



ACADEMIA ROMÂNĂ

Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu”

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

**CARACTERIZAREA TERMODINAMICĂ A
UNOR AMINOACIZI ȘI DERIVAȚI AI
ACESTORA**

**Conducător Științific,
CPI Dr. Tănăsescu Speranța Valeria**

**Doctorand,
Chiscan (Gheorghe) Mihaela- Daniela**

BUCUREȘTI

2015

CUPRINS

Partea I STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIU	3
Capitolul 1 INTRODUCERE	4
Capitolul 2 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL CARACTERIZĂRII AMINOACIZILOR ȘI DERIVAȚILOR LOR	8
2.1 Considerații generale privind structura aminoacizilor	8
2.2 Stadiul actual al cunoașterii în domeniul termochimiei aminoacizilor selectați pentru studiu	13
2.3 Estimarea proprietăților termodinamice – metode de calcul	18
2.4 Necesitatea unor contribuții suplimentare în domeniu	19
Partea a II-a METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE DE INVESTIGARE A COMPUȘILOR	21
Capitolul 3 TEHNICI EXPERIMENTALE DE INVESTIGARE A COMPUȘILOR	22
3.1 Tehnici de analiză termică și calorimetrie	22
3.1.1 Calorimetrie diferențială în regim dinamic (DSC) cu compensare de putere ..	22
3.1.2 Calorimetrul Calvet C80-în regim dinamic	23
3.1.3 Calorimetrie de combustie	26
3.2 Metode complementare de analiză a compușilor studiați	33
3.2.1 Difracție de raze X (DRX)	33
3.2.2 Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	33
3.2.3 Spectroscopie RAMAN	34
3.2.4 Spectrofotometria UV-Vis	35
3.2.5 Polarimetria	37
Partea a III-a CONTRIBUȚII ORIGINALE	40
Capitolul 4 SINTEZA AZOTAȚILOR CONȚINÂND CATIONI α -AMINOACIZI	41
4.1 Metoda de sinteză a azotaților de tipul AANO_3 conținând cationi α -aminoacizi	41
4.1.1 Prepararea azotatului de glicină	42
4.1.2 Prepararea azotatului de L-alanină	43
4.1.3 Prepararea azotatului de L-prolină	43
4.1.4 Prepararea azotatului de L-glutamină	44
4.1.5 Prepararea azotatului de L-treonină	44
4.2 Metoda de sinteză a azotaților de tipul AAC_2NO_3 conținând cationi esteri ai α -aminoacizilor	45
4.2.1 Prepararea azotatului de etil ester L-alanină	45
4.2.2 Prepararea azotatului de etil ester L-serină	46
Capitolul 5 CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A AMINOACIZILOR ȘI DERIVAȚILOR STUDIAȚI	47
5.1 Măsurători de polarimetrie	47
5.2 Măsurători prin difracție de raze X (DRX)	48
5.2.1 Difractia de raze X pentru glicină și azotatul de glicină	48
5.2.2 Difractia de raze X pentru L-alanină și azotatul de L-alanină	49
5.3 Măsurători prin spectroscopie FTIR ȘI RAMAN	51
5.3.1 Spectroscopia FTIR ȘI RAMAN pentru Gly și GlyNO_3	52
5.3.2 Spectroscopia FTIR ȘI RAMAN pentru Ala și AlaNO_3	55
5.3.3 Spectroscopia FTIR ȘI RAMAN pentru Thr și ThrNO_3	59
5.3.4 Spectroscopia FTIR ȘI RAMAN pentru Pr și PrNO_3	61
5.3.5 Spectroscopia FTIR ȘI RAMAN pentru Gln și GlnNO_3	63
5.3.6 Spectroscopia FTIR ȘI RAMAN pentru AlaC_2HCl și AlaC_2NO_3	65

5.3.7 Spectroscopia FTIR ȘI RAMAN pentru SerC ₂ HCl și SerC ₂ NO ₃	67
5.4 Măsurători spectrofotometrie UV-Vis pentru derivații aminoacizilor	69
Capitolul 6 STUDIUL TERMOCHIMIC AL AMINOACIZILOR ȘI DERIVAȚILOR	71
6.1 STUDIUL TERMOCHIMIC AL AMINOACIZILOR	71
6.1.1 Studiul termochimic al glicinei (Gly)	72
6.1.2 Studiul termochimic al L-alaninei (Ala)	76
6.1.3 Studiul termochimic al L-serinei (Ser)	80
6.1.4 Studiul termochimic al L-treoninei (Thr)	84
6.1.5 Studiul termochimic al L-prolinei (Pr)	89
6.1.6 Studiul termochimic al L-glutaminei (Gln)	92
6.1.7 Concluzii parțiale	95
6.2 STUDIUL TERMOCHIMIC AL DERIVAȚILOR AMINOACIZILOR	97
6.2.1 Studiul termochimic al azotatului de glicină (GlyNO ₃)	98
6.2.2 Studiul termochimic al azotatului de L-alanină (AlaNO ₃)	102
6.2.3 Studiul termochimic al azotatului de L-treonină (ThrNO ₃)	106
6.2.4 Studiul termochimic al azotatului de L-prolină (PrNO ₃)	109
6.2.5 Studiul termochimic al azotatului de L-glutamină (GlnNO ₃)	111
6.2.6 Studiul termochimic al azotatului de etil ester L-alanină (AlaC ₂ NO ₃)	114
6.2.7 Studiul termochimic al azotatului de etil ester L-serină (SerC ₂ NO ₃)	117
6.2.8 Concluzii parțiale	120
Capitolul 7 DISCUȚIE PRIVIND STABILITATEA TERMICĂ ȘI TERMODINAMICĂ A	
COMPUȘILOR STUDIAȚI	121
Capitolul 8 CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE CERCETARE VIITOARE	125
BIBLIOGRAFIE	129
Anexe	143
Listă cu lucrările științifice publicate în reviste de specialitate cotate în sistemul ISI	
Chiscan (Gheorghe) Mihaela-Daniela	157
Listă cu lucrări prezentate la manifestări științifice	158

