

УДК 541.64:547.279

## ПРОСТЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИНИТРОДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

© 2008 г. А. Л. Рusanов\*, Л. Г. Комарова\*, М. П. Пригожина\*,  
А. А. Аскадский\*, С. А. Шевелев\*\*, М. Д. Дутов\*\*,  
О. В. Серушкина\*\*, V. Yu. Voytekunas\*\*\*, M. J. M. Abadie\*\*\*

\*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмиянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук

\*\*\*Universite Montpellier 2, S. T. L., Place Eugene Bataillon 34095  
Montpellier Cedex 5, France

Поступила в редакцию 01.08.2007 г.

Принята в печать 11.09.2007 г.

Простые ароматические полиэфиры, содержащие фенилсульфоновые боковые группы, получены реакцией ароматического нуклеофильного полинитрозамещения с использованием 3,5-динитродифенилсульфона в качестве электрофильного мономера, активированного *m*-заместителями. Полимеры отличаются растворимостью в широком ряду органических растворителей и большими интервалами между температурами размягчения и термодеструкции, что определяет их улучшенную перерабатываемость в изделия.

Наиболее распространенным методом синтеза простых ароматических полиэфиров (ПАПЭ) является реакция нуклеофильного ароматического замещения [1, 2], предполагающая использование в качестве исходных соединений активированных дигалоидариленов и бисфенолятов. Значительно меньшее распространение получили реакции синтеза ПАПЭ с использованием в качестве электрофилов динитроароматических соединений [3–11]; возможно, это связано с тем, что образующиеся в ходе поликонденсации реакционноспособные нитрит-ионы вызывают при повышенных температурах ряд побочных процессов [12, 13]. В большинстве случаев активирующие электроноакцепторные группы располагаются в *пара*-положениях (реже – в *ортоположениях*) по отношению к атомам галоида или нитрогруппам, активируя электрофильные центры за счет уменьшения электронной плотности на *ipso*-углеродных атомах; кроме того, активирующие группы стабилизируют анионный интермедиат-комплекс Майзенгеймера. В принципе, очень сильные электроноакцепторные группы, расположенные в *метаположениях* к реакционному центру, могут обес-

печить достаточную активацию последних для участия в реакциях нуклеофильного ароматического замещения [14], однако известны лишь несколько примеров использования этой концепции применительно к получению полимеров [14–18].

В рамках настоящего исследования была предпринята попытка синтеза ПАПЭ на основе динитросоединений, являющихся производными 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) [15, 16], и, в частности, 3,5-динитродифенилсульфона [19].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3,5-Динитродифенилсульфон был получен согласно работе [19] в результате ряда последовательных реакций, включающих: окислительное деметилирование ТНТ, ведущее к получению 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) [20, 21]; ароматическое нуклеофильное замещение одной нитрогруппы в ТНБ на тиофеноксидный остаток с образованием 3,5-динитродифенилсульфида [22]; окисление сульфидной группы до сульфоновой под действием  $H_2O_2$  в среде ледяной уксусной кислоты, приводящее к получению 3,5-динитродифенилсульфона [22].

E-mail: komarova@ineos.ac.ru (Комарова Людмила Григорьевна).

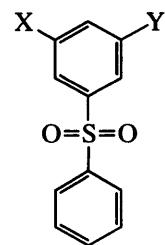
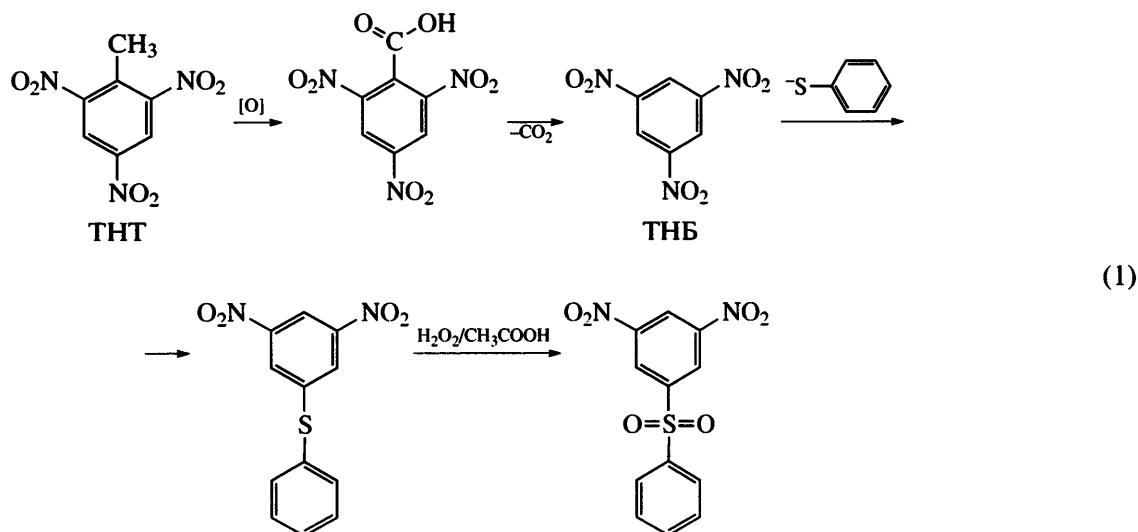


