



УДК 544.723.213

Исследование состава адсорбционных слоев стильбенов на TiO_2 методом ИК-спектроскопии

Полунин К.Е., Дзарданов Д.В., Соколова Н.П., Горбунов А.М.,
Булгакова Р.А., Полунина И.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва

Аннотация

Методом ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения исследовано адсорбционное взаимодействие *транс*- и *цис*-изомеров стильбена, его гидрокси- и метоксипроизводных с поверхностью нанодисперсного аэрогеля TiO_2 . Показано, что стильбены адсорбируются на TiO_2 , с образованием водородных и координационных связей, а также небольшого количества окисленных соединений.

Адсорбционные слои гидрокси- и метоксистильбенов на TiO_2 состоят из молекул, физически и химически связанных с поверхностными ОН группами и апротонными центрами. При взаимодействии TiO_2 с *транс*-гидроксистильбенами образуются поверхностные хиноны, которые не разрушаются органическими растворителями и устойчивы при нагревании до 350°C . В состав адсорбционных слоев метоксистильбенов входят молекулы, хемосорбированные в виде карбоксилатов.

УФ облучение адсорбированных на поверхности стильбеноидов приводит к их частичной деструкции и окислению с образованием поверхностных карбоксилатов, кетонов или альдегидов

Ключевые слова: адсорбция, стильбены, ИК-спектроскопия

The interaction between nanodispersed titania airogel and stilbene isomers as well as hydroxy- and methoxystilbenes was investigated by the Fourier-transform infrared (FTIR) diffuse reflectance spectroscopy. It was found that the adsorption of *trans*- and *cis*-stilbene at the titania results in the formation of hydrogen and coordination bonds as well as a few of chemisorbed oxidized compounds.

Adsorption layers of hydroxy- and methoxystilbenes consist of molecules physically and chemically bound to surface OH groups and aprotic centers. Adsorption of hydroxystilbenes on TiO_2 is accompanied by the formation of coloured surface quinones. The surface species are proof against organic solvents and high temperatures. Chemical adsorption of methoxystilbenes on TiO_2 results in the formation of carboxylic compounds.

UV light stimulates a partial destruction of adsorbed stilbenoids and their oxidation to surface carboxylates, ketones or aldehydes.

Введение

Поведение функциональных производных стильбена (стильбеноидов) в присутствии TiO_2 практически не изучено, хотя оба эти компонента часто встречаются в наполненных материалах. Например, в состав бумаги входит лигнин, фрагментарно содержащий стильбеновые звенья, и пигментный TiO_2 [1]; в радиоэлектронных изделиях электропроводящие полимеры на основе

дифенилполиенов содержат керамические наполнители [2], лекарственные стильбенсодержащие таблетированные препараты покрывают глазурью из TiO_2 [3] и т.п. Поэтому изучение процессов взаимодействия биологически и химически активных соединений на границе раздела фаз представляет как научный, так и практический интерес.

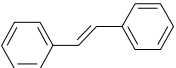
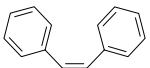
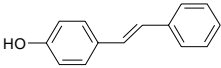
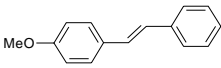
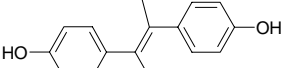
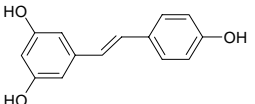
Равновесная адсорбция стильбеноидов на оксидах алюминия и титана из органических растворов изучалась нами в [4-5]. Было показано, что в отличие от обратимой адсорбции функциональных производных *транс*-стильбена на аэросиле, на оксидах алюминия и титана адсорбция стильбеноидов протекает частично необратимо и описывается более крутыми изотермами. Десорбция стильбеноидов с поверхности TiO_2 исследовалась методами термодесорбционной масс-спектрографии и хромато-масс-спектрометрии в [6-7].

Целью данного исследования являлось изучение механизма адсорбции стильбеноидов на нанодисперсном непористом оксиде титана и исследование поверхностных форм стильбеноидов на TiO_2 методом ИК-фурье-спектрографии.

Эксперимент

В табл. 1 приведены структуры исследованных соединений: синтетических *транс*- и *цис*-изомеров 1,2-дифенилэтилена (стильбена), а также гидрокси- и метоксипроизводных *транс*-стильбена 98-99% степени чистоты от Acrus (Россия) Sigma (США).

