

# メロファン酸二無水物を用いた 全バイオベース芳香族ポリイミドの合成

苺米 聡<sup>1</sup> ・ 立山 誠治<sup>1,2</sup> ・ 金子 達雄<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科

<sup>2</sup> 科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発 (JST-ALCA)

## 要旨

芳香族酸無水物としてメロファン酸二無水物をバイオベースで新規合成し、同じくバイオベースで合成された芳香族ジアミンである 4',4'-ジアミノ- $\alpha$ -トルキシル酸ジメチルとの重縮合によって、全バイオベースでの芳香族ポリイミド合成を試みた。

## 1. 緒言

現在報告されている生物由来テトラカルボン酸二無水物は脂肪族のシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA, 式 1 (3)) が唯一の報告例である[1]。しかしながら完全なバイオベース芳香族ポリイミド合成のためには芳香族テトラカルボン酸二無水物を生物由来物質から誘導する必要があり、ピロメリット酸二無水物(PMDA)の構造異性体、メロファン酸二無水物 (MLPDA, 式 1 (10)) を合成対象とした。原料の 2,5-ジメチルフランおよび無水マレイン酸無水物は木質系バイオマスから誘導されることが示されている[2-4]。MLPDA と、4',4'-ジアミノ- $\alpha$ -トルキシル酸ジメチル[5]との重縮合によって全バイオベース芳香族ポリイミドを合成した。

## 2. 実験

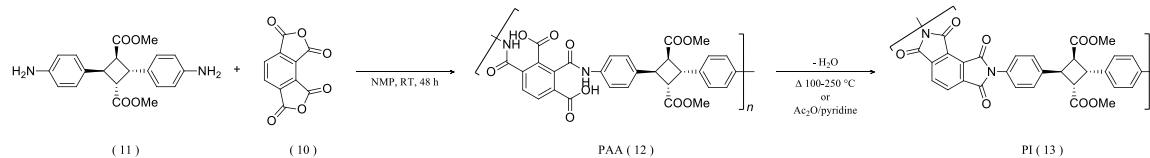
式 1 (B) のルートにより、最終生成物 (10) を収率 58% で得た。次に 5ml 反応器中で (10) と (11) を等モル混合し、窒素雰囲気下で脱水 NMP を加えて 48 時間室温撹拌した。反応溶液をメタノールで再沈澱させ、乳白色の粉末固体である PAA (12) を得た。

(12) を DMF に溶解し、シリコンウェハ上に溶媒キャストして真空オーブン中で熱イミド化、褐色の固体を得た (13)。また、同様条件の室温撹拌で得られた PAA (12) ワニスに化学イミド化剤 ( $\text{Ac}_2\text{O}$ /ピリジン, v/v=7/3) を  $\text{Ac}_2\text{O}/(\text{COOH})_{\text{PAA}}=5$  の割合で加え、さらに室温中で 12 時間撹拌した。反応溶液をメタノールで再沈澱すると、乳白色の粉末状態で (13) が得られた。

### 3. 結果と考察

$^1\text{H NMR}$ ,  $^{13}\text{C NMR}$ , および APCI-FT-ICR MS スペクトルの測定結果から、式 1 に示す最終生成物 (10) を MLPDA であると同定した。式 2 で得られた (13) は熱イミド化の場合と化学イミド化の場合で共に、対応する PMDA を用いた構造の

ポリイミドよりも  $35^\circ\text{C}$  程度低い熱分解温度であった。DMF からキャストが可能であり、硬質なフィルムが得られた。これは屈曲性の MLPDA を用いて分子鎖にフレキシビリティを与えるという当初の予想とは異なるものであった。その理由として、MLPDA の屈曲性と (11) の構造が適切にかみ合っ



式 2 メロファン酸二無水物と 4',4'-ジアミノ- $\alpha$ -トルキシル酸ジメチルの重縮合

謝辞：本研究は科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業・先端的低炭素化技術開発（ALCA）の研究助成のもとで行われた。

#### 参考文献

- [1] Ming-Chih, L. et al Taiwan *Daxin Material Corporation* **2008**.
- [2] Roman-Leshkov, Y. et al. *Nature* **2007**, 447, 982-985.
- [3] Nishimura, S. et al. *Catalysis Today* **2014**, 232, 89-98.
- [4] Tachibana, Y. et al. *SCI. REP.* **2015** 5:8249.
- [5] Kaneko, T. et al. *Macromolecules*, **2014**, 47, 1586–1593.