

УДК 678.6:678.682

## Установление количественного соотношения "структура – свойство" между ароматическими полиэфирами на основе декафторбифенила и их температурой стеклования

И.М. Ткаченко<sup>1</sup>, Ю.Н. Кононевич<sup>2</sup>, В.В. Давиденко<sup>1</sup>, О.В. Шекера<sup>1</sup>, В.В. Шевченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
70, ул. Профсоюзная, Москва, 117393, Россия

*Для оптимизации синтеза ароматических полиэфиров на основе декафторбифенила с заданными значениями температуры стеклования ( $T_g$ ) проведена оценка связи "структура – температура стеклования" с помощью математических методов и компьютерного моделирования (метод QSPR). Созданные алгоритмы могут быть использованы для дизайна структуры указанных полимеров с необходимыми значениями  $T_g$ . Эффективность полученных статистических моделей проверена экспериментальными данными в результате целенаправленного синтеза новых полиэфиров на основе декафторбифенила, содержащих аминотиленовый фрагмент в боковой цепи.*

**Ключевые слова:** QSPR-анализ, температура стеклования, декафторбифенил, ароматические полиэферы, регрессионные уравнения.

Для поиска и целенаправленного синтеза соединений с определенными характеристиками в настоящее время (наряду с традиционными) активно привлекаются методы компьютерной химии и анализа количественной связи "структура – свойство", так называемый метод QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) [1, 2]. Их использование позволяет выявлять скрытые закономерности и теоретически оценивать комплекс свойств химических соединений ещё до синтеза.

Отметим, что прогнозирование разных свойств полимеров моделировали с использованием метода групповых вкладов Ван-Кревелена [3] и схем Аскадского [4]. Однако эти методы не являются по сути статистическими, и поэтому для них не оцениваются статистические характеристики моделей. К тому же, в случае метода Ван-Кревелена, часто для новых полимеров необходимо вводить новые инкременты, что снижает предсказательную силу метода. Вследствие этого многие полимеры, среди которых и фторсодержащие, не укладываются в указанную расчетную схему [5].

Поэтому метод QSPR приобрел широкое распространение в полимерной химии. В результате его применения найдены разные модели, которые позволяют прогнозировать значения характеристической вязкости полимеров [6, 7], их диэлектрические константы [8], биологические свойства [9] и др. Одним из

важных свойств аморфных полимеров является значение их температуры стеклования ( $T_g$ ) [8]. С помощью QSPR анализа предложены статистические модели прогнозирования значений  $T_g$  поливинилов и полиэтиленов [10], полиакрилатов и полиметакрилатов [11–13], полиакриламидов [8], сополимеров стирола с акрилатами [14], эпоксидных полимеров [15], полисахаридов [16] и др.

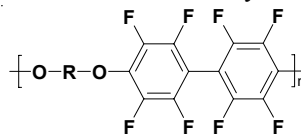
Одним из актуальных направлений при создании термостойких материалов является синтез фторированных в ядро полиариловых эфиров (ФПАЭ), основным мономером для синтеза которых является декафторбифенил (ДФБ) [17]. Поликонденсация последнего с различными по строению бисфенолами позволяет получить полимеры с высокой молекулярной массой и хорошей растворимостью [17]. Учитывая то, что количество ФПАЭ на основе ДФБ увеличивается и расширяются области их практического применения, актуальным остается вопрос создания эффективной модели для оценки значений  $T_g$  ФПАЭ. Цель данной работы – разработка и экспериментальная проверка методики прогнозирования значений  $T_g$  ФПАЭ на основе анализа информации об их структуре (QSPR анализ) как теоретической базы для целенаправленного синтеза новых ароматических полиэфиров на основе ДФБ.

**Экспериментальная часть.**

*Методы расчета.* Для проведения QSPR анализа

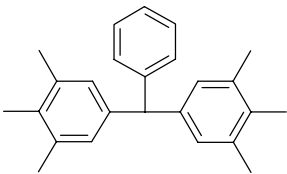
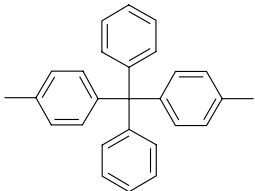
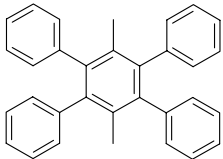
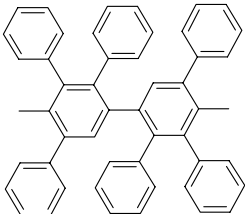
взято 15 ФПАЭ (табл. 1), значения  $T_g$  которых получены в работах [18–25]. Квантово-химические расчеты модельных соединений, представляющих собой повторяющееся звено соответствующего полимера,

Таблица 1. Значения  $T_g$  исследованных ФПАЭ общей формулы:



Номер ФПАЭ	R	$T_g, ^\circ\text{C}$	Литература
ФПАЭ-1		109	18
ФПАЭ-2		117	18
ФПАЭ-3		69	18
ФПАЭ-4		96	19
ФПАЭ-5		64	19
ФПАЭ-6		176	20
ФПАЭ-7		189	20
ФПАЭ-8		260	21
ФПАЭ-9		169	22
ФПАЭ-10		198	23
ФПАЭ-11		176	24

Продолжение табл. 1.

