



УДК 541.183

Термодесорбционная хромато-масс-спектрометрия стильбенов, иммобилизованных на поверхности аэрогелей оксидов титана, кремния и алюминия

Полунин К.Е., Дзарданов Д.В., Буряк А.К.,
Ульянов А.В., Полунина И.А.

Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина (ИФХЭ РАН), Москва

Аннотация

Методами хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и термодесорбционной хромато-масс-спектрометрии (ТДМС) изучены продукты десорбции стильбеноидов, иммобилизованных на поверхности нанодисперсных аэрогелей оксидов титана, алюминия и кремния. Показано, что изомеры стильбена и метоксистильбен легко десорбируются с поверхности TiO_2 органическими растворителями. Термодесорбция *транс*-стильбена с TiO_2 максимальна при 180°C (энергия активации десорбции 110 кДж/моль), метоксистильбена – при 200°C . Гидроксистильбен, адсорбированный на TiO_2 , не десорбируется при нагревании, а при 400°C подвергается деструкции. Основным продуктом десорбции модельного соединения (*n*-дигидроксибензола) является бензофенон.

Деструкция и фотоокисление *цис*-стильбена на оксидах кремния, алюминия и титана протекает интенсивнее, чем *транс*-изомера. Основными продуктами фотолиза стильбенов на TiO_2 являются бензофенон и бензойная кислота, на SiO_2 – фенантрен, на Al_2O_3 – фенантрен и бензофенон. Выделение бензофенона с TiO_2 в интервале $50\text{--}350^\circ\text{C}$ описывается кривой с тремя максимумами. Выход бензофенона достигает 98% при облучении 1,1-дифенилэтилена, адсорбированного на TiO_2 . Фотолиз *транс*-4-метоксистильбена и *транс*-4-гидроксистильбена на TiO_2 приводит к их деструкции и окислению по этиленовой связи с образованием альдегидов

Введение

Функциональные производные стильбена (1,2-дифенилэтилена) широко распространены в растительном мире и давно используются в традиционной медицине [1-3]. Особенности электронного строения этих соединений, как и других представителей класса арилполиенов, придают их молекулам не только сильную физиологическую активность, но и ценные физико-химические свойства. В частности, эти соединения могут быть фотохромными, электропроводящими, обладать нелинейно-оптическими и диэлектрическими свойствами [4-5]. Благодаря существованию быстрых и обратимых *цис*- *транс*-переходов, индуцированных фотохимическим путем, стильбены относятся к «интеллектуальным» молекулам, которые можно рассматривать как двухбитовый информационный носитель и использовать для производства, приема и обработки информации [6]. Энергия активации процесса изомеризации невелика и составляет 13-17 кДж/моль [4].

Оксиды титана, алюминия и кремния широко используются в качестве носителей, пигментов и наполнителей для композиционных материалов, продуктов электронной и радиотехнической промышленности [7-8]. Важнейшим свойством TiO_2 , отличающим его от других оксидов, является фотохимическая активность к действию видимого и УФ света, проявляющаяся даже при температуре жидкого азота [8]. Механизм этого явления заключается в разрыве поверхностных титоксановых связей в результате поглощения кванта света ($\lambda = 300-800$ нм), захвате ионами Ti^{4+} свободных электронов и превращении их в ионы Ti^{3+} . Освобождающийся при этом кислород окисляет окружающую среду, что позволяет использовать TiO_2 в качестве катализатора процессов окисления [9]. Хотя на данный момент нельзя провести прямой корреляции между фотоактивностью и свойствами TiO_2 , известно, что состояние его поверхности, морфология и размер частиц оказывают непосредственное влияние как на процессы адсорбции и десорбции органических соединений, так и на их фотокаталитическое окисление [8].

В связи с развитием фотоники и молекулярной электроники, производства лазерных красителей и преобразователей солнечной энергии, возникает необходимость исследования трансформации биомолекул на поверхности металлов и оксидов под влиянием внешних факторов, что может осложнить эксплуатацию композиционных материалов и биосенсоров на их основе. В настоящее время поведение функциональных производных стильбена (стильбеноидов) в присутствии оксидов титана и алюминия практически не изучено, хотя оба эти компонента часто встречаются в наполненных материалах [7].

В [10-11] при изучении равновесной адсорбции стильбеноидов на оксидах металлов нами было показано, что взаимодействие *транс*- и *цис*-изомеров стильбена с оксидами титана и алюминия протекает частично необратимо и приводит к образованию плотных монослоев из молекул, образующих водородные и координационные связи с поверхностью. Адсорбция гидроксистиленов значительно выше, чем адсорбция метоксистиленов, и в случае TiO_2 сопровождается образованием окрашенных поверхностных соединений. Целью данного исследования являлось изучение продуктов десорбции стильбеноидов, иммобилизованных на поверхности оксидов кремния, титана и алюминия, а также исследование продуктов их термодеструкции, каталитического и фотохимического превращения на поверхности методами хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС).

Экспериментальная часть

Исследовались синтетические гидрокси- и метоксипроизводные 1,2-дифенилэтилена (стильбеноиды) 97-99% степени чистоты от Acrus (Россия) и Sigma (США).

В качестве адсорбентов использовались аэрогели нанодисперсных непористых оксидов титана, алюминия и кремния фирмы Degussa (Германия). Величины удельной поверхности адсорбентов, рассчитанные по БЭТ из изотерм низкотемпературной адсорбции азота, приведены в табл. 1. Перед использованием в эксперименте все адсорбенты высушивались при температуре 200°C в течение 4 ч.

