

聚集诱导发光 3-溴-5-吡唑甲酰胺类蓝光材料的 潜指纹识别应用

宋忠明^{1,2}, 庞玉东³, 毛月圆¹, 张玉洋¹, 林志强¹, 张子俊¹

(1. 安徽科技学院 化学与材料工程学院, 安徽 蚌埠 233030; 2. 安徽省石英砂纯化与光伏玻璃工程研究中心, 安徽 蚌埠 233030; 3. 安徽秀朗新材料科技有限公司, 安徽 滁州 239599)

摘要: 以 3-溴-(3-氯-2-吡啶基)吡唑-5-甲酰氯和 4-(3,6-二叔丁基吡唑)苯胺为原料, 合成了一种 D- π -A (其中, D 为电子供体, A 为电子受体) 构型的蓝光 N-[4-(3,6-二叔丁基吡唑)苯基]-3-溴-(3-氯-2-吡啶基)-吡唑-5-甲酰胺 (化合物 1), 利用 UV-Vis、荧光发射光谱、动态光散射对化合物 1 的聚集诱导发光 (AIE) 和光物理性质进行了测试。结合密度泛函理论 (DFT) 计算结果可知, 化合物 1 具有分子内的电荷转移性质, 与其溶剂化效应一致。化合物 1 的荧光量子产率(Φ)随着分子的聚集不断增大[Φ (二氯甲烷)=60.1%; Φ (粉末)=67.5%; Φ (晶体)=70.2%]。在乙腈和水的混合溶剂中, 随着水的体积分数不断增加, 化合物 1 表现出优良的 AIE 性质。晶体化合物 1 最大发射波长 (λ_{\max}) 为 439 nm, 处于蓝光发射区域。相比于晶体状态, 粉末状态化合物 1 的 λ_{\max} 发生了 17 nm 的红移。此外, 化合物 1 可以对潜指纹进行精准识别, 包括一级结构、二级结构、甚至三级结构, 同时对老化指纹也具有较好的识别效果。

关键词: 聚集诱导发光; D- π -A 型分子; 蓝光发射; 潜指纹识别; 功能材料

中图分类号: O622.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 06-1302-07

Blue emitting 3-bromo-5-pyrazolamide material with aggregation-induced emission for latent fingerprint detection

SONG Zhongming^{1,2}, PANG Yudong³, MAO Yueyuan¹, ZHANG Yuyang¹,
LIN Zhiqiang¹, ZHANG Zijun¹

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Anhui Science and Technology University, Bengbu 233030, Anhui, China; 2. Anhui Province Quartz Sand Purification and Photovoltaic Glass Engineering Research Center, Bengbu 233030, Anhui, China; 3. Anhui Sholon New Material Technology Co., Ltd., Chuzhou 239599, Anhui, China)

Abstract: Blue emitting material N-[4-(3,6-di-*tert*-butylcarbazolyl)phenyl]-3-bromo-(3-chloro-2-pyridinyl)-pyrazole-5-carboxamide (compound 1) with D- π -A (herein, D represents electron donor, A represents electron acceptor) configuration was designed and synthesized from 3-bromo-(3-chloro-2-pyridinyl)pyrazole-5-carbonyl chloride and 4-(3,6-di-*tert*-butylcarbazolyl)aniline. The aggregation-induced emission (AIE) and photophysical properties of compound 1 were analyzed by UV-Vis, fluorescence emission spectrum and dynamic light scattering. Data from density-functional theory (DFT) calculation indicated that compound 1 exhibited intramolecular charge transfer property, consistent with its solvent effect. The fluorescence quantum yield (Φ) of compound 1 increased along with the aggregation of molecules [Φ (DCM)=60.1%; Φ (powder)=67.5%; Φ (crystal)=70.2%]. Compound 1 exhibited good AIE properties as volume fraction of water increased in the mixture of acetonitrile and water. The maximum emission wavelength (λ_{\max}) of crystal compound 1 was 439 nm, indicating blue emission, while the λ_{\max} of compound 1 in powder form was redshifted by 17 nm. In addition, compound 1 could accurately

收稿日期: 2022-10-20; 定用日期: 2023-01-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220964

基金项目: 安徽省自然科学基金(2108085QB78); 安徽省高等学校自然科学基金项目(KJ2021A0874, KJ2021A0873, 2022AH051617); 窄化光谱的 OLED 蓝光发光材料 (JB20007)

作者简介: 宋忠明 (1990—), 男, 讲师, E-mail: songzhm@ahstu.edu.cn。

identify latent fingerprints including primary structure, secondary structure and even tertiary structure, and also displayed a good recognition effect on the aged fingerprints.

