

AIE材料合成、表征及其在防伪印刷中的应用

何亚珂[†], 张思怡[†], 黎雅珊[†], 何本钊^{*}

北京师范大学珠海校区先进材料研究中心, 广东 珠海 519085

摘要: 荧光防伪印刷技术即是特殊的荧光印刷油墨融合到标识上, 并借助额外的激发光才能找到加密信息, 从而起到防伪作用。荧光防伪多在膜或固态下使用, 因此需要荧光油墨在这些状态下具有强的发光性质。聚集诱导发光 (Aggregation-Induced Emission, AIE) 分子是一类在单分子状态下发光较弱甚至不发光而在聚集状态下表现出强烈发光的分子。而水杨醛席夫碱分子作为一类合成简单、荧光强度高的典型AIE分子, 具备刺激响应荧光机制, 其在酸碱环境下表现出不同的荧光特性使得这一类分子在防伪印刷领域有突出的表现。本论文通过水杨醛与胺的亲核加成反应一步制备水杨醛席夫碱AIE分子, 并进一步展示其在防伪印刷中的应用; 通过对该分子在不同环境下的表征, 阐明其AIE特性和刺激响应荧光机制在防伪印刷应用中的作用。本实验原料易得、安全、成本低廉, 所需仪器常规, 符合实验教学要求, 通过本实验训练, 学生不仅掌握了席夫碱类化合物的制备方法, 同时也学习了水杨醛席夫碱分子的刺激响应荧光在防伪印刷中的应用。结合课堂教学和拓展阅读, 使学生进一步了解防伪印刷产品的特性以及设计思路。

关键词: 聚集诱导发光; 防伪印刷; 席夫碱; 荧光分子; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis and Characterization of AIE Materials and Their Application for Anti-Counterfeit Printing

Yake He [†], Siyi Zhang [†], Yashan Li [†], Benzhaoh He ^{*}

Center for Advanced Materials Research, Beijing Normal University, Zhuhai 519085, Guangdong Province, China.

Abstract: Fluorescent anti-counterfeit printing technology is applied in the special fluorescent printing ink used for logos, which in conjunction with additional light excitation to expose the encrypted information play an anti-counterfeiting role. Fluorescent anti-counterfeiting is mostly used in film or solid state; therefore, it is necessary for fluorescent ink to have strong luminescent properties in both states. Aggregation-induced emission (AIE) molecules are a class of molecules that emit weak or even no light in a single molecule state and exhibit strong luminescence in an aggregated state. As a typical AIE molecule with simple synthesis and high fluorescence intensity, the salicylaldehyde Schiff base molecule has a stimulus-responsive fluorescence mechanism. Its different fluorescence characteristics in acid-base environments make this kind of molecule outstanding in the field of anti-counterfeit printing. In this study, the salicylaldehyde Schiff base AIE molecule was prepared by a one-step nucleophilic addition reaction of salicylaldehyde and amine, and its application in anti-counterfeit printing was further demonstrated. Through the characterization of the molecule in different environments, the role of its AIE characteristics and stimulus response fluorescence mechanism in anti-counterfeit printing applications was elucidated. The experimental raw materials are easy to obtain, safe, low cost, and the required instruments are routine, which meets the requirements of laboratory

收稿: 2022-11-24; 录用: 2023-01-04; 网络发表: 2023-03-17

[†]共同第一作者, 对本文工作同等贡献

^{*}通讯作者, Email: hebenzhao@bnu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22101028)

teaching. Through this experimental training, students not only master the preparation method of Schiff base compounds, but also learn the application of stimulus response fluorescence of salicylaldehyde Schiff base molecules in anti-counterfeit printing. The combination of classroom teaching and extended reading, enables students to further understand the characteristics of anti-counterfeit printing products and design concepts.

Key Words: Aggregation-induced emission; Anti-counterfeiting printing; Schiff base; Fluorescent molecule; Comprehensive experiment

1 引言

防伪印刷是一种综合性的防伪技术,是指用印刷手段来防止未经许可而进行仿制、复制或伪造。防伪印刷技术主要包括雕刻制版、凹版印刷、彩虹印刷、荧光防伪技术等^[1]。荧光防伪是紫外线照射下,荧光物质显现出不同颜色图案现象。如今的荧光防伪包括有色荧光油墨、无色荧光油墨、光变油墨、防复印油墨等。荧光材料在防伪领域展现巨大的作用。因此,我们希望通过在实验课堂上引入荧光材料的合成与应用实验,使学生对防伪印刷现象有直观和清晰的了解。

聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)材料是一种由中国科学家原创的新型材料,AIE材料由于其在聚集状态下具有良好的发光性能,被广泛应用于荧光探针、化学传感、有机光电材料、生物成像等领域^[2]。AIE材料的出现,克服了传统聚集淬灭发光(Aggregation-Caused Quenching, ACQ)材料在聚集状态下荧光很弱的缺点。经过20多年的发展,已形成了以中国科学家引领,全球科学家竞相跟进的研究局面。为了全面提升大学生的创新能力和实践能力,2007年教育部推行实施大学生创新性实验计划。目前也有一些科学家将AIE前沿科学成果引入大学有机化学综合实验课中^[3-9]。然而,在AIE防伪印刷应用方面还未融入到本科生教学中。为此,我们选取了一类典型的AIE分子——5-氨基间苯二甲酸二甲酯水杨醛席夫碱(DSSB)来研究荧光防伪技术,符合拓展大学生的研究视野,提高学生创新意识及培养创新思维。

本论文将介绍一种水杨醛席夫碱AIE分子DSSB的合成方法。该方法原料廉价易得,原子利用率高,副产物仅有水分子,溶剂无毒,符合“绿色化学”理念。同时,实验所需仪器简单,合成时间短,非常适合本科实验教学。通过对比实验所合成的DSSB分子与传统ACQ荧光分子在聚集和分散状态下的不同荧光性能,可以使学生非常直观地了解AIE和ACQ类荧光分子的不同发光特性。同时,通过对DSSB分子在防伪印刷中的应用探索,加深学生对AIE材料应用的了解,激发学生的探索热情。因此,我们希望通过在实验课堂上引入AIE分子的合成实验,使学生对AIE现象有直观和清晰的了解。同时,通过课堂讲解,使学生深入理解和掌握AIE材料的工作机理及其应用领域。

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 荧光产生原理与荧光防伪的应用^[10]

激发:物质被光照射吸收能量,分子从基态(S_0)跃迁到激发态(S_1 , S_2)。处于激发电子状态的分子可通过非辐射跃迁(振动,发热等)和辐射跃迁(荧光或磷光等)两种方式返回到较低能量的 S_0 (如图1)。当电子从 S_1 跃迁到 S_0 为荧光发射,当电子从 T_1 跃迁到 S_0 为磷光发射。

荧光防伪简单讲就是紫外线照射在荧光物质上出现颜色变化的荧光现象。最经典的,如有色荧光油墨印刷的图案在普通光线下看是一种颜色,但在紫外光照射下会看到它发出明亮的荧光,甚至呈现出另一种颜色;用无色荧光油墨的印刷图案在普通光下是看不见的,而在紫外光下可看见发出明亮的荧光。通过对荧光材料的进一步研究,应用具有不同荧光特性的荧光材料,就能制作具有不同的防伪功能的材料。

2.1.2 聚集淬灭发光(ACQ)与聚集诱导发光(AIE)

近年来,有机发光材料已经广泛应用于生物检测、传感和光电器件等各个领域。然而,传统的

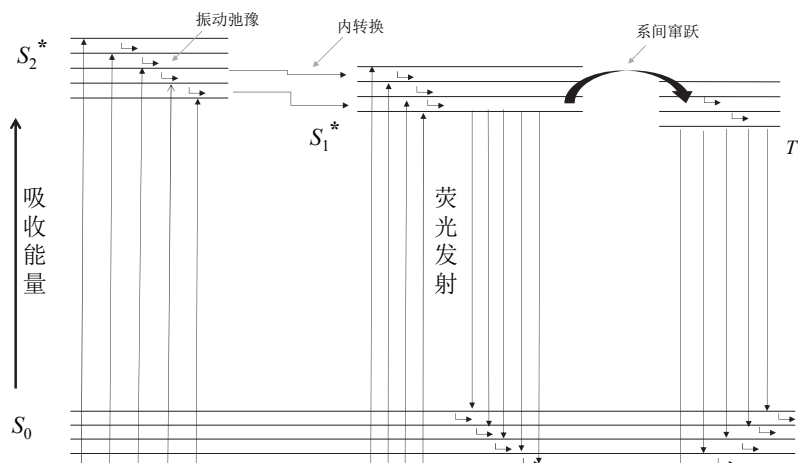
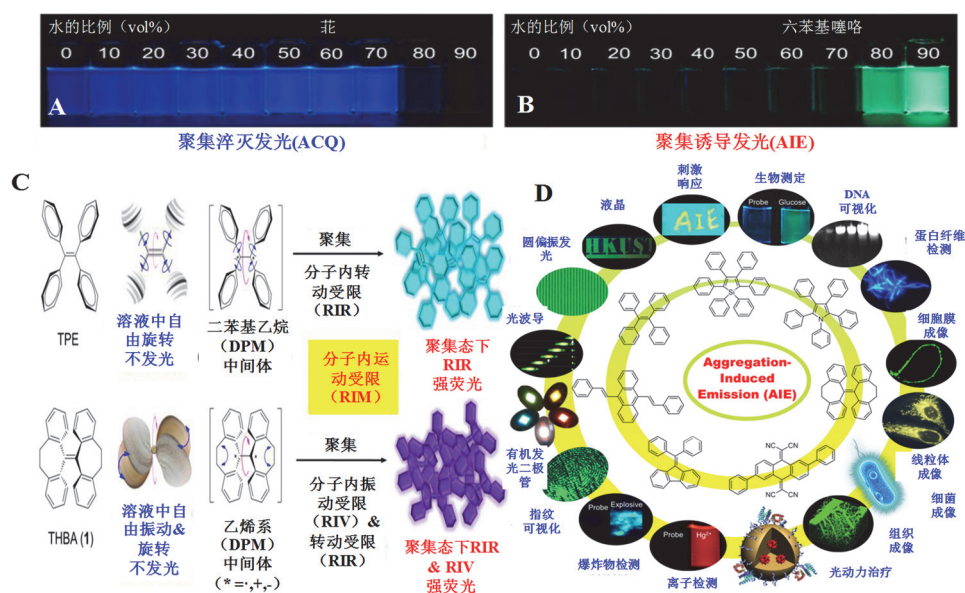


