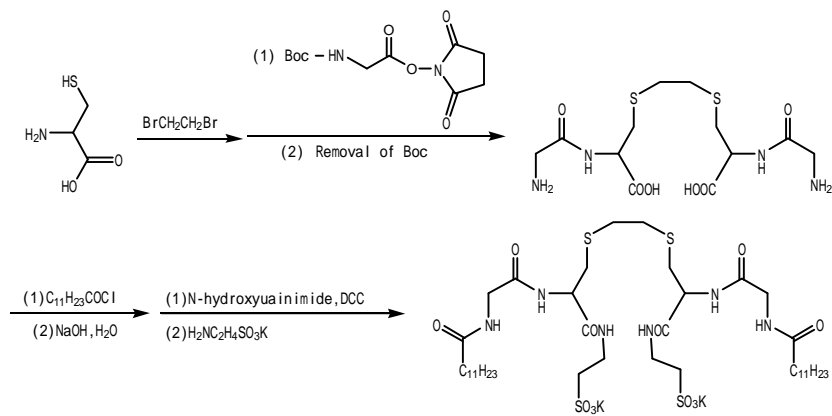


图 7 一种阴离子型 Gemini 表面活性剂的分子结构

Fig.7 The molecular structure of a kind of anionic Gemini surfactant

Jennings 等也设计合成了一种结构更为复杂的化合物<sup>[16]</sup>, 如图 8 所示。



(Boc=tert-butoxycarbonyl; DCC=N,N'-dicyclohexylcarbodiimide)

图 8 阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成路线(3)

Fig.8 Synthesis of anionic Gemini surfactant (3)

比较上述各化合物的合成路线可以看出, Okahara、Renouf 和 Jennings 等都是先选择设计一种适当的联接剂, 然后接上两条亲油链, 最后再引入两个亲水基。而 Aha 所采用的原料化合物(联接剂)中已经包含了两个亲水基, 因而只需再引入两条亲油链即可。下面一种以酒石酸衍生物为原料的合成路线也体现了这一思路<sup>[18]</sup>:

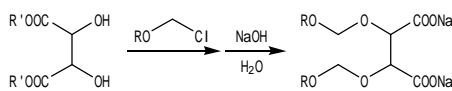


图 9 阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成路线(4)

Fig.9 Synthesis of anionic Gemini surfactant (4)

还有一种合成思路则是通过一系列反应, 在两个现成的双亲体间插入一个联接基团, 直接将这两个双亲体联接起来<sup>[19~21]</sup>。例如图 10 和图 11 所示的那样:



图 10 阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成路线 (5)

Fig.10 Synthesis of anionic Gemini surfactant (5)

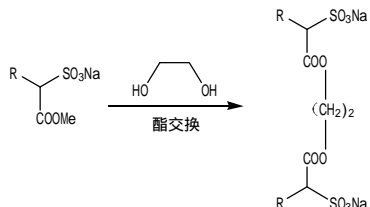


图 11 阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成路线(6)

Fig.11 Synthesis of anionic Gemini surfactant (6)

除了利用链型联接基团将两个双亲体联接起来外, 还可利用一些杂环将两个双亲体联接起来, 如图 12 中的两种化合物<sup>[22, 23]</sup>。它们中都包含有 1,3-二氧五员环的结构, 在稀酸的存在下能很快降解成碎片分子, 是一种易降解的表面活性剂。除此之外, 还可在烷烃链或联接链中引入碳碳双键, 这些碳碳双键在臭氧作用下也易于断裂, 例如 Masuyama 等以含有双键结构的长链脂肪醇或联接剂为原料, 采用图 2 的路线, 合成了在亲油链或联接基团中含碳碳双键的阴离子 Gemini 表面活性剂<sup>[24, 25]</sup>。与一般的可降解表面活性剂相比, 达到相同表面活性时所用 Gemini 型的量很少, 因