Key words: AIE; D- π -A typed molecules; blue emission; latent fingerprint detection; functional materials

指纹识别技术在刑事案件侦查工作中起到重要作用。传统的指纹识别技术包括硝酸银法、碘薰法、茚三酮法等, 不仅操作步骤较为繁琐、熏蒸过程产生的蒸气有毒有害, 更重要的是指纹显现效果较差^[1]。因此, 开发具有成本低廉、绿色环保、操作步骤快捷方便、成像效果显著的指纹识别方法具有重要意义。

近些年来, 由于有机发光材料具有优异的发光性能, 所以越来越多的有机发光材料被应用于生物细胞成像、化学探针、显示照明等领域^[2-4]。2001年, 唐本忠院士团队首次发现, 在有机溶液中六苯基噻咯随分子聚集程度的增加, 荧光发射强度增强, 与传统的荧光分子表现出的聚集导致猝灭 (ACQ) 现象完全相反, 这种发光现象被称为聚集诱导发光 (AIE)^[5-7]。基于具有 AIE 性质的有机发光材料, 研究人员开发出许多新颖的指纹识别技术。苏彬课题组结合四苯乙烯有机染料优异的 AIE 性质以及四苯乙烯对指纹中残留油脂良好的吸附作用, 首次将四苯乙烯用于潜指纹识别^[8], 受 365 nm 波长紫外光激发, 深绿色的指纹被显现出来。此外, 基于 AIE 活性金属有机铱配合物, 南京工业大学朱红军课题组在潜指纹识别方面也进行了深入研究^[9]。结果表明, 含氟修饰配体的铱配合物由于较好的亲油性, 对不同材质表面的新鲜或老化的潜指纹都具有较好的识别效果。但是, 金属有机铱配合物合成成本较高, 限制了其进一步的推广应用。除了考虑材料成本因素, 目前有机染料在潜指纹识别应用方面还存在材料合成步骤复杂、识别过程定向可控性难度大、分子中官能团与指纹残留物识别机理不明确等问题。特别是很多有机染料在指纹识别过程中发生聚集, 使发光效率明显降低。因此, 开发新型潜指纹识别技术, 需要从解决材料结构与 AIE 性能的关系着手。

目前, 大量具有 AIE 性质的有机发光小分子材料被开发出来^[10-15], 这些有机分子不仅化学结构稳定, 发光性质优良, 并且具有广阔的应用前景。研究表明, 修饰有机分子的结构可以改变分子的 AIE 性质, 影响分子在溶液中的发光行为^[16-17]。采用供电子基团 (D) 与吸电子基团 (A) 相结合的方法构建有机分子, 可用于研究有机分子 AIE 性质与结构之间的关系^[18]。一方面, D-A 构型的分子可以调控分子的发光性质; 另一方面, 分子结构中引入含活

泼氢官能团, 能够与溶剂产生氢键, 调控分子的相互作用力, 有利于提升潜指纹识别效果。

为了进一步揭示分子结构与 AIE 性质之间的关系, 探究分子的 D-A 构型与氢键协同作用, 提升潜指纹识别的效果, 本文以 3-溴-(3-氯-2-吡啶基)-5-羰基吡啶为吸电子基团, 以 4-(3,6-二叔丁基吡啶)苯基为供电子基团, 通过酰胺键共轭桥联官能团, 构建一种 D- π -A 构型的蓝光分子 *N*-[4-(3,6-二叔丁基吡啶)苯基]-3-溴-(3-氯-2-吡啶基)-吡啶-5-甲酰胺 (化合物 1)。化合物 1 中引入酰胺基团, 一方面对分子内的电荷传递起到作用; 另一方面有利于分子与质子性溶剂形成分子间氢键, 调控分子在聚集状态的发光强度, 改善潜指纹识别效果。通过探索分子的 AIE 和光物理性质, 揭示分子的构效关系, 进一步探索化合物在潜指纹识别技术中的应用效果。

1 实验部分

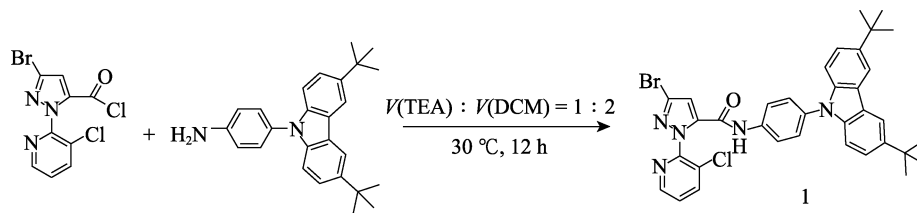
1.1 试剂与仪器

3-溴-(3-氯-2-吡啶基)吡啶-5-甲酰氯、4-(3,6-二叔丁基吡啶)苯胺, AR, 北京华威锐科化工有限公司; 正己烷 (AR)、甲苯 (AR)、四氢呋喃 (THF, AR)、乙腈 (MeCN, AR)、甲醇 (MeOH, AR)、无水 Na₂SO₄ (AR), 二茂铁 (质量分数 98%), 上海安耐吉化学有限公司; 三乙胺 (TEA)、二氯甲烷 (DCM)、石油醚 (PE), AR, 上海泰坦化学有限公司, TEA、DCM、PE 重蒸除水后用于合成实验。

Avance III HD 400 MHz 核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; LTQ Orbitrap 高分辨质谱仪、Nicolet™ iS50 全波段傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司; UV-2700 紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; LS-55 荧光发射光谱仪, 美国 Perkin Elmer 仪器有限公司; LFS-920 全功能型荧光光谱仪, 英国 Edinburgh 仪器公司; NanoBrook 90 Plus Zeta 激光粒度仪, 美国 Brookhaven 仪器公司; Mira LMS 扫描电子显微镜, 捷克 Tescan 公司; Technologies BV IviumStat.h 电化学工作站, 荷兰 Ivium 技术公司; NanoBrook 90Plus Zeta 激光粒度仪, 美国布鲁克海文仪器公司。