Адсорбция стильбеноидов проводилась из растворов в диэтиловом эфире ($c = 1$ мг/мл) при постоянном перемешивании суспензий оксидов в течение 3 ч. Образцы модифицированных адсорбентов высушивались на воздухе при 25°C . Десорбция

стильбеноидов с поверхности оксидов достигалась путем перемешивания суспензии модифицированного адсорбента в чистом растворителе (эфир, ацетон) при 25°C в течение 3 ч с последующей декантацией раствора. Диэтиловый эфир и ацетон марки «for HPLC» от фирмы Agcus предварительно сушили над металлическим натрием и очищали перегонкой в токе аргона.

Таблица 1. Характеристика адсорбентов фирмы Degussa

Адсорбент	Марка	Размер первичных частиц, нм	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$
Оксид титана TiO_2	P-25	20	53
Оксид алюминия Al_2O_3	AluC	13	100
Аэросил SiO_2	A-300	7	310

Исходные стильбеноиды и модифицированные ими образцы оксидов облучались на воздухе УФ светом ртутно-кварцевой лампы ДРТ 240-1 мощностью 240 кВт/ч в течение 20 ч. Облученность образцов светом с длиной волны 285-305 нм составляла 3 Вт/м² на расстоянии 0,5 м до облучаемой поверхности, которая постоянно охлаждалась водой.

Продукты десорбции и термодеструкции стильбеноидов на поверхности оксидов анализировались на хромато-масс-спектрометре JMS-D300 (Jeol) с компьютером JMA-2000 и хроматографом HP 5890 (капиллярная колонка DB-5 размером 30 м × 0.53 мм). В качестве газа-носителя применялся гелий ($v = 5$ мл/мин). Для оптимизации хроматографического разделения использовали разные скорости программирования температуры от 10 до 25 град/мин.

При термодесорбционных исследованиях адсорбент помещался в кварцевый пиролизер, непосредственно присоединенный к ионному источнику хромато-масс-спектрометра, и нагревался до 450°C с линейной скоростью от 2 до 50°C в минуту. Скорость записи спектров в диапазоне массовых чисел от 10 до 300 m/z либо от 40 до 800 m/z варьировалась от 2 до 10 с (где m/z – отношение массы иона к его заряду). Продукты пиролиза и десорбции попадали непосредственно в ионный источник прибора, температура которого составляла 150°C, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ, ускоряющее напряжение – 3 кВ. Идентификация соединений осуществлялась на основании закономерностей фрагментации органических соединений под электронным ударом и данных библиотеки масс-спектров [12]. Расчеты энергий активации десорбции проводились по методикам, изложенным в [13].

Результаты и их обсуждение

Адсорбция *транс*-изомеров стильбена из диэтилового эфира на оксидах титана, алюминия и кремния описывается выпуклыми изотермами Ленгмюра (рис. 1). На одну иммобилизованную молекулу стильбена в этих монослоях приходится, соответственно, 6,5, 13,6 и 31,2 нм². Поскольку вертикально ориентированные молекулы стильбеноидов в монослое Ленгмюра-Блоджетт занимают площадку 0,25 нм² [14], то по-видимому, молекулы *транс*-стильбена лежат на поверхности исследуемых оксидов.

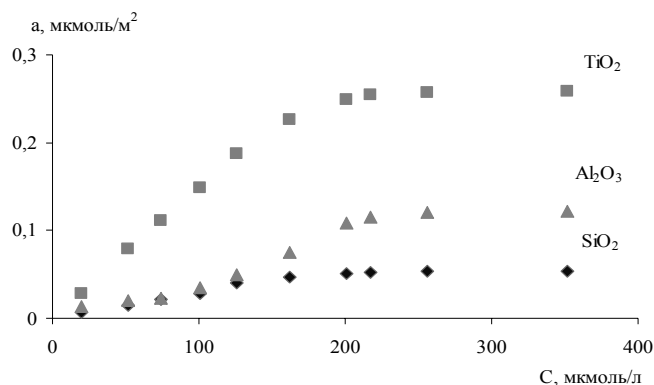


Рис. 1. Изотермы адсорбции *транс*-стильбена из диэтилового эфира на оксидах кремния, титана и алюминия

Адсорбция *цис*-изомеров стильбена несколько меньше, чем *транс*-изомеров. В монослое на оксидах титана, алюминия и кремния его молекулы занимают площадки в 7.0, 17.7 и 40.5 нм², соответственно.

Исследование ИК-спектров оксидов, модифицированных стильбенами, проведенное в [15], показало, что адсорбция *транс*- и *цис*-изомеров стильбена сопровождается в основном образованием водородных связей с поверхностными ОН группами оксидов. Кроме того, на оксидах титана и алюминия возможно образование слабых донорно-акцепторных связей с поверхностными координационно-ненасыщенными ионами металлов и незначительная диссоциативная хемосорбция соединений.

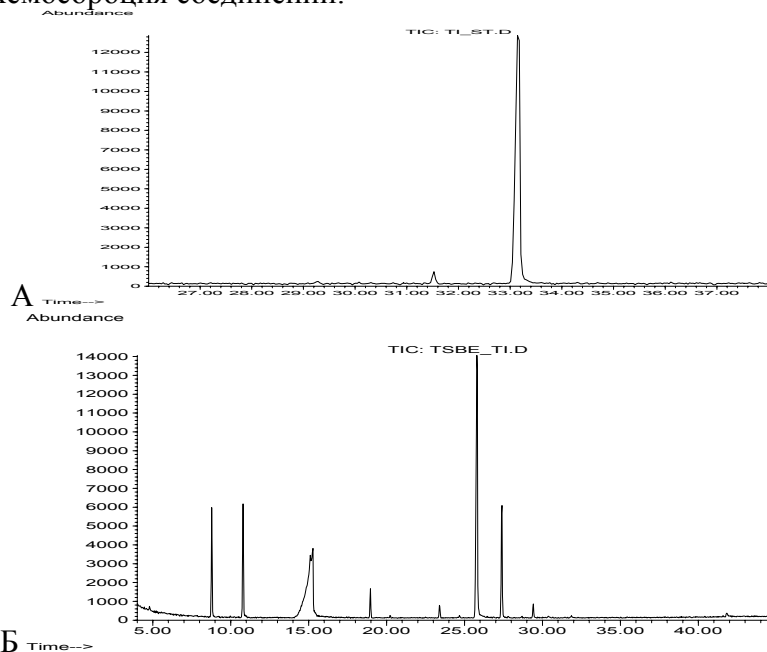


Рис. 2. Хроматограммы продуктов десорбции, смытых ацетоном: а – с поверхности TiO₂, модифицированного *транс*-стильбеном; б – с поверхности TiO₂, модифицированного *транс*-стильбеном, после УФ облучения в течение 20 ч.

