

REPRESENTACION DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE POLIMEROS SINTETICOS DE ALTO PESO

Fiorella Cravero¹, María J. Martínez², Gustavo E. Vazquez³, Ignacio Ponzoni², Mónica F. Díaz^{1*}

¹Planta Piloto de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur – CONICET.
Camino La Carrindanga km. 7, Bahía Blanca, Argentina.

²Instituto de Ciencias e Ingeniería de la Computación, Universidad Nacional del Sur – CONICET. San Andrés 800, Campus de Palihue, Bahía Blanca, Argentina.

³Facultad de Ingeniería y Tecnologías, Universidad Católica del Uruguay. Av. 8 de Octubre 2738, Montevideo, Uruguay

*mdiaz@plapiqui.edu.ar

Sección 14: Química Teórica y Computacional

Introducción

El campo de materiales poliméricos tiene un notable interés en el desarrollo de nuevos productos que satisfagan las necesidades de un demandante mercado. Poseen perfiles de propiedades mecánicas y de procesamiento que se adaptan a aplicaciones muy específicas y por ello se los encuentra en todo tipo de industria y ámbito de la vida cotidiana. Como parte crucial del desarrollo se encuentra la etapa de diseño previo a la síntesis. Clásicamente, consistía en un proceso de prueba y error, lo que implicaba sintetizar el nuevo producto para poder caracterizarlo en forma experimental y recién entonces poder calificarlo según la aplicación deseada. Hoy en día, se busca reducir costos de síntesis utilizando métodos computacionales de predicción de propiedades, es decir predicción *in silico* del comportamiento estimado de un material de diseño, previo a su síntesis. Esta tarea no resulta para nada sencilla, los polímeros además de tener un elevado peso molecular (PM) y ser polidispersos, sus representaciones moleculares son muy sintéticas y se alejan mucho de la realidad. En nuestro grupo de investigación estamos trabajando en predicción de propiedades térmicas y mecánicas de polímeros sintéticos de alto PM, utilizando la técnica QSPR (Relación Cuantitativa Estructura-Propiedad) [1,2]. Hasta el momento, nos hemos basado en modelos moleculares sintéticos (monómeros, trímeros, etc), obteniendo buenos resultados. Una vez creada la base de datos de polímeros y la propiedad objetivo (ej. elongación a la rotura) la metodología consiste en calcular descriptores moleculares con softwares específicos (Ej. Dragon). Luego siguen otras etapas hasta llegar al modelo predictivo [2]. Como es conocido, estos materiales comerciales presentan un alto PM (20000-500000 g/mol), además de ser polidispersos. Nuestras bases de datos cuentan con los valores de Mn y Mw como pesos promedios, en número y peso respectivamente, de cada material y es nuestro objetivo describirlos con modelos moleculares a escala real para generar sus descriptores y en consecuencia modelos predictivos más robustos. Hasta la actualidad no se han reportado enfoques macromoleculares, debido a la complejidad que representa dibujar una molécula de tan alto peso. En este trabajo se presentan los primeros resultados de la metodología empleada para crear modelos a escala real.

Materiales y Metodología

Base de datos

77 polímeros lineales, termoplásticos, amorfos y termoestables. Mn:4700–76500[g/mol]; Mw:19500–2200000[g/mol] [2].

Utilizando software existente

Como un primer método de representación se utilizó un paquete específico de HyperChem® [3], que cuenta con una opción para polimerizar desde un monómero (Fig.1). Se debe elegir el tipo de unión (ejemplo: cabeza-cola), e identificar y nombrar dichas partes. A continuación, se ingresa el número de unidades repetitivas (UR) para lograr el PM deseado. Es de vital importancia realizar muy bien el nombramiento de los átomos, para lo cual se necesita un profundo conocimiento de cómo son las uniones químicas, sobre todo en polímeros de estructuras complejas. El programa procesa la polimerización de a una unidad a la vez. Luego la macromolécula necesita ser estabilizada energéticamente para obtener su estructura 3D, y esta etapa es la de mayor consumo de tiempo y recursos. Otra limitación es la cantidad de UR que logra polimerizar. Según nuestro conocimiento este es el único software que ofrece esta función para polímeros de tipo comerciales.

