

一种含有三唑部分的三苯胺基席夫碱 光学性能及潜指纹成像*

陈发芬, 陈春琳, 彭 智, 高树林, 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] 席夫碱化合物不仅具有药理活性, 而且还是一类性能优异的荧光染料. 为进一步探究席夫碱化合物的应用, 以 1, 2, 3-三唑为原料, 经亲核取代反应、还原反应和缩合反应, 合成一种含有三苯胺基团和 1, 2, 3-三唑部分的席夫碱化合物. 在不同极性有机溶剂和水/二甲基亚砷混合溶剂中的光学性能测试结果表明, 该化合物具有分子内电荷跃迁特性和聚集诱导发光特性. 上述结果可通过量子化学计算解释. 此外, 该化合物可作为显影剂, 使锡箔和铝片上的潜指纹成像, 并在两种材质的相同区域内清晰地识别出潜指纹的部分一级、二级和三级指纹特征细节.

[关键词] 三苯胺基团; 1, 2, 3-三唑部分; 席夫碱化合物; 聚集诱导发光; 潜指纹成像

[中图分类号] O626.32; O622.6 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1674-5639(2025)06-0033-06

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2025.06.005

含有 $-\text{CH}=\text{N}-$ 分子片段的席夫碱化合物常由伯胺化合物和醛类化合物经缩合反应合成. 这类化合物除了在药物化学领域具有抗真菌、抗病毒和抗微生物等的能力外, 还可参与合成金属有机配合物, 在电致发光、非线性光学和有机光伏材料等方面具有潜在应用价值^[1]. 此外, 席夫碱本身是一种具有高消光系数的优异荧光染料, 若对其进行结构化修饰, 引入具有电子受体-电子供体特性的分子片段, 可用作检测离子的光化学传感器和化学剂量计^[2]; 若引入具有非共面结构的分子片段, 可有效阻碍分子间紧密的 $\pi-\pi$ 堆积作用, 使其具备聚集诱导发光 (AIE) 特性, 在细胞成像、痕迹检测和有机发光二极管等领域具备一定的应用价值^[3]. 三苯胺基团具有类似螺旋桨结构的非共面构象, 在分子结构中引入三苯胺基团, 不仅可以改善分子的光学性能, 而且能增加分子间空间位阻^[4]. 在课题组前期研究中, 以 4, 4'-二溴联苯-2, 2'-二胺为基体, 经 Suzuki 偶联反应引入三苯胺基团合成了具有对称结构的三苯胺基联苯结构的席夫碱化合物, 其不仅具有 AIE 特性和独特的激发态分子内质子转移特性, 而且可使刀片、锡纸和不锈钢等材质表面的潜指纹 (LFPs) 成像, 并鉴别出指纹的所有特征细节^[5]. 以三苯胺基团为第一电子供体, 咔唑和吩噻嗪分别为第二和第三电子供体合成的两种席夫碱化合物 TPA-Cz 和 TPA-PXZ, 制备的显影剂可清晰地鉴别出玻璃表面的 LFPs 特征细节^[6].

基于以上研究, 课题组拟引入具有缺电子特性的 1, 2, 3-三唑基团^[7], 将 1, 2, 3-三唑部分和三苯胺基团引入席夫碱结构中, 构筑电子供体-受体构型的席夫碱化合物 TPA-S. 这样的分子结构不仅有利于分子内电荷跃迁, 而且螺旋桨型构象的三苯胺基团也有利于 AIE 特性的产生. 基于 AIE 特性的 TPA-S 有机分子, 可使锡箔和铝片表面的 LFPs 成像.

* [收稿日期] 2025-04-09

[作者简介] 陈发芬, 女, 云南丽江人, 昆明学院在读本科生, 研究方向为光电功能材料.

** [通信作者] 杨艳华, 男, 云南昆明人, 昆明学院副教授, 博士, 研究方向为光电功能材料, E-mail: yh_yangkmu@126.com.

[基金项目] 云南省“兴滇英才支持计划”青年人才专项项目 (ZX20230278); 昆明学院化学化工学院 2024 年大学生创新训练项目 (20240115); 昆明学院青年教师“培优”工程精英培养阶段研究成果 (PY20250002).