Таблица 1. Некоторые характеристики замещенных дифенилсульфонов общей формулы

-X	-Y	$T_{\text{пл}}$ , °C	Элементный анализ, %				Выход, %
			найдено	вычислено	C	H	
					C	H	N
-NO <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	169–170	47.16 46.75	2.95 2.62	9.35 9.09	10.08 10.04	93
-O-	-NO <sub>2</sub>	119–120	61.20 60.84	4.02 3.69	4.24 3.94	8.80 9.02	74
-O-	-O-	87–88	71.98 71.62	4.90 4.51	—	7.37 7.97	67

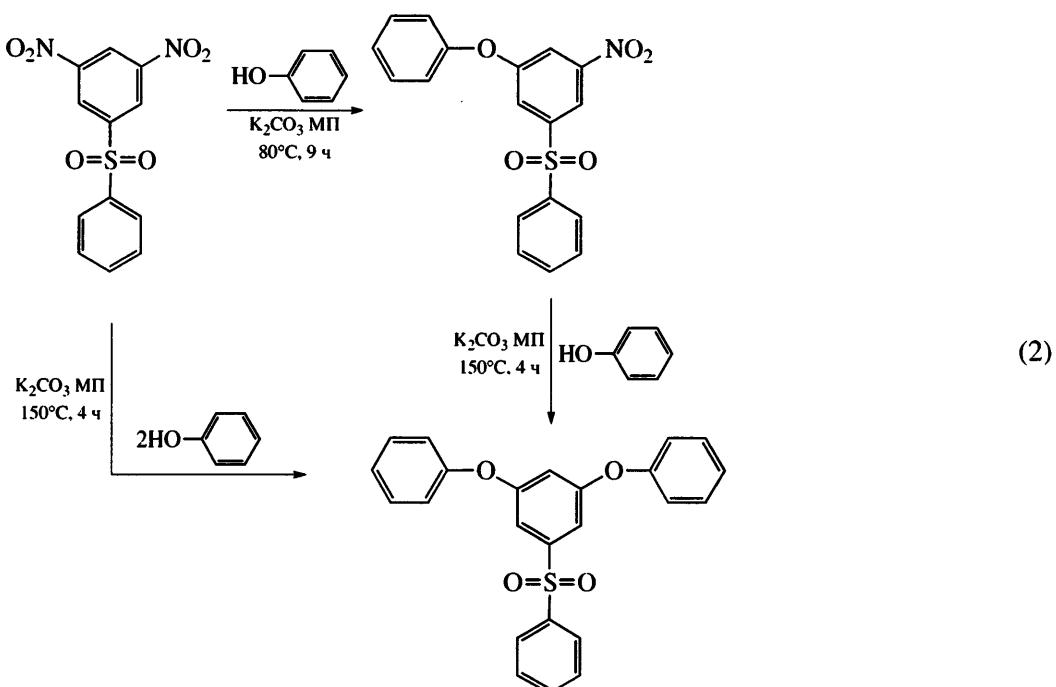
Перечисленные выше превращения могут быть представлены в виде общей схемы



Строение 3,5-динитродифенилсульфона было подтверждено данными ИК-спектроскопии (наличие максимумов поглощения при 1346 и 1542  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для нитрогрупп [23], и в областях 1098, 1185 и 1334  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для

дифенилсульфоновой группы [23]), спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н и элементного анализа (табл. 1).