1.2 化合物 1 的合成

合成路线如下所示。



将 3-溴-(3-氯-2-吡啶基)吡唑-5-甲酰氯 (0.55 g, 1.72 mmol) 和 4-(3,6-二叔丁基咪唑)苯胺 (0.70 g, 1.89 mmol) 溶于 10 mL TEA 和 20 mL DCM 组成的混合溶剂中, 在油浴 30 °C 搅拌 12 h。反应结束后, 混合液加入去离子水 (100 mL) 充分搅拌, 有机相用 DCM (30 mL×3) 萃取 3 次, 并用无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤后用旋转蒸发器移除有机溶剂, 获得粗产物。用 DCM 和 PE 混合液 [$V(\text{DCM}) : V(\text{PE}) = 1 : 1$] 作为展开剂进行柱层析色谱分离, 旋蒸后得到白色固体即为化合物 1, 产率为 85%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 10.81 (s, 1H), 8.57~7.88 (m, 6H), 7.69~7.44 (m, 6H), 7.28 (m, 2H), 1.41 (s, 18H); HRMS (ESI, $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{BrClN}_5\text{O}$, $[\text{M}+\text{H}]^+$): m/z 理论值 655.1630; 实验值 655.1632。

化合物 1 在二氯甲烷和正己烷 (体积比 1 : 1) 混合溶液 ($c = 0.05 \text{ mol/L}$) 中, 常温下通过溶剂挥发法制得絮状晶体。

1.3 表征与测试

核磁氢谱: 将 10 mg 化合物 1 溶于 $\text{DMSO}-d_6$ 中, 并以四甲基硅烷为内标物进行测试; 高分辨质谱: 将 1 mg 化合物 1 溶于甲醇流动相中进行质谱测试; 紫外-可见吸收光谱: 化合物 1 溶于 DCM 中, 配制成浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的溶液, 工作波长为 250~450 nm; 荧光发射光谱测试: 化合物 1 分别溶于正己烷、甲苯、DCM、THF 中, 配制成浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的溶液, 激发波长 350 nm, 工作波长为 400~650 nm; 聚集诱导发光光谱: 将化合物 1 溶于乙腈和水 ($\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$) 的混合溶剂 (水的体积分数为 0~90%) 中, 配制成 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的溶液, 激发波长为 330 nm, 工作波长为 300~500 nm; 荧光量子产率: 在 330 nm 激发波长下对化合物 1 固体样品进行测试; 动态光散射 (DLS) 光谱: 对含有化合物 1 (浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 的 $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$ 混合溶剂 (水的体积分数为 80% 和 90%) 进行测试; 红外光谱: 涂膜法制样, 测试样品包括化合物 1 粉末固体和含有化合物 1 (浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 的 $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液 (水的体积分数分别为 60%、70%、80%、90%)。波数范围为 $1200\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 。

最高占据分子轨道 (HOMO)、能隙宽度 (E_g)、最低未占分子轨道 (LUMO) 根据循环伏安曲线计算获得, 计算公式见式 (1)、(2)、(3)。

$$\text{HOMO} = -[eE_{\text{ox}} + 4.8 - eE_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + R}] \quad (1)$$

$$\text{其中, } R = |4.8 - eE_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+) - 6.1}|$$

$$E_g = |eE_{\text{ox}}| + |eE_{\text{red}}| \quad (2)$$

$$\text{LUMO} = -[\text{HOMO} - eE_g] \quad (3)$$

式中: $E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}$ 表示二茂铁的电势 (V); E_{ox} 和 E_{red} 分别代表化合物 1 相对于二茂铁的氧化和还原电势 (V); HOMO、LUMO、 E_g 的单位皆为 eV; e 表示一个电子所带电量 ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)。

1.4 潜指纹识别实验

基于化合物 1 的聚集诱导发光性质, 通过溶液滴加负载的方法实现潜指纹的追踪识别。配制含有化合物 1 的 10 mL $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$ [$V(\text{MeCN}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 8$, 化合物 1 的浓度为 0.5 mol/L] 的溶液, 将上述溶液滴加到残留有指纹的介质表面 (如塑料直尺), 将负载有化合物 1 样品的指纹放在空气中自然干燥约 10 min, 直至溶剂挥发完毕。将负载有化合物 1 样品的指纹用 365 nm 紫外光照射。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱

化合物 1 在 DCM 中的紫外-可见吸收光谱见图 1。如图 1 所示, 化合物 1 的吸收峰在 250~400 nm。其中, 在 250~300 nm 的吸收峰归属于共轭结构 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 300~400 nm 的吸收峰归属于分子内电荷转移 (ICT) [18]。

