



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580009538.8

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1934167A

[22] 申请日 2005.3.23
 [21] 申请号 200580009538.8
 [30] 优先权
 [32] 2004.3.23 [33] JP [31] 084518/2004
 [86] 国际申请 PCT/JP2005/005180 2005.3.23
 [87] 国际公布 WO2005/090443 日 2005.9.29
 [85] 进入国家阶段日期 2006.9.25
 [71] 申请人 独立行政法人科学技术振兴机构
 地址 日本埼玉县
 [72] 发明人 弥田智一 镰田香织 铃木幸光

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
 代理人 陈建全

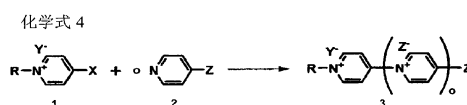
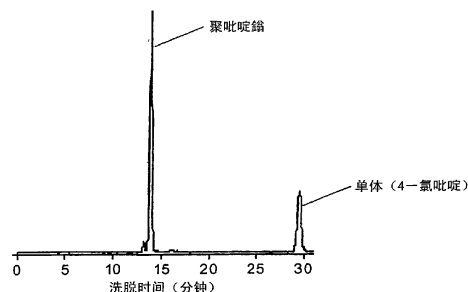
权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 5 页

[54] 发明名称

聚吡啶鎓的制造方法

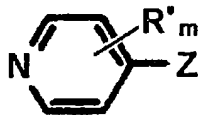
[57] 摘要

本发明提供一种具有窄分子量分布和所希望的分子量的聚吡啶鎓的制造方法。该方法是通过在能够使述化学式 4 所示生成的聚合物溶解于溶剂中的溶解促进剂(例如四氟硼酸四丁基铵)的存在下,使特别设计的 4-卤代吡啶鎓等聚合引发剂 1 与吡啶衍生物单体 2 发生聚合,从而合成具有窄分子量分布和所希望的分子量的聚吡啶鎓 3。式中, Y 表示溶解于有机溶剂中的阴离子, X 和 Z 表示卤原子, R 表示烃基等, o 为 1~300 左右。



1. 一种聚吡啶鎓的制造方法，其是在有机溶剂中，使聚合引发剂和以下述化学式 1 所表示的单体在由疏水性阴离子构成的溶解促进剂的存在下发生反应而得到聚吡啶鎓；其中，所述聚合引发剂为 4-卤代吡啶鎓或其衍生物、4-卤代喹啉鎓或其衍生物、9-卤代吡啶鎓或其衍生物、2-或 4-卤代嘧啶或其衍生物、3-或 4-卤代咪唑或其衍生物、2-或 4-卤代吡嗪或其衍生物、2-、4-或 5-卤代咪唑或其衍生物、3-、4-或 5-卤代吡唑或其衍生物、3-、4-或 5-卤代异噻唑或其衍生物、3-、4-或 5-卤代异噁唑或其衍生物、卤代三嗪、单硝基或者多硝基卤代苯或其衍生物、或者多氰基卤代苯或其衍生物；

化学式 1



其中，R'表示氢原子、烷基、烷氧基、卤原子、硝基或者酯基或与吡啶环形成稠合环的芳环，m表示1~4的整数，Z表示卤原子。

2. 根据权利要求 1 的制造方法，其中，所述聚合引发剂为以下述化学式 2 所表示的 4-卤代吡啶鎓或其衍生物；

化学式 2



其中，R表示R''(CH₂)_n-或可以具有取代基的芳基或杂环基，该杂环基的碳原子与吡啶环的氮原子结合；所述R''表示烃基或杂环基，n表示至少为1的整数；X表示卤原子；Y表示溶解于所述有机溶剂中的阴离子；R'和m各自独立，且与上述化学式1中的定义相同。

3. 根据权利要求1或2的制造方法,其中, Y^- 为卤化物离子、高氯酸离子、四氟硼酸离子、六氟磷酸离子或四苯基硼酸离子; X和Y为氯原子或溴原子; 所述疏水性阴离子为高氯酸离子、四氟硼酸离子、六氟磷酸离子、酒石酸离子、柠檬酸离子、烟酸离子、具有二萘基的磷酸离子。

4. 根据权利要求1~3中任一项的制造方法,其中,所述溶解促进剂为高氯酸四丁基铵、四氟硼酸四丁基铵、六氟磷酸四丁基铵、高氯酸钠、四氟硼酸钠、六氟磷酸钠、高氯酸四乙基铵、四氟硼酸四乙基铵、六氟磷酸四乙基铵、四苯基硼酸钠、对甲苯磺酸钠、碳原子数为6~24的烷基磺酸钠、碳原子数为6~24的烷基磷酸钠、碳原子数为6~24的磷脂。

5. 根据权利要求4的制造方法,其中,所述溶解促进剂为四氟硼酸四丁基铵。

6. 根据权利要求5的制造方法,其中,所述聚合引发剂为N-(4'-叔丁基苄基)4-氯吡啶鎓。

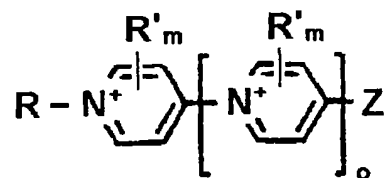
7. 根据权利要求1~6中任一项的制造方法,其进一步包括使反应物与聚合终止剂发生反应,所述聚合终止剂为被氨基、烷氧基或烷基取代了的吡啶、喹啉或吡啶或者它们的衍生物,三苯基磷或其衍生物,或者被烷基或烯丙基取代了的胺衍生物。

8. 根据权利要求7的制造方法,其通过在反应液中加入所述聚合终止剂,从而使反应物与聚合终止剂发生反应。

9. 通过权利要求1~8中任一项所述的制造方法制造的聚吡啶鎓。

10. 根据权利要求 8 的聚吡啶鎓，其以下述化学式 3 表示；

化学式 3



其中，R、Z、R'和 m 与所述化学式 1 和 2 中的定义相同；o 为 1~300。

聚吡啶鎘的制造方法

技术领域

本发明涉及制造聚吡啶鎘的方法,更具体地说是涉及能够控制分子量分布的聚吡啶鎘的制造方法。

背景技术

吡啶鎘衍生物是一种具有光电化学的氧化还原能的离子性分子。利用该特征,其被广泛用于变色材料或具有杀菌活性的表面活性剂等用途中。这些功能的实现是由氧化还原过程中的吡啶自由基的生成和相互作用所引起的。因此,可以说以吡啶鎘作为最小单元的共轭连接的多阳离子性聚吡啶鎘是一种具有多阶段氧化还原特性且非常令人关注的相关的聚合物。迄今为止,虽然报导了通过卤代吡啶的自身缩合进行的合成(参阅非专利文献1~3),但是所得到的聚合物的溶解性低,能够做到聚合机理的阐明和分子量控制的例子还没有。

