

四甲基对联苯二胺光敏化聚苯乙烯砜及其模型化合物二苄基砜分解机理的研究*

佟振合 杨永源 孟宪娟 冯树京 高志民

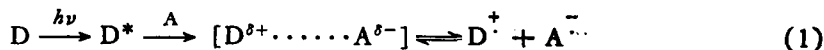
(中国科学院感光化学研究所, 北京)

摘 要

N、N、N'、N'-四甲基对联苯二胺 (NTMB) 和 3、3'、5、5'-四甲基对联苯二胺 (TMB) 可以有效地光敏化二苄基砜 (DBS) 分解和聚苯乙烯砜 (PSS) 降解。敏化作用是按电子转移机理进行的, 电子转移过程可以由 NTMB 的单重激发态, 也可以由三重激发态发生。由三重态电子转移产生的三重态离子自由基对进一步反应生成产物的效率比单重态离子自由基对的效率高 10 倍。

关键词 电子转移光敏化、聚苯乙烯砜降解、四甲基对联苯二胺敏化剂、敏化量子产率、离子自由基对

六十年代中期, 人们就注意到光敏化降解可能是治理聚合物废物对环境污染的有效方法^[1]。在光刻技术中, 希望用长波光源代替紫外光源。在能量传递光敏化反应中, 敏化剂激发态的能量必须高于底物激发态的能量, 因此限制了用长波光辐照降解聚合物的可能性。另一方面, 在电子转移光敏化过程中即使敏化剂激发态的能量不足以激发底物分子, 敏化反应仍然可以发生。电子转移过程可以用下式表示:



激基复合物 离子自由基对

在该过程中, 体系的自由能变化 (ΔG) 和给体 (D) 的氧化电位 $E(D/D^+)$ 、受体 (A) 的还原电位 $E(A/A^-)$ 及敏化剂激发态能量 ΔE_0 的关系可用 Weller^[2] 归纳的公式表示:

$$\Delta G(\text{kcal/mol}) = 23 \times [E(D/D^+) - E(A/A^-)] - \Delta E_0(\text{kcal/mol}) \quad (2)$$

大量实验证明, 当 $\Delta G < -5 \text{ kcal/mol}$ 时, 电子转移过程的速度接近扩散控制过程的速度。当 $\Delta G > 0$ 时, 电子转移过程不能发生。显然, 给体的氧化电位越低, 受体的还原电位越高, 电子转移过程越易发生。

我们曾对聚苯乙烯砜 (PSS) 作为正性远紫外抗蚀剂进行过研究^[3]。砜类化合物在基态时具有接受电子的性能, 我们选用一系列电子给体作为敏化剂进行试验, 发现氧化电位较低的 N、N、N'、N'-四甲基对联苯胺 (NTMB) 和 3、3'、5、5'-四甲基对联苯胺 (TMB) 可以有效地光敏化 PSS 降解。本文用二苄基砜 (DBS) 作为底物的模型化合物, 对 NTMB

* 1985 年 11 月 21 日收到。

的敏化机理进行了研究。

实 验 部 分

试剂

DBS (parish 产品)为分析纯,乙醇中重结晶两次。TMB, NTMB (Aldrich 产品)为金标签试剂,未作纯化,乙腈(上海试剂厂产品)和二甲基亚砜(Backer 产品)为分析纯, PSS 按文献^[4]方法用偶氮二异丁腈引发苯乙烯和二氧化硫共聚制备, $\bar{M}_n$ 为 2.7×10^5 。

PSS 敏化降解

制备 PSS ($3 \times 10^{-2}M$, 以结构单元计) 和 NTMB 在二甲基亚砜中的溶液,置于用派克玻璃制造的乌氏粘度计中,通氮除去溶于溶液中的氧,用 400 瓦 Xe/Hg Hanovia 灯照射,照射过程中不断测定溶液粘度的变化以追踪反应程度。反应结束后,降解物的分子量用 Waters ALC/GPC 201 型凝胶色谱仪进行分析。淋出液为四氢呋喃。

DBS 敏化分解

配制 DBS ($10^{-2}M$) 和 NTMB 在乙腈中的溶液,在试管中通氮除去溶解的氧,以 400 瓦 Hg/Hg Hanovia 灯为光源(用滤色片滤去短于 300 nm 光)照射。光解产物用岛津 GC-7A 型气相色谱仪(3%ov-17/chrom. Q. 2 米)分析,产物根据在气相色谱中的保留时间(与标样对比)以及质谱数据鉴定,质谱分析用 Finnigan 4021 型气质联用质谱仪进行,电子轰击源。

