

刺激响应型多色荧光材料的合成及应用于商标防伪

李颖^a, 向娟娟^b, 肖述章^b, 耿鹏^{a,b*}

(三峡大学 a.艺术学院 b.材料与化工学院, 湖北 宜昌 443002)

摘要: **目的** 研制具有多重刺激响应、颜色变化丰富的有机荧光材料, 设计一类柔性结构的聚集诱导荧光增强型有机荧光染料。**方法** 以共轭丙二腈单元为吸电子基团, 以烷氧基芳醚为给电子基团, 设计合成基于吡喃结构的有机 D- π -A 化合物, 测试其光物理性质及刺激响应行为, 研究其响应机理。**结果** 所合成吡喃结构衍生物在聚集时荧光增强, 具有固态发光特性; 在机械力的作用下, 由橙色荧光转变为红色荧光, 加热可变为绿色光, 表现出三色变化的刺激响应性质; 机理研究表明, 该化合物 3 种不同颜色的发光, 源于 3 种不同的堆积状态。**结论** 利用机械力、热作用下不同荧光颜色变化, 实现三色的刺激响应行为, 它在商标等标识防伪领域具有潜在的应用前景。

关键词: 聚集诱导荧光增强; 刺激响应; 多色变化; 防伪

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2024)23-0168-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.23.017

Synthesis of Stimuli-responsive Multi-colored Fluorescent Material and Its Application in Trademark Anti-counterfeiting

LI Ying^a, XIANG Juanjuan^b, XIAO Shuzhang^b, GENG Peng^{a,b*}

(a. College of Performing and Fine Arts, b. College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Hubei Yichang 443002, China)

ABSTRACT: The work aims to design a flexible organic fluorescent dye with aggregation-induced emission enhancement (AIEE) characters to develop colorful organic fluorescent materials with multiple stimuli-responsiveness. The pyran-based organic D- π -A compound was facilely synthesized, with a conjugated malononitrile unit as the electron-withdrawing group and alkoxy aryl ether as the electron donor. Its photophysical properties and stimuli-responsive properties were measured, and the inherent mechanochromic mechanism was investigated. The synthesized compound exhibited an aggregation-induced emission enhancement character, showing intense fluorescent emission in the solid state. Upon mechanical force, it changed its fluorescence from orange to red, and turned green upon thermal treatment, exhibiting tri-color changes during the stimuli-responsive process. The tri-colored mechanochromism should be ascribed to the 3 different molecular packing modes. Owing to the multiple-stimuli-induced tri-colored character, it has potential application in the anti-counterfeiting of trademarks and logos.

KEY WORDS: aggregation-induced emission enhancement (AIEE); stimuli-responsive; multi-color change; anti-counterfeiting

现代科学技术及社会经济的发展在给人们带来便利的同时, 也给产品、信息安全带来了挑战。由于

常规的防伪手段很容易被破解或模仿, 开发可靠的防伪材料及技术是信息安全、材料科学、化学合成等领

收稿日期: 2024-09-05

基金项目: 国家自然科学基金 (22171163); 湖北省自然科学基金 (2024AFB059)

*通信作者

域重要的研究课题^[1]。目前采用的防伪技术主要包括雕刻印刷防伪、油墨水印防伪、激光全息防伪、磁防伪、电话查询防伪等^[2]。其中, 以荧光材料为基础的防伪技术, 因其信号灵敏、高效、价廉、操作简单方便等优点, 得到了广泛应用^[3-4]。

为了保证防伪图案具有足够强的光学信号, 需要荧光材料在固态下具有较高的荧光发射强度。由于常规的荧光染料在固态下聚集而出现荧光淬灭现象, 不发射荧光或发光效率较低, 因此不适用于制作荧光防伪图标及器件。具有聚集诱导荧光增强性能(Aggregation-induced emission enhancement, AIEE)的荧光染料可以很好地解决这一问题, 因而备受关注^[5]。另一方面, 相对于常规荧光材料, 刺激响应型荧光材料可在外界的刺激(力、热、光等)下发生荧光颜色可逆的变化, 进一步提高了荧光材料的防伪性能, 因此得到了广泛应用^[6]。

