

文章编号: 1000-5862(2013)03-0288-06

# 一种含吡啶环和三氟甲基取代基的 芳香二胺的合成与表征

吴 丹, 刘晓玲\*, 孙 芮, 程立技, 姜建文, 盛寿日

(江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

**摘要:** 以 4-三氟甲基苯甲醛、4'-硝基苯乙酮和醋酸铵为原料, 在冰醋酸介质中, 通过改进的 Chichibabin 反应得到了二硝基化合物 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-氨基苯基)吡啶(TMPBNPP), 继而用 Pd/C 和水合肼将 TMPBNPP 进行还原, 成功合成了一种新型含吡啶环和三氟甲基侧基的芳香二胺 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-氨基苯基)吡啶(TMPBAPP), 2 步反应总收率为 48%, 并用核磁共振谱、红外光谱和 X-射线衍射等手段对其结构进行了分析表征。

**关键词:** Chichibabin 反应; 芳香二胺; 吡啶环; 三氟甲基取代基; 合成; 表征

**中图分类号:** O 633.22

**文献标志码:** A

## 0 引言

聚芳酰胺是一类重要的特种工程塑料, 具有良好的热稳定性及突出的机械性能和较强的耐化学腐蚀能力, 因而被广泛用作工业滤材、工业和特种防护服、增强复合材料、摩擦及密封材料、体育器材等<sup>[1]</sup>。然而, 已商业化的品种, 如美国 DuPont 公司 1972 年开发的聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA), 由于分子链的刚性、较强的分子间作用力(如氢键)和结晶性等原因使其难溶、难熔, 只能在浓硫酸溶液中纺丝成型, 使其进一步推广应用受到一定限制。因此, 设计合成可溶性又耐热的芳香族聚酰胺受到广泛关注。研究表明, 在聚合物分子主链中引入柔性基团<sup>[2-3]</sup>、大的取代基<sup>[4-5]</sup>、Cardo 基团<sup>[6-7]</sup>、扭曲的非共平面<sup>[8-9]</sup>或不对称结构<sup>[10-11]</sup>等均能不同程度地改善聚芳酰胺的溶解性能, 但往往会使其耐热性下降。近年来, 文献比较多地报道了可溶性含氟聚芳酰胺, 尤其是含三氟甲基取代基的聚芳酰胺<sup>[12-14]</sup>, 这类聚芳酰胺通常表现出较好的溶解性能; 同时, 由于氟原子独特的物理化学性质, 如较大的电负性、较小的原子半径、较低的摩尔极化率等, 使得氟化聚芳酰胺还表现出比传统聚芳酰胺更好的光学性能、介电性能和

低的吸水性。最近研究证明, 在大分子主链上引入刚性吡啶结构不仅可赋予聚芳酰胺优良的耐热性, 还可减少在大分子主链上引入醚键、砜基等柔性基团所带来的负面影响<sup>[15-18]</sup>。由于吡啶环分子存在一定的对称性和芳香性, 吡啶结构上的氮原子可产生极化作用, 因此, 含吡啶结构单元的聚合物具有良好的热稳定性、化学稳定性和力学性能; 同时, 含吡啶结构的聚合物在部分有机溶剂中有一定的溶解性, 有利于加工成型。可以预测, 使用含氟和吡啶结构的芳香二胺单体有望制备可溶性且能保持耐热性等综合性能优异的新型芳香族聚酰胺。为此, 本文从分子设计出发, 以 4-三氟甲基苯甲醛和 4'-硝基苯乙酮及醋酸铵为主要原料, 经过 2 步有机反应, 设计合成了一种含吡啶结构和三氟甲基取代基的芳香二胺单体, 并对其结构进行了分析表征。合成路线见 Scheme 1。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和测试仪器

4-三氟甲基苯甲醛购于西安维绿环保科技有限公司; 4'-硝基苯乙酮、醋酸铵、冰乙酸、水合肼(质量分数为 80%) 和 Pd/C(质量分数为 5%) 等购于上海达瑞精细化学品有限公司。

收稿日期: 2013-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(21064003, 51163008), 江西省主要学科学术和技术带头人培养计划(20113BCB22012) 和江西省自然科学基金(20114BAB203014) 资助项目。

