

Методы синтеза 4,4'-дихлордифенилсульфона: обзор

© Алтахла^{1,2} Абдулрхман, Ахмадуллин^{1,2+} Ренат Маратович, Антипин^{2*} Игорь Сергеевич

¹ ООО «НТЦ «Ахмадуллины». Сибирский тракт 34, корп. 10. г. Казань, 420029.

Республика Татарстан. Россия. Тел.: +7 (919) 643-30-07. E-mail: ahmadullinr@gmail.com

² Казанский (приволжский) федеральный университет. ул. Университетская, 18. г. Казань, 420008.

Республика Татарстан. Россия. Тел.: +7 (843) 233-74-00.

*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

Ключевые слова: 4,4'-дихлордифенилсульфон, сульфирование, сульфохлорирование, селективность, катализ, очистка, качество.

Аннотация

4,4'-Дихлордифенилсульфон (4,4'-ДХДФС) представляет собой стратегически важный дигалогеноароматический мономер, занимающий ключевое место в иерархии сырья для синтеза высокотемпературных суперконструкционных термопластов. К ним относятся полифенилсульфон (ПФСУ), полисульфон (ПСУ) и полиэфирсульфон (ПЭС) – материалы, востребованные в современной авиакосмической отрасли, медицине и технологиях промышленной мембранной фильтрации. Совокупность уникальных эксплуатационных характеристик этих материалов, таких как исключительная термическая стабильность, высокая ударная прочность, гидrolитическая устойчивость и высокая стабильность диэлектрических характеристик, определяется не только общим содержанием основного вещества, но и его структурно-морфологическими особенностями. Присутствие даже следовых количеств изомерных примесей (2,4'- и 3,4'-изомеров), а также восстановленных серосодержащих соединений (тиозфиров, дисульфидов), способных выступать ингибиторами поликонденсации или инициировать образование нежелательных разветвлённых структур, оказывает существенное влияние на реакцию и свойства конечного полимера. В связи с этим выбор метода синтеза и режимов очистки приобретает принципиальное значение. В настоящей работе обобщены актуальные методы получения 4,4'-ДХДФС. Рассмотрены классические двухстадийные промышленные схемы, включающие сульфирование или сульфохлорирования хлорбензола и последующую конденсацию с использованием традиционных сульфонирующих агентов: серной кислоты, олеума или хлорсульфоновой кислоты, также проанализированы более современные одностадийные решения – каталитические и безрастворительные, нацеленные на увеличение селективности процесса и существенное уменьшение экологической нагрузки. Отдельно проанализированы источники изомерных примесей и восстановленных серосодержащих (тио-)соединений, их влияние на процессы последующей полимеризации, а также подходы к очистке и контролю качества.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Алтахла А., Ахмадуллин Р.М., Антипин И.С. Методы синтеза 4,4'-дихлордифенилсульфона: обзор. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.86. №4. С.31-46. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-31

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Алтахла А., Ахмадуллин Р.М., Антипин И.С. Методы синтеза 4,4'-дихлордифенилсульфона: обзор. *Бутлеровские сообщения А*. 2026. Т.13. №2. Id.4. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-31/ROI-jbc-A/26-13-2-4 (Russian)

The output for citing the English online version of the article:

Abdulrhmman Altahla, Renat M. Akhmadullin, Igor S. Antipin. Methods for the synthesis of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone: A review. *Butlerov Communications A*. 2026. Vol.13. No.2. Id.4. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-31/ROI-jbc-A/26-13-2-4

Содержание

Введение

1. Применение полимеров на основе 4,4'-ДХДФС: авиация, мембраны, электроника и композиты
2. Физико-химические свойства 4,4'-ДХДФС: химическая стабильность и термодеструкция
3. Физико-химические свойства 4,4'-ДХДФС: сравнение с другими арилсульфонами
4. Реакционная способность
 - 4.1. Классические методы синтеза 4,4'-ДХДФС
 - 4.2. Двухстадийные схемы синтеза
 - 4.3. Одностадийные схемы синтеза
 - 4.4. Проблемы изомерии при синтезе 4,4'-дихлордифенилсульфона
 - 4.5. Влияние температуры, избытка хлорбензола и природы катализатора

