

Uniwersytet Łódzki Wydział Chemii

Ilona Trzcińska
Nr albumu: 4821

ROZPRAWA DOKTORSKA

Badania oddziaływań kwasu cynamonowego i jego pochodnych z α - i β -cyklodekstryną w wodzie

Study of the interactions of cinnamic acid and its derivatives
with α - and β -cyclodekstrin in water

Praca doktorska wykonana
w Zakładzie Chemii Biofizycznej
Katedry Chemii Fizycznej
Uniwersytetu Łódzkiego
pod kierunkiem
prof. dr hab. Bartłomieja Pałecza
promotor pomocniczy
dr hab. Adam Buczkowski

Łódź 2023

*Promotorowi pracy
Panu prof. dr hab. Bartłomiejowi Pałeczowi
serdecznie dziękuję za cierpliwość, poświęcony czas,
oraz cenne rady udzielone podczas realizacji niniejszej pracy*

*Dziękuję Panu dr hab. Adamowi Buczkowskiemu
za opiekę naukową, cenne rady, i pomoc
podczas pisania niniejszej pracy*

Spis treści

1. Wstęp.....	6
2. Część teoretyczna	9
2.1. Struktura i właściwości wody	9
2.2. Cyklodekstryny	15
2.2.1. Otrzymywanie cyklodekstryń	15
2.2.2. Budowa i właściwości	16
2.2.3. Kompleksy inkluzyjne.....	18
2.2.4. Zastosowanie	19
2.3. Kwasy fenolowe	21
2.3.1. Kwas cynamonowy	24
2.3.2. Kwas p-kumarowy	26
2.3.3. Kwas kawowy	27
2.3.4. Kwas ferulowy	28
2.3.5. Kwas synapinowy	30
2.4. Mocznik.....	32
2.5 Entalpowe współczynniki oddziaływania par	34
2.6. Funkcje objętościowe	36
2.6.1. Pozorna objętość molowa.....	37
2.6.2. Graniczna pozorna objętość molowa	38
2.6.3. Wyznaczanie granicznej pozornej objętości molowej	39
3. Część eksperymentalna	41
3.1. Spektroskopia UV – VIS	41
3.1.1. Budowa i zasada działania spektrofotometru	42
3.1.2. Metoda pomiaru rozpuszczalności	43
3.2.1. Budowa i zasada działania kalorymetru	45
3.2.2. Procedura pomiarowa.....	47
3.2.3. Sposób analizy efektów cieplnych miareczkowania kalorymetrycznego wykorzystując model jednego rodzaju miejsc.....	47
3.3. Kalorymetr nieizotermicznie – nieadiabetyczny.....	51
3.3.1. Opis aparatury	51
3.3.2. Procedura pomiarowa.....	52
3.3.3. Sposób analizy błędów doświadczalnych	54
3.4. Pomiary densymetryczne	56
3.4.1. Opis aparatury	56
3.4.2. Procedura pomiarowa.....	57
4. Omówienie wyników	58
4.1. Spektrofotometryczne badania oddziaływań pochodnych kwasu cynamonowego z cyklodekstrydami	58
4.1.1. Oddziaływanie kwasu cynamonowego (CIN) z α - i β - cyklodekstryną	58
4.1.2. Oddziaływanie kwasu p-kumarowego (p-COU) z α - i β -cyklodekstryną.....	61
4.1.3. Oddziaływanie kwasu kawowego (CAF) z α - i β - cyklodekstryną.....	63
4.1.4. Oddziaływanie kwasu ferulowego (FER) z α - i β - cyklodekstryną	66
4.1.5. Oddziaływanie kwasu synapinowego (SIN) z α - i β - cyklodekstryną	68
4.2. Kalorymetryczne badania oddziaływań pochodnych kwasu cynamonowego z α - i β - cyklodekstryną	71
4.2.1. Oddziaływanie kwasu cynamonowego z α - i β - cyklodekstryną w wodzie.....	71
4.2.2. Oddziaływanie kwasu p-kumarowego z α - i β - cyklodekstryną w wodzie.....	74

4.2.3. Oddziaływanie kwasu kawowego (CAF) z α - i β - cyklodekstryną w wodzie	76
4.2.4. Oddziaływanie kwasu ferulowego (FER) z α - i β - cyklodekstryną w wodzie.....	78
4.2.5. Oddziaływanie kwasu synapinowego z α - i β - cyklodekstryną w wodzie.....	81
4.3. Entalpowe współczynniki oddziaływania heterogenicznych par soli sodowych kwasu cynamonowego i jego pochodnych z cząsteczką mocznika w wodzie.	83
4.4. Wolumetryczne badania wodnych roztworów soli sodowych kwasów fenolowych	86
5. Podsumowanie	93
6. Streszczenie	101
7. Abstrakt	104
8. Abstract	106
9. Bibliografia.....	108
10. Załączniki	118

Wykaz skrótów:

β -CD	– beta-cyklodekstryna
α -CD	– alfa-cyklodekstryna
CIN	– kwas cynamonowy
p-COU	– kwas p-kumarowy
CAF	– kwas kawowy
FER	– kwas ferulowy
SIN	– kwas synapinowy
BNa	– benzoesan sodu
o-HyBNa	– 2-hydroksybenzoesan sodu
m-HyBNa	– 3-hydroksybenzoesan sodu
p-HyBNa	– 4-hydroksybenzoesan sodu
ProNa	– sól sodowa kwasu protokatechowego
VanNa	– wanilinian sodu
SirNa	– sól sodowa kwasu syringowego
AcNa	– (ogólnie) sole sodowe pochodnych kwasu cynamonowego
CinNa	– cynamonian sodu
p-CouNa	– sól sodowa kwasu p-kumarowego
CafNa	– sól sodowa kwasu kawowego
FerNa	– ferulan sodu
SinNa	– sól sodowa kwasu synapinowego
h_{xy}, h_{xyy}	– heterogeniczne entalpowe współczynniki oddziaływania par i trójek
$\Delta_{sol}H$	– molowa entalpia rozpuszczania
$\Delta_{sol}H^\circ$	– standardowa molowa entalpia rozpuszczania
N	– liczba cząsteczek receptora związana z cząsteczką liganda
K	– stała tworzenia kompleksu
ΔH	– standardowa molowa entalpia badanego procesu
ΔS	– standardowa molowa entropia badanego procesu
ΔG	– standardowa entalpia swobodna badanego procesu
ϵ_{max}	– molowy współczynnik ekstynkcji

1. Wstęp

Cyklodekstryny stanowią grupę związków makrocyklicznych cieszących się od wielu lat zainteresowaniem naukowców. Są to naturalne polisacharydy składające się z 6, 7 lub 8 jednostek (merów) α , D-glukopiranozy połączonych wiązaniem 1,4-glikozydowym. Swoją budową przypominają ścięty stożek. Zewnętrzna powierzchnia cyklodekstryn ma charakter hydrofilowy, a wnętrza makrocyklu wykazuje charakter hydrofobowy. Taka budowa pozwala na zamykanie (inkludowanie) w ich wnętrzu niepolarnych cząsteczek (ligandów) lub ich grup funkcyjnych.

Cyklodekstryny są interesującymi nośnikami substancji aktywnych, ponieważ nie tylko poprawiają rozpuszczalność zainkludowanych cząsteczek, ale także wpływają na wydłużenie czasu ich działania w organizmie. Zamknięcie cząsteczki bioaktywnej we wnętrzu cyklodekstryny pozwala zamaskować nieprzyjemny smak i zapach związku leczniczego oraz ochronić go przed rozkładem przez niekorzystne warunki środowiska, w tym np. promieniowaniem.

Cyklodekstryny wykazują niewielką toksyczność własną. Związki te mogą więc znaleźć zastosowanie w rolnictwie jako nano-nośniki substancji biobójczych oraz w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym i spożywczym jako nano-nośniki substancji bioaktywnych, w tym trudno rozpuszczalnych i przez to trudno przyswajalnych związków o działaniu prozdrowotnym, np. kwasów fenolowych.

Kwasy fenolowe to związki zawierające w swojej budowie pierścień fenolowy oraz grupę karboksylową. Podzielić je można na pochodne kwasu benzoowego oraz pochodne kwasu cynamonowego. Występują we wszystkich częściach roślin pełniąc ochronną rolę. Kwasy fenolowe to antyoksydanty, neutralizują wolne rodniki, wykazują działanie przeciwnowotworowe, przeciwmutagenne, przeciwwirusowe, przeciwgrzybiczne oraz antibakteryjne. Dzięki właściwościom prozdrowotnym związki z tej grupy znalazły zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym oraz spożywczym. Wykorzystanie ich, jako związków o charakterze leczniczym lub produktów kosmetycznych wymaga jednak znacznej poprawy ich rozpuszczalności w środowisku wodnym. Uzasadnia to zbadanie procesu kompleksowania wybranych kwasów fenolowych o właściwościach prozdrowotnych z naturalnymi (niepodstawionymi) α - i β -cyklodekstryną w środowisku wodnym.

Celem pracy było zbadanie tworzenia kompleksów inkluzyjnych kwasu cynamonowego oraz czterech jego pochodnych (kwasów p-kumarowego, kawowego, ferulowego oraz synapinowego) z α -cyklodekstryną i β -cyklodekstryną w środowisku wodnym.

Kwas cynamonowy i jego pochodne to związki aktywne spektroskopowo w zakresie UV, co można wykorzystać do ich ilościowego oznaczania. Proces kompleksowania ligandów przez makrocząsteczki receptora silnie wpływa na rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych ligandów. Przeprowadzono zatem pomiary spektroskopowe rozpuszczalności kwasu cynamonowego i jego pochodnych w wodnych roztworach badanych cyklodekstryn o wzrastającym stężeniu. Badania te pozwoliły określić skuteczność makrocykli α - i β -cyklodekstryny w zwiększaniu rozpuszczalności kwasu cynamonowego i jego pochodnych oraz wyliczyć stałą tworzenia powstających połączeń.

Proces oddziaływań kwasu fenolowego i jego pochodnych z α - i β -cyklodekstryną zbadano również techniką izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego (MicroCal, VP-ITC). Otrzymane wyniki pozwoliły wyznaczyć stochiometrię oraz wyliczyć stałe tworzenia kompleksów α - i β -cyklodekstryny z inkludowanymi cząsteczkami badanych kwasów, jak również obliczyć wartości standardowych funkcji termodynamicznych tworzenia ich kompleksów z cyklodekstrynami: molowej entalpii, entropii oraz entalpii swobodnej. W pracy podjęto próbę usystematyzowania termodynamiki oddziaływań kwasu cynamonowego i jego pochodnych z α - i β -cyklodekstryną w środowisku wodnym.

Uzupełnieniem charakterystyki układów ligand–cyklodekstryna były badania właściwości wodnych roztworów ligandów (kwasu fenolowego i jego pochodnych), obejmujące pomiary rozpuszczania ich soli sodowych w wodzie, jak również rozpuszczania tych soli w wodnych roztworach mocznika. Mocznik został wybrany jako modelowy związek dobrze różnicujący właściwości hydrofilowo-hydrofobowe oddziałujących z nim badanych związków.

Otrzymane wartości standardowych molowych entalpii rozpuszczania soli sodowych w wodzie i w wodnych roztworach mocznika, pozwoliły wyznaczyć entalpowe współczynniki oddziaływania heterogenicznych par hxy rozpuszczanych soli pochodnych kwasów fenolowych z cząsteczką mocznika w środowisku wodnym.

Przeprowadzono również densymetryczne pomiary wodnych roztworów soli sodowych wybranych kwasów fenolowych w szerokim zakresie temperatur od 288.15 do 318.15 K. Na podstawie otrzymanych eksperymentalnie wartości gęstości wodnych

roztworów soli sodowych wybranych kwasów fenolowych wyznaczono wartości pozornej objętości molowej oraz granicznej pozornej objętości molowej badanych związków.

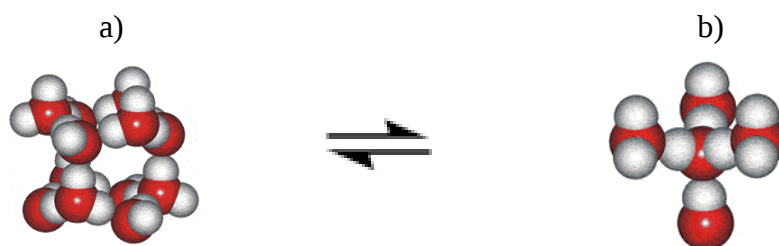
2. Część teoretyczna

2.1. Struktura i właściwości wody

Woda, znana również pod nazwą tlenek wodoru lub oksydan, to substancja o wzorze sumarycznym H_2O , posiada nieliniową budowę i przybliżony kształt tetraedru [1]. Atom tlenu obdarzony jest ładunkiem ujemnym, podczas gdy dwa atomy wodoru posiadają ładunki dodatnie. Obecność zarówno dodatnich jak i ujemnych ładunków stwarza możliwość silnego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami wody. Ta specyficzna budowa powoduje tworzenie nietrwałych sieci wiązań wodorowych. Tym samym woda wykazuje duże napięcie powierzchniowe, wysoką temperaturę wrzenia, charakteryzuje się dużym momentem dipolowym, co czyni ją silnie polarną. Woda w porównaniu z innymi cieczami wyróżnia się wysoką temperaturą topnienia i wrzenia, dużym ciepłem parowania, przenikalnością elektryczną i pojemnością cieplną. Jest doskonałym rozpuszczalnikiem jonowych i polarnych cząsteczek, natomiast bardzo słabo rozpuszcza związki niepolarne. Woda jest wyjątkową substancją, która w zależności od temperatury i ciśnienia może zmieniać swój stan skupienia. W warunkach standardowych ma postać cieczy, w stanie gazowym występuje pod postacią pary wodnej, natomiast w stałym stanie skupienia jest lodem. Woda ma dużą gęstość, a maksymalną jej wartość osiąga w temperaturze 277,15 K (4 °C), co pozwala przetrwać organizmom wodnym podczas mrozów w środowisku niezamarzającej wody.

Woda jest ośrodkiem życia na Ziemi, wchodzi w skład budowy wszystkich organizmów żywych, a także jest środowiskiem procesów metabolicznych. Woda ze względu na swoje właściwości jest jednym z najintensywniej badanych rozpuszczalników. Do dnia dzisiejszego powstało wiele koncepcji dotyczących struktury wody.

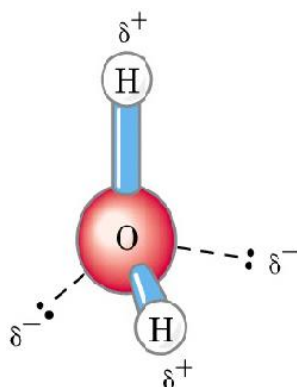
W roku 1933 Bernal i Fowler [2] zaproponowali teorię „Quasi” zgodnie, z którą asocjujące cząsteczki wody mogą tworzyć struktury o różnym stopniu upakowania. W myśl tej teorii istnieje stan równowagi pomiędzy występującą w temperaturze pokojowej tetraedryczną strukturą kwarcu a ściśle upakowaną strukturą analogiczną do tej występującej w ciekłym amoniaku powstałą na skutek zmiany temperatury (ogrzewania).



Rys. 2.1.1 Model quasi-kryształów wchodzących w skład wody zaproponowany przez Bernala i Fowlera. a) luźna struktura odzwierciedlająca budowę kwarcu, b) mocno upakowana struktura przypominająca cząsteczkę amoniaku [1].

W 1951 roku Pople [3] przedstawił model „znieskształconego wiązania”. Podczas przejścia fazowego wody z formy stałej do ciekłej wiązania wodorowe nie ulegają destrukcji. Wzrost temperatury powoduje natomiast zwiększenie elastyczności wiązań wodorowych, które dzięki temu nie zostają zerwane, a jedynie w większym lub mniejszym stopniu powyginane bądź znieskształcone. Zjawisko to przyczynia się do niszczenia regularnej sieci krystalicznej, co skutkuje deformacją struktury cząsteczki wody.

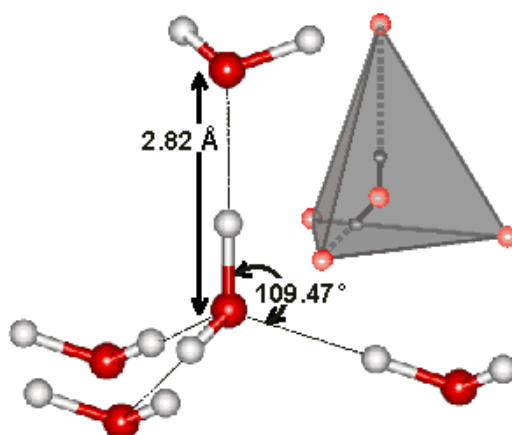
Bjerrum w 1952 roku [4] zaproponował teorię budowy cząsteczki wody, jako struktury tetraedrycznej. Atom tlenu zajmuje miejsce pośrodku regularnego czworościanu, a wierzchołki obsadzone są dwoma atomami wodoru. Do kolejnych dwóch naroży skierowane są natomiast orbitale wolnych par elektronowych.



Rys. 2.1.2 Bjerrumowska struktura cząsteczki wody.

Kolejny model BNS zaprezentowany przez Ben-Naima i Stillinger [5] oraz model ST2 stworzony przez Stillinger i Rahmana [6, 7] były inspirowane modelem Bjerruma. Teoria ładunku czteropunktowego zakłada, że cząsteczki wody oddziałują z cząsteczkami sąsiednimi dzięki siłom elektrostatycznym oraz siłom Lennarda-Jonesa. Według tej teorii cząsteczka wody złożona jest z dwóch ujemnych i dwóch dodatnich ładunków punktowych. Może ona zatem utworzyć cztery wiązania wodorowe, gdzie dwa atomy wodoru są protonodonorami

a dwie wolne pary elektronowe na atomie tlenu stają się protonoakceptorami wiązania wodorowego. Zjawisko takie umożliwia powstanie układu o symetrii czworościanu, przypominającym krystaliczną strukturę lodu.

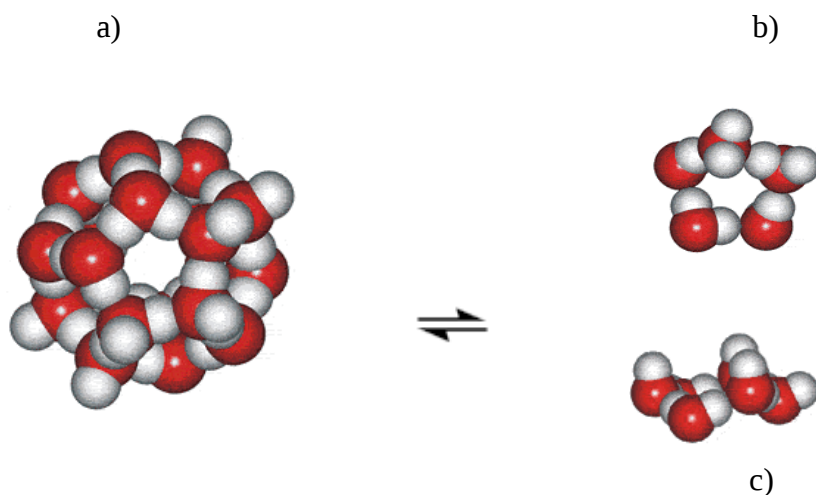


Rys.2.1.3 Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę wody.

Kolejnym modelem struktury wody jest zaprezentowany w 1957 roku przez Franka i Wena [8] model „zmiennych grup cząsteczek”. Koncepcja ta sugeruje występowanie zespołów cząsteczek wody, które są nieustannie budowane i niszczone tak, aby została zachowana równowaga z pojedynczą cząsteczką. Gdy zostaje utworzone jedno wiązanie wodorowe to istnieje tendencja do tworzenia kolejnych. Podobnie dzieje się w przypadku niszczenia wiązań - zniszczenie jednego skutkuje zerwaniem wiązań w większej grupie cząsteczek.

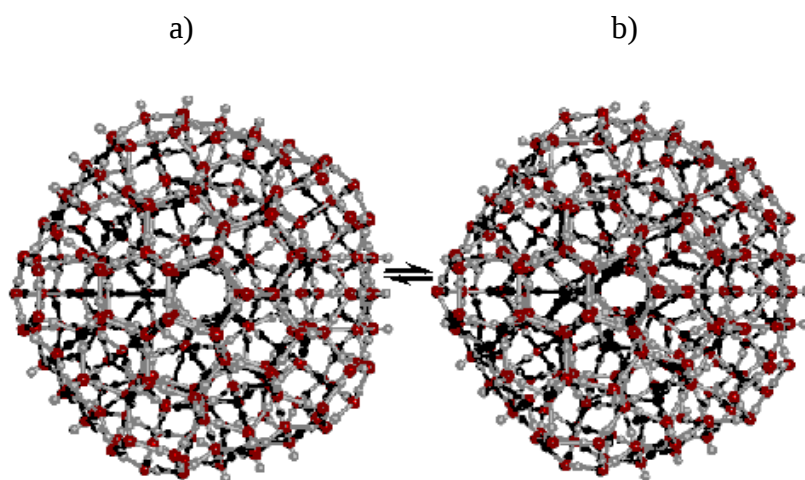
Pauling w 1960 [9] zaproponował klatratowy model wody, według którego mamy do czynienia z dwoma rodzajami klatratów o różnej gęstości. Aglomeraty wody składają się z dwudziestu molekuł powiązanych ze sobą wiązaniami wodorowymi i tworzą dwunastościenne struktury. Wewnątrz wnęki klatratu o wyższej gęstości zostaje ułożona dodatkowa (21) cząsteczka wody, która nie jest powiązana z pozostałymi, podczas gdy wewnątrz klatratu o niższej gęstości nie zostaje obsadzone.

Koncepcja Dougherty’ego i Howarda [10] mówi, że istnieje stan równowagi pomiędzy dwunastościennymi agregatami wody, o budowie przedstawionej przez Paulinga w „klastrowym modelu wody” [9], a układami pierścieniowymi złożonymi z pięciu lub sześciu cząsteczek.



Rys. 2.1.4 Struktury zespołów cząsteczek wody wg Dougherty i Howarta znajdujących się w stanie równowagi: a) dwunastościenne agregaty, b) układ pięcioczłonowy, c) układ sześcioczłonowy.

Kolejną ważną teorią opisującą strukturę wody jest model Chaplina [11]. Mówi on, że woda jest układem zbudowanym z dwudziestościennych makromolekuł, wyróżniających się wysoką symetrią, powstałych na skutek połączenia mniejszych cząsteczek w stanie przechłodzenia. Tak powstałe klastry mogą w dalszym ciągu łączyć się ze sobą tworząc znacznie większe symetryczne struktury liczące nawet 280 cząsteczek. Autor sugeruje istnienie dwóch odmiennych struktur tych agregatów o różnym upakowaniu cząsteczek wody (Rys. 2.1.5). Pod wpływem rozluźniania wiązań wodorowych lub ich deformacji mogą następować przejścia pomiędzy tymi formami.

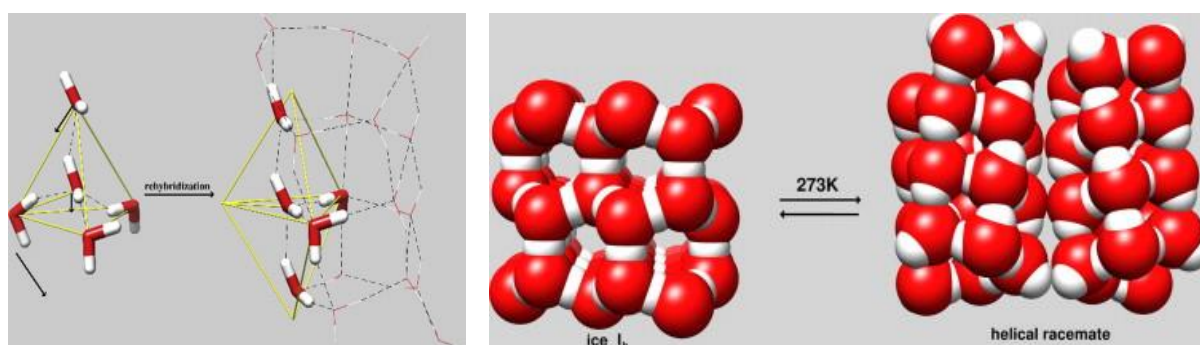


Rys. 2.1.5 Agregaty wody składające się z 280 klastrów. a) struktura luźna, b) struktura upakowana.

Ju, Yang i Liao [12] wykorzystali metodę dynamiki molekularnej w celu przeanalizowania zachowania się klastrów zbudowanych z kilkuset cząsteczek wody w różnych temperaturach. Otrzymane wyniki pokazały, że klaster zawiera dwa rejony o różnej lokalnej gęstości. Wyższą gęstość ma wnętrze klastra niż obszar na powierzchni. Im większy jest rozmiar klastra, tym więcej występujących na powierzchni wiązań wodorowych, co powoduje wzrost napięcia powierzchniowego.

Trójwymiarowy model wody „Mercedes-Benz” został zaproponowany przez Dias’a i wsp. [13] w 2009 roku. Wykorzystując potencjał Lennarda-Jonesa oraz funkcję Gaussa autorzy stwierdzili, że podczas przechodzenia lodu w stan ciekły następuje niszczenie wiązań wodorowych. Uwolnione cząsteczki wody przemieszczają się zapełniając luki w strukturze, co przyczynia się do podwyższenia gęstości ciekłej wody w porównaniu z gęstością lodu.

Według Lozynskiego [14] podczas topnienia lodu następuje zwijanie cząsteczek wodnych łańcuchów w spiralę, co powoduje gęstsze upakowanie cząsteczek wody oraz zwiększoną liczbę koordynacyjną każdego z atomów tlenu. Cząsteczki wody tracą swoją pierwotną, idealną strukturę tetragonalną, zachowując jednak cztery wiązania wodorowe. Centralny atom tlenu przemieszcza się do centrum bipiramidowego trójkąta a jeden z jego ligandów tworzy wierzchołek bipiramidy (Rys. 2.1.6). Finalnie powstaje racemiczna mieszanina dwóch odrębnych, spiralnych klastrów wody, połączonych za pomocą wiązań wodorowych (Rys. 2.1.6).

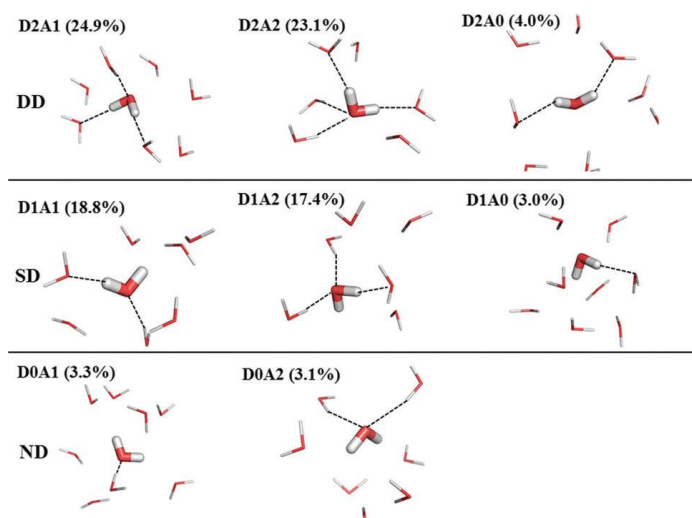


Rys. 2.1.6 Struktura wody przedstawiona przez Lożyńskiego

Towey i wsp. [15] wykorzystując modelowanie komputerowe oraz dyfrakcję neutronów zbadali strukturę wody w mieszaninie woda – glicerol w temperaturze 285–238 K. Naukowcy potwierdzili tworzenie się klastrów bogatych w cząsteczki wody jak również klastrów glicerolu. Towey postuluje, że nanosegregacja pozwala cząsteczkom wody na tworzenie

struktury o małej gęstości. W badanym zakresie temperatur woda tworzy mieszaninę o niskiej gęstości i symetrii bardziej tetraedrycznej aniżeli w temperaturze pokojowej.

W 2017 roku Liu, He i Hang [16] wykorzystując dynamikę molekularną przeprowadzili symulację cząsteczek ciekłej wody. Badania pokazały, że jest ona mieszaniną, w której cząsteczki mogą tworzyć różną ilość wiązań wodorowych. Autorzy wyodrębnili cząsteczki o charakterze donora (D_n) lub akceptora (A_m) protonu tworząc ogólny model D_nA_m , gdzie n i m to odpowiednio ilość wiązań wodorowych utworzonych przez cząsteczkę jako donor (n) lub akceptor (m). Okazało się, że statystyczna cząsteczka wody tworzy trzy wiązania wodorowe (D_2A_1) z innymi cząsteczkami wody, które ją otaczają. Świadczy to, że większość cząsteczek jest donorem dwóch wiązań wodorowych i akceptorem jednego. Tradycyjny model, w którym cząsteczka tworzy cztery wiązania wodorowe stanowi drugi co do wielkości odsetek wiązań wodorowych w ciekłej wodzie. W mieszaninie znajdują się też grupy, w których cząsteczka wody przekazuje tylko jedno wiązanie wodorowe (typu D_1A_1 lub D_1A_2) oraz inne o zdecydowanie mniejszym udziale procentowym (rys. 2.1.7.). W ciekłej wodzie w przeciwieństwie do lodu, obserwujemy ciągle zrywanie i tworzenie się wiązań wodorowych.



Rys. 2.1.7 Wkład procentowy wiązań wodorowych w mieszaninie ciekłej wody [16]

Shi i wsp. [17] przedstawili struktury anionów wody $(H_2O)_n^-$ gdzie $n = 6-11$. Badania przeprowadzili w oparciu o teorię funkcjonału gęstości DFT. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy stwierdzili, że nadmiar gęstości elektronowej niszczy sieć

wiązań wodorowych w wyniku czego powstaje dziura elektronowa. W przeciwieństwie do neutralnych lub protonowanych klastrów wody, aniony klastrów wodnych wolą tworzyć pierścienie trójczołowe i pierścienie czteroczłowe.

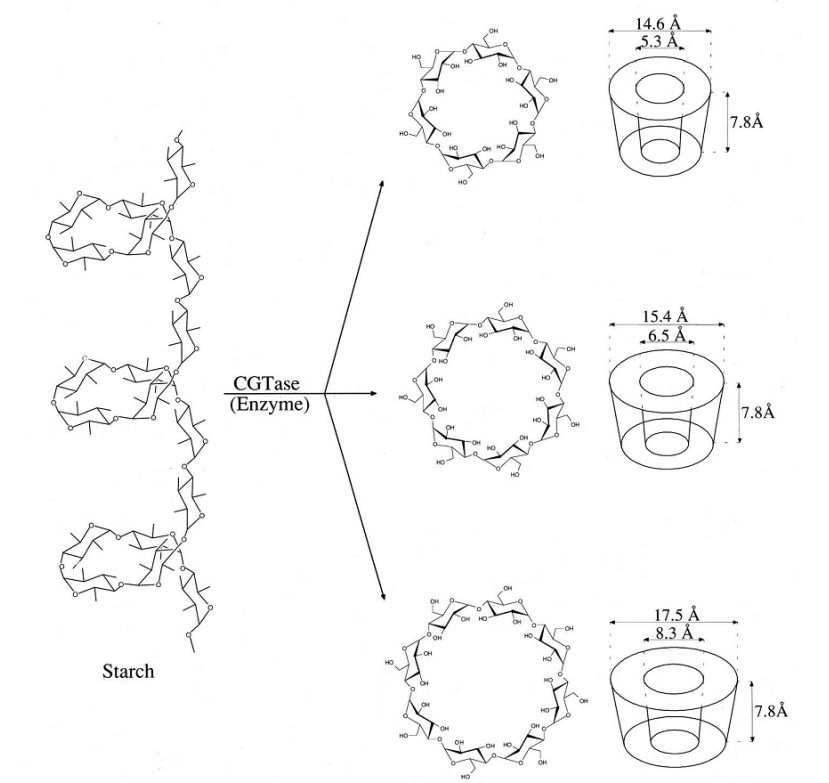
Pomimo gwałtownego rozwoju technik komputerowych i obliczeniowych nadal nie udało się jednoznacznie poznać i określić wszystkich właściwości tej pozornie prostej substancji chemicznej, niezbędnej do życia na Ziemi.

2.2. Cyklodekstryny

Cyklodekstryny to naturalne cykliczne polisacharydy odkryte w 1891 roku przez francuskiego naukowca A. Villersa. Wykorzystując kultury bakterii przeprowadził on reakcję degradacji skrobi uzyskując w ten sposób kryształy o promienistym kształcie [18]. W 1903 roku austriacki mikrobiolog Schardinger wyizolował dwa produkty nazywając je α - i β -dekstryną [19], a następnie jako pierwszy przeprowadził ich pełną charakterystykę [20]. Ostatnią z dekstryn γ -cyklodekstrynę odkryli w 1935 roku naukowcy Freudenberg i Jacobi [21].

2.2.1. Otrzymywanie cyklodekstryn

Przemysłowa produkcja cyklodekstryn wykorzystuje proces enzymatycznej degradacji skrobi przy użyciu glukotransferazy glikozylowej (enzymu uzyskanego z bakterii *Bacillus macerans*, *Bacillus No. 38-2*, a także *Bacillus megaterium*). Enzymy te powodują rozerwanie polisacharydowych łańcuchów skrobi w wyniku czego powstaje mieszanina cyklodekstryn zawierających od 6 do 8 jednostek glukozowych (α -, β -, γ -cyklodekstryna) (Rys. 2.2.1.1.) [22].



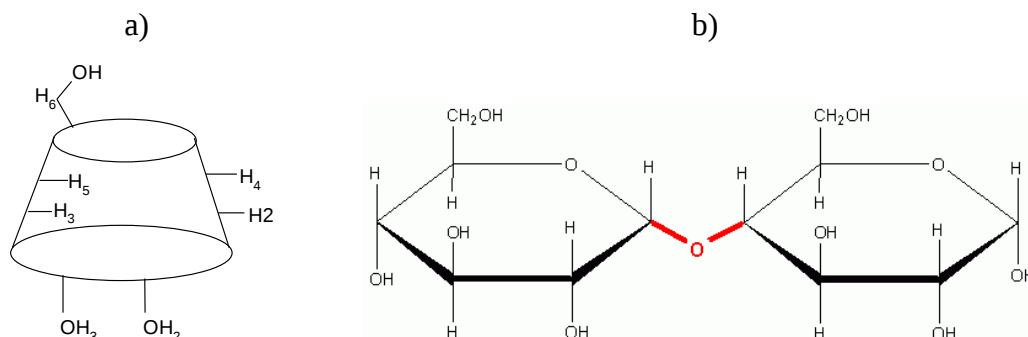
Rys. 2.2.1.1 Schemat powstawania i budowa cyklodekstryn [22]

W środowisku naturalnym nie występują cyklodekstryny zbudowane z mniej niż 6 pierścieni glukozy. Spowodowane jest to zbyt dużymi naprężeniami pierścienia w cząsteczkach tych cyklicznych oligosacharydów. W warunkach laboratoryjnych otrzymano strukturę 5-członową [23], jak również wyższe homologi otrzymane z małą wydajnością [24, 25]. Układy takie są niestabilne i niekorzystne energetycznie [26].

2.2.2. Budowa i właściwości

Cyklodekstryny to cykliczne oligosacharydy zbudowane z cząsteczek α -D-glukopiranozy połączonych za pomocą wiązań α -(1,4) -glikozydowych (Rys. 2.2.2.1b). Mają postać białego, bezzapachowego proszku o lekko słodkim smaku. Krzeselkowa konformacja glukopiranozy powoduje, że cyklodekstryny mają kształt ściętego stożka (Rys. 2.2.2.1a). Taka budowa uniemożliwia obrót połączonych ze sobą pierścieni glukopiranozy. Pierwszorzędowe grupy hydroksylowe znajdują się przy atomach węgla C6 i umiejscowione są przy węższym otworze torusa, natomiast przy szerszej krawędzi występują dwie drugorzędowe grupy $-OH$ związane z atomami węgla C2 i C3. Ulokowanie

hydrofobowych grup C-H oraz glikozydowych atomów tlenu wewnątrz pierścienia nadaje niepolarny charakter wnętrzu cząsteczki cyklodekstryny. Z kolei polarne grupy hydroksylowe skierowane są na zewnątrz struktury, co zapewnia jej rozpuszczalność w wodzie [27-31].



Rys. 2.2.2.1 a) Budowa cząsteczki cyklodekstryny; b) Wiązanie α-1,4-glikozydowe

Krystaliczna forma cyklodekstryny zawiera od 8 do 18% wody umiejscowionej we wnętrzu pierścienia, jak również związanej na jej zewnętrznej powierzchni. Naturalne cyklodekstryny wykazują bardzo niską toksyczność potwierdzoną badaniami na zwierzętach [32]. W organizmach zwierzęcych i ludzkich cyklodekstryny rozkładane są w okrężnicy przez bakterie flory jelitowej, w wyniku hydrolizy enzymatycznej do glukozy i maltoglisacharydów, które następnie ulegają procesowi fermentacji do dwutlenku węgla i wody [29]. Podanie pozajelitowo dużej dawki β-cyklodekstryny (β-CD) ma działanie nefrotoksyczne. Ponieważ możliwe jest wchłanianie cyklodekstryn przez błony śluzowe układu pokarmowego, dlatego też zostało wprowadzone ograniczenie dziennej dawki spożycia β-CD.

Cyklodekstryny wykazują dobrą rozpuszczalność w wodzie, przy czym najslabiej rozpuszcza się β-cyklodekstryna. Spowodowane jest to jej sztywną strukturą, która wykazuje lepsze zdolności do krystalizacji niż w przypadku pozostałych cyklodekstryn [29]. Kolejnym powodem zmniejszonej zdolności do rozpuszczania w wodzie jest fakt, że sąsiednie grupy hydroksylowe w cząsteczce β-cyklodekstryny tworzą wiązania wodorowe między sobą, uniemożliwiając tym samym tworzenie wiązań wodorowych z cząsteczkami wody [33]. W przypadku α- i γ-cyklodekstryny grupy hydroksylowe oddziałują ze sobą w znacznie mniejszym stopniu. Cyklodekstryny różnią się między sobą właściwościami fizykochemicznymi (Tabela 2.2.2.1).

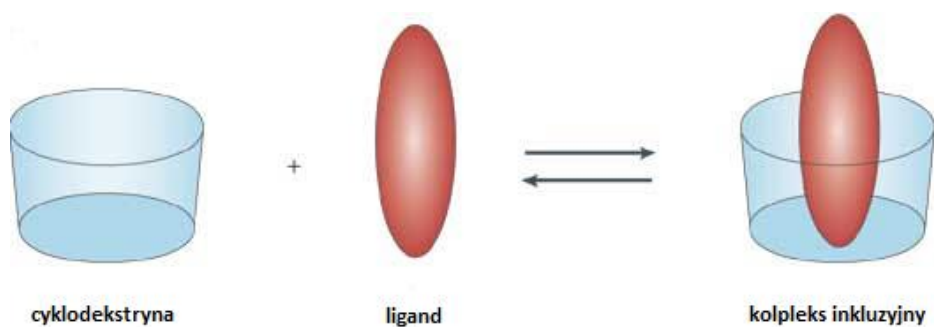
Tabela. 2.2.2.1 Właściwości fizykochemiczne cyklodekstryn [34]

Właściwości	<i>α</i> -cyklodekstryna	<i>β</i> -cyklodekstryna	<i>γ</i> -cyklodekstryna
Wzór cząsteczkowy	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	C ₄₈ H ₈₀ O ₄₀
Liczba reszt glukozy	6	7	8
Masa molowa [g/mol]	972,85	1139,98	1297,14
Wysokość torusa [Å]	7,9	7,9	7,9
Objętość torusa [Å ³]	174	262	427
Rozmiar wnęki [Å]	~5,2	~6,6	~8,4
Rozpuszczalność w wodzie w temp. 25°C [g/100 ml]	14,5	1,85	23,20

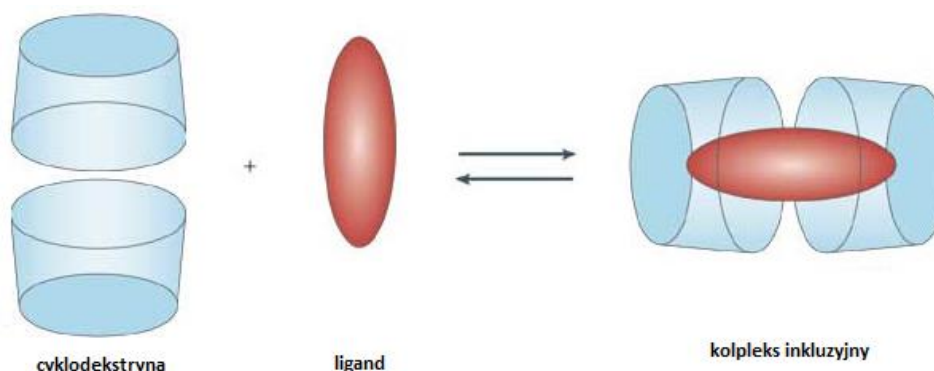
2.2.3. Kompleksy inkluzyjne

Specyficzna budowa cyklodekstryn umożliwia inkludowanie wewnątrz niepolarnych wnęk hydrofobowych cząsteczek lub ich fragmentów (grup funkcyjnych) tworząc kompleksy typu „gość-gospodarz” (ligand-receptor). Cyklodekstryny wykazują selektywność kompleksowania spowodowaną różnicą rozmiarów hydrofobowych wnęk. Stabilność powstałych kompleksów zależy od dopasowania przestrzennego cząsteczek do wnętrza torusa (gospodarza), jego polarności, rodzaju rozpuszczalnika oraz temperatury [35, 36]. Inkludowanie cząsteczki liganda do wnętrza luki cyklodekstryny powoduje wyparcie znajdujących się tam cząsteczek wody, co skutkuje obniżeniem energii układu [34]. Za tworzenie kompleksów inkluzyjnych odpowiedzialne są siły van der Waalsa między hydrofobową luką cyklodekstryny a niepolarną cząsteczką gościa lub jego hydrofobowym fragmentem, a także wiązania wodorowe między grupami –OH krawędzi receptora, a polarnymi grupami funkcyjnymi cząsteczki liganda [27, 29].

Najczęściej tworzonymi kompleksami inkluzyjnymi są kompleksy typu 1: 1 (jedna cząsteczka gościa lub jej grupa funkcyjna przypadają na jedną cząsteczkę cyklodekstryny). W przypadku dużych cząsteczek liganda posiadających kilka grup funkcyjnych, obserwowane są kompleksy o stosunku stechiometrycznym 1 : 2, 1 : 3 czy też 1 : 4.



Rys. 2.2.3.1 Tworzenie kompleksu inkluzyjnego typu "gość-gospodarz" w stosunku molowym 1 : 1



Rys. 2.2.3.2 Tworzenie kompleksu inkluzyjnego typu "gość-gospodarz" w stosunku molowym 2 : 1

2.2.4. Zastosowanie

Cyklodekstryny dzięki specyficznym właściwościom oraz znikomej toksyczności znajdują bardzo szerokie zastosowanie w przemysłach farmaceutycznym, kosmetycznym, rolno-spożywczym, czy analityce chemicznej.

W przemyśle farmaceutycznym cyklodekstryny stosowane są w celu zwiększenia biodostępności leków [37, 38]. Powodują one wydłużanie działania substancji aktywnej poprzez stopniowe uwalnianie jej z wnętrza cząsteczki cyklodekstryny, dzięki czemu można zmniejszyć dawkę podawanego leku. Poprawiają rozpuszczalność związków trudno rozpuszczalnych, a także wykazują wpływ na zwiększenie trwałości chemicznej i fizycznej substancji czynnych. Dodanie cyklodekstryn do niektórych tabletek bądź syropów pozwala maskować nieprzyjemny zapach i smak. Pierwszym zarejestrowanym lekiem zawierającym w składzie cyklodekstrynę były tabletki podjęzykowe Prostarmon E. Od tego czasu pojawiło się wiele leków w formie kropli, maści, syropów czy tabletek, w których składzie możemy odnaleźć cyklodekstryny. Prowadzone są badania mające na celu poprawę rozpuszczalności

i biodostępności leku przeciwnowotworowego Lapatimb (LAP). Częsteczka leku została zainkludowana do wnętrza 4 różnych cyklodekstryn. Najlepsze efekty dało utworzenie kompleksu leku z modyfikowaną β -cyklodekstryną – sulfobutyloeter- β -CD (SBE- β -CD). Zainkludowany lek wykazał wzrost biodostępności, jak również 600-krotny wzrost rozpuszczalności [39]. W Zakładzie Chemii Biofizycznej UŁ prowadzono badania wzrostu rozpuszczalności oraz biodostępności albendazolu (leku przeciw pasożytniczego stosowanego w weterynarii) zainkludowanego w cząsteczce β -cyklodekstryny [40].

Cyklodekstryny znajdują zastosowanie w wielu preparatach kosmetycznych oraz artykułach higienicznych, uwalniając stopniowo substancje zapachowe i zwiększając ich trwałość. Z tego powodu stosuje się je w produkcji perfum, płynów do płukania tkanin, dezodorantów, odświeżaczy do powietrza itp. [34]. Dodatek cyklodekstryn chroni substancje zawarte w produktach kosmetycznych przed ich rozkładem powodowanym wpływem światła, ciepła, utlenianiem, hydrolizą, a także spowalnia reakcje chemiczne z innymi związkami organicznymi. Zainkludowane wewnątrz cyklodekstryny hydrofobowe substancje rozpuszczają się w wodzie, ponadto cyklodekstryny stabilizują emulsje [41].

W przemyśle spożywczym stosowane są głównie, aby zniwelować gorzki smak i zapach produktów spożywczych. α -Cyklodekstryna wykazuje właściwości stabilizujące konsystencję majonezów oraz margaryn. Cyklodekstryny mają zdolność usuwania cholesterolu z mleka, masła i jajek. Na skutek działania enzymu oksydazy polifenolowej związki fenolowe zawarte w sokach warzywnych i owocowych ulegają przekształceniu w barwne struktury przyczyniając się do brązowienia napojów. Dodatek cyklodekstryny powoduje kompleksowanie polifenoli zapobiegając w ten sposób zmianom koloru roztworów [42]. Kompleksowane we wnętrzu CD cząsteczki nie ulegają sublimacji, utlenieniu oraz nie są lotne. Związki inkluzyjne z witaminą E i tokotrienolem chronią przed degradacją oksydacyjną, zapobiegając przedwczesnemu starzeniu skóry. Dzięki temu wchodzi w skład produktów żywnościowych oraz pielęgnacyjnych. Na etykietach produktów spożywczych β -cyklodekstryna oznaczana jest symbolem E-459 [43]. Ostatnie badania pokazują, że cyklodekstryny oprócz stabilizacji smaku i zapachu mogą istotnie wpływać na trawienie makroskładników, wykazują działanie prebiotyczne, pozwalają również kontrolować masę ciała oraz poziom lipidów w surowicy. Cyklodekstryny są solubilizatorami i stabilizatorami nutraceutyków głównie pochodzenia roślinnego pełniących funkcje przeciwutleniaczy, środków antyproliferacyjnych, a także substancji wzmacniających układ odpornościowy. Cyklodekstryny używane są również do pakowania produktów spożywczych w opakowaniach

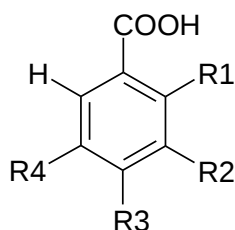
typu „Smart Food”, gdzie odpowiedzialne są za stopniowe uwalnianie środków konserwujących oraz przeciwbakteryjnych [44].

Dużym zainteresowaniem cieszą się również kompleksy cyklodekstryn z pestycydami [45]. Dzięki polepszeniu rozpuszczalności fungicydów lub pestycydów zainkludowanych we wnętrzu cząsteczki cyklodekstryny, eliminuje się użycie szkodliwych rozpuszczalników organicznych.

W analityce chemicznej cyklodekstryny wykorzystywane są w celu chromatograficznego rozdzielania związków poprzez selektywne inkludowanie cząsteczek. Typowymi przykładami są rozdzielania mieszaniny diastereoizomerów, enancjomerów oraz izomerów konstytucyjnych. W chromatografii cieczowej cyklodekstryny mogą być użyte do modyfikowania fazy ruchomej i stacjonarnej, natomiast w chromatografii gazowej stosuje się je jedynie w fazie stacjonarnej. Po raz pierwszy naturalne cyklodekstryny zostały użyte, jako faza stała w chromatografii gazowej przez Smolkova [46].

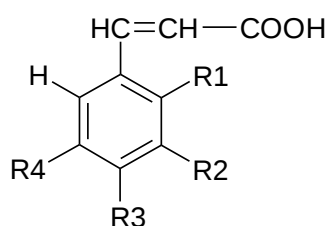
2.3. Kwasy fenolowe

Kwasy fenolowe są związkami zawierającymi w swojej budowie pierścień fenolowy oraz grupę karboksylową. Ze względu na strukturę zostały podzielone na pochodne kwasu benzoowego oraz pochodne kwasu cynamonowego nazywane kwasami hydroksybenzoowymi oraz hydroksycynamonowymi (Rys. 2.3.1 oraz 2.3.2). Związki te zawierają w cząsteczce od jednej do trzech grup hydroksylowych oraz od jednej do dwóch grup metoksyowych podstawionych do pierścienia aromatycznego [47].



Kwas	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
benzoesowy	- H	- H	- H	- H
salicylowy	- OH	- H	- H	- H
m-hydroksybenzoesowy	- H	- OH	- H	- H
p-hydroksybenzoesowy	- H	- H	- OH	- H
protokatechowy	- H	- OH	- OH	- H
syryngowy	- H	- OCH ₃	- OH	- OCH ₃
wanilinowy	- H	- OCH ₃	- OH	- H

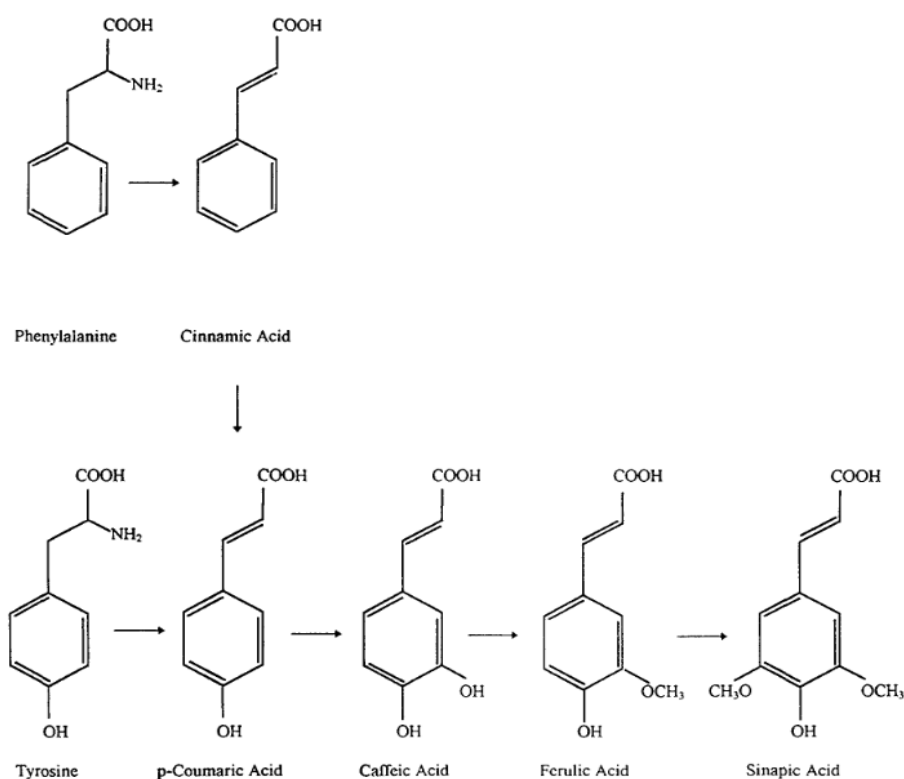
Rys. 2.3.1 Struktura kwasów hydroksybenzoesowych



Kwas	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
cynamonowy	- H	- H	- H	- H
p-kumarowy	- H	- H	- OH	- H
kawowy	- H	- OH	- OH	- H
ferulowy	- H	- H	- OH	- OCH ₃
synapinowy	- H	- OCH ₃	- OH	- OCH ₃

Rys. 2.3.2 Struktura kwasów hydroksycynamonowych

Biosynteza kwasu cynamonowego oraz jego pochodnych zachodzi za pomocą szlaku kwasu szikimowego. Kwas szikimowy uczestniczy w tworzeniu aminokwasów: fenyloalaniny i tyrozyny, które poddawane deaminacji pod wpływem enzymów tworzą odpowiednio kwas cynamonowy z fenyloalaniny oraz kwas p-kumarowy z tyrozyny, które następnie stają się produktami wyjściowymi do dalszej biosyntezy kwasów hydroksycynamonowych. Tworzenie kolejnych pochodnych z kwasu p-kumarowego odbywa się za pomocą reakcji hydroksylacji i metylacji [47].



Rys. 2.3.3 Droga syntezy pochodnych kwasu cynamonowego w roślinach [48]

Kwasy fenolowe są metabolitami wtórnymi obecnymi w świecie roślin. Rzadko występują w formie wolnej [49]. Zazwyczaj wchodzi w skład tanin hydrolizujących i lignin, a także łączą się z innymi związkami za pomocą wiązań glikozydowych bądź estrowych. Kwasy hydroksybenzoesowe powszechnie występują jako glikozydy, natomiast kwasy hydroksycynamonowe bardzo często występują w postaci estrów z glukozą lub kwasami karboksylowymi. Fenolokwasy spotykane są również jako depsydy, czyli związki zbudowane z dwóch cząsteczek kwasów fenolowych [50].

Omawiane kwasy znajdują się we wszystkich częściach roślin: nasionach, owocach, kwiatach, liściach, łodygach oraz korzeniach. Odgrywają bardzo ważną rolę w procesie ochrony roślin. Zabezpieczają przed atakiem owadów, mikroorganizmów, grzybów oraz drobnoustrojów. Chronią przed utlenianiem lipidów znajdujących się w nasionach i owocach. Pomagają utrzymać homeostazę w odpowiedzi na infekcje, uszkodzenie tkanek, nadmierne nasłonecznienie, niską lub wysoką temperaturę. Uczestniczą w procesach regulacji kiełkowania nasion oraz regulacji hormonów wzrostu, a także niwelują skutki stresu oksydacyjnego. Kwasy fenolowe zabezpieczają również przed szkodliwym działaniem promieniowania UV. Ilość związków fenolowych jest różna w zależności od fazy wzrostu rośliny. Zazwyczaj najwięcej znajduje się ich w młodych roślinach będących w fazie wzrostu i dojrzewania, odpowiadają za gorzki i kwaśny smak produktów roślinnych [51-53].

Kwasy fenolowe posiadają właściwości antyoksydacyjne, dzięki czemu zaliczane są do związków prozdrowotnych. Fenolokwasy neutralizują wolne rodniki, wykazują zdolność do chelatowania jonów metali przejściowych, wygaszają tlen singletowy, a także są inhibitorami oksydaz. Spełniają również rolę związków o charakterze redukującym oraz enzymów katalizujących procesy utleniania [50, 54, 55]. Właściwości przeciwutleniające fenolokwasów zależą od ich budowy chemicznej. Duże znaczenie odgrywa liczba grup hydroksylowych oraz ich położenie w pierścieniu. Kwasy hydroksycynamonowe wykazują znacznie większe zdolności neutralizowania wolnych rodników oraz antyoksydacyjne niż kwasy hydroksybenzoesowe [56]. Spowodowane jest to obecnością grupy $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, dzięki której wzrasta zdolność do przekazywania elektronów, a także następuje stabilizacja tworzonego rodnika. Dodatkowo w wyniku jej obecności następuje znikome oddziaływanie grupy karboksylowej na zdolności donorowe cząsteczki kwasu. Podstawienie do cząsteczki grupy będącej donorem elektronów (grupa metoksylova) w pozycji –orto względem grupy hydroksylowej wpływa na polepszenie aktywności przeciwutleniającej związku. Zgodnie z tą zasadą kwas synapinowy, posiadający w swej strukturze dwie

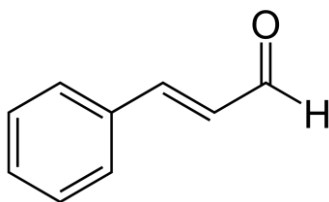
grupy $-OCH_3$ jest bardziej aktywny od kwasu ferulowego (jedna grupa $-OCH_3$) a on z kolei aktywniejszy od kwasu kawowego posiadającego jedynie grupy hydroksylowe [48, 50].

Kwasy fenolowe dzięki swoim antyoksydacyjnym właściwościom neutralizują reaktywne formy tlenu (RFT) zapobiegając tzw. szokowi tlenowemu, powstającemu wskutek zaburzonej równowagi pomiędzy produkcją a likwidacją RFT. Reaktywne formy tlenu wpływają na procesy starzenia się organizmu oraz mają znaczący wpływ na powstawanie wielu chorób takich jak: cukrzyca, choroby nowotworowe, choroby sercowo-naczyniowe, artretyzm, miażdżycę, udar mózgu [57]. Badania pokazują, że stosowanie diety bogatej w produkty roślinne zawierające fenolokwasy w znacznym stopniu zapobiega powstawaniu tych schorzeń. Kwasy fenolowe wykazują także szereg dobroczynnych właściwości biologicznych, takich jak działanie: przeciwmutagenne, przeciwnowotworowe, przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze [58].

