

# 新型双光子引发剂 9-苄基-3,6-二[2-(吡啶-4-基)-乙烯基] 咔唑的合成及其聚合特性

尹 龙<sup>1</sup> 杨俊佼<sup>1</sup> 陈卫强<sup>2</sup> 段宣明<sup>2\*</sup>

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

**摘 要:** 以咔唑和苄氯为原料,在温和条件下与 N-溴代丁二酰亚胺反应得到了中间体 3,6-二溴-9-苄基咔唑。从此中间体出发,经 Heck 反应合成了具有 C<sub>2v</sub>对称性的 9-苄基-3,6-二[2-(吡啶-4-基)-乙烯基] 咔唑(BPyVC)。采用核磁共振、红外、质谱等手段确定了新化合物的结构,并对化合物的光物理特性进行了评价。双光子聚合实验的结果表明, BPyVC 在扫描速度为 22 mm/s 时的双光子聚合的最低能量密度低于 92.7 kJ/cm<sup>2</sup>,在固定光强为 12.7 mW 时,引发双光子聚合的最少曝光时间低于 1.15 ms。

**关键词:** 咔唑衍生物; 双光子聚合; 能量密度

**中图分类号:** O621.3

## 引 言

双光子吸收是指物质同时吸收两个光子后通过一个虚拟的中间态而被激发到高能态的过程。近年来,双光子吸收在双光子光聚合微加工技术、高密度光存储、光限幅、激光上转换、双光子荧光显微技术及光动力学治疗等研究领域展现出潜在的应用前景<sup>[1-4]</sup>。因此,设计合成具有大的双光子吸收截面的分子以满足上述应用的要求已经成为该领域内一个研究的热点。

在基于双光子吸收的光聚合过程中,因为聚合反应仅发生在焦点位置处极小的范围内使其具有高的时间和空间分辨率,具备了高精度的三维加工能力<sup>[5-6]</sup>,从而可以获得任意形状的三维微结构。因此,在三维微机电系统(MEMS)及微器件加工领域中,利用激光的双光子光聚合反应过程进行微结构的三维加工和制备具有无可比拟的优势<sup>[7-9]</sup>。

有关双光子光聚合的研究工作主要集中在以下 3 个方面:a)对高效的双光子引发剂体系的设计、合成与表征;b)对引发体系的引发特性研究;c)从物理与化学的角度来提高加工分辨率<sup>[10-11]</sup>。传统的

光引发剂体系因为双光子吸收截面小,通常在 10 GM(1 GM = 10<sup>-50</sup> cm<sup>4</sup>·s/光子)量级,而无法满足需要。在前期的工作中,笔者设计合成了咔唑、萘衍生物等为母体结构的 V 型双光子引发剂分子。对其的引发特性的研究结果表明<sup>[12-14]</sup>,高效的双光子引发剂分子除了需要有大的双光子吸收截面之外,更重要的是需要有能够产生自由基并使其稳定的分子结构。

本文主要集中在一体式引发剂分子的设计与引发特性研究方面。采用研究较多的吡啶乙烯基单元为共轭单元,以咔唑作为中心(据报道这样的共轭体系具有较大的双光子吸收截面<sup>[15]</sup>),同时在咔唑中心的 9-位中引入苄基,设计了新型双光子引发剂分子 9-苄基-3,6-二[2-(吡啶-4-基)-乙烯基] 咔唑(BPyVC)。分子中吡啶乙烯基咔唑共轭单元起到天线的作用,可以高效地接收激光能量发生双光子过程,经分子内的电子转移可形成苄基自由基。苄胺基团相当于自由基引发基团,同时可起到自由基稳定效果,这样的分子体系将有助于提高自由基对聚合反应的引发效率。因此,采用 BPyVC 作为甲基丙烯酸类预聚合树脂的双光子光引发剂,通过考察激光光强和曝光时间等因素对预聚合树脂的双光子加工分辨率的影响,研究了该引发剂在甲基丙烯酸预聚合树脂中的聚合特性,获得了在甲基丙烯酸预聚合树脂中该引发剂的双光子聚合阈值与曝光时间阈值。

