



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011104540/04, 08.02.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.02.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.02.2011

(45) Опубликовано: 20.06.2012 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: CA 2732572 A1, 04.02.2009. CN 101560166, 21.10.2009. US 2001/002386 A1, 20.09.2001. US 2009/0197019 A1, 06.08.2009. US 6103860 A, 15.08.2001. US 2007/0014938 A1, 18.01.2007. CN 101781400 A, 21.07.2010. CN 1361097 A, 31.07.2002. YI HIN-HAI et al. Synthesis and characterization of novel fluorine "containing polyetherimide. XUAXUE YU NIANCHE, 2010, (см. прод.)

Адрес для переписки:

150000, г.Ярославль, ул. Советская, 14,
Ярославский государственный университет
им. П.Г. Демидова, Управление научных
исследований и инноваций

(72) Автор(ы):

**Бегунов Роман Сергеевич (RU),
Розенталь Юлия Владимировна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Ярославский государственный
университет им. П.Г. Демидова" (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3- И 1,4-БИС(2-АМИНО-4-(ТРИФТОРМЕТИЛ)ФЕНОКСИ)БЕНЗОЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к улучшенному способу синтеза фторсодержащих ароматических диаминополиэфиров, в частности к получению 1,3- и 1,4-бис(2-амино-4-(трифтор-метил)фенокси)бензола, которые могут использоваться для синтеза ароматических полиимидов с низкой диэлектрической проницаемостью, применяемых в микроэлектронике. Способ заключается в нуклеофильном замещении атома хлора в 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензоле при взаимодействии с 1,3- или 1,4-дигидроксибензолом в ДМСО в присутствии K₂CO₃. Полученный 1,3- или 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензол

восстанавливают. Причем нуклеофильное замещение проводят под действием ультразвука в течение 1 часа при температуре 55°C и мольном соотношении 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензол: О,О-бинуклеофил = 1:0,5, восстановление 1,3- или 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензола осуществляют SnCl₂·2H₂O при температуре 40°C в течение 1 ч в 9%-ной соляной кислоте и при мольном соотношении 1,3- или 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензол: SnCl₂·2H₂O = 1:7. Способ позволяет минимизировать операционное время процесса и получать целевой продукт с высоким выходом и высокой степени чистоты. 4 пр.

(56) (продолжение):

32(5), 10-13, 20 (Chinese); Online! ACS on STN, CA154:46346. YANG WONBONG et al. The optical and dielectric characterization of lighth "colored fluorinated based on 1,3-bis(4-amino-2- trifluoromethyl phenoxy)benzene, Materials Chemistry and Physics, 2007, 104(2-3), 342-349; Online! ACS on STN, CA149: 54335. YAVENS S. Polyimides containing pendent trifluoromethyl groups. High Performace Polymers, 1993, 5(1), 15-19; Online! ACS on STN, CA119:271841. XIE K. et al. Soluble fluoro-polyimides derived from 1,3-bis(4-amino-2-trifluoromethyl phenoxy)benzene and dianhydrides, Polymer, 2001, 42(17), 7267-7274(Englishe); Online! ACS on STN, CA119:135:167101. YANG CHIN-PING et al. Fluorinated polyamides and poly(amide imide)s based on 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethyl phenoxy)benzene, aromatic dicarboxylic acids, and various monotrimellitimidés and bistrimellitimidés, Journal of Polymer Sciens, Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42 (13), 3116-3129. QUI ZHIMING et al. Synthesis and properties of soluble polyimides based on isomeric di trifluoromethyl substituted 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene), Polymer, 2006, 47(26), 8444-8452 (Englishe); Online! ACS on STN, CA146: 184843. SU 1745721 A1, 07.07.1992.

