

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C211/46

C07C209/60

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01104007.6

[43]公开日 2002年9月18日

[11]公开号 CN 1369478A

[22]申请日 2001.2.16 [21]申请号 01104007.6

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 景遐斌 孙再成 王献红

李季 王佛松

权利要求书1页 说明书5页 附图页数0页

[54]发明名称 苯胺低聚物的合成方法

[57]摘要

本发明属于苯胺低聚物的合成方法。该方法在有机溶剂和稀酸水溶液复合介质中,苯二胺或其衍生物和苯胺或其衍生物在氧化剂作用下发生氧化偶联,一步反应得到苯胺低聚体。产物无需进一步提纯纯度就很高,收率在80%左右。反应平稳,易于控制,简单易行,可以用于工业化生产。

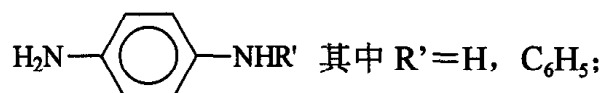
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

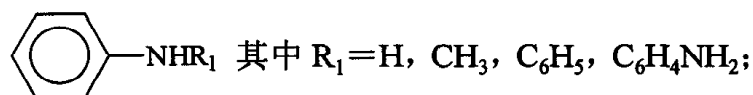
权 利 要 求 书

1.一种苯胺低聚物的制备方法，其特征在于反应体系由反应物、氧化剂和反应介质组成：

反应物：苯二胺或其衍生物，其分子结构是



苯胺或其衍生物，其分子结构是



氧化剂：过硫酸铵，三氯化铁，过氧化氢- Fe^{2+} ，重铬酸铵；

反应介质是有机溶剂和酸的水溶液，其中有机溶剂是乙醇，丙酮，四氢呋喃，N,N-二甲基甲酰胺，酸是盐酸，硫酸，高氯酸；

合成反应的基本步骤是：首先将苯二胺单体溶解在反应介质中，其最后浓度为 0.01-0.1mol/L；在-5~0°C 下，将氧化剂溶解在反应介质中，氧化剂和苯胺单体的摩尔比为 0.8-1.0；待氧化剂加入 15 分钟后，将溶解在反应介质中的苯胺单体滴加到反应体系中；反应在 4-8 小时后，用 G4 砂芯漏斗过滤，产物用 1mol/L 的盐酸和丙酮各洗一次，用氨水脱去盐酸，过滤后用大量的蒸馏水洗至中性；40°C 真空烘干至恒重，得到苯胺低聚体粉末。

2.如权利要求 1 所述的苯胺低聚体的制备方法，其特征在于苯胺的衍生物为 N-甲基苯胺。

说明书

苯胺低聚物的合成方法

本发明属于苯胺低聚物的合成方法。

苯胺低聚体的合成近几年引起大家的关注，特别是 Y. Wei 等在 *Tetrahedron Lett.*, 37(1996)731 报道了用氧化偶联的方法合成胺封端三聚体之后，陆续有几个小组开展了苯胺低聚体方面的工作，其中以 MacDiarmid 和张万金小组的工作较为突出。Y. Wei 和 MacDiarmid 等在水体系中，合成了苯胺低聚体，由于反应物在水中的溶解性较差，反应的收率有限，产物与原料、副产物的分离也比较困难。为此张万金小组在中国专利 98122357.5 中采用假高稀技术，获得纯度较好的苯胺低聚体。该技术用乙醛与苯二胺单体的氨基反应，生成席夫碱保护基团；席夫碱在酸性介质中分解，形成氨基；氨基被氧化，与苯胺单体偶联，得到低聚体。其中席夫碱的分解决定整个反应的速度。控制席夫碱的分解，使反应体系中氨基的浓度保持很低，从而保证反应产物的纯度较好。我们在多年从事聚苯胺研究的基础上，特别是在中国专利 95108490.9 的基础上，提出利用有机溶剂/水复合反应介质制备高纯度高产率的苯胺低聚体，减少了用乙醛保护胺基的反应步骤。

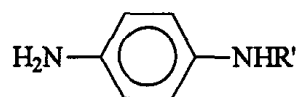
本发明的目的是提供一种苯胺低聚物的合成方法，利用有机溶剂/水复合反应介质制备高纯度高产率的苯胺低聚体，减少了用乙醛

保护胺基的反应步骤。

由于在有机溶剂和稀酸水溶液复合反应介质中，苯二胺或其衍生物与苯胺或其衍生物在氧化剂作用下发生氧化偶联，一步反应得到苯胺低聚物。

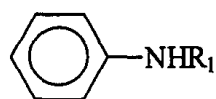
本发明的反应体系由反应物、氧化剂和反应介质组成：

反应物：苯二胺或其衍生物；其分子结构是



其中 R' = H, C₆H₅;

苯胺或其衍生物



其中 R₁ = H, CH₃, C₆H₅, C₆H₄NH₂;

氧化剂：过硫酸铵，三氯化铁，过氧化氢—Fe²⁺，重铬酸铵等；

反应介质是有机溶剂和酸的水溶液，其中有机溶剂是乙醇，丙酮，四氢呋喃，N,N-二甲基甲酰胺，酸是盐酸，硫酸，高氯酸等。

合成反应的基本步骤是：首先将一定量的苯二胺单体溶解在反应介质中，其最后浓度为 0.01-0.1mol/L；在-5~0°C 下，将氧化剂溶解在反应介质中，氧化剂和苯胺单体的摩尔比为 0.8-1.0；待氧化剂加入 15 分钟后，将溶解在反应介质中的苯胺单体滴加到反应体系中；反应 4—8 小时后用 G4 砂芯漏斗过滤，产物用 1mol/L 的盐酸和丙酮各洗一次，用氨水脱去盐酸，产物由绿色变为蓝色，过滤后用大

