



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1616451 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 200410079844.6

行~第4页第26行, 实施例, 权利要求.

(22) 申请日 2004.09.23

审查员 代庆伟

(30) 优先权数据

10343873.4 2003.09.23 DE

(73) 专利权人 H.C. 施塔克股份有限公司

地址 德国戈斯拉

(72) 发明人 L·布拉萨特 S·基希迈尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘元金 王景朝

(51) Int. Cl.

C07D 333/10 (2006.01)

C08L 101/02 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件

US -6369239 B2, 2002.04.09, 第2~3栏,
实施例.

WO -02079295 A1, 2002.10.10, 第1页第20

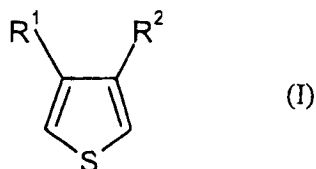
权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

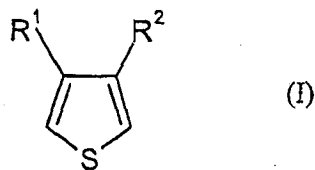
噻吩提纯方法

(57) 摘要

本发明涉及一种提纯在室温下是液体的通式(I)噻吩的方法, 式中, 在室温下是液体的通式(I)噻吩在低于所述噻吩的熔融温度的温度下从至少一种溶剂中以固体形式沉淀出来, 还涉及通过该方法提纯的噻吩及其应用。



1. 提纯通式 (I) 噻吩的方法,



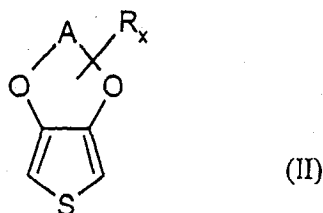
其中:

R^1 和 R^2 一起代表 C_1-C_{20} - 二氧亚烷基,

所述方法的特征在于,在室温下是液体的通式 (I) 噻吩通过下述方法以固体形式沉淀出,所述方法有:使噻吩在溶剂或溶剂混合物中的溶液冷却到通式 (I) 噻吩的熔融温度之下至少 10°C ;或者在低于噻吩熔融温度的温度下,将噻吩引入到已冷却到通式 (I) 噻吩熔融温度之下至少 20°C 的溶剂或溶剂混合物中或噻吩溶液中,

其中所述溶剂选自异丁基·甲基酮、氯仿、二氯甲烷、甲苯、甲醇、丙醇、乙醇、丙酮、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、二甲基甲酰胺、甲基·叔丁基醚、四氢呋喃、乙醚、己烷和戊烷;溶剂与噻吩的混合比为 0.01 : 1 至 10 : 1。

2. 提纯通式 (II) 噻吩的方法,



其中:

A 代表未取代的或者被选自烷基、环烷基、芳基、卤素、醚、硫醚、二硫化物、亚砷、砷、磺酸酯、氨基、醛、酮、羧酸酯、羧酸、碳酸酯、羧化物、氰基、烷基硅烷基、烷氧基硅烷基和羧酰胺基团的取代基取代的 C_1-C_5 亚烷基,

R 代表线性或支化的 C_1-C_{18} - 烷基基团、 C_5-C_{12} - 环烷基基团、 C_6-C_{14} - 芳基基团、 C_7-C_{18} - 芳烷基基团、 C_1-C_4 - 羟烷基基团或羟基,

x 代表 0-8 的整数,并且

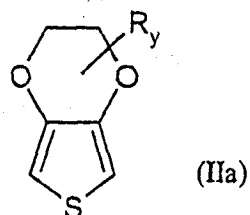
在几个基团 R 键合到 A 上的情况下,这些 R 可以是相同的或不同的;

所述方法的特征在于,在室温下是液体的通式 (II) 噻吩通过下述方法以固体形式沉淀出,所述方法有:使所述噻吩在溶剂或溶剂混合物中的溶液冷却到通式 (II) 噻吩的熔融温度之下至少 10°C ;或者在低于所述噻吩熔融温度的温度下,将噻吩引入到已冷却到通式 (II) 噻吩熔融温度之下至少 20°C 的溶剂或溶剂混合物中或噻吩溶液中,