1 实验部分

1.1 实验仪器

使用 BrukerAvance II-400 型核磁共振仪和天光新光学 RY-1G 型熔点仪测试化合物的核磁共振图谱和熔点; 岛津 UV-2450 型紫外-可见分光光度计和安捷伦 CaryEclipse 型荧光分光光度计分别测试化合物的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱, 化合物的测试浓度为 1×10^{-5} mol/L. 安捷伦 6200 系列 TOF/6500 Q-TOF LC/MS 系统质谱仪收集高分辨率质谱 (HRMS) 数据.

1.2 化合物 3-(((4-(1H-1, 2, 3-三唑-1-基)苯基)亚氨基)甲基)-4'-(二苯基氨基)-[1, 1'-联苯]-4-醇 (TPA-S) 的合成

化合物 TPA-S 的实验合成如图 1 所示, 其中, 1-(4-硝基苯基)-1H-1, 2, 3-三唑 (3-1)、4-(1H-1, 2, 3-三唑-1-基)苯胺 (3-2) 和 4'-(二苯胺基)-4-羟基-[1, 1'-联苯]-3-甲醛 (TPA-CHO) 根据文献^[6,8]合成, 合成过程不再赘述.

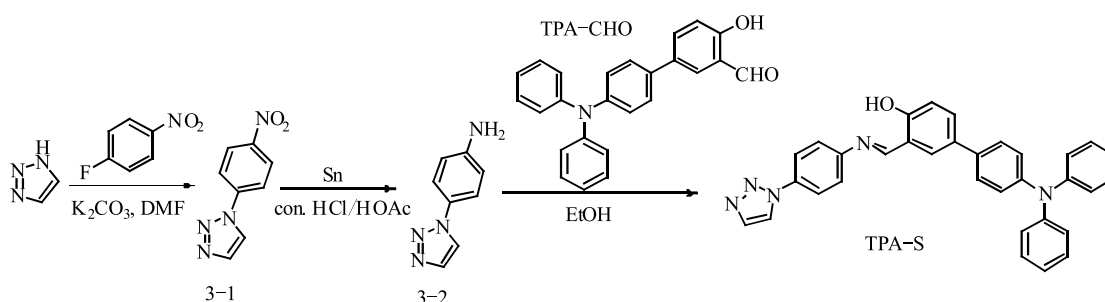


图 1 化合物 TPA-S 的合成路线

氮气保护下, 100 mL 三口烧瓶中依次加入化合物 TPA-CHO (0.94 g, 2.58 mmol)、化合物 3-2 (0.43 g, 2.66 mmol) 和乙醇 (40 mL), 80 °C 搅拌 24 h. 反应结束后冷却至室温, 冷藏析出大量固体, 抽滤, 乙醇冲洗滤饼. 柱层析提纯 (乙酸乙酯/石油醚, 1/10, V/V), 得 0.83 g 黄色化合物 TPA-S ($C_{33}H_{25}N_5O$), 产率: 64%, 熔点: 278 °C. 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 12.87 (s, 1H, -OH), 9.35 (s, 1H, -CH=N-), 9.10 (s, 1H, triazole-H), 8.27 (s, 1H, triazole-H), 7.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 3H, ArH), 7.75 (dd, $J = 8.4$ Hz, 2.0 Hz, 1H, ArH), 7.65 (q, $J = 8.8$ Hz, 4H, ArH), 7.35 (t, $J = 8.4$ Hz, 4H, ArH), 7.08 (t, $J = 7.6$ Hz, 9H, ArH). ^{13}C NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 164.35, 159.92, 152.95, 147.90, 147.59, 146.76, 142.79, 135.77, 133.91, 131.82, 131.34, 130.47, 130.06, 127.54, 124.42, 124.24, 123.57, 123.22, 120.86, 120.03, 117.73. HRMS (m/z): $[M]^+ 507.2054$ (计算值), 507.2051 (实验值).

