

## 罗丹明 B 衍生物光波长转换材料的合成及在农用转光薄膜中的应用

王兆群<sup>1</sup>,张博华<sup>1</sup>,高文慧<sup>1</sup>,魏延洁<sup>1</sup>,尹洪宗<sup>1\*</sup>,徐坤<sup>2\*</sup>

1. 山东农业大学化学与材料科学学院, 山东 泰安 271018  
2. 山东农业大学园艺科学与工程学院, 山东 泰安 271018

**摘要:** 农用塑料薄膜是重要的农业生产资料, 引入转光材料可以使其具有光波长转化作用, 将紫外光和部分不能起光合作用的可见光转换为作物可以利用的可见光, 进而极大提高农作物对太阳光的利用率, 提高光合作用效率, 有效增加农作物产量。实验选用荧光效应强的罗丹明 B, 以聚乙二醇 1000 为长链, 通过酯化反应对其衍生, 得到具有脂溶性长链的罗丹明 B 衍生物。并对获得的衍生物进行红外、荧光表征。对于获得的罗丹明 B 衍生物, 其荧光激发波长为 568 nm, 而发射波长为 603 nm, 将该衍生物以一定比例加到农用塑料薄膜中, 制备出可以使日光的黄绿光转化为作物光合作用所需的红橙光的有机光转化膜。

**关键词:** 罗丹明 B; 聚乙二醇; 光波长转化; 薄膜

**中图分类号:** O625.52

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-2324(2016)05-0745-04

## The Derivative of Rhodamine B and Its Application in Wavelength Conversion Membrane

WANG Zhao-qun<sup>1</sup>, ZHANG Bo-hua<sup>1</sup>, GAO Wen-hui<sup>1</sup>, WEI Yan-jie<sup>1</sup>, YIN Hong-zong<sup>1\*</sup>, XU Kun<sup>2\*</sup>

1. College of Chemistry and Material Science/Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China

2. College of Horticulture Science and Engineering/Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China

**Abstract:** The membrane used in agriculture is important means of production in agricultural development and adding the light conversion agent into the membrane can greatly improve the utilization ratio of sunlight for crops and increase the agricultural production. Rhodamine B was selected as test material for its enhancement effect of fluorescence and polyethylene glycol was used as long chain. The Rhodamine B was derived by esterification reaction and obtained a fat-soluble long-chain. Infrared spectroscopy and fluorescence were characterized for derivative. The derivative was obtained under the conditions of 568 nm for excitation wavelength and 603 nm for emission wavelength. Mixing the derivative into the plastic film at proper proportion, the authors prepared the organic light conversion membrane which allowed green-yellow portion of sunlight to convert into red-orange light which the crop photosynthesis needed to effectively improve the photosynthetic efficiency.

**Keywords:** Rhodamine B; polyethylene glycol; light conversion; membrane

罗丹明 B 衍生物由于具有相对较长的发射波长、较高的荧光量子产率、消光系数较高、水溶性好、价格低廉等优点, 被研究者广泛关注<sup>[1-4]</sup>。近来文献<sup>[1]</sup>报道, 以罗丹明为荧光探针, 检测活体细胞和水中 Hg<sup>2+</sup>, 取得满意的实验结果。

近年来有关光转换的研究比较活跃, 但在农业方面应用的文献报道十分罕见; 而将光线转换为有利于光合作用的波段<sup>[5-7]</sup>, 对发展高科技农业具有重要意义。农用塑料转光薄膜能将日光中对植物光合作用有害或无用的紫外光、绿光等转化为光合作用所需的红光与蓝光的化学物质, 逐渐成为研究热点<sup>[8]</sup>。国内外研究者以 PET, PVC, PVA 等薄膜为基地, 成功制备出掺荧光染料<sup>[9]</sup>、稀土有机配合物<sup>[7]</sup>转光剂的转光膜。但是由于分子小以及与棚膜基础树脂的相容性不好而造成膜内转光剂的溢出, 影响转光效果<sup>[10]</sup>。发展具有脂溶性的长链大分子转光剂, 并且将其应用到农用膜中, 对于阳光不足的春冬季大棚蔬菜生产具有重要的作用, 对我国发展高科技农业有着重要意义。

本工作选用荧光效应强的罗丹明 B, 以聚乙二醇 (1000) 通过酯化反应对其衍生。制作出与棚膜基础树脂具有良好相容性的罗丹明 B 长链衍生物, 并通过红外、紫外以及荧光对衍生物进行表征,

**收稿日期:** 2015-04-09

**修回日期:** 2015-05-06

**基金项目:** 国家自然科学基金(31171953)

**作者简介:** 王兆群(1988-),男,硕士研究生,主要从事转光材料研究. E-mail:wang\_zhaoqun@163.com

**\*通讯作者:** Author for correspondence. E-mail:hzyin@sdau.edu.cn; xukun@sdau.edu.cn

并将荧光性能良好的衍生物采用掺杂的方式制备薄膜, 并对薄膜的荧光性能进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 材料来源