Таблица 1. Структура и свойства стильбеноидов

№	Название соединения	Молекулярная структура	Максимум УФ поглощения*, нм
1.	<i>транс</i> -стильбен (1,2-дифенилэтилен) $C_{14}H_{12}$		294
2.	<i>цис</i> -стильбен $C_{14}H_{12}$		276
3.	<i>транс</i> -4-гидроксистильбен $C_{14}H_{12}O$		319
4.	<i>транс</i> -4-метоксистильбен $C_{15}H_{14}O$		317
5.	<i>транс</i> - α,α' -диэтил-4,4'- дигидрокси-стильбен (диэтилстильбэстрол) $C_{18}H_{20}O_2$		295
6.	<i>транс</i> -3,5,4'- тригидроксистильбен (резвератрол) $C_{14}H_{12}O_3$		326

* растворы стильбенов в метаноле

В качестве адсорбента использовался пирогенный непористый аэрогель TiO_2 – марки P-25 фирмы Degussa (80% анатаза, 20% рутила, размер первичных частиц 21 нм, удельная поверхность, определенная по БЭТ из низкотемпературной адсорбции азота $S_{уд} = 55 \text{ м}^2/\text{г}$). Перед адсорбционными исследованиями оксид титана 6 ч

прокаливали на воздухе при 450°C и медленно охлаждали до комнатной температуры.

Адсорбция стильбеноидов проводилась из растворов в диэтиловом эфире ($c = 1$ мг/мл) при постоянном перемешивании суспензии TiO_2 в течение 3 ч. Образцы модифицированных адсорбентов перед спектральными исследованиями высушивались на воздухе при 25°C. Десорбция стильбеноидов с поверхности TiO_2 достигалась путем перемешивания суспензии модифицированного адсорбента в чистом растворителе при 25°C в течение 3 ч с последующей декантацией раствора.

Диэтиловый эфир, ацетонитрил и метанол марки «for HPLC» от фирмы Acrus предварительно сушили над металлическим натрием и очищали перегонкой в токе аргона.

ИК-спектры дисперсных образцов исследовались в диапазоне 400–4000 cm^{-1} на инфракрасном Фурье-спектрометре “Perkin-Elmer 2000”. Применялся метод диффузного отражения с использованием приставки фирмы “Harrick & K^o”, модифицированной нами для изучения специальных образцов. Для увеличения соотношения сигнал-шум производилось накопление и усреднение спектра по 100 сканированиям. Разрешение составляло 4 cm^{-1} . ИК-спектры органических соединений и их растворов исследовались на пластинке KRS-5 методом пропускания.

Исходные стильбеноиды и модифицированные ими образцы TiO_2 облучались на воздухе УФ светом ртутно-кварцевой лампы ДРТ 240-1 мощностью 240 кВт/ч в течение 10 ч. Облученность образцов светом с длиной волны 285–305 нм составляла 3 Вт/м² на расстоянии 0,5 м до облучаемой поверхности, которая постоянно охлаждадалась водой.

Результаты и их обсуждение

Исследование ИК-спектров диффузного отражения стильбеноидов (рис. 1) показало, что поглощение в низкочастотной области при 600–520 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям $C=C$ олефина и арена, поглощение при 980–965 cm^{-1} характеризует *транс*-конфигурацию стильбена, полосы при 860–770 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям арена, связанного с олефином (859 cm^{-1}), и 1,4-дизамещенного (897 cm^{-1}) бензольного кольца.

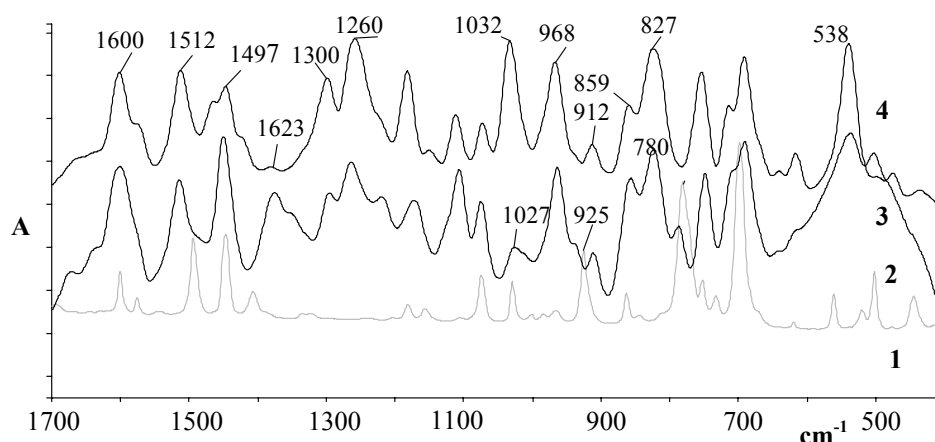


Рис. 1. ИК-спектры диффузного отражения *транс*-стильбена (1), *цис*-стильбена (2), *транс*-4-гидроксистильбена (3), *транс*-4-метоксистильбена (4)

Поглощение ароматических фрагментов стильбеноидов наблюдается при 1600, 1512, 1497 см^{-1} , валентных колебаний CO – в области 1335–1165 см^{-1} . Деформационные колебания OH групп ароматического кольца характеризуются поглощением в области 1390–1315 см^{-1} , а их валентные колебания – при 3300 и 3243 см^{-1} [4, 8].

