

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-166315

(P2016-166315A)

(43) 公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10	4H006
CO7C 229/46 (2006.01)	CO7C 229/46 CSP	4J001
CO7C 237/14 (2006.01)	CO7C 237/14	4J034
CO8G 69/26 (2006.01)	CO8G 69/26	4J043
CO8G 18/32 (2006.01)	CO8G 18/32 B	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2015-47769 (P2015-47769)
 (22) 出願日 平成27年3月10日 (2015.3.10)

(71) 出願人 304024430
 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学
 石川県能美市旭台一丁目1番地
 (74) 代理人 100141472
 弁理士 赤松 善弘
 (72) 発明者 金子 達雄
 石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学
 法人北陸先端科学技術大学院大学内
 (72) 発明者 立山 誠治
 石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学
 法人北陸先端科学技術大学院大学内
 (72) 発明者 前谷 枝保
 石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学
 法人北陸先端科学技術大学院大学内

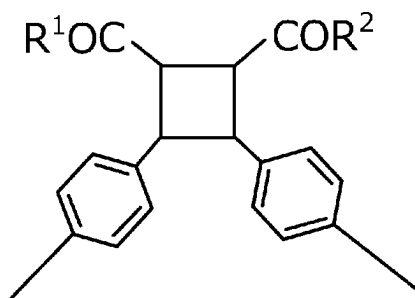
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トルキシン酸系ポリマーおよびその製造中間体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】原料として -トルキシル酸誘導体がいわれているポリマーと対比して各種有機溶媒に対する溶解性に優れ、さらに当該ポリマーと対比して柔軟性にも優れているトルキシン酸系ポリマーおよびその製造中間体を提供する。

【解決手段】式(I)で表わされる基を有する繰返し単位を含有するトルキシン酸系ポリマー。



(I)

〔R¹及びR²は各々独立に、-OR³基、-SR³基又は-NHR³基(R³はアルキル基、アルケニル基或いはアリール基)〕

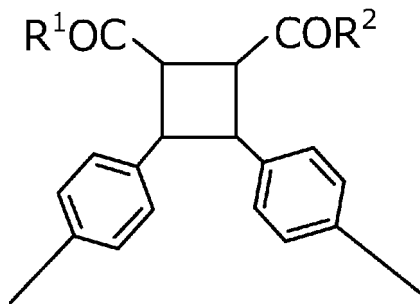
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I):

【化 1】



(I)

10

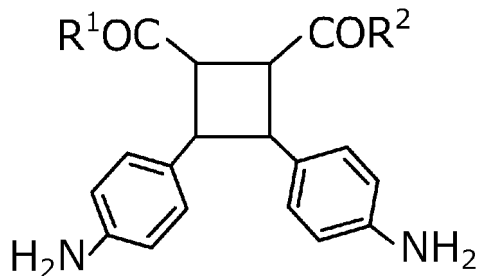
〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-OR^3$ 基 (R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)、 $-SR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) または $-NHR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) を示す〕

で表わされる基を有する繰返し単位を含有することを特徴とするトルキシニン酸系ポリマー。

【請求項 2】

式 (Ia):

【化 2】



(Ia)

20

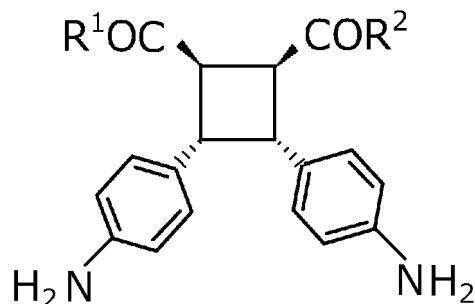
〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-OR^3$ 基 (R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)、 $-SR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) または $-NHR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) を示す〕

で表わされる 4, 4'-ジアミノトルキシニン酸誘導体。

【請求項 3】

式 (II):

【化 3】



(II)

40

〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-OR^3$ 基 (R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)、 $-SR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) または $-NHR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) を示す〕

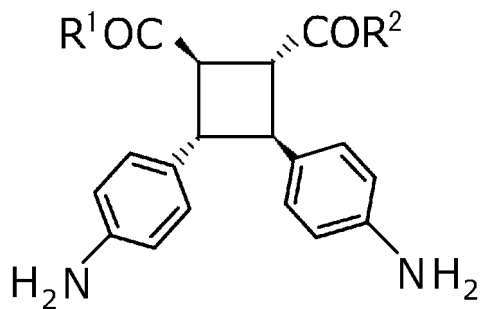
50

で表わされる 4, 4' - ジアミノ - - トルキシシ酸誘導体。

【請求項 4】

式 (VII):

【化 4】



(VII)

10

〔式中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、-OR³基（R³はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す）、-SR³基（R³は前記と同じ）または-NHR³基（R³は前記と同じ）を示す〕

で表わされる 4, 4' - ジアミノ - - トルキシシ酸誘導体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、トルキシシ酸系ポリマーおよびその製造中間体に関する。さらに詳しくは、本発明は、例えば、航空宇宙分野、自動車産業、鉄道車両、船舶などの用途で耐熱性に優れた樹脂として使用することが期待されるトルキシシ酸系ポリマーおよびその製造中間体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般にポリイミド、ポリアミドなどのポリマーは、原料の石油から製造されている。石油を原料としないバイオポリマーとして、微生物由来の化合物である 4 - アミノ桂皮酸の光二量化反応によって - トルキシシ酸誘導体を調製し、当該 - トルキシシ酸誘導体を原料として用いてポリマーを調製することが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

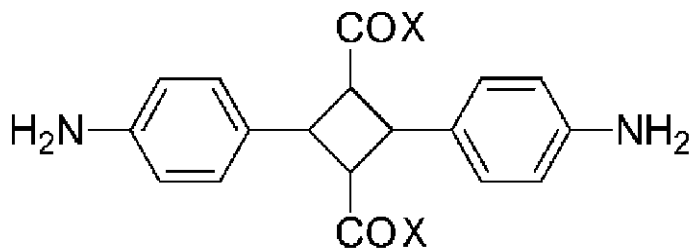
30

【0003】

前記 - トルキシシ酸誘導体は、式：

【0004】

【化 1】



40

【0005】

（式中、Xは - OR基、-SR基または-NHR基、Rはアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す）

で表わされる構造を有し、2つのアミノ基は、直線上に並んでいることから、当該 - トルキシシ酸誘導体が原料として用いられたポリアミド、ポリイミド、ポリ尿素などのポリ

50

マーは、剛直であり、熱力学的性質に優れている。

【0006】

しかし、前記 -トルキシル酸誘導体が原料として用いられたポリマーは、2つのアミノ基が直線上に並んでいることに起因して非常に剛直であり、各種有機溶媒に対する溶解性に劣るという欠点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2013/073519号パンフレット

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、原料として -トルキシル酸誘導体が用いられているポリマーと対比して各種有機溶媒に対する溶解性に優れ、さらに当該ポリマーと対比して柔軟性にも優れているトルキシル酸系ポリマーおよびその製造中間体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

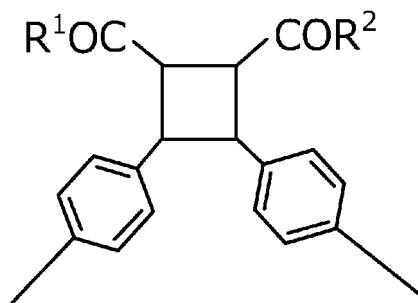
本発明は、

(1) 式(1):

20

【0010】

【化2】



(I)

30

【0011】

〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-OR^3$ 基(R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)、 $-SR^3$ 基(R^3 は前記と同じ)または $-NHR^3$ 基(R^3 は前記と同じ)を示す〕

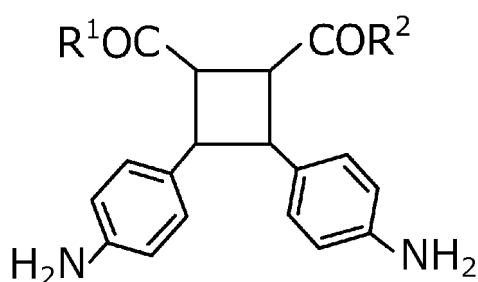
で表わされる基を有する繰返し単位を含有することを特徴とするトルキシル酸系ポリマー

(2) 式(1a):

【0012】

【化3】

40



(Ia)

【0013】

50

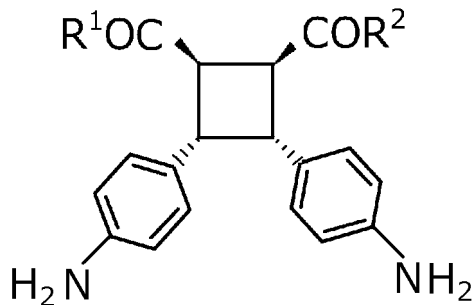
〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-OR^3$ 基(R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)、 $-SR^3$ 基(R^3 は前記と同じ)または $-NHR^3$ 基(R^3 は前記と同じ)を示す〕

で表わされる4,4'-ジアミノトルキシシン酸誘導体、

(3) 式(II):

【0014】

【化4】



10

(II)

【0015】

〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-OR^3$ 基(R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)、 $-SR^3$ 基(R^3 は前記と同じ)または $-NHR^3$ 基(R^3 は前記と同じ)を示す〕

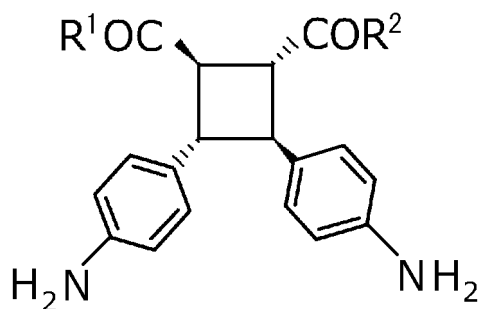
20

で表わされる4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸誘導体、および

(4) 式(VII):

【0016】

【化5】



30

(VII)

【0017】

〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-OR^3$ 基(R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)、 $-SR^3$ 基(R^3 は前記と同じ)または $-NHR^3$ 基(R^3 は前記と同じ)を示す〕

で表わされる4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸誘導体に関する。

40

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、原料として -トルキシシン酸誘導体がいわれているポリマーと対比して各種有機溶媒に対する溶解性に優れ、さらに当該ポリマーと対比して柔軟性にも優れているトルキシシン酸系ポリマーおよびその製造中間体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施例1で得られた4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドの 1H -NMR(核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

【図2】実施例1で得られた4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドの ^{13}C -NMR(核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

50

【図 3】実施例 1 で得られた 4 - ニトロ桂皮酸コハク酸イミドのマススペクトルを示すグラフである。

【図 4】実施例 1 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸コハク酸イミドの¹H - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 5】実施例 1 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸コハク酸イミドの¹³C - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 6】実施例 1 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸コハク酸イミドのマススペクトルを示すグラフである。

【図 7】実施例 1 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸ジメチルの¹H - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

10

【図 8】実施例 1 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸ジメチルの¹³C - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 9】実施例 1 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸ジメチルのマススペクトルを示すグラフである。

【図 10】実施例 1 で得られた 4, 4' - ジアミノ - トルキシシン酸ジメチルの¹H - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【0020】

【図 11】実施例 1 で得られた 4, 4' - ジアミノ - トルキシシン酸ジメチルの¹³C - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 12】実施例 1 で得られた 4, 4' - ジアミノ - トルキシシン酸ジメチルのマススペクトルを示すグラフである。

20

【図 13】実施例 2 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸ジエチルの¹H - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 14】実施例 2 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸ジエチルの¹³C - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 15】実施例 2 で得られた 4, 4' - ジアミノ - トルキシシン酸ジエチルの¹H - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 16】実施例 2 で得られた 4, 4' - ジアミノ - トルキシシン酸ジエチルの¹³C - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 17】実施例 3 で得られた N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジニトロ - トルキシシンアミドの¹H - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

30

【図 18】実施例 3 で得られた N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジニトロ - トルキシシンアミドの¹³C - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 19】実施例 3 で得られた N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジアミノ - トルキシシンアミドの¹H - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 20】実施例 3 で得られた N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジアミノ - トルキシシンアミドの¹³C - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【0021】

【図 21】実施例 4 で得られた 4 - ニトロ桂皮酸メチルの¹H - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

40

【図 22】実施例 4 で得られた 4 - ニトロ桂皮酸メチルの¹³C - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 23】実施例 4 で得られた 4 - ニトロ桂皮酸メチルのマススペクトルを示すグラフである。

【図 24】実施例 4 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸ジメチルの¹H - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 25】実施例 4 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸ジメチルの¹³C - NMR (核磁気共鳴) スペクトルを示すグラフである。

【図 26】実施例 4 で得られた 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸ジメチルのマススペクトルを示すグラフである。

50

【図27】実施例4で得られた4,4'-ジアミノ- -トルキシン酸ジメチルの¹H-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

【図28】実施例4で得られた4,4'-ジアミノ- -トルキシン酸ジメチルの¹³C-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

【図29】実施例4で得られた4,4'-ジアミノ- -トルキシン酸ジメチルのマスマスペクトルを示すグラフである。

【図30】実施例5で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの¹H-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

【0022】

【図31】実施例5で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの熱重量 - 示差熱分析の結果を示すグラフである。 10

【図32】実施例5で得られた -トルキシン酸ジメチル-イミドコポリマーの¹H-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

【図33】実施例5で得られた -トルキシン酸ジメチル-イミドコポリマーの熱重量 - 示差熱分析の結果を示すグラフである。

【図34】実施例6で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの¹H-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

【図35】実施例6で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの熱重量 - 示差熱分析の結果を示すグラフである。

【図36】実施例7で得られた -トルキシン酸ジメチル-尿素コポリマーの¹H-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。 20

【図37】実施例7で得られた -トルキシン酸ジメチル-尿素コポリマーの熱重量 - 示差熱分析の結果を示すグラフである。

【図38】実施例8で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの¹H-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

【図39】実施例8で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの熱重量 - 示差熱分析の結果を示すグラフである。

【図40】実施例8で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの示差走査熱量分析の結果を示すグラフである。

【0023】

【図41】実施例9で得られた -トルキシン酸アミド-アミド酸コポリマーの¹H-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

【図42】実施例9で得られた -トルキシン酸アミド-イミドコポリマーの¹H-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

【図43】実施例9で得られた -トルキシン酸アミド-イミドコポリマーの熱重量 - 示差熱分析の結果を示すグラフである。

【図44】実施例10で得られた -トルキシン酸アミド- -トルキシン酸ジメチル-アミド酸ターポリマーの¹H-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。

【図45】実施例10で得られた -トルキシン酸アミド- -トルキシン酸ジメチル-イミドターポリマーの¹H-NMR (核磁気共鳴)スペクトルを示すグラフである。 40

【図46】実施例10で得られた -トルキシン酸アミド- -トルキシン酸ジメチル-イミドターポリマーの熱重量 - 示差熱分析の結果を示すグラフである。

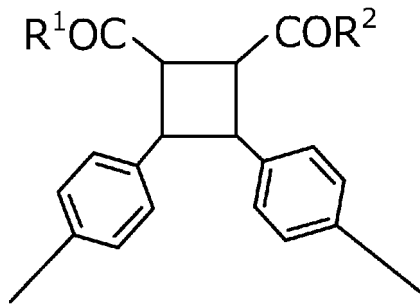
【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明のトルキシン酸系ポリマーは、前記したように、式(1):

【0025】

【化6】



(I)

10

【0026】

〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-OR^3$ 基 (R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)、 $-SR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) または $-NHR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) を示す〕

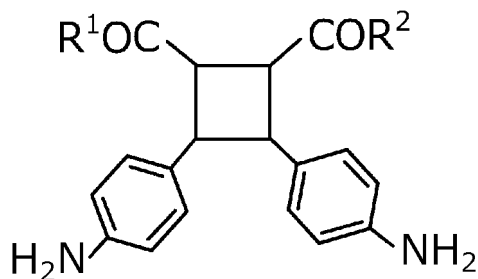
で表わされる基を有する繰返し単位を含有することを特徴とする。

【0027】

式(I)で表わされるトルキシニン酸系ポリマーの原料として、式(Ia):

【0028】

【化7】



(Ia)

20

【0029】

〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-OR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ)、 $-SR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) または $-NHR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) を示す〕

で表わされる4,4'-ジアミノトルキシニン酸誘導体を用いることができる。

30

【0030】

式(Ia)で表わされる4,4'-ジアミノトルキシニン酸誘導体は、4-アミノ桂皮酸またはその誘導体の二量体を基本構造としている。4-アミノ桂皮酸またはその誘導体の二量体由来するカルボキシル基が当該4,4'-ジアミノトルキシニン酸誘導体が有するアミノ基 ($-NH_2$ 基) と反応することを回避するために、保護基として R^1 および R^2 によって保護されている。

【0031】

R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-OR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ)、 $-SR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) または $-NHR^3$ 基 (R^3 は前記と同じ) を示す。アルキル基としては、例えば、炭素数1~8のアルキル基が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、炭素数2~8のアルケニル基が挙げられる。また、アリール基としては、例えば、炭素数6~12のアリール基が挙げられる。

40

【0032】

式(Ia)で表わされる4,4'-ジアミノトルキシニン酸誘導体としては、例えば、4,4'-ジアミノ- -トルキシニン酸ジメチルなどの4,4'-ジアミノ- -トルキシニン酸ジエステル、4,4'-ジアミノ- -トルキシニン酸ジメチルなどの4,4'-ジアミノ- -トルキシニン酸ジエステルなどが挙げられる。

【0033】

50

以下に、4,4'-ジアミノ- -トルキシニン酸ジエステルおよび4,4'-ジアミノ- -トルキシニン酸ジエステルの調製方法について説明する。

【0034】

〔4,4'-ジアミノ- -トルキシニン酸ジエステルの調製〕

(1) 出発物質

4,4'-ジアミノ- -トルキシニン酸ジエステルの出発物質として、4-ニトロ桂皮酸を用いることができる。

【0035】

(2) 4-ニトロ桂皮酸誘導体の調製

【0036】

4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルは、4-ニトロ桂皮酸とアルコールとを反応させることによって調製することができる。

【0037】

アルコールとしては、例えば、式： R^3OH (R^3 は前記と同じ)で表わされるアルコール、式： R^3SH (R^3 は前記と同じ)で表わされるチオアルコール、式： NHR^3OH (R^3 は前記と同じ)で表わされるアルコールなどが挙げられる。これらのアルコールは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0038】

以下に、4-ニトロ桂皮酸誘導体の調製方法の代表例として、1価の脂肪族アルコールを用いて4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルを調製する場合について説明するが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【0039】

1価の脂肪族アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの炭素数が1~8の1価の脂肪族アルコールなどが挙げられる。1価の脂肪族アルコールの炭素数は、1~8であるが、好ましくは1~6であり、より好ましくは1~4であり、さらに好ましくは1または2である。

【0040】

4-ニトロ桂皮酸と1価の脂肪族アルコールとは、化学量論的に反応が進行するので、4-ニトロ桂皮酸が有するカルボキシル基を十分にエステル化させる観点から、4-ニトロ桂皮酸に対し、1価の脂肪族アルコールを過剰量で用いることが好ましい。

【0041】

なお、4-ニトロ桂皮酸と1価の脂肪族アルコールとを反応させる際には、両者の反応を促進させる観点から、例えば、硫酸などの酸を適量で用いることが好ましい。

【0042】

4-ニトロ桂皮酸と1価の脂肪族アルコールとの反応温度は、特に限定されないが、両者の反応を促進させる観点から、室温~還流温度であることが好ましい。また、反応の際の雰囲気は、大気であってもよく、例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスであってもよい。

【0043】

4-ニトロ桂皮酸と1価の脂肪族アルコールとの反応時間は、反応温度などの反応条件などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、1~5時間程度である。