而更具有发展前景。

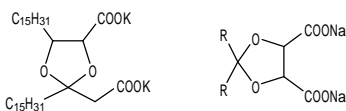


图 12 杂环联接的阴离子型 Gemini 表面活性剂

Fig.12 Anionic Gemini surfactants using heterocycle as a spacer

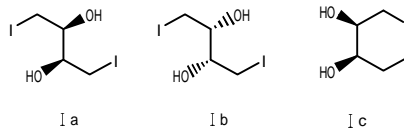


图 13 具有手性的联接剂

Fig.13 The optically active diiodobutanediols

由于 Gemini 表面活性剂分子结构中一般都具有多分支结构, 因而合成所得的 Gemini 表面活性剂一般为多种立体异构体的混合物。Sommerdijk 等<sup>[26]</sup>用不对称合成法合成一组手性联接剂(图 13), 然后按图 14 路线合成了一组手性 Gemini 表面活性剂。实验表明, 由于这些立体异构体在空间排列取向上的不同, 其胶团聚集行为也有所不同。例如, 手性 Gemini 表面活性剂初始生成的囊泡倾向于相互融合(fusion)成较大的尺寸, 而混合物的囊泡容易分裂(fission)成小囊泡<sup>[26]</sup>。

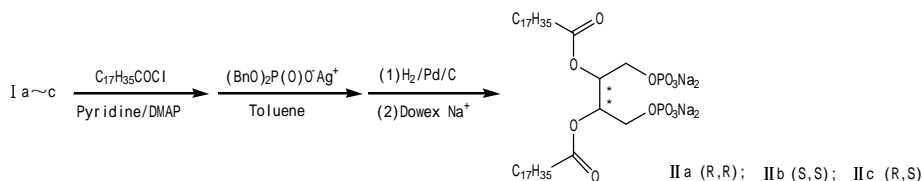


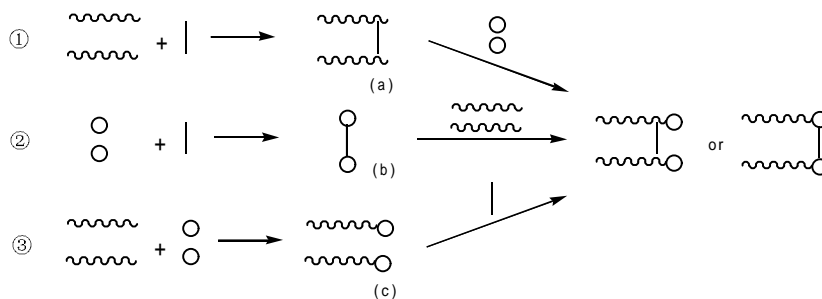
图 14 具有手性的 Gemini 表面活性剂

Fig.14 The stereoisomeric Gemini surfactants

还有若干阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成<sup>[27~31]</sup>, 限于篇幅, 不一一列举。

