

非离子双子表面活性剂的合成研究进展

樊国栋, 刘香云

教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室; 陕西科技大学化学与化工学院, 西安 710021

摘要 双子表面活性剂是由间隔基团通过化学键联接两个疏水基团和两个亲水基团的离子头基构成的一类新型表面活性剂。与传统的单基表面活性剂相比, 双子表面活性剂具有较低的临界胶束浓度、降低水溶液表面张力或者水油之间界面张力的性能更强、更好的水溶性等优点。国内外有许多关于阴离子和阳离子双子表面活性剂的合成和性能的报道, 但关于非离子双子表面活性剂的合成还较少。非离子双子表面活性剂主要分为两大类: 一类是醇醚、酚醚型, 另一类是糖类衍生物。本文分别从联接基团加入法、极性头基加入法、疏水链基加入法等合成方法的角度, 对不同类型的非离子双子表面活性剂的合成路线及性能进行了概述。其中, 联接基团加入法是在两个现成的两亲分子之间插入一个联接基团, 将这两个两亲分子联接起来。极性头基加入法则是联接基团先连接两条疏水链, 再把两个极性头基加上去, 一般是环氧乙烷或者是环氧丙烷加入的方法。疏水链基加入法所采用的原料化合物中含有联接基, 并且已经和两个极性基团联接在一起, 只是缺了两条碳氢疏水链。最后, 对研究中存在的问题和今后的发展方向提出了一些看法, 以期对新型双子表面活性剂的工业化有所促进。

关键词 非离子双子表面活性剂; 合成路线; 理化性能

中图分类号 TQ423.2, 0647.2

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)04-0118-06

Research Progress of Synthesis of Nonionic Gemini Surfactants

FAN Guodong, LIU Xiangyun

Ministry of Education Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry; College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China

Abstract Gemini surfactants contain two hydrophobic groups and two hydrophilic groups, connected by a linkage close to the hydrophilic groups. They are known to have excellent properties, such as lower critical micelle concentration (CMC), greater efficiency in lowering the surface tension of water and the interfacial tension between water and oil, and better solubility in water than conventional monomeric surfactants. There are many studies on the synthesis and properties of anionic and cationic gemini surfactants, but very few on nonionic gemini surfactants. The nonionic gemini surfactants can be divided into two categories: one is the polyethyleneglycol or phenol ether type gemini surfactant, and the other is the sugar-based surfactant. The synthesis technology and the research progress of the different kinds of nonionic gemini surfactants and their properties are reviewed in this paper. The first method is to insert a spacer between two ready-made amphiphilic groups. The nonionic gemini surfactants can also be synthesized in such a way that the spacer is first combined with two hydrophobic chains, followed by two polar groups. Generally, the spacer is the polyoxyethylene or the polyoxypropylene. The third method is to link the raw materials containing two polar groups by the spacer, and to obtain the nonionic gemini surfactant by adding two hydrophobic chains. In the end of the paper, some suggestions on the development of nonionic gemini surfactants are made for the industrialization of the novel gemini surfactants.

Keywords nonionic gemini surfactants; synthesis scheme; physicochemical properties

双子表面活性剂是由两个或两个以上相同或几乎相同的两亲分子, 在其头基或靠近头基处由联接基团通过化学键

连接在一起构成的, 一般称之为 Gemini 表面活性剂。1971 年, Bunton 等^[1]首次合成了一类阳离子型 Gemini 表面活性剂,

收稿日期: 2009-09-07

基金项目: 陕西省科技攻关项目(2008K07-32); 陕西省教育厅专项科研项目(08JK228); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介: 樊国栋, 教授, 研究方向为精细化学品等方面。电子信箱: fangd@sust.edu.cn

并将其作为相转移催化剂,开创了 Gemini 型表面活性剂研究的先河。Menger 等^[2]系统地合成了以刚性基团联接离子头基的双烷基链的表面活性,首次提出了 Gemini 表面活性剂的概念。Gemini 表面活性剂的结构已经跳出了传统的单疏水基单亲水基型表面活性剂的结构模式,其良好的表面活性引起广泛关注,结构示意图如图 1 所示。



