

文章编号: 1000-7032(2025)08-1496-11

联苯基席夫碱化合物聚集诱导发光特性及潜指纹成像

蒋庆一, 陈春琳, 李 杉, 陈英贺, 董官茝, 张帮翠,
高树林, 王建飞*, 杨艳华*

(昆明学院化学化工学院 云南省金属有机分子材料与器件重点实验室, 云南 昆明 650214)

摘要: 为了探究联苯基席夫碱化合物的光学性能及其实际应用, 设计并合成了两种以 4,4'-二溴联苯-2,2'-二胺为分子骨架, 分别在 4,4'-号位延长 π 共轭体系、2,2'-号位引入侧基的两种席夫碱化合物 3,3'-((4,4'-双(二苯胺基)-[1,1':4',1'':4'',1''':4''']-四联苯基)-2'',3'-二基)双(氮杂烯基)双(亚甲基)双([1,1'-联苯基]-4-醇)(LFP-1) 和 3,3'-([1,1':4',1'':4'',1''':4''']-四联苯基)-2'',3'-二基)双(氮杂烯基)双(亚甲基)双([1,1'-联苯基]-4-醇)(LFP-2)。光学性能测试表明, 两种化合物在二甲亚砜和水的混合溶剂中都显示激发态分子内质子转移和聚集诱导发光特性。此外, 两种化合物都能使刀片、锡纸和不锈钢三种材质上的潜指纹成像, 并能清晰地识别出指纹的一级、二级和三级特征细节, 这将为潜指纹可视化材料的设计奠定基础。

关键词: 联苯基席夫碱; 聚集诱导发光; 潜指纹成像

中图分类号: O625.6; O626.4

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250021

CSTR: 32170.14.CJL.20250021

Aggregation-induced Emission Properties and Latent Fingerprint
Imaging of Biphenyl-based Schiff Base CompoundsJIANG Qingyi, CHEN Chunlin, LI Shan, CHEN Yinghe, DONG Guanchen, ZHANG Bangcui,
GAO Shulin, WANG Jianfei*, YANG Yanhua*(Yunnan Key Laboratory of Metal-Organic Molecular Materials and Device, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Kunming University, Kunming 650214, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wang03507856284@126.com; yh_yangkmu@126.com

Abstract: To explore the optical properties and practical applications of biphenyl-based Schiff base compounds, two Schiff base compounds, 3,3'-((4,4''-bis(diphenylamino)-[1,1':4',1'':4'',1''':4''']-quaterphenyl)-2'',3'-diyl)bis(azanylylidene)bis(methanylylidene)bis([1,1'-biphenyl]-4-ol) (LFP-1) and 3,3'-([1,1':4',1'':4'',1''':4''']-quaterphenyl)-2'',3'-diyl)bis(azanylylidene)bis(methanylylidene)bis([1,1'-biphenyl]-4-ol) (LFP-2), were designed and synthesized. These compounds were constructed using 4,4'-dibromobiphenyl-2,2'-diamine as the molecular skeleton, which the π -conjugated systems were extended at the 4,4'-positions and lateral groups were introduced at the 2,2'-positions. Optical performance testing revealed that both compounds exhibited excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) and aggregation-induced emission (AIE) properties in dimethyl sulfoxide/water mixtures. Furthermore, these compounds had the ability to visualize latent fingerprints on three types of substrates: blades, tin-foil, and stainless steel. The first-, second-, and third-level fingerprint details were clearly identifiable, highlighting their potential for practical applications in forensic science. These findings lay a solid foundation for the design of advanced materials for latent fingerprint visualization.

Key words: biphenyl-based Schiff base; aggregation-induced emission; latent fingerprint imaging

收稿日期: 2025-02-04; 修订日期: 2025-02-15

基金项目: 云南省“兴滇英才支持计划”青年人才专项项目(ZX20230278)

Supported by the Yunnan Province “Xingdian Talent Supporting Plan” Youth Talent Special Project (ZX20230278)

1 引言

联苯基团是由两个苯环通过C—C单键连接而成的刚性结构,其平面性较好,但邻位氢原子间的空间斥力及 π 电子的离域效应会影响其平面性和电荷特性^[1-2]。研究表明,联苯骨架不仅能够通过能量最小化实现极性官能团的叠加,从而有助于开发新型硫酸酯酶-2抑制剂^[3],还可作为 π 电子桥或手性源,用于构建性能优异的激发延迟荧光分子和圆偏振热激发延迟荧光分子,为高效有机发光二极管(OLED)的设计提供了重要基础^[4-5]。此外,通过对联苯骨架的2,2'-位或4,4'-位进行结构修饰,可显著调控其光电性能。例如,2,2'-位引入三芳基硼烷和N,N-二甲基氨基的化合物表现出强热激活延迟荧光特性^[6],而4,4'-位修饰戊基和氰基的化合物则能够通过与液晶荧光掺杂剂的相互作用,显著提高向列相液晶相的荧光效率和各向异性^[7]。值得注意的是,2,2'-位引入大体积取代基可增加环扭转,形成非共面分子结构,从而改善联苯基聚酰亚胺的溶解性^[8]。此外,联苯基团修饰的茚基体因其自由旋转特性,能够在外力刺激下产生显著的荧光变化^[9]。这些研究表明,非共面的扭曲分子结构不仅能够增加分子内空间位阻,减缓分子间的 π - π 重叠效应,还可能赋予分子聚集诱导发光(AIE)特性^[10-11]。

AIE是指某些化合物在良溶剂中荧光较弱,而在不良溶剂或聚集态下荧光显著增强的现象。这种现象源于分子内运动受限(RIM)机制^[12]。自AIE概念提出以来,AIE活性分子在离子识别^[13]、细胞成像^[14]、光学器件^[15]及智能响应材料^[16-17]等领域得到了广泛应用。特别是在潜指纹(LFPs)可视化方面,AIE材料展现了巨大潜力。LFPs是手指接触物体表面时留下的汗液印痕,其图案在法医学和刑侦工作中具有重要的证据价值,但肉眼难以直接观察^[18-19]。2012年,Su等首次利用具有AIE特性的四

苯基乙烯实现了玻璃表面LFPs的可视化,为AIE材料的应用开辟了新的研究方向^[18]。此后,含有二氟化硼^[20]、咪唑^[21]、咪唑^[22]、三苯胺^[23]等基团的化合物,以及两性吡啶盐^[24]、茛三酮基缩氨基硫脲^[25]、金属离子配合物^[26]和席夫碱化合物^[27]等,均被证明能够有效实现LFPs的可视化。其中,席夫碱化合物因其独特的激发态分子内质子转移(ESIPT)特性而备受关注。ESIPT过程通常发生在席夫碱分子中—N=CH—基团的氮原子与邻近质子供体(如—OH基团)之间,光激发下质子从—OH转移至亚胺部分,导致分子由烯醇式转变为酮式异构体,从而显著提升荧光性能^[15,28]。研究表明,具有ESIPT特性的席夫碱化合物在良溶剂中荧光猝灭,但在聚集态下可表现出AIE活性^[29],这为其作为LFPs显影材料提供了理论基础。