其中所述溶剂选自异丁基·甲基酮、氯仿、二氯甲烷、甲苯、甲醇、丙醇、乙醇、丙酮、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、二甲基甲酰胺、甲基·叔丁基醚、四氢呋喃、乙醚、己烷和戊烷,

溶剂与噻吩的混合比为 0.01 : 1 至 10 : 1。

3. 提纯通式 (IIa) 噻吩的方法,



其中 R 代表线性或支化的 C_1-C_{18} -烷基基团、 C_5-C_{12} -环烷基基团、 C_6-C_{14} -芳基基团、 C_7-C_{18} -芳烷基基团、 C_1-C_4 -羟烷基基团或羟基, y 代表 0、1、2、3 或 4;

所述方法的特征在于,在室温下是液体的通式 (IIa) 噻吩通过下述方法以固体形式沉淀出,所述方法有:使所述噻吩在溶剂或溶剂混合物中的溶液冷却到通式 (IIa) 噻吩的熔融温度之下至少 10°C ;或者在低于所述噻吩熔融温度的温度下,将噻吩引入到已冷却到通式 (IIa) 噻吩熔融温度之下至少 20°C 的溶剂或溶剂混合物中或噻吩溶液中,

其中所述溶剂选自异丁基·甲基酮、氯仿、二氯甲烷、甲苯、甲醇、丙醇、乙醇、丙酮、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、二甲基甲酰胺、甲基·叔丁基醚、四氢呋喃、乙醚、己烷和戊烷;

溶剂与噻吩的混合比为 0.01 : 1 至 10 : 1。

4. 按照权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述 y 代表 0 或 1。

5. 按照权利要求 1 ~ 3 任一项所述的方法,其特征在于:用一种或多种醇,任选以与一种或多种不同于醇的另外的溶剂的混合物的形式,作为溶剂。

6. 按照权利要求 5 所述的方法,其中所述醇为乙醇和 / 或甲醇。

7. 按照权利要求 1 ~ 3 任一项所述的方法,其特征在于:首先将溶剂或溶剂混合物或噻吩溶液冷却到在加入液体噻吩时形成固体噻吩和液体噻吩的混合物的温度,然后将液体噻吩加入到冷却的溶剂、溶剂混合物或冷却的噻吩溶液中。

8. 按照权利要求 1 ~ 3 任一项所述的方法,其特征在于,固体噻吩在低于通式 (I) 噻吩的熔点至少 20°C 的温度下从液体中分离出来。

9. 按照权利要求 1 ~ 3 任一项所述的方法,其特征在于:任选保留在固体噻吩中的溶剂通过另一提纯步骤而除去。

10. 按照权利要求 9 所述的方法,其中所述另一提纯步骤为噻吩蒸馏。

噻吩提纯方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在室温下是液体的噻吩的提纯方法,通过该方法提供的噻吩及其应用。

背景技术

[0002] 噻吩用于,例如,制备导电聚合物。在例如 EP-A-339340 中所述的聚(3,4-亚烷二氧基噻吩)在本发明范围中特别令人感兴趣。诸如高导电性、高透明性和杰出的长期稳定性等特有性能显示了这些化合物的特色。所以,它们作为有机导电聚合物在工业方面的应用与日俱增。这样,诸如印刷电路板的全镀敷(through-plating)、照相胶片的抗静电处理以及在固体电解质电容器中的固体电解质或电极等均被说成是重要应用领域。

[0003] 制备有机导电聚合物的一个重要先决条件是制备它们需要高纯度原料物质。含在原料物质中的杂质能对聚合产生有害影响,即,聚合反应不进行,或者仅很慢地进行,或进行得不完全,或者加速到不能控制的程度。这些单体的加工时间必然急剧下降,因此在加工过程中不能再使用这些单体。

[0004] 另外,所得聚合物性能也会受到有害影响,因为杂质,例如,会有害地改变所得聚合物的固有色泽,因此,会损害透明性,而透明性是将聚合物用作,例如,透明导电涂料或抗静电涂料的基本性能。