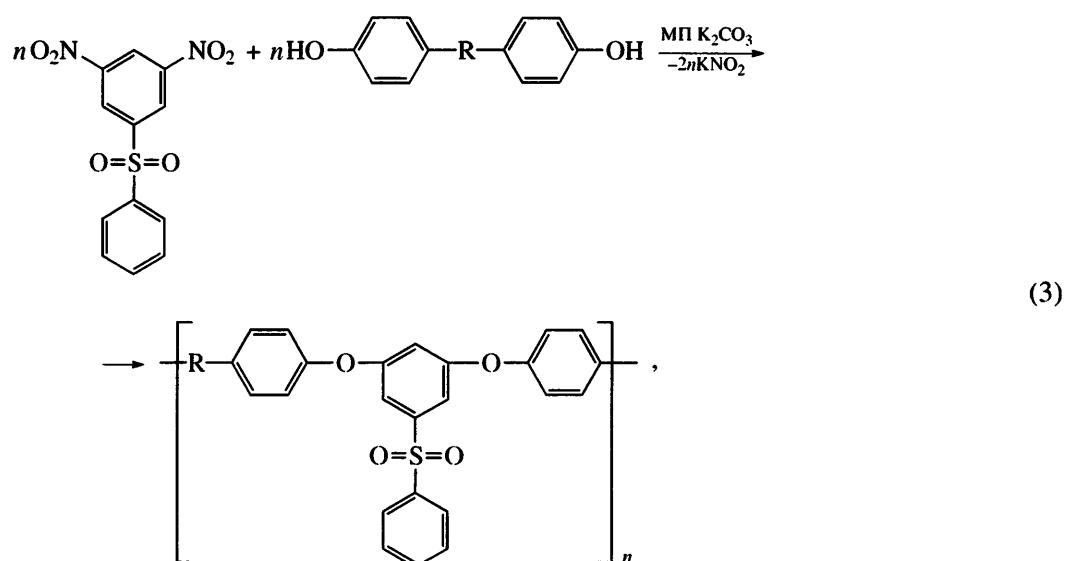
Синтезу полимеров предшествовало изучение модельной реакции 3,5-динитродифенилсульфона с одной и двумя молекулами фенола в условиях реакции нуклеофильного ароматического замещения:



Взаимодействие 3,5-динитродифенилсульфона с 1 молем фенола в N-метилпирролидоне (МП) в присутствии  $K_2CO_3$  осуществлялось в мягких условиях ( $80^\circ C$ , 6 ч) и приводило к образованию 3-нитро-5-феноксидифенилсульфона с выходом 74% (после перекристаллизации). Строение продукта было подтверждено данными спектроскопии ЯМР  $^1H$  и элементного анализа (табл. 1). Не исключено, что по аналогии с работой [14] в смеси продуктов реакции могут содержаться непрореагировавший 3,5-динитродифенилсульфон и 3,5-дифеноксидифенилсульфон. Образование последнего эффективно протекает в более жестких условиях ( $150^\circ C$ , 4 ч),

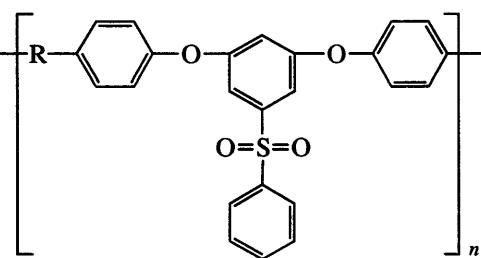
что обусловлено значительным уменьшением реакционной способности нитрогруппы в 3-нитро-5-феноксидифенилсульфоне по сравнению с 3,5-динитродифенилсульфоном. Тем не менее замещение нитрогруппы в 3-нитро-5-феноксидифенилсульфоне происходит достаточно гладко, что предопределило возможность распространения рассматриваемой реакции на синтез ПАПЭ.

Полимеры получали взаимодействием 3,5-динитродифенилсульфона с бисфенолами в условиях реакции нуклеофильного ароматического замещения в соответствии со схемой



где  $-R-: -, -C(CH_3)_2-, -O-$ .

Таблица 2. Некоторые характеристики ПАПЭ общей формулы



-R-	$\eta_{\text{прив}}^*$ (МП, 25°C), дл/г	$\frac{M_n}{M_w}$	Температура, °C			Выход, %
			размягчения	стеклования**	разложения	
-	0.36 0.48	9681 37697	175	192	420	76
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.30 0.40	12849 32037	142	182	360	53
-O-	0.43 0.45	15670 31166	138	205	390	86

\* В числителе дана приведенная вязкость растворов ПАПЭ до переосаждения, в знаменателе – после переосаждения.

\*\* Расчетные значения.

