
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.09.068>

УДК 544.723.2: 544.723.5

Н.О. Ліпковська, В.М. Барвінченко

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

E-mail: lipkovska@ukr.net

Вплив структури природних цинамових кислот на їх взаємодію з високодисперсним оксидом алюмінію у водному середовищі

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.В. Туровим

Встановлено закономірності сорбції і зміни спектральних характеристик природних цинамових кислот за умов взаємодії з високодисперсним оксидом алюмінію у водному середовищі залежно від хімічної природи адсорбату і рН розчину. Виявлено, що залежності сорбції цинамової, кумарової та ферулової кислот від рН описуються однотипними кривими, положення максимумів яких за шкалою рН відповідає величинам термодинамічних констант дисоціації карбоксильних груп цих кислот ($pK_{\text{COOH}} = 4,4 \div 4,6$). Показано, що рН-залежність сорбції кавової кислоти при $pH < 4,5$ подібна до решти досліджених кислот, а розширення інтервалу рН максимальної сорбції в лужну область обумовлено утворенням поверхневого хелатного комплексу з $Al(III)$.

Ключові слова: сорбція, високодисперсний оксид алюмінію, цинамова кислота, кумарова кислота, ферулова кислота, кавова кислота.

Природні цинамові кислоти (ПЦК) — цинамова і її гідроксипохідні: кумарова (4-гідроксицинамова), ферулова (3-метокси-4-гідроксицинамова) і кавова (3,4-дигідроксицинамова) кислоти, які належать до класу поліфенолів рослинного походження, мають широкий спектр фармакологічних властивостей [1, 2]. Для їх вилучення і визначення в різних об'єктах, а саме в нативних лікарських рослинах, медичних препаратах на їх основі, харчових продуктах, сьогодні застосовують переважно сорбційно-хроматографічні методи високоефективної рідинної хроматографії з використанням хімічно модифікованих силікагелей, сополімерів полістиролу і дивінілбензолу, цеолітів [3–5]. Твердофазна екстракція за допомогою зазначених сорбентів — це тривалий і багатоступінчастий процес, який вимагає витрати великої кількості токсичних органічних розчинників (метанолу, ацетону, ацетонітрилу), що суперечить принципам “зеленої” хімії [6].

Раніше нами було встановлено [7, 8], що сорбція коричної, ферулової та кавової кислот з водних розчинів на поверхні високодисперсного кремнезему незначна (1–2 мкмоль/г),

Цитування: Ліпковська Н.О., Барвінченко В.М. Вплив структури природних цинамових кислот на їх взаємодію з високодисперсним оксидом алюмінію у водному середовищі. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 9. С. 68–76. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.09.068>

оскільки відбувається виключно за рахунок водневих зв'язків. Кількість ПЦК, які переходять з розчину на поверхню, залежить від співвідношення ефектів сольватації і сорбції, тому може бути підвищена лише за умови використання замість води токсичних інертних розчинників з низькою полярністю і електронодонорною здатністю (гексану, чотирихлористого вуглецю, хлороформу, дихлоретану). Сорбція з водних розчинів максимальна в області рН існування досліджуваних кислот у молекулярній формі і знижується, корелюючи із депротонуванням карбоксильної групи.

Водночас, за результатами комплексних адсорбційних і спектральних досліджень взаємодії природних поліфенолів кверцетину та рутину з високодисперсним оксидом алюмінію у водно-етанольному середовищі нами було показано [9, 10], що оксид алюмінію є перспективним твердофазним реагентом для їх вилучення і визначення в препаратах лікарських рослин сорбційно-спектрофотометричним або візуально-тестовим методами. Оскільки похідні цинамової кислоти здатні утворювати в розчинах комплекси з іонами алюмінію [11], можна припустити, що оксид алюмінію виявиться для них більш ефективним сорбентом, ніж кремнезем. Крім того, на відміну від діоксиду кремнію, поверхня Al_2O_3 заряджена позитивно в широкому інтервалі рН [12], а тому він є перспективним для сорбції цинамових кислот з водних розчинів.

Цинамові кислоти, завдяки наявності в їх молекулах карбоксильної групи та фенольних гідроксилів, одночасно мають властивості карбонових кислот і фенолів, що обумовлює істотний вплив рН середовища на протолітичні рівноваги цих сполук у розчинах, а також передбачає різні механізми їх сорбції на поверхні сорбентів, яка може відбуватися за рахунок утворення водневих або/та координаційних зв'язків, і тісно пов'язує між собою теорію сорбції, координаційну хімію і кислотно-основні рівноваги.

