

双(三氯甲基)三嗪类化合物光生酸反应的研究*

姜永才 岳 玲 张晓宏** 吴世康**

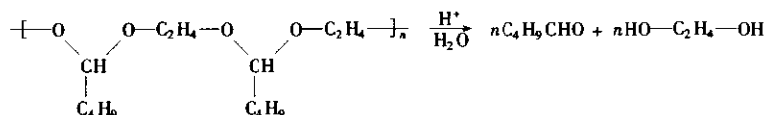
(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘 要 对3种具不同结构(三氯甲基)三嗪化合物的光致生酸及光敏化生酸问题进行了研究.从其吸收光谱、荧光光谱、荧光猝灭以及光致生酸过程的测定结果表明,三嗪化合物的敏化光致生酸具有电子转移性质.发现在三嗪化合物分子中存在着归属于核的局域发光以及分子内的电荷转移发光两个部分.局域的激发与发光和化合物光致生酸有着密切的关系,而电荷转移发光则会增强或扩充化合物的吸收和发射光谱范围,在光致生酸中也有重要的作用.一种完美的光致生酸化合物分子的设计和合成必须对上述两个方面均加以注意,使能达到互补和协同的作用.

关键词 三嗪类化合物, 光致生酸, 光诱导电子转移, 光敏化剂

光化学生酸反应(Photo-acid-generation reaction)、由于能诱发某些高分子体系的聚合或降解,使体系的光照部分形成负像或正像,从而在影象科学中得到广泛应用^[1-3].由于这类聚合或降解反应发生的基本条件是体系内有酸的产生与存在,因此只要体系处于酸性条件下,反应将持续

的进行,直至体系内所有作用基团全部作用完毕为止.例如,以聚乙二醇缩戊醛高聚物^[4](Polyacetal)为例,如果体系中因敏化剂的光照生酸,则聚合物就能发生水解降解,直至体系内所有聚合物完全消失为止.

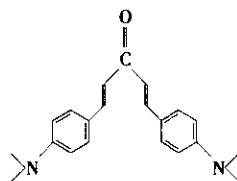


由此可见,这类反应具有一定的增幅效果.为此称为“化学放大”或“化学增幅”体系^[5-7](Chemical amplification),并受到广泛重视.对于这类体系的研究与发展,始于光致正离子聚合反应的研究.它随着喹盐类化合物的发展,包括如对二苯基碘喹盐和三苯基硫喹盐等的光解或敏化光解的研究而不断成熟起来.但一个值得注意的问题是由于喹盐类化合物的吸收波长偏短,为了要付诸实用,就必须加强对其敏化问题的研究.近年来,一类新的光致生酸化合物——4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪受到注意.由于这类化合物的2-位处可用多种不同基团取代,这就为使这类化合物的波长扩展留有充分的余地.同时在价格上由于它不涉及某些昂贵的负离子基团,因此对这类化合物的研究、无论在应用上或机制上都有不少报道.本工作将利用本实验室合成的双-(*N,N*-二甲氨基苯乙烯基)甲酮为敏化剂,对几种具不同

结构的三嗪类化合物的光致生酸及光敏化生酸及其反应机制问题进行了初步研究.

1 实验部分

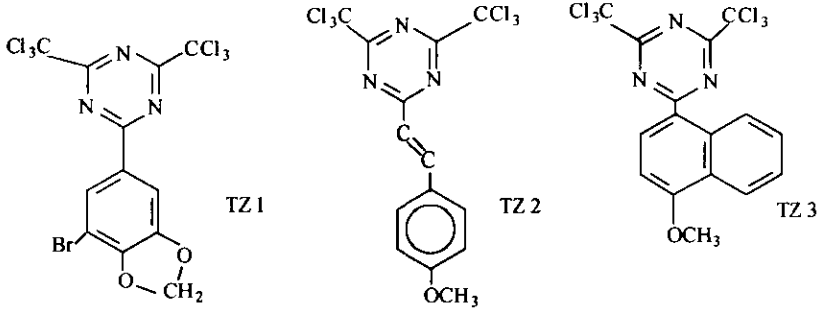
所用敏化剂——双-*N,N*-二甲氨基苯乙烯基甲酮(敏化剂1)为本实验室合成^[8].有如下结构:



1.1 敏化剂的合成步骤

将*N,N*-二甲氨基苯甲醛和丙酮(按2:1摩尔比)溶解于乙醇中,在碱性条件下加热通过缩合反应而成.产物经光谱方法表征,结果与文献报

道相同.所用三嗪类化合物系法国 Burr 博士提供,结构如下:



三嗪类化合物未作进一步纯化.吸收和荧光发射光谱分别在 Hitachi U-3010 紫外-可见分光光度计及 Hitachi F-4500 荧光光谱仪上测定.溶液的 pH 值系在上海二分厂 pHs-2 型酸度计上测得.

1.2 光生酸反应实验

光源由氙灯 (USHIO 500 W) 发出、经 350 或 450 nm 的截止滤光片除去短于 350 或 450 nm 的光作为工作用光.光源与样品池间的距离为 12 cm.光照时间以分钟计,经照射不同时间后,用 pH 计测定和记录溶液 pH 值的变化.溶剂采用 THF/H₂O(8/2, V/V)混合溶剂.

2 结果与讨论

图 1 中列出了敏化剂 1 及 3 种三嗪化合物溶液的吸收光谱.可以看出,敏化剂的峰值吸收波长较研究的几种三嗪化合物的吸收波长都长.而三嗪化合物中,则以带有萘基的 TZ 3 具有最长的峰值吸收,而 TZ 1 化合物的峰值吸收处于最短的波长处.

图 2 中列出的是三嗪化合物 TZ 3 对敏化剂 1 的荧光猝灭光谱.可以看出当 TZ 3 的浓度为 10⁻⁶ mol/L 时,已能强烈的猝灭敏化剂的荧光, TZ 1 化合物也有很强的荧光猝灭能力,几乎与 TZ 3 相当.但 TZ 2 则在相同浓度条件时几乎观察不到荧光猝灭,这一结果与 Scaiano 等^[4,5]的结果相一致.图的结果表明,由于三嗪化合物的单重激发态的能量均大于敏化剂 1 的激发单重态能量,因此这里的荧光猝灭不可能通过能量转移的途径实现,而仅可能是通过光诱导的电子转移过程. TZ 2 化合物观察不到荧光猝灭的现象,表明在三氯甲基三嗪化合物中引入对-甲氧基苯乙烯基时,会在较大程度上改变三嗪化合物的拉电子能力,使拉电子能力降低,于是导致它和敏化剂间的电子转移能力大大变弱,使之只能在较高浓度条件

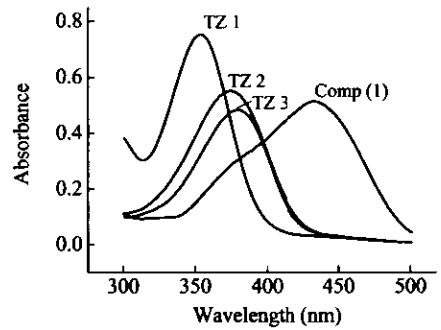


Fig. 1 The absorption spectra of sensitizer 1 and three kinds of triazine compounds

Solvent: acetonitrile

Concentration of sensitizer: [Comp. 1] = 1.4 × 10⁻⁵ mol/L, concentration of triazine: [TZ] = 1.7 × 10⁻⁵ mol/L

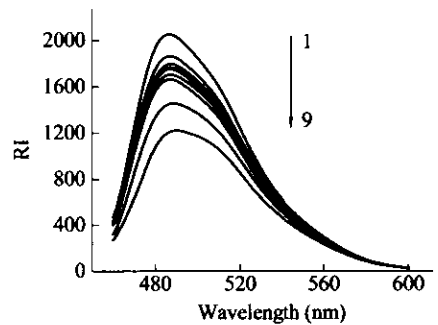


Fig. 2 The fluorescence quenching of sensitizer 1 by triazine compounds TZ 3

Excitation wavelength: λ_{ex} = 450 nm

[TZ 3]: 1)0, 2)1.7, 3)3.4, 4)5.1, 5)6.8, 6)8.5, 7)10.2, 8)11.2, 9)13.6 (10⁻⁶ mol/L)

