

一种新型的紫外吸收剂——二苯甲酰甲烷 的光谱特性及光稳定能力的初步研究*

戴光松 刘鲁生 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

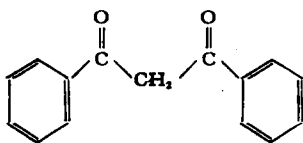
摘 要

本文研究了一种新型的紫外吸收剂——二苯甲酰甲烷的光谱特性。实验结果表明, 在基态, 它存在酮式-烯醇式的热化学平衡, 且烯醇式形成六元环分子内氢键。在顺-1, 4-聚丁二烯溶液光降解的比较实验中, 二苯甲酰甲烷的光稳定能力和邻羟基-对正辛氧基二苯甲酮相近, 并对光稳定行为的可能机理进行了研究。

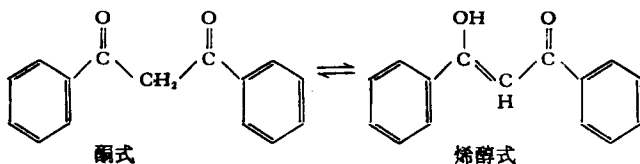
关键词 紫外吸收剂、光稳定剂、 β -二酮、分子内氢键

近年来, 一类重要的光稳定剂——紫外吸收剂受到普遍的重视。新颖的紫外吸收剂层出不穷, 如水杨酸酯类、邻羟基二苯酮类以及邻羟基苯并三氮唑类等, 已广泛地用于人体皮肤的保护和高聚物材料的稳定^[1-2]。关于它们对紫外线的吸收和防护机理的研究也取得了一定的进展, 认识到由于这类化合物都可能形成六元环的分子内氢键, 并通过内氢键结构的互变异构化, 使所吸收的紫外光能得以消耗, 从而实现其光稳定剂的作用。机理的研究推动了新型紫外吸收剂的开发, 这对于寻找新型的紫外吸收剂是极其重要的。本工作提出了一种新的紫外吸收剂, 它与上述几种体系有着不同的结构, 但研究结果表明, 它遵循内氢键的形成和互变异构化的途径来达到吸收和耗失紫外光的目的, 而具有良好的光稳定效能。

新型的紫外吸收剂——二苯甲酰甲烷有如下基本结构:

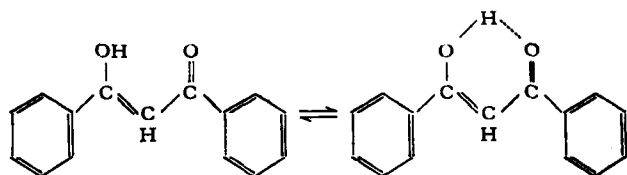


由于二个羰基间的亚甲基氢原子十分活泼, 因此一般认为存在着酮式和烯醇式互变异构结构



* 1984年10月18日收到。

从 (Varran EM-360) ^1H -NMR 谱结果: $\delta 6.8\text{ppm}$ ($=\text{CH}$, 1H , S), $\delta 7.4-8.31\text{ppm}$ (苯环上质子, 10H , M), $\delta 17.1\text{ppm}$ (羟基上质子, 1H , S) (图 1), 可以看出上列互变异构平衡严重地倾向于烯醇式, 同时羟基质子的化学位移移向低场 (17.1ppm) 表明存在着氢键结构, 如下式:



为对该化合物的光稳定能力有所认识, 我们分别测定了它的吸收光谱和荧光光谱(所用测定仪器是: Hitachi 340 型紫外-可见分光光度计和 Hitachi MPF-4 荧光光谱仪), 同时还与常用的紫外吸收剂对正辛氧基邻羟基二苯甲酮 (UV-531) 作了比较。在图 2 中列出了二苯甲酰甲烷及对正辛氧基邻羟基二苯甲酮的吸收光谱。可以看出: 对正辛氧基邻羟基二苯甲酮由于存在着邻羟基而形成了分子内氢键, 使原来在 360nm 附近的极小吸收 ($n-\pi$ 跃迁) 发生了明显的变化, 克分子吸收系数大大提高(见表 1)。而比较一系列与二苯甲酰甲烷结构类似的化合物(见表 1), 可以看出只有能形成氢键的化合物在 360nm 处