图1 雅布隆斯基能级图

发光材料分子间容易生强的 π - π 堆积, 导致它们在高浓度或固态下发生荧光淬灭, 这种现象叫做聚集淬灭发光(ACQ)效应。一般来说, 在具有大平面刚性骨架的传统有机发光材料中普遍存在ACQ效应。该问题已经困扰了科学家60多年。为了克服发光分子ACQ难题, 科学家们采取了一系列物理与化学策略来抑制发光分子的聚集, 但是这些方法都违背了分子在浓缩时自发聚集的属性, 因此始终难有突破。

2001年唐本忠院士发现了一种与ACQ完全相反的现象, 那就是分子在溶液中不发光或者发光微弱, 而聚集后发光显著增强的现象, 并首次提出了聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)这一科学概念^[11,12]。高效固态发光的AIE材料有望从根本上解决有机发光材料面临的ACQ难题, 具有重大的实际应用价值。这种具有奇特AIE性能的有机材料, 已经被广泛应用在化学生物传感器、生物成像、新型固态发光材料等领域(图2)。从分子内旋转受限到分子内运动受限, 从聚集诱导发光到

图2 ACQ与AIE发光性能对比(A, B)、AIE发光机理(C)以及AIE材料应用(D)^[2]

图片使用获得了相关允许, Copyright 2015 American Chemical Society

聚集体科学, AIE领域已经取得了许多原创性的成果。而唐本忠院士及其团队也因为这一创造性的发现获得了2017年国家自然科学一等奖的殊荣。AIE材料因其特点为防伪领域开辟了新的发展空间, 克服了聚集淬灭发光效应的缺点, 通过对不同浓度的控制、酸碱环境的调控等的研究, 可以研发更丰富、更高级的防伪技术。

2.1.3 苯酚官能化席夫碱AIE分子的制备

5-氨基间苯二甲酸二甲酯水杨醛席夫碱(DSSB)是一类典型的AIE分子, 可以通过5-氨基间苯二甲酸二甲酯与水杨醛在乙醇溶剂中进行亲核加成反应获得^[13]。该反应机理如图3所示。首先, 5-氨基间苯二甲酸二甲酯作为亲核试剂, 以其带有孤对电子的氮原子进攻水杨醛中羰基的活性碳原子。完成亲核加成后, 脱去一分子水, 形成相应的席夫碱化合物。该反应条件温和, 原子利用率高(95%), 副产物只有水。同时, 实验中用到的溶剂为低毒溶剂乙醇, 并只需要少量的醋酸作为催化剂, 非常符合“绿色化学”的理念。