Метою дослідження було встановлення закономірностей сорбції і зміни спектральних характеристик структурно однотипних ПЦК — цинамової, кумарової, ферулової і кавової кислот на поверхні високодисперсного оксиду алюмінію в широкому діапазоні рН водних розчинів.

Матеріали та методи. У дослідженні використовували високодисперсний пірогенний оксид алюмінію Aeroxide Alu C з розміром частинок 13 нм і питомою поверхнею $100 \text{ м}^2/\text{г}$ (Evonik Degussa AG) у формі 0,2 % водної дисперсії (іонна сила 0,01 н), яку готували, перемішуючи наважки сорбенту (1,00 г) та NaCl (0,29 г) з водою (500 мл) магнітною мішалкою протягом 2 год. Вихідні розчини коричневої, кумарової, ферулової та кавової кислот (Sigma-Aldrich) готували, розчиняючи точні наважки в гарячій дистильованій воді. Робочі розчини готували безпосередньо перед експериментом. Розчини хлороводневої кислоти та луку готували з концентрованих HCl та NaOH марки "ч.д.а."

УФ-спектри поглинання розчинів та сорбованих сполук вимірювали на спектрофотометрі Specord M-40 (Karl Zeiss Jena, Німеччина). Щоб усунути вплив фону на аналітичний сигнал, отриманий під час вимірювання спектрів поглинання досліджуваних розчинів, застосовували метод гетерохроматичної екстраполяції при двох довжинах хвиль [13]. Кислотність розчинів до і після сорбції контролювали за допомогою скляного електрода універсального іонміра Hanna instruments HI 221.

Сорбцію цинамових кислот на поверхні оксиду алюмінію вивчали в статичних умовах, для чого 10 мл розчину ПЦК відповідної концентрації змішували з 10 мл 0,2 % водної дис-

персії сорбенту, визначали необхідне значення рН розчину, перемішували до встановлення рівноваги (2 год при 20 °С) і вимірювали спектр поглинання дисперсії ($A_{\text{дисп}}$).

Рівноважний розчин відокремлювали центрифугуванням (8000 об./хв, 15 хв) і вимірювали його спектр ($A_{[C]}$). Спектр поглинання сорбованих на оксиді алюмінію кислот (A^s) визначали як арифметичну різницю:

$$A^s = A_{\text{дисп}} - A_{[C]}. \quad (1)$$

Як зразок порівняння використовували дисперсію чистого оксиду алюмінію, проведено через всі ті ж стадії, що і досліджувані зразки.

Можливість безпосереднього вимірювання оптичної густини дисперсії оксиду алюмінію після встановлення сорбційної рівноваги була обумовлена високою седиментаційною стійкістю і достатньою прозорістю застосованої 0,1 % дисперсії, що дало змогу досліджувати спектральні характеристики ПЦК у розчині і на поверхні сорбенту в однакових умовах.

Для визначення рівноважної концентрації ПЦК у відокремлених після проведення адсорбції розчинах за допомогою НСІ встановлювали рН в межах 2,5–3,0, вимірювали їх оптичну густину і розраховували концентрацію кислот за відповідними молярними коефіцієнтами поглинання, які були визначені експериментально для цих умов ($M^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): $\varepsilon_{278\text{нм}} = 2,00 \cdot 10^4$ (корична), $\varepsilon_{310\text{нм}} = 1,97 \cdot 10^4$ (кумарова), $\varepsilon_{324\text{нм}} = 1,78 \cdot 10^4$ (ферулова), $\varepsilon_{324\text{нм}} = 1,63 \cdot 10^4$ (кавова).

Величину сорбції (a , моль/г) цинамових кислот оксидом алюмінію розраховували за формулою:

$$a = (C - [C]) \cdot V/m, \quad (2)$$

де C і $[C]$ – відповідно вихідна і рівноважна концентрації ПЦК (М), V – об'єм розчину (л), що перебував у контакті з адсорбентом масою m (г).

Результати та їх обговорення. Перебіг сорбційних процесів визначається станом реакційних центрів адсорбенту і адсорбату в умовах експерименту. Відомо, що поверхня оксиду алюмінію ($\equiv\text{AlOH}$) амфотерна, а її заряд змінюється за умов взаємодії з протонами водного розчину. Такі рівноваги протонування/депротонування ОН-груп описуються рівняннями (3) та (4) і характеризуються константами pK_1 та pK_2 , величини яких, згідно з [12], становлять 6,8 і 9,2 відповідно:



Реакційними центрами цинамових кислот є карбоксильні і гідроксильні групи, співвідношення молекулярної і депротонуваних форм яких залежить від рН розчину. У таблиці наведено відомі значення термодинамічних констант функціональних груп ПЦК.

