

功能材料

双亲性噻吩羧酸衍生物的制备及潜指纹检测应用

蒋 钊, 孔兆宇, 乔瑞洁, 刘子川, 宋林洲,
朱森强, 朱红军, 刘 睿*

(南京工业大学 化学与分子工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 以 5-溴噻吩-2-羧酸和 4-(二苯基氨基)苯硼酸为原料, 通过 Suzuki 偶联反应, 合成了双亲性噻吩羧酸衍生物 5-[4-(二苯基氨基)苯基]噻吩-2-羧酸 (TTC-H) 及其钾盐 (TTC-K)。采用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 对两个化合物进行了结构表征; 利用 UV-Vis 吸收光谱、荧光发射光谱讨论了 TTC-H 和 TTC-K 及其聚集态的光物理性质, 对其进行密度泛函理论计算和溶剂化显色测试; 并对其晶体结构进行解析及 Hirshfeld 表面分析; 将 TTC-K 水溶液通过化学浸渍法和雾化法应用于潜指纹成像。结果表明, TTC-H 分子间存在 C \cdots H、H \cdots H 和 O \cdots H 相互作用力, 占比分别为 31.6%、44.6%和 14.6% (占总作用力的百分数, 下同)。TTC-H 与 TTC-K 均具有聚集诱导发光性质。将 TTC-K 水溶液通过化学浸渍法和雾化法应用于潜指纹成像, 两种方法均可精确、高效地得到指纹的三级结构。浸渍法能在低浓度 (5×10^{-5} mol/L) 下实现对潜指纹的快速 (≤ 5 s) 识别, 陈化稳定性好; 而雾化法更容易操作, 对于陈旧指纹 (≤ 14 d)、水中浸泡指纹 (≤ 7 d) 均具有良好的成像效果。

关键词: 双亲性; 羧酸盐; 潜指纹; 雾化法; 聚集诱导发光; 功能材料

中图分类号: O69; TQ251.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-1925-08

Preparation of amphiphilic thienyl carboxylic acid derivatives and application for latent fingerprint detection

JIANG Zhao, KONG Zhaoyu, QIAO Ruijie, LIU Zichuan, SONG Linzhou,
ZHU Senqiang, ZHU Hongjun, LIU Rui*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China)

Abstract: Amphiphilic carboxylic acid derivatives, 5-[4-(diphenylamino)phenyl]-thiophen-2-carboxylic acid (TTC-H) and its potassium salt (TTC-K), were synthesized from Suzuki coupling reaction of 5-bromothiophen-2-carboxylic acid and 4-(diphenylamino)benzeneboronic acid, and characterized by ^1H NMR and ^{13}C NMR. The TTC-H and TTC-K were further evaluated by UV-Vis absorption spectroscopy and fluorescence emission spectroscopy for analyses on their photophysical properties as well as aggregated states, with density-functional theory calculations and solvation colorimetric effects carried out and their crystal structures analyzed by Hirshfeld surface analysis. TTC-K aqueous solution was then applied to latent fingerprint imaging by chemical impregnation and atomization methods. The results showed that there were weak interaction forces between TTC-H molecules, such as C \cdots H (31.6%, accounting for the percentage of the total interaction force, the same below), H \cdots H (44.6%) and O \cdots H (14.6%). Both TTC-H and TTC-K possessed the property of aggregation-induced emission. TTC-K aqueous solution was then applied to latent fingerprint imaging by chemical impregnation and atomization methods. Both methods could accurately and efficiently obtain the tertiary structure of latent fingerprints. And even at low concentration (5×10^{-5} mol/L), the TTC-K aqueous solution reagent was able to rapidly identify latent fingerprints (≤ 5 s) by chemical impregnation method with good aging stability, while the atomization

收稿日期: 2023-10-03; 定用日期: 2023-11-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230831

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK20220351); 江苏省高等学校基础科学研究项目 (22KJB150027); 大学生创新创业训练计划项目 (2023DC0829)

作者简介: 蒋 钊 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 2195811436@qq.com。联系人: 刘 睿 (1983—), 男, 教授, E-mail: rui.liu@njtech.edu.cn。

TTC-K, 产率 75%。¹HNMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.53 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.30 (td, $J = 7.9$ 、1.7 Hz, 4H), 7.21 (t, $J = 2.8$ Hz, 2H), 7.04 (dd, $J = 13.2$ 、7.4 Hz, 6H), 6.96 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H)。¹³CNMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.42, 154.60, 150.11, 148.00, 147.06, 134.73, 130.20, 127.48, 126.85, 125.16, 124.28, 123.85, 122.77。ESI-MS, m/z : C₂₃H₁₆NO₂SK, [M+H]⁺: 实测值 410.0489, 理论值 410.0612。

取 0.20 g 的 TTC-K 固体溶解在纯净水中至饱和, 用 0.1 mol/L 稀盐酸调节 pH 至 3~4, 析出的黄绿色固体经过滤、纯净水洗涤、80 °C 干燥 8 h, 得到 0.16 g 黄绿色固体, 即 TTC-H, 产率 88%。¹HNMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.56 (s, 1H), 7.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.35 (td, $J = 7.9$ 、1.7 Hz, 4H), 7.11 (t, $J = 2.8$ Hz, 2H), 7.06 (dd, $J = 13.2$ 、7.4 Hz, 6H), 6.99 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H)。¹³CNMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 162.89, 153.85, 149.63, 147.89, 146.62, 134.26, 130.20, 127.02, 126.38, 124.69, 123.82, 123.38, 122.30。ESI-MS, m/z : C₂₃H₁₇NO₂S, [M+H]⁺: 实测值 372.1031, 理论值 372.1053。

