

1,2,3,4-四氢-6-甲基-4-苯基-2-硫代嘧啶-5-甲酸 2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯 (FRISK) 作为紫外线吸收剂的研究进展

戴瑞¹ 晋其峰²

1 3402011969****1710

2 3402021996****1719

摘要: 随着高分子材料、光学器件及生物医用防护产品的迅速发展, 紫外线吸收剂 (UV Absorbers) 在材料光稳定化、皮肤防护及光学防护等领域的重要性日益凸显。传统小分子紫外线吸收剂虽然具有良好的紫外防护能力, 但普遍存在迁移性强、易挥发、环境持久性高及潜在生物毒性等问题。近年来, 以 Biginelli 反应为核心合成的杂环化合物因其结构可调、功能多样及优异的光物理性能受到关注。1, 2, 3, 4-四氢-6-甲基-4-苯基-2-硫代嘧啶-5-甲酸 2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯 (简称“FRISK”) 是一种典型的可聚合型硫代嘧啶类 UV 吸收剂, 兼具紫外防护、抗氧化及良好生物相容性等特性。本文系统综述了紫外线吸收剂的发展背景、作用机理、该化合物的分子结构设计原理、合成路线、光物理性能、生物相容性研究以及其在高分子材料与生物医用领域的应用进展, 并对未来研究方向进行了展望。

关键词: 紫外线吸收剂; 硫代嘧啶; Biginelli 反应; 光稳定剂; 生物相容性

DOI: 10.69979/3029-2700.26.01.096

引言

紫外线(Ultraviolet, UV)是波长介于 200 – 400 nm 之间的电磁辐射, 根据波长可分为 UVC (200 – 280 nm)、UVB (280 – 320 nm) 和 UVA (320 – 400 nm) 三个波段。虽然紫外线仅占太阳辐射总能量的约 5%, 但其高能光子具有强烈的化学反应活性, 能够引发光氧化反应、自由基链式反应及分子键断裂, 导致材料性能退化、颜色褪变甚至结构崩解。对生物组织而言, 紫外线照射可引发皮肤红斑、DNA 突变、免疫抑制及光老化等问题, 长期暴露更与皮肤癌的发生密切相关。¹

为有效抑制紫外线造成的损伤, 研究者提出了两类防护策略: 一是物理屏蔽 (如 TiO₂、ZnO 等无机粒子反射散射紫外线), 二是化学吸收 (即使用 UV 吸收剂吸收并转化紫外能量)。其中, 化学吸收型防护剂因可分子层面设计、具高透明度及优异的光吸收效率, 被广泛应用于涂料、塑料、化妆品及光学薄膜等体系中。²

传统 UV 吸收剂主要包括二苯甲酮类、苯并三唑类、三嗪类及水杨酸酯类等。这些化合物具有稳定的 π 共轭结构, 可通过 $\pi \rightarrow \pi$ 或 $n \rightarrow \pi$ 跃迁吸收紫外光。然而, 它们普遍存在光稳定性不足、热分解风险及环境持久性高等问题。此外, 小分子吸收剂容易从聚合物基体中迁移或析出, 不仅降低材料防护性能, 还可能引发生物毒性与环境污染。

近年来, 功能化 Biginelli 衍生物作为新型 UV 吸

收剂引起研究者关注。Biginelli 反应是一种经典的多组分缩合反应, 通常由芳香醛、 β -酮酯及脲 (或硫脲) 在酸催化下反应生成二氢嘧啶 (或硫代嘧啶) 结构。³ 该反应具有反应条件温和、原子利用率高、可引入多种取代基等优点, 为开发可聚合型、无害化 UV 吸收剂提供了新的途径。

在此背景下, 1, 2, 3, 4-四氢-6-甲基-4-苯基-2-硫代嘧啶-5-甲酸 2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯作为 Biginelli 反应的功能衍生物, 通过在分子末端引入可聚合的甲基丙烯酰基侧链, 实现了吸收基团与聚合物主链的化学键合, 既保持高效紫外吸收能力, 又克服了传统添加型吸收剂的迁移与析出问题, 成为近年来研究的热点之一。

1 紫外线吸收剂的作用机理

1.1 吸收与能量转换机理

紫外线吸收剂的核心原理是通过分子内共轭体系吸收特定波段紫外光子能量, 并将该能量以无害形式转化与释放。其过程主要包括三个步骤:

选择性吸收阶段: 当紫外光照射到材料表面时, 吸收剂分子中的 π 电子或孤对电子吸收光能, 发生电子跃迁 ($\pi \rightarrow \pi$ 或 $n \rightarrow \pi$), 从基态跃迁至激发态。由于吸收剂的跃迁能量与紫外光能量相匹配, 从而实现选择性吸收。