Syntetycznymi fenolowymi przeciwutleniaczami stosowanymi w przemyśle spożywczym są butylohydroksyanizol (BHA, E-320) oraz butylohydroksytoluen (BHT, E-321). Konserwanty te zapobiegają procesom utleniania i rozkładu zachodzącym w żywności. Ze względu na szkodliwe działanie i zły wpływ na pracę płuc, wątroby oraz nerek związki te są obecnie zastępowane naturalnymi przeciwutleniaczami, do których zalicza się polifenole [50].

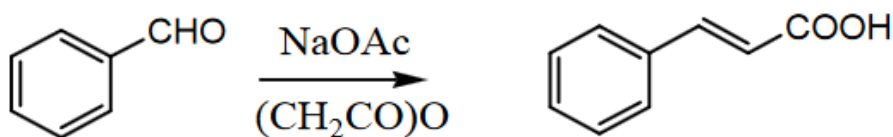
2.3.1. Kwas cynamonowy

Kwas cynamonowy (kwas(E)-3-fenyloprop-2-enowy) (Rys. 2.3.1.1) jest kwasem karboksylowym o wzorze sumarycznym $C_9H_8O_2$. Jest to biały, krystaliczny proszek o charakterystycznym zapachu, bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie [59]. W przyrodzie występuje pod postacią izomeru cis i trans, przy czym forma trans jest bardziej rozpowszechniona i dostępna komercyjnie. Kwas cynamonowy po raz pierwszy został wyizolowany z oleju cynamonowego w 1780 roku przez Tommsdorfa, jednak został on wówczas pomyłony z kwasem benzoesowym. Struktura związku została scharakteryzowana przez Dumasa i Peligota w 1835 roku, a pierwszą syntezę z benzaldehydu i chlorku acetylu wykonał Bertagnini w 1856 [60].



Rys. 2.3.1.1 Struktura kwasu cyamonomowego

Najstarszą metodą otrzymywania omawianego związku na skalę przemysłową jest synteza Perkina (Rys. 2.3.1.2), polegająca na kondensacji benzaldehydu i bezwodnika octowego w obecności bezwodnego octanu sodu jako katalizatora [61].



Rys. 2.3.1.2 Schemat syntezy kwasu cyamonomowego w reakcji Perkina [61]

Synteza kwasu cyamonomowego w roślinach jest przeprowadzana za pomocą szlaku fenyloalaniny. Proces ten określany jest również jako metabolizm fenylopropanoidowy, gdzie L-fenyloalanina jest prekursorem w syntezie, a kwas cyamonomowy jednym z jego produktów. Reakcja deaminacji aminokwasu katalizowana jest przez enzym – amoniakoliazę fenyloalaninową (PAL). Otrzymanym w reakcji produktem jest kwas trans-cyamonomowy pełniący funkcję związku wyjściowego do dalszej biosyntezy kwasów hydroksycyamonomowych [47].

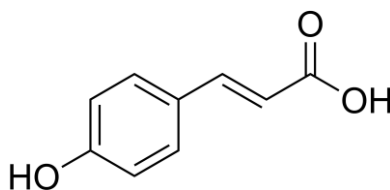
Kwas cyamonomowy najczęściej występuje w chińskim cyamonie, zielonych i czarnych oliwkach oraz owocach jagodowych (borówka, żurawina, truskawki, porzeczki) [62]. Wykazuje on działanie przeciwutleniające oraz właściwości przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe oraz przeciwgrzybicze [58]. Kwas cyamonomowy hamuje wzrost komórek nowotworowych płuc, okrężnicy oraz komórek raka szyjki macicy. Przejawia również aktywność w zwalczaniu bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych oraz grzybów [63].

Tabela. 2.3.1.1 Wybrane właściwości kwasu cynamonowego

Właściwości	
Wzór sumaryczny	C ₉ H ₈ O ₂
Masa molowa [g/mol]	148,16
Temperatura topnienia [°C]	133
Temperatura wrzenia [°C]	300
Rozpuszczalność w wodzie [mg/ml]	0,546
Gęstość [g/ml]	1,2475
pK _a w 25°C	4,44

2.3.2. Kwas p-kumarowy

Kwas p-kumarowy (kwas 4-hydroksycynamonowy) (Rys. 2.3.2.1), jest pochodną kwasu cynamonowego. W zależności od położenia grupy hydroksylowej w cząsteczce kwas kumarowy może występować również jako izomer orto lub meta. W przyrodzie najbardziej rozpowszechniony jest izomer para. Kwas p-kumarowy ma postać lekko żółtego, krytalicznego proszku. Związek bardzo słabo rozpuszcza się w wodzie, natomiast dobrze w rozpuszczalnikach organicznych np.: w etanolu czy eterze dietylowym [59].



Rys. 2.3.2.1 Struktura kwasu p-kumarowego

Biosynteza omawianego kwasu w roślinach (Rys. 2.3.3) zachodzi z kwasu cynamonowego pod wpływem działania enzymu cynamoniano-4-hydrolazy. Związek ten może być również otrzymany podczas deaminacji L-tyrozyny katalizowanej przez amoniakoliazę tyrozynową (TAL) [47].

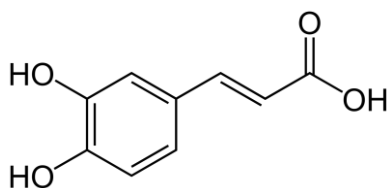
Kwas p-kumarowy jest szeroko rozpowszechniony w świecie roślin. Występuje m. in. w goździkach, szalwi pospolitej, zielonych oliwkach, borówkach, fasoli, pomidorach, marchwi, winie, płatkach zbożowych [62]. Wykazuje silne działanie przeciwutleniające, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze [58].

Tabela. 2.3.2.1 Wybrane właściwości kwasu p-kumarowego [Sigma Aldrich, Drugbank]

Właściwości	
Wzór sumaryczny	C ₉ H ₈ O ₃
Masa molowa [g/mol]	164,16
Temperatura topnienia [°C]	214
Rozpuszczalność w wodzie [mg/ml]	1,02
LD50 Doustnie (Mysz) [mg/kg]	2,850

2.3.3. Kwas kawowy

Kwas kawowy (kwas 3,4-dihydroksycynamonowy) (Rys. 2.3.3.1), jest substancją stałą o żółtej barwie, słabo rozpuszczalną w wodzie, znacznie lepiej w rozpuszczalnikach organicznych [59].



Rys. 2.3.3.1 Struktura kwasu kawowego

Kwas kawowy jest jednym ze związków pośrednich szlaku fenylopropanoidowego w roślinach (Rys. 2.3.3.). Powstaje z kwasu p-kumarowego pod wpływem 3-hydroksylazy p-kumarowej (C3H) [47]. Źródłem tego związku jest żywność pochodzenia roślinnego. Występuje w jabłkach, szpinaku, kawie, ziemniakach, kapuście, sałacie, winie, oliwie z oliwek, aroni, imbirze, kminku, ziarnach zbóż itp. [62].

Omawiany związek jest silnym antyoksydantem, określanym jako inhibitor chorób nowotworowych. Może przyczyniać się do profilaktyki chorób sercowo-naczyniowych oraz miażdżycy. Kwas ten działa ochronnie na α -tokoferol, chroniąc przed oksydacją lipoprotein o małej gęstości (LDL) [64]. Wykazuje również synergizm do kwasu askorbinowego, co dodatkowo zabezpiecza LDL przed niepożądanymi zmianami. Powoduje regenerację α -tokoferolu z jego rodnika α -tokoferoksyłowego. Odgrywa również ważną rolę w zapobieganiu procesom utleniania lipidów. Posiada zdolności do ochrony błon

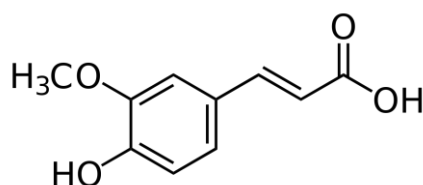
fosfolipidowych przed peroksydacją wywołaną promieniowaniem UV. Chroni ludzką skórę przed rumieniem wywołanym promieniami UVB [65]. Kwas ten jest skutecznym środkiem przeciwcukrzycowym. Badania na myszach chorych na cukrzycę typu II pokazały, że związek powoduje zwiększenie wydzielania insuliny, zmniejszenie produkcji glukozy oraz wzmożony poziom jej usuwania z organizmu [66]. Kwas kawowy posiada także właściwości przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe oraz przeciwgrzybicze [58].

Tabela. 2.3.3.1 Wybrane właściwości kwasu kawowego

Właściwości	
Wzór sumaryczny	C ₉ H ₈ O ₄
Masa molowa [g/mol]	180,16
Temperatura topnienia [°C]	223-225
Rozpuszczalność w wodzie [mg/ml]	0,98
Gęstość [g/ml]	1,478
pK _a w 25°C	4,62

2.3.4. Kwas ferulowy

Kwas ferulowy (kwas 4-hydroksy-3-metoksycynamonowy) (Rys. 2.3.4.1), to związek organiczny o wzorze sumarycznym C₁₀H₁₀O₄. Ma postać lekko żółtego proszku. Może występować w dwóch formach izomerycznych cis i trans, przy czym forma trans jest bardziej stabilna i rozpowszechniona w naturze.

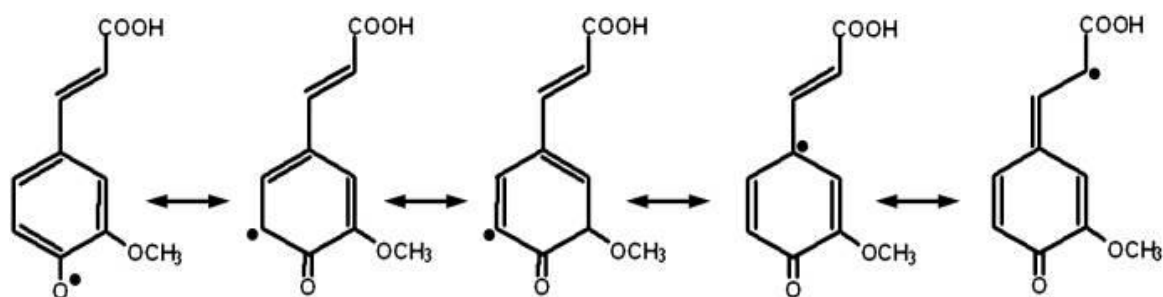


Rys. 2.3.4.1 Struktura kwasu trans-ferulowego

Kwas ferulowy jest powszechnym składnikiem roślin, występuje w niemal każdej jej części (owoce, nasiona, ziarna, łodygi, liście) w postaci wolnej lub związanej z innymi cząsteczkami takimi jak: polisacharydy, długołańcuchowe alkohole, sterole, flawonoidy czy

kwasy hydroksykarboksylowe. Kwas ferulowy w połączeniu z kwasem dihydroferulowym wchodzi w skład lignoceluloz i poprzez sieciowanie polisacharydów oraz ligniny nadaje sztywność ścianie komórkowej [67]. Po raz pierwszy został wyizolowany w 1866 roku z rośliny *Ferula foetida*, od której pochodzi jego nazwa, natomiast synteza chemiczna tego związku została przeprowadzona w roku 1925 [68]. Dzięki technikom spektroskopowym potwierdzono obecność nienasyconego łańcucha bocznego, a tym samym istnienie dwóch form izomerycznych. Biosynteza kwasu ferulowego zachodzi w procesie metylacji kwasu kawowego, katalizowanej przez O-metylotransferazę (OMT) (Rys. 2.3.3) [47].

Kwas ferulowy wykazuje silne właściwości antyoksydacyjne, co ściśle związane jest z jego strukturą. Obecność pierścienia fenolowego i nienasyconego łańcucha bocznego umożliwia łatwe tworzenie stabilizowanego rezonansem rodnika fenoksyłowego, dzięki czemu kwas posiada silne właściwości przeciwutleniające. Reaktywny rodnik znajdujący się w obecności cząsteczki kwasu ferulowego z łatwością tworzy rodnik fenoksyłowy, stabilizowany rezonansem, gdyż niesparowany elektron jest zdelokalizowany na całej cząsteczce, a nie tylko na atomie tlenu (Rys. 2.3.4.2). Utworzony w ten sposób rodnik fenoksyłowy nie ma możliwości inicjowania lub namnażania się w łańcuchowej reakcji wolnych rodników. Zderzenie rodnika fenoksyłowego z rodnikiem ferulowym prowadzi do utworzenia cząsteczki kurkuminy, co powoduje dodatkową stabilizację rezonansową rodników. Takie sprzężanie prowadzi do powstania cząsteczek, które wciąż zawierają fenolowe grupy hydroksylowe zdolne do przechwytywania wolnych rodników. Obecność w cząsteczce grupy kwasu karboksylowego w sąsiedztwie nienasyconego wiązania podwójnego C = C zapewnia dodatkowe miejsce ataku dla wolnych rodników, ponadto działa jak „kotwica”, dzięki której możliwe jest wiązanie z dwuwarstwą lipidową, zapewniając ochronę przed peroksydacją lipidów [67].



Rys. 2.3.4.2 Stabilizacja rezonansowa rodnika kwasu ferulowego

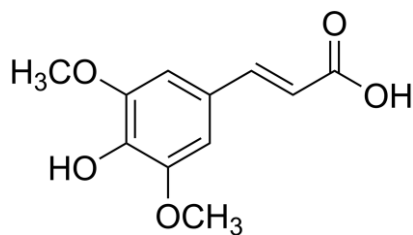
Kwas ferulowy posiada silne właściwości antyoksydacyjne, dzięki temu znalazł zastosowanie w medycynie, farmacji, kosmetyce oraz chemii spożywczej. Związek ten ma działanie przeciwnowotworowe, obniża poziom cholesterolu LDL we krwi oraz chroni przed chorobą wieńcową. Posiada właściwości obniżania poziomu glukozy, co wykorzystywane jest w leczeniu cukrzycy. Wykazuje zdolności ochrony skóry przed promieniowaniem UV, dlatego jest składnikiem kremów i emulsji przeciwsłonecznych [69]. Wykazuje również działanie przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwalergiczne, przeciwzapalne, hepatoprotekcyjne oraz neuroprotektoryjne [70]. Kwas ferulowy może odgrywać istotną rolę w chorobie Alzheimera [71]. Zmniejsza objawy gorąca u kobiet w okresie menopauzy. Ze względu na znikomą toksyczność jest stosowany w żywności jako środek ściągający do przygotowywania żeli spożywczych i jadalnych folii, a także jest składnikiem żywności dla sportowców [47].

Tabela. 2.3.4.1 Wybrane właściwości kwasu ferulowego

Właściwości	
Wzór sumaryczny	$C_{10}H_{10}O_4$
Masa molowa [g/mol]	194,18
Temperatura topnienia [°C]	168-172
Rozpuszczalność w wodzie [mg/ml]	0,78
pK _{a1} (COOH)	4,61
pK _{a2} (OH)	8,7

2.3.5. Kwas synapinowy

Kwas synapinowy (kwas 4-hydroksy-3,5-dimetoksycynamonowy) (Rys. 2.3.5.1), to lekko żółta substancja stała, bardzo słabo rozpuszczalna w wodzie o wzorze sumarycznym $C_{11}H_{12}O_5$. Występuje w dwóch formach izomerycznych.



Rys. 2.3.5.1 Struktura kwasu synapinowego

Kwas synapinowy jest naturalnym składnikiem rozpowszechnionym w świecie roślin, występuje w postaci wolnej lub w połączeniach z innymi związkami. Został zidentyfikowany w wielu gatunkach warzyw (brokuły, kapusta, jarmuż, rzepa), ziarnach zbóż (żyto, owies, ryż), roślinach oleistych (rzepak), przyprawach (anyż, szalwia, tymianek, bazylia) oraz owocach (pomarańcze, cytryny, truskawki, żurawina) [72]. Biosynteza związku zachodzi z kwasu ferulowego. W pierwszym etapie pod wpływem działania 5-hydroksylazy kwasu ferulowego (F5H) powstaje kwas hydroksyferulowy, który następnie w procesie metylacji katalizowanej przez O-metylotransferazę (OMT) przekształca się w kwas synapinowy [47].

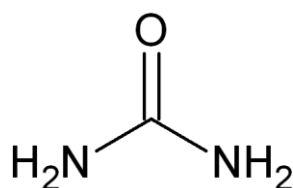
Kwas synapinowy posiada właściwości przeciwutleniające, przeciwnowotworowe, przeciwzapalne, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwmutagenne, neuroprotektoryjne oraz przeciwtoksyczne [73]. Badania na szczurach pokazały, że kwas synapinowy ma działanie ochronne przeciw toksyczności wywołanej arsenem w tkance wątrobowej [74], a także może odgrywać dużą rolę w walce z cukrzycą [75]. Związek ten potencjalnie można wykorzystać jako środek konserwujący w żywności, przemyśle farmaceutycznym oraz kosmetycznym [72].

Tabela. 2.3.5.1 Wybrane właściwości kwasu synapinowego

Właściwości	
Wzór sumaryczny	$C_{11}H_{12}O_5$
Masa molowa [g/mol]	224,21
Temperatura topnienia [°C]	202
Rozpuszczalność w wodzie [mg/ml]	0,631

2.4. Mocznik

Mocznik (Rys. 2.4.1) jest bezbarwnym, bezwonnym, nietoksycznym ciałem stałym o wzorze sumarycznym $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ nazywanym również karbamidem. Częsteczka zbudowana jest z dwóch grup $-\text{NH}_2$ połączonych grupą karbonylową. Struktura krystalograficzna związku została opisana przez Worsham'a, który postulował, że cząsteczka ma płaską budowę a atom węgla posiada hybrydyzację sp^2 [76]. Mocznik jest końcowym produktem przemiany białek i zasad azotowych w organizmach ureolitycznych. Naturalny związek został wyizolowany z moczu, natomiast syntetycznie po raz pierwszy został otrzymany w 1828 roku przez Wohlera z całkowicie nieorganicznych substratów. Na skalę przemysłową produkowany jest poprzez reakcję dwutlenku węgla z amoniakiem [77]. Mocznik znalazł zastosowanie jako substrat do produkcji żywic i tworzyw sztucznych. W rolnictwie wykorzystywany jest jako nawóz azotowy, a w farmacji i kosmetologii jako składnik środków farmaceutycznych, dezynfekujących oraz kosmetycznych.



Rys. 2.4.1 Struktura mocznika

Obecność mocznika w wodzie powoduje wzrost rozpuszczalności węglowodorów [78], a w wysokich stężeniach (6-8 M) powoduje denaturację białka [79]. Wodne roztwory mocznika wzbudziły zatem ogromne zainteresowanie wśród badaczy. Powstały liczne teorie tłumaczące wpływ tej substancji na strukturę wody, które zostały poparte różnymi metodami obliczeniowymi oraz technikami eksperymentalnymi [80-91].

Istnieją różne koncepcje przedstawiające wpływ mocznika na strukturę wody. Zdaniem autorów pierwszej z nich mocznik przyjmuje charakter „łamacza struktury wody” a więc posiada właściwości zaburzające, potwierdzają to badania symulacji dynamiki molekularnej, spektroskopii IR [80] oraz pomiary NMR [81].

Według Franka i Franksa [80] dodanie mocznika do wody powoduje zniszczenie istniejących w niej wiązań wodorowych na skutek preferencyjnej solwatacji mocznika, co w efekcie prowadzi do zaburzenia struktury wody.

Carr i wsp. [82] otrzymali serię widm IR dla różnych stężeń mieszanin mocznik – woda. Analiza położenia i szerokości pików poszczególnych wiązań chemicznych pozwoliła wywnioskować, że mocznik jedynie w nieznacznym stopniu powoduje zaburzenie struktury ciekłej wody.

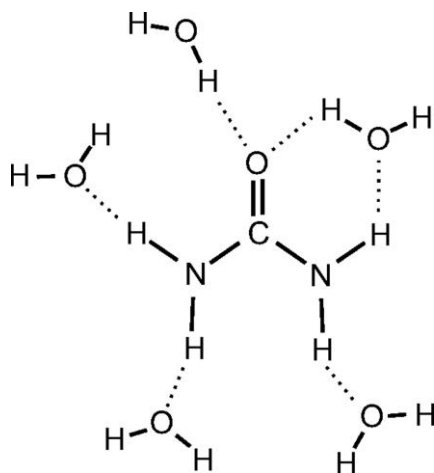
Kolejna grupa autorów twierdzi, że mocznik posiada właściwości niezaburzające strukturę a mieszanina mocznik – woda jest wręcz roztworem idealnym. Teoria ta poparta jest m. in. poprzez badania NMR [83], spektroskopię dielektryczną [84] oraz absorpcję THz [85].

Model Shellmana [86], Kresheska, Scheraga [87] i Stokes’a [88] opisuje zdolności cząsteczek mocznika do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w celu otrzymania dimerów i oligomerów mocznika. Według tej teorii mocznik nie ma istotnego wpływu na strukturę wody.

Weiss i Hofer [89] wykorzystali metodę dynamiki molekularnej przeprowadzając symulację mocznika w rozcieńczonych roztworach wodnych. Badania pokazały, że budowa cząsteczki związku w roztworze wodnym nie jest planarna. Autorzy wykazali również, że nie posiada on typowych właściwości niszczących strukturę rozpuszczalnika.

Badania przeprowadzone przez Liu i Jia [90] metodą dielektrycznej spektroskopii relaksacji (DRS) w różnym zakresie częstotliwości i temperatur potwierdzają występowanie dimerów mocznika w wodnym roztworze. W zależności od temperatury zmienia się natomiast ich udział. Niższe temperatury sprzyjają tworzeniu dimerów mocznik – mocznik przy jednoczesnym braku asocjatu cząsteczek mocznik – woda, natomiast w wyższych temperaturach obserwowany jest wzrost udziału zawartości asocjatu cząsteczek mocznika z wodą i jednocześnie znaczne obniżenie zawartości asocjatu samego mocznika.

Według Rezusa i Bakker [91] wysokie stężenie mocznika w mieszaninie mocznik – woda nie ma wpływu na siłę oddziaływań wiązania wodorowego między cząsteczkami rozpuszczalnika, a także nie powoduje zmiany czasu reorientacji jego cząsteczek. Ponadto autorzy przedstawili teorię, według której istnieje mała część cząsteczek wody silnie unieruchomiona przez mocznik. Sytuacja taka spowodowana jest tworzeniem układów mocznik – woda, gdzie jedna cząsteczka wody tworzy dwa wiązania wodorowe z mocznikiem (Rys. 2.4.1).



Rys. 2.4.1 Częsteczka mocznika związana wiązaniami wodorowymi z cząsteczkami wody [91]

Pomimo prowadzenia tak dużej ilości różnorodnych badań nad wodnymi roztworami mocznika nadal nie rozstrzygnięto jednoznacznie wpływu omawianego związku na strukturę wody.

2.5 Entalpowe współczynniki oddziaływania par

Charakterystyka oddziaływań pomiędzy dwoma cząsteczkami zbliżającymi się do siebie z nieskończenie dużej odległości przy konkurencyjnym współudziale cząsteczek rozpuszczalnika opisuje model entalpowych współczynników oddziaływania par zaproponowany przez McMillana – Mayera [92]. Autorzy przedstawili efekty oddziaływania między cząsteczkami w roztworze za pomocą drugiego osmotycznego współczynnika wirialnego wykorzystując zależność:

$$B^* = -\frac{1}{2}L \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] 4\pi r^2 dr \quad (2.5.1)$$

gdzie: L to liczba Avogadro natomiast $g_{\alpha\beta}(r)$ jest funkcją rozkładu radialnego cząsteczek α i β . Funkcja ta zależy od współczynnika opisanego potencjałem średniej siły $w(r)$ a tym samym potencjałem oddziaływania par, uśrednionym w całym zbiorze cząstek substancji

rozpuszczonej $g_{\alpha\beta}(r) = e^{-w(r)/k\tau}$ Uwzględnia on również efekty oddziaływań pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczonej i cząsteczkami rozpuszczalnika.

W roztworach nieskończenie rozcieńczonych funkcja rozkładu radialnego zależy od odległości między cząsteczkami, średniej energii potencjalnej oddziaływujących ze sobą cząsteczek oraz temperatury. Ze względu na trudności w teoretycznym wyznaczaniu funkcji

radialnego rozkładu Kozak i współpracownicy [93] zaproponowali rozdzielanie efektów oddziaływań par cząsteczek od oddziaływań pomiędzy trzema lub czterema cząsteczkami. Zamiana skali aktywności na skalę molalności dokonana przez Friedmana i Krishnana [94,95] dała możliwości powiązania funkcji rozkładu radialnego z otrzymanymi doświadczalnie wartościami. Z kolei dzięki zastosowanej przez Desnoyera [96] modyfikacji teorii McMillana – Mayera możliwe stało się wyznaczanie entalpowych współczynników oddziaływania par za pomocą pomiarów kalorymetrycznych.

Entalpowe współczynniki oddziaływania par można otrzymać doświadczalnie wykorzystując pomiary entalpii rozpuszczania substancji X w roztworze substancji Y w 1 kg rozpuszczalnika S. Efekt cieplny zachodzący podczas rozpuszczania przedstawia zależność zaproponowana przez Desnoyera [96]:

$$\begin{aligned}\Delta_{sol}H &= N[H_s^* + m_x H_x^\ominus + m_y H_y^\ominus + m_x^2 h_{xx} + m_y^2 h_{yy} + 2m_x m_y h_{xy} + \\ &+ m_x^3 h_{xxx} + m_y^3 h_{yyy} + 3m_x^2 m_y h_{xxy} + 3m_x m_y^2 h_{xyy} + \dots] + \\ &- m_x N H_x^* - N[m_y H_y^\ominus + m_y^2 h_{yy} + m_y^3 h_{yyy} + \dots] = \\ &= N m_x (H_x^\ominus - H_x^*) + N[m_x^2 h_{xx} + 2m_x m_y h_{xy} + m_x^3 h_{xxx} + \\ &+ 3m_x^2 m_y h_{xxy} + 3m_x m_y^2 h_{xyy} + \dots]\end{aligned}\quad (2.5.2)$$

gdzie: m_x to stężenie substancji rozpuszczanej, a m_y współroztwarzalnika w jednostkach $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ rozpuszczalnika.

Desnoyer [96] wykazał, że całkowitą entalpię rozpuszczania jednego mola substancji rozpuszczonej w 1 kg rozpuszczalnika można przedstawić w postaci:

$$\Delta_{sol}H_m(XwS + Y) = H_x^\ominus - H_x^* + m_x h_{xx} + 2m_y h_{xy} + m_x^2 h_{xxx} + 3m_x m_y h_{xxy} + 3m_y^2 h_{xyy} + \dots \quad (2.5.3)$$

gdzie:

$\Delta_{sol}H(XwS + Y)$ – molowa entalpia czystej substancji X,

S+Y – mieszaniny rozpuszczalnik,

H_x^* - molowa entalpia czystej substancji X,

$H_x^\ominus$ – graniczna cząstkowa molowa entalpia substancji X w roztworze,

h_{xx} , h_{yy} , h_{xxx} – entalpowe współczynniki oddziaływania par i trójek pomiędzy podobnymi cząsteczkami,

h_{xy} , h_{xyy} – entalpowe współczynniki oddziaływania par i trójek pomiędzy różnymi cząsteczkami w roztworze.

W roztworze nieskończenie rozcieńczonym względem substancji X, gdy $m_x \rightarrow 0$ molową entalpię można wyrazić jako:

$$\Delta_{sol} H_m^\infty (XwS + Y) = \Delta_{sol} H_m^\infty (XwS) + 2m_y h_{xy} + 3m_y^2 h_{xyy} + \dots \quad (2.5.4)$$

gdzie: $\Delta_{sol} H_m^\infty (XwS+Y)$ to standardowa entalpia rozpuszczania substancji X w mieszaninie S+Y, $H_x^\ominus - H_x^* = \Delta_{sol} H^\infty (XwS)$ to standardowa entalpia rozpuszczania substancji X w czystym rozpuszczalniku S.

W celu wyznaczenia współczynników oddziaływania heterogenicznych par h_{xy} należy zróżniczkować równanie (2.5.4) względem m_y , przy $m_y \rightarrow 0$:

$$\left[\frac{\partial [\Delta_{sol} H_m^\infty (XwS + Y)]}{\partial m_y} \right]_{m_y \rightarrow 0} = 2h_{xy} \quad (2.5.5)$$

Standardowe entalpie rozpuszczania substancji X w czystym rozpuszczalniku S i mieszaninie S + Y wyznaczone doświadczalnie opisane są równaniem drugiego stopnia:

$$\Delta_{sol} H_m^\infty (XwS + Y) = \Delta_{sol} H_m^\infty (XwS) + bx_y + cx_y^2 + \dots \quad (2.5.6)$$

gdzie:

$$b = 2h_{xy}$$

$$c = 3h_{xyy}$$

2.6. Funkcje objętościowe

Termodynamiczna charakterystyka mieszanin i ich składników obejmuje m.in. funkcje objętościowe, odznaczające się wysoką czułością na zmiany strukturalne powstające w roztworach. Na objętość roztworu składa się wypadkowa objętości wszystkich znajdujących się w nim cząsteczek oraz sposobu ich upakowania, zatem objętość roztworu jest sumą cząstkowych objętości molowych składników tworzących roztwór. Przyjmuje ona następującą postać:

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad p, T = \text{const.} \quad (2.6.1)$$

gdzie: n_1 , n_2 oznacza odpowiednio liczbę moli rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, natomiast V_1 , V_2 to cząstkowe molowe objętości rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej.

2.6.1. Pozorna objętość molowa

Badania nad wodnymi roztworami elektrolitów pokazały, że substancja rozpuszczona ma duży wpływ na objętość powstałego roztworu. Roztwór elektrolitu często posiada mniejszą objętość niż czysty rozpuszczalnik, z którego zastał on przygotowany. W 1871 roku Marginac [97] zdefiniował wielkość charakteryzującą to zjawisko nazywając ją pozorną objętością molową (V_Φ), która stała się niezwykle przydatna do opisu interakcji substancji rozpuszczonej z rozpuszczalnikiem. Autor przedstawił ją następującym równaniem:

$$V_\Phi = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2} \quad (2.6.1.1)$$

gdzie: n_1 i n_2 to liczba moli odpowiednio rozpuszczalnika i elektrolitu, V odpowiada objętości roztworu a V_1^0 to objętość molowa rozpuszczalnika.

Jak wynika z powyższego równania pozorna objętość molowa (V_Φ) substancji rozpuszczonej w roztworze jest to różnica pomiędzy objętością roztworu i rozpuszczalnika w przeliczeniu na jeden mol rozpuszczonego elektrolitu. Pozorna objętość molowa może przyjmować różne wartości w zależności od wpływu elektrolitu na strukturę rozpuszczalnika, gdy zostaje ona porządkowana objętość maleje, a gdy niszczona – rośnie. W praktyce w celu wyznaczenia wartości pozornej objętości molowej wykonuje się precyzyjne pomiary gęstości roztworu elektrolitu o określonym składzie oraz czystego rozpuszczalnika stosując prostą zależność:

$$V_\Phi = \frac{M_2}{d} + \frac{1000(d - d_0)}{m d d_0} \quad (2.6.1.2)$$

gdzie: M_2 to masa molowa substancji rozpuszczonej (g/mol), d i d_0 to odpowiednio gęstości roztworu i rozpuszczalnika (g/cm³) a m to skład roztworu wyrażony przez podanie liczby moli elektrolitu przypadającego na kilogram rozpuszczalnika (mol/kg) (molalność).

2.6.2. Graniczna pozorna objętość molowa

Pozorna objętość molowa w roztworach nieskończenie rozcieńczonych odpowiada granicznej pozornej objętości molowej (V_{Φ}^0), która z definicji równa jest cząstkowej objętości molowej (V^0) zwanej również standardową cząstkową objętością molową.

$$V^0 = V_{\Phi}^0 = \lim_{c \rightarrow 0} V_{\Phi} \quad (2.6.2.1)$$

Wartości granicznych pozornych objętości molowych są bardzo pomocnym źródłem informacji mówiącym o charakterze oddziaływań zarówno w ciekłych układach jon – rozpuszczalnik jak również mieszanych rozpuszczalnikach. Wynika to z faktu, że w roztworach nieskończenie rozcieńczonych mogą zostać pominięte efekty pochodzące z oddziaływań międzyjonowych substancji rozpuszczonej.

Standardowa cząstkowa objętość molowa składa się z niezależnych udziałów jonowych co oznacza, że jest wielkością addytywną:

$$V_{\Phi}^0 = V_{\Phi}^0(\text{kation}) + V_{\Phi}^0(\text{anion}) \quad (2.6.2.2)$$

Powstało kilka modeli tłumaczących wpływ jonów na strukturę roztworu. Frank i Wen [98] opisali każdy z udziałów jonowych $V_{\Phi}^0(\text{jon})$ w przypadku wodnych roztworów, jako sumę czterech składowych:

$$V_{\Phi}^0(\text{jon}) = V_{\text{int}}^0 + V_{\text{el}}^0 + V_{\text{dis}}^0 + V_{\text{cag}}^0 \quad (2.6.2.3)$$

gdzie: V_{int}^0 to objętość własna jonu, V_{el}^0 odpowiada zmianie objętości roztworu związanej z uwzględnieniem zjawiska elektrostrykcji, V_{dis}^0 to zmiana objętości roztworu związana z tworzeniem w strukturze rozpuszczalnika wolnych przestrzeni, natomiast V_{cag}^0 jest zmianą objętości związaną z utworzeniem tzw. “klatki” czyli uporządkowanej sfery solwatacyjnej wokół jonu.

Marcus [99] dla roztworów w rozpuszczalnikach niewodnych zaproponował poniższe równanie:

$$V_{\Phi}^0(\text{jon}) = V_{\text{int}}^0 + V_{\text{el}}^0 + V_{\text{str}}^0 \quad (2.6.2.3)$$

gdzie: V_{str}^0 odzwierciedla wszystkie zmiany objętości w strukturze otaczającego jon rozpuszczalnika.

Oba powyższe modele przysparzały trudności w obliczeniu wartości V_{dis}^0 i V_{cag}^0 jak również efektu strukturalnego V_{str}^0 , dlatego też ograniczało to ich stosowanie. W 1957 roku

Hepler [100] stwierdził, że dla roztworów niewodnych udziały V_{dis}^0 i V_{cag}^0 są niewielkie, dlatego można je pominąć. Zatem graniczna pozorna objętość molowa jonu $V_{\Phi}^0(jon)$ jest sumą objętości własnej jonu oraz ujemnej objętości elektrostrykcji spowodowanej zmniejszeniem objętości roztworu wywołanym przyciąganiem elektrostatycznym między jonem a solwatującymi go cząsteczkami rozpuszczalnika:

$$V_{\Phi}^0(jon) = V_{int}^0 + V_{el}^0 \quad (2.6.2.4)$$

Autor [100] porównał zależność $V_{\Phi}^0(jon)$ z wielkością promienia jonowego, gdzie wartość pierwszego członu jest proporcjonalna do trzeciej potęgi promienia krystalograficznego (r) jonu, natomiast drugiego do kwadratu ładunku (z^2) a odwrotnie proporcjonalna do promienia jonu:

$$V_{\Phi}^0(jon) = A \cdot r^3 - \frac{(B \cdot z^2)}{r} \quad (2.6.2.5)$$

Współczynniki A i B to stałe empiryczne, które zależą od wielkości cząsteczek rozpuszczalnika. Równanie Haplera [100] znalazło zastosowanie do wyznaczenia $V_{\Phi}^0(jon)$ w wielu rozpuszczalnikach.

2.6.3. Wyznaczanie granicznej pozornej objętości molowej

Pozorne objętości molowe (V_{Φ}) osiągają wartości graniczne, gdy stężenie substancji rozpuszczonej dąży do zera. Ekstrapolując zależność pozornej objętości molowej od stężenia można zatem w prosty sposób uzyskać wartości granicznej pozornej objętości molowej (V_{Φ}^0) odpowiadającej wartościom standardowej cząstkowej objętości molowej (V^0).

Metoda ekstrapolacyjna została po raz pierwszy użyta w 1929 roku przez Massona [101], który zaproponował proste równanie empiryczne opisujące zależność pozornej objętości molowej od stężenia:

$$V_{\Phi} = V_{\Phi}^0 + S_v \cdot \sqrt{c} \quad (2.6.3.1)$$

gdzie: S_v to stała empiryczna, której wartość zależy od rodzaju elektrolitu oraz właściwości rozpuszczalnika. Równanie Massona stosowane jest do chwili obecnej.

Redlich, Rosenfeld i Meyer [102-104] przedstawili teoretyczne podejście oparte na pochodnej ciśnieniowej równania wynikającego z teorii Debye'a – Hückel'a opisującej współczynniki aktywności roztworów elektrolitów. Zaproponowane przez autorów równanie

ekstrapolacyjne jest spełnione tylko dla tzw. jonów izolowanych, a więc jedynie dla roztworów o odpowiednio niskich stężeniach. Przyjmuje ono następującą postać:

$$V_{\Phi} = V_{\Phi}^0 + S_V^{DH} \cdot \sqrt{c} \quad (2.6.3.2)$$

gdzie S_V^{DH} jest teoretycznym nachyleniem wynikającym z granicznego równania Debye'a – Hückel'a. W danej temperaturze wartość parametru S_V^{DH} dla elektrolitów o tym samym typie wartościowości jest identyczna, a więc ten sam typ elektrolitów charakteryzuje się jednakowym współczynnikiem kierunkowym prostej ekstrapolacyjnej. Parametr S_V^{DH} opisuje poniższą zależność wiążącą ze sobą wartościowość jonów elektrolitu z właściwościami rozpuszczalnika:

$$S_V^{DH} = \left[\frac{1}{2} \cdot (v_+ \cdot z_+^2 + v_- \cdot z_-^2) \right]^{3/2} \cdot \frac{N_A^2 \cdot e^3}{\sqrt{8 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_0^3 \cdot \epsilon^3}} \cdot \left[\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P} \right)_T - \frac{\kappa_T}{3} \right] \quad (2.6.3.3)$$

w której znaki + oraz – zapisane w indeksach dolnych oznaczają kationy i aniony, v to liczba jonów o ładunku z , na które dysocjuje elektrolit, N_A jest liczbą Avogadro, e to jednostkowy ładunek elementarny, ϵ to względna przenikalność elektryczna rozpuszczalnika, ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni, κ_T to współczynnik ściśliwości izotermicznej rozpuszczalnika, natomiast $(\partial \ln \epsilon / \partial P)_T$ jest pochodną ciśnieniową stałej dielektrycznej.

Redlich i Meyer [104], aby umożliwić stosowanie powyższego równania dla roztworów w szerszym zakresie stężeń (do 1 M) wprowadzili dodatkowy człon empiryczny ($b_v \cdot c$) otrzymując zależność zwaną jako równanie RRM:

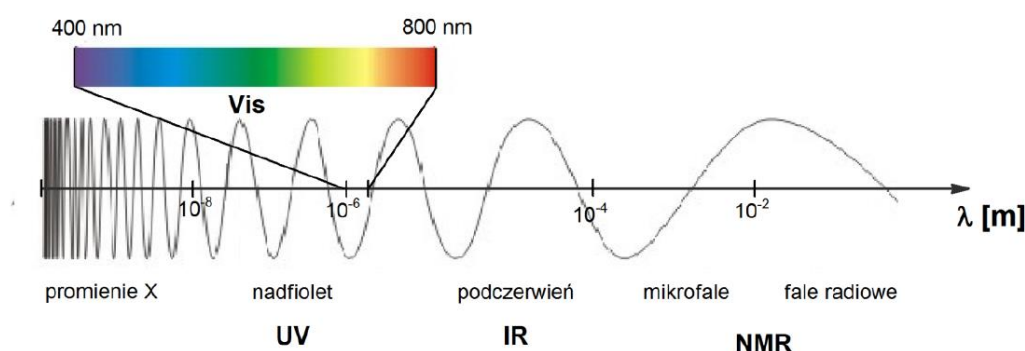
$$V_{\Phi} = V_{\Phi}^0 + S_V^{DH} \cdot \sqrt{c} + b_v \cdot c \quad (2.6.3.4)$$

Wykorzystując ekstrapolacyjne równanie Redlicha-Rosenfelda-Meyera do sporządzenia wykresu obrazującego przebieg zależności $(V_{\Phi} - S_V^{DH} \cdot \sqrt{c}) = f(c)$ możliwe jest wyznaczenie granicznej pozornej objętości molowej oraz wartości parametru b_v . Równanie RRM ma jednak spore ograniczenia, gdyż ze względu na brak danych potrzebnych do wyznaczenia współczynnika S_V^{DH} dla wielu rozpuszczalników nie może być ono powszechnie używane dla roztworów niewodnych.

3. Część eksperymentalna

3.1. Spektroskopia UV – VIS

Spektroskopia jest techniką analityczną służącą do interpretacji widm uzyskiwanych w wyniku oddziaływań promieniowania elektromagnetycznego z materią. Rodzaje promieniowania elektromagnetycznego pozwalają wyodrębnić różne metody spektroskopowe: UV, VIS, IR czy NMR (Rys. 3.1).



Rys. 3.1 Zakresy promieniowania elektromagnetycznego wykorzystywane w różnych typach spektroskopii

Absorpcja promieniowania w obszarze UV/VIS prowadzi do zmiany poziomów energetycznych elektronów walencyjnych powodując przejście elektronu z poziomu podstawowego na poziom o wyższej energii. W spektroskopii UV/VIS próbka badana naświetlana jest promieniowaniem w zakresie od 200 nm do 780 nm. Zdolność do absorpcji światła w tym przedziale wykazują związki organiczne posiadające w swojej budowie grupy chromoforowe, w obrębie których elektron może przejść ze stanu podstawowego do wzbudzonego. Chromoforami są zazwyczaj grupy posiadające wiązania wielokrotne oraz układy aromatyczne, dlatego też spektroskopia UV/VIS często stosowana jest w badaniach struktur związków organicznych.

Widma UV/VIS zaliczane są do elektronowych widm absorpcyjnych. Przedstawiają one zależności absorpcji A substancji badanej od długości promieniowania λ (nm). Zgodnie z prawem Lamberta–Beera, absorpcja wiązki promieniowania monochromatycznego przechodzącej przez jednorodny roztwór substancji jest wprost proporcjonalna do stężenia molowego roztworu c [mol/l] i grubości warstwy absorbującej l [cm].

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (3.1.1.)$$

gdzie: ε – molowy współczynnik absorpcji [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

3.1.1. Budowa i zasada działania spektrofotometru

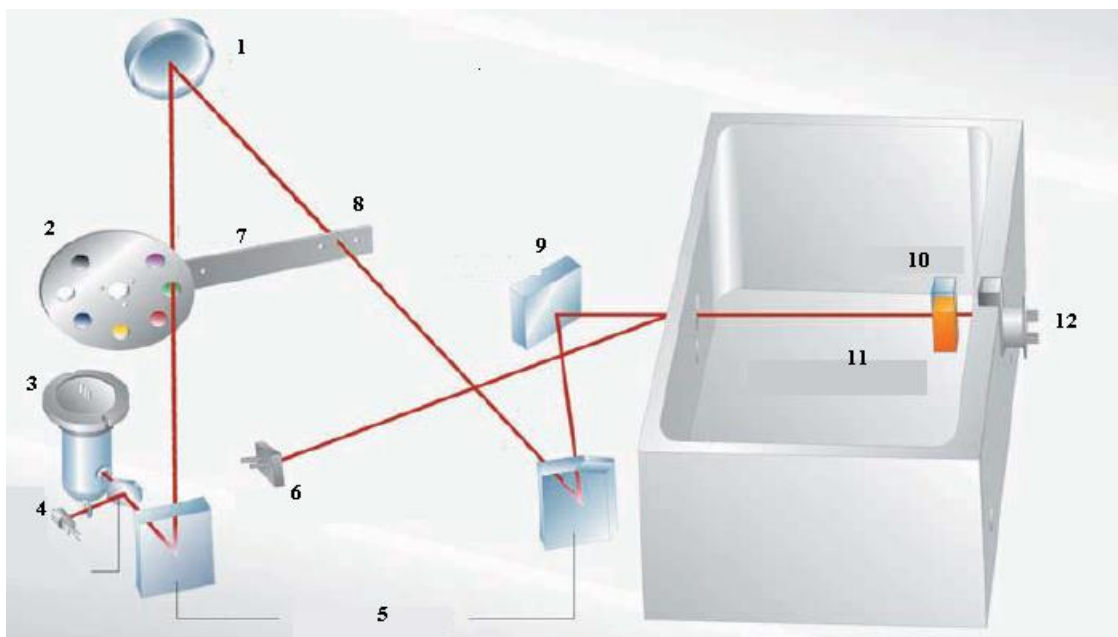
Pomiary absorpcji oznaczanych związków zostały wykonane przy użyciu spektrofotometru SPECORD 50 (Analitik Jena). Urządzenie to (Rys. 3.1.1.1) sterowane jest komputerowo. W programie WinAspect użytkownik dobiera parametry pracy przyrządu: długość fali, rozdzielczość wiązki oraz szybkość skanowania. Do standardowych pomiarów służy kuweta kwarcowa o szerokości 1 cm. Spektrofotometr charakteryzuje się dokładnością pomiaru absorbancji rzędu 1×10^{-4} jednostki absorbancji. Absorbancje badanych roztworów i używanych do ich przygotowania rozpuszczalników rejestrowano względem powietrza jako odnośnika.



Rys. 3.1.1.1 Spektrofotometr Specord 50 Analitik Jena

Spektrofotometr Specord 50 to urządzenie, w którym źródłem promieniowania są lampy: deuterowa (zakres bliskiego ultrafioletu UV) i halogenowa (zakres światła widzialnego VIS). Schemat budowy spektrofotometru przedstawia rysunek 3.1.1.2. Emitowane światło przepuszczone jest przez monochromator, po czym trafia do układu zwierciadeł i soczewek. W dalszej kolejności przechodzi przez kuwetę wypełnioną badaną cieczą aż do detektora. Zastosowana technologia podziału wiązki umożliwia zachowanie

wysokiej przepustowości promieniowania, a także wysokiej stabilności pracy, ponieważ analiza natężenia światła w wiązce odniesienia umożliwia kompensację różnic wydajności źródła promieniowania spowodowanego nagrzananiem lampy oraz zmianami temperatury otoczenia.



Rysunek 3.1.1.2 Schemat budowy spektrofotometru SPECORD 50: 1 - wklęsła siatka dyfrakcyjna odbiciowa, 2 - filtr, 3 - lampa deuterowa, 4 - lampa halogenowa, 5 - lustro kwarcowe, 6 - detektor wiązki odniesienia, 7 - szczelina wejściowa, 8 - szczelina wyjściowa, 9 - kwarcowe zwierciadło płaskie, 10 - kuweta, 11 - komora na próbkę, 12 - detektor

3.1.2. Metoda pomiaru rozpuszczalności

Do próbek typu Eppendorf o pojemności 2 ml odważono badane pochodne kwasu cynamonowego. Następnie naważki zalano 2 ml wody lub 2 ml wodnych roztworów β -cyklodekstryny o stężeniu od 1 mM do 14 mM bądź α -cyklodekstryny o stężeniu od 1 mM do 90 mM. Wielkość naważki badanego kwasu była tak dobrana, by pewna ilość osadu pozostała nierozpuszczona po ustaleniu się równowagi. Przygotowane w ten sposób roztwory nasycano przez tydzień w temperaturze pokojowej. Przed przystąpieniem do pomiarów próbki zostały odwirowane, a pobrany znad osadu klarowny roztwór rozcieńczano wodą tak, aby widmo oznaczanego związku mieściło się w zakresie prostoliniowego przebiegu zależności Lamberta–Beera. Pomiar rozpuszczalności substancji pod wpływem cyklodekstryn pozwalają wyznaczyć wartości stałej tworzenia kompleksów inkluzyjnych za pomocą metody

Higuchi – Connors [106]. Metoda ta wykorzystuje liniową zależność stężenia gościa (sól sodowa pochodnych kwasu cynamonowego) od stężenia gospodarza (cyklodekstryna). Punkt przecięcia wykresu z osią rzędnych jest wartością równowagowej rozpuszczalności substancji badanej (D_0), gdy w roztworze nie ma cyklodekstryny. Rozpatrując kompleksy typu 1 : 1 nachylenie krzywej do osi odciętych przyjmuje wartość mniejszą od jedności, zatem stałą trwałości kompleksu oszacować można z nachylenia w oparciu o poniższe równanie:

$$K1:1 = \frac{\text{współczynnik nachylenia}}{D_0(1 - \text{współczynnik nachylenia})}$$

gdzie: D_0 – rozpuszczalność substancji, gdy w rozpuszczalniku nie ma cyklodekstryny.

3.2. Izotermiczny kalorymetr miareczkujący MicroCal VP-ITC

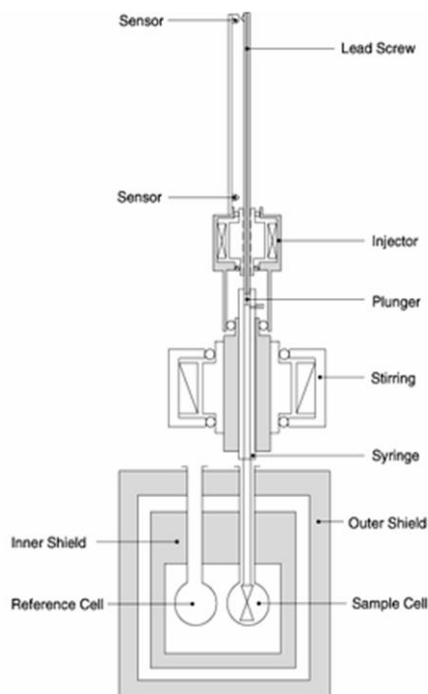
Izotermiczna kalorymetria miareczkująca jest metodą umożliwiającą badanie termodynamiki oddziaływań pomiędzy molekułami w roztworze. Kalorymetr ITC (Rys. 3.2.1) mierzy ilość ciepła wydzielonego lub pochłanianego w wyniku utworzenia wiązania międzycząsteczkowego powstałego w procesie miareczkowania. Analizując wyniki pomiaru miareczkowania kalorymetrycznego roztworów składników kompleksu możliwe jest wyznaczenie stałej tworzenia kompleksu (K), jego stechiometrii (N), entalpii (ΔH°) oraz entropii (ΔS°) reakcji.



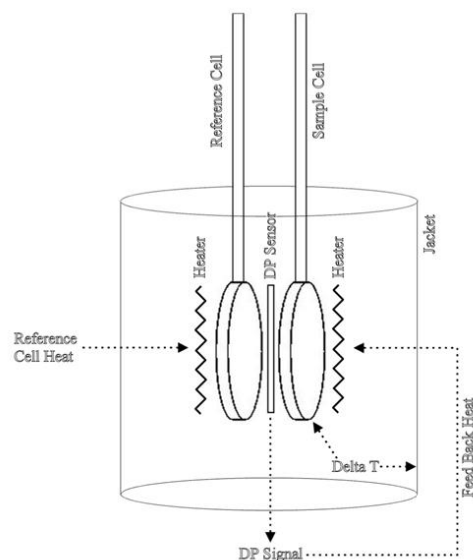
Rys. 3.2.1 Kalorymetr MicroCal VP-ITC

3.2.1. Budowa i zasada działania kalorymetru

Kalorymetr ITC zbudowany jest z dwóch identycznych cel (pomiarowej i odniesienia) umieszczonych symetrycznie wewnątrz osłony adiabatycznej oraz automatycznej strzykawki miareczkującej (Rys. 3.2.1.1). Cella pomiarowa o objętości 1,4275 ml wypełniona jest roztworem badanym, do którego podczas pomiaru dodawany jest titrant znajdujący się w strzykawce. Pomiędzy celami znajduje się czujnik temperatury (Rys. 3.2.1.2) mierzący różnicę temperatur obu cel. Strzykawka o pojemności 287,37 μl wypełniana jest roztworem miareczkującym. Obrotowa igła strzykawki automatycznej zakończona jest wyprofilowaną końcówką, dzięki czemu spełnia również rolę mieszadła. Wynikiem miareczkowania jest uwalnianie bądź absorbowanie ciepła powstającego na skutek oddziaływania między cząsteczkami reagentów. Efekt energetyczny ściśle zależy od ilości moli związanego titranta. Podczas reakcji endotermicznej cella pomiarowa ma niższą temperaturę od celi odniesienia. W tym przypadku czujnik temperatury wysyła sygnał do układu sterującego elementem grzejmym, aby w celu wyrównania temperatur dogrzał celę pomiarową. Kiedy z kolei zachodzi proces egzotermiczny następuje zmniejszenie dostarczanej mocy do momentu wyrównania się temperatur obu cel.

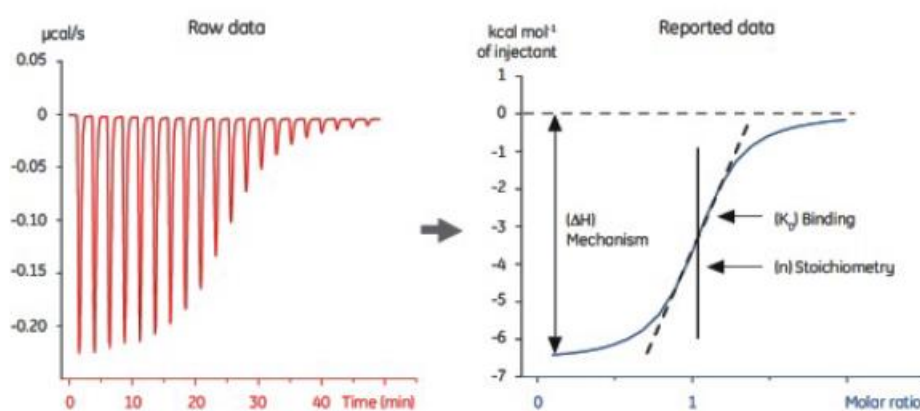


Rys. 3.2.1.1 Schemat izotermicznego kalorymetru miareczkującego



Rys. 3.2.1.2. Pomiar temperatury kalorymetru pomiędzy celą odniesienia a celą pomiarową

Otrzymany w wyniku miareczkowania termogram (Rys. 3.2.1.3) przedstawia serię pików odpowiadających poszczególnym etapom miareczkowania. W przypadku procesu endotermicznego piki otrzymane na wykresie skierowane są w górę, natomiast, gdy zachodzi proces egzotermiczny w dół. Ilość wydzielonego ciepła w każdym kolejnym nastrzyku charakteryzuje pole powierzchni odpowiadające mu pikowi. W wyniku scałkowania pól powierzchni pików otrzymuje się krzywą miareczkowania kalorymetrycznego (Rys. 3.2.1.3) zwaną również izotermą miareczkowania. Na podstawie krzywej określona zostaje stechiometria utworzonego kompleksu (N), stała tworzenia (K) oraz entalpia reakcji (ΔH).



Rys. 3.2.1.3 Termogram i krzywa miareczkowania

Izotermiczny kalorymetr miareczkujący MicroCal VP-ITC podłączony jest do komputera. Oprogramowanie służące do sterowania pracą kalorymetru umożliwia dobór parametrów pomiaru takich jak: temperatura, ilość i objętość dozowanej porcji titranta, czas trwania nastrzyku oraz odstępy między kolejnymi dozowaniami, a także szybkość mieszania. Powstała różnica temperatur cel jest kompensowana za pomocą grzania lub chłodzenia, co zostaje zarejestrowane przez układ pomiarowy jako moc wyrażona w ($\mu\text{cal s}^{-1}$), która została użyta, aby utrzymać stałą temperaturę cel. Uzyskane w ten sposób dane eksperymentalne rejestrowane są jako funkcja mocy od czasu, dzięki czemu otrzymywane są wykresy przedstawiające serię pików. Oprogramowanie uwzględnia zmiany stężeń spowodowane wypchnięciem części roztworu z celi pomiarowej do przestrzeni retencyjnej urządzenia na skutek wprowadzenia do niej roztworu miareczkującego. Końcowy wynik eksperymentu przedstawiony jest w postaci krzywej miareczkowania jako funkcja zmian wartości efektu cieplnego (entalpii) [kcal mol^{-1}], odpowiadającej poszczególnym porcjom

titranta wprowadzonego do celi pomiarowej, od stosunku molowego titranta do substancji miareczkowanej.

3.2.2. Procedura pomiarowa

Substancjami użytymi do badań były kwasy: cynamonowy, p-kumarowy, kawowy, ferulowy, synapinowy oraz α - i β -cyklodekstryna. Badane związki były suszone w suszarce próżniowej Binder VD23. Użyte do pomiarów wodne roztwory wyżej wymienionych substancji zostały przygotowane wykorzystując wagę analityczną Metler Toledo AE240. Substancje badane odważano z dokładnością wynoszącą 0,00001 g.

