

参赛队员姓名：孙正一

中学：北京市第一五九中学

省份：北京

国家/地区：中国

指导教师姓名：陈于阳

指导教师单位：北京市第一五九中学

论文题目：具有光致变色和光致发光性能的配合物的合成及其多重动态防伪应用

具有光致变色和光致发光性能的配合物的合成及其多重动态防伪应用

孙正一

摘要: 本研究选择具有光致变色性能的紫精配体(N, N' -二(2-羧乙基)-4, 4' -联吡啶, L)和具有室温磷光性质的间苯二甲酸配体(H₂IPA), 通过与金属离子共配位的方式, 得到多功能的配合物。通过改变配体和金属盐的比例、反应的 pH 值以及溶剂的体积, 利用溶剂热合成法得到了两个结构新颖的金属配位聚合物 ($[\text{Cd}_{1.5}\text{L}_{0.5}(\text{IPA})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n$, **1**; $[\text{CdL}_{0.5}(\text{IPA})(\text{H}_2\text{O})]_n$, **2**), 测定了它们的单晶结构, 分析了其结构特点, 研究了其光致变色及光致发光性质。利用配合物 **1** 和 **2** 的光致变色性质、余辉性质、配合物 **2** 的双模态发光性质, 结合间苯二甲酸的室温长余辉性质, 设计了一款动态多重防伪图案。该图案在不同的光刺激下, 不同的环境中, 呈现出多种颜色以及多种图形。

关键词: 光致发光; 光致变色; 配合物; 多重动态防伪; 晶体结构

1 引言

1.1 背景:

在日常生活中, 对于大型超市以及中心城市内的超市, 因为供给端稳定且可靠, 消费产品一般遇到假货的频率很低, 但在一些农村或是城市远郊的私营小卖铺里, 由于货源不稳定, 或是疏于监管, 往往会有些假冒伪劣的产品被放入货架上, 消费者往往会因此上当受骗。我经常能看到一些关于假冒伪劣商品售出的新闻, 尤其是在烟草酒水上的假冒伪劣问题, 消费者往往损失了大量钱财而换来的却是假烟假酒, 以及假冒伪劣产品对于身体的损害。

我了解到防伪和加密技术是对信息进行保护的重要手段。在众多防伪技术中, 发光防伪由于设计简单、可视性好、颜色可调且经济实惠, 已被广泛地应用于防伪实践中。荧光材料易于检测, 一般通过紫外光照射即可。因此我想通过一定的设计做出一种新的晶体作为有高防伪性、高安全性的发光材料。希望能更好的保护消费者, 以免在消费过程中受到侵害。在老师的指导下, 通过文献检索, 我发

现发光防伪材料通常为以下几种：碳量子点、半导体量子点、金属-有机框架、有机染料和稀土掺杂发光材料^[1]。这几种发光防伪材料都在商品和钞票上广为应用。目前市面上的很多荧光防伪产品通常使用的是静态、单模态发光防伪。^[2] 单模态发光通常为在可见光下不显颜色，而在一定波长下的紫外光或近红外光下显现出一种颜色。这种单模荧光防伪因为在光刺激条件下的发光模式单一且易于伪造，所以在安全性和防伪性上都不出色。而对比单模态发光，双模态发光在不同波长的激发下往往能显现出不同颜色的发光，这在安全性和防伪性上远胜于单模态发光。但无论是单模态发光还是双模态发光，其本质在发光上都属于静态发光，在光刺激条件下，光的颜色、寿命以及亮度都不会改变的，发光特性容易被具有类似发光特性的材料所伪造。而动态发光是指发光性质例如发光颜色、发光寿命等能够在时间的维度上发生动态的变化，防伪信息难以被伪造，这对信息安全十分有利。^[3] 而要实现动态发光，常常要用到余辉现象，需要具有长寿命的室温磷光化合物。^[4]

通过对防伪材料的进一步研究我发现，有变色性质的材料也常被应用于防伪。这类材料在受到物理刺激，例如：温度、机械力、溶液环境、光刺激等条件下，发生电子给体和电子受体之间的电子转移，或是形成氢键等分子间弱作用力，使材料分子的结构发生变化，而导致材料的颜色发生变化，包括力致变色、光致变色、溶致变色、热致变色以及电致变色等。但其中，基于对于消费者辨别成本的考虑，相较于其它的刺激变色方式需要特殊且难以应用于日常生活中的条件，光致变色有其特有的简便性和低成本性，其原理是通过光激发给予分子能量，并使得分子结构发生改变，使其对光的吸收波长发生改变，因此在宏观上显现出不同的颜色。因此只需一个紫外灯，便可以观察到光致变色的现象了。而紫精类化合物因为其良好的缺电子性，在对其进行修饰，具有合适的给电子体的情况下易发生光致变色现象。^[5]

