

УДК 544.723.5

АДСОРБЦИЯ ПРИРОДНЫХ 3-ФЕНИЛПРОПЕНОВЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. В. Н. Барвинченко¹, Н. А. Липковская¹, *

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, Киев-164, 1703164 Украина

*e-mail: lipkovska@ukr.net

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 17.09.2020 г.

Показано, что адсорбция 3-фенилпропеновой (коричной), 3-(4-гидроксифенил)пропеновой (кумаровой) и 3-(3-метокси-4-гидроксифенил)пропеновой (феруловой) кислот на поверхности высокодисперсного оксида алюминия характеризуется изотермами L-типа по классификации Джайлса. Величины максимальной адсорбции (примерно 3.3×10^{-4} моль/г), как и константы диссоциации ($pK_{\text{COOH}} = 4.5 \pm 0.1$), практически одинаковы для всех кислот, что предполагает однотипное связывание их молекул с поверхностью адсорбента с участием их карбоксильных групп. Зависимости адсорбции коричной, кумаровой и феруловой кислот от pH представляют собой куполообразные кривые, положение максимума которых по шкале pH совпадает с величинами термодинамических констант диссоциации карбоксильной группы. Найденная линейная корреляция величин адсорбции 3-фенилпропеновых кислот со значениями параметра их гидрофобности ($\lg P$) свидетельствует о заметном вкладе гидрофобных взаимодействий в адсорбцию кислот на поверхности высокодисперсного оксида алюминия.

DOI: 10.31857/S0023291221020026

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все чаще возникает необходимость выделения и определения фенилпропеновых кислот (ФПК) растительного происхождения, в частности, 3-фенилпропеновой (коричной), 3-(4-гидроксифенил)пропеновой (кумаровой) и 3-(3-метокси-4-гидроксифенил)пропеновой (феруловой) кислот в нативных лекарственных растениях, медицинских препаратах, пищевых продуктах [1, 2]. Растущий интерес к этому классу природных веществ, в первую очередь, связан с их антиоксидантной активностью, которая и обуславливает высокую эффективность лечения и профилактики различных заболеваний [3, 4]. Кроме того, их качественный состав и количественное содержание могут быть критериями доброкачественности при проведении стандартизации пищевых продуктов и напитков [5]. Данные 3-фенилпропеновые кислоты являются структурными звеньями лигнина и используются как модельные соединения при изучении процессов глубокой переработки растительной биомассы и лигнинсодержащих материалов, проводимой с целью получения биотоплива и других продуктов с заданными потребительскими свойствами [6]. Поскольку ФПК являются своеобразными индикаторами распада органических веществ расти-

тельного сырья, важно анализировать их содержание в технологических водах.

Для концентрирования и определения 3-фенилпропеновых кислот [7] применяют преимущественно методы сорбции и высокоэффективной жидкостной хроматографии. В качестве сорбентов используют химически модифицированные силикагели [8, 9], сополимеры на основе полистирола и дивинилбензола [10, 11], цеолиты [12, 13]. Твердофазная экстракция с помощью указанных сорбентов – это длительный и многоступенчатый процесс, требующий большого количества токсичных органических растворителей (метанола, ацетона, ацетонитрила). Следует отметить, что в последние годы в научных исследованиях все большее развитие получают принципы “зеленой” химии, направленные, в частности, на разработку экологически безопасных методов комплексного выделения биологически активных веществ из растительного сырья [14] и их количественного определения [15] с применением экологических растворителей (воды или смесей воды с этанолом). Для выделения и концентрирования индивидуальных ФПК или их смесей из полученных водных и водно-этанольных экстрактов наиболее перспективными промышленными сорбентами

могут быть неорганические оксиды, в частности, диоксид кремния и оксид алюминия.

Так, ранее нами было установлено [16–18], что адсорбция коричневой, феруловой и кофейной кислот из водных растворов на высокодисперсном кремнеземе крайне мала (1–2 мкмоль/г), поскольку происходит на его поверхностных группах $\equiv\text{SiOH}$ исключительно за счет водородных связей с участием карбоксильной и/или фенольной гидроксильной групп и поэтому существенно зависит от конкурирующего процесса сольватации. Величина сорбции ФПК на кремнеземе может быть увеличена только при использовании инертных токсичных растворителей с низкой полярностью и электронодонорной способностью (гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ, дихлорэтан).