## 2 Gemini 表面活性剂的合成思路总结

总结上述合成思路, 可将阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成归纳为以下三种方式(图 15):



~~~~~ 疏水链; ○ 亲水基; — 联接基团

图 15 Gemini 表面活性剂的合成方式

Fig.15 Synthesis methods of Gemini surfactants

图 2 的合成路线即属于第一种类型。在实际合成中, 为简化合成步骤, 可选择现成的或仅作简单变化就可获得的 a、b、c 为原料。例如, 图 6、9 中的合成路线即是类型二的一种简化。第三种类型一般是以现成的单烃链表面活性剂为原料, 通过适当变化后再与联接剂反应即可获得目标产物, 图 10、11 中的合成思路属于此类型。

不管采取哪种合成方式, 合成中得到的中间体 a、b、c 需要包含有可供进一步反应的活性部位, 并且这个活性部位要在亲水基、疏水链、联接基团三者键合处附近。这一点是开始设计合成

路线或者选择起始原料时所要考虑的关键环节。例如图 2 中中间体 II 和图 3 中双烃链双羟基化合物(相当于图 15 中的 a)的活性部位都是两个羟基。图 5 中的双氨基酸化合物和图 9 中的起始原料酒石酸衍生物(相当于图 15 中的 b)的活性部位分别是两个胺基和两个羟基。图 10、11 中的起始原料(相当于图 15 中的 c)的活性部位则分别是两个磷氧负离子和两个酯基。

### 3 合成中的分离提纯问题

分离纯化是表面活性剂合成过程中的关键问题之一。与一般表面活性剂相比, Gemini 表面活性剂在合成过程中涉及更多的副反应, 尤其是会产生一些具有表面活性的单烷基链或单亲水基的副产物。由于这些表面活性副产物与目标产物的共结晶作用, 很难通过重结晶的方法进行提纯。经验表明, 在合成制备得到中间体 a、b、c 后(参见图 15), 一般需先将中间体进行分离纯化, 以免终产物的分离提纯复杂化。另外, 也可将 Gemini 表面活性剂转化为其衍生物后再进行分离。例如文献[9~12]中对羧酸盐的提纯即是先转化成酯后再进行纯化。将羧酸盐转变成酯的形式后, 由于单烷基链型酯与双烷基链型酯一般不存在共结晶作用, 有可能通过结晶的方法进行分离提纯。柱层析法是分离的一个有效手段, 但存在分离时间长、分离量少、溶剂消耗量大等缺点。事实上, 在确定一个具体化合物的分离纯化方法时, 往往需要先作一些试验, 对各种分离方法和条件进行尝试, 以取得较为满意的分离效果。

在合成全过程中, 监控、跟踪反应进程, 检验原料、中间体、终产品纯度是很有必要的, 薄层色谱法是一个方便而又有效的手段, Baranowska 等<sup>[32]</sup>介绍了一种薄层色谱在 Gemini 表面活性剂合成过程中的应用, 可供参考。

### 4 结束语

Gemini 表面活性剂分子结构新颖, 变化繁多, 这不仅创造了从分子水平上调控分子间弱相互作用力的可能性, 也可望由此产生结构与形状奇异的分子有序聚集体。在这些研究中, 设计合成合适的 Gemini 表面活性剂是关键所在, 笔者希望通过相关综述启发读者设计合成思路, 从而推动这一研究的深入开展。

### 参考文献

- [1] M J Rosen. *Chemtech.*, 1993: 30~33.
- [2] F M Menger, J S Keiper. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39: 1906~1920.
- [3] R Zana. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 97: 205~253.
- [4] 赵剑曦. *化学进展*, 1999, 11: 348~357.
- [5] Y P Zhu, A Masuyama, M Okayhara et al. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, 67: 459~463.
- [6] Y P Zhu, A Masuyama, M Okayhara. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1991, 68: 268~271.
- [7] Y P Zhu, A Masuyama, T Nagata et al. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 1991, 40: 473~477.
- [8] Y P Zhu, A Masuyama, Y I Kirito et al. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1991, 68: 539~543.
- [9] Y P Zhu, A Masuyama, Y I Kirito et al. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1992, 69: 626~632.
- [10] Y P Zhu, A Masuyama, Y Kobata et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, 158: 40~45.
- [11] M Okahara, A Masuyama, Y Sumida et al. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 1988, 37: 746~748.
- [12] P Renouf, D Hebrault, J R Desmurs et al. *Chemistry and Physics of Lipids*, 1999, 99: 21~32.
- [13] B S Aha, Ph D Dissertation. *Bergische University, Germany*, 1999.
- [14] K Tsubone, K Tajima. *J. Oleo. Sci.*, 2002, 51: 123~131.
- [15] 黄 智, 李成海, 梁宇宁 等. *精细化工*, 2002, 19: 1~3.
- [16] K Jennings, I Marshall, H Birrell. *Chem. Commun.*, 1998: 1951~1952.

- [17] S Dieng, S Szönyi, M A E Jouani et al. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1997, 134: 235~241.
- [18] K Aratani, T Oida, T Shimizu et al. *Comun. Jorn. Com. Esp. Deterg.*, 1998, 28: 45~46.
- [19] F L Duivenvoorde, M C Feiters, S J van der Gaast et al. *Langmuir*, 1997, 13: 3737~3743.
- [20] Y H Kwang, J T Jeong, N H Jeong. *J. Industrial and Engineering Chemistry*, 2000, 6: 47~52.
- [21] P O Berger, C H Lee. *Tenside Surfactants Detergents*, 2002, 5: 39~43.
- [22] D A Jaeger, E L G Brown. *Langmuir*, 1996, 12: 1976~1980.
- [23] 梁治齐, 宗惠娟, 李金华 等. 功能性表面活性剂. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- [24] A Masuyama, C Endo, S Y Takeda et al. *Chem. Commun.*, 1998: 2023~2024.
- [25] A Masuyama, C Endo, S Y Takeda et al. *Langmuir*, 2000, 16: 368~373.
- [26] N A J M Sommerdijk, T H L Hoeks, M Synak et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 4338~4344.
- [27] F M Menger, C A Littau. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 1451~1452.
- [28] F M Menger, C A Littau. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 10083~10090.
- [29] A van Zon, J T Bouman, H H Deuling et al. *Tenside Surfactants Detergents*, 1999, 36: 84~86.
- [30] M C Murguia, R J Grau. *Synlett.*, 2001: 1229~1232.
- [31] L R Dix. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 238: 447~448.
- [32] I Baranowska, E Zeilinska, E Lekawsa et al. *J. Planar Chromatograph-Modern TLC*, 1996, 9: 189~191.