[0005] 也能聚合的杂质能够共混到聚合物中,因此大大降低了其导电性。杂质的其它有害影响能够是:杂质会降低导电层级别,结果导电性劣化;在聚合之后杂质集中在聚合物表面并产生不理想的转移电阻,如此限制了导电层的功能;或者,导电聚合物的长期稳定性受到有害影响,因为,杂质,例如,引发导电聚合物与氧的反应,因此显著损害了聚合物的性能。

[0006] 所以,制备有机导电聚合物所需要的、通常通过化学反应自原材料制备的起始物质,在应用之前,总要进行提纯。

[0007] 对于专家而言,已知许多原则上适用于提纯用于聚合得到有机导电聚合物的单体的提纯操作。这些提纯方法是,例如,蒸馏、升华、萃取、结晶、层析和吸附。这些提纯方法已为专家长期所知并在普通教科书中进行叙述。

[0008] 在室温下是液体的、适于制备导电聚合物的噻吩是特别重要的,因为其具有以液体形式进行的易加工性。为了进行这类噻吩的提纯,专家们具有能够用于液体物质的可行提纯方法,优选蒸馏方法,其也能以大的工业规模实施,还有萃取和层析方法。

[0009] 自诸如 EP-A 1 142 888 等已知作为用于制备导电聚合物的单体的噻吩的蒸馏提纯。EP-A-1 142 888 的原则是,通过采用最佳优化的反应条件能够减少副产物的数量,例如,可制得纯度高达 97.7% 的 3,4-亚乙二氧基噻吩。然而,EP-A-1 142 888 的原则还有,为了进一步提纯,必须进行辅助的萃取,以便除去水溶性副产物,达到 99% 以上的纯度。在 3,4-亚乙二氧基噻吩该合成过程中,3,4-二甲氧基噻吩占优势地作为次要成分即杂质存在。

[0010] 另外,在待分离组分沸点差别显著,即差别在 1℃ 以上时,才能够通过蒸馏分离化

合物。沸点差别越小,分离装置的费用就越高,因此该分离就不能再经济地进行。因为取代噻吩,例如,亚烷基二氧噻吩,优选在减压下进行,所以沸点差进一步降低,这样就进一步增加了分离费用。

[0011] 混杂 3,4-二甲氧基噻吩的 3,4-亚烷基二氧噻吩,特别是 3,4-亚乙二氧基噻吩的提纯是特别困难的。因此,例如,在合成 3,4-亚乙二氧基噻吩期间所生成的 3,4-二甲氧基噻吩只有采用高费用才能分离出,原因在于:分子量的差别仅有两个单元且结构非常相似,这使在某纯度以上的蒸馏提纯不再是经济的。3,4-二甲氧基噻吩作为杂质的缺点是,在聚合期间其无论如何都共混到聚合物中,因此,对聚合物的性能如导电性能有有害的影响。

[0012] 还已知作为用来制备导电聚合物的单体的噻吩的层析提纯。W0-A02/79295 叙述了液体和固体手性亚烷基二氧噻吩的制备,还叙述了例如通过在二氧化硅上层析进行提纯。按照 W0-A 02/79295 制备的化合物在提纯之后纯度高达 99.7%。但是,层析分离也有缺点。例如,进行这个过程需要大量溶剂,其原因是,为了达到理想的分离效果,待分离化合物必须为很稀的形式。另外,层析分离不能借助简单装置进行连续操作,因此在所有情况下仅得到少量理想的提纯噻吩。所以,大量连续分离总是与装置的极高费用相关,使噻吩提纯不再能以经济的方式进行。

[0013] 还已知关于用作用来制备导电聚合物的单体的噻吩提纯的普通重结晶方法,其中,使在室温下是固体的噻吩在高温下,通常在溶剂回流下溶解,然后再冷却结晶出来,该方法叙述在 W0-A 02/79295,但是仅限于在室温下是固体的噻吩。