R U 2 4 5 3 5 3 3 C 1

R U 2 4 5 3 5 3 3 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 217/90 (2006.01)
C07C 213/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011104540/04, 08.02.2011**

(24) Effective date for property rights:
08.02.2011

Priority:

(22) Date of filing: **08.02.2011**

(45) Date of publication: **20.06.2012 Bull. 17**

Mail address:

**150000, g.Jaroslavl', ul. Sovetskaja, 14,
Jaroslavskij gosudarstvennyj universitet im. P.G.
Demidova, Upravlenie nauchnykh issledovanij i
innovatsij**

(72) Inventor(s):

**Begunov Roman Sergeevich (RU),
Rozenal' Julija Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Jaroslavskij gosudarstvennyj universitet im.
P.G. Demidova" (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING 1,3 AND 1,4-BIS(2-AMINO-4-(TRIFLUOROMETHYL)PHENOXY)BENZENE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

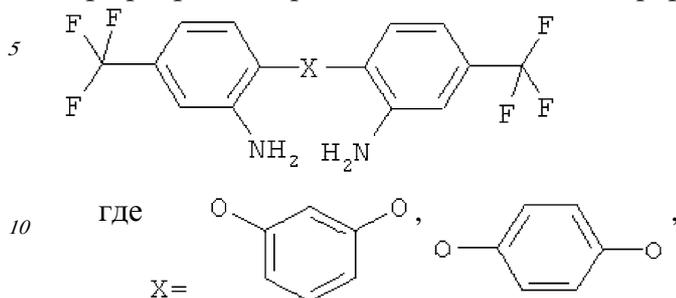
SUBSTANCE: invention relates to an improved method for synthesis of fluorine-containing aromatic diaminopolyesters, particularly synthesis of 1,3 and 1,4-bis(2-amino-4-(trifluoromethyl)phenoxy)benzene, which can be used in synthesis of low-permittivity aromatic polyimides used in microelectronics. The method involves nucleophilic substitution of the chlorine atom in 2-nitro-4-(trifluoromethyl)chlorobenzene during reaction with 1,3- or 1,4-dihydroxybenzene in DMSO in the presence of K_2CO_3 . The obtained 1,3 and 1,4-bis(2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenoxy)benzene is reduced.

Nucleophilic substitution is carried out under the effect of ultrasound for 1 hour at temperature 55°C and molar ratio of 2-nitro-4-(trifluoromethyl)chlorobenzene: O,O-binucleophile = 1:0.5, reduction of 1,3- or 1,4-bis(2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenoxy)benzene is carried out with $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ at temperature 40°C for 1 hour in 9% hydrochloric acid and molar ratio 1,3- or 1,4-bis(2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenoxy)benzene: $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ = 1:7.

EFFECT: method enables to minimise process time and obtain an end product with high output and high degree of purity.

4 ex

Изобретение относится к способу синтеза фторсодержащих ароматических диаминополиэфиров, в частности к получению 1,3- и 1,4-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенокси)бензола общей формулы



15 которые могут использоваться для синтеза ароматических полиимидов. Наличие большого количества атомов фтора в макромолекулах полиимидов приводит к увеличению их гидрофобности и объема при одновременном уменьшении поляризуемости, что способствует уменьшению диэлектрической проницаемости полимера (B.C.Auman // Math. Res. Soc. Proc., 337, 705 (1994); F.W.Mercer, T.D.Goodman // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 32 (2), 188 (1991)). Такие полимерные материалы находят широкое применение в качестве межслойных диэлектриков в пакетах мультиинтегральных схем (А.Л.Русанов, Т.А.Стадник, К.Мюллен // Успехи химии, 68 (8), (1999)).

25 Цель изобретения - создание высокоэффективного способа синтеза 1,3- и 1,4-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенокси)бензола, позволяющего минимизировать операционное время процесса и получать целевой продукт с высоким выходом и высокой степени чистоты.