Литература

- [1] N. Vidakis, M. Petousis, N. Mountakis, M. Spyridaki, V. I. alsamos, E. Kymakis. Strain rate sensitivity metrics of PSU and PPSU high-performance polymers in extrusion-based additive manufacturing. *Results in Engineering*. **2025**. Vol.27. P.105889. DOI: 10.1016/j.rineng.2025.105889.
- [2] N.E. Temnikova, O.V. Stoyanov. Aromatic polysulfones: synthesis, properties, and their application. A review. *Polymer Science, Series D*. **2024**. Vol.17. No.1. P.140-148.
- [3] *Patent US 20110263902A1 2011* – Process for preparing 4,4'-dichlorodiphenyl sulfones.
- [4] *Patent EP 2383256A1 2011* – Method for manufacturing 4,4-dichlorodiphenylsulfone.
- [5] E.S. Dmitrieva, D.A. Razlataya, A.Y. Raeva, G.A. Shandryuk, J.V. Kostina, T.S. Anokhina, A.V. Volkov. Hydrophilization of porous membranes based on polyphenylene sulfone by post-sulfonation. *Reactive and Functional Polymers*. **2025**. Vol.206. Art. No.106482. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2025.106482
- [6] A.A. Stepashkin, H. Mohammad, E.D. Makarova, Y.V. Odintsova, A.I. Laptev, V.V. Tcherdyntsev. Deformation behavior of single carbon fibers impregnated with polysulfone by polymer solution method. *Polymers*. **2023**. Vol.15. No.3. Art. No.570. DOI: 10.3390/polym15030570
- [7] A.K. Shukla, J. Alam, M. Alhoshan. Recent advancements in polyphenylsulfone membrane modification methods for separation applications. *Membranes*. **2022**. Vol.12. No.2. Art. No.247. DOI: 10.3390/membranes12020247
- [8] E.N. Kablov, L.V. Chursova, N.F. Lukina, K.E. Kutsevich, E.V. Rubtsova, A.P. Petrova. A study of epoxide-polysulfone polymer systems for high-strength adhesives of aviation purpose. *Polymer Science, Series D*. **2017**. Vol.10. No.3. P.225-229. DOI: 10.1134/S1995421217030102
- [9] V. Athipatla. Polysulfones and their applications. *Journal of High School Science*. **2023**. Vol.7. No.2. DOI: 10.69539/jhss.7.2.002
- [10] Sulfone polymers. Chemical economics handbook. *Englewood: S&P Global*. **2025**. 54p.
- [11] Global 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (DCDPS) market size is likely to reach USD 325 million by 2026. *Facts & Factors*. **2020**. *Electronic Resource*. <https://www.fnfresearch.com/> (date of access: 20.03.2026)
- [12] 4,4-Dichlorodiphenyl sulfone (DCDPS) market size, share, industry analysis & forecast. *Verified Market Research*. **2025**. *Electronic Resource*. <https://www.verifiedmarketresearch.com/> (date of access: 20.03.2026)
- [13] 4,4-Dichlorodiphenyl sulfone (DCDPS) market size and demand forecast. *Fact.MR*. **2024**. *Electronic Resource*. <https://www.factmr.com/report/4-4-dichlorodiphenyl-sulfone-market/> (date of access: 20.03.2026)
- [14] *Патент RU 2212403 C2 2003* – Способ получения 4,4'-дихлордифенилсульфона. [*Patent Ru 2212403 C2 2003* – Process for preparing 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone. (Russian)]
- [15] D. Parker, J. Bussink, H.T. van de Grampel, G.W. Wheatley, E.U. Dorf, E. Ostlinning, K. Reinking, F. Schubert, O. Jünger. Polymers, high-temperature. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2000**. DOI: 10.1002/14356007.a21_449.pub3
- [16] Y. Luo, Y. Cao, G. Guo. Effects of TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*. **2018**. Vol.135. No.30. Art. No.46509. DOI: 10.1002/app.46509
- [17] D. Kim; J. Park. TGA/DTA study of dichlorodiphenyl sulfone derivatives. *Thermochimica Acta*. **2019**. Vol.678. P.178305. DOI: 10.1016/j.tca.2019.178305
- [18] Y. Huang, W. Li, X. Chen. Synthesis and characterization of high-purity 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone for high-performance polymer applications. *Materials Chemistry and Physics*. **2020**. Vol.252. P.123456. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123456
- [19] G. Barra, L. Guadagno, M. Raimondo, M.G. Santonicola, E. Toto, Cipriotti S. Vecchio. A comprehensive review on the thermal stability assessment of polymers and composites for aeronautics and space applications. *Polymers*. **2023**. Vol.15. No.18. Art. No.3786. DOI: 10.3390/polym15183786
- [20] K. Matsumoto, H. Komuro, T. Kai, M. Jikei. Synthesis of poly(ether sulfone)s by self-polycondensation of AB-type monomers. *Polymer Journal*. **2013**. Vol.45. No.9. P.909-914. DOI: 10.1038/pj.2012.226
- [21] E.G. Gordeev, V.P. Ananikov. Transition metal-catalyzed cross-coupling reactions in the synthesis of sulfur-containing aromatic compounds. *Russian Chemical Reviews*. **2020**. Vol.89. No.12. P.1507-1561. DOI: 10.1070/RCR4989
- [22] A. Falconnet, J.D. Arndt, A.S.K. Hashmi, T. Schaub. Triflic acid-catalyzed friedel-crafts reaction for the synthesis of diaryl sulfones. *European Journal of Organic Chemistry*. **2022**. Vol.2022. No.27. Art.No.e202200477. DOI: 10.1002/ejoc.202200477
- [23] Weissmehl K., Arpe H. Industrial Organic Chemistry. 4th completely. *Weinheim: Wiley-VCH*. **2003**. 491p.
- [24] B.M. Graybill. Synthesis of aryl sulfones. *The Journal of Organic Chemistry*. **1967**. Vol.32. No.9. P.2931-2933. DOI: 10.1021/jo01284a064
- [25] J.B. Baek, L.S. Tan. Improved syntheses of poly(oxy-1,3-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) and related poly(ether-ketones) using polyphosphoric acid/P₂O₅ as polymerization medium. *Polymer*. **2003**. Vol.44. No.15. P.4135-4147. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00337-8
- [26] *Patent US 20220289674A1 2022* – A process for producing 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone.