[0014] 一种特殊的结晶方式也能用于液体噻吩结晶。这种特定的结晶方式,熔体结晶,叙述在例如, N. Wynn, 化学工程 (Chem. Engineering) (1986), 93(8), 26-27, 以及 J. Ulrich 和 H. C. Bülow 编, Myerson, Allan S. 工业结晶手册 (Handbook of Industrial Crystallization) (第二版) (2002), 161-179。熔体结晶基本基于:使液体物质冷却直至形成熔体,只有待提纯物质从熔体中结晶出来。在结晶之后,分离出母液,在理想情况下母液包含所有杂质。在适当的情况下,缓缓加热结晶物质,以便使粘附在所得产物上的杂质能够与其后熔融的一些物质一起除去。然而,这种方法仅限于含有较大量的、能够以液态形式分离出的杂质的物质或物质混合物。少量杂质能借助该方法仅仅以不经济的方式除去,因此,为了洗掉少量杂质,同时不得不分离出大量所要求的化合物。此外,熔体结晶在温度程序方面要求非常严格,所以设备昂贵。

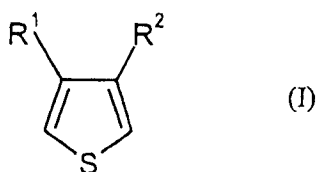
[0015] 因此仍然需要一种提纯在室温下是液体的噻吩的方法,采用该方法应该达到极高的纯度,优选 99.9% 以上,并且没有上述缺点。

发明内容

[0016] 所以本发明基于发现一种提纯噻吩的较不昂贵的方法的目的,采用该方法能够制备高纯度 3,4-亚烷基二氧基噻吩,优选纯度为 99.9% 以上。

[0017] 所以本发明提供一种提纯通式 (I) 噻吩的方法,

[0018]



[0019] 其中：

[0020] R^1 和 R^2 彼此无关地代表氢；任选取代的 C_1-C_{20} -烷基基团或 C_1-C_{20} -烷氧基基团，所述基团任选地有 1-5 个氧和 / 或硫原子插入，或者一起代表任选取代的 C_1-C_{20} -二氧亚烷基基团或 C_1-C_{20} -二氧亚芳基基团。

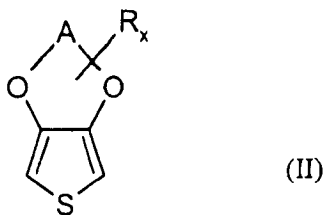
[0021] 所述方法特征在于，在室温下是液体的通式 (I) 噻吩通过下述方法以固体形式沉淀出，所述方法有：使噻吩在溶剂或溶剂混合物中的溶液冷却；或者在低于噻吩熔融温度的温度下将噻吩引入到冷却的溶剂或溶剂混合物中或引入到冷却的噻吩溶液中。

[0022] 在本发明范围中，应将在室温下是液体的噻吩理解成熔点低于 $+40^{\circ}\text{C}$ ，优选低于 $+30^{\circ}\text{C}$ 的那些噻吩。

[0023] 在本发明范围中，室温能够是 $10-40^{\circ}\text{C}$ 的温度，优选为 $15-30^{\circ}\text{C}$ ，特别优选为 $18-25^{\circ}\text{C}$ 。

[0024] 优选采用按照本发明的方法提纯的通式 (I) 噻吩是通式 (II) 化合物

[0025]



[0026] 其中

[0027] A 代表任选取代的 C_1-C_5 -亚烷基基团或 C_1-C_{12} -亚芳基基团，优选任选取代 C_2-C_3 -亚烷基基团，

[0028] R 代表线性或支化的、任选取代的 C_1-C_{18} -烷基基团，优选线性或支化的、任选取代的 C_1-C_{14} -烷基基团；任选取代的 C_5-C_{12} -环烷基基团；任选取代的 C_6-C_{14} -芳基基团；任选取代的 C_1-C_{18} -芳烷基基团；任选取代的 C_1-C_4 -羟烷基基团，优选任选取代的 C_1-C_2 -羟烷基基团，或者羟基基团。