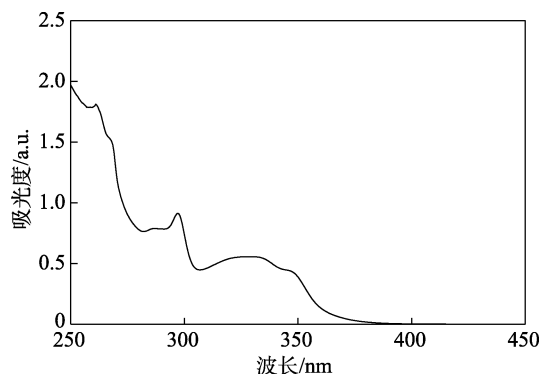


图 1 化合物 1 在 DCM 中的 UV-Vis 吸收光谱
Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of compound 1 in dichloromethane

2.2 荧光发射光谱

分别在正己烷、DCM、THF、甲苯溶剂中对化

合物 1 进行荧光发射光谱测试, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 化合物 1 的荧光发射峰主要分布在 380~660 nm。化合物 1 在正己烷、甲苯、DCM、THF 中的最大荧光发射峰分别为 469、527、557、562 nm。从极性最小的正己烷到极性较大的 THF, 化合物 1 最大荧光发射峰发生 93 nm 的红移, 表明化合物 1 存在较强的溶剂化效应, 分子具有强 ICT 特征。此外, 化合物 1 在极性较小的正己烷和甲苯中表现出较宽的发射峰, 而在极性较大的 DCM 和 THF 中发射峰较窄, 可能是化合物 1 与溶剂分子的相互作用力不同所致。

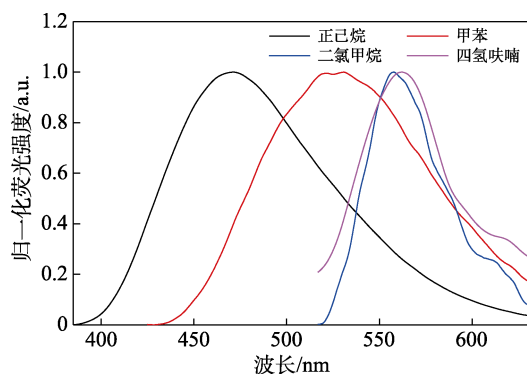


图 2 化合物 1 在不同溶剂中的归一化荧光发射光谱
Fig. 2 Normalized emission spectra of compound 1 in different solvents

2.3 聚集诱导发光

为了进一步探索化合物 1 溶液聚集状态的发光性质, 对化合物 1 在 MeCN-H₂O 混合溶剂中的聚集诱导发光行为进行了探索, 结果如图 3a、b 所示。由图 3a、b 可知, 在 MeCN-H₂O 混合溶剂中, 水的体积分数为 0~10% 时, 化合物 1 的最大荧光发射峰位于 360 nm, 在 406 nm 附近存在一个发射峰, 此时溶液的荧光发射比较微弱; 随着水的体积分数不断增加, 荧光发射峰的强度不断增强。值得注意的是, 与水的体积分数为 0 相比, 在水体积分数为 80% 时, 溶液的荧光强度增加近 4 倍, 荧光发射强度达到最大值, 同时最大荧光发射峰红移至 371 nm。

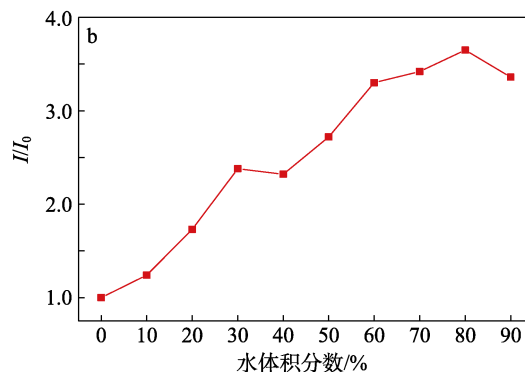
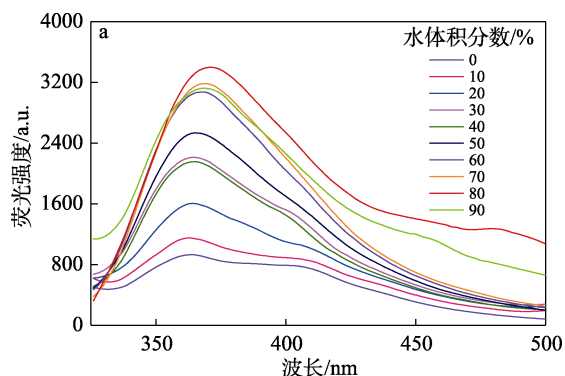


图 3 化合物 1 在 MeCN-H₂O(水的体积分数 0~90%, $c = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 溶液中的荧光发射光谱 (a); MeCN-H₂O 溶液中, 水的体积分数 (0~90%) 不同时, 化合物 1 的最大荧光发射强度变化 (I/I_0 表示化合物 1 的 MeCN-H₂O 溶液与其的 MeCN 溶液的荧光发射强度之比) (b)

Fig. 3 Emission spectra of compound 1 in MeCN-H₂O mixture with different water volume fractions (0~90%, $c = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L)(a); Change of maximum emission intensity of compound 1 solution with different water fractions (0~90%) (I/I_0 represents the ratio of emission intensity of MeCN-H₂O solution of compound 1 to its MeCN solution) (b)

