

苯胺低聚体的合成与表征

孙再成, 李 季, 王献红, 景遐斌*, 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所高分子化学开放实验室, 长春 130022)

摘要: 苯胺低聚体从结构上可分为三种类型, 即苯/胺、双胺和双苯封端的苯胺低聚体。本文从这三种结构出发综述了近几年来苯胺低聚体的合成与光谱表征。

关键词: 苯胺低聚体; 苯胺封端低聚体; 双胺封端低聚体; 双苯封端低聚体

引言

苯胺低聚物的研究起源于 1907 年^[1]。随着聚苯胺研究的深入, 人们合成了不同结构的苯胺低聚物, 作为聚苯胺的模拟物, 用以阐明与聚苯胺相关的理论问题。发现苯胺低聚物不但具有同聚苯胺相似的结构和电化学性质, 而且比聚苯胺更易于加工, 苯胺低聚物本身还可用于金属防腐^[2]、化学传感器^[3]、以及催化氧化^[4]等方面, 从而成为导电聚合物研究的又一热点。1996 年, 在 ICSM '96 会议上几个研究小组报道了新的苯胺低聚物合成方法^[5~7]。1998 年 MIT 的 Buchwald 小组连续报道了单分散可控长度的苯胺低聚体的合成, 其中包括双胺封端七聚体和双苯封端的 24 聚体^[8,9]。

苯胺低聚物从其封端基团上主要分为三类: 苯/胺封端, 双苯封端和双胺封端, 其结构式如图 1 所示。

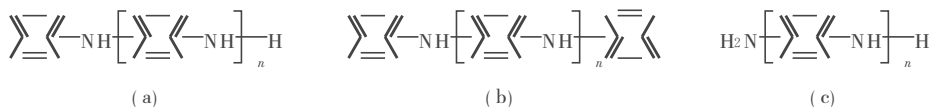


图 1 苯胺低聚体的结构

(a) 苯/胺封端苯胺低聚体; (b) 双苯封端苯胺低聚体; (c) 双胺封端苯胺低聚体

1 苯/胺封端苯胺低聚物的合成与表征

苯/胺封端苯胺低聚物的合成主要是采用氧化偶联的方法。1907 年 Willstatter 以苯胺为起始单体利用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂合成了苯胺四聚体。最近, MacDiarmid 以 *N*-苯基-1,4-苯二胺(苯胺二聚体)为原料合成了苯胺四聚体, 将中间氧化态的四聚体还原后再以 FeCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂进一步合成了苯胺八聚体和十六聚体^[5](图 2)。Monkman 等利用 DMF 为溶剂在金属 Cu 催化下对碘硝基苯与乙酰化苯胺低聚物进行 Ullmann 偶联-还原反应, 重复进行使链节增加, 最后脱去乙酰保护得到三、四聚体^[6]。作者利用 HCl 和丙酮为混合溶剂, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, *N*-苯基-1,4-苯二胺对位偶联, 得到了高产率、高纯度的苯胺四聚体^[10]。张万金等用高氧化态的四聚体和二聚体偶联得到了六聚体^[11]。Cao 在 1986 年利用 Willstatter 方法合成了苯胺四聚体并对不同氧化

作者简介: 孙再成(1973-), 男, 黑龙江人, 博士。1999 年毕业于中国科学院长春应用化学研究所, 师从于景遐斌研究员, 主要从事导电高分子及其低聚物的研究;

* 通讯联系人。

状态的低聚体(二、三、四聚体)进行光谱表征^[12]。从¹³C核磁谱上可以看出:对于全原态的苯胺低聚物来说,主要存在两种类型的谱峰,即在低场的弱峰($\delta > 130$ ppm)和在高场的强峰($\delta < 130$ ppm),前一种归属为苯环上与N相连的季碳,后者对应于苯环上的其他类型的碳。在溶液中苯环可围绕-N-B-N键自由旋转。氧化态的低聚物在中场区(130 ppm ~ 140 ppm)出现新的峰,其峰的个数与醌式结构的个数相对应,全氧化态的三聚体和四聚体在中场区分别为四和八个峰,在高场区谱峰的个数也有所增加。对于中间氧化态的四聚体其核磁谱变得更加复杂,其醌环位置可以在A²、A³或A⁴环(见图2中结构A)。通过质谱的研究表明在DMF溶液中苯胺四聚体中间氧化态的混合物中只含有醌环在2、4位结构的化合物而不存在醌环在3位结构化合物^[10,12]。根据Hjertberg对N,N'-二苯基-苯二胺(DPPDA)研究结果,处于氧化态的DPPDA存在着顺反异构体,由于与N,N'相连的都是苯基,故在顺式结构中C1和C2、C3和C4以及反式结构中的T1和T4、T2和T3分别具有相同的化学位移^[13](见图3)。中间氧化态四聚体中,由于醌环的出现,也存在顺反异构体,使醌环上C(H)的化学位移各不相同,在谱图上则在中场区出现4个谱峰;高场的谱峰也有所增加。