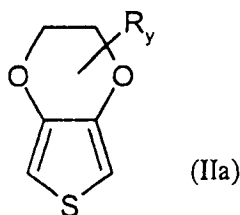
[0029] x 代表 0-8 的整数，优选 0-6，特别优选 0 或 1，和

[0030] 在几个基团 R 键合到 A 的情况下，这些 R 可以是相同的或不同的。

[0031] 通式 (II) 应理解为取代基 R 能够键合到亚烷基或亚芳基基团 A 上 x 个。

[0032] 通式 (II) 优选化合物是通式 (IIa) 者

[0033]



[0034] 其中，

[0035] R 具有通式 (II) 所给出的含义, Y 代表 0, 1, 2, 3 或 4。

[0036] 在本发明范围中, C_1-C_5 -亚烷基基团 A 是亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基或正亚戊基。在本发明范围内, C_1-C_{12} -亚芳基基团能够是, 例如, 亚苯基、亚萘基、亚苄基或亚蒎基。在本发明范围内, C_1-C_{18} -代表线性或支化的 C_1-C_{18} -烷基基团, 例如, 甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1, 1-二甲基丙基、1, 2-二甲基丙基、2, 2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基。 C_1-C_{20} -烷基又包括, 例如, 正十九烷基和正二十烷基。在本发明范围中, C_5-C_{12} -环烷基代表 C_5-C_{12} -环烷基基团, 例如, 环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环癸基; C_5-C_{14} -芳基代表 C_5-C_{14} -芳基基团, 例如, 苯基或萘基; 和 C_1-C_{18} -芳烷基代表 C_7-C_{18} -芳烷基基团, 例如, 苄基、邻、间或对甲苯基、2, 3-、2, 4-、2, 5-、2, 6-、3, 4- 或 3, 5-二甲苯基或莱基。在本发明范围中, C_1-C_{20} -烷氧基代表 C_1-C_{20} -烷氧基基团, 例如, 甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基、正、异、仲或叔丁氧基、正戊氧基、1-甲基丁氧基、2-甲基丁氧基、3-甲基丁氧基、1-乙基丙氧基、1, 1-二甲基丙氧基、1, 2-二甲基丙氧基、2, 2-二甲基丙氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十一烷氧基、正十二烷氧基、正十三烷氧基、正十四烷氧基、正十六烷氧基、正十八烷氧基、正十九烷氧基或正二十烷氧基。

[0037] 上述列举用来通过实例解释本发明, 而不是作为结论。任选可能的、亚烷基或亚芳基基团 A 的、进一步的取代基是许多有机基团, 例如, 烷基、环烷基、芳基、卤素、醚、硫醚、二硫化物、亚砷、砷、磺酸酯、氨基、醛、酮、羧酸酯、羧酸、碳酸酯、羧化物、氰基、烷基硅烷和烷氧基硅烷基团, 以及羧酰胺基团。

[0038] 假如待提纯噻吩有一个或多个立构规整中心, 噻吩能是外消旋物、对映体纯化化合物或非对映体纯化化合物或对映体富集化合物或非对映体富集化合物。将对映体富集化合物理解为对映体过量 (ee) 为 50% 以上的化合物。非对映体富集化合物理解为非对映体过量 (de) 为 30% 以上的化合物。然而, 按照本发明, 化合物也能是任何所要求的非对映体的混合物。

[0039] 在采用按照本发明方法进行提纯之前, 待提纯噻吩优选纯度为 70% 以上, 特别优选纯度为 90% 以上。

[0040] 待提纯通式 (I)、(II) 或 (IIa) 噻吩能通过为专家所知的方法来制备。此种提纯方法叙述在, 例如, EP-A 1 142 888 中。

[0041] 所使用的溶剂是待提纯噻吩溶解其中并且具有足够低的熔点, 优选低于 -40°C 者。可以述及的适宜溶剂的实例是异丁基·甲基酮、氯仿、二氯甲烷、甲苯、甲醇、丙醇、乙醇、丙酮、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、二甲基甲酰胺、甲基·叔丁基醚、四氢呋喃、乙醚、己烷或戊烷。