ФПАЭ-12		195	24
ФПАЭ-13		201	24
ФПАЭ-14		268	25
ФПАЭ-15		274	25

осуществлены в демо-версии программы HyperChem Professional 6.03 [26] с использованием полуэмпирического метода расчетов РМЗ (Parameterised Model №3) и алгоритма Полака-Рибера (сопряженных градиентов) с RMS градиента 0,001 ккал/(А·моль). В результате расчетов получено ряд электронных и энергетических индексов, а также оптимизированные геометрии молекул, которые были использованы для расчетов дескрипторов разных классов с помощью он-лайн версии программы DRAGON [27]. Значения некоторых дескрипторов приведены в табл. 2.

Корреляционный и регрессионный анализы проведены с использованием программы Statistica 6.0 [28]. Для характеристики полученных результатов были использованы следующие статистические показатели:  $N$  – количество соединений,  $r$  – коэффициент корреляции,  $R$  – коэффициент множественной корреляции,  $R^2$  – коэффициент детерминации,  $adjusted\ R^2$  – скорректированный коэффициент корреляции,  $SEst$  – стандартная ошибка оценивания,  $F$  – F-критерий Фишера,  $df$  – число степеней свободы для F-критерия Фишера,  $t$  – t-критерий Стьюдента и  $p$  – статистическая значимость. Качество регрессионной модели проверяли кросс-валидацией методом исключения по одному (Leave-one-out), а также рассчитывали квадрат коэффициента корреляции перекрестного контроля  $Q^2$  и стандартную ошибку прогноза  $SDEP$  по формулам [6]:

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum (y_{obs} - y_{pred})^2}{\sum (y_{obs} - y_{mean})^2}, \quad (1)$$

$$SDEP = \sqrt{\frac{\sum (y_{obs} - y_{pred})^2}{N}}, \quad (2)$$

где:  $y_{obs}$  – экспериментальное значение;  $y_{pred}$  – спрогнозированное значение;  $y_{mean}$  – среднее значение и  $N$  – количество объектов.

**Материалы.** ДФБ синтезировали в соответствии с [29], а исходный 1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторбензол получали согласно [30]. Диметиламин (40 %-ный водный раствор) и пиперидин использовали фирмы Merk. Параформальдегид и карбонат калия применяли марки «х.ч.». Использованные в работе растворители были очищены известными методами [31].

**Синтез 2,2-диметиламинометил-1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторбензола (АБ-1).** Смесь 1 г (2,08 ммоль) 1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторбензола, 0,13 г (4,37 ммоль) параформальдегида и 0,38 г (8,32 ммоль) диметиламина кипятили 12 ч в 8,6 мл этилового спирта. Выпавший при охлаждении продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 45 %.  $T_{пл}$  184–186 °С.  $^1H$  ЯМР,  $\delta$ , м.д.: 6,82 (д, 2H,  $J=8,3$  Гц, Ph); 6,78 (д, 2H,  $J=8,8$  Гц, Ph); 6,71 (с, 2H, Ph); 3,63 (с, 4H,  $-CH_2-$ ); 2,35 (с, 12H,  $-CH_3$ ). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3000–2800 (CH); 1487 (Ph); 1389 ( $-N-CH_2-$ ); 1310 (C–O, асим.);

Таблица 2. Значения дескрипторов, которые коррелируют с показателем  $T_g$  ФПАЭ

	$T_g$	Jhetp	Mor29p	BEHv1	BEHp1	GATS2v	GATS2e	GATS2p	H0v	R1v
ФПАЭ-1	109	0,904	0,471	3,929	3,924	1,055	1,023	1,047	1,442	1,285
ФПАЭ-2	117	0,928	0,476	3,929	3,924	1,055	1,023	1,047	1,403	1,239
ФПАЭ-3	69	0,954	0,455	3,93	3,925	1,055	1,023	1,047	1,362	1,194
ФПАЭ-4	96	0,985	0,117	3,94	3,936	1,038	0,995	1,034	1,345	1,198
ФПАЭ-5	64	0,781	0	3,941	3,937	1,032	0,991	1,029	1,323	1,202
ФПАЭ-6	176	1,26	0,241	3,952	3,951	0,879	0,865	0,876	1,279	1,137
ФПАЭ-7	189	1,305	0,222	3,952	3,951	0,801	0,785	0,797	1,305	1,163
ФПАЭ-8	260	1,025	0,366	4,111	4,113	0,782	0,77	0,779	1,493	1,352
ФПАЭ-9	169	1,209	0,283	3,931	3,928	0,938	0,922	0,934	1,416	1,274
ФПАЭ-10	198	1,281	0,398	3,945	3,944	0,9	0,894	0,899	1,403	1,238
ФПАЭ-11	176	1,141	0,451	3,972	3,973	0,869	0,855	0,866	1,452	1,298
ФПАЭ-12	195	1,229	0,211	4,002	4,004	0,828	0,815	0,825	1,332	1,195
ФПАЭ-13	201	1,124	0,48	4,034	4,037	0,822	0,809	0,818	1,484	1,321
ФПАЭ-14	268	1,223	0,828	4,071	4,072	0,803	0,791	0,8	1,495	1,334
ФПАЭ-15	274	1,127	1,428	4,121	4,123	0,754	0,743	0,751	1,588	1,423

1246 (Ph–O–Ph); 1202 (–N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 1103 (C–O сим.) и 1009, 827 (C–F).

