

Н.С. Настасієнко¹, Б.Б. Паляниця¹, М.Т. Картель¹, М. Ларссон², Т.В. Кулик¹

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КАВОВОЇ КИСЛОТИ З ПОВЕРХНЕЮ НАНОРОЗМІРНОГО ДІОКСИДУ ЦЕРІЮ МЕТОДАМИ ТЕРМОДЕСОРБЦІЙНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ ТА ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: nastasienkon@ukr.net

² Стокгольмський університет, Департамент Фізики, АльбаНова, Хімічна Фізика
SE-106 91 Стокгольм, Швеція

Дослідження термохімічних властивостей кавової кислоти та її поверхневих комплексів важливі для фармацевтичної і харчової промисловості, медицини, а також для розробки технології гетерогенного каталітичного піролізу компонент відновлюваної рослинної біомаси.

У цій роботі методом ІЧ-спектроскопії досліджено структуру комплексів кавової кислоти на поверхні нанорозмірного діоксиду церію в залежності від концентрації кавової кислоти на поверхні (0.1–1.2 ммоль/г), а також вивчено термічні перетворення поверхневих комплексів за допомогою температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС).

Проведено аналіз різниці частот між асиметричними та симетричними коливаннями COO^- -групи ($\Delta = \nu_{\text{COO}^-}^{\text{as}} - \nu_{\text{COO}^-}^{\text{s}}$) і для випадку монодентатної координації між коливаннями $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}-\text{O}$ ($\Delta = \nu_{\text{C}=\text{O}} - \nu_{\text{C}-\text{O}}$). Виходячи з отриманих значень Δ , можна припустити, що на поверхні нанорозмірного діоксиду церію присутні бідентатні хелатні комплекси ($\Delta \approx 72 \text{ см}^{-1}$), бідентатні місткові комплекси ($\Delta \approx 110 \text{ см}^{-1}$) та монодентно зв'язані комплекси ($\Delta \approx 236 \text{ см}^{-1}$) кавової кислоти. Крім того, на поверхні присутні комплекси, зв'язані через фенольні гідроксильні групи. Це пов'язано зі здатністю нанорозмірного діоксиду церію генерувати основні гідроксильні групи, які здатні депротонувати фенольні групи з утворенням фенолятів на поверхні.

Аналіз мас-спектрометричних даних дозволив ідентифікувати продукти термічної трансформації та виявив можливі шляхи формування 3,4-дигідроксифенілетилену, пірокатехіну та фенолу з поверхневих комплексів кавової кислоти, структура яких була підтверджена даними ІЧ-спектроскопії. Розраховано кінетичні параметри реакції формування фенолу. Встановлено, що на поверхні CeO_2 ефективно відбуваються реакції декарбоксілювання, дегідратації та декарбонілювання кавової кислоти. Ці реакції є бажаними процесами в технологіях конверсії біомаси.

Ключові слова: кавова кислота, діоксид церію, карбоксилатні комплекси, феноляти, термічні перетворення, ІЧ-спектроскопія, ТПД МС, пірокатехін, гідроксibenзол

ВСТУП

Рослини є багатими та відновлюваними джерелами біологічно активних феноло-кислот, зокрема, похідних цинамової кислоти, таких як кавова, ферулова, кумарова, цикорієва, синапова і розмаринова кислота, які останнім часом викликають великий інтерес у медиків завдяки їхнім різноманітним біологічним властивостям [1, 2]. Ці фенольні сполуки мають високу антиоксидантну активність, яка, в основному, і відповідає за їхні терапевтичні властивості [3], зокрема, протівірусні [4], протидіабетичні [5], протизапальні [6],

кардіозахисні [7], протипухлинні [8, 9] та ін. [7, 10].

Високодисперсні неорганічні оксиди часто використовуються в комбінованих лікарських препаратах як адсорбенти, композитні компоненти або носії рослинних та синтетичних засобів [11–13]. Спільна присутність сорбентів і лікарських рослин або поліфенолів, отриманих з рослин, у лікарських засобах вимагає встановлення фундаментальних закономірностей сорбційних взаємодій у таких системах, що необхідно для їх подальшого використання в медичній практиці. Ефективність методу температурно-програмованої десорбційної

мас-спектрометрії (ТПД МС) при вивченні взаємодії коричної, ферулової та кавової кислот з поверхнею кремнезему була показана в наших попередніх роботах [14–16]. Під час ТПД МС експерименту поверхневі комплекси різних типів зазнають хімічних перетворень, що приводить до утворення, відповідно, різних типів хімічних продуктів. На тип продукту термічних перетворень впливає в основному структура поверхневих комплексів. Саме тому аналіз продуктів термічних перетворень дозволяє ідентифікувати початкову структуру поверхневих комплексів.

Крім того, слід зазначити важливість термохімічних досліджень похідних гідроксицинамових кислот для харчової промисловості, оскільки їх концентрація у рослинних продуктах може зазнавати значних змін під час термічної обробки [17, 18]. Такі дослідження дозволяють визначити оптимальний температурний діапазон обробки та зберігання рослинної їжі й сировини з високим вмістом гідроксицинамових кислот для збереження адекватної антиоксидантної активності та, отже, поліпшення якості харчових продуктів. У рослинах гідроксицинамові кислоти зустрічаються головним чином у вигляді похідних – ефірів, глікозидів або амідів, і значно рідше у вільній формі.

Якісний та кількісний склад гідроксицинамових кислот у рослинах залежить від багатьох факторів, таких як генотип, умови навколишнього середовища, врожайність та практика переробки. Вплив цих факторів на біосинтез і деградацію поліфенолів в *Synara Cardunculus L* (артишок) вперше був систематично проаналізований в роботі [19]. Виявлено, що ця рослина є багатим джерелом похідних кавової кислоти (КК). Крім того, в даний час артишок, а також сільськогосподарські та промислові відходи його переробки розглядаються як відновлюване джерело цієї цінної фенолокислоти для використання в фармацевтичній промисловості та медицині як природного, а не синтетичного, антиоксиданта [20–23].

Крім того, рослинна сировина містить значні кількості гідроксицинамаців у вигляді структурних блоків лігноцелюлози [24], яка сьогодні вважається найбільш привабливою

поновлюваною сировиною для виробництва біопалива другого покоління та хімічних речовин з високою доданою вартістю [25, 26]. Зважаючи на обмежену кількість термохімічних досліджень гідроксицинамаців [27–29], дослідження термічної трансформації цинамових кислот, як структурних блоків лігноцелюлози на поверхні каталізаторів і, зокрема, на поверхні матеріалів на основі діоксиду церію, має велике практичне значення для розробки зелених технологій гетерогенного піролізу біомаси.

На теперішній час діоксид церію став розповсюдженою складовою в каталітичних системах для різноманітних застосувань [30, 31]. Для деяких з них, таких як паливні елементи, матеріали на основі CeO_2 практично досягли стадії виходу на ринок, тоді як для деяких інших каталітичних процесів, таких як реформінг, фотокаталіз та органічний синтез, відбуваються інтенсивні дослідження CeO_2 як унікального матеріалу, що має великі перспективи для майбутніх ринкових проривів. Незважаючи на те, що основні характеристики матеріалів на основі CeO_2 вже одержано, дослідженням термічних перетворень цинамових кислот на його поверхні не приділялося достатньої уваги. Тому в даній роботі проведені дослідження структури поверхневих комплексів та термічних трансформацій КК на поверхні CeO_2 з метою поглиблення розуміння хімічних процесів на поверхні цих матеріалів, що допоможе прогнозувати їх поведінку та потенціал застосування.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. В роботі використовували нанодисперсний діоксид церію (99.5 %, $S_{\text{Ag}} = 71 \text{ м}^2/\text{г}$, Alfa Aesar), який попередньо прогрівали при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год для видалення домішок органічних речовин, та кавову кислоту ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich).