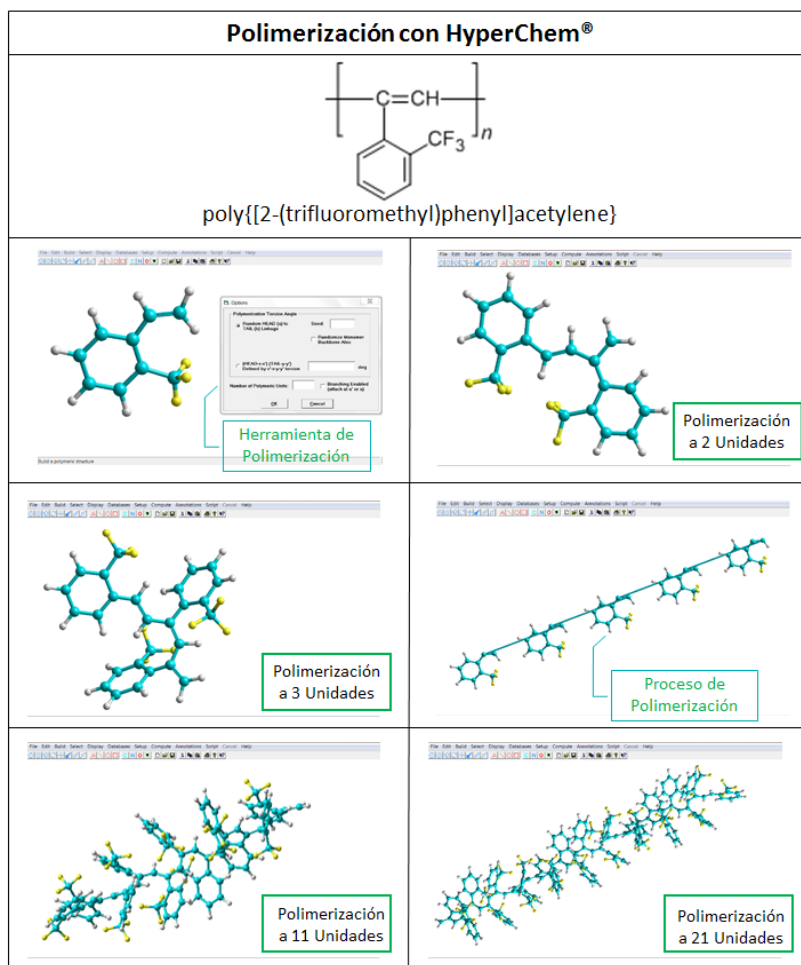


Figura 1. HyperChem®. Paquete de polimerización, ejemplo del *poly[[2-(trifluoromethyl)phenyl]acetylene}*.

Desarrollando un nuevo método de representación

Debido a los inconvenientes y limitaciones de las herramientas tradicionales para graficar macromoléculas, nos propusimos desarrollar una metodología basada en códigos de representación molecular sencillos, ahorrando tiempo y alcanzando altos PM. Nuestro primer planteo utiliza el código SMILES (Especificación Simplificada de Entrada Molecular en Línea de texto). Consiste en un método basado en teoría de grafos, que genera una cadena de caracteres que codifica estructuras moleculares de forma unívoca.

El objetivo es crear un programa que reconozca el código SMILES de una UR, no del monómero, y replicarlo hasta lograr Mn y Mw (Fig.2).

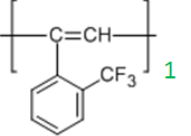
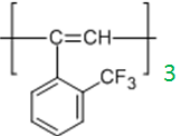
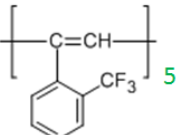
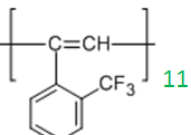
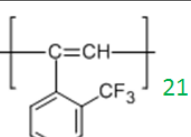
poly{[2-(trifluoromethyl)phenyl]acetylene}	
	Código SMILES <chem>C(=C)c1c(cccc1)C(F)(F)F</chem>
	Código SMILES <chem>C(=C)(c1c(cccc1)C(F)(F)F)/C=C/c1c(cccc1)C(F)(F)F</chem>
	Código SMILES <chem>C(=C\C=C/C(=C\C=C/C(=C)c1c(cccc1)C(F)(F)F)\c1c(cccc1)C(F)(F)F)/c1c(cccc1)C(F)(F)F</chem>
	Código SMILES <chem>C(=C\C=C/C(=C\C=C/C(=C\C=C/C(=C)c1c(cccc1)C(F)(F)F)\c1c(cccc1)C(F)(F)F)\c1c(cccc1)C(F)(F)F)/c1c(cccc1)C(F)(F)F</chem>
	Código SMILES <chem>C(=C\C=C/C(=C\C=C/C(=C\C=C/C(=C\C=C/C(=C)c1c(cccc1)C(F)(F)F)\c1c(cccc1)C(F)(F)F)\c1c(cccc1)C(F)(F)F)/c1c(cccc1)C(F)(F)F</chem>