CUVINTE CHEIE: Aminoacid, Cation, DSC, Calorimetrie de Combustie.

INTRODUCERE

Aminoacizii sunt constituenții fundamentali ai materiei vii. Aceștia sunt implicați în numeroase procese biochimice cum ar fi: metabolismul, cataliza enzimatică, sinteza hormonală etc. Studiul aminoacizilor și derivaților lor constituie un vast spațiu de cercetare. Controlul structurii și al proprietăților lor găsește aplicații importante în medicină, industria farmaceutică sau industria alimentară și oferă chimiei structurale, termodinamicii și cineticii un prețios material de studiu. Astfel, aminoacizii și derivații lor constituie o interfață, cu importanță imediată și de viitor, între biologie, știința materialelor și nanotehnologii.

În cadrul acestor cercetări, determinarea datelor termodinamice privind condițiile de stabilitate, ca și studiul corelației dintre mărimile termodinamice și diferitele variabile compoziționale sunt necesare. Un studiu termodinamic sistematic, bazat pe date experimentale cantitative se impune cu atât mai mult cu cât, pentru anumite sisteme există discrepanțe între funcțiile termodinamice caracteristice, în timp ce pentru o serie de derivați, nu există date experimentale privind entalpiile de formare și de combustie, date esențiale pentru stabilirea domeniilor de stabilitate.

Pentru a aduce contribuții originale la tematica propusă, în cadrul tezei se realizează un studiu termodinamic sistematic al domeniilor de stabilitate termodinamică și al corelațiilor existente între compoziție, structura și comportarea termodinamica a unor aminoacizi și derivați ai acestora în stare solidă.

Pentru studiu au fost selectați următorii aminoacizi: **glicină, L-alanină, L-serină, L-treonină, L-prolină și L-glutamină**. Plecând de la acești aminoacizi am sintetizat azotații corespunzători ai acestora; de la serină și alanină am sintetizat și azotații etil esterilor respectivi.

Obiectivele urmărite în vederea realizării scopului propus sunt:

- 1. Studiul proprietăților termochimice ale aminoacizilor: glicina, L-alanina, L-serina, L-treonina, L-prolina și L-glutamina prin calorimetrie de combustie și calorimetrie diferențială în regim dinamic și izoterm. S-a studiat comportarea termochimică în domeniul de temperatură 300 – 523 K, s-au determinat temperaturile transformărilor de fază și s-au evaluat valorile proprietăților termodinamice reprezentate prin entalpiile de combustie, entalpiile de formare în stare standard, capacitatea calorică și entalpiile de topire și/sau descompunere ale aminoacizilor studiați. Studiul a permis evidențierea domeniilor de stabilitate, reevaluarea datelor termochimice ale aminoacizilor pentru care datele din literatură erau neconcordante și stabilirea corelațiilor între datele termodinamice și structura aminoacizilor.**
- 2. Sinteza azotaților glicinei, alaninei, treoninei, prolinei și glutaminei, precum și a azotaților etil esterilor alaninei și serinei, cu mențiunea ca toți aminoacizii folosiți sunt stereoizomeri de tip L. În cadrul acestui studiu s-a realizat pentru prima dată sinteza azotatului de glutamină și azotatului etil ester de L-serină.**

3. *Determinări polarimetrice pentru verificarea păstrării chiralității atomului de carbon asimetric pentru azotații sintetizați în laborator.*
4. *Studiul proprietăților termochimice ale derivaților sintetizați în cadrul acestei tezei. Au fost determinate pentru prima dată în cadrul acestei teze valorile entalpiilor de combustie și de formare în stare standard ale tuturor derivaților sintetizați, iar pentru azotații glicinei și alaninei a fost determinată și capacitatea calorică molară. Studiul a permis evidențierea domeniilor de stabilitate și a furnizat informații privind temperaturile și entalpiile de topire și descompunere.*
5. *Determinări experimentale complementare în vederea obținerii de informații suplimentare privind corelațiile compoziție-structură-proprietăți prin utilizarea unor tehnici experimentale corespunzătoare și anume: spectroscopie Raman și IR, XRD (în cazul derivaților azotați cristalini ai glicinei și alaninei) și spectrofotometrie UV-Vis pentru stabilirea domeniului de transparență optică.*
6. *Evidențierea influenței cationului – aminoacid sau ester al aminoacidului – asupra proprietăților termochimice ale derivaților prin comparare cu proprietățile aminoacizilor folosiți în sinteze.*
7. *Identificarea aplicațiilor posibile ale compușilor semiorganici sintetizați pe baza proprietăților investigate experimental.*

Structura tezei:

Teza de doctorat este structurată în 8 capitole care sunt incluse în 3 părți distincte:

Partea I: Stadiul actual al cercetărilor (capitolele 1 și 2)

Partea a II-a: Metode și tehnici experimentale de caracterizare (capitolul 3)

Partea a III-a: Contribuții originale (capitolele 4, 5, 6, 7, 8)

Teza se încheie cu un capitol de **Concluzii generale** (capitolul 8), urmat de referințele bibliografice și Anexe.