【0044】

4-ニトロ桂皮酸と1価の脂肪族アルコールとの反応によって生成した4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルは、濾過により回収することができ、必要により、減圧下で1価の脂肪族アルコールを除去してもよい。

【0045】

(3) 4,4'-ジニトロ- -トルキシニン酸誘導体の調製

前記で得られた4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルに波長が250~400nm程度の紫外線を照射することにより、4,4'-ジニトロ- -トルキシニン酸ジアルキルを調製

10

20

30

40

50

することができる。

【0046】

4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルに紫外線を照射する際、4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルは、あらかじめ有機溶媒に分散させておくことが好ましい。有機溶媒としては、例えば、ヘキサンなどの炭素数6~12の脂肪族炭化水素化合物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。また、有機溶媒の量は、特に限定されず、通常、4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルを十分に分散させることができる量であればよい。

【0047】

4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルに紫外線を照射する際の光源としては、例えば、高圧水銀灯などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルに紫外線を照射する時間は、光源の種類、紫外線強度などによって異なるので一概には決定することができないことから、目的とする4,4'-ジニトロ-トルキシニン酸ジアルキルが十分に生成するまで4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルに紫外線を照射することが好ましい。

10

【0048】

以上のようにして4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルに紫外線を照射することにより、4,4'-ジニトロ-トルキシニン酸ジアルキルを得ることができる。

【0049】

なお、4-ニトロ桂皮酸アルキルエステルを有機溶媒に分散させた場合には、濾過により、生成した4,4'-ジニトロ-トルキシニン酸ジアルキルを回収することができる。回収された4,4'-ジニトロ-トルキシニン酸ジアルキルは、必要により、減圧乾燥させてもよい。

20

【0050】

(4) 4,4'-ジアミノ-トルキシニン酸誘導体の調製

次に、前記で得られた4,4'-ジニトロ-トルキシニン酸ジアルキルを還元させることにより、4,4'-ジアミノ-トルキシニン酸ジアルキルを得ることができる。4,4'-ジニトロ-トルキシニン酸ジアルキルの還元は、例えば、水素還元などによって行なうことができる。

【0051】

4,4'-ジニトロ-トルキシニン酸ジアルキルの水素還元は、例えば、パラジウム炭素触媒などの触媒の存在下で、メタノール、エタノールなどの有機溶媒中に行なうことができる。なお、4,4'-ジニトロ-トルキシニン酸ジアルキルを水素還元させる際には、4,4'-ジニトロ-トルキシニン酸ジアルキルの還元を促進させる観点から、室温~60程度の温度で水素還元を行なうことが好ましい。

30

【0052】

4,4'-ジニトロ-トルキシニン酸ジアルキルの水素還元は、通常、4,4'-ジアミノ-トルキシニン酸ジアルキルが十分に生成するまで行なうことが好ましい。

【0053】

前記で得られた4,4'-ジアミノ-トルキシニン酸ジアルキルは、濾過などの手段によって有機溶媒と分離した後、必要により、減圧乾燥させてもよい。

40

【0054】

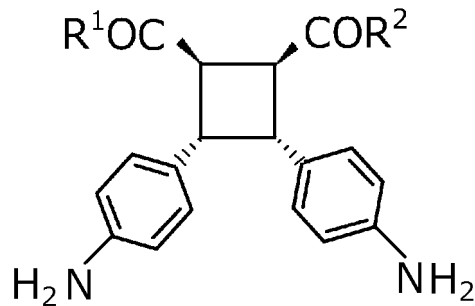
以上の説明では、4,4'-ジアミノ-トルキシニン酸誘導体が4,4'-ジアミノ-トルキシニン酸ジアルキルである場合について説明したが、以下の式(II)において、 R^1 および R^2 がアルキルオキシ基以外の基である4,4'-ジアミノ-トルキシニン酸誘導体についても前記と同様にして調製することができる。

【0055】

以上のようにして、式(II):

【0056】

【化 8】



10

【0057】

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ)

で表わされる4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸誘導体を得られる。

【0058】

〔4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸誘導体の調製〕

(1) 出発物質

4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸ジアルキルの出発物質として、4-ニトロ桂皮酸を用いることができる。

【0059】

(2) 4-ニトロ桂皮酸エステルの調製

4-ニトロ桂皮酸エステルは、例えば、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミドの存在下で4-ニトロ桂皮酸とアルコールとを反応させることによって調製することができる。

20

【0060】

前記アルコールとしては、例えば、シクロヘキシルアルコールなどの炭素数6~12の1価のシクロアルキルアルコール、フェノールなどの炭素数6~12の1価のアリールアルコール、N-ヒドロキシコハク酸イミドなどの水酸基含有コハク酸イミドなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。なお、本明細書においては、便宜上、水酸基を有する化合物をアルコールと称することにする。

【0061】

4-ニトロ桂皮酸1モルあたりのアルコールおよびN,N'-ジイソプロピルカルボジイミドの量は、それぞれ、1.5~2.5モル程度であることが好ましい。

30

【0062】

4-ニトロ桂皮酸とアルコールとを反応させる際には、有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、例えば、1,4-ジオキサンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。溶媒の量は、特に限定されないが、通常、4-ニトロ桂皮酸とアルコールとN,N'-ジイソプロピルカルボジイミドとの合計量100質量部あたり、200~500質量部程度であることが好ましい。

【0063】

4-ニトロ桂皮酸とアルコールとの反応温度は、特に限定されないが、反応を促進させる観点から、室温~還流温度であることが好ましい。また、反応の際の雰囲気は、大気であってもよく、例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスであってもよい。

40

【0064】

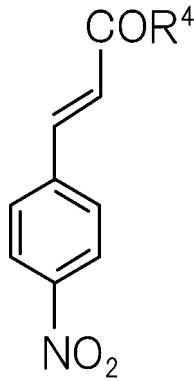
4-ニトロ桂皮酸とアルコールとの反応時間は、反応温度などの反応条件などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、1~5時間程度である。

【0065】

4-ニトロ桂皮酸とアルコールとを反応させることにより、例えば、式(III):

【0066】

【化 9】



(III)

10

【0067】

(式中、 R^4 は炭素数6～12の1価のシクロアルキルオキシ基、炭素数6～12の1価のアリールオキシ基またはN-オキシコハク酸イミド基を示す)

で表わされる4-ニトロ桂皮酸誘導体を得ることができる。

【0068】

前記で得られた4-ニトロ桂皮酸誘導体は、濾過により回収することができ、必要により、2-プロパノールなどの有機溶媒で洗浄してもよい。

【0069】

以上のようにして4-ニトロ桂皮酸誘導体を調製することができる。なお、例えば、アルコールとしてN-ヒドロキシコハク酸誘導体を用いて4-ニトロ桂皮酸コハク酸誘導体を調製した場合には、4-ニトロ桂皮酸誘導体として4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルを得ることができる。

20

【0070】

以下では、便宜上、4-ニトロ桂皮酸エステルとして4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルを用いた場合についての説明する。

【0071】

(3) 4, 4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルの調製

前記で得られた4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルに波長が250～400nm程度の紫外線を照射することにより、4, 4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルを調製することができる。

30

【0072】

4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルに紫外線を照射するにあたり、4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルは、あらかじめ溶媒としてベンゼンに懸濁させておくことが好ましい。有機溶媒として、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどがあるが、ベンゼンを用いた場合には、意外なことに4, 4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルなどの4, 4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジエステルを効率よく調製することができるが見出された。ベンゼンの量は、特に限定されないが、4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルを十分に分散させる観点から、4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステル100質量部あたり1000～2000質量部程度であることが好ましい。

40

【0073】

4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルに紫外線を照射する際の光源としては、例えば、高圧水銀灯などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルに紫外線を照射する時間は、光源の種類、紫外線強度などによって異なるので一概には決定することができないことから、目的とする4, 4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルが十分に生成するまで4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルに紫外線を照射することが好ましい。

【0074】

以上のようにして4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルに紫外線を照射することに

50

より、4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルを得ることができる。

【0075】

なお、4-ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルを有機溶媒に分散させた場合には、濾過により、生成した4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルを回収することができる。回収された4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルは、必要により、減圧乾燥させてもよい。

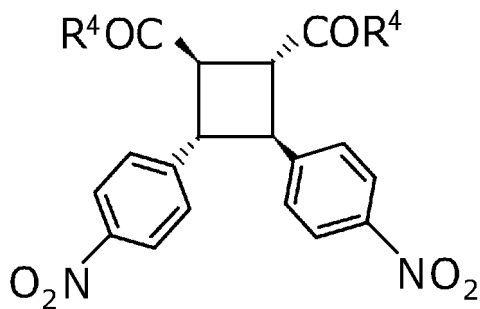
【0076】

以上の説明においては、アルコールとしてN-ヒドロキシコハク酸イミドを用いた場合について説明したが、N-ヒドロキシコハク酸イミド以外のアルコールを用いた場合にも、前記と同様にして式(IV):

10

【0077】

【化10】



(IV)

20

【0078】

(式中、 R^4 は前記と同じ)

で表わされる4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体を得ることができる。

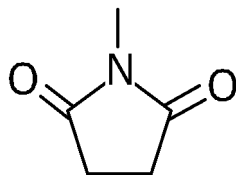
【0079】

なお、式(IV)において、前記したように、 R^4 は、炭素数6~12の1価のシクロアルキルオキシ基、炭素数6~12の1価のアリールオキシ基またはN-オキシコハク酸イミド基である。前記コハク酸イミド基としては、例えば、式(V):

【0080】

30

【化11】



(V)

【0081】

で表わされる基などが挙げられる。

【0082】

40

生成した4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルは、濾過することによって回収し、回収された4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルは、必要により、減圧乾燥させてもよい。

【0083】

(4) 4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体の調製

次に、前記で得られた4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルと、 R^3OH (R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)で表わされるアルコール、式： R^3SH (R^3 は前記と同じ)で表わされるチオアルコール、式： R^3NH_2 (R^3 は前記と同じ)で表わされる脂肪族アミンまたは芳香族アミンとを反応させることにより、4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体を得ることができる。

50

【0084】

前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの炭素数が1～8、好ましくは1～6、より好ましくは1～4である1価の脂肪族アルコール、ニトロ基、アミノ基などの置換基を有していてもよい炭素数6～12のアリールアルコールなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【0085】

芳香族アミンとしては、例えば、アニリンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【0086】

4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルと、アルコール、チオアルコール、脂肪族アミンまたは芳香族アミンとは、化学量論的に反応が進行するので、4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルが有するエステル基を十分にエステル化させる観点から、4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルに対し、アルコール、チオアルコール、脂肪族アミンまたは芳香族アミンを過剰量で用いることが好ましい。

10

【0087】

4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルと、アルコール、チオアルコール、脂肪族アミンまたは芳香族アミンとの反応温度は、特に限定されないが、両者の反応を促進させる観点から、室温～還流温度であることが好ましい。また、反応の際の雰囲気は、大気であってもよく、例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスであってよい。

20

【0088】

4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルと、アルコール、チオアルコール、脂肪族アミンまたは芳香族アミンとの反応時間は、反応温度などの反応条件などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、15～30時間程度である。

【0089】

4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルと、アルコール、チオアルコール、脂肪族アミンまたは芳香族アミンとの反応によって生成した4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジアルキルは、濾過により回収することができ、必要により、減圧下でアルコール、チオアルコール、脂肪族アミンまたは芳香族アミンを除去してもよい。

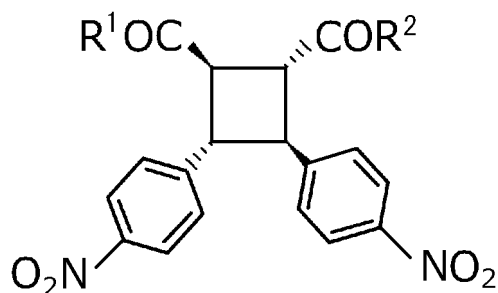
30

【0090】

以上のようにして4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミドエステルと、アルコール、チオアルコール、脂肪族アミンまたは芳香族アミンとを反応させることにより、例えば、式(VI)：

【0091】

【化12】



40

(VI)

【0092】

〔式中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、-OR³基(R³はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を示す)、-SR³基(R³は前記と同じ)または-NHR³基(R³は

50

前記と同じ)を示す]

で表わされる4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体を得ることができる。

【0093】

(5) 4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸誘導体の調製

次に、前記で得られた4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体を還元させることにより、4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸誘導体を得ることができる。4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体の還元は、例えば、水素還元などによって行なうことができる。

【0094】

4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体の水素還元は、例えば、パラジウム炭素触媒などの触媒の存在下で、例えば、メタノール、エタノールなどの有機溶媒中に行なうことができる。なお、4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体を水素還元反応させる際には、4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体の還元反応を促進させる観点から、室温~80程度の温度で水素還元することが好ましい。

10

【0095】

4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体の還元は、通常、4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸誘導体が生成するまで行なうことが好ましい。

【0096】

以上のようにして得られた4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸誘導体は、濾過などの手段によって有機溶媒と分離した後、必要により、減圧乾燥させてもよい。

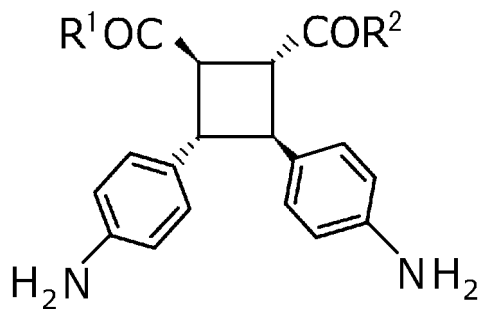
20

【0097】

以上のようにして4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸誘導体を水素還元させることにより、式(VII):

【0098】

【化13】



(VII)

30

【0099】

(式中、R¹およびR²は、前記と同じ)

で表わされる4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸ジエステルを得ることができる。

【0100】

[トルキシシン酸系ポリマーの調製]

トルキシシン酸系ポリマーは、式(1)で表わされる基を有する繰返し単位を含有する。

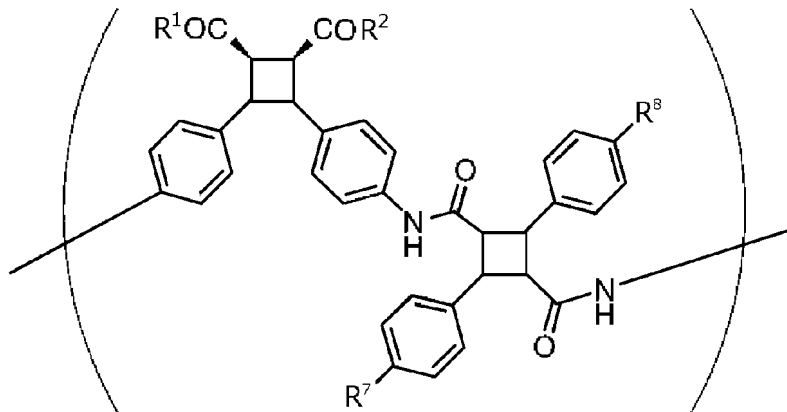
40

【0101】

式(1)で表わされる基を構成単位として有するトルキシシン酸系ポリマーとしては、例えば、式(VIII):

【0102】

【化14】



(VIII)

10

【0103】

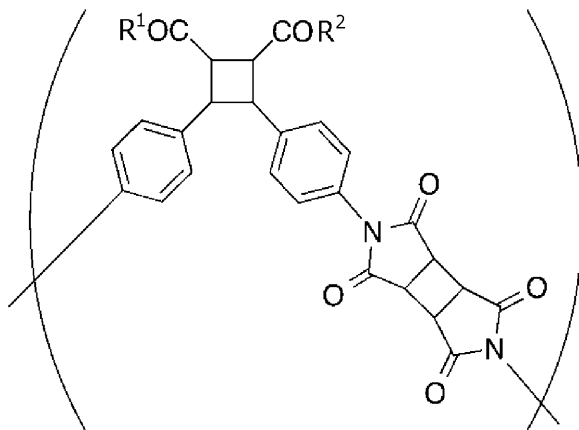
(式中、 R^1 および R^2 は、前記と同じ。 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して、炭素数4~6のシクロアルキル基またはアセトアミド基を示す)

で表わされる繰返し単位を有するトルキシシン酸誘導体 - アミドコポリマー、式(IX):

【0104】

20

【化15】



(IX)

30

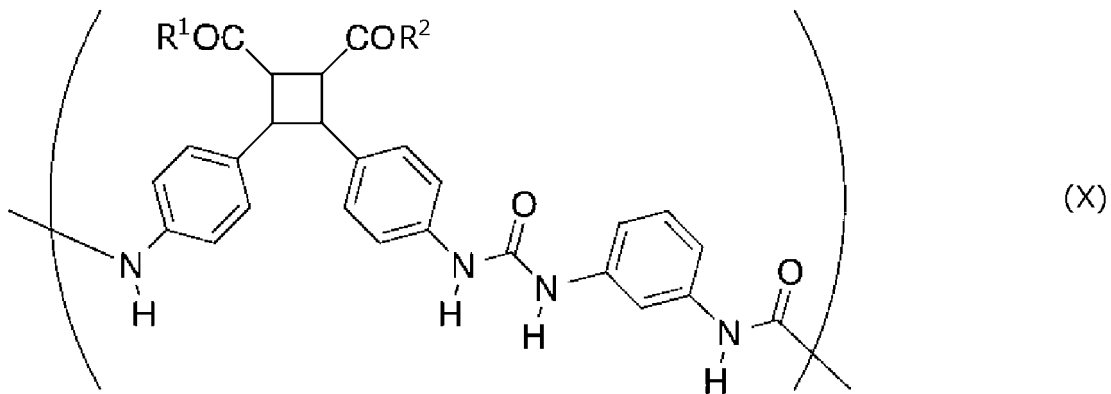
【0105】

(式中、 R^1 および R^2 は、前記と同じ)

で表わされる繰返し単位を有するトルキシシン酸誘導体 - イミドコポリマー、式(X):

【0106】

【化 16】



10

【0107】

(式中、 R^1 および R^2 は、前記と同じ)

で表わされる繰返し単位を有するトルキシシン酸誘導体 - 尿素コポリマーなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【0108】

トルキシシン酸系ポリマーは、例えば、以下のようにして調製することができる。

20

(1) -トルキシシン酸誘導体 - イミドコポリマーの調製

-トルキシシン酸誘導体 - アミド酸コポリマーは、例えば、4,4'-ジアミノ - -トルキシシン酸ジエステルおよびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物をジメチルアセトアミドに溶解させた後、得られた溶液を窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で攪拌し、4,4'-ジアミノ - -トルキシシン酸ジエステルとシクロブタンテトラカルボン酸二無水物とを反応させることによって得ることができる。

【0109】

前記で得られた反応溶液をメタノールに滴下することにより、再沈殿を行ない、-トルキシシン酸誘導体 - アミド酸コポリマーを得ることができる。

【0110】

30

次に、前記で得られた -トルキシシン酸誘導体 - アミド酸コポリマーを例えば、ジメチルアセトアミドなどの有機溶媒に溶解させ、得られた溶液を100~300程度の温度に加熱することにより、-トルキシシン酸誘導体 - イミドコポリマーを得ることができる。

【0111】

(2) -トルキシシン酸誘導体 - アミドコポリマーの調製

-トルキシシン酸誘導体 - アミドコポリマーは、例えば、4,4'-ジアミノ - -トルキシシン酸ジエステルと4,4'-ジアセトアミド - -トルキシシン酸を亜リン酸トリフェニルおよびピリジンの存在下でN-メチルピロリドンなどの有機溶媒中で重縮合させることによって得ることができる。

40

【0112】

得られた反応溶液を水中に滴下することにより、再沈殿を行ない、濾過し、必要により、乾燥させることにより、生成した -トルキシシン酸誘導体 - アミドコポリマーを回収することができる。