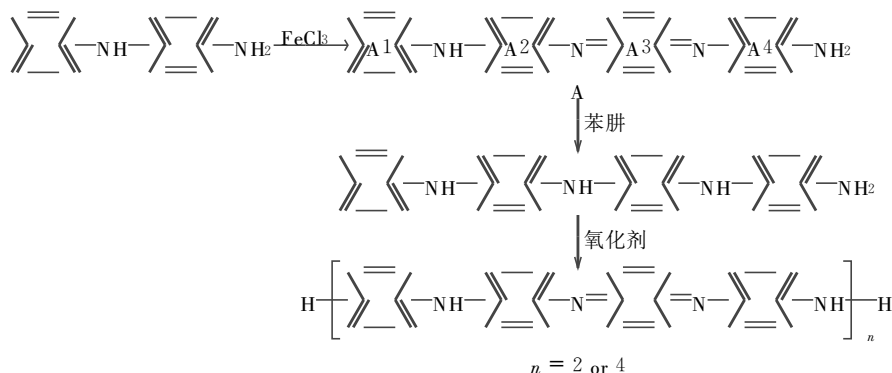


图2 利用氧化偶联的方法合成苯/胺封端的苯胺四聚体、八聚体和十六聚体

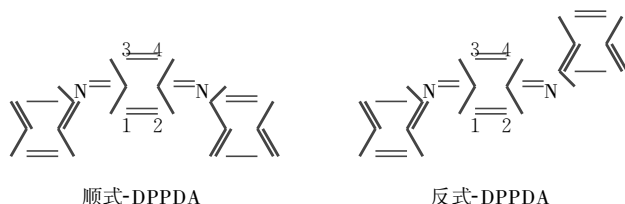


图3 氧化态N,N'-二苯基-苯二胺的顺反异构体结构

苯/胺封端苯胺低聚体的红外谱与聚苯胺的红外谱图类似。在低聚体中N-H伸缩振动主要存在以下几种基团:(I)在一端的NH₂基团;(II)两端与苯环相连(B)-NH-(B)基团;(III)与醌环相连的HN=(Q)基团(其中B代表苯环,Q代表醌环),其吸收峰位在3100 cm⁻¹~3500 cm⁻¹区间。苯环的特征吸收峰主要在1590 cm⁻¹、1510 cm⁻¹和1160 cm⁻¹。其中,1590 cm⁻¹吸收峰的强度与低聚体的氧化状态密切相关。1590 cm⁻¹和1510 cm⁻¹峰相对强度比随醌环数目的增加而增强,但与链节的增加无关。因此1590 cm⁻¹处吸收峰是醌式苯环的呼吸振动引起的,而1510 cm⁻¹归属为苯式苯环的呼吸振动。在指纹区,830 cm⁻¹、510 cm⁻¹是1,4取代苯环的特征峰,在750 cm⁻¹、695 cm⁻¹附近吸收峰是单取代苯环的特征峰。HCl掺杂的苯胺低聚体的红外谱图也与掺杂态的聚苯胺相似,在高波数区基线升高,很难区分。与未掺杂的低聚体的区别主要有:(1)醌环和苯环的吸收峰分别向低波数方

向移动 20cm^{-1} 和 10cm^{-1} , 醌式吸收峰的强度增加至与苯式吸收峰相近; (2) C-N 伸缩振动吸收峰 (1312cm^{-1}) 和芳环面内振动峰 (1156cm^{-1}) 的峰强明显增加; (3) 峰宽增宽。以苯/胺封端苯胺四聚体为例, 图 4 是其处于还原态、氧化态和掺杂态的红外谱图。其峰的归属见表 1。

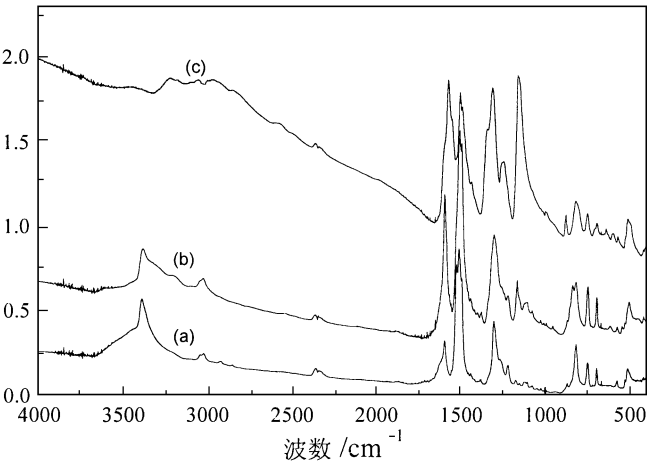


图 4 苯/胺封端苯胺四聚体的红外光谱图
(a) 全还原态; (b) 中间氧化态; (c) 掺杂态

表 1 苯/胺封端苯胺四聚体的
红外谱峰归属

波数/ cm^{-1}	归属
3460	N-H in NH_2
3370	N-H in (B)-NH-(B)
3170	N-H in (Q)=NH
1595, 1510, 1495, 1165	苯环的特征峰(本征态)
1575, 1500, 1155	苯环的特征峰(掺杂态)
1310	C-N
830, 510	1,4 取代苯环的特征峰
750, 695	单取代苯环的特征峰

