

SYLWIA DWORAKOWSKA, JAROSŁAW GÓRCZYK, DARIUSZ BOGDAŁ*

TOPOLOGICZNA METODA OKREŚLANIA WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

TOPOLOGICAL METHOD FOR DETERMINING THE POLYMER PROPERTIES

Streszczenie

W artykule przedstawiono topologiczną metodę oznaczania właściwości polimerów na podstawie ich struktury chemicznej. Podstawowym założeniem tej metody jest konstrukcja grafu cząsteczki z zakrytymi atomami wodoru. Zastosowanie informacji topologicznej w postaci deskryptorów strukturalnych pozwala sformułować zależność struktura-właściwości oraz przewidywać właściwości makrocząsteczek.

Słowa kluczowe: polimery, przewidywanie właściwości, deskryptory strukturalne

Abstract

The paper presents topological method for prediction of polymer properties on the basis of their chemical structure. The principal assumption of this method is construction of the hydrogen-suppressed graph of the molecule. Application of the topological information in the form of structural descriptors allow to formulate the correlation structure-property and predict the properties of macromolecules.

Keywords: polymers, prediction of properties, structural descriptors

* Mgr inż. Sylwia Dworakowska, dr inż. Jarosław Górczyk, prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał, Katedra Biotechnologii i Materiałów Odnawialnych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Przewidywanie właściwości polimerów na podstawie ich struktury chemicznej ma ogromną wartość przy projektowaniu polimerów przed przystąpieniem do ich otrzymywania. Nowoczesna inżynieria materiałowa wciąż stawia rosnące wymagania syntezowanym polimerom, których rozwój w ostatnich latach uległ znacznemu przyspieszeniu. W związku z tym pojawiła się potrzeba rozwoju technik komputerowych do wyboru monomerów, które śmiało można by zastosować do określonych celów praktycznych [1–5].

Dzięki chemii kombinatorycznej możliwe jest wytworzenie polimerów o wcześniej założonej strukturze i deklarowanych właściwościach chemicznych. Zastosowanie tej techniki pozwala m.in. skrócić czas oraz zredukować koszty syntezy materiałów, a także zoptymalizować warunki prowadzenia polimeryzacji i zbadać zależności pomiędzy strukturą a właściwościami otrzymanych produktów. Metody kombinatoryczne wymagają jednak użycia specjalistycznych reaktorów w celu przeprowadzenia równoległych procesów polimeryzacji. Pomocne okazują się wówczas być techniki komputerowe, dzięki którym można wygenerować różnorodne struktury o założonym zastosowaniu, a następnie po wyselekcjonowaniu polimeru określić zależności między strukturą, a jego właściwościami. Przykładem modelu wykorzystującego wirtualne biblioteki polimerowe, jest model QSPR (*Quantitative Structure – Property Relationship*), którego zadaniem jest połączenie właściwości molekuł z ich cechami fizykochemicznymi. Dzięki tej metodzie możliwe jest zbadanie, które parametry mają największy wpływ na właściwości polimerów oraz sformułowanie matematycznego modelu tej zależności – równania QSPR. Aby możliwe było przeprowadzenie analizy statystycznej i sformułowanie równania, niezbędne jest wyrażenie parametrów fizykochemicznych badanych związków chemicznych w postaci liczbowej za pomocą deskryptorów molekularnych [1–7].

Struktura związków chemicznych, zapisana jako atomy i łączące je wiązania, może być przekształcana na zbiór deskryptorów liczbowych, z których po selekcji deskryptorów niosących najwięcej informacji o analizowanej właściwości, tworzony jest końcowy model. Najprostszym sposobem strukturalnego opisu molekuły są wywodzące się z teorii grafów indeksy (deskryptory) topologiczne, które modelują cząsteczkę w postaci grafu, z wierzchołkami w postaci atomów i krawędziami w postaci wiązań kowalencyjnych [2, 3, 6, 8].

