

吡啶方酸菁染料在表面活性剂水溶液中的光降解

宋 波\* 王晓辉 刘永强 马文辉  
(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院 齐齐哈尔 161006)

**摘 要** 考察了 4 种含有不同 N 位取代基的对称吡啶方酸菁染料在阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)和非离子表面活性剂曲拉通(TX-100)水溶液中的光降解行为,结果表明,表面活性剂对染料分子具有保护作用,其影响大小为 CTAB > TX-100 > SDS,分子中有羧基的染料受影响程度最大。在表面活性剂浓度较低时,染料光降解程度随着表面活性剂浓度的增加而增加,但形成胶束后,染料的光降解程度则随着表面活性剂浓度的升高而降低。

**关键词** 菁染料,方酸染料,表面活性剂,光降解

中图分类号:O621.2 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2012)06-0721-03  
DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00567

细胞膜结构的镶嵌蛋白质的脂双层膜“液态镶嵌”模型<sup>[1]</sup>,胶束体系经常被用作它的模型体系<sup>[2]</sup>。研究荧光染料在表面活性剂溶液中的稳定性,可为生物探针用荧光染料分子的设计提供参考依据。本文研究了含不同 N-取代基吡啶方酸菁染料 5a、5d、5e 和 5f 在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)和曲拉通(TX-100)3 种表面活性剂水溶液中的光降解行为。4 种吡啶方酸菁染料由本实验室按照文献[3]方法制备,分子结构如Scheme 1 所示。

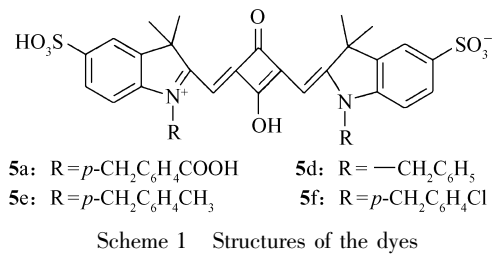


图 1 为染料 5a(N-羧苄基)与染料 5e(N-苄基)在不同浓度 CTAB 溶液中的光漂白曲线。从图 1A 可见,当 CTAB 浓度低于 5.00 mmol/L 时,染料吸光度比在纯水中降低很多,照射 5 h 后退色均在 68% 以上,但当 CTAB 浓度高于 0.900 mmol/L 后,染料吸光度的降低值减小,当 CTAB 浓度为 10.0 mmol/L

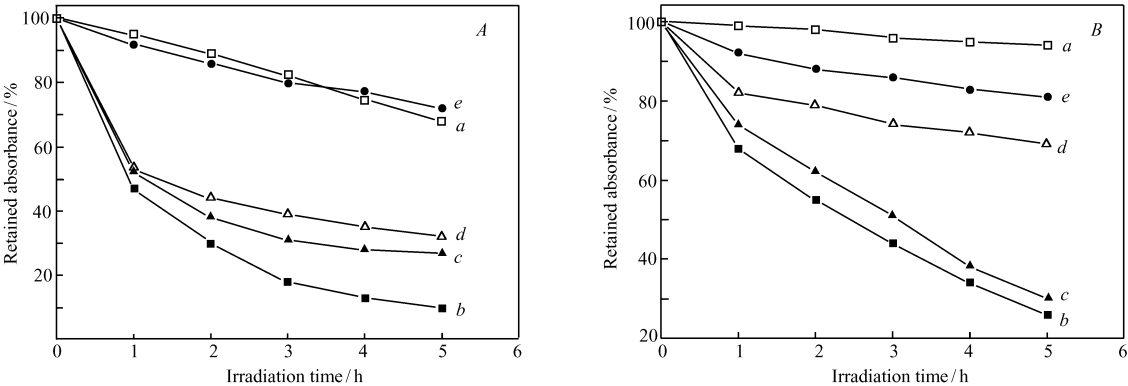


图 1 染料 5a(N-羧苄基)(A)及 5e(N-苄基)(B)在不同浓 CTAB 水溶液中的光漂白曲线

Fig. 1 Photofading curves of dyes 5a(A) and 5e(B) in aqueous solutions with different CTAB concentrations  
c(CTAB)/(mmol·L<sup>-1</sup>): a. water; b. 0.0500; c. 1.00; d. 5.00; e. 10.0