У водних розчинах в інтервалі рН 2–7 відбувається депротонування лише карбоксильних груп цинамових кислот, тоді як гідроксильні групи за цих умов практично не дисоціюють, оскільки величини їх $pK_{\text{ОН}}$ становлять 8,7–9,5. Для з'ясування питання, які

саме функціональні групи цинамових кислот є сайтами зв'язування з поверхнею оксиду алюмінію, було детально вивчено вплив рН на сорбцію ПЦК. Як видно з рис. 1, сорбційні криві цинамової, кумарової і ферулової кислот мають максимум при рН $\sim 4,5$, положення якого на шкалі рН приблизно відповідає їх константам дисоціації карбоксильної групи (див. таблицю). Для кавової кислоти (крива 4) максимальна сорбція спостерігається в області рН 4,5–7,5.

Подібний вигляд рН-залежностей цинамової, кумарової і ферулової кислот може свідчити про однаковий механізм сорбції. В інтервалі рН від 2 до 4,5 на поверхні сорбенту домінує протонувана група $\equiv\text{AlOH}_2^+$ (рівняння (3)), а в розчині — молекулярна форма кислоти. Якщо $\text{pH} > 4,5$, незважаючи на подальшу дисоціацію кислот, величина сорбції знижується відповідно до зменшення кількості позитивно заряджених груп $\equiv\text{AlOH}_2^+$. Сорбція цинамових кислот за рахунок утворення водневих зв'язків між їх карбоксильною групою та нейтральними поверхневими $\equiv\text{AlOH}$ групами, яка домінувала у випадку сорбції ПЦК на діоксиді церію [14], є порівняно незначною, оскільки в області $\text{pH} < 4,5$ концентрація груп $\equiv\text{AlOH}$ на поверхні оксиду алюмінію занадто низька. В області більш високих значень рН ситуація зворотна — концентрація нейтральних груп $\equiv\text{AlOH}$ зростає, але концентрація молекулярної форми кислоти в розчині знижується.

Вигляд рН-залежності сорбції кавової кислоти (див. рис. 1, крива 4), в області $\text{pH} < 4,5$ подібний до решти досліджених кислот, але принципово відрізняється від них у разі більших значень рН. Така значна відмінність може бути пов'язана з будовою молекули кавової кислоти, яка містить *орто*-дигідроксильне угруповання в бензольному кільці, здатне брати

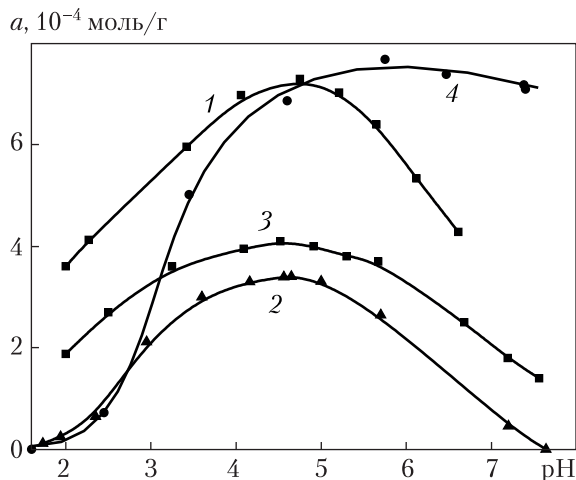
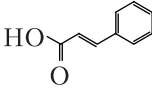
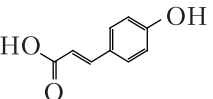
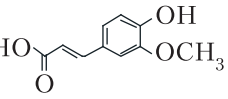
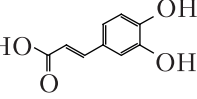


Рис. 1. Залежність сорбції цинамової (1), кумарової (2), ферулової (3) та кавової (4) кислот на оксиді алюмінію від рН. $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $m = 0,01$ г, $V = 10$ мл

Термодинамічні константи дисоціації цинамових кислот [14]

Константа дисоціації	Кислота			
	цинамова 	<i>n</i> -кумарова 	ферулова 	кавова 
$\text{p}K_{\text{COOH}}$	4,44	4,64	4,46	4,49
$\text{p}K_{\text{OH}1}$ (<i>пара</i> -ОН-група)	—	9,5 9,15	8,75	>10
$\text{p}K_{\text{OH}2}$ (<i>мета</i> -ОН-група)	—	—	—	8,72 8,85