在前期的研究工作中,本课题组通过将具有螺旋桨式构象的三苯胺基团引入咪唑和吩噻嗪基体,成功构筑了两种具有显著AIE特性的席夫碱化合物,并实现了玻璃表面LFPs的紫色荧光成像^[30]。在此基础上,本研究进一步优化合成路线,设计并合成了两种新型席夫碱化合物LFP-1和LFP-2,如图1所示。以4,4'-二溴联苯-2,2'-二胺为原料,通过Suzuki偶联反应在4,4'-位引入芳香基团以延长 π 共轭体系,并通过缩合反应在2,2'-位引入侧基以增加分子内空间位阻,最终得到具有扭曲空间结构的席夫碱化合物。光学性能测试表明,LFP-1和LFP-2均具有显著的ESIPT和AIE活性,并能够高效实现LFPs的可视化成像。

本研究的意义在于通过分子结构设计与性能优化,开发了具有ESIPT和AIE双重特性的席夫碱化合物,为高效LFPs显影材料的开发提供了新策略。通过结合ESIPT和AIE机制,显著提升了化合物在聚集态下的荧光性能,为快速、低廉、高效的LFPs显影材料的设计提供了新思路。此外,所设计的席夫碱化合物在离子识别、细胞成像及

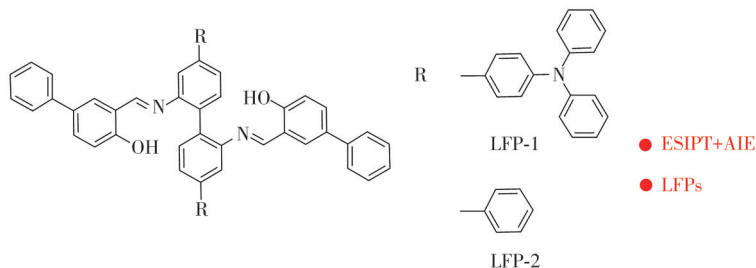


图1 两种席夫碱化合物的分子结构及其荧光测试结果

Fig.1 Molecular structures and fluorescence results of two Schiff base compounds

光学器件等领域也具有广泛的应用前景,为多功能光学材料和智能响应器件的设计提供了重要的科学依据和实践指导。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

5-溴水杨醛、4,4'-二溴联苯-2,2'-二胺、苯硼酸和四(三苯基膦)钯[Pd(PPh₃)₄],分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。碳酸钾(K₂CO₃)和三苯胺-4-硼酸,分析纯,上海毕得医药科技有限公司。其他试剂未作进一步处理,直接使用,实验合成和提纯为试剂级,光学测试为光谱级。

Bruker Avance II -400型核磁共振仪(NMR),德国布鲁克公司;岛津 UV-2450型紫外-可见分光光度计,日本岛津制作所;安捷伦 Carry Eclipse型荧光分光光度计,安捷伦科技(中国)有限公司;天光 RY-1G 熔点测试仪,天津天光新光学仪器科技有限公司;日立 Hitachi S-3400N 扫描电子显微镜,

日立科学仪器(北京)有限公司;爱丁堡 FS5 稳态瞬态荧光光谱仪,英国爱丁堡仪器公司;赛默飞世尔 Thermo Scientific™ Orbitrap Exploris™ 120 型液质联用质谱仪,美国赛默飞世尔科技公司。

2.2 实验过程

对称型联苯基席夫碱化合物 3,3''-(4,4''-双(二苯胺基)-[1,1':4',1'':4'',1''-四联苯基]-2'',3'-二基)双(氮杂烯基)双(亚甲基)双([1,1'-联苯基]-4-醇), (C₇₄H₅₄N₄O₂, LFP-1)和 3,3''-(4,4''-双(二苯胺基)-[1,1':4',1'':4'',1''-四联苯基]-2'',3'-二基)双(氮杂烯基)双(亚甲基)双([1,1'-联苯基]-4-醇), (C₅₀H₃₆N₂O₂, LFP-2)的合成路线如图 2 所示。本实验采用多步有机合成策略来构建目标分子。起始物为含溴和氨基的芳香化合物,在钯催化剂(Pd(PPh₃)₄)、碱(K₂CO₃)以及甲苯与水混合溶剂体系中,通过偶联反应,引入特定的芳胺结构单元。随后,通过醛胺缩合构建席夫碱分子骨架,得到目标产物 LFP-1 和 LFP-2。核磁图谱和高分辨质谱测试结果如补充文件图 S1~S7 所示。

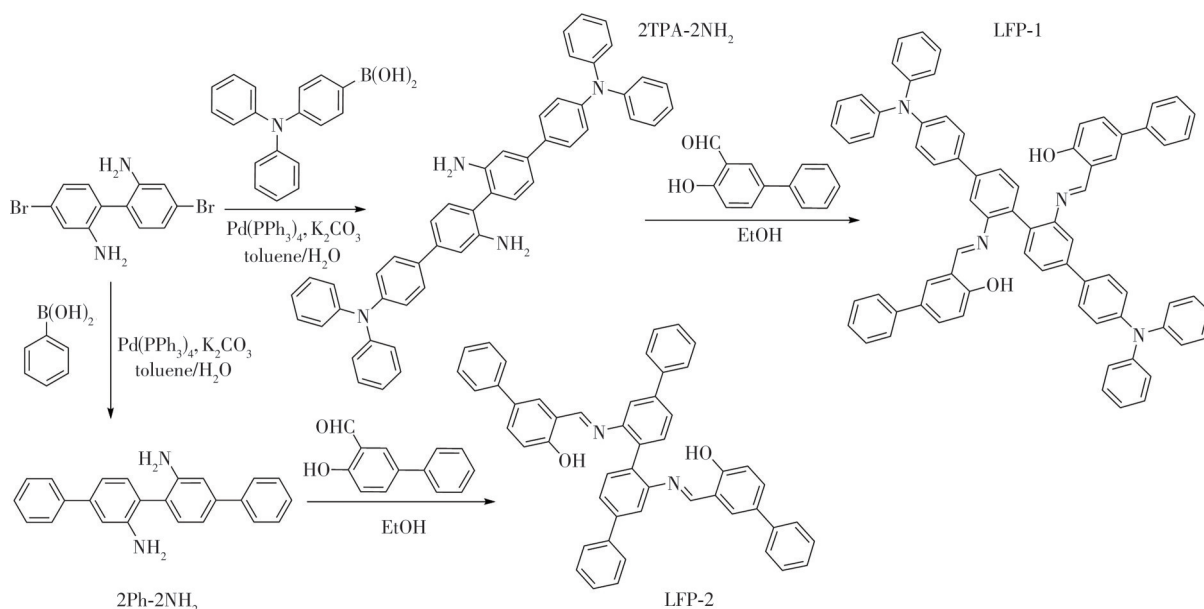


图 2 化合物 LFP-1 和 LFP-2 的合成路线

Fig. 2 Synthetic routes of compounds LFP-1 and LFP-2

2.2.1 5-苯基水杨醛(C₁₃H₁₀O₂)的合成

氮气保护下,向 100 mL 三口烧瓶中依次加入 0.402 g(2 mmol)5-溴水杨醛、0.292 8 g(2.4 mmol)苯硼酸、0.023 1 g(0.02 mmol)Pd(PPh₃)₄、0.552 8 g(4 mmol)K₂CO₃、30 mL 甲苯和 15 mL 蒸馏水,搅拌下加热至 100 °C 并反应 24 h。冷却至室温,分液漏斗收集甲苯层,水层用二氯甲烷萃取(30 mL×3)。合并甲苯层和二氯甲烷层,旋转蒸干溶剂,经柱层析硅胶柱提纯(乙酸乙酯/石油醚,体积比 1:10)得