*Синтез 2,2-пиперидинометилен-1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторбензола (АБ-2)* проводили аналогично АБ-1 в течение 16 ч, в качестве вторичного амина взят пиперидин. Перекристаллизовывали с изопропилового спирта. Выход 48 %.  $T_m$ : 156–158 °С. <sup>1</sup>H ЯМР,  $\delta$ , м.д.: 6,81 (д, 2H,  $J=8,8$  Гц, Ph); 6,77 (д, 2H,  $J=8,8$  Гц, Ph); 6,70 (с, 2H, Ph); 3,65 (с, 4H, –CH<sub>2</sub>–); 2,48 (с, 8H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,66 (с, 8H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) и 1,51 (с, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3000–2800 (CH); 1485 (Ph); 1391 (–N–CH<sub>2</sub>–); 1308 (C–O, асим.); 1240 (Ph–O–Ph); 1194 (–N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 1113 (C–O сим.) и 993, 771 (C–F).

*Синтез аминотетраметиллизованного ФПАЭ-I.* Смесь 0,5 г (1,04 ммоль) АБ-1, 0,35 г (1,04 ммоль) ДФБ растворяли в 8,1 мл диметилформамида (ДМФА) и добавляли 0,32 г (2,29 ммоль) карбоната калия. Реакционную смесь перемешивали в токе аргона при температуре 80 °С в течение 1 ч, после чего ее высаждали в воду. Выделенный полимер промывали водой и теплым метанолом, сушили в вакууме при температуре 60 °С в течение 6 ч. Выход 94 %. <sup>1</sup>H ЯМР,  $\delta$ , м.д.: 7,21 (с, 2H, Ph); 6,85 (д, 2H,  $J=8,5$  Гц, Ph); 6,78 (д, 2H,  $J=8,5$  Гц, Ph); 3,64 (с, 4H, –CH<sub>2</sub>–) и 2,30 (с, 12H, –CH<sub>2</sub>–). <sup>19</sup>F ЯМР:  $\delta$ , м.д.: -139,72 (д, 4F,  $J=14,6$  Гц, Ph); -154,97 (д, 4F,  $J=14,6$  Гц, Ph) и -156,29 (с, 4F, Ph). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3000–2800 (CH); 1647 (Ph–F); 1477 (Ph); 1367 (–N–CH<sub>2</sub>–); 1312 (C–O, асим.); 1254 (Ph–O–Ph); 1177 (–N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 1146 (C–O сим.) и 980, 721 (C–F).

*Синтез аминотетраметиллизованного ФПАЭ-II.* Данный полимер получали на основе АБ-2 и ДФБ аналогично ФПАЭ-I при температуре 100 °С. Выход 88 %. <sup>1</sup>H ЯМР,  $\delta$ , м.д.: 7,27 (с, 2H, Ph); 6,87–6,81 (м, 4H, Ph); 3,66 (с, 4H, –CH<sub>2</sub>–); 2,45 (с, 8H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,54 (с, 8H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) и 1,44 (с, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР:  $\delta$ , м.д.: -140,64 (д, 4F,  $J=18,13$  Гц, Ph); -155,29 (д, 4F,  $J=18,13$  Гц, Ph) и -156,77 (с, 4F, Ph). ИК-спектр,

$\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3000–2800 (CH); 1647 (Ph–F); 1477 (Ph); 1346 (–N–CH<sub>2</sub>–); 1308 (C–O, асим.); 1246 (Ph–O–Ph); 1173 (–N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) и 980, 721 (C–F).

*Методы исследования.* ИК-спектры полимеров регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием “TENSOR 37” в области поглощения 600–4000 см<sup>-1</sup>. Спектры <sup>1</sup>H- и <sup>19</sup>F ЯМР сняты на спектрометре Bruker Advance DRX 500 на частоте 500 МГц при температуре 25 °С в CDCl<sub>3</sub>. Внутренний стандарт – тетраметилсилан и CFCl<sub>3</sub> соответственно. Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли с помощью вискозиметра Убеллоде в N-метилпирролидоне при температуре 30 °С. Температуру стеклования полимеров определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Q-2000 TA Instruments (США).