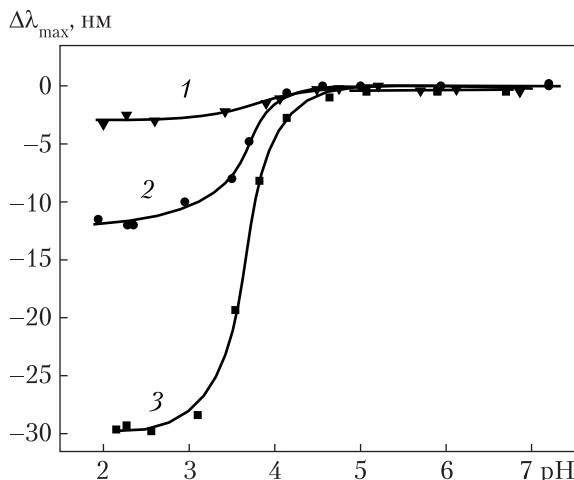


Рис. 2. Зсув максимумів спектрів коричної (1), кумарової (2) і ферулової (3) кислот під час переходу з розчину на поверхню Al_2O_3 залежно від рН. $\Delta\lambda_{\text{max}} = \lambda_{\text{max}}^{\text{ПЦК}/\text{Al}_2\text{O}_3} - \lambda_{\text{max}}^{\text{ПЦК}}$

участь в утворенні хелатних комплексів з іонами металів, зокрема алюмінію. Можна припустити, що збільшення величини сорбції кавової кислоти до максимальної в області рН 4,5–7,5 обумовлено утворенням поверхневих хелатних комплексів, як і у випадку інших поліфенолів – кверцетину і рутину [9, 10].

Додаткова інформація про механізм сорбції була отримана за результатами порівняльного аналізу спектральних характеристик ПЦК у розчині і на поверхні оксиду алюмінію, зокрема, положення максимумів їх спектрів, які є чутливими маркерами кислотно-основних рівноваг. На рис. 2 наведена різниця положення спектрів ($\Delta\lambda_{\text{max}}$) коричної (крива 1), кумарової (крива 2) і ферулової (крива 3) кислот, сорбованих на поверхні Al_2O_3 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{ПЦК}/\text{Al}_2\text{O}_3}$) і у відповідних розчинах ($\lambda_{\text{max}}^{\text{ПЦК}}$) залежно від рН.

З рис. 2 видно, що в результаті сорбції на оксиді алюмінію відбувається гіпсохромний зсув спектрів поглинання коричної, кумарової і ферулової кислот, величина якого максимальна при рН ~ 2 і поступово знижується до рН ~ pK_{COOH} . Відомо [7], що зростання рН процесу дисоціації і, відповідно, збільшення частки моноаніонів цинамових кислот в розчинах супроводжується зсувом максимумів їх спектрів у бік коротких хвиль. Таким чином, менші значення $\lambda_{\text{max}}^{\text{ПЦК}/\text{Al}_2\text{O}_3}$ порівняно з $\lambda_{\text{max}}^{\text{ПЦК}}$, вочевидь, вказують на більший ступінь депротонування ПЦК на поверхні оксиду алюмінію порівняно з розчином при даному рН. Експериментально встановлено, що вже при рН 2 ПЦК сорбуються в значній кількості (див. рис. 1), що, як і гіпсохромний зсув спектрів, свідчить про те, що під час сорбції в інтервалі рН 2–3 відбувається поляризація зв'язків молекули ФПК, у результаті чого полегшується відщеплення протона карбоксильної групи і подальше зв'язування аніона з поверхнею. Зі збільшенням рН > 3 зростає вміст аніонної форми кислоти в розчині і величина зсуву $\Delta\lambda_{\text{max}}$ зменшується, досягаючи нуля при рН ~ pK_{COOH} . В області рН > 4,5 величини λ_{max} спектрів кислот у розчинах і на поверхні практично збігаються, тобто не спостерігається поляризуючого впливу поверхневих груп Al_2O_3 на спектри поглинання сорбованих кислот, що пояснюється існуванням кислот переважно в аніонній формі як на поверхні сорбенту, так і в розчині.

