

Badania stabilności termicznej aminokwasowych cieczy jonowych

Paula OSSOWICZ*, Ewa JANUS – Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 9, 481–484

Wprowadzenie

Poszukiwanie biodegradowalnych i nietoksycznych cieczy jonowych doprowadziło do powstania nowej grupy cieczy jonowych pochodzenia naturalnego, a mianowicie aminokwasowych cieczy jonowych (AAILs, ang. *Amino Acid Ionic Liquids*) [1]. Ze względu na obecność co najmniej dwóch grup funkcyjnych, grupy aminowej i karboksylowej, aminokwasy stanowią zarówno źródło anionu jak i kationu cieczy jonowej, i umożliwiają uzyskanie funkcjonalnych cieczy jonowych [2]. Znajdują one różnorodne zastosowania, z których do najważniejszych należy rozpuszczanie biomateriałów, synteza peptydów, absorpcja kwaśnych gazów, synteza materiałów funkcjonalnych, a także katalizowanie wielu reakcji organicznych [3, 4]. Względy technologiczne i użytkowe wymagają jednak znajomości zakresu temperatur, w którym mogą być one stosowane. Stąd istotna jest analiza termiczna, dostarczająca informacji o zmianach poszczególnych właściwości badanej substancji pod wpływem temperatury. Temperatura zeszczenia, topnienia, rozkładu oraz określenie ubytków masy w funkcji temperatury, są istotnymi wielkościami charakteryzującymi ciecz jonową.

W pracy porównano wpływ budowy kationu i anionu aminokwasowej cieczy jonowej na ich właściwości termiczne, a przede wszystkim stabilność termiczną.

Część eksperymentalna

Wszystkie użyte do badań aminokwasowe ciecze jonowe syntezowano we własnym zakresie, w reakcji odpowiedniego aminokwasu z wodorotlenkiem organicznym (produktem handlowym lub otrzymanym na drodze wymiany jonowej z odpowiedniego prekursora chlorkowego), a ich struktura została potwierdzona na podstawie analizy NMR [5–7].

Temperatury przemian fazowych wyznaczono na podstawie analizy DSC, wykonanej przy użyciu kalorymetru różnicowego Q-100 (TA Instruments, USA, 2004) w zakresie temperatur od -75 do +150°C, z szybkością grzania 10°/min w atmosferze azotu.

Stabilność termiczną wyznaczono na podstawie analizy termogravimetrycznej, wykonanej przy użyciu termowagi TG 209 F1 Libra firmy Netzsch. Próbkę o masie ok. 5 mg ogrzewano z szybkością 5°/min, w atmosferze utleniającej (azot (*protective gas*): 10 ml/min, powietrze: 25 ml/min) oraz w zakresie temperatur od 25 do 550°C (lub 1000°C). Pomiary wykonano dla każdej próbki co najmniej dwukrotnie.

Temperaturę początku rozkładu wyznaczono z przecięcia stycznych do krzywej TG (*onset*). Temperatury odpowiadające najszybszemu ubytkowi masy próbki wyznaczono z pierwszej pochodnej krzywej TG (krzywej DTG).

Wyniki badań i dyskusja

W celu porównania stabilności termicznej aminokwasowych cieczy jonowych, w zależności od struktury kationu i anionu, podzielono je na dwie grupy. Pierwsza grupa, która pozwoliła przeanalizować

wpływ budowy kationu na stabilność termiczną, obejmowała sole zawierające anion leucynianowy i kationy: tetrabutylamoniowy, tributylometylamoniowy, didecyldimetylamoniowy, (alkilo(C12-C14)benzylodimetylamoniowy), hydroksyetylotrimetylamoniowy lub kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Drugą grupę stanowiły sole benzalkoniowe (alkilo(C12-C14)benzylodimetylamoniowe) dziewięciu różnych aminokwasów, dla których przeanalizowano wpływ aminokwasowego anionu. Struktury badanych związków przedstawiono na Rysunku 1.