收稿日期: 2007-03-28

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: xmduan@mail.ipc.ac.cn

## 1 实验部分

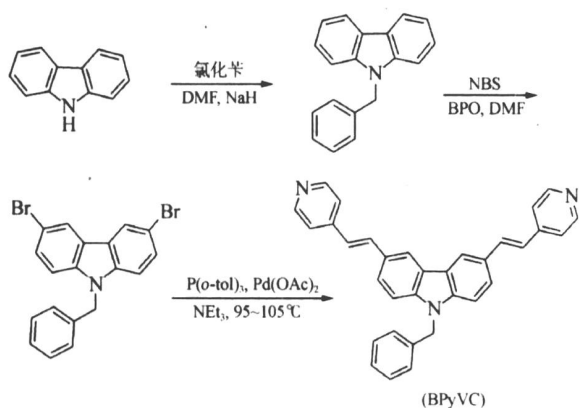
### 1.1 主要试剂和仪器

氯仿、二氯甲烷、氯化苄、N-溴代丁二酰亚胺(NBS)、无水乙醇、乙醚、石油醚、乙酸乙酯、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、邻氯过氧苯甲酸(BPO)、三乙胺( $\text{NEt}_3$ )、氯化钠(60%)、氯化钙、甲基丙烯酸均为北京化学试剂公司分析纯试剂;4-乙烯基吡啶(95%)、三-(邻甲苯基)-膦( $\text{P}(\sigma\text{-tol})_3$ , 99%)和醋酸钯(47.5% Pd)均为百灵威化学技术公司试剂;二(聚)季戊四醇六丙烯酸酯(DEP-6A), Kyoeisha化学有限公司(日本)。三乙胺和 DMF 在氮气下经氯化钙回流,其中 DMF 减压蒸馏收集。

Varian-300 型核磁共振谱仪,瓦利安有限公司(美国);UV-2550 型紫外-可见光谱仪,岛津;HP5 971A 质谱仪,惠普;F-4500 型荧光分光光度计,岛津;S-4300FEGd 型扫描电镜,日立;SD2000 型光谱仪,海洋光学;锁模钛宝石飞秒激光器(Ti-sapphire),谐振波长为 780 nm,脉冲宽度为 80 fs,重复频率为 82 MHz,光谱物理公司(美国)。

### 1.2 合成

以咔唑为起始原料,首先用苄基对咔唑 9-位的氮进行保护,然后用 NBS 溴化,反应后得 3,6-二溴化衍生物。该溴化物进一步与乙烯基吡啶进行 Heck 反应,可得产物 BPyVC。具体合成路线如下所示:



**1.2.1 9-苄基咔唑** 在 100 mL 三口圆底烧瓶中加入 12.013 g (71.8 mmol) 咔唑, 2.066 g (80.0 mmol) 氯化钠和 70 mL DMF。常温下反应 1 h 后滴加 6.88 mL (60.0 mmol) 氯化苄,再反应 5 h。将反应液倒入 600 mL 冰水中,用无水乙醚(3 × 30 mL)萃取,旋转蒸发仪浓缩后再用乙醇重结晶。产物为白色固体(13.854 g, 产率 74%)。熔点 121 ~ 122 (未校

正),文献值 117 ~ 118 [16]。

**1.2.2 9-苄基-3,6-二溴咔唑** 在 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 13.459 g (52.40 mmol) 9-苄基咔唑、19.964 g (104.8 mmol) NBS、0.240 g (1.05 mmol) 邻氯过氧苯甲酸和 100 mL DMF,常温下反应 10 h。将反应液倒入 800 mL 冰水中,过滤白色沉淀,用水洗 3 ~ 4 次,干燥得白色固体(20.450 g, 产率 91%)。熔点 158 ~ 160。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ) : 8.18 (s, 2 H), 7.52 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 7.25 (m, 5 H), 7.07 (t,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 5.48 (s, 2 H)。