时,吸光度降低值甚至比在纯水中还小,照射 5 h 后的褪色仅为 25%。这是因为在表面活性剂浓度较低时,表面活性剂分子随意分散在溶液中,由于染料分子中含有 2 个磺酸基,染料 5a 还额外具有 2 个羧

基,非常容易被阳离子表面活性剂分子阳离子极性头基吸引,形成 H-聚集体<sup>[4]</sup>,呈平行排列形式,而使染料分子激发态处于平行耦合的较高能量状态<sup>[5]</sup>,所以染料稳定性下降。表面活性剂形成胶束后,染料分子易被胶束静电吸到胶束表面(CTAB 的临界胶束浓度为  $0.920\text{ mmol/L}$ <sup>[6]</sup>),由于染料的诱导作用,CTAB 的临界胶束浓度有所降低<sup>[7]</sup>。因为水分子能够渗透到胶束内第 6 个碳原子的深度<sup>[8]</sup>,所以被静电吸引到胶束表面的水溶性染料分子,也可能随水分子嵌入胶束栅栏层,使聚集体解离。胶束栅栏层既能捕获光氧化反应自由基<sup>[9]</sup>,阻止超氧负离子对染料的进攻,也能抑制超氧负离子的生成反应<sup>[10]</sup>,因而可降低染料分子的光氧化破坏,染料光漂白程度降低。从图 1B 可看出,形成 CTAB 胶束,对染料 5e 的光降解保护作用比对染料 5a 小。这与染料 5e 分子受末端甲基位阻作用,无法嵌入胶束的栅栏层有关。

染料 5d(*N*-苄基)在不同浓度 CTAB 水溶液中的光漂白曲线,与染料 5a(*N*-羧苄基)相似。染料 5f(*N*-氯苄基)在不同浓度 CTAB 水溶液中的光漂白曲线,与染料 5e(*N*-甲苄基)相似。

图 2 为水溶液中 SDS 浓度( $\text{cmc} = 8.7\text{ mmol/L}$ <sup>[7]</sup>)对染料 5a(*N*-羧苄基)(A)及 5e(*N*-甲苄基)(B)光降解程度的影响。从图 2 可以看出,染料在不同浓度 SDS 溶液中光降解程度的变化明显比在 CTAB 溶液中小,这是因为染料具有较多的阴离子基团,与阴离子表面活性剂存在静电斥力,使它们之间的相互作用减弱。

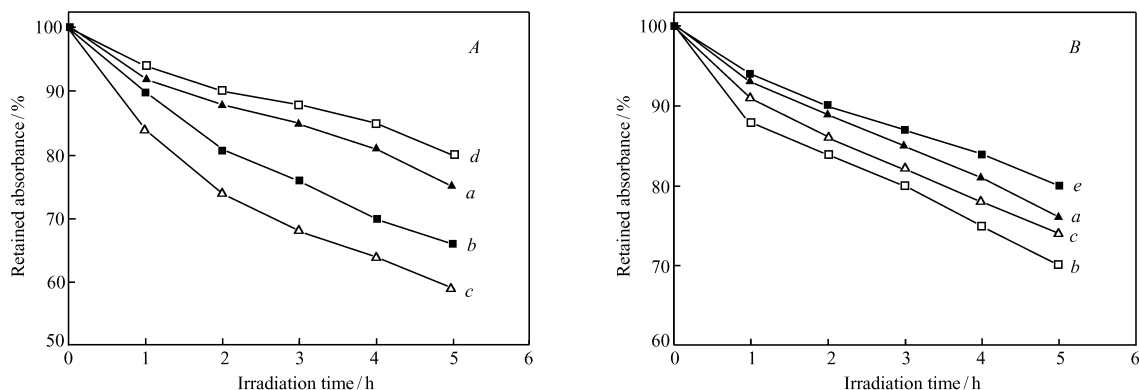


图 2 染料 5a(*N*-羧苄基)(A)及 5e(*N*-甲苄基)(B)在不同浓度 SDS 水溶液中的光漂白曲线

Fig. 2 Photofading curves of dyes 5a(A) and 5e(B) in aqueous solutions with different SDS concentrations

