

## 一种新型的可见光诱导电子转移生酸体系的研究\*

王慧敏<sup>2</sup> 姜永才<sup>1</sup> 李青山<sup>2</sup> 张晓宏<sup>1</sup> 吴世康<sup>1\*\*</sup>

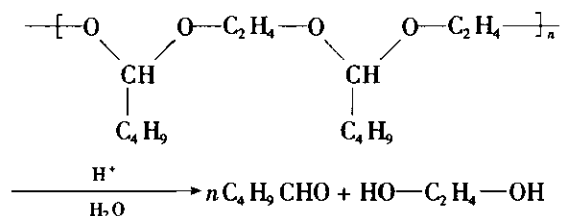
(<sup>1</sup>中国科学院感光化学研究所 北京 100101) (<sup>2</sup>齐齐哈尔大学材料科学与工程系 齐齐哈尔 161006)

**摘 要** 对4种分子内共轭的电荷转移化合物和取代的双(三氯甲基)-2,4,6-三嗪分子间的光诱导电子转移和光生酸反应进行了详细研究.通过荧光猝灭和体系荧光随时间的变化可看到作为电子受体的三嗪分子和作为电子给体电荷转移化合物间的光诱导电荷转移作用.在对体系酸度的测定中,可清楚地看到体系经光照后所发生的变化.对所研究生酸体系引发酚醛树脂/六甲氧基甲基三聚氰胺交联反应的能力进行了初步研究.对可能发生的反应机制进行了讨论.

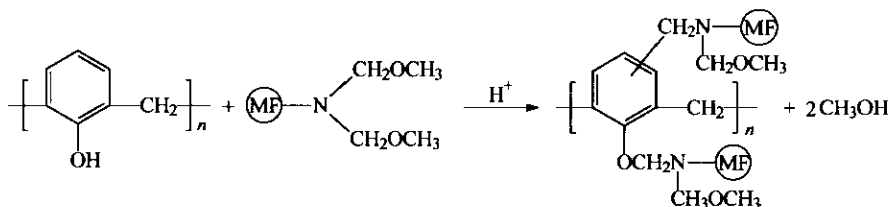
**关键词** 光诱导电子转移, 光引发聚合反应, 光生酸反应, 取代的双(三氯甲基)-2,4,6-三嗪化合物

近年来对可见光诱导、电子转移引发聚合体系的研究受到了广泛的注意.这是和光聚合体系近年来得到了多方面的实际应用和进展以及和新型激光光源的不断问世等状况密切相关<sup>[1,2]</sup>.在传统的光诱导电子转移反应中形成的是引发单体发生聚合的活性自由基,即可通过聚合反应实现负性图象.而近年来发展起来的光诱导生酸反应<sup>[3]</sup>(Photoacid generation reaction)则是通过所生成的酸来引起基体高聚物材料的降解或交联、形成了既可是正性图象也可是负性图象的结果.因此,这后一类光敏体系同样具有十分重要的应用价值且受到了广泛的注意.例如:在负性光刻胶领域最近发展

起来的间甲基酚醛树脂-六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)体系<sup>[4,5]</sup>以及正性胶如聚缩醛(Polyacetals)类体系<sup>[6]</sup>等,前者在酸的影响下引起交联而后者则在酸影响下引起解聚,如反应式1和2所示:



Schem 1 The acid decomposition process of positive polyacetal photoresists



Schem 2 The acid crosslinking reaction of negative resists composed of phenol resin/HMMM

值得注意的是这类体系具有“化学增幅”(Chemical amplification)的功能,因而更引起人们的注目.最近 Scaiano<sup>[7,8]</sup>等对光生酸反应的机制问题进行了研究,使人们对这一问题有了较多的认识.在 Scaiano 的工作中他们以吩噻嗪(Phenothiazine)衍生物为敏化剂,以不同取代的双(三氯甲基)三嗪——一种新型的电子受体化合物为引发剂组成了一类新型、具有高效的光诱导电子转移生酸体系.