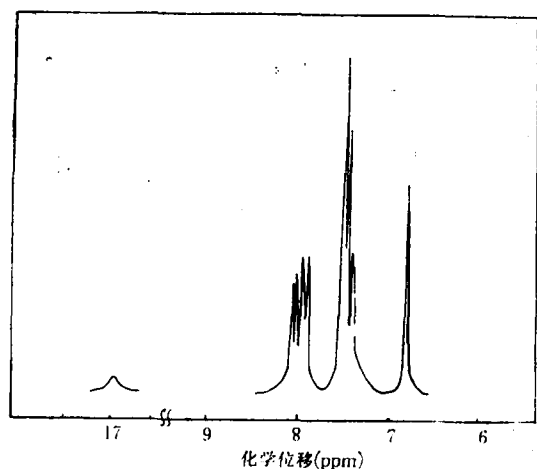


图 1 二苯甲酰甲烷的 ^1H -NMR 谱

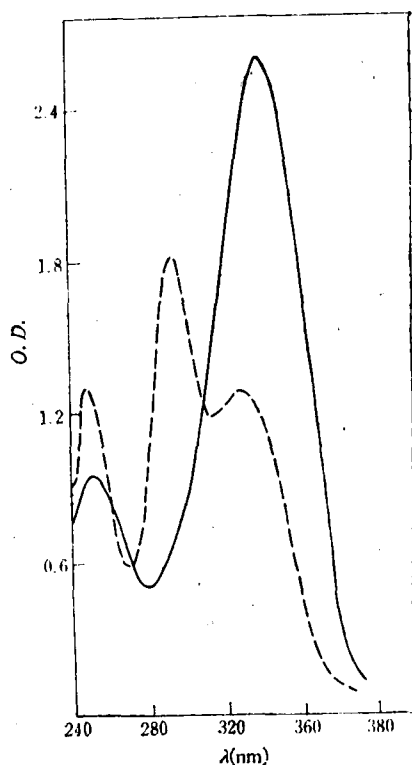


图 2 二苯甲酰甲烷和 UV-531 在氯仿中的吸收光谱

浓度: $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$

—— 二苯甲酰甲烷; ---- UV-531

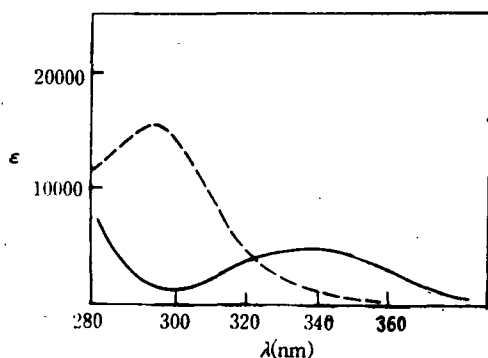


图3 羟基二苯甲酮在三氯甲烷中的吸收光谱

—— 对羟基二苯甲酮 —— 邻羟基二苯甲酮

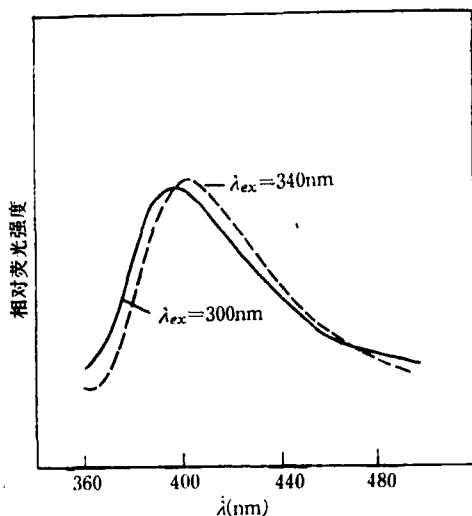
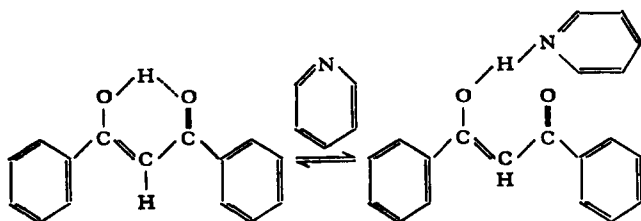