Wielkościami, które pozwoliły porównać stabilność termiczną analizowanych soli aminokwasów były początkowa temperatura rozkładu oraz temperatura odpowiadająca 50% ubytkowi masy, wyznaczone na podstawie krzywych TG oraz temperatury najszybszego rozkładu, wyznaczone z krzywych DTG (Tab. 1).

Rozkład termiczny większości soli przebiegał jednoetapowo. Wieloetapowy rozkład charakteryzował sole aminokwasów, zawierających w swojej strukturze pierścienie aromatyczne – sole [His], [Tyr] i [Trp]. W przypadku soli [BA][Tyr] rozkład przebiegał w dwóch etapach, w przypadku [BA][His] i [BA][Trp] – w trzech.

W grupie różnych soli leucyny, wartości początkowych temperatur rozkładu mieściły się w przedziale od 149,1°C dla soli benzalkoniowej leucyny do 191,2°C dla soli 1-etylo-3-metyloimidazoliowej leucyny. Sól [Chol][Leu], z początkową temperaturą rozkładu bliską 180°C, była druga po soli imidazoliowej. Sole [tBMA][Leu] i [DDA][Leu] zaczynają się rozkładać w temperaturze ok. 165°C, a o 10°C niżej – sól [TBA][Leu].

Z kolei początkowe temperatury rozkładu soli różnych aminokwasów z kationem benzalkoniowym mieszczą się w zakresie 136,1–161,0°C. Najwyższe początkowe temperatury rozkładu posiadają: [BA][Trp], [BA][Tyr] oraz [BA][Thr]. Sole [BA][Ile], [BA][Leu], [BA][Val] i [BA][Met] zaczynają się rozkładać w temperaturach bliskich 150°C. Natomiast [BA][Pro] i [BA][His] w temperaturach ok. 140°C.

Wartości temperatur odpowiadających 50% ubytkowi masy dla L-leucynianów wynosiły od 170,2 do 214,9°C. Podobnie, jak w przypadku temperatury początku rozkładu, najwyższą temperaturę 50% ubytku masy posiadała sól 1-etylo-3-metyloimidazoliowa. Wartości zbliżone do 200°C posiadały sole [DDA][Leu] i [Chol][Leu].

Temperatury odpowiadające 50% ubytkowi masy dla cieczy jonowych, z grupy soli benzalkoniowych różnych aminokwasów, zawierały się pomiędzy 173,1°C a 209,5°C i były najwyższe dla soli aminokwasów zawierających w swej strukturze pierścienie aromatyczne – [His], [Tyr], [Trp]. W przypadku tych aminokwasów wynosiły ponad 200°C. Dla pozostałych benzalkoniowych soli aminokwasów, temperatury te były niższe od 180°C.

Trzecim parametrem przydatnym do określenia trwałości termicznej cieczy jonowych jest wartość temperatury najszybszego rozkładu danej soli. Dla większości soli temperatury te były niższe niż temperatury odpowiadające 50% ubytkowi masy.

Dla różnych soli L-leucyny wykazano, że temperatura najszybszego rozkładu mieści się w przedziale 165,3–214,2°C. Najwyższą temperaturę posiada sól z kationem 1-etylo-3-metyloimidazolio-

*Autor do korespondencji:

Dr inż. Paula OSSOWICZ, e-mail: possowicz@zut.edu.pl

wym – [EMIM][Leu], a najniższą sól benzalkoniowa [BA][Leu]. Dla soli benzalkoniowych różnych aminokwasów temperatura najszybszego rozkładu mieści się w przedziale 155,4–195,6°C. Najniższą temperaturą najszybszego rozkładu charakteryzuje się [BA][His]. O 10°C wyższą wartość posiadają sole [BA][Ile], [BA][Leu] i [BA][Pro]. Temperaturę, ok. 170°C zarejestrowano dla soli [BA][Met], [BA][Val] i [BA][Thr]. Zdecydowanie najwyższe temperatury posiadają [BA][Trp] i [BA][Tyr].