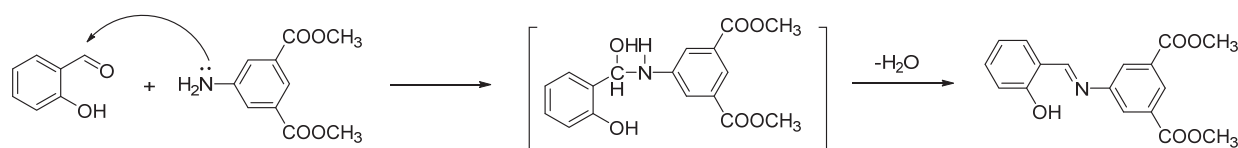


图3 DSSB分子的合成机理

2.1.4 防伪印刷原理

非晶DSSB荧光淬灭的主要原因是分子堆积的松散, 以分子运动耗散能量。因此, 通过外部刺激使DSSB紧密堆积可以恢复其荧光。如图4所示, DSSB分子的苯酚基容易与碱反应, 发生去质子化作用。将DSSB分子沉积在滤纸上(防止形成晶体), 再将其浸入氢氧化钠($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)水溶液中并干燥。此时, 一方面DSSB分子间空间被钠离子占据, 分子的排列由松散堆积变为紧密堆积, 进一步限制了分子内的旋转, 从而阻断了非辐射途径; 另一方面, 分子内氢键的破坏会削弱共轭作用, 导致发射波长蓝移, 由于分子间的静电排斥力, 电离分子不太可能形成强烈重叠的 π 表面, 从而降低了激基缔合物形成的可能性。因此此时碱化样品的发射强度比起始样品显著增强。而经乙酸蒸汽吸入6 min后, DSSB又发生了质子化, 粉末的发射强度明显降低。这就是DSSB碱和酸响应性的荧光转换机制。苯酚基通过质子-脱质子化过程使这种DSSB分子具有可切换的固体荧光。

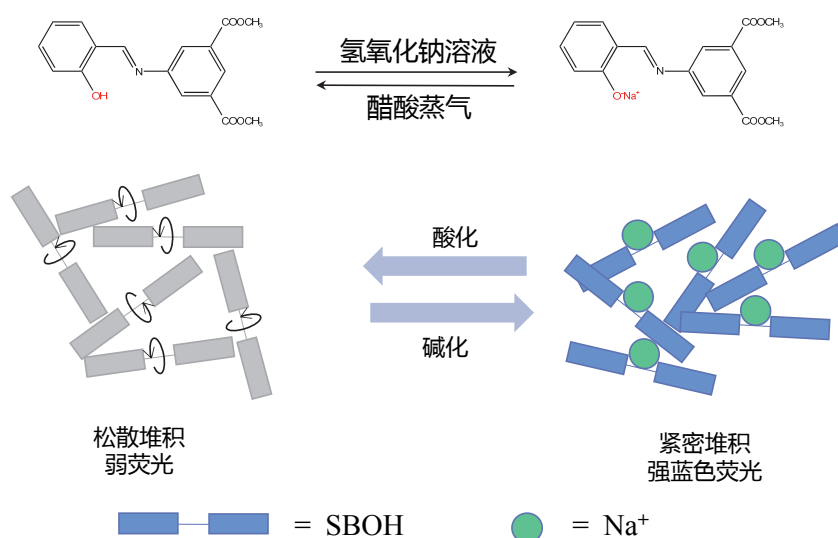


图4 DSSB分子的酸、碱响应性荧光转换机制

这种刺激响应机制能够使荧光具有“开关”功能——通过酸碱性环境的改变，既能发光，也能光灭，更能保证物品为真品，起到双层防伪的作用。又因这种样品能沉积在滤纸上，可以制作防伪“油墨”，使防伪印刷具有可行性。因此，这种刺激响应分子在作为防伪印刷的功能材料方面显示出巨大的潜力。

2.2 试剂或材料

实验所用试剂见表1。

表1 实验所用试剂

试剂及材料名称	纯度及规格	制造商
5-氨基间苯二甲酸二甲酯	AR, 98%	上海毕得医药科技有限公司
水杨醛	AR, 98%	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水乙醇	AR, 99.6%	北京伊诺凯科技有限公司
醋酸	AR, 99.5%	北京伊诺凯科技有限公司
四氢呋喃(THF)	AR, 99%	上海毕得医药科技有限公司
氢氧化钠	AR, 99%	上海安耐吉化学有限公司
苊	AR, 85%	上海安耐吉化学有限公司

2.3 仪器和表征方法

实验所用主要仪器见表2。

表2 实验所用主要仪器

仪器名称	型号	制造商
磁力搅拌器	RCT Digital	德国IKA集团
手提式紫外灯	ENF-26	美国Spectroline公司
电子天平	ME204E	瑞士梅特勒-托利多集团
循环水真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
紫外-可见分光光度计	UV2600	日本岛津集团
荧光光谱仪	FS5	英国爱丁堡公司
核磁共振波谱仪	AVANCE NEO 400M	美国布鲁克公司

在室温下采用Bruker AV 400核磁共振波谱仪，在氘代氯仿中收集DSSB分子的 ^1H 和 ^{13}C NMR谱。紫外吸收光谱在岛津UV2600紫外-可见分光光度计上测得。利用爱丁堡FS5荧光光谱仪测试DSSB和苊分子在不同聚集态下的荧光光谱。