B 代表苯环; Q 代表醌环。

紫外光谱也是表征苯胺低聚体的重要手段之一。还原态的苯胺低聚体在 310nm 附近出现紫外吸收峰, 中间氧化态除 310nm 吸收峰之外, 在 590nm 又出现一个吸收峰。全氧化态低聚体在 590nm 处的吸收峰向低波数方向移至 475nm 。从紫外光谱可以看出, 在 310nm 的吸收峰与分子氧化状态无关, 按照对聚苯胺紫外光谱的解释^[14], 这一吸收峰归属为苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 而在 $450\text{nm} \sim 600\text{nm}$ 区的吸收峰与分子的氧化状态密切相关, 这与苯环和醌环的分子内激发带有关, 通常归属为苯环和醌环的 $\pi \rightarrow \pi$ 跃迁。通过对掺杂态紫外光谱的研究可进一步证明, 中间氧化态低聚体被酸掺杂后, 在 $400 \sim 600\text{nm}$ 区只出现两个较弱的吸收峰, 强度随链长增加而增强, 掺杂态低聚体则出现 3 个吸收峰 (410nm , 730nm 和 950nm)。

2 双胺封端苯胺低聚物的合成

1969 年, Honzl^[15b] 利用 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作氧化剂以对苯二胺的 N,N -二甲基苯胺反应或一端双取代的苯胺二聚体与 N,N -二甲基苯胺反应都合成取代的胺封端三聚体。危岩等在苯胺低聚体的合成上作出了很大的贡献, 在 1996 报道了利用苯二胺和苯胺一步氧化法合成胺封端三聚体 (图 5)^[16]。1998 年, 王植源等发现用胺封端的二聚体与苯胺偶联得到胺封端三聚体^[17]。

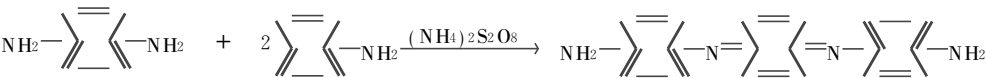


图 5 双胺封端苯胺低聚体的合成路线

1998 年, Buchwald 利用 Pd 催化剂合成胺封端一系列低聚体, 合成过程如图 6。

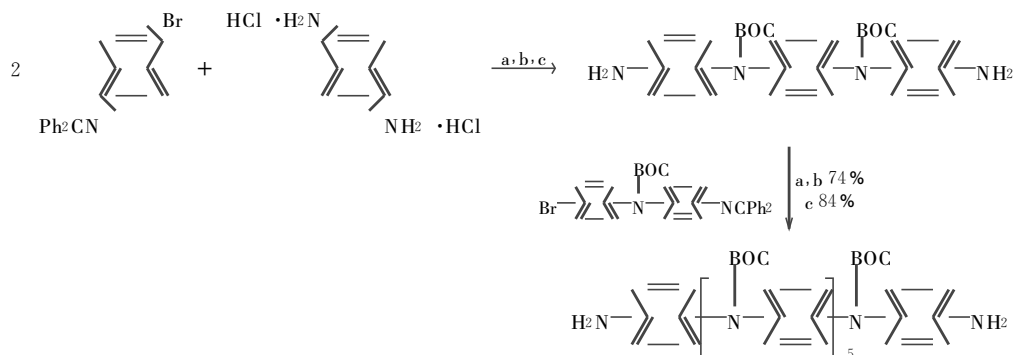
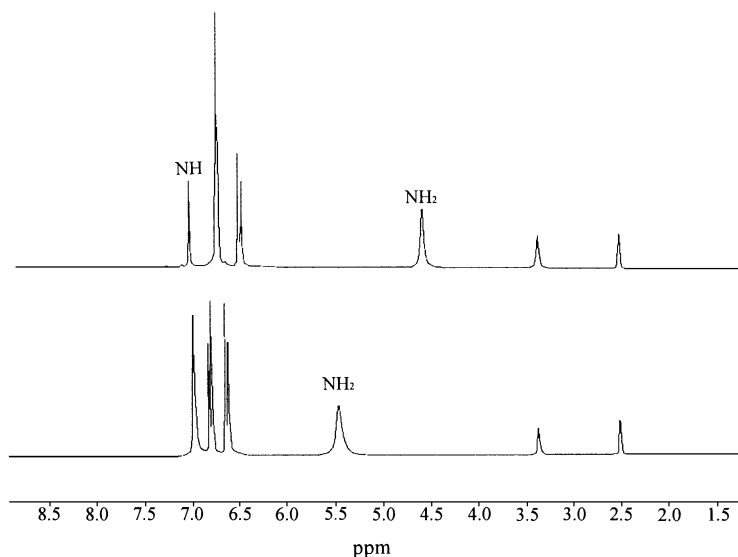