作为一种最原始的外界刺激, 机械力可导致有机化合物的构象、堆积方式、结晶度、形貌等发生明显变化, 其发光也相应改变(力致变色)^[7]。由于有机化合物的原料丰富、价廉, 且结构容易设计和修饰, 因此有机力致变色材料具有广泛的应用价值。虽然有机力致变色荧光材料近些年来得到了广泛研究, 但目前所报道的荧光材料在外力刺激下的荧光波长变化普遍在 30~60 nm 之间^[8-9], 多色变化及荧光波长变化显著的力致变色材料较少, 这在很大程度上限制了该类材料在防伪等领域的实际应用^[10-12]。

本文在前期研究的基础上, 设计合成了一种基于吡喃骨架结构、含柔性长烷基链的 D- π -A 型有机化合物 DPO-PC6, 如图 1 所示。吡喃骨架结构的 D- π -A 型有机化合物具有 AIEE 的性能, 可保证在固态条件下具有较强的荧光信号。同时, 该类化合物可呈现多种不同的堆积状态, 表现出多色变化的刺激响应行为^[13-14], 引进了 2 个长烷基链, 提升了材料的柔韧性, 可进一步改善材料对刺激响应的灵敏度^[15]。实验结果表明, DPO-PC6 对机械力及热均表现出高对比度的刺激响应性能, 荧光的变化范围超过了 100 nm, 颜色对比鲜明, 且分子中的长烷基链使得该材料具有一定的柔韧性, 对刺激响应较为灵敏。多重刺激响应灵敏的特性使得 DPO-PC6 在防伪油墨领域具有潜在的应用前景。

1 实验

1.1 材料与设备

主要原料: 丙二腈、二氯甲烷、石油醚(60~90 °C)、乙腈、氘代氯仿、正己氧基苯甲醛, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 乙酸酐、哌啶, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器设备: DZG-6020 真空干燥箱, 上海森信实验仪器有限公司; UV-2600 紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; F-4600 荧光分光光度计, 日本 Hitachi 公司; FS5 型一体化荧光光谱仪, 英国 Edinburgh 公司; Bruker AV 400 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR), 瑞士 Bruker 公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司。

1.2 DPO-PC6 的合成与结构表征

将 2,6-二甲基- γ -吡喃酮(3.0 g, 24.2 mmol)和丙二腈(2.40 g, 36.2 mmol)溶解于密封保存的乙酸酐(50 mL)中, 在搅拌条件下加热回流 4 h。然后冷却至室温, 再倒入冰水使之析出, 抽滤得到棕黑色针状晶体粉末。将该固体与 4-正己氧基苯甲醛(6.51 g, 31.6 mmol)溶解在乙腈(150 mL)中, 加入哌啶(2.94 mL, 31.55 mmol), 并在回流条件下反应 12 h。冷却至室温后固体析出, 将抽滤得到的固体进行柱层析分离提纯, 旋蒸后得到深黄色晶态固体粉末(3.85 g, 39.0%)。¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz): 7.58~7.49(m, 5H), 7.47(s, 1H), 6.97(d, 8.8 Hz, 4H), 6.64(d, 15.8 Hz, 4H), 3.88(s, 6H)。¹³C NMR(CDCl₃, 100 MHz): 161.19、158.62、155.95、137.65、129.48、127.04、115.92、115.51、115.10、106.36、68.26、31.54、29.10、25.66、22.58、14.02。HRMS: C₃₆H₄₀N₂NaO₃ 的理论值为 571.293 7, 实测值为 571.288 9。

1.3 力致变色样品的制备

将 DPO-PC6 样品溶于正己烷中, 再旋蒸去除溶剂, 将得到的粉末作为初始态样品(橙黄色荧光发射), 并将该样品进行室温研磨、加热等处理, 用于力致变色性质测试。