但应当指出他们所用敏化剂的波长处于紫外波段(峰值波长约~365 nm),因此选择具有较长吸收波长的敏化剂来代替吩噻嗪、从而找出适用于某些激光器(发射可见光,如氩离子激光器发射517 nm)用的新型敏化体系是一项具有重要意义的工作.由于取代的双(三氯甲基)三嗪化合物有着作为电子受体的良好性能,本工作仍以它为电子受

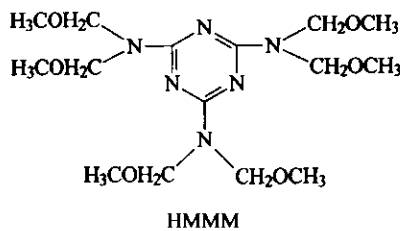
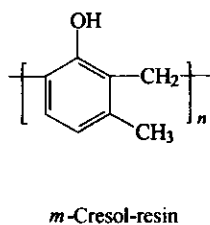
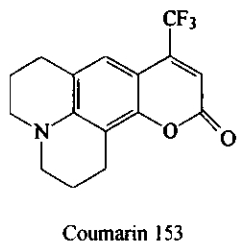
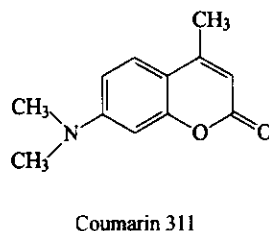
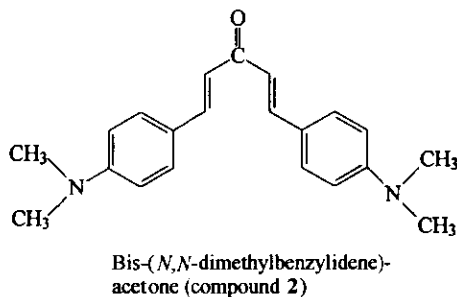
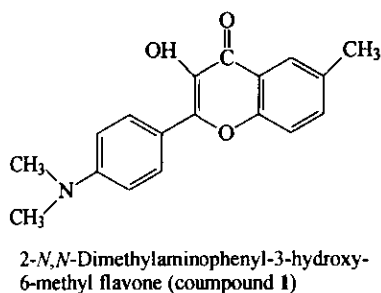
\* 2000-12-08 收稿,2001-01-11 修稿;本工作为科技部973项目(G2000078100)资助课题;\*\* 通讯联系人

体,并以由本实验室合成的具有良好分子内电荷转移能力的某些化合物,及其它染料化合物为电子给体敏化剂,详细研究了它们的光物理行为,得到了一些有趣的结果。

## 1 实验部分

工作中所用的某些分子内电荷转移化合物系

本实验室合成,合成方法另行报道.另两种化合物为香豆素衍生物:香豆素 311 和香豆素 153 为 Aldrich 产品.2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-2,4,6-三嗪化合物系法国 EFI 公司 Burr 博士提供.间甲基酚酯树脂及六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)系本所杨永源研究员提供.所有研究化合物的结构如下:



化合物的荧光光谱系在 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上测得.测定时以二氯乙烷为溶剂,测定溶液的浓度均为  $2 \times 10^{-5}$  mol/L.吸收光谱是在 Hitachi 330 紫外-可见分光光度仪上测定.它们的荧光及吸收光谱的峰值波长列于表 1.

Table 1 The peak wavelength in absorption and fluorescence spectra of compounds studied

| Compound     | Absorption peak wavelength (nm) | Fluorescence peak wavelength (nm) |
|--------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1            | 369                             | 565                               |
| 2            | 410                             | 550                               |
| Coumarin 311 | 360                             | 420                               |
| Coumarin 153 | 420                             | 498                               |
| Triazine     | 350                             | —                                 |

混合体系溶液酸度的测定是在 pH S-2 型(上海第二分析仪器厂)酸度仪上进行的.工作中所用光源为 450 W 氙灯,并用截止型滤色片滤去波长短于 380 nm 的辐射.