另外,虽然也公开了在四氟硼酸钠等无机化合物的存在下的有机溶剂中使1,4-吡啶鎘盐聚合而得到聚(1,4-吡啶鎘)盐的方法(专利文献1),但是还是不能控制分子量。

非专利文献1: Recueil, Vol.78, 593-603 (1959)

非专利文献2: Journal of Polymer Science: part C, No.16, pp.369-375 (1967)

非专利文献3: Polymer International, 35 (1994), 67-74

专利文献1: 特开平4-293931

发明内容

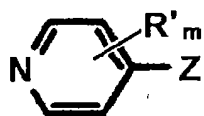
本发明提供能够在保持窄分子量分布(例如重均分子量与数均分子

量的比为 1.5 以下) 的条件下得到所希望的分子量的聚合物的聚吡啶鎓的制造方法。

本发明者们对以吡啶鎓盐作为引发剂的链式逐步聚合进行了研究, 并对作为单体的 4-氯吡啶的反应性和聚吡啶鎓的合成进行了研究, 结果发现了具有窄分子量分布和所希望的分子量的聚吡啶鎓的制造方法, 从而完成了本发明。

即, 本发明涉及在有机溶剂中, 使聚合引发剂与以下述通式(化学式 1) 所表示的单体在由疏水性阴离子构成的溶解促进剂的存在下发生反应而得到聚吡啶鎓的制造方法。

(化学式 1)



(式中, R' 表示氢原子、烷基、烷氧基、卤原子、硝基或者酯基或与吡啶环形成稠合环的芳环, m 表示 1~4 的整数, Z 表示卤原子。)

其中, 该聚合引发剂为 4-卤代吡啶鎓或其衍生物、4-卤代喹啉鎓或其衍生物、9-卤代吡啶鎓或其衍生物、2-或 4-卤代嘧啶或其衍生物、3-或 4-卤代哒嗪或其衍生物、2-卤代吡嗪或其衍生物、2-、4-或 5-卤代咪唑或其衍生物、3-、4-或 5-卤代吡唑或其衍生物、3-、4-或 5-卤代异噻唑或其衍生物、3-、4-或 5-卤代异噁唑或其衍生物、卤代三嗪、单硝基或者多硝基卤代苯或其衍生物、或者多氰基卤代苯或其衍生物。

现有的卤代吡啶的热聚合是自身催化进行的。这是因为, 生成的 2 聚体 (N-(4-卤代吡啶鎓基) 吡啶) 或者寡聚物的增长末端即卤代吡啶鎓结构的 4 位碳上的亲核反应速度显著快于聚合初期过程的卤代吡啶单体的 4 位碳上的亲核反应速度。该差异是由于下述原因所引起的: 由于在引发剂和增长末端所观察到的卤代吡啶鎓结构的 4 位碳的电子密度明显低于单体即卤代吡啶的 4 位碳的电子密度, 因而容易由单体即卤代

吡啶的氮而引起亲核进攻。因此，在本发明的聚合反应中，卤代吡啶单体另外合成优先亲核进攻的卤代吡啶鎓衍生物，并用作引发剂。如实施例所示，在不引起卤代吡啶的自身催化性热聚合的温度范围内，通过优先从引发剂开始增长，能够得到窄分子量分布和所希望的分子量。因此，本发明的聚合反应满足链式缩聚反应的条件。

附图说明

图 1 是表示聚合引发剂的例子的图。图中的符号与通式（化学式 1 和化学式 2）中的定义相同。

图 2 是表示实施例中所使用的单体即 4-ClPy 的 $^1\text{H-NMR}$ 的图。

图 3 是表示实施例中所使用的单体即 4-ClPy 的 FT-IR 的图。Ar-Cl 伸缩振动： 1102.1 cm^{-1} ；C=C 环伸缩振动： 1404.4 、 1480.6 、 1566.9 cm^{-1} 。

图 4 是表示实施例中所使用的聚合引发剂即 t-BBPy 的 $^1\text{H-NMR}$ 的图。

图 5 是表示实施例中所使用的聚合引发剂即 t-BBPy 的 FT-IR 的图。Ar-Cl 伸缩振动： 1108.4 cm^{-1} ；C=C 环伸缩振动： 1452.6 、 1496.0 、 1567.4 、 1634.9 cm^{-1} ；甲基 C-H 伸缩振动： 2960.2 cm^{-1} 。

图 6 是表示实施例中所合成的聚吡啶鎓的 $^1\text{H-NMR}$ 的图。

图 7 是表示 4-ClPy 的聚合反应中的单体转化率与聚合物聚吡啶鎓的平均分子量的关系的图。白圈（○）表示实施例 1（有引发剂）、黑圈（●）表示比较例 1（无引发剂）。

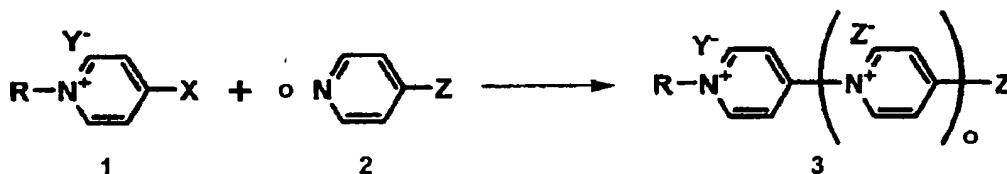
图 8 是表示聚合物的凝胶色谱的图。

图 9 是表示 4-ClPy 的转化率与聚吡啶鎓的平均分子量的随时间变化的图。

图 10 是表示聚合物的 GPC 洗脱曲线的图。

具体实施方式

当以卤代吡啶衍生物作为聚合引发剂时，本发明的反应以下式（符号的定义与通式（化学式 1 和化学式 2）中的定义是相同的）来表示。



即，在使所生成的聚合物溶解于溶剂中的溶解促进剂的存在下，通过使特别设计的聚合引发剂 1 与吡啶衍生物单体 2 聚合，可以合成具有窄分子量分布和所希望的分子量的聚吡啶鎓 3（式中，o 表示 1~300 左右。其他的缩写符号说明如下）。

由于本发明的聚合引发剂容易受到单体即卤代吡啶或其衍生物的攻击，因此是使攻击部位的吸电子性增大了的含氮化合物。这样的聚合引发剂为 4-卤代吡啶鎓或其衍生物（图 1（1）），图中的符号与通式（化学式 1 和化学式 2）中的定义相同。下同。）、4-卤代喹啉鎓或其衍生物（图 1（2））、9-卤代吡啶鎓或其衍生物（图 1（3））、2-或 4-卤代嘧啶或其衍生物（图 1（4））、3-或 4-卤代哒嗪或其衍生物（图 1（5））、2-卤代吡嗪或其衍生物（图 1（6））、2-、4-或 5-卤代咪唑或其衍生物（图 1（7））、3-、4-或 5-卤代吡唑或其衍生物（图 1（8））、3-、4-或 5-卤代异噻唑或其衍生物（图 1（9））、3-、4-或 5-卤代异噁唑或其衍生物（图 1（10））、卤代三嗪（图 1（11））、单硝基或者多硝基卤代苯或其衍生物（图 1（12））、或者多氰基卤代苯或其衍生物（图 1（13））。

