



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08G 73/06 (2006.01)

C08G 73/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0130734

(43) 공개일자 2006년12월19일

(21) 출원번호 10-2006-7021252

(22) 출원일자 2006년10월13일

심사청구일자 2006년10월13일

번역문 제출일자 2006년10월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/005180

(87) 국제공개번호 WO 2005/090443

국제출원일자 2005년03월23일

국제공개일자 2005년09월29일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00084518 2004년03월23일 일본(JP)

(71) 출원인 도꾸리쓰교세이호징 가가꾸 기쥬쓰 신키 기꼬
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쇼 4쵸메 1방 8고

(72) 발명자 이요다 토모카즈
일본국 도쿄토 하치오지시 미나미오사와 5-9-14-404
카마타 카오리
일본국 가나가와켄 야마토시 츄오린칸 4-28-25-502
스즈키 유키미즈
일본국 가나가와켄 아즈기시 코토부키쵸 3-12-9

(74) 대리인 특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 10 항

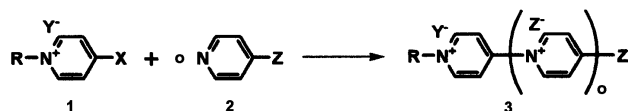
(54) 폴리피리디늄의 제법

(57) 요약

[과제] 좁은 분자량분포와 원하는 분자량을 갖는 폴리피리디늄의 제법을 제공한다.

[해결 수단] 하기식(화학식 4)으로 표시한 바와 같이 생성하는 중합체를 용매에 용해시키는 용해촉진제(예를 들면, 테트라플루오로붕산테트라부틸암모늄)의 존재하에서, 특별히 설계된 4-할로피리디늄 등의 중합개시제(1)에 피리딘 유도체 모노머(2)를 중합시키므로써 좁은 분자량분포와 원하는 분자량을 갖는 폴리피리디늄(3)을 합성한다.

[화학식 4]



(식 중, Y는 유기용매에 용해하는 음이온, X 및 Z는 할로젠원자, R은 수소기 등을 나타내고, o는 1~300정도이다.)

대표도

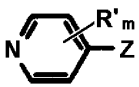
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

유기용매중에서 중합개시제 및 하기 일반식(화학식 1)

[화학식 1]

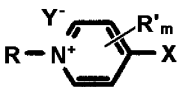


(식 중, R'는 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠원자, 니트로기 혹은 에스테르기 또는 피리딘환과 축합환을 형성하는 방향환을 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내고, Z는 할로젠원자를 나타낸다.)로 표시되는 모노머를, 소수성 음이온으로 이루어진 용해촉진제의 존재하에서 반응시키는 것으로 이루어지는 폴리피리디늄의 제법으로서, 해당 중합 개시제가 4-할로피리디늄 혹은 그 유도체, 4-할로퀴놀리늄 혹은 그 유도체, 9-할로아크리디늄 혹은 그 유도체, 2- 또는 4-할로피리미딘 혹은 그 유도체, 3- 또는 4-할로피리다진 혹은 그 유도체, 2-할로피라진 및 그 유도체, 2-, 4- 또는 5-할로이미다졸 혹은 그 유도체, 3-, 4- 또는 5-할로피라졸 혹은 그 유도체, 3-, 4- 또는 5-할로이소티아졸 혹은 그 유도체, 3-, 4- 또는 5-할로이소옥사졸 혹은 그 유도체, 할로트리아진, 모노니트로 또는 폴리니트로할로벤젠 혹은 그 유도체, 또는 폴리시아노할로벤젠 혹은 그 유도체인 폴리피리디늄의 제법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 중합개시제가 하기 일반식(화학식 2)

[화학식 2]



(식 중, R은 R''(CH₂)_n- (식 중, R''는 탄화수소기 또는 복소환기를 나타내고, n은 적어도 1의 정수를 나타낸다.) 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기 혹은 복소환기를 나타내고(다만, 해당 복소환기는 그 탄소원자가 피리딘환의 질소원자와 결합한다.), X는 할로젠원자를 나타내고, Y는 상기 유기용매에 용해하는 음이온을 나타내고, R'와 m은 독립적으로 상기와 동일하게 정의된다.)로 표시되는 4-할로피리디늄 혹은 그 유도체인 제법.

청구항 3.

제2항에 있어서, Y⁻가 할로젠화물 이온, 과염소산 이온, 4불화 붕산 이온, 헥사플루오린산 이온 또는 테트라페닐붕산 이온이며, X 및 Y가 염소원자 또는 불소원자이며, 상기 소수성 음이온이 과염소산 이온, 4불화 붕산 이온, 헥사플루오린산 이온, 주석산 이온, 구연산 이온, 니코틴산 이온, 비나프틸기를 가지는 인산 이온인 제법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용해촉진제가 과염소산테트라부틸암모늄, 4불화 붕산테트라부틸암모늄, 6불화 인테트라부틸암모늄, 과염소산나트륨, 4불화 붕산나트륨, 6불화 인나트륨, 과염소산테트라에틸암모늄, 4불화 붕산테트라에틸암모늄, 6불화 인테트라에틸암모늄, 테트라페닐붕산나트륨, p-톨루엔술폰산나트륨, 알킬술폰산나트륨(탄소수 6~24), 알킬인산나트륨(탄소수 6~24), 인지질(탄소수 6~24)인 제법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 용해촉진제가 테트라플루오로붕산테트라부틸암모늄인 제법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 중합개시제가 N-(4'-tert-부틸벤질)-4-클로로피리디늄이고, 상기 모노머가 4-클로로피리딘인 제법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 반응물을 중합정지제와 반응시키는 것을 더 포함하고, 해당 중합정지제가 아미노기, 알콕시기 혹은 알킬기로 치환한 피리딘, 퀴놀린 혹은 아크리딘 또는 이들의 유도체, 트리페닐포스핀 또는 그 유도체, 또는 알킬기 혹은 알릴기를 치환한 아민 유도체인 제법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 반응액에 상기 중합정지제를 가하므로써, 반응물을 중합정지제와 반응시키는 제법.