Более эффективным для адсорбции кислот из водных растворов может оказаться оксид алюминия, так как известно, что, в отличие от диоксида кремния, поверхность Al_2O_3 заряжена положительно в широком интервале значений pH [19]. Действительно, было показано, что динатриевая соль 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислоты [20, 21], салициловая и сульфосалициловая кислоты [21] эффективно адсорбируются на оксиде алюминия преимущественно за счет электростатического взаимодействия с его положительно заряженной поверхностью.

Сведений об адсорбции структурно однотипных 3-фенилпропеновых кислот, содержащих карбоксильную и фенольную гидроксильную группы и различающихся реакционной способностью в процессах с переносом протона, прочностью и структурой водородных связей в их ассоциатах и комплексах с электронодонорами, что предполагает возможность нескольких механизмов связывания с поверхностью оксида алюминия, нам обнаружить в научной литературе не удалось.

Цель настоящей работы – установление закономерностей адсорбции и изменения спектральных характеристик на поверхности высокодисперсного оксида алюминия структурно однотипных 3-фенилпропеновых кислот – коричневой, кумаровой и феруловой – в зависимости от их химической структуры и кислотности водных растворов в широком диапазоне значений pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокодисперсный пирогенный оксид алюминия Aeroxide Alu C с размером частиц 13 нм и удельной поверхностью $100 \text{ м}^2/\text{г}$ (Evonik Degussa AG) в форме 0.2%-ной водной дисперсии (ионная сила 0.01 н.), которую получали перемешиванием навесок сорбента

(1.00 г) и NaCl (0.29 г) с водой (500 мл) магнитной мешалкой в течение 2 ч.

Исходные растворы коричневой, кумаровой, феруловой кислот (Sigma-Aldrich) готовили растворением точных навесок в горячей дистиллированной воде. Рабочие растворы готовили непосредственно перед экспериментом. Растворы хлористоводородной кислоты и щелочи получали из концентрированной HCl и NaOH марки “ч. д. а.”. Кислотность растворов до и после адсорбции контролировали с помощью стеклянного электрода универсального иономера Hanna Instruments HI 221.

Электронные спектры растворов исследуемых ФПК до и после смешивания с дисперсией оксида алюминия измеряли на спектрофотометре Specord M-40 (Karl Zeiss Jena, Германия) в ячейке для мутных растворов в кварцевых кюветах. С целью устранения влияния фона на аналитический сигнал, полученный при измерении спектров поглощения исследуемых дисперсий и растворов, использовали метод гетерохроматической экстраполяции при двух длинах волн [22].

Адсорбцию ФПК из водных растворов на поверхности оксида алюминия изучали в статических условиях. Для этого 10 мл раствора исследуемой кислоты требуемой концентрации смешивали с 10 мл 0.2%-ной водной дисперсии адсорбента, задавали необходимое значение pH и перемешивали до установления равновесия (2 ч при 20°C). Затем измеряли спектр поглощения полученной дисперсии Al_2O_3 (оптическую плотность $A_{\text{дисп}}$), поскольку при концентрации 0.1% она обладает высокой седиментационной устойчивостью и достаточной прозрачностью. Равновесный раствор отделяли центрифугированием (8000 об./мин, 15 мин) и измеряли его спектр поглощения (A_{C}). Оптическую плотность адсорбированных на оксиде алюминия коричневой, кумаровой и феруловой кислот (A^s) определяли как арифметическую разницу

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

В качестве образца сравнения использовали дисперсию чистого оксида алюминия, проведенную через все те же стадии, что и исследуемые образцы.