图 1 双子表面活性剂结构示意图

Fig. 1 Structure of the Gemini surfactants

与传统的表面活性剂相比,Gemini 表面活性剂具有极低的临界胶束浓度、更强的降低表面张力的能力、更好的水溶性、更强的钙皂分散力和更低的 Krafft 点^[3-17]。国内外已有不少关于 Gemini 表面活性剂的合成与性能方面的综述^[3,18-20],而专门针对非离子 Gemini 表面活性剂合成的综述在国内还很少。本文就近几年国内外一些关于非离子 Gemini 表面活性剂的合成方法作一概述。

1 非离子 Gemini 表面活性剂的分类

非离子型 Gemini 表面活性剂的具体构型不多,只有两大类:一类是醇醚、酚醚型,该类与普通型同类产品合成方

法基本相同,关键是先把具有疏水链的两部分用联接基连接起来,再进行乙氧基化或丙氧基化;另一类是糖类衍生物,主要有烷基糖苷型和糖(酞)胺型。其中,糖(酞)胺 Gemini 表面活性剂是被研究比较多的糖类 Gemini 型表面活性剂,这是因为糖基(酞)胺与烷基糖苷类相比具有合成步骤少、操作简单及表面活性突出等特点。

2 非离子 Gemini 表面活性剂的合成

目前,国内外对 Gemini 表面活性剂的研究比较活跃,种类繁多,合成方法各异,不像传统表面活性剂那样具有系统性,合成方法主要有:联接基团加入法,极性头基加入法,疏水链基加入法。非离子 Gemini 表面活性剂的合成方法也基本相同,且大多为前两种,疏水链基加入法的文献报道则比较少。

2.1 联接基团加入法

该方法主要是通过一系列的反应,在两个现成的两亲分子之间插入一个联接基团,将这两个两亲分子连接起来。

2.1.1 烷基糖苷类非离子表面活性剂

Castro 等^[21-22]以 D-葡萄糖等为初始原料采用基团保护、转化的方法合成了非离子型 Gemini 表面活性剂 1,5-二[6-O-(n-丁基- α -D-吡喃葡萄糖苷)]戊二酸酯,该表面活性剂是由葡萄糖 6 位羟基酯作为联接基团的第一种烷基糖苷 Gemini 表面活性剂,合成路线如图 2 所示。

