

УДК 541.64:543.422.23

ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАДНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ В РЕГУЛЯРНО-ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ ДИФЕНИЛЕНОКСИД- ДИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДНЫХ СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

© 2023 г. В. А. Крайкин^{а,*}, А. А. Фатыхов^а, Н. Г. Гилева^а, Т. А. Янгиров^а, С. Н. Салазкин^б

^аУфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71, Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: vkrajkin@mail.ru

Поступила в редакцию 06.10.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 28.12.2022 г.

С помощью метода приращений изучено тетрадное расщепление сигналов узлового четвертичного sp^3 -гибридизированного атома углерода в ряду модельных (со)полиариленфталидов с различной длиной фениленоксифталидных (О) и фенилентифталидных (S) последовательностей: **O-1, OOOS-2, OOS-3, OS-4, SSO-5, SSSO-6, S-7 и OOSS-8**. На основе данных анализа модульных значений диадных инкрементов рассчитаны тетрадные инкременты и предсказано расположение сигналов всех тетрад в спектрах ЯМР ^{13}C индивидуальных (со)полиариленфталидов и их смесей. Достоверность расчетов подтверждена совпадением предсказанных и экспериментальных значений диадных и тетрадных инкрементов для специально синтезированного (со)полиариленфталида OOSS-8, спектрами смесей (со)полиариленфталидов с эквимольным содержанием расщепляемых тетрад, а также хорошей сходимостью их исходных составов, рассчитанных по деконволюированным спектрам.

DOI: 10.31857/S230811392370033X, EDN: PICVM

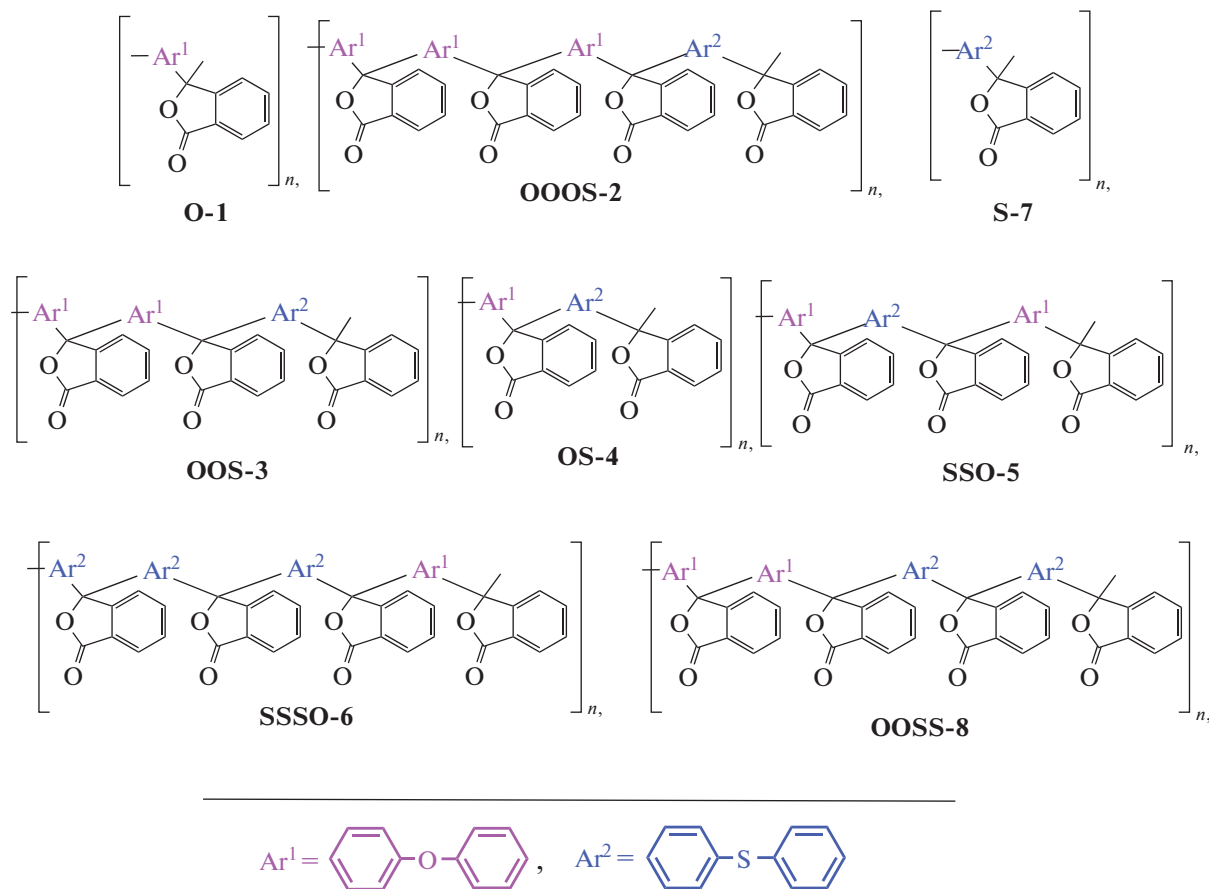
ВВЕДЕНИЕ

С увеличением уровня полиад разница между химическими сдвигами структурно однотипных атомов водорода и углерода, имеющих различное химическое окружение, убывает в геометрической прогрессии. Как правило, разделение сигналов тетрад примерно на порядок ниже, чем диад, а разделение гексад — на порядок ниже, чем тетрад [1, 2]. По этой причине, а также из-за малого отличия в химических сдвигах разных протонов ароматических колец и сложных перекрывающихся мультиплетов подавляющая часть работ по определению микроструктуры ароматических и ароматически-алифатических сополимеров методами спектроскопии ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C выполнена на диадном и триадном уровнях. Из близких к (со)полиариленфталидам по химическому строению и свойствам наиболее изучены сополимеры, синтезируемые на основе тере-, изофталевой кислот и их хлоридов. Так, был выполнен диадный и триадный анализ последовательностей в полиарилатах, полиэфиркетонах, полиэфиркар-