浅黄色固体 5-苯基水杨醛 0.272 g,产率 68.7%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 10.85 (s, 1H, —OH), 10.33 (s, 1H, —CHO), 7.94 (d, *J*=2.4 Hz, 1H, ArH), 7.87 (dd, *J*=8.4 Hz, 2.4 Hz, 1H, ArH), 7.64 (d, *J*=7.6 Hz, 2H, ArH), 7.48 (t, *J*=7.6 Hz, 2H, ArH), 7.36 (d, *J*=7.2 Hz, 1H, ArH), 7.13 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, ArH)。¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 192.06, 160.72, 139.40, 135.05, 131.96, 129.46, 127.59, 127.34, 126.57, 122.92, 118.44。

2.2.2 $N^d, N^d, N^{d''}, N^{d''}$ -四苯基-[1,1':4',1'':4'',1''':4''']-四联苯基]-2'',3',4,4'''-四胺($C_{48}H_{38}N_4$, 2TPA-2NH₂)的合成

氮气保护下,将0.684 g(2 mmol)4,4'-二溴联苯-2,2'-二胺、1.258 4 g(4.4 mmol)三苯胺-4-硼酸、0.046 2 g(0.04 mmol) Pd(PPh₃)₄、0.691 g(5 mmol) K₂CO₃、40 mL甲苯和20 mL蒸馏水,依次加入100 mL三口烧瓶中,搅拌下加热至100 °C并反应24 h。冷却至室温,分液漏斗收集甲苯层,水层用二氯甲烷萃取(30 mL×3)。合并甲苯层和二氯甲烷层,旋转蒸干溶剂,经柱层析硅胶柱提纯(乙酸乙酯/石油醚,体积比1:6)得褐色固体2TPA-2NH₂ 0.835 g,产率62.3%。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 7.56(d, *J*=8.4 Hz, 4H, ArH), 7.35(t, *J*=8.0 Hz, 8H, ArH), 7.08~7.04(m, 20H, ArH), 6.94(d, *J*=7.6 Hz, 2H, ArH), 4.79(s, 4H, —NH₂)。 ¹³C NMR(101 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 146.50, 145.82, 145.12, 138.84, 134.09, 130.67, 128.99, 126.76, 123.44, 122.79, 122.52, 122.24, 114.47, 112.29。

2.2.3 LFP-1的合成

氮气保护下,向100 mL三口烧瓶中依次加入1.34 g(2 mmol)化合物2TPA-2NH₂、0.792 g(4 mmol)5-苯基水杨醛和40 mL乙醇,搅拌下加热至80 °C并反应24 h。冷却至室温,抽滤,滤饼经柱层析硅胶柱提纯(乙酸乙酯/石油醚,体积比1:4)得橙黄色固体LFP-1 0.95 g,产率46.07%,熔点203 °C。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 12.60(s, 1H, —OH), 10.85(s, 1H, —OH), 10.33(s, 1H, —N=CH—), 9.03(s, 1H, —N=CH—), 7.93~7.80(m, 7H, ArH), 7.73(d, *J*=6.8 Hz, 2H, ArH), 7.67~7.58(m, 6H, ArH), 7.52(d, *J*=8.0 Hz, 2H, ArH), 7.45(d, *J*=40.8 Hz, 16H, ArH), 7.28(d, *J*=7.2 Hz, 2H, ArH), 7.10(s, 13H, ArH), 6.88(d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH)。 ¹³C NMR(101 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 192.03, 164.43, 160.72, 160.07, 147.60, 147.56, 147.48, 140.86, 139.50, 139.40, 135.06, 133.59, 133.51, 131.95, 131.74, 131.42, 130.94, 130.11, 129.46, 129.26, 128.30, 127.60, 127.31, 127.25, 126.58, 126.32, 124.99, 124.64, 123.81, 122.93, 119.98, 118.45, 117.42, 116.43。 HRMS(*m/z*), C₇₄H₅₄N₄O₂: [M] 1030.424 1(计算值), 1030.424 4(实验值)。

2.2.4 [1,1':4',1'':4'',1''':4''']-四苯基]-2'',3'-二胺($C_{24}H_{20}N_2$, 2Ph-2NH₂)的合成

将三苯胺-4-硼酸替换成等物质的量的苯硼酸,其他条件和各物质用量与化合物2TPA-2NH₂相同。经柱层析硅胶柱提纯(乙酸乙酯/石油醚,体积比1:4)得橙色固体2Ph-NH₂ 0.384 g,产率57.1%。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 7.63(d, *J*=7.2 Hz, 4H, ArH), 7.48(t, *J*=7.6 Hz, 4H, ArH), 7.37(t, *J*=7.2 Hz, 2H, ArH), 7.10(d, *J*=8.4 Hz, 4H, ArH), 6.98(dd, *J*=7.6 Hz, 1.6 Hz, 2H, ArH), 4.82(s, 2H, —NH₂)。 ¹³C NMR(101 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 146.29, 141.13, 140.55, 131.79, 129.32, 127.65, 126.89, 123.66, 115.92, 113.85。

2.2.5 LFP-2的合成

将化合物2TPA-NH₂替换成等物质的量的化合物2Ph-NH₂,其他条件和各物质用量与化合物LFP-1相同。经柱层析硅胶柱提纯(乙酸乙酯/石油醚,体积比1:5)得浅褐色固体LFP-2 0.87 g,产率62.5%,熔点190 °C。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 12.61(s, 2H, —OH), 9.06(s, 2H, —N=CH—), 7.91~7.88(m, 6H, ArH), 7.80(dd, *J*=8.0 Hz, 2.0 Hz, 2H, ArH), 7.70(d, *J*=2.4 Hz, 2H, ArH), 7.62(dd, *J*=8.8 Hz, 2.4 Hz, 2H, ArH), 7.57(t, *J*=8.0 Hz, 6H, ArH), 7.48~7.43(m, 6H, ArH), 7.38(t, *J*=7.6 Hz, 4H, ArH), 7.29(t, *J*=7.2 Hz, 2H, ArH), 6.88(d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH)。 ¹³C NMR(101 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 164.68, 160.06, 147.61, 141.42, 139.66, 139.49, 133.99, 131.88, 131.78, 131.43, 131.00, 129.50, 129.27, 128.42, 127.30, 126.33, 125.54, 119.97, 117.43, 116.99。 HRMS(*m/z*), C₅₀H₃₆N₂O₂: [M+Na]⁺ 719.266 9(计算值), 719.267 0(实验值)。

3 结果与讨论

3.1 溶液中的紫外-可见光谱和荧光发射光谱测试

将化合物LFP-1和LFP-2分别溶于9种有机试剂中,测试其紫外-可见光谱和荧光发射光谱(补充文件图S8所示)。从测试结果可知,在不同溶剂体系中的吸收和发射光谱的位移变化并不明显,表明溶剂极性的增加对两种化合物的光谱影响较小。为了测试化合物LFP-1和LFP-2的AIE性能,将其溶解于DMSO/H₂O混合溶剂中,其中,DMSO为良溶剂,H₂O为不良溶剂。紫外-可见吸收光谱测试结果如图3所示,两个化合物在混合