30 Поставленная цель достигается тем, что в качестве исходного субстрата используется дешевый и легкодоступный 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензол, конденсация которого с О,О-бинуклеофилами - с 1,3- и 1,4-дигидроксибензолом - позволяет получать ароматические полиэфиры, содержащие объемные фторированные заместители. Для уменьшения времени и температуры процесса нуклеофильного замещения галогена в 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензоле проводится активирование процесса ультразвуком. В качестве восстанавливающего агента используется $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что позволяет осуществлять процесс восстановления при невысокой температуре в течение 1 ч. Причем нуклеофильное замещение атома хлора проводят в ДМСО в присутствии K_2CO_3 под действием ультразвука в течение 1 часа при температуре 55°C и мольном соотношении 2-нитро-4-

40 (трифторметил)хлорбензол:О,О-бинуклеофил = 1:0.5, восстановление 1,3- или 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензола проводят $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 40°C в течение 1 ч в 9%-ной соляной кислоте и мольном соотношении 1,3- или 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензол: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 1:7. Реализация предложенной

45 схемы синтеза ароматических диаминополиэфиров, содержащих объемные фторированные заместители, позволяет получать целевой продукт с суммарным выходом 88.35% для 1,3- и 92.15% для 1,4-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенокси)бензола.

50 Строение и чистоту промежуточных соединений и целевых продуктов анализировали методами ЯМР ^1H - и масс-спектрометрии, определением температуры плавления и элементного состава.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. 1,3-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензол

К раствору 2.03 г (0.009 моль) 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензола в диметилсульфоксиде в ультразвуковой ванне вносится 1.86 г (0.0135 моль) карбоната калия и 0.50 г (0.0045 моль) 1,3-дигидроксибензола. Реакционная масса подвергается воздействию ультразвука в течение 1 ч при температуре 55°C. После охлаждения

реакционная масса выливается в воду. Выпавший осадок отделяется фильтрованием. Выход 1,3-бис(2-нитро-4-трифторметилфенокси)бензола 2.04 г (93%). Тпл=122-125°C. Найдено %: С 49.11; Н 2.12; N 5.71. $C_{20}H_{10}F_6N_2O_6$. Вычислено %: С 49.18; Н 2.05; N 5.74.

Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7.16 (дд) (2H, $H^{4,6}$, J=8.84 Гц, J=2.33 Гц), 7.21 (т) (1H, H^2 , J 2.32 Гц), 7.37 (д) (2H, $H^{6',6''}$, J=8.78 Гц), 7.60 (т) (1H, H^5 , J 8.25 Гц), 8.05 (дд)(2H, $H^{5,5'}$, J=8.84 Гц, J=2.33 Гц), 8.48 (д) (2H, $H^{3,3'}$, J=2.22 Гц).

Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 488 (100) $[M]^+$, 422 (24), 396 (63), 206 (23), 205 (17), 159 (21), 143 (14), 76 (67), 59 (24), 46 (43).

Пример 2. 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензол получают аналогично примеру 1.

Выход 1,4-бис(2-нитро-4-трифторметилфенокси)бензола 2.09 г (95%). Тпл=151-153°C.

Найдено %: С 49.14; Н 2.07; N 5.76. $C_{20}H_{10}N_2O_6$. Вычислено %: С 49.18; Н 2.05; N 5.74.

Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7.31 (д) (2H, $H^{6',6''}$, J=8.72 Гц), 7.38 (д) (1H, $H^{2,3,5,6}$, J=8.12 Гц), 8.02 (дд) (2H, $H^{5',5''}$, J=8.76 Гц, J=2.11), 8.49 (д) (2H, H^5 , J 8.25 Гц), 8.05 (дд) (2H, $H^{5,5'}$, J=8.84 Гц, J=2.33 Гц), 8.49 (д) (2H, $H^{3,3'}$, J=2.09 Гц).

Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 488 (100) $[M]^+$, 422 (31), 396 (56), 206 (31), 205 (20), 159 (24), 143 (17), 76 (59), 59 (16), 46 (38).