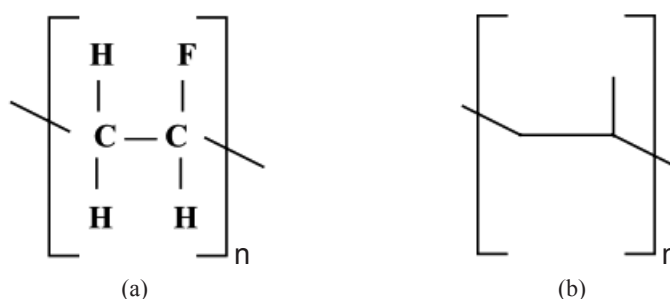
Struktura każdej jednostki powtarzalnej polimeru jest dzielona na małe fragmenty. Właściwości polimeru są wyrażone jako suma wkładów wszystkich grup wchodzących w skład meru. Wartość wkładu, jaki wnosi dana część, jest oszacowywana poprzez dopasowanie obserwowanej, doświadczalnej wielkości interesującej nas właściwości polimeru, do wkładów jakie wnoszą inne polimery zawierające takie same fragmenty. Zatem system obliczeń oparty na addytywnych wkładach jest w zasadzie empiryczny.

Przestrzenne rozmieszczenie atomów wchodzących w skład materiałów jest całkowicie określone przez topologię i geometrię. Topologia, która jest ściśle związana ze strukturą związków chemicznych, jest wzorem współzależności pomiędzy atomami. Często jest wyrażona w formie „tablicy połączeń” [1]. Teoria grafów jest poddyscypliną topologii stosowaną do badań chemii fizycznej polimerów, a szczególnie do tych właściwości, które mogą być obserwowane w roztworze. Formalnie rzecz biorąc, urzeczywistnieniem teorii grafów są indeksy topologiczne. Są one intuicyjnie zrozumiałe, ponieważ każdy z nich może być obliczony z diagramów wiązań walencyjnych Lewisa, które opisują strukturę atomów: powłoki elektronowe, walencyjne powłoki atomów hybrydizowanych, elektrony

σ i π , wiązania i wolne pary elektronowe. Indeksy topologiczne mogą być korelowane z właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Niestety pierwsze próby zastosowania wyżej wymienionych indeksów do przewidywania właściwości polimerów zakończyły się niepowodzeniem. Po zmianie podejścia i zastosowaniu topologii do powtarzającego się meru otrzymano korelacje o bardzo dobrej zgodności. Na podstawie grafu reprezentującego pozbawiony atomów wodoru szkielet cząsteczki można otrzymać szereg parametrów opisujących topologię cząsteczki [3, 7].

2. Metoda topologiczna określania właściwości polimerów

Topologiczna metoda do określania korelacji pomiędzy strukturą a właściwościami polimerów wykorzystuje teorię grafów i sprowadza każdą z cząsteczek do grafu, przy czym pomija się atomy wodoru. Aby obliczyć indeksy topologiczne poszczególnych merów, musimy zbudować graf z zakrytymi atomami wodoru. Każdy pozostały atom staje się wówczas „wierzchołkiem”, a każde wiązanie „krawędzią” [1, 7]. Na rysunku 1 przedstawiono konstrukcję takiego grafu dla poli(fluorku winylu).



Rys. 1. Struktura meru poli(fluorku winylu) (a), oraz grafu z zakrytymi atomami wodoru (b) [1]

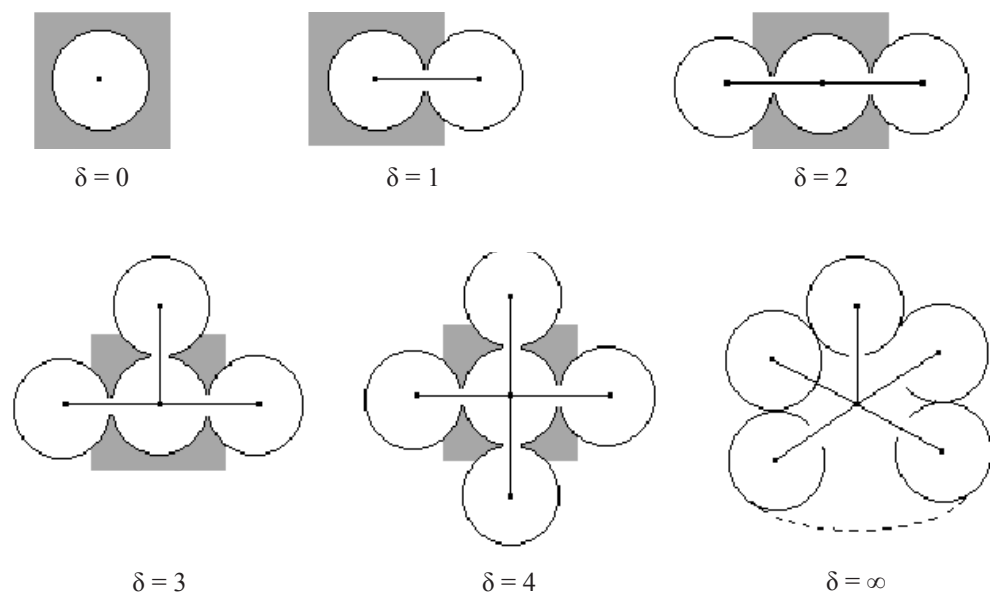
Fig. 1. Structure of polyvinyl fluoride mer (a), and graph with hydrogen suppressed atoms (b) [1]