[0042] 优选的溶剂是极性溶剂, 在本发明范围内特别优选醇。甲醇或乙醇是非常特别优选的。

[0043] 溶剂也能是两种或多种溶剂的混合物。

[0044] 在本发明范围内优选一种或多种醇任选与一种或多种另外的溶剂的混合物。为此, 不是绝对必须每种溶剂均溶解噻吩并且具有相应的低熔点, 不过所述混合物必须具有这些性能。特别优选两种醇的混合物, 非常特别优选甲醇和乙醇的混合物。

[0045] 溶剂与噻吩的混合比为 0.01 : 1 至 10 : 1, 优选 0.3 : 1 至 3 : 1, 非常特别优

选 1 : 1。

[0046] 本新方法实施通过例如下述步骤进行,即,包括:将待提纯的噻吩和至少一种溶剂按任何所要求的顺序组合在一起,使在与噻吩组合在一起之前的一种溶剂或多种溶剂或者在将它们组合在一起期间或之后所得到的溶液冷却到形成固体和液体混合物的温度,任选随后搅拌固体和液体混合物,然后分离出固体。

[0047] 优选,使在与噻吩组合在一起之前的一种或多种溶剂或者在将它们组合在一起期间或之后得到的溶液冷却到待提纯纯噻吩的熔融温度之下至少 10℃,优选在其之下至少 20℃。特别优选冷却到 0℃或更低,非常特别优选冷却到 -15℃或更低。

[0048] 本新方法能够通过例如下述步骤实施,包括:使噻吩溶解在溶剂中,然后冷却所得溶液至少到提纯噻吩沉淀出或结晶出的程度。

[0049] 在该步骤中,噻吩能够在高于噻吩熔点的温度下溶解在溶剂中。在本发明范围中优选温度为 0℃ -+40℃。特别优选温度为 +15℃ -+25℃。

[0050] 然后冷却自溶剂和噻吩得到的溶液。在本发明中冷却所得溶液直至噻吩以固体的形式自溶液中分离或结晶出。优选,将所得溶液冷却到纯噻吩熔融温度之下至少 20℃的温度。特别优选冷却到 -15℃或低于 -15℃的温度。

[0051] 优选冷却所得溶液的速度使噻吩在几分钟至几小时内结晶出。本发明优选经近似 1 小时的时间冷却到最需温度。

[0052] 冷却能够通过外冷却进行,或者通过引入惰性冷却介质进行。优选通过外冷却实现冷却。

[0053] 在冷却相期间,噻吩以固体形式,例如以结晶形式从所述溶液中分离出来。在本发明范围中,所得固体能够含有作为纯物质的噻吩,或能够由溶剂和噻吩的混合物组成。

[0054] 替代地,本新方法能够通过下述步骤完成,包括:将液体噻吩计量加入到已经冷却的溶剂,溶剂混合物或冷却的噻吩溶液中。

[0055] 在这种情况下,溶剂被冷却到纯噻吩的熔融温度之下至少 20℃的温度。特别优选冷却到 -15℃或低于 -15℃的温度。

[0056] 然后,将液体噻吩在优选经几分钟至几小时的时间计量加入到冷却了的溶剂中。在这里应选择计量加入速度使得噻吩不沉淀出或结晶出得太快,并且杂质借此还不被包含在固体中。优选计量加入时间为至少 1hr。然而,取决于必须计量加入的噻吩量,计量加入时间为 1hr 以下也能是足够的。所得的固体也能含有作为纯物质的噻吩或者由溶剂和噻吩的混合物组成。

[0057] 优选,随后将所得悬浮液搅拌 1min 至最多 5hr。此处特别优选随后的搅拌时间为约 3hr。

[0058] 随后的搅拌在纯噻吩熔融温度之下至少 20℃的温度下进行。此处优选温度为 -15℃或者低于 -15℃的温度。

[0059] 然后通过已知方法将沉淀出或结晶出的产物分离出来。优选采用过滤进行这个分离。过滤能够在常压或减压下进行。

[0060] 优选过滤借助于能控制温度的过滤设备来完成,并且优选以待过滤产物在过滤期间以固体形式存在的方式进行。优选在 0℃ -20℃的温度下进行过滤。优选过滤在 -15℃下进行或者在 -15℃以下进行。