罗丹明 B(RHB): AR, 聚乙二醇(1000)(PEG): AR, 氯化亚砷: AR, Aladdin; 三乙胺: AR, 天津市巴斯夫化工有限公司; 1,2-二氯乙烷: AR, 天津凯通化学试剂有限公司; 聚氯乙烯(PVC): AR, Sigma; 氯仿: AR, 天津市百世化工有限公司; 四氢呋喃: AR, 天津欧博凯化工有限公司; 无水乙醇: AR, 天津市百世化工有限公司; 实验中所用水均为重蒸水: 自制。

### 1.2 材料制备

制备 RHB 酰氯: 称取 3.0 g RHB 溶于 40 mL 无水 1,2-二氯乙烷中, 室温下缓慢滴加 3 mL 氯化亚砷, 搅拌, 反应 8 h, 减压蒸出溶剂。

制备聚乙二醇-罗丹明 B: 聚乙二醇、三乙胺除水后, 干燥冷却至室温。称取 1.26 g 聚乙二醇加至三口瓶中, 加 40 mL 二氯甲烷溶解, 冰水浴的条件下加入 0.87 mL 无水三乙胺, 通氮气保护。将 RHB 酰氯溶于二氯甲烷中稀释后缓慢滴入三口瓶内。室温下反应 24 h, 过滤, 旋干。产物在冰乙醚中沉淀 3 次, 真空干燥。

制备转光膜: 称取 0.2000 g 的 PVC 粉, 0.1000 g 的 DOP, 在研钵中与一定量的聚乙二醇-罗丹明 B 研磨混合均匀, 用 10 mL THF 将其溶解。最后将混合液倾入直径为 10 cm 的培养皿中, 放在通风橱中成膜<sup>[1]</sup>。

### 1.3 材料检测

将干燥后的罗丹明 B、聚乙二醇、聚乙二醇-罗丹明 B 分别与溴化钾混合压片后, 用红外光谱仪检测其红外吸收。

以二次水为参比, 1 cm 比色皿, 在 200~550 nm 分别测定 RHB、聚乙二醇-罗丹明 B 的紫外吸收。以狭缝为 10, 用荧光分光光度计分别测定 RHB、聚乙二醇-罗丹明 B 以及薄膜的荧光。

## 2 结果与分析

### 2.1 红外光谱与结果分析

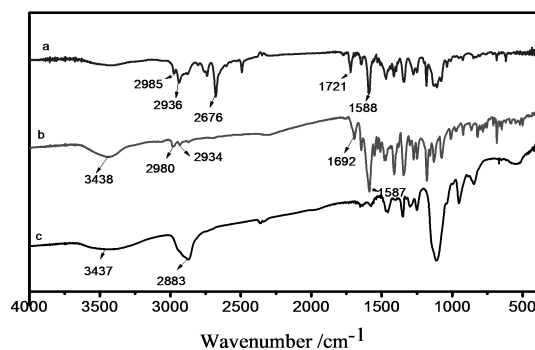


图 1 罗丹明衍生物(a)、罗丹明 B(b)、聚乙二醇(c)的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of RHB-PEG (a), RHB (b) and PEG (c)

在图 1 中, 由样品的红外光谱图可知, 光谱 a 与 b, c 相比较有着显著的差别。通过比较罗丹明 B、聚乙二醇与合成目标产物的红外光谱可见反应物的一些特征峰在反应后发生了明显的改变。罗丹明 B 的 C=O 伸缩振动峰在 1693  $\text{cm}^{-1}$  附近, 反应后 C=O 伸缩振动峰红移至 1720  $\text{cm}^{-1}$  附近。罗丹明 B 羧酸 OH 伸缩振动峰位于 3438  $\text{cm}^{-1}$  附近, 在反应生成聚乙二醇-罗丹明 B 后基本消失, 表明有苯环上羧基转化为酯基, 并且表明罗丹明 B 与聚乙二醇按照 1:2 反应。两个罗丹明 B 通过酯化反应分别连接在聚乙二醇的两端。由光谱 a、b、c 对比可知, 在 2676  $\text{cm}^{-1}$  附近产生一个强峰和一个中峰, 为 N-H 的伸缩振动峰, 表明有  $\text{R}_3\text{N}$  转化生成  $\text{R}_3\text{H}^+$ 。由此, 我们认为已经成功的合成了聚乙二醇-罗丹明 B。