溶剂中都显示两个吸收带,其中,短波吸收带可归属于侧链 2,2'-号位的芳基取代基与 4,4'-取代的联苯骨架间扭曲结构的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[31],长波吸收带则由分子内电子供体和电子受体间的电荷跃迁引起。对化合物 LFP-1 来说,当水含量(f_w)从 0% 增加至 20% 时, $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰强度减弱(图 3(a)),这可能是大极性水的加入使得化合物 LFP-1 与其形成分子间氢键产生的减色效应,并且几乎观察不到荧光颜色(图 3(c))。当 f_w 为 30% 时,在 450 nm 左右的吸收尾部向上偏移,表明在混合溶剂中形成了纳米聚集体^[32],此时的吸收强度再次下降,分子内电荷跃迁吸收峰红移,这主要

源于聚集体的 Mie 效应。同时,观察到荧光颜色从无色变为红色。此后,随着 f_w 的增加,吸收峰尾部保持上移状态,荧光颜色保持红色。对化合物 LFP-2 来说,当 f_w 从 0% 增加至 30% 时,吸收峰型变化不大(图 3(b)),表明化合物 LFP-2 在混合溶剂中保持单分子状态,荧光发光颜色逐渐变为无色(图 3(d))。当 f_w 为 40% 时,在 450 nm 左右的吸收尾部向上偏移, $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰强度明显减弱, $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收带和分子内电荷跃迁吸收带红移,混合溶剂的荧光颜色显示红色,表明化合物 LFP-2 已经形成聚集体。当 f_w 从 50% 增加至 100% 时,吸收峰尾部保持上移状态,荧光颜色保持红色。

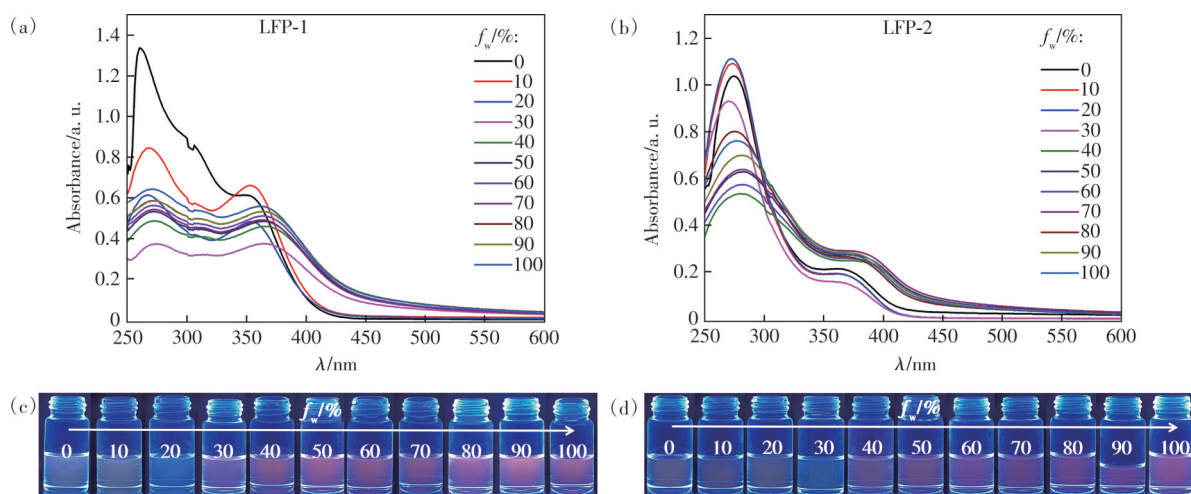


图3 化合物 LFP-1(a)和 LFP-2(b)在不同水体积分数($f_w/\%$)的二甲基亚砜/水混合溶剂中的紫外-可见吸收光谱,以及化合物 LFP-1(c)和 LFP-2(d)分别在不同水体积分数($f_w/\%$)的二甲基亚砜/水混合溶剂中的照片

Fig.3 UV-visible absorption spectra of compounds LFP-1 (a) and LFP-2 (b) in DMSO/water mixtures with different f_w , and photos in DMSO/water mixtures with different f_w of compounds LFP-1 (c) and LFP-2 (d)

荧光发射测试结果如图 4 所示,两个化合物显示不同的双发射光谱,这主要源于席夫碱化合物中亚胺和羟基间的 ESIPT,在光激发下实现烯醇(enol)结构转化为酮(keto)结构的结果^[33]。因此,两种化合物的荧光发射光谱中,短波长为烯醇式结构的发射带,长波长为酮式结构的发射带^[34]。对于化合物 LFP-1 来说,短波长的烯醇式发射带是主峰(图 4(a)),当混合溶剂中 f_w 增加至 20% 时,发射强度最大,之后随 f_w 增大,强度减弱直至猝灭(图 4(b)),440 nm 左右的烯醇式结构发射峰消失。对长波长的酮式发射带而言,虽然强度较弱,但当 f_w 达到甚至超过 30% 时,发射强度逐渐变强,这主要是在 f_w 为 30% 的混合溶剂中,聚集体的存在导致围绕 C—C 单键的自由旋转受限,处于第一激发单重态的电子经辐射跃迁返回基态的概率增

加,导致荧光发射增强。当 f_w 为 100% 时达到酮式发射强度最大值。测试结果表明,化合物 LFP-1 在 DMSO/H₂O 混合溶剂中具有 AIE 特性,且聚集诱导行为有助于席夫碱的烯醇式结构转化为酮式结构。对于化合物 LFP-2 来说,长波长的酮式发射带是主峰(图 4(c)),混合溶剂中 f_w 为 30% 时,烯醇式发射强度最强,酮式发射最弱(图 4(d))。当 f_w 为 40% 时,化合物 LFP-2 的分子在混合溶剂中形成聚集体,酮式发射强度显著增强,烯醇式发射强度减弱。在 f_w 为 100% 的混合溶剂中,580 nm 左右的酮式结构一直保持强的发射状态,495 nm 左右已无明显的烯醇式发射峰。测试结果表明,化合物 LFP-2 在 DMSO/H₂O 混合溶剂中也具有 AIE 特性,且聚集诱导行为有助于席夫碱的烯醇式结构转化为酮式结构。此外,测试的荧光量子