Pomiary wykonane przy użyciu kalorymetru ITC posłużyły do scharakteryzowania oddziaływań pochodnych kwasu cynamonowego z α - i β -cyklodekstryną w wodzie. W tym celu przeprowadzone zostały pomiary miareczkowania kalorymetrycznego wodnego roztworu kwasu (w celi pomiarowej) wodnym roztworem cyklodekstryny (w strzykawce), a także dodatkowo pomiary rozcieńczania wodnych roztworów kwasu i cyklodekstryny czystym rozpuszczalnikiem. Wyznaczenie bezpośredniego efektu energetycznego towarzyszącego procesom tworzenia kompleksów inkluzyjnych ligand (kwas) – receptor (cyklodekstryna) było możliwe dzięki odjęciu od efektu cieplnego mieszania roztworów kwasu z cyklodekstryną, efektów cieplnych towarzyszących rozcieńczaniu roztworów kwasu i cyklodekstryny.

Strzykawka miareczkująca dozowała do celi pomiarowej 5 μ l titranta co 350 sekund. Podczas pomiaru wykonywano 50 nastrzyków, a czas trwania pojedynczego nastrzyku wynosił 10 sekund. Igła strzykawki automatycznej obracała się z szybkością 307 obrotów na minutę. Wszystkie pomiary przeprowadzone były w temperaturze 298.15 K.

3.2.3. Sposób analizy efektów cieplnych miareczkowania kalorymetrycznego wykorzystując model jednego rodzaju miejsc

Otrzymane w wyniku miareczkowania kalorymetrycznego zależności efektów cieplnych oddziaływania od składu badanych roztworów opisane zostały automatycznie przez oprogramowanie kalorymetru: VP Viewer 2000 (MicroCal) oraz Origin 7 (OriginLab).

W przypadku prowadzonych pomiarów kalorymetrycznych celi pomiarowa wypełniona jest roztworem liganda M o stężeniu M_t^0 , który jest miareczkowany wodnym roztworem receptora X. Wartość objętości roboczej celi wynosi V_0 , objętość poszczególnego i-tego nastrzyku wynosiła ΔV_i a całkowita objętość nastrzykniętego receptora M wynosi ΔV . [105] Przy założeniu addytywności objętości spełnione jest równanie:

$$\Delta V = \sum \Delta V_i \quad (3.2.3.1)$$

Podczas wprowadzania do celi pomiarowej kolejnych porcji titranta ΔV_i niewielka ilość cieczy wypływała do przestrzeni retencyjnej. Ze względu na to, stężenie liganda w celi pomiarowej stopniowo maleje, ponieważ liczba moli substancji znajdująca się w roztworze wyjściowym ulega rozcieńczaniu w większej objętości $\Delta V + V_0$. Stężenie wypchniętej objętości liganda jest wartością średnią ze stężenia początkowego M_t^0 oraz stężenia roztworu liganda M_t znajdującego się w objętości roboczej celi pomiarowej. Liczba moli liganda opisywana jest zatem poniższym równaniem:

$$M_t^0 V_0 = M_t V_0 + \frac{1}{2} (M_t + M_t^0) \Delta V \quad (3.2.3.2)$$

W wyniku przekształcenia równanie (3.2.3.2) przyjmuje postać:

$$M_t = M_t^0 \left(\frac{1 - \frac{\Delta V}{2V_0}}{1 + \frac{\Delta V}{2V_0}} \right) \quad (3.2.3.3)$$

Wartość stężenia receptora X_t znajdującego się w objętości roboczej celi pomiarowej jest związana z teoretycznym stężeniem X_t^0 (stężenie jakie byłoby, gdyby cała objętość wprowadzonego receptora znajdowała się w celi roboczej) w objętości V_0 i wynosi:

$$X_t^0 V_0 = X_t V_0 + \frac{1}{2} X_t \Delta V \quad (3.2.3.4)$$

Stąd:

$$X_t = \left(\frac{X_t^0}{1 + \frac{\Delta V}{2V_0}} \right) \quad (3.2.3.5)$$

Wzory (3.2.3.3) oraz (3.2.3.4) używane są przez oprogramowanie jako poprawki uwzględniające zmiany stężenia X_t i M_t w objętości roboczej V_0 , które są efektem wypłynięcia części badanego roztworu poza objętość roboczą podczas dozowania kolejnych porcji roztworu.

W przypadku makromolekuły o jednym rodzaju miejsc aktywnych stała wiązania wyraża się wzorem:

$$K = \frac{\Theta}{(1-\Theta)[X]} \quad (3.2.3.6)$$

gdzie:

$[X]$ – stężenie wolnego liganda w stanie równowagi,

Θ – ułamek miejsc zajętych przez ligand X.

Aktualne stężenie liganda w objętości roboczej opisuje wzór:

$$X_t = [X] + n\Theta M_t \quad (3.2.3.7)$$

gdzie:

n – liczba miejsc aktywnych

$[X]$ – stężenie wolnego liganda

X_t – całkowite stężenie liganda

M_t – całkowite stężenie receptora

Podstawiając równanie (3.2.3.7) do równania (3.2.3.6) otrzymuje się zależność:

$$\Theta^2 - \Theta \left[1 + \frac{X_t}{nM_t} + \frac{1}{nKM_t} \right] + \frac{X_t}{nM_t} = 0 \quad (3.2.3.8)$$

której pierwiastkiem mającym sens fizyczny jest:

$$\Theta = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{X_t}{nM_t} + \frac{1}{nKM_t} - \sqrt{\left(1 + \frac{X_t}{nM_t} + \frac{1}{nKM_t} \right)^2 - \frac{4X_t}{nM_t}} \right] \quad (3.2.3.9)$$

Całkowita ilość ciepła Q wymieniona w trakcie miareczkowania roztworu w objętości roboczej V_0 przy ułamku obsadzonych miejsc Θ wynosi:

$$Q = n\Theta M_t \Delta H V_0 \quad (3.2.4.10)$$

gdzie:

ΔH – molowe ciepło wiązania liganda z miejscem aktywnym receptora

Wprowadzając wyrażenie (3.2.3.9) do równania (3.2.3.10) otrzymuje się zależność:

$$Q = \frac{nM_t \Delta H V_0}{2} \left[1 + \frac{X_t}{nM_t} + \frac{1}{nKM_t} - \sqrt{\left(1 + \frac{X_t}{nM_t} + \frac{1}{nKM_t} \right)^2 - \frac{4X_t}{nM_t}} \right] \quad (3.2.3.11)$$

Ciepło wymienione podczas pomiaru miareczkowania kalorymetrycznego może zostać wyliczone dla dowolnie przyjętych wartości K , n i ΔH . Wyrażenie (3.2.3.11) wykorzystywane jest jedynie dla cieczy pozostającej w objętości roboczej V_0 . Do wartości obliczonego efektu cieplnego dla każdego następnego nastrzyku dodana zostaje poprawka na objętość wypchniętego roztworu. Poprawka uwzględnia fakt, że pewna ilość roztworu, który znajduje się w objętości roboczej wnosi wkład energetyczny do efektu cieplnego zanim opuści celę roboczą V_0 . Objętość cieczy wypchniętej do przestrzeni retencyjnej ma około 50% udziału w efekcie cieplnym związanym z równowagą objętością pozostającą w objętości roboczej celi. Wyrażenie na ciepło wymienione w trakcie i -tego nastrzyku ma postać:

$$\Delta Q'(i) = Q(i) + \frac{\Delta V_i}{V_0} \left[\frac{Q(i) + Q(i-1)}{2} \right] - Q(i-1) \quad (3.2.3.12)$$

Program sterujący automatycznie uwzględnia poprawki przedstawione w równaniach (3.2.3.3), (3.2.3.5) i (3.2.3.12).

3.3. Kalorymetr nieizotermiczno – nieadiabetyczny

Pomiary entalpii rozpuszczania wybranych soli sodowych pochodnych kwasu cynamonowego w wodzie oraz wodnych roztworach mocznika w temperaturze 298.15 K przeprowadzone zostały wykorzystując kalorymetr nieizotermiczno – nieadiabetyczny (Rys. 3.3.1.), skonstruowany w Zakładzie Chemii Biofizycznej Katedry Chemii Fizycznej UŁ.

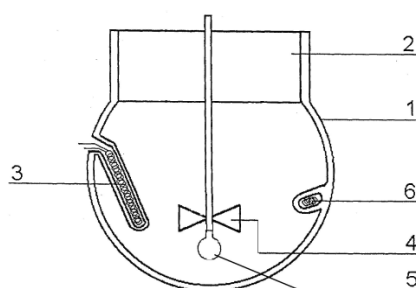


Rys. 3.3.1 Kalorymetr nieizotermiczno – nieadiabatyczny

3.3.1. Opis aparatury

Naczynie kalorymetryczne (Rys. 3.3.1.1) to szklana okrągłodenna kolba o pojemności 60 cm³. W ściankach naczynia wtopione zostały dwa termistory o oporze 10 kΩ, dzięki którym możliwy był pomiar zmian temperatury cieczy podczas procesów rozpuszczania oraz kalibracji. W naczyniu umieszczona została również szklana kieszeń, w której osadzona została grzałka elektryczna o oporze 16.4 Ω. Funkcję grzałki pełnił opornik zasilany prądem stałym, którego moc regulował zasilacz Matrix MPS – 3003S. Czas przepływu prądu przez grzałkę sterowany był z dokładnością 0.001 s za pomocą przekaźnika czasowego ANLY Electronics H5CLR-11, który wpięty był w układ zasilacza. Wartości natężenia prądu przepływającego przez grzałkę odczytywane były z wyświetlacza cyfrowego multimetru Axio – Met AX-105. W przypadku kalorymetru isoperibol zamiast rejestratora analogowego został użyty cyfrowy multimetr Axio Met AX-178. Woltomierz AX – 178 bezpośrednio podłączony był do komputera wykorzystując kabel IrDa/USB, dzięki czemu możliwe było rejestrowanie

przebiegu pomiaru w programie DMM Viewer. Wartości zmian napięcia prądu płynącego przez termistory, wywołane zmianą temperatury wewnątrz kalorymetru zapisywane były w pliku Excel. Przebieg zmian temperatury analizowany i opracowany był z wykorzystaniem programu Origin. Naczynie kalorymetryczne zamknięte było teflonowym korkiem, w środku którego koncentrycznie umocowane było szklane mieszadło pełniące jednocześnie rolę zbijaka dla podwieszanej do niego ampułki zawierającej badaną substancję. Napełnione naczynie kalorymetryczne zamykane było w termostacie, zbudowanym z pojemnika ze stali nierdzewnej, umieszczonego w plastikowym naczyniu. Przestrzeń pomiędzy tymi dwoma naczyniami wypełniała izolacja termiczna. Omawiany termostat utrzymywał temperaturę 298.15 K z dokładnością ± 0.0002 (deg) przy temperaturze otoczenia niższej o około 5 K.



Rys. 3.1.1.1 Schemat naczynia kalorymetrycznego: 1 - kolba, 2 - teflonowy korek, 3 - grzałka, 4 – mieszadło, 5 – ampłka, 6 – termistor

3.3.2. Procedura pomiarowa

Wybrane sole sodowe pochodnych kwasu cynamonowego oraz mocznik przed rozpoczęciem pomiarów były suszone w suszarce próżniowej Binder VD 23 pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80 °C (sole sodowe) i 50 °C (mocznik). Woda używana do przygotowywania roztworów była trójкратно destylowana i odgazowana. Wodne roztwory mocznika sporządzano wagowo wykorzystując wagę WPS 600/C/10 firmy Radwag charakteryzującą się dokładnością ± 0.01 g. Wartość masy badanej substancji umieszczonej w ampułce obliczona została z różnicy mas napełnionej i pustej ampułki, do tego celu wykorzystano wagę analityczną Metler Toledo AE240 o dokładności ± 0.00001 g.

Pomiary kalorymetryczne prowadzone były w temperaturze 298.15 K. Przygotowaną ampułkę z odważoną badaną substancją umocowano do szklanego mieszadła. Naczynie kalorymetryczne napełnione wodą lub wodnym roztworem mocznika o znanej masie i molalności zamykano teflonowym korkiem ze szklanym mieszadłem oraz podwieszoną

ampułką z badaną substancją, które umieszczano w komorze termostatu. Dzięki programowi DMM Viewer możliwe było monitorowanie w czasie rzeczywistym stanu wytermostatowania układu pomiarowego. Po uzyskaniu stanu równowagi, rejestrowano przez około 6 – 7 minut zmiany temperatury zachodzące wewnątrz kalorymetru (okres początkowy kalibracji), a następnie używając przełącznika czasowego ANLY włączano grzałkę na 10 – 15 sekund jednocześnie zapisując wartość natężenia prądu płynącego przez grzałkę. Po zakończeniu grzania przez kolejne 6 – 8 minut termostatowano układ rejestrując zmiany temperatury okresu końcowego kalibracji, który był jednocześnie początkowym okresem kolejnej kalibracji. Zbicie ampułki następowało po drugiej kalibracji, która wykonywana była według wyżej opisanej procedury pomiarowej. Proces rozpuszczania badanej substancji rejestrowany był przez około 8-10 minut, a po jego zakończeniu, o czym świadczył obserwowany prostoliniowy przebieg zmian temperatury, wykonano analogicznie ostatnią kalibrację układu. W celu wyznaczenia przyrostu temperatury (ΔT) bądź jej spadku podczas endotermicznego procesu rozpuszczania substancji badanej, stosowano graficzną metodę Dickinsona.

Wartość średniej pojemności cieplnej kalorymetru (K) dla poszczególnych pomiarów obliczana była z następującej zależności dla 2-3 procesów kalibracji:

$$K = \frac{I^2 \cdot R \cdot t}{\Delta T_k} \quad (3.3.2.1)$$

gdzie:

I – natężenie prądu płynącego przez grzałkę [A],

R – opór grzałki [Ω],

t – czas przepływu prądu przez grzałkę [s],

ΔT_k – zmiana temperatury podczas kalibracji, wyznaczona na podstawie graficznej metody Dickinsona w programie Origin [mV].

Efekt cieplny rozpuszczania badanej substancji wyliczano z następującej zależności:

$$\Delta_{sol} H_m = \frac{\bar{K} \cdot \Delta T_{ef} \cdot M_s}{m_s} \quad (3.3.2.2)$$

gdzie:

$\Delta_{sol} H_m$ – molowa entalpia rozpuszczania [$J \cdot mol^{-1}$],

$\bar{K}$ – równoważnik cieplny kalorymetru, będący średnią trzech kalibracji [$J \cdot mV^{-1}$],

ΔT_{ef} – zmiana temperatury towarzysząca procesowi rozpuszczania substancji [mV]
wyznaczona metodą graficzną Dickinsona,

M_s – masa molowa substancji rozpuszczonej [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$],

m_s – masa substancji rozpuszczonej [g].

3.3.3. Sposób analizy błędów doświadczalnych

Wartości entalpii rozpuszczania badanej substancji wyznaczone zostały za pomocą poniższego równania:

$$\Delta_{sol}H_m = \frac{R \cdot I^2 \cdot t \cdot \Delta T_{ef} \cdot M_s}{\Delta T_k \cdot m_s} \quad (3.3.3.1)$$

gdzie:

ΔT_{ef} – przyrost temperatury podczas rozpuszczania badanej substancji,

ΔT_k – przyrost temperatury podczas kalibracji.

Otrzymane wartości doświadczalne obarczone są błędami pomiarowymi wynikającymi z niedokładności metody, używanej aparatury, a także sposobu opracowania wyników. Niepewność końcowa wartości entalpii rozpuszczania zależy od zważonych mas ampulek, wyznaczonych wartości oporu grzałki, natężenia jak również czasu przepływu prądu przez grzałkę oraz rejestrowanych różnic temperatur ΔT_{ef} i ΔT_k . Tak więc do błędów instrumentalnych wnoszą wkład wszystkie wartości mierzone, co ilustruje poniższa zależność:

$$\frac{\partial(\Delta_{sol}H_m)}{\Delta_{sol}H_m} = \left[\left(\frac{\partial R}{R} \right) + \left(\frac{\partial t}{t} \right) + \left(\frac{\partial m}{m} \right) + \left(\frac{\partial 2I}{I} \right) + \left(\frac{\partial(\Delta T_k)}{\Delta T_k} \right) + \left(\frac{\partial(\Delta T_e)}{\Delta T_e} \right) \right]$$

gdzie:

$\frac{\partial R}{R}$ – błąd względny oporu grzałki

$\partial R = 0,1 \, \Omega$, $R = 16,4 \, \Omega$,

$\frac{\partial R}{R} = 0,6\%$

$\frac{\partial t}{t}$ – błąd względny czasu grzania

$$\partial t = 0,001s, t = 10s,$$

$$\frac{\partial t}{t} = 0,01\%$$

$\frac{\partial m}{m}$ – błąd względny masy substancji rozpuszczonej

$$\partial m = 0,00001g, m = 0,02857g,$$

$$\frac{\partial m}{m} = 0,035\%$$

$\frac{\partial I}{I}$ – błąd względny natężenia prądu

$$\partial I = 0,0001A, I = 0,1092 A,$$

$$\frac{\partial I}{I} = 0,18\%$$

$\frac{\partial(\Delta T_k)}{\Delta T_k}$ – błąd względny woltomierza podczas kalibracji

$$\partial \Delta T_k = 0,001 \text{ mV}, \Delta T_k = 0,3046 \text{ mV}$$

$$\frac{\partial(\Delta T_k)}{\Delta T_k} = 0,33\%$$

$\frac{\partial(\Delta T_e)}{\Delta T_e}$ – błąd względny woltomierza podczas rozpuszczania substancji badanej

$$\partial \Delta T_e = 0,001 \text{ mV}, \Delta T_e = 0,2664 \text{ mV}$$

$$\frac{\partial(\Delta T_e)}{\Delta T_e} = 0,37\%$$

Zatem ostateczna niepewność względna wartości entalpii rozpuszczania badanego związku wynosi:

$$\frac{\partial(\Delta_{sol} H_m)}{\Delta_{sol} H_m} = 0,6\% + 0,01\% + 0,035\% + 0,18\% + 0,33\% + 0,37\% \approx 1,53\%$$

Obliczana wartość niepewności określa maksymalną wartość wyrażającą względny błąd przypadkowy poszczególnego pomiaru przeprowadzonego w najmniej korzystnych warunkach.

3.4. Pomiary densymetryczne

3.4.1. Opis aparatury

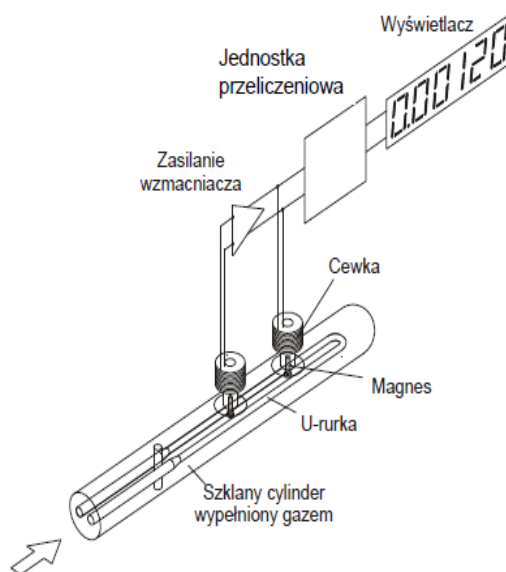
Pomiary gęstości wodnych roztworów badanych związków zostały wykonane przy użyciu densymetru firmy Anton Paar DMA 5000 (Rys. 1). Urządzenie wyposażone jest w ogniwa Peltiera, dzięki czemu dokładność temperatury utrzymywana jest na granicy $\pm 0,001$ K. Działanie precyzyjnego gęstościomierza oparte jest na użytym oscylatorze mechanicznym, a metoda wyznaczania wartości gęstości polega na ustaleniu częstotliwości drgań rezonansowych wypełnionej badanym roztworem U-rurki (Rys. 2). Drgania rurki podtrzymuje układ magnetyczno – elektryczny, a jej częstotliwość zależna jest od gęstości badanego roztworu. Gęstość obliczana jest automatycznie na podstawie poniższego równania:

$$d = A (t^2 - t_w^2) + d_w$$

gdzie: t , t_w odpowiadają częstotliwościom drgań U – rurki wypełnionej badaną cieczą i wodą, d , d_w to gęstość badanej cieczy i wody, natomiast A jest stałą oscylatora.



Rys. 1 Densymetr DMA 5000 (Anton Paar)



Rys. 2 Schemat budowy densymetru

Używając densymetru DMA 5000 można wykonać pomiary gęstości w zakresie od 0 do 3 g/cm³ w temperaturze od 0 do 90°C. Dokładność pomiaru gęstości wynosi $\pm 5 \times 10^{-6}$ g/cm³ a powtarzalność $\pm 1 \times 10^{-6}$ g/cm³.

3.4.2. Procedura pomiarowa

Przed rozpoczęciem pomiarów gęstości badanych roztworów densymetr został skalibrowany na powietrze i destylowaną, dejonizowaną i odgazowaną wodę zgodnie z instrukcją producenta. Przed sporządzeniem wodnych roztworów badane związki były suszone w suszarce próżniowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Do przygotowania roztworów użyto podwójnie destylowaną wodę, dejonizowaną za pomocą wymiennicy jonowych (aparat typu B5 produkcji Behr Labor-Technik GmbH). Badane wodne roztwory zostały przygotowywane wagowo stosując wagę analityczną Mettler Toledo. Pomiary gęstości prowadzone były w systemie zamkniętym wykorzystując w tym celu pompę perystaltyczną (Ismatec ISN 846) oraz teflonowe wężyki, dzięki czemu możliwe było przekazywanie badanej cieczy do U-rurki. Ciągła procedura pomiarowa polegała na rozcieńczaniu określonej porcji badanego roztworu umieszczonego w kolbie pomiarowej poprzez dodatek odważonej ilości czystej wody.

Pomiary densymetryczne prowadzone były w siedmiu temperaturach: 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 i 318,15 K, a otrzymane wartości gęstości w dalszym etapie posłużyły do wyznaczenia pozornych objętości molowych badanych związków.

4. Omówienie wyników

4.1. Spektrofotometryczne badania oddziaływań pochodnych kwasu cynamonowego z cyklodekstrynami

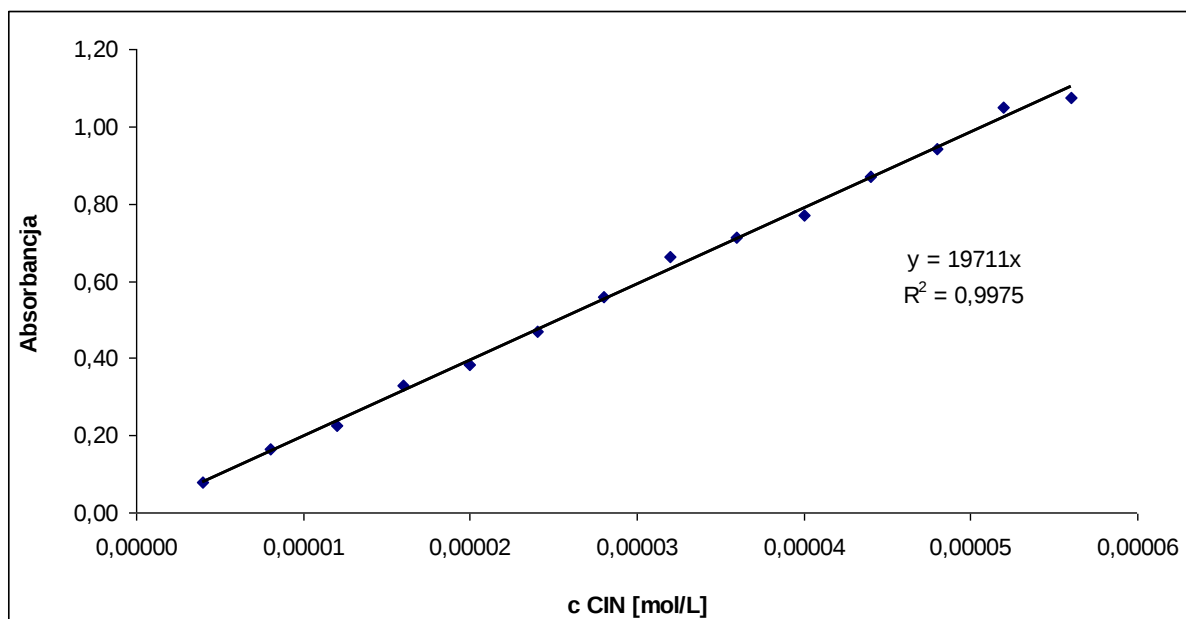
Cyklodekstryny dzięki zdolności inkludowania w swoim hydrofobowym wnętrzu niepolarnych cząsteczek gości przyczyniają się do polepszenia ich rozpuszczalności w wodzie. Wzrost rozpuszczalności pochodnych kwasu cynamonowego wywołany wzrostem stężenia α - i β - cyklodekstryny wyznaczono spektrofotometrycznie zgodnie z metodą pomiarową opisaną w rozdziale 3.1. Nasycone badanym ligandem wodne mieszaniny z cyklodekstrynami rozcieńczano i oznaczano spektrofotometrycznie. Krotność rozcieńczania dobierano tak, aby spełnione było prawo Lamberta – Beera (zakres liniowości). Wyniki pomiarów rozpuszczalności posłużyły do wyliczenia stałych tworzenia badanych kompleksów (K). W tym celu zależność stężenia rozpuszczonego kwasu od stężenia cyklodekstryny opisano równaniem Higuchi – Connorsa [106], zakładając tworzenie kompleksów inkluzyjnych o stechiometrii 1 : 1.

4.1.1. Oddziaływanie kwasu cynamonowego (CIN) z α - i β - cyklodekstryną

W celu wyznaczenia molowego współczynnika absorpcji kwasu cynamonowego przeprowadzone zostały pomiary absorbancji w zakresie UV-VIS wodnych roztworów kwasu cynamonowego o stężeniach od $4 \cdot 10^{-6}$ do $5.6 \cdot 10^{-5}$ mol/L (Tabela 6.1. Załącznik). Analizując uzyskane widma UV-VIS wyznaczono analityczną długość fali $\lambda_{\max} = 272$ nm. Otrzymane wartości absorpcji odpowiadające tej długości fali zostały przedstawione na wykresie 4.1.2.1.

Tabela 4.1.1.1 Wartości eksperymentalne oraz literaturowe $\lambda_{\max}$ oraz $\epsilon_{\max}$ dla kwasu cynamonowego

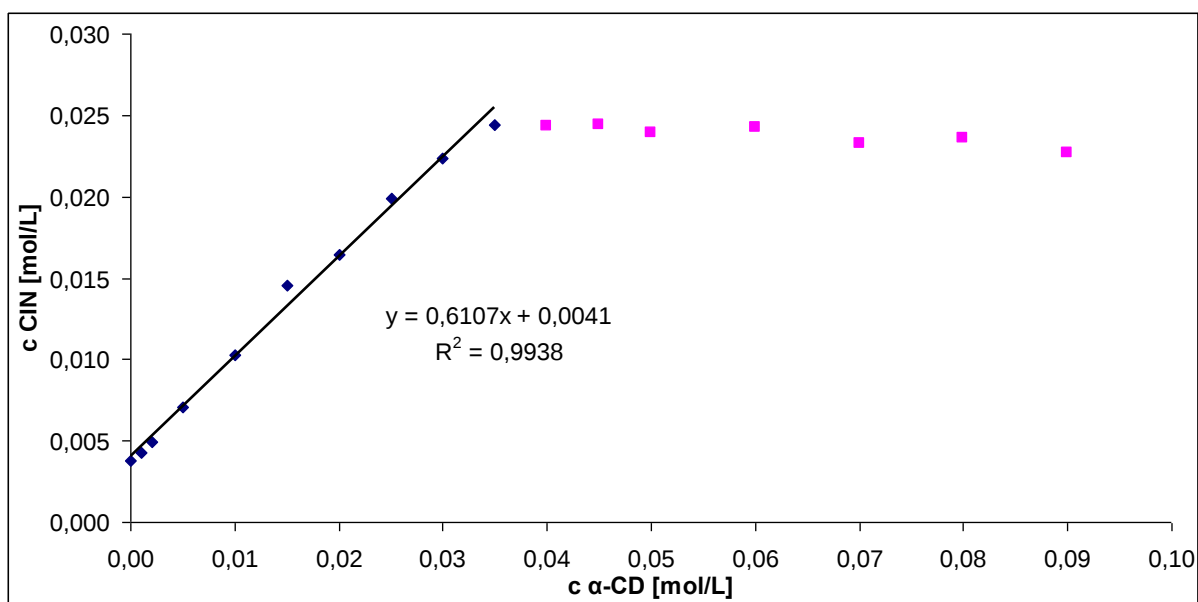
Wartości eksperymentalne		Wartości literaturowe	
$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
272	19711	280	19200 [109]
		278	20100 [108]



Wykres 4.1.1.1 Zależność absorbancji kwasu cynamonowego (CIN) od stężenia w roztworach wodnych.

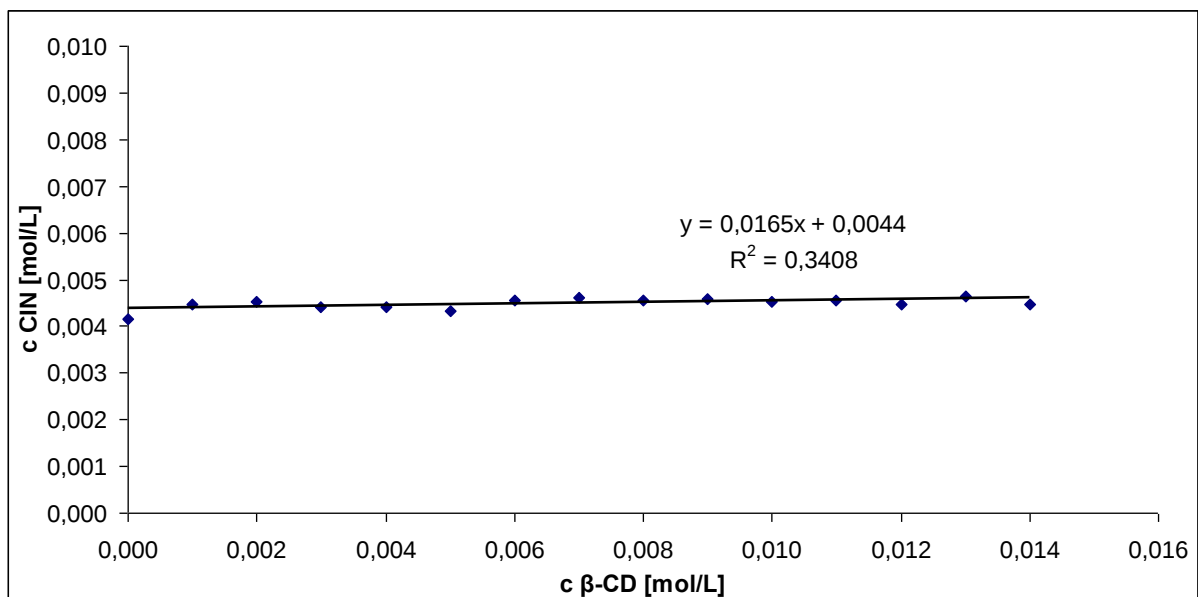
Prosta kalibracyjna (Wykres 4.1.1.1) opisana została równaniem $y = 19711x$ ($R^2=0.9975$), którego współczynnik kierunkowy odpowiada molowemu współczynnikowi ekstynkcji kwasu cynamonowego, $\epsilon_0 = 19711 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

W celu wyznaczenia wzrostu rozpuszczalności kwasu cynamonowego w wodzie wywołanego wzrostem zawartości naturalnych cyklodekstryn przygotowano wodne roztwory α -cyklodekstryny o stężeniach w zakresie od 1 mM do 90 mM oraz β -cyklodekstryny w zakresie od 1 mM do 14 mM, a następnie wprowadzono do nich nadmiar stałego, krystalicznego kwasu cynamonowego. Wartość absorbancji wodnych roztworów kwasu cynamonowego w mieszaninach z α -cyklodekstryną przedstawiono w Tabeli 6.2. (Załącznik) a w mieszaninach z β -cyklodekstryną w Tabeli 6.3. (Załącznik). Zmiany stężenia liganda wywołane wzrostem stężenia α -cyklodekstryny (receptora) wskazują na liniowy wzrost rozpuszczalności kwasu cynamonowego w zakresie stężenia receptora od 0 mM do 35 mM, natomiast w wyższym zakresie stężeń α -cyklodekstryny nie obserwuje się dalszego wzrostu rozpuszczalności kwasu. Zależność zmian stężenia liganda od stężenia receptora w przedziale, w którym następuje wzrost rozpuszczalności liganda (kwasu) od stężenia α -CD, została opisana linią prostą o równaniu $y = 0.6107x \pm 0.0041$, $R^2 = 0.9938$ (Wykres. 4.1.1.2). Otrzymana zależność wskazuje na 6.5 krotny wzrost rozpuszczalności kwasu cynamonowego.



Wykres 4.1.1.2 Zależność rozpuszczalności kwasu cynamonowego w wodzie od stężenia α-cyklodekstryny (α-CD).

W przypadku β-cyklodekstryny nie zauważono wzrostu rozpuszczalności kwasu cynamonowego (Wykres 4.1.1.3). Zależność zmian stężenia liganda od stężenia receptora została opisana równaniem $y = 0,0165x \pm 0,0044$, $R^2 = 0,3408$.

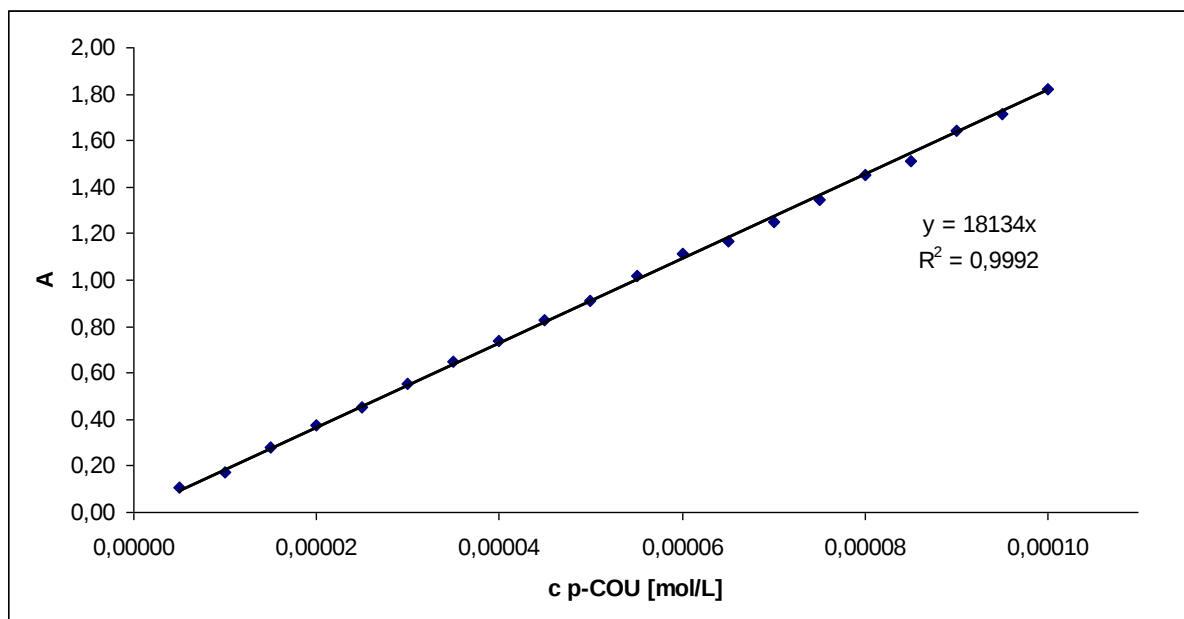


Wykres 4.1.1.3 Zależność rozpuszczalności kwasu cynamonowego (CIN) w wodzie od stężenia β-cyklodekstryny (β-CD).

Wykorzystując równanie Higuchiego – Connorsa wyznaczono stałą trwałości kompleksu inkluzyjnego kwasu cynamonowego z α – cyklodekstryną, która wynosi $K = 383$.

4.1.2. Oddziaływanie kwasu p-kumarowego (p-COU) z α - i β -cyklodekstryną

Wykonano pomiary absorbancji UV-VIS wodnych roztworów kwasu p-kumarowego dla długości $\lambda_{\max} = 292$ nm w zakresie stężenia roztworów kwasu od $5 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, i wyznaczono molowy współczynnik absorpcji kwasu p-kumarowego w wodzie (Wykres 4.1.2.1). Zależność opisana została równaniem linii prostej $y = 18134x$, $R^2 = 0.9992$. Molowy współczynnik absorpcji kwasu p-kumarowego wynosi zatem $\epsilon_0 = 18134 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.



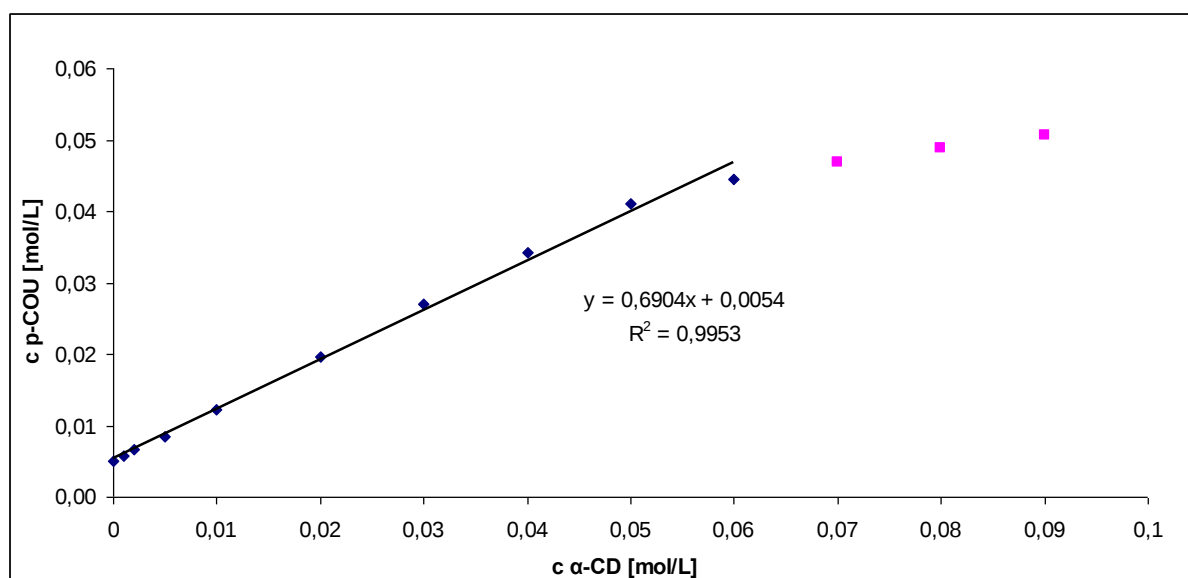
Wykres 4.1.2.1 Zależność absorbancji kwasu p-kumarowego (p-COU) od stężenia w roztworach wodnych

Tabela 4.1.2.1 Wartości eksperymentalne oraz literaturowe $\lambda_{\max}$ oraz $\epsilon_{\max}$ dla kwasu p-kumarowego

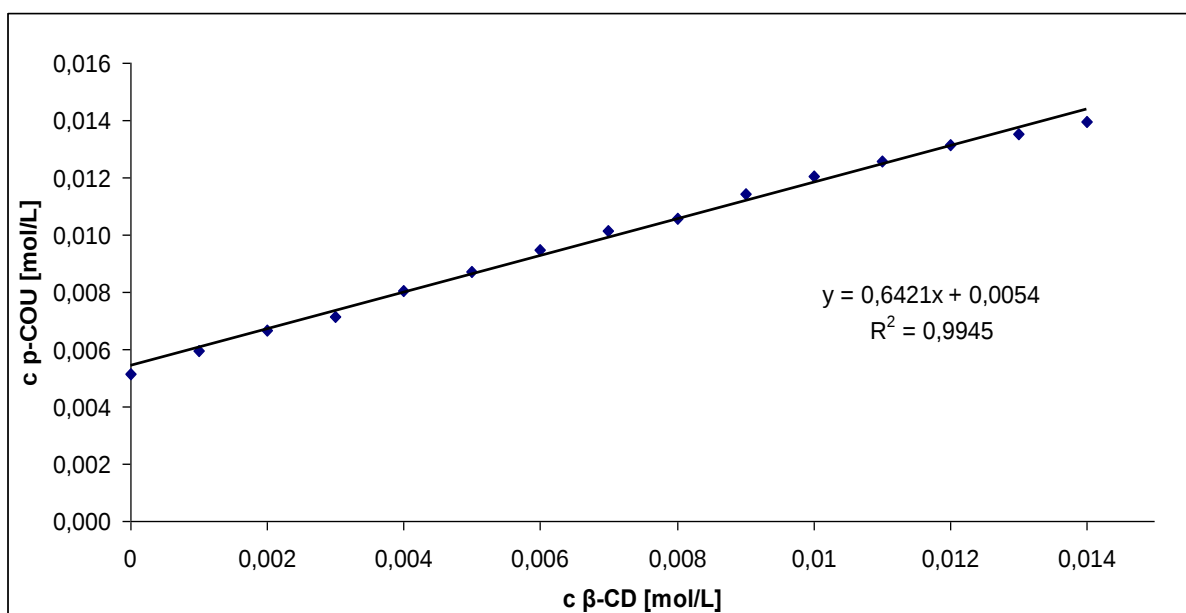
Wartości eksperymentalne		Wartości literaturowe	
$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
292	18134	308	15000 [108]
		312	23000 [109]

Przeprowadzono pomiary rozpuszczalności kwasu p-kumarowego w wodzie pod wpływem wzrastającego stężenia α - i β -cyklodekstryny, w zakresie stężeń od 1 mM do 90 mM dla α -CD oraz od 1 mM do 14 mM dla β -CD. Wartość absorbancji kwasu p-kumarowego odczytane przy $\lambda_{\max} = 292$ nm w mieszaninach z α -cyklodekstryną przedstawiono w Tabeli 6.5. (Załącznik), natomiast w mieszaninie z β -cyklodekstryną w Tabeli 6.6. (Załącznik). W obu analizowanych układach wzrost stężenia liganda wywołany

wzrostem stężeniem receptora (α - i β -cyklodekstryny) wykazuje liniowy charakter. W przypadku α -cyklodekstryny w zakresie stężeń od 0 mM do 60 mM następuje liniowy wzrost rozpuszczalności kwasu p-kumarowego, natomiast w wyższym zakresie stężeń obserwowany jest już wyraźnie mniejszy wzrost rozpuszczalności kwasu. Zależność rozpuszczalności liganda od stężenia receptora w przedziale, w którym wykazuje ona prostoliniowy przebieg, została opisana równaniem $y=0.6904x\pm0.0054$, $R^2 = 0.9953$ (Wykres. 4.1.2.2). Zależność ta wskazuje na 9-krotny wzrost rozpuszczalności kwasu p-kumarowego w wodnych roztworach α -CD o stężeniach od 1 mM do 90 mM. W przypadku β -cyklodekstryny liniowy wzrost rozpuszczalności badanego związku następował w całym badanym zakresie stężeń od 1 mM do 14 mM. Zależność rozpuszczalności β -cyklodekstryny od stężenia liganda opisana została równaniem linii prostej $y = 0.6421x\pm0.0054$, $R^2 = 0.9945$ (Wykres. 4.1.2.3). Wskazuje ona, że rozpuszczalność kwasu p-kumarowego wzrasta 3-krotnie pod wpływem rosnącego stężenia wodnego roztworu β -cyklodekstryny.



Wykres 4.1.2.2 Zależność rozpuszczalności kwasu p-kumarowego (p-COU) w wodzie od stężenia α -cyklodekstryny (α -CD)

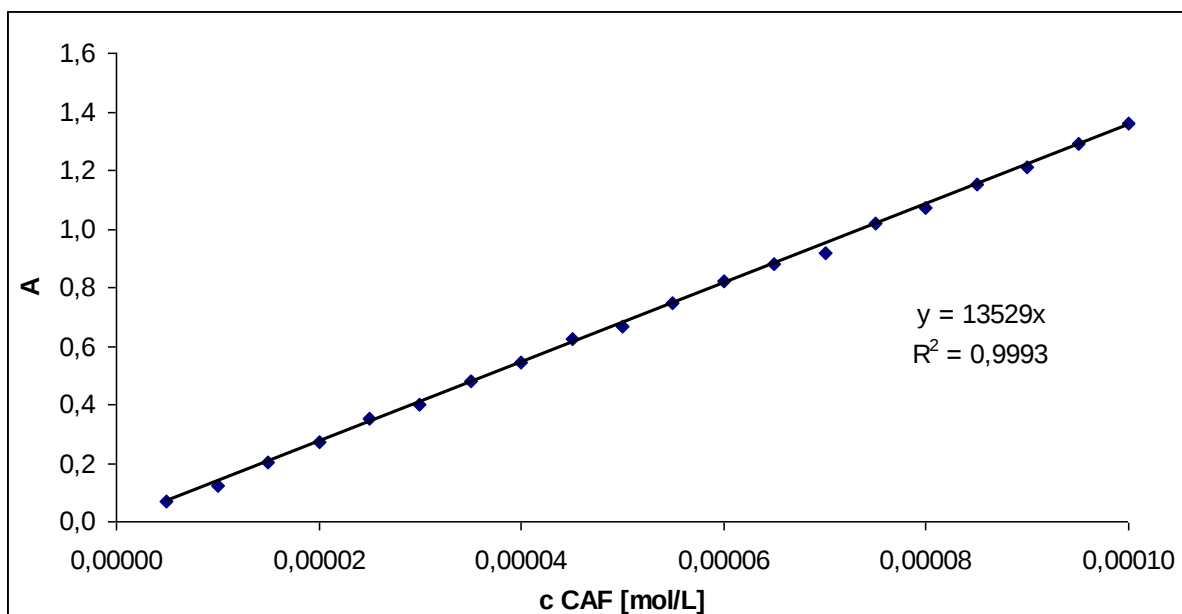


Wykres 4.1.2.3 Zależność rozpuszczalności kwasu p-kumarowego (p-COU) w wodzie od stężenia β-cyklodekstryny (β-CD)

Wykorzystując równanie Higuchiego – Connorsa wyznaczono stałą trwałości kompleksu inkluzyjnego kwasu p-kumarowego z naturalnymi cyklodekstrynami. α-Cyklodekstryna wiąże kwas p-kumarowy ze stałą $K = 413$, natomiast β-cyklodekstryna ze stałą $K = 332$. Świadczy to o tworzeniu stosunkowo słabych, lecz termodynamicznie trwałych połączeń typu gość – gospodarz.

4.1.3. Oddziaływanie kwasu kawowego (CAF) z α- i β- cyklodekstryną

Zmierzone widma absorbancji (Wykres 4.1.4.1) wodnych roztworów kwasu kawowego w zakresie stężeń od $5 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L wskazują, że związek ten wykazuje w roztworze wodnym analityczną długość fali $\lambda_{\max} = 291,5$ nm. Zależność absorbancji kwasu kawowego przy tej długości fali opisana została równaniem linii prostej $y = 13529x$, $R^2 = 0,9993$. Molowy współczynnik absorpcji kwasu kawowego dla analitycznej długości fali $\lambda_{\max} = 291,5$ nm wynosi $\epsilon_0 = 13529 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

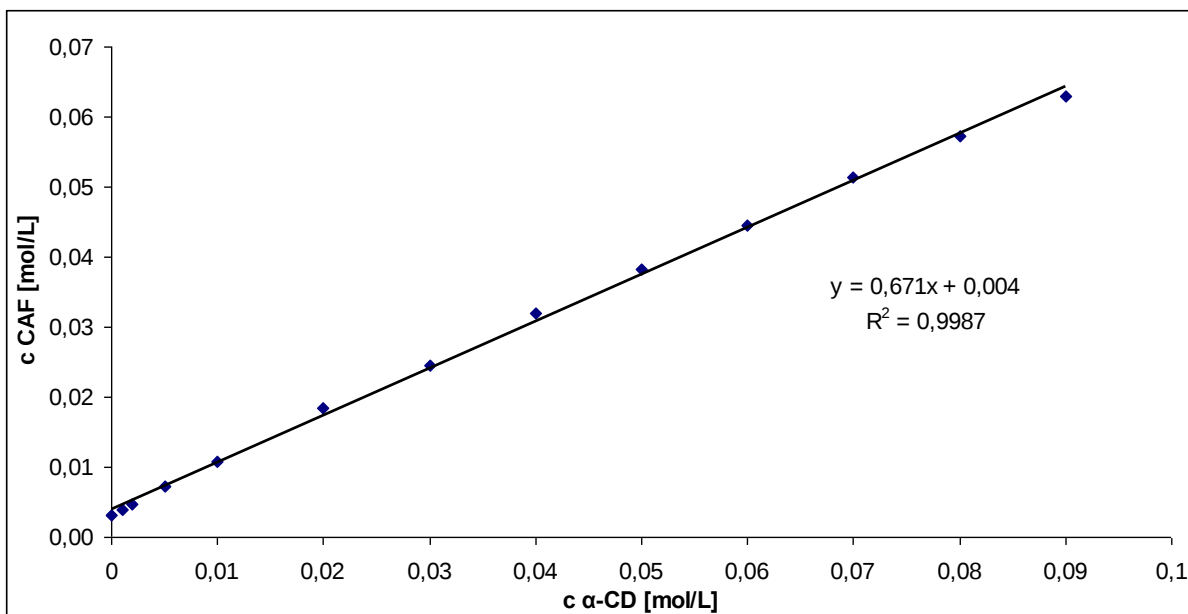


Wykres 4.1.4.1 Zależność absorbancji kwasu kawowego (CAF) od stężenia w roztworach wodnych.

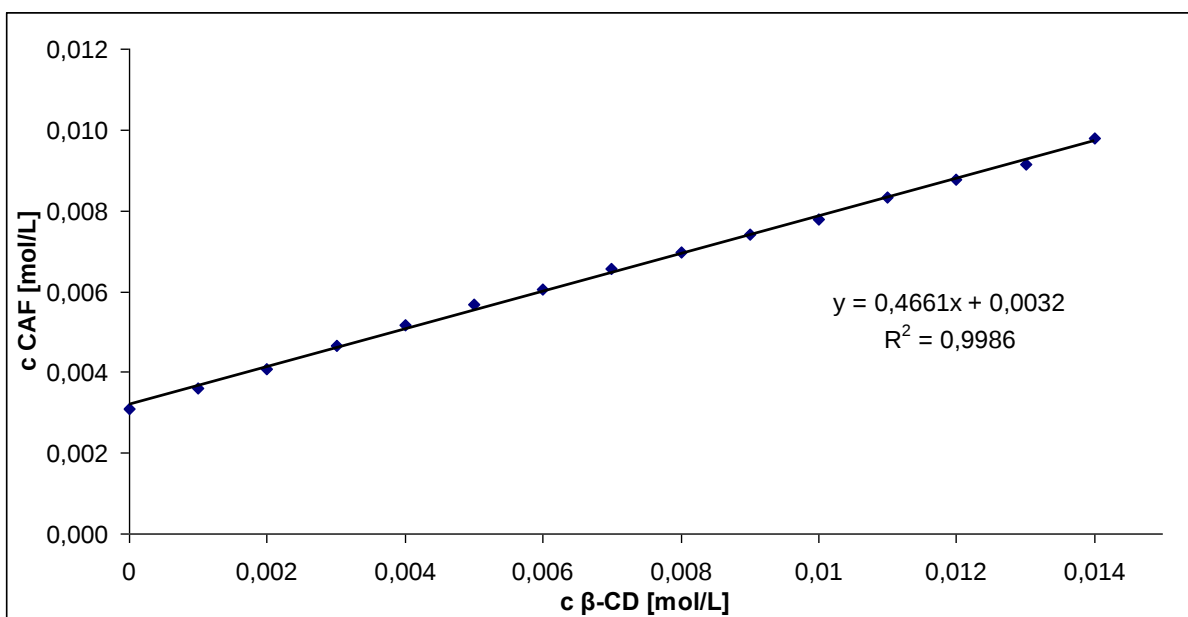
Tabela 4.1.3.1 Wartości eksperymentalne oraz literaturowe $\lambda_{\max}$ oraz $\epsilon_{\max}$ dla kwasu kawowego.

Wartości eksperymentalne		Wartości literaturowe	
$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
291,5	13529	287	18200 [107]
		286	14400 [110]

Następnie zarejestrowano widma UV-VIS wodnych nasyconych mieszanin kwasu kawowego z naturalnymi cyklodekstrynami. Stężenie α -CD wynosiło od 1 mM do 90 mM, natomiast β -CD od 1 mM do 14 mM. Otrzymane wartości absorbancji kwasu kawowego dla analitycznej długości fali $\lambda_{\max}=291,5$ nm przedstawiono w Tabelach 6.8. (α -CD) oraz 6.9. (β -CD) (Załączniki). Zależność rozpuszczalności kwasu kawowego od stężenia dla α -cyklodekstryny została opisana równaniem linii prostej $y = 0.671x \pm 0.004$, $R^2 = 0.9987$ (Wykres 4.1.3.2), natomiast dla β -cyklodekstryny równaniem $y = 0.4661x \pm 0.0032$, $R^2 = 0.9986$ (Wykres 4.1.3.3). Zatem rozpuszczalność kwasu kawowego wzrosła 20-krotnie w przypadku α -CD, natomiast w przypadku β -CD 3-krotnie.



Wykres 4.1.3.2 Zależność rozpuszczalności kwasu kawowego (CAF) w wodzie od stężenia α-cyklodekstryny (α-CD)

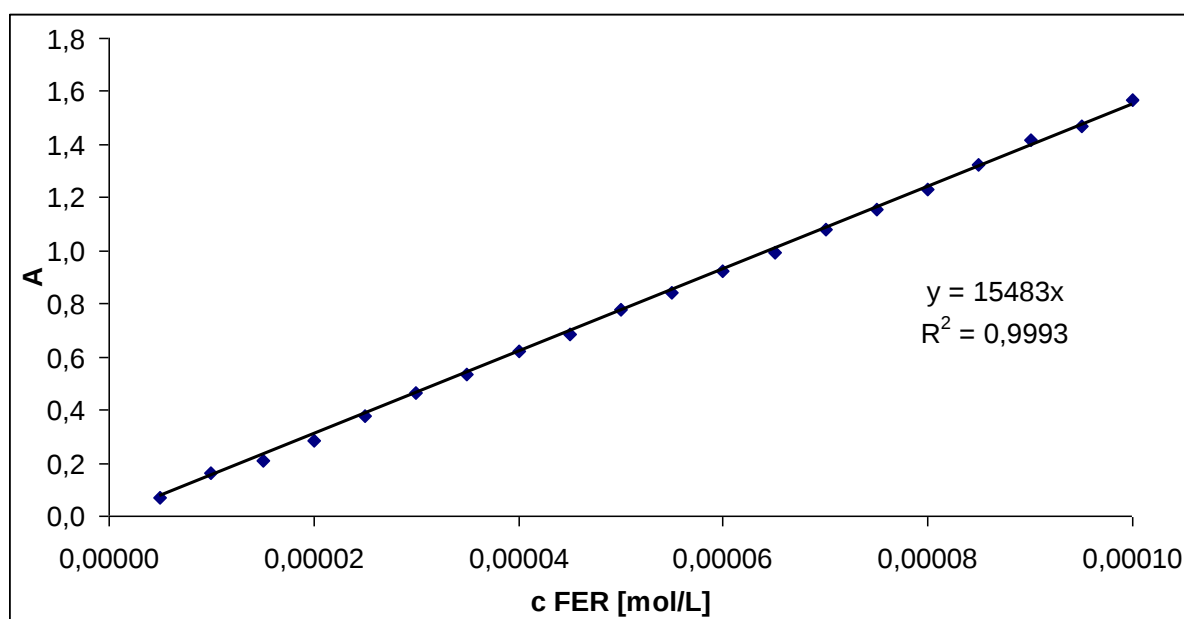


Wykres 4.1.3.3 Zależność rozpuszczalności kwasu kawowego (CAF) w wodzie od stężenia β-cyklodekstryny (β-CD)

Wykorzystując równanie Higuchiego – Connorsa wyliczono stałą trwałości kompleksu inkluzyjnego badanego kwasu kawowego z α-cyklodekstryną ($K = 510$) oraz β-cyklodekstryną ($K = 273$).

4.1.4. Oddziaływanie kwasu ferulowego (FER) z α - i β -cyklodekstryną

Molowy współczynnik ekstynkcji kwasu ferulowego wyznaczono wykonując pomiary absorbancji UV-VIS wodnych roztworów tego związku w zakresie stężeń od $5 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L (Tabela 6.10. Załącznik) dla analitycznej długości fali $\lambda_{\max} = 314$ nm (wykres 6.10. Załącznik). Prostą kalibracyjną dla tej długości fali opisano równaniem $y = 15483x$, $R^2 = 0.9993$ (Wykres 4.1.4.1) i wyznaczono molowy współczynnik absorpcji kwasu ferulowego $\varepsilon_0 = 15483 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.