Capitolul 1, Introducere, conține informații referitoare la caracteristicile și importanța aminoacizilor și derivaților lor. În Introducere sunt de asemenea prezentate scopul, obiectivele specifice și structura tezei.

Capitolul 2 cuprinde o descriere a stadiului actual al cercetărilor privind aminoacizii și derivații lor, insistându-se asupra principalelor aspecte teoretice și experimentale legate de termochimia aminoacizilor. Totodată se identifică necesitatea unor contribuții în acest domeniu.

Capitolul 3 conține prezentarea metodelor și tehnicilor experimentale de caracterizare fizico-chimică, insistându-se asupra metodelor utilizate pentru caracterizarea termodinamică.

Capitolul 4 conține prezentarea metodelor de sinteză ale compușilor studiați.

Capitolul 5 cuprinde rezultatele măsurătorilor de caracterizare structurală (difracție de raze X, spectroscopie Raman și IR, spectrofotometrie UV-Vis, polarimetrie).

Capitolul 6 cuprinde contribuțiile originale și rezultatele experimentale obținute în urma studiului termochimic efectuat asupra aminoacizilor (glicină, L-alanină, L-serină, L-treonină, L-prolină și L-glutamină) și derivaților (azotat de glicină, azotat de L-alanină, azotat de L-treonină, azotat de L-prolină și azotat de L-glutamină, precum și azotații de

etil ester ai L-alaninei și L-serinei). Caracterizarea termochimică s-a realizat prin calorimetrie de combustie și calorimetrie diferențială în regim dinamic și izoterm (Calorimetria DSC cu compensare de putere și Calorimetrul Calvet C80). Sunt prezentate rezultatele referitoare la stabilitatea termodinamică (entalpii de combustie și de formare în stare standard, capacitate calorică, entalpii de topire și/sau descompunere).

Capitolul 7 cuprinde o discuție comparativă privind stabilitatea termodinamică a aminoacizilor și derivaților studiați. S-a analizat influența diferitelor variabile structurale (anionul azotat, cationul aminoacid) asupra proprietăților termochimice ale derivaților azotați și corelația dintre acestea și structura chimică.

Capitolul 8 conține concluziile generale rezultate din prezentul studiu.

Teza se încheie cu referințele bibliografice și anexele care cuprind informațiile privind poziționarea și atribuirea benzilor prezente în spectrele FTIR și Raman ale compușilor studiați.

În cele ce urmează sunt prezentate în rezumat rezultatele studiului de caracterizare structurală și termochimică.

CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A AMINOACIZILOR ȘI DERIVAȚILOR STUDIAȚI

Înainte studiului termochimic s-a impus folosirea unor tehnici complementare pentru caracterizarea structurală a aminoacizilor și derivaților sintetizați în laborator. În acest scop s-au utilizat următoarele metode experimentale:

- polarimetrie pentru verificarea păstrării chiralității atomului de carbon asimetric pentru azotații sintetizați în laborator.
- difracție de raze X în cazul compușilor cristalini (Gly, Ala și derivații lor GlyNO_3 , AlaNO_3) pentru determinarea structurii rețelelor cristaline;
- spectroscopie IR și Raman pentru atribuirea principalelor picuri și pozițiile acestora în spectrele respective;
- spectrofotometrie UV-Vis pentru evidențierea transparenței optice a compușilor sintetizați;

Rezultatele obținute în studiul derivaților au fost analizate prin corelare cu rezultatele obținute în studiul aminoacizilor puri.

Marea majoritate a aminoacizilor având formula $\text{NH}_2\text{-CHR-COOH}$ (unde R poate fi CH_3 , OH etc.) au atomul de carbon α asimetric. Excepția de la aceasta regulă este chiar cel mai mic aminoacid și anume α -glicină. S-a constatat de asemenea că o mare parte a aminoacizilor în stare liberă (mai puțin prolina, arginina) există sub forma dipolară: $\text{NH}_3^+\text{-CHR-COO}^-$.

Data fiind dependența proprietăților și stabilității structurale în stare condensată a aminoacizilor și derivaților acestora de interacțiile van der Waals și legăturile de hidrogen stabilite în și între moleculele lor dipolare (grupări COO^- și NH_3^+), spectroscopiile IR și Raman reprezintă două tehnici vibraționale importante în investigarea dinamicii structurale, în special a legăturilor de hidrogen.