Імобілізація. Імобілізацію КК на поверхні CeO_2 здійснювали способом просочування розчинами кислоти відповідної концентрації в етанолі. Для одержання ряду зразків КК/ CeO_2 , в яких концентрація КК становила 0.1, 0.3, 0.6, 0.9 та 1.2 ммоль/г, до точних наважок CeO_2 (100 мг) додавали 2 мл розчину КК в етанолі (96 %) відповідної концентрації. Отримані суспензії пере-

мішували і сушили на відкритому повітрі при кімнатній температурі.

ІЧ-спектральні дослідження. Перед зняттям ІЧ-спектрів зразки CeO_2 та КК/ CeO_2 , змішували з КВг, який попередньо прогрівали протягом 2 год при 500°C , у співвідношенні 1:10. Чисту КК змішували з КВг у співвідношенні 1:100. Усі зразки ретельно подрібнювали протягом однакового проміжку часу. ІЧ-спектри знімали за допомогою приладу з Фур'є перетворенням Thermo Nicolet NEXUS у режимі дифузного відбиття. Спектри записували з роздільною здатністю 4 cm^{-1} . Швидкість сканування 0.5 cm/s . Кількість сканувань 50.

Метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії. ТПД МС-дослідження проводилися на монопольному мас-спектрометрі МХ-7304А (Суми, Україна) з іонізацією електронами, переобладнаному для проведення термо-десорбційних вимірювань. Зразок масою 10–20 мг поміщався на дно кварцмолібденової ампули і перед початком експерименту відкачувався при кімнатній температурі до тиску $\sim 5 \times 10^{-5}\text{ Па}$. Програмований лінійний нагрів зразка проводився зі швидкістю 0.17°C/s до температури $\sim 750^\circ\text{C}$. Легкі продукти термолізу через високовакуумний вентиль діаметром 5.4 мм безпосередньо надходили в іонізаційну камеру мас-спектрометра,

іонізувалися та фрагментувалися під дією електронів.

Після поділу по масах в мас-аналізаторі інтенсивність іонного струму продуктів десорбції і термолізу реєструвалася вторинно-електронним помножувачем ВЕУ-6. Реєстрація та аналіз мас-спектрів і кривих залежності тиску летких продуктів термолізу від температури зразка $P=f(T)$ проводилися автоматизованою системою реєстрації та обробки даних на базі комп'ютера. Реєстрація мас-спектрів проводилася в діапазоні 1–210 а.о.м., протягом ТПД МС експерименту записувалося близько 240 мас-спектрів. При проведенні термодесорбційного експерименту нагрівання зразка проводилося досить повільно, швидкість відкачування летких продуктів термолізу була високою, що дозволило знехтувати дифузійними ефектами, тому інтенсивність іонного струму була пропорційна швидкості десорбції.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

ІЧ-спектроскопічні дослідження. Для встановлення структури поверхневих комплексів кавової кислоти на CeO_2 було проаналізовано літературні дані [28, 31–36, 39–45] та проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків кислоти в твердому стані та зразків КК з різною концентрацією на поверхні CeO_2 (0.1, 0.3, 0.6, 0.9 та 1.2 ммоль/г) (рис. 1).

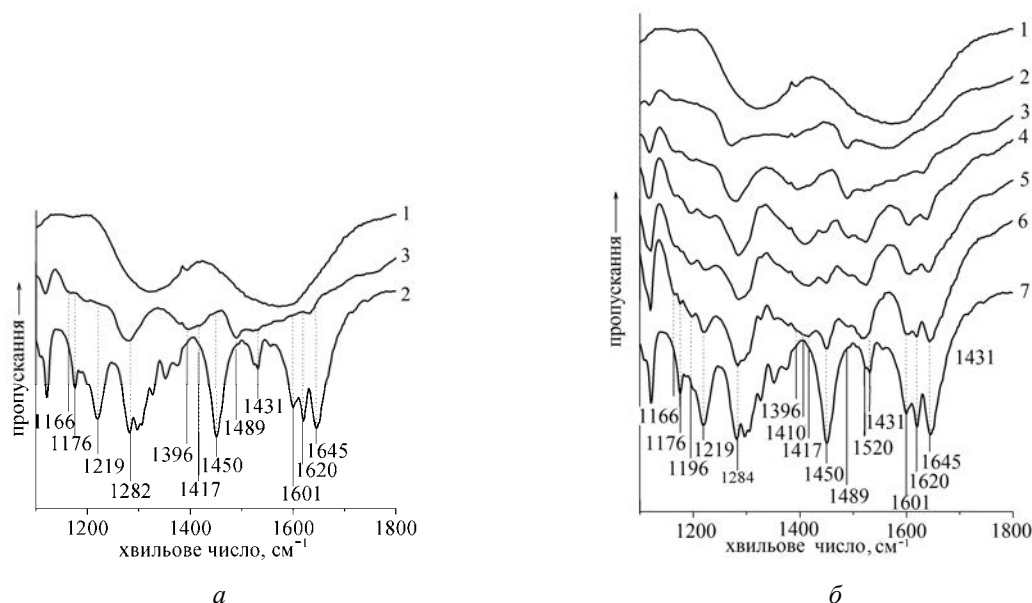


Рис. 1. ІЧ-спектри КК, чистої та іммобілізованої на CeO_2 (а: 1 – CeO_2 , 2 – КК(чиста), 3 – КК/ CeO_2 (0.3 ммоль/г); б: 1 – CeO_2 , 2 – 0.1, 3 – 0.3, 4 – 0.6, 5 – 0.9, 6 – 1.2 ммоль/г, 7 – КК (чиста))

Таблиця 1. Смуги поглинання та їх віднесення в ІЧ-спектрах КК та КК/CeO₂ (0.3 ммоль/г)

Віднесення	Зразки		Літературні дані
	КК	КК/CeO ₂	
$\delta(\text{COH})$ (карбоксильна група)	903	–	955–890 [32]
$\beta(\text{COH})$ (фенольна група)	1176	–	1178 [31]
νCO^-	–	1196 1166	1195 [46]
$\nu(\text{COH})$ (фенольна група)	1219	1219 1230**	1140–1230 [32], 1230 [31], 1200 [33], 1180 [34]
$\nu(\text{COH})$ (карбоксильна група)	1282	1281	1210–1320 [31–33]
$\beta(\text{COH})$ (карбоксильна група)	1392	–	1395–1440 [32, 33], 1345–1445 [42]
$\nu(\text{COH})$ (карбоксильна група)	–	1396	
$\nu(\text{COO}^-)_s$	–	1410 1417	1300–1400 [32, 36], 1420–1470 [34]
$\nu(\text{COO}^-)_{as}$	–	1489 1520	1550–1610 [34], 1550–1650 [32, 33]
$\nu(\text{C=O})$	1645	1632	1645 [39–42, 44]

* ν – валентні коливання, β – плоскі деформаційні коливання, δ – неплоскі деформаційні коливання; ** частота наведена для зразка КК/CeO₂ (0.6 ммоль/г)

ІЧ-спектроскопічні дослідження КК. 3

рис. 1 та таблиці 1 видно, що кавава кислота має багатий спектр в області 1400–1700 см⁻¹. Аналіз літературних даних показав, що на теперішній час немає однозначного віднесення смуг поглинань, які обумовлені валентними коливаннями подвійних зв'язків С=О та С=C. Смуги поглинання при 1620 та 1645 см⁻¹ різні автори відносять до одного або до іншого з цих коливань [28, 39, 41, 43, 44]. Спряження з ароматичними замісниками спричиняє зміщення поглинання зв'язку С=C в бік менших частот, зокрема, для коричневої кислоти воно становить 1626 см⁻¹ за даними [32] та 1630 см⁻¹ за даними [32] для $\nu(\text{C=C})$. Очевидно, наявність орто-дигідроксильного угруповання в молекулі КК повинна привести до ще більшого зміщення $\nu(\text{C=C})$ в бік менших частот. Зважаючи на це, більш правдоподібним є віднесення смуги при 1620 см⁻¹ до $\nu(\text{C=C})$, а смуги при 1645 см⁻¹ до $\nu(\text{C=O})$ в циклічному димері кававої кислоти.