1.3 表征与测试

紫外-可见光吸收光谱测定: 将化合物配成浓度为 1×10^{-5} mol/L 的水溶液, 用紫外-可见分光光度计测定溶液在 200~600 nm 的吸光度并使用 Origin 9 作图。

荧光发射光谱测定: 将化合物配成浓度 1×10^{-5} mol/L 的水溶液, 用荧光发射光谱仪收集在 365 nm 激发下的荧光强度, 并使用 Origin 9 作图。此外, 同样将化合物配成浓度 1×10^{-5} mol/L 的溶液 (分别以甲苯、四氢呋喃、乙腈、甲醇和水为溶剂), 按上述条件测定其荧光发射光谱。

将 TTC-H 溶解于四氢呋喃/正己烷 (体积比 2:1) 混合溶剂中, 通过溶剂挥发法得到黄色针状晶体, 通过 XRD 表征得到单晶相关数据, 使用 Olex 2 软件解析, 并使用 Mercury 软件可视化。Hirshfeld 表面分析通过 Crystal Explorer 软件进行。密度泛函理论 (DFT) 采用 B3LYP/6-31G 基组进行计算, 前线分子轨道利用 Multiwfn 3.8 和 VMD 1.9.3 软件得到^[18-19]。

1.4 聚集诱导发光测试

将化合物溶于甲醇和乙醚的混合溶剂 (乙醚体积分数为 0~90%) 中配成 1.0×10^{-5} mol/L 的溶液, 用荧光发射光谱仪测试其在 365 nm 激发下的发射光谱并使用 Origin 9 作图。

1.5 潜指纹检测

配制浓度为 1×10^{-4} mol/L 的显影剂水溶液, 分别采用化学浸渍法和雾化法对潜指纹进行检测。(1) 化学浸渍法: 取少量 TTC-K 水溶液滴到待测潜指纹上, 5 s 后用滴管吸取表面溶液, 吸水纸拭干,

在 365 nm 紫外灯 (3 W) 下显影。(2) 雾化法: 将配好的 TTC-K 水溶液加入雾化器中, 对待测潜指纹雾化 5 s, 在 365 nm 紫外灯 (3 W) 下显影。最后用常规智能手机拍照成像。

1.5.1 基材对潜指纹成像的影响

在不同基材 (锡纸、玻璃、铁板、木板、A4 纸以及皮革) 上收集志愿者潜指纹, 使用上述潜指纹测试方法进行潜指纹成像。

1.5.2 延时处理指纹的潜指纹测试

在锡纸上收集若干志愿者潜指纹, 分别存放于室温下干燥保存 3、7 以及 14 d 后, 进行潜指纹成像。

1.5.3 水中浸泡指纹的潜指纹测试

在锡纸上收集若干志愿者潜指纹, 分别存放于纯净水中浸泡 3、5 以及 7 d 后, 进行潜指纹成像。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱分析

图 1 为 TTC-K 和 TTC-H 在水中的紫外-可见吸收光谱 ($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L), 表 1 列出了两个化合物在测试浓度下的最大吸收峰以及最大吸收波长下的摩尔消光系数。

从图 1 和表 1 可以看出, TTC-K 和 TTC-H 的归一化紫外-可见光吸收光谱相近。两个化合物的吸收范围在 300~460 nm, 其中 300~335 nm 的吸收峰可归属于分子内 $^1\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 而 335~460 nm 更强的吸收峰可归属于分子内电荷转移 (1ICT) 跃迁。

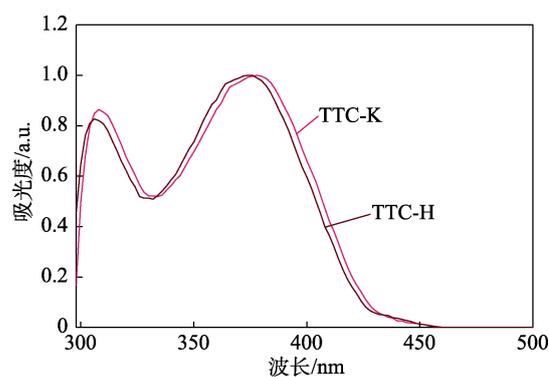


图 1 TTC-K 和 TTC-H 在水中的归一化 UV-Vis 吸收光谱
Fig. 1 Normalized UV-Vis absorption spectra of TTC-K and TTC-H in H₂O

2.2 荧光发射光谱分析

图 2 为 TTC-K 和 TTC-H 在水中的荧光发射光谱; 图 3 为 TTC-K 和 TTC-H 在不同溶剂中的荧光发射光谱和照片 ($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{ex}=365$ nm)。

从图 2 可以看出, TTC-K 和 TTC-H 两个化合物在水中的荧光发射光谱有细微的差异。TTC-K 较 TTC-H 的最大发射波长 (λ_{max}) 有 43 nm 的红移 (从 468 nm 移至 511 nm)。

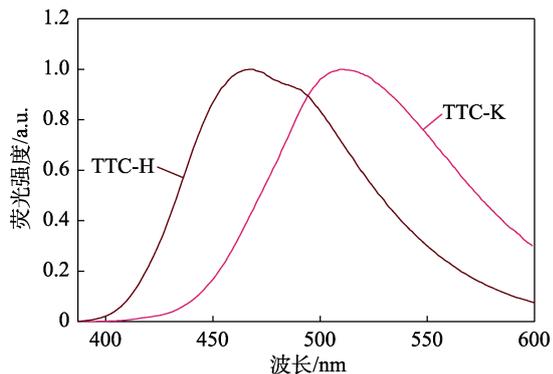


图 2 TTC-K 和 TTC-H 在水中的归一化荧光发射光谱
Fig. 2 Normalized emission spectra of TTC-K and TTC-H in H₂O