下方可观察到它对敏化剂荧光的猝灭.将 3 种三嗪化合物对敏化剂荧光的猝灭按 Stern-Volmer 作图,得到图 3,可以看出,它们间具有线性关系.

按 Stern-Volmer 公式,从作图的直线斜率可算出 Stern-Volmer 常数 K_{SV},然后按已知敏化剂 1 的

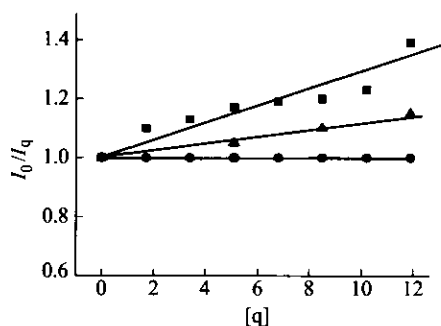


Fig. 3 The Stern-Volmer plots of fluorescence quenching by triazine compounds
 ■ TZ 3; ▲ TZ 1; ● TZ 2

荧光寿命 τ , 就可算出荧光的猝灭速度常数 K_Q 值, 列于表 1.

$$I_0/I_Q = 1 + K_{SV}[Q]$$

$$K_{SV} = K_Q \tau$$

Table 1 The Stern-Volmer constants of fluorescence quenching of sensitizer 1 by triazines and their quenching constants

Triazines	K_{SV}	K_Q^a
TZ 1	1.2×10^3	1.33×10^{13}
TZ 2	> 0	—
TZ 3	3.2×10^3	3.55×10^{13}

* The life time of sensitizer-compound 1 is 0.09 ns^[8].

从表中数据可见, 其中列出的猝灭速度常数均在 10^{13} 量级, 已达到和超过在相同条件下的扩散速度常数, 表明这里发生的猝灭属于电子转移过程机制.

图 4 中列出了 3 种三嗪化合物在敏化剂 1 存在条件下的光照生酸过程. 可以看出, 带有氨基的化合物 TZ 3 有着最为明显的生酸效果. 体系经 25 min 的光照后 pH 值下降到 5.5 左右. 而其他两种, 如 TZ 1 化合物溶液在光照开始时, 酸度有所增加, 而在经过一段时间照射后酸度的增长速度逐步变慢. 而 TZ 2 溶液则在开始照射时体系酸度几乎保持不变, 直至照射时间在 15 min 以后才开始有所变化. 考虑到溶液 pH 值的大小和体系内生酸物种的浓度有关, 为此我们研究了不同浓度的 TZ 生酸化合物在光照下、体系 pH 值的变化, 得到如图 5 的结果.

从图 5 中可见, 当将 TZ 1 的浓度自 0.85×10^{-4} 增大到 1.6×10^{-4} mol/L 时, 体系的酸度在光照 20 min 后可降至 5 左右. 结果清晰的表明生酸体系的浓度依赖性.

在本工作中所用的敏化剂为双(N, N-二甲

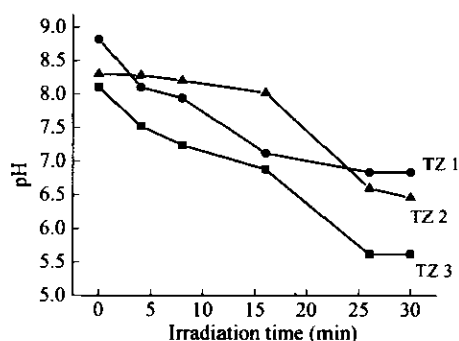


Fig. 4 The process of photo-acid generation of three triazines in the presence of sensitizer 1
 [Sensitizer 1]: 8.1×10^{-5} mol/L, [Triazines]: 8.5×10^{-5} mol/L
 The light source used is Xenon lamp with a cutting off filter to 450 nm.