**1.2.3 化合物 BPyVC** 采用典型 Heck 反应条件[17]。在无水无氧条件下,加入 9-苄基-3,6-二溴咔唑(2 mmol)、三-(邻甲苯基)膦(0.100 g)、醋酸钯(0.010 g)与无水三乙胺(20 mL),氮气鼓泡 20 min。然后加入 4-乙烯基吡啶(1.0 mL),再鼓泡 20 min,油浴升温至 95 ~ 105,反应 60 h。滤出固体,水洗 3 遍后,再用四氢呋喃溶解,用氯仿/甲醇溶液( $V_{\text{氯仿}}/V_{\text{甲醇}} = 3/1$ )为洗脱剂进行柱色谱分离。先后用氯仿和乙醇重结晶,得到黄色粉末,即化合物 BPyVC。产率 56%,熔点 > 300。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ) : 5.53 (s, 2 H), 7.06 (d,  $J = 16.2$  Hz, 2 H), 7.15 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 7.28 (m, 3 H), 7.42 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.47 (d,  $J = 5.8$  Hz, 4 H), 7.51 (d,  $J = 16.2$  Hz, 2 H), 7.68 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 8.34 (s, 2 H), 8.59 (d,  $J = 5.8$  Hz, 4 H)。MS (EI,  $m/z$ ) : 464 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 26%), 359 ( $[\text{M}-105]^+$ , 100%)。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3362, 3029, 2925, 2854, 1590, 1499, 1386, 1330, 1191, 1154, 1014, 865, 864, 812, 721。

### 1.3 双光子聚合反应

采用文献报道的画线方法研究双光子聚合特性[14],在实验中激光束通过一个数值孔径为 1.45 的物镜聚焦到放在三维移动台上的光聚合预聚树脂中。光聚合预聚树脂由单体甲基丙烯酸(质量分数 92.89%)、引发剂 BPyVC(质量分数 0.09%)、交联剂 DEP-6A(质量分数 7.02%)组成。激光加工后,没有聚合的树脂用乙醇洗掉,得到的微结构用扫描电子显微镜观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的紫外与荧光光谱分析

化合物 BPyVC 的归一化紫外吸收光谱和荧光光谱如图 1 所示。BPyVC 的甲醇溶液在紫外和蓝

光区 (300 ~ 400 nm) 表现出强的吸收, 其最大吸收峰出现在 325 nm 处 ( $= 3.31 \times 10^4 (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ ), 属于本位  $^* \pi \pi$  跃迁。而出现在 375 nm 处的宽峰 ( $= 3.02 \times 10^4 (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ ), 则属于分子内电荷转移  $^* \pi \pi$  跃迁。化合物 BPyVC 的荧光发射峰出现在 460 nm。

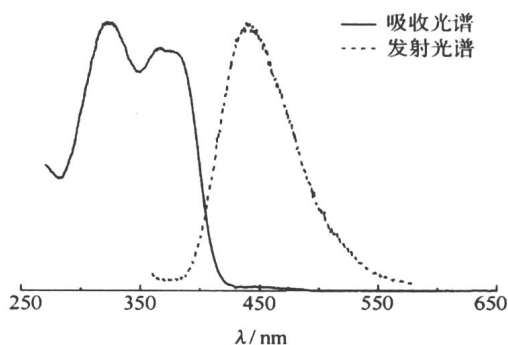


图 1 化合物 BPyVC 在甲醇中的紫外吸收和荧光光谱

Fig. 1 Uv-vis and one-photon fluorescence spectra of BPyVC in methanol

## 2.2 双光子聚合反应的影响因素

**2.2.1 激光光强** 首先保持扫描速度不变 (22  $\mu\text{m}/\text{s}$ ), 改变激光能量。微结构的扫描电镜如图 2 所示, 由此可测量微结构中线的直径  $d$ , 假设聚合加工后的线段截面为圆形, 则可以根据公式 (1) 计算得聚合速率<sup>[8]</sup>。

$$R_p = \left(\frac{d}{2}\right)^2 V_s \quad (1)$$

式中,  $d$  为微结构中线的直径,  $\mu\text{m}$ ;  $V_s$  为扫描速度,  $\mu\text{m}/\text{s}$ ;  $R_p$  为聚合速率,  $\mu\text{m}^3/\text{s}$ 。