【0113】

(3) -トルキシシン酸エステル - 尿素コポリマーの調製

-トルキシシン酸エステル - 尿素コポリマーは、例えば、4,4'-ジアミノ - -トルキシシン酸ジメチルおよび1,3-フェニレンジイソシアネートをジメチルアセトアミドに溶解せしめ、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で攪拌し、4,4'-ジアミノ - -トルキシシン酸ジメチルと1,3-フェニレンジイソシアネートとを反応させることによって

50

得ることができる。得られた反応溶液をメタノールなどの有機溶媒に滴下することにより、生成した -トルキシシン酸エステル-尿素コポリマーを再沈殿させて回収し、乾燥させることにより、生成した -トルキシシン酸エステル-尿素コポリマーを回収することができる。

【0114】

(4) -トルキシシン酸エステル-アミドコポリマーの調製

-トルキシシン酸エステル-アミドコポリマーは、例えば、4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸ジエステルおよび4,4'-ジアセトアミド- -トルキシシン酸を亜リン酸トリフェニルおよびピリジンの存在下でN-メチルピロリドン中にて重縮合を行なうことにより得ることができる。得られた反応溶液を水中に滴下することにより、再沈殿させ、得られた沈殿物を減圧乾燥させることにより、 -トルキシシン酸エステル-アミドコポリマーを回収することができる。

10

【0115】

(5) -トルキシシン酸アミド-イミドコポリマーの調製

-トルキシシン酸アミド-アミド酸コポリマーは、例えば、N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ- -トルキシシンアミドおよびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物をジメチルアセトアミドに溶解させた後、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で攪拌し、N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ- -トルキシシンアミドとシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を反応させることにより得ることができる。得られた反応溶液をエタノール中に滴下し、再沈殿させることにより、 -トルキシシン酸アミド-アミド酸コポリマーを回収することができる。

20

【0116】

次に、前記で得られた -トルキシシン酸アミド-アミド酸コポリマーをジメチルアセトアミドなどの有機溶媒に溶解させた後、得られた溶液を100~300程度の温度に加熱することにより、 -トルキシシン酸アミド-イミドコポリマーを得ることができる。

【0117】

(6) -トルキシシン酸アミド- -トルキシシン酸ジエステル-イミドターポリマーの調製

-トルキシシン酸アミド- -トルキシシン酸ジエステル-アミド酸ターポリマーは、例えば、N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ- -トルキシシンアミド、4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸ジエステルおよびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物をジメチルアセトアミドなどの有機溶媒中に溶解させた後、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で攪拌し、N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ- -トルキシシンアミド、4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸ジエステルおよびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を反応させることにより得ることができる。得られた反応溶液をエタノール中に滴下し、生成した -トルキシシン酸アミド- -トルキシシン酸ジエステル-アミド酸ターポリマーを再沈殿させることにより、回収することができる。

30

【0118】

次に、前記で得られた -トルキシシン酸アミド- -トルキシシン酸ジエステル-アミド酸ターポリマーを例えば、ジメチルアセトアミドなどの有機溶媒に溶解させ、得られた溶液を100~300程度の温度に加熱することにより、 -トルキシシン酸アミド- -トルキシシン酸ジエステル-イミドターポリマーを得ることができる。

40

【0119】

本発明のトルキシシン酸系ポリマーが式(I)で表わされる繰返し単位を有することは、例えば、¹H-核磁気共鳴(NMR)スペクトル、¹³C-核磁気共鳴(NMR)スペクトル、赤外吸収(IR)スペクトル、質量分析などにより、容易に確認することができる。

【0120】

本発明のトルキシシン酸系ポリマーの数平均分子量は、原料として -トルキシシン酸誘導体を用いられているポリマーと対比して各種有機溶媒に対する溶解性および柔軟性を向上させる観点から、好ましくは1万~100万、より好ましくは5万~50万である。本発

50

明のトルキシシ酸系ポリマーの数平均分子量は、以下の実施例に記載の方法に基づいて測定したときの値である。

【0121】

以上のようにして得られる本発明のトルキシシ酸系ポリマーは、原料として -トルキシシ酸誘導体を用いられているポリマーと対比して各種有機溶媒に対する溶解性に優れ、さらに当該ポリマーと対比して柔軟性にも優れていることから、例えば、航空宇宙分野、自動車産業、鉄道車両、船舶などの用途に使用することが期待されるものである。

【実施例】

【0122】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

【0123】

なお、以下の各実施例で得られた化合物の物性は、以下の方法に基づいて調べた。

〔¹H - NMRおよび¹³C - NMR〕

・測定装置：核磁気共鳴分光装置（ブルカー社製、商品名：A V A N C E I I I）

【0124】

〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）〕

・測定装置：昭和電工（株）製、商品名：S h o d e x - 1 0 1

・測定条件

・注入時の濃度：0 . 0 0 1 質量%

・注入量：2 5 μ L

・流速：0 . 5 m L / m i n

・溶媒：N , N - ジメチルホルムアミド

・カラム：昭和電工（株）製、商品名：S h o d e x K D - 8 0 3および商品名：S h o d e x K D - 8 0 4

・カラムの温度：4 0

【0125】

〔熱重量 - 示差熱分析〕

・測定装置：熱重量 - 示差熱同時測定装置〔（株）日立ハイテクノロジーズ製、商品名：STA7200〕

窒素ガスの雰囲気中にて昇温速度10 / m i nで800 まで加熱し、5%重量減少温度または10%重量減少温度を測定した。

【0126】

実施例1〔4, 4' - ジアミノ - -トルキシシ酸ジメチル(1)の調製〕

出発物質として4 - ニトロ桂皮酸を用いて4, 4' - ジアミノ - -トルキシシ酸ジメチルを調製するまでのスキームを以下に示す。

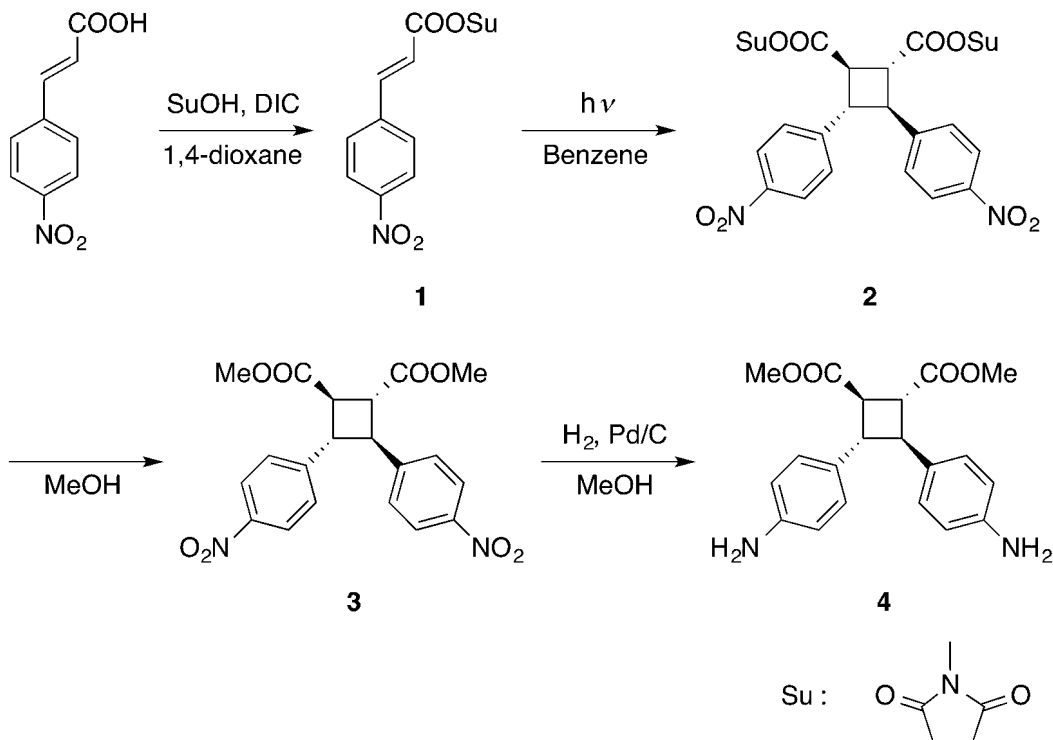
【0127】

10

20

30

【化 17】



10

20

【0128】

(1) 4 - ニトロ桂皮酸コハク酸イミド (1) の調製

4 - ニトロ桂皮酸 25.17 g (0.130 mol)、N - ヒドロキシコハク酸イミド 22.38 g (0.194 mol) および N, N' - ジイソプロピルカルボジイミド 30 mL (0.194 mol) を 1, 4 - ジオキサン 300 mL に添加し、120 の温度で加熱還流を行なうことにより、4 - ニトロ桂皮酸と N - ヒドロキシコハク酸イミドとを反応させた。反応終了後、得られた反応溶液を濾過することによって 4 - ニトロ桂皮酸コハク酸イミドを回収し、2 - プロパノールで洗浄した。得られた 4 - ニトロ桂皮酸コハク酸イミドエステルの収量は 36.45 g であり、収率は 96.7% であった。

30

【0129】

なお、4 - ニトロ桂皮酸と N - ヒドロキシコハク酸イミドとの反応生成物が 4 - ニトロ桂皮酸コハク酸イミドであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

【0130】

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 2.87 (s, 4H, -CH₂-CH₂-), 7.24 (d, 1H, J = 16.1 Hz, -CH=CH-), 8.15 (d, 2H, J = 8.8 Hz, 芳香環), 8.30 (d, 2H, J = 8.8 Hz, 芳香環)

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): 25.5, 116.2, 124.0, 130.3, 139.5, 147.2, 148.8, 161.9, 170.3.

40

FT-ICR MS (ESI): 計算値 [M+Na, C₁₃H₁₀N₂O₆Na]⁺: 313.0473, 実側値: 313.0431

【0131】

前記で得られた 4 - ニトロ桂皮酸コハク酸イミドの ¹H - NMR スペクトル、¹³C - NMR スペクトルおよびマススペクトルをそれぞれ図 1、図 2 および図 3 に示す。

【0132】

(2) 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸コハク酸イミド (2) の調製

前記で得られた 4 - ニトロ桂皮酸コハク酸イミド 1.0 g (3.45 mmol) をベンゼン 20 mL 中に懸濁させ、得られた懸濁液に紫外線を高圧水銀灯で 24 時間照射することにより、4 - ニトロ桂皮酸コハク酸イミドから 4, 4' - ジニトロ - トルキシシン酸コハク酸イミドを生成させた。

50

【0133】

次に、前記で得られた懸濁液を濾過することにより、生成した4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸コハク酸イミドを回収し、減圧下で乾燥した。得られた4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸コハク酸イミドの収量は0.63gであり、収率は63.0%であった。

【0134】

なお、生成した化合物が4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸コハク酸イミドであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

【0135】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): 2.81 (s, 8H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 4.21 (4H, シクロブタン), 7.77 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, 芳香環), 8.22 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, 芳香環).

10

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): 26.0, 47.5, 124.3, 128.8, 146.0, 147.6, 167.1, 170.4.

FT-ICR MS (ESI): 計算値 $[\text{M}+\text{Na}, \text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_{12}-\text{Na}]^+$: 603.0975, 実側値: 603.0973.

【0136】

前記で得られた4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸コハク酸イミドの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルおよびマススペクトルをそれぞれ図4、図5および図6に示す。

【0137】

(3) 4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸ジメチル(3)の調製

20

前記で得られた4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸コハク酸イミド0.93g(1.60mmol)のメタノール20mL溶液を24時間加熱下で還流させた後、メタノールを減圧留去した。

【0138】

次に、前記で得られた反応生成物を酢酸エチル20mLおよび水20mLからなる抽出溶媒に添加し、液-液抽出を行ない、有機層を回収した。回収した有機層に硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。乾燥後、有機層から硫酸ナトリウムを濾過して除去し、減圧下で酢酸エチルを除去することにより、4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸ジメチル(3)を回収した。得られた4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸ジメチルの収量は1.42gであり、収率は80.2%であった。

30

【0139】

なお、生成した化合物が4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸ジメチルであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

【0140】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): 3.58-3.60 (m, 2H, シクロブタン), 3.67 (s, 6H, COOC H_3), 3.91-3.94 (m, 2H, シクロブタン), 7.64 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, 芳香環), 8.21 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, 芳香環).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): 43.5, 46.1, 52.1, 123.8, 128.5, 146.7, 147.9, 171.7.

FT-ICR MS (ESI): 計算値 $[\text{M}+\text{Na}, \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}]^+$: 437.0961, 実側値: 437.0952.

40

【0141】

前記で得られた4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸ジメチルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルおよびマススペクトルをそれぞれ図7、図8および図9に示す。

【0142】

(4) 4,4'-ジアミノ-トルキシシン酸ジメチル(4)の調製

前記で得られた4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸ジメチル2.57g(6.20mmol)および10%パラジウム炭素(Pd/C)触媒0.66g(0.01mol)をメタノール50mLに添加し、50の温度で4.5時間加熱することにより、4,4'-ジニトロ-トルキシシン酸ジメチルの水素還元反応を行なった。反応終了後、得

50

られた反応溶液を濾過することによってパラジウム炭素 (Pd/C) 触媒を除去し、減圧下でメタノールを除去することにより、生成した 4, 4'-ジアミノ-トルキシン酸ジメチル (4) を回収した。得られた 4, 4'-ジアミノ-トルキシン酸ジメチル (4) の収量は 1.52 g であり、収率は 69.1% であった。

【0143】

なお、生成した化合物が 4, 4'-ジアミノ-トルキシン酸ジメチルであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

【0144】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): 3.17-3.31 (4H, m, シクロブタン), 3.64 (s, 6H, COOC H_3), 5.01 (s, 4H, NH_2), 6.50 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, 芳香環), 6.92 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, 芳香環).

10

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): 44.4, 47.6, 51.9, 113.9, 127.5, 147.7, 172.6.

FT-ICR MS (ESI): 計算値 $[\text{M}+\text{Na}, \text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4-\text{Na}]^+$: 377.1477, 実側値: 377.1472.

【0145】

前記で得られた 4, 4'-ジアミノ-トルキシン酸ジメチルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルおよびマススペクトルをそれぞれ図 10、図 11 および図 12 に示す。

【0146】

実施例 2 [4, 4'-ジアミノ-トルキシン酸ジエチル (6) の調製]

出発物質として 4-ニトロ桂皮酸を用い、実施例 1 と同様にして 4, 4'-ジニトロ-トルキシン酸コハク酸イミド (2) を調製し、得られた 4, 4'-ジニトロ-トルキシン酸コハク酸イミド (2) を用いて以下のようにして 4, 4'-ジアミノ-トルキシン酸ジエチルを調製した。

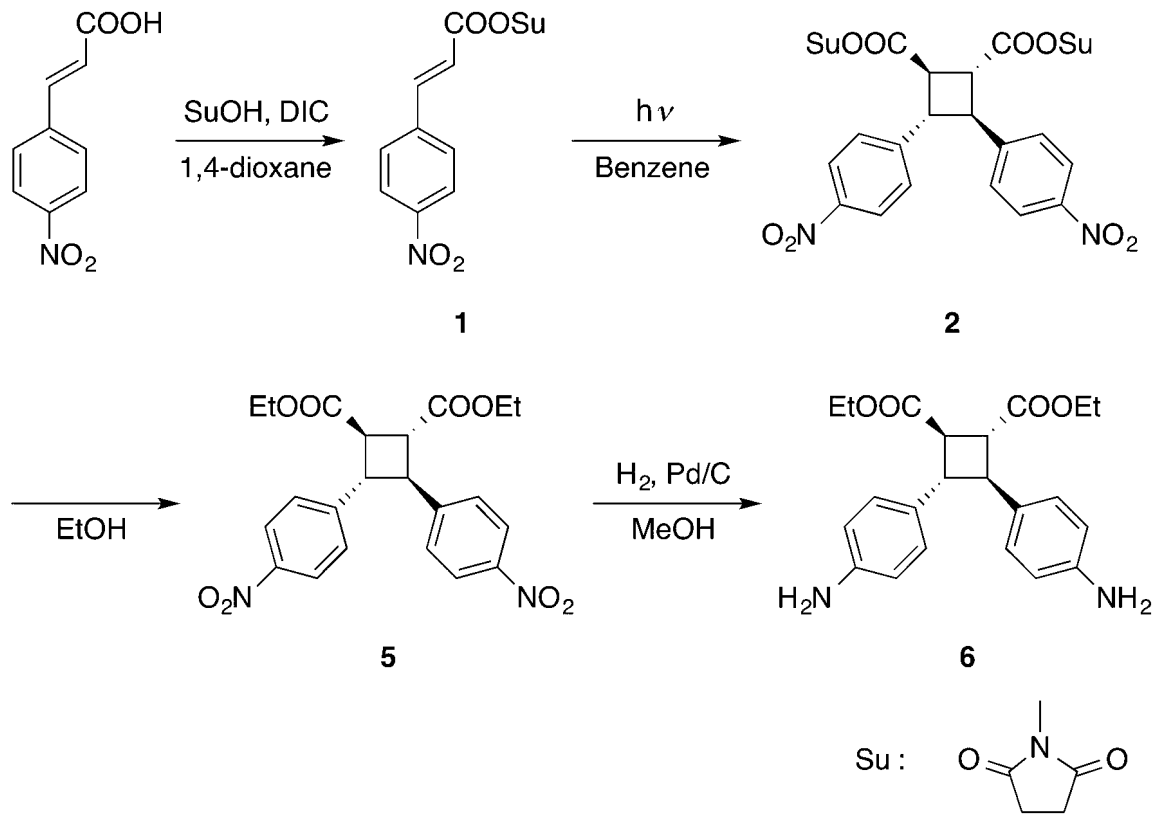
20

【0147】

なお、4-ニトロ桂皮酸を用いて 4, 4'-ジアミノ-トルキシン酸ジエチルを調製するまでのスキームを以下に示す。

【0148】

【化 1 8】



10

20

30

40

50

【0149】

(1) 4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジエチル(5)の調製

4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸コハク酸イミド2.01g(3.43mmol)を脱水エタノール20mLに溶解させ、得られた溶液を40時間加熱還流した後、エタノールを減圧留去した。

【0150】

次に、前記で得られた反応生成物を酢酸エチル50mLおよび水50mLからなる抽出溶媒に添加し、液-液抽出を3回行ない、有機層を回収した。回収した有機層に硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。乾燥後、有機層から硫酸ナトリウムを濾過することによって除去し、減圧下で酢酸エチルを除去することにより、4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジエチル(5)を回収した。得られた4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジエチルの収量は1.28gであり、収率は84.0%であった。

【0151】

なお、生成した化合物が4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジエチルであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

【0152】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): 1.18 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3.49-3.51 (m, 2H, シクロブタン), 3.92-3.95 (m, 2H, シクロブタン), 4.13 (q, 4H, $J = 7.0$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 7.64 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, 芳香環), 8.20 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, 芳香環)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): 14.4, 44.3, 46.2, 61.1, 124.2, 178.9, 147.1, 148.3, 171.6

【0153】

前記で得られた4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジエチルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルをそれぞれ図13および図14に示す。

【0154】

(2) 4, 4'-ジアミノ-4-トルキシニン酸ジエチル(6)の調製

前記で得られた4, 4'-ジニトロ-4-トルキシニン酸ジエチル1.31g(2.94 mmol)および10%パラジウム炭素(Pd/C)触媒0.13g(1.17 mmol)をメタノール40mLに添加し、50℃の温度で24時間加熱することにより、4, 4'-ジニトロ-4-トルキシニン酸ジエチルの水素還元反応を行なった。反応終了後、得られた反応溶液を濾過することによってパラジウム炭素(Pd/C)触媒を除去し、減圧下でメタノールを除去することにより、生成した4, 4'-ジアミノ-4-トルキシニン酸ジエチル(6)を回収した。得られた4, 4'-ジアミノ-4-トルキシニン酸ジエチルの収量は1.05gであり、収率は92%であった。

【0155】

なお、生成した化合物が4, 4'-ジアミノ-4-トルキシニン酸ジエチルであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

【0156】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): 1.16 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3.08-3.10 (m, 2H, シクロブタン), 3.28-3.30 (m, 2H, シクロブタン), 4.10 (q, 4H, $J = 7.0$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.97 (s, 4H, NH_2), 6.49 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, 芳香環), 8.40 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, 芳香環).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): 14.6, 45.2, 47.7, 60.8, 114.3, 127.9, 128.5, 148.1, 172.6.