其他实验用品：培养皿，烧杯，容量瓶，试管，玻璃棒，烧杯，二颈烧瓶，铁架台，布氏漏斗，抽滤瓶，橡皮塞，滤纸，真空烘箱，普通钢笔，量筒，胶头滴管，药匙，洗瓶，移液枪，50 mL容量瓶，20个样品瓶，荧光比色皿，搅拌子和镊子等。

2.4 实验步骤/方法

2.4.1 制备水杨醛席夫碱(DSSB)分子

通过简单的一步亲核加成反应制备DSSB分子，其反应方程式如图5所示，具体的反应步骤如下：

(1) 称量、溶解：向配备有搅拌子和冷凝管的250 mL二颈烧瓶中分别加入2.00 g 5-氨基间苯二甲酸二甲酯及0.96 mL水杨醛，并加入50 mL无水乙醇溶解。

(2) 反应、制备：向溶液中滴加两滴醋酸，控制反应温度在80 °C，转速为300–400 $\text{r}\cdot\text{s}^{-1}$ ，加热并

搅拌反应2 h后, 停止反应, 冷却到室温, 析出黄色沉淀晶体。

(3) 结晶、洗涤: 将反应溶液进行抽滤, 得到黄色沉淀晶体, 用乙醇洗涤沉淀物数次, 然后进行收集, 干燥得到粗产物DSSB晶体。

(4) 重结晶: 将粗产物DSSB晶体溶解到热乙醇中, 然后缓慢降温, 析出晶体, 最后进行抽滤、乙醇洗涤数次、干燥得到纯的DSSB晶体。

(5) 结构表征: 取10 mg精制产物溶解在四氢呋喃中, 测定产品核磁共振波谱(^1H 和 ^{13}C NMR), 解析数据, 并与标准产品比对, 确认产物结构。

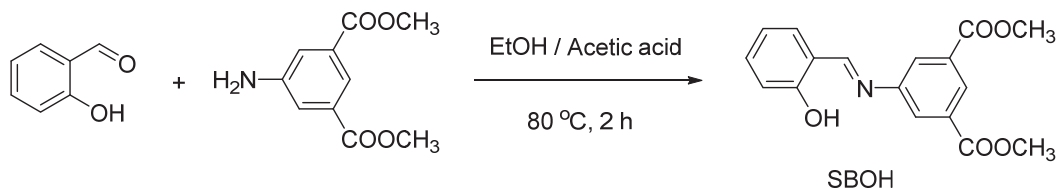


图5 DSSB制备反应式

2.4.2 探究DSSB和花萼在纯THF溶液和不同含水量THF/水混合溶液中的发光特性

(1) 称取一定量DSSB晶体, 溶解到THF溶液中, 配成浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的母液, 向10个样品瓶内分别加入0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 mL的水并贴上标签, 然后分别加入THF溶液保持溶液总体积为1.8 mL, 最后分别加入0.2 mL母液, 得到DSSB的不同含水量THF/水混合溶液。

(2) 用紫外-可见分光光度计测量DSSB纯THF溶液的紫外吸收光谱。

(3) 再用荧光光谱仪测量所有溶液的荧光光谱, 比较DSSB在纯溶液中(纯THF)和不同聚集态(不同含水量)中荧光发射的变化。

(4) 将所有溶液放置于紫外灯下照射, 对比它们的荧光强度, 拍照。

(5) 将DSSB换成花萼, 重复上述步骤1–4, 最后再与DSSB比较, 探究AIE材料和ACQ材料的不同。

2.4.3 DSSB在防伪印刷中的应用

(1) 称取0.0156 g DSSB的晶体, 先用少量THF溶液溶解, 再用50 mL容量瓶定容, 制成DSSB ($1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的THF溶液。

(2) 将滤纸剪成条状, 放置于培养皿中, 先用DSSB ($1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的THF溶液润湿, 然后在真空烘箱中干燥, 制作DSSB浸渍纸。

(3) 用氢氧化钠水溶液($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)作为墨水的普通钢笔在装载DSSB浸渍纸上书写; 背景保持黑暗, 其中用碱笔书写的字符在紫外光灯下荧光发射显著增强。

(4) 随后将滤纸暴露在醋酸蒸汽中5–10 min, 可以消除现有的荧光特性。

(5) 将滤纸烘干, 重复上述步骤3、4, 进行可逆书写和删除。

3 结果与讨论

3.1 化合物合成及结构表征

在DSSB分子的合成步骤中, 更低的反应温度亦可发生反应, 只是所需要的时间较长。80 °C反应的主要目的是加快反应速度。目前在80 °C下反应2 h得到的产物产率较高, 可达到80%以上, 实验时间还可以继续缩短到1 h, 产率可达70%以上。若产率过低, 可以将抽滤的滤液置于冰水浴中冷却, 以析出更多产物。通过对DSSB分子进行核磁共振波谱表征, 结果表明我们确实获得了设计的苯酚官能化席夫碱分子(图6)。