Таблиця 2. Частота валентних коливань зв'язку С=О для зразків КК/CeO₂

Концентрація КК на поверхні CeO ₂ , ммоль/г	$\nu(\text{C=O})$, см ⁻¹
0.1	1630
0.3	1632
0.6	1637
0.9	1643
1.2	1645
Конденсована КК	1645

В ІЧ-спектрі кававої кислоти присутні смуги, характерні для коливань ароматичного кільця (С=C), – 1450, 1531, 1601 см⁻¹ [41–44], висока інтенсивність яких пояснюється безпосереднім приєднанням до ароматичного кільця подвійного зв'язку С=C (рис. 1) [34].

Найбільш інтенсивна смуга (при 1282 см⁻¹), яка спостерігається в області 1200–1400 см⁻¹

(рис. 1), ймовірно, відноситься до коливань С-О-Н карбоксильної групи [35, 41]. Друга смуга поглинань цієї групи може знаходитися при $\sim 1392 \text{ см}^{-1}$ [34, 42]. В літературних даних [28, 32–34, 41, 42] немає єдиної точки зору з приводу чіткого віднесення смуг до валентних коливань С-О чи то до плоских деформаційних коливань О-Н-групи. Складність інтерпретації даної області пов'язана з інтенсивною коливальною взаємодією, яка має місце між сусідніми зв'язками в молекулі, причому ці численні «скелетні» коливання являють собою рух усього молекулярного фрагмента і не можуть бути віднесеними до специфічних структурних одиниць [35]. Згідно даним [35], інтенсивна смуга, яка проявляється у спектрах карбонових кислот в області 1300 см^{-1} , як і при $\approx 1400 \text{ см}^{-1}$, виникає в результаті коливань зв'язку С-О, які так тісно пов'язані з плоскими деформаційними коливаннями ОН, що це не дозволяє віднести жодну з цих смуг до певного типу коливань. Однак значна частина дослідників смугу при $\sim 1282 \text{ см}^{-1}$ відносять до валентних коливань С-О карбоксильної групи, а смугу в області $1345\text{--}1445 \text{ см}^{-1}$ – до плоских деформаційних коливань ОН-групи [32, 33, 41, 42].

Поглинання при $1176, 1219 \text{ см}^{-1}$, а також в області $1300\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ ($1239, 1326, 1352 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1), на нашу думку, відповідають коливанням С-О-Н фенольного кільця кавової кислоти [43]. Дані літератури [31–34] стосовно віднесення цих поглинань до певних структурних фрагментів також різняться. Все ж переважає думка [31–33, 38, 39, 41–43], що смуги валентних коливань С-О фенолів знаходяться в області $1140\text{--}1230 \text{ см}^{-1}$, а смуги плоских деформаційних коливань О-Н-груп в $1300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$.

Діапазони частот плоских деформаційних коливань ОН груп фенольної та карбоксильної груп перекриваються [31–34, 41, 42], що може призводити до накладання цих смуг поглинань та неоднозначності їх віднесення. При цьому для ароматичних сполук в цій області також можуть проявлятися обертони та складові інших смуг, а в межах частот $1000\text{--}1225 \text{ см}^{-1}$ – знаходяться слабкі смуги поглинань плоских деформаційних коливань СН ароматичного кільця [33, 34, 35], що ускладнює

інтерпретацію зазначеної частини спектру (рис. 1).

ІЧ-спектроскопічні дослідження КК/СеО₂. Молекула кавової кислоти містить кілька функціональних груп, які можуть взаємодіяти з поверхнею діоксиду церію: карбоксильну групу та пірокатехінове угруповання. Дійсно в спектрах зразків КК на поверхні СеО₂ з'являються смуги поглинань, які відносяться до симетричних ($\sim 1410 \text{ см}^{-1}$, 1417 см^{-1}) та асиметричних (1489 см^{-1} , $\sim 1520 \text{ см}^{-1}$) валентних коливань груп COO^- [32, 34] (таблиця 1, рис. 1). Це вказує на існування хемосорбованих карбоксилатних комплексів КК на поверхні діоксиду церію, що підтверджується також зникненням в ІЧ-спектрах КК/СеО₂ (для концентрацій $0.1\text{--}0.6 \text{ ммоль/г}$) смуги плоских деформаційних коливань С-О-Н карбоксильної групи, яка для чистої кислоти спостерігається при 903 см^{-1} [32].

Структура карбоксилатних комплексів карбонових кислот може бути різною [38]. Згідно [37, 38], взаємодію між атомом металу та карбоксилатним лігандом можна віднести до чотирьох типів: бідентатної хелатної координації, бідентатної місткової координації, монодентатної координації та іонної взаємодії. Тип зв'язку визначають за різницею частот ($\Delta = \nu_{\text{COO}^-}^{\text{as}} - \nu_{\text{COO}^-}^{\text{s}}$) між асиметричними та симетричними коливаннями COO^- чи коливаннями С=О та С-О ($\Delta = \nu_{\text{C=O}} - \nu_{\text{C-O}}$) для випадку монодентатної взаємодії. В залежності від величини ($\Delta\nu$), тип зв'язку карбонових кислот можна порівняти таким чином: бідентатний хелатний зв'язок < бідентатний містковий зв'язок < іонний < монодентатний < недисоційована кислота [38]. Для бідентатних хелатних структур величини Δ найменші ($\Delta \leq 110 \text{ см}^{-1}$), середні значення ($\Delta \approx 140\text{--}190 \text{ см}^{-1}$) – типові для бідентатних місткових структур і найбільші значення Δ ($\Delta \approx 200\text{--}320 \text{ см}^{-1}$) – притаманні монодентатним структурам, а також недисоційованим кислотам [38].

Розрахунок $\Delta\nu$, виконаний для КК на поверхні СеО₂, дозволяє віднесення поверхневих комплексів КК до бідентатних хелатних структур ($\Delta = \nu_{\text{COO}^-}^{\text{as}} - \nu_{\text{COO}^-}^{\text{s}} = 1489\text{--}1417 = 72 \text{ см}^{-1}$), бідентатних місткових структур ($\Delta = \nu_{\text{C=O}}^{\text{as}} - \nu_{\text{C-O}}^{\text{s}} = 1520\text{--}1410 = 110 \text{ см}^{-1}$) (схема 1 а, б). Крім

того, аналіз зміщення смуги $\nu_{C=O}$ в низькочастотну область від 1645 до 1632 cm^{-1} зі зменшенням концентрації кислоти на поверхні свідчить про наявність монодентатних комплексів ($\Delta = \nu_{C=O} - \nu_{C-O} = 1632 - 1396 = 236 \text{ cm}^{-1}$) (схема 1 в). При збільшенні концентрації кислоти понад 0.6 ммоль/г на поверхні з'являються асоціати КК, через це їх смуга поглинання при $\nu_{C=O} = 1645 \text{ cm}^{-1}$ маскує смугу поглинання монодентатних комплексів. Зокрема, це підтверджується тим, що при великих концентраціях КК (0.9–1.2 ммоль/г) на поверхні діоксиду церію в спектрах спостерігаються смуги поглинання при 2500–2700 cm^{-1} , характерні для асоціатів карбонових кислот [34].

Водночас, у всіх спектрах КК/ CeO_2 виявлено нові смуги середньої інтенсивності при 1200 та 1168 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} (для 0.6–1.2 ммоль/г), а смуги поглинань при 1176, 1219 cm^{-1} , та в області 1300–1400 cm^{-1} , які відносяться до плоских деформаційних та валентних коливань СОН-груп фенольного замісника, для концентрацій 0.1–0.6 ммоль/г

знижують і проявляються лише для концентрацій 0.9 і 1.2 ммоль/г (рис. 1). Подібні зміни в ІЧ-спектрах фенолу відбуваються при утворенні фенолятів [31, 46], а також внаслідок адсорбції фенолу на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та утворенні феноляту на поверхні. Зокрема, в ІЧ-спектрах фенолу з'являється широка смуга поглинання при 1255–1285 cm^{-1} з двома максимумами при 1255 та 1284 cm^{-1} , тоді як смуги при 1176 та 1310 cm^{-1} , які відносяться до деформаційних коливань ОН – зникають [31]. Водночас, відомо [33], що утворення водневого зв'язку також може приводити до зміщення смуги поглинання СОН для фенолів у високо-частотну область. Судячи з отриманих даних, на поверхні CeO_2 можуть утворюватися як хемосорбовані комплекси КК в результаті взаємодії її фенольної гідроксильної групи з поверхнею оксиду (схема 1 з), так і слабкі воднево-зв'язані комплекси кислоти. При цьому водневий зв'язок, вірогідно, може утворюватися за участі як одного, так і двох фенольних гідроксилів.