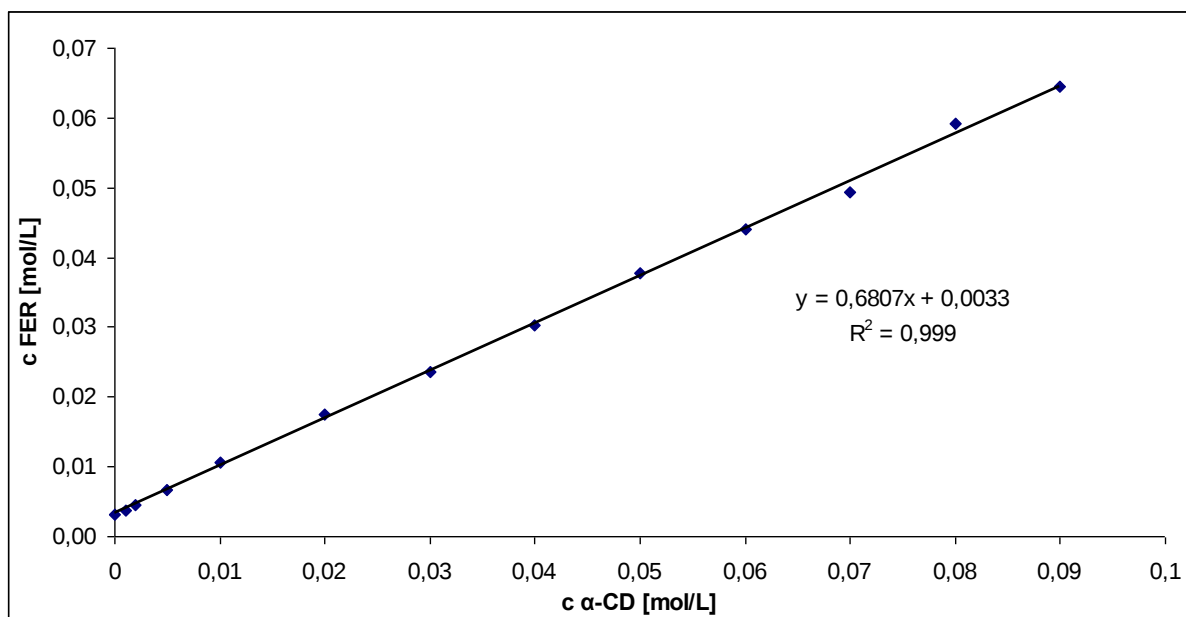
Wykres 4.1.4.1 Zależność absorbancji kwasu ferulowego (FER) od stężenia w roztworach wodnych

Tabela 4.1.4.1 Wartości eksperymentalne oraz literaturowe $\lambda_{\max}$ oraz $\varepsilon_{\max}$ dla kwasu ferulowego

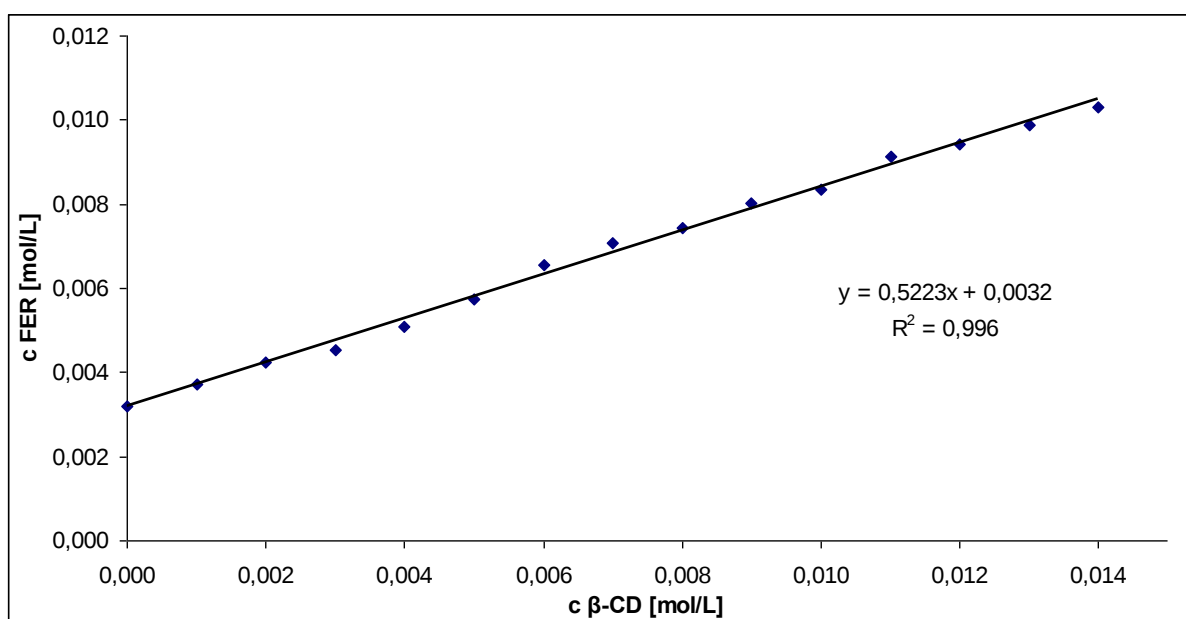
Wartości eksperymentalne		Wartości literaturowe	
$\lambda_{\max}$ [nm]	$\varepsilon_{\max}$ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\varepsilon_{\max}$ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
314	15483	286	16300 [107]
		310	17100 [107]

Dla mieszanin roztworów kwasu ferulowego z naturalnymi cyklodekstrynami określono wpływ wzrastającego stężenia receptora odpowiednio dla α -CD w zakresie od 1 mM do 90 mM oraz dla β -CD w zakresie od 1mM do 14 mM na rozpuszczalność liganda. Otrzymane eksperymentalnie wartości absorbancji kwasu ferulowego w wodnych roztworach cyklodekstryn odczytano dla analitycznej długości fali $\lambda_{\max} = 314$ nm

i zamieszczono w Tabelach 6.11 (α -CD) oraz 6.12 (β -CD) (Załączniki). Zależności rozpuszczalności liganda od stężenia obu receptorów opisane zostały równaniem linii prostej. W przypadku α -cyklodekstryny: $y = 0.6807x \pm 0.0033$, $R^2 = 0.999$, a w przypadku β -cyklodekstryny: $y = 0.5223x \pm 0.0032$, $R^2 = 0.996$. Rozpuszczalność kwasu ferulowego wzrasta wraz ze wzrostem stężenia badanych cyklodekstryn odpowiednio 20-krotnie dla α -CD i 3-krotnie w przypadku β -CD.



Wykres 4.1.4.2 Zależność rozpuszczalności kwasu ferulowego (FER) w wodzie od stężenia α -cyklodekstryny (α -CD)

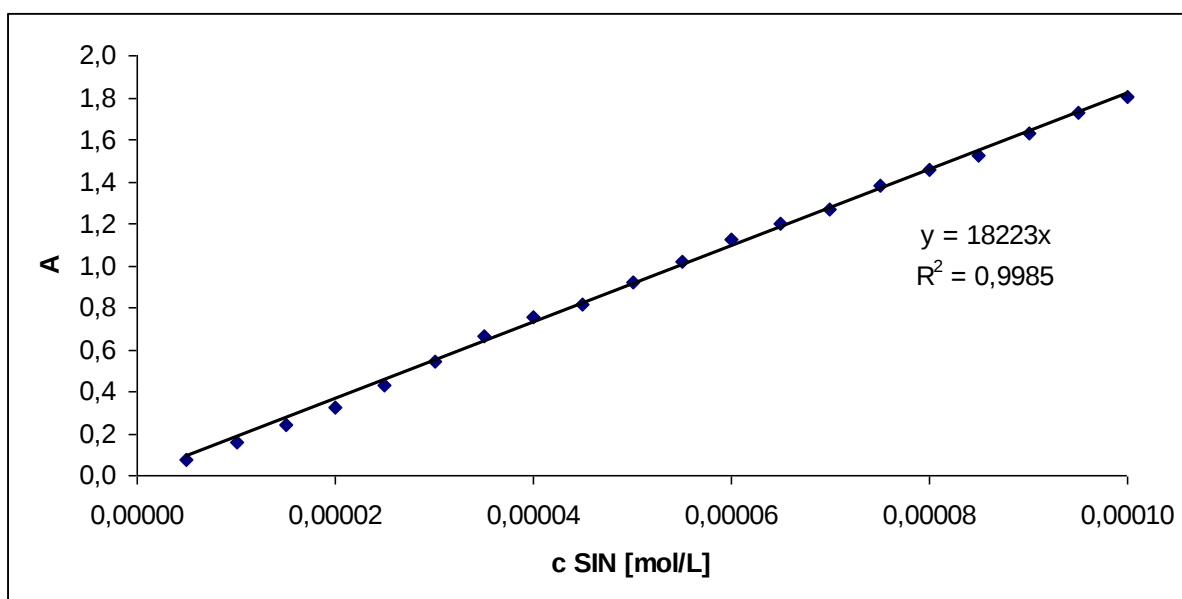


Wykres 4.1.4.3 Zależność rozpuszczalności kwasu ferulowego (FER) w wodzie od stężenia β -cyklodekstryny (β -CD)

Wyliczona z równania Higuchiego – Connor stała trwałości kompleksu inkluzyjnego kwasu ferulowego z α -cyklodekstryną wynosiła $K = 646$, natomiast z β -cyklodekstryną $K = 342$.

4.1.5. Oddziaływanie kwasu synapinowego (SIN) z α - i β - cyklodekstryną

Na podstawie pomiarów absorbancji wodnych roztworów kwasu synapinowego w zakresie stężeń od $5 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L (Tabela 6.13. Załącznik) wyznaczono molowy współczynnik absorpcji kwasu synapinowego. Prosta kalibracyjna wykreślona dla analitycznej długości fali $\lambda_{\max} = 231\text{nm}$ opisana została równaniem $y = 18223x$, $R^2 = 0.9985$ (Wykres 4.1.5.1). Molowy współczynnik ekstynkcji kwasu synapinowego dla tej długości fali wynosi $\varepsilon_0 = 18223 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

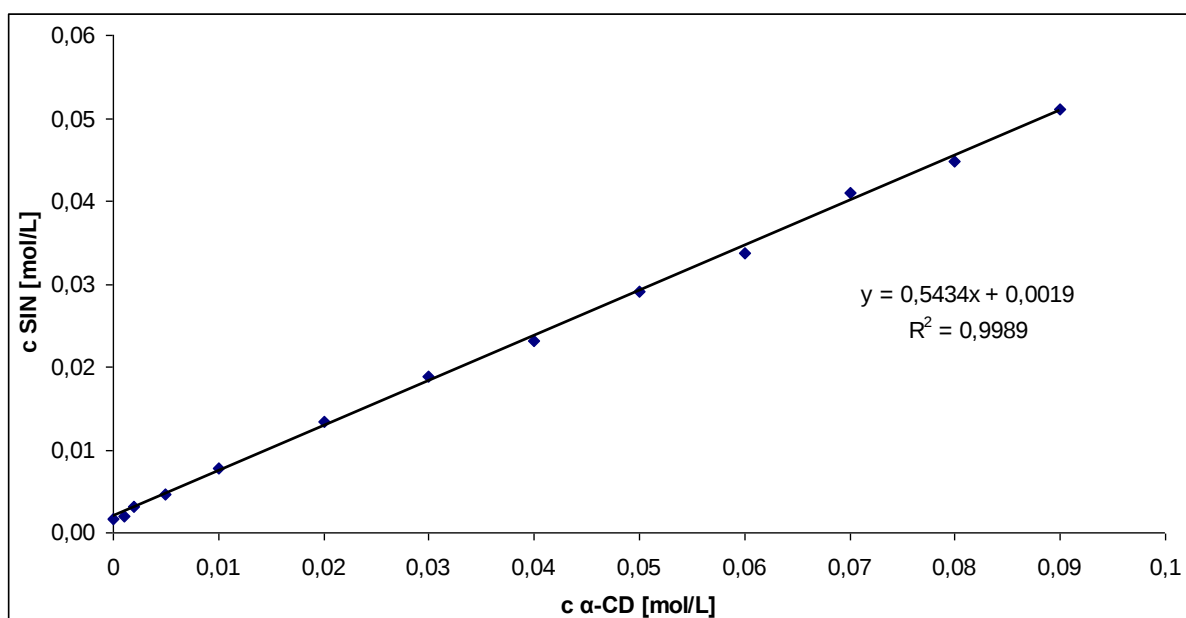


Wykres 4.1.5.1 Zależność absorbancji kwasu synapinowego (SIN) od stężenia w roztworach wodnych

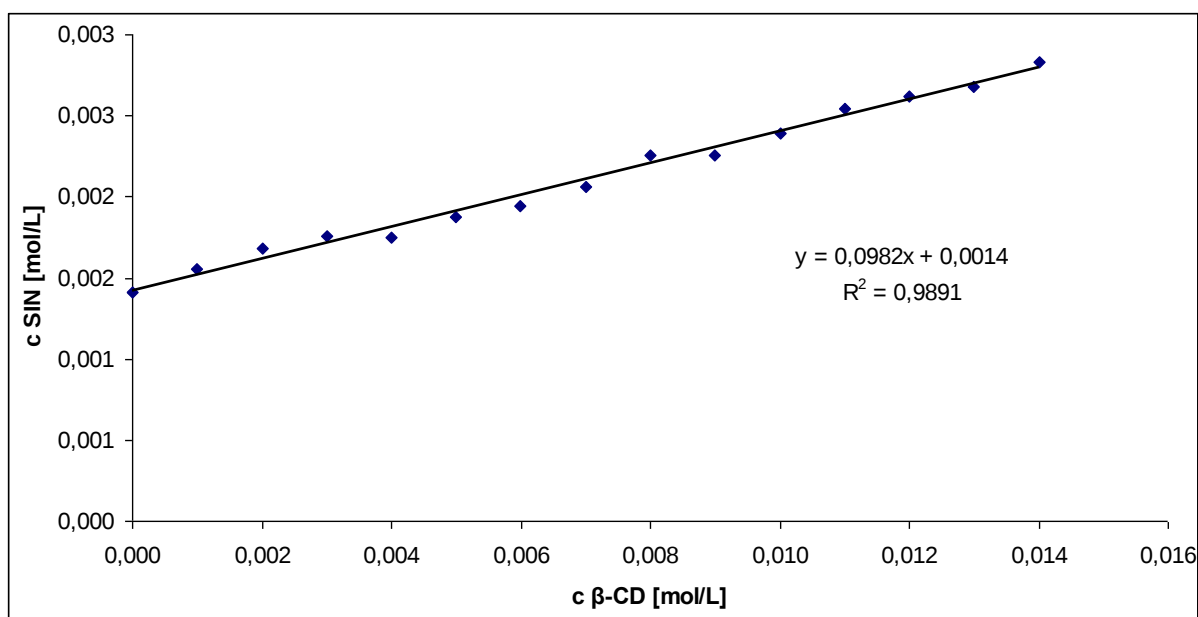
Tabela 4.1.5.1 Wartości eksperymentalne oraz literaturowe $\lambda_{\max}$ oraz $\varepsilon_{\max}$ dla kwasu synapinowego

Wartości eksperymentalne		Wartości literaturowe	
$\lambda_{\max}$ [nm]	$\varepsilon_{\max}$ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\varepsilon_{\max}$ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
231	18223	240	18000 – 23000 [111]

Wartość absorbancji kwasu synapinowego w wodnych roztworach α -CD w zakresie stężeń od 1 mM do 90 mM przedstawiono w Tabeli 6.14. natomiast w wodnych roztworach β -CD w zakresie stężeń od 1 mM do 14 mM przedstawiono w Tabeli 6.15. Zależności rozpuszczalności kwasu synapinowego od stężenia α -cyklodekstryny została opisana równaniem linii prostej $y = 0.5434x \pm 0.0019$, $R^2 = 0.9989$, natomiast dla β -cyklodekstryny równaniem $y = 0.0982x \pm 0.0014$, $R^2 = 0.9891$. W obu badanych układach wzrost stężenia cyklodekstryny powoduje zatem liniowy wzrost rozpuszczalności kwasu synapinowego. Zaobserwowano 32-krotny wzrost rozpuszczalności tego kwasu pod wpływem wzrastającego stężenia α -CD oraz 2-krotny pod wpływem wzrastającego stężenia β -CD.



Wykres 4.1.5.2 Zależność rozpuszczalności kwasu synapinowego (SIN) w wodzie od stężenia α -cyklodekstryny (α -CD)



Wykres 4.1.5.3 Zależność rozpuszczalności kwasu synapinowego (SIN) w wodzie od stężenia β-cyklodekstryny (β-CD)

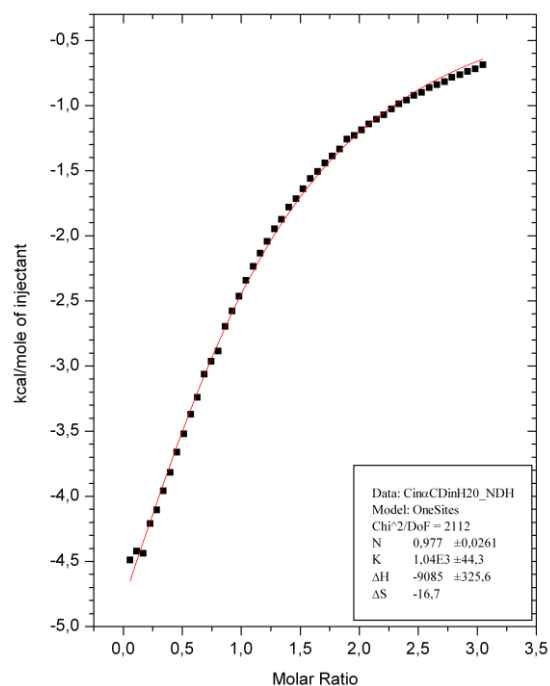
Wyznaczone z równania Higuchiego – Connorsa stałe trwałości kompleksu inkluzyjnego kwasu synapinowy z naturalnymi cyklodekstrynami wynoszą w przypadku α-cyklodekstryny $K = 626$, natomiast dla β-cyklodekstryny $K = 78$.

4.2. Kalorymetryczne badania oddziaływań pochodnych kwasu cynamonowego z α - i β -cyklodekstryną

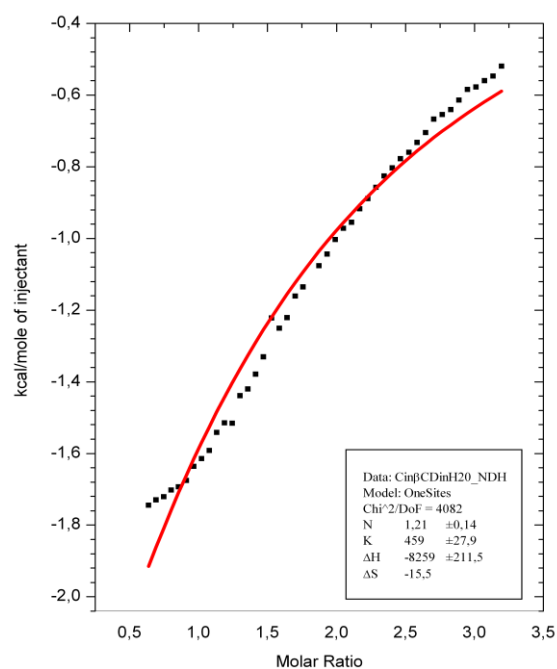
W celu wyznaczenia termodynamicznych parametrów opisujących właściwości kompleksów inkluzyjnych α - i β -cyklodekstryny z pochodnymi kwasu cynamonowego przeprowadzono pomiary miareczkowania kalorymetrycznego w warunkach izotermicznych używając w tym celu izotermicznego kalorymetru miareczkującego MicroCal VP-ITC. Uzyskane wyniki badań umożliwiły określenie średniej liczby cząsteczek (współczynniki stechiometryczne) α - i β -cyklodekstryny (receptora) inkludujących w swoim wnętrzu hydrofobowe grupy funkcyjne pochodnych kwasu cynamonowego (liganda) (N), stałej tworzenia otrzymanych kompleksów cyklodekstryna – kwas (K), a także wartości molowych entalpii (ΔH) i entropii (ΔS) procesów tworzenia kompleksów oraz wyliczenie wartości swobodnych entalpii (ΔG). Powyższe parametry otrzymano wykorzystując model obliczeniowy „one set of sites” dostępny w oprogramowaniu kalorymetru ITC (Origin 7).

4.2.1. Oddziaływanie kwasu cynamonowego z α - i β - cyklodekstryną w wodzie

Wykonano pomiary miareczkowania kalorymetrycznego wodnego roztworu kwasu cynamonowego (ligand) wodnym roztworem naturalnych cyklodekstryn (receptor) zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.2.2. w temperaturze 298.15 K. W tym celu przygotowano wodne roztwory kwasu cynamonowego o stężeniu 1,0663 mM (w przypadku pomiarów α -CD) oraz 1,025 mM (w przypadku pomiarów z β -CD), które umieszczano w celi pomiarowej oraz wodne roztwory cyklodekstryn o stężeniach: 17,0606 mM - α -CD oraz 15,217 mM - β -CD umieszczane w strzykawce. Bezpośrednie efekty oddziaływania pomiędzy ligandem a receptorem otrzymano w wyniku odjęcia od efektów energetycznych pomiarów miareczkowań roztworów kwasu roztworami cyklodekstryn wartości efektów energetycznych uzyskanych podczas rozcieńczania roztworów cyklodekstryn oraz rozcieńczania roztworów badanego kwasu wodą.



Wykres. 4.2.1.1 Efekt energetyczny bezpośredniego oddziaływania kwasu cynamonowego z α -CD w wodzie



Wykres. 4.2.1.1 Efekt energetyczny bezpośredniego oddziaływania kwasu cynamonowego z β -CD w wodzie

Wyznaczony średni stosunek stechiometryczny (N) powstałego kompleksu α -CD – kwas cynamonowy wynosi 0,977 α CD: 1 CIN, natomiast w przypadku kompleksu β -CD – kwas cynamonowy wynosi 1,21 β CD : 1 CIN (Tabela 4.2.1.1), co wskazuje, że w obu układach jedna cząsteczka cyklodekstryny inkluduje w swojej hydrofobowej wnęce jedną cząsteczkę badanego związku.

Otrzymane wartości pozostałych parametrów termodynamicznych charakteryzujących oddziaływanie pomiędzy kwasem CIN a naturalnymi cyklodekstrynami zostały przedstawione w Tabeli 4.2.1.1. Wartość stałej tworzenia kompleksu inkluzyjnego (K) w przypadku α -CD wynosi 1040, co świadczy o powstaniu termodynamicznie trwałego kompleksu inkluzyjnego. W przypadku β -CD przyjmuje ona zdecydowanie niższą wartość. Spowodowane jest to gorszym dopasowaniem cząsteczki badanego związku ze względu na większą średnicę hydrofobowej wnęki β -CD.

Jak wynika z wykresu 4.2.1.1 oraz wykresu 4.2.1.2 zarówno w przypadku α - jak i β - CD otrzymane efekty oddziaływania kwas – CD mają charakter egzotermiczny. W obu układach wartości entalpii (ΔH) oraz entropii (ΔS) wiązania są ujemne. Wykorzystując powyższe parametry zostały obliczone wartości entalpii swobodnej (ΔG), które mówią o samorzutności procesów zachodzących w badanych układach kwas – cyklodekstryna.

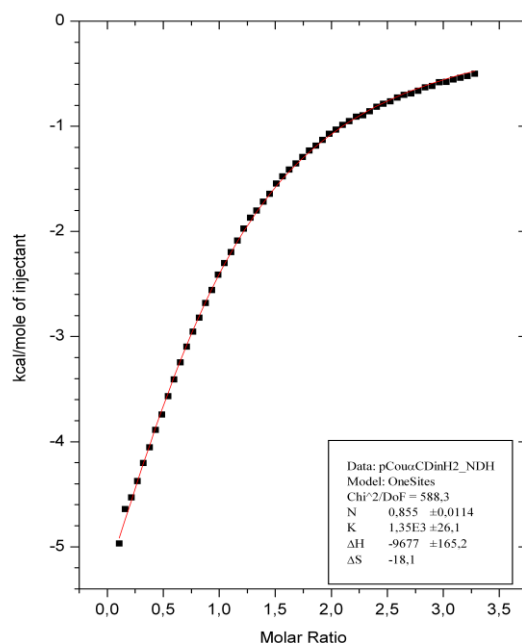
Tabela 4.2.1.1 Wartość parametrów termodynamicznych charakteryzujących kompleksy kwasu cynamonowego (CIN) z α - i β - cyklodekstryną w wodzie

Parametry termodynamiczne	α -CD	β -CD
N	0.977 ± 0.026	1.21 ± 0.14
K	$1040 \pm 44 \text{ [M}^{-1}\text{]}$	$459 \pm 28 \text{ [M}^{-1}\text{]}$
ΔH	$-9085 \pm 326 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$	$-8259 \pm 210 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$
ΔS	$-16.7 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$	$-15.5 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$
ΔG	$-4106 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$	$-3638 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$

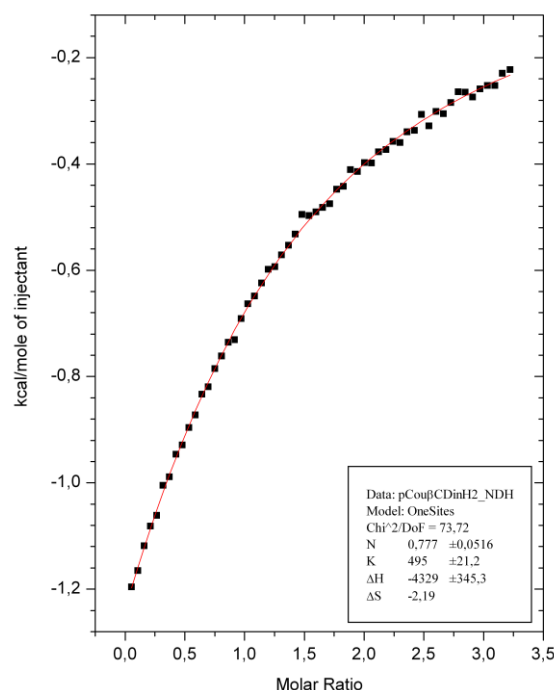
4.2.2. Oddziaływanie kwasu p-kumarowego z α - i β -cyklodekstryną w wodzie

W celu wyznaczenia parametrów termodynamicznych charakteryzujących oddziaływanie pomiędzy kwasem p-kumarowym (p-COU) a α - i β -cyklodekstryną przeprowadzono serię pomiarów miareczkowania kalorymetrycznego w wodzie. Pomiary prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.2.2. w temperaturze 298,15 K. W przypadku pomiarów kwas – α -CD w celi znajdował się wodny roztwór kwasu p-kumarowego o stężeniu 0,999 mM, natomiast w strzykawce wodny roztwór α -CD o stężeniu 15,209 mM. W przypadku miareczkowania badanego związku β -cyklodekstryną sporządzono wodny roztwór kwasu p-kumarowego o stężeniu 1,017 mM oraz wodny roztwór β -CD o stężeniu 15,204 mM.

W celu wyznaczenia bezpośrednich efektów oddziaływania kwasu p-kumarowego z cyklodekstrynami przeprowadzono dodatkowo pomiary rozcieńczania roztworu kwasu i cyklodekstryny w wodzie, a następnie odjęto je od energetycznych efektów miareczkowania wodnych roztworów kwasu p-kumarowego wodnymi roztworami α - i β -cyklodekstryny. Otrzymane wartości parametrów termodynamicznych charakteryzujących oddziaływania liganda z receptorem przedstawiono w Tabeli 4.2.2.1.



Wykres. 4.2.2.1 Efekt energetyczny bezpośredniego oddziaływania kwasu p-kumarowego z α -CD w wodzie



Wykres. 4.2.2.2 Efekt energetyczny bezpośredniego oddziaływania kwasu p-kumarowego z β-CD w wodzie

Otrzymana wartość stałej tworzenia kompleksu (K) w przypadku układu kwas p-kumarowy – α-CD świadczy o powstaniu trwałego kompleksu inkluzyjnego, natomiast jak wskazuje wartość stałej tworzenia kompleksu dla β-CD jest on słabszy. Sytuacja ta jest wynikiem lepszego dopasowania cząsteczki badanego kwasu do hydrofobowego wnętrza w makrocząsteczce α-CD. Z analizy wartości średniej liczby cząsteczek cyklodekstryn inkludujących cząsteczkę omawianego związku wynika, że w obu układach na jedną cząsteczkę receptora przypada jedna cząsteczka liganda. Stosunek stechiometryczny w przypadku α-CD wynosi 0,855 α-CD : 1 p-COU (Wykres. 4.2.2.1) oraz 0,777 β-CD : 1 p-COU w przypadku β-CD.

Efekty entalpowe bezpośredniego oddziaływania kwasu p-kumarowego z obiema cyklodekstrynami są egzotermiczne (Tabela 4.2.2.1). Wartości entalpii (ΔH) oraz entropii (ΔS) reakcji są ujemne. Obliczona na podstawie otrzymanych eksperymentalnie wartości entalpii oraz entropii wartość entalpii swobodnej (ΔG) potwierdza samorzutność procesu inkludowania cząsteczek badanego kwasu w lukach obu cyklodekstryn.

Tabela 4.2.2.1 Wartość parametrów termodynamicznych charakteryzujących kompleksy kwasu p-kumarowego z α - i β -cyklodekstryną w wodzie

Parametry termodynamiczne	α -CD	β -CD
N	0.855 ± 0.011	0.777 ± 0.052
K	$1350 \pm 26 \text{ [M}^{-1}\text{]}$	$495 \pm 21 \text{ [M}^{-1}\text{]}$
ΔH	$-9677 \pm 165 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$	$-4329 \pm 345 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$
ΔS	$-18.1 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$	$-2.19 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$
ΔG	$-4280 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$	$-3676 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$

4.2.3. Oddziaływanie kwasu kawowego (CAF) z α - i β -cyklodekstryną w wodzie

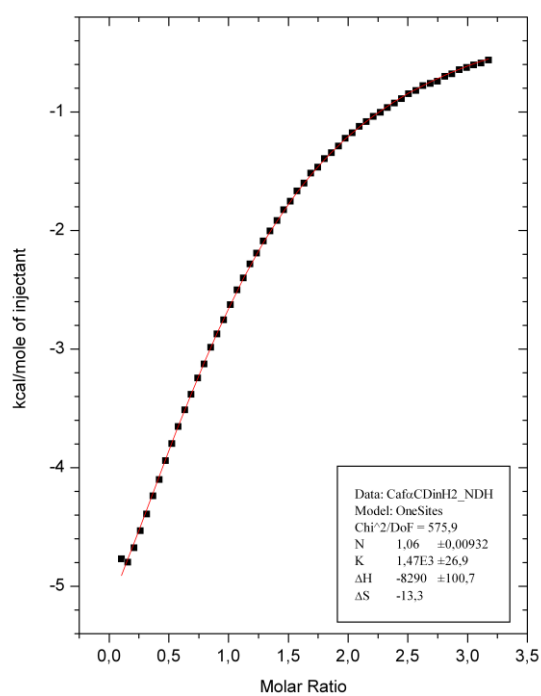
Pomiary miareczkowania kalorymetrycznego wodnych roztworów kwasu kawowego wodnymi roztworami naturalnych cyklodekstryn wykonano zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.2.2. w temperaturze 298.15 K. Cella pomiarowa wypełniona została 1,023 mM wodnym roztworem kwasu CAF, strzykawka natomiast 15,213 mM roztworem α -CD. Podczas pomiarów kwasu kawowego z β -CD stężenia roztworów wynosiły odpowiednio 0,9936 mM (CAF) oraz 15,209 mM (β -CD). Podobnie jak w pomiarach poprzednio badanych substancji wyznaczenie bezpośrednich efektów oddziaływania pomiędzy kwasem kawowym i cyklodekstrynami wymagało przeprowadzenia pomiarów uzupełniających: rozcieńczenia roztworu kwasu oraz cyklodekstryny w wodzie. Otrzymane wyniki posłużyły do wyznaczenia termodynamicznych parametrów charakteryzujących oddziaływanie kwas – CD (Tabela 4.2.3.1).

Jak wynika z Tabeli 4.2.3.1 proces inkludowania cząsteczki liganda wewnątrz makromolekuły receptora w obu układach ma charakter egzotermiczny ($\Delta H < 0$). Uzyskana wartość entropii badanych układów jest ujemna ($\Delta S < 0$). Obliczona wartość entalpii swobodnej ($\Delta G < 0$) w przypadkach obu omawianych procesów świadczy o ich samorzutności. Średni stosunek stechiometryczny (N) dla badanego układu α CD – CAF w wodzie wynosi: 1,06 α CD : 1 CAF (Wykres 4.2.3.1.1) natomiast dla badanego układu β -CD – CAF w wodzie wynosi 0,934 β -CD : 1 CAF (Wykres 4.2.3.2). Świadczy on, że jedna cząsteczka receptora inkluduje jedną cząsteczkę liganda. Porównując wartości stałej tworzenia kompleksu (K) widać, że przyjmuje ona zdecydowanie większą wartość w przypadku układu α CD – CAF,

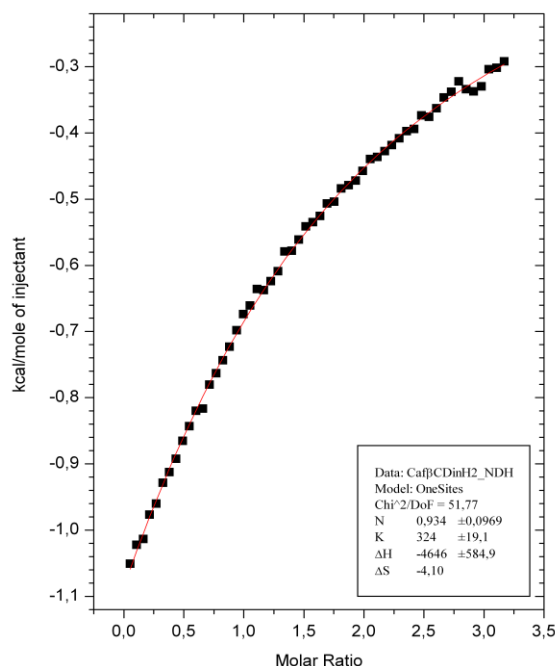
co świadczy o zdecydowanie lepszym dopasowaniu cząsteczki badanego kwasu do hydrofobowego wnętrza α -cyklodekstryny.

Tabela 4.2.3.1 Wartość parametrów termodynamicznych charakteryzujących kompleksy kwasu kawowego z α - i β -cyklodekstryną w wodzie

Parametry termodynamiczne	α -CD	β -CD
N	1.06 ± 0.01	0.934 ± 0.097
K	$1470 \pm 27 \text{ [M}^{-1}\text{]}$	$324 \pm 19 \text{ [M}^{-1}\text{]}$
ΔH	$-8290 \pm 101 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$	$-4646 \pm 585 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$
ΔS	$-13.3 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$	$-4.10 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$
ΔG	$-4325 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$	$-3424 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$



Wykres. 4.2.3.1 Efekt energetyczny bezpośredniego oddziaływania kwasu kawowego z α -CD w wodzie



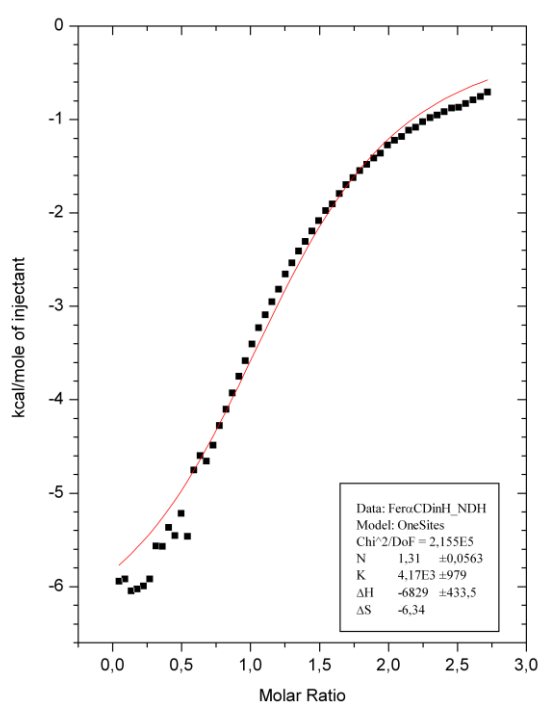
Wykres. 4.2.3.2 Efekt energetyczny bezpośredniego oddziaływania kwasu kawowego z β -CD w wodzie

4.2.4. Oddziaływanie kwasu ferulowego (FER) z α - i β - cyklodekstryną w wodzie

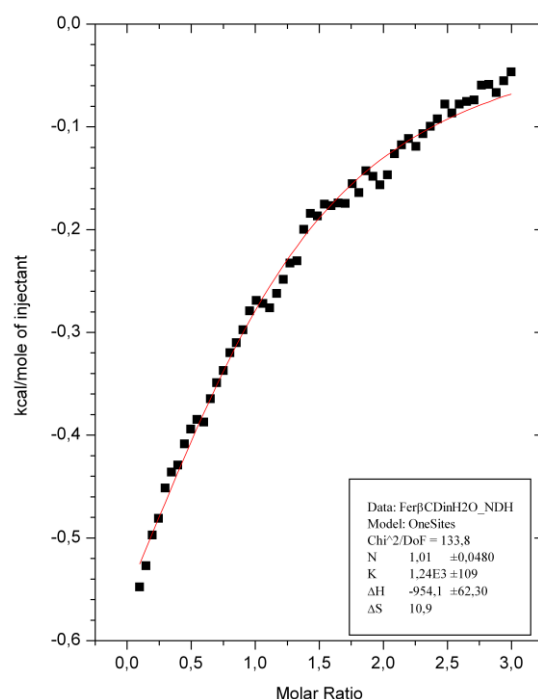
W celu wyznaczenia termodynamicznych parametrów opisujących oddziaływania kwasu ferulowego (FER) z naturalnymi cyklodekstrynami przeprowadzono serię miareczkowań kalorymetrycznych. Pomiarów prowadzono w wodnych roztworach w temperaturze 298.15 K zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.2.2. W przypadku układu α -CD – FER przygotowano roztwory o stężeniach 12,5067 mM (α -CD) oraz 1,0299 mM (FER), natomiast w układzie β -CD – FER stężenia wynosiły 14,9803 mM (α -CD) oraz 1,0763 mM (FER). Roztwory liganda umieszczone były w celi pomiarowej, natomiast roztwory receptora w strzykawce. Przeprowadzone zostały także dodatkowe pomiary rozcieńczania kwasu ferulowego (FER), α -CD oraz β -CD w wodzie, dzięki temu możliwe było wyznaczenie bezpośrednich oddziaływań receptora z ligandem. Otrzymane wyniki zostały zebrane w Tabeli 4.2.3.1.

Otrzymane wartości stałych tworzenia kompleksów (K) wskazują na powstanie trwałego kompleksu inkluzyjnego FER – α -CD oraz słabego kompleksu FER – β -CD. Efekty entalpowe oddziaływania kwasu ferulowego zarówno z α - jak i z β - cyklodekstryną

w roztworach wodnych są egzotermiczne ($\Delta H < 0$). Obliczona wartość entalpii swobodnej ($\Delta G < 0$) jest ujemna, co świadczy o samorzutności procesu inkludowania kwasu ferulowego we wnętrzu cyklodekstryn. Stosunek stechiometryczny (N) dla badanych układów wynosi: 1,31 α CD : 1 FER (Wykres 4.2.4.1) oraz 1,01 β -CD : 1 FER (Wykres 4.2.4.2). Otrzymana wartość średniej liczby cząsteczek receptora inkludujących ligand świadczy o powstaniu kompleksów o stechiometrii 1 : 1. Wartość stałej tworzenia kompleksu (K) jest znacznie wyższa w przypadku kompleksu inkluzyjnego α -CD – FER niż dla kompleksu β -CD – FER.



Wykres 4.2.4.1 Efekt energetyczny bezpośredniego oddziaływania kwasu ferulowego z α -CD w wodzie.



Wykres 4.2.4.2 Efekt energetyczny bezpośredniego oddziaływania kwasu ferulowego z β -CD w wodzie.

Tabela 4.2.4.1 Wartość parametrów termodynamicznych charakteryzujących kompleksy kwasu ferulowego z α - i β -cyklodekstryną w wodzie.

Parametry termodynamiczne	α -CD	β -CD
N	$1.31 \pm 0,06$	$1.01 \pm 0,05$
K	$4170 \pm 979 \text{ [M}^{-1}\text{]}$	$1240 \pm 109 \text{ [M}^{-1}\text{]}$
ΔH	$-6829 \pm 433 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$	$-954.1 \pm 62 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$
ΔS	$-6.34 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$	$10.9 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$
ΔG	$-4939 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$	$-4149 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$

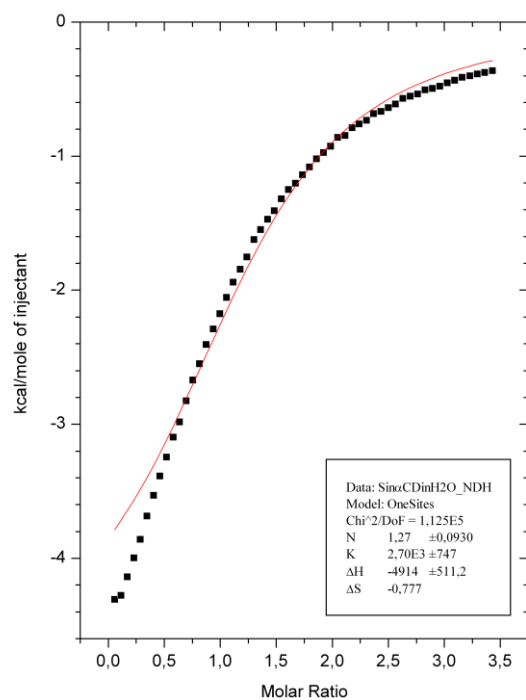
W przypadku inkludowania liganda FER wewnątrz obu badanych cyklodektryn proces ma charakter egzotermiczny. Zmiana entropii jest ujemna ($\Delta S < 0$) podczas wiązania FER przez α -CD oraz dodatnia ($\Delta S > 0$) podczas wiązania FER przez β -CD.

4.2.5. Oddziaływanie kwasu synapinowego z α - i β -cyklodekstryną w wodzie

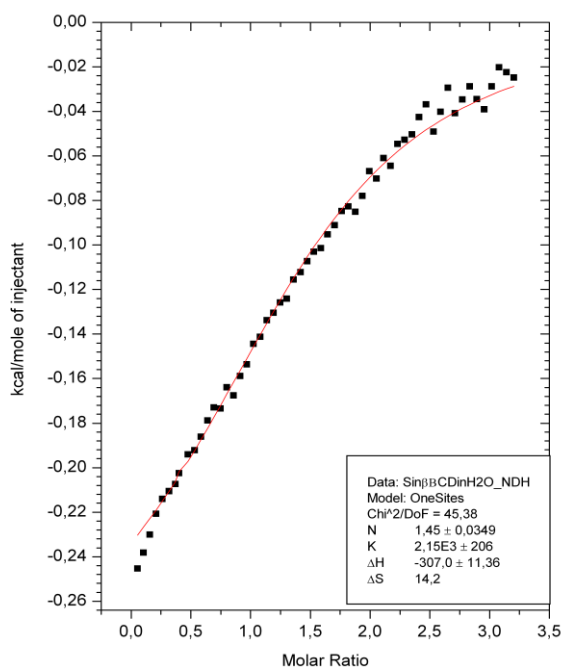
W celu wyznaczenia parametrów termodynamicznych charakteryzujących oddziaływanie pomiędzy kwasem synapinowym (SIN) a α - i β -cyklodekstryną wykonano serie miareczkowań kalorymetrycznych. Analogicznie jak dla wcześniejszych badanych układów pomiary prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.2.2 w temperaturze 298,15 K. Cella pomiarowa wypełniona została 1,0169 mM wodnym roztworem kwasu SIN, strzykawka natomiast 16,5087 mM roztworem α -CD. Podczas pomiarów kwasu synapinowego z β -CD stężenia roztworów wynosiły odpowiednio 0,9946 mM (SIN) oraz 14,7917 mM (β -CD). Efekt bezpośredniego oddziaływania między receptorem a ligandem obliczono z różnicy pomiędzy energetycznymi efektami pomiarów miareczkowania wodnych roztworów kwasu synapinowego wodnymi roztworami α - i β -cyklodekstryny, od których odjęto efekty rozcieńczania wodnych roztworów makromolekuły oraz kwasu. Otrzymane wartości parametrów termodynamicznych opisujących powstałe kompleksy inkluzyjne przedstawione zostały w Tabeli 4.2.5.1.

Średni stosunek stechiometryczny (N) dla kompleksu α -cyklodekstryna – kwas synapinowy wynosi: 1,27 α CD : 1 SIN (Wykres 4.2.5.1), natomiast dla kompleksu β -cyklodekstryna – kwas synapinowy wynosi 1,45 β -CD : 1 FER (Wykres 4.2.5.2). W obu badanych układach na jedną cząsteczkę liganda przypada jedna cząsteczka receptora. Obliczona wartość stałej tworzenia kompleksu inkluzyjnego (K) kwasu synapinowego z α - i β -cyklodekstryną wskazuje na utworzenie trwałych kompleksów przez obie badane cyklodekstryny.

W przypadku badanych układów proces inkludowania liganda wewnątrz receptora ma charakter egzotermiczny, a zmiana entropii jest dodatnia ($\Delta S > 0$) dla oddziaływań FER z β -CD i ujemna dla oddziaływań z α -CD. Wyliczona wartość zmiany swobodnej entalpii (ΔG) omawianych procesów świadczy o ich samorzutności.



Wykres 4.2.5.1 Efekt energetyczny bezpośredniego oddziaływania kwasu synapinowego z α -CD w wodzie.



Wykres 4.2.5.2 Efekt energetyczny bezpośredniego oddziaływania kwasu synapinowego z β -CD w wodzie.

Tabela 4.2.5.1 Wartość parametrów termodynamicznych charakteryzujących kompleksy kwasu synapinowego z α - i β -cyklodekstryną w wodzie.

Parametry termodynamiczne	α -CD	β -CD
N	1.27 ± 0.09	1.45 ± 0.03
K	$2700 \pm 747 \text{ [M}^{-1}\text{]}$	$2150 \pm 206 \text{ [M}^{-1}\text{]}$
ΔH	$-4914 \pm 511 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$	$-307 \pm 11.36 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$
ΔS	$-0.777 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$	$14.2 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$
ΔG	$-4682 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$	$-4541 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$

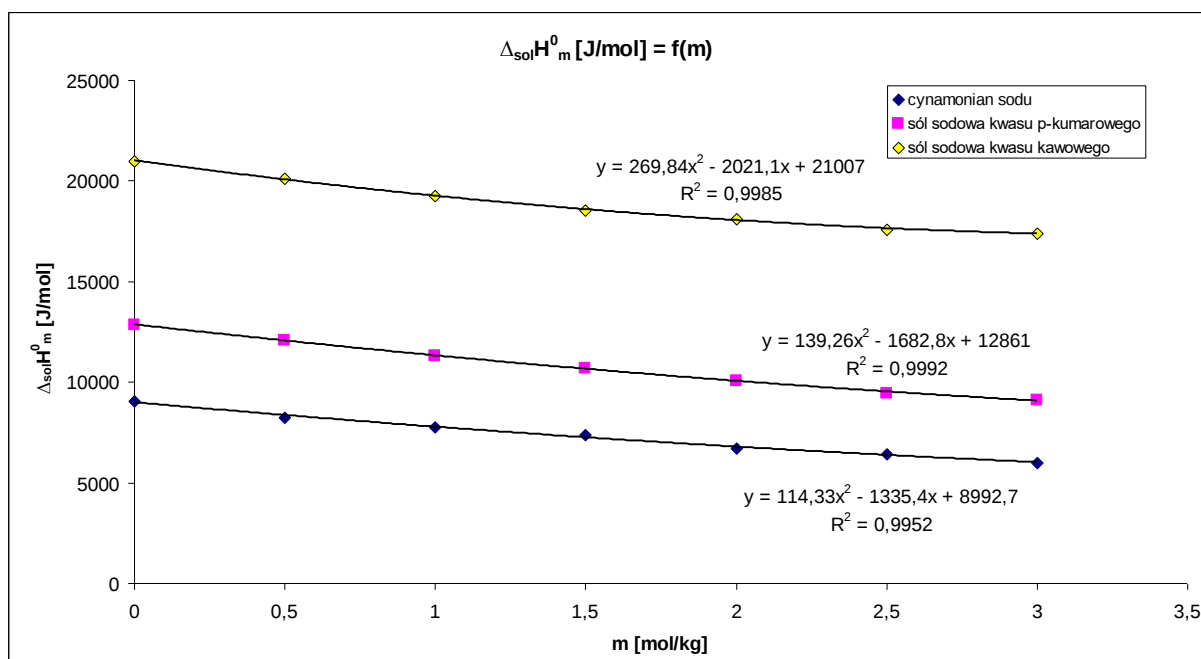
4.3. Entalpowe współczynniki oddziaływania heterogenicznych par soli sodowych kwasu cynamonowego i jego pochodnych z cząsteczką mocznika w wodzie.

Sole sodowe kwasów: cynamonowego (CinNa), p-kumarowego (p-CouNa) i kawowego (CafNa), otrzymano po zmieszaniu równomolowych wodnych roztworów badanych kwasów i zasady sodowej zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Ferrera [112].

W celu wyznaczenia standardowych molowych entalpii rozpuszczania wykonano serie min. 5 pomiarów entalpii rozpuszczania badanych substancji w wodzie oraz roztworach mocznika o molalności od 0.5 do 3 mol/kg. Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze 298.15 K. Uzyskane wartości molowych entalpii rozpuszczania zamieszczone zostały w Tabelach 6.16 - 6.18 (Załącznik). Wartości standardowych molowych entalpii rozpuszczania wyliczono jako średnią arytmetyczną z wszystkich przeprowadzonych serii pomiarowych dla ustalonej molalności mocznika.

Porównując standardowe molowe entalpie rozpuszczania badanych soli sodowych kwasów: cynamonowego (CinNa), p-kumarowego (p-CouNa) oraz kawowego (CafNa), zauważyć można wzrost endotermicznego efektu rozpuszczania badanych substancji w wodzie oraz wodnych roztworach mocznika w następującej kolejności: CafNa > p-CouNa > CinNa. Wartości standardowych molowych entalpii rozpuszczania soli sodowej kwasu cynamonowego oraz jego pochodnych otrzymanych metodą kalorymetryczną, posłużyły do obliczenia na podstawie równania Desnoyersa [96] entalpowych współczynników

oddziaływania heterogenicznych par hxy pomiędzy cząsteczkami rozpuszczanych soli a cząsteczką mocznika w wodzie.



Wykres 4.3.1 Zależność standardowych molowych entalpii rozpuszczania soli sodowych kwasów: cynamonowego, p-kumarowego oraz kawowego w wodnych roztworach mocznika, od molalności mocznika.

Entalpowe współczynniki oddziaływania par opisują oddziaływania pomiędzy rozpuszczanymi solami i mocznikiem w wodnym roztworze o nieskończonym rozcieńczeniu. Na oddziaływania te składają się następujące procesy [116 – 117]:

- Efekty związane z procesem dehydratacji polarnych grup cząsteczki mocznika oraz jonowych grup omawianych soli. Ponieważ, aby cząsteczki mogły ze sobą bezpośrednio oddziaływać, usunięta musi zostać pewna liczba cząsteczek wody z otoczek hydratacyjnych badanych związków, które stanowią zawadę przestrzenną. Procesy związane z dehydratacją mają charakter endotermiczny.
- Efekty bezpośrednich oddziaływań, które zachodzą w wodzie pomiędzy polarną cząsteczką mocznika a jonami czy grupami hydroksylowymi soli sodowych badanych kwasów. Oddziaływania te mają charakter egzotermiczny.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wykonano wykresy zależności wyliczonych eksperymentalnie standardowych molowych entalpii rozpuszczania ($\Delta_{\text{sol}}H_m^0$) od molalności rozpuszczalnika (Wykresy 6.16 – 6.18 Załącznik). Otrzymane wykresy

posłużyły do wyznaczenia entalpowych współczynników oddziaływania heterogenicznych par pomiędzy cząsteczkami badanych soli a cząsteczką mocznika w wodzie (Wykres 4.3.1).

Wyliczone współczynniki oddziaływania heterogenicznych par h_{xy} dla wszystkich trzech badanych układów (Tabela 4.3.1) wykazują wartości ujemne, co świadczy o przeważających efektach związanych z bezpośrednimi oddziaływaniami pomiędzy cząsteczką mocznika a badanymi solami (czyli jonami oraz grupami hydroksylowymi) w wodzie.

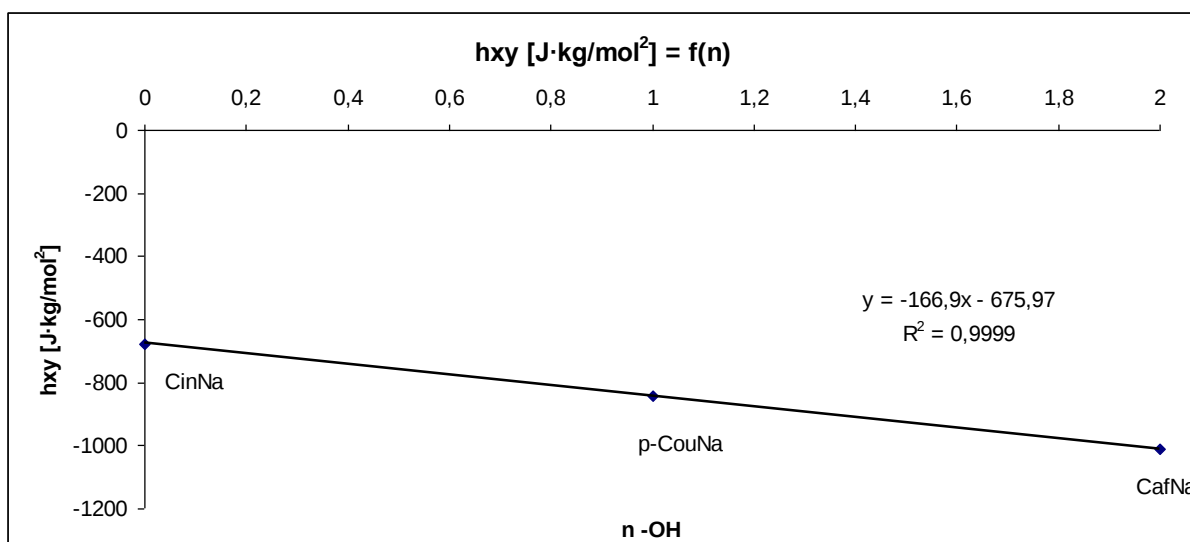
Tabela 4.3.1 Entalpowe współczynniki oddziaływania par między cząsteczką soli sodowej pochodnych kwasu cynamonowego a mocznikiem

Badany układ	h_{xy} [J·kg/mol ²]	R^2
CinNa - Urea	-676,7	0,9952
p-CouNa - Urea	-841,4	0,9992
CafNa - Urea	-1010,5	0,9985

Wartości współczynników oddziaływania heterogenicznych par h_{xy} badanych związków rosną w następującym szeregu (Wykres 4.3.1):



Zauważyć można, że liczba grup –OH w cząsteczkach soli sodowych badanych kwasów wpływa na wartość entalpowego współczynnika h_{xy} oddziaływania między cząsteczką soli sodowej pochodnych kwasu cynamonowego a mocznikiem w roztworach wodnych. Zastąpienie atomu wodoru w pierścieniu cząsteczki badanych soli sodowych grupą hydroksylową skutkuje wzrostem egzotermicznych oddziaływań dodatkowej polarnej grupy hydroksylowej z cząsteczką mocznika. Wartości entalpowych współczynników oddziaływania heterogenicznych par (h_{xy}) wraz ze wzrostem liczby grup –OH w cząsteczkach soli sodowych tych kwasów są bardziej egzotermiczne (Wykres 4.3.2) i Tabela 4.3.1), a zależność ta ma charakter prostoliniowy. Tym samym sumaryczny efekt oddziaływania pomiędzy cząsteczkami w badanych roztworach wodnych, opisywany przez entalpowe współczynniki oddziaływania heterogenicznych par h_{xy} staje się bardziej egzotermiczny (Tabela 4.3.1). Na podstawie danych eksperymentalnych określić można wkład pojedynczej grupy hydroksylowej (która wynosi -167J·kg/mol²) w wartość współczynnika oddziaływa heterogenicznych par (h_{xy}) (Wykres 4.3.2).



Wykres. 4.3.2 Wykres zależności h_{xy} badanych układów od liczby grupy $-OH$ w cząsteczkach soli sodowych kwasów: cynamonowego, p-kumarowego oraz kawowego w temperaturze 298.15 K.