#### Результаты и их обсуждение.

Для проведения QSPR анализа и создания надежной статистической модели, с помощью которой возможно прогнозирование значения  $T_g$  ароматических полиэфиров на основе ДФБ, взято 15 различных ФПАЭ (табл. 1). Из выбранных ФПАЭ, 5 полимеров помимо фрагмента ДФБ содержат также фрагменты гексафторбензола. Корреляционным анализом было выделено ряд дескрипторов (табл. 2), которые имеют значимые корреляции с показателем  $T_g$  ФПАЭ на уровне 0,587–0,931 и на основе которых были предложены регрессионные уравнения для прогнозирования значений  $T_g$  ФПАЭ.

Среди топологических дескрипторов выделен один из видов индекса Балабана (Jhetp) [32], который имеет положительную корреляцию с показателем  $T_g$  исследуемых ФПАЭ. В работе [33] показано, что топологические дескрипторы, в частности индекс Балабана, хорошо коррелируют с физико-химическими и оптическими свойствами полимеров. Индекс Балабана был также использован для нахождения характеристической вязкости полимеров, содержащих

Таблица 3. Экспериментальные, рассчитанные и спрогнозированные значения  $T_g$  ФПАЭ

		ФПАЭ-1	ФПАЭ-2	ФПАЭ-3	ФПАЭ-4	ФПАЭ-5	ФПАЭ-6	ФПАЭ-7	ФПАЭ-8	ФПАЭ-9	ФПАЭ-10	ФПАЭ-11	ФПАЭ-12	ФПАЭ-13	ФПАЭ-14	ФПАЭ-15	$\bar{Q}^2$	SDEP
	$T_{g\text{экс}}$	109	117	69	96	64	176	189	260	169	198	176	195	201	268	274	-	-
Модель 1	$T_{gp}$	88	93	100	114	70	183	193	248	156	182	171	212	213	262	277	-	-
	$T_{gc}$	83	88	105	116	73	184	194	240	154	178	171	215	214	260	279	0,849	18,42
Модель 2	$T_{gp}$	99	99	98	91	88	176	215	231	149	173	191	201	216	242	294	-	-
	$T_{gc}$	95	93	106	89	95	177	222	224	147	171	192	202	218	236	339	0,649	28,97
Модель 3	$T_{gp}$	105	96	88	99	96	155	203	252	154	169	197	193	229	241	287	-	-
	$T_{gc}$	103	91	92	100	103	146	212	250	152	164	199	192	233	236	296	0,746	24,25
Модель 4	$T_{gp}$	105	95	95	92	96	158	204	254	159	169	198	197	227	239	283	-	-
	$T_{gc}$	103	89	89	92	102	151	212	252	158	167	200	197	231	234	289	0,773	22,86

Примечания:  $T_{g\text{экс}}$  – экспериментально найденное значение  $T_g$  (метод ДСК);  $T_{gp}$  – теоретически рассчитанное значение  $T_g$  (метод QSPR);  $T_{gc}$  – спрогнозированное значение  $T_g$  (метод Leave-one-out).

в своем составе аминокислоты [7]. Дескриптор Mor29p, который относится к классу 3D-MoRSE (Molecule Representation of Structures based on Electron diffraction) дескрипторов [34–36], характеризуется положительной корреляцией с величиной  $T_g$ . Верхние характеристические числа Бурден-матрицы VENv1 и VENp1 [37], взвешенные по объему Ван дер Ваальса и атомной поляризуемостью соответственно, имеют также положительную корреляцию с величиной  $T_g$  исследуемых полимеров. Автокорреляционные дескрипторы, а именно коэффициенты Гери [38], вместе с вышеуказанными числами Бурдена характеризуются наилучшей корреляцией с показателем  $T_g$  ФПАЭ. При этом, коэффициенты Гери, взвешенные по объему Ван дер Ваальса, электроотрицательностью Сандерса и атомной поляризуемостью (GATS2v, GATS2e и GATS2p соответственно), имеют отрицательную корреляцию с показателем  $T_g$ . Со значением  $T_g$  также коррелируют GETAWAY (GEometry, Topology, and Atom-Weights Assembly) дескрипторы [39, 40]. Среди них выделены H0v и R1v дескрипторы,

которые характеризуются положительной корреляцией со значением  $T_g$  ФПАЭ.

Выше указанные дескрипторы широко используются для прогнозирования различных свойств как низкомолекулярных органических соединений, так и полимеров [41–43].

Регрессионный анализ проводили, принимая как зависимую переменную значение  $T_g$  исследуемых ФПАЭ, и независимых переменных – найденные значения дескрипторов. Установлено, что наилучшие результаты прогноза дают модели, которые содержат две независимые переменные. Выделено четыре модели, которые способны наиболее точно объяснить вариацию показателя  $T_g$  ароматических полиэфиров на основе ДФБ. При этом коэффициент  $R^2$  находится в пределах 0,907–0,947. Ниже представлены найденные регрессионные уравнения (модели) для прогнозирования значений  $T_g$  ФПАЭ и их статистические показатели.