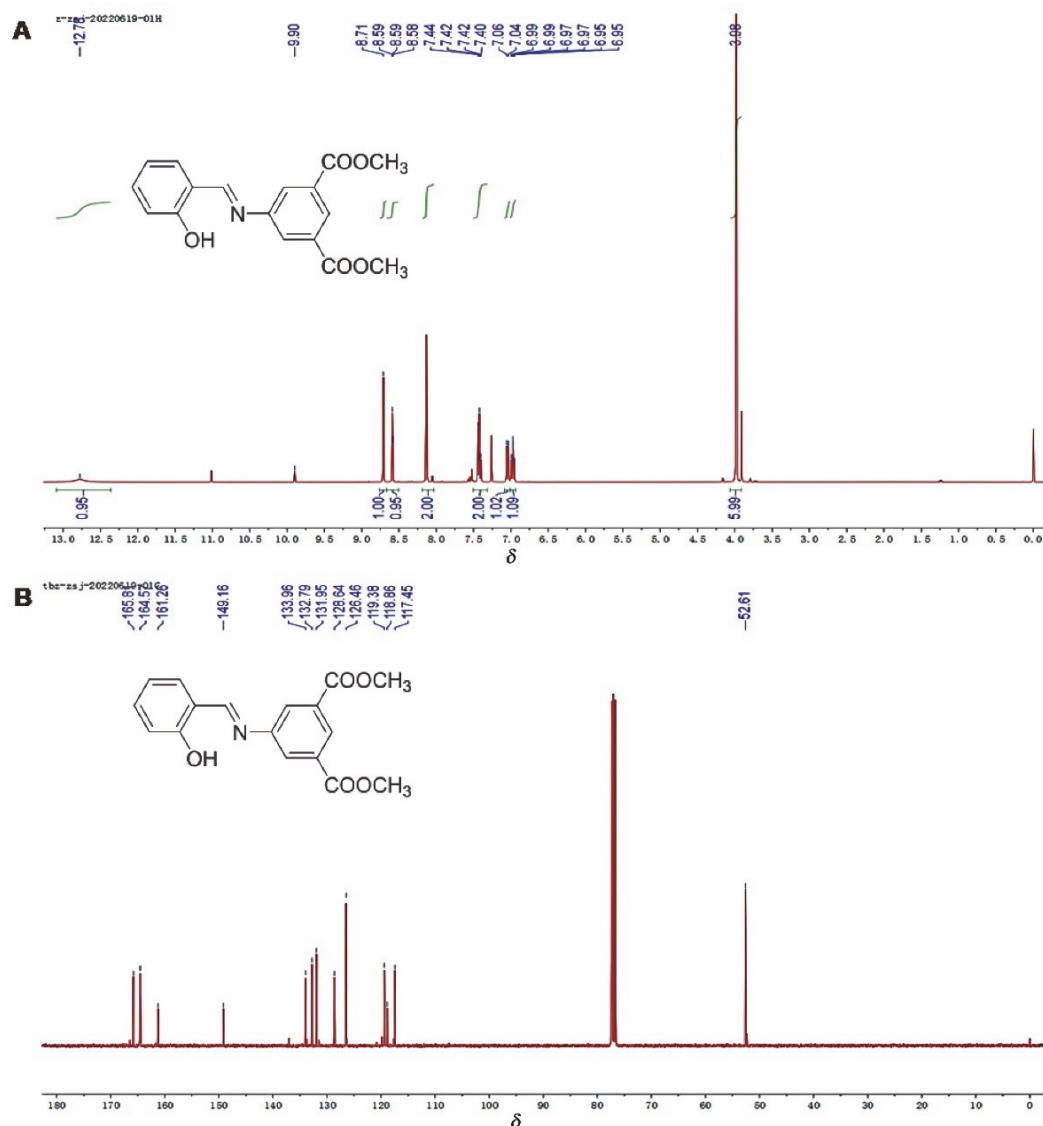


图6 DSSB在氘代氯仿中的 ^1H NMR图谱(A)和 ^{13}C NMR图谱(B)

3.2 DSSB分子聚集诱导发光性能表征与花分子聚集导致发光淬灭性能表征

DSSB的紫外吸收结果如图7A所示,从图中我们可以看出,DSSB在345 nm处具有较强吸收,属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收。当我们用该波长作为激发波长测试DSSB的发光性能时,我们发现其在THF中的发光较弱,在405 nm处达到峰值,并在530 nm处有一个更弱的发射峰。这是因为DSSB分子可以通过分子内电荷转移过程(ESIPT)形成醇式和酮式异构体。而在水含量增加时,荧光发射峰逐渐红移,当水含量达到90%时,其荧光发射峰移到440 nm处,且荧光强度大大增强,表明DSSB具有典型的AIE性能(图7B)。从图7E中我们更直观地观察到DSSB的AIE性质,在纯THF溶液中,我们几乎观察不到荧光,而在水含量逐渐增加的THF/水混合溶液中,DSSB发出的蓝色荧光逐渐明亮,这进一步证明了DSSB的AIE特性。