бонатах и полиэфирамидах [3–8]. Подробно исследована композиционная неоднородность полигетероариленов и других классов полимеров [9–12]. Рассмотрение последовательностей, протяженностью выше триадных, как правило, требует специальных подходов — подбор растворителей (в том числе, двухкомпонентных), проведение исследований при повышенных значениях температуры, использование сдвиговых реагентов, улучшающих разрешение мультиплетов. В частности, применение смесевых растворителей (трихлоруксусная кислота/дейтерохлороформ, о-хлорфенол/дейтерохлороформ) позволило определить тетрадные и пентадные последовательности в четырехкомпонентных сополиэфирах [13], а использование $Eu(fod)_3$ — зарегистрировать тетрадное расщепление сигналов терефталевой кислоты в спектрах ароматических сополитерефталатов [14]. При распределении полиад более высокого порядка прибегают к компьютерному моделированию и статистическим методам расчета, основанным на распределениях Бернулли и

цепей Маркова [15, 16]. Во многих случаях для проверки правильности отнесения пиков используют аддитивные схемы [17, 18] и правила аддитивности. Это правило полусуммы, согласно которому хим. сдвиг гетеродиады равен полусумме хим. сдвигов гомодиад [19, 20], и правило равенства сумм хим. сдвигов гомотриад и гетеротриад [21–23].

В настоящей работе методом инкрементов, а также путем подбора составов полимерных смесей и деконволюцией их спектров удалось продемонстрировать тетрадное расщепление сигналов sp^3 -гибридизированного углерода в исчерпывающей серии дифенилокси-дифенилтиофталидных (со)полиариленфталидах (**1–8**):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров

Гомополиариленфталиды **O-1** ($M_n = 22.3 \times 10^3$) и **S-7** ($M_n = 33.7 \times 10^3$) получали по реакции электрофильного замещения Фриделя–Крафтса самоконденсацией псевдохлорангидридов *o*-(4-феноксibenзоил)бензойной и *o*-(4-тиофенилбензоил)бензойной кислот соответственно. Совместной поликонденсацией 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидил)дифенилоксида с дифенилсульфидом выделяли регулярно-чередующийся сополиариленфталид **OS-4** ($M_n = 35.6 \times 10^3$) [24–26]. Сополиариленфталиды триадного и тетрадного строения [27] представляли гетерополиконденсацией псевдохлорангидридов *o*-кетокарбоновых кислот с ди- и триарилфталидами, синтез которых описан в работе [28]:

OOS-3 ($M_w = 49.7 \times 10^3$) получали поликонденсацией 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидил)дифенилсульфида с 3,3-бис-(дифенилоксид)фталидом; **SSO-5** ($M_w = 46.18 \times 10^3$) – взаимодействием 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидил)дифенилоксида с 3,3-бис-(дифенилсульфид)фталидом; **OOOS-2** ($M_w = 34.9 \times 10^3$) и **SSSO-6** ($M_w = 31.7 \times 10^3$) – взаимосвязью 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидил)дифенилоксида с 4,4'-бис-(3-дифенилоксид-3-фталидил)ди-фенилсульфидом и с 4,4'-бис-(3-дифенилсульфид-3-фталидил)дифенилсульфидом соответственно. Соплимер **OOSS-8** ($\eta_{пр} = 0.76$ дл/г; $CHCl_3$, $c = 0.5$ г/дл, $T = 25^\circ C$) синтезировали поликонденсацией 3,3-бис-(дифенилсульфид)фталида с 4,4'-бис-(2-карбоксибензо-ил)[ди(4-феноксифенил)фталидом].

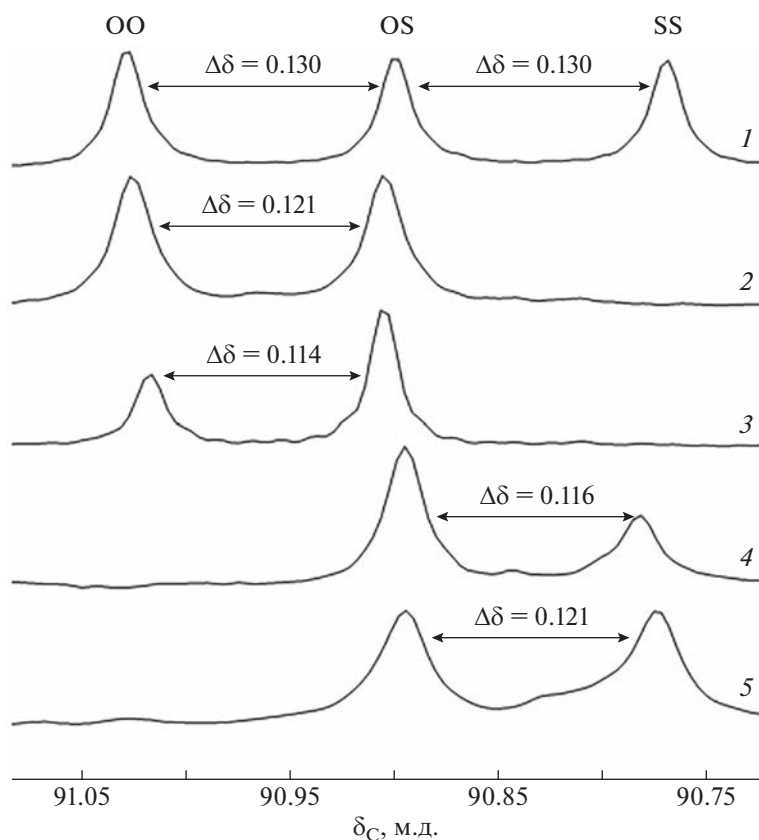


Рис. 1. Спектральная область и диадные инкременты для фталидного атома углерода C^1 сополиариленфталидов смеси O-1 + OS-4 + S-7 (1), OOOS-2 (2), OOS-3 (3), SSO-5 (4) и SSSO-6 (5).