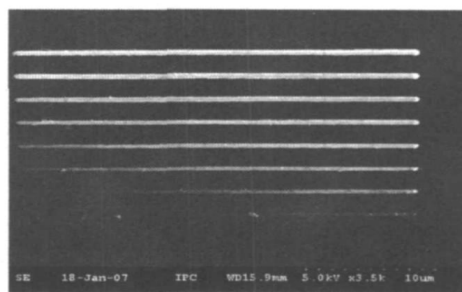
另外, 若忽略引发剂的饱和与光漂白过程带来的影响, 在假设自由基的传递速度相同的前提下, 那么聚合物形成的速率就与光引发产生的自由基数量成正比。而光引发产生自由基的总数 ( $N$ ) 可以由公式 (2) 得到<sup>[9]</sup>。

$$N = Kc \phi I_0^2 t \quad (2)$$

其中  $K$  是与激光光斑的形状有关的变量, 在所用的仪器中, 当聚光透镜一定以及样品位置相同时, 此  $K$  值相同, 在实验中可认为是一个常量。  $c$  是引发剂的摩尔浓度, 是引发剂的双光子截面,  $\phi$  是引发效率,  $I_0$  是激光能量,  $t$  是照射时间。

由公式 (2) 可知, 自由基的总数  $N$  与激光能量  $I_0$  的平方成正比, 那么聚合速率  $R_p$  与激光能量  $I_0$  的平方成线性关系。图 2 给出的是树脂加工后的聚合物线条图, 根据实验结果, 可以得出聚合速率与激

光能量之间的关系  $\lg R_p \sim \lg I_0$ , 如图 3 所示。数据点拟合后的斜率为 2.26, 说明此聚合引发过程确为双光子吸收过程。在保持扫描速度为 22  $\mu\text{m}/\text{s}$  的条件下, 实验测定的引发光聚合的最低能量密度为 92.7  $\text{kJ}/\text{cm}^2$ 。



从上到下激光光强依次为 19.8、18.5、16.9、15.9、14.8、12.9、11.5、10.5 mW, 扫描速度为 22.0  $\mu\text{m}/\text{s}$

图 2 树脂在不同激光光强照射下引发聚合后的扫描电镜图

Fig. 2 SEM image of lines fabricated with different laser power

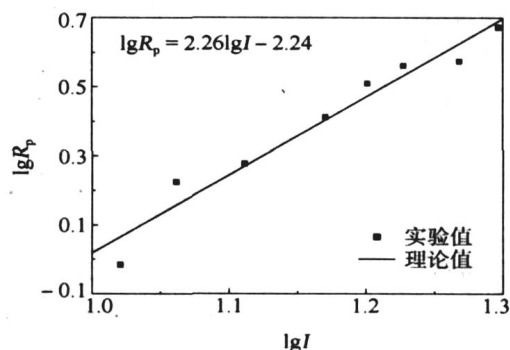


图 3 树脂的聚合速率与激光光强关系图

Fig. 3 The dependence of polymerization velocity on input laser power

**2.2.2 曝光时间** 用光强为 12.7 mW 激光束, 改变扫描速度, 进行划线, 研究曝光时间和聚合速率以及曝光时间与加工线宽的关系 (图 4)。树脂在同一激光能量下改变扫描速度时, 聚合加工所得的线段宽度随着曝光时间的增加逐渐趋于一个最大值 (230 nm), 最小线宽为 140 nm (图 5)。

聚合速率随曝光时间延长则呈现先增大 ( $< 1.3$  ms) 而后降低 ( $> 1.3$  ms) 的趋势 (如图 6 所示), 随着曝光时间不断延长, 聚合速率将趋于一个最小值。这是由于在极短的时间内 ( $< 1.3$  ms), 树脂中存在的氧气在短时间内对自由基存在着淬灭作用, 而且聚合后的树脂因为聚合度不大而部分形成低聚物, 在后处理过程中被清洗掉。在曝光时间大于 1.3 ms

后,氧气的影响已经饱和,引发剂的浓度仍然保持较高水平。同时在小范围内的聚合物对自由基移动并没有产生阻碍的效应,随着曝光时间的延长,引发剂的浓度将随之降低,并且产生的自由基也会因为已经形成的聚合物而难以传递,因此在短的时间内( $< 3.0$  ms)表现出来的聚合速率比长曝光时间要大得多。