청구항 9.

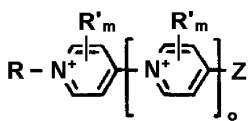
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 제법에 의해 제조된 폴리피리디늄.

청구항 10.

제9항에 있어서,

하기 일반식(화학식 3)

[화학식 3]



(식 중, R, Z, R' 및 m은 상기와 동일하게 정의되고, o는 1~300이다.)으로 표시되는 폴리피리디늄.

명세서

기술분야

이 발명은 폴리피리디늄을 제조하는 방법에 관한 것이고, 보다 상세하게는 분자량분포를 제어가능한 폴리피리디늄의 제법에 관한 것이다.

배경기술

피리디늄 유도체는 광전기 화학적인 산화 환원능을 갖는 이온성 분자이다. 이 특징을 살려, 크로믹 재료나 살균력이 있는 계면활성제 등 폭넓은 용도로 응용되고 있다. 이들의 기능 발현은 산화 환원 과정에 있어서 피리디닐 라디칼의 생성과 서로의 상호작용에 기인하고 있고, 따라서, 피리디늄이 최소 유닛으로서 공역연결한 다양이온성(polycationic) 폴리피리디늄은 다단계 산화 환원 특성을 갖는 대단히 흥미를 끄는 강상관계(strongly-correlated system) 폴리머라고 말할 수 있다. 지금까지 할로피리딘의 자기 축합에 의한 합성이 보고되어 있지만(비특허문헌 1~3), 얻어진 폴리머의 낮은 용해성이 원인이 되어, 중합기구의 해명과 분자량 제어에 도달한 예는 없다.

또한, 테트라플루오로붕산나트륨 등의 무기화합물의 존재 하의 유기용매 중에서 1,4-피리디늄염을 중합시켜서 폴리(1,4-피리디늄)염을 얻는 방법도 개시되어 있지만(특허문헌1), 분자량을 제어하는 것이 불가능하다.

비특허문헌1: Recueil vo1.78, 593-603(1959)

비특허문헌2: Journal of Polymer Science: part C, No.16, pp.369 -375(1967)

비특허문헌3: Polymer Intemational 35 (1994) 67-74

특허문헌1: 특개평4-293931

발명의 상세한 설명

발명의 개시

발명이 해결하고자 하는 과제

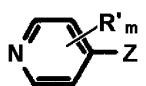
본 발명은 좁은 분자량분포(예를 들면, 중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비가 1.5 이하)를 유지한 채 원하는 분자량의 중합체를 얻을 수 있는 폴리피리디늄의 제법을 제공한다.

과제를 해결하기 위한 수단

본 발명자들은 피리디늄염을 개시제로 한 연쇄적 축차(逐次) 중합의 검토를 행하고, 모노머인 4-클로로피리딘의 반응성과 폴리피리디늄의 합성을 검토한 결과, 좁은 분자량분포와 원하는 분자량을 갖는 폴리피리디늄의 제법을 찾아내어 본 발명을 완성시키게 되었다.

즉, 본 발명은 유기용매중에서 중합개시제 및 하기 일반식(화학식 1)

[화학식 1]



(식 중, R'는 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠원자, 니트로기 혹은 에스테르기 또는 피리딘환과 축합환을 형성하는 방향환을 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내고, Z는 할로젠원자를 나타낸다.)로 표시되는 모노머를 소수성 음이온으로 이루어진 용해촉진제의 존재하에서 반응시키는 것으로부터 이루어지는 폴리피리디늄의 제법으로서, 해당 중합 개시제가 4-할로피리디늄 혹은 그 유도체, 4-할로퀴놀리늄 혹은 그 유도체, 9-할로아크리디늄 혹은 그 유도체, 2- 또는 4-할로피리미딘 혹은 그 유도체, 3- 또는 4-할로피리다진 혹은 그 유도체, 2-할로피라진 및 그 유도체, 2-, 4- 또는 5-할로이미다졸

혹은 그 유도체, 3-, 4- 또는 5-할로피라졸 혹은 그 유도체, 3-, 4- 또는 5-할로이소티아졸 혹은 그 유도체, 3-, 4- 또는 5-할로이소옥사졸 혹은 그 유도체, 할로트리아진, 모노니트로 또는 폴리니트로할로벤젠 혹은 그 유도체, 또는 폴리시아노할로벤젠 혹은 그 유도체인 폴리피리디늄의 제법이다.