在对光致变色材料的再深层次研究我发现，无机-有机变色材料有一种优秀的特性，可以保留其各自材料原本的性能，并且产生新的性能。其原理便是让无机金属部分和有机配体为主要基本单元，通过配位键相连接，结合成一种新的分子材料。

1.2 研究目的及意义

在中文文献网站查阅了多篇关于荧光防伪文献发现,目前对于防伪的荧光材料的研究都是将光致变色和光致发光这两种反应机理单独研究,却未见将二者结合而制成的防伪材料。因此,我便产生了是否可以将有光致变色性质的材料与有光致发光性质的材料通过配位结合在一起,产生一种二者性质兼备的配位聚合物的想法。这样可以显著的增强防伪的安全性。

利用紫精类配体具有良好的电子受体性质,可以让配合物有光致变色的效果,可以增添一层防伪功能;利用间苯二甲酸等配体有出色的室温磷光的性质,可以实现防伪材料的动态发光,增添了第二层防伪功能。设计出适合的中心离子,产生具有双模态发光的配位聚合物作为防伪材料,增添第三层防伪功能。最后利用图案,展现出激发前后的发光颜色、不同波长光激发后的荧光颜色显现、激发后的光致变色所展现出来的多颜色实现高安全性的多重动态防伪。对防伪材料的设计与合成提供一定的指导作用。

2. 研究过程

2.1 实验材料及仪器

2.1.1 实验材料

一、配体:紫精配体(N,N'-二(2-羧乙基)-4,4'-联吡啶)、三聚氰胺、4-氨基-3,5-二溴吡啶、2,5-二氯对苯二甲酸、2,3,5,6-四氟苯甲酸

二、金属盐:醋酸镉、氯化镉、醋酸锌、氯化锌、氯化铋、氯化镁

三、其它:氢氧化钠水溶液、甲醇、N-N-二甲基甲酰胺、水杨醛

2.1.2 实验仪器

一、晶体结构测定及解析软件

Bruker Apex II CCD 和 Rigaku Oxford 单晶衍射仪, Cu-K α ($\lambda=1.54184\text{\AA}$), Olex2-1.3 软件

二、粉末衍射谱

岛津 XRD-7000 粉末衍射仪, Cu-K α

三、固体紫外

TU-1901 光谱仪

四、荧光光谱

FS5 荧光光谱仪

五、其他

BSA124S-CW 电子分析天平
DHG-9030(A)电热恒温鼓风干燥箱
致微 S06B 超声波清洗器
麦克奥迪 SMZ161TLED 体式显微镜

2.2 实验设计

本实验采用金属盐（醋酸镉、氯化镉、醋酸锌、氯化锌、氯化铋、氯化镁）与具有光致变色性能的紫精配体（N,N'-二(2-羧乙基)-4,4'-联吡啶）和具有室温磷光性质的配体（间苯二甲酸、三聚氰胺、4-氨基-3,5-二溴吡啶、2,5-二氯对苯二甲酸、2,3,5,6-四氟苯甲酸），在有机溶剂（N,N-二甲基甲酰胺、甲醇）中，通过氢氧化钠调节 pH 值，按照不同的摩尔比进行反应，以期得到不同结构、不同性质的配合物。并研究其光致变色及光致发光的性质，利用其性质特点设计多重防伪图案。

2.3 实验步骤

2.3.1 配合物初次合成

在紫精配体、间苯二甲酸、氯化镉、氯化锌、三聚氰胺、4-氨基-3,5-二溴吡啶、2,5-二氯对苯二甲酸、2,3,5,6-四氟苯甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、氢氧化钠水溶液中，选择不同的有机配体以及中心离子和溶剂进行不同物质的量的投料，混合溶液密封在 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，放入烘箱中进行溶剂热反应。

2.3.2 配合物的初次过滤和观察分析

利用滤纸、玻璃棒、漏斗以及烧杯进行过滤，并保留母液。滤渣置于暗处，自然晾干。观察滤渣的状态，保留晶体，并放入紫外灯下利用 365nm 波长和 395nm 波长的紫外线照射，观察晶体颜色变化和荧光情况。并对比出现晶体和出现粉末的投料方案，进行合成条件的改进。