2 结果与讨论

2.1 溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱

从图 2 可知, 化合物 TPA-S 在 5 种极性不同的有机溶剂中有一个明显的吸收峰, 位于约 332 nm 左右, 可归属于三苯胺基团与 1, 2, 3-三唑基团间的分子内电荷转移跃迁. 此外, 在 380 nm 处的正己烷溶剂中存在一个肩峰, 这可能由两方面的原因造成: 一是化合物 TPA-S 在非极性溶剂中存在分子精细振动, 随着溶剂从非极性的正己烷改变至大极性的其他 4 种溶剂, 溶剂极性增加, 溶剂与溶质 TPA-S 分子间的偶极-偶极作用掩盖了精细振动. 二是化合物 TPA-S 分子中的羟基易与极性溶剂形成分子间氢键, 分子内的精细振动模式被抑制. 如图 3 所示 (激发波长 365 nm), 随有机溶剂极性的增加, 荧光发射光谱从 602 nm 红移至 627 nm, 表明上述过程改善了分子内电荷转移跃迁过程, 导致发射波长红移^[9,10]. 此外, 随着有机溶剂极性的增加, 发射带逐渐变宽, 也表明了化合物 TPA-S 的激发态具有分子内电荷转移特性^[11].

为了更好地理解溶剂极性对化合物 TPA-S 光谱的影响, 以 5 种溶剂的取向极性参数 (Δf) 为横坐标, Stokes 位移 ($\Delta \nu_{st}$) 为纵坐标, 绘制 Lippert-Mataga 曲线, 相关测试数据列于表 1 中. 从图 4 可知, 拟合曲

线的线性相关度 (R^2) 为 0.916 26, 表明有机溶剂和化合物 TPA-S 分子间的偶极-偶极相互作用对荧光位移与溶剂依赖的相关性较大^[12]. 此外, 线性拟合曲线正的斜率值 ($1\,956.44\text{ cm}^{-1}$) 表明化合物 TPA-S 基态与激发态间的偶极矩值存在一定的差异, 大的斜率值也证实了分子内电荷跃迁的存在^[13]. 从计算数据可知, 化合物 TPA-S 在溶剂中有较大的 $\Delta\nu_{\text{st}}$ 值, 表明分子内各基团的空间位阻扰乱了分子间的 $\pi-\pi$ 堆积, 使化合物具有聚集诱导发光的潜能^[14].

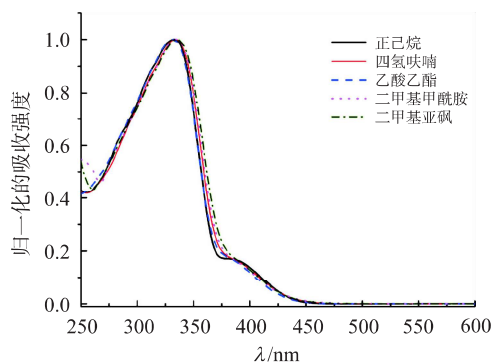


图2 化合物 TPA-S 在 5 种有机试剂中的紫外-可见吸收光谱

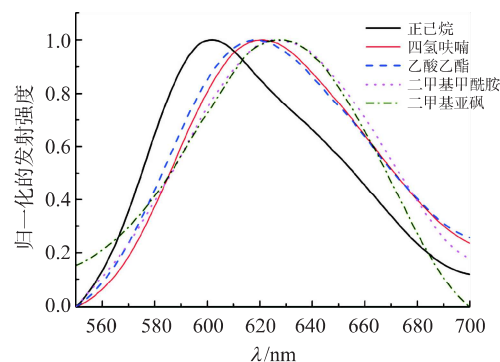


图3 化合物 TPA-S 在 5 种有机试剂中的荧光发射光谱

表1 化合物 TPA-S 在 5 种有机溶剂中的光物理数据

溶剂	吸收波长/nm	发射波长/nm	$\nu_{\text{st}}/(10^3 \cdot \text{cm}^{-1})$	$\Delta f(n, \varepsilon)$
正己烷	333	602	13.418 7	-0.006(1.384, 1.87)
四氢呋喃	334	621	13.837 1	0.190 6(1.465, 7.58)
乙酸乙酯	332	618	13.939 3	0.2(1.372, 6.03)
二甲基甲酰胺	334	626	13.965 7	0.275 6(1.428 17, 37.6)
二甲基亚砜	335	627	13.901 8	0.254 5(1.4783, 29.8)