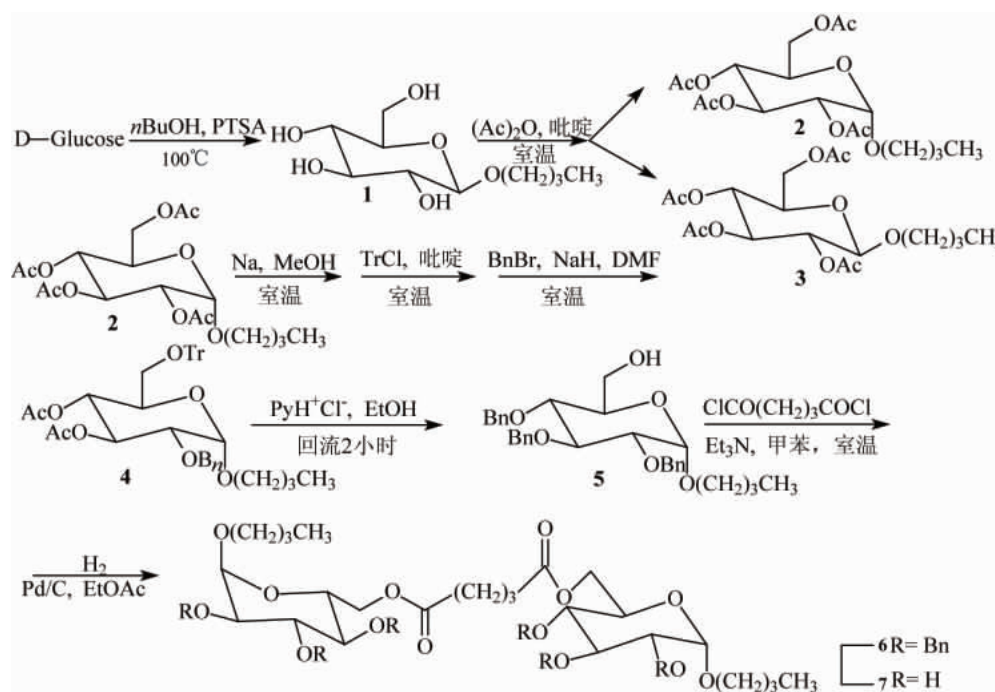


图 2 通过葡萄糖 6 位羟基酯连接的非离子烷基糖苷 Gemini 表面活性剂合成路线

Fig. 2 Synthetic route of the nonionic gemini surfactant which alkyl glucosides are linked through an ester linkage on their O-6

另外,还合成了通过2位羟基酯连接的葡萄糖丁苷 Gemini 表面活性剂,通过实验研究了该类表面活性剂的界面性质与联接基团连接位置、糖苷的端基构型、联接基团的类型(刚性或柔性)对表面活性剂的影响,发现越是有序的三维结构越是有利于提高表面活性,对于丁苷系列,结构上的轻微变化都会对表面活性产生显著影响。

2.1.2 糖基酰胺类非离子表面活性剂

Yoshimura 等^[23]合成了新型的糖基表面活性剂 N,N'-二

烷基-N,N'-双[2-(乳二糖氨基酸)-亚甲基]己二酰二胺,并对其吸附作用、胶束化作用和生物降解性能进行了研究,发现该表面活性剂的临界胶束浓度受联接基团碳链长度和单双链变化的影响,另外,由于 Gemini 型表面活性剂分子中含有三胺基,与结构相似的传统单链表面活性剂相比,表现出较低的生物可降解性,其合成路线如图 3。

2.2 极性头基加入法

极性头基加入法是联接基团先连接两条疏水链,再把两

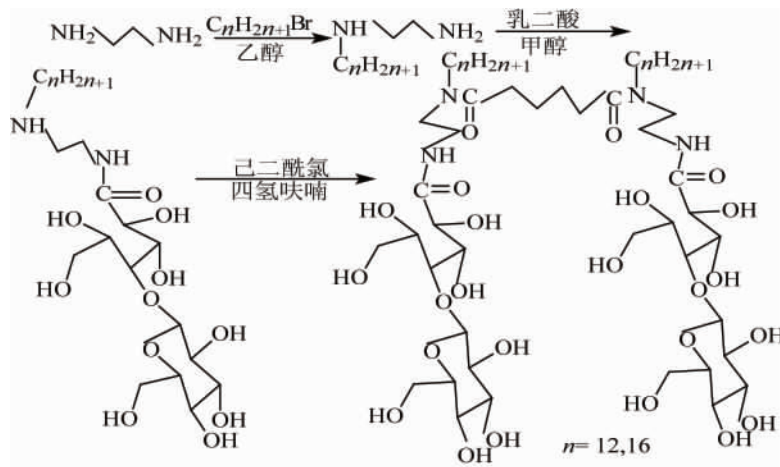


图 3 N,N'-二烷基-N,N'-双[2-(乳二糖氨基酸)-亚甲基]己二酰二胺合成路线

Fig. 3 Synthetic route of the N,N'-bis-alkyl-N,N'-bis [2-(lactobionylamide) ethyl] heranedi-amide

个极性头基加上去,一般采用环氧乙烷或环氧丙烷加入的方法。

2.2.1 醇醚型表面活性剂

FitzGerald 等^[11]在 2004 年合成了一种非离子 Gemini 表面活性剂,通过测量该表面活性剂在不同温度下质量比为 1% 水溶液的浑浊状况来求其在水中的溶解度和浊点。与传统的表面活性剂相同,浊点随着 m (乙氧基数目)的增加和 n (烷基长度)的降低而增加。 m 值较大时表面活性剂的浊点都在