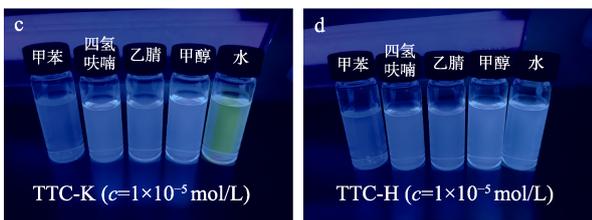
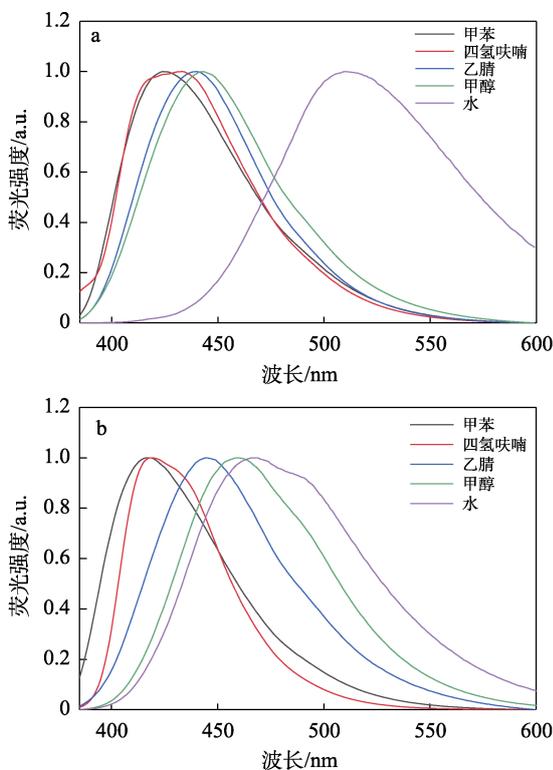


图 3 TTC-K 在不同极性溶剂中的归一化发射光谱 (a) 和照片 (c); TTC-H 在不同极性溶剂中的归一化发射光谱 (b) 和照片 (d)

Fig. 3 Normalized emission spectra (a) and images (c) of TTC-K in different polar solvents; Normalized emission spectra (b) and images (d) of TTC-H in different polar solvents

从图 3 可以看出, TTC-K 和 TTC-H 两个化合物在不同溶剂中的荧光发射光谱都随着溶剂极性 (甲

苯 < 四氢呋喃 < 乙腈 < 甲醇 < 水) 的增加而红移, 进一步验证了两者都存在分子内电荷转移 (ICT) 效应。

表 1 TTC-K 和 TTC-H 的光物理数据
Table 1 Photophysical data of TTC-K and TTC-H

化合物	吸收		发射		量子产率/%
	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\epsilon/[\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})]$	$\lambda_{\text{max, 液体}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max, 固体}}/\text{nm}$	
TTC-K	307 378	1.07×10^4 1.50×10^4	511	471	24.5
TTC-H	305 374	0.99×10^4 1.42×10^4	468	490	19.2

注: λ_{abs} 和 ϵ 为室温下浓度为 1×10^{-5} mol/L 的样品水溶液中测试的最大吸收波长和最大吸收波长下的摩尔消光系数; λ_{max} 分别为 1×10^{-5} mol/L 的样品水溶液和固体粉末的最大发射波长; 量子产量为固体粉末的绝对量子产率, 由荧光光谱仪积分球模式测定。

2.3 分子间作用力分析

图 4 和表 2 分别为 TTC-H 聚集状态的作用力分析和晶体数据 (其中, $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)。图 4a 为 TTC-H 分子的晶体结构图, 验证了结构的准确性。TTC-H 分子间存在 C—H $\cdots\pi$ 相互作用 (图 4b), 这种作用很大程度上避免了分子间的相互堆积, 所有这些扭曲的构象和多个分子间的相互作用都有助于限制分子运动以激活辐射跃迁, 从而显著增强其固态发光^[20]。Hirshfeld 表面分析表明^[21], TTC-H 的 C \cdots H、H \cdots H 和 O \cdots H 相互作用力, 占比分别为 31.6%、44.6% 和 14.6% (占总作用力的百分比, 图 4f~i)。TTC-K 和 TTC-H 固体粉末呈现出青绿色和黄绿色, 最大发射波长 (λ_{max}) 分别为 471 和 490 nm (图 4d)。这可能是由于 TTC-H 分子间还存在 O \cdots H 氢键相互作用力 (图 4c)。分子以“头对头”的形式堆积 (图 4e), 分子间的平面性增强, 从而导致其发射光谱红移^[22]。

2.4 量化计算

图 5 为 TTC-K 和 TTC-H 的电子云分布图。

从图 5 可以看出, TTC-K 的能带间隙 (ΔE_g) 小于 TTC-H, 验证了 TTC-K 的发射光谱较 TTC-H 出现红移的现象 (图 2)。从电子云分布来看, TTC-K 的最高占据分子轨道 (HOMO) 分布于整个分子骨架, 而最低未占有分子轨道 (LUMO) 则主要分布在苯环和噻吩基团上, 电子云主要由羧酸根离子和三苯胺基团向中间的苯环和噻吩 (π 桥) 移动。TTC-H 的 HOMO 分布在三苯胺和噻吩基团上, 而 LUMO 则主要分布在噻吩和羧酸基团上, 电子云由三苯胺经过噻吩 (π 桥) 向羧酸基团移动。进一步验证了两个化合物均具有 ICT 性质^[23]。TTC-K 和 TTC-H 的 HOMO 和 LUMO 没有完全分离, 说明存在弱的 ICT 性质, 并且可能包含 π - π^* 的跃迁^[24]。