Cu excepția glicinei (Gly), aminoacizii studiați conțin atomi de carbon chirali și cristalizează în grupuri spațiale lipsite de simetrie centrală, fiind activi optic. Datorită naturii dipolare, NH_3^+ și COO^- , aminoacizii au fost considerați candidați ideali pentru

utilizări optice neliniare așa numitele utilizări NLO. Pe lângă identificarea structurală a aminoacizilor și sărurilor acestora, spectroscopia vibrațională (IR și Raman) este de asemenea utilizată la stabilirea corelațiilor structură – răspuns neliniar–hiperpolarizabilitate.

Măsurători spectrofotometrie UV–Vis pentru derivații aminoacizilor

Din spectrele UV–vizibil se poate observa că toți compușii studiați de tipul $AANO_3$ posedă un domeniu larg de transparentă (Fig.1) și o valoare scăzută de „cut off”.

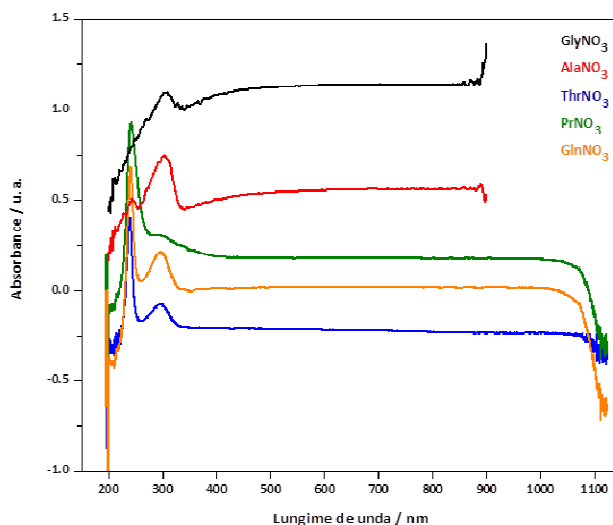


Fig.1 Spectrele UV–Vis pentru azotații de tipul $AANO_3$

Absența absorbantei în regiunea vizibilă (valoarea mică de „cut-off”) este o proprietate intrinsecă a aminoacizilor datorită căreia pot fi utilizați în aplicații NLO. Pe baza rezultatelor obținute din DSC privind temperaturile de topire sau descompunere ale compușilor, putem preciza domeniul de temperatură în care azotații aminoacizilor pot fi utilizați în aplicații precum laserii.

STUDIUL TERMOCHIMIC AL AMINOACIZILOR

Pentru efectuarea unui studiu sistematic, într-o primă etapă au fost investigați aminoacizii de bază care au fost folosiți în sinteza derivaților azotați și anume: glicina și alanina (aminoacizi alifatici diferind între ei printr-o grupare metil $-CH_3$); serina și treonina (hidroxi aminoacizi), prolina (are un ciclu de cinci atomi unul fiind atomul de azot, astfel încât este o amină secundară în molecula de AA); glutamina (prezintă o grupare amidă în poziția γ). De precizat este faptul ca toți aminoacizii folosiți în sinteze au fost stereozomeri de tip L (Levogir). În etapa următoare au fost cercetați derivații acestora și anume azotații $AANO_3$ și etil esterii azotați AAC_2NO_3 .

Studiul termochimic al aminoacizilor își propune:

- Determinarea proprietăților termochimice reprezentate prin entalpia de combustie și de formare în stare standard.
- Determinarea capacității calorice pentru glicină și L-alanină în domeniul de temperatură 310.15 – 373.15K.
- Stabilirea domeniului de stabilitate și comportamentului termic în domeniul de temperatură 300 – 623 K pentru glicină și alanină; 300 – 600 K pentru prolină, respectiv 300 – 523 K pentru serină, treonină, glutamină.
- Obținerea entalpiilor de topire sau descompunere corespunzătoare efectelor termice care se produc în urma tratamentului termic al aminoacizilor propuși spre studiu.

Valorile care s-au obținut pentru proprietățile termochimice [**A. Neacșu, D. Gheorghe, I. Contineanu, S. Tănăsescu Șt. Perişanu, A thermochemical study of serine stereoisomers, *Thermochim. Acta* (2014) 595, 1-5; I. Contineanu, A. Neacșu, D. Gheorghe, S.Tănăsescu, Șt. Perişanu, *The thermochemistry of threonine stereoisomers, *Thermochim. Acta* (2013) 563, 1–5*] au fost comparate cu datele prezente în literatură. Necesitatea reevaluării acestora privind aminoacizii studiați a fost impusă de existența în literatură a unor neconcordanțe între valorile raportate pentru același compus.**

STUDIUL TERMOCHIMIC AL DERIVAȚILOR AMINOACIZILOR

În cadrul acestei teze au fost determinate pentru prima dată entalpiile de combustie și formare ale derivaților sintetizați: GlyNO₃, AlaNO₃, ThrNO₃, ProNO₃, GlnNO₃, AlaC₂NO₃, SerC₂NO₃. Dintre aceștia GlnNO₃ și SerC₂NO₃ au fost preparați pentru prima dată.

