

目的別テーマ：機能性分子を利用した分子認識・変換素子開発

16年度研究テーマ

15-3-24：高機能ポリイミドの合成と繊維・電子材料への応用

ABSTRACT

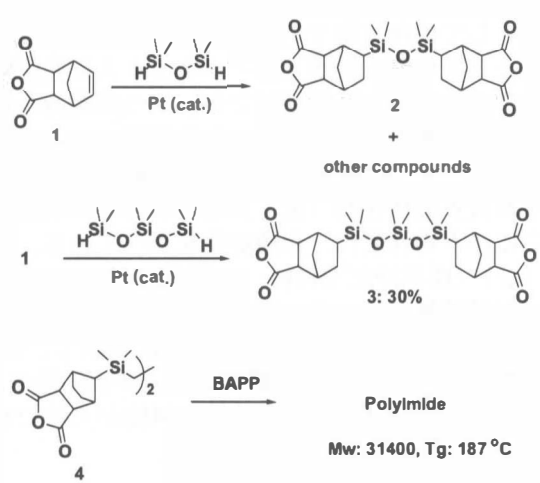
Some novel tetracarboxylic dianhydride derivatives containing silicone atoms were synthesized. The reaction of a Diels-Alder adduct **1** of cyclopentadiene and maleic anhydride with disiloxane in the presence of Pt(0) catalyst gave **2** as a mixture with other reaction products. On the other hand, the similar reaction using trisiloxane provided the corresponding dianhydride **3** in 30% yield. The reaction of a cyclopentadienyl anion with bis(chlorodimethylsilyl)ethane followed by hydrogenation gave the dianhydride **4** containing two silicone atoms. The polyimide monomer **4** was treated with diamine (BAPP) to provide novel polyimide.

研究目的

ポリイミドは、様々な分野で使用されるスーパーエンジニアリングプラスチックの一つである。しかしながら一般にポリイミドは高価格であること、また溶剤への難溶性に由来する加工性の悪さといった問題点を有している。これらの問題点を克服するため、昨年度安価で入手容易なシクロペンタジエンを原料とする二酸無水物の合成と、そのポリイミド化について検討を行った。その結果、特に酸無水物をケイ素原子により連結した含ケイ素二酸無水物のポリイミドにおいて溶剤に対する改善が見られた。そこで、ケイ素原子また他のヘテロ原子により酸無水物が連結された新規二酸無水物の合成について研究を行った。

一年間の研究内容と成果

シクロペンタジエンと無水マレイン酸の付加環化反応により容易に得られる酸無水物 **1** には炭素-炭素二重結合が存在する。一般にヒドロシランと炭素-炭素二重結合は適当な触媒存在下、炭素-ケイ素結合を形成するヒドロシリル化反応が進行する。そこで、ヒドロシリル化反応を鍵反応とする含ケイ素二酸無水物の合成について検討した。白金触媒存在下、**1** と 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンをトルエン中反応させたところ、目的とする二酸無水物 **2** が、**1** とジシロキサンの 1 : 1 環化付加体及び **1** の還元生成物の混合物として得られた。環化体の生成を抑制するため、基質として 1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサンを用いる反応を同様な条件下検討した。その結果、収率 30% で目的とする含ケイ素二酸無水物 **3** を白色結晶として単離することに成功した。また、シクロペンタジエンルアニオンと 1,2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンの反応及び無水マレイン酸の付加環化反応によりケイ素原子を 2 つ有する含ケイ素二酸無水物を合成し、その還元体 **4** を用いるポリイミド化について検討した。ジアミンとして BAPP を用い重合させたところ、分子量約 31000 のポリイミドが得られた。昨年度報告した NBDA をジアミンとするポリイミドに比べ分子量は若干低いものの溶解性に改善が見られた。



展望

ヒドロシリル化反応を鍵反応とし、いくつかのケイ素含有二酸無水物の合成に成功した。収率の点で改善の必要はあるものの、トリシロキサンが酸無水物に挟まれた新規二酸無水物 **3** を単離することに成功した。**3** のポリイミド化及び得られたポリイミドの化学的性質について検討していく予定である。