## 2.2 紫外光谱与结果分析

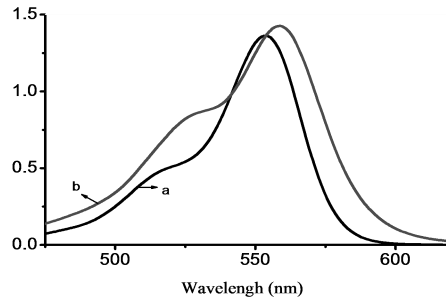


图 2 罗丹明 B(a)及其衍生物(b)的紫外可见光谱图

Fig.2 Ultraviolet spectra of RHB (a) and RHB-PEG (b) in aqueous phase

由图 2 可知,罗丹明 B 和聚乙二醇-罗丹明 B 在 500~600 nm 波长区有较好的吸收。衍生后聚乙二醇-罗丹明 B 发生红移,并且吸收强度增强。这可能是由于衍生后产生  $R_3H^+$ ,使体系中 N-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 共轭作用增强,使能级间的能量差减小,从而跃迁所需能量也就相应减少,因此使吸收波长产生红移。或者是衍生后,罗丹明 B 羧基转化为酯基,并且通过酯基与聚乙二醇连接,连接后的共轭作用增强,从而使吸收波长产生红移。又或者,衍生的罗丹明 B 变为大分子,从而容易聚集,形成了所谓的多聚体,多聚体能级间的能量差比单体小,从而引发吸收波长红移。

## 2.3 荧光光谱与结果分析

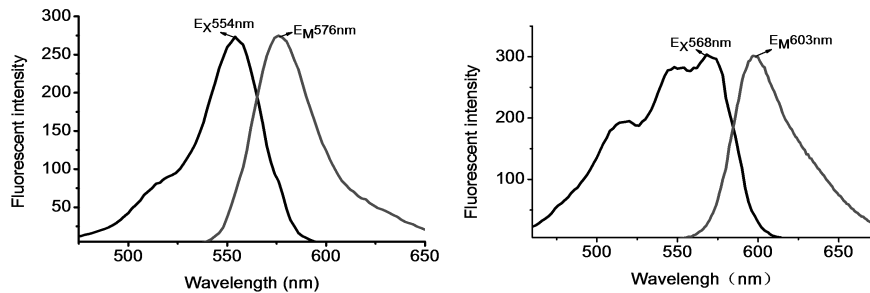


图 3 罗丹明 B 的荧光激发和发射光谱图 图 4 罗丹明 B 衍生物的荧光激发和发射光谱图

Fig.3 Fluorescence spectra of RHB in aqueous phase Fig.4 Fluorescence spectra of PEG-RHB in aqueous phase

由图 3 可知,罗丹明 B 的光谱激发峰为 554 nm,发射峰为 576 nm。由图 4 可知聚乙二醇-罗丹明 B 光谱激发峰为 568 nm,发射峰为 603 nm。衍生后,最大激发波长和最大发射波长均产生红移。这可能是因为烷基罗丹明 B 酯的荧光特性主要由顶环的共轭体系结构所决定,引入的烷基醚结构对罗丹明 B 顶环的共轭体系的影响不大;但是由于烷基和醚的引入增加了它的振动和转动自由度,因而削弱了荧光激发光谱和发射光谱振动结构的分辨率,故其最大吸收和发射波长发生红移<sup>[1]</sup>。也可能是因为衍生后,罗丹明 B-聚乙二醇由于长链使罗丹明 B 出现聚集状态,从而形成了所谓的二聚体或多聚体。因为二聚体或者多聚体的第一电子激发单线态的能量要比单体的第一电子激发单线态低,进而激发所需的第一电子能量也相对低,因此激发波长产生红移;同理,其发射波长也产生了红移。

## 2.4 薄膜的制备和荧光

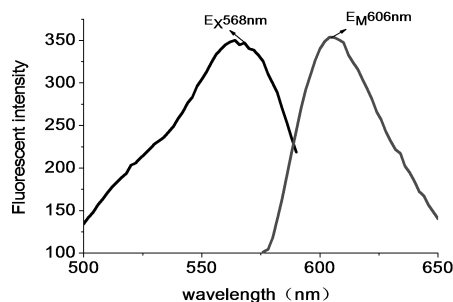


图 5 光转换膜的荧光激发和发射光谱图

Fig.5 Fluorescence spectra of wavelength conversion membrane

由图 5 可得, 转光膜光谱激发峰位于 568 nm 左右处即黄绿光区, 发射峰位于 606 nm 处即红橙光区, 且具有较强的荧光强度。说明该薄膜可以很好的将植物反射的黄绿光转化为促进光合作用的红橙光。相比溶液中的聚乙二醇-罗丹明 B 的发射峰 603 nm 稍微红移。主要原因可能是由于固液状态下的分子间距、分子间作用力、发光分子数、以及质量分数等因素的不同产生的。