注: $\Delta\nu_{\text{st}}$ 为 Stokes 位移, 其数值为吸收峰波数与发射峰波数的差值; n 为光学折射率, ε 为介电常数, 根据下列公式计算得出 Δf (有机溶剂的取向极性参数):

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{n^2 - 1}{2n + 1}.$$

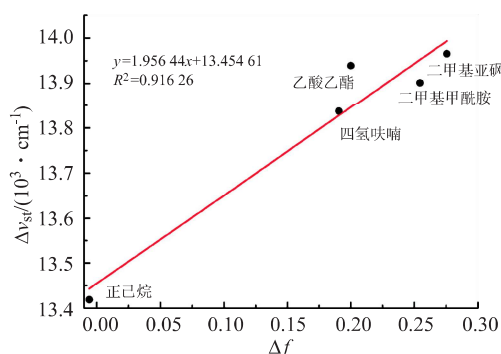


图4 化合物 TPA-S 的 Lippert-Mataga 曲线

为了更好地证实化合物 TPA-S 的聚集诱导发光特性, 以良溶剂二甲基亚砜和不良溶剂水的混合物为溶剂测试其荧光发射光谱. 从图 5 中可知 (激发波长 365 nm), 当水含量 (体积分数) 从 0 增加至 10% 时, 发射光谱强度降低, 淡红色的荧光变弱. 这主要由于随着水含量增加, 混合溶剂极性增大引起的分子内电荷转移效应^[15], 以及不良溶剂水的含量增加而引起分子内围绕单键自由旋转的激发态能量消散导致的^[16]. 当含水量从 10% 增加至 80% 时, 发射强度无明显变化. 但当水含量增加至 90% 时, 发射强度明显增强, 峰形宽化, 发光颜色变红. 当水含量为 100% 时, 发射强度达到最大, 红色荧光变深. 上述现象

表明,不良溶剂水的持续增加,导致分散在混合溶剂中的 TPA-S 分子逐渐聚集在一起,分子内的单键自由旋转受限,非辐射跃迁减弱,辐射跃迁路径增加,因而观测到荧光强度增大^[17]. 以上结果表明,化合物 TPA-S 具有聚集诱导发光特性.