【0157】

前記で得られた4, 4'-ジアミノ-4-トルキシニン酸ジエチルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルをそれぞれ図15および図16に示す。

【0158】

実施例3〔N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-4-トルキシニンアミド(8)の調製〕

出発物質として4-ニトロ桂皮酸を用い、実施例1と同様にして4, 4'-ジニトロ-4-トルキシニン酸コハク酸イミド(2)を調製し、得られた4, 4'-ジニトロ-4-トルキシニン酸コハク酸イミド(2)を用いて以下のようにしてN, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-4-トルキシニンアミドを調製した。

【0159】

なお、4-ニトロ桂皮酸を用いてN, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-4-トルキシニンアミドを調製するまでのスキームを以下に示す。

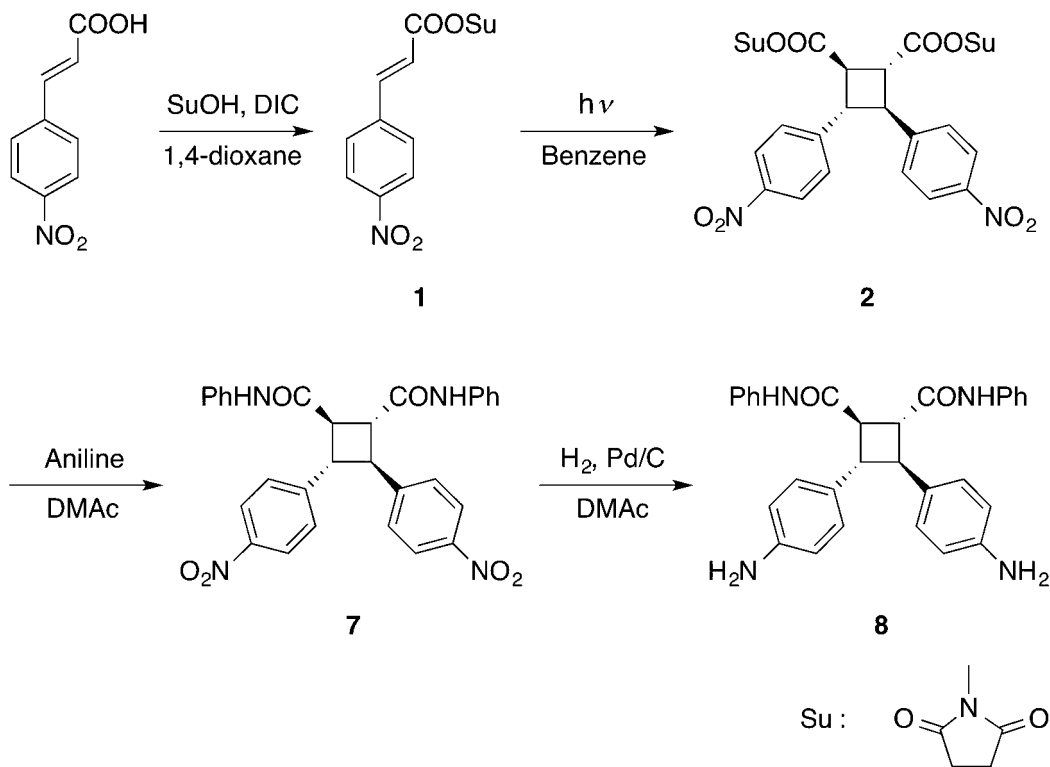
【0160】

10

20

30

【化 1 9】



10

20

【 0 1 6 1】

(1) N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジニトロ-L-トリプトファンアミド(7)の調製
 4, 4'-ジニトロ-L-トリプトファン酸コハク酸イミド 3.50 g (6.02 mmol)
)およびアニリン 2.24 g (24.1 mmol)を脱水ジメチルアセトアミド 20 mL
 に溶解させ、14時間室温で攪拌した後、ジエチルエーテルで再沈殿させ、得られた沈殿
 物を乾燥させることにより、N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジニトロ-L-トリプトファン
 アミド(7)を得た。得られたN, N'-ジフェニル-4, 4'-ジニトロ-L-トリ
 プトファンアミド(7)の収量は2.75 gであり、収率は85%であった。

30

【 0 1 6 2】

なお、生成した化合物がN, N'-ジフェニル-4, 4'-ジニトロ-L-トリプトファン
 アミドであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

【 0 1 6 3】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): 3.67-3.69 (m, 2H, シクロブタン), 4.07-4.09 (m, 2H,
 シクロブタン), 7.05 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz, 芳香環), 7.30 (t, 4H, $J = 7.1$ Hz, 芳香
 環), 7.64 (d, 8H, $J = 7.1$ Hz, 芳香環), 8.26 (d, 4H, $J = 8.9$ Hz, 芳香環), 10.26 (
 s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): 45.7, 46.8, 119.8, 124.1, 124.4, 128.7, 129.2, 13
 9.2, 147.1, 149.1, 169.7.

40

【 0 1 6 4】

前記で得られたN, N'-ジフェニル-4, 4'-ジニトロ-L-トリプトファンアミドの
 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルをそれぞれ図17および図18に
 示す。

【 0 1 6 5】

(2) N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-L-トリプトファンアミド(8)の調製
 前記で得られたN, N'-ジフェニル-4, 4'-ジニトロ-L-トリプトファンアミド 2
 .50 g (4.66 mmol)および10%パラジウム炭素(Pd/C)触媒 0.17 g
 (1.63 mmol)を脱水ジメチルアセトアミド 30 mLに添加し、室温でN, N'-

50

ジフェニル - 4 , 4 ' - ジニトロ - - トルキシニアミドの水素還元反応を72時間行なった。反応終了後、得られた反応溶液を濾過することによってパラジウム炭素 (Pd / C) 触媒を除去し、減圧下でジメチルアセトアミドを除去することにより、生成した N , N ' - ジフェニル - 4 , 4 ' - ジアミノ - - トルキシニアミド (8) を回収した。得られた N , N ' - ジフェニル - 4 , 4 ' - ジアミノ - - トルキシニアミド (8) の収量は 1 . 67 g であり、収率は75%であった。

【 0 1 6 6 】

なお、生成した化合物が N , N ' - ジフェニル - 4 , 4 ' - ジアミノ - - トルキシニアミドであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

【 0 1 6 7 】

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 3.47-3.49 (m, 2H, シクロブタン), 4.96 (s, 4H, NH₂), 6.50 (d, 4H, J = 8.4 Hz, 芳香環), 6.94 (d, 4H, J = 8.3 Hz, 芳香環), 7.01 (t, 2H, J = 7.4 Hz, 芳香環), 7.26 (t, 4H, J = 7.9 Hz, 芳香環), 7.63 (d, 4H, J = 7.9 Hz, 芳香環), 10.06 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): 46.9, 47.2, 114.3, 119.6, 123.7, 127.9, 129.1, 129.5, 139.5, 147.9, 171.1.

【 0 1 6 8 】

前記で得られた N , N ' - ジフェニル - 4 , 4 ' - ジアミノ - - トルキシニアミドの ¹H - NMR スペクトルおよび ¹³C - NMR スペクトルをそれぞれ図 19 および図 20 に示す。

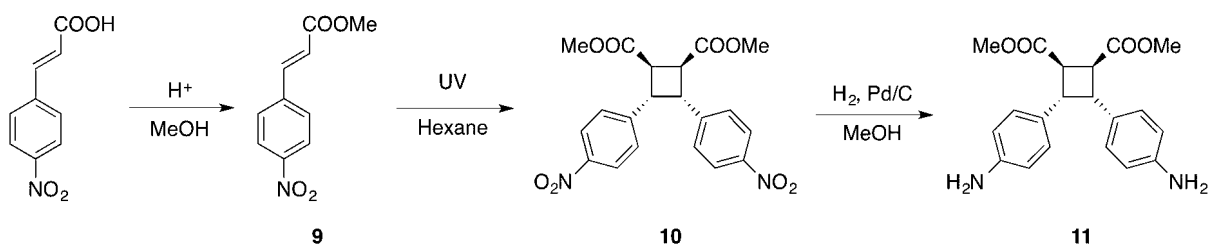
【 0 1 6 9 】

実施例 4 [4 , 4 ' - ジアミノ - - トルキシニアミドジメチル (11) の調製]

出発物質として 4 - ニトロ桂皮酸を用いて N , N ' - ジフェニル - 4 , 4 ' - ジアミノ - - トルキシニアミドを調製するまでのスキームを以下に示す。

【 0 1 7 0 】

【 化 2 0 】



【 0 1 7 1 】

(1) 4 - ニトロ桂皮酸メチル (9) の調製

4 - ニトロ桂皮酸 9 . 98 g (51 . 7 mmol)、メタノール 100 mL および濃硫酸 2 . 5 mL を混合し、得られた混合溶液を3時間加熱下で還流を行なうことにより、4 - ニトロ桂皮酸メチルを得た。得られた反応溶液を濾過することによって4 - ニトロ桂皮酸メチルを回収し、減圧下で溶媒を除去することにより、4 - ニトロ桂皮酸メチル (9) を回収した。得られた4 - ニトロ桂皮酸メチル (9) の収量は 10 . 13 g であり、収率は 94 . 7 % であった。

【 0 1 7 2 】

なお、生成した化合物が 4 - ニトロ桂皮酸メチルであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

【 0 1 7 3 】

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) 3.75 (s, 3H, COOCH₃), 6.85 (d, 1H, J = 16.1 Hz, COCH=CH), 7.76 (d, 1H, J = 16.1 Hz, COCH=CH), 8.00 (d, 2H, J = 8.80 Hz, 芳香環), 8.23 (d, 2H, J = 8.80 Hz, 芳香環).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 51.8, 122.1, 123.9, 129.5, 140.4, 142.0, 148.1, 16

10

20

30

40

50

6.2.

FT-ICR MS (SALDI): 計算値 $[M+Na, C_{10}H_9NO_4Na]^+$: 230.0422 実側値: 230.0422.

【0174】

前記で得られた4-ニトロ桂皮酸メチルの 1H -NMRスペクトル、 ^{13}C -NMRスペクトルおよびマススペクトルをそれぞれ図21、図22および図23に示す。

【0175】

(2) 4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジメチル(10)の調製

前記で得られた4-ニトロ桂皮酸メチルの結晶0.5g(2.41mmol)をヘキサン25mL中に分散させ、得られた分散液に紫外線を高圧水銀灯で24時間照射することにより、4-ニトロ桂皮酸メチルから4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジメチルを生成させた。

10

【0176】

次に、前記で得られた分散液を濾過することにより、生成した4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジメチルを回収し、減圧下で乾燥した。得られた4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジメチルの収量は0.48gであり、収率は96.0%であった。

【0177】

なお、生成した化合物が4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジメチルであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

【0178】

1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) 3.67 (s, 6H, COOCH₃), 4.17 (m, 2H, シクロブタン), 4.51 (m, 2H, シクロブタン), 7.39 (d, 4H, J = 8.8 Hz, 芳香環), 7.96 (d, 4H, J = 8.8 Hz, 芳香環).

20

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) 41.6, 44.3, 52.0, 123.0, 129.2, 146.0, 146.3, 172.2.

FT-ICR MS (ESI): 計算値 $[M+Na, C_{20}H_{18}N_2O_8Na]^+$: 437.0955 実側値: 437.0954.

【0179】

前記で得られた4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジメチルの 1H -NMRスペクトル、 ^{13}C -NMRスペクトルおよびマススペクトルをそれぞれ図24、図25および図26に示す。

【0180】

(3) 4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸ジメチル(11)の調製

前記で得られた4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジメチル1.64g(3.96mmol)および10%パラジウム炭素(Pd/C)触媒0.45g(0.01mol%)をメタノール60mLに添加し、50の温度で1.5時間加熱することにより、4,4'-ジニトロ- -トルキシシン酸ジメチルの水素還元反応を行なった。反応終了後、得られた反応溶液を濾過することによってパラジウム炭素(Pd/C)触媒を除去し、減圧下でメタノールを除去することにより、生成した4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸ジメチル(11)を回収した。得られた4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸ジメチル(11)の収量は1.30gであり、収率は92.9%であった。

30

【0181】

なお、生成した化合物が4,4'-ジアミノ- -トルキシシン酸ジメチルであることは、以下の物性の測定結果から確認された。

40

【0182】

1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 3.61 (s, 6H, COOCH₃), 3.74-3.95 (4H, シクロブタン), 4.76 (s, 4H, NH₂), 6.30 (d, 4H, J = 8.3 Hz, 芳香環), 6.66 (d, 4H, J = 8.4 Hz, 芳香環).

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): 42.7, 44.3, 51.7, 113.5, 126.1, 128.5, 146.6, 173.1.

FT-ICR MS (ESI) 計算値 $[M+H, C_{20}H_{22}N_2O_4-H]^+$: 355.1658, 実側値 355.1651.

【0183】

50

前記で得られた4,4'-ジアミノ-β-トルキシシン酸ジメチルの¹H-NMRスペクトル、¹³C-NMRスペクトルおよびマススペクトルをそれぞれ図27、図28および図29に示す。

【0184】

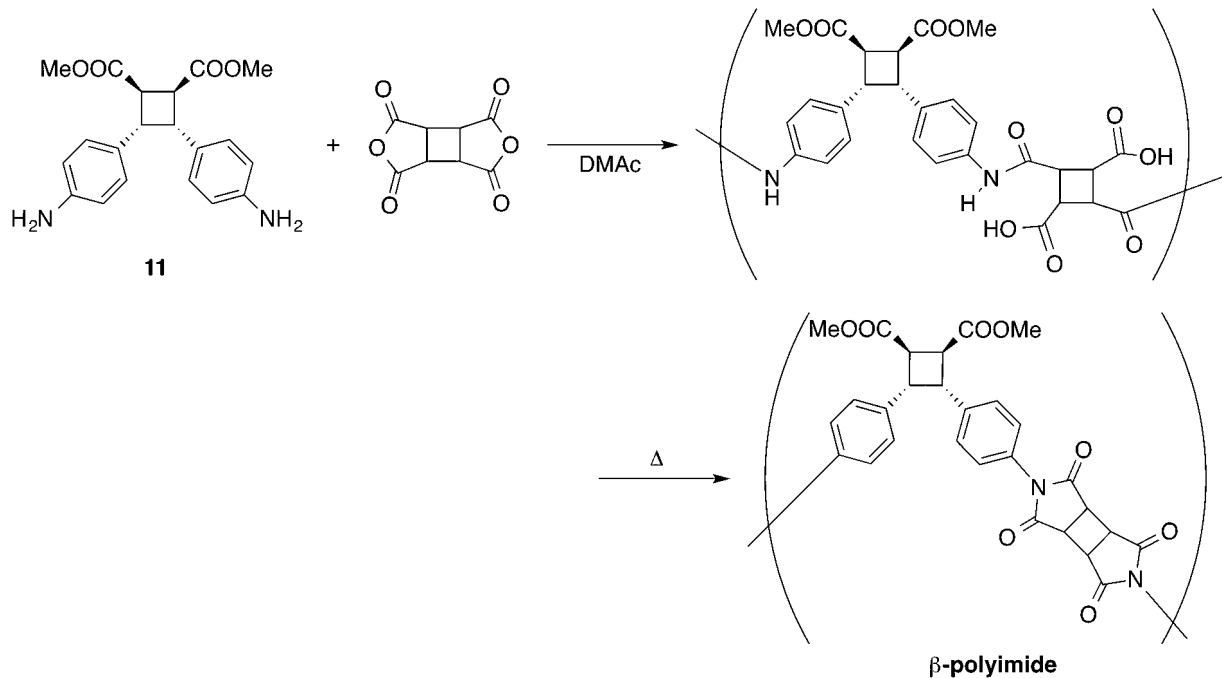
実施例5〔トルキシシン酸系ポリマーの調製〕

4,4'-ジアミノ-β-トルキシシン酸ジメチルおよびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を用いてトルキシシン酸系ポリマー(β-ポリイミド)を調製するまでのスキームを以下に示す。

【0185】

【化21】

10



20

30

【0186】

(1) β-トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの調製

4,4'-ジアミノ-β-トルキシシン酸ジメチル100mg(0.28mmol)およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物59mg(0.28mmol)を脱水ジメチルアセトアミド0.2mLに溶解させた後、得られた溶液を窒素ガス雰囲気中で室温にて48時間攪拌させることにより、4,4'-ジアミノ-β-トルキシシン酸ジメチルとシクロブタンテトラカルボン酸二無水物とを反応させた。得られた反応溶液をメタノールに滴下することにより、再沈殿を行ない、β-トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーを白色固体として得た。得られたβ-トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの収量は61mgであり、収率は43.2%であった。

40

【0187】

前記で得られたβ-トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの数平均分子量は 1.03×10^5 であり、重量平均分子量は 1.42×10^5 であった。

【0188】

なお、前記で得られたβ-トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて以下の測定条件で測定した。以下の実施例においても、ポリマーの数平均分子量および重量平均分子量は、以下の測定条件にて測定した。

【0189】

〔測定条件〕

50

- ・装置：昭和電工（株）製、商品名：Shodex - 101
- ・注入時の濃度：0.001質量%
- ・注入量：25 μ L
- ・流速：0.5 mL/min
- ・溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド
- ・カラム：昭和電工（株）製、商品名：Shodex KD-803および商品名：Shodex KD-804
- ・カラムの温度：40

【0190】

前記で得られた α -トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの¹H-NMRの測定結果を以下に示す。また、前記で得られた α -トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの¹H-NMRスペクトルを図30に示す。

10

【0191】

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 3.92-4.15 (シクロブタン), 6.98-7.31 (芳香環), 9.95 (NH), 12.4 (COOH).