能量转化阶段：吸收后的高能激发态分子通过分子内能量转移过程（包括内转换、系间窜越及振动弛豫）将光能转化为分子振动能，最终以热能或低能可见光形式释放。

结构稳定阶段：优良的吸收剂在能量释放后能迅速恢复到初始结构状态，不发生分子降解或化学反应，具备高光稳定性和可循环吸收能力。

1.2 关键结构特征

常见 UV 吸收剂中，分子结构普遍具备以下特征：

含有 π 共轭体系（如苯环、双键等）；

含有能形成氢键或共振结构的官能团（如羟基、羰基、氨基、氮杂环、硫代羰基等）；

具备刚性骨架及空间位阻基团，以防止激发态能量引发分解反应。

硫代嘧啶类化合物中，C=S 基团与芳环共轭可产生强 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收，覆盖 UVB 与 UVA 波段；同时，分子中硫原子的高极化性有助于能量的非辐射弛豫，因而具有优异的能量转化效率和光稳定性。

2 1, 2, 3, 4-四氢-6-甲基-4-苯基-2-硫代嘧啶-5-甲酸 2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯的分子结构与合成

2.1 分子结构设计

该化合物分子式为 $C_{18}H_{20}N_2O_4S$ ，分子量 360.43。其分子结构由两个功能模块构成：

硫代嘧啶母核（功能核心单元）：具备 C=S 与芳环共轭体系，能够在 280 – 400 nm 波段高效吸收紫外光。

甲基丙烯酰氧基乙酯侧链（反应活性单元）：含有碳碳双键，可通过自由基聚合与丙烯酸酯、苯乙烯、聚氨酯等基体共聚，实现结构固定与功能共价化。

这种“双功能单元”设计不仅赋予化合物高光吸收效率与稳定性，还确保其在聚合物基体中难以迁移，从而提升防护持久性。⁶

2.2 合成路线

该化合物通常通过改进的 Biginelli 反应合成。反应原料包括苯甲醛、乙酰乙酸乙酯、硫脲和 2-羟乙基甲基丙烯酸酯，酸催化剂可选用对甲苯磺酸 (p-TSA) 或三氟乙酸。反应在乙醇或乙腈溶剂中于 80 – 90°C 下进行，历时 6 – 8 小时，产率可达 75 – 85%。⁷ 反应机理包括：

羰基活化与缩合：苯甲醛与乙酰乙酸乙酯在酸催化下发生羰基活化反应形成烯醇中间体；

成环与硫代化：硫脲与活化中间体发生缩合与环化，形成硫代嘧啶骨架；

酯化与官能化修饰：产物末端羟基与甲基丙烯酰氯

反应，形成聚合活性酯基。

经 NMR、FTIR 及 UV-Vis 表征可确认其分子结构：C=S 伸缩振动峰约出现在 1230 – 1260 cm⁻¹，羰基峰在 1730 cm⁻¹ 附近，UV 吸收峰出现在 290 nm 与 355 nm 处，表明其具备宽光谱吸收特性。

3 光物理性能与稳定性研究

3.1 紫外吸收特性

实验表明，该化合物在溶液状态下的最大吸收峰分别位于 293 nm (UVB 区) 和 362 nm (UVA 区)，显示出宽光谱吸收能力。其摩尔吸光系数在 10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹ 量级，优于传统二苯甲酮类吸收剂。

在聚合物基体中（如 PMMA 或 PU 薄膜），该化合物可显著提高材料的抗紫外老化性能。经过 100 小时 UV 加速老化试验后，样品的光泽度下降不足 5%，而未添加吸收剂的样品下降超过 30%。

3.2 光稳定性与热稳定性

通过紫外照射与热重分析 (TGA) 研究发现，该化合物的光降解速率显著低于常用的 UV-327 或 UV-9。其初始分解温度约为 287°C，说明具有良好的热稳定性。激发态能量通过非辐射弛豫途径高效释放，分子结构可在多次光照后保持完整。

3.3 能量转化机制

基于量子化学计算与瞬态吸收光谱分析，吸收光子后，分子电子主要发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，随后通过系间窜越形成三重激发态。能量经 C=S 基团与芳环间的内转换转化为振动能并释放为热能。该过程无明显荧光发射，表明能量消散路径以非辐射方式为主。

4 生物相容性与低毒性分析

4.1 细胞相容性测试

采用 L929 成纤维细胞体外培养体系评估其细胞毒性。结果显示，当浓度低于 100 μ g/mL 时，细胞存活率均在 95% 以上，表明该化合物对细胞生长无显著抑制作用。相比传统小分子 UV 吸收剂（如二苯甲酮-3），其生物安全性显著提升。

