

# Analiza podobieństwa cieczy jonowych w wielowymiarowej przestrzeni deskryptorów topologicznych

Anita Sosnowska<sup>1,2,3</sup>, Maciej Barycki<sup>1,2</sup>, Agnieszka Gajewicz<sup>1,2</sup>, Tomasz Puzyn<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

<sup>2</sup> Pracownia Chemometrii Środowiska, Instytut Ochrony Środowiska i Zdrowia Człowieka, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

<sup>3</sup> Katedra Technologii Leków i Biochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

## Wprowadzenie i cel pracy

Ciecze jonowe są jedną z najbardziej obiecujących grup związków chemicznych ostatnich lat [1]. Mogą być one wykorzystywane jako alternatywne, nietlone rozpuszczalniki w syntezie organicznej, reakcjach katalitycznych i biokatalitycznych, elektrochemii, ekstrakcji, oraz w chromatografii cieczowej i gazowej [2]. Najważniejszą zaletą tych związków jest możliwość ich 'dostrajania' do potrzeb konkretnej reakcji chemicznej czy procesu separacyjnego.

Uwzględniając tak duże korzyści ze stosowania cieczy jonowych w procesach technologicznych można spodziewać się, że w wyniku niekontrolowanych wycieków podczas produkcji, transportu, przeładunku czy samego użycia pewne ilości tych związków zaczną przedostawać się do środowiska. Obecność i zachowanie cieczy jonowych w środowisku uwarunkowane będą przede wszystkim szeregiem oddziaływań fizykochemicznych z komponentami biologicznymi i abiotycznymi.

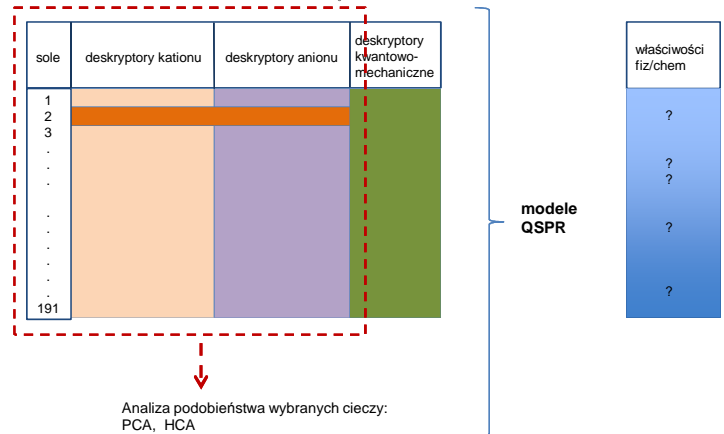
Głównymi czynnikami warunkującymi ryzyko związane z potencjalnie niebezpiecznymi substancjami chemicznymi w środowisku jest ich toksyczność, oraz wielkość narażenia, która zależy od wielkości emisji związku do środowiska oraz łatwości z jaką będzie on rozprzestrzeniany. Eksperymentalne wyznaczenie parametrów fizykochemicznych odpowiadających za toksyczność i trwałość związków środowiska zwykle wymaga dużych nakładów finansowych oraz pracy. Alternatywą dla kosztownych eksperymentów mogą być w tym wypadku metody komputerowe, w szczególności techniki ilościowego modelowania zależności pomiędzy strukturą chemiczną a aktywnością biologiczną/właściwościami fizykochemicznymi (QSAR/QSPR) [3]. Opracowane modele pozwalają na szybkie przewidywanie określonych właściwości jednocześnie eliminując pracochłonne badania eksperymentalne, jak również czynniki natury etycznej [4]. Metody te są również zalecane przez wiele regulacji międzynarodowych, np. europejski system zarządzania chemikaliami REACH.

Celem pracy była analiza podobieństwa cieczy jonowych w wielowymiarowej przestrzeni deskryptorów topologicznych. Wiedza na temat podobieństwa strukturalnego wybranych cieczy jonowych zostanie następnie wykorzystana w kolejnych etapach projektu w trakcie definiowania dziedziny nowych modeli QSPR.

## Metoda badawcza

Ciecze jonowe wybrane do analizy

- $NR_1^+X^-$ 
  - amoniowe (38 związków)
  - pirydyniowe (10 związków)
- $SR_3^+X^-$ 
  - sulfoniowe (1 związek)
  - pirolidyniowe (13 związków)
- $PR_4^+X^-$ 
  - fosfoniowe (15 związków)
  - imidazoliowe (108 związków)
- inne (6 związków)



## Wyniki

Tabela 1. Wartości własne i sumaryczny procent zmienności wyjaśnianej przez poszczególne PCs

PC	Wartości własne	sum%
1	98,2	28,8
2	95,4	28,0
3	22,1	6,5
4	17,3	5,1
5	13,2	3,8
6	10,0	2,9
7	9,7	2,8
8	7,4	2,1
9	6,9	2,0
10	6,4	1,8
11	5,2	1,5
.	.	.
.	.	.
.	.	.
340	0,0	0,0