Для определения равновесной концентрации ФПК в центрифугат добавляли раствор HCl для установления $\text{pH} < 2.5\text{--}3.0$ (при котором светопоглощение ФПК практически не зависит от pH), измеряли оптическую плотность и рассчитывали равновесную концентрацию кислот исходя из соответствующего молярного коэффициента поглощения ϵ , найденного экспериментально в этих условиях. Для этого предварительно были исследованы зависимости оптической плотности растворов ФПК от их концентрации, которые были линеаризованы методом наименьших квад-

ратов с коэффициентами корреляции $r^2 \geq 0.9997$. Найденные величины молярного коэффициента поглощения ($M^{-1} \text{ см}^{-1}$) составили: $\epsilon_{278 \text{ нм}} = 2.06 \times 10^4$ (коричневая кислота), $\epsilon_{310 \text{ нм}} = 1.97 \times 10^4$ (кумаровая кислота), $\epsilon_{324 \text{ нм}} = 1.78 \times 10^4$ (феруловая кислота).

Величину адсорбции (a , моль/г) рассчитывали по формуле $a = (C - [C])V/m$, где C и $[C]$ – соответственно исходная и равновесная концентрации ФПК (M), V – объем раствора (л), m – масса сорбента (г).

Изотерму адсорбции анализировали с использованием уравнения Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} K[C]/(1 + K[C]), \quad (2)$$

где a_{∞} – величина максимальной адсорбции (моль/г), K – константа равновесия адсорбционного процесса (л/моль).

В линейной форме уравнение (2) имеет вид

$$[C]/a = 1/a_{\infty} K + [C]/a_{\infty}. \quad (3)$$

Построенный в координатах $[C]/a$ от $[C]$ график представляет собой прямую линию, исходя из параметров которой рассчитывали величину максимальной адсорбции a_{∞} и константу равновесия адсорбционного процесса K .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислотность среды является важным параметром процесса адсорбции для соединений, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы. При исследовании адсорбционных взаимодействий в гетерогенной системе оксид алюминия/раствор 3-фенилпропеновой кислоты необходимо учитывать все возможные реакции, происходящие в растворе адсорбата и на поверхности адсорбента. В водных растворах одноосновная коричневая и двухосновные кумаровая и феруловая кислоты в зависимости от pH раствора существуют в молекулярной и/или депротонированной формах, распределения которых (рис. 1, кривые 1 и 2) были рассчитаны исходя из значения их первых термодинамических констант диссоциации ($pK_{\text{COOH}} = 4.5 \pm 0.1$) [23]. Поскольку величины констант диссоциации фенольных гидроксильных групп кумаровой и феруловой кислот находятся в области 8.7–9.5, то в исследуемом интервале pH 2–7 дианионы практически не образуются.

Поверхность Al_2O_3 амфотерна и в соответствии с положениями теории комплексообразования [24] ее заряд изменяется при взаимодействии с протонами водного раствора. Такие равновесия протонирования и депротонирования поверхностных $\equiv AlOH$ -групп описываются уравнениями

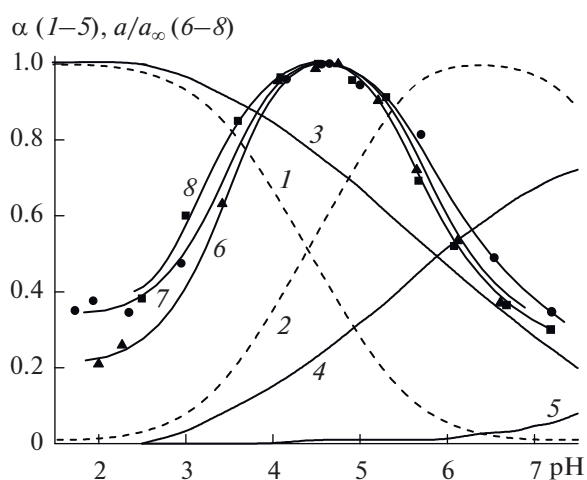


Рис. 1. Распределения молекулярной (1) и депротонированной (2) форм ФПК в растворе; распределения на поверхности оксида алюминия протонированных $\equiv AlOH_2^+$ (3), недиссоциированных $\equiv AlOH$ (4) и депротонированных $\equiv AlO^-$ (5) групп [25, 26]; степень адсорбции a/a_{max} коричневой (6), кумаровой (7), и феруловой (8) кислот в зависимости от pH.