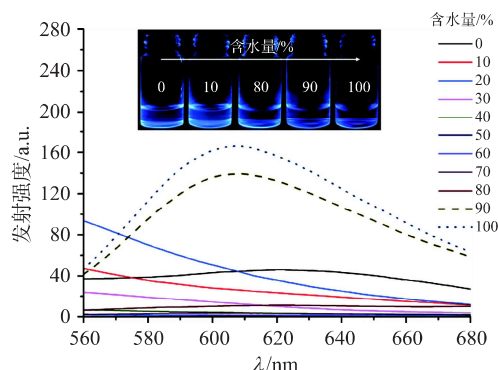


图5 化合物 TPA-S 在水含量不同的水/二甲基亚砜混合溶剂中的荧光发射和荧光发光

2.2 量子化学计算结果

为了更好地解释观测到的光学性质,运用高斯 16 软件程序^[18],采用 Kohn-Sham 密度泛函理论,在 B3LYP/6-31G (d, p) 水平上对化合物 TPA-S 的基态几何结构进行了优化,结果如图 6 所示. 在 CAM-BLYP/6-31G (d, p) 上进行含时密度泛函理论计算^[19],得到化合物 TPA-S 的前线轨道,结果如图 7 所示. 从图 6 可知,1, 2, 3-三唑与桥连苯基间的二面角为 31.31° ,酰亚胺两端苯基间的二面角为 177.01° ,席夫碱部分苯基与三苯胺基团苯基间的二面角为 35.19° ,三苯胺基团内各苯基间的二面角分别为 42.95° 、 42.88° 和 39.09° . 这些非共面的二面角表明,分子具有扭曲的构象,可阻碍分子间紧密的 $\pi-\pi$ 堆积作用,有利于聚集诱导发光的产生,这与图 5 测试结果一致. 从图 7 可知,最高电子占据分子轨道 (HOMO) 集中分布于作为电子供体的三苯胺部分,少量分布于席夫碱部分,而最低未占据分子轨道 (LUMO) 分布于作为电子受体的 1, 2, 3-三唑基团,及其桥连苯基和席夫碱部分. 分离的 HOMO 与 LUMO 能级有利于分子内电荷跃迁的出现,在席夫碱部分存在 HOMO 与 LUMO 能级的部分重叠,削弱了分子内电荷跃迁,这与图 2 和图 3 测试结果一致.

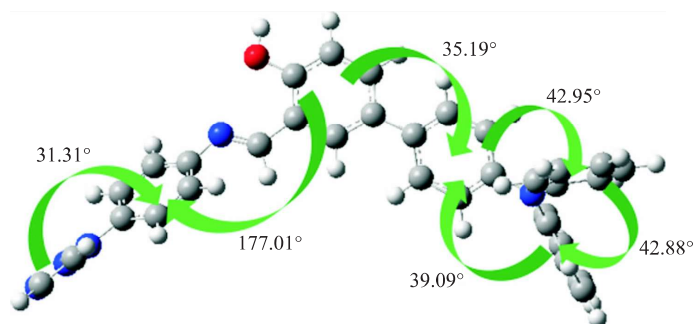


图6 化合物 TPA-S 的最优构象

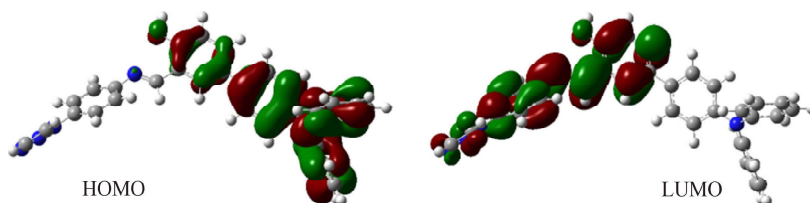


图7 化合物 TPA-S 的前线分子轨道

2.3 LFPs 成像研究

基于化合物 TPA-S 在水/二甲基亚砜混合溶剂中的聚集诱导发光特性,将其制备成显影剂(水含量为

95%), 喷洒于表面有右手中指潜指纹的锡箔和铝片上, 冲洗显影剂并吹干锡箔和铝片的潜指纹区域, 用华为 Mate30 手机拍照, 结果如图 8 所示. 在紫外灯下, 显影剂与 LFPs 通过疏水-疏水相互作用, 使 LFPs 中的脊部分在锡箔表面发射绿色荧光, 在铝板表面发射蓝色荧光, 在锡箔和铝板表面 LFPs 荧光颜色的不同主要源于材质的反射率不同. 除了 LFPs 的轮廓外, 在相同区域内, 还可更加清晰地识别出 LFPs 的一级(回环和三角洲)、二级(分叉、末端、钩和岛等)和三级(汗孔)等全部指纹特征细节. 其中, 一级和二级指纹特征细节分别属于主特征和宏观特征, 不能用于判别个人信息, 而三级特征细节属于微观特征, 在特定区域内汗孔的分布和数量可作为明确的证据, 用于个人身份信息鉴定. 因此, 可识别三级指纹特征的化合物 TPA-S, 在 LFPs 成像和个人信息鉴定领域具有潜在应用价值. 此外, 与已报告的显影剂相比, 化合物 TPA-S 基于水/二甲基亚砜的显影剂中有机溶剂的含量较少(含二甲基亚砜量为 5%), 有利于指纹纹路的完整性显现. 这主要是由于有机溶剂含量高的显影剂会溶解 LFPs 残余成分中的有机物, 导致 LFPs 消失.