Спектроскопия ЯМР ^{13}C

Все ЯМР-эксперименты выполняли на спектрометре “Bruker AVANCE III” (500 МГц для протонов и 125.76 МГц для углерода) в $CDCl_3$ при 298 К с использованием программного обеспечения “Bruker TopSpin 3.0” с зондом 5 мм, оснащенным катушкой с z-градиентом. Для увеличения разрешения ширину спектрального окна оптимизировали по отношению к исследуемым полиариленфталидам. Для повышения разрешения спектры ЯМР 1H снимали при ширине спектрального окна SW 1600 Гц (3.1 м.д.) на 32 К точек с длительностью импульса 11.5 мкс. Спектры ЯМР ^{13}C измеряли при ширине окна 13.5 кГц (107 м.д.) на 64 К с длительностью импульса 9.7 мкс (30°). Время регистрации составляло 3 с в спектре ЯМР 1H и 5 с в спектре ЯМР ^{13}C . Хим. сдвиги регистрировали относительно внутреннего стандарта ТМС ($\delta = 0.0$ м.д.) для спектра ЯМР 1H и центрального пика $CDCl_3$ ($\delta = 77.0$ м.д.) для спектра ЯМР ^{13}C . Все двумерные спектры измеряли с помощью стандартной программы “Bruker TopSpin 3.0” cosygpqf для ge-2D $[^1H-^1H]$ COSY, noesygpqh для ge-2D $[^1H-^1H]$ NOESY, hsqcetgpf для ge-2D $[^1H-^{13}C]$ HSQC и hmbcgpndqf для ge-

2D $[^1H-^{13}C]$ HMBC. Спектр $[^1H-^1H]$ NOESY записывали с шириной спектрального окна 1600 Гц на 4096×128 точек данных. Спектры ge-2D $[^1H-^{13}C]$ HSQC, а также ge-2D $[^1H-^{13}C]$ HMBC накапливали на 2048×256 точек данных при ширине спектрального окна 1600 Гц для F2 (1H) и 13500 Гц для F1 (^{13}C).

Деконволюцию спектральных кривых осуществляли с помощью программного пакета “OriginPro2016” с использованием для интегрирования перекрывающихся сигналов функций Лоренца и Войта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [20] было установлено, что во фталидных областях спектров (со)полиариленфталидов 1–7 регистрируется не более трех сигналов: $\delta(OO)$, $\delta(OS)$ и $\delta(SS)$ (рис. 1). На основании этого сделано заключение, что при рабочей частоте спектрометра 126 МГц (для ЯМР ^{13}C) можно зафиксировать исключительно диадное расщепление структурно однотипных атомов фталидного цикла. Вместе с тем, обращает на себя внимание незначительное (не превышающие

0.01 м.д.), но закономерное снижение $\Delta\delta = \delta(\text{OO}) - \delta(\text{OS})$ и $\Delta\delta = \delta(\text{OS}) - \delta(\text{SS})$, которое наблюдается при последовательном уменьшении на одно звено, в первом случае длины дифенилоксифталидных, а во втором – дифенилтиофталидных последовательностей. Величина смещения каждого из диадных сигналов в среднем кратна ≈ 0.005 м.д. Обнаруженные закономерности находят свое объяснение, если микрогетерогенность исследованных (со)полиарилефталидов рассматривать на тетрадном уровне, т.е. учитывать экранирующее влияние дальних соседей.

В зависимости от природы соседних гетероароматических фрагментов ближнего (обозначены надстрочными символами) и дальнего окру-

жения (обозначены подстрочными символами) в исследованном ряду (со)полиарилефталидов возможно существование четырех дифенилоксидных $\text{o}_\text{o}^\text{o}$, $\text{o}_\text{s}^\text{o}$, $\text{o}_\text{o}^\text{s}$, $\text{o}_\text{s}^\text{s}$ и четырех дифенилсульфидных $\text{s}_\text{o}^\text{o}$, $\text{s}_\text{s}^\text{o}$, $\text{s}_\text{o}^\text{s}$, $\text{s}_\text{s}^\text{s}$ триадных монад (монады обозначены строчным символом). Триадные монады, сочетаясь попарно, могут образовывать десять центральных диад – $\text{o}_\text{o}\text{Y}\text{o}_\text{o}^\text{o}$, $\text{o}_\text{o}\text{Y}\text{o}_\text{s}^\text{o}$, $\text{o}_\text{o}\text{Y}\text{o}_\text{o}^\text{s}$, $\text{s}_\text{o}\text{Y}\text{o}_\text{o}^\text{o}$, $\text{s}_\text{o}\text{Y}\text{o}_\text{s}^\text{o}$, $\text{s}_\text{s}\text{Y}\text{o}_\text{o}^\text{o}$, $\text{s}_\text{s}\text{Y}\text{o}_\text{s}^\text{o}$, $\text{o}_\text{s}\text{Y}\text{s}_\text{o}^\text{o}$, $\text{o}_\text{s}\text{Y}\text{s}_\text{s}^\text{o}$, $\text{s}_\text{s}\text{Y}\text{s}_\text{s}^\text{s}$ (где Y – фталидный цикл) в составе десяти фталидцентрированных тетрад – OOOO, OOOS, SOOS, OOSO, OOSS, SOSS, SSSS, SSSO, SSOS, OSOS (табл. 1):