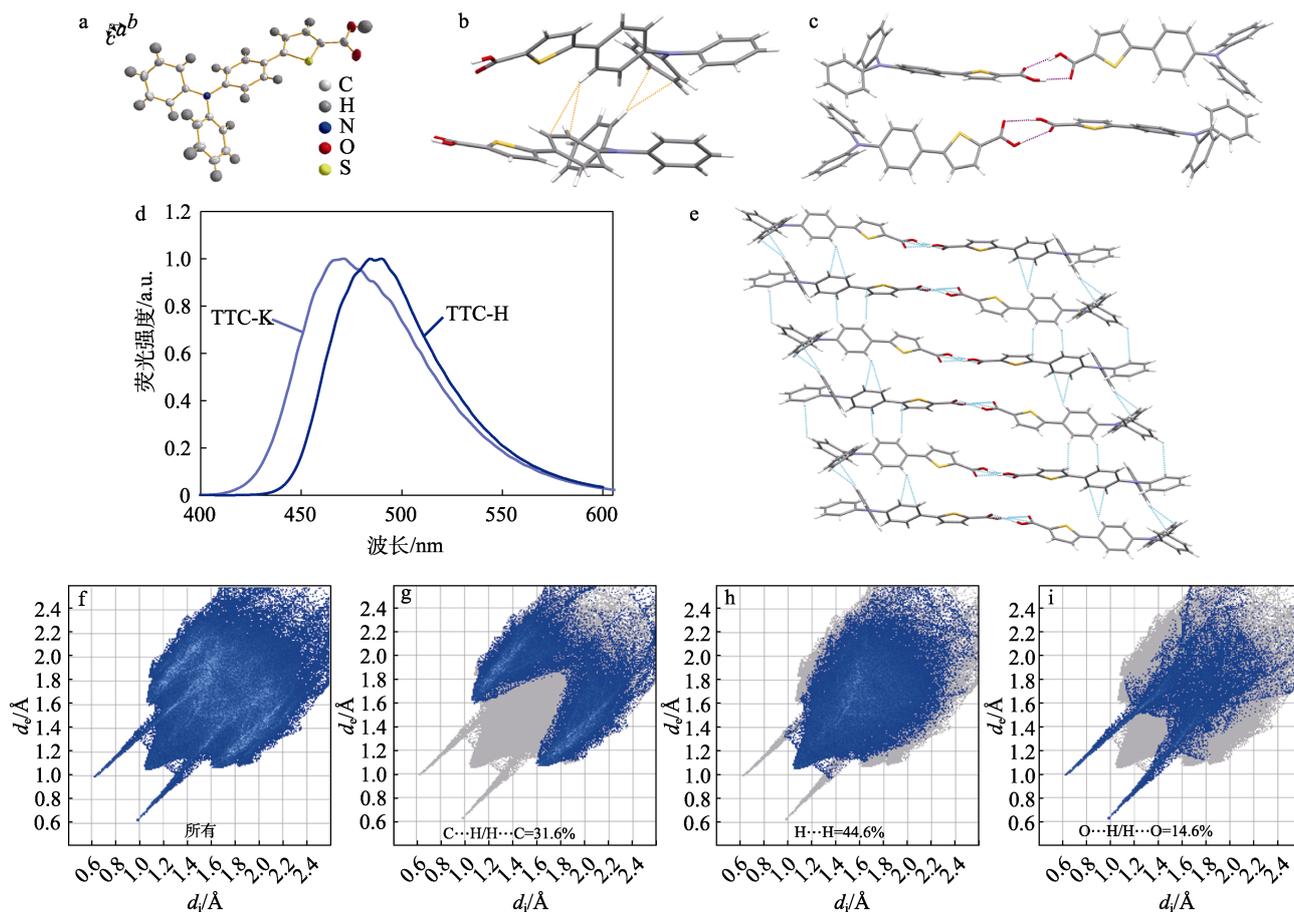


图 4 TTC-H 的晶体结构图 (a); TTC-H 分子间 C—H··· π 相互作用力示意图 (b); TTC-H 分子间氢键相互作用力示意图 (c); TTC-K 和 TTC-H 归一化固态荧光发射光谱 (d); TTC-H 分子堆积示意图 (e); Hirshfeld 表面分析得到 TTC-H 分子的相互作用力占比指纹图, d_e 和 d_i 分别为从 Hirshfeld 表面到表面外和表面内最近的细胞核的距离 (f-i)

Fig. 4 Crystal structure diagram of TTC-H (a); Schematic diagrams of C—H··· π interaction (b) and intermolecular interactions (c) of between TTC-H molecules; Normalized solid state fluorescence emission spectra of TTC-K and TTC-H (d); Schematic diagram of TTC-H molecular stacking (e); Interaction force proportion fingerprint of TTC-H obtained through Hirshfeld surface analysis, d_e and d_i are the distances from the Hirshfeld surface to the nearest nucleus outside and inside the surface, respectively (f-i)