图 6 双胺封端苯胺七聚体的合成路线

(a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1 mol %), BINAP (1.5 mol %), NaOt-Bu (4.5 倍), 甲苯, 80°C ; (b) $(\text{BOC})_2\text{O}$ (3 倍), 4-DMAP (0.1 倍), THF/甲苯, 回流; (c) (i) $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ (2.5 倍), 吡啶, $\text{CHCl}_3/\text{THF}/\text{EtOH}$, rt, (ii) Et_3N

利用二苯酮保护对溴苯胺在 Pd 催化剂作用下, 与对苯二胺偶联得到以对苯二胺为核的双向增长的苯胺低聚体。在实现链增长的同时不断用 BOC 基团将链内的氨基(BNHB) 保护以使其不参与下一步反应(图 6)。

在胺封端低聚体中, 主要研究的对象是胺封端三聚体。其还原态的 ^1H NMR 中主要存在三种氢: 苯环上氢($\delta = 6.5\text{ppm} \sim 6.7\text{ppm}$); 末端氨基上氢($\delta = 4.5\text{ppm}$) 和苯环间仲氨基上氢($\delta = 7.0\text{ppm}$)(图 7 所示)。其 ^{13}C NMR 为 6 个峰(142, 138, 134, 119, 117, 114) ppm。其中前 3 个是季碳峰, 后 3 个是苯环上与氢相连的碳峰。其氧化态的只存在两种氢 $\text{C}-\text{H}$ ($6.5\text{ppm} \sim 7\text{ppm}$); NH_2 (5.4ppm)。同样, 氧化态 ^{13}C NMR 存在顺反异构体。胺封端的苯胺低聚体可作为合成电活性聚合物的反应单体以及环氧防腐蚀涂料的固化剂。因而具有重要的应用价值。

图 7 胺封端苯胺三聚体的 ^1H NMR 谱图(以 $\text{d}_6\text{-DMSO}$ 为溶剂)

上图还为还原态; 下图为氧化态

3 双苯封端苯胺低聚物的合成与表征

苯封端苯胺低聚物是研究较多的一类模型化合物。早在 60 年代 Honzl 利用琥珀酰琥珀酸乙酯和苯/胺封端的苯胺低聚物偶联生成苯封端的苯胺低聚体^[18](图 8)。1986 年 Wudl 等人改进了 Honzl 方法, 由于在反应过程中的酯水解和脱羧两步反应较困难, 因此改用 2, 5-二羧基-1, 4-环己二酸代替酯合成苯封端八聚体^[19]。此后 Furusho 等利用烷氧基钐作缩合剂, 芳香胺和酚缩合制备苯封端的低聚体^[20]。Wei 小组报道利用苯/胺封端苯胺低聚体在 DMF/H₂O 中与二苯胺氧化偶联可得到增加一个链节的苯封端的低聚体^[7], 见图 8。