其中，特别优选使卤代吡啶衍生物的 4 位碳的吸电子性增大了的卤代吡啶衍生物，以下式（化学式 2）表示。

（化学式 2）



R 表示 R'' (CH₂)_n— 或可以具有取代基的芳基或杂环基。

R'' 表示烃基或杂环基。该烃基是指烷基、包含双键的直链烃基、环烷基、芳基或芳烷基。

n 表示至少为 1 的整数，优选为 1~3，最优选为 1。

R' 表示氢原子、烷基、烷氧基、卤原子、硝基或酯基的取代基或与吡啶环形成稠合环的芳环，优选为氢原子。作为与吡啶环形成稠合环的芳环，可以列举出苯环或萘环，优选为苯环。当吡啶环与 1 个苯环形成稠合环时，该稠合环为喹啉环，当吡啶环与 2 个苯环形成稠合环时，该稠合环为吲哚环。这些芳环可以进一步具有 1 个或多个上述取代基。

m 表示 1~4 的整数。但是，上述稠合环为喹啉环时，m 为 1，上述稠合环为吲哚环时，m 为 2。

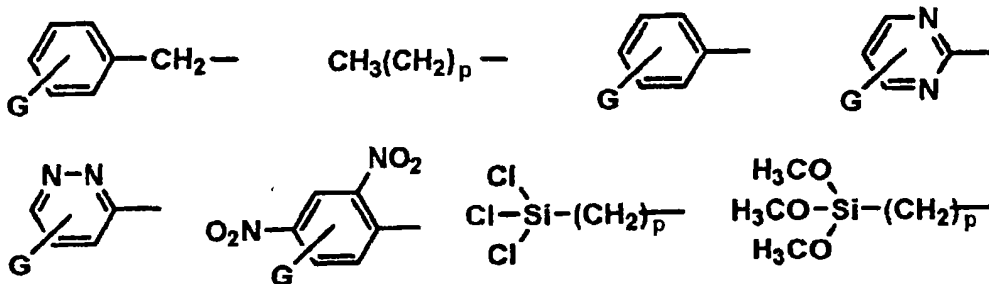
芳基优选为苯基或萘基。

杂环基优选为包含 N、O 或 S 的杂环基，作为杂环基，可以列举出呋喃基、噁噁基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、异噻唑基、噁唑基、异噁唑基、三唑基、噁二唑基、噻二唑基、四唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基等单环杂环或者它们相互或它们与苯环或萘环等芳环环缩而成的多环杂环，其中，优选含氮杂环基。在聚合引发剂中，上述杂环基的碳原子必须与吡啶环的氮原子结合。

这些芳基和杂环基可以进一步具有 1 个或多个取代基。作为该取代基，可以列举出烷基、烷氧基、卤原子、羟基、氨基、硝基、甲硅烷基 (—SR''₃: R'' 可以是相同的或者不同的，并表示氢原子、羟基、烷基、卤原子、烷氧基等) 等。

作为上述 R，可以列举出例如以下基团。

(化学式 5)



(式中, G 表示取代基, p 表示整数。)

X 表示卤原子, 优选为氯原子或溴原子。

Y 表示溶解于该反应中所使用的有机溶剂中的阴离子。作为这样的阴离子, 可以列举出卤化物离子、高氯酸离子、四氟硼酸离子、六氟磷酸离子、四苯基硼酸离子等。

另外, 本发明中所使用的单体以下式 (化学式 1) 表示。

(化学式 1)



式中, Z 表示卤原子, 优选为氯原子或溴原子。R' 和 m 各自独立, 并与上述同样地定义。

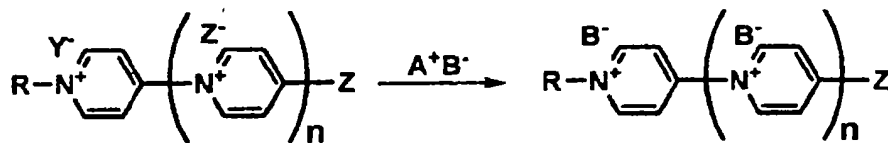
本发明中所使用的溶解促进剂是由疏水性阴离子构成的, 并具有如下功能: 通过将随着聚合的进行而游离的卤化物离子有效地离子交换为疏水性阴离子, 将所生成的聚合物可溶化于有机溶剂中, 并在均相体系中进行聚合反应, 从而能够合成高分子量且分子量分布窄的聚吡啶鎓。该疏水性阴离子例如为高氯酸离子、四氟硼酸离子、六氟磷酸离子、酒石酸离子、柠檬酸离子、烟酸离子、具有二萘基的磷酸离子等。另外, 该溶解促进剂可以与溶解于上述有机溶剂中的阴离子 (Y) 相同, 但要求更高浓度的聚合物的溶解性。该溶解性具体来说, 如果为 0.01 mol/L 以上的话, 则越易溶解。

这样的疏水性阴离子可以通过在反应体系中添加以下的溶解促进剂而得到。作为这样的溶解促进剂, 可以列举出例如高氯酸四丁基铵、

四氟硼酸四丁基铵、六氟磷酸四丁基铵、高氯酸钠、四氟硼酸钠、六氟磷酸钠、高氯酸四乙基铵、四氟硼酸四乙基铵、六氟磷酸四乙基铵、四苯基硼酸钠、对甲苯磺酸钠、烷基磺酸钠（碳原子数为6~24）、烷基磷酸钠（碳原子数为6~24）、磷脂（碳原子数为6~24）等。

当不使用溶解促进剂（AB）时，随着聚合的进行，从单体中游离的卤化物离子（Z⁻）形成聚合物的对阴离子，从而溶解性降低，因此，在聚合之后立即从反应溶液中析出，不能指望聚合度的增加。但是，如果添加溶解促进剂，则在聚合中引起下式（化学式6）的离子交换反应（Z⁻、Y⁻→B⁻），从而能够保持聚合物的溶解性。

（化学式6）



（式中，AB为溶解促进剂，B⁻表示疏水性阴离子。其他的符号与上述定义相同。）

作为本发明中所使用的有机溶剂，优选为适于离子性化合物溶解的极性溶剂（介电常数高的溶剂），不优选非极性溶剂。水是离子性化合物的良溶剂，但由于水溶液中的聚吡啶鎓容易发生分解反应，故不优选。作为这样的溶剂，可以列举出例如甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙腈、吡啶、二噁烷、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、醋酸乙酯、碳酸丙烯酯、氯仿、二氯甲烷、环丁砜、醋酸、硝基甲烷、硝基苯等。

反应液中的溶解促进剂的浓度根据在聚合溶剂中的溶解度的不同而不同，通常为0.01 mol/L~5.0 mol/L左右。溶解于有机溶剂中的阴离子（Y）的浓度也与溶解促进剂的浓度是相同的。