表 2 TTC-H 的单晶数据
Table 2 Single crystal data of TTC-H

指标	数值	指标	数值
分子式	C ₂₃ H ₁₇ NO ₂ S	键长/nm	1.54178
分子量	371.430	$\theta_{\max}/(^{\circ})$	68.406
晶系	三斜	h_{\max}	12
空间群	P-1	k_{\max}	14
a/nm	0.99799(3)	l_{\max}	19
b/nm	1.19791(4)	$P_{\text{calcd}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1.343
c/nm	1.63742(5)	T/K	207
$\alpha/(^{\circ})$	88.323(2)	μ/mm^{-1}	1.705
$\beta/(^{\circ})$	75.188(2)	$F(000)$	776.0
$\gamma/(^{\circ})$	76.233(2)	$R1(\text{all data})$	0.0351(5842)
$V/\text{\AA}^3$	183.708	$wR2(\text{all data})$	0.0995(6685)
Z	4		

注: V 为晶胞体积; Z 为单位晶胞中所含分子数; θ_{\max} 为数据收集的 θ 角最大值; h_{\max} 、 k_{\max} 、 l_{\max} 分别为衍射指标 (h 、 k 、 l) 的最大值; P_{calcd} 为单胞密度; T 为温度; μ 为吸收系数; $F(000)$ 为单胞中的电子数目; $R1(\text{all data})$ 为对于全部衍射点的残差因子 R 值; $wR2(\text{all data})$ 为权重一致性因子。

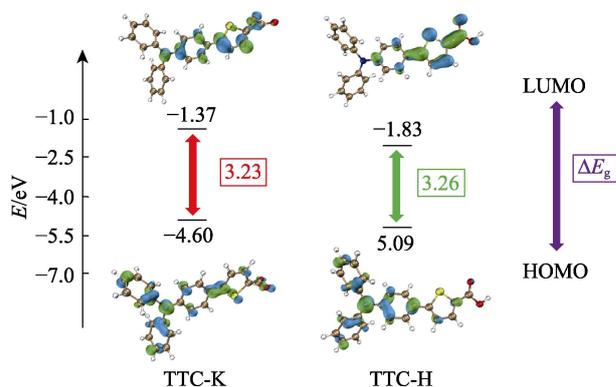


图 5 TTC-K 和 TTC-H 的 HOMO、LUMO 电子云分布及 ΔE_g

Fig. 5 Schematic diagram of HOMO, LUMO electron cloud distribution and ΔE_g of TTC-K and TTC-H

2.5 聚集诱导发光

为了进一步探究分子的聚集态行为,在甲醇和乙醚混合溶剂中对其发光行为进行探究,图 6 为 TTC-K 和 TTC-H 聚集诱导发光测试结果。

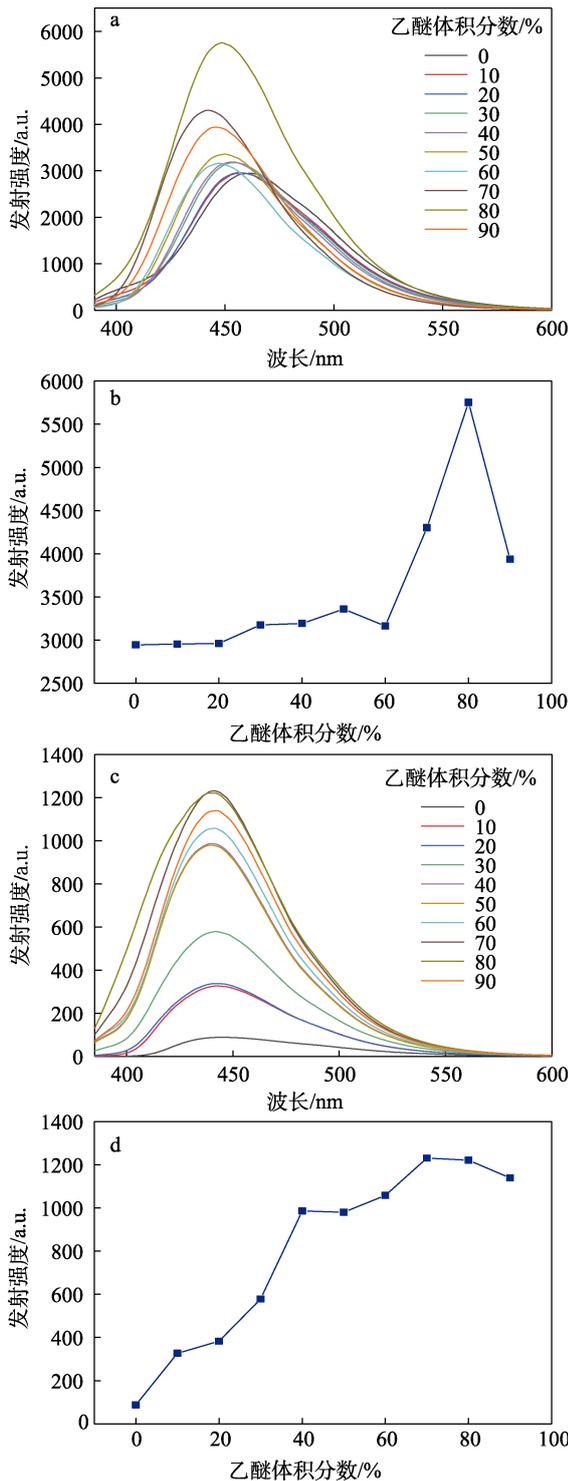


图 6 TTC-K (a) 和 TTC-H (c) 在不同体积分数乙醚/甲醇混合溶剂中的发射光谱; TTC-K (b) 和 TTC-H (d) 在不同体积分数乙醚/甲醇混合溶剂中的最大发射波长对应的发射强度