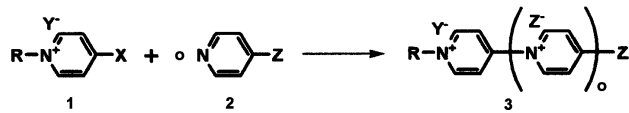
발명의 효과

종래의 할로피리딘의 열중합은 자기촉매적으로 진행된다. 이것은 생성하는 2량체(N-(4-할로피리디니오)피리딘) 혹은 올리고머의 성장 말단인 할로피리디늄구조의 4위치 탄소에서의 구핵반응속도가, 중합 초기 과정인 할로피리딘모노머의 4위치 탄소에서의 구핵반응속도보다 압도적으로 빠르기 때문이다. 이 차이는 개시제 및 성장 말단에서 보여지는 할로피리디늄 구조의 4위치 탄소의 전자밀도가 모노머인 할로피리딘의 4위치 탄소의 전자밀도보다도 충분히 낮으므로, 모노머인 할로피리딘의 질소에 의한 구핵공격이 일어나기 쉬운 것에 의한 것이다. 그래서, 본 발명의 중합반응에서는 할로피리딘모노머가 우선적으로 구핵공격하는 할로피리디늄유도체를 별도합성하여 개시제로서 이용했다. 실시예에 나타낸 바와 같이, 할로피리딘의 자기촉매적 열중합이 일어나지 않는 온도범위내에 있어서, 개시제로부터 우선적으로 성장하는 것에 의해, 좁은 분자량분포와 원하는 분자량을 얻을 수 있었다. 따라서, 본 발명의 중합반응은 연쇄적 중축합반응의 조건을 만족시키는 것이다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

본 발명의 반응은 중합개시제를 할로피리딘 유도체로 했을 경우에, 하기식 (기호는 일반식(화학식 1 및 화학식 2)에서의 정의와 같음을 나타낸다.)로 표시된다.

[화학식 4]

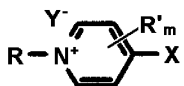


즉, 생성하는 중합체를 용매로 용해시키는 용해촉진제의 존재 하에서, 특별히 설계된 중합개시제(1)에 피리딘 유도체 모노머(2)를 중합시키는 것에 의해 좁은 분자량분포와 원하는 분자량을 갖는 폴리피리디늄(3)을 합성할 수 있다(식 중, o는 1~300정도이다. 다른 약호에 대해서는 이하 설명한다.).

본 발명의 중합개시제는 모노머인 할로피리딘 또는 그 유도체에 의한 공격을 받기 쉽게 하기 위해서, 공격 부위의 구전자성을 증대시킨 함질소 화합물이다. 이러한 중합개시제는 4-할로피리디늄 혹은 그 유도체(도1(1), 도면 중의 기호는 일반식(화학식 1 및 화학식 2)에 있어서의 정의와 동일하다. 이하 같음.), 4-할로퀴놀리늄 혹은 그 유도체(도1(2)), 9-할로아크리디늄 혹은 그 유도체(도1(3)), 2- 또는 4-할로피리미딘 혹은 그 유도체(도1(4)), 3- 또는 4-할로피리다진 혹은 그 유도체(도1(5)), 2-할로피라진 및 그 유도체(도1(6)), 2-, 4- 또는 5-할로이미다졸 혹은 그 유도체(도1(7)), 3-, 4- 또는 5-할로피라졸 혹은 그 유도체(도1(8)), 3-, 4- 또는 5-할로이소티아졸 혹은 그 유도체(도1(9)), 3-, 4- 또는 5-할로이소옥사졸 혹은 그 유도체(도1(10)), 할로트리아진(도1(11)), 모노니트로 또는 폴리니트로할로벤젠 혹은 그 유도체(도1(12)), 또는 폴리시아노할로벤젠 혹은 그 유도체(도1(13))이다.

이 중에서도, 특히 할로피리딘 유도체의 4위치 탄소의 구 전자성을 증대시킨 할로피리딘 유도체가 바람직하고, 하기식(화학식 2)으로 표시된다.

[화학식 2]



R은 R''(CH₂)_n- 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기 혹은 복소환기를 나타낸다.

R''는 탄화수소기 또는 복소환기를 나타낸다. 이 탄화수소기는 알킬기, 이중 결합을 갖는 직쇄탄화수소기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 말한다.

n은 적어도 1의 정수, 바람직하게는 1~3, 가장 바람직하게는 1을 나타낸다.

R'는 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 할로겐원자, 니트로기 혹은 에스테르기의 치환기 또는 피리딘환과 축합환을 형성하는 방향환, 바람직하게는 수소원자를 나타낸다. 피리딘환과 축합환을 형성하는 방향환으로서는, 벤젠환 또는 나프탈렌환, 바람직하게는 벤젠환을 들 수 있다. 피리딘환이 1의 벤젠환과 축합환을 형성하는 경우에는 해당 축합환은 퀴놀린환이 되고, 피리딘환이 2의 벤젠환과 축합환을 형성하는 경우에는 해당 축합환은 아크리딘환으로 된다. 이것들의 방향환은 1 또는 복수의 상기 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

m은 1~4의 정수를 나타낸다. 다만, 상기 축합환이 퀴놀린환인 경우는 1, 아크리딘의 경우에는 2이다.

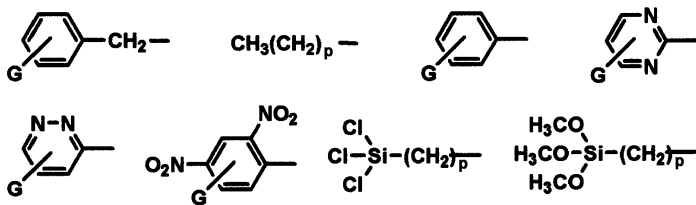
아릴기는 바람직하게는 페닐기 또는 나프틸기이다.

복소환기는 바람직하게는 N, O 혹은 S를 갖는 헤테로환기이며, 헤테로환기로서는, 프릴기, 티에닐기, 피로릴기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 티아졸릴기, 이소티아졸릴기, 옥사졸릴기, 이속사졸릴기, 트리아졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 테트라졸릴기, 피리딜기, 피리미디닐기, 피라디닐기, 피라디닐기 등의 단환 헤테로환 또는 이들끼리 혹은 이들에 벤젠환이나 나프탈렌환 등의 방향환이 축합한 다환 헤테로환을 들 수 있지만, 이들 중에서 합질소 헤테로환기가 바람직하다. 중합개시제에 있어서, 이 복소환기의 탄소원자가 피리딘환의 질소원자와 결합하고 있는 것을 요한다.