100℃以上。而对于 m 值较小的表面活性剂 ($n=12,14,m=5,20,10$)在室温状态下不溶解,形成了两相不溶的混合物。通过荧光光度法测定的表面活性剂的临界胶束浓度 (CMC)均在 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ 之间,具有较大的 n 值和小的 m 值的表面活性剂有最低的临界胶束浓度,其合成路线如图 4 所示。

Tracy^[24-25]以月桂酸为原料合成了酚醚型非离子 Gemini 表面活性剂,环氧加成数可根据应用需要而定,合成路线如图 5。

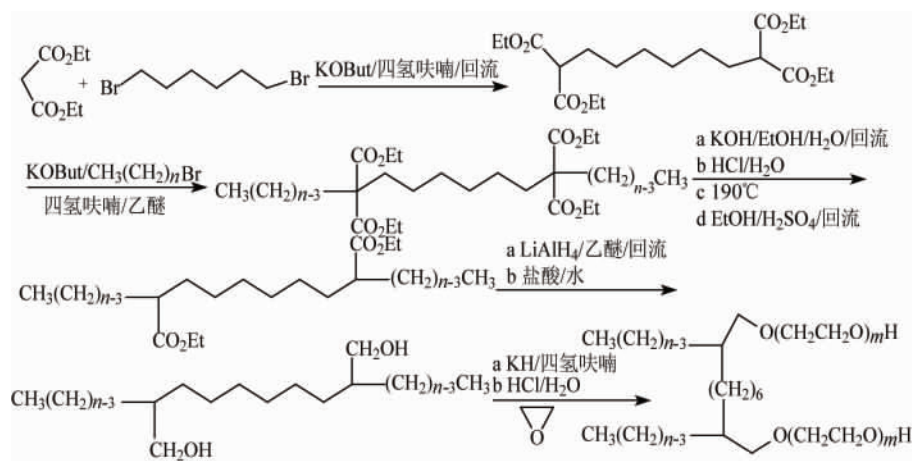


图 4 FitzGerald 等合成的非离子 Gemini 表面活性剂合成路线

Fig. 4 Synthetic route of the nonionic gemini surfactant synthesised by Fitz Gerald and others

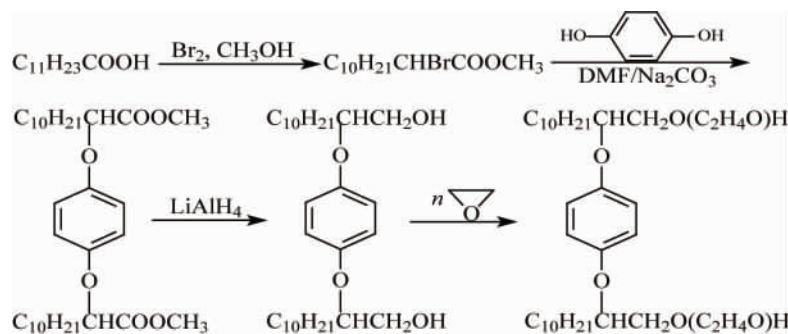


图 5 以月桂酸为原料的酚醚型非离子 Gemini 表面活性剂合成路线
Fig. 5 Synthetic route of the phenol ether-type nonionic gemini surfactant synthesized using lauric acid as the raw materials

钟声等^[26]以对苯氧基双月桂酸甲酯为原料,在还原剂作用下制得中间体对苯氧基双月桂醇(HBA),之后在碱性条件下进行乙氧基化得到上述结构的醇醚类 Gemini 表面活性剂 HBA(EO)_n, (n=9,20,4),理化性能测试表明:该表面活性剂在乳化力、润湿力、去污力等方面都表现出很好的性能。