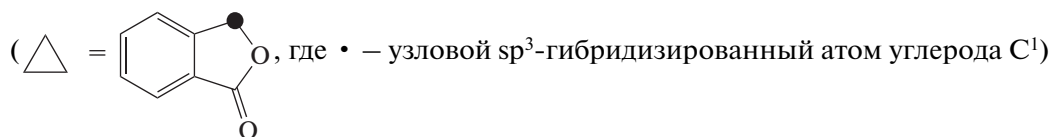
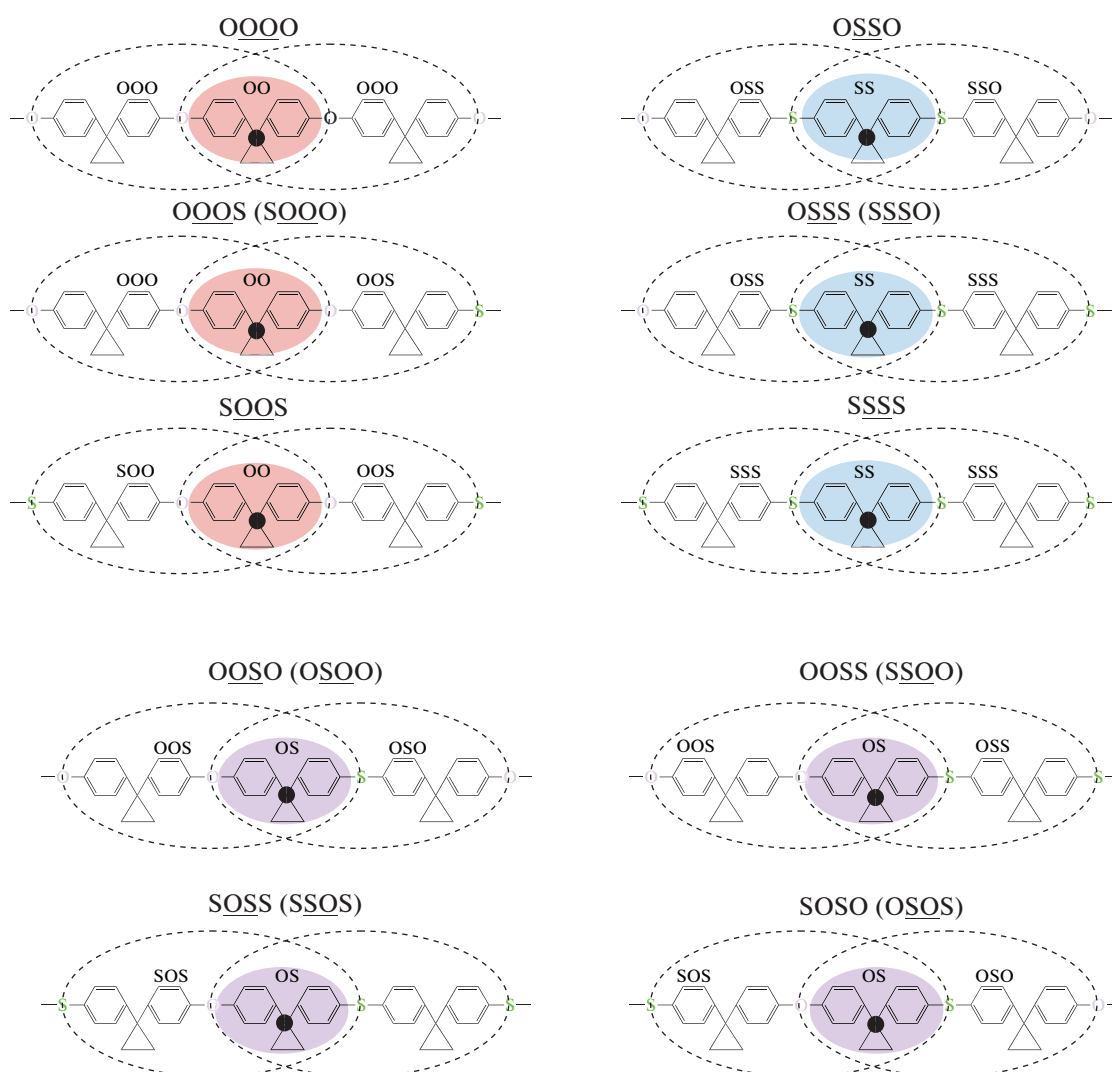


Таблица 1. Тетрадный состав (со)полиариленфталидов 1–8 и их смесей

Полимер (смесь)	Гомотетрады			Гетеротетрады			Гомотетрады		
O-1	OOOO	—	—	—	—	—	—	—	—
OOOS-2	—	OOOS	—	OOSO	—	—	—	—	—
OOS-3	—	—	SOOS	OOSO	—	—	—	—	—
OS-4	—	—	—	—	SOSO	—	—	—	—
SSO-5	—	—	—	—	—	SOSS	OSSO	—	—
SSSO-6	—	—	—	—	—	SOSS	—	OSSS	—
S-7	—	—	—	—	—	—	—	—	SSSS
OOSS-8	—	—	SOOS	—	OOSS	—	OSSO	—	—
1 + 4 + 7	OOOO	—	—	—	SOSO	—	—	—	SSSS
3 + 1	OOOO	—	SOOS	OOSO	—	—	—	—	—
5 + 7	—	—	—	—	—	SOSS	OSSO	—	SSSS
3 + 5	—	—	SOOS	OOSO	—	SOSS	OSSO	—	—
2 + 6	—	OOOS	—	OOSO	—	SOSS	—	OSSS	—

Из-за полного перекрытия пиков тетрадное расщепление не обнаруживается ни в спектрах статистических сополимеров, ни в спектрах полных смесей исследованных (со)полиариленфталидов. Однако оно отчетливо проявляется в неравенстве диадных инкрементов фталидных атомов, особенно sp^3 -гибридизированного углерода C^1 индивидуальных (со)полиариленфталидов (см. рис. 1).