и характеризуются константами pK_1 и pK_2 , величины которых, согласно [25, 26], составляют 6.8 и 9.2.

На основе приведенных значений констант были построены диаграммы распределения относительной доли (α) поверхностных групп оксида алюминия – протонированных $\equiv AlOH_2^+$ (кривая 3), недиссоциированных $\equiv AlOH$ (кривая 4) и депротонированных $\equiv AlO^-$ (кривая 5) – в зависимости от pH раствора (рис. 1). Видно, что адсорбционные кривые для коричневой (6), кумаровой (7), и феруловой (8) кислот проходят через максимум, положение которого на шкале pH примерно соответствует константе диссоциации карбоксильной группы ФПК. Одинаковый вид этих зависимостей указывает на то, что адсорбция данных кислот происходит по одному и тому же механизму, что возможно только с участием группы $-COOH$. С ростом pH от 2 до примерно 4.5 адсорбция ФПК на оксиде алюминия увеличивается. В этом интервале pH на поверхности адсорбента доминируют протонированные группы $\equiv AlOH_2^+$ (кривая 3), а в растворе – молекулярная форма кислоты (кривая 1). При $pH > 4.5$ доля депротонированных карбоксильных групп увеличивается, но, несмотря на это, величина адсорбции снижается, очевидно, вследствие уменьшения количества поверхностных групп $\equiv AlOH_2^+$. При $pH < 4$ вклад в адсорбцию исследуемых ФПК образования во-