2.3.3 配合物的单晶衍射检测

将初次合成的晶体进行单晶衍射检测，检测结果发现晶体为间苯二甲酸，并未有配合物形成。

2.3.4 重复

不断地改变实验条件，进行配合物合成、过滤、观察分析、单晶衍射检测，直至利用单晶衍射检测找到配合物且有蓝色荧光的晶体，将其命名为配合物 1。

2.3.5 配合物 1 的粉末衍射检测

将得到的配合物 1 进行重复合成, 并进行粉末衍射检测, 发现检测结果与理论模拟出来的衍射峰的位置不一致, 判定所合成的样品不纯。

2.3.6 提高配合物 1 的合成纯度

通过单晶衍射仪得到的晶体结构, 修改投料方案里各物质间的物质的量, 以及溶剂的体积。不断地进行合成、过滤、粉末衍射检测, 直至粉末衍射结果与理论值的图像峰的位置重合, 表明通过一定投料比能得到纯的配合物 1。在一次投料合成中, 将配合物 1 中的氯化镉改为醋酸镉, 得到一种 365nm 波长下为蓝色荧光, 395nm 波长下为粉色荧光的双模态发光晶体。经过单晶衍射检测后, 将其命名为配合物 2。

2.3.7 提高配合物 2 的合成纯度

通过单晶衍射仪得到的晶体结构, 修改投料方案里各物质间的物质的量, 以及溶剂的体积。不断地进行合成、过滤、粉末衍射检测。直至粉末衍射结果与理论值的图像峰的位置重合, 表明通过一定投料比能得到纯的配合物 2。

2.3.8 大量样品的制备及产率计算

将配合物 1 按照醋酸镉 (0.0798 g, 0.3 mmol), L 紫精配体 (0.1162 g, 0.3 mmol) 间苯二甲酸 (0.0498 g, 0.3 mmol)、N,N-二甲基甲酰胺 (6 ml)、氢氧化钠水溶液 (0.05 mol/L, 12 ml) 的方案密封在 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 80 °C 烘箱中反应 48 小时。冷却至室温后取出, 过滤得到淡黄色块状晶体, 质量为 0.0571 g, 产率为 53.27%。将此合成方案重复十次。

将配合物 2 按照醋酸镉 (0.0532 g, 0.2 mmol)、L 紫精配体 (0.0372 g, 0.1 mmol)、间苯二甲酸 (0.0332 g, 0.2 mmol)、N,N-二甲基甲酰胺 (6 ml)、氢氧化钠水溶液 (0.05 mol/L, 12 ml) 的方案密封在 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 80 °C 烘箱中反应 72 小时。冷却至室温后取出, 过滤得到淡黄色块状晶体, 质量为 0.0257 g, 产率为 28.90%。将此合成方案重复十次。

2.4 表征检测

2.4.1 单晶衍射检测

使用 Rigaku-Oxford 单晶衍射仪, 在 100 K 低温下, 用铜靶 Cu-K α ($\lambda=1.54184$ Å) 采集了配合物 (1, 2) 晶体的单晶 X-射线衍射数据, 通过 Olex2-1.3 软件对单

晶数据进行了解析和精修。晶体的结构图通过 Mercury 软件绘制完成。

2.4.2 粉末衍射检测

将凹槽用酒精擦拭后，将一定量的晶体填满整个凹槽版中，放入岛津 XRD-7000 粉末衍射仪中进行检测。

2.4.3 固体紫外光谱检测

将玻璃凹槽板用酒精擦拭后，用硫酸钡固体将圆槽填满，再放入少量晶体在圆心处。用与凹槽重合的物体轻压凹槽板，确保晶体竖直放置不会掉下。放入 TU-1901 光谱仪中进行检测，再根据数据的曲线增长趋势，用 365nm 波长的紫外灯照射不同时间。反复测定晶体的固体紫外图像。

2.4.4 荧光发射光谱检测

以一长玻璃片为底，将晶体放入，再放入一个小玻璃片，将整体放入 FS5 荧光光谱仪中进行检测，并用 365nm 波长的紫外灯照射不同时间，反复测定晶体的荧光发射光谱图像。

2.4.5 防伪图案设计

利用模板衬上黑色底形成“88”图案，在不同空缺位置放入不同荧光材料：配合物 1、配合物 2 和间苯二甲酸，以期看到明显颜色变化和图形变化。

3 结果与讨论

3.1 配合物的晶体结构

晶体学数据和结构精修优化后的参数如表 1 所示，主要键长和键角数据如表 2 所示。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据和结构精修优化参数。