反应液中的聚合引发剂的浓度通常为0.0001 mol/L~5.0 mol/L，但优选根据加入比（相对于引发剂的单体的存在比）设定浓度。

反应液中的单体的浓度可以根据加入比（相对于引发剂的单体的存在比）来设定，例如为0.01 mol/L~5.0 mol/L。

但是，这些浓度的上限受到所使用的溶剂中的溶解度的限制。

反应温度通常为 0~70℃左右，优选为 10~70℃左右。

另外，由于聚合速度与聚合引发剂和单体的浓度的积成比例，因此取决于两者的加入浓度，进而，根据聚合温度的不同而发生大的变化。因此，反应时间为数分钟到数天。

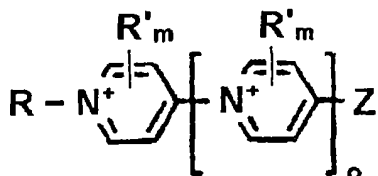
可以通过使该反应物与聚合终止剂反应来终止聚吡啶鎓的聚合。例如，可以通过在上述反应液中加入聚合终止剂来终止聚吡啶鎓的聚合。

该聚合终止剂中，比聚合中所使用的单体的碱性更强的亲核试剂成为对象。作为该聚合终止剂，可以列举出例如被氨基、烷氧基或烷基等供电子基团取代了的吡啶、喹啉或者吡啶或者它们的衍生物，三苯基膦或其衍生物，或者被烷基或烯丙基取代了的胺衍生物等。另外，如果在分子结构的一部分中包含这些官能团的话，则发挥终止剂的功能，可以包含在固体表面上固定化了的分子中。

反应液中的聚合终止剂的浓度通常为 0.01 mol/L~5 mol/L。

通过上述制造方法，可以制造以下述通式（化学式 3）等所表示的聚吡啶鎓。

（化学式 3）



（式中，R、Z、R'和 m 的定义与上述相同。o 为 1~300。）

下面，通过实施例对本发明进行举例说明，但它们并非是对本发明的限制。

合成例 1（单体的合成）

将 4-氯吡啶盐酸盐（关东化学，5.0 g，33.0 mmol）溶解于 10 mL 纯水中，在冰浴下，使用 5.0 wt% 的碳酸氢钠水溶液进行中和。使用醚

萃取 (50 mL × 3 次) 所生成的 4-氯吡啶, 并用硫酸镁干燥。在冰浴下对该醚溶液进行减压蒸馏, 得到无色透明液体的 4-氯吡啶 (4-ClPy) 3.44 g (收率为 91%)。通过 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆) 和 FT-IR (KBr 颗粒) 进行鉴定。 $^1\text{H-NMR}$ 如图 2 所示, FT-IR 如图 3 所示。

合成例 2 (聚合引发剂的合成)

将合成例 1 中得到的 4-ClPy (0.26 g, 2.3 mmol) 缓缓滴加到 4-叔丁基苄基溴 (和光纯药, 5.20 g, 23.0 mmol) 中, 在室温下搅拌 5 小时。过滤析出的黄色固体, 用醚洗涤, 然后使用乙醇进行重结晶。得到 N-(4'-叔丁基苄基)-4-氯吡啶鎓 (t-BBPy)。产量为 0.76 g (收率为 97%)。通过 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆) 和 FT-IR (KBr 颗粒) 进行鉴定。 $^1\text{H-NMR}$ 如图 4 所示, FT-IR 如图 5 所示。

实施例 1

将合成例 2 中得到的 t-BBPy (3.0 mg, 0.009 mmol) 和四氟硼酸四丁基铵 (TBABF₄, 东京化成制造, 197 mg, 0.598 mmol) 溶解于 0.1 mL 的乙腈中, 并注入放有合成例 1 中得到的 4-ClPy (57 mg, 0.50 mmol) 的试管中, 在 60°C 下加热 30 分钟。这时的转化率达到 80%, 在均相体系中进行聚合。冷却至室温后, 蒸馏除去溶剂。使用醚洗涤所得到的黄褐色固体, 并在室温下真空干燥。通过 $^1\text{H-NMR}$ 求得聚吡啶鎓的平均聚合度为 52。聚吡啶鎓的结构鉴定是通过 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆) 进行的。 $^1\text{H-NMR}$ 如图 6 所示。

由于该聚合物 (聚吡啶鎓) 为聚阳离子, 因此难以通过现有的分析技术求得可靠的分子量, 但使用 $^1\text{H-NMR}$ 和凝胶色谱得到如下的实验事实。

由于聚合物的一个末端结构是来自引发剂 t-BBPy, 因此, 可以使用末端定量法求出平均分子量。具体来说, 着眼于 $^1\text{H-NMR}$ 的 1.3 ppm 附近出现的叔丁基的质子和 6~10 ppm 处出现的聚合物聚吡啶鎓的质子

(可以区别单体和聚合引发剂的质子)，通过两者的积分值的比求得平均分子量。结果如图 7 所示，随着单体转化率的增加，可以观察到平均分子量的增加。

进而，使用适于反相柱不能保持的亲水性物质的分离分析的水和有机溶剂两用 GPC 填充柱(昭和电工，Asahipak GF-310 HQ)进行聚合物的凝胶色谱分析。如图 8 所示，在比排斥极限分子量(40,000)更高分子量一侧形成洗脱曲线。由于不存在具有已知分子量的聚阳离子的标准物质，因此不能求得正确的分子量和分子量分布，但可以知道分子量的分布窄。

实施例 2

将合成例 2 中得到的 t-BBPy (1.0 mg, 0.0036 mmol) 和 TBABF₄ (东京化成制造, 79 mg, 0.24 mmol) 溶解于 0.4 mL 二甲亚砜中，并加入到加有合成例 1 中得到的 4-ClPy (11 mg, 0.10 mmol) 的 NMR 管中，在 40℃ 下聚合，每 30 分钟进行一次测定。图 9 表示 4-ClPy 的转化率和聚吡啶鎓的平均分子量的随时间的变化。图中，A 表示 4-ClPy 的转化率随时间的变化，B 表示聚吡啶鎓的平均分子量随时间的变化。

比较例 1

在不使用聚合引发剂(t-BBPy)的条件下和实施例 1 进行同样的反应，如图 7 所示，在测定精度内未进行聚合反应。

比较例 2

在不使用溶解促进剂(TBABF₄)的条件下和实施例 1 进行同样的反应。在加热之后立刻析出黄褐色固体，在非均相体系中进行聚合反应。过滤所析出的黄褐色固体，用醚洗涤并干燥。由 ¹H-NMR 可知，由于是以卤化物离子为对阴离子的聚阳离子，因此溶解性低，并且由于不含引发剂的热聚合而具有宽分子量分布，因此不能求得平均分子量。