Fig. 6 Emission spectra of TTC-K (a) and TTC-H (c) in a mixed solvent of methanol and ether with different volume fractions; Emission intensity corresponding to the maximum emission wavelength of TTC-K (b) and TTC-H (d) in a mixed solvent of methanol and ether with different volume fractions

从图 6 可以看出, TTC-K 和 TTC-H 的发射强度都随着不良溶剂乙醚体积分数的增加先增强后降

低, 展现了典型的 AIE 行为^[25-26]。其中, 当乙醚的体积分数达到 90% 时, TTC-K 的发射强度出现下降。这是由于分子发生了聚集, 此时只有表面的分子在激发时有助于发光, 从而导致整体的发光强度降低。此外, 随着乙醚体积分数的增加, TTC-K 和 TTC-H 的最大发射峰对应的波长出现位移, 这可能是由分子间的相互作用以及非晶态的形成所致^[5]。尽管 TTC-K 和 TTC-H 分子同样具有 AIE 性质, 但 TTC-K 的羧酸盐结构具有更加优异的水溶性, 故优选其作为潜指纹显影剂的应用研究对象。

2.6 潜指纹检测

潜指纹具有隐蔽性, 不使用显影剂几乎观察不到, 而滴加 TTC-K 水溶液或经其雾化处理后, 两亲性 TTC-K 分子聚集到指纹上, 可实现潜指纹快速 (浸渍法 ≤ 5 s; 雾化法 ≤ 10 s) 原位成像。图 7a 展示了在锡纸上采用浸渍法快速 (≤ 5 s) 显影潜指纹的过程。而当在竖直玻璃上轻轻按压指纹后, 通过雾化器雾化 9 s 后, 在 365 nm 的紫外光照射下, 可用肉眼直接观察到清晰的蓝青色指纹成像图, 如图 7b 所示, 同样可以完成潜指纹的快速成像。



图 7 浸渍法使用 TTC-K ($c=5 \times 10^{-5}$ mol/L) 在锡纸上 (a) 和雾化法使用 TTC-K ($c=1 \times 10^{-4}$ mol/L) 在竖直玻璃 (b) 上的成像过程示意图

Fig. 7 Schematic diagrams of imaging process using TTC-K ($c=5 \times 10^{-5}$ mol/L) on tin foil (a) for impregnation method and TTC-K ($c=1 \times 10^{-4}$ mol/L) on vertical glass (b) for atomization method

图 8 为 TTC-K 水溶液浸渍法或者雾化法在不同基材上实现潜指纹快速原位成像的效果图。图 9 为两种方法陈化指纹、延时处理指纹、水中浸泡指纹快速原位成像的效果图及指纹图片的灰度值对比。

由图 8a、b 可见, TTC-K 水溶液通过化学浸渍法和雾化法都可以对潜指纹进行高效成像。图 8c 展示了使用雾化法在锡纸上完成不同志愿者的潜指纹

的成像, 表明 TTC-K 显影剂的普适性。通过对比化学浸渍法和雾化法的指纹成像图可以看出, 化学浸渍法的工作浓度更低 (浓度为 5×10^{-5} mol/L), 成像速度更快, 但是操作不够便捷; 而雾化法操作更加容易, 还可以应用到复杂场景的指纹收集, 如垂直玻璃上等。尽管指纹轮廓的质量很大程度上取决于基材, 但即使在粗糙的皮革表面上, 通过此方法也可以观察到潜指纹的图像。

此外, 通过陈化指纹实验发现, 化学浸渍法 (浸渍 20 d) 得到的指纹比雾化法 (雾化 5 d) 稳定性更好 (图 9a)。

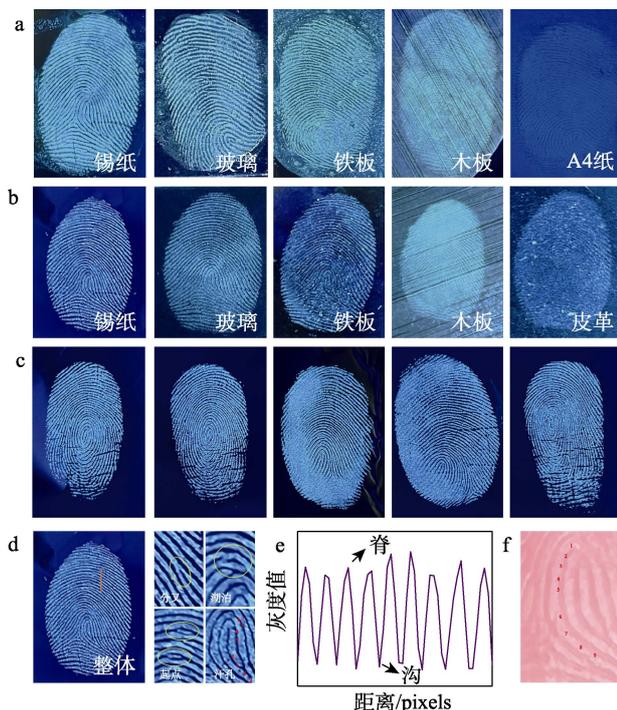


图 8 化学浸渍法使用 TTC-K (5×10^{-5} mol/L) 在不同基材上的成像图 (a); 雾化法使用 TTC-K (1×10^{-4} mol/L) 在不同基材上的成像图 (b); 不同志愿者在锡纸上通过雾化法得到的潜指纹成像图 (c); 锡纸上的潜指纹成像图和细节 (一级、二级和三级结构) 图 (d)、指纹橙色画线的灰度分析 (e) 和测试指纹的实际图 (f)