NTMB 光物理常数的测定

稳态荧光光谱用日立 MPF-4 型荧光光谱仪测定。荧光寿命用 Horiba NAES-1100 时间分辨荧光光谱仪测定。三重态寿命根据三重态-三重态吸收测定,闪光光解装置将另文发表。

结 果 和 讨 论

NTMB 敏化 PSS 降解

在波长大于 300 nm 的光谱范围内 PSS 不吸收光。降解所用反应器乌氏粘度计用派克玻璃制造,不透过短于 300 nm 的光,所以在敏化剂不存在时长时间光照对 PSS 溶液的粘度没有影响,但在 TMB (或 NTMB) 存在下,光照引起 PSS 迅速降解。图 1 表示 PSS 在二甲基亚砜中的溶液粘度随光照时间的变化。GPC 分析表明,光照 10 分钟 PSS 分子量由 21 万降到 7 万。变化溶剂(如二氧六环、二甲基甲酰胺)对 PSS 降解速度略有影响。

NTMB 在二甲基亚砜中发很强的荧光,荧光峰的位置在 $\lambda_{\max} = 404nm$,实验中发现, PSS 有效地淬灭 NTMB 的荧光。图 2 表示 I^0/I_f 对 PSS 浓度作图, I_f 和 I^0 分别表示在 PSS 存在与不存在时 NTMB 在 $\lambda = 404 nm$ 处荧光强度。

可以看出 PSS 对 NTMB 荧光的淬灭符合 Stern-Volmer 方程^[5]:

$$I^0/I_f = 1 + k_0\tau_f^0[PSS] \quad (3)$$

式中 τ_f^0 为在 PSS 不存在的情况下 NTMB 的荧光寿命, k_0 为淬灭速度常数。用单光子计算技术测定 τ_f^0 为 11ns。由图 2 直线的斜率计算出 PSS 淬灭 NTMB 荧光的速度常数 k_0 为 $1 \times 10^{10}M^{-1}sec^{-1}$ 。

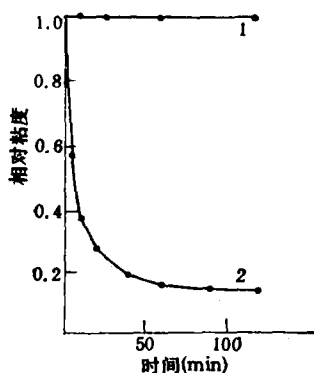


图1 PSS($3 \times 10^{-3} \text{M}$) 在二甲基亚砜中溶液的粘度随光照时间的变化

① $[\text{TMB}] = 0$ ② $[\text{TMB}] = 1 \times 10^{-3} \text{M}$

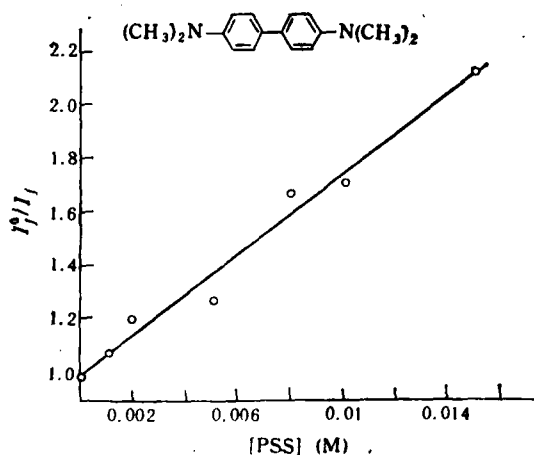


图2 在二甲基亚砜溶液中 NTMB 的 η^0/η_i 对 PSS 浓度作图

$\lambda_{ex} = 320 \text{nm}$ $\lambda_{em} = 404 \text{nm}$

用闪光光解技术可以观察到 NTMB 的三重态-三重态吸收, 由 510 nm 处吸收强度的时间分辨衰减测得 NTMB 三重态的寿命 τ^0_3 为 $5 \mu\text{s}$ 。加入 PSS, NTMB 三重态寿命降低。