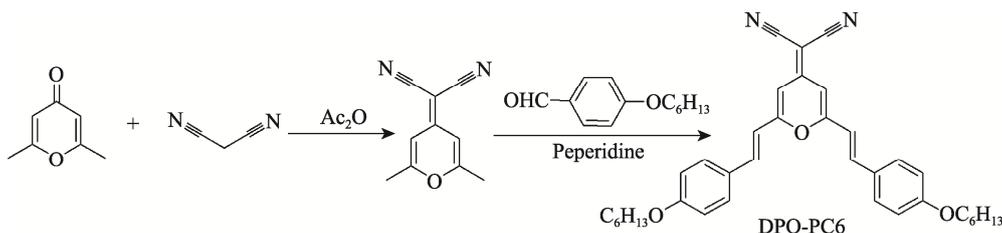


图 1 DPO-PC6 的合成
Fig.1 Synthesis of DPO-PC6

2 结果与讨论

在设计合成的化合物 DPO-PC6 结构中, 含有丙二腈(吸电子)和苯甲醚(给电子)单元, 是一个典型的 D- π -A 型有机分子。首先, 在不同溶剂中测试了它的光物理性质。如图 2 所示, DPO-PC6 在测试的溶剂中, 表现出多重精细结构的吸收带; 但溶剂极性对 DPO-PC6 吸收光谱的影响较小, 最大吸收峰位于 420 nm 左右。在荧光光谱中, DPO-PC6 的荧光发射峰位有一定的溶剂效应, 随着溶剂极性的增大而明显红移(图 3)。在非极性溶剂正己烷中, DPO-PC6 的荧光发射主要位于 490 nm 处, 在甲醇溶剂中发射峰位于 560 nm。这些结果说明, 当 DPO-PC6 分子从基态跃迁到激发态时, 溶剂的极性增大, DPO-PC6 分子与溶剂分子之间的偶极相互作用增强, 导致荧光发射红移, 表现出明显的分子内电荷转移 (ICT) 特性。

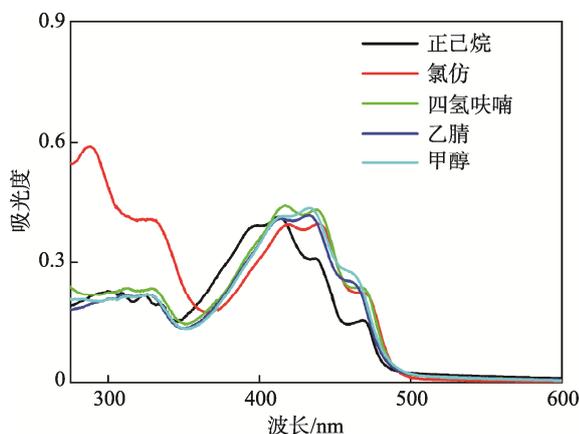


图 2 DPO-PC6 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱 (DPO-PC6 的浓度为 1.0×10^{-5} mol/L)
Fig.2 UV-vis absorption spectra of DPO-PC6 in different solvents (concentration= 1.0×10^{-5} mol/L)

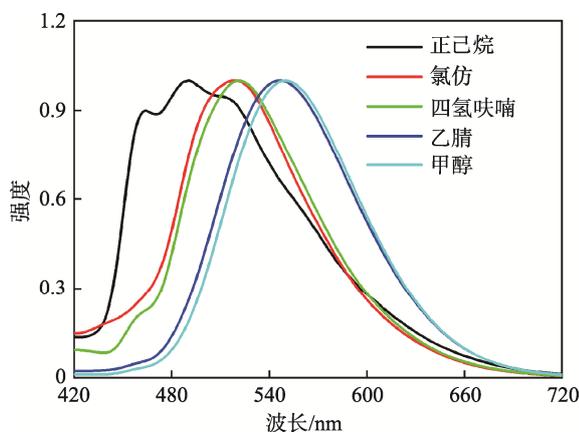


图 3 DPO-PC6 在不同溶剂中的荧光光谱 (DPO-PC6 的浓度为 1.0×10^{-5} mol/L, 波长 λ_{ex} 为 400 nm)

Fig.3 Fluorescent spectra of DPO-PC6 in different solvents (concentration= 1.0×10^{-5} mol/L; wavelength λ_{ex} =400 nm)

为了进一步解释 DPO-PC6 在不同极性溶剂中的紫外-可见吸收及荧光性质, 对其基态和激发态的电子云分布进行了计算 (B3LYP/6-31G*)。如图 4 所示, 在基态时, DPO-PC6 的生色团部分(吡喃骨架)展现出高平面性, HOMO 轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, 最高占据轨道) 中电子主要分布在其吡喃基共轭骨架中, 而 LUMO 轨道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低非占据轨道) 中电子依然分布于共轭骨架中。由于在基态 HOMO 和 LUMO 中的电子分布并无较大差异, 因此 DPO-PC6 在基态中未表现出明显的电荷转移特性, 吸收光谱随溶剂极性的变化不显著。在激发态, 虽然分子依然呈现高平面性, 但 HOMO 中电子在分子左侧苯环中的密度较大, 而在 LUMO 中却主要分布在右侧。说明在激发态具有明显的电荷转移性质, 使其荧光发射随着溶剂极性的增大而往长波方向移动。