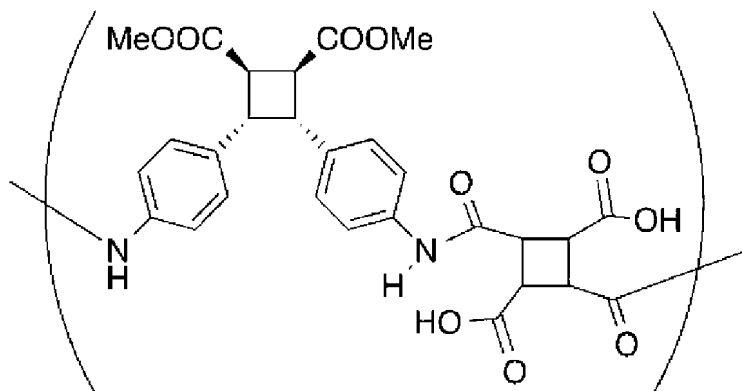
【0192】

以上の結果から、前記で得られた α -トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーは、式：

【0193】

【化22】

20



30

【0194】

(式中、Meはメチル基を示す)

で表される繰返し単位を有することが確認された。

【0195】

次に、前記で得られた α -トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの熱重量-示差熱分析を行なった。その結果を図31に示す。前記結果から、前記で得られた α -トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの10%重量減少温度が339であることが確認された。

40

【0196】

なお、 α -トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの10%重量減少温度は、トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーを窒素ガス雰囲気中にて5/minの昇温速度で800まで加熱し、トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマーの質量が10質量%減少するときの温度である。以下の実施例においてもポリマーの10%重量減少温度は、前記と同様の方法によって測定した。

【0197】

(2) α -トルキシシン酸ジメチル-イミドコポリマーの調製

前記で得られた α -トルキシシン酸ジメチル-アミド酸コポリマー100mgをジメチル

50

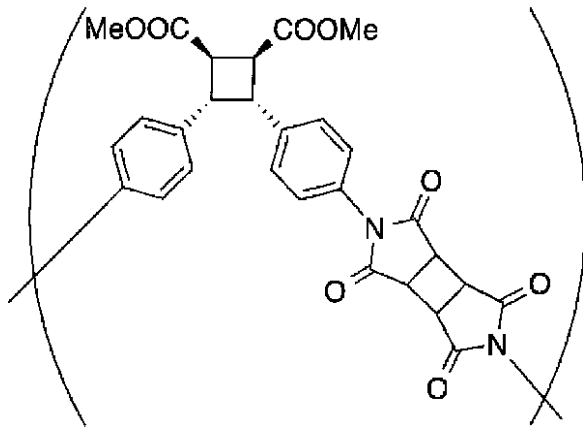
アセトアミド 0.2 mL に溶解させ、得られた溶液をガラスプレート上にキャストし、真空オーブン中で 100、150、200 および 250 と段階的に昇温させることにより、 β -トルキシン酸ジメチル-イミドコポリマーのフィルムを形成させた。

【0198】

前記で得られた β -トルキシン酸ジメチル-イミドコポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 32 に示す。その結果から、前記で得られた β -トルキシン酸ジメチル-イミドコポリマーは、式：

【0199】

【化 23】



10

20

【0200】

(式中、Me はメチル基を示す)

で表わされる繰返し単位を有することが確認された。

【0201】

次に、前記で得られた β -トルキシン酸ジメチル-イミドコポリマーの熱重量-示差熱分析を行なった。その結果を図 33 に示す。前記結果から、前記で得られた β -トルキシン酸ジメチル-イミドコポリマーの 10% 重量減少温度が 359 であることが確認された。

30

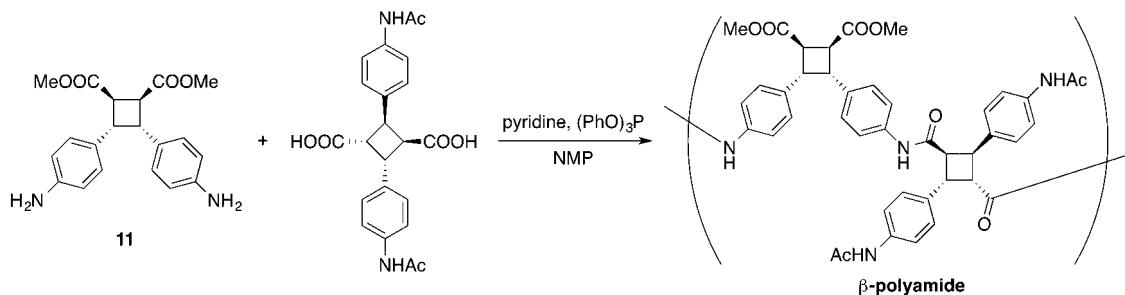
【0202】

実施例 6〔トルキシン酸系ポリマーの調製〕

4,4'-ジアミノ- β -トルキシン酸ジメチルおよび 4,4'-ジアセトアミド- β -トルキシル酸を用いてトルキシン酸系ポリマー (β -ポリアミド) を調製するまでのスキームを以下に示す。

【0203】

【化 24】



40

【0204】

(1) β -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの調製

4,4'-ジアミノ- β -トルキシン酸ジメチル (11) 301.07 mg (0.85

50

mmol) および 4, 4'-ジアセトアミド-β-トルキシリン酸 343.74 mg (0.84 mmol) を垂リン酸トリフェニル 0.24 mL (0.92 mmol) およびピリジン 0.42 mL (5.2 mmol) の存在下で N-メチルピロリドン 0.7 mL 中にて重縮合を行なった。その後、得られた反応溶液を水中に滴下することにより、再沈殿させ、得られた沈殿物を減圧乾燥させることにより、β-トルキシリン酸ジメチル-アミドコポリマー(β-ポリアミド)を得た。得られた β-トルキシリン酸ジメチル-アミドコポリマーの収量は 0.62 g であり、収率は 96.1% であった。

【0205】

また、前記で得られた β-トルキシリン酸ジメチル-アミドコポリマーの数平均分子量は 4.63×10^5 であり、重量平均分子量は 5.43×10^5 であった。

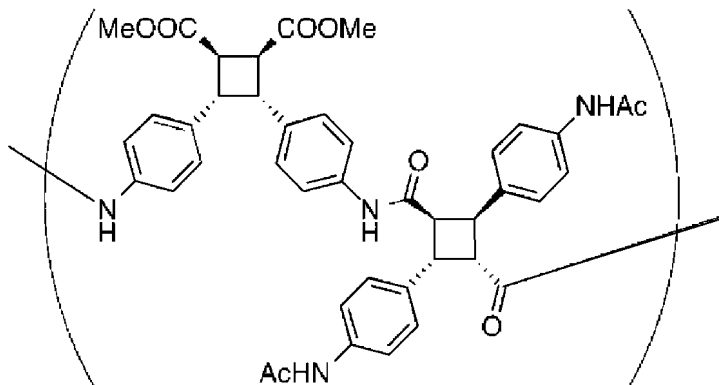
10

【0206】

前記で得られた β-トルキシリン酸ジメチル-アミドコポリマーの¹H-NMRスペクトルを図34に示す。その結果から、前記で得られた β-トルキシリン酸ジメチル-アミドコポリマーは、式：

【0207】

【化25】



20

【0208】

(式中、Meはメチル基、Acはアセチル基を示す) で表わされる繰返し単位を有することが確認された。

30

【0209】

次に、前記で得られた β-トルキシリン酸ジメチル-アミドコポリマーの熱重量-示差熱分析を行なった。その結果を図35に示す。前記結果から、前記で得られた β-トルキシリン酸ジメチル-アミドコポリマーの10%重量減少温度が330°Cであることが確認された。

【0210】

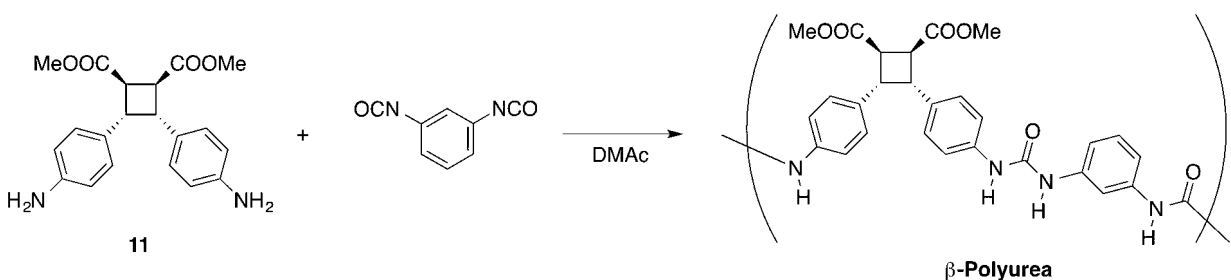
実施例7〔トルキシリン酸系ポリマーの調製〕

4, 4'-ジアミノ-β-トルキシリン酸ジメチルおよび1, 3-フェニレンジイソシアネートを用いてトルキシリン酸系ポリマー(β-ポリ尿素)を調製するまでのスキームを以下に示す。

40

【0211】

【化26】



β-Polyurea

50

【0212】

(1) -トルキシシン酸ジメチル - 尿素コポリマーの調製

4, 4' -ジアミノ - -トルキシシン酸ジメチル (11) 100 mg (0.28 mmol) および 1, 3 - フェニレンジイソシアネート 51 mg (0.28 mmol) を脱水ジメチルアセトアミド 0.2 mL に溶解せし、窒素ガス雰囲気中で室温にて 48 時間攪拌することにより、4, 4' -ジアミノ - -トルキシシン酸ジメチルと 1, 3 - フェニレンジイソシアネートとを反応させた。得られた反応溶液をメタノールに滴下することにより、生成した -トルキシシン酸ジメチル - 尿素コポリマーを再沈殿させて回収し、乾燥させた。得られた -トルキシシン酸ジメチル - 尿素コポリマーの収量は 120 mg であり、収率は 80.1% であった。

10

【0213】

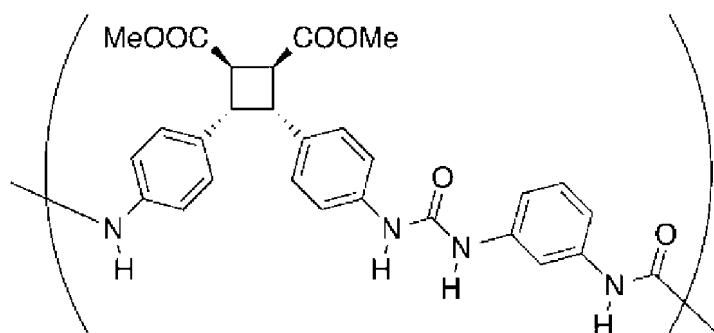
また、前記で得られた -トルキシシン酸ジメチル - 尿素コポリマーの数平均分子量は 1.35×10^6 であり、重量平均分子量は 2.00×10^6 であった。

【0214】

前記で得られた -トルキシシン酸ジメチル - 尿素コポリマーの ^1H - NMR スペクトルを図 36 に示す。その結果から、前記で得られた -トルキシシン酸ジメチル - 尿素コポリマーは、式：

【0215】

【化 27】



20

【0216】

(式中、Me はメチル基を示す)

で表わされる繰返し単位を有する 4, 4' -ジアミノ - -トルキシシン酸ジメチル - 尿素コポリマーであることが確認された。

30

【0217】

次に、前記で得られた -トルキシシン酸ジメチル - 尿素コポリマーの熱重量 - 示差熱分析を行なった。その結果を図 37 に示す。前記結果から、前記で得られた -トルキシシン酸ジメチル - 尿素コポリマーの 10% 重量減少温度が 271 であることが確認された。

【0218】

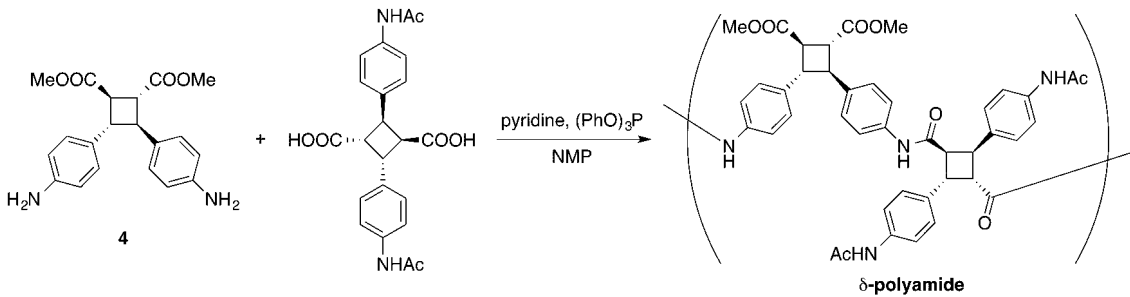
実施例 8 [トルキシシン酸系ポリマーの調製]

4, 4' -ジアミノ - -トルキシシン酸ジメチルおよび 4, 4' -ジアセトアミド - -トルキシシン酸を用いてトルキシシン酸系ポリマー (-ポリアミド) を調製するまでのスキームを以下に示す。

40

【0219】

【化 2 8】



10

【 0 2 2 0】

(1) -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの調製

4, 4'-ジアミノ- -トルキシン酸ジメチル(4) 99.39 mg (0.28 mmol) および 4, 4'-ジアセトアミド- -トルキシル酸 114.95 mg (0.28 mmol) を亜リン酸トリフェニル 80 μL (0.305 mmol) およびピリジン 0.14 mL (1.74 mmol) の存在下で N-メチルピロリドン(NMP) 0.28 mL 中にて重縮合を行なった。前記で得られた反応溶液をメタノールに滴下することにより、生成した -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーを再沈殿させ、濾過することによって回収した後、減圧乾燥させた。得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの収量は 0.12 g であり、収率は 56.6% であった。

20

【 0 2 2 1】

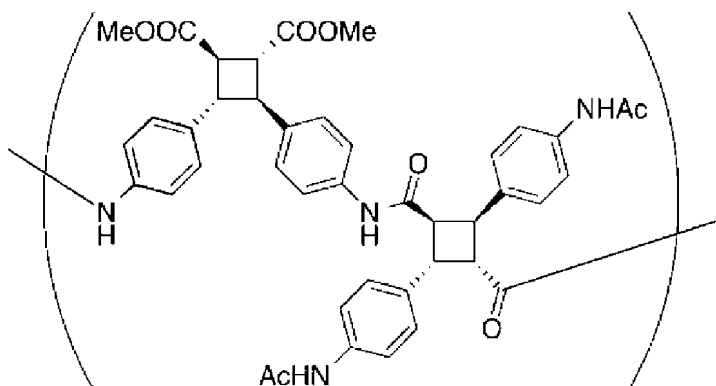
また、前記で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの数平均分子量は 9.23×10^4 であり、重量平均分子量は 1.95×10^5 であった。

【 0 2 2 2】

前記で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの¹H-NMRスペクトルを図38に示す。その結果から、前記で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーは、式：

【 0 2 2 3】

【化 2 9】



40

【 0 2 2 4】

(式中、Meはメチル基、Acはアセチル基を示す)

で表わされる繰返し単位を有する 4, 4'-ジアミノ- -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーであることが確認された。

【 0 2 2 5】

次に、前記で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの熱重量-示差熱分析を行なった。その結果を図39に示す。前記結果から、前記で得られた -トルキシン酸ジメチル-アミドコポリマーの10%重量減少温度が 430 であることが確認され

50

た。

【0226】

また、前記で得られた δ -トルキシニン酸ジメチル-アミドコポリマーの示差走査熱量(DSC)を調べた。その結果を図40に示す。図40に示された結果から、前記で得られた δ -トルキシニン酸ジメチル-アミドコポリマーのガラス転移温度は246 °Cであることが確認された。

【0227】

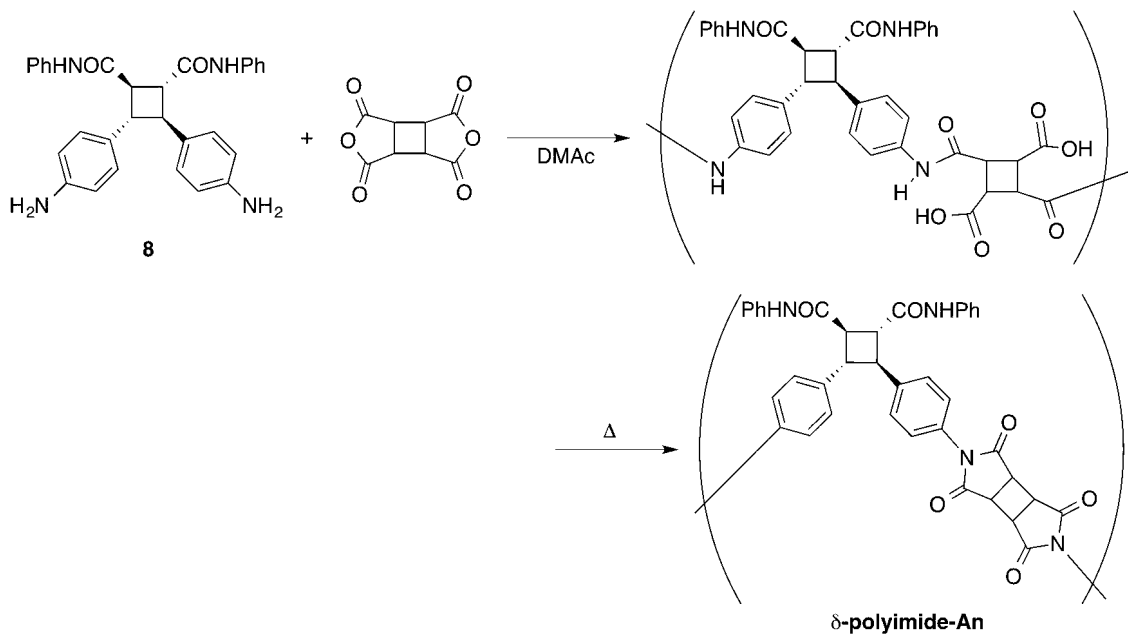
実施例9〔トルキシニン酸系ポリマーの調製〕

N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ- δ -トルキシニンアミドおよびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を用いてトルキシニン酸系ポリマー(δ -ポリイミド)を調製するまでのスキームを以下に示す。

10

【0228】

【化30】



20

30

【0229】

(1) δ -トルキシニン酸アミド-アミド酸コポリマーの調製

N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ- δ -トルキシニンアミド(8) 200 mg (0.42 mmol) およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA) 82 mg (0.42 mmol) を脱水ジメチルアセトアミド 0.7 mL に溶解させた後、窒素ガス雰囲気中で室温にて48時間撹拌することにより、N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ- δ -トルキシニンアミドとシクロブタンテトラカルボン酸二無水物とを反応させた。得られた反応溶液をエタノール中に滴下し、再沈殿させることにより、白色固体の δ -トルキシニン酸アミド-アミド酸コポリマーを回収した。前記で得られた δ -トルキシニン酸アミド-アミド酸コポリマーの収量は245 mgであり、収率は87%であった。

40

【0230】

また、前記で得られた δ -トルキシニン酸アミド-アミド酸コポリマーの数平均分子量は 4.48×10^5 であり、重量平均分子量は 4.90×10^5 であった。

【0231】

前記で得られた δ -トルキシニン酸アミド-アミド酸コポリマーの¹H-NMRスペクトルを調べた。その結果を以下に示す。

【0232】

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 3.84-3.51 (シクロブタン), 7.55-7.61 (芳香環), 10.16 (NH), 12.40 (COOH)

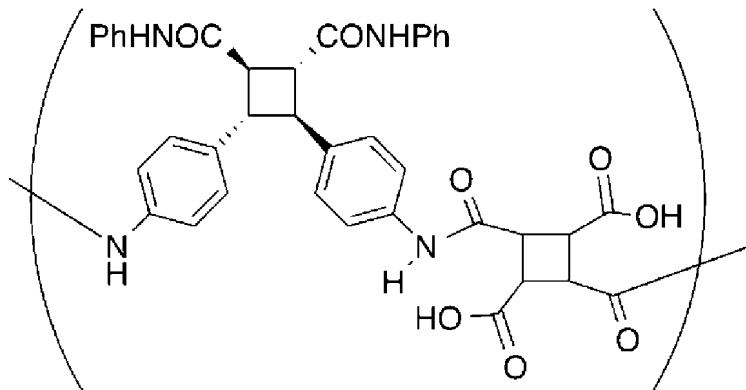
【0233】

50

また、前記 α -トルキシシン酸アミド-アミド酸コポリマーの ^1H -NMRスペクトルを図41に示す。以上の結果から、前記で得られた α -トルキシシン酸アミド-アミド酸コポリマーは、式：

【0234】

【化31】



10

【0235】

(式中、Phはフェニル基を示す)

で表わされる繰返し単位を有する α -トルキシシン酸アミド-アミド酸コポリマーであることが確認された。

20

【0236】

次に、前記で得られた α -トルキシシン酸アミド-アミド酸コポリマー200mgをジメチルアセトアミド2mLに溶解させ、得られた溶液をガラスプレート上にキャストし、真空オーブン中で100、150、200および250と段階的に昇温させることにより、 α -トルキシシン酸アミド-イミドコポリマーのフィルムを形成させた。