### 3 讨论

目前研究报道的蒽酮类有机荧光颜料分散性好, 能充分利用大量的绿黄光, 但其产品价格昂贵, 影响了其作为农用转光膜的应用。稀土转光剂可以有效的将紫外光转化为可见光, 但是由于稀土离子具有丰富的 d 或 f 空轨道, 配位数较高(6~12), 因为当金属含量高时容易形成离子簇, 往往会出现荧光淬灭现象。因而要制得高荧光强度的稀土高分子功能材料比较困难。本文选用的罗丹明 B 具有环境污染小, 原料易得的优点<sup>[13-15]</sup>。罗丹明 B 衍生物的合成步骤相对简单, 转光效果较强, 适合工业加工生产, 可有效的促进农作物增产。

### 4 结论

采用具有较好荧光发射性能的染料化合物罗丹明 B, 利用聚乙二醇通过酯化反应将罗丹明 B 衍生为具有良好脂溶性性能的长链大分子转光剂, 可有效防止转光膜中转光剂的溢出。研究发现, 将聚乙二醇-罗丹明 B 制作成膜后, 可以有效的将植物反射的黄绿光转化为促进光合作用的红橙光。与溶液中聚乙二醇-罗丹明 B 发射光谱相比, 其波长由 603 nm 变化到 606 nm, 这主要是由固液状态下的分子间距、分子间作用力、发光分子数、以及质量分数等因素的不同产生的。

### 参考文献

- [1] Zhang Junli, Zhang Lin, Zhou Yanmei, *et al.* A highly selective fluorescent probe for the detection of Pd(II) ion in cells and aqueous media[J]. *Microchimica Acta*, 2013,180(3):211-217
- [2] Maryanti SA, Suciati S, Wahyuni ES, *et al.* Rhodamine B triggers ovarian toxicity through oxidative stress decreases in the number of follicles 17 $\beta$ -estradiol level, and thickness of endometrium[J]. *Cukurova Medical Journal*, 2014,39(3):451-457
- [3] Gupta N, Pillai AK, Parmar P. Spectrophotometric determination of trace carbaryl in water and grain samples by inhibition of the rhodamine-B oxidation[J]. *Spectrochim Acta Part A Mol & Biomol Spectrosc*, 2015,139(15):471-476
- [4] 韩文, 杨运旭, 许太林, 等. 一种罗丹明-氨乙基邻苯二甲酰胺衍生物的设计合成及其对 Cr<sup>3+</sup>离子的荧光-比色检测[J]. *影像科学与光化学*, 2015,33(2):144-153
- [5] 程庆彦, 姬亚宁, 李焕荣, 等. 钕掺杂硅钛柱撑蒙脱土的合成及发光性能研究[J]. *中国稀土报*, 2010,28(1):1-4
- [6] Ni Yaru, Li Jian, Wu Liancao, *et al.* Synthesis and Characterization of Rare Earth (Sm, Y) Light Conversion Film[J]. *Material Science Forum*, 2009,25(7):610-613
- [7] 万倩, 杨小进, 曾少敏, 等. 高度支化聚芳酰胺/稀土钕(III)发光材料的合成及表征[J]. *高分子材料科学与工艺*, 2010,26(9):20-24
- [8] Lambros MP, Sanchez A, Desai S, *et al.* Evaluation of different near-infrared fluorescent dyes[J]. *Cancer Research*, 2014,74(19 supplement):4304
- [9] Dsouza RN, Pischel U, Nau WM. Fluorescent Dyes and Their Supramolecular Host/Guest Complexes with Macrocycles in Aqueous Solution[J]. *Chemical Review*, 2011,111(12):7941-7980
- [10] 胡泽善, 李岚华, 邵承斌, 等. 转光膜材料及研究现状[J]. *材料导报*, 2008,8(22):290-293
- [11] 张军, 张肖会, 徐超, 等. 基于 Eu-TTA 配合物的光波长转换薄膜的制备[J]. *中国稀土学报*, 2012,30(1):7-12
- [12] 黄保军, 李建军, 屈凌波. 罗丹明 B 光谱机理的研究[J]. *天津师范大学学报:自然科学版*, 2005,5(33):8-10
- [13] 王鹏, 李莹, 王庆昭, 等. 转光薄膜用转光剂的研究进展[J]. *山东科技大学学报:自然科学版*, 2011,30(4):71-79
- [14] 田君, 尹敬群, 欧阳克氩, 等. 固相配位化学合成稀土有机转光剂[J]. *江西科学*, 2002,20(40):199-202
- [15] 张璠, 董丽敏, 姜建新, 等. La<sup>3+</sup>掺杂 Eu<sup>3+</sup>偏苯三酸邻菲咯啉三元配合物的合成和荧光性能[J]. *发光学报*, 2010,31(1):131-136