Studiul termochimic s-a bazat pe analiza rezultatelor obținute prin combinarea mai multor metode experimentale și anume:

- Calorimetrie de combustie pentru determinarea entalpiilor de combustie și formare ale derivaților.
- Analiză termică (DSC) pentru identificarea transformărilor și tranzițiilor produse de creșterea temperaturii; s-a urmărit definirea domeniilor de temperatură în care compușii sintetizați sunt stabili termic și pot fi utilizați în diferite aplicații, cum ar fi laserii sau diferite dispozitive optoelectronice.
- Determinarea capacității calorice molare pentru GlyNO₃ și AlaNO₃ folosind calorimetrul Calvet C80;
- Condițiile de lucru pentru toate experimentele de analiză termică și calorimetrie au fost aceleași ca în cazul aminoacizilor.
- Pentru toți derivații aminoacizilor sintetizați domeniul de temperatură investigat a fost 200 – 523 K.
- Rezultatele obținute în studiul derivaților au fost analizate și corelate cu cele obținute în studiul aminoacizilor puri. [**D. Gheorghe, A. Neacșu, I. Contineanu, F. Teodorescu, S. Tănăsescu, *Thermochemical properties of L-alanine nitrate and L-alanine ethyl ester nitrate, J. Therm. Anal. Calorim.* (2014) 118 (2), 731-737]**

DISCUȚIE PRIVIND STABILITATEA TERMICĂ ȘI TERMODINAMICĂ A COMPUȘILOR STUDIAȚI Corelații între proprietățile termochimice și structura chimică

Cunoașterea domeniilor de stabilitate ale aminoacizilor și derivaților lor este importantă atât din punct de vedere al studiului fundamental, dar mai ales este necesară pentru definirea domeniilor de temperatură în care compușii pot fi utilizați în diferite aplicații.

Caracteristic pentru comportarea termică a aminoacizilor este faptul că aceștia sunt stabili termodinamic până la apariția primului efect termic atribuit topirii. Acesta este urmat de un proces endoterm atribuit descompunerii cu o pierdere consistentă de masă. Poziția și natura catenei laterale aduc modificări ale stabilității termice, dar și ale procesului de descompunere.

- ❖ Considerând entalpia de formare, $\Delta_f H^\circ$ ca fiind mărimea termodinamică definitorie a stabilității compușilor, în diagrama din Fig.2 este prezentată o comparație a gradului de stabilitate a diferiților aminoacizi. Stabilitatea variază în ordinea: Gly < Pr < Ala < Ser < Thr < Gln.

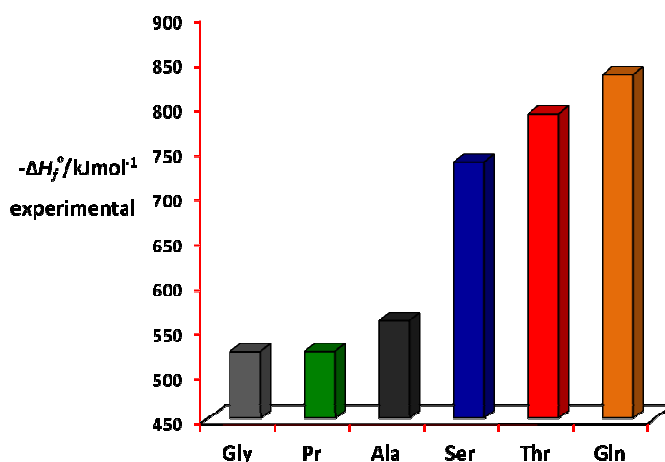


Fig. 2 Stabilitatea aminoacizilor studiați —Gly <Pr <Ala<Ser<Thr<Gln

Glicina are stabilitatea cea mai mică din seria de aminoacizi studiați. Prolina este o amină secundară cu un ciclu de cinci atomi, unul fiind atomul de azot și nu există legături de hidrogen suplimentare în afara acestui ciclu. Deși entalpiile standard de formare, $\Delta_f H^\circ$ ale glicinei și alaninei au valori apropiate, stabilitatea alaninei este totuși mai mare deoarece, comparativ cu glicina, aceasta conține o grupare $-\text{CH}_3$ în plus.

Serina are valoarea entalpiei standard de formare mai mică în valoare absolută decât a treoninei, aceasta din urmă conținând o grupare $-\text{CH}_3$ în plus față de serină. Stabilitatea termică mai mare a treoninei în comparație cu cea a serinei este confirmată și de valorile mai mari ale temperaturii și entalpiei de descompunere ale acesteia [A. Neacșu, D. Gheorghe, I. Contineanu, S. Tănăsescu Șt. Perişanu, *A thermochemical study of serine stereoisomers, Thermochim. Acta* (2014) 595, 1-5; I. Contineanu, A. Neacșu, D. Gheorghe, S.Tănăsescu, Șt. Perişanu, *The thermochemistry of threonine stereoisomers, Thermochim. Acta* (2013) 563, 1–5].

În seria aminoacizilor studiați, glutamina care prezintă o grupare amidă în poziția γ , are valoarea entalpiei standard de formare cea mai mare în valoarea absolută, indicând stabilitatea cea mai mare. Aceasta se explică prin existența a cinci legături de hidrogen per moleculă, câte una pentru fiecare atom de H – doi de la gruparea NH_2 de la amidă și trei de la gruparea NH_3^+ din zwitterion, la aceasta adăugându-se și legătura de tipul $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O} = \text{C}$, una dintre cele mai puternice interacții intermoleculare existente în compușii biologici.