В спектре диффузного отражения TiO_2 , дегидратированного при 450°C, наблюдаются полосы поглощения при 450, 900, 1627, 3409, 3690 см^{-1} , что совпадает с данными других исследователей [9] (рис. 4, крив. 1). После адсорбции *транс*-стильбена из диэтилового эфира спектр TiO_2 изменяется (рис. 2).

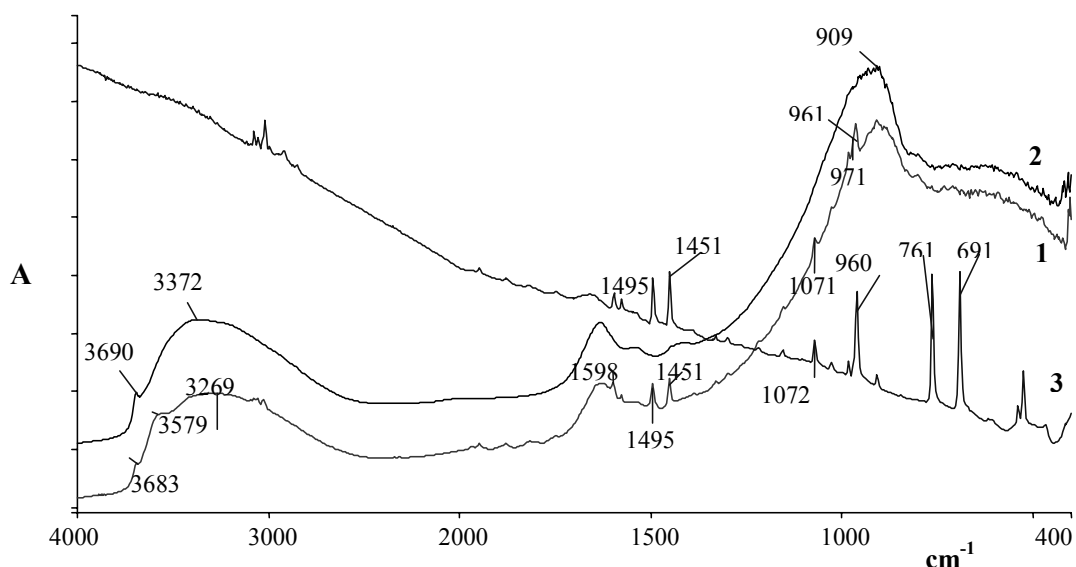


Рис. 2. ИК-спектры TiO_2 , модифицированного *транс*-стильбеном (1); модифицированного TiO_2 , отмытого эфиром (2); стильбена, десорбированного с поверхности TiO_2 эфиром (3)

Если в исходном TiO_2 наблюдается полоса поглощения свободных OH групп (3690 см^{-1}) и полоса связанных OH групп (3409 см^{-1}), то после взаимодействия со стильбеном, происходит уширение и смещение полосы 3409 см^{-1} до 3270 см^{-1} ; в области свободных OH групп наблюдаются полосы поглощения при 3682 и 3580 см^{-1} , что может быть связано с их различной координацией [9]. Это свидетельствует об участии поверхностных OH групп TiO_2 в образовании водородных связей с молекулами адсорбтива.

На фоне поглощения TiO_2 в его спектре видны полосы поглощения стильбена при 960 см^{-1} , (характерна для *транс*-изомера) и 1600, 1500, 1450 см^{-1} (характерны для его ароматических фрагментов). Некоторое уширение поглощения в области 1600-1500 см^{-1} может быть обусловлено имеющимися в этой области полосами поглощения стильбена и деформационными колебаниями воды, а также продуктами его частичного окисления. По данным [10, с.162] адсорбция этилена и других олефинов на оксидах переходных металлов может протекать с деструкцией по C=C связи и образованием фрагментов COO^- (1630–1640 см^{-1} , 1340–1480). Окисление идет за счет кислорода поверхности. Его выделение в случае TiO_2 может быть связано с восстановлением катионов титана, индуцированным видимым светом с длиной волны 600-800 нм [9].

Учитывая наличие на поверхности TiO_2 координационно-ненасыщенных катионов Ti^{4+} , а также электронодонорные свойства олефинов, можно предположить образование поверхностных π -комплексов олефинов. Такие комплексы были

обнаружены на оксидах алюминия, титана, никеля и др. в [10-12]. Слабое возмущение C=C связей (небольшое понижение частоты) в адсорбционных комплексах стильбенов, а также их низкая стабильность (разрушаются десорбцией при комнатной температуре) свидетельствуют о слабом донорно-акцепторном взаимодействии между ионами титана и стильбенами, однако наличие нескольких уширенных полос в области $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ не позволяет сделать однозначного вывода о существовании π -комплексов стильбенов на TiO_2 .