- [27] *Patent US* 2014/0228597 A1 **2014** – Process for the manufacture of dihalodiphenylsulfones starting from organic acids.
- [28] *Patent WO* 2012/143281 A1 **2018** – Process for preparing 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone.
- [29] *Патент Ru* 2062269 **1996** – Способ получения 4,4'-дихлордифенилсульфона. [*Patent Ru* 2062269 **1996** – Process for preparing 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone. (Russian)]
- [30] *Патент RU* 2062269 C1 **1996** – Способ получения 4,4'-дихлордифенилсульфона. [*Patent RU* 2062269 C1 **1996** – Process for preparing 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone. (Russian)]
- [31] J.M. Baskin, Z. Wang. An efficient copper catalyst for the formation of sulfones from sulfinic acid salts and aryl iodides. *Organic Letters*. **2002**. Vol.4. No.25. P.4423-4425. DOI: 10.1021/ol026911b
- [32] Y. Yang, Z. Chen, Y. Rao. Copper-catalyzed synthesis of diaryl sulfones from aryl halides and sodium sulfonates. *Chemical Communications*. **2014**. Vol.50. No.95. P.15037-15040. DOI: 10.1039/C4CC05964F
- [33] E.J. Bourne, M. Stacey, J.C. Tatlow, J.M. Tedder. Studies of trifluoroacetic acid. Part III. The use of trifluoroacetic anhydride in the synthesis of aromatic ketones and sulphones. *Journal of the Chemical Society*. **1951**. P.718-720. DOI: 10.1039/JR9510000718
- [34] A.A. Fisher, A. Dooms-Goossens. Persulfate hair bleach reactions. Cutaneous and respiratory manifestations. *Archives of Dermatology*. **1976**. Vol.112. No.10. P.1407-1409. DOI: 10.1001/archderm.1976.01630340041014
- [35] M. Chiari, P.G. Righetti. The immobiline family: From "vacuum" to "plenum" chemistry. *Electrophoresis*. **1992**. Vol.13. No.1. P.187-191. DOI: 10.1002/elps.1150130138
- [36] Z. Wang, J. Ma, C.Y. Tang, K. Kimura, Q. Wang, X. Han. Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review. *Journal of Membrane Science*. **2014**. Vol.468. P.276-307. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.05.060
- [37] *Patent GB* 2476147A **2011** – Process for the production of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone.
- [38] L.L. Zuo. Mechanochemical sulfonation of aromatic compounds using NaHSO₄·H₂O/P₂O₅. *Journal of Chemical Research*. **2021**. Vol.45. No.11-12. P.942-949. DOI: 10.1177/17475198211031245
- [39] A. Altahla, D. Alomar, L.I. Musin, R.M. Akhmadullin, I.S. Antipin. Synthesis of 4,4'-dichlorodiphenylsulfone: A monomer for polyphenylsulfone production. *Russian Journal of General Chemistry*. **2024**. Vol.94. P.55-61. DOI: 10.1134/S1070363224010043
- [40] P.E. Eaton, G.R. Carlson, J.T. Lee. Phosphorus pentoxide-methanesulfonic acid. Convenient alternative to polyphosphoric acid. *The Journal of Organic Chemistry*. **1973**. Vol.38. No.23. P.4071-4073. DOI: 10.1021/jo00987a028
- [41] K.P. Borujeni, B. Tamami. Polystyrene and silica gel supported AlCl₃ as highly chemoselective heterogeneous Lewis's acid catalysts for Friedel-Crafts sulfonylation of aromatic compounds. *Catalysis Communications*. **2007**. Vol.8. No.8. P.1191-1196. DOI: 10.1016/j.catcom.2006.10.028
- [42] R. Cámara, R. Rimada, G. Romanelli, J.C. Autino, P. Vázquez. Solvent-free sulfonylation of aromatic compounds with sulfonic acids over solid acid catalysts. *Catalysis Today*. **2008**. Vol.133-135. P.822-826. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.12.121
- [43] *Patent US* 3701806 **1972** – Process for preparing a mixture of aromatic sulfones and aromatic sulfonyl chlorides.
- [44] O.M. Garty, J.W. Lewis, L.E. Brydia. Characterization of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone impurities by gas chromatography and mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. **1974**. Vol.46. No.7. P.815-818. DOI: 10.1021/ac60343a017.
- [45] *Patent EP* 3774726B1 **2022** – Process for the manufacture of dihalodiphenylsulfones.
- [46] B.A. Komarov, L.M. Bogdanova, G.S. Zaspinok, B.A. Rozenberg. Kinetics and mechanism of cyclization in polycondensation of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone with diphenylpropane disodium diphenolate. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. **1997**. Т.39. No.9. P.1441-1448. [B.A. Komarov, L.M. Bogdanova, G.S. Zaspinok, B.A. Rozenberg. Kinetics and mechanism of cyclization in polycondensation of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone with diphenylpropane disodium diphenolate. *Macromolecular Compounds. Series A*. **1997**. Vol.39. No.9. P.1441-1448.]
- [47] Abdurhman Altahla, Renat M. Akhmadullin, Igor S. Antipin. Methods for the synthesis of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone: A review. *Butlerov Communications A*. **2026**. Vol.13. No.2. Id.4. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-31/ROI-jbc-A/26-13-2-4
- [48] Алтахла А., Ахмадуллин Р.М., Антипин И.С. Методы синтеза 4,4'-дихлордифенилсульфона: обзор. *Бутлеровские сообщения А*. **2026**. Т.13. №2. Id.4. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-31/ROI-jbc-A/26-13-2-4 (Russian)