Оперируя только значениями усредненных диадных инкрементов, можно рассчитать вклады дальних соседей в экранирование этого атома в центральных диадах всех фталидцентрированных тетрад, т.е. определить тетрадные инкременты Δ_o и Δ_s .

Для сополиариленфталидов с преобладанием дифениленоксидных фрагментов (OOOS-2, OOS-3) можно записать

$$\delta(^o_o o_Y o_s^o) - \delta(^s_o o_Y s_o^o) \approx 0.120 \quad (1a)$$

$$\delta(^o_s o_Y o_s^o) - \delta(^s_o o_Y s_o^o) \approx 0.115 \quad (1b)$$

Вычитая (1b) из (1a):

$$\delta(^o_o o_Y o_s^o) - \delta(^o_s o_Y o_s^o) - [\delta(^o_s o_Y o_s^o) - \delta(^s_o o_Y s_o^o)] \approx 0.120 - 0.115,$$

получим

$$\delta(^o_o o_Y o_s^o) - \delta(^s_o o_Y o_s^o) \approx 0.005$$

Откуда

$$\delta(^o_o o_Y o_s^o) + \Delta_s = \delta(^s_o o_Y o_s^o), \quad \text{где} \quad \Delta_s \approx -0.005$$

Аналогичным образом в “дифениленсульфидном” ряду (со)полиариленфталидов (SSO-5, SSSO-6) можно найти значение инкремента Δ_o :

$$\delta(^s_s o_Y s_s^o) - \delta(^s_o s_Y s_s^o) \approx 0.120 \quad (2a)$$

$$\delta(^s_s o_Y s_s^o) - \delta(^s_o s_Y s_o^o) \approx 0.115 \quad (2b)$$

Вычитая (2b) из (2a):

$$\delta(^s_s o_Y s_s^o) - \delta(^s_o s_Y s_s^o) - [\delta(^s_s o_Y s_s^o) - \delta(^s_o s_Y s_o^o)] \approx 0.120 - 0.115,$$

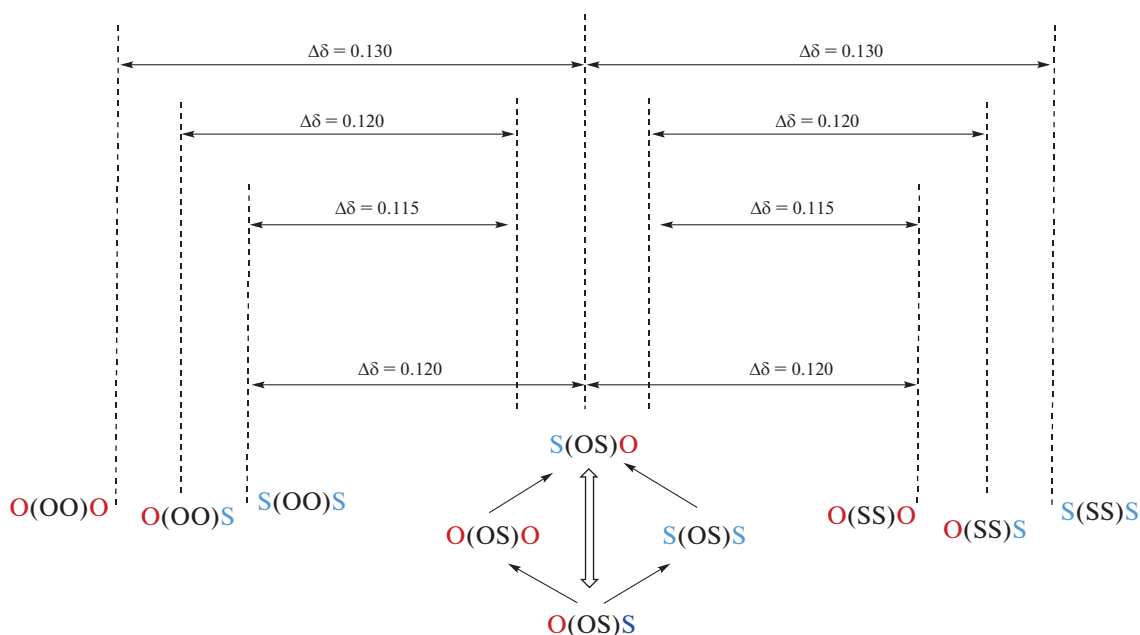
получим

$$\delta(^s_s s_Y s_s^o) - \delta(^s_o s_Y s_s^o) \approx 0.005$$

Откуда

$$\delta(^s_s s_Y s_s^o) + \Delta_o \approx \delta(^s_o s_Y s_s^o), \quad \text{где} \quad \Delta_o = +0.005$$

Приведенные выше, а также и другие структурные переходы между тетрадами, которые можно записать с помощью диадных и тетрадных инкрементов, представлены в виде обобщенной схемы:



Данная схема позволяет выдвинуть ряд предположений относительно спектральных характеристик синтезированного позже (со)полиарилленфталида OOSS-8: хим. сдвиг несимметричной гетеротетрады OOSS данного сополимера должен совпадать с хим. сдвигом гетеротетрады OSQS в сополимере OS-4; также для этого сополимера должны соблюдаться аддитивные соотношения, такие как $\Delta\delta = \delta(\text{SOOS}) - \delta(\text{OOSS}) = \delta(\text{OOSS}) - \delta(\text{OSSO}) \approx 0.120$ м.д.