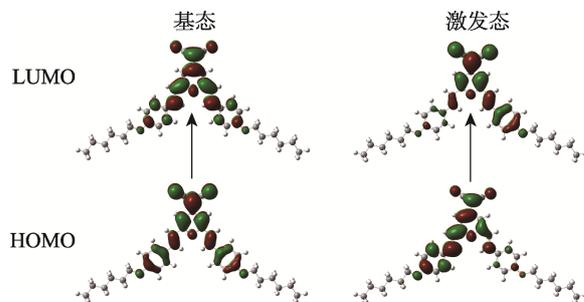


图 4 DPO-PC6 在基态及激发态的 HOMO 及 LUMO 轨道
Fig.4 HOMO and LUMO of DPO-PC6 at ground state and excited state

基于 DPO-PC6 分子的平面结构, DPO-PC6 很容易通过分子间的平面 π - π 堆积作用, 形成 π 聚集体, 导致荧光光谱发生极大的变化。首先, 测试了浓度对 DPO-PC6 荧光性质的影响。如图 5~6 所示, DPO-PC6 在稀的氯仿溶液 (1.0×10^{-7} mol/L) 中, 其荧光发射主要位于 440 nm, 为 DPO-PC6 分子在氯仿溶剂中的单体发射; 当浓度达到 5×10^{-6} mol/L 时, 在 450、495 nm 处出现双重荧光发射峰, 说明 DPO-PC6 的氯仿体系在该浓度下发生聚集, 导致发射光谱红移; 当浓度达到 1×10^{-3} mol/L 时, 在 535 nm 处出现一单峰, 说明整个体系以 π 聚集体的荧光发射为主, 且聚集体中的 π - π 相互作用进一步增强, 导致荧光大幅红移。

DPO-PC6 在水溶性溶剂四氢呋喃 (THF) 中有较好的溶解性, 为了研究 DPO-PC6 化合物在聚集状态下的光物理性质, 对它在不同水含量 (体积分数, f_w) 的 THF/H₂O 混合溶液中的光物理性质进行了测试。如图 7 所示, DPO-PC6 在 THF 稀溶液中于 280、417、437、468 nm 处呈现多重精细结构的吸收带; 在水的体积分数小于 60% 时, DPO-PC6 的吸收峰位置无显著变化; 随着 f_w 的增大, 在长波长 (500 nm) 处出

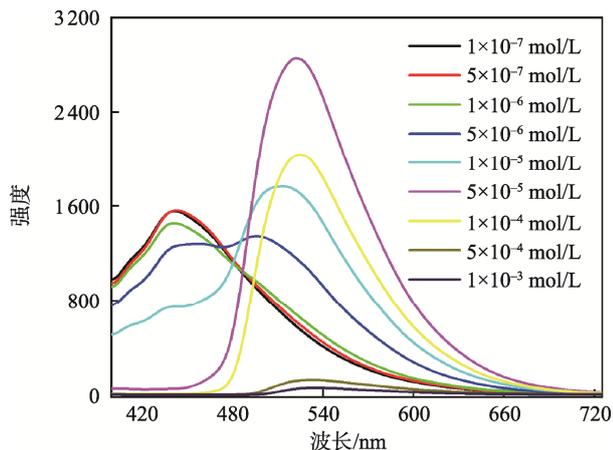


图 5 DPO-PC6 在氯仿中的浓度
依赖荧光光谱 (未归一化)
Fig.5 Concentration-dependent fluorescent spectra of
DPO-PC6 in chloroform (un-normalized)

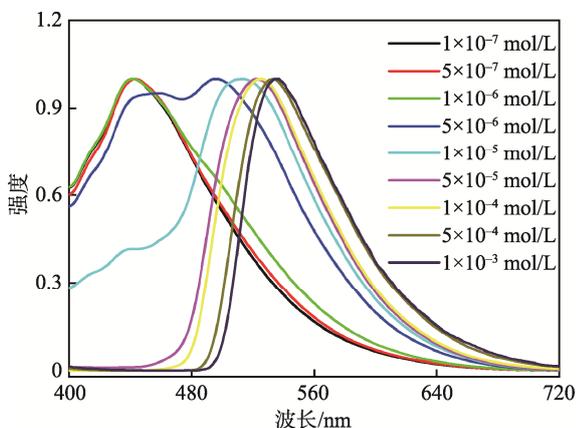


图 6 DPO-PC6 在氯仿中的浓度
依赖荧光光谱 (归一化)
Fig.6 Concentration-dependent fluorescent spectra of
DPO-PC6 in chloroform (normalized)