После обработки TiO_2 , модифицированного стильбеном, растворителем (диэтиловым эфиром) в спектре (рис. 2, крив. 2) наряду с полосами поглощения TiO_2 остается очень слабое поглощение в области окисленных структур, исчезает полоса, характерная для ассоциатов (3580 см^{-1}), несколько ослабляются водородные связи (сдвиг полосы от 3290 до 3370 см^{-1}). Спектр продуктов десорбции после испарения растворителя (рис. 2, крив. 3) похож на спектр исходного *транс*-стильбена (рис. 1).

Исследование продуктов десорбции с поверхности TiO_2 методом хромато-масс-спектрометрии подтвердило присутствие молекул *транс*-стильбена в растворителе [6]. Методом термодесорбционной масс-спектрометрии было установлено, что процесс выделения *транс*-стильбена с модифицированной поверхности описывается почти гауссовой кривой в интервале $30\text{--}300^\circ\text{C}$ с максимумом при 180°C [7].

Таким образом, большая часть стильбена слабо адсорбируется на TiO_2 и легко отмывается растворителем. При этом в ИК-спектре TiO_2 восстанавливается поглощение ОН групп.

Аналогичные изменения, свидетельствующие об образовании водородных связей с поверхностными ОН группами TiO_2 наблюдаются и при адсорбции *цис*-стильбена на TiO_2 . Образование связей с поверхностными ионами кислорода достаточно трудно идентифицировать, т.к. спектральные изменения малы и находятся в области поглощения валентных ОН.

Спектр продуктов взаимодействия *транс*-стильбена с TiO_2 изменяется после облучения образца УФ светом с $\lambda = 285\text{--}305\text{ нм}$ (рис. 3). Необходимо отметить, что по данным [13], облучение в этой области электромагнитных колебаний приводит к возбуждению молекул *транс*-стильбена и их частичному превращению в *цис*-изомер, фенантрен и циклобутановые димеры. Диоксид титана в этой области излучения поглощает слабо, его максимум поглощения лежит в области 700 нм [9].

В результате УФ облучения происходит значительное уменьшение интенсивности полос поглощения *транс*-стильбена при 960 , 1450 , 1500 и 1600 см^{-1} . Это возможно при изомеризации или деструкции стильбена. Однако ни на поверхности, ни в спектре продуктов десорбции *цис*-стильбен обнаружен не был. Возможно, произошло дальнейшее превращение *цис*-изомера в фенантрен, однако идентификация фенантрена затруднена перекрытием его полос поглощения (1600 , 1550 , $1500\text{--}900$, $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$) с полосами поглощения других продуктов фотолиза. О димеризации стильбена в циклобутановую структуру можно судить по наблюдаемому уширению полос поглощения в спектрах продуктов взаимодействия стильбена с TiO_2 после облучения.

Уменьшение интенсивности полосы поглощения ОН групп TiO_2 при 3690 см^{-1} указывает на участие поверхностных гидроксидов в образовании водородных связей с продуктами фотолиза. Кроме того, после УФ облучения в спектре модифицированного TiO_2 появляются новые полосы поглощения в области $1400\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, которые могут быть связаны с образованием альдегидных, кетонных, формиатных и карбоксилатных поверхностных соединений [14]. Полосы поглощения карбонильной группы в альдегидах и кетонах расположены довольно

близко. При идентификации альдегидов обычно используются данные не только о карбонильной группе, но и о частоте валентных колебаний группы С–Н в альдегидах (область 2900–2700 cm^{-1}). Благодаря сильному влиянию карбонильного кислорода эта частота фактически не зависит от строения всей молекулы и поэтому является весьма характерической [15]. Отсутствие поглощения в этой области в нашем случае позволяет предположить, что полоса при 1716 cm^{-1} может принадлежать ароматическому кетону (бензофенону).