4.2 自由基清除能力

硫代嘧啶结构具备良好的抗氧化特性。在 DPPH 自由基清除实验中，该化合物在 50 μ mol/L 浓度下自由基清除率达到 78%，接近维生素 E (α -生育酚) 的水平。其抗氧化机制主要归因于 C=S 基团与酚羟基形成的共振结构，能够稳定自由基并阻断氧化链反应。

4.3 环境友好性

由于该化合物具有可聚合结构,使用后能牢固结合在聚合物主链上,不易释放至环境中,显著减少了持久性有机污染物(POPs)问题。同时,其合成路线采用乙醇溶剂与可再生原料,符合绿色化学原则。

5 应用领域

5.1 高分子材料光稳定剂

在聚烯烃、聚碳酸酯、聚氨酯等材料中,添加该吸收剂可有效防止光老化。与基体共聚后,材料的机械性能与透明度保持良好,耐候性能提升2-3倍。特别是在汽车涂料与户外塑料中,表现出优异的抗黄变性能与使用寿命。

5.2 光学与电子器件防护

通过与聚碳酸酯或丙烯酸树脂共聚,该化合物可制备高透光率(>90%)且抗紫外的光学薄膜,用于眼镜镜片、相机镜头及显示屏保护层。其低色散特性确保了光学精度不受影响。

5.3 生物医用与个人防护领域

经亲水链段修饰后,该化合物可应用于防晒护肤品中,作为高分子量防晒剂避免皮肤穿透。其优良的抗氧化特性还使其适用于医用敷料、抗UV水凝胶及组织工程支架中,用以保护细胞免受UV诱导的氧化应激损伤。

5.4 智能光响应材料

基于其光敏特性,可进一步开发光致变色薄膜与紫外指示材料。通过与光致染料共混,该化合物在紫外照射下能触发颜色变化,实现紫外强度可视化监测。

6 未来研究方向与展望

尽管该化合物在光防护及生物医用方面表现出良好性能,但仍存在一些亟待深入研究的问题:

合成工艺优化:当前Biginelli反应体系对酸催化剂依赖较高,可能造成设备腐蚀与副反应增加。未来应发展固体酸、离子液体或生物酶催化体系,提高反应选择性与产率。

结构功能拓展:通过引入多硫代嘧啶单元或含氮多环体系,可实现UVC-UVA全波段吸收,拓宽防护范围。

聚合物复合设计:研究与纳米材料(如TiO₂、ZnO)的协同作用,构建有机-无机复合防护体系,实现多重防护与能量转化复用。

生物医学应用深化:系统开展皮肤刺激性、急慢性毒理及代谢降解实验,为其在医用防晒、抗老化及抗氧化治疗中的应用奠定基础。

产业化与绿色制造:通过工艺连续化与溶剂回收技

术,实现规模化低成本生产,推动其在光学、材料及医药行业的应用转化。

7 结论

FRISK作为一种新型可聚合紫外线吸收剂,兼具宽光谱吸收、高光稳定性、抗氧化性及优良生物相容性等特点。其分子设计实现了功能基团与聚合物链的共价结合,显著提升了防护持久性与环境友好性。通过Biginelli反应衍生化修饰,该化合物在高分子光稳定剂、光学防护材料及生物医用防晒领域展现出广阔应用前景。未来,随着绿色合成技术与多功能材料设计的不断发展,此类硫代嘧啶结构有望成为无害化、高效紫外线防护体系的重要组成部分,推动新一代可持续光防护材料的产业化进程。

参考文献

- [1] Li Nini, Ji Xiaohong, Zhang Lijun, et al. A bioinspired skin UV filter with broadband UV protection, photostability, and resistance to oxidative damage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(7): 9874-9886.
- [2] Egerton T A. UV-Absorption—The Primary Process in Photocatalysis and Some Practical Consequences[J]. Molecules, 2014, 19(11): 18192-18214.
- [3] Uchikoshi T, Itakura A, Matsunaga C, Ishigaki T. UV Protection Mechanism and Property of Functional Ceramic Particles[J]. Journal of the Society of Cosmetic Scientists of Japan (Hyonen Kagaku), 2014, 35(1): 45-49.
- [4] Mondal S. Nanomaterials for UV protective textiles[J]. Journal of Industrial Textiles, 2022, 52(6): 1320-1342.
- [5] Wang Y, Zhang H, Chen X, et al. Ultraviolet-blocking polymers and composites: Recent advances and future perspectives[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(14): 7310-7332.
- [6] Ma Z, Wang B, Tao L. Stepping Further from Coupling Tools: Development of Functional Polymers via the Biginelli Reaction. Molecules. 2022;27(22):7886. Published 2022 Nov 15.
- [7] 5. de Fátima Á, et al. A mini-review on Biginelli adducts with notable pharmacological properties. J Adv Res. 2015;6(3):363-373.