通信作者: 刘晓玲(1967-), 女, 江西永新人, 教授, 硕士, 主要从事高性能聚合物的研究。

WC-1 型显微熔点仪(温度未经校正); Bruker Avance 400 MHz 型核磁共振仪(DMSO- $d_6$  或  $CDCl_3$  为溶剂, TMS 为内标); Perkin-Elmer SP One FT-IR 光谱仪; Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪。

### 1.2 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-硝基苯基)吡啶(TMPBNPP)的合成

将 16.5 g (100 mmol) 4-硝基苯乙酮、8.7 g (50 mmol) 4-三氟甲基苯甲醛、50.1 g (650 mmol) 乙酸铵和 60 mL 冰醋酸加入到 250 mL 的三颈烧瓶中, 搅拌加热回流反应 12 h 后, 趁热向反应混合物中加入体积分数为 50% 的乙酸溶液和 80 mL 乙醇, 加热回流 1 h, 搅拌过夜, 冷却后析出黄色固体, 再用 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)重结晶 2 次, 得到黄色晶体 27.9 g, 产率为 60%, 熔点为 372 ~ 373 °C。FTIR(KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 1 522, 1 350 ( $-\text{NO}_2$ ), 1 618 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1 163, 1 116 ( $\text{C}-\text{F}$ )。 $^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 8.61(d,  $J=7.6$  Hz, 4H), 8.38(d,  $J=7.2$  Hz, 4H), 8.15(d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 8.04(d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 7.85(s, 2H)。元素分析,  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4$ , 计算值/%: C, 61.94; H, 3.03; N, 9.03。实验值/%: C, 61.85; H, 3.17; N, 9.12。

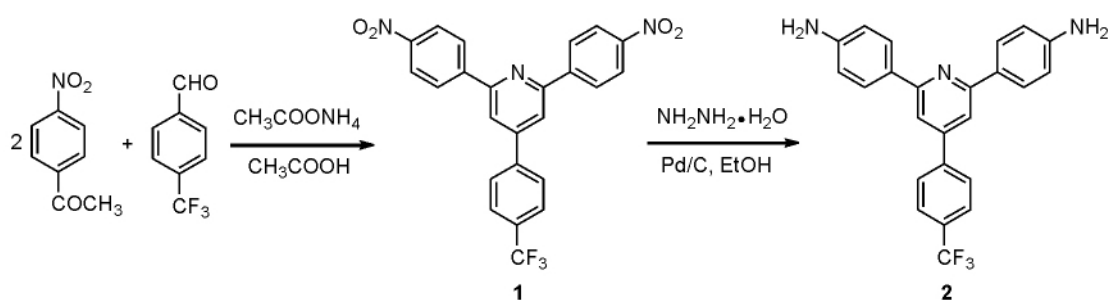
### 1.3 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-氨基苯基)吡啶(TMPBAPP)的合成

在装有滴液漏斗和回流冷凝器的 250 mL 三颈烧瓶中加入 9.35 g (20 mmol) TMPBNPP、0.6 g Pd/C(质量分数为 5%) 和 100 mL 无水乙醇, 搅拌加热

至 80 °C, 滴加 10 mL 水合肼, 约 1 h 滴加完后, 再将反应混合物加热回流 10 h, 冷却, 过滤, 将滤液浓缩, 析出白色固体, 用乙醇重结晶, 得到白色晶体 6.5 g, 产率为 80%, 熔点为 210 ~ 211 °C。FTIR(KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 3 445, 3 358 ( $\text{N}-\text{H}$ ), 1 621 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1 164 ( $\text{C}-\text{F}$ )。 $^1\text{H}$  NMR( $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 3.86(s, 4H), 6.77 ~ 6.79(d,  $J=8.4$  Hz, 4H), 7.65(s, 2H), 7.73 ~ 7.81(m, 4H), 8.02 ~ 8.04(d,  $J=8.4$  Hz, 4H)。元素分析,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_3$ , 计算值/%: C, 71.10; H, 4.48; N, 10.36。实验值/%: C, 71.01; H, 4.59; N, 10.45。