Для доказательства приведенных предположений рассмотрим структурные пошаговые переходы и обусловленные этими переходами изменения хим. сдвигов, которые имеют место при замене в гетеротетрадах — дальнего дифенилоксидного соседа на дифенилсульфидный, и наоборот — дальнего дифенилсульфидного на дифенилоксидный.

Согласно схеме, к тетраде OOSS от гетеротетрады OSQS можно перейти как через тетраду OSQO, имеющую центральную гетеродииду OS с дальним дифениленоксидным окружением, так и через тетраду SQSS, центральная диада которой имеет дальнее дифениленсульфидное окружение. В первом случае, надо сначала в О-центрированной триаде заменить дальний S-фрагмент на О-фрагмент (смещение сигнала в высокочастотную область спектра):

$$\delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_o^o) + \Delta_o = \delta({}_o^s\text{O}_Y\text{S}_o^o) \quad (3a)$$

Затем в S-центрированной триаде заменить О-фрагмент на S-фрагмент (смещение сигнала в низкочастотную область):

$$\delta({}_o^s\text{O}_Y\text{S}_o^o) + \Delta_s = \delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_s^o) \quad (3б)$$

Вычитая почленно (3б) из (3а), получим

$$\delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_o^o) + \Delta_o - [\delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_o^o) + \Delta_s] = \delta({}_o^s\text{O}_Y\text{S}_o^o) - \delta({}_o^s\text{O}_Y\text{S}_s^o),$$

и учитывая, что $|\Delta_o| \approx |-\Delta_s|$, будем иметь

$$\delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_o^o) = \delta({}_o^s\text{O}_Y\text{S}_s^o)$$

Аналогичный конечный результат будет получен, если выполнить переход к OOSS по второму варианту — через тетраду SQSS с дифениленсульфидным дальним окружением центральной гетеродииды. Для этого необходимо сначала О-фрагмент заменить на S-фрагмент в О-центрированной триаде:

$$\delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_o^o) - \Delta_s = \delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_s^o), \quad (4a)$$

а затем S-фрагмент на О-фрагмент в S-центрированной триаде:

$$\delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_s^o) + \Delta_o = \delta({}_o^s\text{O}_Y\text{S}_s^o) \quad (4б)$$

Вычитая почленно (4б) из (4а), получим

$$\delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_o^o) - \Delta_s = \delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_s^o) + \Delta_o = \delta({}_o^s\text{O}_Y\text{S}_s^o)$$

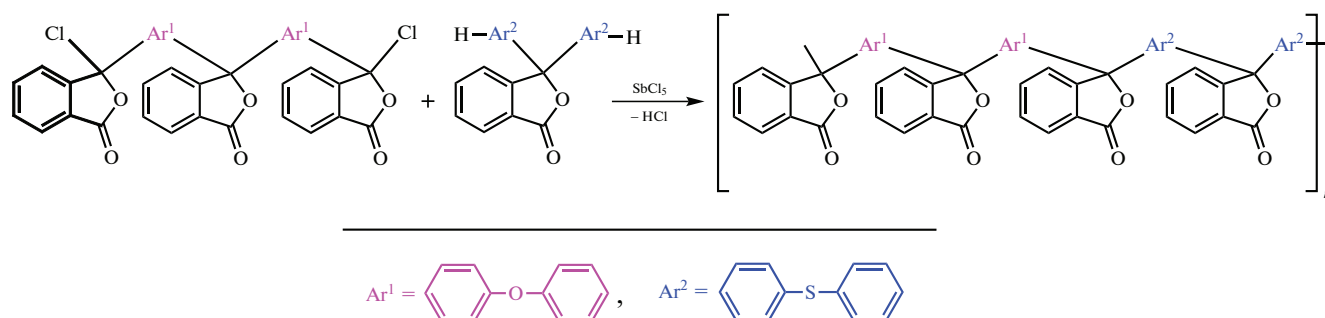
Откуда

$$\delta({}_s^s\text{O}_Y\text{S}_o^o) = \delta({}_o^s\text{O}_Y\text{S}_s^o)$$

Из данных переходов следует, что пик центральной гетеродииды сначала смещается в высокочастотную (низкочастотную) область спектра, после чего возвращается в исходное положение. Таким образом, перемена местами дальних фрагментов “О” и “S” без изменения брутто-состава тетрад (при равенстве тетрадных инкрементов Δ_o и Δ_s) никак не отражается на хим. сдвиге диады OS.