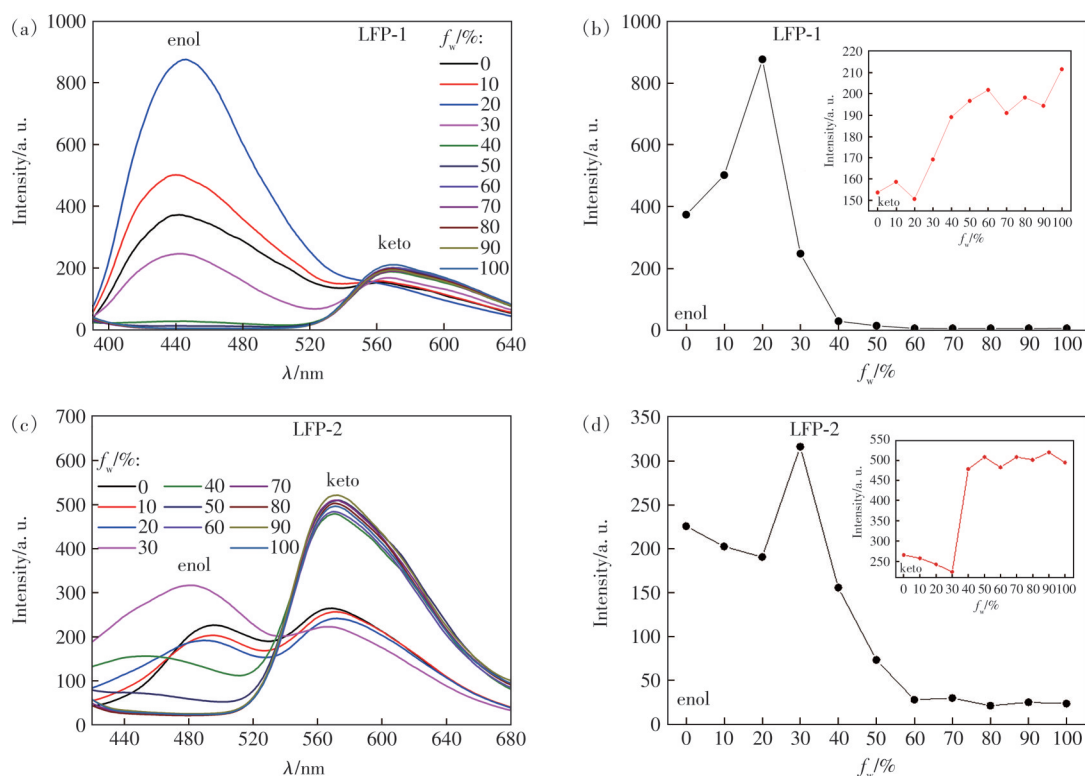


图 4 化合物 LFP-1(a)(在 355 nm 激发)和 LFP-2(c)(在 365 nm 激发)在不同水体积分数($f_w/\%$)的二甲基亚砜/水混合溶剂中的荧光发射光谱,以及化合物 LFP-1(b)和 LFP-2(d)的发射强度与相应水体积分数($f_w/\%$)的关系图谱

Fig.4 Fluorescence emission spectra of compounds LFP-1(a)(excited at 355 nm) and LFP-2(c)(excited at 365 nm) in DMSO/water mixtures with different f_w , and the relationship spectra between the emission intensities and corresponding f_w of compounds LFP-1(b) and LFP-2(d)

产率表明, LFP-1 和 LFP-2 的量子产率结果(补充文件图 S9 所示)均显示出随含水量变化的非线性趋势,这主要归因于水分子的加入改变了荧光分子的排列、聚集状态及其与水分子间的相互作用。对于 LFP-1,量子产率在含水量 20% 时显著增强至 59.6%,可能是由于形成了有利的分子间结构或氢键,而在 30% 时减弱则可能与不利的聚集效应相关。相反, LFP-2 在含水量 30% 时量子产率大幅增加至 49%,可能同样受益于分子间结构的优化,但在 40% 时减弱,暗示了水分子的猝灭效

应或分子聚集状态的进一步变化。

为了更好地解释测试结果,在 CAM-B3LYP/6-31G(d, p)上进行含时密度泛函理论计算,计算细节列于补充文件中。从图 5 的最优构象计算结果可知,在化合物 LFP-1 和 LFP-2 中,联苯骨架中两个苯环间的二面角分别为 59.75° 和 58.28°,侧基中两个苯环间的二面角分别为 36.28° 和 36.36°。在化合物 LFP-1 中,联苯骨架中的苯环与相连的三苯胺基团中的苯环间二面角为 34.27°,且三苯胺基团中各苯环呈螺旋桨状构象。在化合物 LFP-2

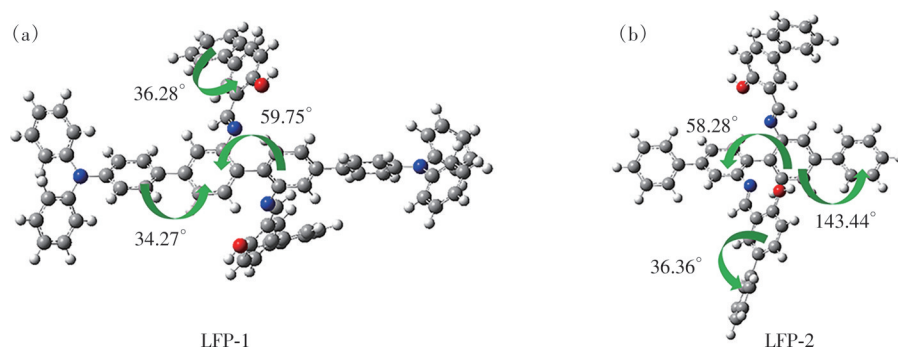


图 5 化合物 LFP-1(a)和 LFP-2(b)的优化几何结构

Fig.5 Optimized geometry of compounds LFP-1(a) and LFP-2(b)

中,联苯骨架中的苯环与之相连的端基苯环间二面角为 143.44° 。这些结果表明两个化合物具有扭曲的非共面分子构型,有利于聚集态荧光的产生。通过量子化学计算,我们发现 LFP-1 和 LFP-2 中的联苯骨架具有显著的非共面扭曲结构,联苯骨架中两个苯环间的二面角分别为 59.75° 和 58.28° 。这种扭曲结构有效抑制了分子间的 π - π 堆积,从而增强了分子的 AIE 特性。此外,联苯骨架的引入还显著影响了分子的激发态分子内质子转移(ESIPT)过程。在光激发下,联苯骨架的扭曲结构促进了烯醇式向酮式结构的转变,从而增强了分子的荧光发射。这些结果表明,联苯骨架在调控分子光学性能方面发挥了关键作用。

从图 6 的前线轨道计算结果可知,无论是酮式结构还是烯醇式结构,化合物 LFP-1 的 HOMO 能级都分布在联苯骨架及其三苯胺基团,LUMO

能级分布在联苯骨架及其含有一 $\text{CH}=\text{N}$ —基团的侧基部分。对于化合物 LFP-2 而言,苯基取代基的供电子特性比三苯胺基团弱,因此,酮式结构和烯醇式结构的 HOMO 能级与 LUMO 能级分布不统一。在酮式结构中,HOMO 能级都分布在联苯骨架及其苯基取代基,LUMO 能级分布在联苯骨架及其含有一 $\text{CH}=\text{N}$ —基团的侧基部分。在烯醇式结构中,HOMO 能级与 LUMO 能级都分布在联苯骨架及其含有一 $\text{CH}=\text{N}$ —基团的侧基部分,但略有差异。总的来说,不管是酮式结构还是烯醇式结构,两种化合物的 HOMO 能级与 LUMO 能级分布都存在差异,这种差异有利于分子内电荷转移的产生。且两种化合物的酮式结构中,HOMO 能级与 LUMO 能级的能垒(E_g)都小于烯醇式结构,导致酮式结构的荧光发射出现在长波方向,烯醇式结构的荧光发射出现在短波方向。