Для з'ясування механізму сорбції кавової кислоти проведено детальні спектральні дослідження її взаємодії з Al(III) в розчині і на поверхні Al_2O_3 в широкому інтервалі рН. Виявлено, що в розчинах кавова кислота утворює з іонами алюмінію хелатний комплекс, який характеризується спектром поглинання з $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм. На рис. 3 наведено рН-залежності нормованих величин оптичної густини комплексу кавової кислоти з іонами Al(III) у розчині (A/A_{max}) (крива 1) і сорбованої кавової кислоти (A^s/A_{max}^s) (крива 2) при $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм, а також її сорбції (a/a_{max}) (крива 3). Практично повний збіг отрима-

них кривих 1–3 свідчить про однаковий механізм взаємодії кавової кислоти з Al(III) у розчині і на поверхні сорбенту з утворенням хелатного комплексу, що, вочевидь, і обумовлює сорбцію 3,4-дигідроксицинамової кислоти в нейтральному середовищі. У кислому середовищі, як було показано вище (див. рис. 1, 3), рН-залежності сорбції всіх досліджених ПЦК подібні, тому можна припустити й однаковий механізм їх зв'язування з поверхнею за цих умов, тобто за рахунок карбоксильної групи.

Для з'ясування впливу кислотності розчину на механізм сорбції були проаналізовані спектри поглинання кавової кислоти, сорбованої на поверхні оксиду алюмінію при різних рН. Для прикладу на рис. 4 наведено спектри кислоти, сорбованої при рН 3,5 (а) та 7,3 (б). Виявлено, що ці спектри (криві 1) є сумою двох спектрів – розчину кавової кислоти (криві 2) та її комплексу з іонами алюмінію (III) (криві 3). Розраховані криві 4, які є сумою кривих 2 і 3, практично збігаються з експериментальними кривими 1. З рис. 4 видно, що співвідношення інтенсивностей спектрів 2 і 3, а отже, і механізм сорбції кавової кислоти істотно залежить від рН. Це, вочевидь, пояснюється тим, що 3,4-дигідроксицинамова кислота, завдяки наявності двох сайтів зв'язування в її молекулі одночасно сорбується на оксиді алюмінію через карбоксильну групу, як

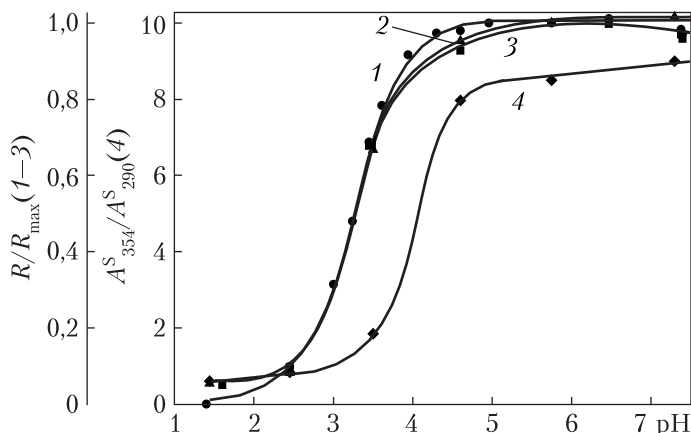


Рис. 3. Нормовані рН-залежності оптичної густини кавової кислоти в розчині $AlCl_3$ (1) і на поверхні Al_2O_3 (2), її сорбції (a/a_{max}) (крива 3) та відношення інтенсивності смуг A_{350}/A_{290} після розкладання спектрів поглинання сорбованої кавової кислоти на складові (4). $\lambda = 350$ нм (1, 2); R/R_{max} : A/A_{max} (1), A^s/A^s_{max} (2), a/a_{max} (3)