### 1.4 TMPBAPP 的晶体结构测定

以乙醇为溶剂培养出化合物 2 的单晶, 在 Bruker Smart CCD 型 X-衍射单晶分析仪上进行晶体结构分析。晶体结构分析表明, 化合物属四方晶系, 空间群为  $P4(2)bc$ , 分子式为  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_3$ , 相对分子质量为 405.41, 晶体大小为 0.23 mm  $\times$  0.20 mm  $\times$  0.25 mm,  $2.40^\circ < \theta < 28.36^\circ$ ,  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-37 \leq l \leq 37$ , 总的衍射点数目为 34 680 个, 其中独立衍射点数目 5 004 个。晶胞参数为:  $a=1.200\ 67(7)$  nm,  $b=1.200\ 67(7)$  nm,  $c=2.779\ 9(3)$  nm,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ;  $V=4\ 007.5(6)$  nm<sup>3</sup>;  $Z=8$ ,  $\mu=0.100$  mm<sup>-1</sup>,  $D_c=1.344$  Mg/m<sup>3</sup>;  $F(000)=1\ 680$ ; 最后一致性因子 [ $I > 2\sigma(I)$ ]  $R_1=0.068\ 3$ ,  $wR_2=0.176\ 4$ 。



Scheme 1 二胺单体 2 的合成路线

## 2 结果与讨论

如 Scheme 1 所示, 二胺单体 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-氨基苯基)吡啶(TMPBAPP) (2) 通过二步反应得到, 总收率为 48%。首先是以 4-硝基苯乙酮和 4-三氟甲基苯甲醛为起始原料, 通过改进的 Chichibabin 吡啶合成反应原理, 制备出硝基化合物中间体 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-氨基苯基)吡啶(TMPBNPP) (1), 然后在 Pd/C(质量分数为

5%) 催化剂作用下, 滴加过量的水合肼还原 TMPBNPP 得到 TMPBAPP。在实验中, 水合肼应适当过量, 以保证将二硝基化合物完全还原, 避免一元胺副产物生成。

用 FTIR、NMR 和元素分析等分别对化合物 1 和化合物 2 的结构进行分析, 结果表明本文所设计和合成的含氟和吡啶结构的二胺单体正确。从图 1 可以看出, 二硝基化合物 1 的红外光谱在 1 522 和 1 350  $\text{cm}^{-1}$  处出现了对称和不对称的硝基吸收峰, 被还原后, 该特征吸收峰完全消失, 而在二胺单体 2

的红外光谱(见图2)中则在3 445和3 358  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了伯胺( $-\text{NH}_2$ )的特征吸收峰,以及在1 164  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了三氟甲基的特征吸收峰.此外,在1 621  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了吡啶环的特征吸收峰.

在二胺单体2的 $^1\text{H}$  NMR谱(见图3)中,在化学位移 $\delta$  6.77~8.04处出现芳环氢的吸收峰,分别

代表14个氢,而在 $\delta$  3.86处出现伯胺( $-\text{NH}_2$ )的特征化学位移.二胺单体2的结构不仅经过 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、FTIR、元素分析的表征,而且还经化合物2的X-衍射单晶结构分析进一步得到确证(见图4),其键长和键角关系如表1所示.