$c(\text{SDS})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ : a. water; b. 0.136; c. 6.80; d. 10.0; e. 20.0

染料 5d, 5f 在不同浓度 SDS 水溶液中光降解程度的变化与 5e 相似。

图 3 为 TX-100 浓度( $\text{cmc} = 0.3\text{ mmol/L}$ <sup>[7]</sup>)对染料 5a(*N*-羧苄基)(A)和染料 5e(*N*-甲苄基)(B)光降解程度的影响。染料 5d 在不同浓度 TX-100 水溶液中光降解程度的变化规律与 5a 相似,染料 5f 光降解程度变化规律与 5e 相似。从图 3 可以看出, TX-100 浓度对染料光降解程度的影响程度,介于与 CTAB

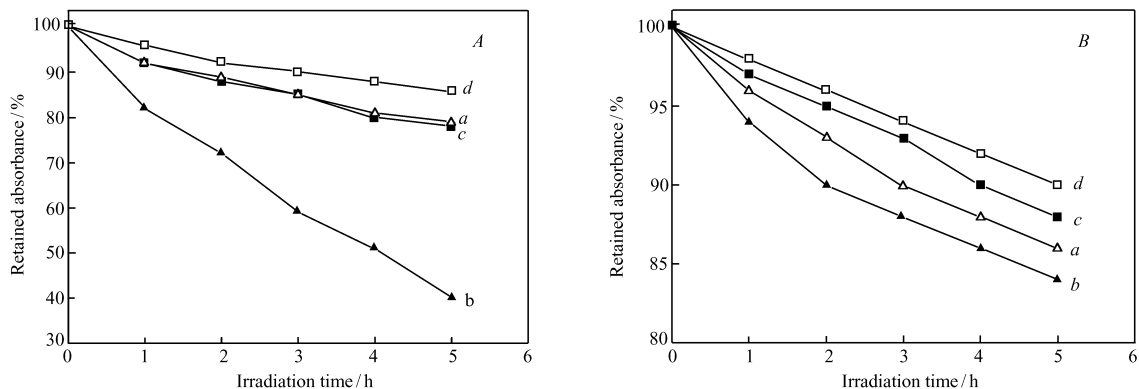


图 3 染料 5a(*N*-羧苄基)(A)及 5e(*N*-甲苄基)(B)在不同浓度 TX-100 水溶液中的光漂白曲线

Fig. 3 Photofading curves of dyes 5a(A) and 5e(B) in aqueous solutions with different TX-100 concentrations

$c(\text{TX-100})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ : a. water; b. 0.00400; c. 0.210; d. 2.10

和与 SDS 之间。这是因为染料分子与 TX-100 之间的作用强度介于与 CTAB 和与 SDS 的作用之间。因染料 5a 分子可以嵌入胶束栅栏层,其光降解作用随表面活性剂浓度变化相对较大,而染料 5e 分子不能嵌入胶束的栅栏层,其光降解作用随表面活性剂浓度的变化相对较小。

## 实验部分

表面活性剂分别配成  $10^{-1} \sim 10^{-7}$  mol/L 不同浓度的水溶液,染料 5a、5d 和 5e 分别配制成  $2.00 \times 10^{-6}$  mol/L 的表面活性剂溶液,染料 5f 配制成  $4.00 \times 10^{-6}$  mol/L 的表面活性剂溶液。取不同浓度表面活性剂-染料水溶液于比色皿中,用 500 W 碘钨灯照射规定时间后,在 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)上,在染料最大吸收波长( $\lambda = 631$  nm)下,测试样品的吸光度,绘制吸光度随照射时间的变化曲线。