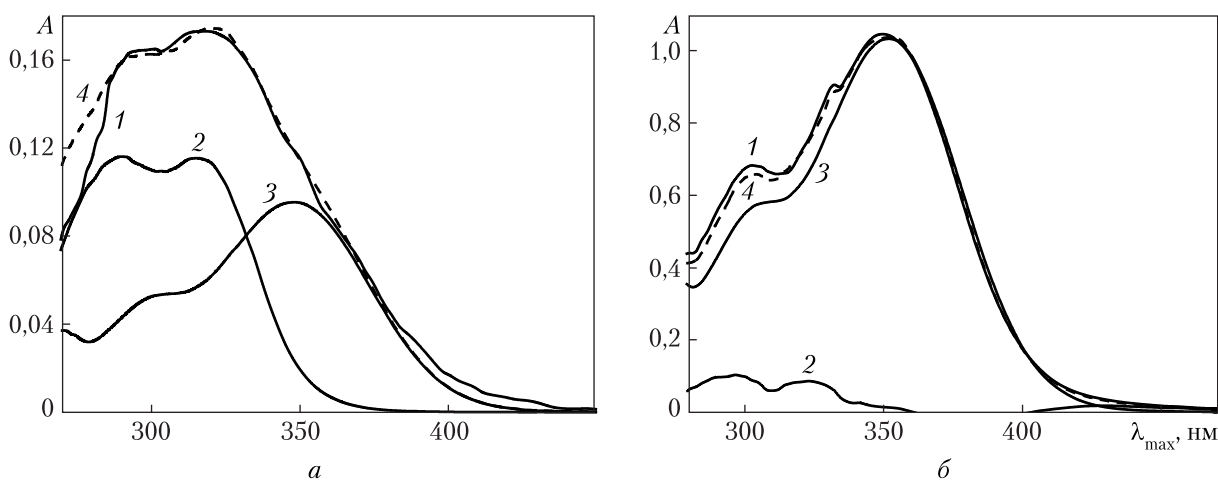


Рис. 4. Спектри кавової кислоти, сорбованої на оксиді алюмінію (1) при рН 3,5 (а) та 7,3 (б); спектри поглинання розчину кавової кислоти (2) та її комплексу з іонами Al(III) (3). 4 – сума спектрів 2 і 3. $l = 0,1$ см (1), $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ М

і решта ПЦК кислот, а також за рахунок 3,4-дигідроксильного угруповання з утворенням хелатного комплексу на поверхні сорбенту. Співвідношення цих двох механізмів умовно можна зобразити як відношення інтенсивності спектра комплексу при $\lambda_{\max} = 350$ нм і спектра кислоти при $\lambda_{\max} = 290$ нм, які були отримані у результаті аналізу спектрів поглинання кавової кислоти на поверхні оксиду алюмінію, сорбованої із розчинів з різними значеннями рН. З рН-залежності співвідношення смуг A_{350}/A_{290} (див. рис. 3, крива 4) випливає, що в інтервалі рН 1,5–3 сорбція цієї кислоти більшою мірою відбувається за рахунок карбоксильної групи ($A_{350}/A_{290} < 1$), хоча частка утворення поверхневого комплексу з алюмінієм(III) теж істотна і становить ~30 % загальної сорбції. Збільшення рН розчину спричиняє різке зростання співвідношення A_{350}/A_{290} до величини ~ 8 (рН 4,5) і її подальше поступове збільшення до ~9 в інтервалі рН 4,5–7,3, тобто в цих умовах домінує сорбція за рахунок утворення хелатного комплексу, яка становить у нейтральному середовищі 90 %. Отже, отримані дані свідчать про те, що сорбція кавової кислоти відбувається одночасно за двома механізмами у всьому дослідженому інтервалі рН. Крім того, аналіз форми отриманих спектрів [7] сорбованої кавової кислоти (див. рис. 4, криві 2) підтвердив, що на поверхні кислота знаходиться у більш депротонованому стані, ніж у відповідному рівноважному розчині при тому ж рН.

Таким чином, встановлено закономірності адсорбційних взаємодій природних цинамових кислот з високодисперсним оксидом алюмінію залежно від їх хімічної структури і кислотності водних розчинів. Криві рН-залежностей сорбції цинамової, кумарової і ферулової кислот мають дзвоникоподібну форму, положення максимуму якої за шкалою рН збігається з величинами термодинамічних констант дисоціації карбоксильних груп цих кислот. Наявність *орто*-гідроксильного угруповання в молекулі кавової кислоти зумовлює розширення інтервалу рН максимальної адсорбції в лужну область внаслідок паралельного процесу сорбції за рахунок хелатоутворення. Взаємодія кавової кислоти з поверхневими групами сорбенту відбувається як за рахунок карбоксильної групи, аналогічно цинамовій кислоті та її моногідроксипохідним, так і за участю *орто*-гідроксильного угруповання з утворенням хелатного комплексу, відносна частка якого зростає зі збільшенням рН розчину.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. El-Seedi H.R., El-Said A.M., Khalifa S.A., Göransson U., Bohlin L., Borg-Karlson A.K., Verpoorte R. Biosynthesis, natural sources, dietary intake, pharmacokinetic properties, and biological activities of hydroxycinnamic acids. *J. Agric. Food Chem.* 2012. **60**, № 44. P. 10877–10895. <https://doi.org/10.1021/jf301807g>
2. Razzaghi-Asl N., Garrido J., Khazraei H., Borges F., Firuzi O. Antioxidant properties of hydroxycinnamic acids: a review of structure-activity relationships. *Curr. Med. Chem.* 2013. **20**. P. 4436–4450. <https://doi.org/10.2174/09298673113209990141>
3. Шилько Е.А., Милевская В.В., Темердашев З.А., Киселева Н.В. Твердофазное концентрирование фенольных веществ из водных экстрактов лекарственного растительного сырья на примере зверобоя (*Hypericum perforatum* L.). *Аналитика и контроль*. 2018. **22**, № 3. P. 303–314. <https://doi.org/10.15826/analitika.2018.22.3.013>
4. Silva M., Castellanos L., Ottens M. Capture and purification of polyphenols using functionalized hydrophobic resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. **57**, № 15. P. 5359–5369. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05071>