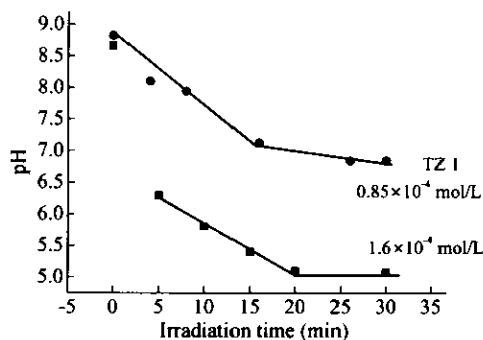


Fig. 5 The pH value changing of TZ 1 solution with different concentration during different times of irradiation

基苯乙烯基)甲酮, 体系具体的生酸反应的机制可用下式表示.

式中可见, 由于三嗪化合物强烈的拉电子能力, 因此通过光诱导电子转移、可从敏化剂分子激发态处得到电子而生成负离子自由基, 而敏化剂则为正离子自由基, 然后从中释出质子成酸. 这里可以看出, 作为电子受体的三嗪化合物、拉电子能力的大小对体系生酸能力有较大的影响, 此外体系中组分含量的多少, 对在一定光照时间内生酸的数量也有较大的关系. 因此就有上述的图 5 结果.

图 6 中列出了 3 种三嗪化合物溶液的荧光光谱图. 图中可见, 3 种化合物均在约 390 nm 处有荧光峰. 其中 TZ 1 最大而 TZ 2 最小, 可以认为该处的发射应属于化合物三嗪核的局域发射. 此外三者分别在 409, 414 以及 445 nm 左右出现具有电荷转移性质的荧光发射峰. 其中以 TZ 2 最长而 TZ 1 最短, 这也恰和三嗪化合物的局域荧光发射

强度大小的关系相符,即分子内电荷转移的程度 越大、其局域荧光发射的强度也就越小。

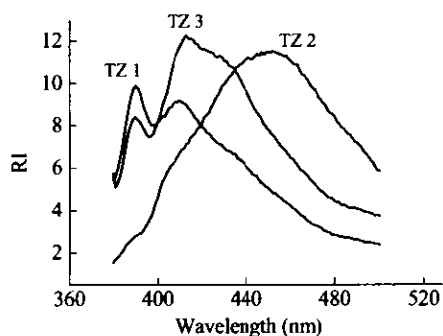
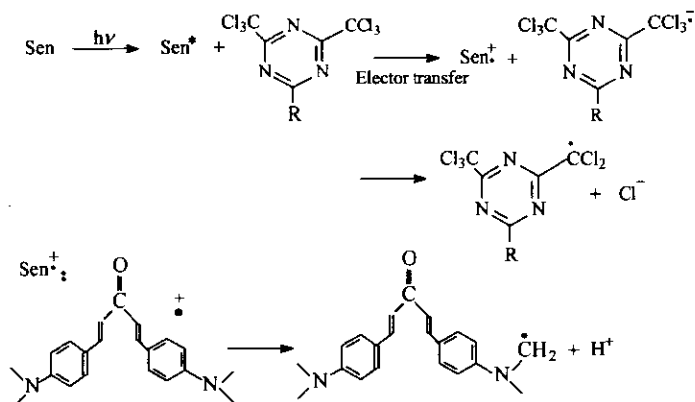


Fig. 6 The fluorescence spectra of three kinds of triazine in acetonitrile solution

$\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$

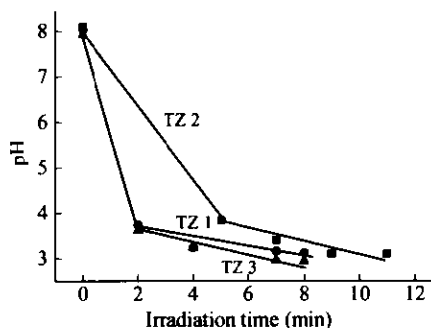


Fig. 7 The photo-acid-generation in different triazine solutions via the time of irradiation

Concentration of triazines: $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; Solvent: THF/H₂O = 8/2, V/V

The light source used is Xenon lamp with a cutting off filter to 450 nm.