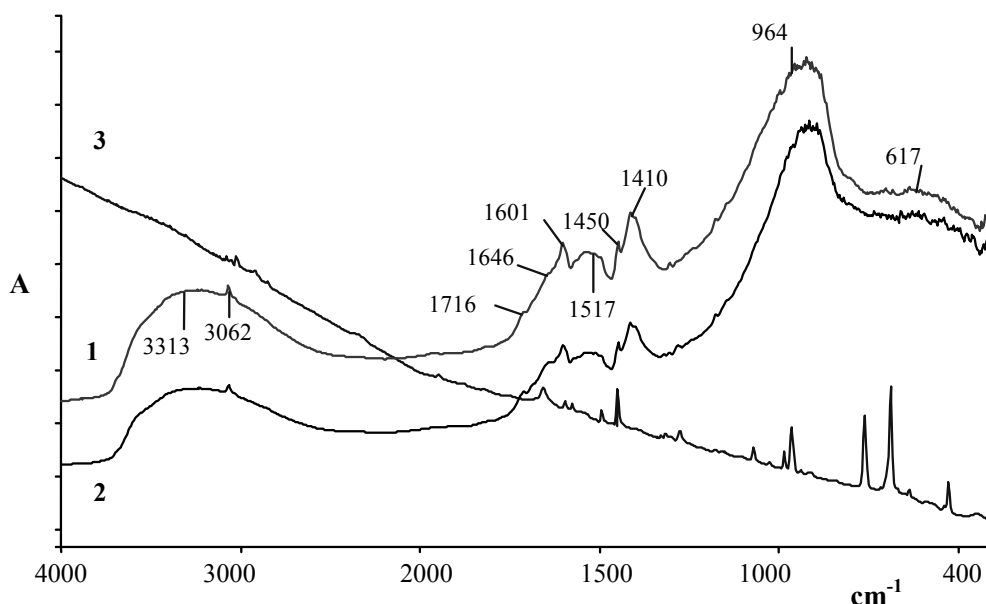


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения *транс*-стильбена, адсорбированного на TiO_2 после УФ облучения (1), того же образца после обработки эфиром (2), спектр продуктов десорбции с поверхности облученного модифицированного образца TiO_2 (3)

После отмывки растворителем облученного образца TiO_2 со стильбеном в его ИК-спектре (рис.3, крив. 2) сохраняются полосы поглощения продуктов фотолиза, что говорит об их прочной адсорбции на поверхности оксида. В спектре продуктов десорбции с облученной поверхности (рис.3, крив. 3), обнаружены полосы поглощения *транс*-стильбена, а также карбонильных соединений, менее прочно связанных с поверхностью. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее методом хромато-масс-спектрометрии, о присутствии *транс*-стильбена и бензофенона $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ в эфирном растворе продуктов десорбции с облученной поверхности TiO_2 , а также следов бензилового спирта, бензальдегида и бензойной кислоты [6].

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии было установлено, что основным продуктом термодесорбции с поверхности облученного TiO_2 , модифицированного стильбеном, является бензофенон, причем на его масс-термограмме имеются три максимума при 80, 250 и 350 $^\circ\text{C}$, что свидетельствует о существовании нескольких поверхностных форм бензофенона, отличающихся энергией связи с поверхностью [7].

Таким образом, проведенные исследования показали, что в состав адсорбционных слоев *транс*-стильбена на TiO_2 входят молекулы, образующие водородные и координационные связи с поверхностными центрами, а также небольшое количество формиатных и карбоксилатных поверхностных структур,

образовавшихся в результате разрушения и окисление стильбена на TiO_2 . После воздействия УФ света наблюдается как фотохимическая деструкция и окисление молекул на поверхности, так и их димеризация с образованием циклобутановых структур. При этом окисление стильбена на поверхности TiO_2 отличается от его окисления на воздухе или в растворе – вместо деструкции молекулы по связи $\text{C}=\text{C}$ олефинового фрагмента с образованием бензальдегида или бензойной кислоты образуется бензофенон Ph_2CO .

Гидроксистильбены являются протонно- и электронодонорными молекулами. Наличие OH групп в *para*-положении двух бензольных колец симметричной молекулы диэтилстильбэстрола и трех OH групп в несимметричной молекуле резвератрола (табл.1) усиливает кислотные и электронодонорные свойства этих соединений, по сравнению с *транс*-4-гидроксистильбеном и стильбеном. Модифицирование поверхности TiO_2 4-гидроксистильбеном и диэтилстильбэстролом (рис. 4) приводит к исчезновению полосы поглощения свободных OH групп TiO_2 при 3698 см^{-1} . При адсорбции резвератрола она значительно уменьшается (рис. 4, крив. 4).