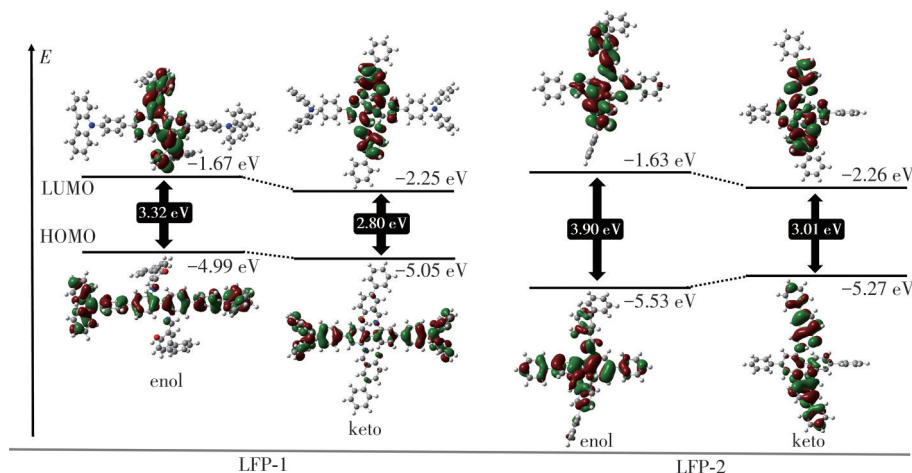


图 6 化合物 LFP-1 及 LFP-2 的前线轨道理论示意图

Fig.6 Schematic diagram of the frontier orbital theory of compounds LFP-1 and LFP-2

3.2 LFPs 成像

经不断探索和实践发现,将化合物 LFP-1 和 LFP-2 分别溶于 f_w 为 70% 的 DMSO/ H_2O 混合溶剂中($c=1\times 10^{-5}$ mol/L)制备的显影剂,是 LFPs 成像的最佳条件。SEM 测试结果表明(补充文件图 S10 所示),LFP-1 和 LFP-2 的显影剂中形成的纳米聚集体显示不规则的棒状结构,这些小尺寸的纳米颗粒有利于化合物在聚集态时使 LFPs 成像。志愿者依次用肥皂水和清水洗手,并晾干后,手指摩擦额头,在刀片上按压手指,将配制好的显影剂用一次性滴管滴加在 LFPs 区域。2 min 后,用蒸馏水轻轻的将显影剂冲走,晾干后,用华为 mate30 手机拍照,在不同材质上的 LFPs 成像照片如图 7 所示。从图中可知,两种化合物的显影剂都可以

使 LFPs 的脊和褶皱信息可视化。化合物 LFP-1 可识别的指纹特征细节包括一级特征的回环(图 7(a)),二级特征的裂谷、湖、末端、分叉、对折、岛、断点和短脊等,以及三级特征的汗孔。对化合物 LFP-2 而言(图 7(b)),可识别的指纹特征细节包括一级特征的回环,二级特征的裂谷、分叉、末端、对折、断点、短脊和脊点等,以及三级特征的汗孔。LFPs 的一级特征为主特征,二级特征为宏观特征,两者都可以通过人造皮肤复制。而三级特征是微观特征,因个体差异而不同,且很难伪造,定量分析后的结果可为个人身份信息的判定提供证据。因此,化合物 LFP-1 和 LFP-2 都可作为 LFPs 成像的候选材料。

为了探究两种化合物在 LFPs 成像领域的适

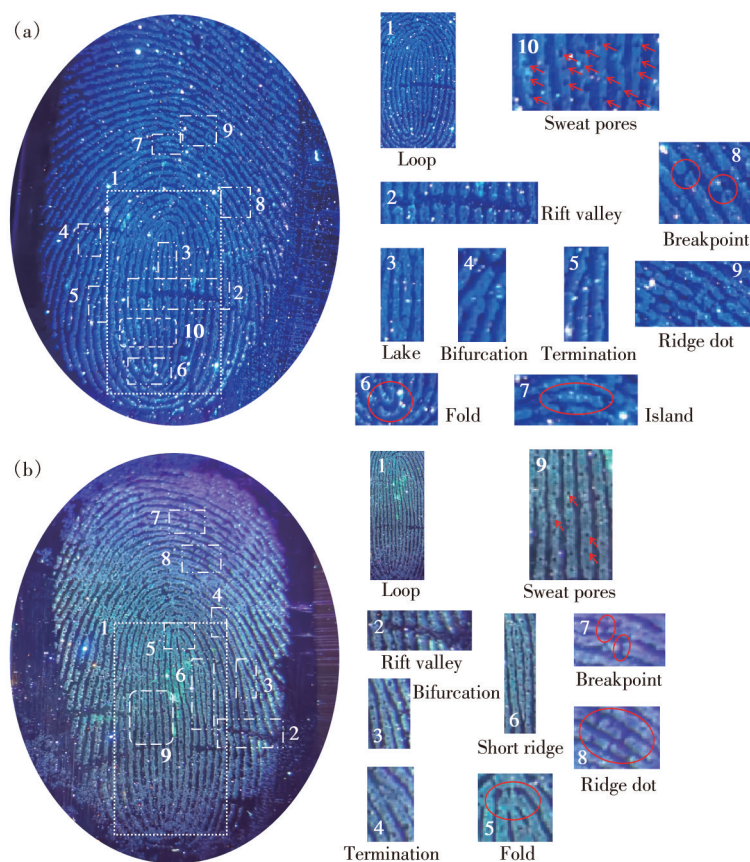


图 7 分别使用 LFP-1(a)和 LFP-2(b)显影剂在刀片表面显现出的 LFP 痕迹照片,以及在 365 nm 紫外灯下对应的放大图像

Fig. 7 Photographs of LFPs on the surface of blade using the developers of LFP-1(a) and LFP-2(b), respectively, and corresponding magnified images under 365 nm UV lamp

用性,还测试了在锡纸和不锈钢材质上的 LFPs 显影情况。如图 8 所示,由于材质颜色、反射率和纹理等的不同,同一中显影剂在不同材质上的荧光颜色有色差,LFPs 成像的清晰度和可区分性也不相同^[35]。在自然光下,指纹的轮廓清晰可见,但脊信息较为模糊,整个效果较为暗淡。在 365 nm 紫

外灯下,指纹整体呈现清晰、高分辨率、易于识别特征细节的效果,这表明经显影剂处理过的 LFPs 显影效果比自然光下的更为突出。塑料和木材表面由于其多孔性和不均匀性,显影剂难以均匀分布,导致指纹特征无法清晰显现。而玻璃表面由于其高亲水性和光滑性,可在显微镜下观察到指

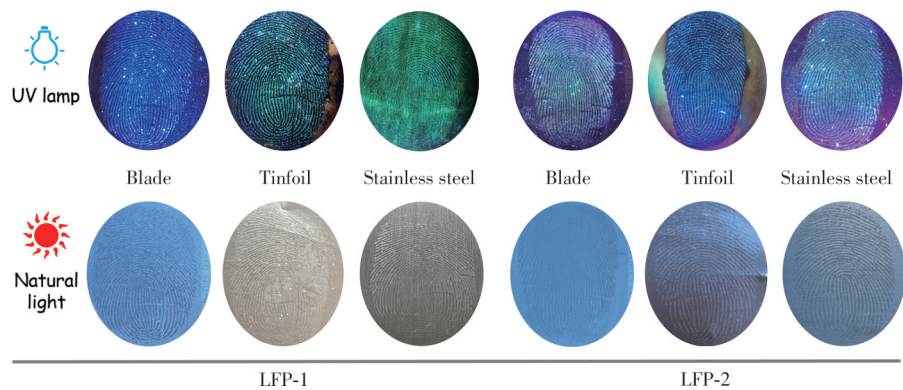


图 8 分别在自然光和 365 nm 紫外灯下,使用化合物 LFP-1 和 LFP-2 作为显影剂,在刀片、锡箔纸和不锈钢基板上对 LFP 进行成像的照片

Fig.8 Photographs of LPFs imaging using the developers of compounds LFP-1 and LFP-2 on the blade, tinfoil, and stainless steel substrates under the natural light and a 365 nm UV lamp