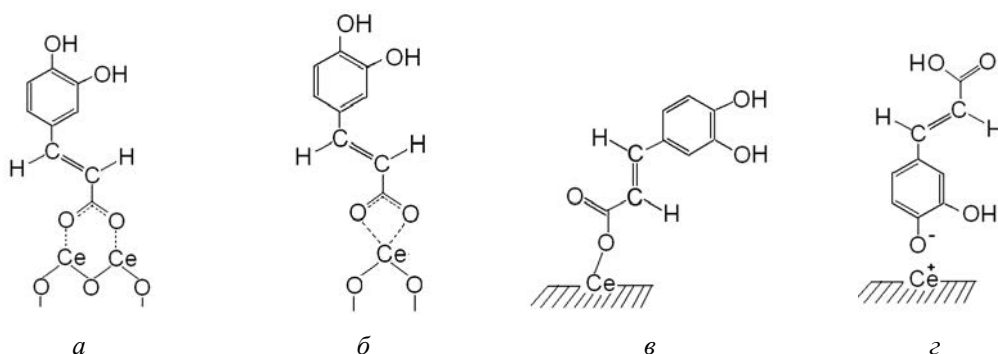


Схема 1. Структура поверхневих комплексів кавової кислоти: а – бідентатний містковий; б – бідентатний хелатний; в – монодентатний; г – комплекс, зв'язаний за участі фенольної групи

ТПД МС дослідження термічних перетворень кавової кислоти на поверхні CeO_2 . Аналіз кривих залежностей $P = f(T)$ тиску від температури термолізу зразків КК на поверхні нанорозмірного діоксиду церію показує, що термічні перетворення КК відбуваються в різних температурних діапазонах (рис. 1). Термічне розкладання КК відбувається в п'ять основних стадій: $T_{\text{макс}} \approx 60, 120, 160, 370, 550 \text{ }^\circ\text{C}$. Аналіз мас-спектрів легких продуктів піролізу в дослідженому діапазоні температур та

ТПД-кривих основних продуктів термічних перетворень на поверхні CeO_2 (рис. 2–4) показав, що основними процесами, які формують максимуми на кривій $P = f(T)$, є декарбоксілювання, декарбонілювання та дегідратація. Всі ці три процеси розглядаються як бажані в технологіях каталітичної конверсії біомаси, оскільки дозволяють зменшити вміст кисню і таким чином підвищити калорійність кінцевого продукту.

На поверхні декарбоксілювання розпочинається практично вже при кімнатній температурі, при цьому іон 3,4-дигідроксифенілетилену (m/z 136) з'являється в мас-спектрах летких продуктів термолізу при температурах вище 100 °C і його десорбція спостерігається в широкому температурному діапазоні, 110–550 °C, (рис. 3 б). Відомо, що чиста кавова кислота відщеплює CO₂ при

температурі близько $T_{\text{макс}} \approx 156$ °C [29], при цьому основним продуктом є 3,4-дигідроксифенілетилен (m/z 136). Очевидно, що утворення 3,4-дигідроксифенілетилену в такому ж температурному інтервалі, як і для конденсованого стану, обумовлене розкладанням КК, яка знаходиться на поверхні у вигляді асоціатів, наявність яких була підтверджена даними ІЧ-спектроскопії.

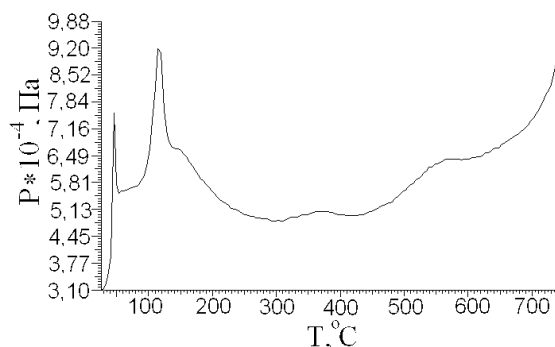


Рис. 2. Крива залежності тиску від температури термолізу КК на поверхні CeO₂

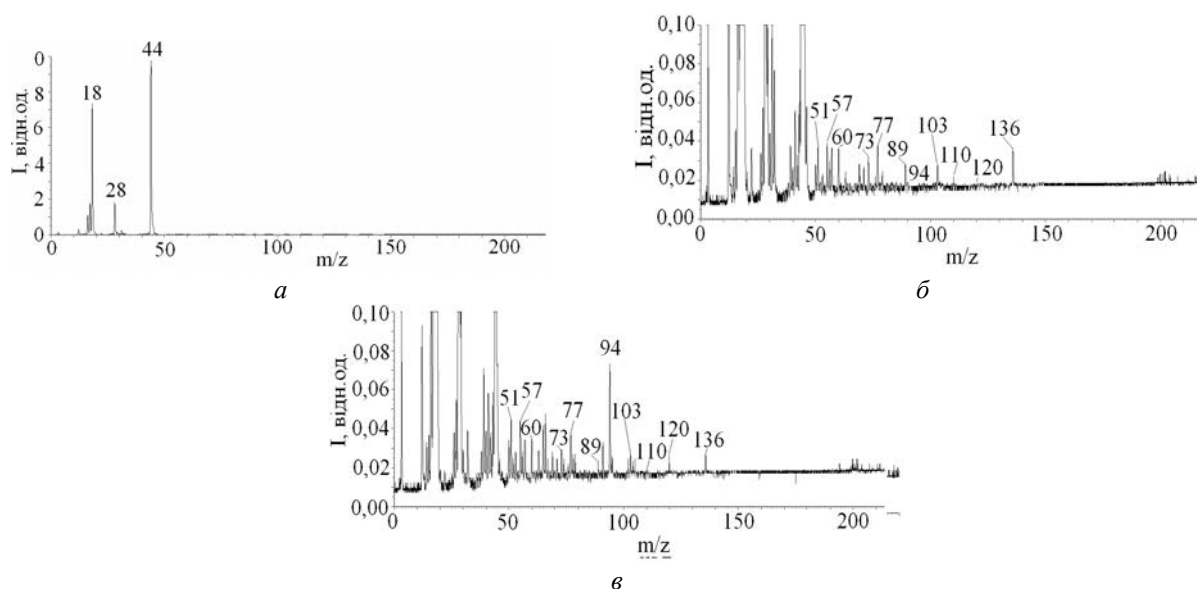


Рис. 3. Мас-спектри, отримані при термолізі КК на поверхні CeO₂ (0.6 ммоль/г): (а) при 111 °C; (б) при 151 °C; (в) при 389 °C

Вірогідно такий широкий діапазон десорбції 3,4-дигідроксифенілетилену при вищих температурах обумовлений термодеструкціями різних типів поверхневих комплексів, зв'язаних з поверхнею через карбоксильну групу: монодентатних та бідентатних, схема 2. Саме з трансформацією комплексів, зв'язаних через –COOH, було

обумовлено утворення 3,4-дигідроксифенілетилену на поверхні кремнезему [16].