## 2 结果与讨论

本实验中所选用的 4 种化合物均为分子内共轭的电荷转移化合物,所以选用它们是因这类化合

物一般具有较长的吸收波长,且分子内存在着能给出电子的部分如 *N,N*-二甲氨基等,因此当它们和强电子受体相组合时,就可作为电子给体,组成一光诱导的电子转移体系来引发单体聚合.图 1,2 中列出了化合物 1 和 2 的荧光猝灭结果.可以看出两种化合物的荧光均能被上述三嗪化合物所猝灭.根据三嗪化合物具有比发光化合物 1 和 2 为短的吸收波长,在这种条件下应不可能发生以能量转移为机制的荧光猝灭,因此可以认为,观察到的荧光猝灭具有电子转移猝灭特征.另外两种香豆素化合物的荧光同样能被三嗪化合物猝灭,但猝灭的效率较低,其光谱与图 1 和 2 类似,未在文中列出.用 Stern-Volmer 关系对所得数据进行处理,如下式:

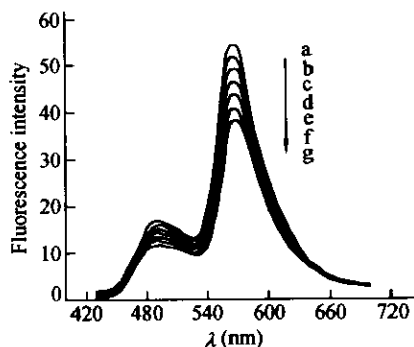
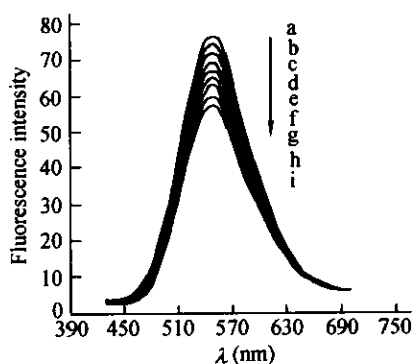
$$I_0/I = 1 + k_{ST}[Q] = 1 + k_q\tau_f[Q]$$

式中  $I_0$ ,  $I$  分别为未加及加有猝灭剂时的荧光强度,  $k_{ST}$  为 Stern-Volmer 常数,而  $k_q$  则为荧光猝灭常数,  $\tau_f$  为敏化剂的荧光寿命.图 3 列出了上列几种化合物荧光猝灭的 Stern-Volmer 作图.可以看出化合物 1 和 2 有着较大的 Stern-Volmer 常数.根据发光化合物的荧光寿命  $\tau_f$  值、可算出它们的猝灭速度常数  $k_q$  值,如下表 2 所示.

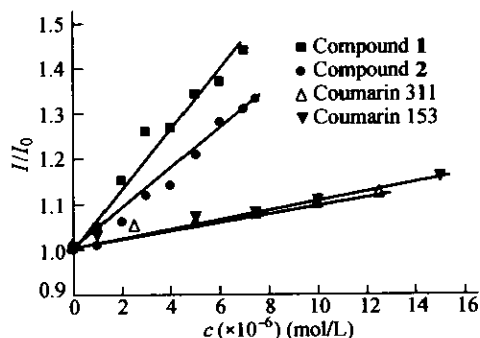
表中列出的所有化合物荧光猝灭常数均大于

**Table 2** The quenching constants of studied compounds by triazine in dichloroethane

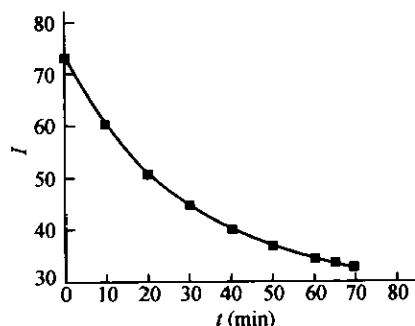
| Compound     | $k_{sv}$          | $\tau_f$ (ns) <sup>(9)</sup> | $k_q$                |
|--------------|-------------------|------------------------------|----------------------|
| Compound 1   | $6.7 \times 10^4$ | 2.0                          | $3.4 \times 10^{13}$ |
| Compound 2   | $4.0 \times 10^4$ | 0.09                         | $4.4 \times 10^{14}$ |
| Coumarin 311 | $1.1 \times 10^4$ | 3.4                          | $3.2 \times 10^{12}$ |
| Coumarin 153 | $1.2 \times 10^4$ | 5.6                          | $2.1 \times 10^{12}$ |