5. Simon V., Thuret A., Candy L., Bassil S., Duthen S., Raynaud C., Masseron A. Recovery of hydroxycinnamic acids from renewable resources by adsorption on zeolites. *Chem. Eng. J.* 2015. **280**. P. 748–754. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.009>
6. Chandrasekaran S., Ranu B.C., Yadav G.D., Bhanumati S. Monographs on green chemistry experiments. GC Task Force, DST, 2009. 80 p.
7. Довбий О.А., Казакова О.А., Липковская Н.А. Влияние структуры производных коричной кислоты на их взаимодействие с высокодисперсным кремнеземом в водной среде. *Коллоид. журн.* 2006. **68**, № 6. С.777–782. <https://doi.org/10.1134/S1061933X06060068>
8. Погорелый В.К., Казакова О.А., Барвинченко В.Н., Смирнова О.В., Пахлов Е.М., Гунько В.М. Адсорбция коричной и кофейной кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема из разных растворителей. *Коллоид. журн.* 2007. **69**, № 2. С. 226–234. <https://doi.org/10.1134/S1061933X07020093>
9. Липковская Н.А., Барвинченко В.Н. Взаимодействие кверцетина с высокодисперсным оксидом алюминия в водно-этанольной среде. *Коллоид. журн.* 2019. **81**, № 4. С. 472–477. <https://doi.org/10.1134/S0023291219040086>
10. Барвинченко В.Н., Липковская Н.А. Сорбция 3-рутинозид-5,7,3',4'-тетрагидрокси-флавона пирогенным оксидом алюминия из водно-этанольных растворов. *Журн. физ. химии.* 2019. **93**, № 12. С. 1798–1803. <https://doi.org/10.1134/S0044453719120033>
11. Beneduci A., Furia E., Russo N., Marino T. Complexation behaviour of caffeic, ferulic and p-coumaric acids towards aluminium cations: a combined experimental and theoretical approach. *New J. Chem.* 2017. **41**, № 12. P. 5182–5190. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00661F>
12. Tombácz E., Szekeres M., Klumpp E. Interfacial acid-base reactions of aluminum oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 2. Calorimetric study on ionization of surface sites. *Langmuir.* 2001. **17**, № 5. P. 1420–1425. <https://doi.org/10.1021/la001323b>
13. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Ленинград: Химия, 1986. 200 с.
14. Барвинченко В.Н., Липковская Н.А., Кулик Т.В., Картель Н.Т. Адсорбция природных 3-фенилпропеновых кислот на поверхности диоксида церия. *Коллоид. журн.* 2019. **81**, № 1. С. 1–7. <https://doi.org/10.1134/S0023291219010026>