На відміну від термодеструкцій на поверхні кремнезему та в конденсованому стані, на поверхні CeO₂ спостерігається утворення двох інших продуктів – пірокатехіну ($M_r = 110$ Да, m/z 110, $T_{\text{макс}} \approx 240$ °C) та гідроксибензолу ($M_r = 94$ Да, m/z 94, $T_{\text{макс}} \approx 390$ °C). На нашу

думку, утворення цих продуктів обумовлено основною природою поверхні діоксиду церію і його здатністю генерувати основні гідроксильні групи, які депротонують феноли з утворенням фенолятів, присутність яких на поверхні підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. Утворення пірокатехіну відбувається при нижчій температурі, ніж утворення гідроксибензолу, приблизно на 150 °С. Тому,

вірогідно, пірокатехін утворюється в результаті трансформації комплексу, який зв'язаний з поверхнею більш слабким зв'язком за участі лише однієї фенольної групи, схема 3. При цьому його утворення відбувається синхронно з десорбцією ще одного продукту – ацетиленкарбонової кислоти ($M_r = 70$ Да, m/z 70, $T_{\max} \approx 240$ °С).

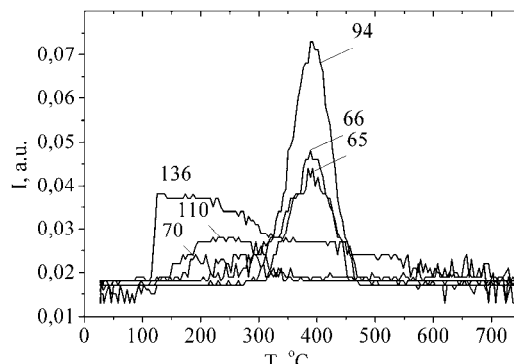
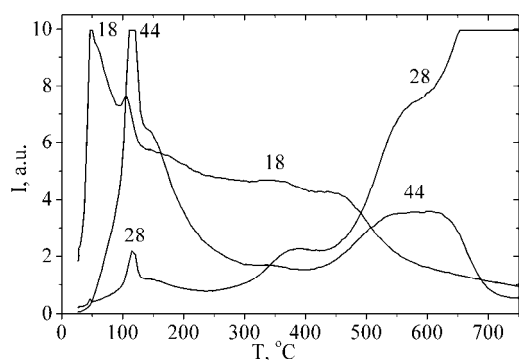


Рис. 4. а – ТПД криві для іонів з m/z 44, 28, 18; б – з m/z 94, 110, 136, отримані при термолізі КК на поверхні CeO_2

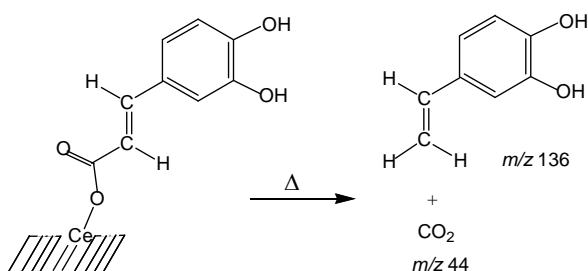


Схема 2. Термічна трансформація монодентатного комплексу КК з утворенням 3,4-дигідроксифенілетилену та діоксиду вуглецю

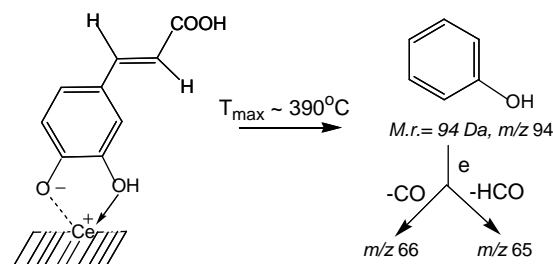


Схема 4. Термічна трансформація комплексу КК з утворенням фенолу

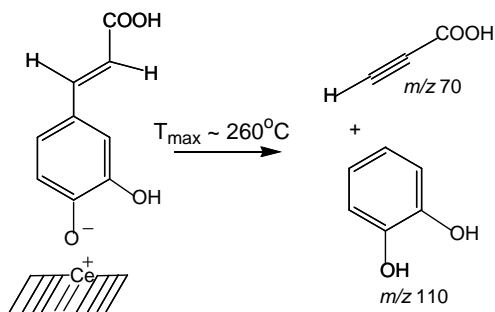


Схема 3. Термічна трансформація феноляту КК з утворенням пірокатехіну та ацетиленкарбонової кислоти

Утворення гідроксибензолу відбувається при значно вищій температурі, вірогідно, в результаті термоперетворень поверхневого комплексу, сформованого на поверхні за участі орто-дигідроксильного угруповання (схема 4). Розраховано кінетичні параметри реакції утворення фенолу зі застосуванням методу Арреніуса, як це було описано в ряді робіт та оглядів [47–50]: $n = 1$, $T_{\max} = 390$ °С, $E^\ddagger = 123$ кДж/моль, $\nu_0 = 1.57 \times 10^7$ с⁻¹. Утворення фенолу відбувається за першим порядком через високовпорядкований перехідний стан.

ВИСНОВКИ

Розрахунок $\Delta\nu$, виконаний на основі аналізу отриманих ІЧ-спектроскопічних даних, свідчить про можливість віднесення поверхневих комплексів КК за участі карбоксильної групи до бідентатних карбоксилатів, крім того, на поверхні також присутні монодентатні комплекси КК. Наявність в молекулі КК орто-дифенольного угруповання приводить до формування на поверхні CeO_2 комплексів за участі фенольних гідроксильних груп в усьому дослідженому діапазоні концентрацій (0.1–1.2 ммоль/г). При високих концентраціях КК на поверхні діоксиду церію (0.9–1.2 ммоль/г) певна частина молекул знаходиться у вигляді асоціатів, про що свідчить характеристичне поглинання при 2500–2700 cm^{-1} в ІЧ-спектрах.

Методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії проведені

дослідження термічних перетворень кавової кислоти на поверхні нанорозмірного діоксиду церію. Виявлено, що на поверхні CeO_2 ефективно відбуваються процеси декарбоксілювання КК. Основними продуктами хімічних реакцій КК на поверхні нанорозмірного діоксиду церію є 3,4-дигідроксифенілетилен, пірокатехін та гідроксибензол. Запропоновано вірогідні схеми термоперетворень комплексів КК на поверхні нанорозмірного діоксиду церію з утворенням 3,4-дигідроксифенілетилену, пірокатехіну та гідроксибензолу.

Подяки. Робота виконувалася за підтримки Шведської Дослідницької Ради (the Swedish Research Council, VR, контракт 348-2014-4250), УНТЦ (грант P707), Volkswagen Foundation і Наукової Програми «Нові функціональні речовини і матеріали для хімічного виробництва» НАН України.

Исследование взаимодействия кофейной кислоты с поверхностью наноразмерного диоксида церия методами термодесорбционной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии

Н.С. Настасиенко, Б.Б. Паляныця, М.Т. Картель, М. Ларссон, Т.В. Кулик

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, nastasienk@ukr.net,
Стокгольмський університет, Департамент Фізики, АльбаНова, Хімічеська Фізика
SE-106 91 Стокгольм, Швеція

Изучение термохимических свойств кофейной кислоты и ее поверхностных комплексов является важным для фармацевтической и пищевой промышленности, медицины, а также для разработки технологий гетерогенного каталитического пиролиза компонентов возобновляемой растительной биомассы.

В этой работе изучена структура поверхностных комплексов кофейной кислоты на поверхности наноразмерного диоксида церия с использованием ИК-спектроскопии в зависимости от степени покрытия поверхности (0,1-1,2 ммоль/г). Термические превращения поверхностных комплексов были изучены с использованием температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС).

Был проведен анализ величины Δ – разницы между асимметричными и симметричными колебаниями COO^- группы ($\Delta = \nu_{\text{COO}^-}^{\text{as}} - \nu_{\text{COO}^-}^{\text{s}}$) и в случае монодентатной координации между C=O и CO - колебаниями ($\Delta = \nu_{\text{C=O}} - \nu_{\text{CO}}$). Исходя из полученных значений Δ , можно предположить, что на поверхности наноразмерного диоксида церия присутствуют бидентатные хелатные комплексы ($\Delta \approx 72 \text{ cm}^{-1}$), бидентатные мостиковые комплексы ($\Delta \approx 110 \text{ cm}^{-1}$) и монодентно связанные комплексы ($\Delta \approx 236 \text{ cm}^{-1}$) кофейной кислоты. Кроме того, на поверхности присутствуют комплексы, связанные через фенольные гидроксильные группы. Это связано со способностью наноразмерного диоксида церия генерировать

основные гидроксильные группы, которые способны депротонировать фенольные группы с образованием фенолятов на поверхности.