이들 아릴기 및 복소환기는 1 또는 복수의 치환기를 더 갖고 있어도 좋다. 이 치환기로서, 알킬기, 알콕시기, 할로겐원자, 수산기, 아미노기, 니트로기, 실릴기(-SR''₃; R''은 동일해도 달라도 좋은 수소원자, 수산기, 알킬기, 할로겐원자, 알콕시기 등을 나타낸다.) 등을 들 수 있다.

이 R로서, 예를 들면, 이하와 같은 기를 들 수 있다.

[화학식 5]



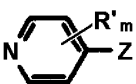
(식 중, G는 치환기, p는 정수를 나타낸다.)

X는 할로겐원자, 바람직하게는 염소원자 또는 불소원자를 나타낸다.

Y는 이 반응에 이용한 유기용매에 용해하는 음이온을 나타낸다. 이러한 음이온으로서는, 할로겐화물 이온, 과염소산 이온, 4불화 붕산 이온, 헥사플루오린산 이온, 테트라페닐붕산 이온 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명에서 이용하는 모노머는 하기식(화학식 1)으로 표시된다.

[화학식 1]



식 중, Z는 할로겐원자, 바람직하게는 염소원자 또는 불소원자를 나타낸다. R'와 m은 독립하여 상기와 같이 정의된다.

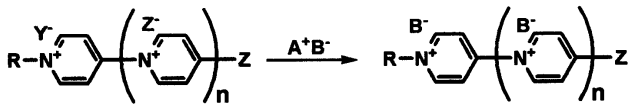
본 발명에서 이용하는 용해촉진제는 중합의 진행에 따라 유리하는 할로겐화물 이온을 소수성 음이온에 효율적으로 이온 교환하는 것에 의해, 생성하는 중합체를 유기용매에 가용화하고, 중합반응을 균일계에서 진행시켜서 고분자량으로 분자량 분포가 좁은 폴리피리디늄의 합성을 가능하게 하는 기능을 가지고, 소수성 음이온으로 이루어진다. 이 소수성 음이온은,

예를 들면, 과염소산 이온, 4불화 붕산 이온, 헥사플루오린산 이온, 주석산 이온, 구연산 이온, 니코틴산 이온, 비나프틸기를 가지는 인산 이온 등이다. 또한, 이 용해촉진제는 상기 유기용매에 용해하는 음이온(Y)과 동일하여도 좋지만, 보다 고농도의 중합물의 용해성이 요구된다. 이 용해성은 구체적으로는, 0.01mol/L 이상이면, 용해하면 할수록 좋다.

이러한 소수성 음이온은 이하와 같은 용해촉진제를 반응계에 첨가하므로써 얻을 수 있다. 이러한 용해촉진제로서, 예를 들면, 과염소산테트라부틸암모늄, 4불화 붕산테트라부틸암모늄, 6불화 인테트라부틸암모늄, 과염소산나트륨, 4불화 붕산나트륨, 6불화 인나트륨, 과염소산테트라에틸암모늄, 4불화 붕산테트라에틸암모늄, 6불화 인테트라에틸암모늄, 테트라페닐붕산 나트륨, p-톨루엔술폰산나트륨, 알킬술폰산나트륨(탄소수 6~24), 알킬인산나트륨(탄소수 6~24), 인지질(탄소수 6~24) 등을 들 수 있다.

용해촉진제(AB)를 이용하지 않는 경우는 중합의 진행에 따라 모노머보다 유리하는 할로겐화물 이온(Z1)이 중합체의 대이온으로 되어, 용해성이 저하하기 때문에, 중합직후 보다 반응 용액중에 석출하고, 중합도의 증가가 기대되지 않는다. 그러나, 용해촉진제를 첨가하면 하기식(화 6)의 이온 교환반응($Z^-, Y^- \rightarrow B^-$)이 중합중에 일어나고, 중합물의 용해성을 유지할 수 있다고 생각된다.

[화학식 6]



(식 중, AB는 용해촉진제, B⁻는 소수성 음이온을 나타낸다. 그 밖의 약호는 상기의 정의와 동일하다.)

본 발명에서 이용하는 유기용매로서, 이온성 화합물의 용해에 적합한 극성용매(비유전율이 높은 용매)가 바람직하고, 무극성 용매는 바람직하지 않다. 물은 이온성 화합물의 좋은 용매이지만, 수용액 중의 폴리피리디늄이 분해 반응을 받으므로 바람직하지 않다. 이러한 용매로서, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세톤, 아세트니트릴, 피리딘, 디옥산, 디메틸술폰, 디메틸포름아미드, 아세트산에틸, 탄산 프로필렌, 클로로포름, 염화메틸렌, 술포란, 아세트산, 니트로메탄, 니트로벤젠 등을 들 수 있다.

반응액 중의 용해촉진제의 농도는 중합용매에서의 용해도에도 의하지만, 통상 0.01mol/L~5.0mol/L정도이다. 유기용매에 용해하는 음이온(Y)의 농도도 용해촉진제의 농도와 같은 정도이다.

반응액 중의 중합개시제의 농도는 통상 0.0001mol/L~5.0mol/L이지만, 공급비(개시제에 대한 모노머의 존재비)에 따라 농도를 설정하는 것이 바람직하다.