Сделанные выше предположения были полностью подтверждены встречным синтезом (со)полиариленфталида OOSS-8. В синтезе этого сополимера был впервые использован олигомерный

дихлорангидрид нового фталидцентрированного типа, который, в свою очередь, получен на основе новой (фталидсодержащей) дикетокربонной кислоты:



Помимо синтеза нового сополимера для проверки правильности отнесения тетрадных сигналов была приготовлена серия растворов смесей (со)полиариленфталидов 1–8. Так, составлено шесть полимерных смесей с примерно одинаковым мольным соотношением (1 : 1) расщепляемых тетрад, что позволило зарегистрировать тетрадное расщепление сигналов различающихся на

≈ 0.01 м.д. в следующих парах: OOOO и SOOS, OOSO и SOSS, OSSO и SSSS (рис. 2). На рис. 2 также видно, что несимметричные (по дальнему окружению) тетрады OOQS, OSQS=OQSS и OSSS, отличающиеся от соответствующих близлежащих симметричных тетрад примерно на ± 0.005 м.д., как и следовало ожидать, располагаются между ними. Деконволюция спектров всех смесей вы-

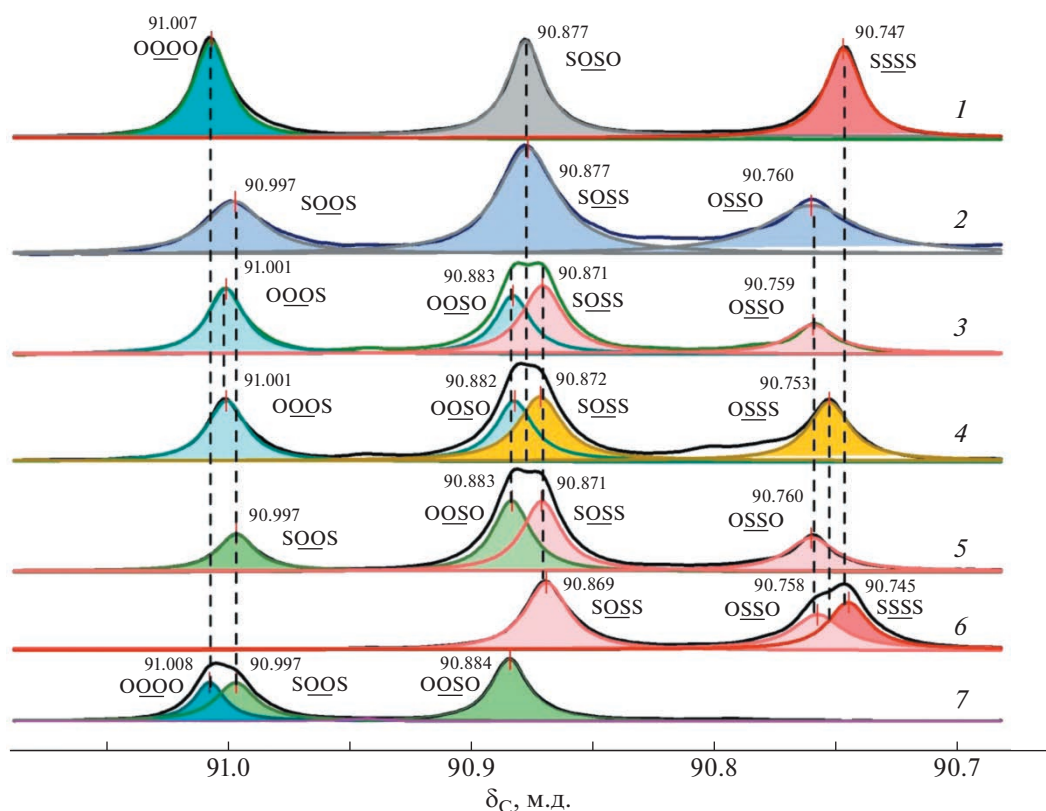


Рис 2. Спектры ЯМР¹³ С индивидуального (со)полиариленфталида OOSS-8 (2) и его смесей O-1 + OS-4 + S-7 (1), OOOO-2 + OSS-5 (3), OOOO-2 + OSSS-6 (4), OOS-3 + OSS-5 (5), OSS-5 + SSSS-7 (6), O-1 + OOS-3 (7).

Таблица 2. Исходное и рассчитанное по деконволюированным спектрам (в скобках) мольное содержание сополиарилефталидов 1–8 в искусственных смесях

Смесь	Сополиарилефталиды, мол.%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1 + 7 + 8	0.13 (0.13)	—	—	—	—	—	0.13 (0.14)	0.74 (0.73)
1 + 3	0.29 (0.26)	—	0.71 (0.74)	—	—	—	—	—
5 + 7	—	—	—	—	0.29 (0.26)	—	0.71 (0.74)	—
3 + 5	—	—	0.50 (0.49)	—	0.50 (0.51)	—	—	—
2 + 6	—	0.48 (0.46)	—	—	—	0.52 (0.54)	—	—

явила абсолютную аддитивность хим. сдвигов тетрад:

$$\delta(\text{OOOO}) + \delta(\text{SSSS}) = 91.007 + 90.747 = 181.754$$

$$\delta(\text{OOOS}) + \delta(\text{SSSO}) = 91.001 + 90.753 = 181.754$$

$$\delta(\text{SOOS}) + \delta(\text{OSSO}) = 90.997 + 90.759 = 181.756$$

$$\delta(\text{OOSO}) + \delta(\text{SOSS}) = 90.883 + 90.871 = 181.754$$

$$\delta(\text{SOSO}) = \delta(\text{OOSS}) = 290.877 + 90.877 = 181.754,$$

а также применимость к ним правила равенства несимметричных и симметричных полиад:

$$\delta(\text{OOOO}) + \delta(\text{SSSS}) = \delta(\text{OOOS}) + \delta(\text{SSSO})$$

$$\delta(\text{OOOO}) + \delta(\text{SSSS}) = \delta(\text{SOOS}) + \delta(\text{OSSO})$$

$$\delta(\text{OOOO}) + \delta(\text{SSSS}) = \delta(\text{OOSO}) + \delta(\text{SOSS})$$

$$\delta(\text{OOOS}) + \delta(\text{SSSO}) = \delta(\text{SOOS}) + \delta(\text{OSSO})$$

$$\delta(\text{OOOS}) + \delta(\text{SSSO}) = \delta(\text{OOSO}) + \delta(\text{SOSS})$$

$$\delta(\text{SOOS}) + \delta(\text{OSSO}) = \delta(\text{OOSO}) + \delta(\text{SOSS})$$