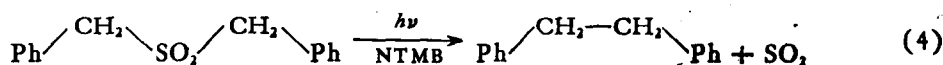
PSS 既淬灭 NTMB 的激发单重态又淬灭三重态。表明 NTMB 的单重和三重激发态都可能敏化 PSS 降解。由于降解产物是低聚物的混合物, 精确地确定各个级分的结构及其所占的比例有困难, 因此难于测定敏化降解的量子产率。前文^[2]中, 我们用 ^{13}C -NMR 和元素分析已经证明 PSS 为两个分子的苯乙烯与一个分子二氧化硫形成的交替共聚物, 在结构单元中, 砜基的 α 位上连有一个苯基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_2-$), 因此我们选用具有



类似结构的 DBS 作为模型化合物, 对 NTMB 敏化砜类化学反应的机理进行了研究。

NTMB 敏化分解 DBS

用波长大于 300 nm 的光长时间照射 DBS(10^{-4}M) 的脱氧乙腈溶液, DBS 不发生变化, 但在 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 NTMB 存在下, 用同样光源照射同样浓度的 DBS 在乙腈中的脱氧溶液, 导致 DBS 分解成 1, 2-二苯乙烷 (DPE) 和二氧化硫。照射半小时 DBS 的转化率为 50% 左右, 生成 DPE 产率接近 100%。NTMB 完全不消耗。



用二苯酮/二苯甲醇体系为录光计^[6]测定光强, 用气相色谱测定反应生成的 DPE 的量, 测定了生成 DPE 的量子产率 Φ_{DPE} 。图 3 表示 Φ_{DPE} 的倒数对底物 DBS 浓度的倒数作图, 得到一条曲线而不是直线。表明敏化机理比较复杂。

根据荧光光谱和吸收光谱判断, NTMB 单重态的能量 (83kcal/mol) 低于 DBS 单重态能量 (108kcal/mol), 因此可以排除单重态能量传递敏化的可能性。与此类似, 三重

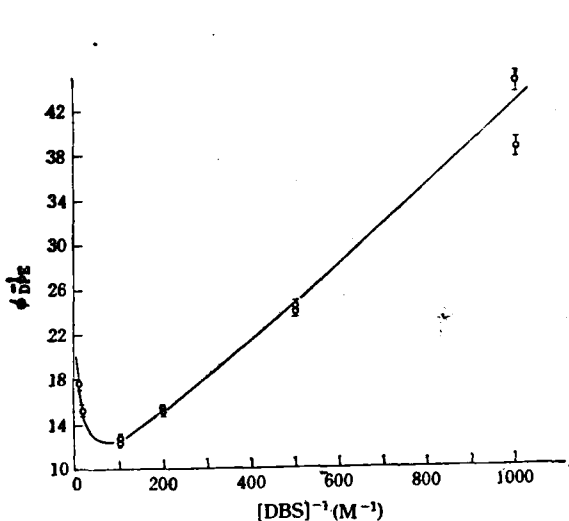


图3 生成 DPE 的量子产率与 DBS 浓度的关系
—。根据式(14)计算的数据；○。实验数据

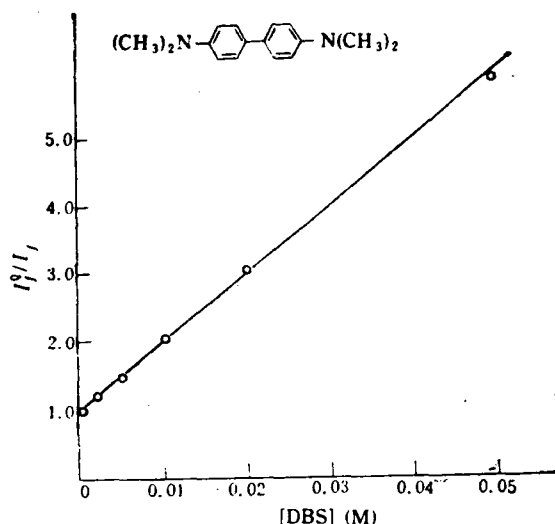
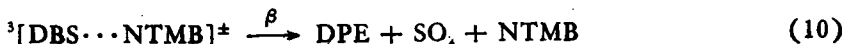
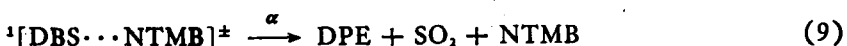