반응액 중의 모노머의 농도는 공급비(개시제에 대한 모노머의 존재비)에 따라 농도를 설정하지만, 예를 들면, 0.01mol/L~5.0mol/L이다.

다만, 이들의 농도의 상한은 이용하는 용매에 있어서의 용해도에 의해 제한된다.

반응 온도는 통상 0~70℃ 정도, 바람직하게는 10~70℃ 정도이다.

또한, 중합속도는 중합개시제와 모노머의 농도의 곱(積)에 비례하기 때문에, 양자의 공급농도에 의존하고, 게다가, 중합온도에 의해서도 크게 변화된다. 따라서, 반응 시간은 수분에서 수일 걸리는 경우도 있다.

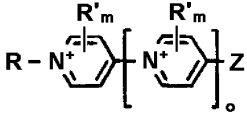
이 반응물을 중합 정지제와 반응시켜서 폴리피리디늄의 중합을 정지시켜도 좋다. 예를 들면, 상기 반응액에 중합정지제를 가해서 폴리피리디늄의 중합을 정지시켜도 좋다.

이 중합정지제는 중합에 이용한 모노머보다도 염기성 강한 구핵시약이 대상이 된다. 이러한 중합정지제로서, 예를 들면, 아미노기, 알콕시기 혹은 알킬기 등의 전자공급기로 치환한 피리딘, 퀴놀린 혹은 아크리딘 또는 이것들의 유도체, 트리페닐포스핀 또는 그 유도체 또는 알킬기 혹은 알릴기를 치환한 아민 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 이들 관능기가 분자구조의 일부에 포함되어 있으면 정지제로서 기능하고, 고체표면에 고정화한 분자에 포함되어 있어도 상관없다.

반응액 중의 중합정지제의 농도는 통상 0.01mol/L~5mol/L이다.

이상의 제법에 의해 하기 일반식(화학식 3)

[화학식 3]



(식 중, R, Z, R' 및 m은 상기와 같이 정의된다. o는 1~300이다.) 등으로 표시되는 폴리피리디늄이 제조된다.

실시에

이하, 실시예에서 본 발명을 예증하지만, 본 발명을 한정하는 것을 의도하는 것은 아니다.

합성예 1(모노머의 합성)

4-클로로피리딘 염산염(간토화학, 5.0g, 33.0mmol)을 순수 10mL에 녹이고, 빙욕(氷浴) 하, 5.0중량% 염화수소나트륨 수용액을 사용하여 중화했다. 생성한 4-클로로피리딘을 에테르로 추출(50mL×3회) 하고, 황산마그네슘으로 건조했다. 이 에테르 용액을 빙욕 하에서 감압 증류를 하고, 무색 투명한 액체 4-클로로피리딘(4-ClPy)을 3.44g(수율 91%)을 얻었다. ¹H-NMR(DMSO-d6)과 FT-IR(KBr 펠렛)에 의해 동정(同定)했다. ¹H-NMR을 도2에, FT-IR를 도3에 나타낸다.

합성예 2(중합개시제의 합성)

4-tert-부틸벤질브로마이드(화광순약, 5.20g, 23.0mmol)에 합성예 1에서 얻은 4-ClPy(0.26g, 2.3mmol)을 서서히 적하하고, 실온에서 5시간 교반했다. 석출한 황색 고체를 여과하여 분별하고, 에테르로 세정한 후, 에탄올로 재결정을 하고, N-(4'-tert-부틸벤질)-4-클로로피리디늄(t-BBPy)을 얻었다. 수량 0.76g(수율 97%). ¹H-NMR(DMSO-d6)과 FT-IR(KBr 펠렛)에 의해 동정했다. ¹H-NMR을 도4에, FT-IR을 도5에 나타낸다.

실시예 1

합성예 2에서 얻은 t-BBPy(3.0mg, 0.009mmol)와 테트라플루오로붕산테트라부틸암모늄(TBABF₄, 동경화성제, 197mg, 0.598mmol)을 0.1mL의 아세트니트릴에 용해하고, 합성예 1에서 얻은 4-ClPy(57mg, 0.50mmol)이 들어간 시험관에 붓고, 60°C에서 30분 가열했다. 이 시점에서 전화율은 80%에 달하고, 중합은 균일계로 진행했다. 실온에 방냉 후, 용매를 증류했다. 얻어진 황갈색 고체를 에테르로 세정하고, 실온에서 진공건조했다. ¹H-NMR보다 폴리피리디늄의 평균 중합도는 52로 구해졌다. 폴리피리디늄의 구조 동정은 ¹H-NMR(DMSO-d6)에 의해 행하였다. ¹H-NMR을 도6에 나타낸다.

이 중합체(폴리피리디늄)가 폴리양이온(polycation)이기 때문에, 현재의 분석 기술로는 신뢰할 수 있는 분자량을 구하는 것은 곤란하지만, ¹H-NMR과 겔크로마토그래피를 사용하여 이하와 같은 실험 사실을 얻었다.

중합체의 한쪽의 말단구조는 개시제 t-BBPy에 유래하므로, 말단 정량법을 이용해서 평균 분자량을 구할 수 있다. 구체적으로는, ¹H-NMR의 1.3ppm부근에 나타나는 t-부틸기의 프로톤과 6~10ppm에 나타나는 중합체 폴리피리디늄의 프로톤(모노머 및 중합개시제의 프로톤과 구별할 수 있다)에 주목하여, 양자의 적분값의 비 보다 평균 분자량을 구한다. 그 결과, 도7에 나타낸 바와 같이, 모노머의 전화율의 증가에 따라, 평균 분자량의 증가가 보여졌다.