实施例 3

在二甲亚砜中，使用 N-(4-叔丁基苄基)-4-氯吡啶鎓溴化物 (3 mM) 作为引发剂、使用四丁基铵四氟硼酸盐 (360 mM) 作为溶解促进剂，使 4-氯吡啶 (300mM) 发生聚合 (单体与引发剂的比为 1 比 100)。产物记为 A。

为了比较，在无溶剂条件下进行 4-氯吡啶的聚合。产物记为 B。

测定所生成的聚合物的 GPC 洗脱曲线 (使用仪器：日本分光社制造的 GPC 泵 PU-2089，昭和电工制造的折射率检测器 RI-101，日本分光社制造的 UV 检测器 MD-201，使用的柱：昭和电工制造的 Asahipak GF-310 HQ×2 根)。结果如图 10 所示。

作为产物 A，得到聚合度 (聚合时间) 不同的 2 种产物，分别由 $^1\text{H-NMR}$ 计算平均聚合度，分别为 59 聚体 (图 10 的实线) 和 34 聚体 (图 10 的虚线)。

可以看出，随着用 NMR 求得的平均分子量的增加，GPC 曲线的高分子量一侧 (洗脱时间短的区域) 增加。

另外，还可以看出，相对于现有技术型的产物 B 的 GPC 曲线宽，且分子量分布广，产物 A 的 GPC 曲线的宽度狭窄，且分子量分布窄。

通过本发明的制造方法得到的聚吡啶鎓可以用作具有蓄电功能的电极材料和利用了阴离子传导的电解质材料、利用了高介电性的电容器材料、作为非线性光学材料和强介电性材料并在主链方向上具有巨大偶极子的共轭高分子、作为显示装置的利用了多阶段氧化还原特性的电致彩色发光材料、作为磁性材料并具有外场控制型的多自由基生成功能的共轭高分子、杀菌剂等。

