

УДК 544.03

DOI: 10.15372/KhUR20160219

Моделирование взаимодействия оксида кремния с дифенольными производными. Радиус инерции системы

С. Г. МАМЫЛОВ

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: mamyllov@solid.nsc.ru

Аннотация

Методом компьютерного моделирования исследованы продукты взаимодействия дифенолов $diph$ гидрохинона, резорцина, пирокатехина и оксида кремния с образованием полимерных цепочек общей формулой $diph-(Si(OH)_2-diph)_n$. Для каждого соединения рассчитаны радиус инерции и другие пространственные характеристики; в ряду соединений определялась фрактальная размерность. На основании полученных результатов сделан вывод о форме полимерной цепи: для соединений гидрохинонового и резорцинового рядов – это стержень, для пирокатехинового ряда – стохастический клубок.

Ключевые слова: радиус инерции, сегмент Куна, фрактальная размерность, дифенольные производные оксида кремния

ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия сложных органических веществ с неорганическими соединениями кремния актуально в плане контроля реакционной способности твердых веществ и имеет прикладной интерес. Дифенольные соединения в качестве минорных компонентов входят в состав нефтей; полифенольные гуминовые кислоты угля и торфа применяются в самых разных областях; биологически активная гидроксилсодержащая ароматическая органика включает антиоксиданты класса флавоноидов (кверцетин, катехины и др.). С реакциями “дифенол – кремнезем” и образованием хелатных комплексов связаны проблемы формирования плодородия почвы, очищения от нефтезагрязнений и связывания тяжелых металлов, биохимические вопросы метаболизма микроэлементов в организме человека и животных.

При образовании сложных кремнийорганических соединений дифенольного ряда возможно формирование как разветвленных, так

и линейных молекул. В первом случае речь идет о хелатных соединениях, во втором – о полимерных цепочках. Первые могут применяться в очистке благодаря комплексообразованию с тяжелыми металлами [1], вторые за счет связывания тяжелой органики использоваться, например, для очистки от нефтезагрязнений и гидроизоляции пластов в нефтедобыче [2].

Цепные молекулы обладают транспортными (диффузионными) свойствами, которые зависят от формы (структуры) молекул и определяют их поведение в окружающей жидкой среде (фильтрация, гелеобразование и др.).

Цель настоящей работы – исследование радиуса инерции системы и других характеристик как параметров структуры для цепных молекул, образованных оксидом кремния и дифенолами ряда: гидрохинон, резорцин и пирокатехин.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В создаваемой модели оксид кремния (кремнезем) представлен в форме тетраэдров

SiO_4 [3]. Цепочка полимера создавалась путем присоединения кислородных атомов дифенола в тетраэдрическую позицию кремнезема. Вакантные валентности атомов кислорода тетраэдра заполнялись атомами водорода. Брутто-формула цепной молекулы описывается как $\text{diph}[\text{Si}(\text{OH})_2\text{-diph}]_n$, где diph – дифенолы ряда гидрохинон (hydr), резорцин (reso), пирокатехин (pyro); $\text{Si}(\text{OH})_2\text{-diph}$ – мономерное звено. Длина цепи $n = 0\text{--}10$ для гидрохиноновой и резорциновой систем, $n = 0\text{--}25$ для пирокатехиновой системы полимера. Молярная масса полимера $M = 110.1 + 170.2n$, для пирокатехиновой цепи $M = 4365$.

Оптимизация геометрии молекулы полимерного типа осуществлялась в молекулярном редакторе Авогадро [4] с использованием методов молекулярной механики. Все рабочие размеры редактора выражены в ангстремах; потенциал – MMFF94.

Определенные таким образом координаты молекулы полимера экспортируются в разработанную программу для дальнейшего расчета радиуса инерции, расстояния между концами и контурной длины, фрактальной размерности системы.

Контурная длина [5] цепи равна длине огибающей линии вдоль всех узлов цепи и точек изгиба и определяется как сумма длин составляющих участков. Персистентная длина [5] рассчитывается программно как длина между концами цепи (длина между концевыми атомами кислорода), по соответствующим координатам. В нашем случае характерные параметры рассматриваются без атомов водорода, которые не являются остовообразующими.