또한, 역상 컬럼에서 유지되지 않는 친수성 물질의 분리 분석에 알맞은 물·유기용매 양용GPC충전 컬럼(쇼와전공, Asahipak GF-310HQ)을 이용해서 중합체의 겔크로마토그래피를 행하였다. 도8에 나타낸 바와 같이, 배제 한계분자량(40,000)보다도 고분자량측에 용출 곡선을 주었다. 기지의 분자량을 가지는 폴리 양이온의 표준물질이 존재하지 않기 때문에, 정확한 분자량과 분자량분포를 구하는 것에는 미치지 못했지만, 분자량분포가 좁다는 것을 알았다.

실시예 2

합성에 2에서 얻은 t-BBPy(1.0mg, 0.0036mmol)와 TBABF₄(동경화성제, 79mg, 0.24mmol)을 0.4mL의 디메틸술폰에 용해하고, 합성에 1에서 얻은 4-ClPy(11mg, 0.10mmol)이 들어간 NMR관에 가하고, 40°C에서 중합하고, 30분 마다 그 자리 측정을 행하였다. 도9에 4-ClPy의 전하율과 폴리피리디늄의 평균 분자량의 경시 변화를 나타낸다. 도면 중, A는 4-ClPy의 전하율의 경시 변화, B는 폴리피리디늄의 평균 분자량의 경시 변화를 나타낸다.

비교예 1

중합개시제(t-BBPy)를 이용하지 않고, 실시예 1과 동일하게 반응을 행한 바, 도7에 나타낸 바와 같이 측정 정밀도내에서 중합반응은 진행하지 않았다.

비교예 2

용해촉진제(TBABF)를 이용하지 않고, 실시예1과 동일하게 반응을 행하였다. 황갈색고체가 가열 직후부터 석출하고, 중합반응은 불균일계로 진행했다. 석출한 황갈색고체를 여과하여 분리하고, 에테르로 세정해서 건조했다. ¹H-NMR로부터는, 할로겐화물 이온을 대음이온으로 하는 폴리 양이온 때문에 낮은 용해성과 개시제가 없는 열중합에 의한 넓은 분자량분포를 가지기 때문에, 평균 분자량을 구할 수는 없었다.

실시예 3

디메틸술폰에서, 개시제로서 N-(4-tert-부틸벤질)-4-클로로피리디늄브로마이드(3mM) 및 용해촉진제로서 테트라부틸암모늄테트라플루오로보레이트(360mM)를 이용하여, 4-클로로피리딘(300mM)을 중합시켰다(모노머와 개시제의 비 1:100). 생성물을 A라 칭한다.

비교를 위해, 4-클로로피리딘의 중합을 무용매에서 중합시켰다. 생성물을 B라 칭한다. 생성한 중합물의 GPC 용출곡선을 측정했다(사용기기: 일본분광사제 GPC펌프 PU-2089, 쇼와전공제 굴절율 검출기 RI-101, 일본분광제 UV검출기 MD-201, 사용 컬럼:쇼와전공제 Asahipak GF-310HQx 2개). 그 결과를 도10에 나타낸다.

생성물A로서 중합도(중합시간)가 다른 2종류의 생성물을 얻었지만, 각각 ¹H-NMR에서 평균 중합도를 계산하면, 59량체(도10실선) 및 34량체(도10점선)이었다.

NMR에서 구한 평균 분자량의 증가에 따라, GPC곡선의 고분자량측(용출시간의 짧은 영역)이 늘어나 있는 것을 알았다.

또한, 종래형의 생성물B의 GPC곡선이 브로드하며 분자량분포가 넓은 것에 대하여 생성물A는 GPC곡선이 폭이 날카롭고 분자량분포가 좁은 것을 알았다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 제법에 의해 얻은 폴리피리디늄은 축전기능을 가지는 전극재료나 음이온 전도를 이용한 전장질 재료, 고유전성을 이용한 캐패시터(capacitor) 재료, 비선형광학재료 및 강유전성 재료로서 주쇄방향에 거대한 쌍극자를 가지는 공역고분자, 표시 디바이스로서 다단계의 산화 환원 특성을 이용한 일렉트로크로믹재료, 자성재료로서 외장 제어형의 폴리라디칼 생성능을 가지는 공역고분자, 살균제 등으로서 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[도1] 중합개시제의 예를 나타내는 도면이다. 도중의 기호는 일반식(화학식 1 및 화학식 2)에 있어서의 정의와 같다.

[도2] 실시예에서 이용한 모노머인 4-CIPy의 ¹H-NMR을 나타내는 도면이다.

[도3] 실시예에서 이용한 모노머인 4-CIPy의 FT-IR을 나타내는 도면이다. Ar-Cl 신축 진동:1102.1cm⁻¹;C=C환신축 운동:1404.4, 1480.6, 1566.9cm⁻¹

[도4] 실시예에서 이용한 중합개시제인 t-BBPy의 ¹H-NMR을 나타내는 도면이다.

[도5] 실시예에서 이용한 중합개시제인 t-BBPy의 FT-IR를 나타내는 도면이다. Ar-Cl신축 진동:1108.4cm⁻¹;C=C환신축 운동:1452.6, 1496.0, 1567.4,

1634.9cm⁻¹;Metyl C-H신축 운동:2960.2cm⁻¹

[도6] 실시예에서 합성한 폴리피리디늄의 제법의 ¹H-NMR을 나타내는 도면이다.