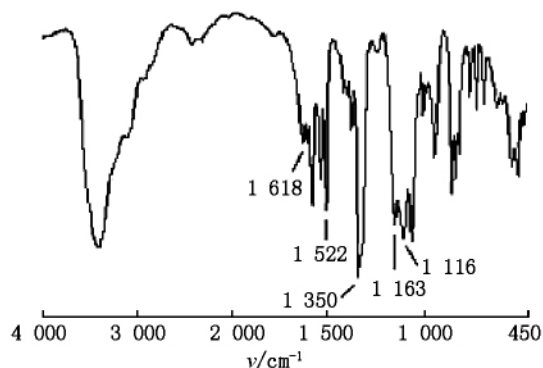


图1 二硝基化合物1的FTIR谱图

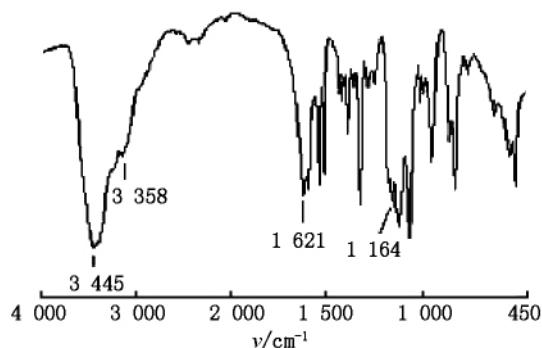


图2 二胺单体2的FTIR谱图

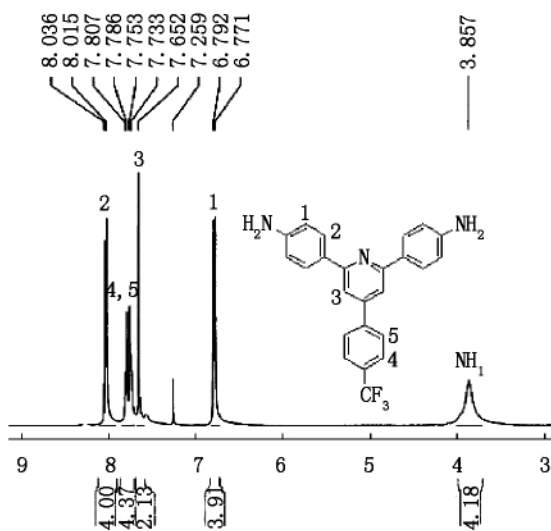


图3 二胺单体2的 $^1\text{H}$  NMR谱图

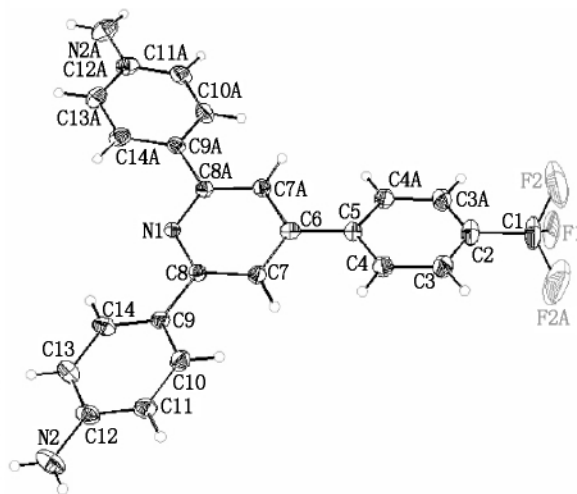


图4 二胺单体2的单晶分子结构

表1 二胺单体2的键长和键角

单位: 键长: nm, 键角: (°)

化学键	数值	化学键	数值
N(4)—C(26)	0.137 7(5)	C(15)—F(3) #1	0.125 1(5)
N(4)—H(4A)	0.086 0	C(15)—F(4)	0.142 1(7)
N(4)—H(4B)	0.086 0	C(15)—F(4) #1	0.142 1(7)
N(2)—C(12)	0.137 3(5)	C(15)—C(16)	0.150 1(8)
N(2)—H(2A)	0.086 0	C(16)—C(17) #1	0.137 9(5)
N(2)—H(2B)	0.086 0	C(16)—C(17)	0.137 9(5)
N(3)—C(22)	0.134 3(4)	C(17)—C(18)	0.138 7(6)
N(3)—C(22) #1	0.134 3(4)	C(17)—H(17A)	0.093 0
N(1)—C(8)	0.134 8(4)	C(18)—C(19)	0.137 5(5)
N(1)—C(8) #2	0.134 8(4)	C(18)—H(18A)	0.093 0
C(1)—F(2) #2	0.128 1(8)	C(19)—C(18) #1	0.137 5(5)
C(1)—F(2)	0.128 1(8)	C(19)—C(20)	0.149 9(7)