По данным ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии, основным продуктом десорбции растворителем (эфиром или ацетоном) с модифицированной стильбенами поверхности оксидов являются молекулы адсорбатов. Это иллюстрируют результаты, приведенные на рис. 2 и 3. В данном случае показано,

что основным продуктом десорбции с поверхности TiO_2 марки P-25 (75% анатаза, 25 % рутила), является *транс*-стильбен с M/z 180. Аналогичный результат был получен при исследовании десорбции стильбена с поверхности другой модификации TiO_2 – рутила [16].

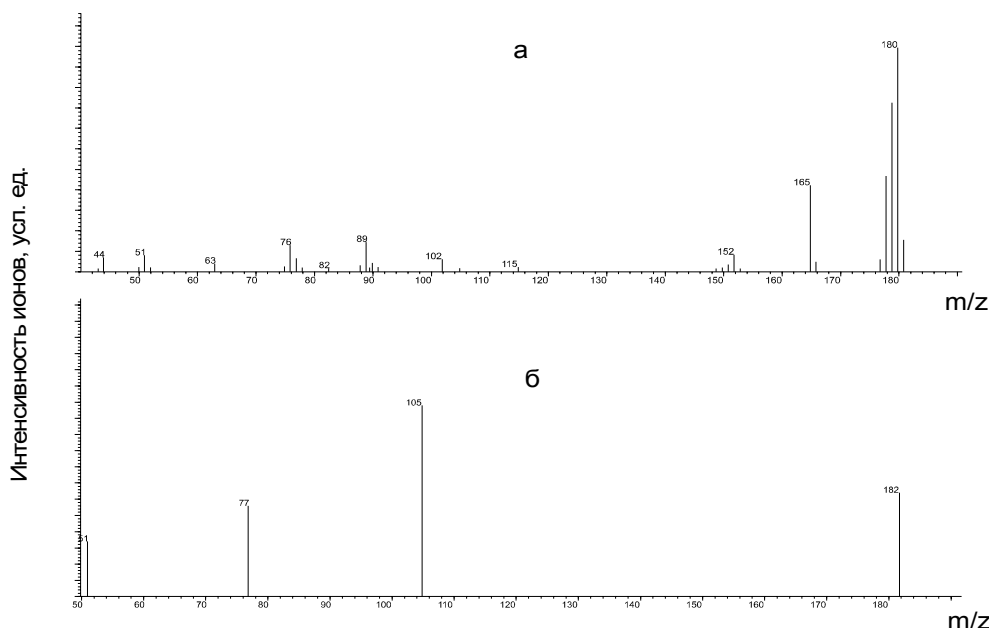


Рис. 3. Масс-спектры: а – *транс*-стильбена, десорбированного с поверхности TiO_2 ; б – бензофенона, десорбированного с поверхности TiO_2 после облучения УФ светом в течение 20 ч

При хранении модифицированных стильбенами оксидов на солнечном свете, а также при их УФ облучении наблюдается изменение окраски образцов от белой до желтоватой.

На рис. 4 приведен электронный спектр *транс*-стильбена, до и после его облучения УФ светом с $\lambda = 250\text{-}280$ нм на воздухе (крив. 1 и 2). В результате фотовозбуждения часть молекул *транс*-стильбена изомеризуется в *цис*-стильбен и окисляется в фенантрен, что заметно по увеличению поглощения при 270 и 250 нм, соответственно.

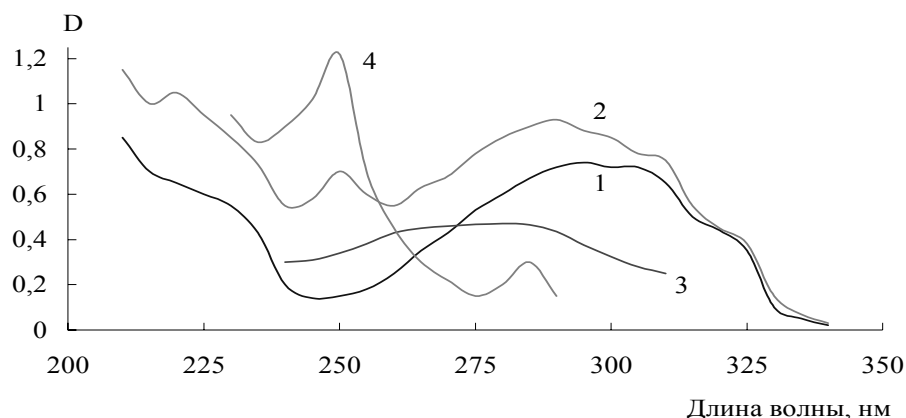


Рис. 4. Электронные спектры поглощения *транс*-стильбена (1), *цис*-стильбена (3), фенантрена (4) и *транс*-стильбена, облученного УФ светом в течение 6 ч. (2). Исследовались растворы стильбенов в *n*-гексане ($c = 0,4$ ммоль/л)

Продукты трансформации стильбеноидов на поверхности оксидов под действием УФ излучения были исследованы методами ГХ-МС и ТДМС.