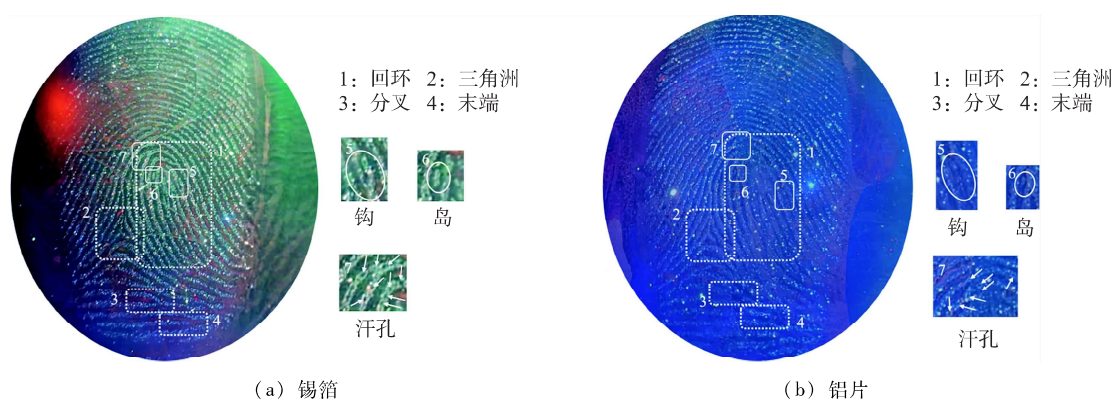


图 8 365 nm 手提紫外灯下化合物 TPA-S 为显影剂的锡箔和铝片表面的潜指纹成像及部分放大图

3 结 论

本文合成了一种含有 1, 2, 3-三唑部分的三苯胺基席夫碱化合物, 并通过核磁和高分辨质谱进行表征. 在 5 种极性不同的有机溶剂中的光学测试结果表明, 该化合物具有分子内电荷跃迁特性. 在水/二甲基亚砜混合溶剂中的测试结果表明, 该化合物具有 AIE 特性. 量子化学计算结果表明, 分离的前线轨道能级分布和扭曲的非共面分子构象, 是产生分子内电荷跃迁和 AIE 特性的原因. 制备的显影剂可使锡箔和铝片表面的 LFPs 成像, 并能在相同区域清晰地识别出指纹的部分特征细节. 此外, 化合物 TPA-S 的显影剂中有机溶剂含量较少, 更加有利于保持 LFPs 纹路的完整性.

[参考文献]

- [1] UPENDRANATH K, VENKATESH T, LOHITH T N, et al. Synthesis, characterizations of new Schiff base heterocyclic derivatives and their optoelectronic, computational studies with level II & III features of LFPs [J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1264: 133231.
- [2] HORAK E, KASSAL P, HRANJEC M, et al. Benzimidazole functionalised Schiff bases: Novel pH sensitive fluorescence turn-on chromoionophores for ion-selective optodes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 258: 415-423.
- [3] BHARDWAJ V, ASHOK KUMAR S K, SAHOO S K. Fluorescent sensing (Cu^{2+} and pH) and visualization of latent fingerprints using an AIE-active naphthaldehyde-pyridoxal conjugated Schiff base [J]. Microchemical Journal, 2022, 178: 107404.
- [4] 陈艳琴, 张帮翠, 田佳壮, 等. 含三苯胺基团的力致荧光变色化合物的研究进展 [J]. 云南化工, 2024, 51 (3): 9-12.
- [5] 蒋庆一, 陈春琳, 李杉, 等. 联苯基席夫碱聚集诱导发光特性及潜指纹成像 [J]. 发光学报, 2025, 46 (8): 1496-1506.
- [6] DU Y, TIAN J, JIANG X, et al. Two aggregation-induced emission actives triphenylamine-based salicylaldehyde compounds for latent fingerprints detection [J]. ChemistrySelect, 2024, 9 (30): 202402064.
- [7] DONG H, ZUO Y, XIAO M, et al. Limbic inducted and delocalized effects of diazole in carbon nitride skeleton for propelling