续表 1

化学键	数值	化学键	数值
C(1)—F(1)	0.133 2(8)	C(20)—C(21) #1	0.137 0(4)
C(1)—F(1) #2	0.133 2(8)	C(20)—C(21)	0.137 0(4)
C(1)—C(2)	0.146 2(10)	C(21)—C(22)	0.139 4(5)
C(2)—C(3) #2	0.134 2(5)	C(21)—H(21A)	0.093 0
C(2)—C(3)	0.134 2(5)	C(22)—C(23)	0.146 7(5)
C(3)—C(4)	0.138 3(6)	C(23)—C(24)	0.138 8(5)
C(3)—H(3B)	0.093 0	C(23)—C(28)	0.139 7(5)
C(4)—C(5)	0.138 8(5)	C(24)—C(25)	0.137 8(5)
C(4)—H(4C)	0.093 0	C(24)—H(24A)	0.093 0
C(5)—C(4) #2	0.138 8(5)	C(25)—C(26)	0.137 1(6)
C(5)—C(6)	0.148 6(7)	C(25)—H(25A)	0.093 0
C(6)—C(7) #2	0.138 6(5)	C(26)—C(27)	0.140 3(6)
C(6)—C(7)	0.138 6(5)	C(27)—C(28)	0.138 7(5)
C(7)—C(8)	0.140 0(5)	C(27)—H(27A)	0.093 0
C(7)—H(7A)	0.093 0	C(28)—H(28A)	0.093 0
C(8)—C(9)	0.147 7(5)	C(26)—N(4)—H(4A)	120.0
C(9)—C(10)	0.138 6(5)	C(26)—N(4)—H(4B)	120.0
C(9)—C(14)	0.139 1(6)	H(4A)—N(4)—H(4B)	120.0
C(10)—C(11)	0.137 6(5)	C(12)—N(2)—H(2A)	120.0
C(10)—H(10A)	0.093 0	C(12)—N(2)—H(2B)	120.0
C(11)—C(12)	0.137 6(7)	H(2A)—N(2)—H(2B)	120.0
C(11)—H(11A)	0.093 0	C(22)—N(3)—C(22) #1	120.2(4)
C(12)—C(13)	0.139 7(6)	C(8)—N(1)—C(8) #2	118.8(4)
C(13)—C(14)	0.138 3(5)	F(2) #2—C(1)—F(2)	129.3(9)
C(13)—H(13A)	0.093 0	F(2) #2—C(1)—F(1)	86.0(7)
C(14)—H(14A)	0.093 0	F(2)—C(1)—F(1)	74.0(7)
C(15)—F(3)	0.125 1(5)	F(2) #2—C(1)—F(1) #2	74.0(7)
F(2)—C(1)—F(1) #2	86.0(7)	C(13)—C(14)—H(14A)	119.5
F(1)—C(1)—F(1) #2	132.5(9)	C(9)—C(14)—H(14A)	119.5
F(2) #2—C(1)—C(2)	115.4(5)	F(3)—C(15)—F(3) #1	129.1(7)
F(2)—C(1)—C(2)	115.4(5)	F(3)—C(15)—F(4)	77.4(5)
F(1)—C(1)—C(2)	113.7(4)	F(3) #1—C(15)—F(4)	84.8(5)
F(1) #2—C(1)—C(2)	113.7(4)	F(3)—C(15)—F(4) #1	84.8(5)
C(3) #2—C(2)—C(3)	121.3(6)	F(3) #1—C(15)—F(4) #1	77.4(5)
C(3) #2—C(2)—C(1)	119.3(3)	F(4)—C(15)—F(4) #1	138.0(7)
C(3)—C(2)—C(1)	119.3(3)	F(3)—C(15)—C(16)	115.5(4)
C(2)—C(3)—C(4)	119.9(4)	F(3) #1—C(15)—C(16)	115.5(4)
C(2)—C(3)—H(3B)	120.0	F(4)—C(15)—C(16)	111.0(3)
C(4)—C(3)—H(3B)	120.0	F(4) #1—C(15)—C(16)	111.0(3)
C(3)—C(4)—C(5)	120.8(4)	C(17) #1—C(16)—C(17)	119.2(5)
C(3)—C(4)—H(4C)	119.6	C(17) #1—C(16)—C(15)	120.4(3)
C(5)—C(4)—H(4C)	119.6	C(17)—C(16)—C(15)	120.4(3)
C(4)—C(5)—C(4) #2	117.2(5)	C(16)—C(17)—C(18)	120.2(4)
C(4)—C(5)—C(6)	121.4(3)	C(16)—C(17)—H(17A)	119.9
C(4) #2—C(5)—C(6)	121.4(3)	C(18)—C(17)—H(17A)	119.9
C(7) #2—C(6)—C(7)	116.8(5)	C(19)—C(18)—C(17)	120.8(4)
C(7) #2—C(6)—C(5)	121.6(3)	C(19)—C(18)—H(18A)	119.6
C(7)—C(6)—C(5)	121.6(3)	C(17)—C(18)—H(18A)	119.6
C(6)—C(7)—C(8)	120.7(4)	C(18)—C(19)—C(18) #1	118.9(5)