Радиус инерции R_{ine} определяется как [6]

$$R_{\text{ine}}^2 = \frac{\sum M_i (R_i - R)^2}{\sum M_i}$$

где M_i , R_i – масса и координаты атомов соответственно; R – координаты центра масс молекулы.

Важной характеристикой полимерной цепи является сегмент Куна [5] – длина участка цепи, сохраняющаяся при изгибах молекулы (жесткий сегмент цепи, длина ее звена).

Если R_h – расстояние между концами цепи (персистентная длина), а R_{len} – контурная длина, то сегмент Куна R_{Khun} определяется как

$$R_{\text{Khun}} = R_h^2 / R_{\text{len}}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемые дифенолы diph отличаются взаимным расположением гидроксильных групп на ароматическом кольце: в гидрохиноне (hydr) группы расположены на максимальном расстоянии через кольцо, в пирокатехине (pyro) – максимально близко, на соседних углеродных атомах, а в резорцине (reso) они занимают промежуточное положение.

На рис. 1 приведены 3D-структуры начальных членов ($n = 1$), определенные в молекулярном редакторе. Видно, что цепь с участием пирокатехинового компонента (см. рис. 1, *a*) склонна к изгибу с начального члена ряда. Форма макромолекулы зависит от ее способности к конформационной изомерии. Изменение конформации цепи определяет важней-

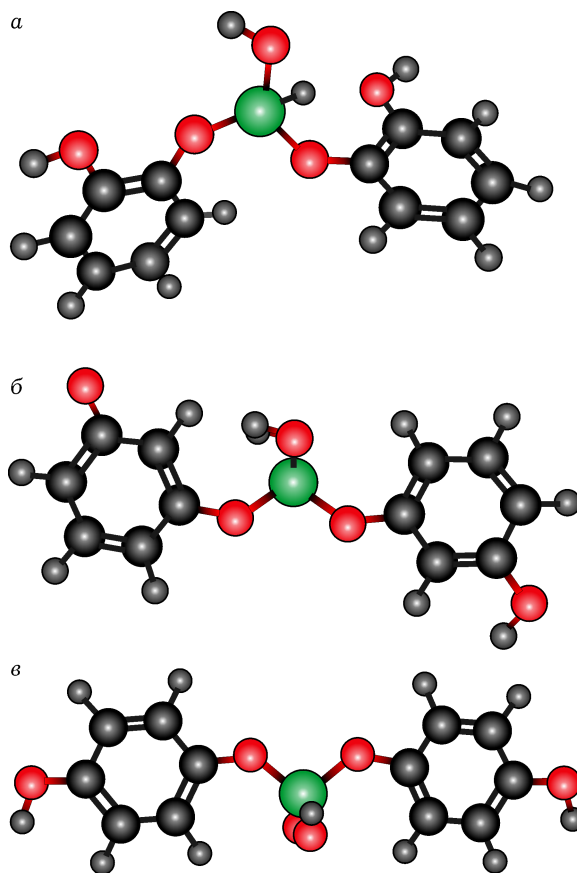
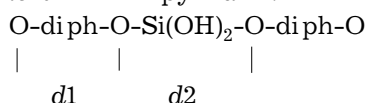


Рис. 1. 3D-структуры начальных членов моделируемой кремнийорганической цепи: *a* – пирокатехиновая, *б* – резорциновая, *в* – гидрохиноновая.

шее свойство макромолекул – их гибкость. Смена конформации обуславливает возможность атомов и групп атомов цепи вращаться вокруг одинарных связей и связана с тепловым движением или внешними воздействиями на макромолекулу.

Моделируемую цепную молекулу можно представить состоящей из следующих звеньев: ароматического кольца дифенола di ph и атома кремния с двумя присоединенными гидроксильными группами:



Эти фрагменты рассматриваются как жесткие. Атомы кислорода, соединяющие ароматическое кольцо с атомом кремния и образующие собственно молекулу дифенола, допускают вращение структурных компонентов вдоль связи, образующей валентный угол C–O–Si. Этот узел обуславливает складывание цепи и изменение степени заполнения пространства.