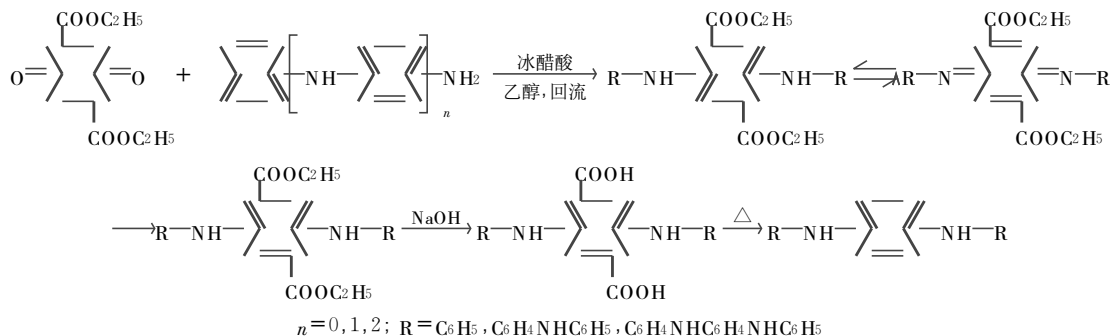


图 8 利用 Honzl 方法合成双苯封端苯胺低聚体

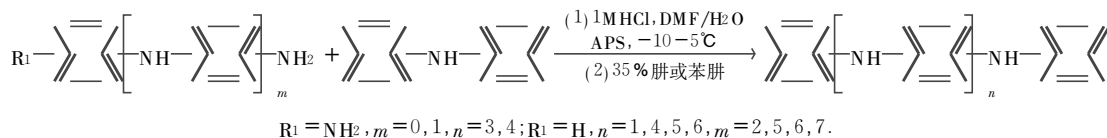
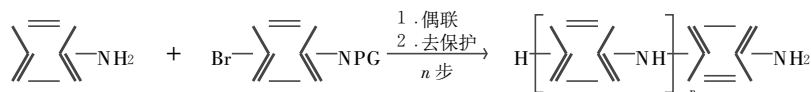


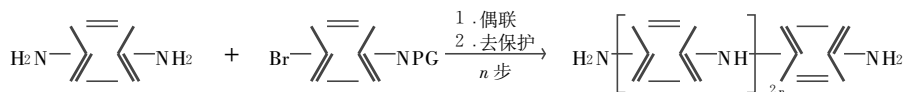
图 9 利用 Wei 方法合成双苯封端苯胺低聚体

Buchwald 小组报道了利用 Pd 催化剂合成单分散可控链节功能化的苯胺低聚物^[9]。图 10 是合成苯胺低聚物的几种可行方案, 一种是单向增长法, 利用苯/胺封端的苯胺低聚物与保护的溴苯胺(其中氨基被二苯酮保护)偶联, 然后脱保护, 链长增加一个单元。其缺点链增长速度慢, 多步反应, 且产物与原料及副产物的分离困难; 第二是双向增长法, 从一个对称的核出发, 每一步增加两个单元, 使得产物与起始物有较大的差别。第三是用发散-收敛的方法实现链增长(几何增长法)。被保护苯胺低聚体被分为两类, 一类是芳香胺(一端为氨基, 另一端为官能团); 另一类是芳基溴(一端是溴, 另一端是保护氨基)。两类苯胺低聚体偶联得到链长增加一倍的苯胺低聚物。其中 NPG 基团在羟胺盐酸盐和乙酸钠作用下脱保护变为 NH₂, 卤素可转为三甲基硅、氰基、甲氧基、叔丁基以及长链烷基实现官能化。该反应的优点在于在实现链增长的过程中, 链中的 NH 基团始终处于保护状态不参与反应, 详见图 11。由对溴苯胺出发首先将氨基保护, 进一步得到官能化的苯胺 2, 1 和 2 偶联同时对 NH 基团利用 BOC 保护, 得到增加一个链节的苯胺二聚体 3, 同理化合物 3 可分别制备成 4 和 5, 如此重复, 合成苯端官能化的苯胺八聚体。另一条途径是利用双向增长法, 对苯二胺与 1 在钯催化剂作用下偶联, 对仲芳氨基利用 BOC 保护后将端基变为氨基, 与 5 偶联可得双胺封端的七聚体 10, 10 与对二溴苯偶联得双溴官能化的苯封端八聚体 11, 再与 9 偶联得到双官能化的苯封端 24 聚体。

单向增长法:



双向增长法:



发散-收敛增长方法:

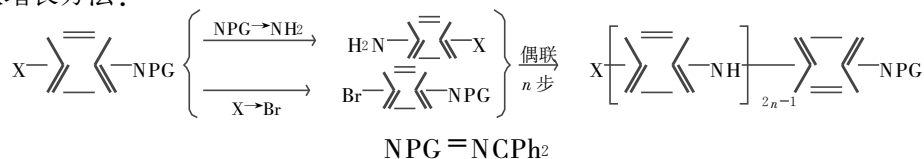


图 10 利用芳胺化合成苯胺低聚体的几种合成路线

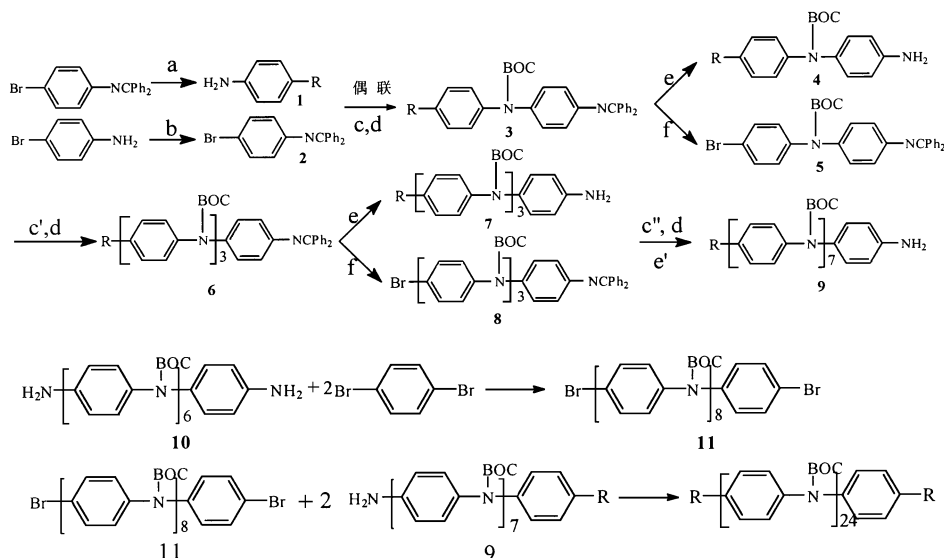


图 11 双苯封端 24 聚体的合成路线, 其中 $R = Si(CH_3)_3$

(a) i) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, THF, -78°C ; ii) $\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, THF, -78°C ; iii) $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ (1.5 倍), NaOAc (2 倍), CH_3OH ; (b) Ph_2CO , 0.5 nm 分子筛, 甲苯, 120°C ; (c) $\text{Pd}(\text{dba})_3$ (0.25 mol%), $S\text{-BINAP}$ (0.75 mol%), $\text{NaO}t\text{-Bu}$ (1.4 倍), THF 回流; (c') $\text{Pd}(\text{dba})_3$ (1 mol%), $S\text{-BINAP}$ (2.4 mol%), $\text{NaO}t\text{-Bu}$ (1.4 倍), 甲苯, 80°C ; (c'') $\text{Pd}(\text{dba})_3$ (2 mol%), $S\text{-BINAP}$ (4.8 mol%), $\text{NaO}t\text{-Bu}$ (1.4 倍), 80°C ; (d) $(\text{BOC})_2\text{O}$ (1.3 倍), 4-DMAP (0.2 倍), THF, 回流; (e) NH_4HCO_2 (12 倍), 10% Pd/C (0.1 倍于 Pd), THF/ CH_3OH , 60°C ; (e') NH_4HCO_2 (>30 倍), 20% $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ (0.5 倍于 Pd), $i\text{-PrOH}$, 80°C ; (f) NaOAc (1 倍), Br_2 (2 倍), THF, -78°C to 0°C .

苯封端低聚体比较稳定,作为典型的聚苯胺模型化合物人们对它作了较多的研究,如振动光谱^[21~23]、晶体结构^[24]等。苯封端的苯胺低聚体的紫外光谱与苯/胺封端的一样,其中间氧化态的两个吸收峰归属 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁($\sim 325\text{nm}$) 和 $\pi \rightarrow \pi$ 跃迁($\sim 600\text{nm}$)。Honzl 等研究了还原态低聚体的紫

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

外区最大吸收峰与分子中苯环数目的关系^[18]。随着分子链的增长(全还原态), 330 nm 处的吸收峰逐渐红移, 当苯环数目高于 4 时, 红移速度降低(图 12)。其氧化态在可见区的吸收与苯环数目的关系与紫外区吸收类似。由于苯封端二聚体的氧化态可认为是全氧化态形式, 所以其在可见区的吸收峰峰位在 450 nm 处。随着苯环数目的增加, 醌环与芳环的比都接近 1:3, 其可见区的吸收逐步接近聚苯胺的吸收峰。Wudl 等人以苯封端八聚体研究了不同氧化状态, 随着氧化程度的增加(醌环数目增加), 在 600 nm 处吸收峰峰强增加, 全还原态(B_9)只在 330 nm 有吸收峰(B 代表苯环, 下标代表芳环的个数)。在中间氧化态 B_5Q (Q 代表醌环)中,

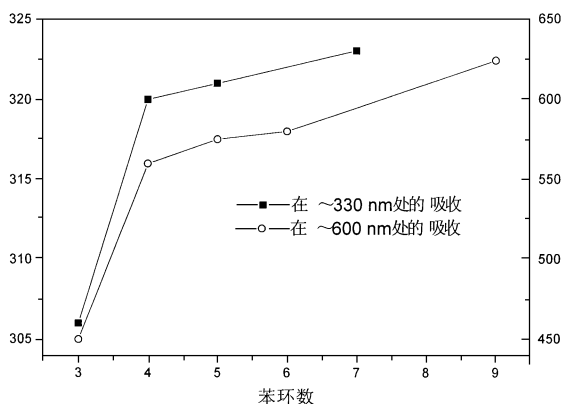


图 12 紫外光谱中最大吸收峰峰位对苯环个数的依赖性^[20]