续表 1

化学键	数值	化学键	数值
C(6)—C(7)—H(7A)	119.6	C(18)—C(19)—C(20)	120.6(3)
C(8)—C(7)—H(7A)	119.6	C(18)#1—C(19)—C(20)	120.6(3)
N(1)—C(8)—C(7)	121.4(3)	C(21)#1—C(20)—C(21)	118.7(5)
N(1)—C(8)—C(9)	117.7(3)	C(21)#1—C(20)—C(19)	120.7(2)
C(7)—C(8)—C(9)	120.9(3)	C(21)—C(20)—C(19)	120.7(2)
C(10)—C(9)—C(14)	116.7(3)	C(20)—C(21)—C(22)	120.0(3)
C(10)—C(9)—C(8)	121.2(3)	C(20)—C(21)—H(21A)	120.0
C(14)—C(9)—C(8)	122.1(3)	C(22)—C(21)—H(21A)	120.0
C(11)—C(10)—C(9)	122.8(4)	N(3)—C(22)—C(21)	120.4(3)
C(11)—C(10)—H(10A)	118.6	N(3)—C(22)—C(23)	117.7(3)
C(9)—C(10)—H(10A)	118.6	C(21)—C(22)—C(23)	121.9(3)
C(12)—C(11)—C(10)	120.3(4)	C(24)—C(23)—C(28)	116.4(3)
C(12)—C(11)—H(11A)	119.9	C(24)—C(23)—C(22)	122.2(3)
C(10)—C(11)—H(11A)	119.9	C(28)—C(23)—C(22)	121.4(3)
N(2)—C(12)—C(11)	120.3(4)	C(25)—C(24)—C(23)	122.6(4)
N(2)—C(12)—C(13)	121.6(4)	C(25)—C(24)—H(24A)	118.7
C(11)—C(12)—C(13)	118.0(4)	C(23)—C(24)—H(24A)	118.7
C(14)—C(13)—C(12)	121.2(4)	C(26)—C(25)—C(24)	121.1(4)
C(14)—C(13)—H(13A)	119.4	C(26)—C(25)—H(25A)	119.5
C(12)—C(13)—H(13A)	119.4	C(24)—C(25)—H(25A)	119.5
C(13)—C(14)—C(9)	121.0(4)	C(25)—C(26)—N(4)	121.1(4)
C(25)—C(26)—C(27)	117.7(3)	C(26)—C(27)—H(27A)	119.6
N(4)—C(26)—C(27)	121.2(4)	C(27)—C(28)—C(23)	121.3(4)
C(28)—C(27)—C(26)	120.9(4)	C(27)—C(28)—H(28A)	119.3
C(28)—C(27)—H(27A)	119.6	C(23)—C(28)—H(28A)	119.3

#1:  $-x+2, -y+2, z$ ; #2:  $-x+1, -y+2, z$ .

### 3 结论

以 4-三氟甲基苯甲醛、4'-硝基苯乙酮为主要原料,依次通过改进的 Chichibabin 反应、还原反应合成了一种新型含吡啶环和三氟甲基侧基的芳香二胺 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-胺基苯基)吡啶(TMPBAPP),总收率为 48%.

### 4 参考文献

- [1] Yang H H. Aromatic High-strength fibers [M]. New York: Wiley, 1989.
- [2] Hsiao S H, Huang P C. Synthesis and characterization of poly(arylene ether sulfone amide)s [J]. Macromol Chem Phys, 1997, 198(12): 4001-4009.
- [3] Sheng Shouri, Li Ting, Jiang Jianwen, et al. Synthesis and properties of novel polyamides containing sulfone-ether linkages and xanthene cardo groups [J]. Polym Int, 2010, 59(7): 1014-1020.
- [4] Zeng Ke, Hong Haibing, Zhou Shaohong, et al. A new soluble aramide with pendant phthalonitrile units and polymer property enhancement by nitrile cure reactions [J]. Polymer, 2009, 47(21): 5002-5006.
- [5] Espeso J F, Lozano A E, de la Campa J G, et al. Synthesis and properties of new aromatic polyisophthalamides with adamantylamide pendent groups [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48(8): 1743-1751.
- [6] Hsiao S H, Yang Chinping, Lin Weili. Synthesis and characterization of new diphenylfluorene-based aromatic polyamides derived from 9,9-bis[4-(4-carboxyphenoxy)phenyl]fluorene [J]. Macromol Chem Phys, 1999, 200(6): 1428-1433.
- [7] Maji S, Sen S K, Dasgupta B, et al. Synthesis and characterization of new poly(ether amide)s based on a new cardo monomer [J]. Polym Adv Technol, 2009, 20(4): 384-392.
- [8] Agata Y, Kobayashi M, Kimura H, et al. Synthesis and photoinduced transformation of helical aromatic polyamides containing atropisomeric biphenylene units and azobenzene segments in the main chain [J]. Polym Int, 2005, 54(2): 260-266.