一方面, 溶液的发光强度变化说明化合物 1 具有 AIE 性质; 另一方面, 荧光发射光谱红移是由于水分子的加入导致溶剂的极性增大, 促进 ICT 发生。当水的体积分数增加到 90% 时, 溶液的荧光发射强度略微降低且蓝移, 主要是由于化合物 1 分子在溶液中发生了聚集, 产生部分光散射, 形成非辐射跃迁, 最大荧光发射波长发生略微的蓝移, 表明聚集状态下分子结构发生扭转, 影响 ICT^[19-20]。

此外, 当水的体积分数增加到 80%~90% 时, 在发射波长为 450~500 nm 内有新的、强度较低的荧光发射峰出现, 可能是由于溶质分子发生聚集形成激基缔合物所致^[21]。

2.4 溶液纳米聚集粒径分析

为了进一步揭示在聚集状态下化合物 1 的 AIE 性质和纳米聚集颗粒粒径之间的关系, 用动态光散射光谱测试了化合物 1 所在的溶液纳米聚集颗粒的粒径大小, 结果如图 4 所示。图 4a 显示, 化合物 1 在水的体积分数为 80% 的 MeCN-H₂O 混合溶剂中的纳米颗粒平均粒径约为 177 nm, 与图 4b 化合物 1 在水的体积分数为 90% 的混合溶剂中的平均粒径 (250 nm) 相比要小得多。当水的体积分数增加到 90% 时, 溶液的荧光发射强度会降低, 表明化合物 1 的 AIE 性质与其溶液中纳米聚集颗粒的粒径大小有关, 即粒径越大, 聚集诱导荧光发射强度则越低。这可能是因为溶液发光强度受到纳米聚集颗粒光散射效应的影响所致。

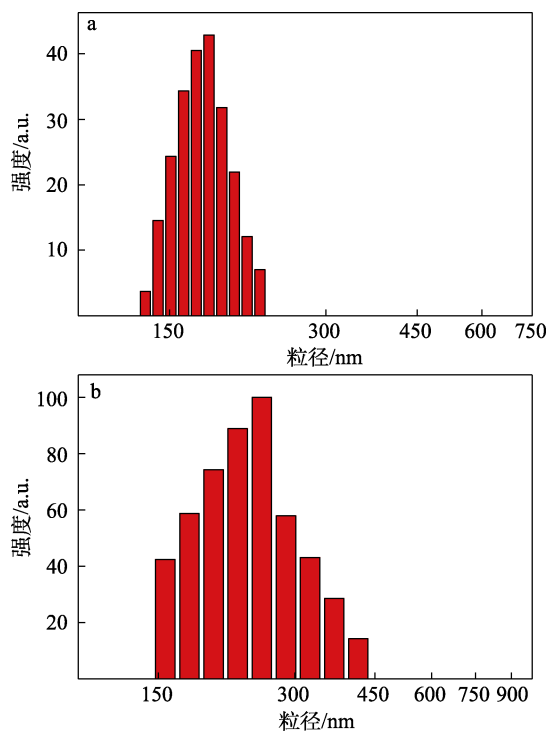


图 4 化合物 1 溶液的动态光散射谱图($c=1.0\times 10^{-5}$ mol/L): 在水体积分数为 80% 的 MeCN-H₂O 溶液中的粒径分布 (a); 在水体积分数为 90% 的 MeCN-H₂O 溶液中的粒径分布 (b)

Fig. 4 Dynamic light scattering spectra of compound 1 in solution ($c=1.0\times 10^{-5}$ mol/L): Particle size distribution in MeCN-H₂O solution with 80% volume fraction water (a) and in MeCN-H₂O solution with 90% volume fraction water (b)

为进一步验证溶液中纳米聚集颗粒的形貌和粒径分布特征,使用扫描电子显微镜对化合物 1 的 MeCN-H₂O (含水量不同)混合溶剂进行 SEM 表征,结果如图 5 所示。

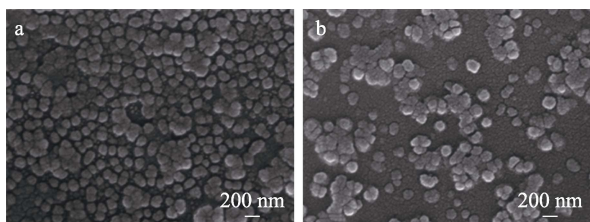


图 5 化合物 1 在 MeCN-H₂O 混合溶剂中的聚集形貌图 ($c=1.0\times 10^{-5}$ mol/L): 水的体积分数为 80% (a); 水的体积分数为 90% (b)

Fig. 5 Aggregated morphology of compound 1 in MeCN-H₂O solution ($c=1.0\times 10^{-5}$ mol/L): Solution with 80% volume fraction water (a) and solution with 90% volume fraction water (b)

由图 5a 可知,在水体积分数为 80% 的 MeCN-H₂O 混合溶剂中,存在大量的球状纳米颗粒。这些球形颗粒多数以粒径接近 180 nm 的个体存在,部分团聚形成粒径超过 200 nm 的聚集体。相比较而