Następnie korzystamy z wartości dwóch indeksów δ i δ^V , które opisują środowisko (otoczenie) elektronowe i konfigurację wiązań dla każdego, pozbawionego wodoru atomu. Każdemu atomowi niewodorowemu przypisujemy wielkość δ określającą liczbę innych atomów bezpośrednio z nim związanych (rys. 2) oraz wielkość δ^V definiującą konfigurację elektronową, określoną wzorem [1]:

$$\delta^V = \frac{Z^V - N_H}{Z - Z^V - 1} \quad (1)$$

gdzie:

- Z^V – liczba elektronów walencyjnych atomu,
- N_H – liczba wodorów związanych z atomem,
- Z – liczba atomowa.



Rys. 2. Wartości indeksu δ w zależności od wartościowości atomu niebędącego wodorem [8]

Fig. 2. Values of index δ depending on non-hydrogen-atom valence [8]

W tabeli 1 zestawiono indeksy δ i δ^V oraz liczbę wodorów związanych z różnymi pierwiastkami występującymi w związkach organicznych [1, 5].

Tabela 1

Wartości indeksów δ i δ^V dla pierwiastków chemicznych

Atom	Hybrydyzacja	N_H	δ	δ^V
C	sp^3	3	1	1
		2	2	2
		1	3	3
		0	4	4
	sp^2	2	1	2
		1	2	3
		0	3	4
N	sp	1	1	3
		0	2	4
		0	2	4
	sp^3	2	1	3
		1	2	4
		1	3	5
	sp^2	1	1	4
		0	2	5
		0	2	5

Atom	Hybrydyzacja	N_H	δ	δ^V
N	sp	0	1	5
	a	0	3	6
O	sp ³	1	1	5
		0	2	6
	sp ²	0	1	6
Si	sp ³	1	3	1/3
		0	4	4/9
P	sp ³	2	1	1/3
		1	2	4/9
		0	3	5/9
S	sp ³	1	1	5/9
		0	2	2/3
	b	0	4	8/3
Se	sp ³	0	2	2/9
F	–	0	1	7
Cl	–	0	1	7/9
Br	–	0	1	7/27
I	–	0	1	7/47

a – azot w NO₂ (jeden atom tlenu ma $\delta = 1$ i $\delta^V = 5$, drugi atom tlenu ma $\delta = 1$ i $\delta^V = 6$)

b – siarka na +6 stopniu utlenienia w SO₂

W kolejnym kroku obliczamy indeksy β i β^V dla każdego wiązania w grafie, w odniesieniu do indeksów δ i δ^V [1]:

$$\beta_{ij} = \delta_i \cdot \delta_j \quad (2)$$

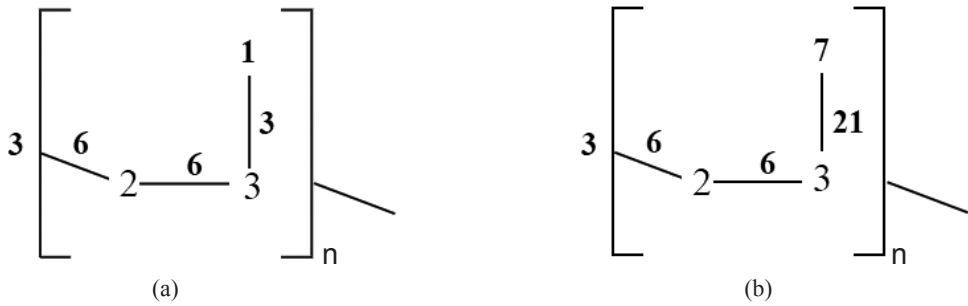
$$\beta_{ij}^V = \delta_i^V \cdot \delta_j^V \quad (3)$$

Na rysunku 3 przedstawiono wartości indeksów δ , δ^V , β i β^V obliczonych w przypadku meru poli(fluorku winylu).