Модель 1:

$$T_g = -2982,207 + 218,984 \times (\text{Jhetp}) + 731,026 \times (\text{VENv1})$$

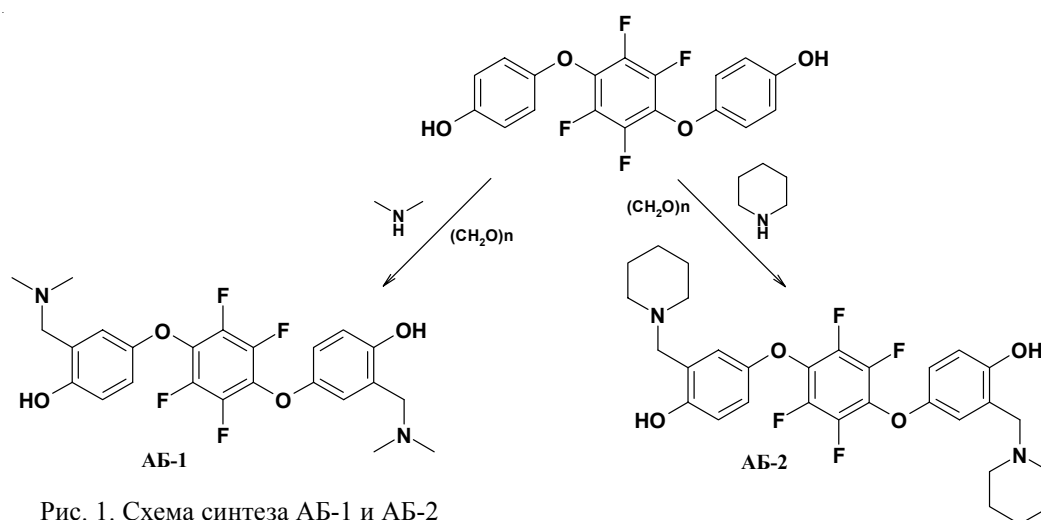


Рис. 1. Схема синтеза АБ-1 и АБ-2

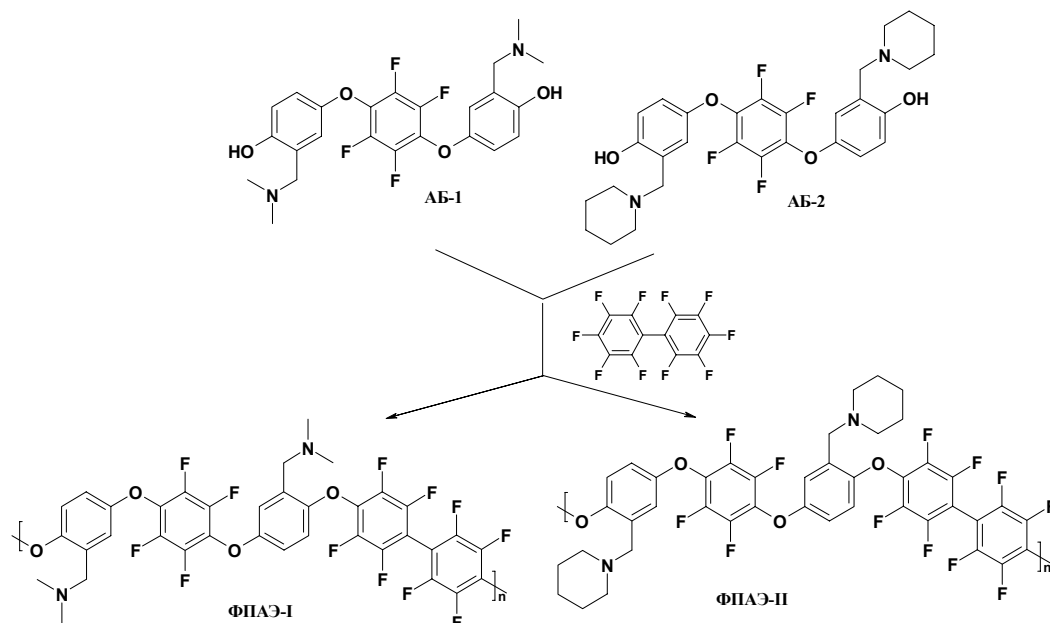


Рис. 2. Схема синтеза ФПАЭ-I и ФПАЭ-II

$N = 15$ ;  $R = 0,973$ ;  $R^2 = 0,947$ ;  $adjusted\ R^2 = 0,938$ ;  $S\ est = 16,94$ ;  $F = 106,858$ ;  $df = 2,12$ ;  $p < 0,0000$ .

Приведенная модель способна объяснить 94,7 % вариаций значений  $T_g$ . Стандартизированные регрессионные коэффициенты ( $\beta$  коэффициенты) показывают, что вклад  $VENv1$  в регрессию несколько больший ( $\beta = 0,73$ ), нежели вклад  $Jhetp$  ( $\beta = 0,514$ ).

Модель 2:

$T_g = 608,563 + 45,830 \times (Mor29p) - 504,151 \times (GATS2v)$   
 $N = 15$ ;  $R = 0,952$ ;  $R^2 = 0,907$ ;  $adjusted\ R^2 = 0,892$ ;  $S\ est = 22,386$ ;  $F = 58,611$ ;  $df = 2,12$ ;  $p < 0,0000$ .