Figura 2. Código SMILES del poly{[2-(trifluoromethyl)phenyl]acetylene} de diferentes UR.

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

El análisis sintáctico convierte el texto (cadena de caracteres) de entrada en otras estructuras, ej. grafos, más útiles para el posterior análisis que capturan la jerarquía implícita de la entrada. Nuestro programa en 3 etapas, está desarrollado como un *parser*, que en lenguaje de computación es un analizador sintáctico:

1-Se genera una nueva base de datos que contiene para cada material 5 representaciones sintéticas de: 1; 3; 5; 11 y 21 UR y se convierte a código SMILES (Fig.2).

2-El *parser* analiza e identifica las estructuras que se repiten y cómo se unen, que no siempre siguen patrones únicos, por eso es necesario analizar más de un largo de cadena.

3-Se arma el código SMILES del polímero (Mn,Mw).

Resultados y discusiones

HyperChem® no logró el PM deseado para ningún material, quedando muy lejos del objetivo (Tabla 1). Además, el consumo de tiempo fue excesivo (varias semanas).

Tabla 1. Ejemplos de pesos moleculares alcanzados con HyperChem®.

Nombre	Mn		Mw		PM HyperChem	
	PM [g/mol]	Número UR	PM [g/mol]	Número UR	PM [g/mol]	Número UR
Polystyrene	765000	≈ 7204	880000	≈ 8287	≈ 21342	201 ↓ ↓
Poly{[2-(trifluoromethyl)phenyl]acetylene}	190000	≈ 1103	690000	≈ 4007	≈ 25996	151 ↓ ↓
poly{1-phenyl-2-[4-(trimethylsilyl)phenyl]acetylene}	750000	≈ 2970	2200000	≈ 8714	≈ 111044	201 ↓ ↓
Poly{(4,4'-oxydianiline)-alt-[6,6'-bis(4-tertbutylphenyl)biphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxylic anhydride]}	154000	≈ 212	332500	≈ 454	≈ 102210	141 ↓ ↓
Poly{(4,4'-oxydianiline)-alt-[5,5'-[cyclododecane-1,1-diylbis(4,1-phenylene)]bis(isobenzofuran-1,3-dione)]}	63000	≈ 77	115000	≈ 141	≈ 46227	57 ↓ ↓

Frente a estas limitaciones se comenzó con el desarrollo de un nuevo programa, que se encuentra en la etapa 2: de identificación de la UR y la forma de conexión. El inconveniente hallado es que el código SMILES parte de un grafo de la molécula, es decir su estructura desplegada con ciclos abiertos y esto lleva a más de un tipo de unión posible entre UR.

Conclusiones

Hasta el momento no se han encontrado paquetes comerciales capaces de representar moléculas de polímeros con pesos del orden de los 100000 g/mol. Las

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

limitaciones más importantes son el alto consumo de tiempo y el bajo PM logrado, <30000 g/mol, un orden menos de lo necesario. Se ha propuesto una nueva metodología basada en repeticiones de grafos, que está en etapa de desarrollo.

Referencias

1. Palomba D., Vazquez G., Díaz M. F. (2012). "Novel Descriptors from Main and Side Chains of high-molecular-weight Polymers applied to Prediction of Glass Transition Temperatures". *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 38, 137-147. Elsevier.
2. Palomba D., Vazquez G., Díaz M. F. (2014). "Prediction of Elongation at Break for Linear Polymers". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 139, 121–131. Elsevier.
3. HyperChem™, (2009) Release 8.0.7, Hyper-cube Inc., Gainesville, USA.