Indeksy topologiczne zerowego rzędu, będące sumą udziałów poszczególnych atomów, dla całej cząsteczki, są definiowane następująco:

$${}^0\chi^V = \sum_{\text{wierzchołek}} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta}} \right) \quad (4)$$

$${}^0\chi^V = \sum_{\text{wierzchołek}} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta^V}} \right) \quad (5)$$



Rys. 3. Wartości indeksów opisujących atomy i wiązania w grafie (a), oraz konfigurację elektronową (b) w przypadku meru poli(fluorku winylu). Wartości indeksów opisujących atomy $\delta = (2,3,1)$ i wiązania $\beta = (6,6,3)$ oraz konfigurację elektronową $\delta^v = (2,3,7)$ oraz $\beta^v = (6,6,21)$ [1]

Fig. 3. Values of indices describing atoms and bonds in the graph (a), electronic configuration (b) in the case of polyvinyl fluoride mer. Values of indices describing atoms $\delta = (2,3,1)$ and bonds $\beta = (6,6,3)$ as well as electronic configuration $\delta^v = (2,3,7)$ and $\beta^v = (6,6,21)$ [1]

Indeksy topologiczne pierwszego rzędu, będące sumą udziałów wiązań, obliczamy:

$${}^1\chi^v = \sum_{krawedz} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta}} \right) \quad (6)$$

$${}^1\chi^v = \sum_{krawedz} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta^v}} \right) \quad (7)$$

Wartości indeksów topologicznych zerowego i pierwszego rzędu dla meru poli(fluorku winylu) są następujące:

$${}^0\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{1}} = 2,2845 \quad (8)$$

$${}^0\chi^v = \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{7}} = 1,6624 \quad (9)$$

$${}^1\chi = \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{3}} = 1,3938 \quad (10)$$

$${}^1\chi^v = \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{21}} = 1,0347 \quad (11)$$

Pomiędzy wielkościami fizykochemicznymi a obliczonymi deskryptorami strukturalnymi można ustalić określone zależności i uzyskać prostoliniowe równania regresyjne, na podstawie których można obliczać wartości wybranych parametrów fizykochemicznych badanych substancji.

Na podstawie eksperymentalnych danych dla ponad 150 polimerów wyznaczono korelację pozwalającą obliczyć objętość molową dla dowolnego polimeru [1]:

$$V = 3,642770 \cdot {}^0\chi + 9,798697 \cdot {}^0\chi' - 8,542819 \cdot {}^1\chi + 21,693912 \cdot {}^1\chi' + 0,978655 \cdot N_{MV} \quad (12)$$

gdzie N_{MV} jest współczynnikiem uwzględniającym atomy i grupy, które mocno oddziałują na powłokę elektronową.

Na podstawie wzorów strukturalnych obliczono indeksy topologiczne i objętości molowe następujących polimerów (tabela 2) [1, 9].

Tabela 2

Indeksy topologiczne oraz objętości molowe wybranych polimerów

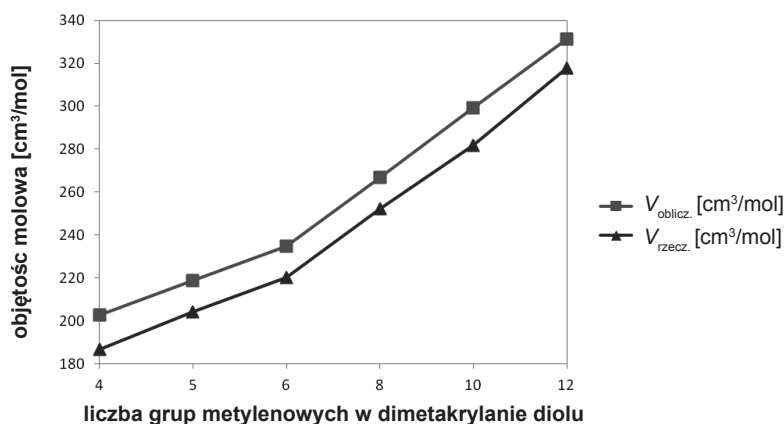
Nazwa polimeru	${}^0\chi$	${}^0\chi'$	${}^1\chi$	${}^1\chi'$	N_{MV}	$V_{\text{oblicz.}}$ [cm ³ /mol]	$V_{\text{rzecz.}}$ [cm ³ /mol]
poli(dimetakrylan 1,4-butandiolu)	11,8116	9,8756	7,5056	5,8510	0	202,6	186,8
poli(dimetakrylan 1,5-pentandiolu)	12,5187	10,5827	8,0056	6,3510	0	218,7	204,1
poli(dimetakrylan 1,6-heksandiolu)	13,2258	11,2898	8,5056	6,8510	0	234,8	220,1
poli(dimetakrylan 1,8-oktandiolu)	14,6400	12,7040	9,5056	7,8510	0	266,9	252,3
poli(dimetakrylan 1,10-dekandiolu)	16,0542	14,1182	10,5056	8,8510	0	299,1	281,8
poli(dimetakrylan 1,12-dodekandiolu)	17,4684	15,5324	11,2056	9,8510	0	331,2	317,7