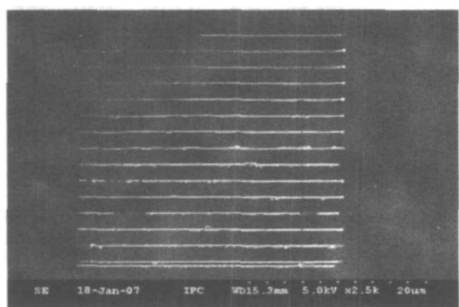


图4 在光强为 12.7 mW 下不同曝光时间引发聚合后的扫描电镜图

Fig. 4 SEM image of lines obtained for different exposure time

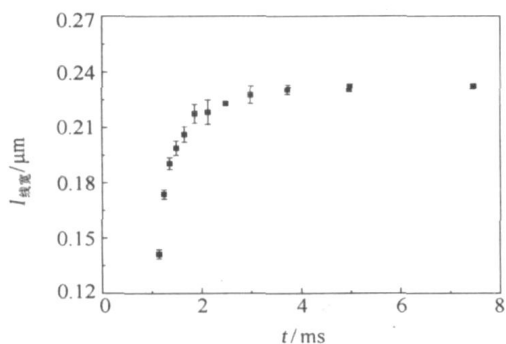


图5 加工线宽与曝光时间的关系图

Fig. 5 The line width dependence on exposure time

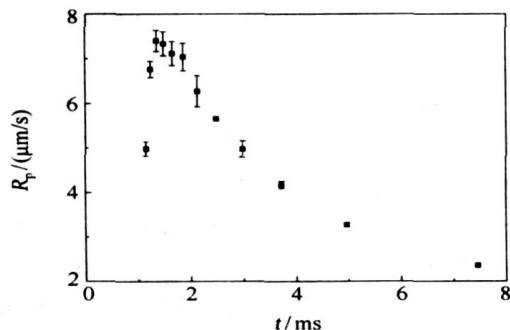


图6 聚合速率与曝光时间的关系图

Fig. 6 Dependence of polymerization velocity on exposure time

### 3 结论

(1) 以卟啉为原料可合成具有  $C_{2v}$  对称性的 BPyVC, BPyVC 的最大紫外吸收峰在 325 nm, 分子内电荷转移吸收峰出现在 375 nm, 荧光发射峰出现在 460 nm。

(2) 双光子聚合实验的结果表明,在固定扫描速度下, BPyVC 引发的聚合速率与入射光光强成 2 次方关系。在固定光强照射下,聚合产生的线宽度随曝光时间延长逐渐增大,最后达到一个最大值 230 nm,聚合速率随曝光时间延长则呈现先增大( $< 1.3$  ms)而后降低( $> 1.3$  ms)的趋势。说明在极短时间内考察双光子光聚合特性时,不能够忽略氧气的淬灭效应和低聚物被清洗所造成的影响。

### 参考文献:

- [1] KAWATA S, KAWATA Y. Three dimensional optical data storage using photochemical materials [J]. Chem Rev, 2000, 100: 1777 - 1788.
- [2] DENK W F, JAMES H, STRICKLER, et al. Two photon laser scanning fluorescence microscopy [J]. Science, 1990, 248: 73 - 76.
- [3] CHUNG S J, KIM K S, PRASAD P N, et al. Cooperative enhancement of two-photon absorption in multi-branched structures [J]. J Phys Chem B, 1999, 103: 10741 - 10745.
- [4] BELFIELD K D, SCHAFER K J, LIU Yong, et al. Multiphoton-absorbing organic materials for microfabrication, emerging optical applications and non-destructive three-dimensional imaging [J]. J Phys Org Chem, 2000, 13: 837 - 849.
- [5] LU Youmei, HASEGAWA F, OHKUMA S, et al. Highly efficient two-photon initiated polymerization in solvent by using a novel two-photon chromophore and co-initiators [J]. J Mater Chem, 2004, 14: 1391 - 1395.
- [6] SUN Hongbo, TANAKA T, KAWATA S. Three dimensional focal spots related to two-photon excitation [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80: 3673 - 3675.
- [7] KUEBLER S M, BRAUN K L, ZHOU Wenhui, et al. Design and application of high-sensitivity two-photon initiators for three-dimensional microfabrication [J]. J Photochem Photobiol A: Chemistry, 2003, 158(2 - 3): 163 - 170.
- [8] WATANABE T, AKIYAMA M, TOTANI K, et al. Photoresponsive hydrogel microstructure fabricated by two-photon initiated polymerization [J]. Adv Funct