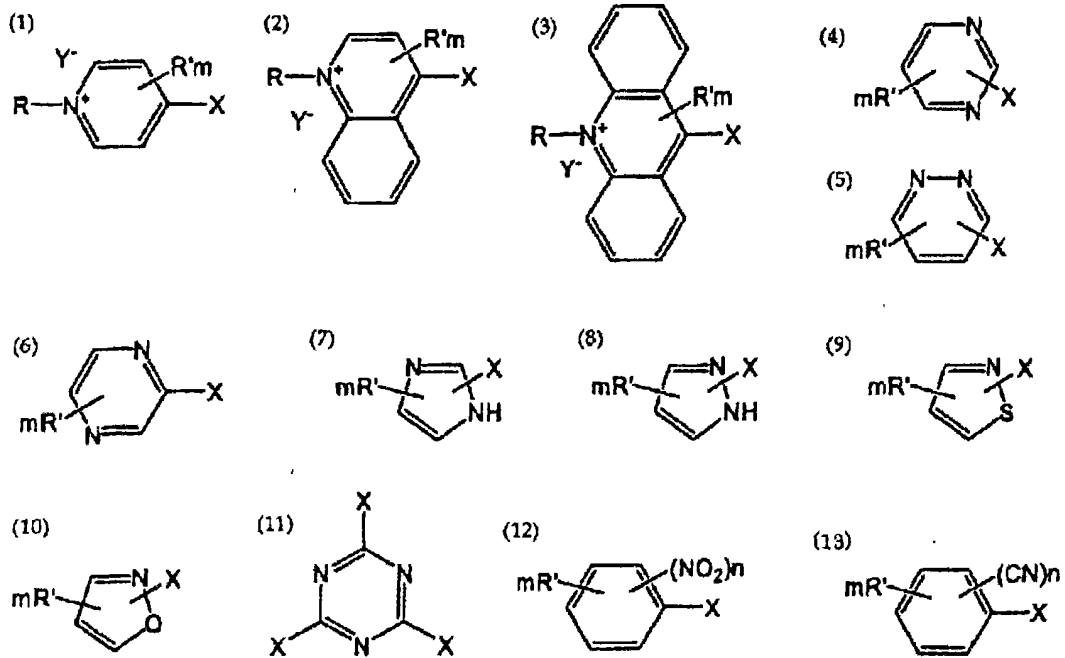


图1

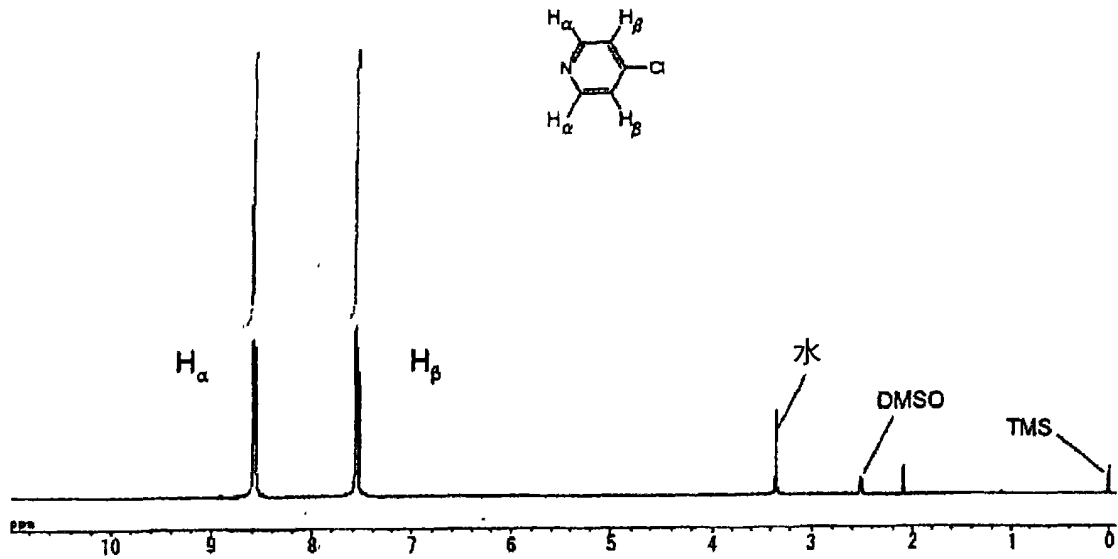


图2

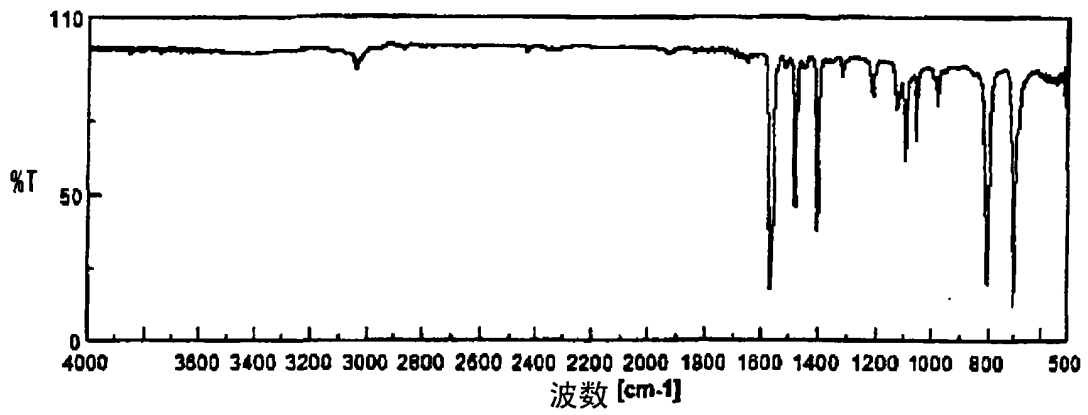


图3

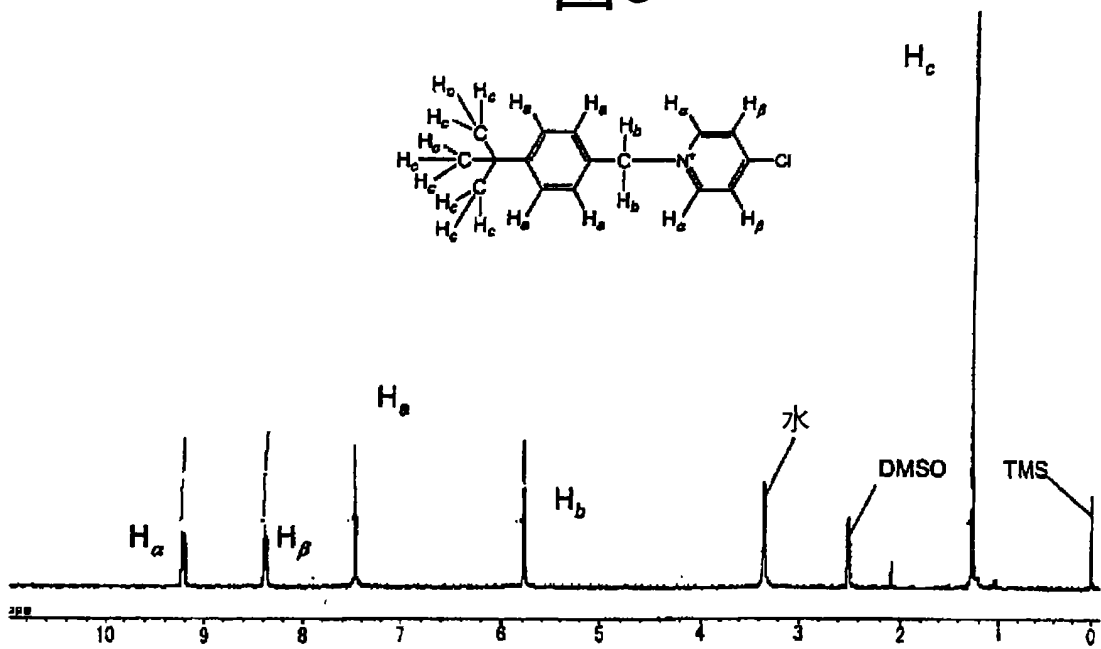


图4

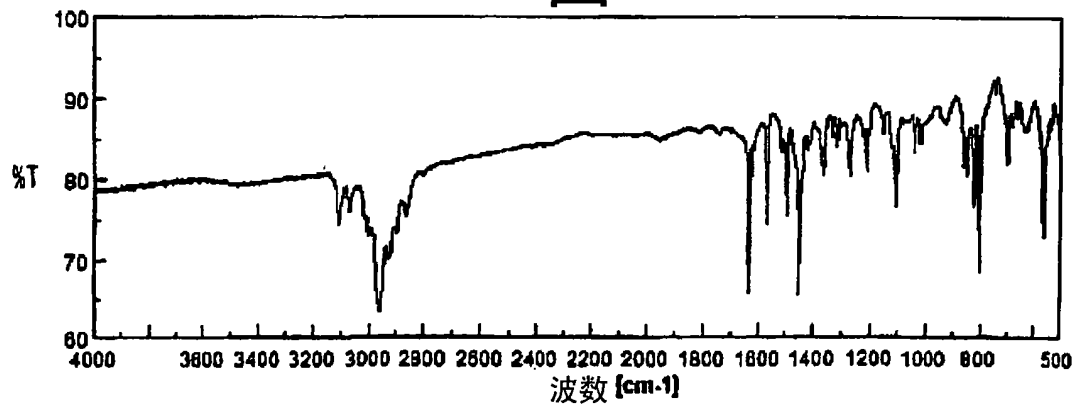


图5

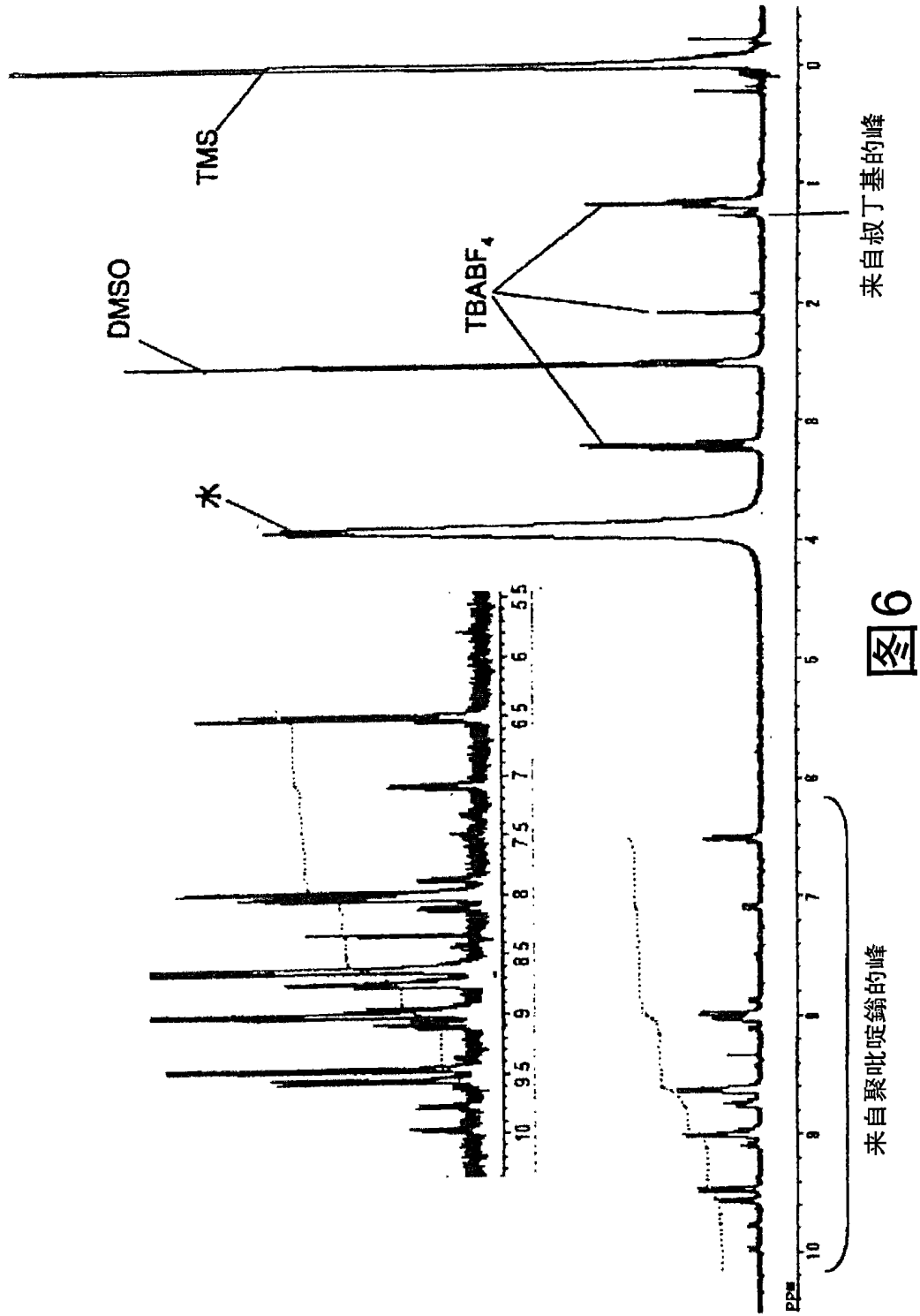


图6

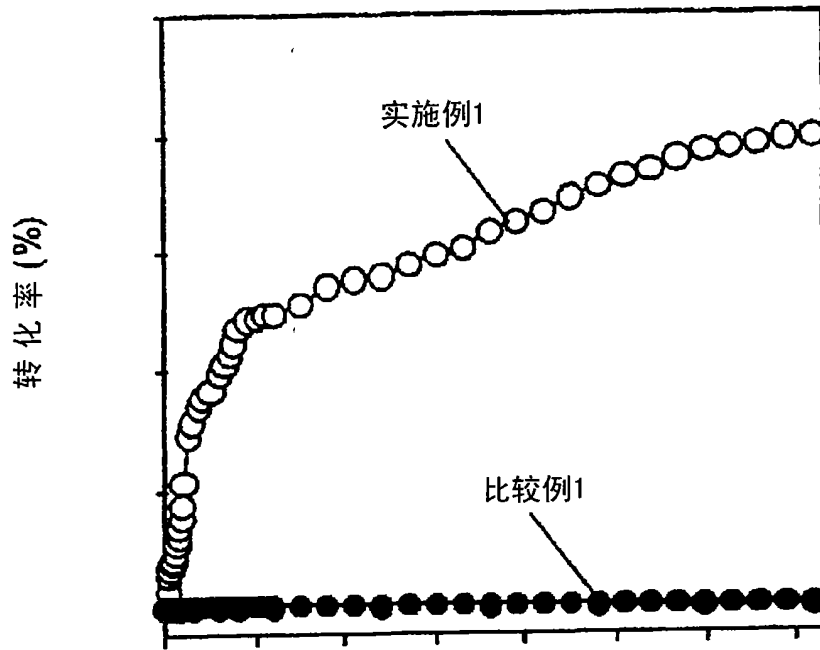


图7

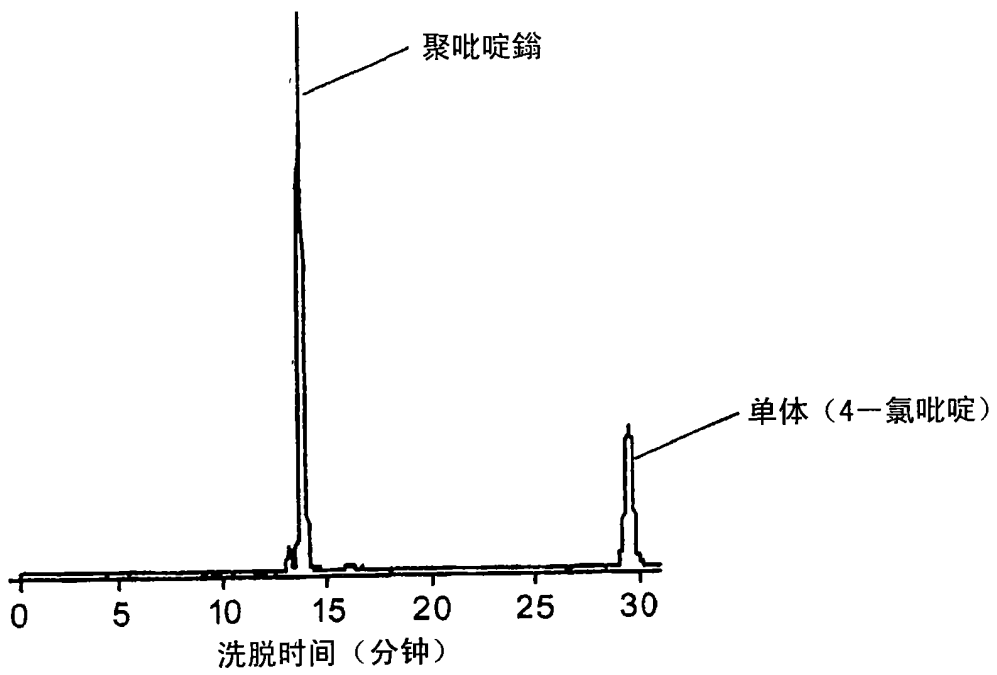


图8

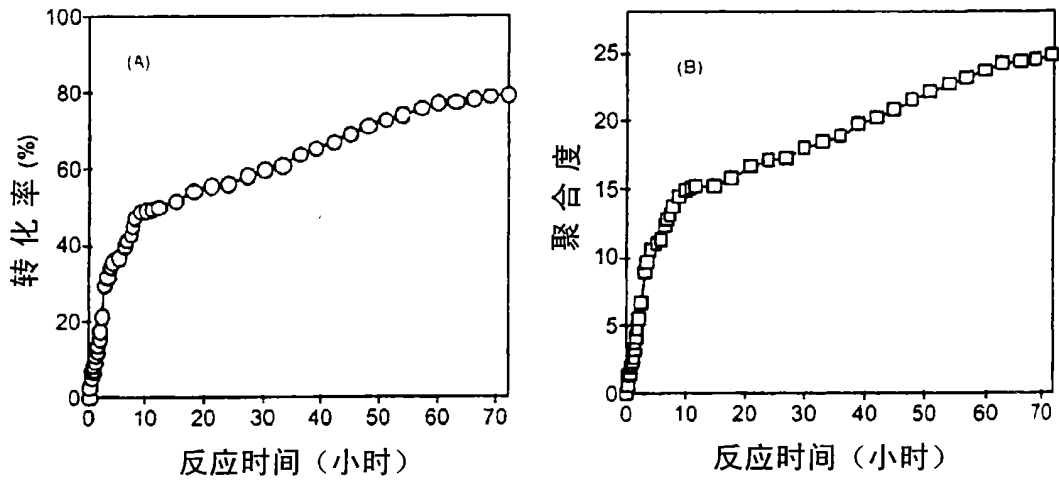


图9

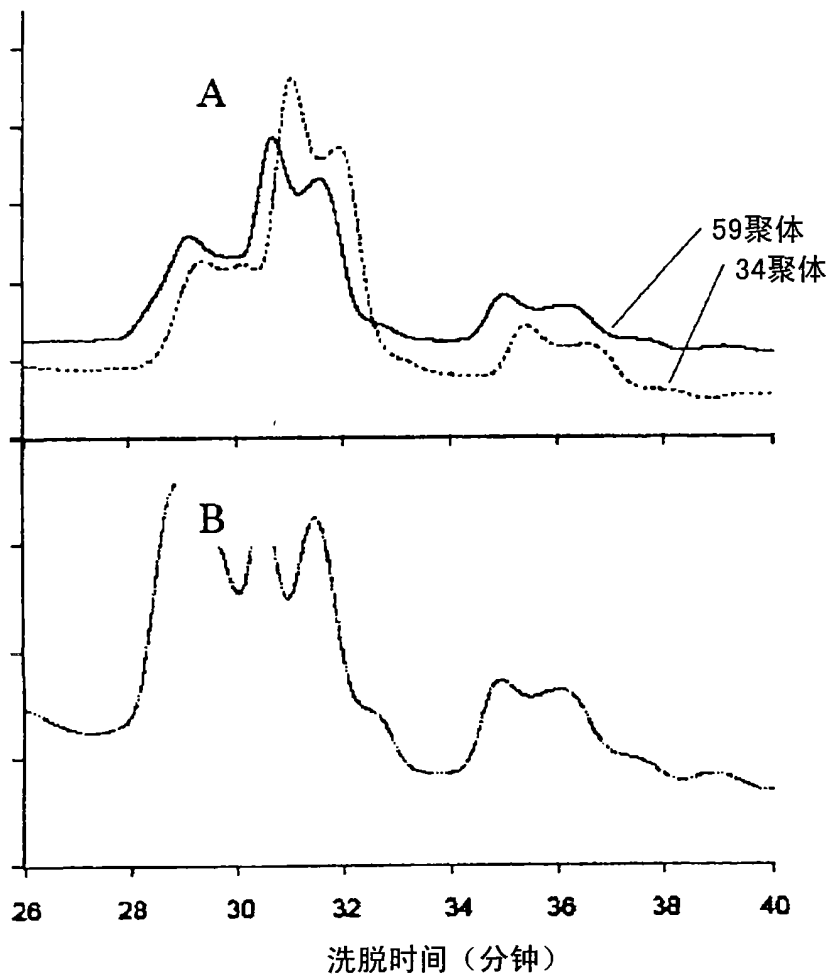
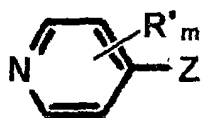


图10

1. 一种聚吡啶鎓的制造方法, 其是在有机溶剂中, 使聚合引发剂和以下述化学式 1 所表示的单体在由疏水性阴离子构成的溶解促进剂的存在下发生反应而得到聚吡啶鎓; 其中, 所述聚合引发剂为 4-卤代吡啶鎓或其衍生物、4-卤代喹啉鎓或其衍生物、9-卤代吡啶鎓或其衍生物、2-或 