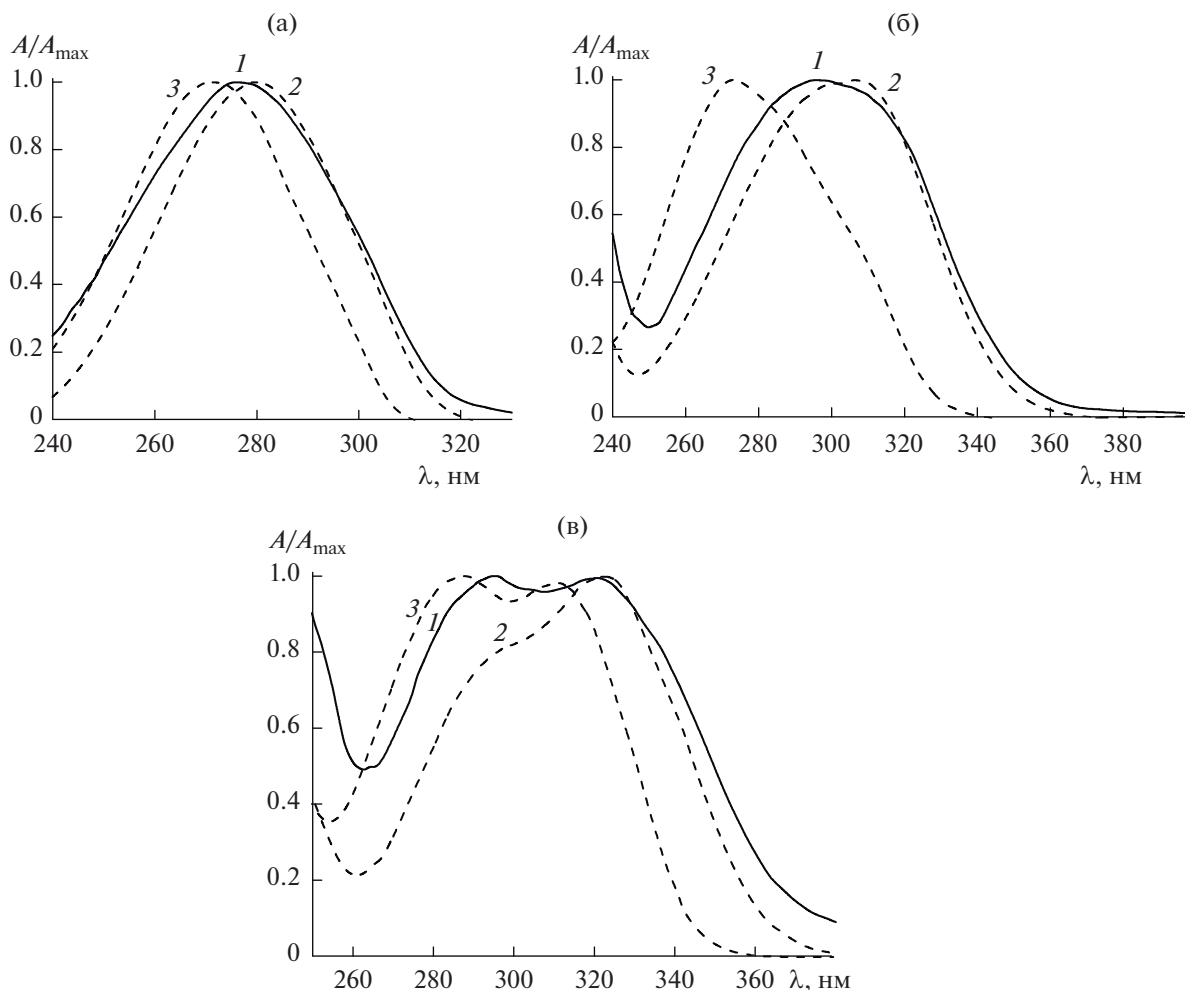


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения коричной (а), кумаровой (б) и феруловой (в) кислот, адсорбированных на поверхности оксида алюминия при рН 2 (1), и растворов этих кислот при рН 2 (2) и 6.5 (3).

дородных связей между карбонильной группой их молекул и нейтральными $\equiv\text{AlOH}$ -группами поверхности оксида алюминия, который доминировал в случае адсорбции ФПК на диоксиде церия [23], является сравнительно небольшим, поскольку в этой области рН концентрация групп $\equiv\text{AlOH}$ на поверхности слишком низка. При увеличении рН свыше 4.5 ситуация оказывается обратной: концентрация нейтральных групп $\equiv\text{AlOH}$ растет, а концентрация молекулярной формы кислоты в растворе уменьшается.

Дополнительная информация о механизме адсорбции была получена из сравнительного анализа спектральных характеристик ФПК, в частности, положения максимумов (λ_{max}) в их спектрах поглощения, которые являются чувствительными маркерами кислотно-основных равновесий 3-фенилпропеновых кислот в растворах и на поверхности оксида алюминия. Следует отметить, что непосредственное измерение оптической плотности дисперсии оксида алюминия в присут-

ствии 3-фенилпропеновых кислот позволяет исследовать в одинаковых условиях спектральные характеристики ФПК в растворах и на поверхности адсорбента.

В качестве примера на рис. 2 приведены нормированные спектры поглощения коричной (а), кумаровой (б) и феруловой (в) кислот, адсорбированных из растворов с рН 2 на поверхности оксида алюминия (кривые 1), спектры равновесных растворов с рН 2 (кривые 2) и растворов ФПК с рН 6.5 (кривые 3), в которых эти кислоты существуют в молекулярной и депротонированной форме соответственно.

Как видно на рис. 2, в результате адсорбции при рН < 4.5 в спектрах поглощения коричной и кумаровой кислот наблюдаются однотипные изменения, а именно, происходит гипсохромный сдвиг спектров адсорбированных кислот относительно спектров их растворов. Так, в случае феруловой кислоты, сдвиг спектра характеризуется

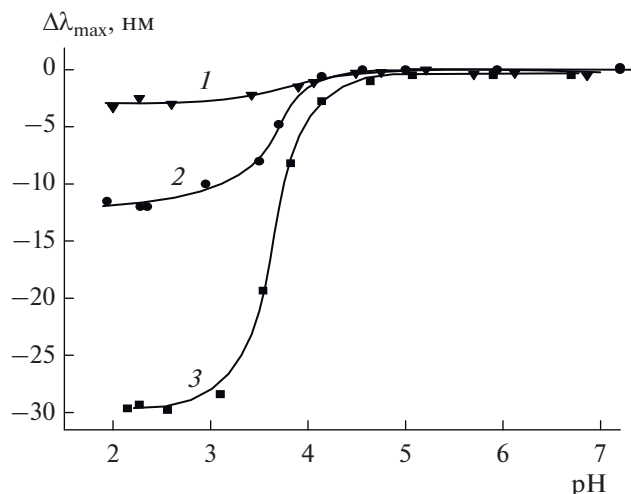


Рис. 3. Разность в длинах волн, отвечающих максимуму в спектрах поглощения ($\Delta\lambda_{\max}$) коричневой (1), кумаровой (2) и феруловой (3) кислот на поверхности Al_2O_3 ($\lambda_{\max}^{\text{ФПК}/\text{Al}_2\text{O}_3}$) и в соответствующих равновесных растворах ($\lambda_{\max}^{\text{ФПК}}$), в зависимости от рН.