| Compound | 1 | 2 |
|----------------|---------------------------------|----------------------|
| Formula | $C_{32}H_{28}Cd_3Cl_2N_2O_{14}$ | $C_{16}H_{14}CdNO_7$ |
| Fw | 1072.66 | 444.68 |
| T (K) | 99.98(11) | 293.5(2) |
| Crystal system | triclinic | triclinic |
| Space group | P -1 | P -1 |
| <i>a</i> (Å) | 7.6807(2) | 7.86500(10) |
| <i>b</i> (Å) | 10.2985(3) | 10.2322(2) |
| <i>c</i> (Å) | 11.2412(3) | 10.92340(10) |
| α (°) | 82.579(2) | 93.1640(10) |
| β (°) | 85.786(2) | 102.4510(10) |

| | | |
|--|------------------------------------|------------------------------------|
| $\gamma(^{\circ})$ | 69.849(3) | 111.661(2) |
| V (\AA^3) | 827.35(4) | 788.94(2) |
| Z | 1 | 2 |
| Calculated density (gcm^{-3}) | 2.153 | 1.872 |
| $F(000)$ | 524 | 442 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 0.997 | 1.159 |
| Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0389,$ $wR_2 = 0.0982$ | $R_1 = 0.0318,$ $wR_2 = 0.0845$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0417$ $wR_2 = 0.1006$ | $R_1 = 0.0323,$ $wR_2 = 0.0849$ |

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长(\AA)和键角($^{\circ}$)。

| 1 | |
|-------------|------------|
| Cd1—C13 | 2.5233 (9) |
| Cd1 O12 | 2.328 (3) |
| Cd1 O16 | 2.319 (3) |
| Cd2 C13 | 2.536 (10) |
| Cd2 O12 | 2.628 (3) |
| Cd2 O14 | 2.241 (3) |
| Cd2 O11 | 2.336 (3) |
| Cd2 O25 | 2.357 (3) |
| Cd2 O24 | 2.362 (3) |
| O12 Cd1 C13 | 93.78 (7) |
| O16 Cd1 C13 | 87.40 (7) |
| O16 Cd1 O12 | 92.52 (10) |
| C13 Cd2 O12 | 79.96 (7) |
| O14 Cd2 C13 | 101.40 (8) |
| O14 Cd2 O12 | 138.10 (9) |
| 2 | |
| Cd1 O2 | 2.358 (2) |
| Cd1 O1 | 2.353 (2) |
| Cd1 O6 | 2.413 (2) |
| Cd1 O5 | 2.384 (2) |
| Cd1 O4 | 2.235 (2) |
| Cd1 O7 | 2.273 (2) |

| | |
|-----------|------------|
| 02 Cd1 06 | 137.02 (8) |
| 02 Cd1 05 | 95.00 (8) |
| 01 Cd1 02 | 55.72 (7) |
| 01 Cd1 06 | 94.80 (8) |
| 01 Cd1 05 | 96.76 (9) |
| 05 Cd1 06 | 54.52 (8) |
| 04 Cd1 02 | 123.60 (8) |
| 04 Cd1 01 | 93.87 (9) |
| 04 Cd1 06 | 84.77 (8) |
| 04 Cd1 05 | 138.54 (8) |
| 04 Cd1 07 | 93.65 (9) |