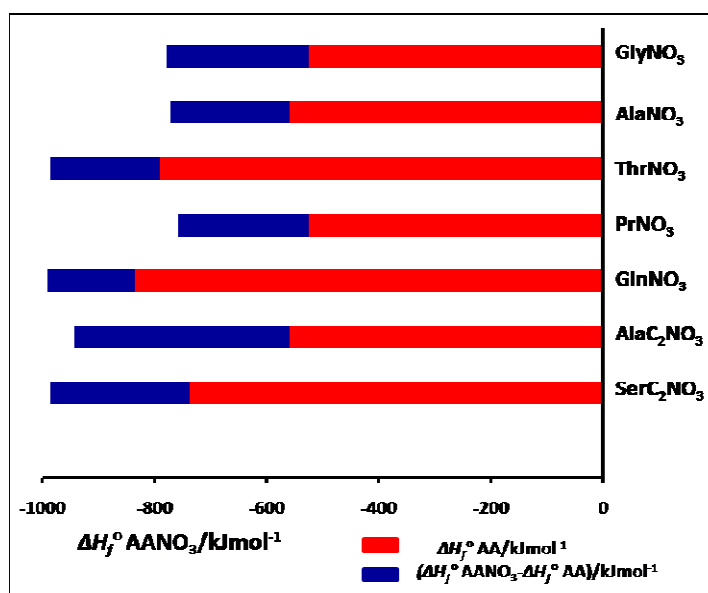


Fig.3 Stabilitatea derivaților azotați ai aminoacizilor
 $\text{PrNO}_3 < \text{AlaNO}_3 < \text{GlyNO}_3 < \text{AlaC}_2\text{NO}_3 < \text{ThrNO}_3 < \text{GlnNO}_3 < \text{SerC}_2\text{NO}_3$

- ❖ Derivații au o stabilitate mai mare decât a aminoacizilor de la care provin, stabilitatea variind în ordinea $\text{PrNO}_3 < \text{AlaNO}_3 < \text{GlyNO}_3 < \text{ThrNO}_3 < \text{GlnNO}_3$. În seria derivaților studiați, stabilitatea cea mai mare o au derivații etil esterilor (Fig.3). Stabilitatea mai mare a acestora este demonstrată de valoarea entalpiei de formare care poate fi pusă pe seama interacțiilor cation - anion mai puternice. Contribuția entalpiei de formare a aminoacidului la entalpia compusului derivat predomină în toate cazurile (Fig.3). [*D. Gheorghe, A. Neacșu, D. Drăgoescu, I. Contineanu, S. Tănăsescu, Thermochemical and Thermophysical Properties of some Nitrates with Amino Acids Cation, International Conference of Physical Chemistry (ROMPHYSICHEM 15), 11-13 Septembrie 2013, București, România*]
- ❖ Compușii azotați au energii de descompunere relativ mari dezvoltate la încălzire (Fig. 4) deoarece ionul NO_3^- induce instabilitate termică. Trebuie menționat și faptul că descompunerea exotermă este influențată de prezența unui grup funcțional adițional care determină scăderea temperaturilor de descompunere și variația energiilor dezvoltate.

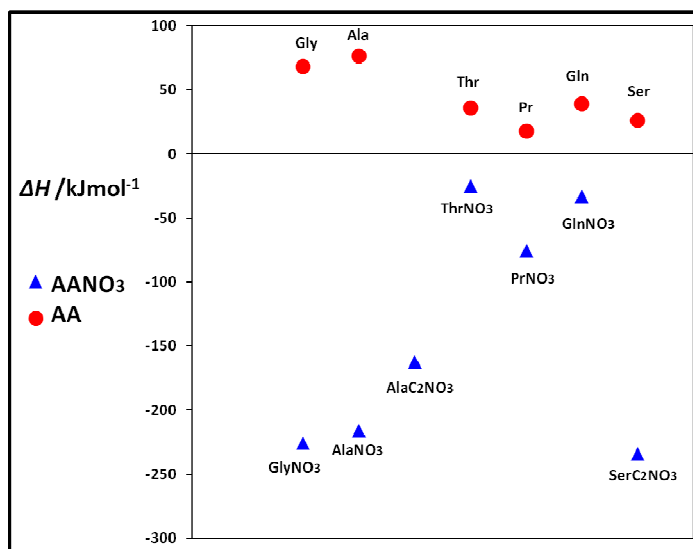


Fig.4 Entalpia de descompunere, ΔH , a aminoacizilor (AA) și derivaților (AANO₃)

- ❖ În cazul compușilor ce conțin cation alanină s-a observat că stabilitatea crește pe măsură ce interacțiile cation-anion devin mai puternice decât legăturile de hidrogen, astfel că stabilitatea variază în ordinea Ala < AlaNO₃ < AlaC₂NO₃. [**D. Gheorghe, A. Neacșu, I. Contineanu, F. Teodorescu, S. Tănăsescu, Thermochemical properties of L-alanine nitrate and L-alanine ethyl ester nitrate, J. Therm. Anal. Calorim. (2014) 118 (2), 731-737**].
- ❖ Prezența grupării –OH legată la un carbon primar, ca în cazul moleculei de serină, are efect stabilizator care se manifestă și în cazul azotatului de etil ester serină, entalpia sa de formare fiind mai mare decât a AlaC₂NO₃.
- ❖ Aproape toți aminoacizii, cu excepția glicinei (Gly), conțin atomi de carbon chirali și cristalizează în grupuri spațiale lipsite de simetrie centrală, fiind activi optic. Datorită naturii dipolare, NH₃⁺ și COO⁻, aminoacizii au fost considerați candidați ideali pentru utilizări optice neliniare. Studiul efectuat în cadrul tezei a evidențiat domeniile de stabilitate ale unor compuși noi, sintetizați în laborator, candidați ideali pentru aplicații optice.