图4 二苯甲酰甲烷在氯仿中的荧光发射光谱

浓度: $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

有着较大吸收(图3)。从荧光发射光谱中(图4)还可看到:二苯甲酰甲烷和对正辛氧基邻羟基二苯甲酮一样,都有着较大的 Stokes' 位移,约 100nm 左右,同时它们的荧光发光都较弱,表明这些化合物在吸收光能后都能有效地转化为热能等使能量耗散。

为进一步确认在二苯甲酰甲烷中存在着分子内氢键,我们以几种质子受体为溶剂(如四氢呋喃,吡啶),测定二苯甲酰甲烷在这些溶剂中的吸收光谱和荧光光谱,得如图5,6的结果。图中可见,比较该化合物在氯仿、四氢呋喃和吡啶溶剂中的吸收和荧光光谱时,具有强的拉质子能力的溶剂吡啶在 340nm 处有着最小的吸收光密度而氯仿的为最大。相反荧光强度则以吡啶溶剂为最大,氯仿为最小,这是由于吡啶^[4]和四氢呋喃有着比羰基为强或能与羰基相竞争的拉质子的能力。这类化合物的加入或作为溶剂,显然会对二苯甲酰甲烷的内氢键的生成带来影响,从而使 340nm 处的吸收减小,并由于吸收紫外能力降低,使得荧光大大增强,如下式:



这就进一步证明了所研究的体系中存在着分子内氢键,并证明 340nm 处的吸收系因内

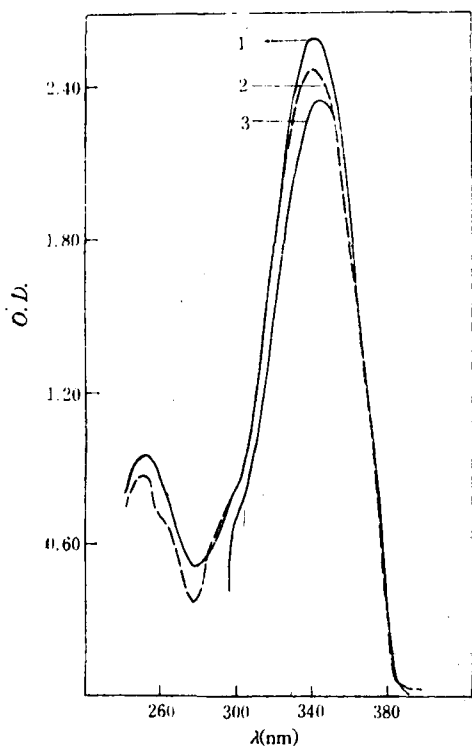


图5 二苯甲酰甲烷在不同溶剂中的吸收光谱
浓度: $1 \times 10^{-4} M$
曲线 1. $CHCl_3$, 2. THF, 3. 吡啶

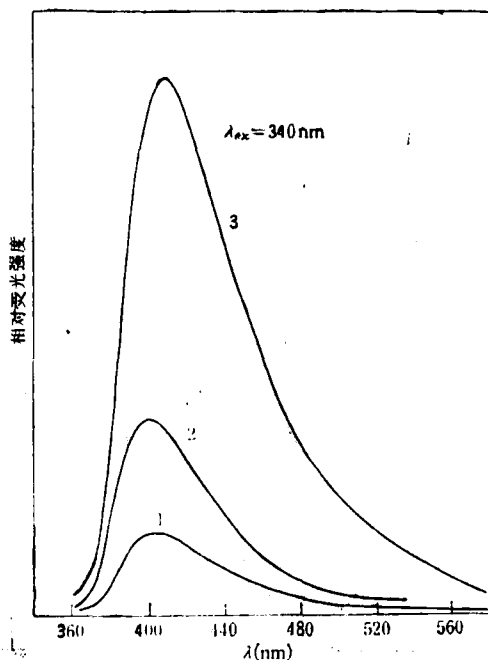


图6 二苯甲酰甲烷在不同溶剂中的荧光发射光谱
浓度: $1 \times 10^{-4} M$
曲线 1. $CHCl_3$, 2. THF, 3. 吡啶

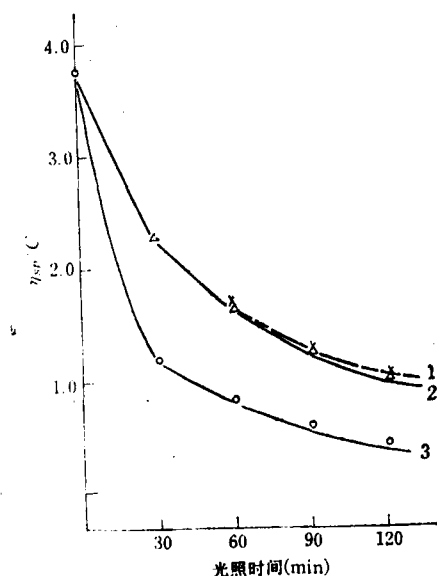
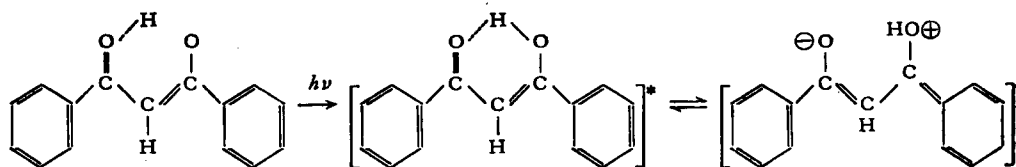


图7 顺-1,4-聚丁二烯氯仿溶液在不同光稳定剂存在时粘度随光照时间的变化
溶液浓度: $1.364 g/100 ml$; 光稳定剂用量: $9.09 \times 10^{-3} mol$
曲线 1 UV-531; 2. 二苯甲酰甲烷; 3. 未加光稳定剂的顺-1,4-聚丁二烯溶液

氢键生成所引起的,因此关于其耗能机构可有如下看法:



即具有内氢键结构的二苯甲酰甲烷受光激发后通过互变异构化,而耗失其能量。

为实际考察该化合物的光稳定能力,在图7中列出了顺-1,4-聚丁二烯溶液在加入上述二种紫外吸收剂后经不同时间光照后溶液粘度的变化曲线。结果清楚地表明,未加紫外吸收剂的顺-1,4-聚丁二烯溶液经光照(USH LO 501C 型 500w 氙灯)后粘度迅速下降,而加有对正辛氧基邻羟基二苯甲酮的溶液虽经光照,但粘度下降速度大大减缓,而加入二苯甲酰甲烷的溶液,其粘度下降速度变缓的趋势和对正辛氧基邻羟基二苯甲酮一致,说明二苯甲酰甲烷确是在实际上具备良好的光稳定能力,值得进一步研究和开发。

表1 几种化合物的克分子吸收系数

化 合 物 名 称	克 分 子 吸 收 系 数 ϵ		
	254nm	313nm	366nm
甲基苯基酮 	1000	40	5
联苯酰 	15000	500	70
二苯甲酮 	17000	50	70
二苯甲酰甲烷 	9600	12000	26000(340nm)
对正辛氧基邻羟基二苯甲酮 	13200	12400	12800(330nm)

参 考 文 献

- [1] Iwasaki, M., Tirrell, D. and Vogl, O., *J. Polym. Sci. -Chem.*, 1980, 18, 2755.
[2] Osawa, Z., Watsui, K. and Ogiwara, Y., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1987, A1, 581.
[3] Allen, N. S., *Polym. Photochem.*, 1983, 3, 467.
[4] Echols, R. E., Miller, R. H., Chriss, D. and Vessel, E., *Spectrochimica Acta*, 1983, 39A, 805.

A STUDY ON THE SPECTRA AND PHOTOSTABILIZING ACTION OF A NEW PHOTOSTABILIZER OF POLYMERS —DIBENZOYL METHANE

DAI Guangsong LIU Lusheng WU Shikang

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this work, the absorption and fluorescence spectra of dibenzoyl methane have been studied. The structure of dibenzoyl methane is different from o-hydroxybenzophenones and o-hydroxyphenylbenzotriazoles. It has two absorption peaks at 252 nm and 340 nm as well as o-hydroxy-p-octyloxy benzophenone. The absorption at 340 nm is concerned with the formation of intramolecular hydrogen bond. It has been found that an uncommonly large Stoke's shifts of fluorescence can be observed. The photostabilizing effect of dibenzoyl methane and o-hydroxy-p-octyloxy benzophenone on the photodegradation of cis-1,4-polybutadiene has been investigated for comparison. Its photostabilizing effect is similar to o-hydroxy-p-octyloxy benzophenone. Possible mechanism was discussed.

Key words β -Diketones, UV-absorber, Photostabilizer, Intramolecular hydrogen band