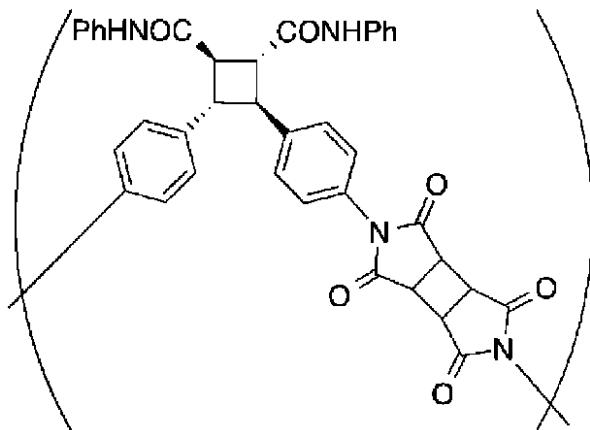
【0237】

前記で得られた α -トルキシシン酸アミド-イミドコポリマーの ^1H -NMRスペクトルを図42に示す。その結果から、前記で得られた α -トルキシシン酸アミド-イミドコポリマーは、式：

30

【0238】

【化32】



40

【0239】

(式中、Phはフェニル基を示す)

で表わされる繰返し単位を有することが確認された。

【0240】

次に、前記で得られた α -トルキシシン酸アミド-イミドコポリマーの熱重量-示差熱分

50

析を行なった。その結果を図 4 3 に示す。前記結果から、前記で得られた δ -トルキシシン酸アミド-イミドコポリマーの 10% 重量減少温度が 384 であることが確認された。

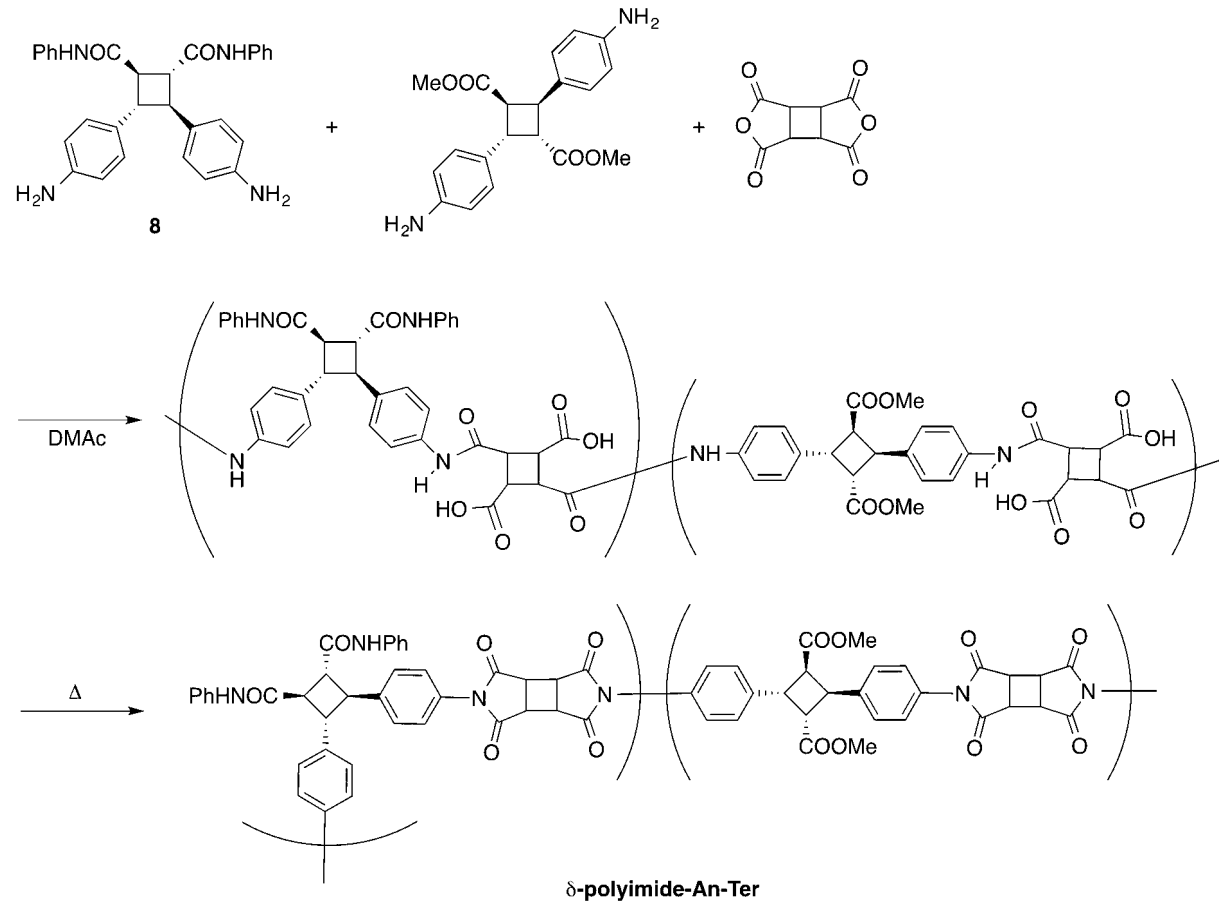
【0241】

実施例 10 (δ -トルキシシン酸アミド- δ -トルキシシル酸ジエステル-イミドターポリマーの調製)

N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ- δ -トルキシシンアミド(8)、4, 4'-ジアミノ- δ -トルキシシル酸ジメチル、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を用いて δ -トルキシシン酸アミド- δ -トルキシシル酸ジエステル-イミドターポリマーを調製するまでのスキームを以下に示す。

【0242】

【化33】



【0243】

(1) δ -トルキシシン酸アミド- δ -トルキシシル酸ジメチル-アミド酸ターポリマーの調製

N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ- δ -トルキシシンアミド(8) 121 mg (0.25 mmol)、4, 4'-ジアミノ- δ -トルキシシル酸ジメチル 94 mg (0.25 mmol) およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA) 100 mg (0.50 mmol) を脱水ジメチルアセトアミド 0.85 mL に溶解させた後、窒素ガスイ雰囲気中で室温にて 48 時間攪拌することにより、N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ- δ -トルキシシンアミド、4, 4'-ジアミノ- δ -トルキシシル酸ジメチルおよびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を反応させた。得られた反応溶液をエタノール中に滴下し、生成した δ -トルキシシン酸アミド- δ -トルキシシル酸ジメチル-アミド酸ターポリマーを再沈殿させることにより、白色固体の δ -トルキシシン酸アミド- δ -トルキシシル酸ジメチル-アミド酸ターポリマーを回収した。前記で得られた δ -トルキシシン酸アミド- δ -トルキシシル酸ジメチル-アミド酸ターポリマーの収量は 261 mg であり、収率は 83% であった。

10

20

30

40

50

【0244】

また、前記で得られた -トルキシニン酸アミド- -トルキシシル酸ジメチル-アミド酸ターポリマーの数平均分子量は 2.16×10^5 であり、重量平均分子量は 3.39×10^5 であった。

【0245】

前記で得られた -トルキシニン酸アミド- -トルキシシル酸ジメチル-アミド酸ターポリマーの¹H-NMRスペクトルを調べた。その結果を以下に示す。

【0246】

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): 3.54-4.27 (シクロブタン), 7.25-7.64 (芳香環), 10.22 (NH), 12.42 (COOH)

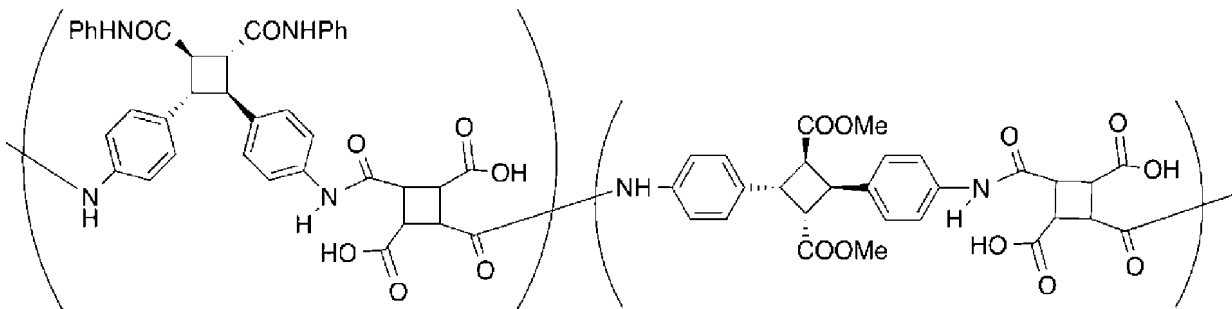
10

【0247】

また、前記 -トルキシニン酸エステル- -トルキシシル酸ジメチル-アミド酸ターポリマーの¹H-NMRスペクトルを図44に示す。以上の結果から、前記で得られた -トルキシニン酸アミド- -トルキシシル酸ジメチル-アミド酸ターポリマーは、式：

【0248】

【化34】



20

【0249】

(式中、Phはフェニル基、Meはメチル基示す)
で表わされる繰返し単位を有することが確認された。

【0250】

(2) -トルキシニン酸アミド- -トルキシシル酸ジメチル-イミドターポリマーの調製
前記で得られた -トルキシニン酸アミド- -トルキシシル酸ジメチル-アミド酸ターポリマーをジメチルアセトアミドに溶解させ、得られた溶液をガラスプレート上にキャストし、真空オープン中で100、150、200および250と段階的に昇温させることにより、-トルキシニン酸アミド- -トルキシシル酸ジメチル-イミドターポリマーのフィルムを形成させた。

30

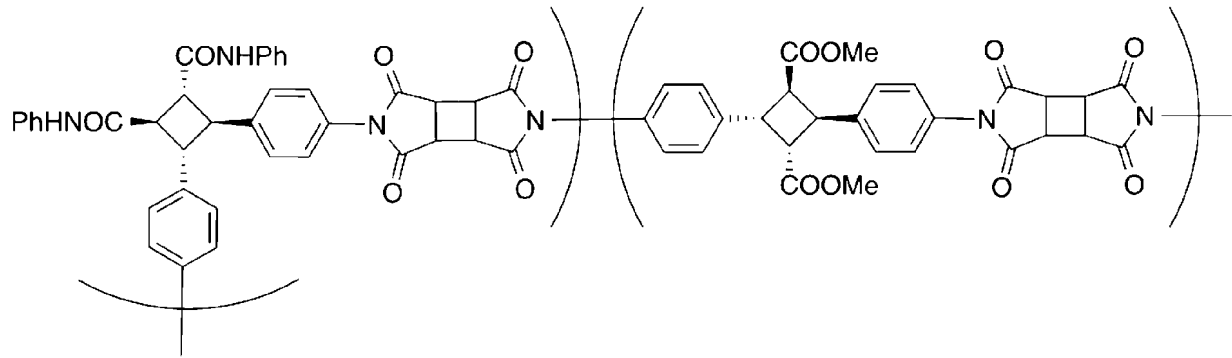
【0251】

前記で得られた -トルキシニン酸アミド- -トルキシシル酸ジメチル-イミドターポリマーの¹H-NMRスペクトルを図45に示す。その結果から、前記で得られた -トルキシニン酸アミド- -トルキシシル酸ジメチル-イミドターポリマーは、式：

【0252】

40

【化 3 5】



10

【 0 2 5 3】

(式中、Phはフェニル基、Meはメチル基示す)
で表わされる繰返し単位を有することが確認された。

【 0 2 5 4】

次に、前記で得られた -トルキシシン酸アミド- -トルキシル酸ジメチル-イミドターポリマーの熱重量-示差熱分析を行なった。その結果を図46に示す。前記結果から、前記で得られた -トルキシシン酸アミド- -トルキシル酸ジメチル-イミドターポリマーの10%重量減少温度が385であることが確認された。

20

【 0 2 5 5】

比較例 1

国際公開第2013/073519号パンフレットに記載の「ポリイミドの合成例」に従って -ポリイミドを調製した。

【 0 2 5 6】

実験例

各実施例または比較例1で得られたポリマーの有機溶媒(25)に対する溶解性を調べ、以下の評価基準に基づいて溶解性を評価した。その結果を表1に示す。なお、表1に示す各略号は、以下のことを意味する。

【 0 2 5 7】

MeOH：メタノール
THF：テトラヒドロフラン
DMSO：ジメチルスルホキシド
DMF：ジメチルホルムアミド
NMP：N-メチルピロリドン
DMAc：ジメチルアセトアミド
TFA：トリフルオロ酢酸

30

【 0 2 5 8】

〔評価基準〕

++：溶解性に優れる
+：溶解性が良好
-：不溶

40

【 0 2 5 9】

【表 1】

	有機溶媒の種類							
	MeOH	THF	DMSO	DMF	NMP	DMAc	TFA	濃硫酸
実施例 5	-	-	+	+	+	+	+	+
実施例 6	-	-	++	++	++	++	++	++
実施例 7	-	-	++	++	++	++	++	++
実施例 8	-	++	++	++	++	++	++	++
実施例 9	-	-	+	+	+	+	++	++
比較例 1	-	-	-	-	-	-	+	+

10

【0260】

表 1 に示された結果から、各実施例で得られたポリマーは、従来の比較例 1 で得られたポリマーと対比して、各種有機溶媒に対する溶解性に優れていることがわかる。したがって、各実施例で得られたポリマーは、樹脂フィルム、コーティング剤などの用途に使用することが期待されるものである。

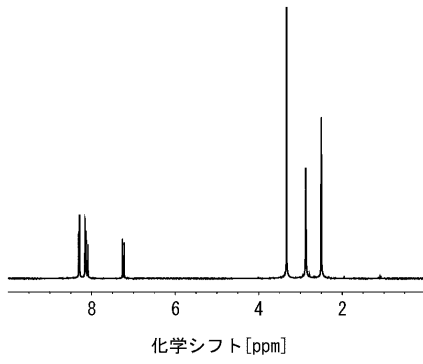
【産業上の利用可能性】

20

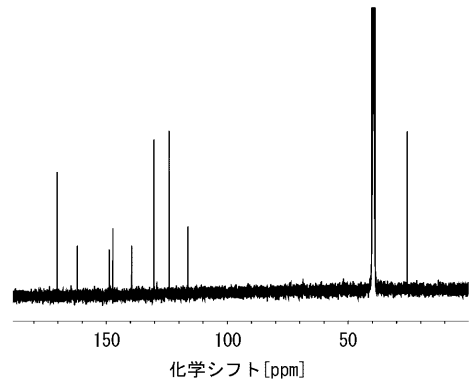
【0261】

本発明のトルキシン酸系ポリマーは、航空宇宙分野をはじめ、例えば、航空機用部品、自動車、鉄道車両用部品、船舶用部品、機械部品、電気部品、電子部品、コンピュータ用部品などの用途に使用することが期待されるものである。