Как видно на рис. 2-3, основным продуктом десорбции с поверхности TiO_2 (P-25), модифицированного *транс*-стильбеном, является бензофенон $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ (M/z 184, m/z 105, $t = 25,8$ мин.) – его выделяется более 40%. Кроме него в составе продуктов фотолиза обнаружено 7% бензальдегида (M/z 106, $t = 8,8$ мин.), 7% бензилового спирта (M/z 108, $t = 10,8$ мин.), 34% бензойной кислоты (M/z 105, $t = 15,2$ мин.), 3% дибензила (M/z 91, $t = 23,4$ мин.), 8% *цис*-стильбена (M/z 180, $t = 27,4$ мин.) и незначительное количество других примесей. Те же соединения были обнаружены при облучении стильбена методом ИК-спектроскопии в [15].

Сравнение этих результатов с данными по УФ облучению чистого стильбена, приведенными на рис.4, показывает, что роль TiO_2 при фотолизе иммобилизованных стильбенов очень велика – он полностью меняет механизм окисления, т.к. фенантрена не обнаружено.

При исследовании в [16] десорбции *транс*-стильбена с поверхности рутила, который обладает значительно меньшей фотоактивностью, чем анатаз [8], количество бензофенона было значительно меньше, а продуктов деструкции и окисления по олефиновой связи идентифицировать не удалось, хотя имелись следы каких-то соединений. Вероятно, анатаз играет роль фотосенсибилизатора, т.к. он фотоактивируется уже видимым светом, в результате чего процессы фотоизомеризации и фотоокисления протекают на анатазе намного быстрее и глубже, чем на рутиле.

На рис. 5-6 приведены результаты исследования термодесорбции *транс*-стильбена, иммобилизованного на поверхности TiO_2 (P-25), и бензофенона, образовавшегося на его поверхности после УФ облучения, полученные методом ТДМС.

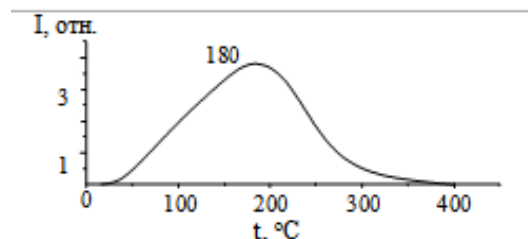


Рис. 5. Масс-термограмма *транс*-стильбена с M/z 180, десорбированного с поверхности TiO_2 . Скорость программируемого нагрева $\nu = 20$ град./мин

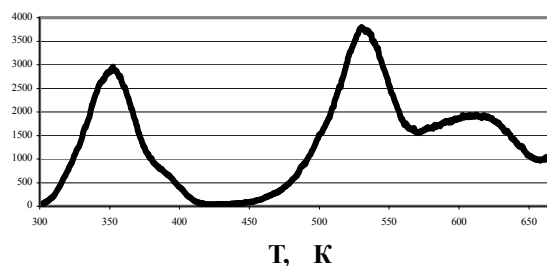


Рис. 6. Масс-термограмма осколочного иона бензофенона с m/z 178, десорбированного с поверхности TiO_2 . Скорость программируемого нагрева $\nu = 20$ град./мин

Методом характеристических точек [13] были рассчитаны кинетические параметры процессов термодесорбции. Выделение молекул стильбена с поверхности

TiO₂ описывается почти гауссовой кривой, максимум которой лежит в области 180°С. Энергия активации десорбции стильбена составила E_А = 110 кДж/моль (порядок реакции n = 1).

Как видно на рис. 6, термодесорбция бензофенона описывается сложной кривой с тремя максимумами при 80, 250 и 350°С. Для десорбции бензофенона при 80°С требуется энергия активации 70 кДж/моль, а при 250°С – 140 кДж/моль. Вероятно, первый десорбционный пик описывает выделение физически адсорбированных молекул бензофенона, большая часть которых смывается с поверхности растворителем, а при 250–350°С происходит десорбция его молекул, координационно и химически связанных с поверхностью.

Таким образом, в результате УФ облучения *транс*-стильбена, адсорбированного на поверхности TiO₂, наблюдается образование бензофенона – продукта фотокаталитического окисления, а также продуктов фотодеструкции и окисления стильбена по двойной связи этиленового фрагмента (бензальдегид, бензиловый спирт, бензойная кислота). Фотоокисление олефинов с разрывом двойных связей – хорошо известный процесс [17], однако образование бензофенона нигде ранее не отмечалось. Можно предположить, что процесс окисления стильбена начинается с каталитического присоединения протона или кислорода по двойной связи этиленового фрагмента и образования карбокатиона в качестве интермедиата. В результате последующей изомеризации образуется 1,1-дифенилэтилен, окисление которого приводит к появлению бензофенона и формальдегида (рис. 7). Поскольку формальдегид в спектре ТДМС не регистрируется, то скорее всего, он окисляется до муравьиной кислоты и хемосорбируется с образованием формиатов, которые обнаружены спектроскопически. Пиролиз формиатов на TiO₂ приводит к образованию фрагментов, характерных для всех углеводородов – оксидов углерода и воды [18].

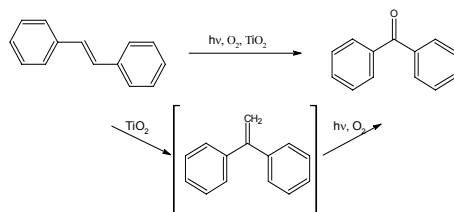


Рис. 7. Схема фотокаталитического окисления *транс*-стильбена

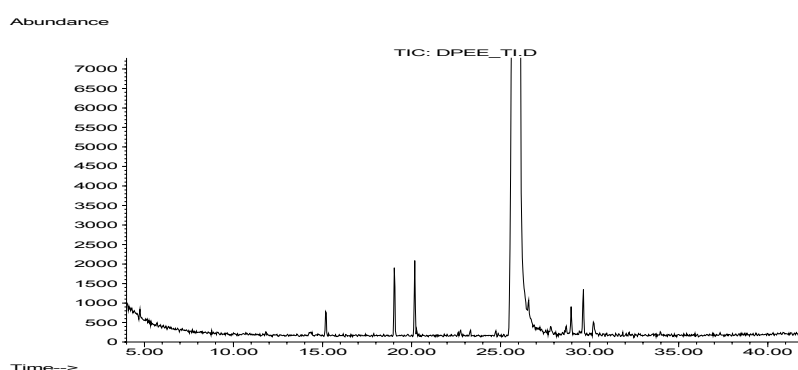


Рис. 8. Хроматограмма продуктов десорбции, смытых ацетоном с поверхности TiO₂, модифицированного 1,1-дифенилэтиленом, после УФ облучения в течение 20 ч