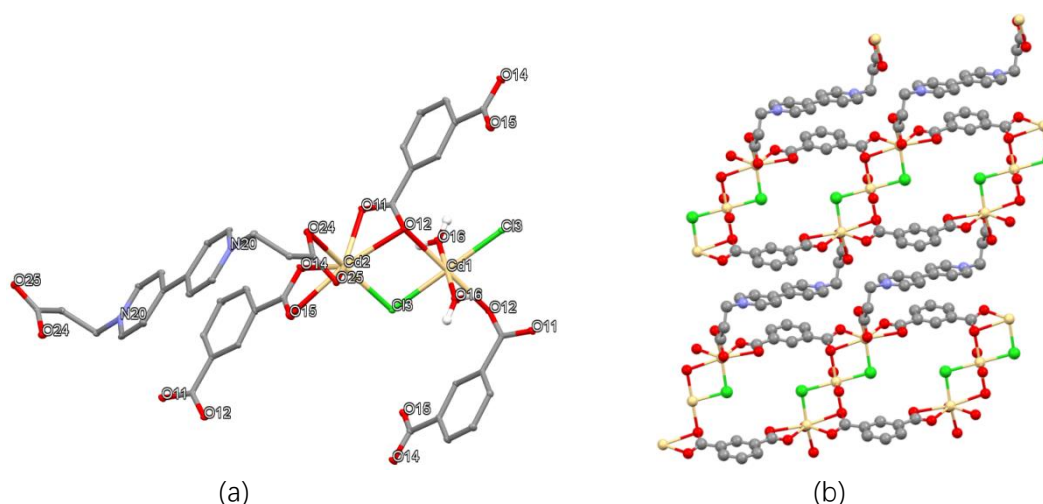


图 1 (a) 配合物 1 中 Cd1 和 Cd2 的配位环境图；(b) 配合物 1 形成的 2-D 配位聚合物结构。

如图 1a 所示，配合物 1 中 Cd^{2+} 离子具有两种配位环境，Cd1 与两个 IPA 配体，两个 Cl^- 离子，两个水分子配位，配位数为 6。Cd2 与两个 IPA 配体，1 个 Cl^- 离子，1 个 L 配体配位，配位数为 7。 Cl^- 和 IPA 的一个羧酸根做桥，将 Cd^{2+} 离子链接成三核单元，IPA 配体将三核单元沿着 b 轴连接起来，形成一维链，而链间通过 L 配体链接，从而形成二维层状结构（图 1b）。

如图 2a 所示，配合物 2 中 Cd^{2+} 只有一种配位环境，与一个 L 配体，两个 IPA 配体，一个水分子配位，配位数为 6。IPA 配体连接着 Cd 离子形成一条沿 b 轴方向的一维链，而 L 配体以 Z 型模式链接两条链间的金属离子，形成一维配位聚合物（图 2b）。