4.4. Wolumetryczne badania wodnych roztworów soli sodowych kwasów fenolowych

Densymetryczne pomiary wodnych roztworów soli sodowych kwasów fenolowych wykonano w siedmiu temperaturach od 288.15 do 318.15 K zgodnie z procedurą pomiarową opisaną w rozdziale 3.4. Sole sodowe kwasów: protokatechowego (ProNa), syringowego (SirNa), p-kumarowego (p-CouNa), kawowego (CafNa), ferulowego (FerNa) oraz synapinowego (SinNa) zostały otrzymane poprzez zmieszanie równomolowych wodnych roztworów kwasu i zasady sodowej zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Ferrera [112]. Wartości gęstości badanych związków posłużyły do wyznaczenia pozornych objętości molowych V_{Φ} wykorzystując równanie 2.6.1.2. Otrzymane wartości V_{Φ} soli sodowych pochodnych kwasu benzoowego zostały przedstawione w tabeli 1a (Załącznik) natomiast soli sodowych pochodnych kwasu cynamonowego w tabeli 1b (Załącznik). Zależności stężeniowe pozornej objętości molowej opisuje równanie RRM [113]:

$$V_{\Phi} = V_{\Phi}^0 + S_v \cdot \sqrt{c} + b_v \cdot c$$

w którym V_{Φ}^0 - opisuje pozorną objętość molową dla nieskończenie rozcieńczonego roztworu, S_v - teoretyczne graniczne nachylenie prostej, b_v – stała empiryczna wyznaczona na podstawie wyników doświadczalnych, c – stężenie molowe.

Wartości parametru S_v w wodzie dla elektrolitów w szerokim zakresie temperatur zostały wyznaczone przez Redlicha i Meyera [113]. Ekstrapolując pozorną objętość molową

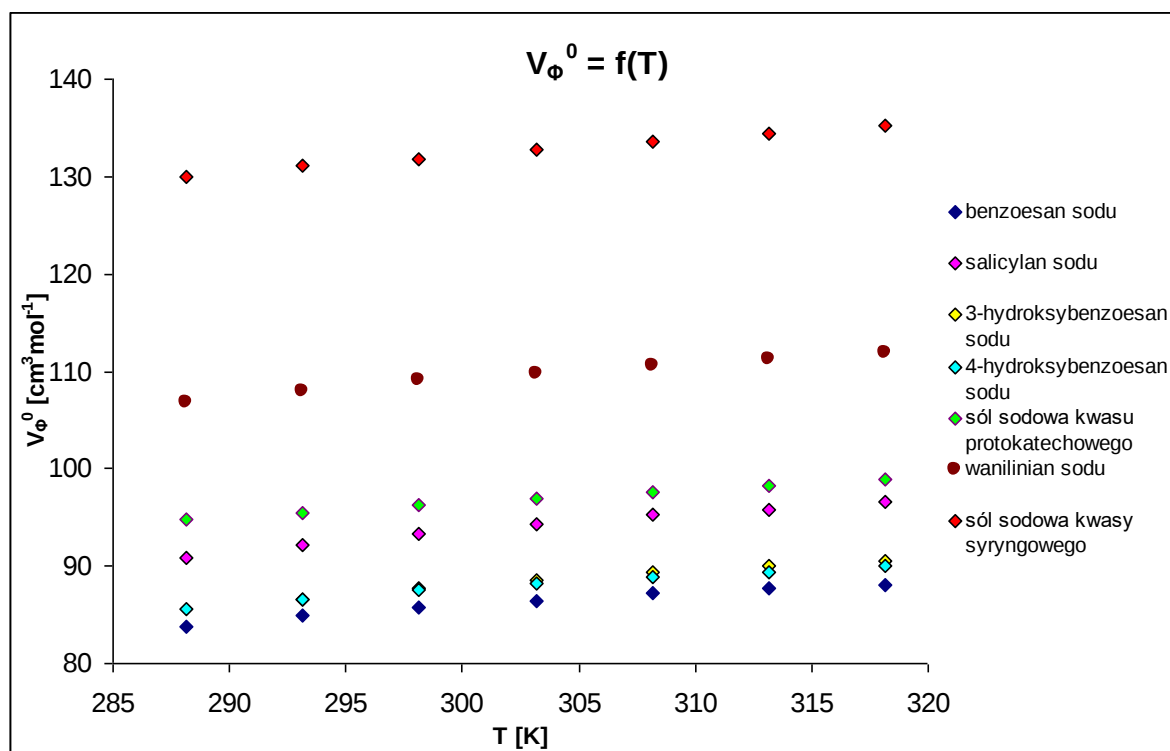
do nieskończonego rozcieńczenia możliwe było wyznaczenie parametru b_v oraz wartości granicznej pozornej objętości molowej V_Φ^0 , która z definicji równa jest standardowej cząstkowej objętości molowej ($V_\Phi^0 = \overline{V}^o$). Wykresy funkcji $(V_\Phi - S_v \cdot \sqrt{c})$ od stężenia (c) dla poszczególnych soli sodowych kwasów fenolowych we wszystkich temperaturach zostały przedstawione na wykresach 1a i 1b (Załącznik). Wyznaczone wartości cząstkowych objętości molowych dla badanych soli zestawione zostały w tabelach 4.4.1a oraz 4.4.1b, a dla kilku związków uzyskane dane porównane zostały z dostępnymi danymi literaturowymi [114, 115]. Na wykresach 4.4.1a oraz 4.4.1b przedstawione zostały zależności V_Φ^0 od temperatury dla wszystkich badanych soli sodowych w siedmiu temperaturach: 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 i 318,15 K. Wykresy 4.4.2a i 4.4.3a obrazują zależność wartości V_Φ^0 od liczby grup –OH, natomiast Wykresy 4.4.2b i 4.4.3b przedstawiają zależność V_Φ^0 od liczby grup –OCH₃ w cząsteczkach badanych związków w temperaturze 298.15 K.

Tabela 4.4.1a Eksperymentalne i literaturowe wartości granicznych pozornych objętości molowych V_Φ^0 [cm³·mol⁻¹] soli sodowych pochodnych kwasu benzoowego w temperaturach: 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 i 318,15 K.

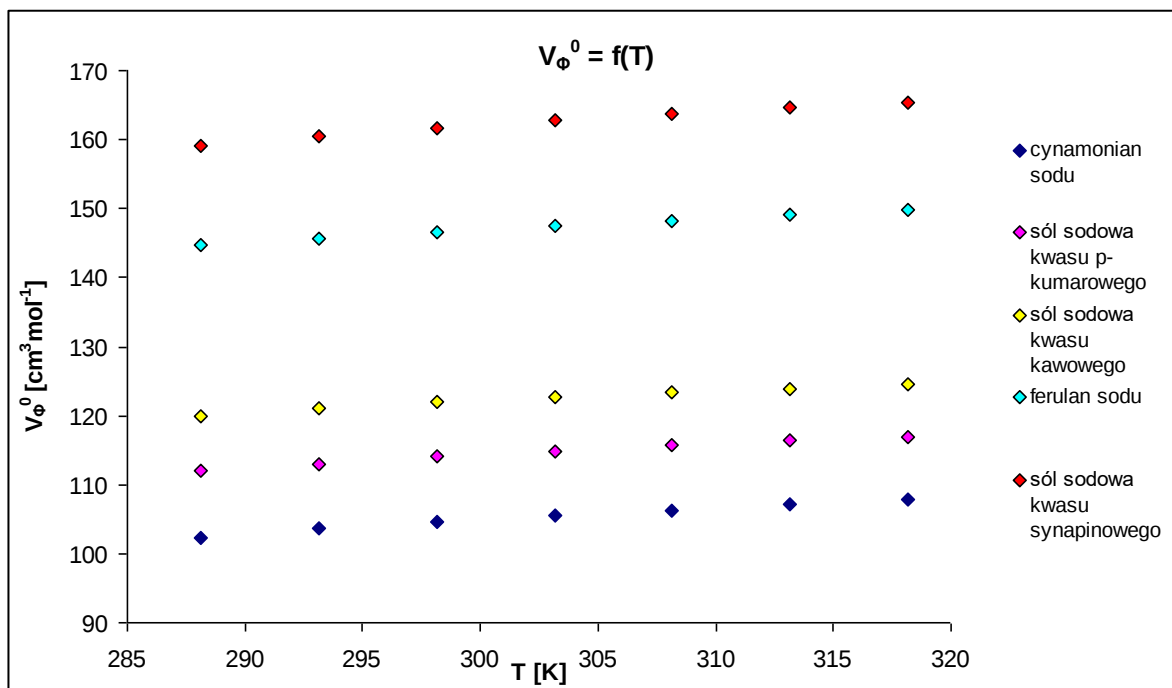
	BNa	o-HyBNa	m-HyBNa	p-HyBNa	ProNa	VanNa	SirNa
T [K]	V_Φ^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	V_Φ^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	V_Φ^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	V_Φ^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	V_Φ^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	V_Φ^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	V_Φ^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]
288,15	83,79; [84,31lit.4]	90,81	86,61	85,64	94,77	106,85	130,00
293,15	84,92	92,13	87,69	86,63	95,37	107,97	131,17
298,15	85,69; [85,92lit.3; 86,05lit.4]	93,39; [93,70lit.3]	88,53; [88,90lit.3]	87,56; [87,54lit.3]	96,26	109,08	131,86
303,15	86,41	94,28	89,37	88,21	96,99	109,77	132,69
308,15	87,21; [87,43lit.4]	95,22	90,01	88,92	97,51	110,60	133,59
313,15	87,65	95,84	90,56	89,43	98,19	111,26	134,47
318,15	88,04; [88,56lit.4]	96,59	91,14	89,96	98,84	111,97	135,30

Tabela 4.4.1b Eksperymentalne wartości granicznej pozornej objętości molowej V_{ϕ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$] soli sodowych pochodnych kwasu cynamonowego w temperaturach: 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 i 318,15 K.

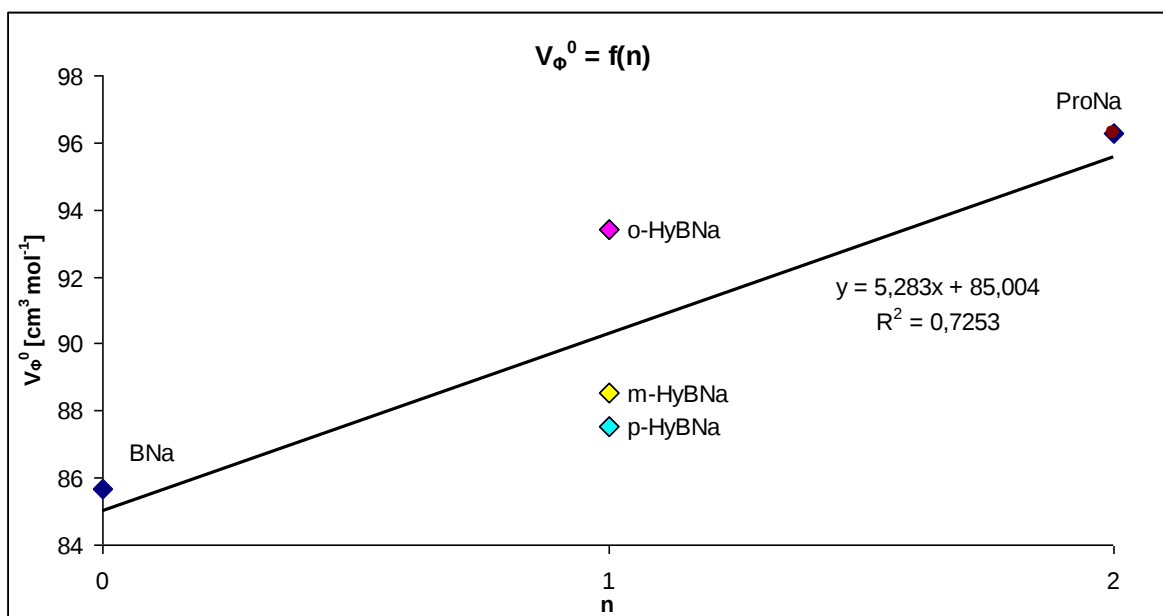
	CinNa	p-CouNa	CafNa	FerNa	SinNa
T [K]	V_{ϕ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	V_{ϕ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	V_{ϕ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	V_{ϕ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	V_{ϕ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
288,15	102,30	111,98	119,90	144,64	159,12
293,15	103,60	112,89	121,00	145,57	160,47
298,15	104,57	114,12	121,92	146,64	161,64
303,15	105,48	114,86	122,66	147,42	162,79
308,15	106,23	115,67	123,32	148,22	163,73
313,15	107,06	116,38	123,96	149,10	164,60
318,15	107,84	117,01	124,52	149,87	165,38



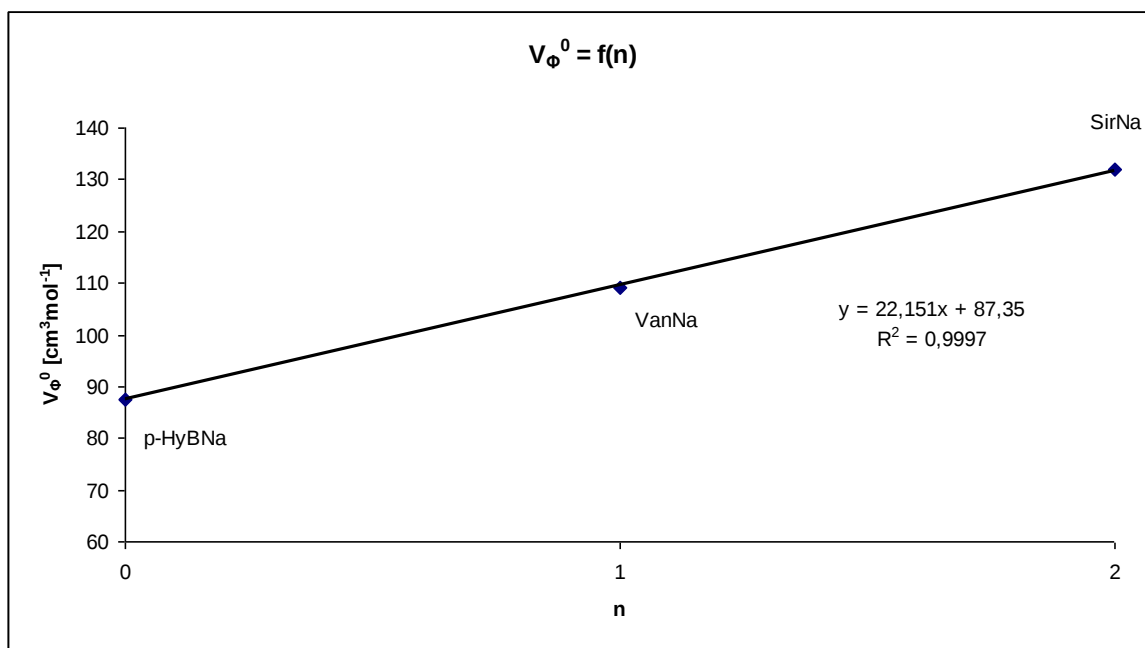
Wykres 4.4.1a Zbiórca wykres granicznej pozornej objętości molowej od temperatury dla soli sodowych pochodnych kwasu benzoowego



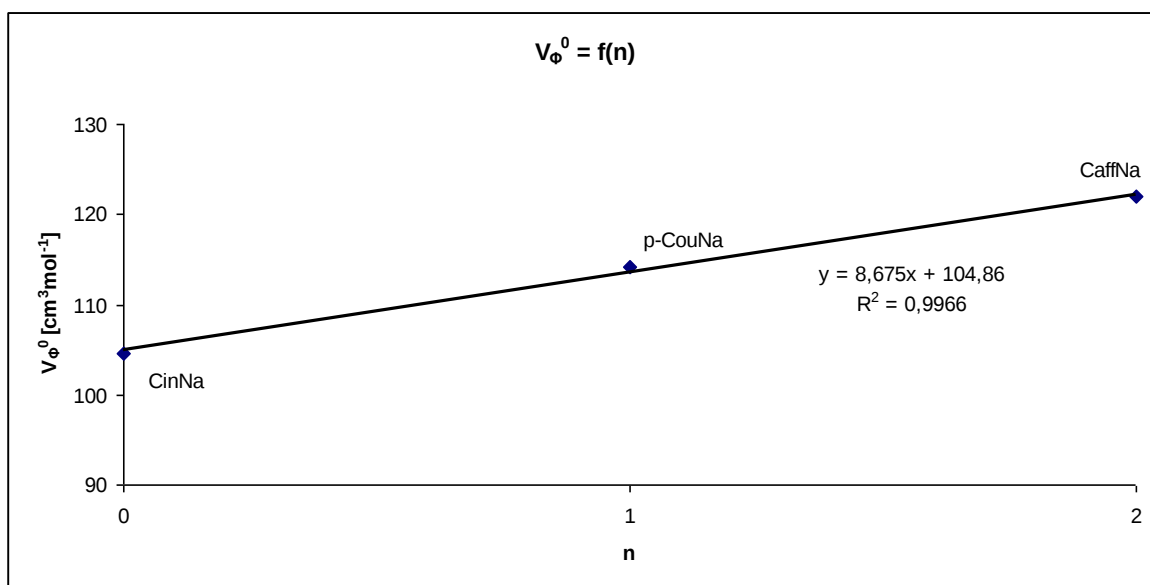
Wykres 4.4.1b Zbiorny wykres granicznej pozornej objętości molowej od temperatury dla soli sodowych pochodnych kwasu cynamonowego



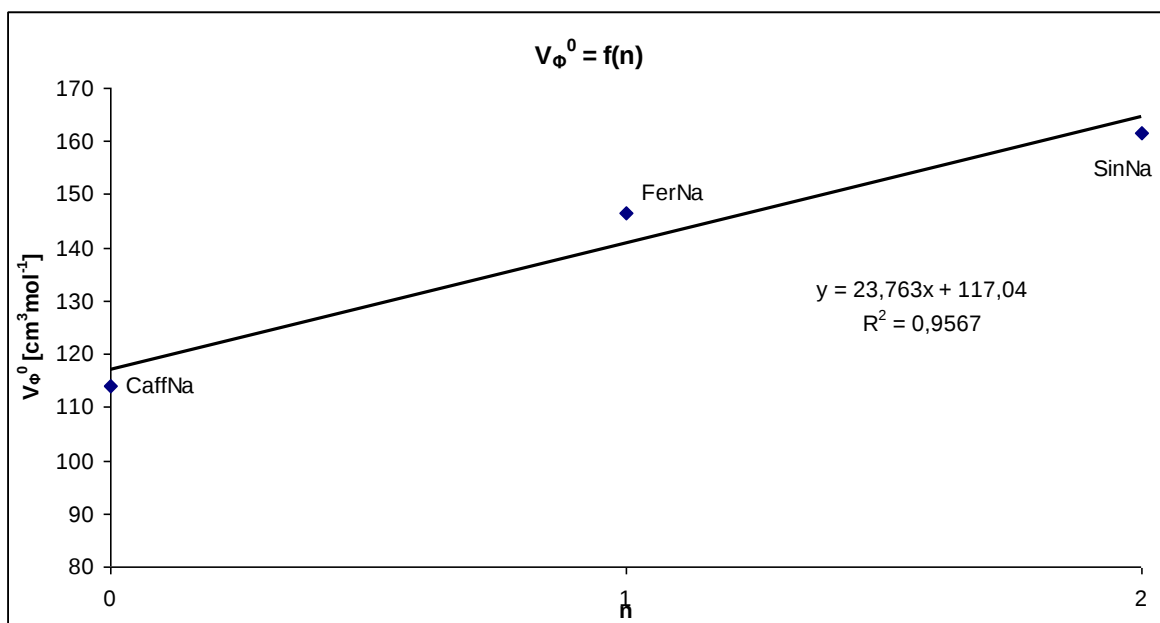
Wykres 4.4.2a Wykres zależności V_{ϕ}^0 od liczby grup $-OH$ w cząsteczkach soli sodowych pochodnych kwasów: benzoowego, 2-hydroksybenzoowego, 3-hydroksybenzoowego, 4-hydroksybenzoowego oraz protokatechowego (BNa, o-HyBNa, m-HyBNa, p-HyBNa, ProNa) w temperaturze 298,15 K



Wykres 4.4.2b Wykres zależności V_{ϕ}^0 od liczby grup $-OCH_3$ w cząsteczkach soli sodowych pochodnych kwasów: 4-hydroksybenzoesowego, wanilinowego oraz synapinowego (p-HyBNa, VanNa, SirNa) w temperaturze 298,15 K



Wykres 4.4.3a Wykres zależności V_{ϕ}^0 od liczby grup $-OH$ w cząsteczkach soli sodowych pochodnych kwasów: cynamonowego, p-kumarowego oraz kawowego (CinNa, p-CouNa, CaffNa) w temperaturze 298,15 K

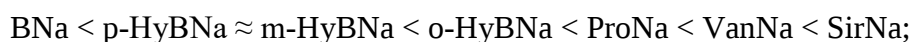


Wykres 4.4.3b Wykres zależności V_Φ^0 od liczby grup $-OCH_3$ w cząsteczkach soli sodowych pochodnych kwasów: cynamonowego, ferulowego oraz synapinowego (CafNa, FerNa, SinNa) w temperaturze 298,15 K

Analizując wykresy 1a i 1b (Załącznik) zauważyć można wyraźną zależność liniową pozornej objętości molowej od stężenia dla wszystkich badanych soli sodowych kwasów fenolowych. Pozwoliło to wykorzystać równanie ekstrapolacyjne RRM [104] do wyznaczenia granicznych pozornych objętości molowych związków. Pomiary prowadzone były w szerokim zakresie temperatur, dzięki czemu możliwe było zbadanie wpływu temperatury na wartości V_Φ^0 . Jak wynika z tabel 4.4.1a i 4.4.1b oraz wykresów 4.4.1a i 4.4.1b zarówno w przypadku soli sodowych pochodnych kwasu benzoowego jak i pochodnych kwasu cynamonowego wzrost temperatury powoduje wzrost wartości granicznych pozornych objętości molowych (V_Φ^0), przy czym nie jest on prostoliniowy. W każdym przypadku badanej soli sodowej wraz z kolejnym przyrostem temperatury przyrost V_Φ^0 jest nieco mniejszy. Przejście od 288,15 K do 318,15 K powoduje średni przyrost granicznej objętości molowej o około $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Porównując standardowe cząstkowe objętości molowe badanych substancji można zaobserwować wzrost ich wartości według następującej kolejności:

a) sole sodowe pochodnych kwasu benzoowego:



b) sole sodowe pochodnych kwasu cynamonowego:



Tendencja wzrostu wartości granicznej pozornej objętości molowej (V_{Φ}^0) badanych soli sodowych wywołana jest wzrostem ilości podstawników w pierścieniu aromatycznym. Przyłączenie do pierścienia grup funkcyjnych $-OH$ i $-OCH_3$ powoduje przyrost wartości V_{Φ}^0 , w przypadku grupy $-OCH_3$ jest on zdecydowanie większy niż w przypadku grupy $-OH$. Analizując wykres 4.4.2a można stwierdzić, że przyłączenie do pierścieni soli sodowych pochodnych kwasu benzoowego jednej grupy $-OH$ powoduje wzrost wartości granicznej pozornej objętości molowej (V_{Φ}^0) o około $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, natomiast w przypadku pochodnych kwasu cynamonowego (Wykres 4.4.3a) podstawienie grupy $-OH$ wywołuje wzrost granicznej pozornej objętości molowej (V_{Φ}^0) cząsteczki o około $8,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Porównując wartości cząstkowych objętości molowych dla soli sodowych pochodnych kwasu benzoowego z przyłączoną jedną grupą $-OH$ do pierścienia (o-HyBNa, m-HyBNa, p-HyBNa), zauważyć można duże rozbieżności przyrostu granicznej pozornej objętości molowej, co spowodowane jest różnym położeniem grupy hydroksylowej względem grupy karboksylowej. Wnioskować zatem można, że wartości V_{Φ}^0 ściśle zależą od wzajemnego położenia grup funkcyjnych w cząsteczce związku. Porównując sole sodowe pochodnych kwasu benzoowego i cynamonowego (wykresy 4.4.2.a, 4.4.3.a) z podstawionymi pierścieniami aromatycznymi grupą $-OH$, zauważalna duża różnica granicznej pozornej objętości molowej uzależniona jest od odległości grupy karboksylowej względem pierścienia aromatycznego cząsteczki. Analizując zależności Wykres 4.4.2b i Wykres 4.4.3b widać, że udział grupy metoksyłowej powoduje wzrost V_{Φ}^0 średnio o $23 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (dla pochodnych kwasu benzoowego $22 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, a dla pochodnych kwasu cynamonowego $24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Otrzymana wartość wskazuje na mniejszy wpływ odległości grupy karboksylowej od pierścienia aromatycznego badanych soli sodowych kwasów fenolowych. Rozpatrując wartości V_{Φ}^0 dla soli sodowych pochodnych kwasu benzoowego oraz cynamonowego o takim samym położeniu grup $-OH$ i $-OCH_3$ w pierścieniu zauważyć można, że większe wartości przyjmują one w przypadku soli sodowych pochodnych kwasu cynamonowego.

5. Podsumowanie

Celem podjętej pracy doktorskiej była charakterystyka oddziaływań α -cyklodekstryny i β -cyklodekstryny ze związkami o właściwościach prozdrowotnych: kwasem cynamonowym (CIN), kwasem p-kumarowym (p-COU), kwasem kawowym (CAF), kwasem ferulowym (FER) oraz kwasem synapinowym (SIN) w roztworach wodnych.

Wykorzystując pomiary UV-Vis wyznaczono molowe współczynniki ekstynkcji kwasu cynamonowego oraz jego pochodnych. Wyniki spektroskopowych badań rozpuszczalności wybranych kwasów fenolowych w wodnych roztworach α -cyklodekstryny o wzrastającym stężeniu, wskazują, że makrocykl ten zwiększa rozpuszczalność wszystkich pięciu badanych kwasów (Tabela 5.3). Otrzymane wyniki świadczą o tworzeniu kompleksów inkluzyjnych cyklodekstryny ze słabo rozpuszczalnymi w wodzie kwasami cynamonowymi, na skutek inkludowania tych kwasów w hydrofobowej wnęce α -cyklodekstryny. Wzrost rozpuszczalności badanych kwasów fenolowych jak i wyznaczone metodą Higuchiego – Connorsa stałe tworzenia kompleksów o stechiometrii 1:1 pokazują, że struktura cząsteczki liganda (kwasu fenolowego) ma wpływ na trwałość tworzonych kompleksów (Tabela 5.3) [118].

α -Cyklodekstryna pozwala zwiększyć rozpuszczalność w wodzie, nawet kilkudziesięciokrotnie, badanych kwasów: kawowego – około 20-krotny wzrost rozpuszczalności, ferulowego – 20-krotny wzrost rozpuszczalności i synapinowego – 32-krotny wzrost rozpuszczalności. Określenie wzrostu rozpuszczalności w wodzie tych metabolitów wtórnych o właściwościach prozdrowotnych w obecności cyklodekstryn, może przyczynić się do wykorzystania tych substancji biologicznie aktywnych w przemyśle: farmaceutycznym, kosmetycznym czy spożywczym.

Wywołany przez α -cyklodekstrynę wzrost rozpuszczalności: kwasu cynamonowego - 6,5-krotny oraz kwasu p-kumarowego - 9-krotny wzrost rozpuszczalności w wodnych roztworach, w temperaturze pokojowej, był niższy w porównaniu ze wzrostem rozpuszczalności w przypadku kwasu kawowego, ferulowego i synapinowego. Wskazuje to, że makrocykl α -cyklodekstryny preferuje wiązanie kwasów fenolowych bardziej podstawionych i przez to o bardziej rozbudowanych sterycznie cząsteczkach, a w szczególności kwasów: synapinowego, ferulowego i kawowego. Powyższe stwierdzenie potwierdzają uzyskane wyniki stałych kompleksowania badanych kwasów przez α -cyklodekstrynę w wodnych roztworach, wyznaczone metodą Higuchiego – Connorsa (Tabela 5.3). Najwydajniej kompleksowane przez α -cyklodekstrynę były kwasy fenolowe

o bardziej rozbudowanych sterycznie cząsteczkach: ferulowy (K=646), synapinowy (K = 626) i kawowy (K = 510) w porównaniu z niepodstawionym kwasem cynamonowym (K = 383) i jego monohydroksylową pochodną, kwasem p-kumarowym (K = 413).

Tabela 5.3 Wzrost rozpuszczalności badanych kwasów pod wpływem α -cyklodekstryny oraz wartości stałych tworzenia kompleksów.

	CIN	p-COU	CAF	FER	SIN
Wzrost rozpuszczalności	6,5	9	20	20	32
Stała tworzenia kompleksu (K)	383	413	510	646	626

W przypadku kwasu cynamonowego i kwasu p-kumarowego zależność ich rozpuszczalności od wzrastającego stężenia α -cyklodekstryny nie jest prostoliniowa w całym badanym zakresie stężeń od 1 – 90 mM. Prostoliniowy wzrost rozpuszczalności kwasu cynamonowego obserwowano jedynie dla przedziału stężenia α -cyklodekstryny od 0 do 35 mM, natomiast dla kwasu p-kumarowego od 0 do 60 mM α -cyklodekstryny. Dalszy wzrost stężenia receptora - α -cyklodekstryny, nieznacznie tylko wpływał na rozpuszczalność w wodzie kwasów tak cynamonowego jak i p-kumarowego. Rozpuszczalność kwasów: kawowego, ferulowego i synapinowego wzrastała prostoliniowo w całym badanym zakresie stężenia α -cyklodekstryny (1 – 90 mM).

Wyniki spektroskopowej analizy rozpuszczalności omawianych kwasów fenolowych w wodzie w obecności większej makrocząsteczki β -cyklodekstryny (Tabela 5.4) wskazują, że ten makrocykl w dużo mniejszym stopniu wpływa na rozpuszczalność w wodzie niepodstawionego kwasu cynamonowego. Powoduje ponadto niewielki (w porównaniu z α -cyklodekstryną), prostoliniowy wzrost rozpuszczalności omawianych kwasów w całym badanym zakresie stężenia β -cyklodekstryny 1–14 mM.

W obecności β -cyklodekstryny rozpuszczalność w wodzie kwasu synapinowego rośnie 2-krotnie, a kwasów p-kumarowego, kawowego i ferulowego następuje 3-krotny wzrost rozpuszczalności. Wskazuje to na słabsze dopasowanie rozmiaru (w porównaniu z α -cyklodekstryną) cząsteczek pięciu kwasów fenolowych z większą objętościową wnęką β -cyklodekstryny. Potwierdzają to również niższe wartości stałych kompleksowania kwasów synapinowego (K = 78), kawowego (K = 273), p-kumarowego (K = 332) i ferulowego (K = 342) przez β -cyklodekstrynę, uzyskane metodą Higuchiego – Connorsa.

Tabela 5.4 Wzrost rozpuszczalności w wodzie badanych kwasów w obecności β -cyklodekstryny oraz wartości stałych tworzenia badanych kompleksów inkluzyjnych.

	CIN	p-COU	CAF	FER	SIN
Wzrost rozpuszczalności	-	3	3	3	2
Stała tworzenia kompleksu (K)	-	332	273	342	78

Wyznaczone techniką izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego (ITC) parametry termodynamiczne opisujące proces tworzenia kompleksów inkluzyjnych α -cyklodekstryny z badanymi kwasami fenolowymi w środowisku wodnym w temperaturze 25°C zebrano w Tabeli 5.1.

Tabela 5.1 Wartości parametrów termodynamicznych inkludowania omawianych kwasów fenolowych we wnęce α -cyklodekstryny w wodnych roztworach w temperaturze 25 °C wyznaczone techniką miareczkowania ITC.

	CIN	p-COU	CAF	FER	SIN
N	0,977	0,855	1,06	1,31	1,27
K	1044	1350	1470	4170	2700
ΔH [cal mol ⁻¹]	-9085	-9677	-8290	-6829	-4914
ΔS [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	-16,7	-18,1	-13,3	-6,34	-0,777
ΔG [cal mol ⁻¹]	-4106	-4280	-4325	-4939	-4682

Uzyskane wyniki (Tabela 5.1) świadczą, że w środowisku wodnym α -cyklodekstryna tworzy z badanymi kwasami cynamonowymi kompleksy inkluzyjne o stechiometrii 1 : 1.

Dla wszystkich pięciu badanych kwasów cynamonowych proces kompleksowania ma charakter egzotermiczny ($\Delta H < 0$) i termodynamicznie samorzutny ($\Delta G < 0$).

Kompleksowaniu kwasów cynamonowych we wnęce α -cyklodekstryny towarzyszy wzrost stopnia uporządkowania reagentów ($\Delta S < 0$). Struktura kwasów cynamonowych ma wpływ na stałą tworzenia K kompleksu inkluzyjnego w środowisku wodnym.

α -Cyklodekstryna najskuteczniej wiąże kwas ferulowy (FER) i kwas synapinowy (SIN), których cząsteczki są w porównaniu z CIN, p-Cou i CAF bardziej rozbudowane sferycznie ze względu na podstawienie pierścienia fenolowego jedną (FER) lub dwiema (SIN) grupami metoksyłowymi. Wartości stałej kompleksowania kwasu kawowego (dwie grupy hydroksylowe), kwasu p-kumarowego (jedna grupa hydroksylowa) oraz niepodstawionego kwasu cynamonowego przez α -cyklodekstrynę potwierdzają, że wraz ze zmniejszeniem stopnia podstawienia pierścienia aromatycznego w tych kwasach maleją wartości stałej równowagi tworzenia kompleksów inkluzyjnych z α -cyklodekstryną w środowisku wodnym (Tabela 5.1). Świadczy to o lepszym dopasowaniu większych i bardziej podstawionych cząsteczek pochodnych kwasu cynamonowego (zwłaszcza FER i SIN) do wnęki makrocyklu α -cyklodekstryny. Również wyliczone wartości swobodnej entalpii ($\Delta G < 0$) są bardziej ujemne dla bardziej rozbudowanych kwasów fenylowych, w następującej kolejności FER < SIN < CAF < p-COU < CIN (Tabela 5.1). Może to wskazywać na wypieranie przez bardziej podstawione cząsteczki kwasów ferulowego i synapinowego większej ilości cząsteczek wody wypełniających wnękę α -cyklodekstryny.

Wyznaczone techniką miareczkowania ITC parametry termodynamiczne opisujące proces kompleksowania kwasu cynamonowego i jego pochodnych przez β -cyklodekstrynę w środowisku wodnym w temperaturze 25 °C zostały zebrane w Tabeli 5.2.

Tabela 5.2 Wartości parametrów termodynamicznych inkludowania wybranych kwasów fenolowych we wnęce β -cyklodekstryny w wodnych roztworach w temperaturze 25 °C wyznaczone techniką miareczkowania ITC

	CIN	p-COU	CAF	FER	SIN
N	1,21	0,777	0,934	1,01	1,45
K	459	495	324	1240	2150
ΔH [cal mol ⁻¹]	-8259	-4329	-4646	-954,1	-307
ΔS [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	-15,5	-2,19	-4,10	10,9	14,2

ΔG [cal mol ⁻¹]	-3639	-3676	-3424	-4149	-4541
--	-------	-------	-------	-------	-------

Uzyskane wyniki (Tabela 5.2) wskazują, że również β -cyklodekstryna w środowisku wodnym tworzy z badanymi kwasami fenolowymi kompleksy inkluzyjne o stechiometrii 1:1. Oddziaływanie kwasów cynamonowych z β -cyklodekstryną jest również procesem egzotermicznym ($\Delta H < 0$) i termodynamicznie samorzutnym ($\Delta G < 0$).

Podobnie jak w przypadku α -cyklodekstryny, także β -cyklodekstryna tworzy trwalsze kompleksy z bardziej podstawionymi cząsteczkami kwasów synapinowego i ferulowego. Stała wiązania kwasu synapinowego (dwie grupy metoksyłowe przy pierścieniu aromatycznym) z β -cyklodekstryną ($K = 2150 \pm 200$, Wykres 4.2.5.2, str. 82) jest podobna do stałej wiązania tego kwasu przez α -cyklodekstrynę ($K = 2700 \pm 750$, Wykres 4.2.5.1, str. 82) w środowisku wodnym. Stałe wiązania pozostałych badanych kwasów (CIN, p-COU, CAF) przez β -cyklodekstrynę są niższe niż w przypadku α -cyklodekstryny, co wskazuje na lepsze dopasowanie przestrzenne tych kwasów do wnęki mniejszego makrocyklu α -cyklodekstryny. Wniosek ten potwierdzają także silniej egzotermiczne entalpie wiązania badanych kwasów z α -cyklodekstryną niż ich wiązania z β -cyklodekstryną (Tabela 5.1 i Tabela 5.2).

Oddziaływanie badanych kwasów fenolowych z β -cyklodekstryną szczególnie dobrze różnicuje efekt entropowy. Inkludowaniu we wnękę β -cyklodekstryny mniejszych cząsteczek kwasów cynamonowego, p-kumarowego i kawowego towarzyszy wzrost stopnia uporządkowania reagentów ($\Delta S < 0$). Inkluzji większych cząsteczek kwasów ferulowego i synapinowego we wnękę β -cyklodekstryny towarzyszy natomiast wzrost stopnia nieuporządkowania reagentów ($\Delta S > 0$). Może to wskazywać, że inkluzji rozbudowanych sferycznie cząsteczek kwasów ferulowego i synapinowego w większej wnękę makrocyklu β -cyklodekstryny towarzyszy wypieranie większej liczby cząsteczek wody ($\Delta S > 0$) z wnętrza cyklodekstryny niż w przypadku inkluzji tych kwasów we wnękę mniejszej α -cyklodekstryny ($\Delta S < 0$).

Dla wszystkich pięciu badanych kwasów fenolowych proces ich kompleksowania przez α -cyklodekstrynę i β -cyklodekstrynę jest egzotermiczny ($\Delta H < 0$) i termodynamicznie samorzutny ($\Delta G < 0$).

Wysokie wartości stałych kompleksowania ($K > 1000$) wszystkich pięciu badanych kwasów fenolowych przez α -cyklodekstrynę i dwóch kwasów: ferulowego (FER) i synapinowego (SIN) przez β -cyklodekstrynę w środowisku wodnym, wskazują na ich wydajne kompleksowanie i możliwość wykorzystania α - i β -cyklodekstryny jako nano-

nośników zwiększających rozpuszczalność a tym samym biodostępność kwasu cynamonowego i jego pochodnych. Może to przyczynić się do pełniejszego i skuteczniejszego wykorzystania potencjału prozdrowotnego, leczniczego oraz odżywczego tych trudnorozpuszczalnych związków w środowisku wodnym.

Kolejnym etapem badań eksperymentalnych były pomiary entalpii rozpuszczania soli sodowych kwasów: cynamonowego, p-kumarowego oraz kawowego w wodzie oraz w wodnych roztworach mocznika o molalności od 0,5mol(U)/kg(H₂O) do 3mol(U)/kg(H₂O). Otrzymane wartości standardowych molowych entalpii rozpuszczania soli, posłużyły do wyznaczenia entalpowych współczynników oddziaływania heterogenicznych par hxy pomiędzy cząsteczkami rozpuszczonych soli kwasów cynamonowych a cząsteczką mocznika w wodzie Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Entalpowe współczynniki oddziaływania par pomiędzy cząsteczkami soli sodowych pochodnych kwasu cynamonowego a mocznikiem w wodzie, w temperaturze 298.15 K.

Badany układ	h_{xy} [J·kg/mol ²]	R^2
CinNa - Urea	-667,7	0,9952
p-CouNa - Urea	-841,4	0,9992
CafNa - Urea	-1010,55	0,9985

Wszystkie wyznaczone entalpowe współczynniki oddziaływania heterogenicznych par dla badanych układów wykazują wartości ujemne. Świadczy to o przewadze egzotermicznych efektów związanych z bezpośrednimi oddziaływaniami pomiędzy jonami rozpuszczonych soli a polarną cząsteczką mocznika w wodzie [116, 117].

Z analizy otrzymanych danych wynika, że wartość entalpowych współczynników oddziaływania heterogenicznych par h_{xy} zależy od liczby grup hydroksylowych w cząsteczkach badanych soli. Zwiększenie liczby grup –OH w cząsteczce kwasu powoduje wzrost egzotermicznych oddziaływań między badanymi substancjami (Tabela 5.5), czego dowodem jest wzrost egzotermicznych współczynników (h_{xy}). Obecność jednej dodatkowej grupy hydroksylowej w cząsteczce kwasu powoduje wzrost egzotermicznych entalpowych współczynników oddziaływania par pomiędzy zdysocjowaną cząsteczką kwasu z cząsteczką mocznika o wartość -167 J·kg/mol² (Tabela 5.5).

Poszerzeniem badań eksperymentalnych prowadzonych podczas realizacji pracy doktorskiej były densymetryczne pomiary wodnych roztworów soli sodowych pochodnych

kwasu benzoowego oraz pochodnych kwasu cynamonowego. Pomiary wykonane zostały w siedmiu temperaturach w zakresie od 288.15 Do 318.15 K. Otrzymane eksperymentalnie wartości gęstości badanych soli posłużyły do wyznaczenia pozornych objętości molowych V_{Φ} . Ekstrapolując pozorną objętość molową do nieskończonego rozcieńczenia wyznaczono cząstkowe objętości molowe V_{Φ}^0 badanych związków. Z analizy otrzymanych wyników można wnioskować, że wzrost temperatury powoduje wzrost granicznych pozornych objętości molowych (V_{Φ}^0) (Tabela 4.4.1a i 4.4.1b). Zarówno w przypadku soli sodowych pochodnych kwasu benzoowego jak i pochodnych kwasu cynamonowego wraz z kolejnym przyrostem temperatury wzrost pozornej objętości molowej jest nieco mniejszy.

Tabela 4.4.1a Eksperymentalne i literaturowe wartości granicznej pozornej objętości molowej V_{Φ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$] soli sodowych pochodnych kwasu benzoowego w temperaturach: 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 i 318,15 K.

	BNa	o-HyBNa	m-HyBNa	p-HyBNa	ProNa	VanNa	SirNa
T [K]	V_{Φ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	V_{Φ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	V_{Φ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	V_{Φ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	V_{Φ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	V_{Φ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	V_{Φ}^0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
288,15	83,79; [84,31lit.4]	90,81	86,61	85,64	94,77	106,85	130,00
293,15	84,92	92,13	87,69	86,63	95,37	107,97	131,17
298,15	85,69; [85,92lit.3; 86,05lit.4]	93,39; [93,70lit.3]	88,53; [88,90lit.3]	87,56; [87,54lit.3]	96,26	109,08	131,86
303,15	86,41	94,28	89,37	88,21	96,99	109,77	132,69
308,15	87,21; [87,43lit.4]	95,22	90,01	88,92	97,51	110,60	133,59
313,15	87,65	95,84	90,56	89,43	98,19	111,26	134,47
318,15	88,04; [88,56lit.4]	96,59	91,14	89,96	98,84	111,97	135,30

Tabela 4.4.1b Eksperymentalne wartości granicznej pozornej objętości molowej (V_{Φ}^0 [cm³·mol⁻¹]) soli sodowych pochodnych kwasu cynamonowego w temperaturach: 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 i 318,15 K.

	CinNa	p-CouNa	CafNa	FerNa	SinNa
T [K]	V_{Φ}^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	V_{Φ}^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	V_{Φ}^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	V_{Φ}^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	V_{Φ}^0 [cm ³ ·mol ⁻¹]
288,15	102,30	111,98	119,90	144,64	159,12
293,15	103,60	112,89	121,00	145,57	160,47
298,15	104,57	114,12	121,92	146,64	161,64
303,15	105,48	114,86	122,66	147,42	162,79
308,15	106,23	115,67	123,32	148,22	163,73
313,15	107,06	116,38	123,96	149,10	164,60
318,15	107,84	117,01	124,52	149,87	165,38

Kolejnym czynnikiem powodującym wzrost wartości granicznej objętości molowej jest obecność grup funkcyjnych –OH i –OCH₃ w pierścieniu aromatycznym. Przyłączenie grupy metoksyłowej powoduje znacznie większy przyrost objętości niż w przypadku grupy hydroksylowej. Analizując wpływ grupy –OH na sole sodowe kwasów fenolowych zauważyć można różnicę w przyroście wartości V_{Φ}^0 , jest on wyższy przypadku soli sodowych kwasu cynamonowego. Na wartość granicznej pozornej objętości molowej wyraźny wpływ ma również różne położenie grupy hydroksylowej względem grupy karboksylowej.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzić można, że otrzymane kompleksy kwasu cynamonowego i jego pochodnych z α -cyklodekstryną charakteryzują się większą trwałością w porównaniu z kompleksami tworzonymi z β -cyklodekstryną.

Dopasowanie przestrzenne cząsteczek kwasu cynamonowego i jego pochodnych do hydrofobowego wnętrza α -cyklodekstryny jest zdecydowanie lepsze, co potwierdzają wyniki wysokiej stałej trwałości oraz entalpii swobodnej uzyskane na podstawie przeprowadzonych pomiarów izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego (ITC). Dodatkowym czynnikiem potwierdzającym lepsze oddziaływanie α -cyklodekstryny niż β -cyklodekstryny z wybranymi kwasami są wyższe wartości wzrostu rozpuszczalności oraz stałych trwałości otrzymane z pomiarów spektroskopii UV-Vis.

6. Streszczenie

Kwas cynamonowy (CIN) i jego pochodne: kwas p-kumarowy (p-Cou), kwas kawowy (CAF), kwas ferulowy (FER) i kwas synapinowy (SIN) to grupa związków pochodzenia roślinnego o działaniu prozdrowotnym. Słaba rozpuszczalność tych związków w wodzie ogranicza ich pełne praktyczne wykorzystanie i dostępność. Funkcję nano-nośników poprawiających ich rozpuszczalność w wodzie, zwiększających trwałość i biodostępność mogą pełnić naturalne cyklodekstryny, w tym sześcioczłonowa α -cyklodekstryna i siedmioczłonowa β -cyklodekstryna.

Podczas realizacji pracy przeprowadzono badania fizykochemiczne, zmierzające do dokonania termodynamicznej charakterystyki oddziaływań makrocycli: α -cyklodekstryny i β -cyklodekstryny z kwasem cynamonowym i jego pochodnymi, w środowisku wodnym.

Pomiary rozpuszczalności badanych kwasów cynamonowych w wodnych roztworach α -cyklodekstryny i β -cyklodekstryny o wzrastającym stężeniu wskazują, że α -cyklodekstryna silniej wiąże badane kwasy w porównaniu z β -cyklodekstryną, tworząc kompleksy o stechiometrii 1:1. Wynik ten potwierdzają badania techniką izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego.

Wyniki kalorymetrycznych badań ITC wskazują, że proces kompleksowania kwasu cynamonowego i jego pochodnych zarówno przez α -cyklodekstrynę jak i β -cyklodekstrynę jest egzotermiczny ($\Delta H < 0$) i termodynamicznie samorzutny ($\Delta G < 0$). Wyznaczone techniką ITC stałe kompleksowania badanych kwasów świadczą o tworzeniu stabilniejszych kompleksów o lepszym dopasowaniu przestrzennym kwasów cynamonowego, p-kumarowego, kawowego i ferulowego do mniejszej wnęki α -cyklodekstryny. Częsteczka kwasu synapinowego ulegała kompleksowaniu z jednakową (w granicy niepewności) stałą równowagi zarówno przez α - jak i β -cyklodekstrynę.

Kwasy ferulowy (FER) i synapinowy (SIN) są silniej kompleksowane niż kwasy cynamonowy, p-kumarowy i kawowy zarówno przez α - jak i β -cyklodekstrynę, co można przypisać większym rozmiarom cząsteczek tych kwasów, które zawierają w swej strukturze pierścienie aromatyczne podstawione jedną (w przypadku FER) lub dwiema (SIN) grupami metoksyłowymi.

Pomiary spektrofotometryczne rozpuszczalności kwasu cynamonowego i jego pochodnych w roztworach wodnych α -cyklodekstryny i β -cyklodekstryny

- Wykorzystując spektrofotometr SPECORD 50 wyznaczono molowe współczynniki ekstynkcji kwasu cynamonowego i jego pochodnych (kwasów: p-kumarowego, kawowego, ferulowego oraz synapinowego) w wodnych roztworach, w temperaturze pokojowej.
- Oznaczono rozpuszczalność kwasów: cynamonowego, p-kumarowego, kawowego, ferulowego oraz synapinowego w roztworach wodnych o wzrastającym stężeniu α -cyklodekstryny, a także β -cyklodekstryny
- Wyznaczono wzrost rozpuszczalności kwasu cynamonowego i jego pochodnych wywołany wzrastającym stężeniem α -cyklodekstryny (1–90 mM) oraz β -cyklodekstryny (1–14 mM)
- Wyliczono stałe kompleksowania badanych kwasów przez α -cyklodekstrynę i β -cyklodekstrynę wykorzystując metodę Higuchiego – Connorsa

Miareczkowanie kalorymetryczne w warunkach izotermicznych

- Przeprowadzono izotermiczne miareczkowania kalorymetryczne (ITC) wodnych roztworów kwasów cynamonowego, p-kumarowego, kawowego, trans-ferulowego i synapinowego wodnymi roztworami odpowiednio α - i β -cyklodekstryny w temperaturze 25°C.
- Wyznaczono efekty cieplne bezpośredniego oddziaływania kwasu cynamonowego i jego pochodnych z α - i β -cyklodekstryną
- Wykorzystując model jednego rodzaju miejsc aktywnych wyznaczono parametry stechiometryczne, stałe równowagi i standardowe molowe funkcje termodynamiczne (entalpie, entropie i entalpie swobodne) wiązania badanych kwasów fenolowych we wnękach α -cyklodekstryny i β -cyklodekstryny.

Pomiary entalpii rozpuszczania

- Przy zastosowaniu kalorymetru nieizotermiczno-nieadiabatycznego, wyposażonego w niskoenergetyczny termostat kalorymetryczny, wykonano pomiary entalpii

rozpuszczania soli sodowych kwasu cynamonowego oraz jego pochodnych w wodzie, a także w wodnych roztworach mocznika

- Wyznaczono standardowe molowe entalpie rozpuszczania w wodzie i wodnych roztworach mocznika
- Wyliczono entalpowe współczynniki oddziaływania heterogenicznych par (h_{xy}) pomiędzy cząsteczkami rozpuszczanych soli a cząsteczką mocznika w wodzie.
- Zbadano wpływ liczby grup hydroksylowych występujących w badanych związkach na wartość współczynnika h_{xy}

Pomiary wolumetryczne

- Wykorzystując densymetr firmy Anton Paar DMA 5000 przeprowadzono pomiary gęstości wodnych roztworów soli sodowych kwasów fenolowych w siedmiu temperaturach w zakresie od 288.15 do 318.15 K
- Wyznaczono pozorne objętości molowe, a następnie wartości granicznej pozornej objętości molowej soli sodowych kwasów fenolowych
- Zbadano wpływ grupy hydroksylowej oraz metoksyłowej w cząsteczkach badanych związków na wartość granicznej objętości molowej w temperaturze 298.15 K

7. Abstrakt

Cyklodekstryny stanowią grupę związków makrocyklicznych, są to naturalne polisacharydy składające się z 6, 7 lub 8 reszt α , D – glukopiranozy połączonych wiązaniem 1,4-glikozydowym. Ich budowa przypomina ścięty stożek. Zewnętrzna struktura cyklodekstryn wykazuje charakter hydrofilowy, a wnętrza wykazuje charakter hydrofobowy. Dzięki takiej budowie możliwe jest zamykanie (inkludowanie) w ich wnętrzu niepolarnych cząsteczek (ligandów) lub ich grup funkcyjnych. Cyklodekstryny wykazują niewielką toksyczność, dlatego też są interesującymi nośnikami substancji aktywnych. Poprawiają rozpuszczalność zainkludowanych cząsteczek a także wpływają na wydłużenie czasu ich działania w organizmie.

Celem pracy były badania fizykochemiczne, pozwalające otrzymać termodynamiczną charakterystykę oddziaływań α - i β -cyklodekstryny z kwasem cynamonowym i jego pochodnymi (kwas p-kumarowy, kwas kawowy, kwas ferulowy i kwas synapinowy) w środowisku wodnym.

Przeprowadzono pomiary spektroskopowe rozpuszczalności kwasu cynamonowego i jego pochodnych w wodnych roztworach badanych cyklodekstryn o wzrastającym stężeniu. Badania umożliwiły określenie wpływu α - i β -cyklodekstryny na zwiększanie rozpuszczalności kwasu cynamonowego i jego pochodnych oraz wyznaczenie stałej tworzenia powstających kompleksów.

Pomiary uzyskane techniką izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego (ITC) pozwoliły na zbadanie procesu oddziaływań kwasu cynamonowego i jego pochodnych z α - i β -cyklodekstryną w środowisku wodnym. Uzyskane wyniki posłużyły do wyznaczenia stechiometrii a także wyliczenia stałych tworzenia kompleksów α - i β -cyklodekstryny z inkludowanymi cząsteczkami badanych kwasów, oraz obliczenie wartości standardowych funkcji termodynamicznych tworzenia ich kompleksów z cyklodekstrynami.

Charakterystykę układów ligand–cyklodekstryna uzupełniono pomiarami rozpuszczania soli sodowych kwasów fenolowych w wodzie oraz w wodnych roztworach mocznika. Uzyskane wartości standardowych molowych entalpii rozpuszczania soli sodowych w wodzie i w wodnych roztworach mocznika, posłużyły do wyznaczenia heterogenicznych entalpowych współczynników oddziaływania par hxy rozpuszczanych soli z cząsteczką mocznika w środowisku wodnym.

Ostatnim etapem badań były pomiary densymetryczne wodnych roztworów soli sodowych wybranych kwasów fenolowych w szerokim zakresie temperatur od 288.15

do 318.15 K. Na podstawie uzyskanych eksperymentalnie wartości gęstości wodnych roztworów soli sodowych wybranych kwasów fenolowych wyznaczono wartości pozornej objętości molowej oraz granicznej pozornej objętości molowej badanych związków.

8. Abstract

Cyclodextrins are a group of macrocyclic compounds, they are natural polysaccharides which are formed of 6, 7, or 8 α ,D-glucopyranosides units joined with α -1,4-glycoside bonds. Their structure resembles a truncated cone. The outer surface of the cyclodextrins is hydrophilic and the cavity of the macrocycle is hydrophobic. This structure allows to include nonpolar molecules (ligands) or their functional groups inside them. Cyclodextrins show no cytotoxicity, therefore they are interesting carriers of active substances. They improve the solubility of the incorporated molecules and also extend the duration of their activity in the body.

The aim of the study was physicochemical research aimed at thermodynamic characteristics of the interactions of α - and β -cyclodextrin with cinnamic acid and its derivatives (p-coumaric acid, caffeic acid, ferulic acid, and sinapinic acid) in the water environment.

Spectroscopic measurements of the solubility of cinnamic acid and its derivatives in aqueous solutions of the tested cyclodextrins with increasing concentration allowed to determine the effectiveness of α - and β -cyclodextrin in increasing the solubility of cinnamic acid and its derivatives and to calculate the constant of formation of the resulting complexes.

The interactions between cinnamic acids and their derivatives and α - cyclodextrin and β -cyclodextrin in aqueous solutions were investigated using the method of isothermal titration calorimetry (ITC). The obtained results made it possible to determine the stoichiometry and calculate the constants for the formation of α and β -cyclodextrin complexes with the included molecules of the studied acids, as well as to calculate the values of standard thermodynamic functions of forming their complexes with cyclodextrins.

The characteristics of ligand-cyclodextrin systems were supplemented by studies of the properties of aqueous ligand solutions, including measurements of dissolution of sodium salts of phenolic acids in water as well as dissolution of these salts in aqueous urea solutions, selected as a model compound that well differentiates the hydrophilic-hydrophobic properties of compounds interacting with it. The obtained values of standard molar enthalpy of dissolution of sodium salts in water and in urea solutions allowed to determine heterogeneous enthalpy coefficients of interaction h_{xy} of dissolved salt pairs with urea molecule in the water environment.

The last part of the research was densimetric measurements of aqueous solutions of sodium salts of selected phenolic acids in a wide temperature range from 288.15 to 318.15 K. Based on the experimentally obtained values of the density of aqueous solutions of sodium salts of selected phenolic acids, the values of the apparent molar volume and the apparent partial molar volume of the tested compounds were determined.