Наибольший вклад в регрессию дает  $GATS2v$  ( $\beta = -0,832$ ). Отрицательный знак при  $\beta$  коэффициенте указывает, что величина  $T_g$  будет понижаться при уменьшении значения  $GATS2v$ . Для  $Mor29p$  значение  $\beta = 0,228$ .

Модель 3:

$T_g = 344,658 - 538,238 \times (GATS2e) + 215,503 \times (H0v)$   
 $N = 15$ ;  $R = 0,953$ ;  $R^2 = 0,908$ ;  $adjusted\ R^2 = 0,892$ ;  $S\ est = 22,325$ ;  $F = 58,969$ ;  $df = 2,12$ ;  $p < 0,0000$ .

Значения  $\beta = -0,808$  для  $GATS2e$ , а для  $H0v$   $\beta = 0,271$ .

Модель 4:

$T_g = 351,558 - 501,208 \times (GATS2p) + 216,332 \times (R1v)$   
 $N = 15$ ;  $R = 0,957$ ;  $R^2 = 0,916$ ;  $adjusted\ R^2 = 0,902$ ;  $S\ est = 21,247$ ;  $F = 65,724$ ;  $df = 2,12$ ;  $p < 0,0000$ .

Значения  $\beta = -0,817$  для  $GATS2p$ , а для  $R1v$   $\beta = 0,252$ .

Качество регрессионных моделей проверяли кросс-валидацией методом исключения по одному (Leave-one-out) [6]. В табл. 3 приведены экспериментальные, рассчитанные и спрогнозированные (при использовании метода Leave-one-out) значения  $T_g$  исследуемых ФПАЭ с использованием всех моделей, а также квадрат коэффициента корреляции перекрестного контроля ( $Q^2$ ) и стандартная ошибка прогноза  $SDEP$ . Показано, что рассчитанный  $Q^2$  находится в

пределах 0,805–0,921 и стандартная ошибка прогноза  $SDEP$  находится в пределах 18,42–28,97, что дает основание считать, что выделенные модели являются статистически значимыми и могут быть использованы для прогнозирования значений  $T_g$  ФПАЭ на основе ДФБ.

С целью экспериментальной проверки способности предложенных в данной работе регрессионных уравнений к точному прогнозу значений  $T_g$  ФПАЭ осуществлен синтез новых ФПАЭ, содержащих аминотетраметиленовый фрагмент в боковой цепи. Для этого на основе 1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторбензола были синтезированы новые аминотетраметиленовые бисфенолы АБ-1 и АБ-2 (рис. 1). Бисфенолы получали в растворе этилового спирта с применением параформальдегида и таких вторичных аминов как диметиламин при синтезе АБ-1 и пиперидин при синтезе АБ-2.

Бисфенолы АБ-1 и АБ-2 являются порошками белого цвета и охарактеризованы методами ИК-,  $^1H$  ЯМР- и  $^{19}F$  ЯМР-спектроскопии.

Синтезированные соединения далее были использованы для получения ФПАЭ (рис. 2) с чередующимися вдоль цепи фрагментами гексафторбензола и ДФБ, а также содержащими аминотетраметиленовый фрагмент в боковой цепи. Так, в результате взаимодействия ДФБ с АБ-1 и АБ-2 соответственно, получены ФПАЭ-I (с фрагментами диметиламина) и ФПАЭ-II (с фрагментами пиперидина).

Структура полимеров доказана с помощью ИК-,  $^1H$  ЯМР- и  $^{19}F$  ЯМР-спектроскопии. Значение характеристической вязкости для ФПАЭ-I составило 0,21, а для ФПАЭ-II – 0,17 дл/г.

С помощью установленных регрессионных уравнений, описывающих взаимосвязь “структура–

Таблица 4. Рассчитанные и экспериментальные значения  $T_g$  для ФПАЭ-I и ФПАЭ-II

	$T_{gp}, ^\circ\text{C}$				$T_{g\text{экс}}, ^\circ\text{C}$
	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Модель 4	
ФПАЭ-I	109	111	101	103	108
ФПАЭ-II	116	100	126	128	118

температура стеклования”, были рассчитаны показатели  $T_g$  для ФПАЭ-I и ФПАЭ-II (табл. 4). Экспериментальные значения  $T_g$  для ФПАЭ-I и ФПАЭ-II были найдены с помощью метода ДСК (табл. 4).