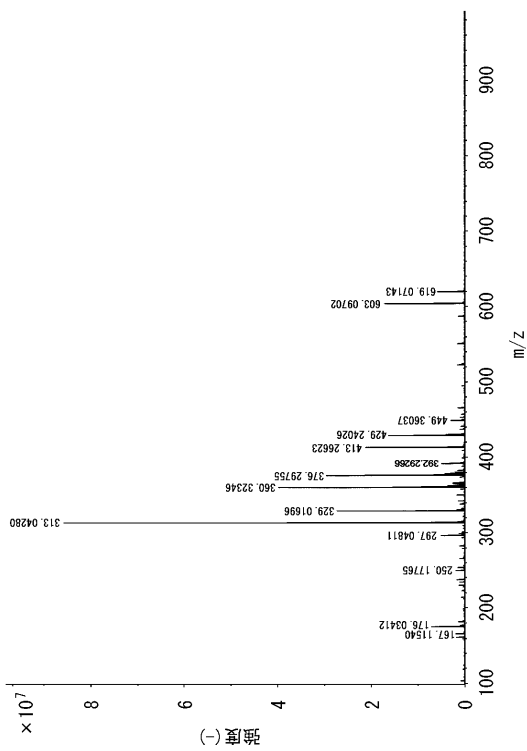
【 図 1 】



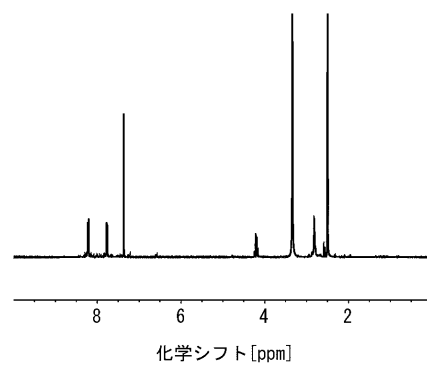
【 図 2 】



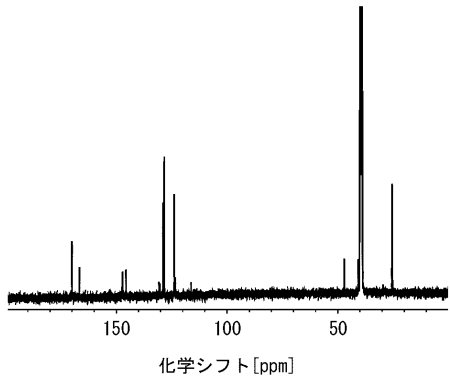
【 図 3 】



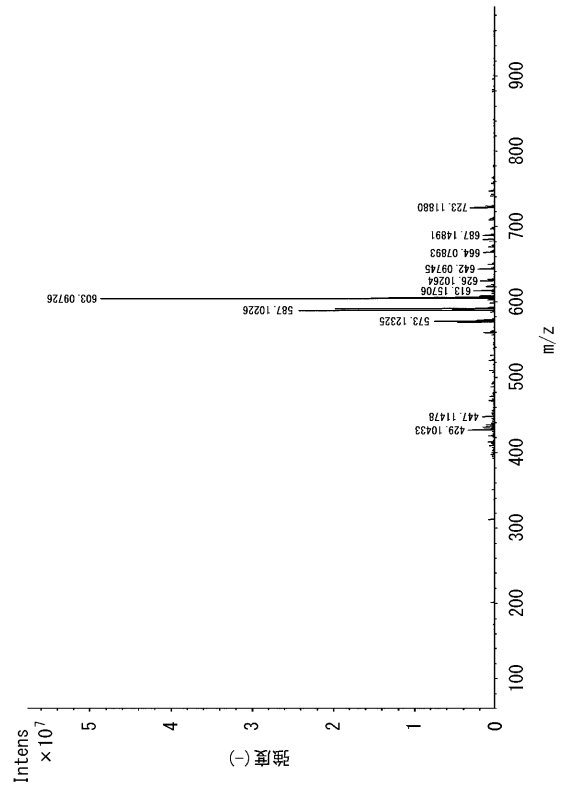
【 図 4 】



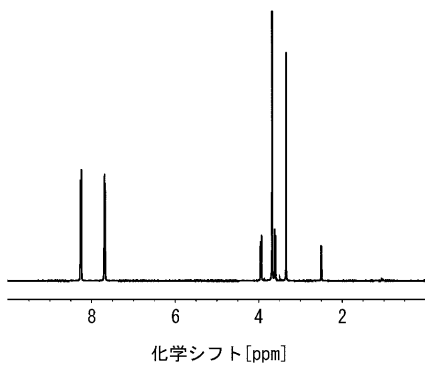
【 図 5 】



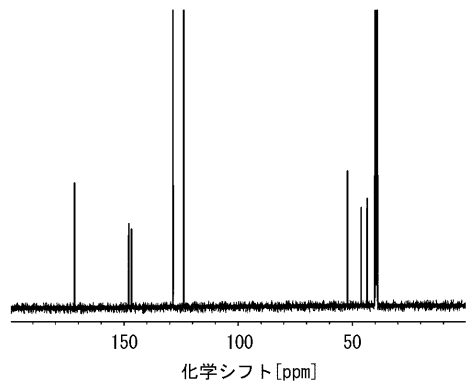
【 図 6 】



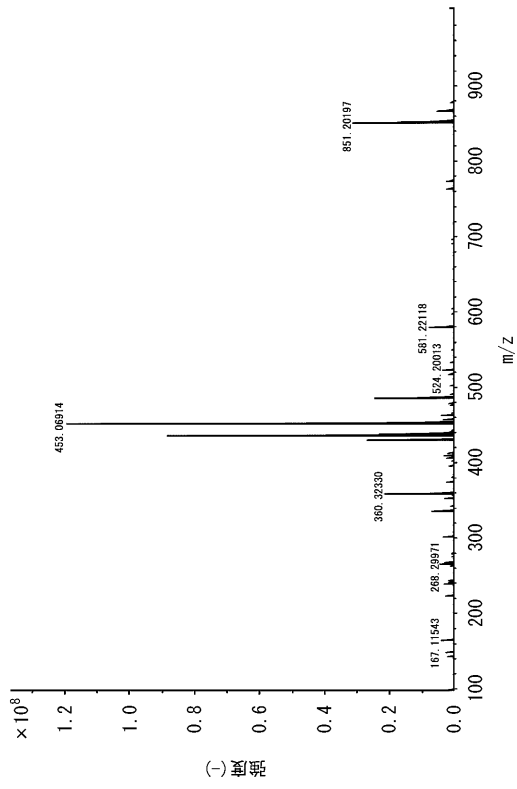
【 図 7 】



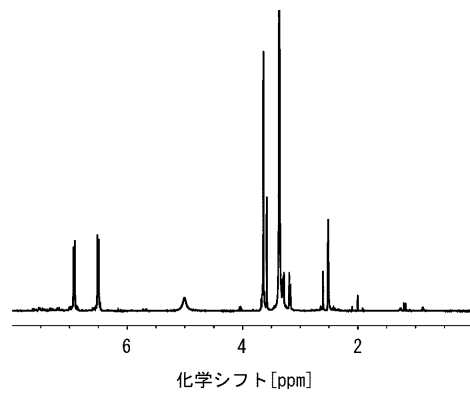
【 図 8 】



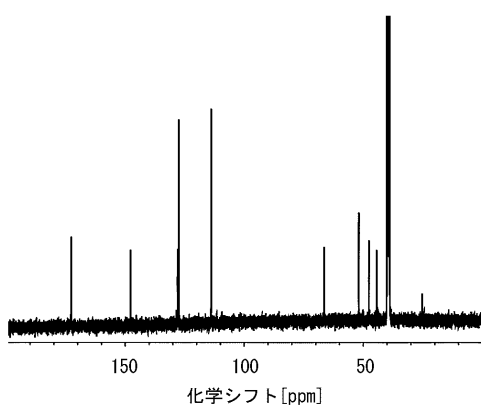
【 図 9 】



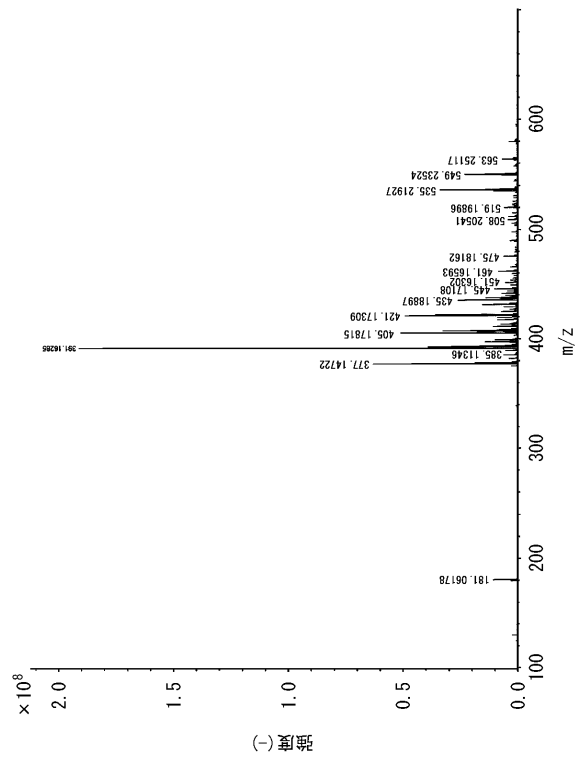
【 図 1 0 】



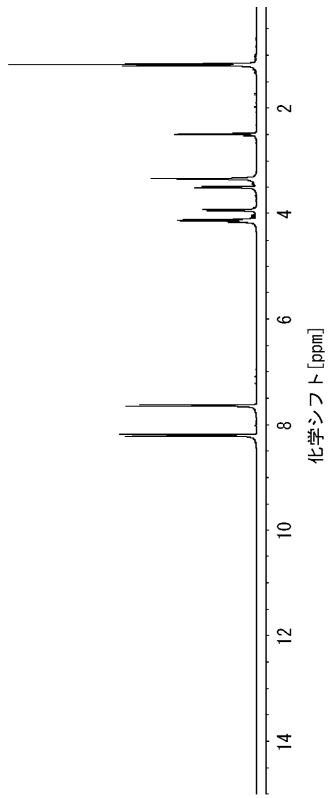
【 図 1 1 】



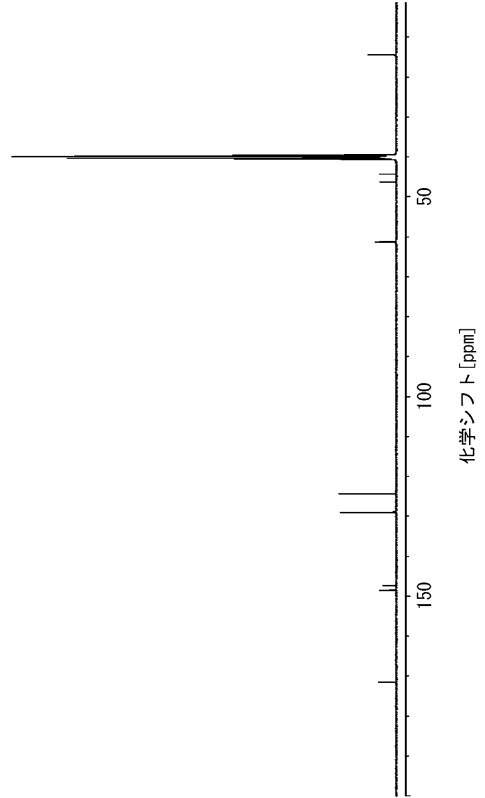
【 図 1 2 】



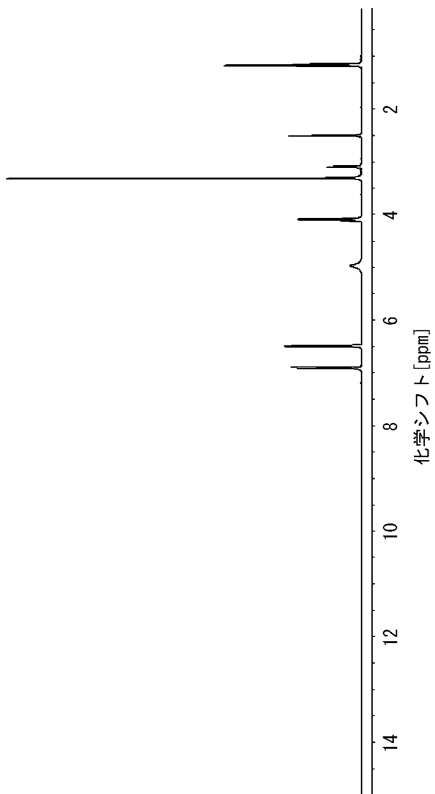
【 図 1 3 】



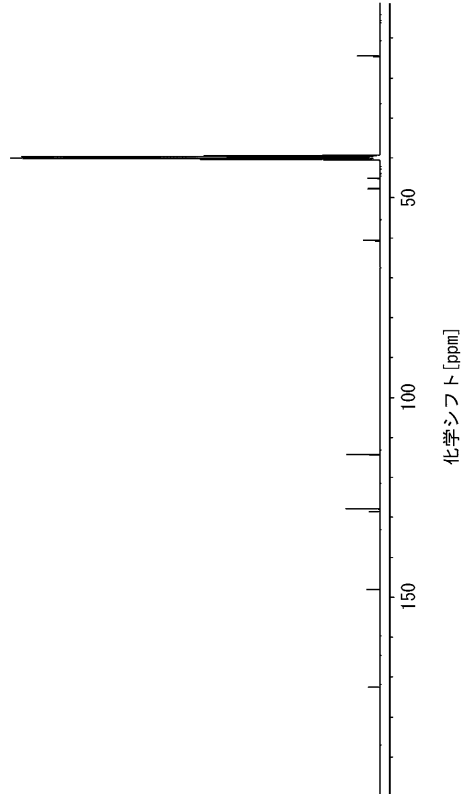
【 図 1 4 】



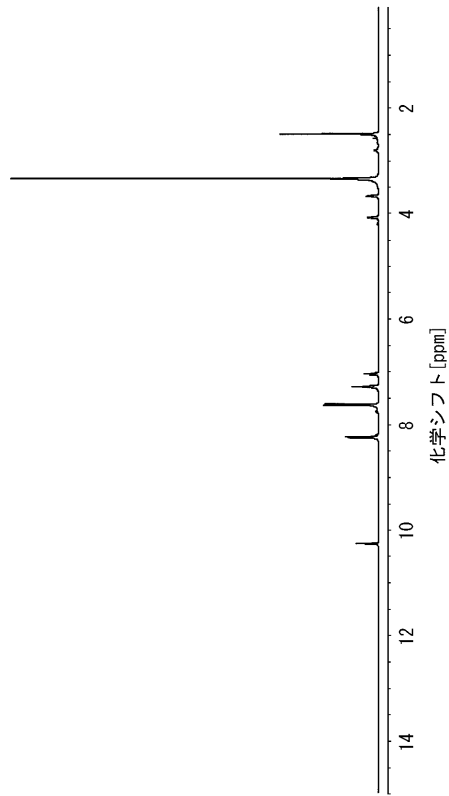
【 図 1 5 】



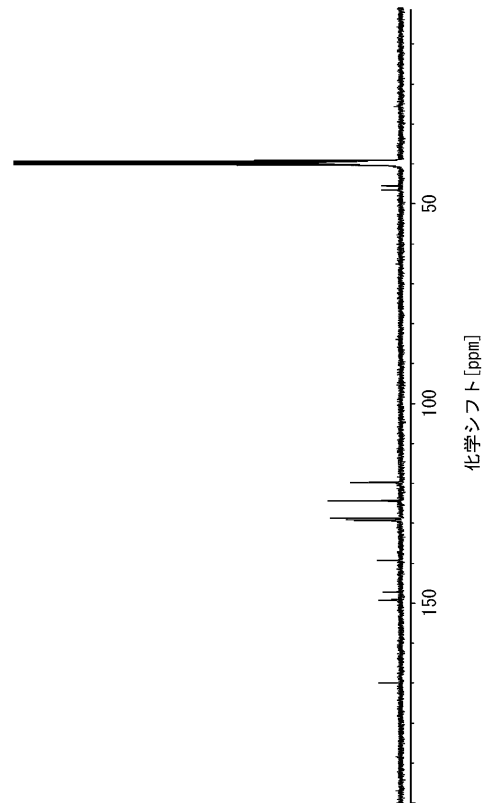
【 図 1 6 】



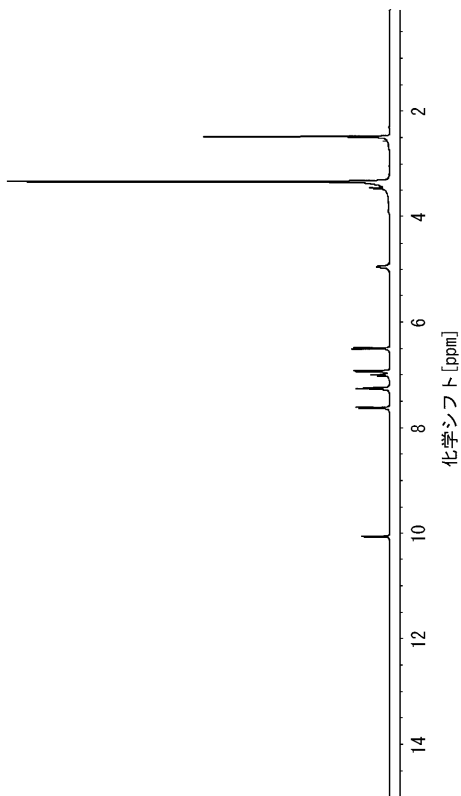
【 図 1 7 】



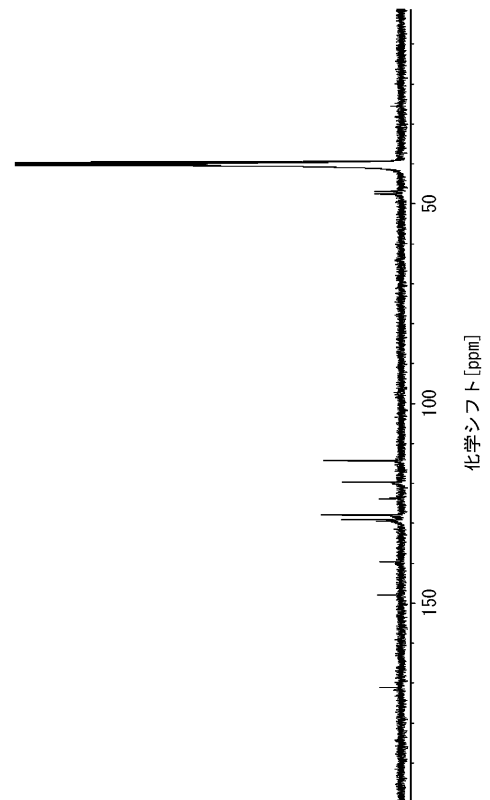
【 図 1 8 】



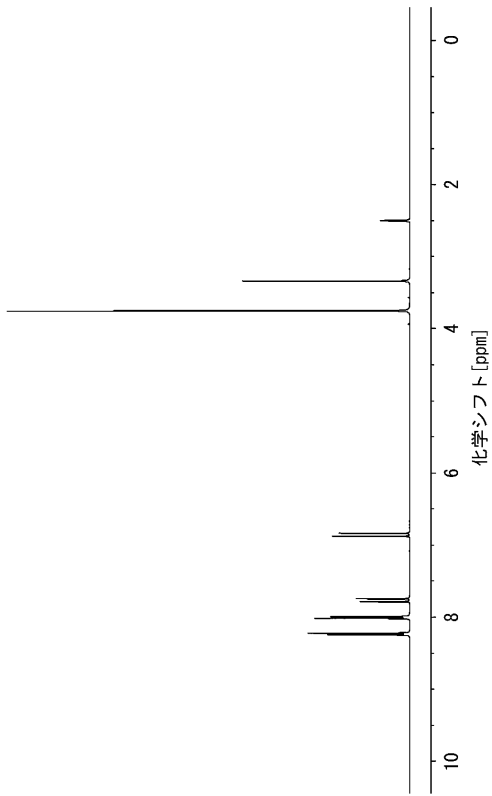
【 図 1 9 】



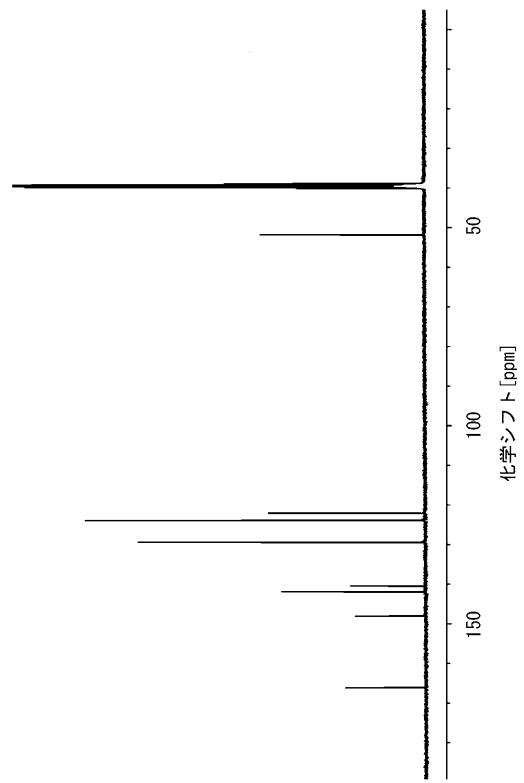
【 図 2 0 】



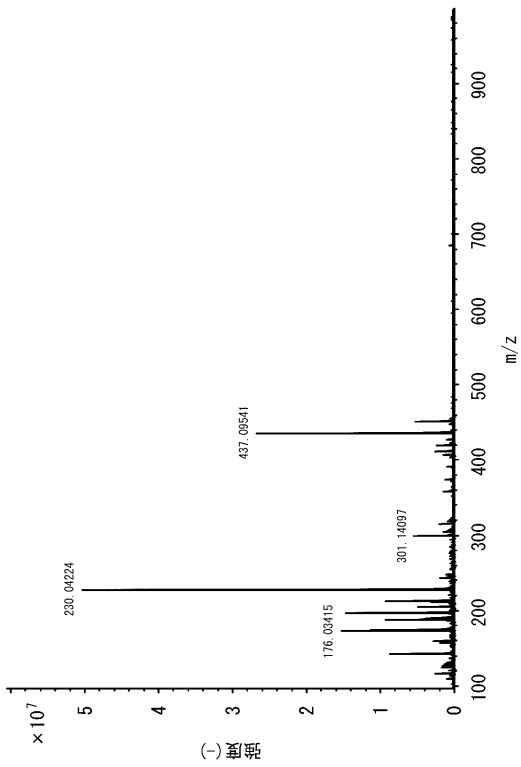
【 図 2 1 】



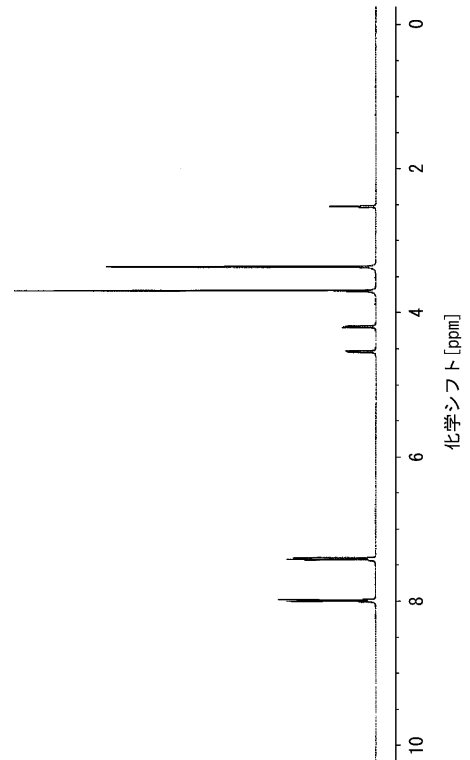
【 図 2 2 】



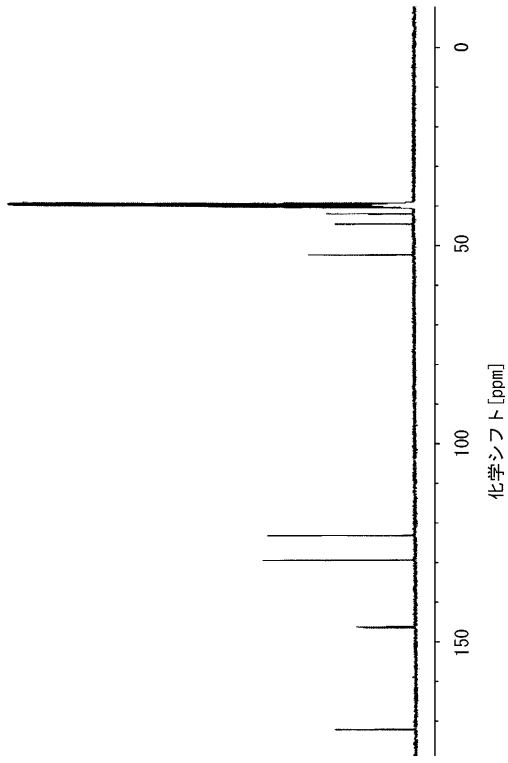
【 図 2 3 】



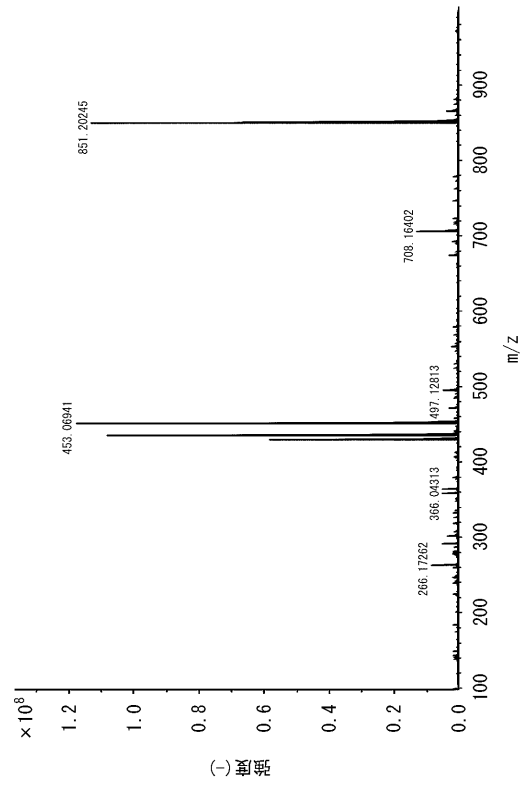
【 図 2 4 】



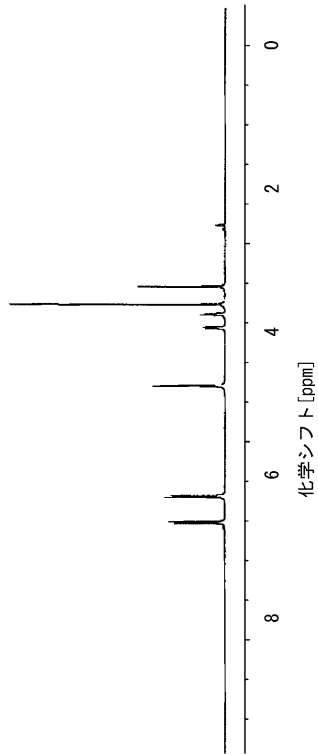
【 図 2 5 】



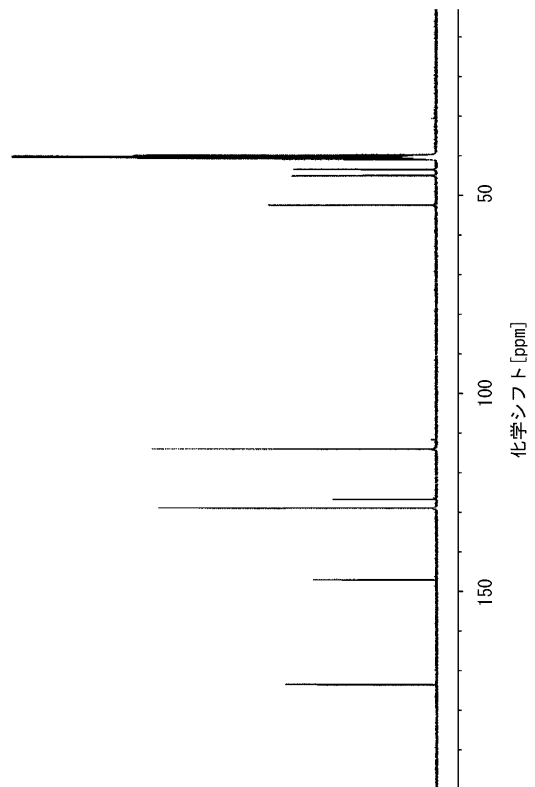
【 図 2 6 】



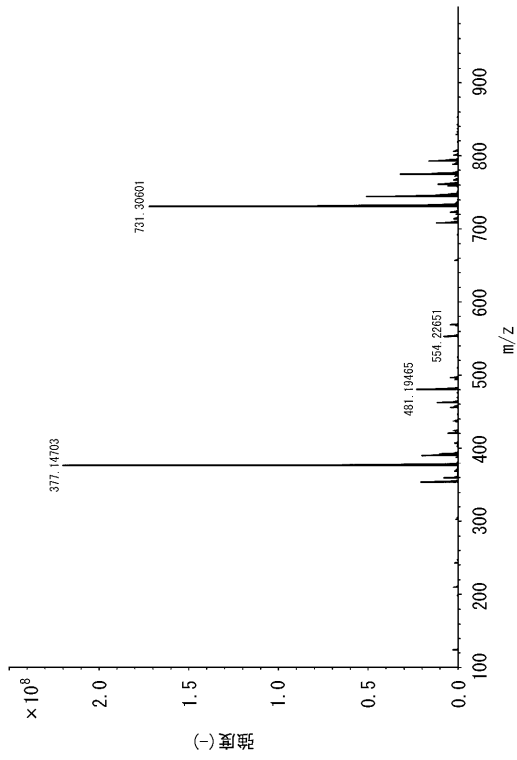
【 図 2 7 】



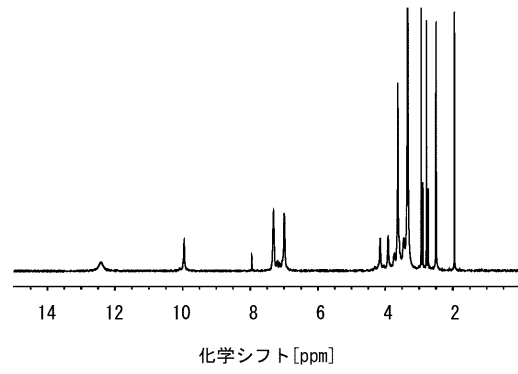