Все реакции синтеза ПАПЭ протекают гомогенно и приводят к образованию полимеров с выходом, близким к количественному, и приведенной вязкостью 0.30–0.43 дл/г (табл. 2). Полимеры содержат значительное количество олигомерных продуктов, которые, согласно работе [14], могут представлять собой макроциклические соединения. После переосаждения из хлороформа в метанол выход полимеров существенно уменьшался (53–86%), а вязкостные характеристики увеличивались (0.40–0.48) (табл. 2), что может быть следствием освобождения ПАПЭ от олигомерных фракций. Вязкостные характеристики переосажденных полимеров, приведенные в табл. 2, соответствуют  $M_n = (9.6–15.6) \times 10^3$  и  $M_w = (3.1–3.8) \times 10^4$ .

Строение ПАПЭ было подтверждено данными ИК-спектроскопии, по которым практически полностью отсутствуют максимумы поглощения в области 1346 и 1542 см<sup>-1</sup>, относящиеся к нитро-группам [23], и появляются максимумы поглощения в области 1217 см<sup>-1</sup>, характерные для диарил-эфирных связей [23].

Все синтезированные ПАПЭ аморфны, что обусловлено наличием в основных цепях макромолекул *мета*-фениленовых фрагментов, а также фенилсульфоновых заместителей. Фазовое состояние полимеров в сочетании с присутствием

в основных цепях макромолекул двух простых эфирных связей на звено, *мета*-фениленовых фрагментов, фенилсульфоновых заместителей, а также изопропилиденовых групп определяют хорошую растворимость синтезированных ПАПЭ в таких растворителях, как МП, ДМСО, ТГФ, хлороформ, хлористый метилен и другие. Согласно данным термомеханического анализа, полимеры размягчаются в интервале 138–175°C, причем наибольшую  $T_{\text{размягч}}$  имеет ПАПЭ на основе 4,4'-диоксидифенила, а  $T_{\text{размягч}}$  ПАПЭ на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и 4,4'-диоксидифенилоксида сравнимы между собой.

Отметим, что экспериментально определенные  $T_{\text{размягч}}$  полностью совпадают с  $T_c$ , найденными с помощью ДСК [14], но значительно ниже  $T_c$ , полученных расчетным путем [24] (табл. 2). Вероятно, это обусловлено тем обстоятельством, что ММ синтезированных ПАПЭ сравнительно невелики и находятся в той области, где  $T_c$  зависят от ММ полимеров.

Температура начала деструкции синтезированных ПАПЭ (воздух,  $\Delta T = 10$  К/мин) лежит в пределах 360–420°C, а температура 10%-ной потери массы – в интервале 420–470°C.

Большие интервалы между температурами размягчения и деструкции, а также хорошая рас-

творимость ПАПЭ в широком наборе органических растворителей определяют улучшенную перерабатываемость синтезированных ПАПЭ в изделия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Получение 3,5-динитродифенилсульфона*

Смесь 0.03 моля 3,5-динитродифенилсульфида [20], 10.2 мл 35%-ной  $H_2O_2$  и 70 мл ледяной уксусной кислоты кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч, после чего реакционную смесь охлаждали, осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали.

Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 7.71 (м) (3Н), 8.28 (д) (2Н,  $^3J = 8.1$  Гц), 8.95 (д) (2Н,  $^4J = 2.3$  Гц), 9.01 (д) (1Н,  $^4J = 2.3$  Гц).

#### *Получение 3-нитро-5-феноксидифенилсульфона*

К смеси 2.35 г (0.025 моля) фенола, 3.45 г (0.025 моля)  $K_2CO_3$  и 15 мл МП приливали раствор 7.7 г (0.025 моля) 3,5-динитродифенилсульфона в 10 мл МП. Смесь перемешивали в течение 6 ч при 80°C, выливали в 120 мл холодной воды, осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали.

Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 7.20 (д) (2Н,  $^3J = 8.1$  Гц), 7.31 (м) (1Н), 7.50 (м) (2Н), 7.68 (м) (3Н), 7.86 (д) (1Н,  $^4J = 2.3$  Гц), 8.09 (д) (2Н,  $^3J = 7.9$  Гц), 8.20 (д) (1Н,  $^4J = 2.2$  Гц).

#### *Получение 3,5-дифеноксидифенилсульфона*

3,5-Дифеноксидифенилсульфон получали аналогично 3-нитро-5-феноксидифенилсульфону. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при 150°C, а далее обрабатывали как и 3-нитро-5-феноксидифенилсульфон.

Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 6.78 (д) (1Н,  $^4J = 2.0$  Гц), 7.14 (м) (8Н), 7.422 (м) (4Н), 7.64 (м) (3Н), 7.91 (д) (2Н,  $^3J = 8.1$  Гц).

#### *Синтез полиэфиров*

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, ловушкой Дина–Старка, обратным холодильником и вводом для газа, загружали 3.25 ммоля 3,5-динитродифенилсульфона, 3.25 ммоля бисфенола, 9.75 ммоля  $K_2CO_3$ , 10 мл МП и 10 мл

толуола. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до начала отгона азеотропной смеси толуола с водой. Затем смесь нагревали до 165°C в течение 3 ч до полного удаления воды и толуола, после чего температуру поднимали до 180°C и перемешивали при этой температуре в течение 10 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры ее медленно выливали в 300 мл дистиллированной воды, получая осадок полимера. Выход 86–90%. Полученный полимер переосаждали из хлороформа в метанол, фильтровали и сушили в вакууме. Свойства полученных полимеров представлены в табл. 2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maiti S., Mandal B. // Prog. Polym. Sci. 1986. V. 26. P. 111.
2. Рusanov A.L., Sarkisyan G.B., Keishov M.L. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 44. № 1. С. 27.
3. Radlmann E., Schmidt W., Nischk G. E. // Makromol. Chem. 1969. В. 130. S. 45.
4. Takekoshi T. // Polym. J. 1987. V. 19. P. 191.
5. Рusanov A.L., Такекоши Т. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1449.
6. Takekoshi T., Wirth J.C., Heath D.R., Kochanowski J.E., Manello J.S., Webber M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1980. V. 18. № 10. P. 3069.
7. Carter K.R., Kim S.Y., Labadie J.W. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 415.
8. Labadie J.W., Hedrick J.L. // Macromol. Symp. 1992. V. 54–55. № 2. P. 313.
9. Park S.K., Kim S.Y. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 10. P. 3385.
10. Kim Y.J., Chung L.S., Kim S.Y. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 11. P. 3809.
11. Lee M.S., Kim S.Y. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 14. P. 5844.
12. Markezich R.L., Zamek O.S. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 21. P. 3431.
13. Markezich R.L., Zamek O.S., Donahue P.E., Williams F.J. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 21. P. 3435.
14. Katis S., Himmelberg P., Williams J., Abdellatif M., Fossum E. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 23. P. 7909.
15. Рusanov A.L., Комарова Л.Г., Лихачев Д.Ю., Тартаковский В.А., Шевелев С.А. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 1011.

16. Rusanov A.L., Komarova L.G., Tartakovskiy V.A., Shevelev S.A. // Recent Progress in Polycondensation / Ed. by Matsumoto T. Trivandrum: Research Signpost, 2002. P. 117.
17. Hawker C.J., Chu F. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4370.
18. Himmelberg P., Fossum E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 11. P. 3178.
19. Серушкина О.В., Дутов М.Д., Сапожников О.Ю., Уграк Б.И., Шевелев С.А. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. № 12. С. 1819.
20. Garner W.E., Albernety C.L. // Proc. Roy. Soc. 1921. V. 99. P. 213.
21. Baekman B.O., Bengton E., Billington N., Person K.J. Pat. 303503 Germany. 1981.
22. Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 12. С. 2528.
23. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
24. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. Т. 1. С. 514.

## Aromatic Polyethers Based on 3,5-Dinitrodiphenylsulfone

**A. L. Rusanov<sup>a</sup>, L. G. Komarova<sup>a</sup>, M. P. Prigozhina<sup>a</sup>, A. A. Askadskii<sup>a</sup>,  
S. A. Shevelev<sup>b</sup>, M. D. Dutov<sup>b</sup>, O. V. Serushkina<sup>b</sup>,  
V. Yu. Voytekunas<sup>c</sup>, and M. J. M. Abadie<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia

<sup>c</sup> Universite Montpellier 2, S. T. L., Place Eugene Bataillon, 34095  
Montpellier Cedex 5, France  
e-mail: komarova@ineos.ac.ru

**Abstract**—Aromatic polyethers with phenylsulfone side groups were obtained via the reaction of aromatic nucleophile substitution using 3,5-dinitrodiphenylsulfone as an electrophilic monomer activated by *meta*-substituents. The polymers are characterized by solubility in a variety of organic solvents and by large intervals between the softening and thermal degradation temperatures, properties that determine their improved processability into articles.