Анализ масс-спектрометрических данных позволил идентифицировать продукты термической трансформации и предложить возможные способы образования 3,4-дигидроксибензилэтилена, пирокатехина и фенола из поверхностных комплексов кофейной кислоты, структура которых была подтверждена данными ИК-спектроскопии. Рассчитаны кинетические параметры реакции образования фенола. Было установлено, что на поверхности CeO_2 эффективно протекают реакции декарбоксилирования, дегидратации и декарбонилирования кофейной кислоты. Эти реакции являются желательными процессами в технологиях конверсии биомассы.

Ключевые слова: кофейная кислота, диоксид церия, карбоксилатные комплексы, феноляты, термические превращения, ИК-спектроскопия, ТПД МС, пирокатехин, гидроксибензол

Investigation of the interaction of caffeic acid with surface of nanosized cerium dioxide by methods of thermodesorption mass-spectrometry and IR-spectroscopy

N.N. Nastasiienko, B.B. Palianytsia, M.T. Kartel, M. Larsson, T.V. Kulik

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, nastasiienkon@ukr.net
Stockholm University, Department of Physics, AlbaNova, Chemical Physics
SE-106 91 Stockholm, Sweden

The study of the thermochemical properties of caffeic acid and its surface complexes is important for the pharmaceutical and food industries, medicine and for development of technologies of heterogeneous catalytic pyrolysis of the renewable plant biomass components.

In this work, the structure of the surface complexes of caffeic acid on the surface of nanosized cerium dioxide was investigated using FTIR spectroscopy, depending on the degree of the surface coverage (0.1–1.2 mmol/g). Thermal transformations of surface complexes were studied using temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD MS).

The analysis of the magnitude of the difference between the asymmetric and symmetric carboxylate stretches COO^- ($\Delta = \nu_{\text{COO}^-}^{\text{as}} - \nu_{\text{COO}^-}^{\text{s}}$) and in case of monodentate coordination, between the C=O and CO stretches ($\Delta = \nu_{\text{C=O}} - \nu_{\text{C-O}}$) was carried out. Based on the obtained values of Δ , it can be assumed that bidentate chelating complexes ($\Delta \approx 72 \text{ cm}^{-1}$), bidentate bridging complexes ($\Delta \approx 110 \text{ cm}^{-1}$), and monodentate bound complexes ($\Delta \approx 236 \text{ cm}^{-1}$) of caffeic acid are present on the nanoceria surface. In addition, complexes bound through the phenolic hydroxyl groups are present on the surface. This is due to the ability of the nanoceria to generate basic hydroxyl groups that are able to deprotonate the phenolic groups to form phenolates on the surface.

The analysis of mass spectrometric data allowed identification of products of thermal transformation and suggested possible ways of forming 3,4-dihydroxyphenylethylene, pyrocatechol, and phenol from surface complexes of caffeic acid, the structure of which was confirmed by data of IR spectroscopy. The kinetic parameters of the phenol formation reaction were calculated. It was established that on the surface of CeO_2 the decarboxylation, dehydration and decarbonylation reactions of caffeic acid occur effectively. These reactions are the desirable processes in biomass conversion technologies.

Keywords: caffeic acid, cerium dioxide, carboxylate complexes, phenolates, thermal transformations, FTIR-spectroscopy, TPD MS, pyrocatechol, hydroxybenzene

ЛІТЕРАТУРА

1. Crozier A., Jaganath I.B., Clifford M.N. Dietary phenolics: chemistry, bioavailability and effects on health // Nat. Prod. Rep. – 2009. – V. 26, N 8. – P.1001–1043.
2. Tsao R. Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols // Nutrients. – 2010. – V. 2, N 12. – P. 1231–1246.
3. Saxena M., Saxena J., Pradhan A. Flavonoids and phenolic acids as antioxidants in plants and human health // International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. – 2012. – V. 16, N 2. – P. 130–134.
4. Özçeli B., Kartal M., Orhan I. Cytotoxicity, antiviral and antimicrobial activities of alkaloids, flavonoids, and phenolic acids // Pharm. Biol. – 2011. – V. 49, N 4. – P. 396–402.
5. Huang D.W., Shen S.C., Wu J.S. Effects of caffeic acid and cinnamic acid on glucose uptake in insulin-resistant mouse hepatocytes // J. Agric. Food Chem. – 2009. – V. 57, N 17. – P. 7687–7692.
6. Zhang L., Ravipati A.S., Koyyalamudi S.R. et al. Antioxidant and anti-inflammatory activities of selected medicinal plants containing phenolic and flavonoid compounds // J. Agric. Food Chem. – 2011. – V. 59, N 23. – P. 12361–12367.
7. Pandey K.B., Rizvi S.I. Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease // Oxid. Med. Cell. Longev. – 2009. – V. 2, N 5. – P. 270–278.
8. Huang W.Y., Cai Y.Z., Zhang Y. Natural phenolic compounds from medicinal herbs and dietary plants: potential use for cancer prevention // Nutrition and Cancer. – 2010. – V. 62, N 1. – P. 1–20.
9. Jin D., Mumper R.J. Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties // Molecules. – 2010. – V. 15, N 10. – P. 7313–7352.
10. Scalbert A., Manach C., Remesy C. et al. Dietary polyphenols and the prevention of diseases // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. – 2005. – V. 45, N 4. – P. 287–306.
11. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния: [сб. науч. труд. / под ред. Чуйко А. А.]. – Киев: Наукова думка, 2003. – 415 с.
12. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I. et al. Aqueous Suspensions of Fumed Silica and Adsorption of Proteins // J. Colloid. Interface Sci. – 1997. – V. 192, N 1. – P. 166–178.
13. Patent 50289 A, MRB7 A61R9/22. The method of making of solid drug form with regulable active substance release / Chuiko O.O., Barvinchenko V.M., Pogorelyi V.K. – Publ. 2002.
14. Kulik T.V., Barvinchenko V.N., Palyanitsa B.B. et al. A desorption mass spectrometry study of the interaction of cinnamic acid with a silica surface // Russ. J. Phys. Chem. – 2007. – V. 81, N 1. – P. 83–90.
15. Kulik V., Lipkovska N.A., Barvinchenko V.N. et al. Interactions between bioactive ferulic acid and fumed silica by UV-vis spectroscopy, FT-IR, TPD MS investigation and quantum chemical methods // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 339, N 1. – P. 60–68.
16. Kulik T.V., Lipkovska N.O., Barvinchenko V.M. et al. Thermal transformation of bioactive caffeic acid on fumed silica seen by UV-spectroscopy, thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption mass spectrometry and quantum chemical methods // J. Colloid. Interface Sci. – 2016. – V. 470. – P. 132–141.
17. Ferracane R., Pellegrini N., Visconti A., Graziani et al. Effects of different cooking methods on antioxidant profile, antioxidant capacity, and physical characteristics of artichoke // J. Agric. Food Chem. – 2008. – V. 56, N 18. – P. 8601–8608.
18. Davidov-Pardo G., Arozarena I., Marin-Arroyo M.R. Stability of polyphenolic extracts from grape seeds after thermal treatments // Eur. Food Res. Technol. – 2011. – V. 232, N 2. – P. 211–220.
19. Pandino G., Lombardo S., Williamson G. et al. Polyphenol profile and content in wild and cultivated *Cynara cardunculus* L. // Italian Journal of Agronomy. – 2012. – V. 7, N 3. – P. 254–261.
20. Lombardo S., Pandino G., Mauro R. et al. Variation of Phenolic Content in Globe Artichoke in Relation to Biological, Technical and Environmental Factors // Italian Journal of Agronomy. – 2009. – V. 4, N 4. – P. 181–189.
21. Llorach R., Espin J.C., Tomas-Barberan F.A. et al. Artichoke (*Cynara scolymus* L.) byproducts as a potential source of health-promoting antioxidant phenolics // J. Agric. Food Chem. – 2002. – V. 50, N 12. – P. 3458–3464.
22. Simon V., A. Thuret A., Candy L. et al. Recovery of hydroxycinnamic acids from renewable resources by adsorption on zeolites // Chem. Eng. J. – 2015. – V. 280, N 15. – P. 748–754.
23. Ierna A., Mauro R.P., Mauromicale G. Biomass, grain and energy yield in *Cynara cardunculus* L. as affected by fertilization, genotype and harvest time // Biomass Bioenergy. – 2012. – V. 36. – P. 404–410.
24. Ralph J. Hydroxycinnamates in lignification // Phytochem. Rev. – 2010. – V. 9, N 1. – P. 65–83.
25. Chaturvedi V., Verma P. An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products // 3 Biotech. – 2013. – V. 3, N 5. – P. 415–431.
26. Palyanitsa B.B., Kulik T.V., Dudik O.O. et al. International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM 2013), Series: Springer Proceedings in Physics (9-12 Oct., 2013, Antalya, Turkey.) – 2015. – V. 155, XIV. – P. 19–25.