- photocatalytic hydrogen evolution [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13 (47): 56273-56284.
- [8] CHEN C, TIAN J, LI S, et al. Three multifunctional difluoroboron fluorescent dyes with five member N-heterocyclic ring for mechanofluorochromic behaviors, the ink-free writing and latent fingerprints imaging [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2025, 460: 116125.
- [9] 朱鹏, 陈艳琴, 钱涵, 等. 酮肟化合物与酰胺衍生物的合成及光谱学性能研究 [J]. 昆明学院学报, 2023, 45 (3): 58-62, 112.
- [10] 周昊, 梁芮, 杨舒帆, 等. 一种蒽醌基氟硼化合物光学和黏度性能研究 [J]. 昆明学院学报, 2024, 46 (3): 76-81.
- [11] 张帮翠, 何秀娟, 徐茂财, 等. 一种含有吩噻嗪基团的二氟硼化合物荧光性能研究 [J]. 云南民族大学学报 (自然科学版), 2023, 32 (3): 312-317.
- [12] 李浩宇, 田佳壮, 高树林, 等. 一种吡啶基氟硼化合物的荧光性能研究 [J]. 昆明学院学报, 2024, 46 (3): 88-93.
- [13] 杜玉松, 陈春琳, 董官茺, 等. 一种三苯胺基氟硼化合物光学性能及潜指纹成像研究 [J]. 昆明学院学报, 2024, 46 (6): 56-61, 86.
- [14] 张帮翠, 陈艳琴, 窦思虎, 等. 一种含有呋唑基团的荧光化合物光学性能研究 [J]. 昆明学院学报, 2022, 44 (6): 54-59.
- [15] 徐山祖, 王甫鹏, 李先, 等. 具有不同芳基取代的 6 种水杨醛亚胺基二氟化硼配合物力致荧光变色性能研究 [J]. 石河子大学学报 (自然科学版), 2024, 42 (2): 140-149.
- [16] 杨忠, 杨舒帆, 田佳壮, 等. 两种具有三苯基吡啶结构的二氟硼化合物光学性能及潜指纹成像研究 [J]. 影像科学与光化学, 2024, 42 (4): 287-298.
- [17] 杨艳华, 李学良, 田佳壮, 等. 含有 3, 5-二甲基苯基的吡啶基二氟硼化合物力致荧光变色性能研究 [J]. 北京化工大学学报 (自然科学版), 2023, 50 (5): 48-58.
- [18] FRISH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16 Rev. A. 03 [M]. Wallingford: Gaussian, 2016.
- [19] YANAI T, TEW D P, HANDY N C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 393 (1/2/3): 51-57.

Optical Properties and Latent Fingerprint Imaging of the Triphenylamine-based Schiff Base Containing a Triazole Moiety

CHEN Fafen, CHEN Chunlin, PENG Zhi, GAO Shulin, YANG Yanhua

(Yunnan Key Laboratory of Metal-Organic Molecular Materials and Devices, School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: Schiff base compounds not only have pharmacological activity, but also are a class of high-performance fluorescent dyes. To further explore the application, a Schiff base compound containing triphenylamine groups and 1, 2, 3-triazole moiety was synthesized from 1, 2, 3-triazole through nucleophilic substitution reaction, reduction reaction, and condensation reaction. The measurement results in different polar organic solvents and water/dimethyl sulfoxide mixtures showed that it has intramolecular charge transition characteristics and aggregation-induced emission active. The above results can be explained by quantum chemical calculations. In addition, it can serve as a developer to image latent fingerprint on tinfoil and aluminum sheet, as well as clearly identify partial first, second, and third fingerprint feature details of latent fingerprint in the same area of the two materials.

Key words: triphenylamine group; 1, 2, 3-triazole moiety; Schiff base compound; aggregation induced-emission; latent fingerprint imaging

(责任编辑: 陈伟超)