图 7 为三嗪类化合物溶液在未加敏化剂条件下光照生酸的结果,因此照射光源所用的截止滤色片也改用 350 nm 的、来代替原用的 450 nm 滤色片。可以看出,三者中以 TZ 2 的光照生酸速度或效率最低,而以 TZ 3 的为最佳。结合图 6 的荧光光谱结果可以看到, TZ 2 有着最强的分子内电荷转移能力,因此它在 445 nm 处有着很强的荧光发射,但它在 390 nm 处只有很小的荧光发射。如果认为 390 nm 处的发射、反映的是分子中生酸部位三嗪基的激发,这样 TZ 1 似应有最佳的结果,但从荧光光谱中看出 TZ 1 在长波段处的荧光很弱,即其分子内的电荷转移敏化能力不强,因此具有最佳生酸能力的化合物就应属于既有较强局域发光又有较强电荷转移发射的化合物 TZ 3。根据上面的讨论可以认为,在三嗪类化合物的设计与合成中,合理安排分子内的局域激发与电荷转移激发是十分重要的。联系前面利用敏化剂的引入以扩展三嗪化合物体系激发波长范围,所得的结果表明,工作中采用的敏化剂 1 是颇为有效的,但同时也看到敏化剂对分子内具有较强电荷转移能力的 TZ 2 化合物并不十分有效。这实际上也是因强烈的分子内电荷转移可使三嗪化合物中三嗪核的拉电子能力降低有关。

进一步的工作正在进行中。

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 Crivello J V. DE-OS 2, 754, 853 General Electric, 1978
- 4 Vollmann H W, Pawlowski G. EPA Newsletter, 1988, 34: 17 ~ 38
- 5 Pohlers G, Scaiano J C, Sinta R, Brainard R, Pai Dan. Chem Mater, 1997, 9: 1353 ~ 1361
- 6 Pohlers G, Scaiano J C, Step E, Sinta R. J Am Chem Soc, 1999, 121: 6167 ~ 6175
- 7 Wang Huimin, Jiang Yongcai, Li Qingshan, Wu Shikang. J Appl Poly Sci, 2002, 84: 909 ~ 917
- 8 Wang Pengfei(汪鹏飞). A Study on the Photo-Physical and Photochemical Properties of Intra-molecular Charge Transfer-Enone Compounds(分子内电荷转移化合物-烯酮类化合物光物理和光化学性质的研究). Doctor Dissertation, Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences(中国科学院感光化学研究所), 1993

A STUDY ON PHOTO-ACID GENERATION REACTION OF BIS(TRICHLOROMETHYL) 1, 3, 5- TRIAZINES

JIANG Yongcai, YUE Ling, ZHANG Xiaohong, WU Shikang

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract The photo-acid generation and the photosensitive acid generation effect of three kinds of bis-(trichloromethyl) triazine derivatives have been studied in this work. From the measurements of absorption, fluorescence and fluorescence quenching spectra and the photo-acid generation it was found that the photosensitive acid generation had the nature of a photo-electronic transfer process. Results indicated that in the fluorescence emission spectra of triazine compounds there were two emission regions, which were attributed to the localized excitation and intra-molecular charge transfer excitation, respectively. Results also indicated that the localized excitation and emission is most important for the photo-acid generation and the intra-molecular charge transfer effect is important for extension of the absorption region. For a perfect molecular design and synthesis of photo-acid generation compounds, attention should be paid to both effects described above, as well as the complementarity and concordance between them.

Key words Triazine compounds, Photo-acid generation, Photo-induced electron transfer, Photo-sensitizers