[0061] 此后,所得固体能够以一种或多种溶剂洗涤,以便从滤饼中除去残余杂质。优选为此使用极性溶剂。特别优选使用醇,任选以与一种其它的和 / 或另外的溶剂的混合物的形式使用。特别优选所得固体以乙醇或甲醇或其混合物进行洗涤。

[0062] 在洗涤滤饼除去粘附在滤饼上的杂质时,适宜的是将洗涤剂冷却,即用来洗涤的溶剂,以防较大量的提纯了的噻吩溶解在洗涤剂中。在洗涤期间洗涤剂的温度为 0℃ 以下。优选为进行洗涤将洗涤剂冷却到 -15℃ 或更低。

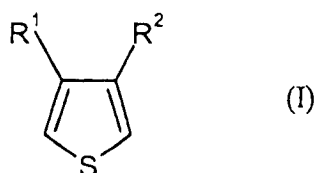
[0063] 使然后所得固体径 5min-5hr 升温到噻吩熔点之上的温度。优选所得固体能够经 1hr 熔融。

[0064] 在熔融之后,熔融固体会仍然含有残余的在结晶前加入的溶剂或残余洗涤剂。所述残余物能够通过专家已知的方法除去,例如简单蒸馏。在蒸馏期间将溶剂蒸馏出。蒸馏能够在常压或减压下进行。优选在减压下于 30℃ -150℃ 下进行蒸馏,优选温度为 50℃ -100℃。

[0065] 在完全蒸馏出溶剂之后,以这种方法得到的、以釜底产物形式保留的噻吩,优选具有至少 99.50% 的纯度,更优选至少 99.9%。例如,采用 3,4-二甲氧基噻吩合成的噻吩,或者,在合成期间以副产物形式生成 3,4-二甲氧基噻吩的噻吩,在经按照本发明的方法提纯之后,含有 0.05wt% 以下的 3,4-二甲氧基噻吩。3,4-二甲氧基噻吩的如此低含量采用诸如简单蒸馏等普通提纯方法是不能实现的,或者只有以目标噻吩收率的很高损失为代价才能实现。

[0066] 这种纯度的噻吩还是未知的。所以本发明的另一主题是通式 (I) 噻吩,

[0067]



[0068] 其中：

[0069] R¹ 和 R² 彼此无关地代表氢 ;任选取代的 C₁-C₂₀-烷基基团或 C₁-C₂₀-烷氧基基团,所述基团任选地有 1-5 个氧和 / 或硫原子插入 ;或者一起代表任选取代的 C₁-C₂₀-二氧亚烷基或 C₁-C₂₀-二氧亚芳基基团 ;

[0070] 其特征在于,纯度至少为 99.5wt%,特别是为至少 99.9wt%。

[0071] 特别优选具有所述纯度的 3,4-亚乙二氧基噻吩。

[0072] 除非另有所述,所有纯度数据均以重量百分数计。

[0073] 以蒸馏之后釜底产物形式保留的噻吩还能进行蒸馏以除去痕量带色物质。一般说,通过这种方法能够得到肉眼看来无色的噻吩。噻吩蒸馏也优选在减压下进行。

[0074] 作为例子,依赖相对于所使用的噻吩量计所用的溶剂量,依赖在沉淀期间,以及,在适当的情况下,在洗涤期间的温度,以提纯了的形式得到高达 70%,优选高达 90%,特别优选高达 95%,非常特别优选实际上 100% 的所使用的噻吩。所用噻吩的任何剩余部分仍然溶解在母液中,即,例如,在过滤期间分离出的滤液中,或者,在适当情况下,在洗涤剂中。因为回收纯形式的实际上 100% 的所用噻吩是理想的,所以在优选实施方案中提纯过程也能通过包含下述的步骤实施,其中,将上述沉淀或结晶母液和 / 或洗涤剂再作溶剂使用或

