



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 947

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 10 83
(21) (PV 7468-83)

(51) Int. Cl.³ C 08 F 8/36;
C 08 F 12/08

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 03 87

(75)

Autor vynálezu

KAHOVEC JAROSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy sulfoxidových derivátů lineárních nebo zesíťovaných polymerů a
kopolymerů styrenu

Předmětem vynálezu je jednoduchý způsob přípravy sulfoxidových derivátů lineárních nebo zesíťovaných polymerů a kopolymerů styrenu, který spočívá v tom, že se na halogenderivát polymeru či kopolymeru styrenu působí roztokem sodné soli dimethylsulfoxidu v dimethylsulfoxidu nebo ve vícesložkovém rozpouštědle skládajícím se z dimethylsulfoxidu a rozpouštědla, resp. botnadla výchozího polymeru.

Příprava sulfoxidových polymerů podle vynálezu je jednoduchá a vychází z dostupných a poměrně levných surovin. Halogenované polystyreny lze snadno získat halogenací polystyrenu, dimethylsulfoxid (DMSO) je běžné rozpouštědlo. Produkty jsou chemicky prakticky jednotné: kromě aktivních skupin obsahují jen halogeny, které jsou inertní.

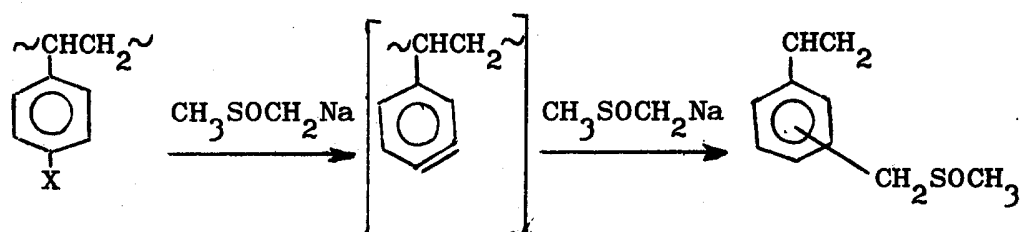
Vynález se týká způsobu přípravy sulfoxidových derivátů lineárních nebo zesíťovaných polymerů a kopolymerů styrénu.

Dimethylsulfoxid (DMSO) je hojně používán v organické syntéze nejen jako rozpouštědlo aktivujících anionty, ale i jako reakční složka. Ukázalo se, že i po zakotvení na polymerním nosiči si dimethylsulfoxid (DMSO) zachovává svou aktivační schopnost i chemickou reaktivitu.

Sulfoxidové polymery se dosud připravovaly: (a) polymerací sulfoxidového derivátu methylnmethakrylátu nebo styrenu, (b) oxidací sulfidů zakotvených na polymerním skeletu, (c) reakcí chlormethylovaného kopolymeru styren-divinylbenzen (DVB) se sodnou solí dimethylsulfoxidu (dimethylsulfoniem), (d) reakcí poly(methylnmethakrylátu) se sodnou solí dimethylsulfoxidu (dimethylsulfoniem). Dosavadní metody přípravy sulfoxidových polymerů však mají některé nedostatky. Příprava speciálních monomerů a jejich následující polymerace podle (a) je vždy náročná a zdlouhavá záležitost. Postupy podle (b) jsou sice chemicky i aparaturně málo náročné, zahrnují však 4-5 reakčních stupňů. Reakce (c) pak vede k velmi nečistému produktu. Kromě toho, postupy (b) i (c) vycházejí z chlormethylovaných kopolymerů styren-divinylbenzen (DVB), k jejichž přípravě se používá vysoce karcinogenní methyl-chlormethyl-ether. V polymeru získaném podle (d) může být na závadu jeho aplikacím přítomnost reaktivních esterových a ketoskupin.

Předmětem vynálezu je jednoduchý způsob přípravy sulfoxidových derivátů lineárních nebo zesíťovaných polymerů a kopolymerů styrénu, který spočívá v tom, že se na halogenderivát polymeru či kopolymeru styrenu působí roztokem sodné soli dimethylsulfoxidu v dimethylsulfoxidu nebo ve vícesložkovém rozpouštědle skládajícím se z dimethylsulfoxidu a rozpouštědla, resp. botnadla

výchozího polymeru. Při tomto způsobu se vychází z halogenderivátu polystyrenu, z něhož účinkem sodné soli dimethylsulfoxidu (dimethylsulfoxid) je nejprve eliminován halogenovodík za vzniku intermediárního dehydrobenzenu a addicí další molekuly sodné soli dimethylsulfoxidu (dimethylsulfoxid) vzniká žádaný produkt.