- Mater, 2002, 12: 611 - 615.
- [9] SUN Hongbo, MIZEIKIS V, XU Ying, et al. Micro-cavities in polymeric photonic crystals [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79: 1 - 3.
- [10] RUMI M, EHRLICH J E, HEIKAL A A, et al. Structure-property relationships for two-photon absorbing chromophores: Bis-donor diphenylpolyene and bis(styryl)-benzene derivatives [J]. J Am Chem Soc, 2000, 122: 9500 - 9510.
- [11] CHUNG S J, LIN T C, KIM K S, et al. Two-photon absorption and excited-state energy-transfer properties of a new multibranched molecule [J]. Chem Mater, 2001, 13: 4071 - 4076.
- [12] GU Jie, WANG Yulan, CHEN Weiqiang, et al. Carbazole-based 1D and 2D hemicyanines: synthesis, two-photon absorption properties and application for two-photon photopolymerization 3D lithography [J]. New J Chem, 2007, 31: 63 - 68.
- [13] XING Jinfeng, CHEN Weiqiang, DONG Xianzi, et al. Synthesis, optical and initiating properties of new two-photon polymerization initiators: 2,7-Bis(styryl)anthraquinone derivatives [J]. J Photochem Photobio A: Chemistry, 2007, 189: 398 - 404.
- [14] XING Jinfeng, CHEN Weiqiang, GU Jie, et al. Design of high efficiency for two-photon polymerization initiator: Combination of radical stabilization and large two-photon cross section achieved by N-benzyl 3,6-bis(phenylethynyl)carbazole derivatives [J]. J Mater Chem, 2007, 17: 1433 - 1438.
- [15] ZHANG Juzhou, CUI Cunmei, ZHOU Hongping, et al. Synthesis and optical properties of two novel two-photon polymerization initiators derived from carbazole [J]. J Funct Mater, 2005, 36(10): 1624 - 1628.
- [16] ALLINGER K L, YOUNG D A. Reduction of 6,7-diphenyldibenzo[*e, g*][1,4]diazocine. An unusual nucleophilic aromatic substitution [J]. J Org Chem, 1959, 24: 307 - 308.
- [17] ALBERT K, GISDA KIS P, RÖSCH N. On C—C coupling by carbene-stabilized palladium catalysts: A density functional study of the Heck reaction [J]. Organometallics, 1998, 17: 1608 - 1616.

## Synthesis and properties of novel two-photon polymerization initiator 9-benzyl-3,6-bis[2-(pyridine-4-yl)vinyl]carbazole

YIN Long<sup>1</sup> YANG JunJiao<sup>1</sup> CHENG WeiQiang<sup>2</sup> DUAN XuanMing<sup>2</sup>

(1. School of Science, Beijing University of Chemistry Technology, Beijing 100029; 2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** A novel molecule with  $C_{2v}$  symmetry, 9-benzyl-3,6-bis[2-(pyridine-4-yl)vinyl]carbazole (BPyVC), has been synthesized by the Heck reaction of 4-vinyl pyridine with 9-benzyl-3,6-dibromocarbazole; the latter was obtained by bromination of 9-benzylcarbazole with N-bromosuccinimide. The structure of BPyVC was verified by  $^1\text{H-NMR}$ , IR and MS. The photophysical properties of BPyVC were investigated in the polymerization of methacrylic acid. Results of two-photon polymerization (TPP) experiments, with 0.09% BPyVC as TPP initiator, showed that the resulting resin exhibited a minimum energy density of  $92.7 \text{ kJ/cm}^2$  with a scan speed of  $22 \mu\text{m/s}$ , and that a minimum exposure time of 1.15 ms was required with a light power of 12.7 mW.

**Key words:** carbazole derivatives; two-photon polymerization; energy density