言,在水体积分数为 90% 的 MeCN-H₂O 混合溶剂中存在的球状纳米颗粒数则较少,且颗粒粒径接近 250 nm (图 5b)。上述结果表明,溶液中纳米颗粒的形态和数量分布可能与化合物 1 的聚集诱导发光强度有关。

2.5 红外光谱分析

为揭示化合物 1 分子结构中的酰胺键与其 AIE 强度的内在关系,测试了化合物 1 的 MeCN-H₂O (不同含水量)混合溶液的红外光谱,结果如图 6 所示。由图 6 可知,固体粉末样品在 1600 cm⁻¹ 左右存在 N—H 的弯曲振动吸收峰。水的体积分数在 60%~80% 时,随着水体积分数增加,红外光谱发生明显蓝移。例如,当水的体积分数为 60% 和 70% 时,溶液的红外光谱分别在 1606 和 1607 cm⁻¹ 处有吸收峰;当水的体积分数达到 80% 时,N—H 的弯曲振动吸收峰蓝移至 1631 cm⁻¹。然而,当水的体积分数达到 90% 时,N—H 的弯曲振动吸收峰又红移至 1603 cm⁻¹。结果表明,当水的体积分数为 60%~90% 时,化合物 1 红外吸收峰的变化趋势与其 AIE 强度(图 3)的变化趋势一致。综上所述,溶液中水分子的加入会影响化合物 1 结构中酰胺键的 N—H 弯曲振动,这可能与分子间作用力有关,比如 N—H 与水分子之间的氢键。因此,化合物 1 结构中的 N—H 与水分子之间形成的氢键会影响其 AIE 强度。

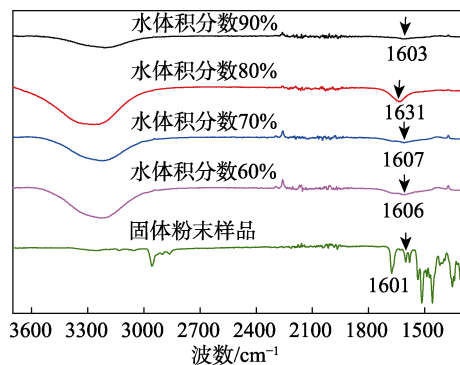


图 6 化合物 1 分别在固态和水的体积分数 60%、70%、80%、90% 的 MeCN-H₂O 溶液中的 FTIR 光谱

Fig. 6 FTIR spectra of compound 1 in solid state and MeCN-H₂O solutions with 60%, 70%, 80%, 90% volume fraction water, respectively

2.6 固体荧光发射性质分析

化合物 1 在粉末、晶体状态下的荧光发射光谱见图 7。

如图 7 所示,化合物 1 在晶体状态时荧光发射峰范围为 370~600 nm,最大发射峰为 439 nm,处于蓝光发射区域。相比于晶体状态,化合物 1 在粉末状态的荧光发射光谱发生了明显红移,发射范围为 400~625 nm,最大发射峰为 456 nm (与晶体状态相

比, 红移了 17 nm)。该现象可能与分子堆积状态发生变化有关^[16]。

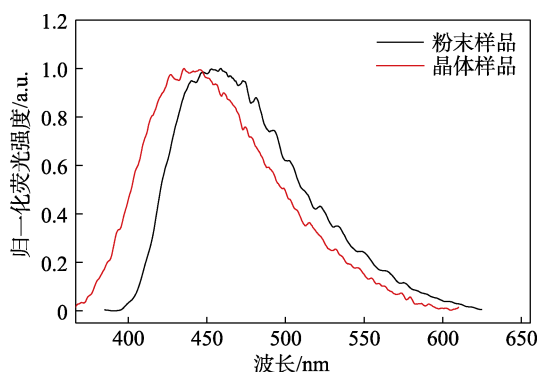


图 7 化合物 1 在粉末、晶体状态下的荧光发射光谱 ($\lambda_{\text{激发}}=330 \text{ nm}$)

Fig. 7 Emission spectra of compound 1 in powder and crystal states ($\lambda_{\text{ex}}=330 \text{ nm}$)

化合物 1 在 DCM、固体粉末状态、晶体状态的荧光量子产率分别为 60.1%、67.5%、70.2%，表明化合物 1 在固体粉末和晶体状态时的荧光量子产率更高，而且晶体状态的荧光量子产率比粉末状态的更高，主要是由于分子处于聚集或有序堆积时有利于辐射跃迁。

2.7 循环伏安曲线

为了准确获得化合物 1 的分子能级分布数据，以铂碳电极为工作电极、铂丝电极为对电极、甘汞电极为参比电极，以含有 0.1 mol/L $^n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 的 MeCN 溶液为电解液，以二茂铁为内标物，用电化学工作站对化合物 1 进行循环伏安测试，结果如图 8 所示。由图 8 可知，化合物 1 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -6.19 eV 和 -3.34 eV。因此，其 E_g 为 2.85 eV。