2.2.2 酚醚型非离子表面活性剂

王可为^[27]采用辛基酚和 5 种二羧酸为原料,通过酰基化反应和酯化重排反应方法,合成了 5 种表面活性剂中间体,

对中间体进行烷氧化反应,成功地合成了 5 个系列的非离子型 Gemini 表面活性剂,并对其表面性质和界面性质进行了考察,具有优异的表面活性、明显的时间效应,并且与阳离子型 Gemini 表面活性剂具有良好的复配效果。中间体的合成采取两种方法,一种方法路线如图 6 所示。

另一种方法是首先将 α,ω -二酰氯与 1-羟基-4-辛基苯进行反应生成双酚酯,然后利用 Fries 重排反应生成中间体,路线如图 7 所示。

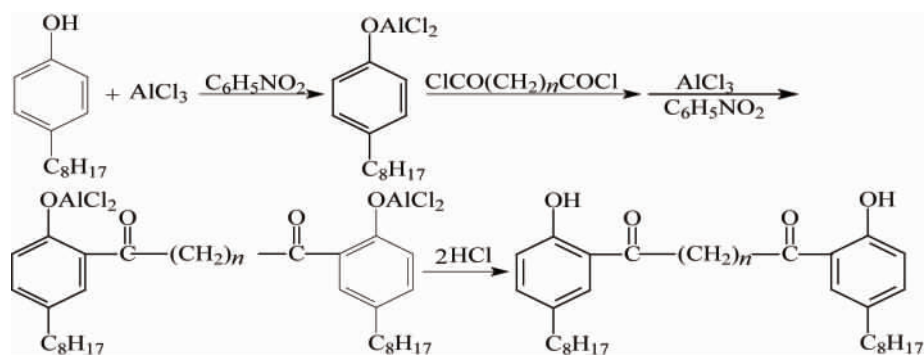


图 6 酚醚型非离子表面活性剂中间体合成方法一

Fig. 6 Synthetic route of the intermediate of the phenol ether-type nonionic gemini surfactant

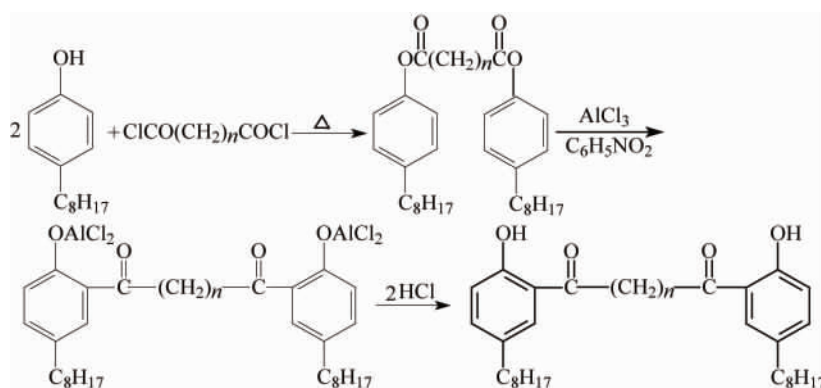


图 7 酚醚型非离子表面活性剂中间体合成方法二

Fig. 7 The other synthetic route of the intermediate of the phenol ether-type nonionic gemini surfactant

第二步,对中间体进行烷氧化,将两条亲水基加到合成的中间体上。路线如图 8 所示,产物被命名为 α,ω -二辛基酚基二酮聚氧乙烯醚。

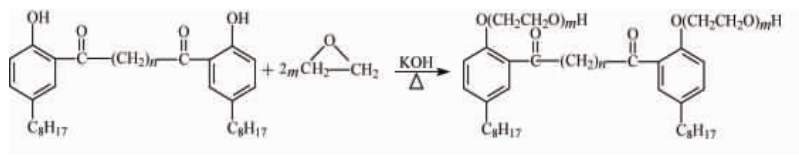


图 8 α,ω -二辛基酚基二酮聚氧乙烯醚的合成路线

Fig. 8 Synthetic route of α,ω -bioctylphenol-diketone poly-ethylene oxide ether

作用进行了研究。该表面活性剂具有严格的分子结构、极低的临界胶束浓度,能很好地降低表面张力。并且此 Gemini 表面活性剂与前人所合成的类似糖基 Gemini 表面活性剂相比,吸附作用和自聚集作用更加显著。另外,通过胶束的荧光性能和 DLS 检测发现,随着表面活性剂 $\text{Glu}(n)\text{-2-Glu}(n)$ 浓度的增加,胶束结构发生变化。低温 TEM 检测证实,临界胶束浓度以上, $\text{Glu}(n)\text{-2-Glu}(n)$ 胶束结构为蠕虫状。