CONCLUZII GENERALE

Studiul a condus la următoarele concluzii și contribuții originale:

- Ținând seama de discrepanțele existente în literatură între valorile entalpiilor de combustie și formare pentru aminoacizii simpli, s-au actualizat datele termochimice ale acestora și s-au stabilit corelațiile între datele termodinamice și structura aminoacizilor studiați.
- Entalpiile de combustie și formare ale azotaților au fost determinate pentru prima dată în cadrul acestei teze, rezultatele obținute completând bazele de date termochimice pentru derivații anorganici ai aminoacizilor.
- Entalpiile de formare negative (mari în valoare absolută) ale compușilor studiați demonstrează stabilitatea mare a acestora.

- Se pune în evidență influența structurii chimice a aminoacidului, a cationului, asupra proprietăților termochimice ale derivaților sintetizați.
- Valorile entalpiilor de formare obținute confirmă fezabilitatea reacțiilor de sinteză și stabilitatea compușilor sintetizați. Același lucru este valabil și pentru azotații etil esterilor. Investigarea comportării la încălzire a compușilor studiați prin calorimetrie diferențială dinamică a furnizat informații privind temperaturile și entalpiile de tranziție solid-lichid (topire) și solid-gaz (descompunere).
- O caracteristică generală este descompunerea exotermă a azotaților datorită degajării unei cantități mari de gaze la descompunere, confirmată și de pierderea considerabilă de masă. Compararea temperaturilor caracteristice picurilor înregistrate în termogramele aminoacizilor cu cele ale azotaților corespunzători arată, fără excepție, o deplasare cu mai mult de 100° spre valori mai mici în cazul azotaților. Scăderea temperaturilor și variația entalpiilor asociate efectelor este pusă pe seama modificării numărului de legături de hidrogen între moleculele de derivat.
- Studiul a arătat că azotații de etil esteri serină și alanină au punctul de topire sub 100 °C putând fi considerați lichide ionice.

Metodele experimentale complementare au fost utilizate pentru obținerea de informații suplimentare privind structura cristalină, proprietățile optice, activitate optică, prin utilizarea unor tehnici experimentale corespunzătoare și anume RDX, spectroscopie Raman și IR, spectrofotometrie UV-Vis, respectiv polarimetrie.

Listă cu lucrările științifice publicate în reviste de specialitate cotate în sistemul ISI, în legătură cu tematica tezei

1. D. Gheorghe, A. Neacșu, I. Contineanu, F. Teodorescu, S. Tănăsescu, Thermochemical properties of L-alanine nitrate and L-alanine ethyl ester nitrate, J. Therm. Anal. Calorim. (2014) 118 (2), 731-737. (F.I. 2013-2.206)
2. A. Neacșu, D. Gheorghe, I. Contineanu, S. Tănăsescu Șt. Perişanu, A thermochemical study of serine stereoisomers, Thermochim. Acta (2014) 595, 1-5. (F.I. 2013-2.105)
3. I. Contineanu, A. Neacșu, D. Gheorghe, S.Tănăsescu, Șt. Perişanu, The thermochemistry of threonine stereoisomers, Thermochim. Acta (2013) 563, 1-5. (F.I. 2013-2.105)

Alte lucrări publicate în reviste de specialitate cotate în sistemul ISI

1. D. Dragoescu, D. Gheorghe, M. Bendová, Z. Wagner, Speeds of sound, isentropic compressibilities and refractive indices for some binary mixtures of nitromethane with chloroalkane at temperatures from 298.15 to 318.15 K. Comparison with theories, Fluid Phase Equilib. (2015) 385, 105-119. (F.I. 2013-2.241)
2. D. Gheorghe, D. Dragoescu, M. Teodorescu, Volumetric Study for the Binary Nitromethane with Chloroalkane Mixtures at Temperatures in the Range (298.15 to 318.15) K, J. Chem. Eng. Data (2013) 58 (5), 1161-1167. (F.I. 2.045)

3. D. Dragoescu, M. Teodorescu, D. Gheorghe, Isothermal vapor-liquid equilibria and excess Gibbs free energies in some binary nitroalkane+chloroalkane mixtures at temperatures from 298.15K to 318.15K, Fluid Phase Equilib. (2013) 338, 16-22. (F.I. 2.379)
4. M. Teodorescu, D. Dragoescu, D. Gheorghe, Isothermal (vapour + liquid) equilibria for (nitromethane or nitroethane + 1,4-dichlorobutane) binary systems at temperatures between (343.15 and 363.15) K, J. Chem. Thermodyn. (2013) 56, 32-37. (F.I. 2.297)
5. M. Teodorescu, A. Barhala, D. Dragoescu, D. Gheorghe, Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Nitromethane and Nitroethane + 1,3-Dichloropropane Binary Systems at Temperatures between (343.15 and 363.15) K, J. Chem. Eng. Data, (2011) 56 (12) 4665–4671. (F.I. 1.693)
6. D. Dragoescu, A. Barhala, M. Teodorescu, D. Chiscan, Isothermal vapour-liquid equilibria in cyclohexanone + dichloroalkane binary mixtures at temperatures from 298.15 to 318.15 K, J. Serb. Chem. Soc. (2011) 76 (2) 305-315. (F.I. 0.879)