量的蒸馏水洗至中性；40°C 真空烘干至恒重，得到苯胺低聚体粉末。

用本方法制备的苯胺低聚物处于中间氧化态，其性质更接近于聚苯胺。有机溶剂的加入，提高了反应物的溶解性，使反应容易进行，收率高，一般在 80% 左右。反应生成的低聚物在酸性条件下不溶于反应体系，副产物和反应物却溶解在反应体系中，因而产物容易分离，不需要进一步的纯化处理。有机溶剂的加入在一定程度上抑制了氧化剂的分解速度，使得反应可以在较低的速度下进行，也减少了副产物的生成。因此得到产物的纯度较高。

本发明提供如下实施例：

实施例 1：

称取 3.62g 对苯二胺盐酸盐溶解在 200mL，20% 的乙醇水溶液中，加入 30mL 浓盐酸，将反应装置放置于冰浴中，待温度降到-1°C 时，将溶于 50mL 20% 乙醇水溶液中的 7.5g 过硫酸铵加入反应中，15 分钟后，将溶于 20mL 20% 乙醇水溶液的 3.72g 苯胺滴加入反应液中，强力搅拌下反应 4 小时，用 G4 砂芯漏斗过滤，100mL，1mol/L 的盐酸和 100mL 丙酮各洗一次，用稀氨水脱去盐酸，再用水洗至中性。在 40°C 下减压烘干，得蓝色粉末 4.3g，经质谱分析证明是高纯度的胺封端苯胺三聚体。

实施例 2：

称取 1.81g 对苯二胺盐酸盐溶解在 200mL，50% 的丙酮水溶液中，加入 30mL 浓盐酸，将反应装置放置于冰浴中，待温度降到-2°C 时，

将溶于 50mL 50%丙酮水溶液中的 4.5g 重铬酸铵加入反应中，15 分钟后，将溶于 50mL 50%丙酮水溶液的 3.38g 二苯胺滴加入反应液中，强力搅拌下反应 5 小时，用 G4 砂芯漏斗过滤，100mL，1mol/L 的盐酸和 100mL 丙酮各洗 3 次，用稀氨水脱去盐酸，再用水洗至中性。在 40°C 下减压烘干，得蓝色粉末 3.8g，经质谱分析证明是高纯度的苯封端苯胺四聚体。

实施例 3:

称取 1.81g 对苯二胺盐酸盐溶解在 200mL, 30%的四氢呋喃水溶液中，加入 30mL 浓盐酸，将反应装置放置于冰浴中，待温度降到 0°C 时，将溶于 50mL 30%四氢呋喃水溶液中的 5.0g 过重铬酸铵加入反应中，15 分钟后，将溶于 50mL 30%四氢呋喃水溶液的 2.14g N-甲基苯胺滴加入反应中，强力搅拌下反应 7 小时，用 G4 砂芯漏斗过滤，100mL，1mol/L 的盐酸和 100mL 丙酮各洗 2 次，用稀氨水脱去盐酸，再用水洗至中性。在 40°C 下减压烘干，得蓝色粉末 2.5g，经质谱分析证明是高纯度的甲基封端苯胺四聚体。

实施例 4:

称取 3.68g 对苯基对苯二胺溶解在 300mL, 50%的丙酮水溶液中，加入 40mL 浓盐酸，将反应装置放置于冰浴中，待温度降到-3°C 时，将溶于 70mL 50%丙酮水溶液中的 4.5g 过氧化氢-Fe²⁺滴加入反应中，强力搅拌下反应 6 小时，用 G4 砂芯漏斗过滤，100mL，1mol/L 的盐酸和 100mL 丙酮各洗 3 次，用稀氨水脱去盐酸，再用水洗至中

性。在 40°C 下减压烘干，得蓝色粉末 3.3g，经质谱分析证明是高纯度的苯/胺封端苯胺四聚体。

实施例 5:

称取 1.84g 对苯基对苯二胺溶解在 200mL, 50%的乙醇水溶液中，加入 30mL 浓盐酸，将反应装置放置于冰浴中，待温度降到-5°C 时，将溶于 50mL 50%乙醇水溶液中的 2.2g 过硫酸铵加入反应中，15 分钟，将溶于 50mL 50%乙醇水溶液的 1.69g 二苯胺滴加入反应中，强力搅拌下反应 8 小时，用 G4 砂芯漏斗过滤，100mL, 1mol/L 的盐酸和 100mL 丙酮各洗一次，用稀氨水脱去盐酸，再用水洗至中性。在 40°C 下减压烘干，得蓝色粉末 2.9g，经质谱分析证明是高纯度的苯封端苯胺三聚体。

实施例 6:

称取 3.68g 对苯基对苯二胺溶解在 300mL, 40%的 N,N-二甲基甲酰胺水溶液中，加入 40mL 浓盐酸，将反应装置放置于冰浴中，待温度降到 0°C 时，将溶于 70mL 40%N,N-二甲基甲酰胺水溶液中的 4.5g 三氯化铁滴加入反应中，强力搅拌下反应 4 小时，用 G4 砂芯漏斗过滤，100mL, 1mol/L 的盐酸和 100mL 丙酮各洗 3 次，用稀氨水脱去盐酸，再用水洗至中性。在 40°C 下减压烘干，得蓝色粉末 2.8g，经质谱分析证明是高纯度的苯/胺封端苯胺四聚体。