и его частного случая — правила полусуммы:

$$\delta(\text{SOOO}) = \delta(\text{OOSS}) = 1/2[\delta(\text{OOOO}) + \delta(\text{SSSS})] = 1/2[\delta(\text{OOOS}) + \delta(\text{SSSO})] = 1/2[\delta(\text{SOOS}) + \delta(\text{OSSO})]$$

Вместе с тем, деконволюция показала, что значения площади под спектральными кривыми смесей (со)полиарилефталидов аддитивно складываются из значений площади тетрадных лоренцианов, свидетельством чего является хорошее соответствие исходных составов смесей с составами, рассчитанными по деконволюированным спектрам (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хим. сдвиги фталидных углеродных атомов отражают не только диадное, но и тетрадное строение изученных (со)полиарилефталидов. Тетрадное разделение сигналов максимально для sp^3 -гибридизированных атомов углерода C^1 . Хим. сдвиг каждого из этих атомов в тетрадах может быть рассчитан по аддитивным схемам, необходимым условием применимости которых является структурная аддитивность, т.е. наличие одинакового набора ближних и дальних заместителей в левой и правой частях уравнений аддитивности. Важно, что полученные результаты могут быть использованы для анализа микрогетерогенности статистических и блочных дифенилоксид-дифенилсульфидсодержащих (со)полиарилефталидов, а также для установления тонких различий в порядке присоединения к растущей полимерной цепи симметричных и несимметричных фталидсодержащих мономеров этого ряда.

Регистрация спектров ЯМР проведена на оборудовании Центра коллективного пользования “Химия” и “Агидель” Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

Работа выполнена в рамках Госзадания по темам №№ 122031400279-9, 122031400282-9 и 075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kinsinger J.B., Fischer T., Wilson C.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1967. V. 5. P. 285.
2. Hellwege K.H., Johnsen U., Kolbe K. // Kolloid-Z. u. Z. Polym. 1966. V. 214. P. 45.
3. Giammanco G., Martinez de Ilarduya A., Alla A., Munoz-Guerra S. // Biomacromolecules. 2010. V. 11. P. 2512.

4. Kint D.P.R., Martinez de Ilarduya A., Munoz-Guerra S. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 314.
5. Martinez de Ilarduya A., Kint D.P.R., Munoz-Guerra S. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 4596.
6. Matsuda H., Asakura T., Miki T. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 4664.
7. Matsuda H., Nagasaka B., Asakura T. // *Polym. J.* 2003. V. 35. № 9. P. 740.
8. Matsuda H., Asakura T., Nakagawa Y. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 6160.
9. Montaudo G., Montaudo M.S., Scamporrino E., Vitalini D. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 5099.
10. Zhang Y., Feng Z.-G., Zhang Ai.-Y. // *Polym. Int.* 2003. V. 52. P. 1351.
11. Урман Я.Г. // *Высокомолек. соед. А*. 1982. Т. 24. № 9. С. 1795.
12. Zhou X.-M., Jiang Z.-H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2005. V. 43. P. 1624.
13. Matsuda H., Asakura T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 2163.
14. Matlengiewicz M. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. P. 473.
15. Ross J.F. // *J. Macromol. Sci. A*. 1987. V. 24. № 2. P. 211.
16. Pasich M., Henzel N., Matlengiewicz M. // *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2013. V. 18. P. 105.
17. Hansen P.E. // *Org. Magn. Reson.* 1979. V. 12. № 3. P. 109.
18. Jin J.-I., Chang J.-H., Hatada K., Ute K., Hotta M. // *Polymer*. 1992. V. 33. № 7. P. 1374.
19. Fatykhov A.A., Sedova E.A., Egorov A.E., Salazkin S.N., Kraikin V.A. // *Magn. Reson. Chem.* 2017. V. 55. P. 958.
20. Kraikin V.A., Fatykhov A.A., Gileva N.G., Kravchenko A.A., Salazkin S.N. // *Magn. Reson. Chem.* 2021. V. 59. P. 61.
21. Levy G.C., Nelson G.L. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*. New York: Wiley, 1972.
22. Урман Я.Г., Алексеева С.Г., Слоним И.Я. // *Высокомолек. соед. А*. 1977. Т. 19. № 2. С. 299.
23. Алексеева С.Г., Павлова А.Я., Урман Я.Г., Доброхотова М.К., Слоним И.Я., Фрунзе Т.М. // *Высокомолек. соед. А*. 1981. Т. 23. № 7. С. 1505.
24. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // *Докл. АН СССР*. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
25. Золотухин М.Г., Егоров А.Е., Седова Э.А., Сорокина Ю.Л., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А. // *Докл. АН СССР*. 1990. Т. 311. № 1. С. 127.
26. Kraikin V.A., Gileva N.G., Sedova E.A., Kuznetsov S.I., Fatykhov A.A., Musina Z.N., Salazkin S.N. // *Polymer Science A*. 2004. V. 46. № 10. P. 1027.
27. Гилева Н.Г., Фатыхов А.А., Янгиров Т.А., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А. // *Вестн. Башкирского ун-та*. 2020. Т. 25. № 1. С. 38.
28. Gileva N.G., Nosovskaya I.I., Fatykhov A.A., Salazkin S.N., Kraikin V.A. // *Russ. J. Org. Chem.* 2019. V. 55. № 2. P. 174.