27. *Davalos J.Z., Herrero R., Chana A. et al.* Energetics and structural properties, in the gas phase, of trans-hydroxycinnamic acids // *J. Phys.Chem. A.* – 2012. – V. 116, N 9. – P. 2261–2267.
28. *Kumar N., Pruthi V., Goel N.* Structural, thermal and quantum chemical studies of *p*-coumaric and caffeic acids // *J. Mol. Struct.* – 2015. – V. 1085. – P. 242–248.
29. *Kulyk T.V., Barvinchenko V.N., Palyanytsya B.B. et al.* Thermal transformations of biologically active derivatives of cinnamic acid by TPD MS investigation // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2011. – V. 90, N 2. – P. 219–223.
30. *Montini T., Melchionna M., Monai M. et al.* Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116, N 10. – P. 5987–6041.
31. *Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В.* Фенолы. – Москва: Химия, 1974. – 376 с.
32. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. – Москва: МГУ им. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, 2012. – 55 р.
33. *Наканиси К.* Инфракарсные спектры и строение органических соединений. – Москва: Мир, 1965. – 216 с.
34. *Беллами Л.* Инфракарсные спектры сложных молекул. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с.
35. *Бранд Дж., Эллинтон Г.* Применение спектроскопии в органической химии. – Москва: Мир, 1967. – 279 с.
36. *Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и МАСС- спектроскопии в органической химии. – Москва: Издательство московского университета, 1979. – 236 с.
37. *Kulyk K., Palianytsia B., Alexander J. et al.* Kinetics of valeric acid ketonization and katenization in catalytic pyrolysis on nanosized SiO₂, γ-Al₂O₃ CeO₂/SiO₂, Al₂O₃/TiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ // *Chem. Phys. Chem.* – 2017. – V. 18, N 14. – P. 1943–1955.
38. *Palacios E.G., Juares-Lopes G., Monhemius A.J.* Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions // *Hydrometallurgy.* – 2004. – V 72, N 1–2. – P. 139–148.
39. *Yan Xing, Hong-yun Peng, Meng-xi Zhang et al.* Caffeic acid product from the highly copper-tolerant plant *Elsholtzia splendens* post-phytoremediation: its extraction, purification, and identification // *J. Zhejiang. Univ. Sci. B.* – 2012. – V. 13, N 6. – P. 487–493.
40. *Shiozawa R., Inoue Y., Murata I. et al.* Effect of antioxidant activity of caffeic acid with cyclodextrins using ground mixture method // *Asian J. Pharm. Sci.* – 2018. – V.13, N 1. – P. 24–33.
41. *Renata Swislocka* Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV absorption, ¹H and ¹³C NMR) and theoretical (in B3LYP/6-311++G** level) studies on alkali metal salts of caffeic acid // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2013. – V. 100. – P. 21–30.
42. *Stehfest K., Boese M., Kerns G. et al* Fourier transform infrared spectroscopy as a new tool to determine rosmarinic acid in situ // *J. Plant Physiol.* – 2004. – V. 161, N 2. – P. 151–156.
43. *Williams P.A.M., Gonza'lez Baro' A.C., Ferrer E.G.* Study of the interaction of oxovanadium(IV) with a plant component (caffeic acid). Synthesis and characterization of a solid compound // *Polyhedron.* – 2002. – V. 21, N 20. – P. 1979–1984.
44. *Tošović J.* Spectroscopic features of caffeic acid: theoretical study // *Kragujevac J. Sci.* – 2017. – V. 39. – P. 99–108.
45. *Higashi K., Tozuka Y., Moribe K. et al.* Salicylic Acid/γ-Cydodextrin 2:1 and 4:1 Complex Formation by Sealed-Heating Method // *J. Pharm. Sci.* – 2010. – V. 99, N 10. – P. 4192–4200.
46. *Которленкова А., Александрова В.С.* Спектральные проявления изменения электронной структуры в феноло-фенолят анион-фенокс радикальной серии // *Теоретическая и экспериментальная химия.* – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 115–118.
47. *Woodruff D.P., Delchar T.A.* Modern Techniques of Surface Science. – London: Cambridge University Press, 1986. – 453 p.
48. *Kulik T.V.* Use of TPD-MS and linear free energy relationships for assessing the reactivity of aliphatic carboxylic acids on a silica surface // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, N 1. – P. 570–580.
49. *Cvetanovic R.J., Amenomiya Y.* A temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysts // *Catal. Rev.* – 1972. – V. 6, N 1. – P. 21–85.
50. *Nicholl S.I., Talley J.W.* Development of thermal programmed desorption mass spectrometry methods for environmental applications // *Chemosphere.* – 2006. – V. 63, N 1. – P. 132–141.

REFERENCES

1. Crozier A., Jaganath I.B., Clifford M.N. Dietary phenolics: chemistry, bioavailability and effects on health. *Nat. Prod. Rep.* 2009. **26**(8): 1001.
2. Tsao R. Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols. *Nutrients.* 2010. **2**(12): 1231.