смещением максимума оптической плотности от $\lambda'_{\max} = 323$ нм к $\lambda''_{\max} = 290$ нм (рис. 2в, кривая 1).

Было изучено влияние рН растворов на величину разности длин волн спектральных максимумов ($\Delta\lambda_{\max}$) для коричневой (кривая 1), кумаровой (кривая 2) и феруловой (кривая 3) кислот, адсорбированных на поверхности Al_2O_3 ($\lambda_{\max}^{\text{ФПК}/\text{Al}_2\text{O}_3}$), и в соответствующих растворах ($\lambda_{\max}^{\text{ФПК}}$) (рис. 3).

Из анализа данных рис. 3 видно, что при рН $< pK_{\text{COOH}}$ величины λ_{\max} адсорбированных ФПК соответствуют λ_{\max} для этих кислот в растворах при значительно больших рН. Это указывает на большую долю депротонированной формы кислоты на поверхности Al_2O_3 по сравнению с раствором той же кислотности. Максимальное отклонение $\lambda_{\max}^{\text{ФПК}/\text{Al}_2\text{O}_3}$ от $\lambda_{\max}^{\text{ФПК}}$ в растворах наблюдается при рН 2–3, т.е. в условиях, когда на поверхности адсорбента доминируют протонированные группы $\equiv\text{AlOH}_2^+$ (рис. 1, кривая 3), а в растворе – кислоты в молекулярной форме (рис. 1, кривая 1). Можно предположить, что при адсорбции в интервале рН 2–3.5 происходит поляризация связей в молекуле ФПК (схема 1), в результате чего облегчается отщепление протона карбоксильной группы и связывание аниона с протонированной группой $\equiv\text{AlOH}_2^+$ на поверхности оксида алюминия (схема 2).

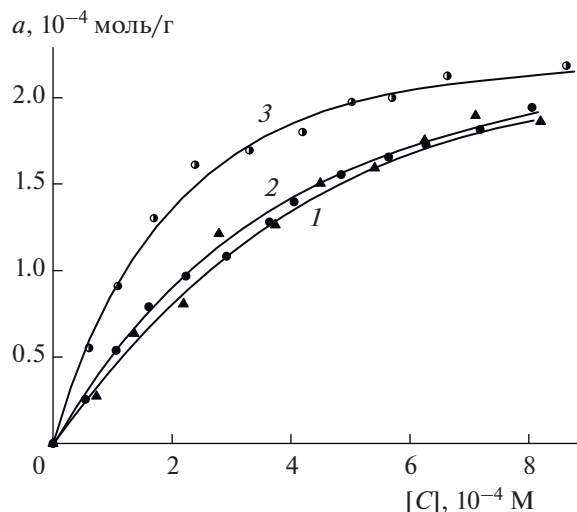
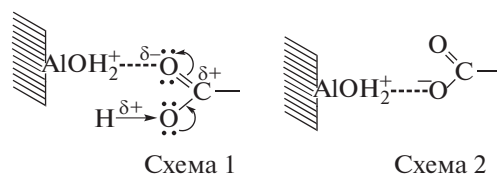


Рис. 4. Изотермы адсорбции коричневой (1), кумаровой (2), феруловой (3) кислот на оксиде алюминия при рН 4.5.



С ростом рН выше 3 увеличивается содержание анионной формы кислоты в растворе и величина сдвига $\Delta\lambda_{\max}$ уменьшается, достигая нуля при рН $\approx pK_{\text{COOH}}$. При рН > 4.5 значения λ_{\max} в спектрах ФПК в растворах и на поверхности оксида алюминия практически совпадают, т.е. не наблюдается поляризующего действия поверхностных групп адсорбента на адсорбированные кислоты, что объясняется существованием ФПК преимущественно в депротонированной форме.