Как видно из табл. 4, все четыре модели достаточно хорошо предсказывают значения  $T_g$  для ФПАЭ-I и ФПАЭ-II, при этом наиболее точна модель №1, в которой в качестве дескрипторов использованы индекс Балабана ( $J_{\text{hetp}}$ ) и одно из верхних характеристических чисел Бурден-матрицы ( $\text{BENv1}$ ). Необходимо

## Литература

- Karelsen M., Lobanov V.S., Katritzky A.R. // Chem. Rev. – 1996. – **96**, № 3. – P. 1027 – 1043.
- Ghasemi J., Saaidpour S., Brown S.D. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2007. – **805**, № 1-3. – P. 27 – 32.
- Properties of polymers : their correlation with chemical structure : their numerical estimation and prediction from additive group contributions / by D. W. van Krevelen. – 4th, completely rev. ed. / K. te Nijenhuis. - Elsevier: Amsterdam. - 2009. - 1004 p.
- Аскадский А.А.; Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
- Коллар А. Н., Губанов В. А. // Фторные заметки. – 2011. – **78**, № 5. – С. 78.
- Afantitis A., Melagraki G., Sarimveis H., Koutentis P.A., Markopoulos J., Igglessi-Markopoulou O. // Polymer. – 2006. – **47**, № 9. – P. 3240 – 3248.
- Mallakpour S., Hatami M., Golmohammadi H. // Polymer. – 2010. – **51**, № 15. – P. 3568 – 3574.
- Liu A., Wang X., Wang L., Wang H., Wang H. // Eur. Polym. J. – 2007. – **43**, № 3. – P. 989 – 995.
- Kholodovych V., Smith J.R., Knight D., Abramson S., Kohn J., Welsh W.J. // Polymer. – 2004. – **45**, № 22. – P. 7367 – 7379.
- Yu X., Yi B., Wang X., Zhiming X. // Chem. Phys. – 2007. – **332**, № 1. – P. 115 – 118.
- Carro A.M., Campisi B., Camelio P., Phan-Tan-Luu R. // Chemom. Intell. Lab. Syst. – 2002. – **62**, № 1. – P. 79 – 88.
- Bertinetto C., Duce C., Micheli A., Solaro R., Starita A., Tinü M.R. // Polymer. – 2007. – **48**, № 24. – P. 7121 – 7129.
- Bertinetto C., Duce C., Micheli A., Solaro R., Starita A., Tinü M.R. // J. Mol. Graphics Modell. – 2009. – **27**, № 7. – P. 797 – 802.
- Yu X., Wang X., Wang H. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2006. – **766**, № 2-3. – P. 113 – 117.
- Liua H., Uhlherr A., Bannister M.K. // Polymer. – 2004. – **45**, № 6. – P. 2051 – 2060.
- Dyckjær J.D., Jonsdottir S.O. // Carbohydr. Res. – 2004. – **339**, № 2. – P. 269 – 280.
- Shevchenko V.V., Tkachenko I.M., Shekera O.V. // Polymer Sci. Ser. B. – 2010. – **52**, № 7-8. – P. 408 – 430.
- Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Гомза Ю.П., Близнюк В.Н., Шекера О.В. // Полимер. журн. – 2010. – **32**, № 3. – С. 243 – 250.
- Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Мужев В.В., Сидоренко А.В., Лысенков Э.А., Шекера О.В. // Полимер. журн. – 2011. – **33**, № 1. – С. 71 – 75.
- Lee H.C., Hong H.S., Kim Y.-M., Choi S.H., Hong M.Z., Lee H.S., Kim K. // Electrochim. Acta. – 2004. – **49**, № 14. – P. 2315 – 2323.
- Mercer F., Goodman T., Wojtowicz J., Duff D. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1992. – **30**, № 8. – P. 1767 – 1770.
- Tie W., Zhong Z.I., Wen P., Lee M.-H., Li X.-D. // Mat. Lett. – 2009. – **63**, № 16. – P. 1381 – 1383.
- Lu Z., Shao P., Li J., Hua J., Qin J., Qin A., Ye C. // Macromolecules. – 2004. – **37**, № 19. – P. 7089 – 7096.
- Wang L., Meng Y.Z., Wang S.J., Shang X.Y., Li L., Hay A.S. // Macromolecules. – 2004. – **37**, № 9. – P. 3151 – 3158.
- Miyatake K., Oyaizu K., Tsuchida E., Hay A.S. // Macromolecules. – 2001. – **34**, № 7. – P. 2065 – 2071.
- Laxmi D., Priyadarshy S. // Biotech Soft. Internet Report. – 2002. – **3**, № 1. – P. 5 – 9.
- Tetko I.V., Gasteiger J., Todeschini R., Mauri A., Livingstone D., Ertl P., Palyulin V.A., Radchenko E.V.,

отметить, что согласно данным табл. 3, именно модель №1 характеризуется наилучшим значением  $Q^2$  и стандартной ошибкой прогноза  $SDEP$  относительно исследуемых в работе ФПАЭ (табл. 1).

Таким образом, в результате QSPR анализа получены регрессионные уравнения с наилучшими статическими показателями, которые могут быть использованы для прогнозирования значений  $T_g$  ароматических полиэфиров на основе декафторбифенила и соответственно целенаправленного синтеза полимеров данного типа. Эффективность данного подхода к прогнозированию величин  $T_g$  ФПАЭ была установлена с помощью экспериментальных данных. Теоретические и экспериментальные исследования дают основания рекомендовать к дальнейшему использованию регрессионное уравнение, полученное на основе верхнего характеристического числа Бурден-матрицы ( $\text{BENv1}$ ) и одного из индексов Балабана ( $J_{\text{hetp}}$ ) в качестве дескрипторов.

