

应用与发展

DIR 成色剂显影抑制基的 构效关系研究

赵彬*

姜子文

(沈阳药科大学有机教研室, 沈阳 110015)

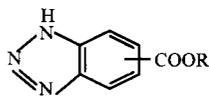
(化工部沈阳感光化工研究院, 沈阳 110015)

关键词 DIR 成色剂, 显影抑制基, 5(6)-酯基苯并三氮唑, 水解动力学

5(6)-酯基苯并三氮唑(见 1.1 中结构式)是感光材料 DIR 成色剂中的一类二当量基团, 显影时它从成色剂上脱离下来, 在胶片中起显影抑制作用, 因而不污染显影液^[1]. 为寻找合适 R 结构, 本文对七种该系列化合物的水解动力学常数及其显影抑制作用效果进行了测定, 找出了结构与作用效果之间的内在联系, 为设计新的功能性成色剂结构提供依据.

1 实验部分

1.1 实验用七个化合物由实验室合成, 结构如下:

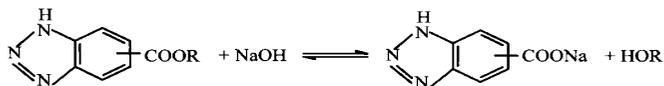


- M₁ R = -CH₃
- M₂ R = -CH₂CH₃
- M₃ R = -CH₂CH₂Cl
- M₄ R =
- M₅ R =
- M₆ R =
- M₇ R =

1.2 水解动力学常数的测定^[2]

1.2.1 测试原理

酯在碱性条件下的水解反应是一个双分子反应, 用方程式表示如下:



t=0 时	c	c	0	0
t=t _i 时	c-x	c-x	x	x
t→∞时	0	0	x→c	x→c

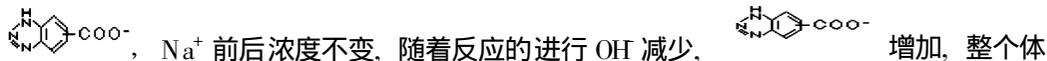
1997年12月18日收到初稿, 1998年4月21日收到第一次修改稿.

* 通讯联系人

$$\text{水解速度} \quad dx/dt = k(c-x) \quad (c-x) \quad (1)$$

$$\text{将(1)式积分得} \quad k t = \frac{x}{c(c-x)} \quad (2)$$

实验利用电导率(L)的变化来求算 x 值的变化. 体系中参与电导的有 Na^+ 、 OH^- 和



系的电导值下降, 则有下面的关系:

$$\text{当 } t = t_i \text{ 时} \quad x = K(L_0 - L_i) \quad (3)$$

$$\text{当 } t \quad \text{时} \quad x = K(L_0 - L) \quad (4)$$

将(3)、(4)代入(2)中得:

$$C k t_i = \frac{L_0 - L_i}{L_i - L} \quad (5)$$

将任意时刻 t_i 转换成 t , 则(5)式变为:

$$C k t = \frac{L_0 - L_t}{L_t - L}$$

只要测出 L_0 、 L 及一组 L_t 的值, 利用 $\frac{L_0 - L_t}{L_t - L}$ 对 t 作图得一直线, 斜率为 $k c$, 则可求出水解常数 k 值.

1.2.2 L_0 、 L 、 L_t 的测定

分别称取 0.01 mol 的七种抑制剂用混合溶剂(乙醇:乙二醇单乙醚= 12:5)溶解并稀释至 100 mL, 分别得到七种浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的有机溶液.

分别称取 0.01 mol 5(6)-苯并三氮唑羧酸钠和氢氧化钠, 用水溶解并稀释至 100 mL, 得到两个浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的水溶液.

移取 25 mL ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 的氢氧化钠溶液和 25 mL 混合溶剂, 两者混合均匀后在 40 °C 恒温槽中恒温十分钟, 然后用 DDS-11 电导仪测其电导值, 得 $L_0 = 67.0 \text{ } \Omega^{-1}$.

移取 25 mL ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 的 5(6) 苯并三氮唑羧酸钠和 25 mL 混合溶剂, 同样方法测得电导 $L = 9.5 \text{ } \Omega^{-1}$.

移取 25 mL ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 的氢氧化钠溶液和 25 mL ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 的 5(6)-酯基苯并三氮唑的有机溶液, 用同样的方法依次测得 M_1, M_2, \dots, M_7 酯水解过程中的 L_t 值, 见表 1.

表 1 酯水解过程中的 L_t 值

L_t / Ω^{-1}	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6	M_7
1	57.0	54.3	48.6	54.3	51.6	50.1	58.5
2	54.0	52.5	47.0	52.5	50.1	48.9	57.0
3	52.5	51.6	46.2	51.6	49.2	47.9	56.0
4	51.0	50.4	45.8	50.7	48.0	47.1	55.2
5	50.4	49.8	45.5	50.1	--	46.6	54.6
6	--	--	--	--	47.1	--	--
6.5	50.1	--	--	--	--	--	--
8	49.8	49.2	--	49.8	46.8	46.2	54.0
10	49.5	--	45.0	--	--	--	--

$L_0/L_t - 1$	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6	M_7
t / min							
12	--	48.9	--	48.9	46.5	46.0	54.0
15	49.5	48.9	44.9	48.9	46.5	46.1	53.7
20	49.5	48.7	44.9	48.9	46.5	46.0	53.7
25		48.6			46.5	46.0	53.7
30	49.5	48.6	44.9	48.9	46.5	46.0	53.7