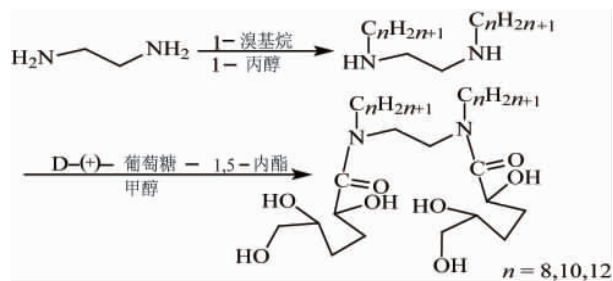


图 9 $\text{Glu}(n)\text{-2-Glu}(n)$ 合成路线

Fig. 9 Synthetic route of $\text{Glu}(n)\text{-2-Glu}(n)$

2.3 疏水碳氢链加入法

疏水链基加入法所采用的原料化合物中含有联接基,并且已经和两个极性基团连接在一起,只是缺了两条碳氢疏水

2.2.3 糖基酰胺类表面活性剂

Sakai 等^[28]以乙二醇为联接基团合成了一种新 Gemini 表面活性剂 $\text{Glu}(n)\text{-2-Glu}(n)$ (图 9),并对其吸附作用和自聚集

链。Fielden 等^[29]用葡萄糖和烷基二胺为原料,以该方法合成了一系列新型的还原糖类双子表面活性剂双 α,γ -(烷基-1-脱氧葡萄糖胺基)-烷烃(图 10)。通过对中国仓鼠卵巢细胞转染体的外黏附检测发现,转染效率达到了商业标准脂质体的 2.7 倍,对于饱和链烷基,疏水链的碳原子数为 16 时,转染率达最大值,与脂质体 Plus/2000 基本相同,可将其作为基因转染过程中的 DNA 载体。

3 结论

糖类衍生物属于绿色表面活性剂,原料可再生、产品易生物分解,作为新型的 Gemini 非离子表面活性剂,自然受到优先关注。联接基为炔基的醇醚、酚醚类产品价格昂贵,且浊点低、溶解性不好,但却是一种非常好的润湿剂。无论是糖类衍生物还是醇醚、酚醚型 Gemini 表面活性剂,其合成路线都较长、易生成性质相近的中间产物,收率低、成分复杂,加之所用的试剂昂贵,虽是一种绿色环保型产品,但一时却难以实现工业化生产^[30-32]。

今后非离子 Gemini 表面活性剂的合成可以从优化合成路线、用廉价的原料替代物、增加分离提纯的手段等几个方面来寻求突破口。开发新型高效、绿色环保的催化剂,如固载的酶、催化剂不但可循环利用,更可使分离纯化工艺简化,也