[도7] 4-CIPy의 중합반응에 있어서의 모노머의 전화율과 중합체 폴리피리디늄의 평균분자량의 관계를 나타내는 도면이다. 백환(白丸)(○)은 실시예1(개시제 있음), 흑환(黑丸)(●)은 비교예1(개시제 없음)을 나타낸다.

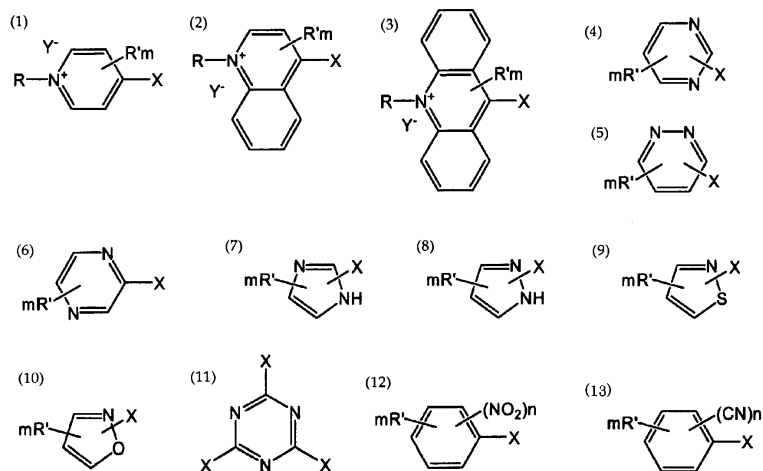
[도8] 중합체의 겔크로마토그래피를 나타내는 도면이다.

[도9] 4-CIPy의 전화율과 폴리피리디늄의 평균 분자량의 경시 변화를 나타내는 도면이다.

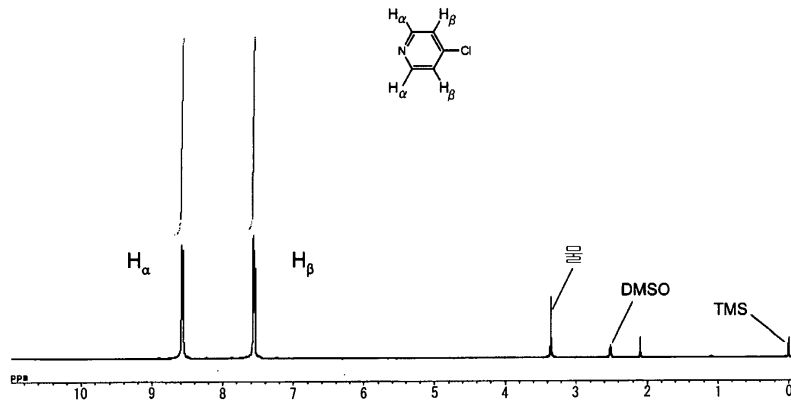
[도10] 중합물의 GPC용출 곡선을 나타내는 도면이다.