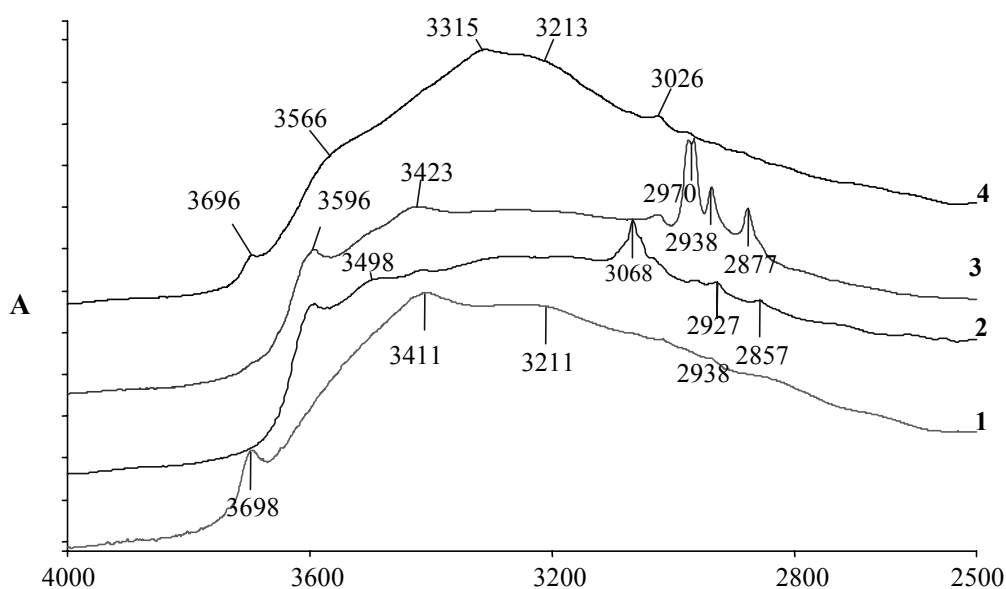


Рис. 4. ИК-спектры TiO_2 (1); TiO_2 , модифицированного *транс*-4-гидроксистильбеном (2), диэтилстильбэстролом (3), резвератролом (4)

В зависимости от количества OH групп в гидроксистильбенах изменяется структура широкой полосы в более низкочастотной области, характерной для гидроксильных групп, образующих водородные связи. Для тригидроксистильбена (резвератрола) наблюдается большее количество максимумов, что свидетельствует о разнообразии структур, образующих водородные связи.

По сравнению с *транс*-стильбеном, при адсорбции гидроксистильбенов на поверхности TiO_2 (рис. 4) имеет место изменение контура полосы поглощения вблизи 1600 см^{-1} с уширением в область более высоких частот, что, вероятно, связано с образованием новых поверхностных комплексов.

При исследовании десорбции гидроксистильбенов с поверхности TiO_2 было установлено, что гексан, диэтиловый эфир и ацетон не способны разрушить связи гидроксистильбенов с поверхностью. По данным термодесорбционной масс-

спектрометрии [7], поверхностные соединения гидроксистильбенов обладают высокой гидро- и термостойкостью, их разрушение можно наблюдать только при температурах выше 350°C.

Таким образом, адсорбционные слои гидроксистильбенов на TiO_2 состоят из физически и химически адсорбированных молекул. Визуально адсорбционное взаимодействие всех гидроксистильбенов с TiO_2 сопровождается изменением окраски: белый порошок TiO_2 после добавления гидроксистильбенов мгновенно становится ярко оранжевым, а спустя несколько минут – тускло коричневым. При добавлении капли воды к оранжевому порошку он белеет, а коричневатый порошок цвета не меняет, т.е. первая стадия изменения цвета – обратима, а вторая – необратима. Подобных цветных реакций при адсорбции гидроксистильбенов на оксидах кремния и алюминия нами не наблюдалось, т.е. центрами хемосорбции, вероятно, являются не кислые или основные ОН группы поверхности адсорбента, а координационно-ненасыщенные ионы титана.

Сравнение спектров адсорбированных гидроксистильбенов в области 1650-1550 cm^{-1} со спектрами бензохинона и 1,4-дигидроксибензола (рис. 5) показало, что изменение контура полосы поглощения и появление плеча при 1609 cm^{-1} можно объяснить образованием поверхностных хинонов (полоса при 1609 cm^{-1}). Интенсивность поглощения в этой области увеличивается при переходе от моно- к дигидроксистильбену (диэтилстильбэструлу).

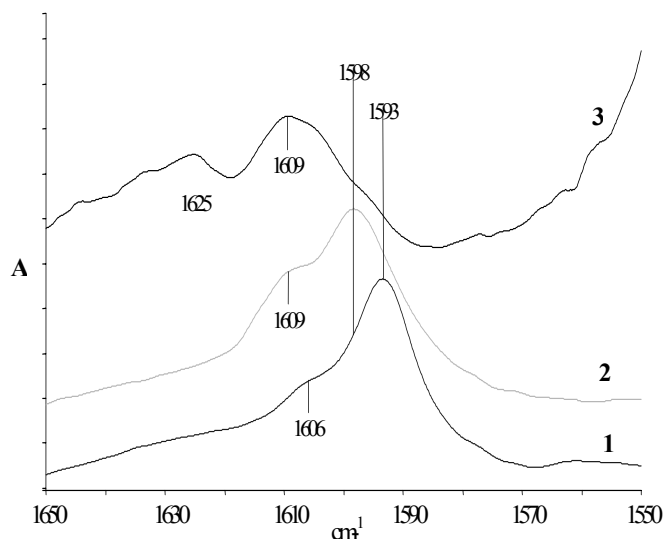


Рис. 5. ИК-спектры TiO_2 , модифицированного бензохиноном (1), 1,4-дигидроксибензолом (2), *транс*-4-гидроксистильбеном (3)

Из химии фенолов известно, что в присутствии кислот Льюиса фенолы способны вступать в реакции электрофильного замещения, причем эти реакции протекают в две стадии, на первой стадии (обратимой) образуются анион-радикалы хиноидного типа, а на второй (необратимой) в бензольное кольцо в *para*-положение вводится заместитель [16]. Фактически, происходит окисление фенола в 1,4-дигидрохиноны. По данным [16, 17], окисление пространственно незатрудненных полифенолов – процесс сложный и многостадийный. Механизм его пока мало изучен. Например, окисление двухатомных фенолов до 1,4- или 1,2-хинонов осуществляется в несколько стадий, включающих образование анион-радикалов и далее – различных димеров в результате образования новых С–С и С–О связей

(хинолиды, дигидроксибифенилы, хиноловые эфиры и др.). В свою очередь, хиноны тоже способны окисляться, образуя сложные пространственные структуры [17].