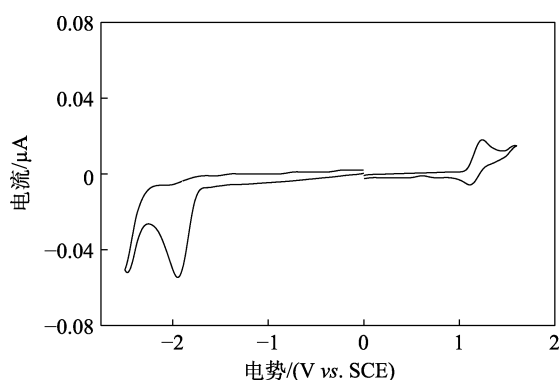


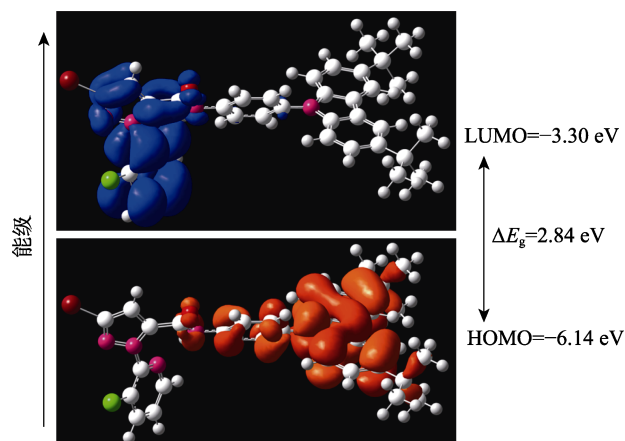
图 8 化合物 1 的 CV 曲线

Fig. 8 CV curve of compound 1

2.8 量化计算

基于密度泛函理论 (DFT)，采用 B3LYP/6-31G 基组进行计算，获得化合物 1 的 HOMO-LUMO 电

子云分布，结果如图 9 所示。由图 9 可知，化合物 1 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -6.14 eV 和 -3.30 eV，能隙宽度为 2.84 eV，与循环伏安曲线测得的结果基本一致。其中，HOMO 主要分布在供电子性的苯环和叔丁基吡啶基团；LUMO 主要分布在吸电子性的吡啶环、吡啶环基团，两者交叠部分较小。因此，分子受到激发作用容易形成 ICT 效应，这与分子存在强的溶剂化效应结果一致。



注：白色球为碳原子和氢原子；红色球为溴原子；粉色球为氮原子；绿色球为氯原子。

图 9 化合物 1 的 HOMO-LUMO 电子云分布

Fig. 9 Electron cloud distribution of HOMO-LUMO of compound 1

2.9 潜指纹识别应用

按照 1.4 节操作，获得潜指纹全貌与纹路细节特征，结果见图 10。

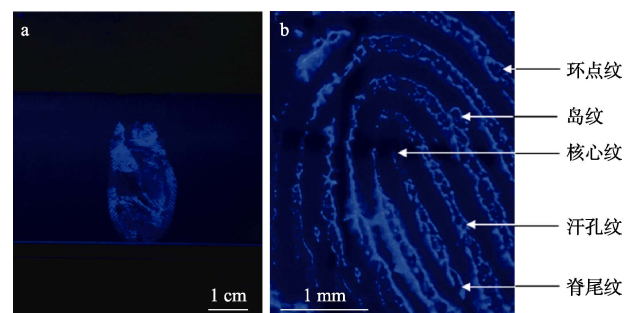


图 10 化合物 1 用于潜指纹识别照片指纹全局图 (a) 和放大的指纹细节图 (b)

Fig. 10 Overall picture (a) and detail (b) of latent fingerprint with compound 1

如图 10a 所示，在 365 nm 紫外光的照射下，负载有化合物 1 的新鲜潜指纹呈现出蓝色发光交错排列的脊线与谷线，其一级结构（轮状指纹）纹路较为清晰。图 10b 为接近指纹中心部位的放大照片，通过肉眼可以清晰地分辨出指纹的细节，包括二级结构（脊尾纹、核心纹、环点纹、岛纹）和三级精细结构（汗孔纹）等。

为进一步探究化合物 1 在自然老化潜指纹的应用, 针对自然老化 10 d 后的潜指纹采用 1.4 节的操作方法进行检测, 结果如图 11 所示。由图 11 可知, 自然老化 10 d 后, 含有脊线与谷线的指纹一级结构依然较为清晰。

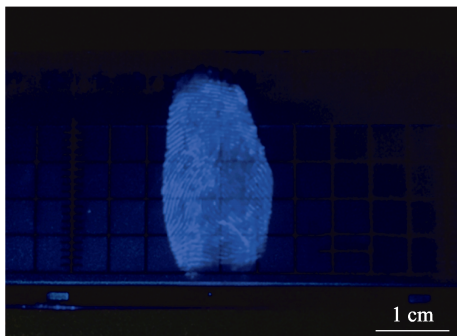


图 11 化合物 1 用于自然老化 10 d 潜指纹识别照片

Fig. 11 Picture of compound 1 for latent fingerprint after aged 10 d

基于前期研究表明^[8-9,17], 有机分子可以与指纹中含有的油脂物质吸附相容。本研究设计合成的有机分子由于含有酰胺键、叔丁基等亲油性基团, 在溶液中容易发生聚集作用。因此, 在溶剂挥发干后, 有机分子会定向吸附在指纹纹路的油脂区域, 达到指纹成像的效果。