Подтверждением предложенной схемы могут быть результаты исследования фотоокисления 1,1-дифенилэтилена, адсорбированного на TiO₂ (рис. 8). Оказалось,

что в этом случае выход бензофенона достигает 98%, тогда как при фотоокислении стилибена – только 40%, т.к. параллельно идут процессы деструкции по двойной связи с образованием спиртов, альдегидов и кислот.

При облучении УФ светом *цис*-стилибена, адсорбированного на TiO_2 (рис. 9), выход бензофенона значительно выше (52%), чем у *транс*-изомера (40%), увеличивается выход бензойной кислоты (46% против 34%) при одновременном уменьшении выхода бензальдегида (3% против 7%), выделение стилибена, бензилового спирта и бибензила не зафиксировано. Таким образом, деструкция и фотоокисление *цис*-изомера протекает глубже, чем *транс*-изомера.

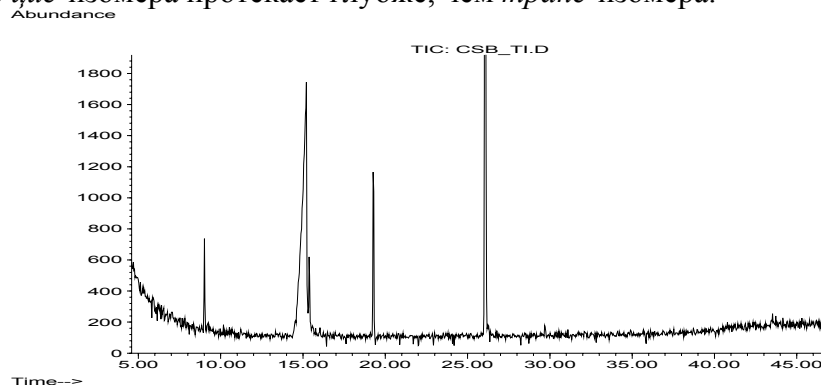


Рис. 9. Хроматограммы продуктов десорбции, смытых ацетоном с поверхности TiO_2 , модифицированного *цис*-стилибеном, после УФ облучения в течение 20 ч

Фотохимическое окисление стилибенов, иммобилизованных на оксидах кремния и алюминия, протекает по другой схеме – вместо бензофенона в больших количествах образуется фенантрен. По-видимому, окисление стилибена на поверхности идет по той же схеме, что и на воздухе – *транс*-стилибена превращается в *цис*-изомер, который циклизуется в фенантрен, или димеризуется по олефиновой связи в циклобутановую структуру [4].

Методом хромато-масс-спектрометрии в составе продуктов десорбции с поверхности облученного аэросила SiO_2 , модифицированного *транс*-стилибеном (рис. 10), обнаружено 49% фенантрена (M/z 178, $t = 34,7$ мин.), а также 37% *транс*-стилибена ($t = 33,2$ мин.), 10% *цис*-стилибена ($t = 29,3$ мин.), 2% бензальдегида, 1% циклобутановых димеров стилибена и следы других продуктов окисления.

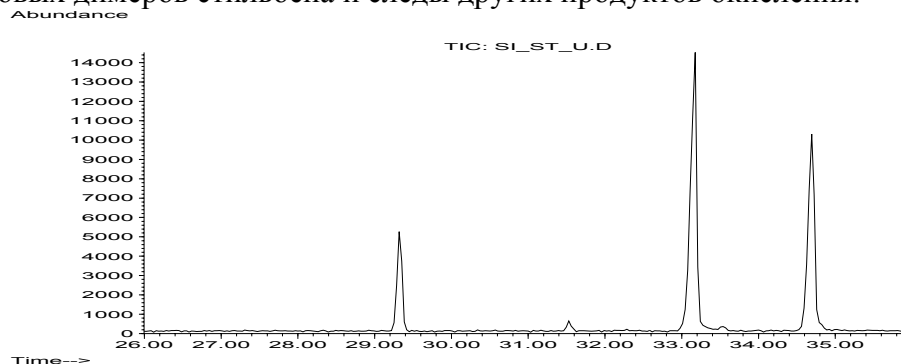


Рис. 10. Хроматограммы продуктов десорбции, смытых ацетоном с поверхности SiO_2 , модифицированного *транс*-стилибеном, после УФ облучения в течение 20 ч.

После облучения *цис*-стилибена на SiO_2 фенантрена образуется почти в 2 раза больше – 80%. Это подтверждает схему фотоокисления стилибенов через

образование *цис*-изомера, которого обнаружено 3%. Кроме того, в составе продуктов десорбции идентифицирован *транс*-стильбен (2%), бензальдегид (2%) и следы других продуктов окисления.

С поверхности облученного УФ светом Al_2O_3 , модифицированного *транс*-стильбеном (рис.11), выделяются те же продукты, что с аэросила – 51% фенантрена ($t = 34,7$ мин.), 23% *транс*-стильбена ($t = 33,2$ мин.), 4% *цис*-стильбена ($t = 29,3$ мин.), 13% димеров стильбена ($t = 51,1$ и $51,5$ мин.), а также 7% бензофенона ($t = 31,6$ мин.), как с поверхности TiO_2 .