X = halogen

Jako výchozí polymer lze užít snadno přístupný chlor-, brom- i jodderivát polystyrenu, resp. kopolymeru styren-divinylbenzenu. Sodná sůl dimethylsulfoxidu (dimethylsulfoxid) se používá v roztoku v přebytku dimethylsulfoxidu (DMSO). Připravuje se známým postupem, rozpouštěním NaH hydridu sodného v přebytku DMSO.

Pro úspěch reakce je důležitá volba vhodného reakčního prostředí - rozpouštědla či botnadla v případě trojrozměrných polymerů. Dimethylsulfoxid (DMSO) zpravidla není dobré rozpouštědlo pro halogenované polystyreny. Sodná sůl dimethylsulfoxidu (dimethylsulfoxid) je pak dobře rozpustná jen v dimethylsulfoxidu (DMSO). Vhodné reakční medium je tedy určitým kompromisem - je jím směs dimethylsulfoxidu (DMSO) s dobrým rozpouštědlem polystyrenu, například s tetrahydrofuranem (THF). Důležitost správné volby reakčního prostředí lze ukázat na tomto příkladě. Reakcí sodné soli dimethylsulfoxidu (dimethylsulfoxid) s totálně monobromovaným kopolymerem styren-divinylbenzen ve směsi dimethylsulfoxid (DMSO) tetrahydrofuran (THF) se dosáhne obsahu síry v produktu 12,2 %, tj. ca 70 % konverse bromu na methylsulfinylmethylové skupiny (viz příklad 1); pracuje-li se však v čistém dimethylsulfoxidu (DMSO), získá se produkt o obsahu síry pouhých 0,7 %.

Příprava sulfoxidových polymerů podle vynálezu je jednoduchá a vychází z dostupných a poměrně levných surovin. Halogenované polystyreny lze snadno získat halogenací polystyrenu, dimethylsulfoxid (DMSO) je běžné rozpouštědlo. Produkty jsou chemicky prak-

tieky jednotné: kromě aktivních skupin obsahují jen halogeny, které jsou inertní.

Sulfoxidové polymery lze použít jako katalyzátory různých organických reakcí, zvláště nukleofilních substitucí, případně jako polymerního činidla. Výhodné je k těmto účelům použít zesíťovaných polymerů, protože je lze z reakční směsi snadno odstranit pouhou filtrací.

Příklad 1

Roztok sodné soli dimethylsulfoxidu (dimsylnatria) připravený rozpuštěním 9,9 g 55 - 60% disperse hydridu sodného v oleji v 65 ml suchého dimethylsulfoxidu (DMSO) byl zředěn 100 ml absolutního tetrahydrofuranu (THF). K takto vzniklému roztoku bylo přidáno 5,5 g bromovaného kopolymeru styren - 2 % divinylbenzen (DVB) (obsah Br 45,14 %, tj. 5,65 mval/g) předem zbotnalého v tetrahydrofuranu (THF) a reakční směs byla za nepřístupu vzduchu a vlhkosti míchána v inertní atmosféře za laboratorní teploty po dobu 70 hodin. Nezreagovaná sodná sůl dimethylsulfoxidu (dimsylnatrium) byla potom rozložena přidavkem ethanolu, polymer byl zfiltrován a promyt po řadě vodou, tetrahydrofuranem a methanolem a sušen ve vakuu. Charakteristika produktu: obsah S 12,19 %, tj. 3,8 mmol vázaného dimethylsulfoxidu (DMSO)/g. Obsah Br 11,65 %, konverse ca 70 %. IR absorpce při $1020 - 1050\text{cm}^{-1}$, charakteristická pro sulfoxidy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 947

Způsob výroby sulfoxidových derivátů lineárních nebo zesí-
těných polymerů a kopolymerů styrenu, vyznačený tím, že se na ha-
logenderivát polymeru či kopolymeru styrenu působí roztokem sod-
né soli dimethylsulfoxidu v dimethylsulfoxidu nebo ve víceslož-
kovém rozpouštědle skládajícím se z dimethylsulfoxidu a rozpouš-
tédla, resp. ^{etive} botnadla výchozího polymeru.