9. Bibliografia

1. <http://www.lsbu.ac.uk/water/>- Water Structure and Science, M. Chaplin.
2. Bernal D., Fowler R. H., *A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions*, J. Chem. Phys., 1 (1933) 515-548.
3. Pople J. A., *Molecular association in liquids. II. A theory of the structure of water*, Proc. Roy. Soc., A205 (1951) 163-178.
4. Bjerrum N., *Structure and Properties of Ice*, Science, 115 (1952) 385-390.
5. Ben-Naim A., Stillinger F. H., in *Water and Aqueous Solutions*, edited by R. A. Horne, Wiley Interscience, New York, (1972) 295.
6. Rahman A., Stillinger F. H., *Molecular Dynamics Study of Liquid Water*, J. Chem. Phys., 55 (1971) 3336-3359.
7. Rahman A., Stillinger F. H., *Hydrogen-bond patterns in liquid water*, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 7943-7948.
8. Frank, H .S., Wen W. Y., *Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure*, Discuss. Faraday Soc., 24 (1957)133-140.
9. Pauling L., *The Nature of Chemical Bonds Ed. III*, (1960) 257.
10. Douherty R.C., Howard L. N., *Equilibrium structural model of liquid water: Evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties*, J.Chem. Phys., 109 (1998) 7379- 7393.
11. Chaplin M.F., *A proposal for the structuring of water*, Biophys. Chem. Soc., 83 (2000) 211-221.
12. Ju S. P., Yang S. H., Liao M. L., *Study of Molecular Behavior in a Water Nanocluster: Size and Temperature Effect*, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 9286-9290.
13. Dias C. L., Ala-Nissila T., Grant M, Karttunen M, *Three-dimensional "Mercedes-Benz" model for water*, J. Chem. Phys., 131 (2009) 054505.
14. Lozynski M., *Liquid water: The helical perspective of structure*, Chem. Phys., 455 (2015) 1-6.
15. Towey J. J., Soper A. K., Dougan L., *Low-Density Water Structure Observed in a Nanosegregated Cryoprotectant Solution at Low Temperatures from 285 to 238 K*, J. Phys. Chem. B, 120 (2016) 4439–4448.
16. Liu J., He X., Zhang J.Z.H., *Structure of liquid water – a dynamical mixture of*

- tetrahedral and 'ring-and-chain' like structures*, Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017) 11931-11936.
17. Shi R., Zhao Z., Liang X., Su Y., Sai L., Zhao J., *Structures and vertical detachment energies of water cluster anions $(H_2O)_n^-$ with $n = 6-11$* , Theoretical Chemistry Accounts (2020) 139:66, 10.1007/s00214-020-2567-2.
 18. Villiers A., *Sur la fermentation de la fécule par l'action du ferment butyrique*, Compt. Rend. Acad. Sci. , 112 (1891) 536 – 538.
 19. Schardinger F., *Über thermophile Bakterien aus verschiedenen Speisen und Milch, sowie über einige Umsetzungsprodukte derselben in kohlenhydrathaltigen Nährlösungen, darunter krystallisierte Polysaccharide (Dextrine) aus Stärke*, Zeitschrift für Untersuchung der. Nahrungs- und Genussmittel, 6, 1903, p. 865-880.
 20. Schardinger F., *Bildung kristallisierter Polysaccharide (Dextrine) aus Stärkekleister durch Mikroben*, Zentr. Bacteriol. Parasitenk. Abt. II, 29 (1911) 188-197.
 21. Freudenberg K., Jacobi R., *Über Schardingers Dextrine aus Stärke*, Justus Liebigs Ann. Chem., 518 (1935) 102-108.
 22. Díaz D, Vargas-Baca I, Gracia-Mora J., *β -cyclodextrin inclusion complexes with iodine: An advanced and inexpensive undergraduate chemistry experiment*, Journal of Chemical Education , 71 (1994), pp. 708-714.
 23. Nakagawa T., Ueno K., Kashiwa M., Watanabe J., *The stereoselective synthesis of cyclomaltopentaose. A novel cyclodextrin homologue with D.P. five*, Tetrahedron Lett. 35 (1994) 1921-1924.
 24. French D., Pulley A.O., Effenberger J.A., Rougvié M.A., Abdullah M., *Studies on the Schardinger dextrans. XII. The molecular size and structure of the delta-, epsilon-, zeta-, and eta-dextrans.*, Archives of Biochemistry and Biophysics, 111 (1965) 153-160.
 25. Larsen K. L., *Large Cyclodextrins*, J. Incl. Phenom. Macroc. Chem., 43 (2002) 1-13.
 26. Taira H., Nagase H., Endo T., Ueda H., *Isolation, Purification and Characterization of Large-Ring Cyclodextrins (CD36~ ~CD39)*, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 56 (2006) 23-28.

27. Loftsson T., Brewster M.E., *Pharmaceutical applications of cyclodextrins. 1. Drug solubilization and stabilization*, J. Pharm. Sci., 85 (10) (1996) 1017-1025.
28. Li S., Purdy W.C., *Cyclodextrins and their applications in analytical chemistry*, 92 (6), (1992) pp 1457–1470.
29. Frömming K.H., Szejtli J., Topic in inclusion science. Vol 5: „*Cyclodextrin in pharmacy*”, Kluwer Academic Publisher London 1994.
30. Szejtli J., „*Cyclodextrin and their inclusion complexes*”. Akademi Kiado, Budapest 1982.
31. Lina B.A., Bär A., *Subchronic oral toxicity studies with alpha-cyclodextrin in rats*, Regul Toxicol Pharmacol, 39 (2004) 14-26.
32. Irie T., Uekama K, *Pharmaceutical applications of cyclodextrins. III. Toxicological issues and safety evaluation*, J. Pharm. Sci., 86 (2) (1997) 147-162
33. Loftsson T., Duchene D., *Cyclodextrins and their pharmaceutical applications*, Int. J. Pharm., 329(1-2) (2007) 1-11.
34. Del Valle E.M., *Cyclodextrins and their Uses: A Review*, Process Biochemistry, 39 (2004) 1033-1046.
35. S.K. Das, R. Rajabalaya, S. David, N. Gani , J. Khanam, , A. Nanda, *Cyclodextrins – The molecular container. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 4 (2013) 1694-1720.
36. Duchêne D., „*Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes, in Cyclodextrins in Pharmaceutics, Cosmetics, and Biomedicine: Current and Future Industrial Applications (ed E. Bilensoy)*”, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA (2011) doi: 10.1002/9780470926819.ch1.
37. Bekers O., Uijtendaal E.V., Beijen J.H, Bult A., Underberg W.J.M., *Cyclodextrins in the Pharmaceutical Field*, Drug Development and Industrial, 17 (1991) 1503-1549.
38. Davis M.E., Brewster M.E., *Cyclodextrin-based pharmaceuticals: past, present and future*, Nature Reviews Drug Discovery, 3 (2004) 1023-1035.
39. Tóth G., Jánoska Á., , Völgyi G., , Szabo Z-I., Orgovan G., Mirzahosseini A., Noszál B., *Physicochemical Characterization and Cyclodextrin Complexation of the Anticancer Drug Lapatinib*, Journal of Chemistry (2017), 4537632, Open Access.

40. Stępnia A., Buczkowski A., Zawodnik L., Belica-Pacha S., Pałecz B., *Study of the interaction of β -cyclodextrin with albendazole in aqueous solutions*, Journal of Molecular Liquids 248, (2017) pp. 19-23.
41. Buschmann H.-J., Scholleyer E., *Applications of cyclodextrins in cosmetic products: A review*, Journal of Cosmetic Science, 53 (2002) 185-191.
42. Astray G., Gonzalez-Barreiro C., Mejuto J. C., Rial-Otero R., Simal-Gandara J., *A review on the use of cyclodextrins in foods*, Food Hydrocolloids, 23 (2009) 1631-1640.
43. Moreira da Silva A., *"Cyclodextrins as food additives and ingredients: nutraceutical applications"* Conference Paper, 9th Food Chemistry Meeting 2009.
44. Fenyvesi E., Vikmon M., Szente L., *Cyclodextrins in Food Technology and Human Nutrition: Benefits and Limitations*, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 56 (2016) 1981-2004.
45. Stępnia A., Belica-Pacha S., Różalska S., Długoński J., Urbaniak P., Pałecz B., *Study on a host-guest interaction of β -cyclodextrin with tebuconazole in water*, Journal of Molecular Liquids 211,4979, (2015) pp. 288-293.
46. Smolková E., Králová H., Krýsl S., Feltl L. E., *Study of the properties of cyclodextrins as stationary phases in gas chromatography*, Journal of Chromatography A, 241(1), (1982) pp. 3-8.
47. Goleniowska M., Bonfill M., Cusido R., Palazon J., „Phenolic Acids“, In book: Natural Products (2013) pp.1951-1973.
48. Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., Paganga, G., *Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acid*, Free Radical Biology and Medicine 20(7), (1996) pp. 933-956.
49. Herrmann, K. *Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods*, Critical Reviews in Food Science and Nutrition 28(4), (1989)pp. 315-347.
50. Gawlik – Dziński U., , *Fenolokwasy jako bioaktywne składniki żywności. Żywność Nauka Technologia Jakość*, Vol. 4, No. 41, (2004) 29 – 40.
51. Dixon R.A., Paiva N.I. *Stress-induced phenylpropanoid metabolism*. Plant Cell, 7, (1995)1085-1097.
52. Strumiłło J., Gerszon J., Rodacka A., In book: Bory Tucholskie i inne obszary leśne. Ochrona i monitoring, Chapter: *Charakterystyka związków fenolowych pochodzenia naturalnego ze szczególnym uwzględnieniem ich roli w prewencji*

- chorób neurodegeneracyjnych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Editors: Krzysztof Gwoździński, (2015) pp.231-245.
53. Jeszka M., Flaczyk E., Kobus-Cisowska J., Dziedzic K., *Związki fenolowe – charakterystyka i znaczenie w technologii żywności.*, Nauka Przyr. Technol. 4 (2), (2010) #19.
 54. Andjelković M., Van Camp J., De Meulenaer B., Depaemelaere G., Socaciud C., Verloo M., Verhe R., *Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups*, Food Chemistry 98(1), (2006) pp. 23-31.
 55. Silva F.A., Borges F., Guimaraes C., Lima J.L., Matos C., Reis S., *Phenolic acids and derivatives: studies on the relationship among structure, radical scavenging activity, and physicochemical parameters*, J. Agric. Food Chem., 48 (6) (2000), pp. 2122-2126.
 56. White P. J., & Xing Y., Antioxidants from cereals and legumes. In F. Shahidi (Ed.), *Natural antioxidants, chemistry, health effects, and application* (1997) pp. 25–63. Champaign IL: AOCC press.
 57. Vendemiale G., Grattagliano I., Altomare E., *An update on the role of free radicals and antioxidant defense in human disease*, International Journal of Clinical and Laboratory Research 9(2), (1999) 49-55.
 58. Sova M., *Antioxidant and antimicrobial activities of cinnamic acid derivatives*, Mini-Reviews in Medicinal Chemistry 12(8), (2012) pp. 749-767.
 59. Baza danych Pubchem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).
 60. Garbe, D., *Cinnamic Acid.*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2000).
 61. Sharma P., *Cinnamic acid derivatives: A new chapter of various pharmacological activities.*, J. Chem. Pharm. Res., 2011, 3(2):403-423.
 62. Ostertag L.M., O'Kennedy N., Horgan G.W., Kroon P.A., Duthie G.G., de Roos B., *In vitro anti-platelet effects of simple plant-derived phenolic compounds are only found at high, non-physiological concentrations*, Molecular Nutrition and Food Research 55(11), (2011) 1624-1636.
 63. Heleno S.A., Martins A., Queiroz M.J.R.P., Ferreira I.C.F.R., *Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: A review*, Food Chemistry 173, (2015) 501-513.

64. Magnani C., Isaac V.L.B., Correa M.A., Salgado H.R.N., *Caffeic acid: A review of its potential use in medications and cosmetics.*, Analytical Methods 6 (2014) 3203-3210.
65. Svobodová, A., Psotová, J., Walterová, D. *Natural phenolics in the prevention of UV-induced skin damage. A review.* Biomedical papers of the Medical Faculty of the University Palacký, Olomouc, Czechoslovakia, 147 (2003) 137-14.
66. Un J.J., Lee M.-K., Yong B.P., Jeon S.-M., Choi M.-S., *Antihyperglycemic and antioxidant properties of caffeic acid in db/db mice*, Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, 318 (2006) 476-483.
67. Srinivasan M., Sudheer A. R., Menon V.P., *Ferulic acid: Therapeutic potential through its antioxidant*, Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition, 40(2), (2007) pp. 92-100.
68. Graf E., *Antioxidant potential of ferulic acid*, Free Radical Biology and Medicine, 13(4) (1992), pp. 435-448.
69. Kumar N., Pruthi V., *Potential applications of ferulic acid from natural sources*, Biotechnology Reports, 4(1) (2014), pp. 86-93.
70. de Paiva L.B., Goldbeck R., dos Santos W.D., Squina F.M., *Ferulic acid and derivatives: Molecules with potential application in the pharmaceutical field*, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences 49(3) (2013), pp. 395-411 Open Access.
71. Sgarbossa A., Giacomazza D., Di Carlo M., *Ferulic acid: A hope for Alzheimer's disease therapy from plants*, Nutrients 7(7), (2015) pp. 5764-5782 Open Access
72. Nićiforović N., Abramović H., *Sinapic acid and its derivatives: Natural sources and bioactivity*, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 13(1), (2014) pp. 34-51.
73. Chen C., *Sinapic acid and its derivatives as medicine in oxidative stress-induced diseases and aging*, Oxidative Medicine and Cellular Longevity 2016, 3571614 Open Access.
74. Pari L., Mohamed Jalaludeen A., *Protective role of sinapic acid against arsenic - Induced toxicity in rats*, Chemico-Biological Interactions 194(1), (2011) pp. 40-47.
75. Kanchana G., Shyni W.J., Rajadurai M., Periasamy R., *Evaluation of antihyperglycemic effect of sinapic acid in normal and streptozotocin-induced diabetes in albino rats*, Global Journal of Pharmacology 5(1), (2011) pp. 33-39.

76. Worsham J. E. Jr, Levy H.A., Peterson S.W., *The positions of hydrogen atoms in urea by neutron diffraction*, Acta Cryst. 10 (1957) 319-323.
77. Krase N.cW., Gaddy V.cL., *Synthesis of Urea from Ammonia and Carbon Dioxide*, Industrial and Engineering Chemistry 14(7), (1922) pp. 611-615.
78. Wetlaufer D. B., Malik S. K., Stoller L., Coffin R. L., *Nonpolar group participation in the denaturation of proteins by urea and guanidinium salts. Model compound studies*, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 508-514.
79. Brandts J.F., Hunt L., *The Thermodynamics of Protein Denaturation. III. The Denaturation of Ribonuclease in Water and in Aqueous Urea and Aqueous Ethanol Mixtures*, Journal of the American Chemical Society, 89(19), (1967) pp. 4826-4838.
80. Frank H. S., Franks F., *Structural approach to the solvent power of water for hydrocarbons; Urea as a structure breaker*, The Journal of Chemical Physics 48(10), (1968) pp. 4746-4757.
81. Finer E.G., Franks F., Tait M.J., *Nuclear magnetic resonance studies of aqueous urea solutions*, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 4424 – 4429.
82. Carr J. K., Buchanan L. E., Schmidt J. R., Zanni M. T., Skinner J. L., *Structure and dynamics of urea/water mixtures investigated by vibrational spectroscopy and molecular dynamics simulation*, Journal of Physical Chemistry B, 117 (2013) 13291–13300.
83. Shimizu A., Fumino K., Yukiyasu K., Taniguchi Y., *NMR studies on dynamic behavior of water molecule in aqueous denaturant solutions at 25 °C: Effects of guanidine hydrochloride, urea and alkylated ureas*, Journal of Molecular Liquids 85(3), (2000) pp. 269-278.
84. Hayashi Y., Katsumoto Y., Omori S., Kishii N., Yasuda A., *Liquid structure of the urea - Water system studied by dielectric spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry B 111(5), (2007) pp. 1076-1080.
85. Funkner S., Havenith M., Schwaab G., *Urea, a structure breaker? Answers from THz absorption spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry B 116 (45), (2012) pp. 13374-13380.
86. Schellman J. A., *The thermodynamics of urea solutions and the heat of formation of the peptide bond*, Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg. Ser. Chim. 29 (1955) 223 – 229.

87. Krescheck G. C., Scheraga H. A., *The Temperature Dependence of the Enthalpy of Formation of the Amide Hydrogen Bond; the Urea Model¹*, J. Phys. Chem. 69 (1965) 1704-1706.
88. Stokes R.H., *Thermodynamics of aqueous urea solutions*, Australian Journal of Chemistry, 20 (1967) 2087-2100.
89. Weiss A. K. H., Hofer T. S., *Urea in aqueous solution studied by quantum mechanical charge field-molecular dynamics (QMCF-MD)*, Molecular BioSystems, Volume 9, Issue 7, July 2013, Pages 1864-1876.
90. Liu J.-C., Jia G.-Z., *Reconsideration of Dielectric Relaxation of Aqueous Urea Solutions at Different Temperatures*, Journal of Solution Chemistry, 45 (2016) 485-496.
91. Rezus Y. L.A., Bakker H.J., *Effect of urea on the structural dynamics of water*, PNAS, 103 (2006) 18417-18420.
92. McMillan W. G.; Mayer J. E., *The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems*, J. Chem. Phys., 13 (1945) 276–305.
93. Kozak J.J., Knight W. S., Kauzmann W., *Solute-Solute Interactions in Aqueous Solutions*, J. Chem. Phys., 48 (1968) 675-690.
94. Friedman H. L., Krishnan C. V., *Studies of hydrophobic bonding in aqueous alcohols: Enthalpy measurements and model calculations*, J. Solution Chem., 2 (1973) 119–140.
95. Friedman H. L., *Lewis-Randall to McMillan-Mayer conversion for the thermodynamic excess functions of solutions. Part I. Partial free energy coefficients*, J. Solution Chem., 1 (1972) 387-412.
96. Desnoyers J. E., Perron G., Avedikian L., Morel J.-P., *Enthalpies of the urea-tert-butanol-water system at 25°C*, J. Solution Chem., 5 (1976) 631–644.
97. Millero F.J., *The molal volumes of electrolytes*, Chemical Reviews, 71(2), 147 (1971).
98. Frank H. S., Wen W.-Y., *Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solution: a suggested picture of water structure.*, Discuss. Faraday Soc. 24, (1957) 133-140.
99. Marus Y., *The standard partial molar volumes of ions in solution. Part 1. The volumes in single non-aqueous solvents at 298,15 K.*, J. Mol. Liq. 118 (2005) 1-8.
100. Hepler L.G., *Partial molal volumes of aqueous ions*, Journal of Physical Chemistry, 61(10), (1957) pp. 1426-1428.

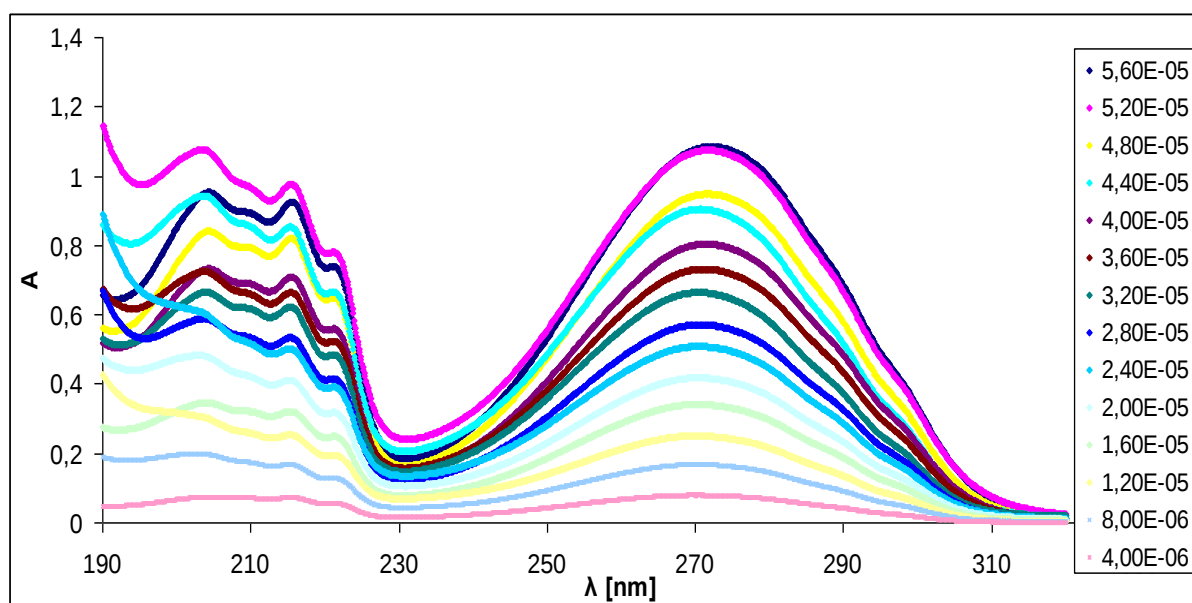
101. Masson D. O., *Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization.*, Philos. Mag., 8 (1929) 218-235.
102. Redlich O., Rosenfeld P., *The theory of the molar volume of dissolved electrolyte. II.*, Z. Electrochem., 37 (1931) 705-711.
103. Redlich O., *Molar Volumes of Solute. IV.*, J. Phys. Chem, 44 (1940) 619-629.
104. Redlich O., Meyer D. M., *The Molar Volumes Of Electrolytes.*, Chem. Rev., 64 (1964) 221-227.
105. Data Analysis In Origin – Tutorial Guide, MicroCal, Nothampton 2004
106. Higuchi T, Connors K. A., *Phase solubility techniques*, Adv. Anal. Chem. Instrum., 4 (1965) 117–212.
107. Chen X., Ahn D.U., *Antioxidant activities of six natural phenolics against lipid oxidation induced by Fe²⁺ or ultraviolet light*, Journal of the American Oil Chemists' Society, (1998) 75: 1717. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0322-2>.
108. Kalghatgi KK, Subba Rao PV., *Microbial L-phenylalanine ammonia-lyase. Purification, subunit structure and kinetic properties of the enzyme from Rhizoctonia solani.*, Biochem J., (1975) 149(1):65-72.
109. Levy C.C., Zucker M., *Cinnamyl and p-Coumaryl Esters as Intermediates in the biosynthesis of Chlorogenic Acid*, J. Biol. Chem. (1960), 235: 2418-2425.
110. Belay A., *Self-association, sodium ion complexation and optical transition probabilities of caffeic acid determined spectrophotometrically*, Journal of Biological Physics and Chemistry 12 (2012) 23–28.
111. Sorensen H., Sorensen S., Bjergegaard C., Michaelsen S., *Chromatography and Capillary Electrophoresis in Food Analysis RSC Food Analysis Monographs*, Royal Society of Chemistry, 2007, ISBN 1847550525, 9781847550521.
112. Ferrer E. G., Salinas M. V., Correa M. J., et al., *Alp Inhibitors: Vanadyl(IV) Complexes Of Ferulic And Cinnamic Acid*, Zeitschrift für Naturforschung B, 60.3 (2014): 305-311.
113. Redlich O., Meyer D. M., *The Molal Volumes of Electrolytes*, Chem. Rev. , 1964, 64 (3), pp 221–227.
114. Desnoyers J. E., , Pagé R., , Perron G., , Fortier J-L, , Leduc P-A, and , Platford R. F., *Thermodynamic and Transport Properties of Sodium Benzoate and Hydroxy Benzoates in Water at 25 °C*, Canadian Journal of Chemistry, 1973, 51(13): 2129-2137.

115. Strong L.E., Bowe M., White J., Abi-Selah K., *Volumetric properties of some methyl substituted benzoic acids and their sodium salts in water as a function of temperature*, J. Solution Chem. 23 (1994) 541 – 560.
116. Pałecz B., *Enthalpic pair interaction coefficient between zwitterions of L- α -amino acids and urea molecule as a hydrophobicity parameter of amino acid side chains*, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 17768-17771.
117. Pałecz B., Grala A., Kudzin Z., *Interaction of some aminophosphonic acids with urea in aqueous solutions at 298.15 K*, Journal of Chemical and Engineering Data. 57 (2012) 1515-1519.
118. Stępnia A., Trzcińska I., Biernacka M., Buczkowski A., Zavodnik L., Zavodnik I., Małecka M., Pałecz B., *Spectroscopic studies of α -cyclodextrin and β -cyclodextrin inclusion complexes with cinnamic acid derivatives in aqueous solutions*, Vestnik Hrodzenskaha Dziazhahunaha Universiteta Imia Ianki Kupaly. Seria 5. Ekonomika, Satsyialohiia, Biialohiia. Vol. 12. No 2, 2022, pp. 120-128.

10. Załączniki

Tabela 6.1 Wartość absorbancji wodnych roztworów kwasu cynamonowego względem wody dla długości fali 272 nm

Stężenie [mol/L]	Absorbancja
0,000056	1,07505
0,000052	1,04890
0,000048	0,94070
0,000044	0,87140
0,000040	0,77055
0,000036	0,71235
0,000032	0,66290
0,000028	0,55910
0,000024	0,46800
0,000020	0,38150
0,000016	0,33070
0,000012	0,22725
0,000008	0,16580
0,000004	0,07970



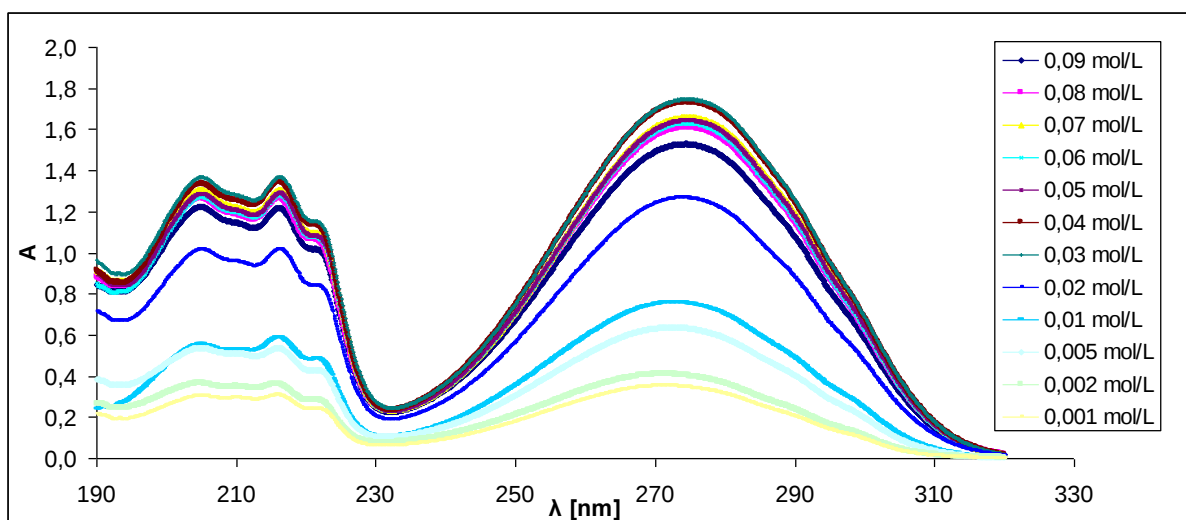
Wykres 6.1 Widma UV – VIS kwasu cynamonowego (CIN) w wodnych roztworach o stężeniu od $4 \cdot 10^{-6}$ do $5,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L

Tabela 6.2 Absorbancja kwasu cynamonowego (CIN) w wodzie oraz wodnych roztworach α -cyklodekstryny (α -CD) przy długości fali 272 nm

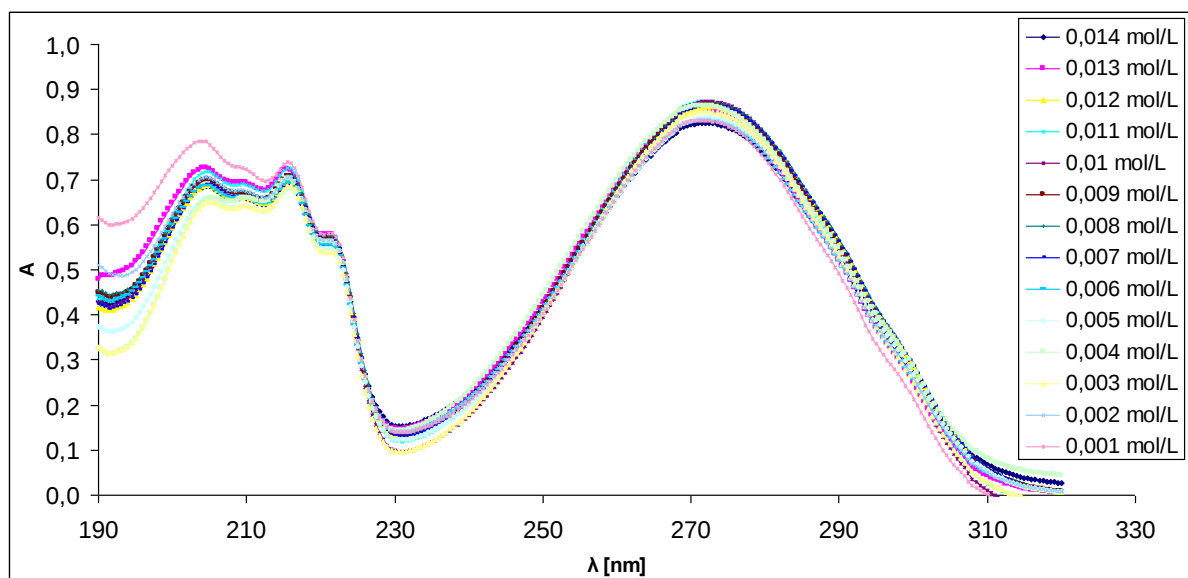
c α -CD [mol/L]	A	c CIN [mol/L]
0,090	1,786605	0,022660
0,080	1,856776	0,023550
0,070	1,835488	0,023280
0,060	1,913544	0,024270
0,050	1,885160	0,023910
0,045	1,927736	0,024450
0,040	1,917645	0,024322
0,035	1,927000	0,024441
0,030	1,761910	0,022347
0,025	1,567440	0,019880
0,020	1,296930	0,016449
0,015	1,144400	0,014515
0,010	0,812727	0,010308
0,005	0,558591	0,007085
0,002	0,389991	0,004946
0,001	0,337882	0,004285
0	0,295810	0,003752

Tabela 6.3 Absorbancja kwasu cynamonowego (CIN) w wodzie oraz wodnych roztworach β -cyklodekstryny (β -CD) przy długości fali 272 nm

c β -CD [mol/L]	A	c CIN [mol/L]
0,014	0,883500	0,004482
0,013	0,916967	0,004652
0,012	0,882700	0,004478
0,011	0,900117	0,004567
0,010	0,894442	0,004538
0,009	0,902313	0,004578
0,008	0,895725	0,004544
0,007	0,906617	0,004600
0,006	0,898842	0,004560
0,005	0,851500	0,004320
0,004	0,869800	0,004413
0,003	0,872475	0,004426
0,002	0,893325	0,004532
0,001	0,881600	0,004473
0	0,816513	0,004142



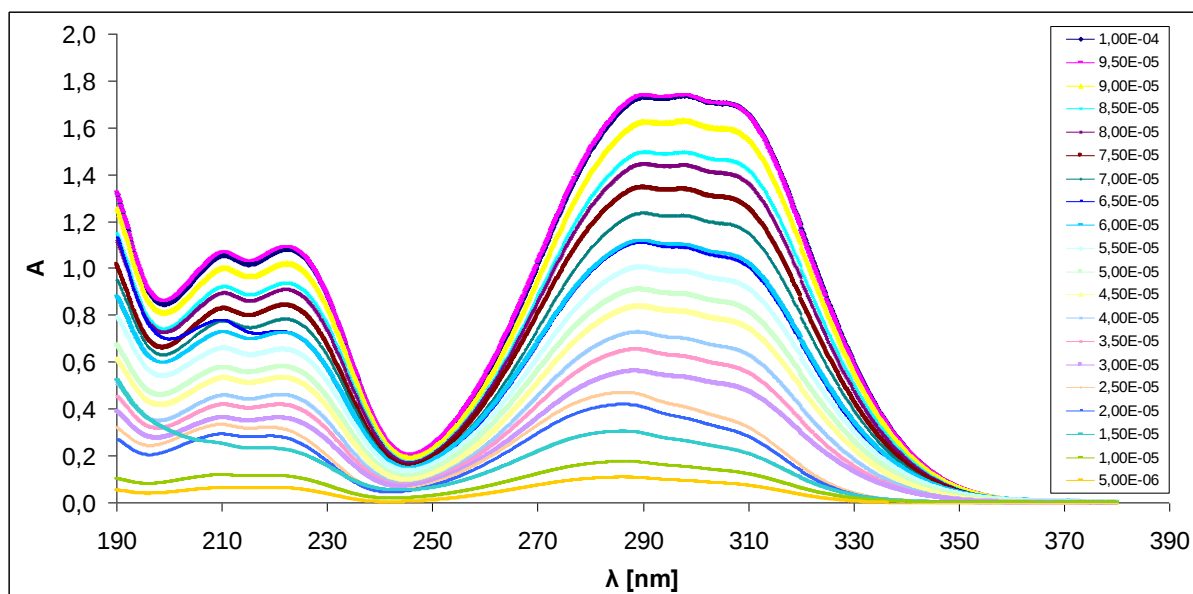
Wykres 6.2 Widmo absorpcji UV-VIS kwasu cynamonowego (CIN) w obecności α-cyklodekstryny (α-CD)



Wykres 6.3 Widmo absorpcji UV-VIS kwasu cynamonowego (CIN) w obecności β-cyklodekstryny (β-CD)

Tabela 6.4 Wartość absorbancji wodnych roztworów kwasu p-kumarowego względem wody dla długości fali 292 nm

Stężenie [mol/L]	Absorbancja
0,000100	1,82180
0,000095	1,71160
0,000090	1,64070
0,000085	1,51480
0,000080	1,45375
0,000075	1,34233
0,000070	1,24837
0,000065	1,16835
0,000060	1,11060
0,000055	1,02077
0,000050	0,91000
0,000045	0,82447
0,000040	0,73973
0,000035	0,64807
0,000030	0,55570
0,000025	0,45150
0,000020	0,37490
0,000015	0,28200
0,000010	0,17110
0,000005	0,10563



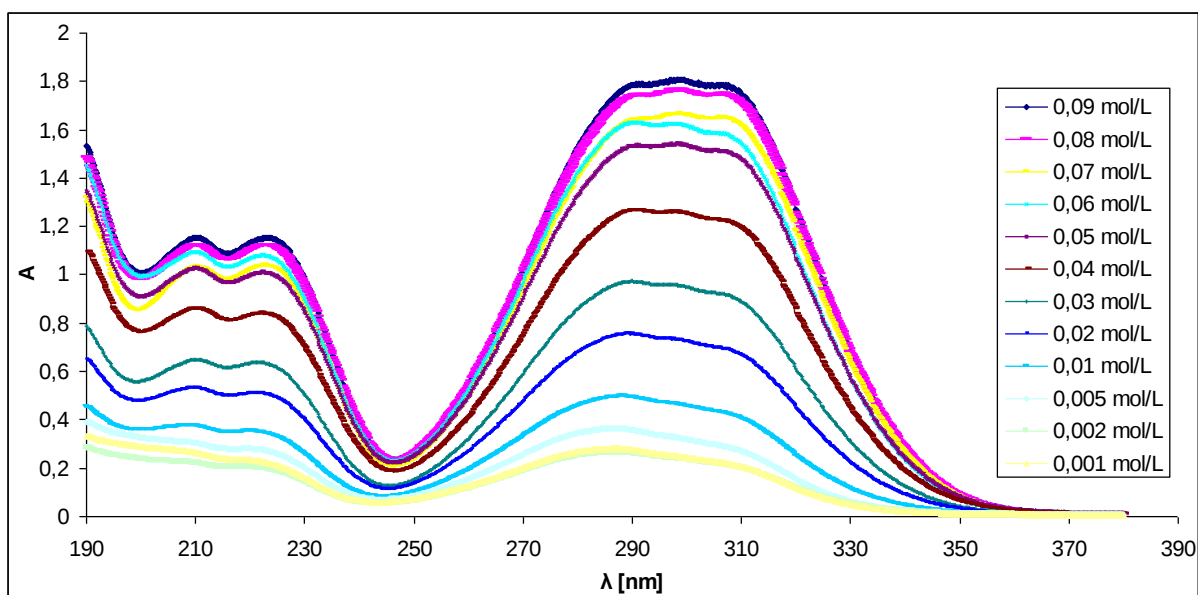
Wykres 6.4 Widma UV – VIS kwasu p-kumarowego (p-COU) w wodnych roztworach o stężeniu od $5 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L

Tabela 6.5 Absorbancja kwasu p-kumarowego (p-COU) w wodzie oraz wodnych roztworach α -cyklodekstryny (α -CD) przy długości fali 292 nm

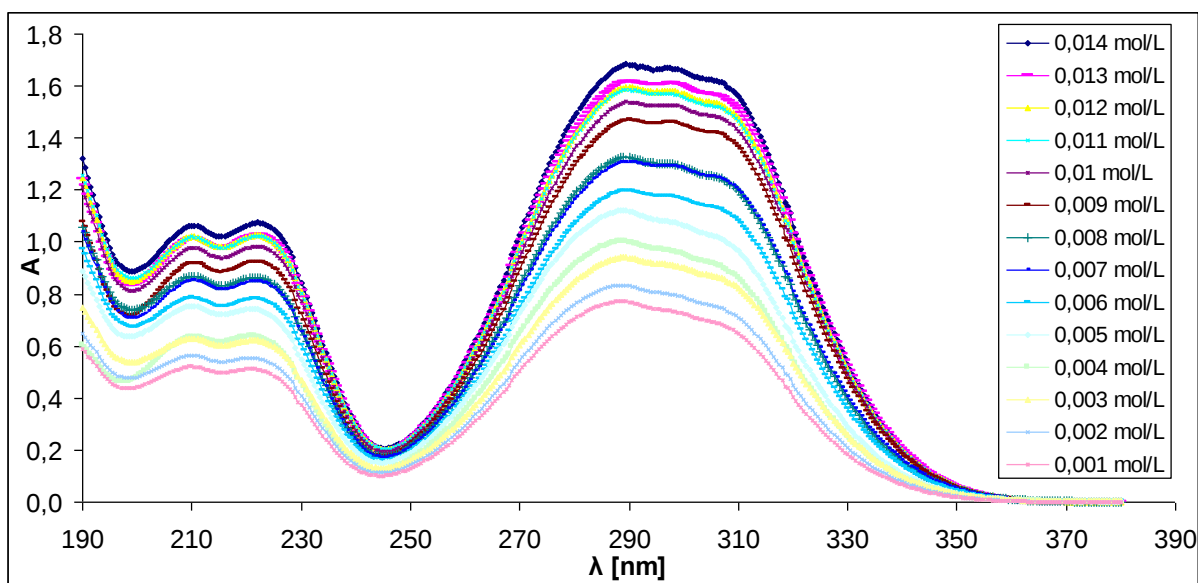
c α -CD [mol/L]	A	c p-COU [mol/L]
0,09	1,83860	0,050695
0,08	1,77191	0,048856
0,07	1,69670	0,046782
0,06	1,61384	0,044498
0,05	1,48921	0,041061
0,04	1,24397	0,034299
0,03	0,97886	0,026990
0,02	0,71526	0,019721
0,01	0,44120	0,012165
0,005	0,30849	0,008506
0,002	0,23999	0,006617
0,001	0,20861	0,005752
0	0,18056	0,004978

Tabela 6.6 Absorbancja kwasu p-kumarowego (p-COU) w wodzie oraz wodnych roztworach β -cyklodekstryny (β -CD) przy długości fali 292 nm

c β -CD [mol/L]	A	c p-COU [mol/L]
0,014	1,68400	0,013930
0,013	1,63597	0,013532
0,012	1,58998	0,013152
0,011	1,52188	0,012589
0,01	1,45760	0,012057
0,009	1,38352	0,011444
0,008	1,28038	0,010591
0,007	1,22833	0,010160
0,006	1,14483	0,009470
0,005	1,05125	0,008696
0,004	0,97278	0,008047
0,003	0,86280	0,007137
0,002	0,80757	0,006680
0,001	0,718650	0,005944
0	0,622940	0,005153



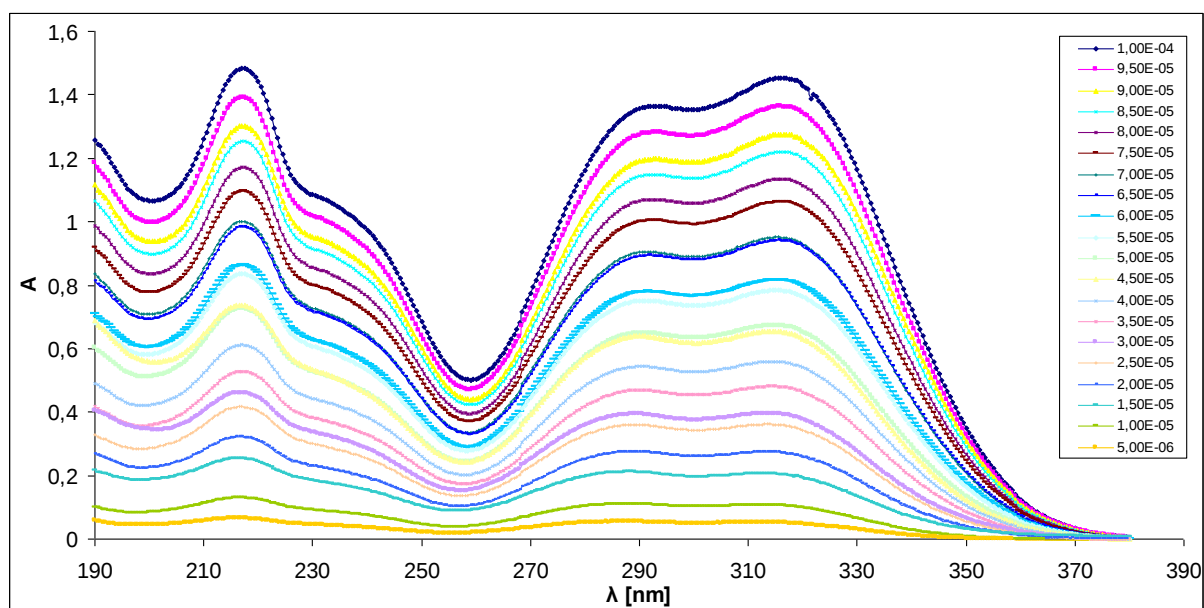
Wykres 6.5 Widmo absorbancji UV-VIS kwasu p-kumarowego (p-COU) w obecności α -cyklodekstryny (α -CD)



Wykres 6.6 Widmo absorbancji UV-VIS kwasu p-kumarowego (p-COU) w obecności β -cyklodekstryny (β -CD)

Tabela 6.7 Wartość absorbancji wodnych roztworów kwasu kawowego (CAF) względem wody dla długości fali 291.5 nm

Stężenie [mol/L]	Absorbancja
0,000100	1,36220
0,000095	1,29177
0,000090	1,21120
0,000085	1,15033
0,000080	1,06973
0,000075	1,02023
0,000070	0,91650
0,000065	0,87783
0,000060	0,82297
0,000055	0,74880
0,000050	0,66753
0,000045	0,62600
0,000040	0,54547
0,000035	0,48177
0,000030	0,40240
0,000025	0,35153
0,000020	0,27070
0,000015	0,20067
0,000010	0,12477
0,000005	0,06907



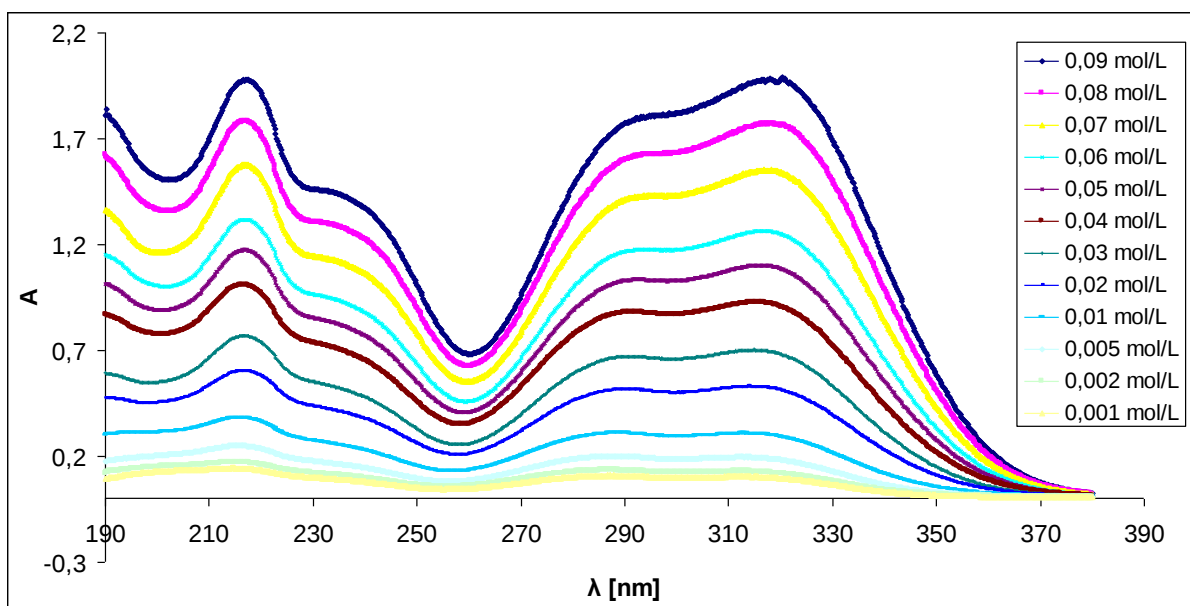
Wykres 6.7 Widma UV – VIS kwasu kawowego (CAF) w wodnych roztworach o stężeniu od 5·10⁻⁶ do 1·10⁻⁴ mol/L

Tabela 6.8 Absorbancja kwasu kawowego (CAF) w wodzie oraz wodnych roztworach α -cyklodekstryny (α -CD) przy długości fali 291.5 nm

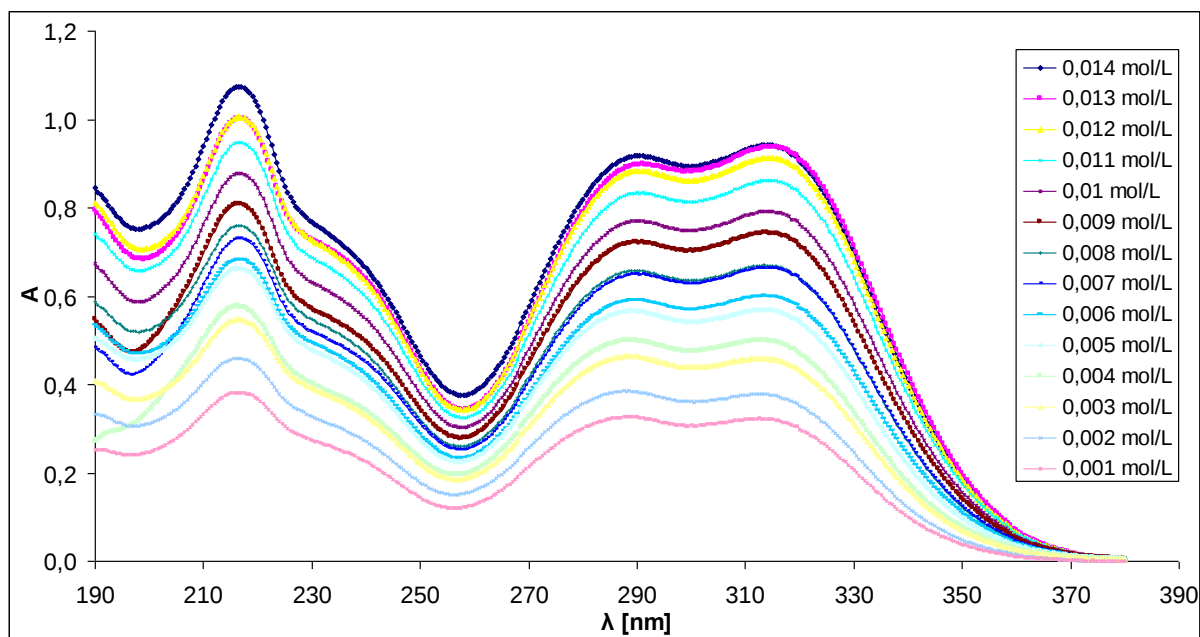
c α -CD [mol/L]	A	c CAF [mol/L]
0,09	1,70428	0,062986
0,08	1,54815	0,057216
0,07	1,39200	0,051445
0,06	1,20346	0,044477
0,05	1,03672	0,038315
0,04	0,86414	0,031937
0,03	0,66483	0,024570
0,02	0,49838	0,018419
0,01	0,29324	0,010837
0,005	0,19502	0,007207
0,002	0,12966	0,004792
0,001	0,10442	0,003859
0	0,08545	0,003158

Tabela 6.9 Absorbancja kwasu kawowego (CAF) w wodzie oraz wodnych roztworach β -cyklodekstryny (β -CD) przy długości fali 291.5 nm

c β -CD [mol/L]	A	c CAF [mol/L]
0,014	0,88213	0,009780
0,013	0,82592	0,009157
0,012	0,79103	0,008770
0,011	0,74992	0,008315
0,01	0,70245	0,007788
0,009	0,66824	0,007409
0,008	0,62843	0,006968
0,007	0,59203	0,006564
0,006	0,54480	0,006040
0,005	0,51222	0,005679
0,004	0,46620	0,005169
0,003	0,41960	0,004652
0,002	0,36778	0,004078
0,001	0,3252	0,003606
0	0,278475	0,003087



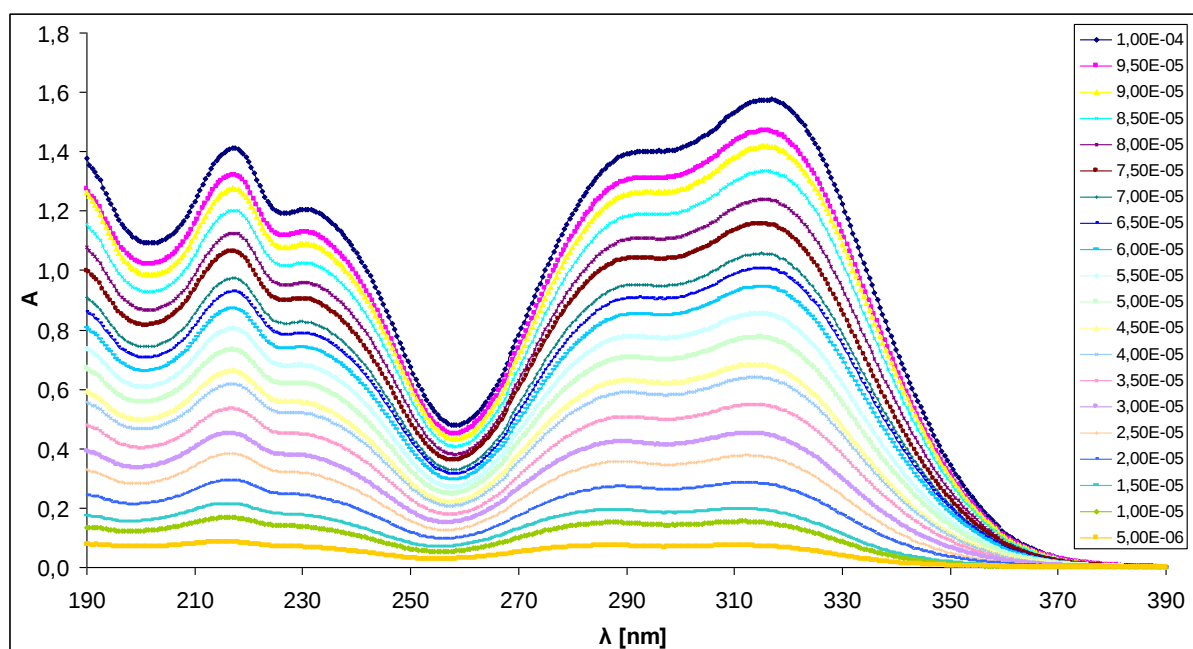
Wykres 6.8 Widmo absorancji UV-VIS kwasu kawowego (CAF) w obecności α -cyklodekstryny (α -CD)



Wykres 6.9 Widmo absorancji UV-VIS kwasu kawowego (CAF) w obecności β -cyklodekstryny (β -CD)

Tabela 6.10 Wartość absorbancji wodnych roztworów kwasu ferulowego (FER) względem wody dla długości fali 314 nm

Stężenie [mol/L]	Absorbancja
0,000100	1,56795
0,000095	1,46930
0,000090	1,41765
0,000085	1,32220
0,000080	1,23160
0,000075	1,15510
0,000070	1,07925
0,000065	0,99520
0,000060	0,92385
0,000055	0,84325
0,000050	0,77615
0,000045	0,68305
0,000040	0,62335
0,000035	0,53360
0,000030	0,46595
0,000025	0,37920
0,000020	0,28365
0,000015	0,20760
0,000010	0,15980
0,000005	0,07105



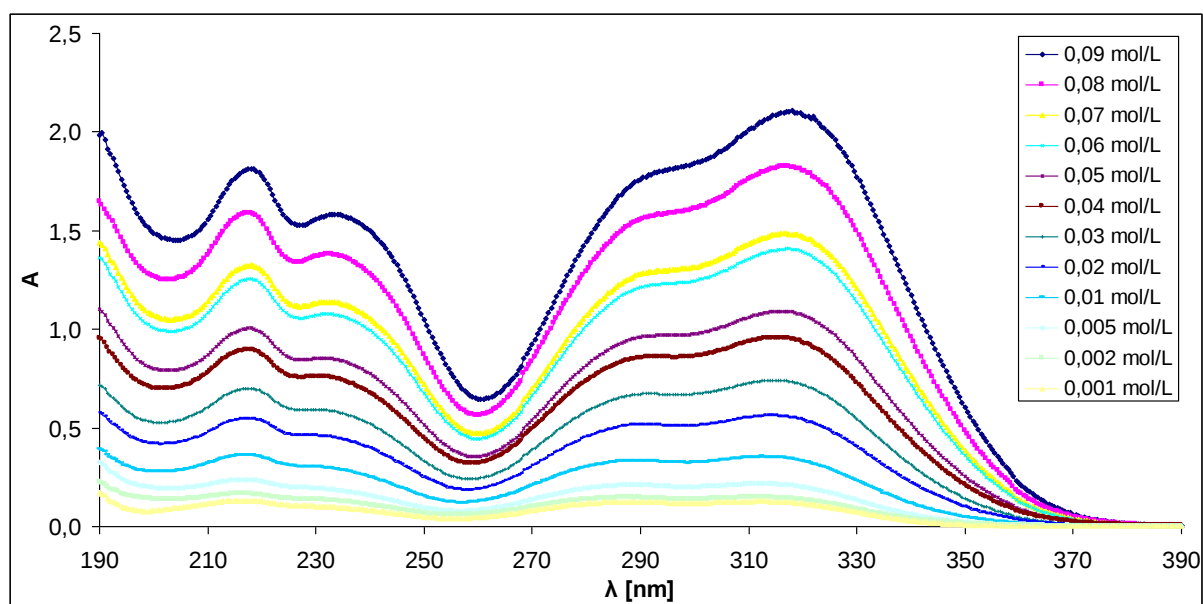
Wykres 6.10 Widma UV – VIS kwasu ferulowego (FER) w wodnych roztworach o stężeniu od $5 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L

Tabela 6.11 Absorbancja kwasu ferulowego (FER) w wodzie oraz wodnych roztworach α -cyklodekstryny (α -CD) przy długości fali 314 nm

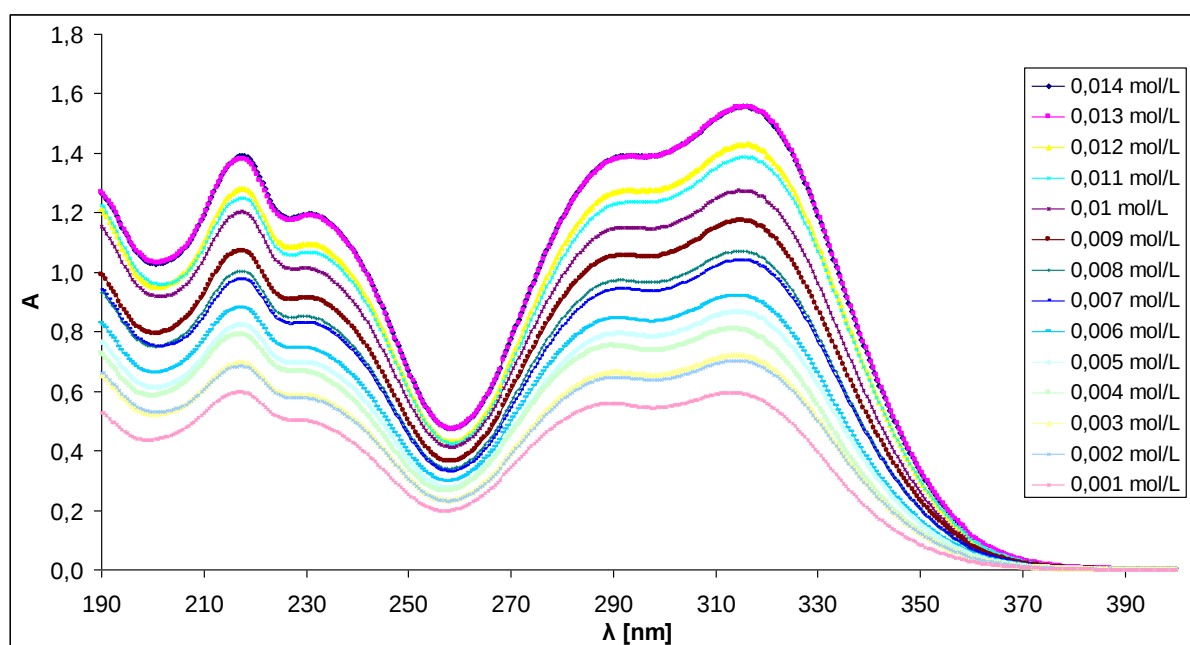
c α -CD [mol/L]	A	c FER [mol/L]
0,09	1,99555	0,064443
0,08	1,83284	0,059189
0,07	1,52990	0,049406
0,06	1,36260	0,044003
0,05	1,16750	0,037703
0,04	0,93787	0,030287
0,03	0,72787	0,023505
0,02	0,54303	0,017536
0,01	0,33117	0,010695
0,005	0,20780	0,006711
0,002	0,13763	0,004445
0,001	0,11803	0,003812
0	0,09727	0,003141