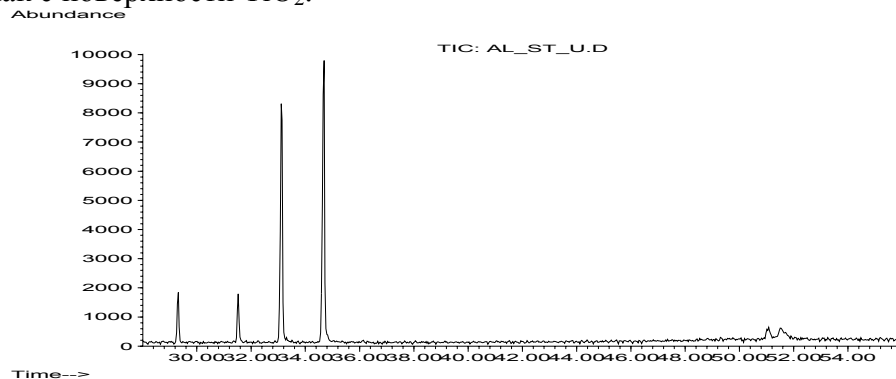


Рис. 11. Хроматограммы продуктов десорбции, смытых ацетоном с поверхности Al_2O_3 , модифицированного *транс*-стильбеном, после УФ облучения в течение 20 ч

В случае облучения *цис*-стильбена на Al_2O_3 доля фенантрена увеличивается на 10%, зато количество бензофенона вырастает почти в 4 раза и составляет 26%. Кроме того, идентифицирован *транс*-стильбен (8%), *цис*-стильбен (5%), следы других продуктов окисления.

Таким образом, если основным продуктом фотоокисления стильбенов на TiO_2 является бензофенон, а на SiO_2 – фенантрен, то на Al_2O_3 образуются оба эти соединения, причем доля бензофенона увеличивается при иммобилизации *цис*-изомера стильбена.

Введение метоксигруппы в *транс*-стильбен приводит к изменению донорно-акцепторных свойств молекулы *транс*-4-метоксистильбена (M/z 210), а также некоторому нарушению ее планарности из-за объемного радикала $-\text{OCH}_3$. Это отражается на адсорбционных свойствах метоксистильбена и на энергии его связи с поверхностью TiO_2 : наблюдается некоторое увеличение температуры термодесорбции ($T_{\text{max}} = 200^\circ\text{C}$), по сравнению с *транс*-стильбеном, и невозможность его полного удаления с поверхности растворителем, по данным ИК-спектроскопии.

Методом ГХ-МС обнаружен единственный продукт фотолиза 4-метоксистильбена на поверхности TiO_2 P-25 – *пара*-метоксибензальдегид с M/z 136. Ранее тот же результат был получен при фотолизе метоксистильбена на рутиле [16]. Известно, что метилирование ОН групп фенолов уменьшает их фотохимическую активность [4]. По-видимому, деструкция метоксистильбена протекает по характерному для олефинов механизму – с разрывом этиленовой связи и окислением продуктов деструкции.

Молекула *транс*-4-гидроксистильбена относится как к стильбеноидам, так и фенолам, поэтому может химически взаимодействовать как с основными ОН группами, так и с апротонными центрами на поверхности оксидов. Адсорбция гидроксистильбена на поверхности TiO_2 сопровождается мгновенным изменением окраски с белой на ярко оранжевую и постепенным изменением цвета до

коричневатого. При адсорбции на TiO_2 других стильбеноидов, как и при их адсорбции на оксидах кремния и алюминия, образования окрашенных соединений зафиксировано не было. Оранжевые поверхностные соединения прочно удерживаются на TiO_2 и не смываются растворителями (эфир, ацетон, этилацетат, гексан, этанол), однако их цвет мгновенно исчезает при добавлении воды. Коричневатые поверхностные соединения являются более гидростойкими и свой цвет в воде не меняют.

Изменение цвета стильбенов – результат батохромного смещения максимума их поглощения от 260-300 нм до 400-500 нм (оранжево-коричневые цвета). Как видно на рис.12, поглощение в этой области появляется после их УФ облучения. Причиной изменения окраски, по аналогии с фенолами [17], может быть появление хинонов и удлинение цепи сопряженных двойных связей.

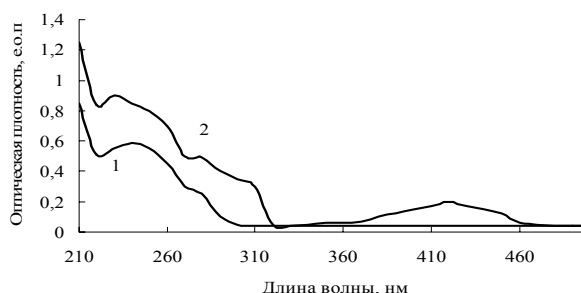


Рис. 12. Электронные спектры поглощения *транс*-диэтилстильбэстрола (дигидроксистильбена) до (1) и после УФ облучения ($\lambda = 250-280$ нм) (исследовались 0,01% растворы в этаноле)

По данным [19], адсорбция олефинов на оксидах переходных металлов сопровождается образованием донорно-акцепторных и водородных связей, а иногда протекает диссоциативно с образованием поверхностно-связанных соединений. По-видимому, появление оранжевой окраски при адсорбции гидроксистильбенов на TiO_2 можно связать с хемосорбцией их молекул на центрах кислотности Льюиса, т.е. координационно-ненасыщенных ионах титана.

Как было обнаружено методом ИК-спектроскопии в [15], хемосорбция гидроксистильбенов и гидроксibenзолов на TiO_2 приводит к образованию похожих поверхностных соединений. Вероятно, они же будут образовываться и в гомогенной среде при взаимодействии фенолов с солями титана. Как видно на рис. 13, взаимодействие моно-, ди- и трифенолов с оксалатом титана приводит к образованию комплексных соединений, поглощающих в области 400-450 нм.