同理进行对花的表征分析,可以发现花与DSSB显现的特性恰好相反,体现了ACQ效应(图7C-E)。由此,通过与花分子以及不同水含量的对比,可以更加直观地体会AIE材料的特性。

3.3 DSSB分子在防伪印刷中的应用

如图8A所示,浸渍DSSB溶液的滤纸条在自然光下没有明显的变化,在紫外灯下也没有明显的

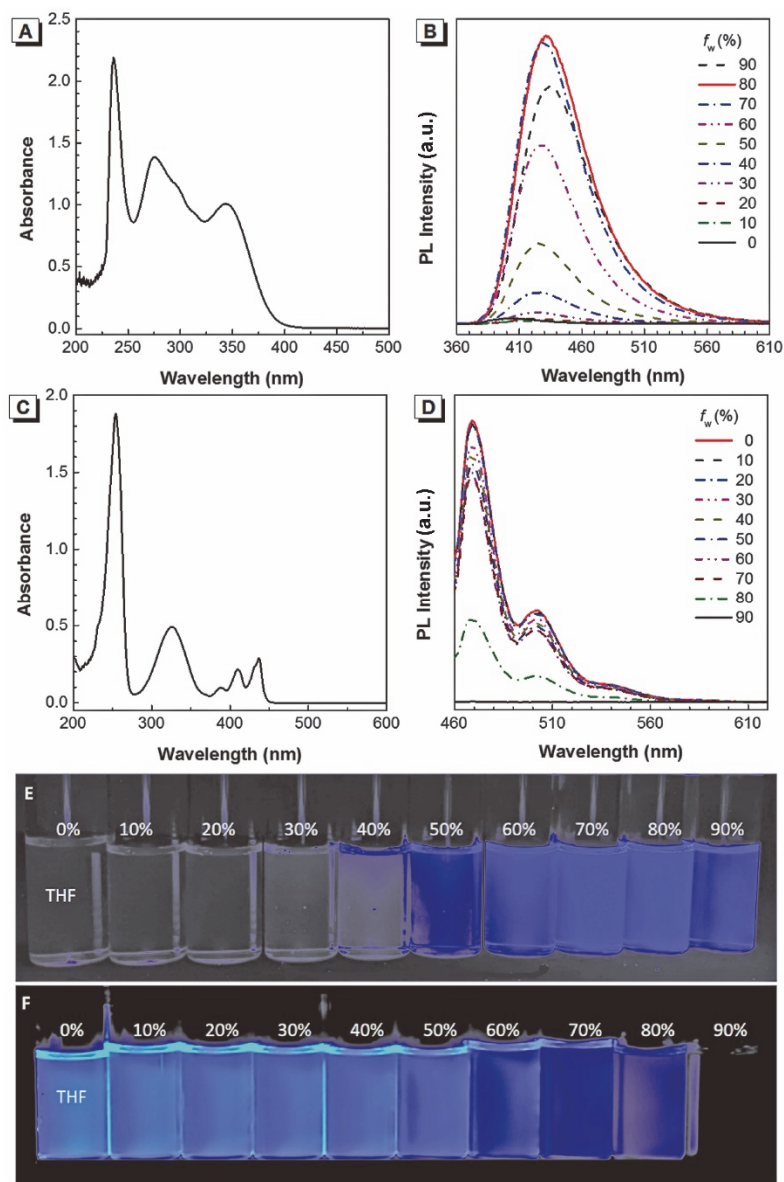


图7 (A) DSSB在THF中的吸收光谱($c = 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (B) DSSB在不同含水量THF/水混合溶液中的发射光谱($c = 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$); (C) 花₁在THF中的吸收光谱($c = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (D) 花₁在不同含水量THF/水混合溶液中的发射光谱($c = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 436 \text{ nm}$); (E) DSSB不同水含量THF/水混合溶液在手提紫外光照射下拍摄的照片; (F) 花₁不同水含量THF/水混合溶液在手提紫外光照射下拍摄的照片