- Zefirov N.S., Makarenko A.S., Tanchuk V.Y., Prokopenko V.V.* // J. Comput. Aid. Mol. Des. – 2005. – **19**, № 6. – P. 453 – 463.
28. Вуколов Э.А. Основы статистического анализа. Практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и EXCEL.: учебное пособие. – М.: ФОРУМ. – 2008. – 464 с.
29. Синтезы фторорганических соединений / Под ред. И.Л. Кнунянца, Г.Г. Якобсона. – М.: Химия, 1973. – 312 с.
30. Каменева Т.М., Маличенко Б.Ф., Шелудько Е.В., Погорелый В.К., Шерстюк А.И., Роженко А.Б. // Журн. орг. хим. – 1989. – **25**, № 3. – С. 576-582.
31. Органикум: в 2-х т. Пер. с нем. 4-е изд. – М.: Мир, 2008. – Т.2 – 488 с.
32. Balaban A.T. // Chem.Phys. Lett. – 1982. – **89**, № 5. – P. 399 – 404.
33. Balaban T.-S., Balaban A.T., Bonchev D. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2001. – **535**, № 1-3. – P. 81 – 92.
34. Schuur J.H., Selzer P., Gasteiger J. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1996. – **36**, № 2. – P. 334 – 344.
35. Gasteiger J., Sadowski J., Schuur J., Selzer P., Steinhauer L., Steinhauer V. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1996. – **36**, № 5. – P. 1030 – 1037.
36. Schuur J., Gasteiger J. // Anal. Chem. – 1997. – **69**, № 13. – P. 2398 – 2405.
37. Burden F.R. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1989. – **29**, № 3. – P. 225 – 227.
38. Geary R.C. // Incorp. Statist. – 1954. – **5**, № 3. – P. 115–145.
39. Consonni V., Todeschini R., Pavan M. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2002. – **42**, № 3. – P. 682 – 692.
40. Consonni V., Todeschini R., Pavan M., Gramatica P. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2002. – **42**, № 3. – P. 693 – 705.
41. Perez-Garridoa A., Helguera A.M., Rodriguezb F.G. // Dent. Mater. – 2010. – **26**, № 5. – P. 397 – 415.
42. Gonzalez M.P., Helguera A.M., Diaz H.G. // Polymer. – 2004. – **45**, № 6. – P. 2073 – 2079.
43. Jelcic Z. // Colloids Surf. Part A. – 2004. – **242**, № 1-3. – P. 159 – 166.

Поступила в редакцию 2 марта 2012 г.



## Встановлення кількісного співвідношення ”структура – властивість” між ароматичними поліетерами на основі декафторбіфенілу та їх температурою склування

I.M. Tkachenko<sup>1</sup>, Yu.M. Kononevich<sup>2</sup>, V.V. Davidenko<sup>1</sup>, O.V. Shekera<sup>1</sup>, V.V. Shevchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>Інститут синтетичних полімерних матеріалів ім. М.С. Єніколопова РАН

70, вул. Профсоюзна, Москва, 117393, Росія

*Для оптимізації синтезу ароматичних поліетерів на основі декафторбіфенілу із заданими значеннями температури склування ( $T_g$ ) проведена оцінка зв'язку “структура – температура склування” за допомогою математичних методів і комп'ютерного моделювання (метод QSPR). Створені алгоритми можуть бути використані для дизайну структури вказаних полімерів з необхідними значеннями  $T_g$ . Ефективність знайдених статистичних моделей перевірена експериментальними даними в результаті цілеспрямованого синтезу нових поліетерів на основі декафторбіфенілу, що містять амінометиленовий фрагмент у бічному ланцюзі.*

**Ключові слова:** QSPR-аналіз, температура склування, декафторбіфеніл, ароматичні поліетери, регресійні рівняння.

## Determination of quantitative correlation ”structure – property” between aromatic polyethers on the base of decafluorobiphenyl and their glass-transition temperature

I.M. Tkachenko<sup>1</sup>, Yu.N. Kononevich<sup>2</sup>, V.V. Davidenko<sup>1</sup>, O.V. Shekera<sup>1</sup>, V.V. Shevchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, a foundation of the RAS

70, Profsoyuznaya str., Moscow, 117393, Russia

*The “structure – glass-transition temperature” relationship was estimated via mathematical methods and computer modeling (method QSPR) to optimize the synthesis of aromatic polyethers on the base of decafluorobiphenyl with the preset values of  $T_g$ . The different algorithms were created as a result of used approach. These algorithms can be used to design the structure of the mentioned polymers with necessary values  $T_g$ . Efficiency of the found statistical models was checked up by experimental data obtained from purposeful synthesis of new polyethers on the base of decafluorobiphenyl, containing aminomethylated fragment in the side chain.*

**Key words:** QSPR analysis, glass-transition temperature, decafluorobiphenyl, aromatic polyethers, regression equations.