4-卤代嘧啶或其衍生物、3-或 4-卤代哒嗪或其衍生物、2-或 4-卤代吡嗪或其衍生物、2-、4-或 5-卤代咪唑或其衍生物、3-、4-或 5-卤代吡唑或其衍生物、3-、4-或 5-卤代异噻唑或其衍生物、3-、4-或 5-卤代异噁唑或其衍生物、卤代三嗪、单硝基或者多硝基卤代苯或其衍生物、或者多氰基卤代苯或其衍生物;

化学式 1



其中, R' 表示氢原子、烷基、烷氧基、卤原子、硝基或者酯基或与吡啶环形成稠合环的芳环, m 表示 1~4 的整数, Z 表示卤原子。

2. 根据权利要求 1 的制造方法, 其中, 所述聚合引发剂为以下述化学式 2 所表示的 4-卤代吡啶鎓或其衍生物;

化学式 2



其中, R 表示 R'' $(CH_2)_n$ - 或可以具有取代基的芳基或杂环基, 该杂环基的碳原子与吡啶环的氮原子结合; 所述 R'' 表示烃基或杂环基, n 表示至少为 1 的整数; X 表示卤原子; Y 表示溶解于所述有机溶剂中的阴离子; R' 和 m 各自独立, 且与所述化学式 1 中的定义相同。

3. 根据权利要求 2 的制造方法, 其中, Y^- 为卤化物离子、高氯酸离子、四氟硼酸离子、六氟磷酸离子或四苯基硼酸离子; X 和 Y 为氯原子或溴原子; 所述疏水性阴离子为高氯酸离子、四氟硼酸离子、六氟磷酸离子、酒石酸离子、柠檬酸离子、烟酸离子、具有二萘基的磷酸离子。