发光(图8B), 而用装载氢氧化钠溶液墨水的碱性笔书写“Chem”字符在紫外光灯下显示出明显的蓝绿色荧光, 而背景还是保持黑暗(图8C)。随后将滤纸暴露在醋酸蒸汽中熏蒸5–10 min, 可以快速擦除现有的荧光特征并使发光体重新质子化以便进行下一次书写(图8D)。再用碱性笔写下“China”字符, 滤纸条又显示出明显的荧光信号(图8E), 用醋酸熏蒸, 信号再次消失。这些结果清楚地表明我们制备的试纸条可以进行多次可逆的书写和擦除。由于化学刺激是非破坏性的, 所以荧光印刷在写入-擦除循环中是完全可逆的。

因此, AIE材料由于其书写与删除的可逆性及只在紫外光灯下显现荧光的特性而在加密技术、作为防伪印刷的功能材料方面显示出巨大的潜力。

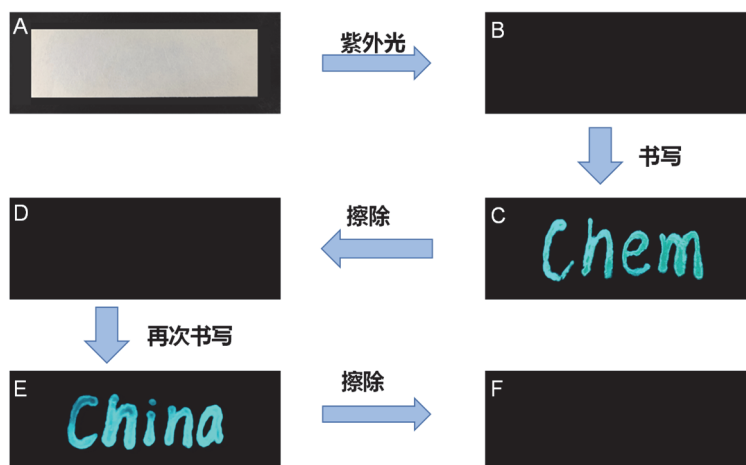


图8 DSSB分子在防伪印刷应用照片

4 结语

本实验通过水杨醛和5-氨基间苯二甲酸二甲酯在乙醇中发生亲核加成反应，生成了具有AIE性能的DSSB化合物。该反应具有原料廉价易得、原子利用率高、溶剂无毒害、副产物仅有水等特点，是一个典型的“绿色化学”反应，非常适合在本科实验课教学中采用。能使学生掌握席夫碱类化合物的制备方法，加深对亲核加成反应的理解。

通过紫外吸收和荧光光谱的测试，加强学生对仪器基本原理的了解和培养仪器操作的技能。

通过对AIE分子和传统ACQ分子在不同聚集状态下发光性质的对比，使学生对不同类型的荧光化合物产生直观认识。

通过对DSSB分子在防伪印刷中的应用探索，加深学生对AIE材料应用的了解，提高实验的趣味性，激发学生的实验热情。

5 创新性/特点/特色声明

- (1) 实验原料廉价易得、反应简单高效，适合在实验课教学中采用。
- (2) 将“中国品牌”的AIE研究转化为本科教学实验，实现了科教融合。
- (3) 实验涵盖了有机合成、性质表征和应用探索，趣味性、综合性强。

参 考 文 献

- [1] Kumar, P.; Singh, S.; Gupta, B. K. *Nanoscale* **2016**, *8*, 14297.
- [2] Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.
- [3] 李恺, 李媛媛, 臧双全, 唐本忠. 化学教育, **2017**, *38* (22), 38.
- [4] 李恺, 卢会杰, 李媛媛, 臧双全, 唐本忠. 大学化学, **2020**, *35* (1), 53.
- [5] 张珮娟, 赵博, 何凤仪, 罗寒飞, 申起飞, 党东锋. 大学化学, **2022**, *37* (12), 2112045.
- [6] 王直, 申起飞, 周愉, 赵博, 奚朵, 党东锋. 大学化学, **2022**, *37* (2), 2110016.
- [7] 何田, 顾峥烨, 张倩, 尹守春. 化学教育, **2019**, *40* (4), 53.
- [8] 何田, 顾峥烨, 尹守春. 大学化学, **2019**, *34* (1), 48.
- [9] 赵娜, 李楠, 化学教育, **2021**, *42* (16), 60.
- [10] 张汉君. 新型D- π -A型巴比妥酸衍生物的合成及光学性质[硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2021.
- [11] Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H. Y.; Qiu, C. F.; Kwok, H. S.; Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; et al. *Chem. Commun.* **2001**, 1740.
- [12] 韩鹏博, 徐赫, 安众福, 蔡哲毅, 蔡政旭, 巢晖, 陈彪, 陈明, 陈禹, 池振国, 等. 化学进展, **2022**, *34* (1), 1.
- [13] Han, T. Y.; Feng, X.; Chen, D. D.; Dong, Y. P. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7446.