W oparciu o uzyskane wartości liczbowe objętości molowej polidimetakrylanów dioli, zbadano zależności wartości obliczeniowych i rzeczywistych od liczby grup metylenowych w monomerze (dimetakrylanie diolu) (rys. 4).

Otrzymano następujące równania liniowe:

$$V_{\text{oblicz.}} = 16,075x + 138,32 \quad (13)$$

$$V_{\text{rzecz.}} = 16,128x + 122,84 \quad (14)$$



Rys. 4. Zależność objętości molowej polimeru od liczby grup metylenowych w dimetakrylanie diolu

Fig. 4. The relation between the molar volume and the number of methylene groups in diol dimethacrylate

Stwierdzono, że objętość molowa polidimetakrylanów dioli jest wprost proporcjonalna do ilości grup metylenowych wchodzących w ich skład. Teoretyczne objętości molowe tych związków, obliczone metodą topologiczną są zawyżone. Po zastosowaniu poprawki empirycznej, równej $15,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, błąd pomiędzy wartościami obliczonymi i doświadczalnymi nie przekracza 0,64%.

3. Wnioski

Projektowanie i synteza molekuł o określonych właściwościach jest podstawowym celem chemii i syntezy polimerów. W procesie optymalizacji właściwości polimerów, możliwe jest zbudowanie modelu zależności pomiędzy strukturą i właściwościami. Na podstawie analizy takiej zależności chemicy mogą kierować zmianami w strukturze, uzyskując wysokiej jakości związki chemiczne. Deskryptory molekularne umożliwiają wyrażenie parametrów fizykochemicznych związków chemicznych w postaci liczbowej oraz przeprowadzenie analizy statystycznej i sformułowanie odpowiedniego równania. Integracja metod kombinatorycznych i komputerowych pozwala na szybkie i efektywne projektowanie polimerów na etapie syntezy oraz umożliwia korelowanie struktury chemicznej z ich właściwościami.

Literatura

- [1] Bicerano J., Prediction of Polymer Properties, Marcel Dekker Inc., New York 1993.
- [2] Mischczyk M., Pyka A., *Zastosowanie deskryptorów strukturalnych w analizie parametrów fizykochemicznych (QSPR) wybranych substancji aktywnych środków ochrony roślin*, Progress in Plant Protection, 2006, 46, 746-749.
- [3] Camarda K.V., Maranas C.D., *Optimization in Polymer Design Using Connectivity Indices*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, 38, 1884-1892.

- [4] Vukicevic D., Furtula B., *Topological index based on the ratios of geometrical and arithmetical means of end-vertex degrees of edges*, Journal of Mathematical Chemistry, 2009, 46, 1369-1376.
- [5] Paturej M., El Fray M., *Zastosowanie chemii kombinatorycznej i metod high-throughput w syntezie i badaniach materiałów polimerowych*, Polimery, 2009, 54, 179-188.
- [6] Cumpson P.J., *Estimation of inelastic mean free paths for polymers and other organic materials: use of quantitative structure – property relationships*, Surface and Interface Analysis, 2001, 31, 23-34.
- [7] Zhong C., Yang C., *Approach for the Calculation of High-Order Connectivity Indices of Polymers and Its Application*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2002, 40, 401-407.
- [8] Estrada E., *The Structural Interpretation of the Randic Index*, Internet Electronic Journal of Molecular Design, 2002, 1, 360-366.
- [9] Bogdal D., Boron A., Pielichowski J., *The Determination of Polymerization Shrinkage of Materials for Conservative Dentistry*, Polimery, 1996, 41, 469-470.
- [10] Bogdal D., Pielichowski J., Boron A., *Application of Diol Dimethacrylates in Dental Composites and Their Influence on Polymerization Shrinkage*, Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66, 2333-2337.
- [11] Ruyter I.E., *Monomer systems and polymerization*, Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials, Vanherle G. and Vanherle D.C. Eds., Peter Szule Publishing, Utrecht 1985, 109-135.