Пример 3. 1,3-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенокси)бензол

К раствору 0.49 г (0.001 моль) 1,3-бис(3-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензола в этаноле при температуре 40°C вносится раствор 1.58 г (0.007 моль) $SnCl_2$ в 9%-ной HCl и перемешивается при данной температуре 1 ч. После охлаждения реакционная масса обрабатывается водным раствором аммиака до pH 8 и экстрагируется несколькими порциями хлороформа. Продукт реакции выделяется отгонкой хлороформа. Выход 1,3-бис(2-амино-4-трифторметилфенокси)бензола 0.41 г (95%). Тпл=134-136°C.

Найдено %: С 46.69; Н 3.22; N 6.51. $C_{20}H_{14}F_6N_2O_2$. Вычислено %: С 46.73; Н 3.27; N 6.54.

Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5.46 (с) (4H, NH_2), 6.61 (т) (1H, H^2 , J 2.53 Гц), 6.72 (дд) (2H, $H^{4,6}$, J=8.24 Гц, J=2.04 Гц), 6.83 (д) (2H, $H^{6',6''}$, J=8.39 Гц), 6.95 (дд)(2H, $H^{5,5'}$, J=8.61 Гц, J=2.19 Гц), 7.11 (д) (2H, $H^{3,3'}$, J=2.01 Гц), 7.34 (т) (1H, H^5 , J 8.23 Гц).

Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 428 (100) $[M]^+$, 290 (43), 176 (23), 159 (13), 143 (12), 76 (61), 59 (42).

Пример 4. 1,3-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенокси)бензол получают аналогично примеру 3.

Выход 1,4-бис(2-амино-4-трифторметилфенокси)бензола 0.42 г(97%). Тпл=189-191°C. Найдено %: С 46.75; Н 3.21; N 6.50. $C_{20}H_{14}F_6N_2O_2$.

Вычислено %: С 46.73; Н 3.27; N 6.54.

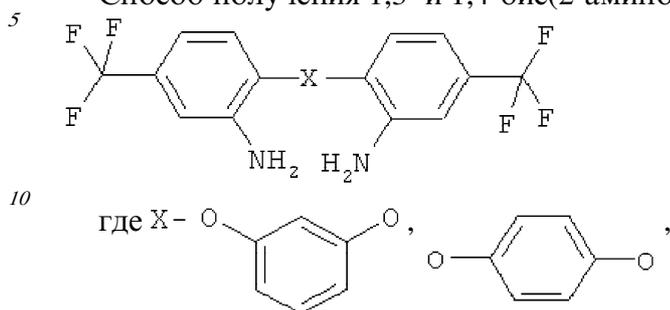
Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5.45 (с) (4H, NH_2), 6.83 (д) (4H, $H^{2,3,5,6}$, J=8.12 Гц), 7.04 (м) (4H, $H^{3',3'',6',6''}$), 7.09 (дл) (2H, $H^{5',5''}$, J=8.11 Гц, J=2.00 Гц).

Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 428 (100) $[M]^+$, 290 (48), 176 (31), 159 (19), 143 (10), 76

(80), 59 (37).

Формула изобретения

Способ получения 1,3- и 1,4-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенокси)бензола



15

включающий нуклеофильное замещение атома хлора в 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензоле при взаимодействии с 1,3- или 1,4-дигидроксибензолом в ДМСО в присутствии K_2CO_3 , восстановление 1,3- или 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензола, причем нуклеофильное замещение проводят под действием ультразвука в течение 1 ч при температуре $55^\circ C$ и мольном соотношении 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензол: О,О-бинуклеофил = 1:0,5, восстановление 1,3- или 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензола осуществляют $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ при температуре $40^\circ C$ в течение 1 ч в 9%-ной соляной кислоте и мольном соотношении 1,3- или 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенокси)бензол: $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ = 1:7.

25

30

35

40

45

50