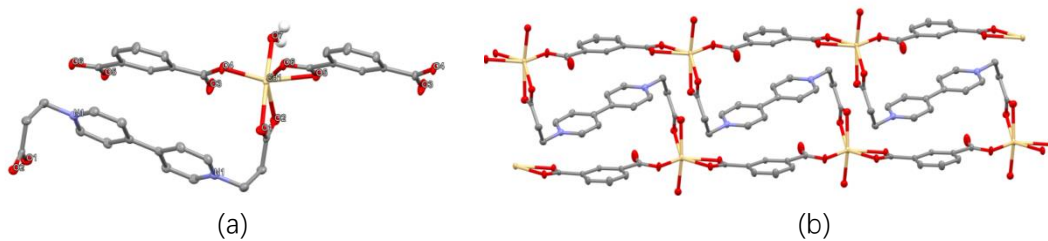


图 2 (a) 配合物 2 中 Cd1 的配位环境图；(b) 配合物 2 沿 b 轴形成一维链状结构。

3.2 粉末衍射表征结果

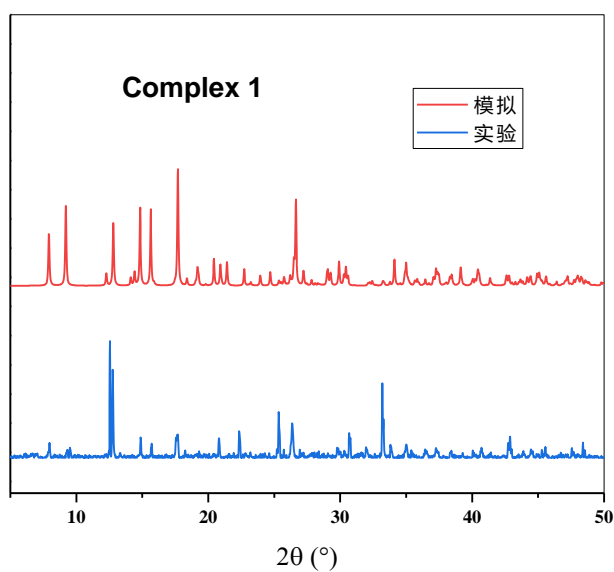


图 3 配合物 1 的粉末衍射图。

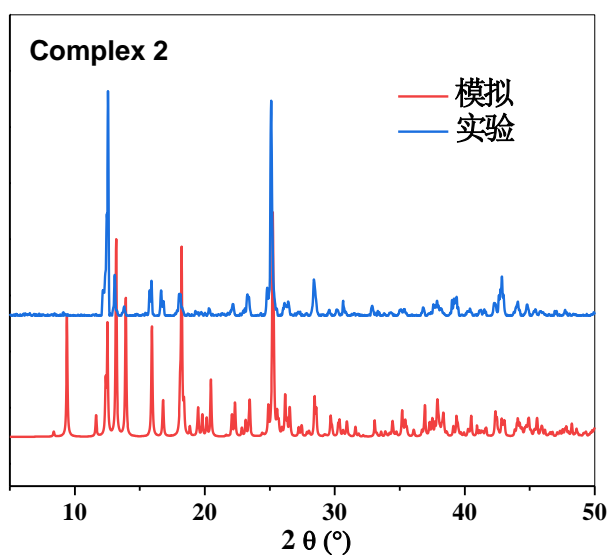


图 4 配合物 2 的粉末衍射图。

如图 3 和图 4 所示，在配合物 1 和 2 的粉末衍射图中，实验所得到的粉末衍射峰比较尖，说明样品晶化较好，而且实验的衍射图与理论模拟的结果一

致，主要峰的位置基本符合，实验图中的峰在位置上并没有在模拟图上有额外增多。因此证明，所得到的大量的晶体样品纯度高，是我们得到的配合物 1 和配合物 2。

3.3 配合物的光致变色性质

如图 5、图 6 所示，配合物 1 和 2 在 365nm 紫外光照射两分钟后，在自然光下均从浅黄色变为藏蓝色。说明它们具有光致变色现象。图 7 显示，配合物 1 在 365nm 的紫外光照下，在 0 到 60 s 内，随着光刺激时间的增加，紫外区的吸光度一直保持在高水平状态，可见光区（400~800 nm）的吸光度不断增高。在 90 到 120s，吸光度并无明显变化，趋近一致，说明达到饱和。晶体在 540~650 nm 间有一个较强的吸收带，在 600 nm 左右出现可见光区的吸光度最大值 0.25。



图 5 配合物 1 在 365 nm 紫外光照射两分钟前后的情况。



图 6 配合物 2 在 365 nm 紫外光照射两分钟前后的情况。

如图 8 所示，配合物 2 在 365 nm 的紫外光照射下，在 0 到 40 s 内，随着光刺激时间的增加，紫外区和可见光区的吸光度都在不断上升。在 40 到 50s 内吸光度上升缓慢，趋近饱和。在 550~650 nm 间，晶体的吸光度有一个明显的上升，且 630nm 左右出现可见光区的吸光度最大值 0.2。

因此得出，配合物 1 和 2 的晶体样品有光致变色的性质，且随着光刺激时间的增加，晶体光致变色的颜色越深。有意思的是，对比配合物 1 和配合物 2 可以看出，二者虽都有光致变色，但配合物 1 只需要 5 秒即可使吸光度上升 0.06，

而配合物 2 需要五十秒才能让吸光度上升 0.06 左右, 说明配合物 1 的光致变色响应速度远快于配合物 2, 在防伪性能上更好。

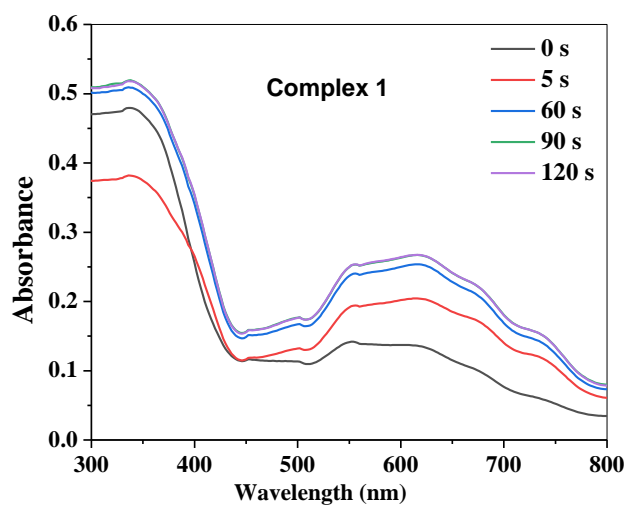


图 7 配合物 1 的固体紫外-可见吸收光谱图。

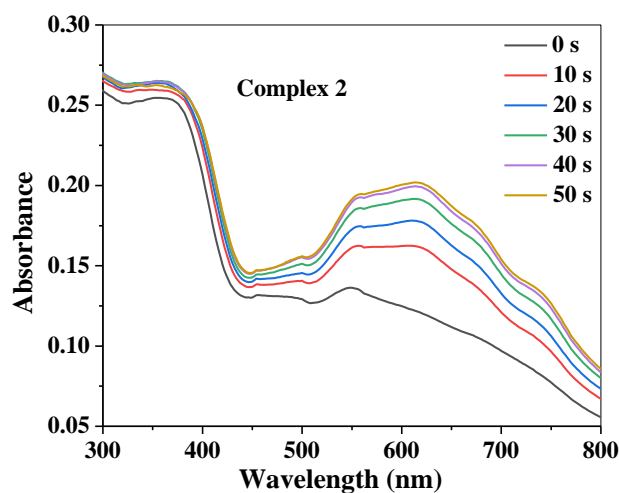


图 8 配合物 2 的固体紫外吸收光谱图。

3.4 配合物的光致发光性质

如图 9 所示, 配合物 1 在 362 nm 的紫外光激发下, 400 到 500 nm 有一个明显的发射峰, 位于 433 nm, 为蓝光的发射区, 因此可说明, 配合物 1 的晶体可发出蓝色荧光。当用 365 或者 395nm 的紫外光照射时, 均看到样品发蓝色荧光 (图 10)。对于配合物 2 来说, 其最佳激发波长为 360 nm, 最佳发射位置为 435 nm (图 11)。值得注意的是, 在 365nm 的紫外光照射配合物 2 时, 看到样