В табл. 1 приведены данные о расстояниях между атомами кислорода в дифенолах, определенные в процессе моделирования:

Эти значения используются при расчете контурной длины цепи, которая определяется как сумма длин фрагментов макромолекулы и является линейной зависимостью от числа мономеров n для рассматриваемых рядов. На рис. 2 показана зависимость персистентной длины R_h от числа мономерных звеньев n . Видно, что для гидрохинонового и резорцинового типов полимеров эти значения близки, тогда как для пирокатехинового типа персистентная длина заметно меньше. На рис. 3 приведена зависимость радиуса инерции моделируемой системы от числа n . Параметр R_{ine} можно рассматривать как область, где сосредоточены атомы системы. Видно, что общий ход кривых аналогичен данным рис. 2.

ТАБЛИЦА 1

Расстояния между атомами кислорода в дифенолах, определенные в процессе моделирования

Атомы	d1	d2
O-psy-O	2.690	2.709
O-reso-O	4.799	2.709
O-hydr-O	5.511	2.709

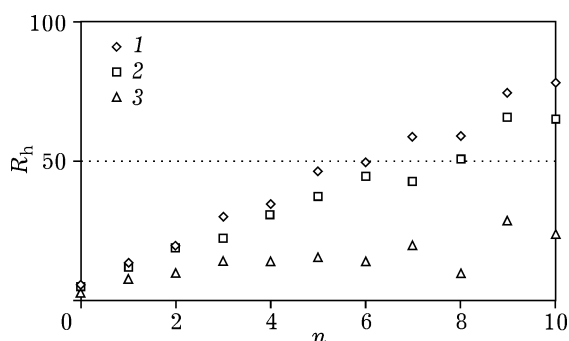


Рис. 2. Зависимость персистентной длины цепи R_h от числа мономерных звеньев n : 1 – гидрохинон, 2 – резорцин, 3 – пирокатехин.

Для сравнительной оценки гибкости макромолекул различных полимеров их цепи представляют свободно сочлененными и состоящими из отрезков, так называемых статистических сегментов. Каждый из сегментов включает мономерные звенья в количестве, необходимом для свободного вращения относительно предыдущего. Таким образом, статистический сегмент (или сегмент Куна) $R_{K_{hun}}$ – это мера свободы вращения в реальных макромолекулах и, соответственно, мера их гибкости. В нашем случае размер мономерного звена равен 7.5–8.2 для резорцинового и гидрохинонового звеньев, 5.4 для пирокатехинового.

На рис. 4 представлена зависимость длины сегмента Куна $R_{K_{hun}}$ от числа мономеров n . Видно, что для цепей гидрохинонового и резорцинового рядов значение $R_{K_{hun}}$ близко к контурной длине цепи и намного превышает значение мономерного звена. Можно заключить, что рост цепи не приводит к появлению точки изгиба (вращения) и вся цепь

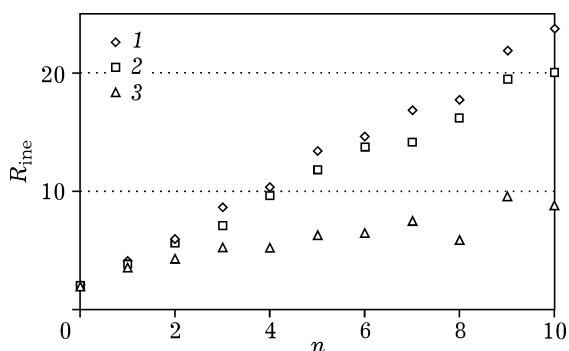


Рис. 3. Зависимость радиуса инерции цепи R_{ine} от числа мономерных звеньев n : 1 – гидрохинон, 2 – резорцин, 3 – пирокатехин.

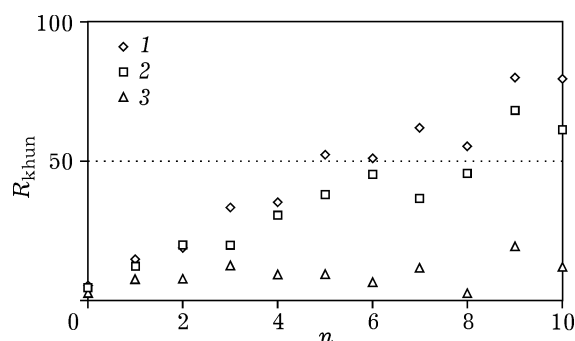


Рис. 4. Зависимость длины сегмента Куна цепи R_{Khuh} от числа мономерных звеньев n : 1 – гидрохинон, 2 – резорцин, 3 – пирокатехин.