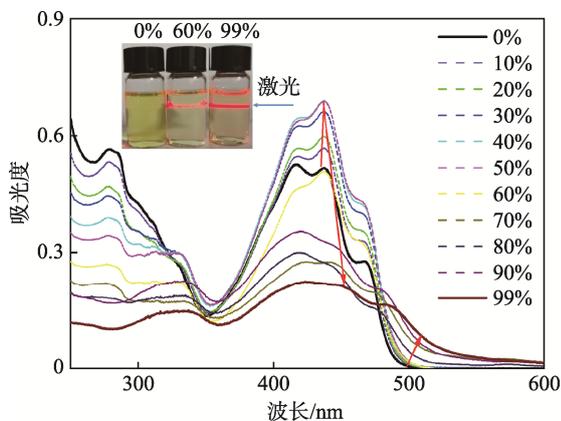


图 7 DPO-PC6 在含有不同含水量的 THF/H₂O 中的
紫外-可见吸收光谱 (内图为不同含水量样品在
激光照射下的丁达尔现象)
Fig.7 UV-vis absorption spectra of DPO-PC6 in
THF/H₂O mixture with different water content
(inset: tyndall effect of samples with
different water content)

现宽的尾状吸收带,表明 DPO-PC6 分子在 THF/H₂O 体系中发生了一定的聚集行为。同时,从体积分数 60% 的水样品的丁达尔现象看出,此时已出现聚集,生成了纳米粒子,如图 7 所示。随着水含量的持续增大,在 500 nm 处的吸收峰进一步增强,说明聚集程度随之增大。

由荧光变化图也可看出,当水的体积分数逐渐增至 60% 时,荧光发射从 520 nm 红移至 560 nm 处,且荧光强度得到一定增强,表现出典型的 AIEE 现象,如图 8 所示。这说明 DPO-PC6 分子在固态条件下的单体发射应位于 520 nm 左右,为绿光发射;随着水含量的增大,DPO-PC6 在混合溶液中的溶解性降低,聚集体逐渐增多,从而生成了 π 聚集体。 π 聚集体的生成导致荧光大幅红移,最终位于 665 nm 处,表现为红光发射,如图 8 所示。同时, π 聚集体的生成使得 DPO-PC6 分子运动受限,非辐射跃迁导致的能量耗散得到有效抑制,因此荧光增强。

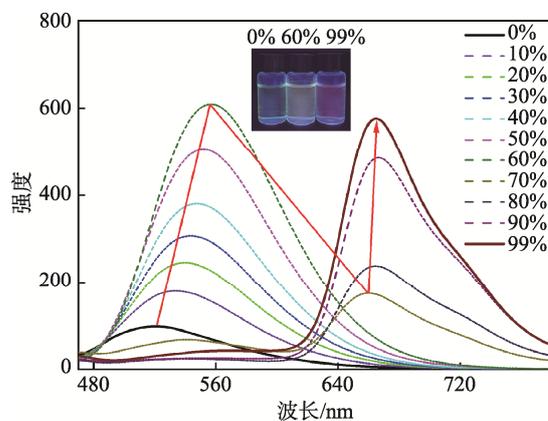


图 8 DPO-PC6 在含有不同含水量的 THF/H₂O 中的
荧光光谱 (内图为不同含水量样品的荧光照片,
浓度为 1.0×10^{-5} mol/L, $\lambda_{ex}=400$ nm)
Fig.8 Fluorescent spectra of DPO-PC6 in THF/H₂O
mixture with different water content (inset:
fluorescent images of samples with different
water content; concentration=
 1.0×10^{-5} mol/L, $\lambda_{ex}=400$ nm)