- [9] Liaw D J, Huang C C, Chen W H. Color lightness and highly organosoluble fluorinated polyamides, polyimides and poly(amide-imide)s based on noncoplanar 2,2'-dimethyl-4,4'-biphenylene units [J]. *Polymer* 2006, 47(7): 2337-2348.
- [10] Hsiao S H, Lin K H. Soluble aromatic polyamides bearing asymmetrical diaryl ether groups [J]. *Polymer*, 2004, 45(23): 7877-7885.
- [11] Damaceanu M D, Rusu R D, Nicolescu A, et al. Organosoluble asymmetric aromatic polyamides bearing pendent phenoxy groups [J]. *Polym Int* 2011, 60(8): 1248-1258.
- [12] Ge Ziyi, Yang Shiyong, Tao Zhiqiang, et al. Synthesis and characterization of novel soluble fluorinated aromatic polyamides derived from fluorinated isophthaloyl dichlorides and aromatic diamines [J]. *Polymer* 2004, 45(11): 3627-3635.
- [13] Liaw D J, Chen W H, Hu C K, et al. High optical transparency, low dielectric constant and light color of novel organosoluble polyamides with bulky alicyclic pendent group [J]. *Polymer* 2007, 48(22): 6571-6580.
- [14] Sheng Shouri, Pei Xueliang, Liu Xiaoling, et al. Novel soluble fluorinated aromatic polyamides derived from 2-(4-trifluoromethylphenoxy) terephthaloyl chloride with various aromatic diamines [J]. *Eur Polym J*, 2009, 45(1): 230-236.
- [15] Mehdipour-Ataei S, Heidari H. Synthesis and characterization of novel soluble and thermally stable polyamides based on pyridine monomer [J]. *Macromol Symp*, 2003, 193(1): 159-168.
- [16] Faghihi K, Mozaffari Z. New polyamides based on 2,5-bis[(4-carboxyanilino) carbonyl] pyridine and aromatic diamines: synthesis and characterization [J]. *J Appl Polym Sci* 2008, 108(2): 1152-1157.
- [17] Ghaemy M, Amini-Nasab S M, Alizadeh R. Synthesis and characterization of new soluble polyamides from an unsymmetrical diamine bearing a bulky triaryl pyridine pendent group [J]. *J Appl Polym Sci* 2010, 116(6): 3725-3731.
- [18] Tamami B, Yeganeh H. Synthesis and characterization of novel aromatic polyamides derived from 4-aryl-2,6-bis(4-aminophenyl) pyridines [J]. *Polymer* 2001, 42(2): 415-420.

## Synthesis and Characterization of a Novel Aromatic Diamine Bearing Pyridine Ring and Trifluoromethyl Substituent

WU Dan, LIU Xiao-ling\*, SUN Rui, CHENG Li-ji, JIANG Jian-wen, SHENG Shou-ri

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** A novel aromatic diamine containing a pyridine heterocyclic ring and a trifluoromethyl substituent 4-(4-trifluoromethylphenyl)-2,6-bis(4-aminophenyl)pyridine (**2**) was successfully synthesized in by a modified Chichibabin reaction of 4-trifluoromethylbenzaldehyde, 4'-nitroacetophenone and ammonium acetate in glacial acetic acid, followed by a reduction of the resulting dinitro compound 4-(4-trifluoromethylphenyl)-2,6-bis(4-aminophenyl)pyridine (**1**) with Pd/C and hydrazine monohydrate. The new diamine **2** was obtained in overall yield of about 48% (based on compound 4-trifluoromethylbenzaldehyde). The structure of the target compound was characterized by <sup>1</sup>H NMR, IR, elemental analysis and X-ray diffraction measurements.

**Key words:** Chichibabin reaction; aromatic diamine; pyridine ring; trifluoromethyl substituent; synthesis; characterization

(责任编辑: 刘显亮)