者与在提纯另外的噻吩过程中的溶剂一起使用。

[0075] 按照本发明方法能够以简单步骤提纯噻吩。而且以良好收率得到所述产物。

[0076] 因为所得产物纯度高,所以按照本发明方法提纯的噻吩特别适于制备导电聚合物或者有机半导体,所制备的这些产物适于生产,例如,电容器、印刷电路板、抗静电层、透明导电层、显示器、电色上光 (electrochromic glazing) 和集成半导体电路。这些应用是本发明的另一个主题。

[0077] 作为能够采用按照本发明方法提纯的化合物,可以举例述及下述化合物:

[0078] 3,4-亚乙二氧基噻吩,3,4-亚甲基二氧噻吩;R-S-3,4-(1'-羟甲基)亚乙二氧基噻吩,S-3,4-(1'-羟甲基)亚乙二氧基噻吩;R-3,4-(1'-羟甲基)-亚乙二氧基噻吩,3,4-(2'-羟基)亚丙基二氧噻吩;3,4-(1'-甲基)亚乙二氧基噻吩,3,4-(3'-叔丁基)苯并二氧噻吩;3,4-(1'-正己基)亚乙二氧基噻吩;3,4-(1'-乙基)亚乙二氧基噻吩;3,4-(1'-正丙基)亚乙二氧基噻吩;3,4-(1'-丁基)亚乙二氧基噻吩;噻吩并[3,4-b]-1,4-氧硫杂环己二烯;3,4-亚乙二氧基噻吩-1-甲基-N-甲基氨基甲酸酯;3,4-亚乙二氧基噻吩-1-甲基-N-乙基氨基甲酸酯;3,4-亚乙二氧基噻吩-1-甲基-N-己基氨基甲酸酯;3,4-亚乙二氧基噻吩-1-甲基-N-苯基氨基甲酸酯;3,4-亚乙二氧基噻吩-1-甲基-N-甲苯基氨基甲酸酯;(3,4-亚乙二氧基噻吩-1-甲基)甲基醚;(3,4-亚乙二氧基噻吩-1-甲基)乙基醚;(3,4-亚乙二氧基噻吩-1-甲基)丙基醚;(3,4-亚乙二氧基噻吩-1-甲基)己基醚;3-己基噻吩和3-辛基噻吩。

具体实施方式

[0079] 实施例

[0080] 实施例 1:

[0081] 3,4-亚乙二氧基噻吩的制备

[0082] 使 1800g 纯度为 98.4%、3,4-二甲氧基噻吩含量为 0.3%、微黄色的 3,4-亚乙二氧基噻吩与 2400ml 乙醇一起在碘化烧杯中搅拌。将所得溶液通过外冷却冷却到 -15℃并在 -15℃下搅拌 3hr。所形成的固体借助吸滤器分离出并用预冷到 -15℃的乙醇洗涤。将滤饼升温到 +20℃。在包括储存烧瓶、蒸馏塔 (distillation bridge) 和冷凝烧瓶的蒸馏装置中,首先在 16hPa 和 50℃下蒸馏出溶剂,然后在 90℃和 16hPa 下蒸馏 3,4-亚乙二氧基噻吩。得到 1,374g 纯度为 100%的 3,4-亚乙二氧基噻吩 (理论产量的 76%)。所得无色产物不再含 3,4-二甲氧基噻吩。

[0083] 实施例 2

[0084] 使 1800g 纯度为 70%、3,4-二甲氧基噻吩含量为 0.3%、深褐色的 3,4-亚乙二氧基噻吩与 1800ml 乙醇一起在碘化烧杯中搅拌。将所得溶液通过外冷却冷却到 -23℃并在 -23℃下搅拌 3hr。所形成的固体借助吸滤器分离出并用预冷到 -15℃的乙醇洗涤。将分离出的滤饼升温到 +20℃。在包括储存烧瓶、蒸馏塔和冷凝烧瓶的蒸馏装置中,首先在 12hPa 和 50℃下蒸馏出溶剂,然后在 90℃和 12hPa 下蒸馏 3,4-亚乙二氧基噻吩。得到 718g 纯度为 99.2%的 3,4-亚乙二氧基噻吩 (理论产量的 55%)。所得产物不再含 3,4-二甲氧基噻吩。