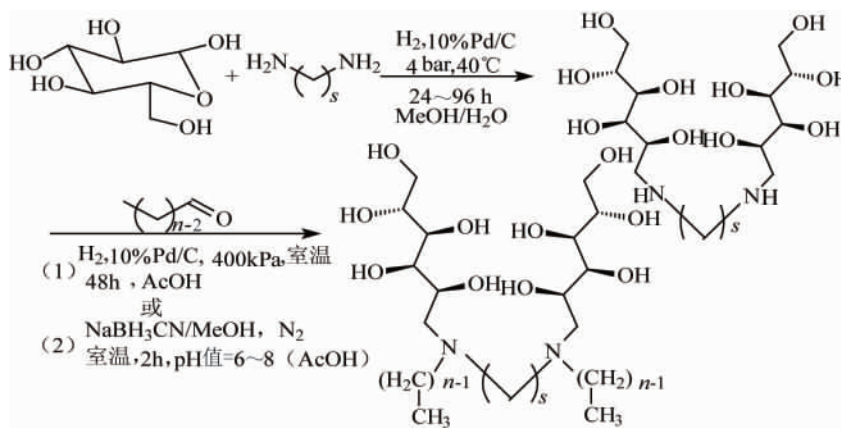


图 10 双 α,γ -(烷基-1'-脱氧葡萄糖胺基)-烷烃合成路线

Fig. 10 Synthetic route of bis- α,γ -(alkyl-1'-deoxyglucitylamino)-alkanes

是今后的一个发展方向。将性能优良的非离子表面活性剂与糖基表面活性剂结合起来,从而开发具有独特功能的新型的糖基 Gemini 表面活性剂也将受到关注。

参考文献 (References)