### PCA

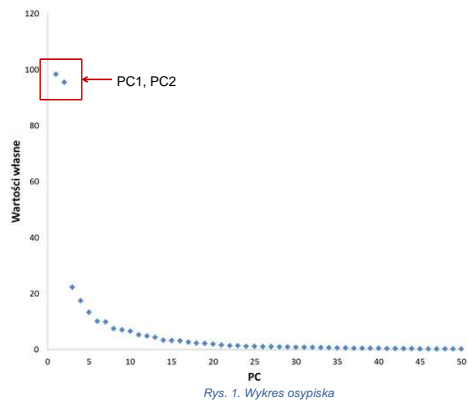
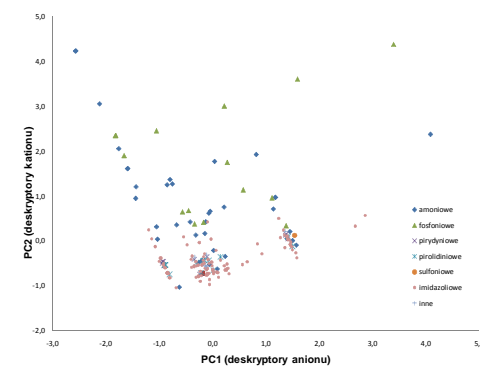


Tabela 2. Interpretacja dwóch pierwszych PCs wyjaśniających 56,8% zmienności zawartej w deskryptorach

Deskryptory	PC1	PC2
AMW	-0,14	0,38
MW	0,32	-0,94
Sv	0,33	-0,93
Se	0,32	-0,93
Sp	0,32	-0,93
Ss	0,30	-0,89
Mv	-0,01	0,28
Me	-0,21	0,46
nAT	0,32	-0,93
nSK	0,33	-0,93
nBT	0,32	-0,93
nBO	0,34	-0,92
...	...	...
AMW	-0,33	0,08
MW	-0,86	-0,27
Sv	-0,85	-0,30
Se	-0,88	-0,28
Sp	-0,81	-0,29
Ss	-0,89	-0,16
Mv	-0,57	0,09
Me	-0,61	0,15
nAT	-0,80	-0,30
nSK	-0,95	-0,26
nBT	-0,80	-0,30
nBO	-0,95	-0,27
...	...	...

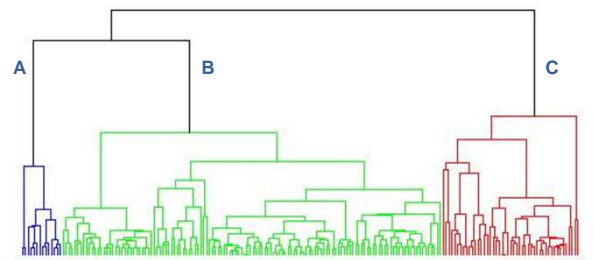
Deskryptory kationów

Deskryptory anionów



### HCA

Podział związków w przestrzeni deskryptorów (zastosowana euklidesowa miara odległości, grupowanie metodą Warda)



	kationy	aniony
<b>A</b>	fosfoniowe amoniowe imidazoliowe pirolidyniowe	imidy tosylany fosforany
<b>B</b>	fosfoniowe amoniowe imidazoliowe pirydyniowe sulfoniowe pirolidyniowe	fosforany siarczany jodki chlorki bromki
<b>C</b>	fosfoniowe amoniowe	chlorki bromki

## Wnioski

Analiza PCA pozwoliła zredukować wielowymiarową przestrzeń deskryptorów. Pierwsze dwie główne składowe (PC1 oraz PC2) wyjaśniają 56,8% zmienności. PC1 opisuje deskryptory anionów, PC2 deskryptory kationów.

Analiza HCA w przestrzeni deskryptorów podzieliła badane ciecze jonowe na trzy grupy (wiązki A, B, C) w zależności od ich budowy strukturalnej. W skupieniu A znalazły się ciecze z anionami imidowymi, tosylanowymi, fosforanowymi. W skupieniu B głównie ciecze imidazoliowe z anionami fosforanowymi, siarczkowymi, oraz jodki bromki i chlorki. W skupieniu C znalazły się sole z dużymi kationami i małymi anionami (chlorki i bromki).

Zdobyta w ten sposób wiedza zostanie wykorzystana w kolejnych etapach projektu w trakcie definiowania dziedziny nowych modeli QSPR do wyznaczania między innymi współczynnika Seebeka.

## Podziękowania

## Literatura

Praca jest współfinansowana przez Szwajcarską Radę Federalną oraz Polskie Ministerstwo Rozwoju Regionalnego w ramach Szwajcarsko-Polskiego Programu Współpracy (grant nr PSPB-051/2010). Obliczenia wykonywane były przy użyciu superkomputera z Centrum Informatycznego Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej Politechniki Gdańskiej

[1] P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.  
 [2] N. Plechkova, K. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry. Chemical Society Reviews, 37 (2008) 123-150  
 [3] T. Puzyn, D. Leszczyńska, J. Leszczyński, Towards the development of "Nano-QSARs": Advances and challenges, Small, 5 (2009) 2494-2509  
 [4] T. Puzyn, N. Suzuki, M. Harańczyk, How do the partitioning properties of polyhalogenated POPs change when chlorine is replaced by bromine? Environmental Science & Technology, 42 (2008) 5189-5195