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项的制造方法, 其中, 所述溶解促进剂为高氯酸四丁基铵、四氟硼酸四丁基铵、六氟磷酸四丁基铵、高氯酸钠、四氟硼酸钠、六氟磷酸钠、高氯酸四乙基铵、四氟硼酸四乙基铵、六氟磷酸四乙基铵、四苯基硼酸钠、对甲苯磺酸钠、碳原子数为 6~24 的烷基磺酸钠、碳原子数为 6~24 的烷基磷酸钠、碳原子数为 6~24 的磷脂。

5. 根据权利要求 4 的制造方法, 其中, 所述溶解促进剂为四氟硼酸四丁基铵。

6. 根据权利要求 5 的制造方法, 其中, 所述聚合引发剂为 N-(4'-叔丁基苄基) 4-氯吡啶鎓。

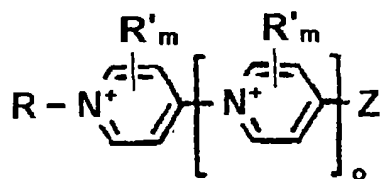
7. 根据权利要求 1~6 中任一项的制造方法, 其进一步包括使反应物与聚合终止剂发生反应, 所述聚合终止剂为被氨基、烷氧基或烷基取代了的吡啶、喹啉或吡啶或者它们的衍生物, 三苯基膦或其衍生物, 或者被烷基或烯丙基取代了的胺衍生物。

8. 根据权利要求 7 的制造方法, 其通过在反应液中加入所述聚合终止剂, 从而使反应物与聚合终止剂发生反应。

9. 通过权利要求 1~8 中任一项所述的制造方法制造的聚吡啶鎓。

10. 根据权利要求9的聚吡啶鎓, 其以下述化学式3表示;

化学式3



其中, R、Z、R'和 m 与所述化学式 1 和 2 中的定义相同; o 为 1~300。