Количественные параметры адсорбции ФПК были исследованы при рН максимального извлечения кислот. На рис. 4 приведены полученные изотермы адсорбции коричневой (кривая 1), кумаровой (кривая 2) и феруловой (кривая 3) кислот при рН 4.5. Максимальная концентрация ФПК в исходном растворе не превышала величину 1×10^{-3} М, которая определялась ограниченной растворимостью этих кислот в воде.

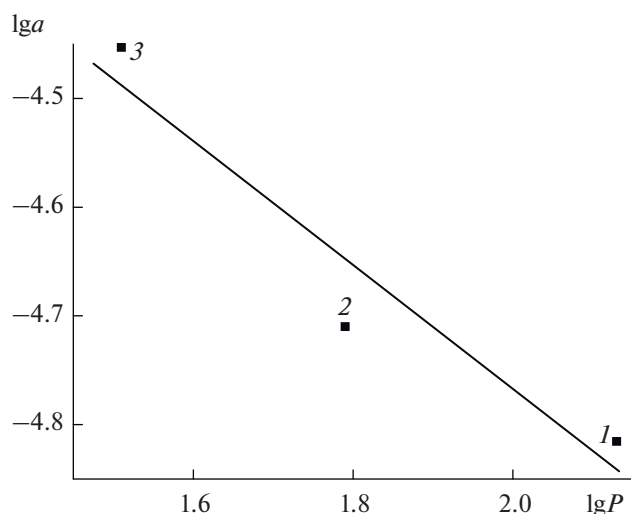
Из рис. 4 следует, что изотермы кислот относятся к L-типу по классификации Джайлса [27] и линеаризуются в координатах уравнения Ленгмюра. Соответствующие рассчитанные значения максимальной адсорбции, константы равновесия адсорбционного процесса и коэффициенты корреляции приведены в табл. 1. Видно, что рассчитанные величины максимальной адсорбции a_{∞} коричневой, кумаровой и феруловой кислот практически совпадают, что возможно лишь при усло-

Таблица 1. Параметры сорбции 3-фенилпропеновых кислот на оксиде алюминия

Кислота	$a_{\infty}, 10^{-4}$ моль/г	K , л/моль	R	n
Коричная	3.32	1736	0.968	9
Кумаровая	3.31	1756	0.990	12
Феруловая	3.25	3590	0.980	8

вии их связывания с поверхностью по одному механизму, а именно через карбоксильную группу, кислотность которой не зависит от наличия заместителей (гидроксильной и метоксильной групп) в бензольном кольце. Это согласуется с изложенными выше данными, полученными при изучении влияния рН на адсорбцию ФПК (рис. 1).

Следует отметить, что исследуемые ФПК характеризуются наличием в их молекулах как гидрофобных (этиленовые и фенильные радикалы), так и гидрофильных (карбоксильные группы и фенильные гидроксилы) фрагментов. Поэтому их связывание с поверхностью оксида алюминия может быть обусловлено как электростатическим взаимодействием и водородными связями (гидрофильный вклад), так и поляризационными и дисперсионными силами, действующими на арильные фрагменты (гидрофобный вклад). Общепринятым параметром гидрофобности, характеризующим лиофильные свойства веществ, является величина коэффициента их распределения P в системе вода/ n -октанол ($\lg P$). Приведенные в литературе [28] значения $\lg P$ для коричной ($\lg P = 2.13$), кумаровой ($\lg P = 1.79$) и феруловой ($\lg P = 1.51$) кислот позволяют отнести их к умеренно гидрофобным соединениям ($1 < \lg P < 3$).

**Рис. 5.** Зависимость величин адсорбции коричной (1), кумаровой (2) и феруловой (3) кислот на оксиде алюминия от $\lg P$. $[C] = 5.0 \times 10^{-5}$ М.