Listă cu lucrări prezentate la manifestări științifice internaționale

1. D. Gheorghe, A. Neacșu, I. Contineanu, F. Teodorescu, S. Tănăsescu, Thermochemical properties of L-alanine nitrate and L-alanine ethyl ester nitrate, Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC2), 26 - 30 August 2013, Vilnius, Lituania. (poster)
2. D. Gheorghe, A. Neacșu, D. Drăgoescu, I. Contineanu, S. Tănăsescu, Thermochemical and Thermophysical Properties of some Nitrates with Amino Acids Cation, International Conference of Physical Chemistry (ROMPHYSICHEM 15), 11-13 Septembrie 2013, București, România. (poster)
3. A. Neacșu, D. Gheorghe, I. Contineanu, Șt. Perișanu, M. Contineanu, S. Tănăsescu, The calorimetric study of stereoisomers of irradiated and non irradiated serine, International Conference of Physical Chemistry (ROMPHYSICHEM 15), 11-13 Sept. 2013, București, România. (comunicare orală)
4. D. Gheorghe, D. Drăgoescu, A. Neacșu, S. Tănăsescu, Enthalpies of dissolution for two amino acid nitrates in water, International Conference of Physical Chemistry (ROMPHYSICHEM 15), 11-13 Septembrie 2013, București, România. (poster)
5. D. Drăgoescu, D. Gheorghe, Densities and excess molar volumes for the binary mixtures of nitroethane with chloroalkane at temperatures between (298.15 and 318.15) K, International Conference of Physical Chemistry (ROMPHYSICHEM 15), 11-13 Septembrie 2013, București, România. (poster)
6. D. Drăgoescu, D. Gheorghe, Speed of sound, isentropic compressibility and refractive index for nitromethane with chloroalkane binary mixtures at temperatures of 298.15- 318.15 K, International Conference of Physical Chemistry (ROMPHYSICHEM 15), 11-13 Sept. 2013, București, România. (poster)
7. C. Marinescu F. Teodorescu, D. Chiscan, S. Tănăsescu, Correlation between the nonstoichiometry and the thermodynamic properties of some SOFC materials, "International Summer School on Fuel Cells – Fundamentals –Materials & Electrochemical Aspects", 17-20 Iulie 2007, Sibiu, România. (poster)

Listă cu lucrări prezentate la manifestări științifice naționale

1. D. Gheorghe, A. Neacșu, I. Contineanu, Șt. Perişanu, S. Tănăsescu, The calorimetric study of L-, and D- isomers of tryptophan, Al 23-lea Simpozion de Analiză Termică și Calorimetrie, 14 Februarie 2014, Academia Română, București. (comunicare orală)
2. D. Gheorghe, A. Neacșu, I. Contineanu, S. Tănăsescu, Șt. Perişanu, The calorimetric study of L-, D- and DL- isomers of serine, Al 22-lea Simpozion de Analiza Termică și Calorimetrie, 15 Februarie 2013, Academia Română, București. (comunicare orală)
3. D. Gheorghe, A. Neacșu, I. Contineanu, S. Tănăsescu, The calorimetric study of some nitrates with amino acids cation, Simpozion ICECHIM "Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă"- PRIORCHEM - ed. a VIII-a 25-26 Octombrie 2012, București. (poster)
4. D. Gheorghe, D. Drăgoescu, M. Teodorescu, A. Neacșu, S. Tănăsescu, Heat of dissolution for two green ionic liquids in water, Thermal Analysis and Calorimetry Techniques Workshop, Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu" Academia Română, 26-27 Septembrie 2012, București. (poster)

Cursuri de perfecționare

1. "International Seminar HEAT CAPACITY: METHODS AND MEASUREMENTS", 1 Octombrie 2013, Praga, Republica Cehă.
2. "Latest measurement applications thermal analysis, gas sorption, calorimetry and thermal conductivity- companies SETARAM and C-Therm", 2 Octombrie 2013, Praga, Republica Cehă.
3. "Short Summer School on Thermal Analysis and Calorimetry", 26 August 2013, Vilnius, Lituania.
4. "Thermal Analysis and Calorimetry Techniques Workshop", Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu", Academia Română, 26-27 Septembrie 2012, București, România, organizat de SETARAM.
5. „Tehnici de caracterizare a produselor farmaceutice și a probelor biologice”, 24 Mai 2011, Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu”, organizat de Amex Import Export SRL.
6. „International Summer School on Fuel Cells – Fundamentals –Materials & Electrochemical Aspects”, 17-20 Iulie 2007 Sibiu, România, organizat de către Universitatea „Ovidius” din Constanța.