3. Saxena M., Saxena J., Pradhan A. Flavonoids and phenolic acids as antioxidants in plants and human health. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 2012. **16**(2): 130.
4. Özçeli B., Kartal M., Orhan I. Cytotoxicity, antiviral and antimicrobial activities of alkaloids, flavonoids, and phenolic acids. *Pharm. Biol.* 2011. **49**(4): 396.
5. Huang D.W., Shen S.C., Wu J.S. Effects of caffeic acid and cinnamic acid on glucose uptake in insulin-resistant mouse hepatocytes. *J. Agric. Food Chem.* 2009. **57**(17): 7687.
6. Zhang L., Ravipati A.S., Koyalamudi S.R., Jeong S., Reddy N., Smith P.T., Bartlett J., Shanmugam K., Munch G., Wu M.J. Antioxidant and anti-inflammatory activities of selected medicinal plants containing phenolic and flavonoid compounds. *J. Agric. Food Chem.* 2011. **59**(23): 12361.
7. Pandey K.B., Rizvi S.I. Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxid. Med. Cell. Longev.* 2009. **2**(5): 270.
8. Huang W.Y., Cai Y.Z., Zhang Y. Natural phenolic compounds from medicinal herbs and dietary plants: potential use for cancer prevention. *Nutrition and Cancer*. 2010. **62**(1): 1.
9. Jin D., Mumper R.J. Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties. *Molecules*. 2010. **15**(10): 7313.
10. Scalbert A., Manach C., Remesy C., Morand C. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2005. **45**(4): 287.
11. *Medical chemistry and clinical application of silicon dioxide*. Ed. A.A. Chuiko. (Kyiv: Naukova dumka, 2003). [in Ukrainian].
12. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Dudnik V.V., Tischenko V.A., Voronin E.F., Kazakova O.A., Silchenko S.S., A.A. Chuiko Aqueous Suspensions of Fumed Silica and Adsorption of Proteins. *J. Colloid. Interface Sci.* 1997. **192**(1): 166.
13. Patent US 50289. Chuiko O.O., Barvinchenko V.M., Pogorelyi V.K. The method of making of solid drug form with regulable active substance release. 2002.
14. Kulik T.V., Barvinchenko V.N., Palyanitsa B.B., Smirnova O.V., Pogorelyi V.K., Chuiko A.A. A desorption mass spectrometry study of the interaction of cinnamic acid with a silica surface. *Russ. J. Phys. Chem.* 2007. **81**(1): 83.
15. Kulik V., Lipkovska N.A., Barvinchenko V.N., Palyanytsya B.B., Kazakova O.A., Dovbii O.A., Pogorelyi V.K. Interactions between bioactive ferulic acid and fumed silica by UV-vis spectroscopy, FT-IR, TPD MS investigation and quantum chemical methods. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. **339**(1): 60.
16. Kulik T.V., Lipkovska N.O., Barvinchenko V.M., Palyanytsya B.B., Kazakova O.A., Dudik O.O., Menyhárd A., László K. Thermal transformation of bioactive caffeic acid on fumed silica seen by UV-spectroscopy, thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption mass spectrometry and quantum chemical methods. *J. Colloid. Interface Sci.* 2016. **470**: 132.
17. Ferracane R., Pellegrini N., Visconti A., Graziani G., Chiavaro E., Miglio C., Fogliano V. Effects of different cooking methods on antioxidant profile, antioxidant capacity, and physical characteristics of artichoke. *J. Agric. Food Chem.* 2008. **56**(18): 8601.
18. Davidov-Pardo G., Arozarena I., Marin-Arroyo M.R. Stability of polyphenolic extracts from grape seeds after thermal treatments. *Eur. Food Res. Technol.* 2011. **232**(2): 211.
19. Pandino G., Lombardo S., Williamson G., Mauromicale G. Polyphenol profile and content in wild and cultivated *Cynara cardunculus* L. *Italian Journal of Agronomy*. 2012. **7**(3): 254.
20. Lombardo S., Pandino G., Mauro R., Mauromicale G. Variation of phenolic content in globe artichoke in relation to biological, technical and environmental factors. *Italian Journal of Agronomy*. 2009. **4**(4): 181.
21. Llorach R., Espin J.C., Tomas-Barberan F.A., Ferreres F. Artichoke (*Cynara scolymus* L.) byproducts as a potential source of health-promoting antioxidant phenolics. *J. Agric. Food Chem.* 2002. **50**(12): 3458.
22. Simon V., A. 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**(15): 748.
23. Ierna A., Mauro R.P., Mauromicale G. Biomass, grain and energy yield in *Cynara cardunculus* L. as affected by fertilization, genotype and harvest time. *Biomass Bioenergy*. 2012. **36**: 404.
24. Ralph J. Hydroxycinnamates in lignification. *Phytochem. Rev.* 2010. **9**(1): 65.
25. Chaturvedi V., Verma P. An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products. *3 Biotech*. 2013. **3**(5): 415.
26. Palyanytsya B.B., Kulik T.V., Dudik O.O., Toncha O.L., Cherniavska T.V. International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM 2013), Series: Springer Proceedings in Physics. 2015. **155**(14): 19.
27. Davalos J.Z., Herrero R., Chana A., Guerrero A., Jiménez P., Santiuste J.M. Energetics and structural properties, in the gas phase, of trans-hydroxycinnamic acids. *J. Phys. Chem. A*. 2012. **116**(9): 2261.

28. Kumar N., Pruthi V., Goel N. Structural, thermal and quantum chemical studies of *p*-coumaric and caffeic acids. *J. Mol. Struct.* 2015. **1085**: 242.
29. Kulik T.V., Barvinchenko V.N., Palyanytsya B.B., Lipkovska N.A., Dudik O.O. Thermal transformations of biologically active derivatives of cinnamic acid by TPD MS investigation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2011. **90**(2): 219.
30. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chem. Rev.* 2016. **116**(10): 5987.
31. Kharlampovich G.D., Churkin Y.V. *Phenols.* (Moscow: Chemistry, 1974). [in Russian].
32. Tarasevich B.N. *IR spectra of the main classes of organic molecule.* (Moscow: Moskow Lomonosov University, 2012). [in Russian].
33. Nakanishi K. *Infrared adsorption spectroscopy.* (San Francisco: Holden Day, 1962).
34. Bellamy L.J. *Infra-red spectra of complex molecule.* (London: Methuen & Co LTD, 1963).
35. Brand J.K., Eglinton G. *Applications of spectroscopy to organic chemistry.* (London: Oldbournepress, 1965).
36. Kazitsina L.A., Kupletskia N.B. *Applications of UV-, IR-, NMR- and mass-spectroscopy in organic chemistry.* (Moskow: Moskow University Press, 1979). [in Russian].
37. Kulyk K., Palianytsia B., Alexander J., Azizova L., Borysenko M., Larsson M., Kartel M.T., Kulik T. Kinetics of Valeric Acid Ketonization and Ketenization in Catalytic Pyrolysis on Nanosized SiO₂, γ-Al₂O₃ CeO₂/SiO₂, Al₂O₃/TiO₂ and TiO₂/Al₂O₃. *Chem. Phys. Chem.* 2017. **18**(14): 1943.
38. Palacios E.G., Juares-Lopes G., Monhemius A.J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. *Hydrometallurgy.* 2004. **72**(1–2): 139.
39. Yan Xing, Hong-yun Peng, Meng-xi Zhang, Xia Li, Wei-wei Zeng, Xiao-e Yang Caffeic acid product from the highly copper-tolerant plant *Elsholtzia splendens* post-phytoremediation: its extraction, purification, and identification. *J. Zhejiang. Univ. Sci. B.* 2012. **13**(6): 487.
40. Shiozawa R., Inoue Y., Murata I., Kanamoto I. Effect of antioxidant activity of caffeic acid with cyclodextrins using ground mixture method. *Asian J. Pharm. Sci.* 2018. **13**(1): 24.
41. Świsłocka R. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV absorption, ¹H and ¹³C NMR) and theoretical (in B3LYP/6-311++G** level) studies on alkali metal salts of caffeic acid. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2013. **100**: 21.
42. Stehfest K., Boese M., Kerns G., Piry A., Wilhelm A. Fourier transform infrared spectroscopy as a new tool to determine rosmarinic acid in situ. *J. Plant Physiol.* 2004. **161**(2): 151.
43. Williams P.A.M., Gonza'lez Baro' A.C., Ferrer E.G. Study of the interaction of oxovanadium(IV) with a plant component (caffeic acid). Synthesis and characterization of a solid compound. *Polyhedron.* 2002. **21**(20): 1979.
44. Jelena Tošović Spectroscopic feature s of caffeic acid: theoretical study. *Kragujevac J. Sci.* 2017. **39**: 99.
45. Higashi K., Tozuka Y., Moribe K., Yamamoto K. Salicylic Acid/γ-Cydodextrin 2:1 and 4:1 Complex Formation by Sealed-Heating Method. *J. Pharm. Sci.* 2010. **99**(10): 4192.
46. Kotorlenko A., Alexandrova V.S. Spectral manifestations of change in electronic structure in phenol-phenolate anion-phenoxi radical series. *Theor. Exp. Chem.* 1982. **18**(1): 97.
47. Woodruff D.P., Delchar T.A. *Modern Techniques of Surface Science.* (London: Cambridge University Press, 1986).
48. Kulik T.V. Use of TPD-MS and linear free energy relationships for assessing the reactivity of aliphatic carboxylic acids on a silica surface. *J. Phys. Chem. C.* 2012. **116**(1): 570.
49. Cvetanovic R.J., Amenomiya Y. A temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysts. *Catal. Rev.* 1972. **6**(1): 21.
50. Nicholl S.I., Talley J.W. Development of thermal programmed desorption mass spectrometry methods for environmental applications. *Chemosphere.* 2006. **63**(1): 132.

Надійшла 14.06.2018, прийнята 14.08.2018