The English version of the article has been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications A
Advances in Organic Chemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-A/26-13-2-4

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-31/ROI-jbc-A/26-13-2-4

Methods for the synthesis of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone: A review

© **Abdulrhman Altahla**,^{1,2} **Renat M. Akhmadullin**,^{1,2} **Igor S. Antipin**²

¹ R&D «AhmadullinS» LLC. Siberian Tract, 34, Building 10. Kazan, 420029. Republic of Tatarstan. Russia.
Phone: +7 (919) 643-30-07. E-mail: ahmadullinr@gmail.com

² Kazan (Volga Region) Federal University. University St., 18. Kazan, 420008. Republic of Tatarstan. Russia.
Phone: +7 (843) 233-74-00.

*Supervising author; †Corresponding author

Keywords: 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone, sulfonation, sulfochlorination, selectivity, catalysis, purification, quality.

Abstract

4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone (4,4'-DCDPS) is a strategically important dihalogenated aromatic monomer that occupies a key position in the raw material hierarchy for the synthesis of high-temperature high-performance thermoplastics. These include polyphenylsulfone (PPSU), polysulfone (PSU), and polyethersulfone (PES) – materials that are in high demand in the modern aerospace industry, medical devices, and industrial membrane filtration technologies. The combination of unique performance characteristics of these materials, such as exceptional thermal stability, high impact strength, hydrolytic stability, and stable dielectric properties, is determined not only by the purity of the main component but also by its structural and morphological features. The presence of even trace amounts of isomeric impurities (2,4'- and 3,4'-isomers), as well as reduced sulfur-containing compounds (thioethers, disulfides), which can act as polycondensation inhibitors or initiate the formation of undesirable branched structures, significantly affects the polymerization reaction and the properties of the final polymer. In this regard, the choice of synthesis method and purification conditions is of fundamental importance.

This review summarizes current methods for the synthesis of 4,4'-DCDPS. Classical two-stage industrial schemes, including sulfonation or sulfochlorination of chlorobenzene followed by condensation using traditional sulfonating agents such as sulfuric acid, oleum, or chlorosulfonic acid, are considered. More modern one-stage approaches – catalytic and solvent-free methods aimed at increasing process selectivity and significantly reducing environmental impact – are also analyzed. The sources of isomeric impurities and reduced sulfur-containing (thio) compounds, their influence on subsequent polymerization processes, as well as approaches to purification and quality control, are examined separately.

Contents

Introduction

1. Applications of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone-based polymers: aviation, membranes, electronics, and composites
2. Physicochemical properties of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone: chemical stability and thermal degradation
3. Physicochemical properties of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone: comparison with other aryl sulfones
4. Reactivity
 - 4.1. Classic methods for synthesizing 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone
 - 4.2. Two-step synthesis schemes
 - 4.3. One-step synthesis schemes
 - 4.4. Isomerism issues in the synthesis of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone
 - 4.5. Effect of temperature, excess chlorobenzene, and the nature of the catalyst