新規な脂肪族テトラカルボン酸二無水物の合成 TOPICS

脂肪族ポリイミドの原料として使われてきた主な脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、シクロブタン¹⁾、トリシクロデセン¹⁾、ブタン^{2),3)}、ネオペンタン⁴⁾、シクロオクタ-1,5-ジエン⁵⁾およびビスシクロオクテンテトラカルボン酸二無水物⁶⁾である。筆者は新規な脂肪族テトラカルボン酸二無水物として *m*-および *p*-フェニレンビス(コハク酸無水物) (*m*PBSA および *p*PBSA)、ビス(グルタル酸無水物) (*m*PBGA および *p*PBGA)を合成した。これらの化合物の合成スキームを上を示す。テレフタルアルデヒドあるいはイソフタルアルデヒド⁷⁾とシアノ酢酸エチルとをエタノール中、ピペリジン触媒存在下に反応させ⁸⁾、1,4-あるいは1,3-ビス(β-シアノ-β-カルボエトキシビニル)ベンゼンを高収率で合成し、シアン化カリウム処理、塩酸加水分解でビスコハク酸誘導体⁹⁾を、Meldrum 酸¹⁰⁾処理、塩酸加水分解でビスグルタル酸誘導体¹¹⁾をそれぞれ合成し、無水酢酸による脱水閉環反応で目的とするテトラカルボン酸二無水物を合成した。これらの化合物は、脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては例のないベンゼン環を含む新規な化合物で、さまざまな利用が期待できる。たとえばジメチルアセトアミド中、ジアミノジフェニルエーテルとの反応によってポリアミド酸を合成し、製膜後脱水閉環して強靱な脂肪族ポリイミドのフィルムを得ることができる。また *N*-メチルピロリドン中、ポリアミド酸を合成し、その

まま沸点まで加熱処理して、脂肪族ポリイミドの均一溶液を得ることもできる。熱重量分析によって脂肪族ポリイミドの10%重量損失温度を測定すると、空気中で400~430℃、窒素中で430~460℃とかなり熱安定が良い。今後の発展が期待される。

文 献

- 1) 田伏岩夫, 谷村 昇, 小田良平: 工化, **67**, 1084 (1964)
- 2) 浅原照三, 福井基雄: 工化, **70**, 2388 (1967)
- 3) D.F. Loncrini, J.M. Witzel: *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 2185 (1969)
- 4) L.T.C. Lee, E.L. Pearce, S.S. Hirsch: *ibid.*, **A-1**, **9**, 3169 (1971)
- 5) M. Dror, M. Levy: *ibid.*, *Polym. Chem. Ed.*, **13**, 171 (1975)
- 6) 黒崎寿一, 板村純生, 寺本武郎: *Polym. Preprints, Japan*, **32** (3), 553 (1983)
- 7) J.H. Ackerman, A.R. Surrey: *Org. Synth., Coll. Vol.*, **V** 668 (1973)
- 8) H. Kauffmann: *Ber.*, **50**, 515 (1917)
- 9) C.A. Miller, L.M. Long: *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4895 (1951)
- 10) D. Davidson, S.A. Bernhard: *ibid.*, **70**, 3426 (1948)
- 11) C.-C. Chan, X. Huang: *Synthesis*, **1984**, 224, 相間移動条件による Meldrum 酸の Michael 付加が述べられている。

手代木琢磨, Takuma Teshirogi (山形大学工学部高分子材料研究施設・助教授・工博, 専門=高分子合成, 高分子反応)