Tabela 6.12 Absorbancja kwasu ferulowego (FER) w wodzie oraz wodnych roztworach β -cyklodekstryny (β -CD) przy długości fali 314 nm

c β -CD [mol/L]	A	c FER [mol/L]
0,014	1,595867	0,010307
0,013	1,530167	0,009883
0,012	1,458567	0,009420
0,011	1,411767	0,009118
0,010	1,293167	0,008352
0,009	1,241133	0,008016
0,008	1,150833	0,007433
0,007	1,094467	0,007069
0,006	1,015533	0,006559
0,005	0,890450	0,005751
0,004	0,786425	0,005079
0,003	0,701100	0,004528
0,002	0,656925	0,004243
0,001	0,577750	0,003732
0	0,492760	0,003183



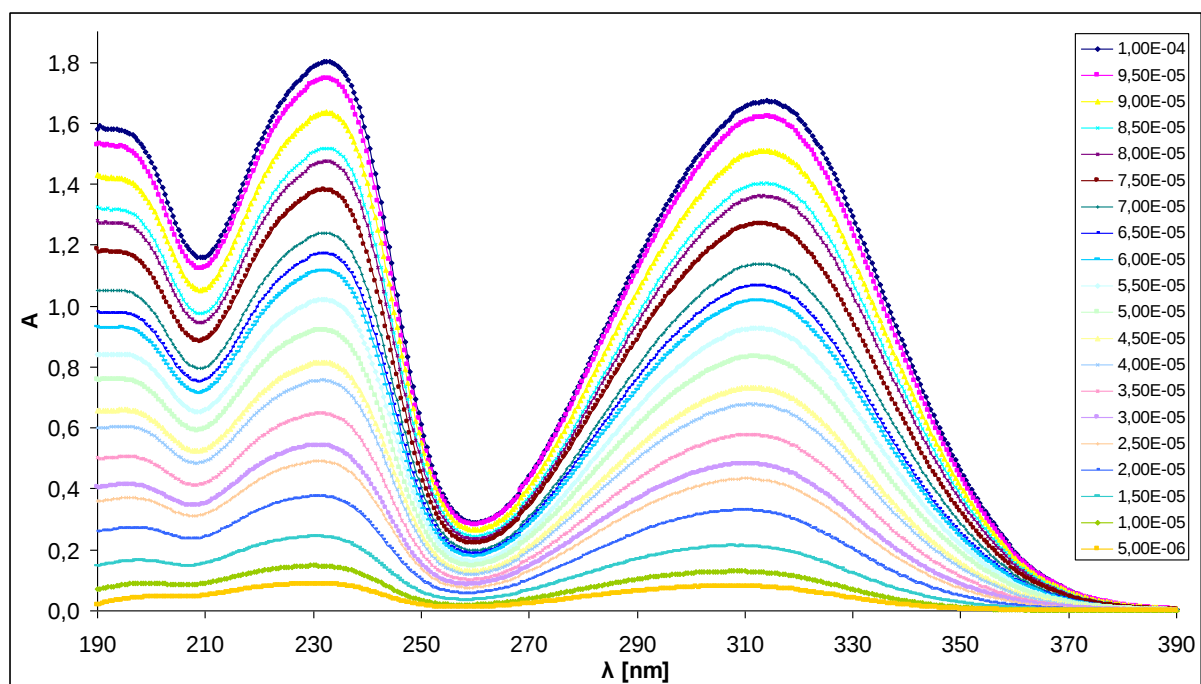
Wykres 6.11 Widmo absorancji UV-VIS kwasu ferulowego (FER) w obecności α -cyklodekstryny (α -CD)



Wykres 6.12 Widmo absorancji UV-VIS kwasu ferulowego (FER) w obecności β -cyklodekstryny (β -CD)

Tabela 6.13 Wartość absorbancji wodnych roztworów kwasu synapinowego (SIN) względem wody dla długości fali 231 nm

Stężenie [mol/L]	Absorbancja
0,000100	1,80710
0,000095	1,73145
0,000090	1,62935
0,000085	1,52530
0,000080	1,45575
0,000075	1,38020
0,000070	1,27080
0,000065	1,19920
0,000060	1,12665
0,000055	1,02120
0,000050	0,92030
0,000045	0,81590
0,000040	0,75670
0,000035	0,66570
0,000030	0,54075
0,000025	0,42990
0,000020	0,32510
0,000015	0,24180
0,000010	0,15510
0,000005	0,07720



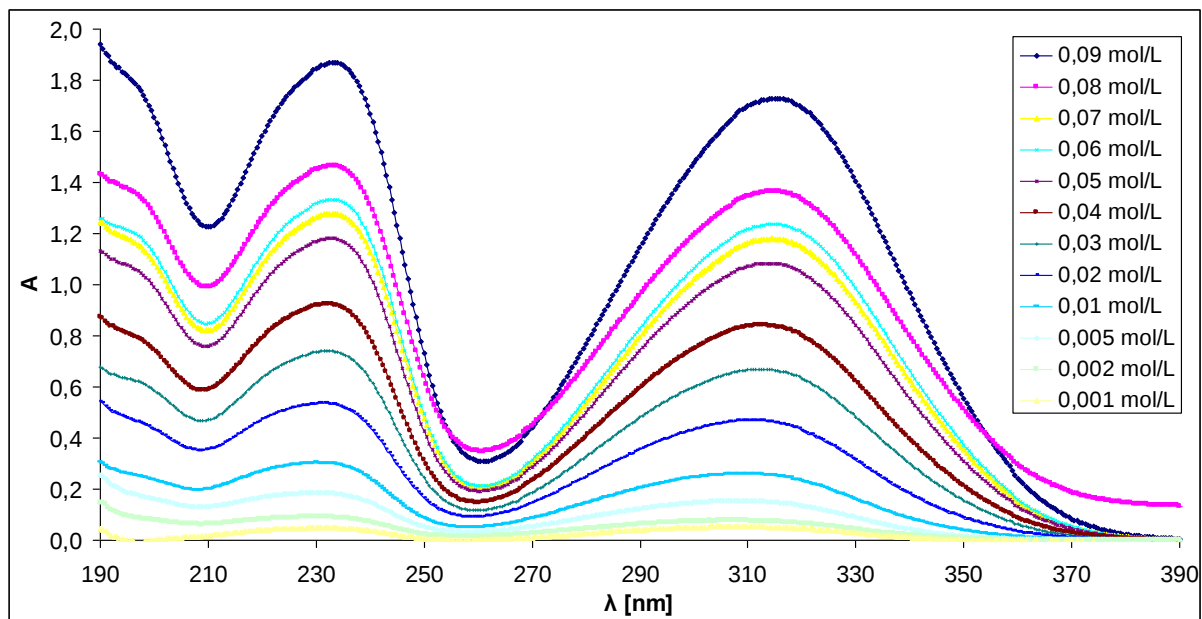
Wykres 6.13 Widma UV – VIS kwasu synapinowego (SIN) w wodnych roztworach o stężeniu od $5 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L

Tabela 6.14 Absorbancja kwasu synapinowego (SIN) w wodzie oraz wodnych roztworach α -cyklodekstryny (α -CD) przy długości fali 231 nm

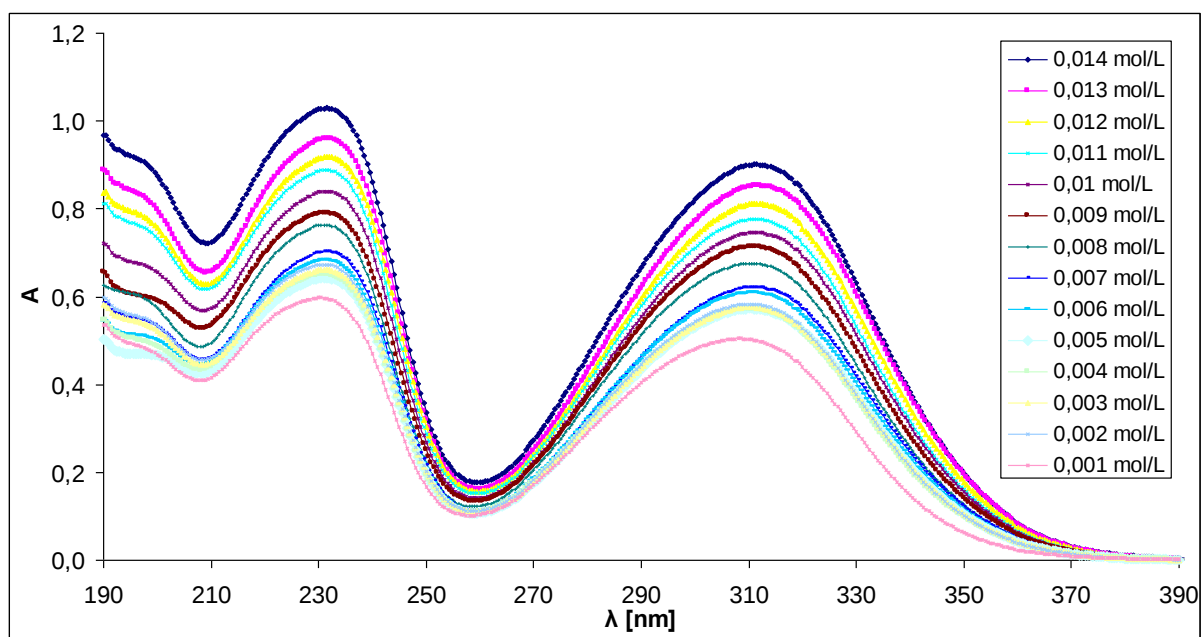
c α -CD [mol/L]	A	c SIN [mol/L]
0,09	1,86390	0,051141
0,08	1,62967	0,044715
0,07	1,49405	0,040993
0,06	1,22595	0,033637
0,05	1,05747	0,029015
0,04	0,84583	0,023208
0,03	0,68700	0,018850
0,02	0,49070	0,013464
0,01	0,28020	0,007688
0,005	0,17077	0,004685
0,002	0,11250	0,003087
0,001	0,07170	0,001967
0	0,05840	0,001602

Tabela 6.15 Absorbancja kwasu synapinowego (SIN) w wodzie oraz wodnych roztworach β -cyklodekstryny (β -CD) przy długości fali 231 nm

c β -CD [mol/L]	A	c SIN [mol/L]
0,014	1,032850	0,002834
0,013	0,975067	0,002675
0,012	0,955150	0,002621
0,011	0,927625	0,002545
0,010	0,872767	0,002395
0,009	0,821100	0,002253
0,008	0,822700	0,002257
0,007	0,750950	0,002060
0,006	0,708450	0,001944
0,005	0,684300	0,001878
0,004	0,636800	0,001747
0,003	0,641100	0,001759
0,002	0,613775	0,001684
0,001	0,567325	0,001557
0	0,515280	0,001414



Wykres 6.14 Widmo absorpcji UV-VIS kwasu synapinowego (SIN) w obecności α -cyklodekstryny (α -CD)



Wykres 6.15 Widmo absorpcji UV-VIS kwasu synapinowego (SIN) w obecności β -cyklodekstryny (β -CD)

Tabela 6.16 Wartości molowych entalpii rozpuszczania cynamonianu sodu w wodzie i wodnych roztworach mocznika w temperaturze 298,15 K

H ₂ O		0,5		1	
m _{CinNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{CinNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{CinNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]
0,00143	8,84	0,00186	8,18	0,00137	7,53
0,00196	8,99	0,00179	8,63	0,00251	7,8
0,00146	9,28	0,00209	8,41	0,00181	7,53
0,00199	8,94	0,00295	7,99	0,00199	8,02
0,00218	9,16	0,00225	8,08	0,00203	7,95
1,5		2		2,5	
m _{CinNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{CinNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{CinNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]
0,00139	7,38	0,00244	6,71	0,00173	6,30
0,00176	7,38	0,00255	6,70	0,00171	6,43
0,00159	7,49	0,00178	6,71	0,00133	6,56
0,00162	7,54	0,00209	6,57	0,00177	6,31
0,00148	7,01	0,00258	6,76	0,00177	6,45
3					
m _{CinNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]				
0,00192	5,81				
0,00272	5,81				
0,00291	5,94				
0,00291	6,06				
0,00191	6,38				

Tabela 6.17 Wartości molowych entalpii rozpuszczania soli sodowej kwasu p-kumarowego w wodzie i wodnych roztworach mocznika w temperaturze 298,15 K

H ₂ O		0,5		1	
m _{p-CouNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{p-CouNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{p-CouNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]
0,00139	12,92	0,00197	11,80	0,00256	11,29
0,00169	12,89	0,00126	12,21	0,00190	11,36
0,00196	12,76	0,00116	12,03	0,00255	11,18
0,00194	13,08	0,00121	12,28	0,00125	11,36
0,00255	12,63	0,00151	11,95	0,00137	11,37
1,5		2		2,5	
m _{p-CouNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{p-CouNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{p-CouNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]
0,00202	10,68	0,00140	10,27	0,00203	9,38
0,00127	10,54	0,00176	10,13	0,00176	9,36
0,00209	10,59	0,00145	10,25	0,00182	9,42
0,00136	10,75	0,00110	9,80	0,00201	9,40
0,00178	10,89	0,00098	9,85	0,01690	9,68
3					
m _{p-CouNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]				
0,00134	9,21				
0,00204	9,22				
0,00161	9,11				
0,00161	9,07				
0,00227	8,92				

Tabela 6.18 Wartości molowych entalpii rozpuszczania soli sodowej kwasu kawowego w wodzie i wodnych roztworach mocznika w temperaturze 298,15 K

H ₂ O		0,5		1	
m _{CafNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{CafNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{CafNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]
0,00133	20,86	0,00144	20,38	0,00136	18,92
0,00155	20,52	0,01365	20,02	0,00151	19,19
0,00149	20,88	0,00144	20,13	0,00133	19,53
0,00136	21,46	0,00238	20,00	0,00113	19,32
0,00146	21,11	0,00172	20,14	0,00135	19,26
1,5		2		2,5	
m _{CafNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{CafNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]	m _{CafNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]
0,00210	18,57	0,00184	17,92	0,00135	17,38
0,00086	18,52	0,00181	18,01	0,00150	17,62
0,00229	18,60	0,00137	18,18	0,00133	17,57
0,00215	18,75	0,00154	18,14	0,00093	17,50
0,00237	18,30	0,00145	18,21	0,00156	17,78
3					
m _{CafNa} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]				
0,00162	17,35				
0,00117	17,35				
0,00114	17,41				
0,00054	17,33				
0,00126	17,59				

Tabela 6.19 Standardowe molowe entalpie rozpuszczania cynamonianu sodu w wodnych roztworach mocznika w temperaturze 298,15 K

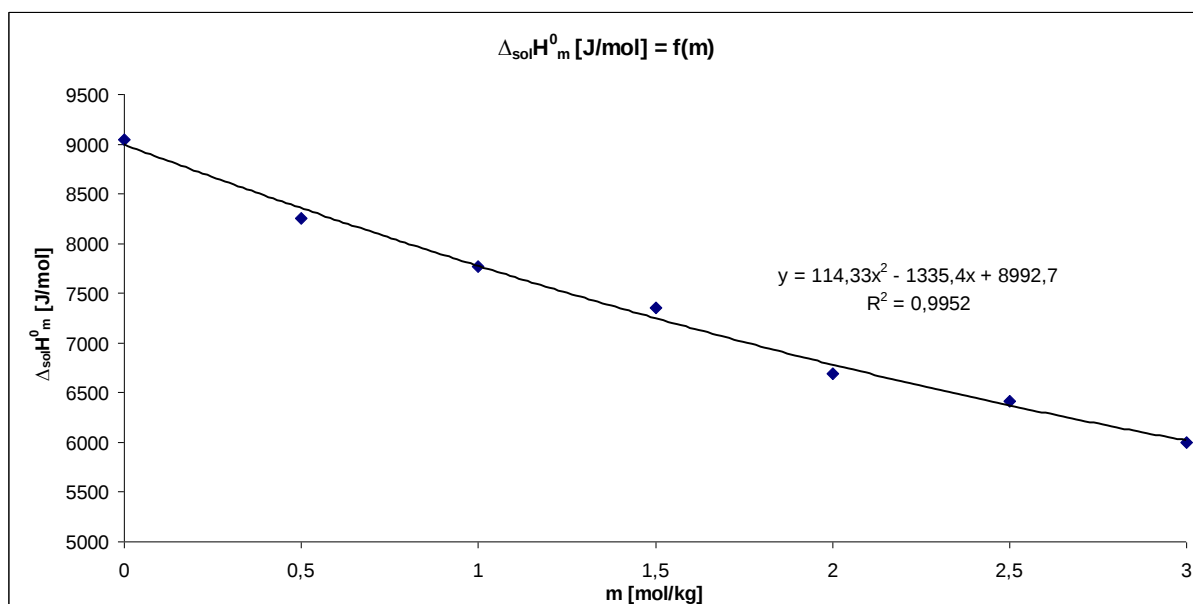
m _{urea} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]
0,0	9,04 ± 0,18
0,5	8,26 ± 0,15
1,0	7,77 ± 0,16
1,5	7,36 ± 0,16
2,0	6,69 ± 0,13
2,5	6,41 ± 0,14
3,0	6,00 ± 0,12

Tabela 6.20 Standardowe molowe entalpie rozpuszczania soli sodowej kwasu p-kumarowego w wodnych roztworach mocznika w temperaturze 298,15 K

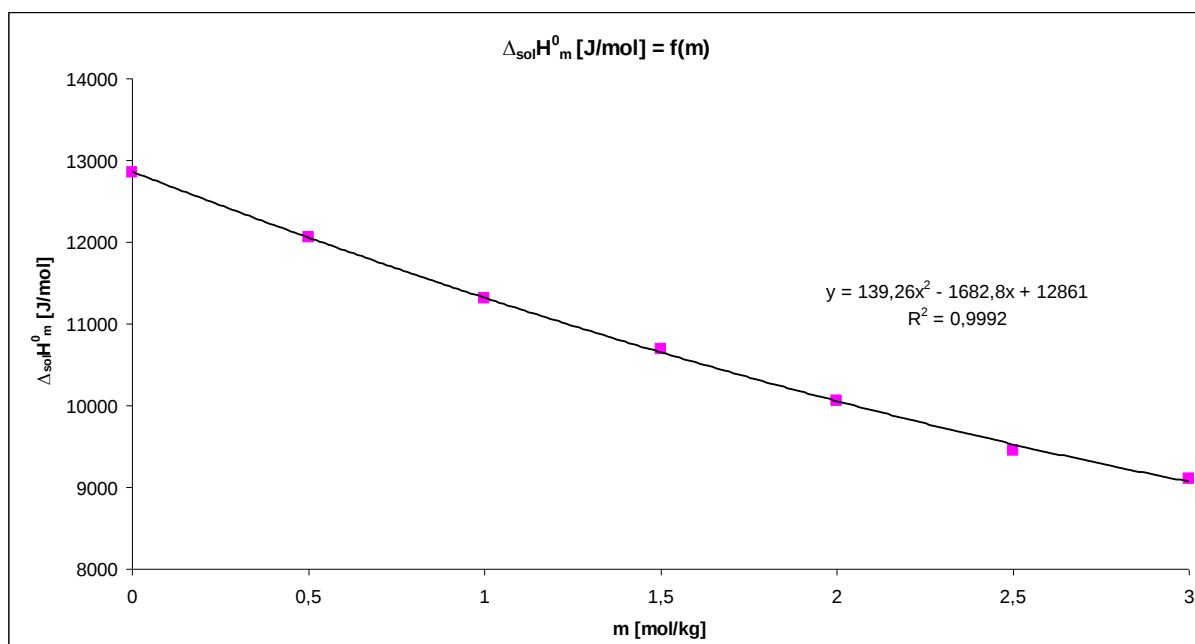
m _{urea} [mol/kg]	Δ _{sol} H _m [kJ/mol]
0,0	12,86 ± 0,22
0,5	12,05 ± 0,24
1,0	11,31 ± 0,20
1,5	10,69 ± 0,19
2,0	10,06 ± 0,21
2,5	9,45 ± 0,17
3,0	9,11 ± 0,17

Tabela 6.21 Standardowe molowe entalpie rozpuszczania soli sodowej kwasu kawowego w wodnych roztworach mocznika w temperaturze 298,15 K

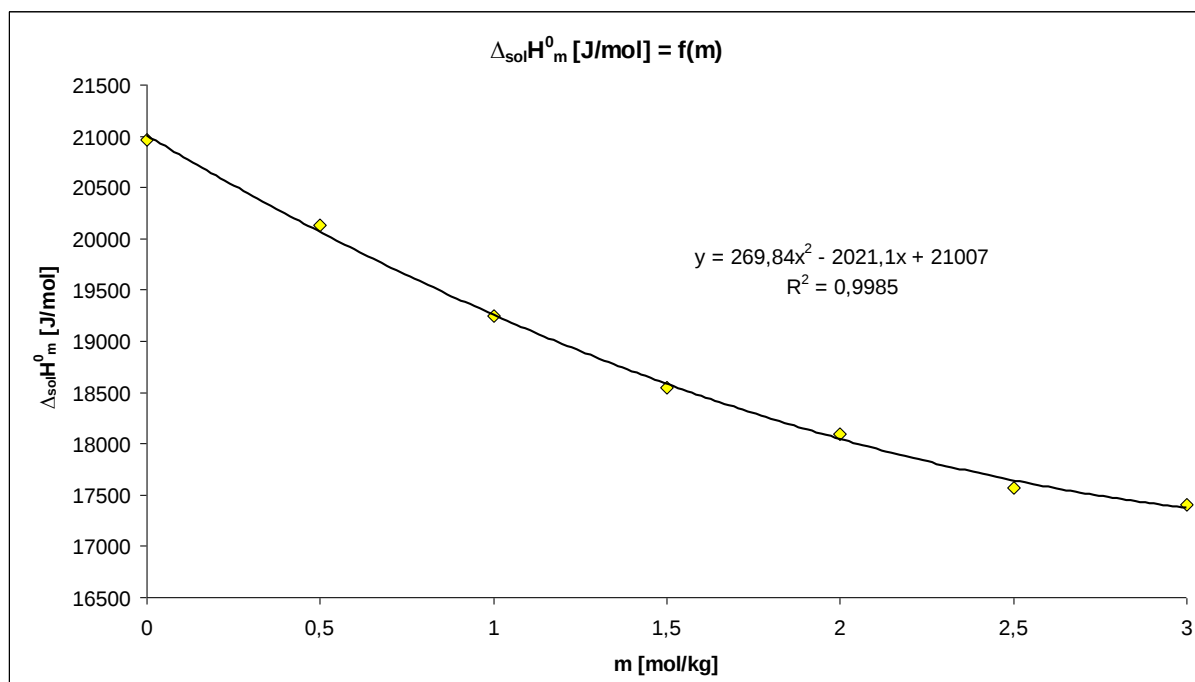
m_{urea} [mol/kg]	$\Delta_{\text{sol}}H_m$ [kJ/mol]
0,0	$20,97 \pm 0,35$
0,5	$20,13 \pm 0,32$
1,0	$19,25 \pm 0,32$
1,5	$18,55 \pm 0,29$
2,0	$18,09 \pm 0,29$
2,5	$17,57 \pm 0,30$
3,0	$17,41 \pm 0,30$



Wykres 6.16 Zależność standardowej entalpii molowej rozpuszczania cynamonianu w wodnych roztworach mocznika od molalności mocznika



Wykres 6.17 Zależność standardowej molowej entalpii rozpuszczania soli sodowej kwasu p-kumarowego w wodnych roztworach mocznika od molalności mocznika



Wykres 6.18 Zależność standardowej molowej entalpii rozpuszczania soli sodowej kwasu kawowego w wodnych roztworach mocznika od molalności mocznika

Załączniki

Tabela 1a Pozorna objętość molowa, molalność, stężenie molowe oraz gęstość wodnych roztworów soli sodowych pochodnych kwasu benzoesowego w temperaturach: 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 i 318,15 K

benzoesan sodu

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,10042	0,09930	1,005796	102,79	0,10042	0,09920	1,004774	104,09	0,09858	0,09728	1,003383	105,29	0,10042	0,09893	1,002031	106,05
0,08976	0,08886	1,005097	102,73	0,09015	0,08916	1,004114	104,03	0,09000	0,08889	1,002841	105,24	0,09011	0,08887	1,001385	106,01
0,08082	0,08009	1,004511	102,66	0,08068	0,07986	1,003501	103,99	0,07977	0,07888	1,002192	105,19	0,08062	0,07959	1,000788	105,99
0,07057	0,07000	1,003830	102,65	0,07024	0,06961	1,002822	103,97	0,07020	0,06948	1,001582	105,14	0,07023	0,06941	1,000132	105,96
0,06006	0,05964	1,003131	102,63	0,06020	0,05972	1,002168	103,93	0,06066	0,06009	1,000971	105,10	0,05995	0,05931	0,999483	105,89
0,05514	0,05478	1,002803	102,61	0,05511	0,05470	1,001836	103,91	0,05496	0,05448	1,000606	105,07	0,05508	0,05453	0,999174	105,88
0,05018	0,04988	1,002471	102,62	0,04991	0,04956	1,001496	103,88	0,05031	0,04990	1,000308	105,03	0,05014	0,04966	0,998860	105,86
0,04499	0,04474	1,002125	102,60	0,04509	0,04480	1,001180	103,88	0,04494	0,04460	0,999962	105,02	0,04499	0,04458	0,998531	105,87
0,04009	0,03989	1,001798	102,57	0,04007	0,03984	1,000850	103,88	0,04008	0,03980	0,999650	104,97	0,04011	0,03976	0,998220	105,85
0,03504	0,03488	1,001459	102,57	0,03504	0,03485	1,000519	103,87	0,03508	0,03485	0,999327	104,94	0,03500	0,03472	0,997894	105,82
0,03002	0,02991	1,001122	102,59	0,03001	0,02986	1,000187	103,89	0,03003	0,02984	0,998999	104,94	0,02986	0,02964	0,997565	105,82
0,02495	0,02486	1,000781	102,58	0,02502	0,02491	0,999858	103,89	0,02493	0,02479	0,998669	104,90	0,02498	0,02481	0,997253	105,79
0,01990	0,01984	1,000442	102,54	0,02001	0,01993	0,999527	103,89	0,02000	0,01990	0,998349	104,88	0,01999	0,01986	0,996933	105,75
0,01699	0,01695	1,000247	102,50	0,01700	0,01694	0,999329	103,87								
				0,01503	0,01498	0,999196	104,02								
				0,01300	0,01296	0,999061	104,11								

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,10042	0,09876	1,000324	107,04	0,10042	0,09858	0,998438	107,82	0,10042	0,09837	0,996368	108,58
0,09000	0,08862	0,999683	106,98	0,08984	0,08829	0,997796	107,74	0,09014	0,08840	0,995748	108,54
0,07989	0,07874	0,999057	106,93	0,07995	0,07866	0,997188	107,72	0,08005	0,07859	0,995135	108,51
0,07015	0,06922	0,998450	106,91	0,07016	0,06909	0,996585	107,69	0,06994	0,06874	0,994518	108,50
0,05974	0,05901	0,997803	106,82	0,05996	0,05912	0,995956	107,65	0,05982	0,05886	0,993904	108,41
0,05294	0,05233	0,997377	106,80	0,05494	0,05419	0,995645	107,63	0,05503	0,05417	0,993609	108,42
0,05012	0,04956	0,997201	106,78	0,05017	0,04952	0,995351	107,59	0,04999	0,04924	0,993300	108,40
0,04490	0,04442	0,996872	106,77	0,04495	0,04439	0,995027	107,56	0,04503	0,04438	0,992996	108,38
0,04017	0,03976	0,996577	106,69	0,03992	0,03944	0,994715	107,52	0,04008	0,03952	0,992692	108,34
0,03497	0,03463	0,996249	106,67	0,03500	0,03460	0,994408	107,50	0,03503	0,03455	0,992384	108,23
0,03002	0,02975	0,995937	106,64	0,03004	0,02971	0,994099	107,46	0,02995	0,02956	0,992069	108,24
0,02500	0,02479	0,995620	106,59	0,02494	0,02468	0,993781	107,41	0,02531	0,02500	0,991783	108,19
0,01987	0,01971	0,995295	106,54	0,01990	0,01970	0,993466	107,34	0,01995	0,01971	0,991452	108,08

salicylan sodu

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,10193	0,10090	1,006013	91,67	0,10193	0,10080	1,004991	92,94	0,10038	0,09915	1,003624	94,01	0,10193	0,10052	1,002235	94,96
0,09049	0,08967	1,005253	91,56	0,08922	0,08833	1,004160	92,85	0,08984	0,08883	1,002942	93,98	0,08962	0,08848	1,001449	94,92
0,08016	0,07950	1,004561	91,49	0,08046	0,07972	1,003582	92,82	0,08078	0,07994	1,002355	93,94	0,07997	0,07903	1,000833	94,88
0,06989	0,06938	1,003870	91,43	0,06981	0,06924	1,002877	92,78	0,06994	0,06928	1,001650	93,89	0,07046	0,06969	1,000222	94,84
0,05957	0,05919	1,003172	91,39	0,06012	0,05968	1,002234	92,75	0,06024	0,05972	1,001016	93,87	0,06005	0,05945	0,999552	94,80
0,05483	0,05451	1,002850	91,37	0,05486	0,05448	1,001886	92,70	0,05490	0,05446	1,000667	93,84	0,05504	0,05452	0,999230	94,77
0,04968	0,04941	1,002501	91,34	0,04996	0,04965	1,001559	92,70	0,04999	0,04961	1,000346	93,80	0,04976	0,04931	0,998889	94,74
0,04495	0,04473	1,002180	91,31	0,04492	0,04465	1,001224	92,64	0,04505	0,04473	1,000022	93,78	0,04504	0,04465	0,998583	94,72
0,03991	0,03973	1,001836	91,30	0,04000	0,03978	1,000895	92,63	0,04007	0,03980	0,999694	93,78	0,03993	0,03961	0,998253	94,68
0,03509	0,03495	1,001510	91,20	0,03505	0,03487	1,000566	92,54	0,03504	0,03482	0,999363	93,77	0,03502	0,03475	0,997934	94,66
0,03001	0,02991	1,001162	91,21	0,03011	0,02997	1,000236	92,48	0,03009	0,02991	0,999037	93,73	0,02996	0,02975	0,997605	94,64
0,02495	0,02487	1,000816	91,16	0,02490	0,02479	0,999886	92,44	0,02507	0,02494	0,998706	93,70	0,02509	0,02492	0,997288	94,60

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,10193	0,10035	1,000536	95,84	0,10193	0,10016	0,998657	96,49	0,10193	0,09995	0,996585	97,22
0,09019	0,08889	0,999799	95,77	0,09031	0,08884	0,997933	96,43	0,09030	0,08864	0,995863	97,22
0,08037	0,07928	0,999179	95,73	0,07996	0,07874	0,997284	96,41	0,08034	0,07894	0,995246	97,19
0,06971	0,06884	0,998503	95,69	0,07010	0,06909	0,996663	96,39	0,06959	0,06845	0,994578	97,16
0,05993	0,05923	0,997879	95,68	0,06013	0,05932	0,996036	96,35	0,06021	0,05928	0,993994	97,13
0,05525	0,05463	0,997581	95,67	0,05512	0,05440	0,995719	96,34	0,05498	0,05415	0,993667	97,11
0,04999	0,04945	0,997246	95,63	0,04995	0,04933	0,995393	96,31	0,04990	0,04918	0,993351	97,07
0,04510	0,04464	0,996933	95,62	0,04489	0,04435	0,995072	96,31	0,04494	0,04431	0,993040	97,05
0,03997	0,03958	0,996605	95,60	0,04005	0,03958	0,994766	96,26	0,03997	0,03942	0,992728	97,04
0,03457	0,03425	0,996259	95,58	0,03504	0,03465	0,994449	96,22	0,03505	0,03459	0,992420	96,99
0,02995	0,02969	0,995962	95,57	0,03000	0,02969	0,994129	96,18	0,02997	0,02959	0,992101	96,95
0,02500	0,02479	0,995644	95,54	0,02503	0,02477	0,993812	96,15	0,02500	0,02470	0,991789	96,88

3-hidroksybenzoesan sodu

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,11235	0,11116	1,007199	87,34	0,11235	0,11104	1,006187	88,37	0,11235	0,11090	1,004925	89,30	0,11235	0,11074	1,003445	90,06
0,10054	0,09957	1,006362	87,28	0,10044	0,09938	1,005352	88,33	0,10124	0,10004	1,004155	89,28	0,10016	0,09883	1,002613	89,99
0,09042	0,08963	1,005641	87,23	0,08955	0,08869	1,004585	88,31	0,08982	0,08884	1,003367	89,19	0,08996	0,08885	1,001914	89,94
0,07944	0,07882	1,004856	87,19	0,08018	0,07947	1,003922	88,31	0,07962	0,07883	1,002658	89,14	0,07988	0,07897	1,001219	89,91
0,07018	0,06969	1,004193	87,14	0,06978	0,06923	1,003187	88,28	0,07002	0,06938	1,001989	89,08	0,06996	0,06922	1,000532	89,89
0,06036	0,05999	1,003487	87,10	0,06010	0,05968	1,002504	88,20	0,06033	0,05983	1,001311	89,04	0,06018	0,05960	0,999857	89,82
0,05477	0,05446	1,003082	87,11	0,05470	0,05434	1,002121	88,17	0,05493	0,05450	1,000931	89,03	0,05500	0,05449	0,999497	89,81
0,05000	0,04974	1,002739	87,06	0,05020	0,04989	1,001800	88,17	0,04496	0,04465	1,000230	89,00	0,04985	0,04941	0,999139	89,78
0,04498	0,04476	1,002376	87,04	0,04510	0,04484	1,001439	88,10	0,04300	0,04271	1,000092	88,98	0,04507	0,04469	0,998805	89,79
0,04005	0,03988	1,002020	87,01	0,03998	0,03977	1,001073	88,10	0,03993	0,03968	0,999876	88,96	0,04012	0,03980	0,998460	89,76
0,03504	0,03490	1,001657	86,98	0,03498	0,03481	1,000717	88,05	0,03494	0,03473	0,999524	88,93	0,03498	0,03472	0,998101	89,75
0,02998	0,02988	1,001291	86,93	0,03001	0,02988	1,000363	87,98	0,02996	0,02980	0,999173	88,88	0,02995	0,02974	0,997750	89,72
0,02493	0,02486	1,000924	86,89	0,02501	0,02491	1,000003	88,00	0,02494	0,02481	0,998817	88,86	0,02488	0,02472	0,997395	89,70

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,11235	0,11055	1,001756	90,75	0,11235	0,11035	0,999885	91,32	0,10067	0,09878	0,997033	91,86
0,09985	0,09837	1,000910	90,70	0,09931	0,09766	0,999010	91,25	0,08993	0,08832	0,996311	91,85
0,09026	0,08900	1,000258	90,66	0,09030	0,08887	0,998403	91,20	0,07900	0,07767	0,995578	91,80
0,08018	0,07913	0,999573	90,59	0,07957	0,07839	0,997676	91,16	0,06979	0,06867	0,994958	91,76
0,06987	0,06902	0,998865	90,58	0,07017	0,06918	0,997037	91,13	0,06505	0,06403	0,994640	91,71
0,06013	0,05945	0,998198	90,52	0,05985	0,05906	0,996334	91,09	0,06005	0,05914	0,994300	91,73
0,05482	0,05423	0,997832	90,51	0,05496	0,05426	0,996001	91,06	0,05507	0,05426	0,993963	91,71
0,05013	0,04961	0,997510	90,47	0,04844	0,04785	0,995555	91,04	0,04991	0,04920	0,993616	91,63
0,04497	0,04452	0,997153	90,47	0,04492	0,04439	0,995314	91,02	0,04501	0,04438	0,993280	91,68
0,03990	0,03952	0,996804	90,43	0,04006	0,03960	0,994980	91,02	0,03995	0,03941	0,992940	91,56
0,03395	0,03364	0,996392	90,40	0,03504	0,03466	0,994637	90,96	0,03500	0,03454	0,992600	91,61
0,03003	0,02977	0,996120	90,40	0,03012	0,02980	0,994298	90,96	0,02995	0,02958	0,992260	91,46
0,02503	0,02483	0,995775	90,32	0,02499	0,02474	0,993946	90,87	0,02494	0,02464	0,991915	91,53

4-hidroksybenzoesan sodu

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,10342	0,10241	1,006645	86,51	0,10342	0,10231	1,005660	87,39	0,10342	0,10219	1,004414	88,24	0,10342	0,10204	1,002941	88,99
0,09018	0,08940	1,005692	86,44	0,09025	0,08939	1,004725	87,32	0,08999	0,08902	1,003471	88,16	0,08986	0,08876	1,001996	88,95
0,08096	0,08033	1,005026	86,40	0,07991	0,07922	1,003985	87,29	0,08021	0,07941	1,002779	88,14	0,08170	0,08076	1,001431	88,85
0,06998	0,06949	1,004231	86,34	0,06990	0,06935	1,003268	87,25	0,07002	0,06939	1,002059	88,08	0,07016	0,06942	1,000621	88,82
0,06018	0,05982	1,003519	86,30	0,06002	0,05960	1,002557	87,23	0,06004	0,05955	1,001351	88,03	0,05976	0,05919	0,999892	88,74
0,05514	0,05483	1,003152	86,27	0,05497	0,05461	1,002196	87,17	0,05498	0,05456	1,000990	88,03	0,05501	0,05451	0,999557	88,73
0,05002	0,04976	1,002781	86,20	0,05003	0,04973	1,001840	87,15	0,05006	0,04970	1,000640	87,99	0,04990	0,04946	0,999196	88,71
0,04491	0,04469	1,002407	86,17	0,04536	0,04510	1,001503	87,12	0,04514	0,04483	1,000288	87,99	0,04503	0,04465	0,998852	88,68
0,04001	0,03983	1,002049	86,13	0,04007	0,03986	1,001121	87,09	0,04000	0,03974	0,999921	87,94	0,04006	0,03974	0,998501	88,63
0,03498	0,03484	1,001680	86,11	0,03499	0,03482	1,000753	87,06	0,03504	0,03483	0,999566	87,93	0,03494	0,03468	0,998138	88,62
0,03006	0,02996	1,001321	86,02	0,02997	0,02984	1,000391	86,97	0,03006	0,02989	0,999209	87,90	0,03102	0,03080	0,997859	88,61
0,02491	0,02484	1,000942	85,99	0,02498	0,02488	1,000028	86,96	0,02508	0,02495	0,998852	87,87	0,02493	0,02476	0,997426	88,58
0,02000	0,01995	1,000580	85,94	0,01997	0,01990	0,999664	86,90	0,02003	0,01993	0,998489	87,83	0,02001	0,01988	0,997076	88,53
0,01699	0,01695	1,000359	85,86	0,01698	0,01692	0,999446	86,88	0,01699	0,01692	0,998270	87,83	0,01702	0,01692	0,996863	88,50

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,10342	0,10187	1,001267	89,59	0,10342	0,10168	0,999384	90,25	0,10342	0,10147	0,997332	90,78
0,08986	0,08861	1,000331	89,53	0,09033	0,08891	0,998485	90,23	0,08973	0,08814	0,996401	90,73
0,07987	0,07883	0,999639	89,48	0,08034	0,07914	0,997805	90,11	0,07971	0,07837	0,995715	90,72
0,06977	0,06893	0,998937	89,44	0,07009	0,06911	0,997095	90,12	0,06931	0,06820	0,995002	90,71
0,06009	0,05941	0,998262	89,39	0,06013	0,05934	0,996410	90,03	0,05997	0,05906	0,994365	90,61
0,05505	0,05446	0,997910	89,38	0,05487	0,05418	0,996045	90,02	0,05510	0,05430	0,99403	90,60
0,04997	0,04945	0,997555	89,34	0,05010	0,04949	0,995716	89,96	0,05009	0,04937	0,993687	90,53
0,04489	0,04444	0,997198	89,34	0,04503	0,04450	0,995363	89,95	0,04573	0,04509	0,993383	90,58
0,04008	0,03970	0,996861	89,31	0,03995	0,03950	0,995010	89,91	0,03988	0,03935	0,992982	90,49
0,03502	0,03470	0,996505	89,30	0,03498	0,03459	0,994663	89,90	0,03488	0,03443	0,992639	90,39
0,03001	0,02975	0,996152	89,29	0,03002	0,02971	0,994319	89,81	0,02996	0,02959	0,992297	90,40
0,02504	0,02484	0,995802	89,25	0,02496	0,02472	0,993964	89,84	0,02493	0,02463	0,991949	90,30
0,02005	0,01990	0,995450	89,23	0,01999	0,01980	0,993617	89,73	0,02001	0,01978	0,991607	90,26
0,01700	0,01688	0,995235	89,18								

sól sodowa kwasu protokatechowego

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,05084	0,05055	1,003187	95,45	0,05276	0,05240	1,002396	96,26	0,05276	0,05234	1,001196	97,14	0,05276	0,05227	0,999765	97,80
0,04757	0,04731	1,002927	95,43	0,04930	0,04898	1,002125	96,20	0,04986	0,04947	1,000972	97,07	0,04978	0,04933	0,999536	97,75
0,04611	0,04586	1,002811	95,41	0,04683	0,04653	1,001929	96,21	0,04672	0,04637	1,000727	97,05	0,04711	0,04669	0,999332	97,67
0,04305	0,04283	1,002567	95,38	0,04415	0,04389	1,001720	96,14	0,04427	0,04395	1,000540	96,94	0,04385	0,04347	0,999079	97,65
0,04027	0,04008	1,002346	95,35	0,04054	0,04031	1,001433	96,14	0,03996	0,03969	1,000203	96,90	0,04003	0,03970	0,998783	97,62
0,03668	0,03652	1,002059	95,34	0,03706	0,03686	1,001160	96,06	0,03706	0,03682	0,999976	96,88	0,03714	0,03685	0,998559	97,58
0,03398	0,03384	1,001843	95,30	0,03406	0,03389	1,000921	96,06	0,03419	0,03398	0,999751	96,85	0,03388	0,03362	0,998305	97,57
0,03003	0,02992	1,001528	95,24	0,03078	0,03064	1,000662	96,02	0,03002	0,02985	0,999423	96,82	0,02998	0,02976	0,998002	97,50
0,02695	0,02686	1,001281	95,21	0,02692	0,02680	1,000355	95,98	0,02682	0,02668	0,999172	96,77	0,02712	0,02694	0,997780	97,45
0,02500	0,02492	1,001125	95,17	0,02485	0,02475	1,000191	95,95	0,02488	0,02475	0,999019	96,76	0,02493	0,02476	0,997608	97,46
0,02310	0,02303	1,000973	95,13	0,02292	0,02283	1,000038	95,90	0,02306	0,02295	0,998876	96,72	0,02301	0,02286	0,997458	97,43
0,01990	0,01985	1,000715	95,12	0,02005	0,01998	0,999810	95,84	0,02001	0,01991	0,998635	96,70	0,02002	0,01989	0,997224	97,40
0,01698	0,01694	1,000479	95,13	0,01691	0,01686	0,999561	95,71	0,01699	0,01691	0,998396	96,67	0,01700	0,01690	0,996988	97,35
0,01508	0,01504	1,000326	95,07	0,01500	0,01496	0,999408	95,71	0,01499	0,01492	0,998239	96,58	0,01503	0,01494	0,996833	97,35
0,01302	0,01299	1,000160	95,07	0,01299	0,01295	0,999247	95,63	0,01296	0,01291	0,998078	96,58				
								0,01003	0,00999	0,997847	96,42				

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,05276	0,05218	0,998124	98,31	0,05084	0,05019	0,996122	98,93	0,05084	0,05009	0,994097	99,60
0,04969	0,04915	0,997889	98,26	0,04821	0,04761	0,995922	98,90	0,04796	0,04727	0,993880	99,56
0,04707	0,04657	0,997689	98,21	0,04574	0,04518	0,995734	98,87	0,04546	0,04482	0,993692	99,52
0,04403	0,04358	0,997455	98,18	0,04322	0,04270	0,995542	98,84	0,04193	0,04135	0,993424	99,49
0,03975	0,03936	0,997126	98,14	0,04010	0,03963	0,995304	98,81	0,03989	0,03934	0,993269	99,47
0,03707	0,03672	0,996920	98,09	0,03694	0,03652	0,995062	98,78	0,03674	0,03625	0,993030	99,44
0,03414	0,03382	0,996693	98,07	0,03427	0,03389	0,994857	98,77	0,03433	0,03388	0,992847	99,42
0,03007	0,02980	0,996379	98,01	0,03007	0,02975	0,994535	98,72	0,03000	0,02962	0,992517	99,39
0,02717	0,02694	0,996154	97,99	0,02699	0,02671	0,994298	98,71	0,02758	0,02724	0,992333	99,36
0,02494	0,02473	0,995981	97,97	0,02497	0,02472	0,994143	98,66	0,02518	0,02487	0,992150	99,32
0,02299	0,02281	0,995830	97,94	0,02299	0,02276	0,993991	98,62	0,02291	0,02263	0,991977	99,27
0,02009	0,01993	0,995604	97,90	0,01999	0,01979	0,993760	98,57	0,02003	0,01979	0,991756	99,26
0,01697	0,01685	0,995361	97,91	0,01701	0,01685	0,993530	98,55	0,01712	0,01692	0,991534	99,19
0,01509	0,01498	0,995214	97,89					0,01500	0,01484	0,991371	99,22
0,01297	0,01288	0,995050	97,79					0,01305	0,01290	0,991222	99,12

wanilinin sodu

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,10527	0,10400	1,007698	107,52	0,10527	0,10389	1,006689	108,63	0,10527	0,10376	1,005427	109,65	0,10527	0,10361	1,003941	110,49
0,09508	0,09403	1,006880	107,46	0,09503	0,09389	1,005875	108,60	0,09507	0,09381	1,004631	109,57	0,09501	0,09362	1,003147	110,42
0,08545	0,08460	1,006101	107,44	0,08442	0,08351	1,005029	108,57	0,08435	0,08333	1,003787	109,52	0,08478	0,08363	1,002348	110,40
0,07457	0,07392	1,005223	107,35	0,07480	0,07406	1,004260	108,53	0,07545	0,07461	1,003080	109,54	0,07479	0,07386	1,001571	110,31
0,06533	0,06482	1,004470	107,33	0,06484	0,06427	1,003462	108,48	0,06492	0,06427	1,002248	109,47	0,06485	0,06411	1,000786	110,35
0,05983	0,05940	1,004021	107,33	0,06015	0,05965	1,003085	108,47	0,06026	0,05969	1,001876	109,48	0,05995	0,05930	1,000402	110,30
0,05506	0,05469	1,003631	107,32	0,05528	0,05485	1,002694	108,43	0,05508	0,05458	1,001464	109,46	0,05507	0,05450	1,000019	110,27
0,04986	0,04955	1,003205	107,33	0,04976	0,04941	1,002251	108,38	0,04993	0,04951	1,001051	109,50	0,04990	0,04941	0,999611	110,25
0,04497	0,04471	1,002806	107,27	0,04511	0,04481	1,001874	108,38	0,04502	0,04466	1,000660	109,47	0,04484	0,04443	0,999211	110,23
0,03996	0,03975	1,002396	107,24	0,04007	0,03982	1,001466	108,36	0,04005	0,03976	1,000264	109,44	0,04007	0,03972	0,998832	110,24
0,03498	0,03482	1,001987	107,22	0,03500	0,03481	1,001056	108,34	0,03499	0,03475	0,999860	109,40	0,03496	0,03467	0,998429	110,18
0,02998	0,02986	1,001577	107,18	0,03101	0,03086	1,000732	108,33	0,02992	0,02973	0,999453	109,39	0,02998	0,02975	0,998034	110,14
0,02507	0,02498	1,001172	107,16	0,02501	0,02490	1,000245	108,28	0,02504	0,02490	0,999062	109,36	0,02497	0,02480	0,997637	110,07
0,01998	0,01992	1,000753	107,10	0,02004	0,01996	0,999840	108,24	0,02005	0,01994	0,998661	109,33	0,02000	0,01987	0,997240	110,08
0,01700	0,01695	1,000507	107,05	0,01703	0,01697	0,999595	108,23	0,01699	0,01691	0,998415	109,33	0,01700	0,01690	0,997003	109,95
0,01400	0,01397	1,000259	107,04	0,01403	0,01398	0,999351	108,16	0,01402	0,01396	0,998176	109,27	0,01395	0,01387	0,996758	110,01

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _Φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,10527	0,10343	1,002255	111,25	0,10527	0,10324	1,000375	111,90	0,10527	0,10303	0,998312	112,57
0,09479	0,09325	1,001450	111,19	0,09531	0,09358	0,999617	111,84	0,09022	0,08844	0,997166	112,56
0,08496	0,08366	1,000690	111,15	0,08457	0,08313	0,998788	111,86	0,07997	0,07848	0,996385	112,53
0,07543	0,07436	0,999951	111,13	0,07499	0,07379	0,998051	111,84	0,06992	0,06870	0,995617	112,50
0,06514	0,06429	0,999151	111,10	0,06508	0,06411	0,997287	111,79	0,06513	0,06403	0,995250	112,48
0,05998	0,05923	0,998749	111,07	0,06021	0,05934	0,996910	111,78	0,06017	0,05918	0,994870	112,46
0,05490	0,05424	0,998352	111,06	0,05505	0,05429	0,996512	111,74	0,05491	0,05404	0,994465	112,45
0,05002	0,04944	0,997970	111,05	0,04986	0,04920	0,996110	111,71	0,04993	0,04917	0,994083	112,42
0,04494	0,04445	0,997573	111,01	0,04516	0,04459	0,995746	111,67	0,04509	0,04443	0,993711	112,39
0,04001	0,03960	0,997186	111,01	0,03995	0,03946	0,995339	111,69	0,04003	0,03946	0,993320	112,37
0,03505	0,03471	0,996798	110,96	0,03496	0,03455	0,994951	111,65	0,03501	0,03453	0,992932	112,34
0,03002	0,02974	0,996402	110,94	0,03000	0,02966	0,994564	111,61	0,03000	0,02961	0,992544	112,32
0,02507	0,02485	0,996012	110,91	0,02493	0,02467	0,994168	111,59	0,02498	0,02466	0,992155	112,29
0,02000	0,01984	0,995613	110,86	0,01994	0,01974	0,993777	111,58	0,01993	0,01969	0,991762	112,30
0,01700	0,01687	0,995375	110,89	0,01696	0,01680	0,993544	111,53	0,01697	0,01677	0,991533	112,24
0,01400	0,01390	0,995138	110,86	0,01409	0,01396	0,993319	111,48	0,01417	0,01401	0,991315	112,21

sól sodowa kwasu syringowego

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,05175	0,05136	1,003718	130,31	0,05175	0,05131	1,002760	131,63	0,05175	0,05125	1,001557	132,46	0,05175	0,05117	1,000118	133,32
0,04880	0,04845	1,003458	130,28	0,04858	0,04819	1,002483	131,62	0,04881	0,04835	1,001303	132,43	0,04866	0,04814	0,999854	133,29
0,04620	0,04589	1,003227	130,28	0,04653	0,04616	1,002304	131,61	0,04633	0,04592	1,001089	132,42	0,04618	0,04570	0,999642	133,27
0,04301	0,04273	1,002945	130,24	0,04334	0,04302	1,002027	131,57	0,04300	0,04263	1,000801	132,40	0,04277	0,04235	0,999350	133,24
0,03994	0,03970	1,002671	130,26	0,03981	0,03953	1,001717	131,57	0,03977	0,03944	1,000520	132,39	0,03971	0,03933	0,999086	133,25
0,03628	0,03607	1,002345	130,26	0,03566	0,03543	1,001353	131,55	0,03610	0,03582	1,000202	132,35	0,03607	0,03574	0,998773	133,21
0,03219	0,03202	1,001982	130,21	0,03191	0,03172	1,001024	131,55	0,03234	0,03210	0,999874	132,36	0,03198	0,03170	0,998421	133,17
0,02908	0,02895	1,001704	130,24	0,02904	0,02888	1,000773	131,51	0,02899	0,02879	0,999583	132,31	0,02921	0,02897	0,998182	133,15
0,02642	0,02631	1,001467	130,21	0,02615	0,02601	1,000518	131,51	0,02597	0,02581	0,999320	132,31	0,02600	0,02580	0,997906	133,09
0,02289	0,02280	1,001151	130,24	0,02298	0,02287	1,000239	131,49	0,02287	0,02274	0,999050	132,28	0,02297	0,02280	0,997644	133,05
0,02008	0,02001	1,000900	130,21	0,02011	0,02002	0,999986	131,46	0,02006	0,01995	0,998804	132,25	0,02007	0,01993	0,997393	133,01
0,01701	0,01696	1,000625	130,21	0,01730	0,01723	0,999739	131,43	0,01720	0,01711	0,998555	132,16	0,01720	0,01709	0,997144	133,01
0,01508	0,01503	1,000452	130,19	0,01494	0,01489	0,999531	131,39	0,01505	0,01498	0,998367	132,14	0,01499	0,01490	0,996952	132,99
0,01298	0,01295	1,000265	130,15	0,01305	0,01301	0,999364	131,37	0,01302	0,01296	0,998189	132,09	0,01298	0,01290	0,996777	132,99
0,01003	0,01001	1,000000	130,14					0,00998	0,00994	0,997923	132,01	0,00998	0,00992	0,996516	132,93

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,05216	0,05149	0,998495	134,30	0,05216	0,05140	0,996635	135,15	0,05290	0,05202	0,994667	135,85
0,04936	0,04874	0,998260	134,23	0,04841	0,04773	0,996321	135,11	0,04840	0,04762	0,994292	135,82
0,04582	0,04527	0,997960	134,21	0,04579	0,04516	0,996101	135,08	0,04594	0,04521	0,994086	135,81
0,04310	0,04259	0,997729	134,18	0,04334	0,04275	0,995895	135,05	0,04267	0,04201	0,993812	135,82
0,04045	0,03999	0,997505	134,14	0,03991	0,03939	0,995606	135,03	0,04009	0,03949	0,993596	135,80
0,03605	0,03567	0,997130	134,12	0,03613	0,03567	0,995286	135,03	0,03602	0,03549	0,993254	135,80
0,03201	0,03168	0,996784	134,12	0,03213	0,03175	0,994949	134,99	0,03179	0,03135	0,992900	135,76
0,02905	0,02876	0,996532	134,07	0,02910	0,02876	0,994693	134,94	0,02909	0,02870	0,992673	135,75
0,02613	0,02588	0,996283	134,01	0,02592	0,02563	0,994424	134,90	0,02600	0,02565	0,992413	135,72
0,02304	0,02283	0,996018	133,99	0,02276	0,02252	0,994155	134,92	0,02300	0,02270	0,992161	135,68
0,02013	0,01996	0,995769	133,96	0,02006	0,01985	0,993926	134,87	0,02001	0,01976	0,991910	135,61
0,01696	0,01682	0,995496	133,97	0,01730	0,01712	0,993691	134,83	0,01696	0,01676	0,991652	135,62
0,01500	0,01488	0,995328	133,93	0,01494	0,01480	0,993491	134,77	0,01513	0,01495	0,991497	135,62
0,01300	0,01290	0,995157	133,80	0,01296	0,01284	0,993322	134,72	0,01298	0,01283	0,991316	135,49
0,01002	0,00994	0,994899	133,85	0,00996	0,00987	0,993066	134,71				

Tabela 1b Pozorna objętość molowa, molalność, stężenie molowe oraz gęstość wodnych roztworów soli sodowych pochodnych kwasu cynamonowego w temperaturach: 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 i 318,15 K:

cynamonian sodu

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,10042	0,09930	1,005796	102,79	0,10042	0,09920	1,004774	104,09	0,09858	0,09728	1,003383	105,29	0,10042	0,09893	1,002031	106,05
0,08976	0,08886	1,005097	102,73	0,09015	0,08916	1,004114	104,03	0,09000	0,08889	1,002841	105,24	0,09011	0,08887	1,001385	106,01
0,08082	0,08009	1,004511	102,66	0,08068	0,07986	1,003501	103,99	0,07977	0,07888	1,002192	105,19	0,08062	0,07959	1,000788	105,99
0,07057	0,07000	1,003830	102,65	0,07024	0,06961	1,002822	103,97	0,07020	0,06948	1,001582	105,14	0,07023	0,06941	1,000132	105,96
0,06006	0,05964	1,003131	102,63	0,06020	0,05972	1,002168	103,93	0,06066	0,06009	1,000971	105,10	0,05995	0,05931	0,999483	105,89
0,05514	0,05478	1,002803	102,61	0,05511	0,05470	1,001836	103,91	0,05496	0,05448	1,000606	105,07	0,05508	0,05453	0,999174	105,88
0,05018	0,04988	1,002471	102,62	0,04991	0,04956	1,001496	103,88	0,05031	0,04990	1,000308	105,03	0,05014	0,04966	0,998860	105,86
0,04499	0,04474	1,002125	102,60	0,04509	0,04480	1,001180	103,88	0,04494	0,04460	0,999962	105,02	0,04499	0,04458	0,998531	105,87
0,04009	0,03989	1,001798	102,57	0,04007	0,03984	1,000850	103,88	0,04008	0,03980	0,999650	104,97	0,04011	0,03976	0,998220	105,85
0,03504	0,03488	1,001459	102,57	0,03504	0,03485	1,000519	103,87	0,03508	0,03485	0,999327	104,94	0,03500	0,03472	0,997894	105,82
0,03002	0,02991	1,001122	102,59	0,03001	0,02986	1,000187	103,89	0,03003	0,02984	0,998999	104,94	0,02986	0,02964	0,997565	105,82
0,02495	0,02486	1,000781	102,58	0,02502	0,02491	0,999858	103,89	0,02493	0,02479	0,998669	104,90	0,02498	0,02481	0,997253	105,79
0,01990	0,01984	1,000442	102,54	0,02001	0,01993	0,999527	103,89	0,02000	0,01990	0,998349	104,88	0,01999	0,01986	0,996933	105,75
0,01699	0,01695	1,000247	102,50	0,01700	0,01694	0,999329	103,87								
				0,01503	0,01498	0,999196	104,02								
				0,01300	0,01296	0,999061	104,11								