Fig. 8 Latent fingerprint imaging images of TTC-K (5×10^{-5} mol/L) on different substrates by chemical impregnation method (a); Latent fingerprint imaging images of TTC-K (1×10^{-4} mol/L) on different substrates by atomization method (b); Latent fingerprint imaging images obtained by different volunteers on tin foil through atomization method (c); Detail images of latent fingerprint imaging on tin foil (level 1, level 2, and level 3 structures) (d), grayscale analysis of fingerprint orange lines (e) and actual map of fingerprint testing (f)

这是因为, 化学浸渍中溶液的有效成分 (TTC-K 荧光分子) 更多地富集到指纹的油脂上, 所以在较长时间内仍可观察到清晰的指纹图; 而雾化法是雾

化的溶液与指纹的油脂短暂接触, 有效成分较少富集到油脂区域。两者均可以观察到清晰的三级指纹图像, 这得益于显影剂 (TTC-K) 优异的 AIE 性质。

通过使用 TTC-K 水溶液, 可以精确识别指纹的三级结构, 并且指纹成像的灰度值变化表明图像的分辨率较高 (图 8d、e)。通过实际指纹图 (图 8f) 与汗孔细节 (图 8d) 对比, 可得到完全吻合的实验结果, 实现对于指纹的精准成像。

在刑侦检测现场, 潜指纹的识别可能涉及长期留下的指纹。因此, 通过对延时处理的指纹进行潜指纹测试, 可进一步验证 TTC-K 的实用性。图 9b 为室温延时处理的指纹进行潜指纹测试的结果。

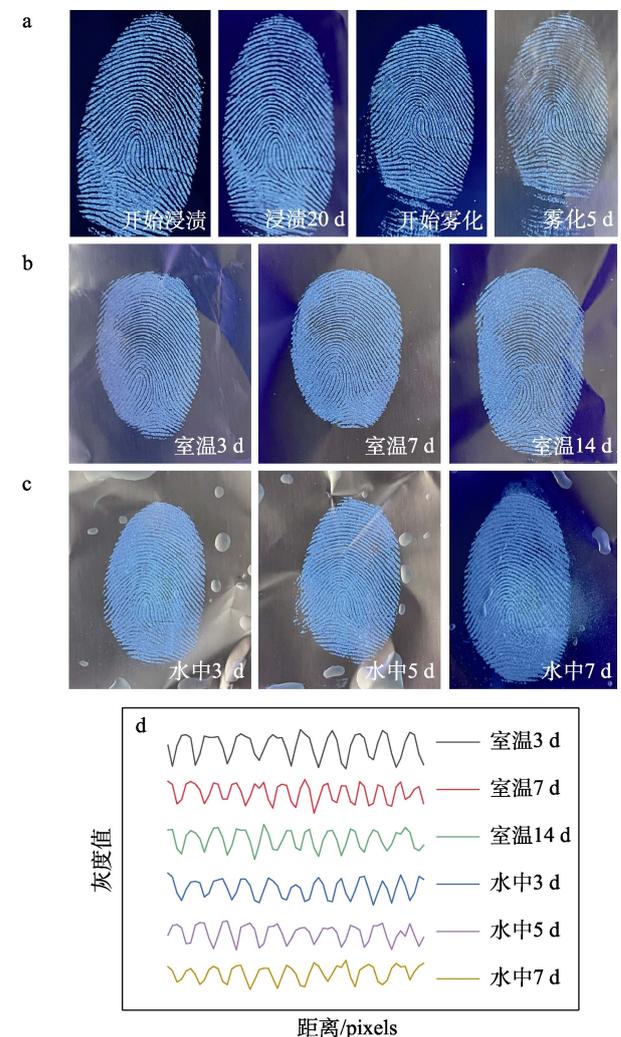


图 9 两种方法陈化指纹图 (a); 室温延时处理的指纹 (雾化法) (b); 水中延时浸泡的指纹 (雾化法) (c); 潜指纹测试结果及指纹图片的灰度值对比 (雾化法) (d)

Fig. 9 Two methods for aging fingerprint images (a); Fingerprint imaging images in water at room temperature (atomization method) (b); Fingerprint imaging images at room temperature (atomization method) (c); Comparison of latent fingerprint test results and gray values of fingerprint images (atomization method) (d)

可以看出, 将收集的指纹放置陈列 3、7、14 d (≤ 14 d) 后, 再通过 TTC-K 雾化法显影, 指纹成像几乎不受影响。

图 9c 为对水中浸泡的指纹进行潜指纹测试结果。可以看出, 指纹在水中浸泡 3、5、7 d (≤ 7 d) 后再通过 TTC-K 雾化法显影, 都可以得到清晰的指纹成像图。图 9d 为指纹成像的灰度值对比, 可以看出, 在室温和水中浸泡延时处理多天后的潜指纹成像图仍然保持着较高的分辨率, 更加有力地佐证了 TTC-K 潜在的实用价值。

综上, TTC-K 水溶液能够通过浸渍法在低浓度 (5×10^{-5} mol/L) 下实现对潜指纹的快速 (≤ 5 s) 识别, 陈化稳定性好; 雾化法操作更加简洁, 对于陈旧指纹 (≤ 14 d)、水中浸泡指纹 (≤ 7 d) 均具有良好的成像效果。