1.3 显影抑制作用效果的测定

将涂有 263 的片基, 按规格切好, 用绿光曝光后分成八组, 按下述方法冲洗。

在八个装有 1.2 dm^3 显影液的缸子中, 除其中一个外, 其余分别加入 $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 的显影抑制剂 M_1, M_2, \dots, M_7 , 其它冲洗配方不变(ECN-), 用 DM-257 型密度计测定光楔密度。

2 结果与讨论

2.1 水解动力学测定结果与讨论

将水解测定结果以 $\frac{L_0 - L_t}{L_t - L_\infty}$ 对 t 作图得水解动力学曲线, 见图 1。直线部分的斜率为水解常数 k 值, 见表 2。

表 2 水解动力学常数

剂抑制	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6	M_7
$k / \text{min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$	115	87	76	74	76	77	73

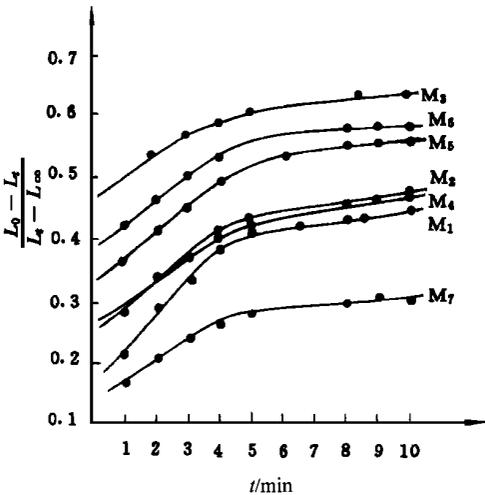


图 1 显影抑制剂的水解动力学曲线

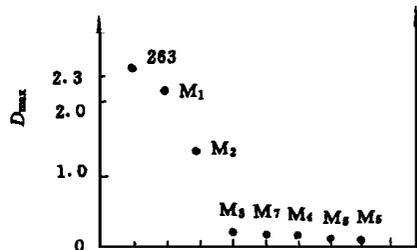
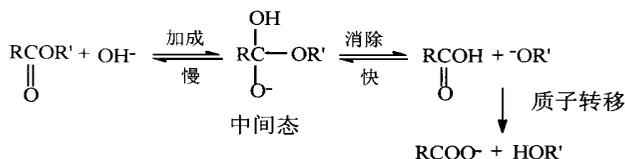


图 2 抑制剂的显影抑制效果比较

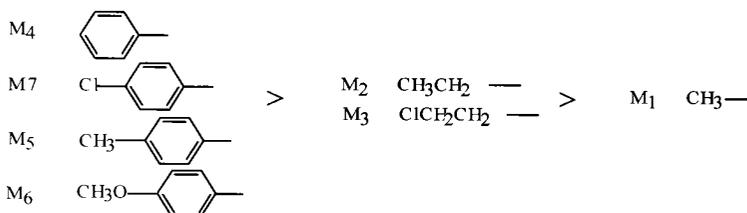
由表 2 可知: 七种显影抑制剂的水解速度快慢顺序为:

$$M_1 > M_2 > M_3 > M_4 > M_5 > M_6 > M_7$$

这个结果可以从理论上加以解释, 我们知道碱性条件酯水解反应是亲核加成消除机制^[3, 4], 反应历程可表示如下:



其中加成一步是决定反应速度步骤, 影响反应速度的主要因素是 R、R' 两个基团的空间位阻及 R 的电负性. 本文研究的七个酯类化合物中 R 是相同的, 只有 R' 不同, 其空间位阻的大小近似为:



而反应速度应与上述顺序相反, 应为:



这与实测结果基本一致, 只是 M₃ 与理论分析不同, 可能是由于 Cl 取代了 H 后, 空间位阻增大强于电负性增大的缘故. 测得的显影抑制剂对密度的影响结果见表 3.

表 3 密度测定结果

剂制抑 光楔密度	空白	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇
一级	2.37	2.08	1.25	0.21	0.17	0.07	0.08	0.19
二级	2.27	1.88	1.07	0.17	0.14	0.07	0.08	0.16
三级	1.85	1.32	0.54	0.08	0.07	0.05	0.05	0.08

将表中最大密度数据按高到低的顺序绘制成图, 见图 2.

由图 2 可看出, 七种抑制剂的抑制作用大小顺序为 M₃ M₄ M₅ M₆ M₇ M₁ M₂, 这与水解常数大小顺序刚好成反向关系. 说明水解速度越快, 显影抑制作用越小. 其原因是由于易水解的酯基苯并三氮唑在加工液中很快水解变成羧基苯并三氮唑而失去显影抑制性, 因而抑制效果弱; 相反水解慢的显影抑制基在水解前就已经起了显影抑制作用, 因而显影抑制效果较强.

3 结论

本文研究的七种酯基苯并三氮唑类化合物都具有一定的显影抑制效果, 其显影抑制效果的强弱刚好与其酯基水解速度快慢成反向关系. 其中酚酯类化合物的抑制效果普遍较强.

参 考 文 献

- 1 古馆信生, 伊藤藤. DIR, 1985, 14(8): 56~ 61
- 2 复旦大学, 武汉大学, 中国科技大学, 等. 物理化学实验. 北京: 人民教育出版社, 1979. 123~ 125
- 3 刑其毅, 徐瑞秋, 周政. 基础有机化学. 北京: 人民教育出版社, 1980. 453~ 458
- 4 王积涛. 高等有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1980. 161~ 164