является жесткой (несгибаемой). Напротив, пирокатехиновый тип цепи, как следует из данных рис. 4, имеет примерно постоянную длину сегмента Куна, в два раза превышающую длину мономера. Можно предположить, что на масштабах длин порядка двух размеров мономера в пирокатехиновом типе полимера происходит изгиб макромолекулы.

Параметр “фрактальная размерность” применяется для описания формы макромолекул таких природных полимеров, как лигнин, целлюлозы [7, 8], или в термодеструкции полимеров [9]. Этот параметр удобен для определения формы макромолекулы при заполнении ею пространства. Так, для евклидова пространства $D = 3$, для поверхности $D = 2$, для линии $D = 1$. При заполнении пространства не объемными блоками, а, например, линиями фрактальная размерность заполняющего объекта может изменяться от 1 (индивидуальная линия) до 3 (плотная упаковка).

Фрактальная размерность цепочек D_f рассчитывается как угловой коэффициент бислога-рифмической зависимости “масса цепи – радиус инерции” и определяется как ее топологией, так и конформационным состоянием; для различных типов цепи она составляет: hydr 1.11, reso 1.16, pyro 1.79. Низкие значения D_f для первых двух типов свидетельствуют о линейности моделируемых цепочек полимера. Таким образом, цепи гидрохинонового и резорцинового типов полимерных цепочек пространственно представляют собой жесткие стержни, не подверженные заметному изгибу.

Иная ситуация наблюдается в случае пирокатехинового типа полимерной цепи. Про-

веденное расширенное моделирование, включая дополнительное определение числа сегментов Куна в макромолекуле, показало, что общий вид зависимостей контурной и персистентной длины, радиуса инерции остаются неизменными. По характеру зависимости длины сегмента Куна от числа мономеров и числа сегментов не выявлена периодичность, которая могла бы указывать на образование упорядоченных структур. При повышенных значениях n параметр D_f незначительно уменьшается. По-видимому, полимерная цепь пирокатехинового типа пространственно представляет собой стохастический клубок.

ВЫВОДЫ

1. Проведено моделирование кремний-органических цепочечных макромолекул, образованных дифенолами (гидрохиноном, резорцином и пирокатехином) и кремнийоксидными связующими тетраэдрами.
2. Определены параметры системы кремнийорганических цепей, характеризующие их пространственное расположение: радиус инерции, фрактальная размерность, длина жесткого сегмента.
3. Показано, что характеристики полимерных цепей, образованных оксидом кремния и *пара*- и *мета*-дифенолами, заметно отличаются от цепи с *орто*-расположением гидроксильных групп.
4. Предложены варианты формы рассматриваемых цепей: стержень для *пара*- и *мета*-дифенольных соединений (гидрохиноновый и резорциновый ряды) и стохастический клубок для *орто*-соединений (пирокатехиновый ряд).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Шаполова Е. Г. Исследование реакций диоксида кремния с ортофенольными соединениями и применение результатов для механохимической трансформации непищевого возобновляемого сырья: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2013. 143 с.
- 2 Электронный ресурс: URL: <http://msalimov.narod.ru/Izol.htm> / (дата обращения: 13.03.2015).
- 3 Молекулярный редактор Авогадро, Электронный ресурс: URL: <http://www.sourceforge.net> / (дата обращения 12.05.2014).

- 4 Шаскольская М. П. Кристаллография. изд. 2-е. М: Высш. школа, 1984. 376 с.
- 5 Персистентная длина. Википедия. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Персистентная_длина (дата обращения 11.09.14)
- 6 Радиус инерции макромолекул. Справочник химика 21. URL: <http://chem21.info/info/177021> (дата обращения 11.11.2015)
- 7 Карманов А. П., Кочева Л. С., Карманова Ю. А. // Химия растит. сырья. 2014. № 4. С. 109–114.
- 8 Кочева Л. С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Архангельск, 2008. 143 с.
- 9 Козлов Г. В., Афаунова З. И., Долбин И. В., Заиков Г. Е. Электронный ресурс: "Исследовано в России". URL: <http://zhurnalape.relam.ru/articles/2004/013.pdf> (дата обращения 18.05.2015)