- [1] Bunton C A, Robinson L, Schaak J, *et al.* Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents [J]. *J Org Chem*, 1971, 36(16): 2346–2350.
- [2] Menger F M, Littau C A. Gemini surfactants: Synthesis and properties[J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(4): 1451–1452.
- [3] 赵剑曦. 新一代表面活性剂: Geminis[J]. 化学进展, 1999, 11(4): 348–357.
Zhao Jianxi. *Progress in Chemistry*, 1999, 11(4): 348–357.
- [4] 王云斐, 刘云. Gemini 型表面活性剂的合成进展 [J]. 精细化工, 2004, 21(2): 98–94.
Wang Yunfei, Liu Yun. *Fine Chemicals*, 2004, 21(2): 98–94.
- [5] 赵剑曦. 低聚表面活性剂 – 两亲分子表面活性的突破[J]. 日用化学工业, 2000, 30(2): 20–23.
Zhao Jianxi. *China Surfactant Detergent and Cosmetics*, 2000, 30(2): 20–23.
- [6] 水玲玲, 郑利强, 刘少杰, 等. 双子表面活性剂的研究进展 [J]. 日用化学工业, 2001, 31(2): 28–31.
Shui Lingling, Zheng Liqiang, Liu Shaojie, *et al.* *China Surfactant Detergent and Cosmetics*, 2001, 31(2): 28–31.
- [7] Zana R, Talmon Y. Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants[J]. *Nature*, 1993, 362(18): 228–230.
- [8] Castro Mariano J L, Kovensky Jose', Cirelli A F. New family of nonionic gemini surfactants: Determination and analysis of interfacial properties[J]. *Langmuir*, 2002, 18(7): 2477–2482.
- [9] Gregory P J, Regismond S, Kwetkat K, *et al.* Micellization of nonionic surfactant dimers and of the corresponding surfactant monomers in aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 243(2): 496–502.
- [10] Zhou T T, Yang H, Xu X H, *et al.* Synthesis, surface and aggregation properties of nonionic poly (ethylene oxide) gemini surfactants [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 317(1–3): 339–343.
- [11] FitzGerald P A, Carr M W, Davey T W. *et al.* Preparation and dilute solution properties of model gemini nonionic surfactants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275(2): 649–658.
- [12] Komorek U, Wilk K A. Surface and micellar properties of new nonionic gemini aldonamide-type surfactants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 271(1): 206–211
- [13] Bergsma M, Fielden M L, Engberts J B F N. pH-dependent aggregation behavior of a sugar –amine gemini surfactant in water: Vesicles, micelles, and monolayers of hexane –1,6 –bis (hexadecyl –1' –deoxyglucitylamine)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 243(2): 491–495.
- [14] Johnsson M, Wagenaar A, Stuart M C A, *et al.* Sugar –based gemini surfactants with pH –dependent aggregation behavior: Vesicle –to –micelle transition, critical micelle concentration, and vesicle surface charge reversal[J]. *Langmuir*, 2003, 19(11): 4609–4618.
- [15] Wilk K A, Syper L, Domagalska B W, *et al.* Aldonamide-type gemini surfactants: Synthesis, structural analysis, and biological properties[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2002, 5(3): 235–244.
- [16] 赵晓娟, 赵剑曦, 黄长沧. 双子表面活性剂预胶团化行为研究进展[J]. 日用化学工业, 2005, 35(4): 227–231.
Zhao Xiaojuan, Zhao Jianxi, Huang Changchang. *China Surfactant Detergent and Cosmetics*, 2005, 35(4): 227–231.
- [17] Duval F P, Zana R, Warr G G. Adsorbed layer structure of cationic gemini and corresponding monomeric surfactants on mica [J]. *Langmuir*, 2006, 22(3): 1143–1149.
- [18] 赵剑曦. Gemini 表面活性剂的研究与发展方向 [J]. 精细与化学专用品, 2008, 16(2): 14–19.
Zhao Jianxi. *Fine and Specialty Chemicals*, 2008, 16(2): 14–19.
- [19] 姚志钢, 李干佐, 董凤兰, 等. Gemini 表面活性剂合成进展[J]. 化学进展, 2004, 16(3): 349–364.
Yao Zhigang, Li Ganzuo, Dong Fenglan, *et al.* *Progress in Chemistry*, 2004, 16(3): 349–364.
- [20] Zana R, Xia J. Gemini surfactants: Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications [M]. New York: Marcel Dekke, 2003: 141.
- [21] Castro M J L, Kovensky J, Cirelli A F. Gemini surfactants from alkyl glucosides[J]. *Tetrahedron Letters*, 1997, 38(23): 3995–3998.
- [22] Castro M J L, Kovensky J, Cirelli A F. New dimeric surfactants from alkyl glucosides[J]. *Tetrahedron*, 1999, 55(44): 12711–12722.
- [23] Yoshimura T, Ishihara K, Esumi K. Sugar –based gemini surfactants with peptide bonds synthesis, adsorption, micellization, and biodegradability [J]. *Langmuir*, 2005, 21(23): 10409–10415.
- [24] Tracy. Nonionic gemini surfactants: US, 6204297[P]. 2001.
- [25] Tracy. Nonionic gemini surfactants: US, 5945393[P]. 1999.
- [26] 钟声, 王伟, 朱建民, 等. 醇醚类双子表面活性剂的合成及性能研究 [J]. 日用化学工业, 2004, 34(6): 353–357.
Zhong Sheng, Wang Wei, Zhu Jianmin, *et al.* *China Surfactant Detergent and Cosmetics*, 2004, 34(6): 353–357.
- [27] 王可为. 非离子 Gemini 表面活性剂的合成及性能表征 [D]. 大连: 大连理工大学化工学院, 2003.
Wang Kewei. The synthesis and characterization of nonionic gemini surfactants[D]. Dalian: School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, 2003.
- [28] Sakai K, Umezawa S, Tamura M, *et al.* Adsorption and micellization behavior of novel gluconamide –type gemini surfactants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 318(2): 440–448.
- [29] Fielden M L, Perrin C, Kremer A, *et al.* Sugar –based tertiary amino gemini surfactants with a vesicle –to –micelle transition in the endosomal pH range mediate efficient transfection in vitro[J]. *Eur J Biochem*, 2001, 268(5): 1269–1279.
- [30] 高清来, 杨璐, 李可彬. 非离子 Gemini 表面活性剂的合成进展 [J]. 化工时刊, 2008, 22(2): 61–64.
Gao Qinglai, Yang Lu, Li Kebin. *Chemical Industry Times*, 2008, 22(2): 61–64.
- [31] 梁鹏龙, 刘振东. 糖基双子型表面活性剂合成的进展[J]. 日用化学工业, 2005, 35(4): 232–236.
Liang Penglong, Liu Zhendong. *China Surfactant Detergent and Cosmetics*, 2005, 35(4): 232–236.
- [32] 张青山, 郭炳南, 张辉森. 双子表面活性剂研究进展和应用 [J]. 化学进展, 2004, 16(3): 333–338.
Zhang Qingshan, Guo Bingnan, Zhang Huimiao. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(3): 333–338.

(责任编辑 岳臣)