为了研究 DPO-PC6 的聚集形式,采用不同的有机溶剂对 DPO-PC6 进行重结晶,并考察它们不同晶态的光物理性质,进而研究它们的堆积状态。如图 9 所示,DPO-PC6 在不同溶剂中重结晶后,样品的发光性质存在较大差异,在氯仿中重结晶的样品发射红色荧光,但光谱中出现了 2 个主要的发射带,分别位于 601、653 nm 处,如图 10 所示。光谱数据说明,化合物 DPO-PC6 在氯仿中发生了较严重的聚集,分子间的 π - π 作用很强,导致发射峰位于长波区域,如图 10 所示。在其他溶剂中,重结晶的样品均有 2 个发射峰,分别位于 590~675 nm 处,表现为橙黄色发光。这 2 个发射峰包含了单体态发射及不同程度 π - π 堆积的聚集体发射。基于 DPO-PC6 分子的平面结构,不同溶剂中均存在一定程度的 π - π 堆积,使得荧光发射波长红移。



图9 DPO-PC6 在不同溶剂中重结晶样品的荧光照片
Fig.9 Fluorescent images of DPO-PC6 samples obtained by recrystallization from different solvents

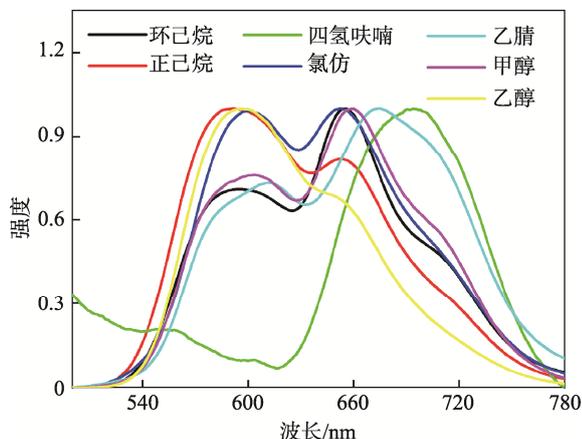


图10 DPO-PC6 在不同溶剂中重结晶样品的荧光光谱
Fig.10 Fluorescent spectra of DPO-PC6 samples obtained by recrystallization from different solvents

由于 DPO-PC6 的单体荧光和不同 π - π 聚集体的荧光存在显著差异, 单体与 π 聚集体之间在一定刺激下有望发生可逆的转变, 从而引起荧光出现显著变化^[13-14]。以正己烷溶液中旋蒸所得的橙黄色发光样品为初始态 (图 11), 对其进行研磨、加热等处理, 考察它对外界刺激的反应行为。如图 12 所示, 在初始态样品的荧光光谱中出现了 2 个发射峰, 分别位于 600、660 nm 处, 寿命分别为 4.04、4.12 ns (图 13), 且均为双指数拟合, 说明初始态具有多个不同的发射态。从初始态样品的 XRD 图中可以看出, 在 22.91° 、 25.95° (2θ) 处出现了一个尖锐的衍射峰, 对应分子间距 0.39、0.34 nm (图 14), 说明初始态中存在不同类型的 π 聚集体, 与荧光光谱及寿命测试结果相符。

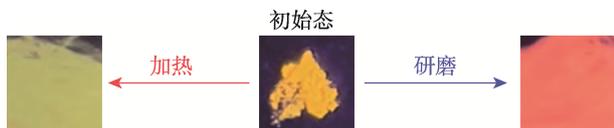


图11 DPO-PC6 在外界刺激下的荧光照片
Fig.11 Fluorescent images of DPO-PC6 under external stimuli

将初始态样品在室温下研磨后, 发现荧光光谱明显红移, 为橙红色发光, 主要发射峰位于 660 nm, 如图 12 所示。荧光寿命为 2.03 ns, 亦为双指数拟合, 如图 13 所示。XRD 测试结果表明, 样品在室温条件下研磨后, 多数衍射峰消失, 残余的少量衍射峰也出现了宽化现象, 说明转变为无定形态, 如图 14 所示。

在 100°C 左右加热后, 则转变为绿色荧光 (582 nm), XRD 图中又出现了初始态的部分衍射峰, 说明在加热条件下发生了晶化。显然, 该材料在初始态时, 分子中同时存在单体态和 π 聚集体; 在室温下研磨后, 使得分子间 π 作用增强, 荧光红移; 在加热后破坏了分子间的 π 作用, 因而转变为单体态发射。