Otrzymane sole benzalkoniowe histydy, tyrozyny i tryptofanu miały postać wosków, wszystkie pozostałe związki były cieczami w temperaturze pokojowej. Technika różnicowej kalymetrii skaningowej wyznaczono temperatury zeszklenia wybranych związków. Najniższą temperaturę zeszklenia ($T_z = -63,9^\circ\text{C}$) wykazywał [BA][Ile], natomiast najwyższą temperaturę zeszklenia ($T_z = -28,3^\circ\text{C}$) – [BA][Trp].

Wnioski

Porównując wartości początkowych temperatur rozkładu, temperatur odpowiadających 50% ubytkowi masy początkowej i temperatur najszybszego rozkładu, widać wyraźnie podobieństwa w uszeregowaniu soli wg rosnącej stabilności termicznej. Z grupy pierwszej, sól zbudowana z kationu imidazoliowego [EMIM][Leu] charakteryzowała się znacznie wyższą stabilnością termiczną niż sole z kationem amoniowym. Spośród cieczy z kationem amoniowym, najtrwalsza termicznie była sól z kationem cholinowym. Podstawniki butylowe i dłuższe podstawniki alkilowe przy azocie obniżały stabilność termiczną. Badania pokazały, że zdecydowanie większy wpływ na stabilność termiczną aminokwasowych cieczy jonowych ma rodzaj kationu. Wykazano ponadto, że pochodne aminokwasów, zawierających w łańcuchu bocznym ugrupowania aromatyczne – indolu (Trp) lub fenolu (Tyr), są termicznie najtrwalsze.

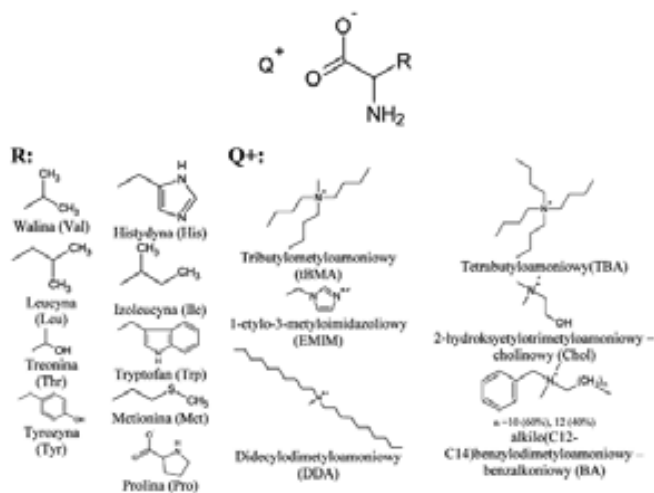
Właściwości aminokwasowych cieczy jonowych

Lp.	Ciecz jonowa	Postać	T_z °C	T_{IDT} °C	$T_d^{50\%}$ °C	T_{MDT} °C
1	[TBA][Leu]	ciecz	-51,8	155,8	170,2	176,3
2	[tBMA][Leu]	ciecz	-55,9	162,9	184,0	180,8
3	[EMIM][Leu]	ciecz	-60,3	191,2	214,9	214,2
4	[DDA][Leu]	ciecz	nb	165,3	197,8	206,1
5	[Chol][Leu]	ciecz	-47,0	178,1	195,4	196,1
6	[BA][Leu]	ciecz	-61,3	147,9	176,0	166,8
7	[BA][Ile]	ciecz	-63,9	147,3	174,0	165,3
8	[BA][Val]	ciecz	-59,6	149,5	175,6	172,3
9	[BA][Thr]	ciecz	-55,2	153,6	178,4	169,8
10	[BA][His]	wosk	-39,8	136,1	209,5	155,4
11	[BA][Met]	ciecz	-61,0	148,5	183,1	170,5
12	[BA][Trp]	wosk	-28,3	161,0	197,3	182,6
13	[BA][Tyr]	wosk	-30,7	153,6	203,7	195,6
14	[BA][Pro]	ciecz	-47,3	141,6	173,1	166,4