Весьма вероятно, что по механизму электрофильного замещения происходит взаимодействие гидроксистильбенов с TiO_2 , проявляющим свойства кислоты Льюиса и Бренстеда [9]. В этом случае при адсорбции вначале образуются промежуточные соединения – анионы-радикалы стильбена с характерной для хинонов оранжевой окраской, которые взаимодействуют с поверхностными катионами Ti^{4+} , образуя поверхностные хиноны, наблюдаемые в ИК-спектрах (рис. 5), и, возможно, комплексы с переносом заряда. Такие комплексы хорошо известны для титана [16].

Облучение УФ светом адсорбированных гидроксистильбенов приводит к появлению в ИК-спектре модифицированного образца в области $1750\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ продуктов деструкции, хесорбированных в виде карбоксилатных и формиатных структур. Растворителем (эфиром) отмывается лишь незначительное их количество.

При модифицировании TiO_2 *транс*-4-метоксистильбеном (рис. 6) полоса поглощения свободных ОН групп поверхности при 3692 см^{-1} не исчезает, а только немного ослабевает, а полосы при $3400, 3200\text{ см}^{-1}$ уширяются и практически сливаются в одну. В области $1750\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, которые можно отнести к асимметричным (1572 см^{-1}) и симметричным (1406 см^{-1}) колебаниям карбоксилатных структур. После отмывки растворителем эти изменения в спектре сохраняются, что позволяет сделать заключение о хемосорбции молекул метоксистильбена на TiO_2 . Избыток адсорбированного метоксистильбена отмывается растворителем (рис. 6, крив.3).

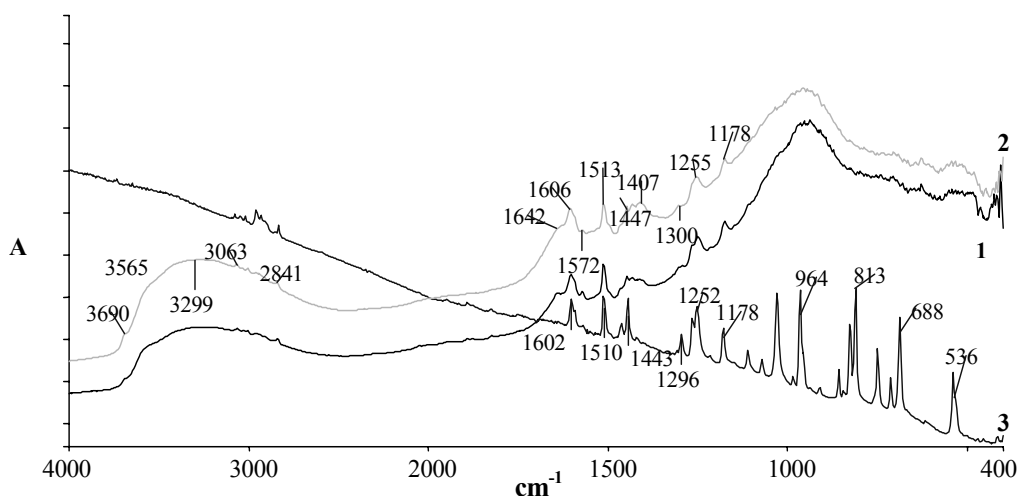


Рис. 6. ИК-спектры TiO_2 , модифицированного *транс*-4-метоксистильбеном (1), того же образца после обработки эфиром (2), продуктов десорбции с поверхности модифицированного TiO_2 (3)

Те же результаты были получены методом хромато-масс-спектрометрии в [7]. Прочно связанные с TiO_2 молекулы метоксистильбена, как было показано методом ТДМС, можно удалить с поверхности при нагревании образца выше 200°C .

Цвет TiO_2 после адсорбции *транс*-4-метоксистильбена, как и после УФ облучения практически не изменяется и остается белым, т.е. хиноидные структуры не образуются.

После УФ облучения в ИК-спектре метоксистильбена, адсорбированного на TiO_2 , появляется новая полоса поглощения 1712 см^{-1} , характерная для колебания ν_{CO}

в ароматических альдегидах. Эти же изменения сохраняются в спектре и после отмывки образца растворителем, что указывает на прочную адсорбцию продуктов фотолиза метоксистильбена на поверхности.