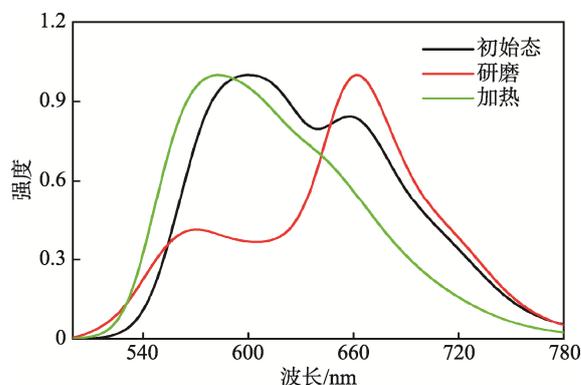


图12 DPO-PC6 在外界刺激下的荧光光谱
Fig.12 Fluorescent spectra of DPO-PC6 under external stimuli

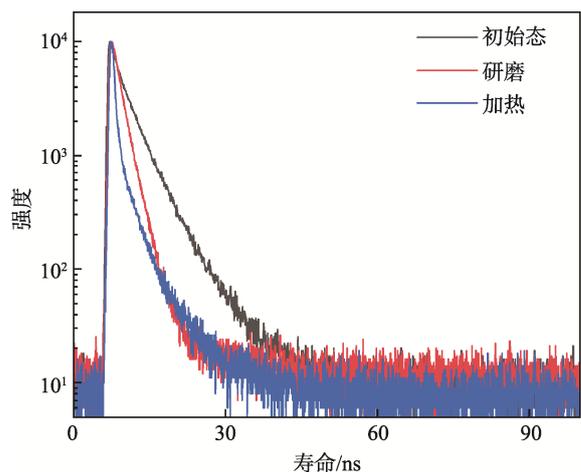


图13 DPO-PC6 在外界刺激下的荧光衰减曲线
Fig.13 Fluorescent decay curves of DPO-PC6 under external stimuli

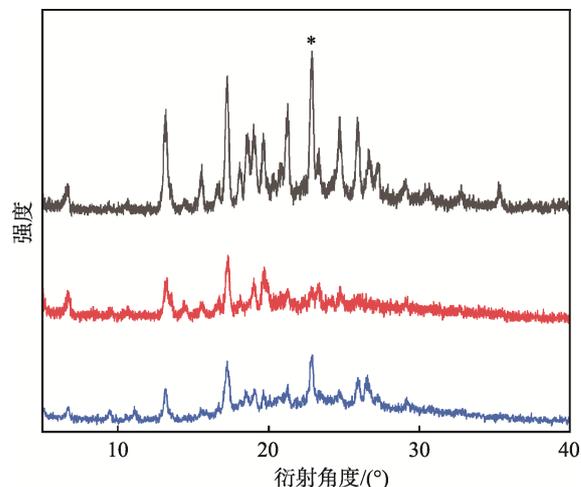


图14 DPO-PC6 在外界刺激下的 XRD 曲线
Fig.14 XRD patterns of DPO-PC6 under external stimuli

由于该材料在外界刺激下存在显著的响应行为,可作为防伪材料应用于防伪标识,因此采用 DPO-PC6 的正己烷溶液为油墨,采用毛笔在牛皮纸上画章鱼图案,待溶剂干后即得到橙黄色荧光图案。在室温下,采用红外压片机给该图案施加压力,即发现图案变为橙红色荧光;利用电吹风加热,则变为黄绿色荧光图案。由于该过程所有的变化均为物理变化,未发生化学反应,能够可逆循环。加热后的黄绿色荧光在施加静压时,可转变为橙红色荧光,经正己烷溶剂处理后即可恢复至初始的黄色荧光图案,在防伪领域表现出很高的应用价值,如图 15 所示。

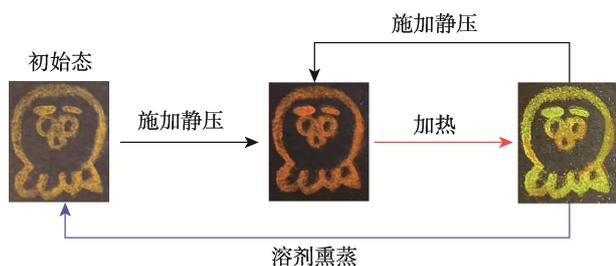


图 15 以 DPO-PC6 油墨制作的三色刺激响应荧光图案

Fig.15 Tri-colored stimuli-responsive fluorescent images made of DPO-PC6 ink

3 结语

采用简易的合成方法制备了刺激响应灵敏的有机多重刺激响应的软材料。该材料在机械力和热的作用下,可发生单体态(绿色荧光)与不同 π 聚集体(橙色和红色)之间的可逆转变,从而引起三色的荧光变化。该材料为柔性材料,对刺激响应灵敏,适用于制作高档产品的防伪商标。