纹,但特征区较锡纸/不锈钢片等材质相比较为不明显(补充文件图 S11 所示)。以上结果说明,两种化合物制备的显影剂在非孔材质表面的 LFPs 成像方面具有一定的适用性。

LFP-1 和 LFP-2 的分子结构中包含刚性联苯骨架和稳定的席夫碱基团($-\text{N}=\text{CH}-$),这些结构通常具有较好的化学稳定性,尤其是在非极端条件下(如常温、避光、干燥环境)。类似结构的席夫碱化合物在文献中报道具有良好的化学稳定性,能够稳定存在数周而不发生显著降解。为了评估 LFP-1 和 LFP-2 与潜指纹结合的稳定性,我们进行了实时荧光显影实验。在锡箔纸表面制备潜指纹样本后,将化合物 LFP-1 和 LFP-2 分别溶于 f_w 为 70% 的 DMSO/ H_2O 混合溶剂制备的显影剂中,晾干后,每隔 12 h 使用华为 mate30 手机拍照,持续 36 h。结果表明(补充文件图 S12 所示),LFP-1 和 LFP-2 不仅能够快速显影潜指纹,还能够短时间内保持稳定的显影效果。基于单一样本的实验结果可能存在一定的局限性,由于时间和志愿者招募的限制,增加重复实验以验证方法的可靠性(补充文件图 S13 所示)。

与已报道的席夫碱化合物相比,LFP-1 和 LFP-2 在结构、显影方式和合成方法上具有显著优势。首先,LFP-1 和 LFP-2 具有对称的联苯骨架结构,这种结构在席夫碱化合物中尚未被报道用于潜指纹检测。联苯骨架的非共面扭曲结构有效抑制了分子间的 $\pi-\pi$ 堆积,从而增强了 AIE 特性,而许多已报道的席夫碱化合物(如联吡啶结构)由于缺乏这种扭曲结构,其 AIE 特性较弱。其次,LFP-1 和 LFP-2 以液体形式使用,与许多已报道的粉末显影剂^[36-37]相比,液体显影剂用量少,且不会破坏指纹纹路,能够更好地保留指纹的细节特征。粉末显影剂可能会因物理摩擦导致指纹纹路受损,而液体显影剂通过均匀覆盖指纹区域,能够更

清晰地显现指纹的一级、二级和三级特征细节。最后,LFP-1 和 LFP-2 的合成步骤少、时间短、耗材少,具有较高的合成效率和成本效益。与许多复杂的席夫碱化合物相比,LFP-1 和 LFP-2 的合成方法更易于规模化生产,为其在实际应用中的推广提供了便利。

4 结 论

本文设计并合成了两种基于联苯骨架的席夫碱化合物 LFP-1 和 LFP-2,并通过核磁共振光谱和高分辨质谱确定了其结构。通过测定在不同比例含水量的二甲亚砜/水混合溶剂中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱,探究了其激发态分子内质子转移(ESIPT)和聚集诱导发光(AIE)特性,并通过量子化学计算结果,解释了其光学性能。联苯骨架的引入不仅赋予了分子非共面的扭曲结构,还通过其 π 共轭体系显著增强了分子的 AIE 特性。此外,联苯骨架的扭曲结构还促进了分子的 ESIPT 过程,进一步提升了分子的荧光性能。基于 LFP-1 和 LFP-2 的显影剂在刀片、锡纸和不锈钢等多种材质表面均表现出优异的潜指纹显影效果,能够清晰地识别出指纹的一级、二级和三级特征细节。结果表明,LFP-1 和 LFP-2 在潜指纹检测领域具有广泛的应用潜力。未来,这些化合物有望在法医学、刑侦工作以及安全认证等领域发挥重要作用。例如,它们可以用于犯罪现场的非孔材质表面指纹提取,或用于高安全场所的身份验证。此外,通过进一步优化显影剂的配方和显影条件,LFP-1 和 LFP-2 的适用性将得到进一步拓展,为开发高效、稳定的潜指纹成像材料奠定基础。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250021>

参 考 文 献:

- [1] ZHANG L S, YE M, ZHENG L Y, *et al.* Twist effects on the electronic and photophysical characters of biphenyl and 4, 4'-bis (phenylsulfonyl) biphenyl [J]. *Comput. Theor. Chem.*, 2016, 1085: 1-6.
- [2] XU X P, HUANG Z H, LIANG X F, *et al.* Electronic properties of carbazole/biphenylamino functionalized sulfone-based host materials [J]. *J. Phys. Org. Chem.*, 2023, 36(5): e4484.
- [3] REUILLON T, ALHASAN S F, BEALE G S, *et al.* Design and synthesis of biphenyl and biphenyl ether inhibitors of sulfatases [J]. *Chem. Sci.*, 2016, 7(4): 2821-2826.
- [4] WANG Z J, ZHU X Y, ZHANG S K, *et al.* Twisted biphenyl-diimide derivatives with aggregation-induced emission and thermally activated delayed fluorescence for high performance OLEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(5): 2001764.