На рис. 5 представлена зависимость логарифмов величин адсорбции коричной, кумаровой, феруловой кислот на оксиде алюминия от значений их $\lg P$ при одинаковой равновесной концентрации ФПК в растворе. Полученная зависимость линейна ($R = 0.980$), что свидетельствует о наличии корреляции между этими двумя параметрами, т.е. о заметном вкладе гидрофобных взаимодействий в адсорбцию.

Таким образом, установлены закономерности адсорбции на поверхности высокодисперсного оксида алюминия природных 3-фенилпропеновых кислот в зависимости от их химической структуры и кислотности водных дисперсий в широком интервале физиологических значений рН.

Совпадение для всех изученных ФПК величин их максимальной адсорбции, а также положения максимумов на кривых зависимости адсорбции от рН, совпадающих с термодинамическими константами диссоциации карбоксильной группы кислот, предполагает однотипное связывание молекул адсорбата с поверхностью оксида преимущественно через карбоксильные группы.

Найденные закономерности и параметры адсорбции позволяют выработать практические рекомендации по использованию оксида алюминия в качестве сорбента для извлечения, концентрирования и определения 3-фенилпропеновых кислот.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Seedi H.R., El-Said A.M., Khalifa S.A. et al.* // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. P. 10877.
2. *Balasundram N., Sundram K., Samman S.* // Food Chem. 2006. V.99. P.191.
3. *Razzaghi-Asl N., Garrido J., Khazraei H. et al.* // Curr. Med. Chem. 2013. V. 20. P. 4436.
4. *Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И.* Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и влияние их на здоровье и старение человека. М.: ТрансЛит, 2009.
5. *Яшин А.Я.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. С. 419.
6. *Физическая химия лигнина* / Под ред. Боголицины К.Г., Лунина В.В. Архангельск: Архангельский гос. технический ун-т, 2009.
7. *Arceusz A., Wesolowski M., Konieczynski P.* // Nat. Prod. Commun. 2013. V. 8. P. 1821.
8. *Zeng H., Liu Z., Zhao S. et al.* // J. Sep. Sci. 2016. V. 39. P. 3806.
9. *Шилько Е.А., Милевская В.В., Темердашев З.А., Киселева Н.В.* // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. P. 303.

10. *Silva M., Castellanos L., Ottens M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 5359.
11. *Dávila-Guzman N.E., Cerino-Córdova F.J., Diaz-Flores P.E. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 183. P. 112.
12. *Simon V., Thuret A., Candy L. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 280. P. 748.
13. *Thiel A., Tippkötter N., Suck K. et al.* // *Eng. Life Sci.* 2013. V. 13. P. 239.
14. *Anastas P.T., Warner J.C.* *Green Chemistry: Theory and Practice.* Oxford: Oxford University Press, 2000.
15. *Eldin A.B., Ismaiel O.A., Hassan W.E., Shalaby A.A.* // *J. Anal. Chem.* 2016. V. 71. P. 861.
16. *Погорелый В.К., Барвинченко В.Н., Пахлов Е.М., Смирнова О.В.* // *Коллоид. журн.* 2005. Т. 67. С. 201.
17. *Довбий О.А., Казакова О.А., Липковская Н.А.* // *Коллоид. журн.* 2006. Т. 68. С. 777.
18. *Погорелый В.К., Казакова О.А., Барвинченко В.Н. и др.* // *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69. С. 226.
19. *Чукин Г.Д.* *Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций.* М.: Принта, 2010.
20. *Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. С. 1366.
21. *Jiang L., Gao L., Liu Y.* // *Colloids Surf. A.* 2002. V. 211. P. 165.
22. *Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* *Спектрофотометрический анализ в органической химии.* Л.: Химия, 1986.
23. *Барвинченко В.Н., Липковская Н.А., Кулик Т.В., Картель Н.Т.* // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 3.
24. *Westall J.C., Hohl H.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 12. P. 265.
25. *Tombácz E., Szekeres M.* // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 1411.
26. *Tombácz E., Szekeres M., Klumpp E.* // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 1420.
27. *Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D.* // *J. Chem. Soc.* 1960. V.10. P. 3973.
28. *Chemical information resources from the National Library of Medicine* <http://sis.nlm.nih.gov/chemical.html>.