도면

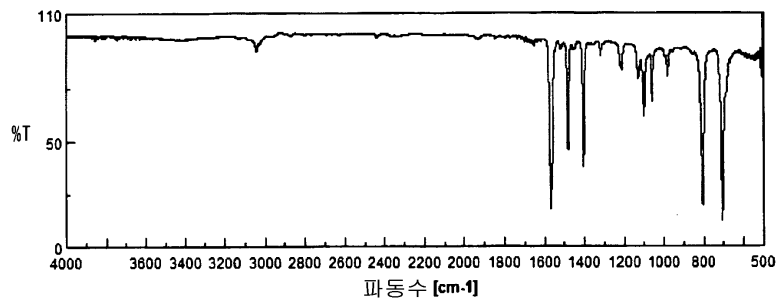
도면1



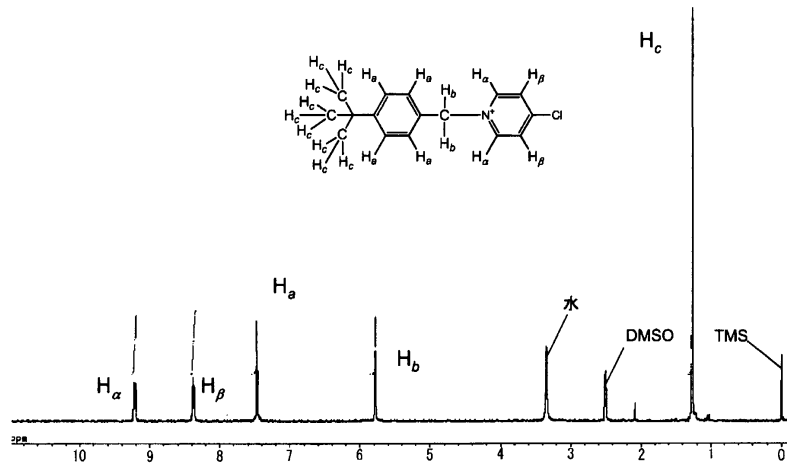
도면2



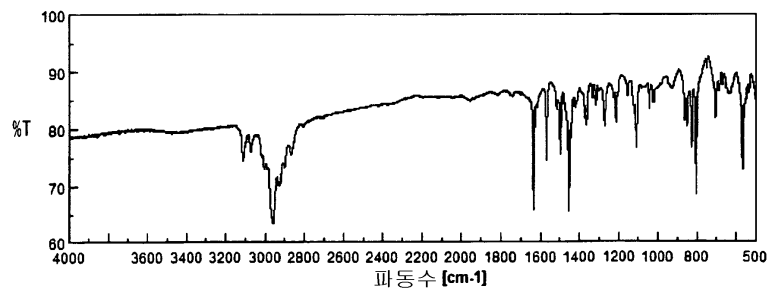
도면3



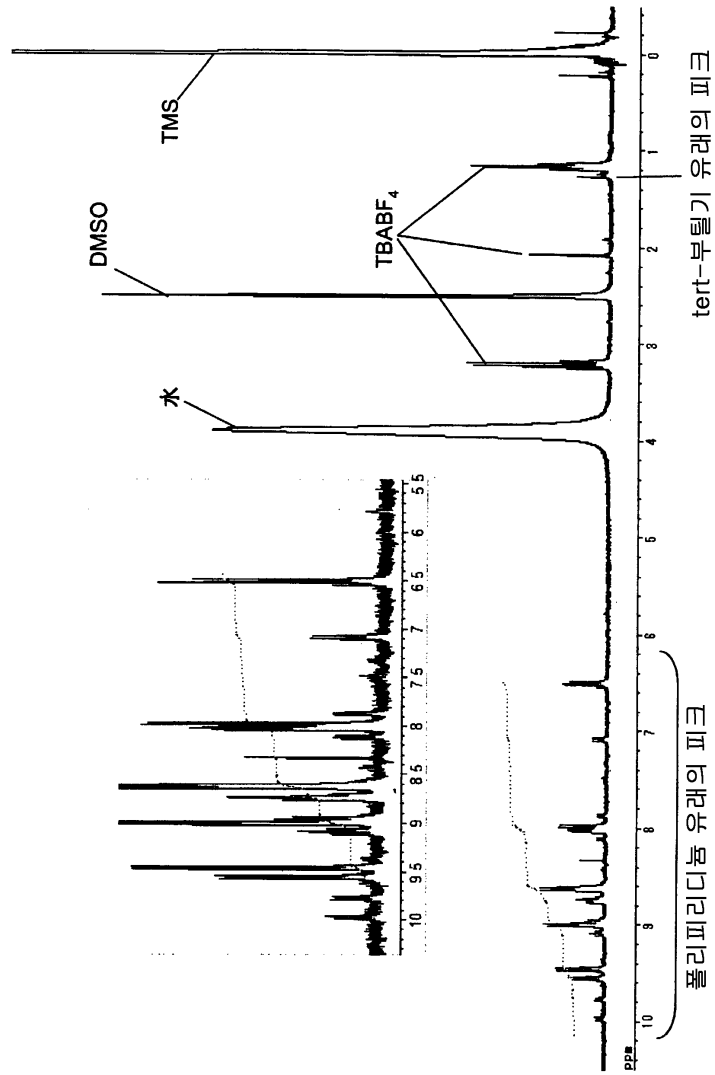
도면4



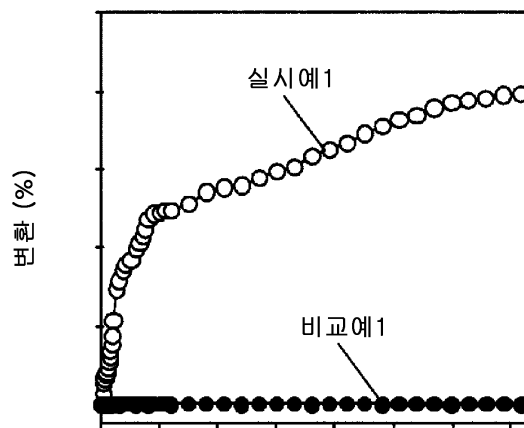
도면5



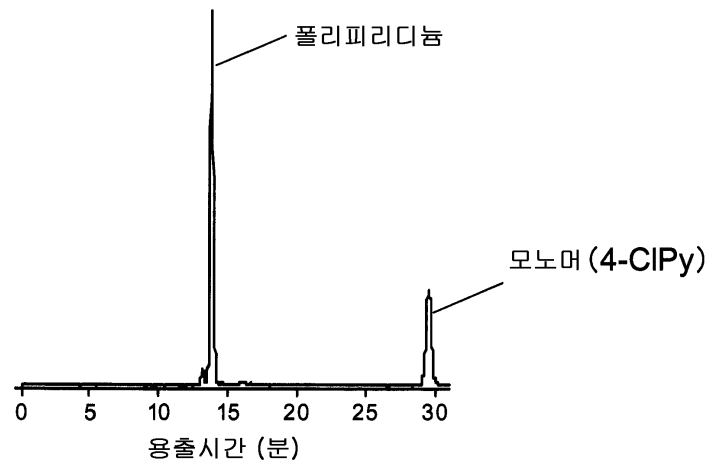
도면6



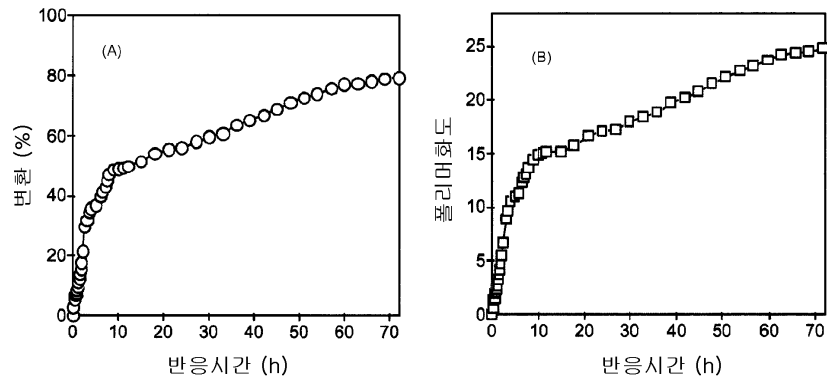
도면7



도면8



도면9



도면10