Хромато-масс-спектрометрическая идентификация в продуктах фотолиза *para*-метоксибензальдегида свидетельствует о том, что фотодеструкция метоксистильбенов протекает путем разрыва этиленовой связи стильбена и окисления образовавшихся осколков, что характерно для олефинов.

Таким образом, замена гидроксигруппы на метоксигруппу в стильбенах изменяет механизм адсорбции, десорбции и фотолиза стильбенов. Вероятно, это связано с изменением стереометрии молекулы метоксистильбенона – она некопланарна, как стильбен или гидроксистильбен [17]. В результате изменяется степень сопряжения π -связей, донорно-акцепторные и фотохимические свойства молекул.

Заключение

Методом ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения исследовано адсорбционное взаимодействие геометрических изомеров стильбена, а также гидрокси- и метоксистипроизводных *транс*-стильбена с поверхностью нанодисперсного TiO_2 , состав и свойства адсорбционных слоев.

Проведенные исследования показали, что *транс*- и *цис*-изомеры стильбена адсорбируются на поверхности TiO_2 , образуя преимущественно водородные связи, а также слабые донорно-акцепторные связи и небольшое количество хемосорбированных окисленных соединений. Облучение УФ светом с длиной волны 285–305 нм приводит к деструкции части адсорбированных стильбенов с образованием поверхностных кетонов и карбоксилатов. Образование продуктов изомеризации не обнаружено. Продукты фотолиза стильбенов прочно удерживаются на поверхности TiO_2 .

Адсорбционные слои гидроксистильбенов на TiO_2 состоят из молекул, физически и химически связанных с поверхностными ОН группами и апротонными центрами. Окрашенные поверхностные соединения имеют хиноидную структуру, прочно удерживаются на поверхности TiO_2 , не десорбируются растворителями и разрушаются при температурах выше 350°C.

При взаимодействии TiO_2 с *транс*-метоксистильбенами окрашенные поверхностные соединения не образуются. В состав адсорбционных слоев наряду с молекулами, образующими водородные связи с поверхностными центрами, входят молекулы, хемосорбированные в виде карбоксилатов.

УФ облучение приводит к частичной деструкции адсорбированных стильбеноидов и их окислению с образованием поверхностных кетонов, карбоксилатов или альдегидов. Изомеризации стильбеноидов на TiO_2 не обнаружено.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-03-33185.

Список литературы

1. Lanzalunga O., Bietti M. Photo- and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds // J.Photochem. Photobiol. B. Biology. 2000. V.56. N.1. P.85-108.

2. Минкин В.И. Молекулярная электроника на пороге нового тысячелетия // Рос.хим.журн. (Журн. РХО им. Д.И.Менделеева). 2000. Т.48. № 6. С.3-13.
3. Муравьев И.А. Технология лекарств. М.: Медицина, 1971. 752 С.
4. Колотилов П.Н., Полунина И.А., Полунин К.Е., Ларин А.В. Сравнительная адсорбция гидроксипроизводных стильбена и бензола на аэрогеле Al_2O_3 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8 (в печати).
5. Колотилов П.Н., Полунин К.Е., Полунина И.А., Ларин А.В. Равновесная адсорбция стильбеноидов на оксидах металлов // Защита металлов. 2008. Т.44 (в печати)
6. Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К., Ульянов А.В., Ролдугин В.И. Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов фото- и термодеструкции *транс*-стильбена на поверхности TiO_2 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. Вып.2. С. 233-241.
7. Полунин К.Е., Дзарданов Д.В., Буряк А.К. и др. Термодесорбционная хромато-масс-спектрометрия стильбенов, иммобилизованных на поверхности оксидов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8 (в печати).
8. Тюкавкина Н.А., Громова А.С., Луцкий В.И., Воронов В.К. Оксистильбены из коры *Pinus sibirica* // Химия природ. соединений. 1972. Т.8. № 5. С. 600-603.
9. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // Surface Sci. Reports. 2003. V.48. N.5-8. P.53-229.
10. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 242 С.
11. Seo, Y. S.; Lee, C.; Lee, K. H.; Yoon, K. B. 1:1 and 2:1 charge-transfer complexes between aromatic hydrocarbons and dry titanium dioxide // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2005. V.44. N.6. P. 910-913.
12. Гордымова Т.А., Давыдов А.А. Спектроскопическое изучение комплексов пропилена на оксидных катализаторах // Докл. АН СССР. 1979. Т.245. № 3. С.635-639.
13. Waldeck D.H.. Photoisomerization dynamics of stilbenes // Chem.Rev. 1991. V. 91. N. 3. P. 415-436.
14. Vibrational spectra and structure / Ed. I.R.During. NY: Elsevier, 1986. V.16.
15. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 319 С.
16. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Т.2. М.: Химия, 1974. 580 С.
17. Ельцов И.Ю., Студзинский О.П., Гребенкина В.М. Иницированные светом реакции хинонов // Успехи химии. 1977. Т.46. № 2. С. 185-227.