3 结论

(1) 设计并合成一个 D- π -A 构型的 3-溴-5-吡啶甲酰胺类分子(化合物 1), 其晶体具有 λ_{\max} 为 439 nm 的蓝光发射性质, 通过对其紫外-可见吸收光谱、荧光发射光谱以及 DFT 理论计算分析, 证明化合物 1 具有 ICT 性质。

(2) 化合物 1 在 MeCN-H₂O 的混合溶剂中表现出良好的 AIE 性质, 其荧光量子产率: Φ (DCM) = 60.1%; Φ (粉末) = 67.5%; Φ (晶体) = 70.2%, 借助激光粒度仪、扫描电镜以及红外光谱表征, 证明化合物 1 在 MeCN-H₂O 溶剂中纳米聚集形貌、粒径以及化合物 1 的活泼氢协同影响 AIE 性质。

(3) 基于化合物 1 良好的 AIE 性质, 化合物 1 可以对潜指纹的一级结构到三级结构进行精准识别成像, 表明化合物 1 在潜指纹识别方面有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] CHEN Y (陈艳), ZHANG C J (张春静), GAO D M (高东梅), *et al.* Development of visualization of latent fingerprints[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 2011, 28(10): 1099-1107.
[2] LI B, YANG Z, GONG W Q, *et al.* Intramolecular through-space charge transfer based TADF-active multifunctional emitters for high efficiency solution-processed OLED[J]. Advanced Optical Materials,

2021, 9(15): 2100180.
[3] ZHANG Z J (张志军), KANG M M (康苗苗), TANG B Z (唐本忠), *et al.* Recent advances of aggregation-induced emission materials in phototheranostics[J]. Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2021, 42(3): 361-378.
[4] WANG J H (王嘉慧), ZENG X X (曾晓璇), WU Y (吴玥), *et al.* Synthesis and characterization of pH-responsive material with aggregation-induced emission property[J]. Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2021, 42(3): 311-318.
[5] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsiloole[J]. Chemical Communications, 2001, 18: 1740-1741.
[6] LIU B, TANG B Z. Aggregation-induced emission: More is different[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(25): 9788-9789.
[7] HAN P B (韩鹏博), XU H (徐赫), AN Z F (安众福), *et al.* Aggregation-induced emission[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2022, 34(1): 1-130.
[8] LI Y, XU L R, SU B. Aggregation induced emission for the recognition of latent fingerprints[J]. Chemical Communications, 2012, 34: 4109-4111.
[9] LIU R, SONG Z M, LI Y H, *et al.* An AIPE-active heteroleptic Ir(III) complex for latent fingerprints detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 259: 840-846.
[10] QIN A J (秦安军), HU R (胡蓉). Prospect and challenge of polymers featuring aggregation-induced emission characteristics[J]. Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2020, 41(9): 1082-1086.
[11] CHANG K (常凯), LI Q Q (李倩倩), LI Z (李振). Advances in mechanoluminescence and its applications[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学), 2020, 40(11): 3656-3671.
[12] JIANG M J (江美娟), GUO Z J (郭子健), TANG B Z (唐本忠). Application of aggregation-induced emission materials in bioimaging, disease diagnosis and therapy[J]. Science & Technology Review (科技导报), 2018, 36(22): 27-53.
[13] LI Q Q, LI Z. Miracles of molecular uniting[J]. Science China Materials, 2020, 63(2): 177-184.
[14] SANG R Y (桑若愚), XU X Y (许兴鹏), WANG Q (王其), *et al.* Near-infrared-II fluorescence probes based on organic small[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2020, 78: 901-915.
[15] WU Y F, LI J G, SHEN Z P, *et al.* Double-pronged antimicrobial agents based on a donor- π -acceptor type aggregation-induced emission luminogen[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(47): e202212386.
[16] SONG Z M, LIU R, LI Y H, *et al.* AIE-active Ir(III) complexes with tunable emissions, mechanoluminescence and their application for data security protection[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(13): 2553-2556.
[17] SONG Z M, LIU R, LI X, *et al.* Tunable-emission and AIPE-active heteroleptic Ir(III) complexes for fingerprint detection via aspraying technique[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(40): 10910-10915.
[18] SONG Z M, CHEN Y M, ZHAO N Y, *et al.* A tetraphenylethylene derivative with reversible luminous colours applied in data security[J]. Journal of Luminescence, 2021, 238: 118322.
[19] WU Q Y, ZHANG T, PENG Q, *et al.* Aggregation induced blue-shifted emission-the molecular picture from a QM/MM study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16: 5545-5552.
[20] ZHU L N, YANG C L, QIN J G. An aggregation-induced blue shift of emission and the self-assembly of nanoparticles from a novel amphiphilic oligofluorene[J]. Chemical Communications, 2008, 47: 6303-6305.
[21] GONG Y B, ZHANG P, GU Y R, *et al.* The influence of molecular packing on the emissive behavior of pyrene derivatives: Mechanoluminescence and mechanochromism[J]. Advanced Optical Material, 2018:1800198.