**Fig. 1** The fluorescence spectra of compound 1 quenched by triazineConcentration of compound 1:  $2 \times 10^{-5}$  mol/LConcentration of quencher: a) 0; b)  $1 \times 10^{-6}$ ; c)  $2 \times 10^{-6}$ ; d)  $3 \times 10^{-6}$ ; e)  $4 \times 10^{-6}$ ; f)  $5 \times 10^{-6}$ ; g)  $6 \times 10^{-6}$ **Fig. 2** The fluorescence spectra of compound 2 quenched by triazineConcentration of compound 2:  $2 \times 10^{-5}$  mol/LConcentration of quencher: a) 0; b)  $1 \times 10^{-6}$ ; c)  $2 \times 10^{-6}$ ; d)  $3 \times 10^{-6}$ ; e)  $4 \times 10^{-6}$ ; f)  $5 \times 10^{-6}$ ; g)  $6 \times 10^{-6}$ ; h)  $7 \times 10^{-6}$ ; i)  $8 \times 10^{-6}$ 

$10^{12}$ ,值得注意的是化合物 1 和 2 的  $k_q$  值竟达到  $10^{13-14}$  的数量级,说明这两种化合物可能在基态条件下已和三嗪化合物发生相互作用,因而有着比扩散速度更快的猝灭速度常数.要指出的是,由于这里所用敏化剂的吸收处于可见光范围,因此在上述两化合物相互混合后在室内光线照射的条件下就可能发生光诱导电子转移并进而引起光化学反应

**Fig. 3** The Stern-Volmer plots of fluorescence quenching of compound 1, compound 2, coumarin 311, coumarin 153

的发生.为证实这一看法我们对上述两种化合物的混合溶液(图 4 中用的是化合物 1 和三嗪化合物的二氯乙烷溶液)以波长大于 380 nm 的光进行照射,并检测照射溶液的荧光强度随时间的变化,得到如图 4 的结果,可以看到,溶液的荧光强度随着光照时间的延长而不断下降,同时可以观察到整个溶液的颜色经光照后也有十分明显的改变.说明在光照下,溶液中两种化合物间确系发生了化学反应.正是因为存在着光照条件下的化学反应,因此使测得的荧光猝灭常数出现了如上述的反常结果.

**Fig. 4** In the presence of triazine, the change of fluorescence intensity of compound 1 with the time of irradiation

为证实所研究的化合物/三嗪混合溶液确系一光生酸体系,我们测定了该混合体系在光照下溶液酸度的变化情况.为便于溶液 pH 值的测定,工作中选用了乙腈/水(80/20)混合溶剂来代替二氯乙烷,结果如图 5 所示.结果表明在光照下溶液的酸度很快就有大幅度的变化,即从开始时的 pH 值 6.2 迅速地降低至 2.3.要指出的是由于在酸度测定中所用溶剂和荧光测定中用的不同,因此二者的

变化趋势应有所差异,由于测定酸度时所用溶剂极性较大,这有利于组分间的电子转移,因此可以看到在酸度测定中其反应速度较快.实验结果表明,本工作所选用的几种敏化剂都能在光的激发下与三嗪间发生电子转移而生酸从而引发予聚合体系的交联(两种由香豆素化合物组成的体系同样在光照后生酸,但未做随时间而变的实验).关于其可能的光致生酸机制以化合物 1 为例,如反应式 3 所示:

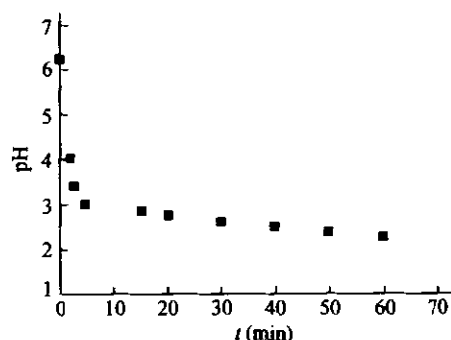
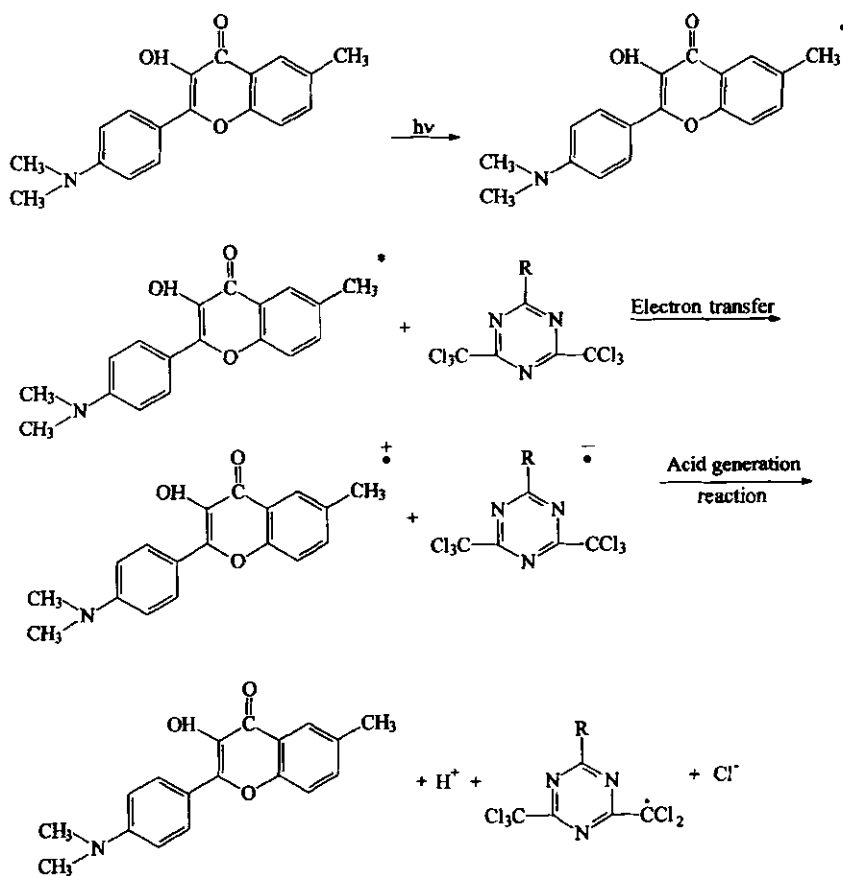


Fig. 5 The change of acidity of mixed solution of compound 1/triazine with the time of irradiation



Scheme 3 A possible photoinduced electron transfer and photoacid generation mechanism of the system composed of different sensitizers and triazine

由反应式 3 中可见化合物 1 在被光激发后形成激发态,然后与三嗪化合物发生光诱导分子间的电子转移,将一个电子由化合物 1 转移至三嗪化合物,生成了化合物 1 的阳离子自由基和三嗪化合物的阴离子自由基,然后再进一步发生生酸反应形成了酸以及其他两种自由基.

在上述工作基础上,按照文献[4,5]的方法配

置了间甲基酚醛树脂及六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)的混合溶液并以乙二醇乙醚醋酸酯为溶剂.然后在暗室中加入光生酸引发体系——分子内电荷转移型敏化剂及取代的双(三氯甲基)三嗪.其基本配比为:间甲基酚醛树脂 3~5 g;六甲氧基甲基三聚氰胺 1~2 g;电荷转移化合物化合物 2 0.2~0.4 g;取代双(三氯甲基)三嗪 0.4~

0.6 g; 乙二醇醚醋酸酯 50 ~ 100 mL.