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,10042	0,09876	1,000324	107,04	0,10042	0,09858	0,998438	107,82	0,10042	0,09837	0,996368	108,58
0,09000	0,08862	0,999683	106,98	0,08984	0,08829	0,997796	107,74	0,09014	0,08840	0,995748	108,54
0,07989	0,07874	0,999057	106,93	0,07995	0,07866	0,997188	107,72	0,08005	0,07859	0,995135	108,51
0,07015	0,06922	0,998450	106,91	0,07016	0,06909	0,996585	107,69	0,06994	0,06874	0,994518	108,50
0,05974	0,05901	0,997803	106,82	0,05996	0,05912	0,995956	107,65	0,05982	0,05886	0,993904	108,41
0,05294	0,05233	0,997377	106,80	0,05494	0,05419	0,995645	107,63	0,05503	0,05417	0,993609	108,42
0,05012	0,04956	0,997201	106,78	0,05017	0,04952	0,995351	107,59	0,04999	0,04924	0,993300	108,40
0,04490	0,04442	0,996872	106,77	0,04495	0,04439	0,995027	107,56	0,04503	0,04438	0,992996	108,38
0,04017	0,03976	0,996577	106,69	0,03992	0,03944	0,994715	107,52	0,04008	0,03952	0,992692	108,34
0,03497	0,03463	0,996249	106,67	0,03500	0,03460	0,994408	107,50	0,03503	0,03455	0,992384	108,23
0,03002	0,02975	0,995937	106,64	0,03004	0,02971	0,994099	107,46	0,02995	0,02956	0,992069	108,24
0,02500	0,02479	0,995620	106,59	0,02494	0,02468	0,993781	107,41	0,02531	0,02500	0,991783	108,19
0,01987	0,01971	0,995295	106,54	0,01990	0,01970	0,993466	107,34	0,01995	0,01971	0,991452	108,08

sól sodowa kwasu p-kumarowego

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,05106	0,05073	1,002840	112,59	0,04984	0,04947	1,001809	113,45	0,04986	0,04943	1,000597	114,58	0,04905	0,04856	0,999104	115,498516
0,04658	0,04629	1,002515	112,56	0,04642	0,04609	1,001564	113,42	0,04658	0,04620	1,000365	114,57	0,04696	0,04651	0,998958	115,489668
0,04372	0,04347	1,002310	112,49	0,04390	0,04360	1,001382	113,44	0,04402	0,04367	1,000184	114,55	0,04420	0,04379	0,998765	115,482616
0,04017	0,03995	1,002051	112,47	0,04002	0,03977	1,001104	113,40	0,03985	0,03956	0,999889	114,53	0,04006	0,03970	0,998475	115,457697
0,03706	0,03687	1,001825	112,45	0,03686	0,03664	1,000875	113,42	0,03678	0,03652	0,999671	114,52	0,03702	0,03670	0,998263	115,416998
0,03400	0,03384	1,001602	112,42	0,03408	0,03389	1,000676	113,37	0,03420	0,03397	0,999488	114,50	0,03394	0,03366	0,998047	115,399344
0,03010	0,02997	1,001317	112,40	0,03020	0,03004	1,000396	113,35	0,02993	0,02974	0,999184	114,49	0,02985	0,02962	0,997760	115,369309
0,02695	0,02684	1,001087	112,37	0,02700	0,02687	1,000166	113,30	0,02703	0,02687	0,998979	114,43	0,02698	0,02678	0,997558	115,345825
0,02486	0,02477	1,000934	112,35	0,02495	0,02483	1,000017	113,30	0,02497	0,02483	0,998832	114,43	0,02506	0,02488	0,997424	115,301593
0,02305	0,02297	1,000802	112,31	0,02293	0,02283	0,999871	113,29	0,02287	0,02274	0,998682	114,41	0,02282	0,02266	0,997266	115,291712
0,01996	0,01990	1,000575	112,31	0,02004	0,01995	0,999662	113,23	0,02002	0,01991	0,998479	114,37	0,01997	0,01983	0,997065	115,247235
0,01693	0,01688	1,000353	112,27	0,01710	0,01703	0,999449	113,19	0,01704	0,01696	0,998266	114,37	0,01703	0,01692	0,996858	115,199066
0,01493	0,01489	1,000206	112,25	0,01498	0,01493	0,999295	113,19	0,01496	0,01489	0,998117	114,36	0,01494	0,01485	0,996710	115,191702
0,01300	0,01297	1,000064	112,25	0,01302	0,01298	0,999154	113,08	0,01301	0,01295	0,997977	114,37	0,01298	0,01291	0,996572	115,130111
0,01003	0,01000	0,999845	112,18	0,00988	0,00985	0,998925	113,08	0,01002	0,00998	0,997763	114,33	0,00996	0,00990	0,996358	115,044394

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,04989	0,04931	0,997508	116,30	0,05106	0,050368	0,995738	117,11	0,04989	0,04911	0,993630	117,74
0,04669	0,04616	0,997287	116,28	0,04639	0,045784	0,995418	117,09	0,04687	0,04616	0,993426	117,71
0,04414	0,04365	0,997111	116,25	0,04464	0,044066	0,995299	117,06	0,04276	0,04213	0,993147	117,67
0,03993	0,03951	0,99682	116,22	0,03982	0,039324	0,994968	117,04	0,04014	0,03956	0,992969	117,65
0,03713	0,03675	0,996626	116,20	0,03648	0,036044	0,994741	116,97	0,03711	0,03658	0,992763	117,62
0,03383	0,03350	0,996397	116,17	0,03407	0,033671	0,994575	116,96	0,03399	0,03352	0,992550	117,61
0,03009	0,02981	0,996138	116,12	0,03000	0,029664	0,994296	116,90	0,02990	0,02951	0,992272	117,55
0,02703	0,02678	0,995924	116,12	0,02723	0,026932	0,994105	116,87	0,02710	0,02675	0,992081	117,50
0,02515	0,02493	0,995793	116,11	0,02498	0,024714	0,993950	116,85	0,02509	0,02478	0,991944	117,47
0,02293	0,02273	0,995639	116,05	0,02313	0,022891	0,993822	116,85	0,02294	0,02266	0,991796	117,47
0,01997	0,01981	0,995432	116,05	0,02007	0,019865	0,993611	116,78	0,01999	0,01975	0,991593	117,45
0,01723	0,01709	0,995241	115,99	0,01699	0,016826	0,993398	116,74	0,01707	0,01687	0,991393	117,40
0,01496	0,01485	0,995082	115,98	0,015033	0,014890	0,993262	116,73	0,01501	0,01483	0,991251	117,38
0,01299	0,01290	0,994944	115,95	0,012954	0,012834	0,993118	116,69	0,01304	0,01290	0,991117	117,27
0,00998	0,00991	0,994733	115,89								

sól sodowa kwasu kawowego

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,06927	0,06864	1,004692	120,76	0,06927	0,06857	1,003724	121,85	0,06927	0,06849	1,002503	122,78	0,06927	0,06839	1,001052	123,62
0,06580	0,06522	1,004418	120,70	0,06580	0,06516	1,003454	121,77	0,06580	0,06508	1,002237	122,70	0,06580	0,06499	1,000783	123,62
0,06342	0,06288	1,004226	120,72	0,06342	0,06282	1,003264	121,80	0,06342	0,06275	1,002049	122,72	0,06342	0,06266	1,000601	123,58
0,06061	0,06012	1,004005	120,65	0,06061	0,06006	1,003048	121,69	0,06061	0,05999	1,001835	122,62	0,06061	0,05990	1,000391	123,45
0,05769	0,05724	1,003777	120,52	0,05769	0,05719	1,002818	121,66	0,05769	0,05712	1,001608	122,58	0,05769	0,05704	1,000167	123,39
0,05472	0,05431	1,003534	120,59	0,05472	0,05426	1,002582	121,65	0,05472	0,05419	1,001375	122,57	0,05472	0,05412	0,999938	123,35
0,05160	0,05124	1,003282	120,61	0,05160	0,05119	1,002334	121,66	0,05160	0,05113	1,001130	122,57	0,05160	0,05106	0,999692	123,41
0,04594	0,04557	1,002827	120,59	0,04594	0,04552	1,001877	121,65	0,04594	0,04547	1,000677	122,58	0,04594	0,04540	0,999245	123,39
0,04240	0,04214	1,002542	120,55	0,04240	0,04210	1,001603	121,61	0,04240	0,04205	1,000406	122,53	0,04240	0,04199	0,998977	123,33
0,03666	0,03647	1,002082	120,45	0,03666	0,03644	1,001149	121,50	0,03666	0,03639	0,999956	122,46	0,03666	0,03634	0,998531	123,26
0,03214	0,03199	1,001717	120,41	0,03214	0,03196	1,000789	121,44	0,03214	0,03192	0,999600	122,40	0,03214	0,03188	0,998178	123,21
0,02717	0,02705	1,001317	120,26	0,02717	0,02703	1,000391	121,41	0,02717	0,02700	0,999208	122,31	0,02717	0,02696	0,997789	123,15
0,02300	0,02291	1,000977	120,29	0,02300	0,02289	1,000056	121,42	0,02300	0,02287	0,998876	122,34	0,02300	0,02283	0,997462	123,10

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,06927	0,06828	0,999389	124,38	0,06927	0,06815	0,997533	125,04	0,06927	0,06801	0,995495	125,63
0,06580	0,06488	0,999129	124,28	0,06580	0,06476	0,997270	125,01	0,06580	0,06463	0,995239	125,52
0,06342	0,06255	0,998944	124,31	0,06342	0,06244	0,997091	124,97	0,06342	0,06231	0,995055	125,58
0,06061	0,05980	0,998735	124,19	0,06061	0,05969	0,996883	124,86	0,06061	0,05957	0,994849	125,46
0,05769	0,05694	0,998513	124,13	0,05769	0,05684	0,996664	124,78	0,05769	0,05672	0,994632	125,37
0,05472	0,05403	0,998285	124,10	0,05472	0,05393	0,996435	124,80	0,05472	0,05382	0,994407	125,34
0,05160	0,05097	0,998044	124,11	0,05160	0,05088	0,996198	124,77	0,05160	0,05077	0,994169	125,35
0,04594	0,04533	0,997599	124,13	0,04594	0,04525	0,995755	124,81	0,04594	0,04515	0,993729	125,39
0,04240	0,04192	0,997333	124,07	0,04240	0,04185	0,995492	124,73	0,04240	0,04176	0,993468	125,30
0,03666	0,03628	0,996891	124,00	0,03666	0,03621	0,995052	124,69	0,03666	0,03614	0,993031	125,25
0,03214	0,03182	0,996541	123,95	0,03214	0,03177	0,994707	124,57	0,03214	0,03170	0,992688	125,13
0,02717	0,02691	0,996157	123,81	0,02717	0,02687	0,994324	124,49	0,02717	0,02681	0,992307	125,08
0,02300	0,02280	0,995833	123,74	0,02300	0,02275	0,994003	124,40	0,02300	0,02271	0,991988	124,98

ferulan sodu

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,05034	0,04993	1,002669	144,88	0,05034	0,04988	1,001715	146,03	0,04990	0,04939	1,000476	147,10	0,05034	0,04975	0,999075	147,87
0,04660	0,04625	1,002407	144,86	0,04721	0,04680	1,001496	146,07	0,04695	0,04650	1,000274	147,11	0,04462	0,04414	0,998689	147,85
0,04427	0,04395	1,002243	144,85	0,04331	0,04296	1,001226	146,07	0,04432	0,04390	1,000094	147,11	0,04334	0,04288	0,998603	147,83
0,04018	0,03992	1,001955	144,85	0,04043	0,04012	1,001027	146,05	0,03977	0,03942	0,999783	147,10	0,04011	0,03970	0,998384	147,83
0,03676	0,03654	1,001713	144,86	0,03709	0,03683	1,000795	146,05	0,03732	0,03701	0,999616	147,08	0,03722	0,03685	0,998187	147,84
0,03385	0,03366	1,001507	144,87	0,03385	0,03362	1,000570	146,04	0,03409	0,03382	0,999396	147,03	0,03383	0,03351	0,997957	147,83
0,03017	0,03001	1,001247	144,86	0,03030	0,03011	1,000324	146,00	0,03010	0,02988	0,999122	147,02	0,02988	0,02962	0,997689	147,80
0,02692	0,02679	1,001017	144,86	0,02702	0,02687	1,000096	145,98	0,02695	0,02676	0,998906	146,99	0,02709	0,02686	0,997499	147,80
0,02502	0,02490	1,000882	144,86	0,02499	0,02485	0,999954	145,98	0,02506	0,02489	0,998776	146,98	0,02498	0,02478	0,997356	147,78
0,02301	0,02291	1,000740	144,85	0,02301	0,02289	0,999816	145,96	0,02300	0,02285	0,998634	146,99	0,02297	0,02279	0,997219	147,76
0,02003	0,01995	1,000529	144,83	0,01997	0,01987	0,999605	145,89	0,01997	0,01986	0,998426	146,96	0,02007	0,01992	0,997021	147,73
0,01702	0,01697	1,000316	144,80	0,01699	0,01691	0,999397	145,84	0,01706	0,01697	0,998225	146,94	0,01699	0,01687	0,996811	147,70
0,01497	0,01492	1,000170	144,80	0,01505	0,01499	0,999263	145,74	0,01498	0,01490	0,998082	146,87	0,01501	0,01491	0,996677	147,62
0,01308	0,01304	1,000036	144,76	0,01305	0,01300	0,999122	145,73	0,01305	0,01298	0,997949	146,82	0,01304	0,01296	0,996542	147,59

T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,05034	0,04967	0,997425	148,68	0,05034	0,04958	0,995570	149,54	0,05034	0,04947	0,993545	150,19
0,04695	0,04635	0,997197	148,71	0,04695	0,04626	0,995344	149,56	0,04711	0,04632	0,993332	150,20
0,04408	0,04353	0,997005	148,70	0,04385	0,04323	0,995138	149,58	0,04385	0,04314	0,993116	150,24
0,03995	0,03948	0,996728	148,69	0,04031	0,03975	0,994905	149,52	0,04001	0,03939	0,992865	150,18
0,03702	0,03660	0,996532	148,66	0,03729	0,03679	0,994704	149,52	0,03707	0,03650	0,992670	150,19
0,03394	0,03357	0,996326	148,63	0,03382	0,03339	0,994474	149,50	0,03389	0,03339	0,992460	150,20
0,03005	0,02974	0,996064	148,63	0,03012	0,02976	0,994228	149,49	0,03005	0,02963	0,992206	150,20
0,02692	0,02665	0,995853	148,62	0,02644	0,02613	0,993982	149,47	0,02711	0,02674	0,992012	150,17
0,02499	0,02475	0,995723	148,61	0,02515	0,02486	0,993897	149,45	0,02509	0,02476	0,991879	150,14
0,02306	0,02285	0,995593	148,60	0,02306	0,02280	0,993757	149,44	0,02303	0,02273	0,991742	150,15
0,02001	0,01983	0,995388	148,53	0,02005	0,01983	0,993556	149,42	0,01997	0,01972	0,991539	150,15
0,01702	0,01687	0,995187	148,43	0,01698	0,01680	0,993351	149,36	0,01702	0,01681	0,991343	150,11
0,01500	0,01488	0,995050	148,44	0,01498	0,01483	0,993218	149,31	0,01501	0,01483	0,991211	150,03

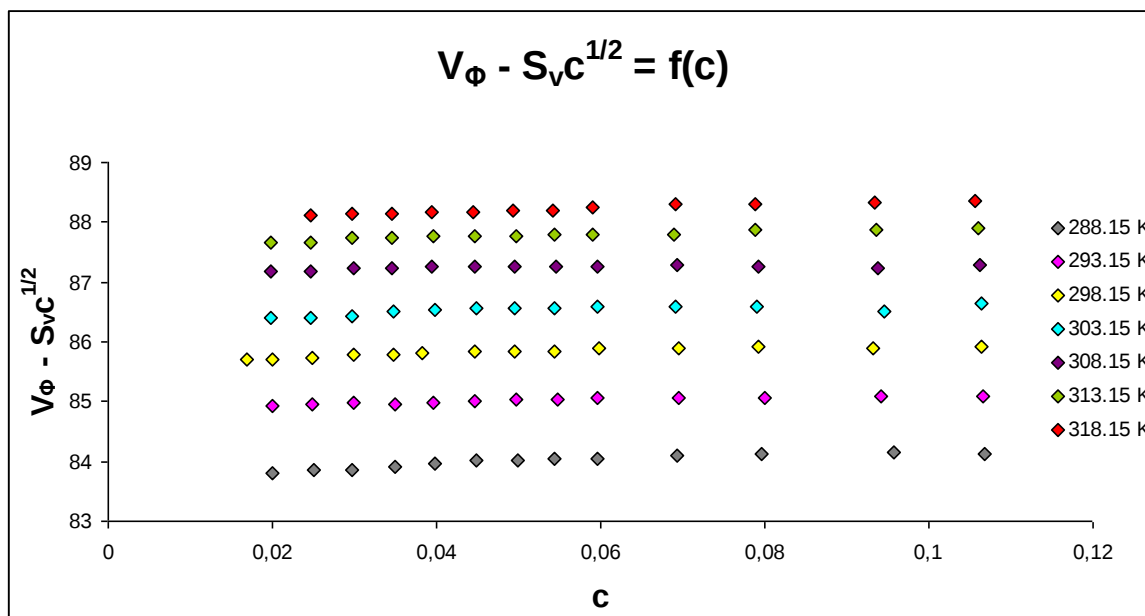
sól sodowa kwasu synapinowego

T = 288.15K				T = 293.15K				T = 298.15K				T = 303.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,04566	0,04529	1,003019	159,79	0,04566	0,04525	1,002066	161,11	0,04566	0,04519	1,000852	162,39	0,04566	0,04513	0,999408	163,62
0,04885	0,04843	1,003289	159,81	0,04885	0,04838	1,002329	161,20	0,04885	0,04832	1,001114	162,43	0,04885	0,04825	0,999666	163,57
0,05537	0,05483	1,002568	159,80	0,05537	0,05478	1,001618	161,21	0,05537	0,05471	1,000412	162,45	0,05537	0,05464	0,998973	163,59
0,03510	0,03488	1,002123	159,63	0,03510	0,03484	1,001180	161,04	0,03510	0,03480	0,999982	162,22	0,03510	0,03475	0,998547	163,39
0,03843	0,03816	1,002407	159,65	0,03843	0,03812	1,001462	160,99	0,03843	0,03808	1,000257	162,26	0,03843	0,03802	0,998822	163,35
0,07106	0,07020	1,005166	159,91	0,07106	0,07013	1,004178	161,29	0,07106	0,07005	1,002937	162,53	0,07106	0,06994	1,001467	163,67
0,03203	0,03183	1,001860	159,60	0,03203	0,03181	1,000924	160,93	0,03203	0,03177	0,999728	162,15	0,03203	0,03172	0,998297	163,30
0,06370	0,06301	1,004546	159,88	0,06370	0,06294	1,003567	161,26	0,06370	0,06287	1,002337	162,46	0,06370	0,06278	1,000873	163,62
0,02673	0,02659	1,001408	159,49	0,02673	0,02656	1,000477	160,88	0,02673	0,02653	0,999288	162,06	0,02673	0,02650	0,997863	163,19
0,02268	0,02258	1,001060	159,48	0,02268	0,02256	1,000134	160,87	0,02268	0,02253	0,998950	162,03	0,02268	0,02250	0,997528	163,20
0,05951	0,05890	1,004195	159,81	0,05951	0,05884	1,003219	161,23	0,05951	0,05877	1,001995	162,41	0,05951	0,05868	1,000538	163,52

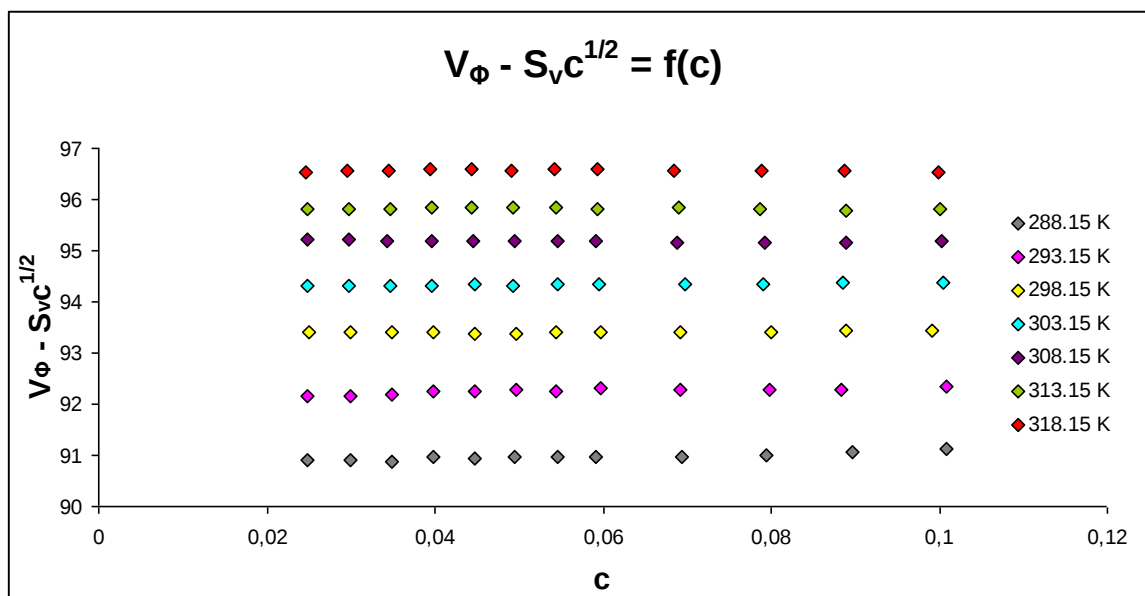
T = 308.15K				T = 313.15K				T = 318.15K			
m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)	m (mol · kg ⁻¹)	c (mol · dm ⁻³)	d (g · cm ⁻³)	V _φ (cm ³ · mol ⁻¹)
0,04566	0,04505	0,997751	164,65	0,04566	0,04497	0,995903	165,62	0,04566	0,04488	0,993868	166,43
0,04885	0,04817	0,998005	164,64	0,04885	0,04808	0,996150	166,44	0,04885	0,04799	0,994113	166,44
0,05537	0,05454	0,997322	164,60	0,05537	0,05444	0,995475	165,50	0,05537	0,05433	0,993442	166,41
0,03510	0,03469	0,996901	164,39	0,03510	0,03463	0,995058	165,29	0,03510	0,03456	0,993033	166,07
0,03843	0,03796	0,997172	164,37	0,03843	0,03789	0,995326	165,29	0,03843	0,03781	0,993296	166,15
0,07106	0,06983	0,999788	164,70	0,07106	0,06970	0,997914	165,67	0,07106	0,06955	0,995861	166,54
0,03203	0,03167	0,996654	164,28	0,03203	0,03161	0,994812	165,23	0,03203	0,03155	0,992787	166,06
0,06370	0,06267	0,999199	164,68	0,06370	0,06255	0,997333	165,61	0,06370	0,06242	0,995282	166,54
0,02673	0,02645	0,996224	164,19	0,02673	0,02640	0,994388	165,06	0,02673	0,02635	0,992365	165,95
0,02268	0,02246	0,995893	164,18	0,02268	0,02242	0,994058	165,14	0,02268	0,02237	0,992040	165,94
0,05951	0,05859	0,998867	164,59	0,05951	0,05848	0,997001	165,58	0,05951	0,05836	0,994957	166,44

Wykresy 1a Wykresy funkcji ($V_{\Phi} - S_v \cdot c^{1/2}$) od stężenia (c) dla soli sodowych pochodnych kwasu benzoesowego w temperaturach: 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 i 318,15 K:

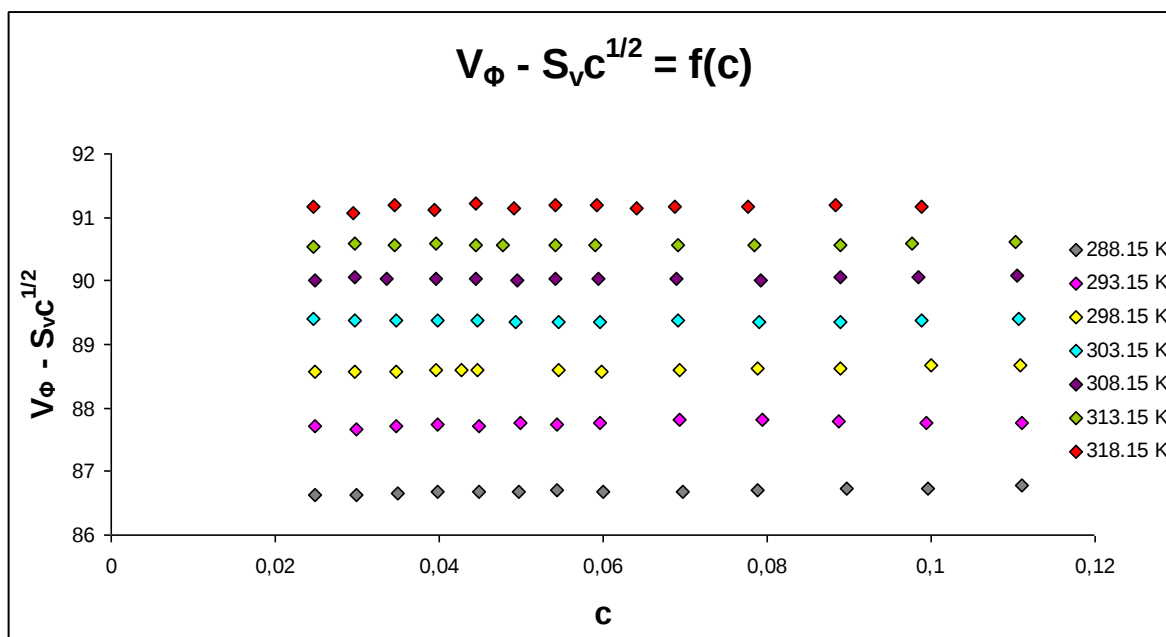
Benzoosan sodu



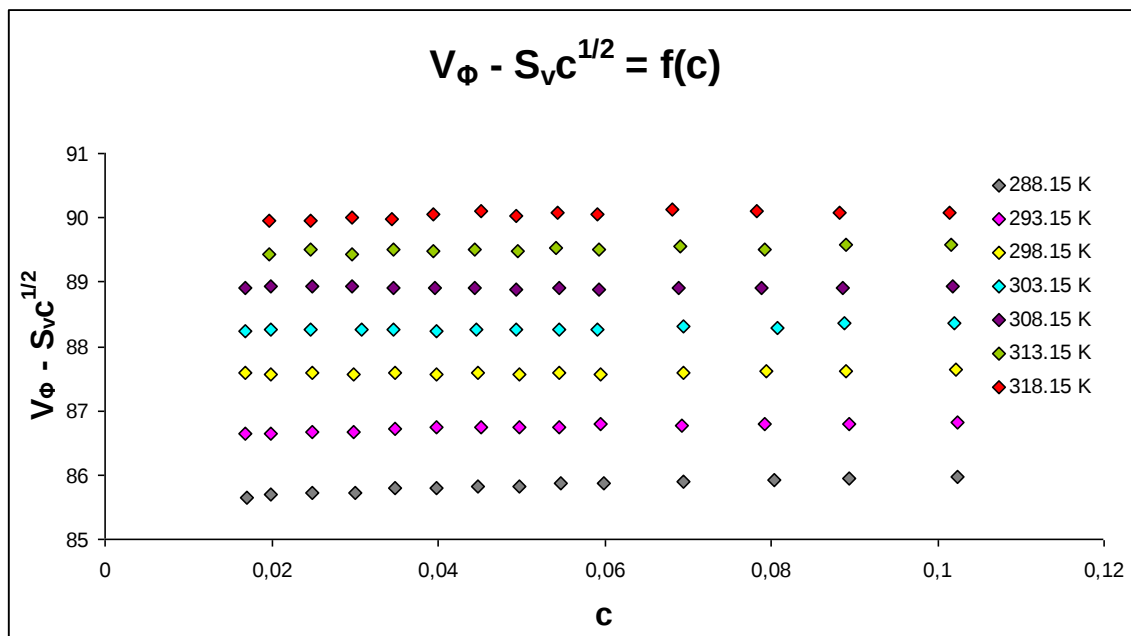
Salicylan sodu



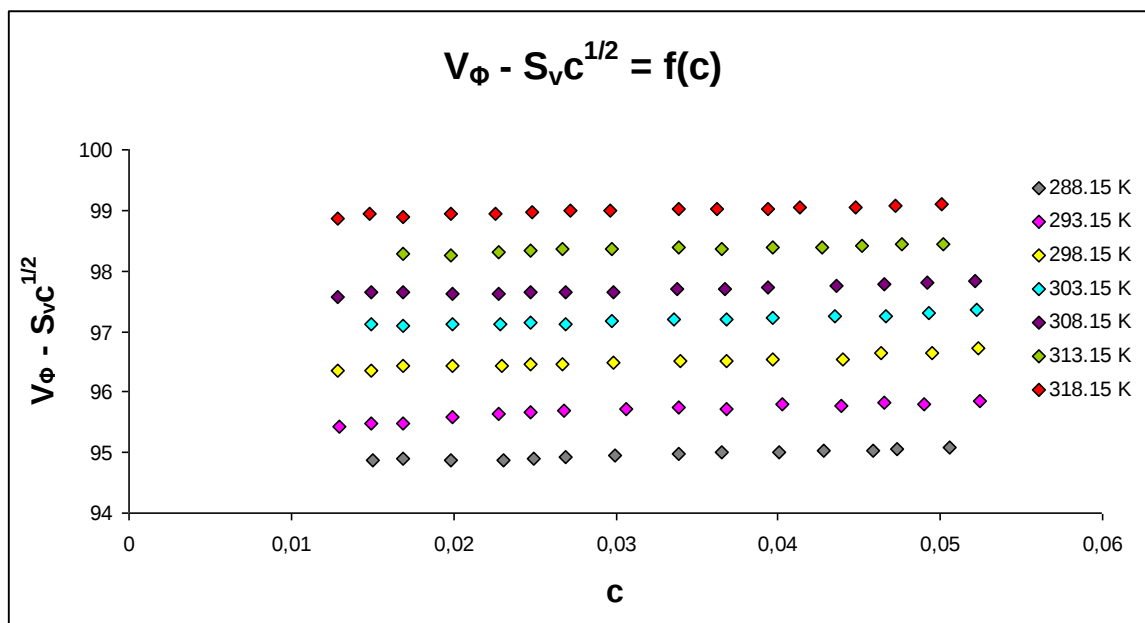
3-hidroksybenzoesan sodu



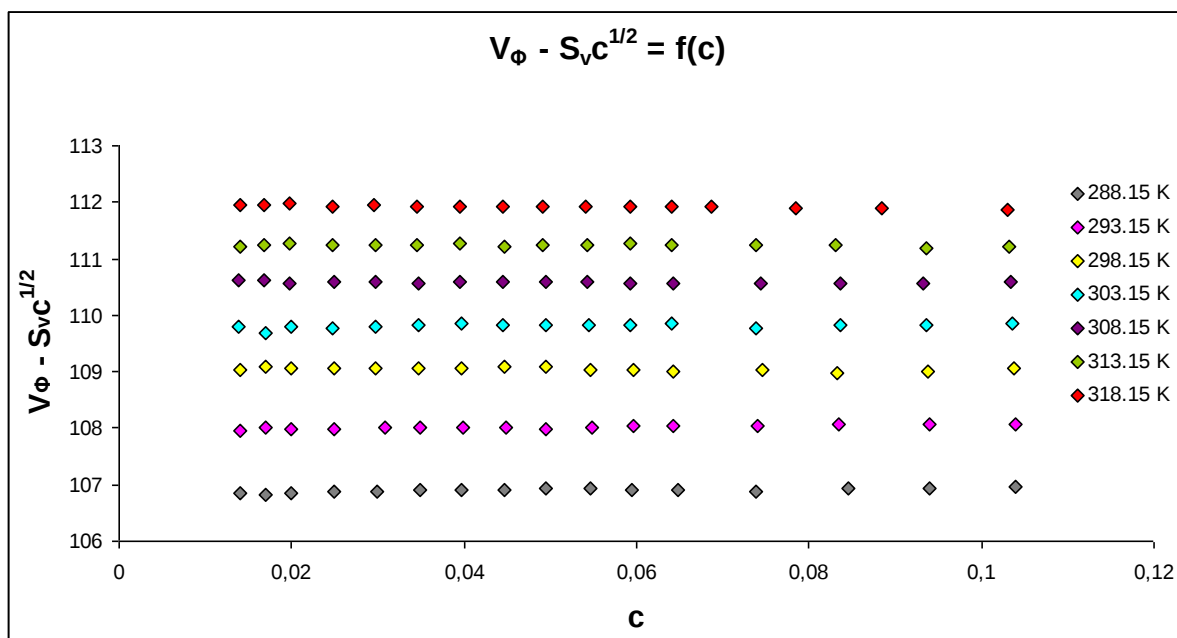
4-hidroksybenzoesan sodu



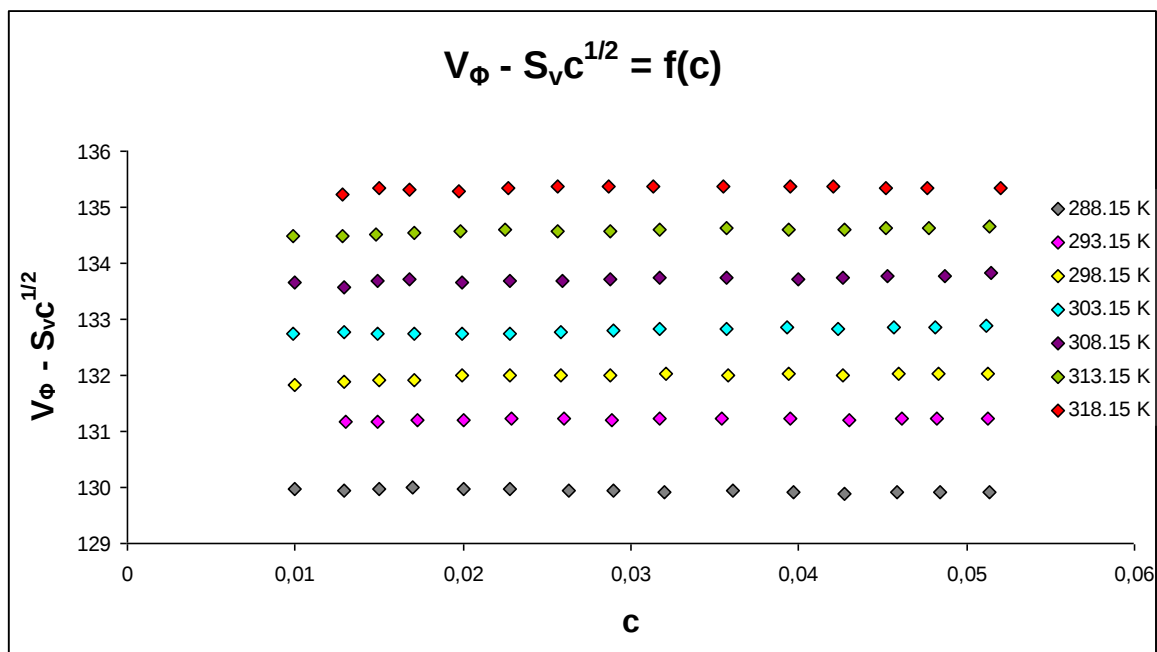
Sól sodowa kwasu protokatechowego



Wanilinian sodu

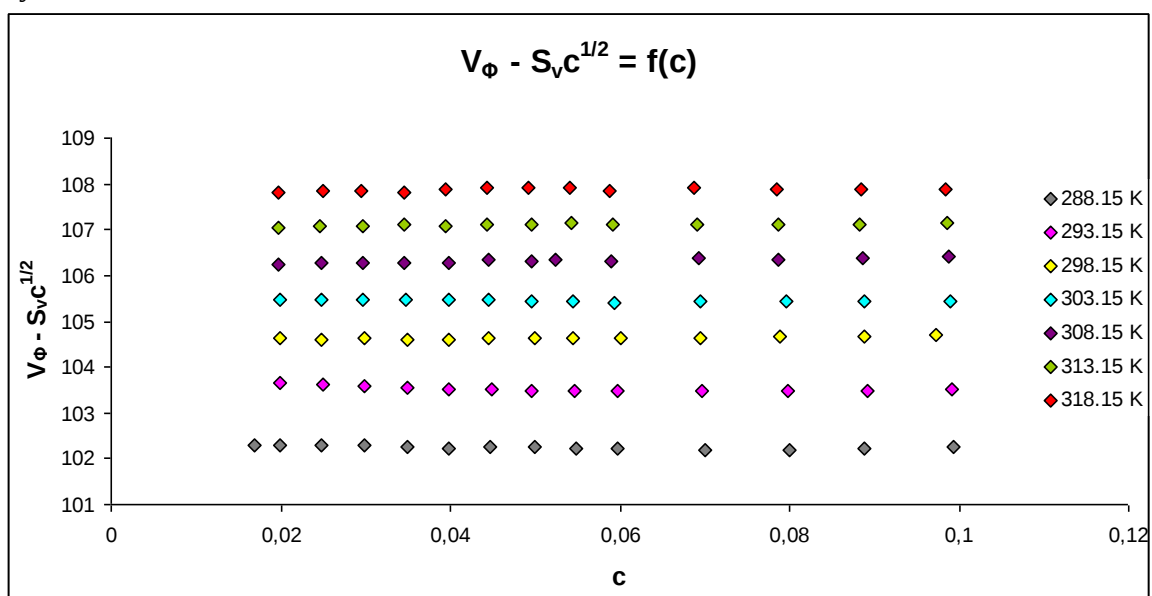


Sól sodowa kwasu syringowego

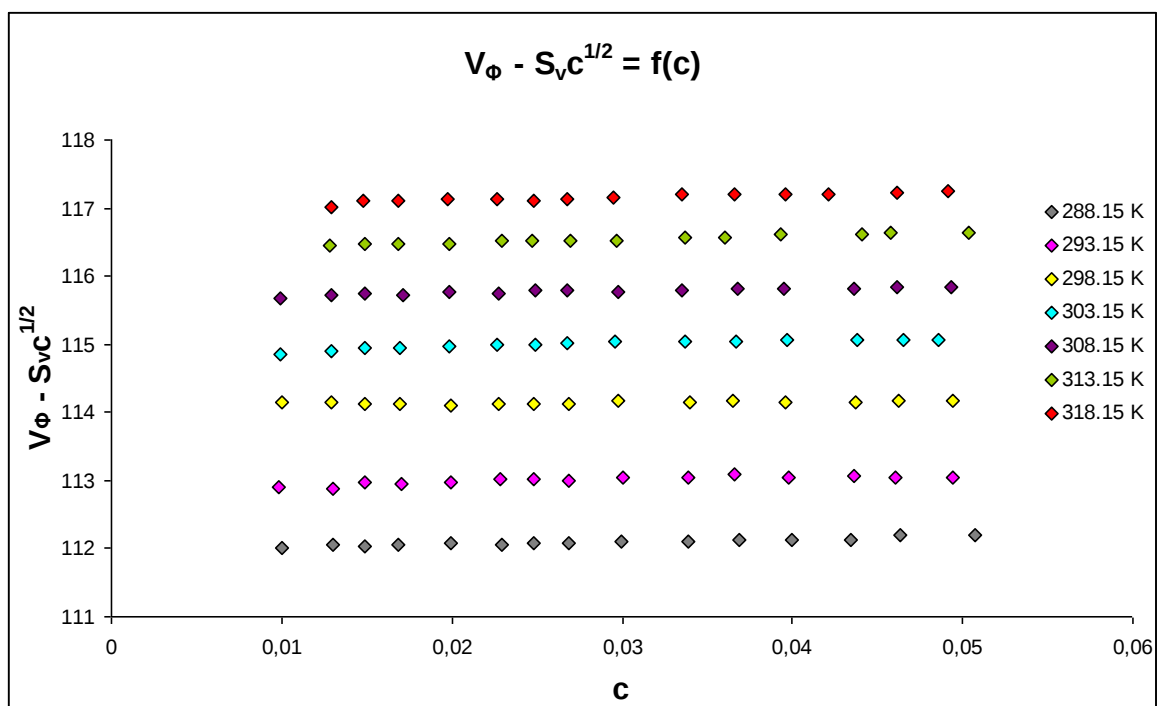


Wykresy 1b Wykresy funkcji ($V_{\Phi} - S_v \cdot c^{1/2}$) od stężenia (c) dla soli sodowych pochodnych kwasu cynamonowego w temperaturach: 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 i 318,15 K:

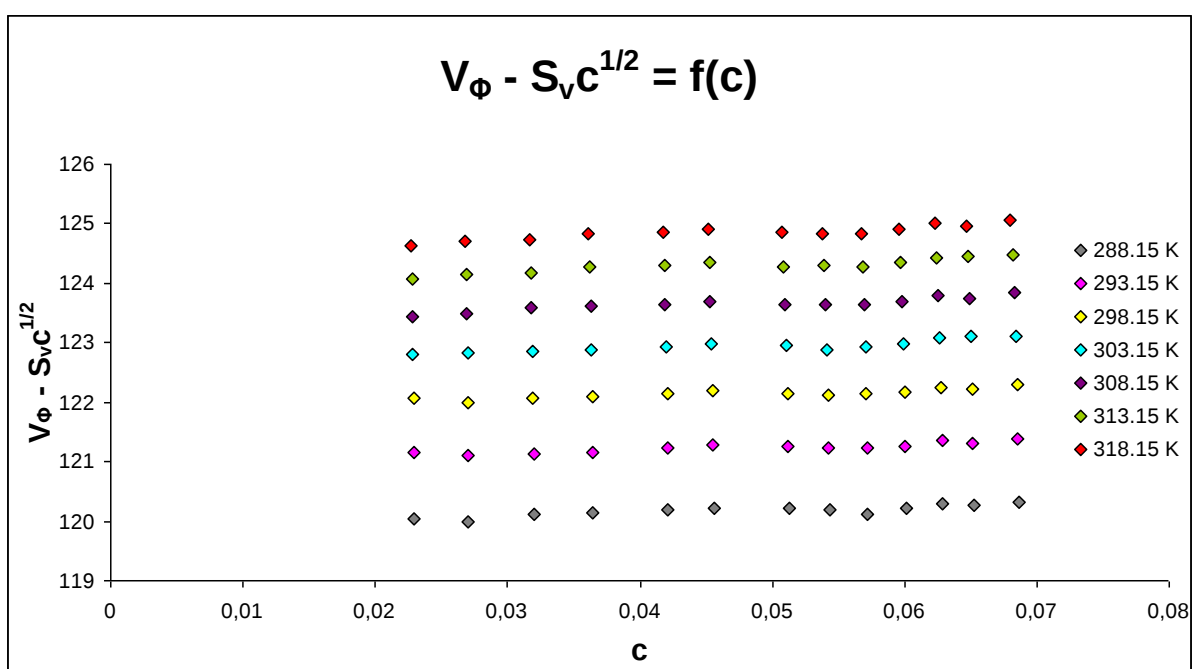
Cynamonian sodu



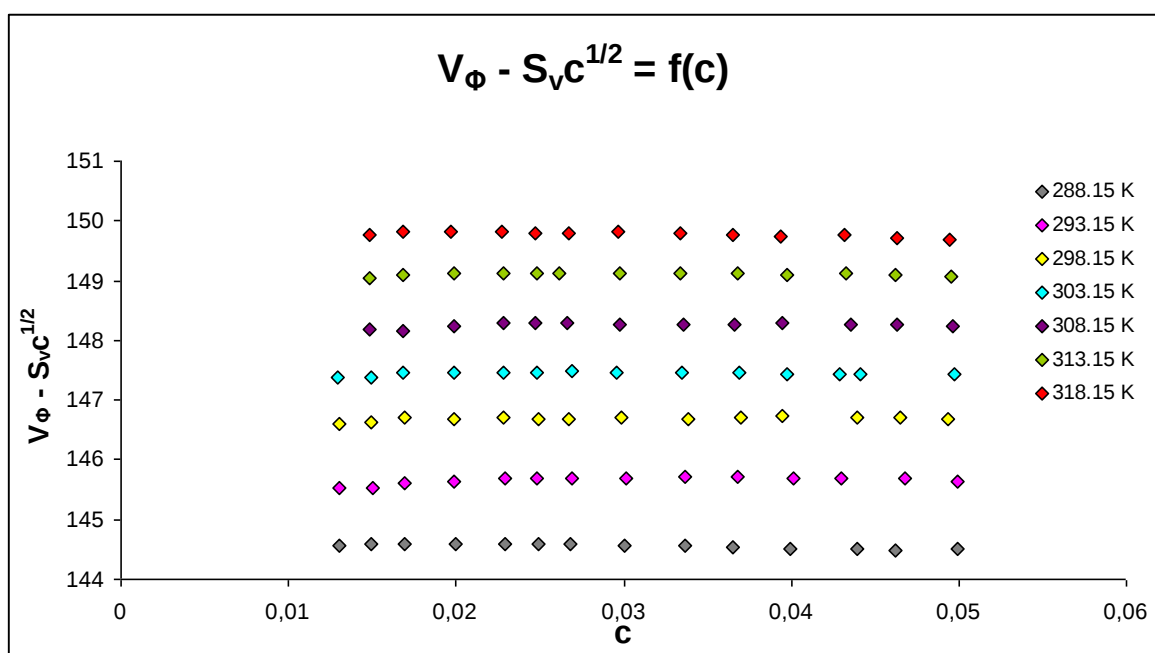
Sól sodowa kwasu p- kumarowego



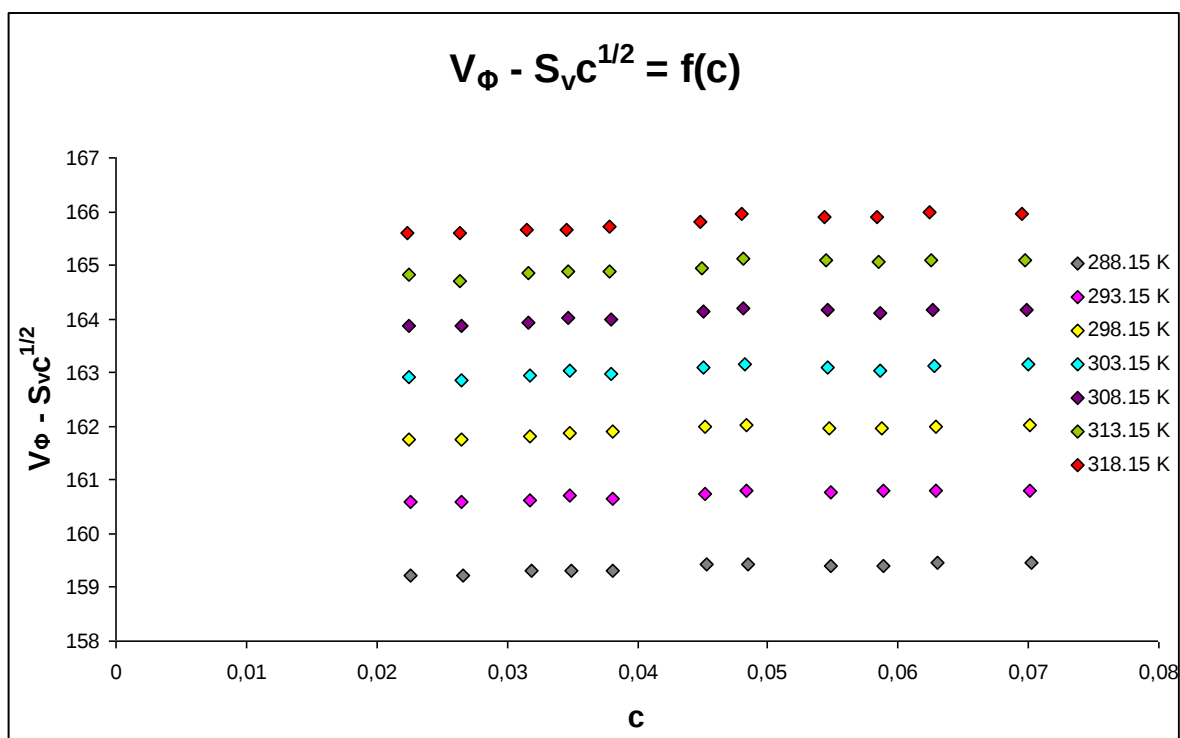
Sól sodowa kwasu kawowego



Ferulan sodu



Sól sodowa kwasu synapinowego



Dorobek naukowy

Artykuły opublikowane w ramach pracy doktorskiej:

Stępnia A., Trzcińska I., Biernacka M., Buczkowski A., Zawodnik L., Zawodnik I., Małecka M., Pałecz B., *Spectroscopic studies of α - and β -cyclodextrin inclusion complexes with cinnamic acid derivatives in aqueous solutions*, Vestnik Hrodzenskaha Dziarzhaunaha Universiteta Imia Ianki Kupaly. Seria 5. Ekonomika, Satsyialohiia, Biialohiia. Vol. 12. No 2, 2022, pp. 120-128.

Artykuły niezwiązane z pracą dokorską:

Boruń A., Trzcińska I., Bald A., *Conductometric studies of sodium iodide, sodium tetraphenylborate, tetrabutylammonium iodide, and sodium tetrafluoroborate in 1-propanol at temperatures from (283.15 to 318.15) K*, Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 7805-7818

Klimaszewski K., Stronka-Lewkowska E., Trzcińska I., Bald A., *Volumetric and acoustic studies on (tetraethylene glycol + water) mixtures in a wide temperature range*, J. Chem. Thermodyn., 85 (2015) 191-201

Liczba doniesień konferencyjnych - 27
w tym zaprezentowanych osobiście - 24.

Konferencje:

- 17 – 21 września 2017, Wrocław

60 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Kalorymetryczne badania oddziaływań kwasu cynamonowego, p-kumarowego oraz kawowego z cyklodekstrynami (poster)

I. Trzcińska, A. Stępnia, A. Buczkowski, B. Pałecz

Wpływ naturalnych cyklodekstryn na rozpuszczalność kwasów hydroksycynamonowych w wodzie (poster)

I. Trzcińska, A. Stępnia, A. Buczkowski, B. Pałecz

- 05-08 July 2017, Minsk

International Symposium on EuroAsian Biodiversity (SEAB-2017)

Interaction between α -cyclodextrin and phenolic acids in aqueous solutions (poster)

B. Palecz, I. Trzcińska, A. Stępiak, A. Buczkowski

- 24-25 Czerwca 2017, Bydgoszcz

V Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Nauka nie jedno ma imię...”

Termodynamiczne badania oddziaływań pochodnych kwasu cyanomonowego z α - i β – cyklodekstryną (poster)

I. Trzcińska, A. Stępiak, A. Buczkowski, B. Palecz

- 29 maja - 2 czerwca 2017, Czeszów

Molecular interactions in chemistry and biology, Central European School on Physical Organic Chemistry

Study of increase of phenolic acids solubility in the presence of alpha cyclodextrin in aqueous solution (poster)

A. Buczkowski, I. Trzcińska, A. Stępiak, B. Palecz

- 11 – 12 maja 2017, Łódź

V Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii

Badanie wzrostu rozpuszczalności pochodnych kwasu cyanomonowego w obecności α - i β – cyklodekstryny (poster)

I. Trzcińska, A. Stępiak, A. Buczkowski, B. Palecz

- 21 styczeń 2017, Łódź

Cykl konferencji interdyscyplinarnych „Wiedza Kluczem do Sukcesu”

Wolumetryczne badania soli sodowych wybranych kwasów fenolowych (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

- 9-10 grudnia 2016, Łódź

III edycja konferencji Mała Wielka Nauka „W labiryncie nauki”

Metoda wyznaczania pozornych i cząstkowych objętości molowych wodnych roztworów soli sodowych kwasów fenolowych (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

- **19 – 23 września 2016, Poznań**

59 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Wodne roztwory soli sodowych kwasów: synapinowego, syryngowego i protokatechowego – wartości pozornych i cząstkowych objętości molowych (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

Densymetryczne badania soli sodowych pochodnych kwasów: benzoowego i cynamonowego w zakresie temperatur 288.15 – 318.15K (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

- **15 – 16 września 2016, Wrocław**

III Ogólnopolską Konferencję Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych „Wkraczając w świat nauki 2016”

Badania densymetryczne wodnych roztworów fenolokwasów oraz ich soli sodowych w szerokim zakresie temperatur (wystąpienie ustne)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

Wartości pozornych i cząstkowych objętości molowych soli sodowych kwasów: benzoowego, protokatechowego oraz syryngowego (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

- **25 – 26 czerwca 2016, Bydgoszcz**

IV Interdyscyplinarne Sympozjum Naukowe “Nauka nie jedno ma imię...”

Wyznaczanie pozornych i cząstkowych objętości molowych kwasów fenolowych i ich soli sodowych za pomocą badań wolumetrycznych (wystąpienie ustne)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

Wybrane sole sodowe fenolokwasów - wartości pozornych i cząstkowych objętości molowych w zakresie temperatur 288.15 – 318.15K (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

- **12 – 13 maja 2016, Łódź**

IV Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii

Pozorne i cząstkowe objętości molowe soli sodowych kwasów: kumarowego oraz kawowego w szerokim zakresie temperatur (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

- 28 – 29 września 2015

2nd Łódz-Gießen Chemistry Workshop

Volumetric studies of aqueous solutions of selected phenolic acids and their sodium salts in the temperature range 283.15 – 318.15K (wystąpienie ustne)

I. Trzcińska, A. Bald

- 21 – 25 września 2015, Gdańsk

Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Wartości cząstkowych objętości molowych kwasów monohydroskybenzoesowych i ich soli sodowych w zakresie temperatur 283.15-318.15K (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

Metoda wyznaczania pozornych i cząsteczkowych objętości molowych wodnych roztworów kwasów fenolowych i ich soli sodowych (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

- 24 – 26 czerwca 2015, Toruń

IX Kopernikańskie Seminarium Doktorantów

Badania wolumetryczne wodnych roztworów soli sodowych wybranych kwasów fenolowych w szerokim zakresie temperatur (wystąpienie ustne)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

Wolumetryczne badania wodnych roztworów soli sodowych kwasów: cynamonowego, wanilinowego i ferulowego w zakresie temperatur 283.15-318.15K (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

- 27 – 28 kwietnia 2015, Łódź

III Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii

Wolumetryczne badania wodnych roztworów soli sodowych kwasów fenolowych w zakresie temperatur 283.15-318.15K (poster)

I. Trzcińska, M. Stańczyk, A. Bald

- 7 – 8 maja 2014, Łódź

II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii

Wolumetryczne badania wodnych roztworów soli sodowych kwasów fenolowych w szerokim zakresie temperatur (poster)

I. Trzcińska, A. Bald

- 3 – 7 marca 2014, Szczyrk

43rd Winter School on Wave and Quantum Acoustics organizowana przez Upper Silesian Division of the Polish Acoustical Society

The new volumetric method of investigation of inclusion complexes of cyclodextrins. Complexes of β -cyclodextrin with octanoate ion (wystąpienie ustne)

I. Trzcińska, A. Bald

- 7 grudnia 2013, Łódź

Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Wolumetryczne metody badania kompleksów inkluzyjnych cyklodekstryn (poster)

I. Trzcińska, A. Bald

- 18 czerwca 2013, Łódź

IV Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików

Densymetryczne badania kompleksów inkluzyjnych wybranych cyklodekstryn z anionami karboksylanowymi w wodzie (poster)

I. Trzcińska, A. Bald

- 11 – 14 kwietnia 2013, Przewięź

30 Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Densymetryczne badania kompleksów inkluzyjnych β -cyklodekstryny i HP- β -cyklodekstryny z anionem oktanianowym w zakresie temperatur 288.15-318.15 K (wystąpienie ustne)

I. Trzcińska, A. Bald

- 26. 02 – 01.03 2013, Szczyrk

42rd Winter School on Wave and Quantum Acoustics organizowana przez Upper Silesian Division of the Polish Acoustical Society

Some remarks about the experimental aspects of determining apparent and partial molar volume (komunikat)

A. Bald, K. Klimaszewski, I. Trzcińska