618 nm 出现吸收峰, 其强度是 330 nm 吸收峰峰强的 1/10, 而当其氧化程度增加至中间氧化态 B_7Q_2 时, 618 nm 处吸收峰明显增强(约为 330 nm 吸收峰峰强的 1/2); 氧化程度进一步增加(B_5Q_4)时, 该吸收峰蓝移至 525 nm 处且峰强与 B_7Q_2 时相当。这与聚苯胺十分类似, 中间氧化态和高氧化态聚苯胺分别在 640 nm 和 540 nm 处产生吸收^[25]。掺杂态的苯封端低聚体 UV-Vis 光谱与掺杂态聚苯胺的掺杂态紫外光谱类似。紫外区吸收变宽并且变成两个峰(330 nm, 430 nm), 可见区吸收红移从 520 nm 到 830 nm。Buchwald 等人研究了电子云密度和链长的影响^[10]。当苯封端八聚体两端接有不同性质的基团时, 吸电子基团使在近红外区的吸收强度降低, 而推电子基团则使吸收强度增加。随链长的增加近红外区的吸收更加明显(出现最大吸收峰)。

苯封端低聚体由于两端同为苯环, 使还原态苯封端低聚体具有一定的对称性, 和苯/胺封端的低聚体相比其核磁共振谱相对简单。以苯封端四聚体为例,¹³C NMR 上只有 10 条谱峰(图 13)。而中间氧化态的苯封端四聚体的醌环只能在第二、第三两个位置。但由于顺反异构的存在, 谱图仍然十分复杂。

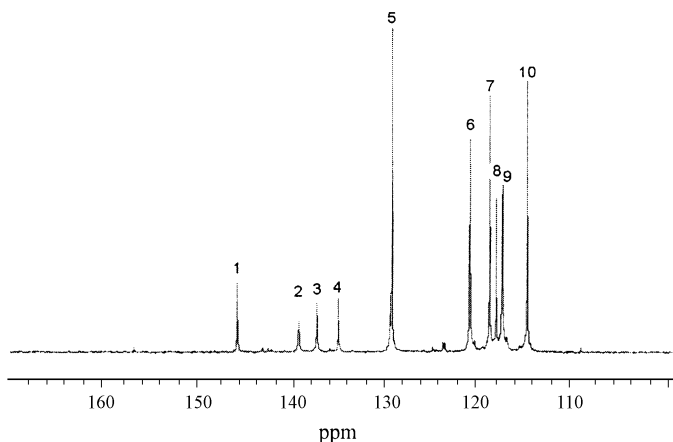


图 13 全还原态双苯封端四聚体的¹³C NMR 谱图

在此期间,人们对苯封端低聚体的几何结构进行理论计算^[26,27],键长结果如下: $r(\text{C}-\text{C})_{\text{B}} = 0.141\text{nm}$, $r(\text{C}-\text{H})_{\text{B}} = 0.106\text{nm}$, $r(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}} = 0.136\text{nm}$, $r(\text{C}-\text{C})_{\text{Q}} = 0.149\text{nm}$, $r(\text{C}-\text{N}) = 0.142\text{nm}$, $r(\text{C}=\text{N}) = 0.130\text{nm}$, $r(\text{N}-\text{H}) = 0.101\text{nm}$ 。(其中,B 代表苯环,Q 代表醌环)苯环和醌环的键角都等于理想的 120° ;按 Baughman^[28]的计算表明,二聚体的 ClO_4^- 和 BF_4^- 盐式结构的 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 键角变为 130° ;没有什么明显的不同,因此人们多采用 120° 。

4 总结及展望

本文综述了苯胺低聚物的合成方法和光谱结构表征。可见苯胺低聚物的结构与聚苯胺相似,有很多聚合物的性质,因而可作为模型化合物研究聚苯胺的链结构和掺杂态结构等。另一方面,低聚物的分子量低,加工性得到相对改善,有可能得到实际应用,如胺封端低聚体用作固化剂,用作金属防腐蚀等。

参考文献:

- [1] Willstätter R, Moore C W. Chem Ber, 1907, 40:2665.
- [2] Wei Y, Yeh J, Yang C, et al. Polym Mater Sci Eng, 1996, 74:202.
- [3] MacDiarmid A G, Zhang W J, Feng J, et al. Polymer Preprints, 1998, 39(1):80.
- [4] Hirao Toshikazu, Fukuhara Shinya. J Org Chem, 1998, 63:7534.
- [5] Zhang W J, Feng J, MacDiarmid A G, et al. Synth Met, 1998, 84:119.
- [6] Rebours F, Joule J A, Monkman A P. Synth Met, 1997, 84:65.
- [7] Wei Y, Yang C, Wei G, et al. Synth Met, 1997, 84:289.
- [8] Singer R A, Sadighi J P, Buchwald S L. J Am Chem Soc, 1998, 120:213.
- [9] Sadighi J P, Singer R A, Buchwald S L. J Am Chem Soc, 1998, 120:4960.
- [10] 孙再成, 吴继善, 李季, 等. '99 高分子年会, 上海:1999;489.
- [11] Gao Junbo, Zhang Wanjin, Li Ke, et al. Rapid Macromol Commun, 1999, 20:560.
- [12] Cao Y, Li S, Xue Z, et al. Synth Met, 1986, 16:305.
- [13] Sandberg M, Hjerterg T. Synth Met, 1989, 29:E257.
- [14] Huang W S, MacDiarmid A G. Polymer, 1993, 34:1388.
- [15] Honzl J, Ulbert K, Hadek V, et al. J Polym Sci Part C, 1969, 16:4465.
- [16] Wei Y, Yang C, Ding T. Tetrahedron Lett, 1996, 37:731.
- [17] Yang C, Wang Z, Wei Y, et al. Macromolecule, 1998, 31:2702.
- [18] Honzl J, Tlustakova M. J Polym Sci Part C, 1968, 22:451.
- [19] (a) Lu F-L, Wudl F, Nowak M, et al. J Am Chem Soc, 1986, 108:8311; (b) Wudl F, Angus R O, Lu F L, et al. J Am Chem Soc, 1987, 109:3677.
- [20] Ochi M, Furusho H, Tanaka J. Bull Chem Soc Jpn, 1994, 67:1749.
- [21] Cui C X, Kertesz M. J Chem Phys, 1993, 7:5257.
- [22] Choi C H, Kertesz M. Macromolecules, 1997, 30:620.
- [23] (a) Quillard S, Louarn G, Lefrant S, et al. Phys Rev B, 1994, 50:12496; (b) Quillard S, Louarn G, Buisson J P, et al. Synth Met, 1992, 49-50:525; (c) Boyer M I, Quillard S, Rebours E, et al. J Phys Chem B, 1998, 102:7382.
- [24] Shacklette L W, Wolf J F, Gould S, et al. J Chem Phys, 1988, 88(6):3955.
- [25] Masters J G, Sun Y, MacDiarmid A G, et al. Synth Met, 1991, 41-43:715.
- [26] Stafstrom S, Sjogren B, Wennerstrom O, et al. Synth Met, 1986, 16:31.
- [27] Langer J J. Synth Met, 1987, 20:35.
- [28] Baughman R H, Wolf J F, Eckhardt H, Shacklette L W. Synth Met, 1988, 25:121.

Synthesis and Characterization of Oligoanilines

SUN Zai-cheng, LI Ji, WANG Xian-hong, JING Xia-bin, WANG Fo-song

(Polymer Chemistry Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022, China)

Abstract: According to their structure, the oligomers of aniline are classified into three types: phenyl/amino-capped oligoanilines, amino-capped oligoanilines and phenyl-capped oligoanilines. In this article, the progress in synthesis and characterization of oligoanilines in last decade is reviewed.

Key words: Oligoanilines; Phenyl/amino-capped oligoanilines; Amino-capped oligoanilines; Phenyl-capped oligoanilines

(上接第 15 页)

- [61] Tsuchida E, Ohno H, Kobayashi K, Ishizaka H. *Macromolecules*, 1988, 21: 96.
- [62] Zhang S S, Deng Z H, Wan G X. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1992, A29: 77.
- [63] Smid J, Fish I. *Macromolecules*, 1989, 21: 2684.
- [64] Watanabe M, Ikeda J, Shinohara I. *Polymer J*, 1983, 15: 175.
- [65] Watanabe M, Sanui K, Ogata N, Ohtaki Z. *Polymer J*, 1984, 16: 711.
- [66] Ito K, Watanabe M, Ohno H. *Solid State Ionics*, 1996, 86: 325.
- [67] Watanabe M, Ogata N. *Electrochimica Acta*, 1995, 40: 2285.
- [68] Watanabe M, Yamada S I, Sanui K, Ogata N. *J Chem Soc Chem Commun*, 1993, 36: 929.
- [69] Angell C A. *Solid State Ionics*, 1991, 9: 3.
- [70] Angell C A, Liu C, Sanchez E. *Nature*, 1993, 362: 137.
- [71] Moynihan C T, Angell C A. "Molten Salts", G. Mamantov Marcel Dekker, New York, 1969, 132.
- [72] Xu K, Angell C A. *Electrochim Acta*, 1995, 40: 2401.
- [73] McIn M C, Angell C A. *Solid State Ionics*, 1992, 56: 1027.
- [74] Hu Shu-wen, Fang Shi-bi. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 2721.
- [75] Hu Shu-wen, Fang Shi-bi. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 539.

Advanced Development of Solid Polymer Electrolytes Used in Lithium Batteries

HU Shu-wen, ZHANG Zheng-cheng, FANG Shi-bi*

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Advanced development of solid polymer electrolytes used in lithium batteries was reviewed since early 1980's in this paper. The structure and property of polymer electrolytes are reviewed with 75 references.

Key words: Polymer solid electrolytes; Ionic conductivity; Lithium battery