将混合溶液涂布于经阳极氧化后的铝板上, 烘干得感光板、保存于暗处. 用截去紫外部分的氙灯光源照射覆盖有图象模版的上述感光版 2 min. 再将曝光过的版材放置于烘箱内, 在 140℃ 下烘烤 2 min, 然后用含 2% NaOH 的乙醇/水 (1/4) 混合溶液进行显影得到了良好而清晰的图象.

通过上述的工作, 可以认为本工作所用体系具有光诱导电子转移特征, 通过改变不同的敏化

剂, 可以实现对不同波长的可见光敏感, 并在光照后通过光诱导电子转移而引起生酸反应. 所产生的酸可以引发酚醛树脂/三聚氰胺酸敏体系发生交联, 从而得到清晰的图象结果.

进一步的工作尚在进行中.

致谢 本工作承中科院感光化学所杨水源研究员提供有关化合物, 作者等深表谢意.

## REFERENCES

- 1 Fouassier J P. Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring; Fundamental and Applications. Munich: Hanser Publication, 1995
- 2 Rabek J F. Mechanisms of Photophysical Process and Photochemical Reactions in Polymers Theory and Applications. Chichester: Wiley, 1987
- 3 Monroe B M, Weed G C. Chem Rev, 1993, 93: 435
- 4 WU Bing (吴兵), Lin Yuanchang (李元昌), Chen Ming (陈明), Li Tianshu (林天舒), Hong Xiaoying (洪啸吟). Photographic Science and Photochemistry (感光科学与光化学), 1998, 16: 154 ~ 160
- 5 Gao Fang (高放), Xu Jinqi (徐锦旗), Li Lidong (李立东), Feng Shujing (冯树京), Yang Yongyuan (杨水源). Photographic Science and Photochemistry (感光科学与光化学), 2000, 18: 302 ~ 307
- 6 Basting D. Europe Photochemistry Association News Lett, 1989, (37): 11
- 7 Pohlers G, Scaiano J C, Sinta R, Brainard R, Pai Dan. Chem Mater, 1997, (9): 1353
- 8 Pohlers G, Scaiano J C, Step E, Sinta R. J Am Chem Soc, 1999, 121: 6167
- 9 Wang Pengfei. The Photophysical and Photochemical Properties of Intramolecular Charge Transfer Compound-Enone Compounds. Doctor Dissertation. Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences. 1993

## A STUDY ON THE NEW KIND OF VISIBLE LIGHT PHOTO-INDUCED ELECTRON TRANSFER ACID GENERATION SYSTEM

WANG Huimin<sup>1</sup>, JIANG Yongcai<sup>1</sup>, LI Qingshan<sup>2</sup>, ZHANG Xiaohong<sup>1</sup>, WU Shikang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

(<sup>2</sup> Department of Material Science and Engineering, Qiqihaer University, Qiqihaer 161006)

**Abstract** The photoinduced electron transfer acid generation of four kinds of intra-molecular conjugated charge transfer compounds incorporated with substituted bis(trichloromethyl)-2,4,6-triazine have been studied in this work. According to the fluorescence quenching and the fluorescence changing of mixed solution with irradiation time it was indicated that the photo-induced electron transfer between triazine as an electron acceptor and intra-molecular charge transfer compounds as an electron donor have occurred in these systems. From the acidity measurement it can be seen clearly that the systems studied were changed dramatically under irradiation. And the acid-induced cross-linking reaction of phenol-aldehyde resin/hexamethaoxy methyl triazine has also been tested successfully. A probable mechanism was suggested preliminarily.

**Key words** Photoinduced electron transfer, Photoinitiation polymerization, Photoacid generation, Substituted bis(trichloromethyl)triazine compounds