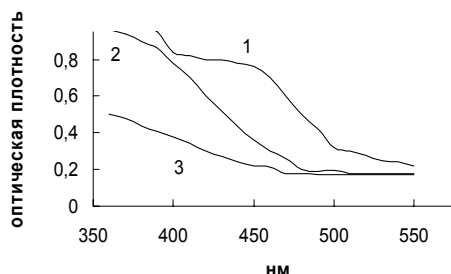


Рис. 13. Электронные спектры поглощения комплексов с оксалатом титана 1,3,5-тригидрокси- (1), 1,3-дигидрокси- (2) и моногидроксибензола (3)

Как отмечалось выше, окрашенные поверхностные соединения гидроксистильбенов прочно удерживаются на TiO_2 . Анализ методом ГХ-МС бесцветных продуктов десорбции, смытых ацетоном с TiO_2 , модифицированного гидроксистильбеном, показал присутствие только непрореагировавшего исходного 4-гидроксистильбена с M/z 196 ($t = 32,8$ мин.).

Окрашенные соединения образуются и прочно удерживаются на TiO_2 с иммобилизованным гидрохиноном. В бесцветных продуктах десорбции, смытых ацетоном с поверхности (рис. 14), было обнаружено присутствие бензохинона ($M/z = 108$, $t = 7,33$ мин.) в значительно больших количествах, чем гидрохинона ($M/z = 110$, $t = 16,6$ мин.).

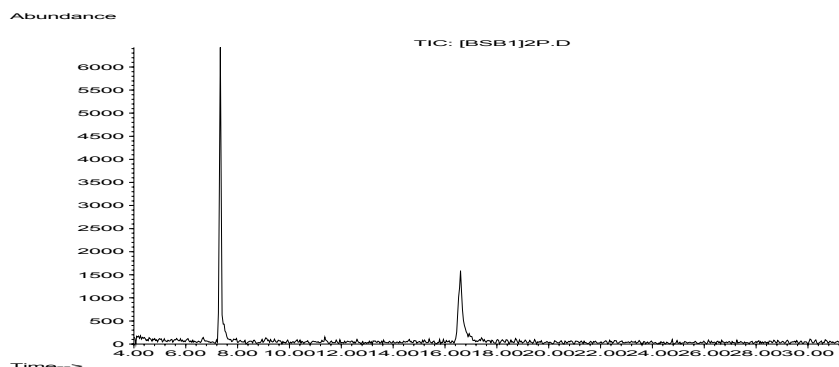


Рис. 14. Хроматограммы продуктов, смытых ацетоном с поверхности TiO_2 , модифицированного *транс*-4-гидроксистильбеном, после УФ облучения в течение 20 ч

Это возможно в случае окисления гидрохинона в процессе его адсорбции на TiO_2 без дополнительного УФ облучения. Интересно, что бензохинон был идентифицирован только в продуктах десорбции *пара*-изомера дифенола с TiO_2 . В продуктах десорбции *мета*- и *орто*- изомеров дифенола, как и в продуктах десорбции фенола и изомеров метоксифенола, бензохинон обнаружен не был, хотя желто-оранжевые поверхностные соединения образовывались и в этих случаях.

Поскольку по данным ИК-спектроскопии, состав адсорбционных слоев гидрохинона и гидроксистильбена на TiO_2 практически одинаков, то, вероятно, хинон образуется и при адсорбции гидроксистильбена. После УФ облучения этого образца в смытых ацетоном продуктах десорбции (рис.15) обнаруживаются помимо 4-гидроксистильбена, следы 3-гидроксистильбена, бензальдегида и гидроксibenзальдегида.

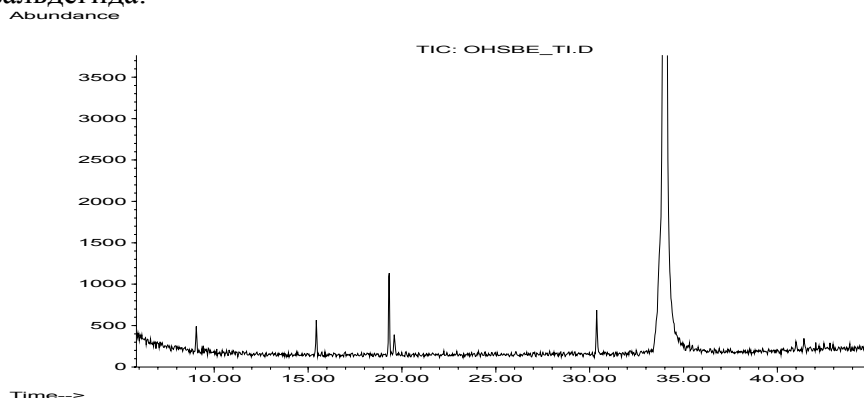


Рис. 15. Хроматограммы продуктов, смытых ацетоном с поверхности TiO_2 , модифицированного *транс*-4-гидроксистильбеном, после УФ облучения в течение 20 ч

Обнаружить и идентифицировать продукты термодесорбции и термодеструкции гидроксистильбенов в интервале температур 50-350°C не удалось. Это свидетельствует о термостойкости их поверхностных соединений на TiO₂. При адсорбции *транс*-4-гидроксистильбена на оксидах кремния и алюминия образования окрашенных соединений не отмечалось, но по данным ИК-спектроскопии, адсорбция гидроксистильбенов была частично необратимой.

Выводы

Фотоокисление *транс*-стильбена на поверхности анатаза протекает значительно интенсивнее, чем на рутиле, и приводит к образованию бензофенона, бензойной кислоты, небольших количеств бензальдегида, бензилового спирта и бибензила.