Надійшло до редакції 30.06.2020

REFERENCES

1. El-Seedi, H.R., El-Said, A.M., Khalifa, S.A., Göransson, U., Bohlin, L., Borg-Karlson, A.K. & Verpoorte, R. (2012). Biosynthesis, natural sources, dietary intake, pharmacokinetic properties, and biological activities of hydroxycinnamic acids. *J. Agric. Food Chem.*, 60, No. 44, pp. 10877-10895. <https://doi.org/10.1021/jf301807g>
2. Razzaghi-Asl, N., Garrido, J., Khazraei, H., Borges, F. & Firuzi, O. (2013). Antioxidant properties of hydroxycinnamic acids: a review of structure- activity relationships. *Curr. Med. Chem.*, 20, pp. 4436-4450. <https://doi.org/10.2174/09298673113209990141>
3. Shil'ko, E. A., Milevskaya, V. V., Temerdashev, Z. A. & Kiseleva N. V. (2018). Solid phase concentration of phenolic compounds from the aqueous medicinal raw plant material extracts on the example of tutsan (*Hypericum perforatum* L.). *Analytics and Control*, 22, No. 3, pp. 303-314 (in Russian). <https://doi.org/10.15826/analitika.2018.22.3.013>
4. Silva, M., Castellanos, L. & Ottens, M. (2018). Capture and purification of polyphenols using functionalized hydrophobic resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57, No. 15, pp.5359-5369. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05071>
5. Simon, V., Thuret, A., Candy, L., Bassil, S., Duthen, S., Raynaud, C. & Masseron, A. (2015). Recovery of hydroxycinnamic acids from renewable resources by adsorption on zeolites. *Chem. Eng. J.*, 280, pp. 748-754. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.009>
6. Chandrasekaran, S., Ranu, B. C., Yadav, G. D. & Bhanumati, S. (2009). Monographs on green chemistry experiments. GC Task Force, DST.

7. Dovbii, O. A., Kazakova, O. A. & Lipkovskaya, N. A. (2006). The effect of the structure of cinnamic acid derivatives on their interaction with highly dispersed silica in aqueous medium. *Colloid J.*, 68, No. 6, pp. 707-712 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1061933X06060068>
8. Pogorelyi, V. K., Kazakova, O. A., Barvinchenko, V. N., Smirnova, O. V., Pakhlov, E. M. & Gun'ko, V. M. (2007). Adsorption of cinnamic and caffeic acids on the surface of highly dispersed silica from different solvents. *Colloid J.*, 69, No. 2, pp. 203-211. <https://doi.org/10.1134/S1061933X07020093>
9. Lipkovskaya, N. A. & Barvinchenko, V. N. (2019). The interaction of quercetin with highly dispersed alumina in a water-ethanol medium. *Colloid J.*, 81, No. 4, pp. 411-415 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0023291219040086>
10. Barvinchenko, V. N. & Lipkovskaya, N. A. (2019). Sorption of 3-Rutinoside-5,7,3',4'-tetrahydroxyflavone on pyrogenic aluminum oxide from aqueous ethanol solutions. *Russ. J. Phys. Chem.*, 93, No. 12, pp. 2383-2387. <https://doi.org/10.1134/S0044453719120033>
11. Beneduci, A., Furia, E., Russo, N. & Marino, T. (2017). Complexation behaviour of caffeic, ferulic and p-coumaric acids towards aluminium cations: a combined experimental and theoretical approach. *New J. Chem.*, 41, No. 12, pp. 5182-5190. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00661F>
12. Tombácz, E., Szekeres, M. & Klumpp, E. (2001). Interfacial acid-base reactions of aluminum oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 2. Calorimetric study on ionization of surface sites. *Langmuir*, 17, No. 5, pp. 1420-1425. <https://doi.org/10.1021/la001323b>
13. Bernstein, I. Ya. & Kaminsky, Yu. L. (1986). Spectrophotometric analysis in organic chemistry. Leningrad: Khimia (in Russian).
14. Barvinchenko, V. N., Lipkovskaya, N. A., Kulik, T. V. & Kartel', N. T. (2019). Adsorption of natural 3-phenylpropenoic acids on the surface of cerium dioxide. *Colloid J.*, 81, No. 1, pp. 1-7 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0023291219010026>

Received 30.06.2020

N.O. Lipkovska, V.M. Barvinchenko

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv
E-mail: lipkovska@ukr.net

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF NATURAL CINNAMIC ACIDS ON THEIR INTERACTION WITH HIGHLY DISPERSED ALUMINUM OXIDE IN AQUEOUS MEDIUM

The regularities of the sorption and spectral changes of natural cinnamic acids upon the interaction with highly dispersed aluminum oxide in the aqueous medium depending on the adsorbate chemical nature and the solution pH are established. It is found that the pH dependences of the sorption of cinnamic, coumaric and ferulic acids are described by the same type of curves, and the position of their maxima on the pH scale corresponds to the values of the thermodynamic dissociation constants of the carboxyl groups of these acids ($pK_{\text{COOH}} = 4.4-4.6$). It is shown that the pH dependence of the caffeic acid sorption at $\text{pH} < 4.5$ is similar to the other acids studied, and the expansion of the pH range of maximum sorption to the alkaline region is due to the formation of a surface chelate complex with Al (III).

Keywords: sorption, highly dispersed alumina, cinnamic acid, coumaric acid, ferulic acid, caffeic acid.