图4 DBS 淬灭 NTMB 荧光的 Stern-Volmer 曲线

态能量传递敏化也可排除,因为实验中发现和 NTMB 三重态能量 (63kcal/mol)^[7] 相近的三重态敏化剂不能敏化 DBS 分解。另一方面, NTMB 的氧化电位为 0.43eV^[8], 实验中测定 DBS 的还原电位为 -0.23 eV, 根据式(2)计算出由 ¹NTMB 和 ³NTMB 转移一个电子到 DBS 过程的自由能的变化 ΔG 分别为 -67kcal/mol 和 -47kcal/mol。因此,我们认为 NTMB 敏化 DBS 分解是通过电子转移进行的。整个反应用下述方程式表示:



式(9)和(10)中的 α 、 β 分别表示单重态离子自由基对 ¹[DBS...NTMB][±] 和三重态离子自由基对 ³[DBS...NTMB][±] 生成产物 DPE 的效率。

式(6)中 DBS 淬灭 NTMB 激发单重态的速度常数 k_q^1 可以根据 Stern-Volmer 方程求出,图4表示 I_0/I_1 对 DBS 浓度作图,由直线斜率求出 k_q^1 为 $1 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 。

式(8)中 DBS 淬灭 NTMB 三重态的速度常数 k_q^3 用闪光光解技术测定。如前所述根据 NTMB 三重态-三重态吸收光谱中 510 nm 处吸收强度的时间分辨衰减可以测定在不同浓度的 DBS 存在下 NTMB 三重态的寿命 τ_T , τ_T 和 k_q^3 的关系可用 Stern-Volmer 方程的另一种形式表示:

$$1/\tau_T = (1/\tau_T^0) + k_q^3[\text{DBS}] \quad (11)$$

图 5 表示测得的 $\frac{1}{\tau_T}$ 对 DBS 浓度作图, 由直线斜率求出 k_q^3 为

$$2 \times 10^7 \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}.$$

式 (7) 中 NTMB 单重激发态向三重态系间窜越的速度常数 k_{ISC} 是根据 Lamola 和 Hammond^[9] 报道的方法测定的。NTMB 和二苯甲酮 (BP) 的三重态都可以敏化反式戊二烯 [1, 3] 的顺反异构化, 配制分别含有 NTMB 和 BP 的两种反式戊二烯 [1, 3] 的溶液, 用同样

强度的光照射同样时间, 反式戊二烯 [1, 3] 转化为顺式戊二烯 [1, 3] 的转化率之比 $b(\text{NTMB})/b(\text{BP})$ 与 NTMB 和 BP 系间窜越量子效率之比 $\Phi_{\text{ISC}}(\text{NTMB})/\Phi_{\text{ISC}}(\text{BP})$ 有下述关系:

$$\Phi_{\text{ISC}}(\text{NTMB})/\Phi_{\text{ISC}}(\text{BP}) = b(\text{NTMB})/b(\text{BP}) \quad (12)$$

$\Phi_{\text{ISC}}(\text{BP})$ 为 $1^{[10]}$, 用气体色谱测量 $b(\text{NTMB})/b(\text{BP})$, 计算 $\Phi_{\text{ISC}}(\text{NTMB})$, 再根据式 (13) 得到 k_{ISC} 为 $6.3 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$.

$$k_{\text{ISC}} = \Phi_{\text{ISC}}/\tau_T^0 \quad (13)$$

根据方程式 (5)–(10), 生成 DPE 的量子产率 Φ_{DPE} 可以表示为:

$$\Phi_{\text{DPE}} = {}^1\Phi + {}^3\Phi \quad (14)$$

$${}^1\Phi = \frac{k_q^1[\text{DBS}]}{k_T^0 + k_q^1[\text{DBS}]} \alpha \quad (15)$$

$${}^3\Phi = \frac{k_{\text{ISC}}}{k_T^0 + k_q^1[\text{DBS}]} \cdot \frac{k_q^3[\text{DBS}]}{k_T^0 + k_q^3[\text{DBS}]} \beta \quad (16)$$

式中 ${}^1\Phi$ 和 ${}^3\Phi$ 分别表示由 NTMB 的单重激发态和三重激发态敏化生成 DPE 的量子产率。由于 k_q^1 , k_q^3 和 k_{ISC} 已求出, k_T^0 和 k_T^0 分别为淬灭剂不存在时 NTMB 单重和三重激发态寿命 τ_T^0 和 τ_T^0 的倒数, 也已测定。用图 3 中实验测定的不同 DBS 浓度下的 Φ_{DPE} 代入式 (14), 计算出 α 和 β 值分别为 4% 和 38%, 图 3 中的实线为根据式 (14) 计算的曲线, 可以看出和实验点很好符合, 表明所建议的敏化机理与实验事实相符。