参考文献:

- [1] ARPPE R, SØRENSEN T J. Physical Unclonable Functions Generated through Chemical Methods for Anti-Counterfeiting[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, 1: 31.
- [2] 陈国健, 林铿豪, 潘洵, 等. 天然多糖基室温磷光油墨的制备及防伪应用[J]. *包装工程*, 2023, 44(23): 44-51.
CHEN G J, LIN K H, PAN X, et al. Preparation of Polysaccharide-Based Room Temperature Phosphorescent Ink and Its Application in Packaging Anti-Counterfeiting[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(23): 44-51.
- [3] YAO W J, TIAN Q Y, WU W. Tunable Emissions of Up-conversion Fluorescence for Security Applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(6): 1801171.
- [4] 文博, 李蔚, 陈挺, 等. 用于信息存储与防伪的动态荧光防冻水凝胶[J]. *包装工程*, 2024, 45(3): 37-44.
WEN B, LI W, CHEN T, et al. Dynamic Fluorescent Antifreeze Hydrogel for Information Storage and Anti-Counterfeiting[J]. *Packaging Engineering*, 2024, 45(3): 37-44.
- [5] LI Y J, GAO P F. Emerging Luminescent Materials for Information Encryption and Anti-Counterfeiting: Stimulus-Response AIEgens and Room-Temperature Phosphorescent Materials[J]. *Chemosensors*, 2023, 11(9): 489.
- [6] HUANG G X, XIA Q, HUANG W B, et al. Multiple Anti-Counterfeiting Guarantees from a Simple Tetraphenylethylene Derivative-High-Contrasted and Multi-State Mechanochromism and Photochromism[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2019, 58(49): 17814-17819.
- [7] TAN R H, WANG S, LAN H C, et al. Polymorphism-Dependent and Mechanochromic Luminescent Molecules[J]. *Current Organic Chemistry*, 2016, 21: 236-248.
- [8] YANG Z Y, CHI Z H, MAO Z, et al. Recent Advances in Mechano-Responsive Luminescence of Tetraphenylethylene Derivatives with Aggregation-Induced Emission Properties[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, 2(5): 861-890.
- [9] UBBA E, TAO Y, YANG Z Y, et al. Organic Mechano-luminescence with Aggregation-Induced Emission[J]. *Chemistry, an Asian Journal*, 2018, 13(21): 3106-3121.
- [10] YANG W, YANG Y Y, QIU Y T, et al. AIE-Active Multicolor Tunable Luminogens: Simultaneous Mechanochromism and Acidochromism with High Contrast beyond 100 nm[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(7): 2047-2053.
- [11] GUAN J P, XU F, TIAN C, et al. Tricolor Luminescence Switching by Thermal and Mechanical Stimuli in the Crystal Polymorphs of Pyridyl-Substituted Fluorene[J]. *Chemistry, an Asian Journal*, 2019, 14(1): 216-222.
- [12] ZHANG Z Q, WU Z, SUN J B, et al. Mechano-fluorochromic Properties of B-Iminoenolate Boron Complexes Tuned by the Electronic Effects of Terminal Phenothiazine and Phenothiazine-S, S-Dioxide [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(19): 4921-4932.
- [13] WANG W, LI R H, XIAO S Z, et al. Design of High-Contrast Mechanochromic Materials Based on Aggregation-Induced Emissive Pyran Derivatives Guided by Polymorph Predictions[J]. *CCS Chemistry*, 2022, 4(3): 899-909.
- [14] ZHANG J Y, LU J Y, WANG W, et al. Pyran-Based Derivative: Non-Conventional Organogel and Tri-Colored High-Contrast Mechanochromism[J]. *Tetrahedron Letters*, 2022, 100: 153888.
- [15] KRISHNA G R, KIRAN M S R N, FRASER C L, et al. The Relationship of Solid-State Plasticity to Mechanochromic Luminescence in Difluoroboron Avobenzone Polymorphs[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(11): 1422-1430.