所有表面活性剂均为国产分析纯试剂,实验用水为去离子水。

## 参 考 文 献

- [1] Mader O,Reiner K,Egelhaaf H J. Structure Property Analysis of Pentamethine Indocyanine Dyes:Identification of a New Dye for Life Science Applications[J]. *Bioconjugate Chem*,2004,**15**(1):70-78.
- [2] Sidorowicz A,Mora C,Jablonka S,*et al.* Spectral Properties of Two Betaine-Type Cyanine Dye in Surfactant Micelles and in the Presence of Phospholipids[J]. *J Mol Struct*,2005,**747**:711-716.
- [3] Song B,Zhang Q,Ma W H,*et al.* The Synthesis and Photostability of Novel Squarylium Indocyanin[J]. *Dyes Pigm*,2009,**82**(3):396-400.
- [4] YANG Wensheng,JIANG Yueshun,CHAI Xiangdong,*et al.* Aggregation Behavior of Amphiphilic Donor-Acceptor Molecules[J]. *Sci China Ser B*,2001,**31**(2):161-166(in Chinese).  
杨文胜,姜月顺,柴向东,等. 含有识别基团的两亲性给-受体型分子的聚集行为[J]. 中国科学(B 辑 化学),2001,**31**(2):161-166.
- [5] Mishra A,Behera R K,Behera P K,*et al.* Cyanines During the 1990s:A Review[J]. *Chem Rev*,2000,**100**(6):1973-2011.
- [6] ZHAO Guoxi. Physical Chemistry of Surfactants[M]. Beijing:Beijing University Press,1991:165-167(in Chinese).  
赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京:北京大学出版社,1991:165-167.
- [7] WU Jiongru,TIAN Yongchi,LIANG Yingqiu. Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of an Aqueous Solution of a Surfactant and a Cyanine Dye[J]. *Acta Chim Sin*,1990,**48**(2):148-152(in Chinese).  
伍炯如,田永驰,梁映秋. 一种花菁染料-表面活性剂水溶液体系的电子吸收光谱和荧光光谱的研究[J]. 化学学报,1990,**48**(2):148-152.
- [8] Arun T K,Ramaiah D. Near-Infrared Fluorescent Probes:Synthesis and Spectroscopic Investigation of a Few Amphiphilic Squaraine Dyes[J]. *J Phys Chem A*,2005,**109**(25):5571-5578.
- [9] Xu X S,Zhu G L,Hong X,*et al.* A CIDEP Study on the Photochemical Route of Duroquinone Radicals[J]. *J At Mol Phys*,2006,**23**(2):232-236.
- [10] Williams R J,Lipowska M,Patonay G,*et al.* Comparison of Covalent and Noncovalent Labeling with Near-infrared Dyes for the High-performance Liquid Chromatographic Determination of Human Serum Albumin[J]. *Anal Chem*,1993,**65**:601-605.

# Photofading Behaviors of Squarylium Indocyanine Dyes in Different Surfactants' Aqueous Solutions

SONG Bo\*, WANG Xiaohui, LIU Yongqiang, MA Wenhui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

**Abstract** Photofading behaviors of four water-soluble symmetrical squarylium indocyanine dyes with various substituents at N atom in aqueous solution containing different surfactants such as cetyltrimethylammonium bromide(CTAB), sodium dodecyl sulfate(SDS) and Triton X-100(TX-100) were investigated, respectively. The results showed that the effect of surfactants on photofading behaviors of dyes follows an order of CTAB > TX-100 > SDS. The dye with carboxyl group was affected most dramatically. At low concentration of CTAB, photofading degree of the dyes was increased with increasing concentration of CTAB. With the formation of micelles, photofading degree of the dyes was reduced with increasing concentration of CTAB.

**Keywords** cyanine dye, squarylium dye, surfactant, photofading behavior