- [5] TU Z L, LU J J, LUO X F, *et al.* Blue axially chiral biphenyl based thermally activated delayed fluorescence materials for efficient circularly polarized OLEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(20): 2100596.
- [6] LI S Y, HUI Y J, SUN Z B, *et al.* A triarylborane-based biphenyl exhibiting abrupt fluorescence enhancement at a specific high temperature [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(24): 3446-3449.
- [7] ZHANG W Y, SUZUKI S, SAKURAI T, *et al.* Extended conjugation of ESIPT-type dopants in nematic liquid crystalline phase for enhancing fluorescence efficiency and anisotropy [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22(48): 28393-28400.
- [8] LI Y Q, XU H H, TAO X, *et al.* Synthesis and memory characteristics of highly organo-soluble polyimides bearing a non-coplanar twisted biphenyl unit containing aromatic side-chain groups [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(6): 1810-1821.
- [9] ZOU Y J, RUAN B H, SONG Z W, *et al.* Biphenyl or naphthalene-modified fluorene fluorogenic molecules with different solid-state emission and mechanofluorochromic behaviors [J]. *J. Mol. Struct.*, 2025, 1324: 140902.
- [10] ZHU J, JEYAKKUMAR P, XIE Y T, *et al.* Dynamic emissive supramolecular polyrotaxanes with aggregation-induced emission property [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2024, 137: 154955.
- [11] TIAN X Q, LI S K, VELMURUGAN K, *et al.* A novel photoswitchable AIE-active supramolecular photosensitizer with synergistic enhancement of ROS-generation ability constructed by a two-step sequential FRET process [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2023, 7(12): 2484-2492.
- [12] MEI J, HONG Y N, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(31): 5429-5479.
- [13] JIANG T, LU J H, HUANG C, *et al.* Two helical Schiff bases with “AIE+ESIPT” characteristics exhibiting selective ion recognition properties [J]. *Dyes Pigm.*, 2024, 223: 111972.
- [14] TIAN X Q, LI S K, VELMURUGAN K, *et al.* A novel photoswitchable AIE-active supramolecular photosensitizer with synergistic enhancement of ROS-generation ability constructed by a two-step sequential FRET process [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2023, 7(12): 2484-2492.
- [15] YAN L Q, LI R J, SHEN W, *et al.* Multiple-color AIE coumarin-based Schiff bases and potential application in yellow OLEDs [J]. *J. Lumin.*, 2018, 194: 151-155.
- [16] 徐茂财, 田佳壮, 杨艳华, 等. 一种三苯胺基二氟硼发光化合物的力致可逆荧光变色及数据安全保护研究 [J]. 有机化学, 2023, 43(5): 1824-1831.
- XU M C, TIAN J Z, YANG Y H, *et al.* Reversible mechanofluorochromic and data security protection of a triphenylamine-based difluoroboron luminescent compound [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2023, 43(5): 1824-1831. (in English)
- [17] 王甫鹏, 田佳壮, 杨艳华, 等. 三苯胺基取代的吡啶基二氟化硼配合物力致荧光变色及无墨书写测试 [J]. 高等学校化学学报, 2023, 44(11): 20230326.
- WANG F P, TIAN J H, YANG Y H, *et al.* Mechanofluorochromic and inkless writing test of pyridine-based difluoroboron complex with triphenylamine moiety [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2023, 44(11): 20230326. (in Chinese)
- [18] LI Y, XU L R, SU B. Aggregation induced emission for the recognition of latent fingerprints [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(34): 4109-4111.
- [19] 金晓东, 毕天博, 辛然, 等. 有机材料在潜指纹显现中的应用研究进展 [J]. 有机化学, 2020, 40(12): 4184-4202.
- JIN X D, BI T B, XIN R, *et al.* Advances in the application of organic materials for the development of latent fingerprints [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2020, 40(12): 4184-4202. (in Chinese)
- [20] LIANG R, DONG G C, TIAN J Z, *et al.* Study on mechanofluorochromism, ink-free writing, and latent fingerprint imaging of the functionalized difluoroboron compounds with methyl and methoxy [J]. *Opt. Mater.*, 2024, 156: 115991.
- [21] LI S F, WANG L, MA Y Y, *et al.* A multifunctional fluorescent molecule with AIE characteristics for SO₂ derivatives detection, fluorescence ink and latent fingerprint imaging [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2022, 371: 132595.
- [22] RAVINDRA M K, DARSHAN G P, LAVANYA D R, *et al.* Aggregation induced emission based active conjugated imidazole luminogens for visualization of latent fingerprints and multiple anticounterfeiting applications [J]. *Sci. Rep.*, 2021, 11(1): 16748.
- [23] YANG S F, TIAN J Z, ZHANG B C, *et al.* A difluoroboron compound with latent fingerprint detection and inkless writing based on aggregation-induced emission enhancement and mechanofluorochromic behavior [J]. *New J. Chem.*, 2024, 48(3): 1264-1271.

- [24] CHEN Y, LI A S, LI X N, *et al.* Multi-stimuli-responsive amphiphilic pyridinium salt and its application in the visualization of level 3 details in latent fingerprints [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(20): 2211917.
- [25] RASIN P, PRABHAKARAN P, BASHEER S M, *et al.* Pilot study on the visualization of latent fingerprints and naked eye detection of Hg^{2+} and Zn^{2+} ions in aqueous media using ninhydrin-based thiosemicarbazone [J]. *Anal. Chem.*, 2023, 95(15): 6448-6457.
- [26] DUAN L X, ZHENG Q S, TU T. Instantaneous high-resolution visual imaging of latent fingerprints in water using color-tunable AIE pincer complexes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(35): 2202540.
- [27] SINGH P, SHARMA P. Nano cuboids: Impact of 8-hydroxyquinoline on tryptophan properties and its applications [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2020, 61(13): 151698.
- [28] AHMAD M, KUMAR G, LUXAMI V, *et al.* Fluorescence imaging of surface-versatile latent fingerprints at the second and third level using double ESIPT-based AIE fluorophore [J]. *New J. Chem.*, 2021, 45(17): 7705-7713.
- [29] SINGH P, SINGH H, SHARMA R, *et al.* Diphenylpyrimidinone-salicylideneamine-new ESIPT based AIEgens with applications in latent fingerprinting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(47): 11180-11189.
- [30] DU Y S, TIAN J Z, JIANG X Z, *et al.* Two aggregation-induced emission actives triphenylamine-based salicylaldehyde compounds for latent fingerprints detection [J]. *ChemistrySelect*, 2024, 9(30): e202402064.
- [31] LI Y Q, FANG R C, ZHENG A M, *et al.* Nonvolatile memory devices based on polyimides bearing noncoplanar twisted biphenyl units containing carbazole and triphenylamine side-chain groups [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(39): 15643-15654.
- [32] TIAN J Z, SU Z Y, JIANG X Z, *et al.* Mechanofluorochromic behaviors and latent fingerprint detection of triphenylamine-based compounds with mono-/bis- BF_2 fluorophores [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2024, 319: 124568.
- [33] ZHONG W R, ZHANG J Y, LIN Y T, *et al.* Multi-site isomerization of synergistically regulated stimuli-responsive AIE materials toward multi-level decryption [J]. *Chem. Sci.*, 2024, 15(11): 3920-3927.
- [34] ZHONG W R, WU Y C, LIN Y T, *et al.* Fabrication of efficient and red-emissive salicylaldehyde Schiff base isomers for multi-scenario information decryption [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(30): 11394-11401.
- [35] YANG K X, TANG H J, JIAO Y X, *et al.* An AIE-active orange-emitting cationic iridium(III) complex for latent fingerprints detection via a simple powder dusting method [J]. *J. Lumin.*, 2023, 257: 119721.
- [36] 李忠辉, 蒋小康, 王佳旭, 等. $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉制备及发光性能 [J]. *发光学报*, 2024, 45(10): 1667-1675.
LI Z H, JIANG X K, WANG J X, *et al.* Preparation and luminescence of $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(10): 1667-1675. (in Chinese)
- [37] 焦玉祥, 杨锴辛, 钱尚兰, 等. 一种树形阳离子型铱(III)配合物: AIE 活性及潜指纹检测 [J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2024, 70(5): 567-575.
JIAO Y X, YANG K X, XIAN S L, *et al.* A dendrimeric cationic iridium(III) complex: AIE activity and latent fingerprint detection [J]. *J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2024, 70(5): 567-575. (in Chinese)



蒋庆一(1999-),女,黑龙江伊春人,硕士研究生,2022年于齐齐哈尔大学获得学士学位,主要从事有机压敏变色荧光材料的研究。
E-mail: 1147335789@qq.com



杨艳华(1989-),男,云南昆明人,博士,副教授,2019年于南京航空航天大学获得博士学位,主要从事有机压敏变色荧光材料的研究。
E-mail: yh_yangkmu@126.com



王建飞(1987-),男,山西忻州人,博士,讲师,2015年于中国科学院大学获得博士学位,主要从事有机压敏变色荧光材料的研究。
E-mail: wang03507856284@126.com