品发蓝色荧光；但是当用 395nm 的紫外光照射配合物 2 时，看到样品发粉色荧光（图 12）。配合物 2 具有双模发光的特点，这有利于多重防伪应用。

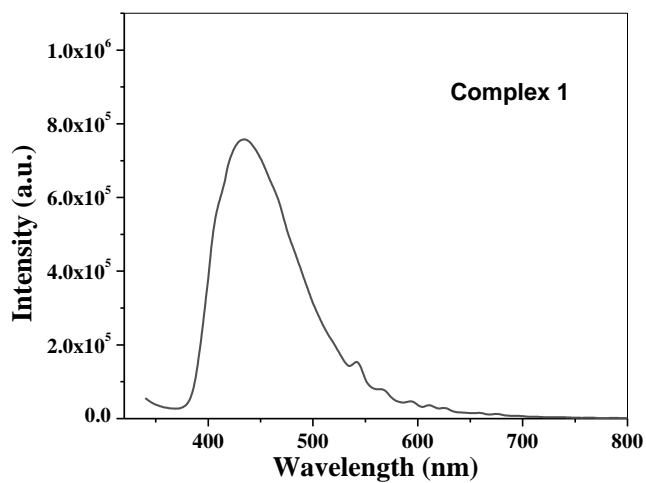


图 9 配合物 1 的荧光发射曲线图，激发波长为 362 nm。

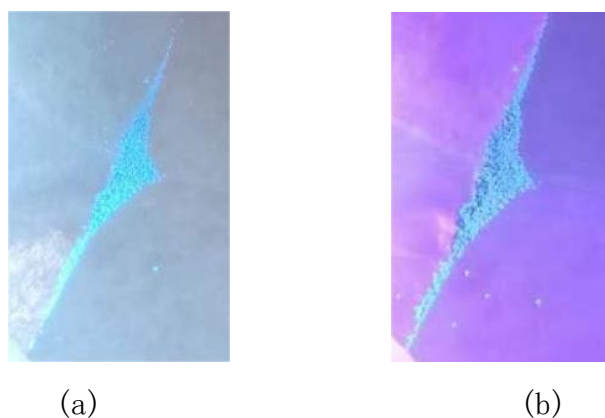


图 10 配合物 1 的样品在 365 (a) 和 395nm (b) 紫外光照射时的荧光图。

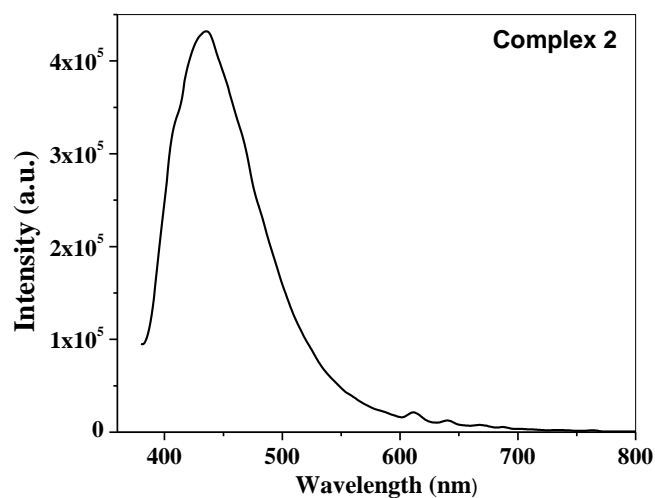


图 11 配合物 2 的荧光发射曲线图，激发波长为 360 nm。



图 12 配合物 2 的样品在 365(a)和 395nm (b) 紫外光照射时的荧光图。

配合物 1 和 2 在室温的余辉不明显，但是在液氮中则非常明显。图 13 给出了配合物 1 在液氮中浸泡 10s 后取出，在 365nm 光照后撤走光源 0, 2, 4, 6s 的余辉情况。从图中可以判断，配合物 1 的余辉可以持续 6s 左右。