Деструкция и фотоокисление *цис*-изомера на оксидах титана, кремния и алюминия протекает интенсивнее, чем *транс*-изомера. Энергии активации десорбции *транс*-стильбена с поверхности TiO₂ составляет 110 кДж/моль, порядок реакции $n = 1$, температура максимума выделения $T_{\max} = 180^{\circ}\text{C}$.

Термодесорбция бензофенона с TiO₂ описывается сложной кривой с тремя максимумами при 80, 250 и 350°C. Энергия активации десорбции при 80°C составляет 70 кДж/моль (порядок реакции $n = 1$), при 250°C – 140 кДж/моль. Предложен механизм каталитического превращения *транс*-стильбена в бензофенон, предполагающий его перегруппировку в 1,1-дифенилэтилен и последующее окисление в кетон. Выход бензофенона при фотолизе 1,1-дифенилэтилена с TiO₂ достигает 98%.

Фотоокисление стильбена на SiO₂ идет по другому механизму, чем на TiO₂, и приводит к преимущественному образованию фенантрена (от 49% до 80% для *транс*- и *цис*- изомеров стильбена), а также бензальдегида (2%) и циклобутановых димеров стильбена (1%).

Фотоокисление стильбена на Al₂O₃ приводит к образованию как фенантрена (от 50 до 60% для разных изомеров стильбена), так и бензофенона (от 7% до 26% для *транс*- и *цис*-стильбена, а также димеров стильбена (13%) и других продуктов окисления.

Адсорбционный монослой *транс*-4-метоксистильбена на TiO₂ разрушается при температуре 200-300°C. Фотолиз адсорбированного *транс*-4-метоксистильбена приводит к его деструкции и выделению при 100-150°C *пара*-метоксистибензальдегида.

Адсорбционный монослой *транс*-4-гидроксистильбена на TiO₂ устойчив при нагревании вплоть до 400°C; при УФ облучении частично разрушается по этиленовой связи с образованием альдегидов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-03-33185.

Список литературы

1. Головкин Б.Н., Руденская Р.Н., Трофимова И.А. и др. Биологически активные вещества растительного происхождения. В 3-х томах М.: Наука, 2001. 764 С.
2. Jang M, Cai L, Udeani G. O., et. al. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes // Science. 1997. V. 275. P. 218-220.

3. King R., Bomser J.A., Min D.B. Bioactivity of resveratrol // *Comp. Rev. Food. Sci. and Food Safety*. 2006. V.5. N.3. P.65-70.
4. Waldeck D.H.. Photoisomerization dynamics of stilbenes // *Chem.Rev.* 1991. V. 91. N. 3. P. 415-436.
5. Papper V., Likhtenshtein G.I. Substituted stilbenes: a new view on well-known systems // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2001. V.140. P. 39-52.
6. 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.
7. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные материалы. Л.: Химия, 1987. 198 С.
8. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // *Surface Sci. Reports*. 2003. V.48. N.5-8. P.53-229.
9. Thompson T.L., Yates J.T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ – new photochemical processes // *Chem. Rev.* 2006. V.106. P.4428-4453.
10. Колотилов П.Н., Полунина И.А., Полунин К.Е., Ларин А.В. Сравнительная адсорбция гидроксипроизводных стильбена и бензола на аэрогеле Al₂O₃ // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т.8 (в печати).
11. 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).
12. Полякова А.А, Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия. 1972. 366 С.
13. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980. 280 С.
14. Whitten D.G., Chen L., Geiger H.C., et al. Self-assembly of aromatic-functionalized amphiphiles // *J. Phys. Chem.B*. 1998. V.102, № 50. P.10098-10111.
15. Полунин К.Е., Дзарданов Д.В., Соколова Н.П. и др. Исследование состава адсорбционных слоев стильбенов на TiO₂ // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т.8. (в печати)
16. Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К., Ульянов А.В., Горбунов А.М. Хромато-масс-спектрометрия продуктов фотолиза стильбеноидов на оксиде титана // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2004. Т.4. Вып.6. С.787-798.
17. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Т.2. М.: Химия, 1974. 580 С.
18. Полунин К.Е., Дзарданов Д.В., Буряк А.К., Ульянов А.В., Полунина И.А. Исследование механизма и кинетики пиролиза карбоксилсодержащих соединений, адсорбированных на поверхности нанодисперсной твердой фазы // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т.8. (в печати).
19. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 242 С.

GC-MS study of thermal desorption of stilbenoids immobilized on the aerogel surfaces of titania, alumina and silica

Polunin K.E., Dzardanov D.V., Buryak A.K., Ulianov A.V., Polunina I.A.

Desorption products of stilbenoids immobilized on the aerogel surfaces of titania, alumina and silica have been studied by GS-MS and TDMS (thermal desorption mass-

spectrometry). It was found that stilbene isomers and a methoxystilbene are lightly desorbed from the surfaces by organic solvents. A thermal desorption of *trans*-stilbene from TiO₂ has maximal value at 180°C (a desorption activation energy equals to 110 kJ/mole); a thermal desorption of methoxystilbene has maximum at 200°C. One can not desorb a hydroxystilbene from TiO₂ with organic solvents or by heating up to 400°C. It was revealed quite a few of benzophenone in the desorption products from TiO₂ the tested *p*-dihydroxyphenol.

The destruction and photooxidation of *cis*-stilbene is greater than *trans*-stilbene on silica, alumina and titania. The main desorption products of stilbenes from TiO₂ are benzophenone and benzoic acid, their desorption product from SiO₂ is phenantrene. Phenantrene and benzophenone are the main desorption products of stilbenes from Al₂O₃. An evaluation of benzophenone in the region of 100-350°C is described by the curve with three maximums. Under UV exposure of 1,1-diphenylethene adsorbed on TiO₂ benzophenone escapes in 98% yield. Photolysis of *trans*-4-methoxystilbene and *trans*-4-methoxystilbene at a titania surface leads to their destructive oxidation and the formation of aldehydes.