式 (6) 和 (8) 电子转移的结果生成电荷转移络合物或离子自由基对。实验中发现 10^{-3}M 的 NTMB 可以敏化分解 10^{-2}M 的 DBS, 表明电子转移过程中失去一个电子的 NTMB 在下一步反应中一定再得到一个电子。为了说明这个体系中电子转移的高度可逆性, 我们提出了如下的反应机理:

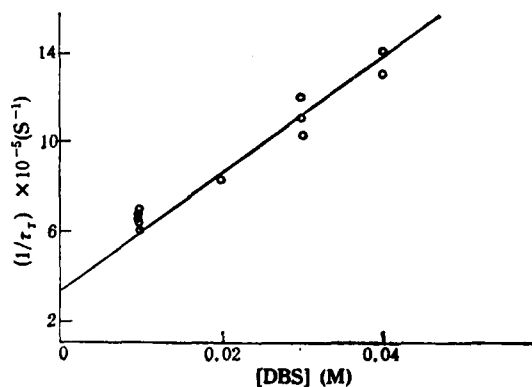
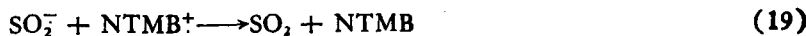
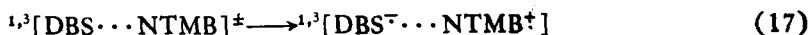
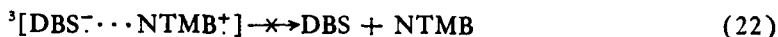


图 5 DBS 淬灭 NTMB 三重态的 Stern-Volmer 曲线

在基元反应中,体系的电子的自旋是守恒的^[11]。所以单重态的自由基对可以通过电子回转 (Back electron transfer) 生成两个基态的分子 (单重态),从而降低敏化的效率。三重态的自由基对不能发生这个反应。



这可能是 β 值 (38%) 远比 α 值 (4%) 大的原因。

参 考 文 献

- [1] Baum, B. and Deanin, R. D., *Polym. Plast. Technol., Eng.* 1973, 2(1), 1.
- [2] Rehm, D. Weller, A., *Isr. J. Chem.*, 1970, 8, 259.
- [3] 杨永源、高志民、冯树京、吴世康, 高分子通讯, 1984, (6), 408.
- [4] Bowden, M. J. Thompson, L. F., *J. Electrochem. Sci.*, 1974, 131, 1620.
- [5] Turro, N. J., "Morden Molecular Photochemistry", Benjamin/Cumming Publishing Co., Menlo Park, 1978, p247.
- [6] Hammond, G. S., Moore, W. M. and Baker, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 2795.
- [7] Alkatis, S. and Gratzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 3549.
- [8] Zweig, A., Maurer, A. H. and Roberts, B. G., *J. Org. Chem.*, 1967, 32, 1222.
- [9] Lamola, A. A. and Hammond, G. S., *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 2129.
- [10] Ref. 5. p181.
- [11] Turro, N. J. and Kraeutler, B., *Acc. Chem. Res.*, 1980, 13, 369.

POLYSTYRENE-SULFONE DEGRADATION AND EXTRUSION OF SO₂ FROM DIBENZYL SULFONE PHOTOSENSITIZED BY TETRAMETHYLBENZIDINE

TONG Zhenhe (Tung Chenho), YANG Yongyuan, MENG Xianjuan,
FENG Shujing and GAO Zhimin

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

N, N, N', N'-tetramethylbenzidine (NTMB) and 3, 3' 5, 5'-tetramethylbenzidine (TMB) photosensitize the extrusion of SO₂ from dibenzyl sulfone (DBS) and degradation of polystyrene-sulfone (PSS). Both singlet and triplet sensitization are observed. An electron transfer mechanism is proposed to explain the results. The efficiency of triplet sensitization is much higher than that of singlet sensitization.

Key words Reversible electron transfer photosensitization, Degradation of polystyrene-sulfone, Tetramethylbenzidine as photosensitizer, Quantum yield of photosensitized reaction, Radical ion pair