【 図 2 8 】



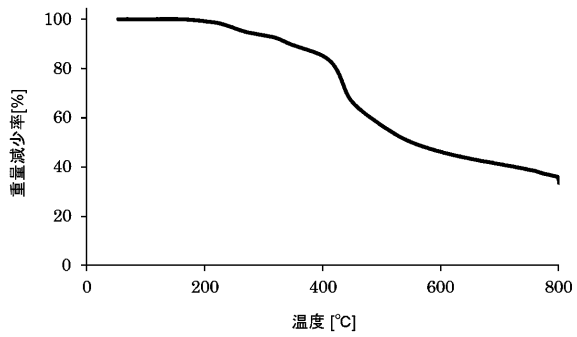
【 図 2 9 】



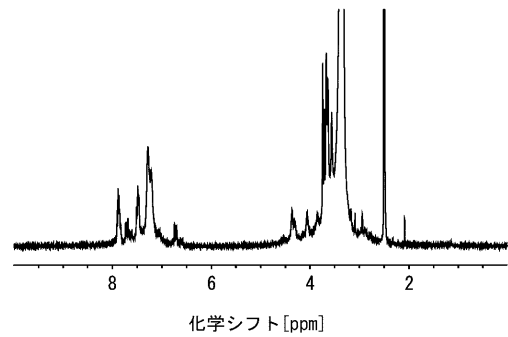
【 図 3 0 】



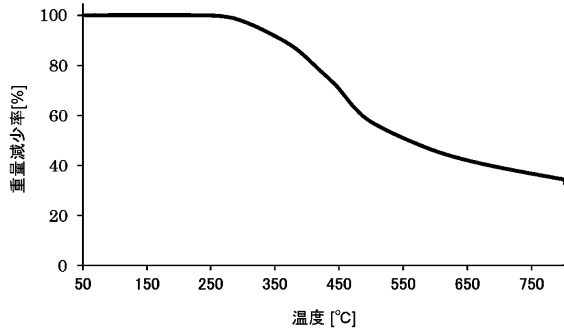
【 図 3 1 】



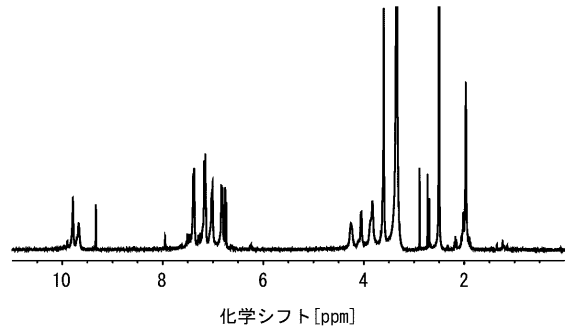
【 図 3 2 】



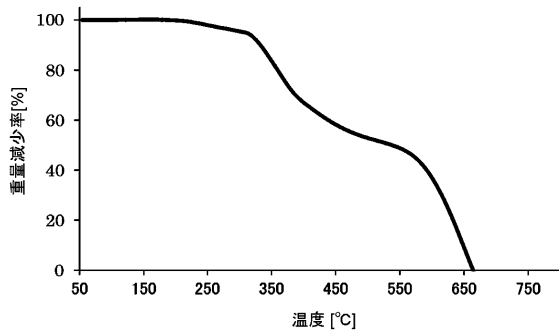
【 図 3 3 】



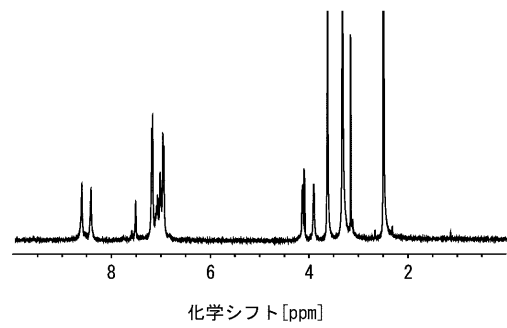
【 図 3 4 】



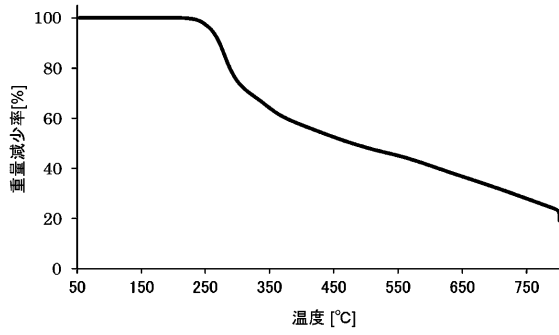
【 図 3 5 】



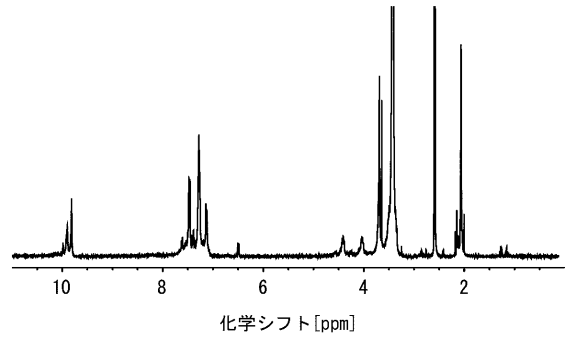
【 図 3 6 】



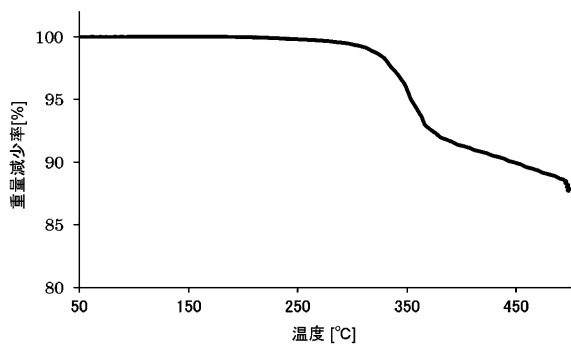
【 図 3 7 】



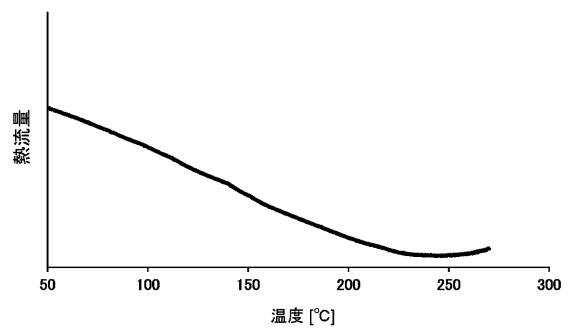
【 図 3 8 】



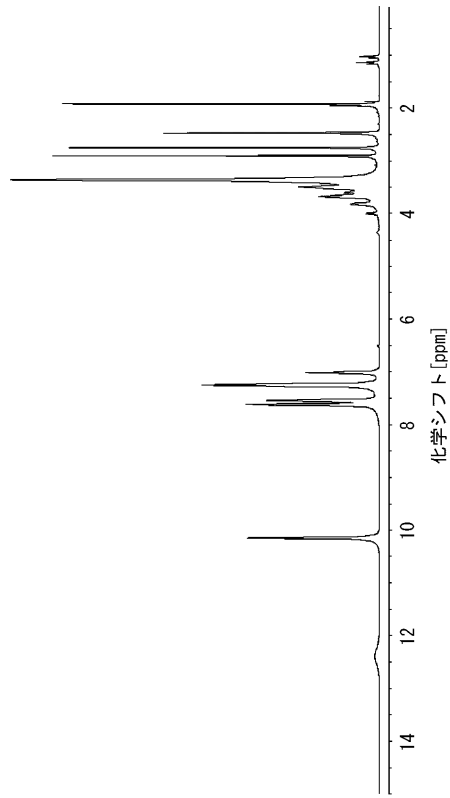
【 図 3 9 】



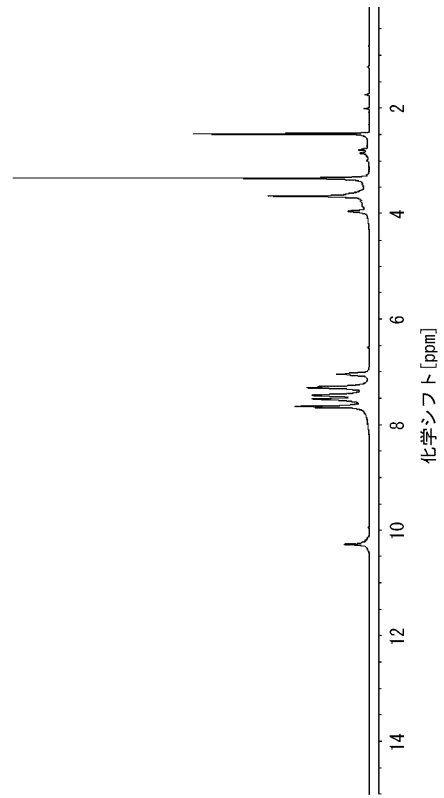
【 図 4 0 】



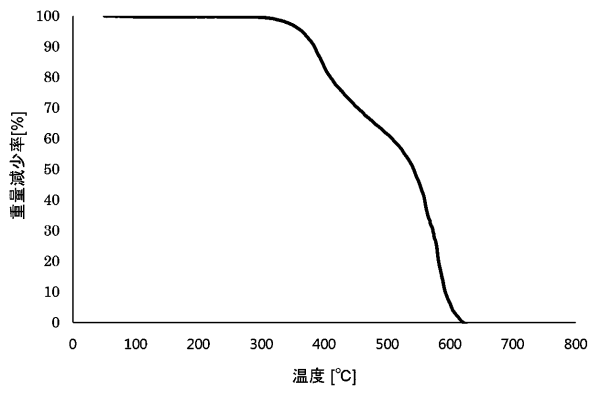
【 図 4 1 】



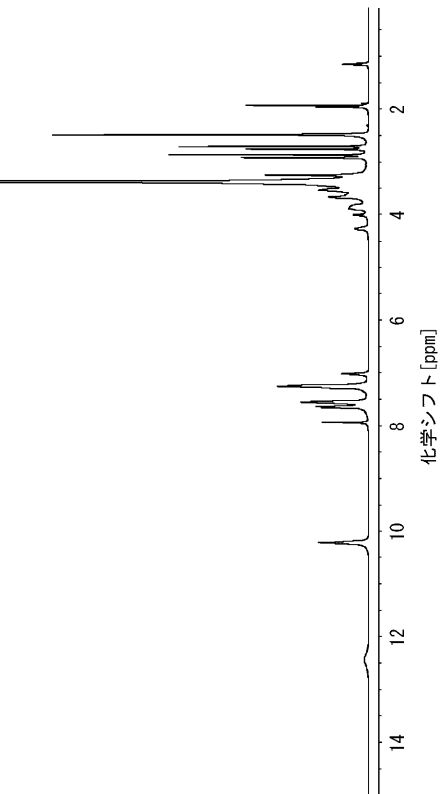
【 図 4 2 】



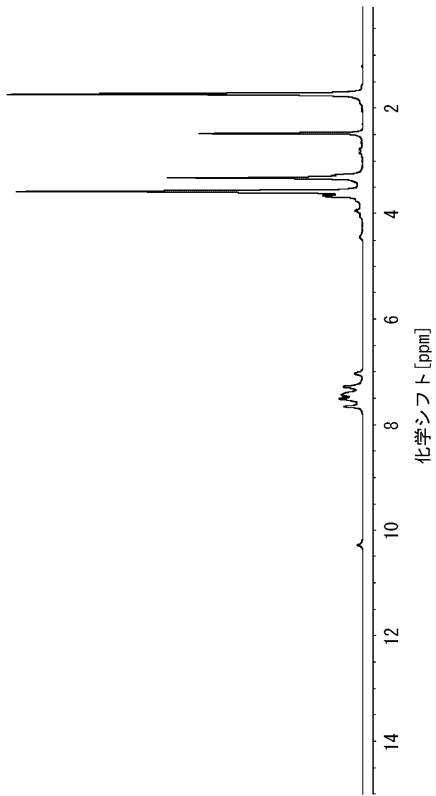
【 図 4 3 】



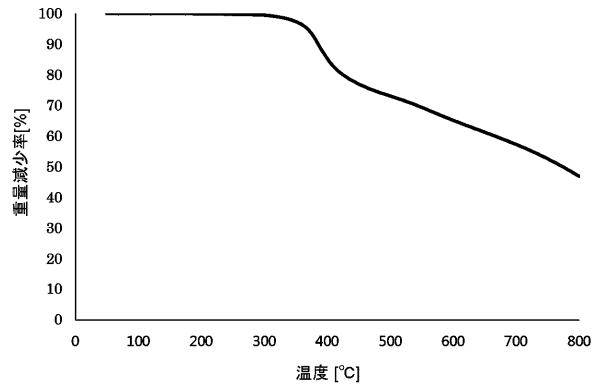
【 図 4 4 】



【 図 4 5 】



【 図 4 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 伊吹 友佑

石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学内

(72)発明者 シン ホジュン

石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB46 BJ20 BJ50 BT22 BU46 BV64

4J001 DA01 DB02 DD13 EB14 EB55 EC14 EC23 EC65 FA01 FB03

FC03 GA13 JA04 JA05 JA07 JB01 JB03 JB32 JB33 JB34

4J034 BA02 CA15 CB03 CC12 CC26 CC43 CC52 CC61 CC68 CD06

HA01 HA07 HA11 HC12 HC61 HC71 JA02 QA05 QB05 RA11

RA12 RA14

4J043 PA04 PA19 PC075 PC076 QB15 QB26 QB31 RA35 SA06 SA63

SB01 SB03 TA14 TA22 TB01 UA021 UA022 UA131 XA16 YA06

ZA17 ZA23 ZB47 ZB51