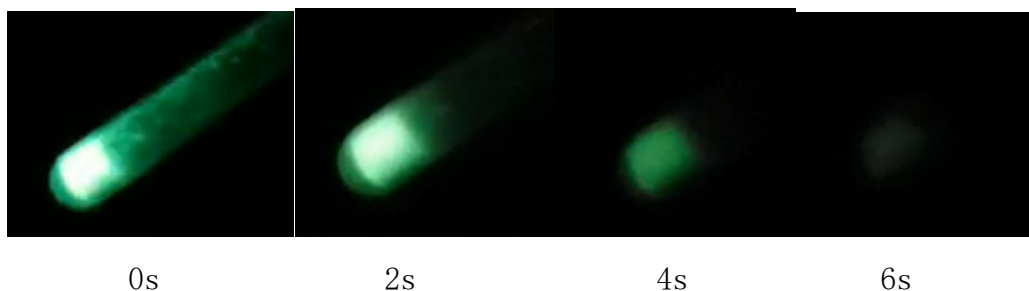


图 13 配合物 1 在撤走光源后的余辉情况。

图 14 给出了配合物 2 在液氮中浸泡 10s 后取出，在 365nm 光照后撤走光源 0, 0.3, 0.5, 0.8, 5s 的余辉情况。从图中可以判断，配合物 2 的余辉可以持续 5s 左右。与配合物 2 相比，配合物 1 的余辉更亮一些，持续时间更长一些。

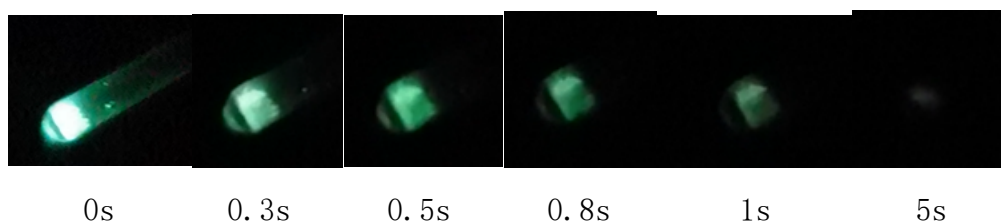


图 14 配合物 2 在撤走光源后的余辉情况。

3.5 多重动态防伪应用

选取“88”模卡，以黑色板为衬底，填入配合物 1、配合物 2 和间苯二甲酸的样品，填样方案如图 15 上图所示。在自然光、395nm 紫外光、365nm 紫外光、以及紫外光照后显示不同的颜色，具有三重防伪效果（图 15）。



图 15 室温下利用光致变色与双模光致发光的多重防伪图像。

将防伪图卡放入液氮中 10 秒后取出，利用三种样品磷光寿命的不同，在 395nm 紫外光照及移除后 2、5、8s 分别显示不同的图形（图 16），利用余辉实现了动态防伪。



图 16 利用余辉形成的动态防伪图像。

4 结论

在本实验中，我们基于紫精类配体和间苯二甲酸配体，通过配位的方式将两种配体分别具有的光致变色性质和光致发光性质集成在一起，形成多功能配合物。通过改变反应比例以及 pH 值，设计合成了两个 Cd(II) 配位聚合物，1 和 2。两个配合物具有完全不同的晶体结构，分别为二维和一维结构，这也导致它们具有不同的性质。二者在紫外光照射后均可以变蓝，但配合物 1 的光致变色响应速度明显快于配合物 2。而在光致发光方面，配合物 2 明显优于配合物 1。配合物 2 具有双模态发光的特点，在 365 和 395nm 激发下，分别发射出蓝色和粉色荧光，而配合物 1 只发射蓝色荧光。在低温时两个配合物均显示绿色余辉。利用它们在光致变色以及光致发光中的多颜色、响应速度不同、余辉的长短不同的特点，设计了防伪图案，实现了多重动态防伪应用。

参考文献:

- [1] 李季, 等. 长余辉室温磷光碳点的制备及其防伪应用[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(6): 103-109.
- [2] 范毓. 一种多刺激响应的发光材料 MgGa₂O₄ 及其防伪和加密应用. 兰州大学硕士学位论文, 2021.
- [3] 高存津, 等. 稀土发光材料的制备及其在印刷包装防伪中的应用[J]. 包装工程, 2022, 43(3): 32-41.
- [4] 陈彪. 基于电子给体受体构建纯有机室温磷光和荧光成像染料. 中国科学技术大学博士学位论文, 2018.
- [5] 王杰. 非对称紫精类光致变色杂化材料的合成、结构与光学性能研究. 山西师范大学硕士学位论文, 2017.

致谢

感谢北京师范大学杨冬冬博士在实验仪器操作使用方面给予的帮助。本论文中涉及的合成与测试、防伪图案的设计制作以及论文的撰写主要由孙正一完成。陈于阳老师是本文作者孙正一的班主任及化学老师，对于选题、论文框架以及论文的写作与修改进行了无偿的指导。单晶测试以及结构解析由北京师范大学杨冬冬博士协助完成。