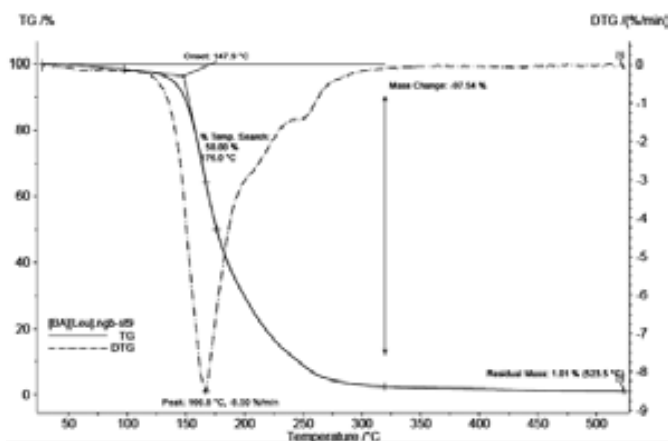
Postać – postać związku w temperaturze pokojowej, T_z – temperatura topnienia, T_z – temperatura zeszklenia, T_{IDT} – temperatura początku rozkładu, $T_d^{50\%}$ – temperatura 50% ubytku masy próbki, T_{MDT} – temperatury najszybszego rozkładu próbki

Literatura

- Ohno H., Fukumoto K.: *Amino acid ionic liquids*. Acc. Chem. Res. 2007, 40, 11, 1122–1129.
- Gao H., Zhang Y., Wang H.-J., Liu J., Chen J.: *Theoretical Study on the Structure and Cation-Anion Interaction of Amino Acid Cation Based Amino Acid Ionic Liquid [Pro]⁺[NO₃]*. J. Phys. Chem. A 2010, 114, 37, 975–985.
- Jiang Y.-Y., Wang G.-N., Zhou Z., Wu Y.-T., Geng J., Zhang Z.-B.: *Tetraalkylammonium amino acids as functionalized ionic liquids of low viscosity*. Chem. Commun. 2008, 4, 505–507.
- Tao G., He L., Liu W., Xu L., Xiong W., Wang T., Kou Y.: *Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids*. Green Chem. 2006, 6, 639–646.
- Guncheva M., Paunova K., Ossowicz P., Rozwadowski Z., Janus E., Idakieva K., Todinova S., Raynova Y., Uzunova V., Apostolova S., Tzoneva R., Yancheva D.: *Rapana thomasiana hemocyanin modified with ionic liquids with enhanced anti breast cancer activity*. Int. J. Biol. Macromol. 2016, 82, 798–805.
- Guncheva M., Paunova K., Ossowicz P., Rozwadowski Z., Janus E., Idakieva K., Todinova S., Raynova Y., Uzunova V., Apostolova S., Tzoneva R., Yancheva D.: *Modification of Rapana thomasiana hemocyanin with choline amino acid salts significantly enhances its antiproliferative activity against MCF-7 human breast cancer cells*. RSC Adv. 2015, 5, 63345–63354.
- Ossowicz P., Janus E., Rozwadowski Z., Pilawka R.: *Synteza, właściwości i zastosowanie soli didecyldimetyloamoniowych aminokwasów*. Przem. Chem. 2013, 92, 1649–1652.



Rys. 1. Struktura badanych aminokwasowych cieczy jonowych



Rys. 2. Analiza termogravimetryczna soli [BA][Leu]

Dr inż. Paula OSSOWICZ jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (2011). Doktorat uzyskała w 2015 r. na tym samym Wydziale. Obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT. Zainteresowania naukowe: synteza cieczy jonowych i zasad Schiffa w szczególności pochodzenia naturalnego, kataliza organiczna. Jest współautorką 10. artykułów w czasopismach specjalistycznych, 4. patentów i 3. zgłoszeń patentowych oraz 23. wystąpień konferencyjnych.
e-mail: possowicz@zut.edu.pl

Dr hab. inż. Ewa JANUS ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (1994). Stopień doktora nauk technicznych uzyskała w 1999 r., a doktora habilitowanego w 2014 r., dyscyplina technologia chemiczna. Pracuje w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Tematyka badawcza: cieczy jonowe – synteza, właściwości i zastosowanie w technologii i syntezie organicznej.