3 结论

(1) 设计并合成两个双亲性噻吩羧酸衍生物。通过紫外-可见吸收光谱、荧光发射光谱以及 DFT 计算, 对 TTC-K 和 TTC-H 分子的光物理性质进行了系统表征, 证明它们都具有良好的荧光性能及显著的 AIE 特性。

(2) 将 TTC-K 应用于潜指纹检测, 采用化学浸渍法和雾化法均可以在不同基材上实现潜指纹快速 (浸渍法 ≤ 5 s; 雾化法 ≤ 10 s) 原位成像, 并精确到指纹的三级结构。

(3) 荧光分子结构中羧酸盐单元的引入, 有助于提高有机物的水溶性, 调节其发光性能, 这为后续研究用于潜指纹检测的双亲性荧光分子提供了新思路。

参考文献:

- [1] ZHANG Y Y, ZHOU W, XUE Y, *et al.* Multiplexed imaging of trace residues in a single latent fingerprint[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(24): 12502-12507.
- [2] CHEN S J, JIA K, FANG Y, *et al.* Highly emissive dimethylamino naphthalenyl phenylethene derivatives for visualization of latent fingerprints and imaging of lysosomes[J]. *Dyes and Pigments*, 2022, 205: 110534.
- [3] WANG M, LI M, YU A Y, *et al.* Fluorescent nanomaterials for the development of latent fingerprints in forensic sciences[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(14): 1606243.
- [4] SINGH P, SINGH H, SHARMA R, *et al.* Diphenylpyrimidinone-salicylideneamine-New ES IPT based AIEgens with applications in latent fingerprinting[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(47): 11180-11189.
- [5] LIU R, SONG Z M, LI Y, *et al.* An AIPE-active heteroleptic Ir(III) complex for latent fingerprints detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 259: 840-846.
- [6] SONG Z M (宋志明), PANG Y D (庞玉东), MAO Y Y (毛月圆), *et al.* Blue emitting 3-bromo-5-pyrazolamide material with aggregation-induced emission for latent fingerprint detection[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1032.
- [7] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole[J]. *Chemical Communications*, 2001, 18: 1740-1741.
- [8] LI Y, XU L R, SU B. Aggregation induced emission for the recognition of latent fingerprints[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(34): 4109.
- [9] JIN X D (金晓东), WANG H (王浩), XIN R (辛然), *et al.* An aggregation-induced emission luminogen combined with a cyanoacrylate fuming method for latent fingerprint analysis[J]. *The Analyst*, 2020, 145(6): 2311-2318.
- [10] JIN X D (金晓东), BI T B (毕天博), XIN R (辛然), *et al.* Advances in the application of organic materials for the development of latent fingerprints[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2020, 40(12): 4184.
- [11] WANG K (王珂), YANG R Q (杨瑞琴), XIA B B (夏彬彬), *et al.* Water-soluble fluorescent Zn_xCd_{1-x} Se quantum dots: Synthesis and application for bloody fingerprint development materials reports[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2010, 24(12): 21-24.
- [12] 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]. *Advanced Materials*, 2023, 35(20): 2211917.
- [13] WANG Y L, LI C, QU H Q, *et al.* Real-time fluorescence *in situ* visualization of latent fingerprints exceeding level 3 details based on aggregation-induced emission[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(16): 7497-7505.
- [14] LIU M M, CAO J, HUANG C P, *et al.* A novel near-infrared fluorescent probe based on triphenylamine derivatives for the rapid and sensitive detection of heparin[J]. *The Analyst*, 2022, 147(15): 3504-3513.
- [15] LIU W, WANG Y, WANG T F, *et al.* A versatile AIE probe with mitochondria targeting for dual-channel detection of superoxide anion and viscosity[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1253: 341099.
- [16] CAO Y Y, CHEN Y, SUN X F, *et al.* Water sorption in ionic liquids: Kinetics, mechanisms and hydrophilicity[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14: 12252.
- [17] ZHANG Y W, WANG S H, WANG X D, *et al.* Monitoring of the decreased mitochondrial viscosity during heat stroke with a mitochondrial AIE probe[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413(14): 3823-3831.
- [18] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [19] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [20] SONG Y W, HU L, CHENG Q, *et al.* Benzothiazole derivatives with varied π -conjugation: Synthesis, tunable solid-state emission, and application in single-component LEDs[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(16): 6392-6401.
- [21] ZHU S Q, WANG H Z, HE Y, *et al.* Two polymorphs of a tetraphenylethene-substituted aza-borondiquinomethene complex and their emissions in different molecular packings[J]. *Dyes and Pigments*, 2022, 200: 110168.
- [22] CHEN W, WANG Y, NIU L N, *et al.* Crystal packing and mechanofluorochromism of distyrylanthracene derivatives modulated by hydrogen bonds[J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 257: 119680.
- [23] ETABTI H, FITRI A, BENJELLOUN A T, *et al.* Designing and theoretical study of benzocarbazole-based D- π -D type small molecules donor for organic solar cells[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2023, 121: 108455.
- [24] HOU Y, LI Y, ZHANG M Y, *et al.* A dihedral-angle-controlled mechanochromic luminescent material: Application for pressure sensing[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 180: 108505.
- [25] SONG Z M (宋志明), LIU R (刘睿), LI X (李希), *et al.* Tunable-emission and AIPE-active heteroleptic Ir(III) complexes for fingerprint detection via a spraying technique[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(40): 10910-10915.
- [26] DI L, XING Y, YANG Z X, *et al.* Ultrabright AIE of Ir(III) complexes achieving expeditious monitoring of oxygen and high-definition development of latent fingerprints[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 350: 130894.