

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4229262号
(P4229262)

(45) 発行日 平成21年2月25日(2009.2.25)

(24) 登録日 平成20年12月12日(2008.12.12)

(51) Int. Cl.		F I
C07C 209/00	(2006.01)	C O 7 C 209/00
C07C 51/41	(2006.01)	C O 7 C 51/41
C07C 57/16	(2006.01)	C O 7 C 57/16
C07C 211/27	(2006.01)	C O 7 C 211/27
C08K 5/17	(2006.01)	C O 8 K 5/17

請求項の数 5 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-201880 (P2002-201880)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成14年7月10日(2002.7.10)	(74) 代理人	110000338 特許業務法人原謙三国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2003-146944 (P2003-146944A)	(74) 代理人	100080034 弁理士 原 謙三
(43) 公開日	平成15年5月21日(2003.5.21)	(74) 代理人	100113701 弁理士 木島 隆一
審査請求日	平成16年12月10日(2004.12.10)	(74) 代理人	100116241 弁理士 金子 一郎
(31) 優先権主張番号	特願2001-257028 (P2001-257028)	(72) 発明者	松本 章一 大阪府河内長野市南花台5丁目10-8
(32) 優先日	平成13年8月27日(2001.8.27)	(72) 発明者	小谷 徹 兵庫県神戸市須磨区神の谷4丁目2-32
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光応答性高分子、カルボン酸アンモニウムの結晶の製造方法およびカルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボン酸の結晶と、アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とを、液体媒質の非存在下で混合し、

上記カルボン酸の結晶として、カルボキシル基を有する共役ジエンを用い、上記アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物として、次式 RCH_2NH_2 (式中、Rは炭素数5以上の直鎖アルキル基またはアリール基を表す) で表される第1級アミンを用いることを特徴とするカルボン酸アンモニウムの結晶の製造方法。

【請求項2】

カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶と、次式 $R'NH_2$ (式中、R'は、官能基を有していてもよい炭化水素基を表す) で表される第1級アミンとを、液体媒質の非存在下で混合して、カルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶を得ることを特徴とするカルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶の製造方法。

【請求項3】

カルボキシル基を有する共役ジエンと、次式 RCH_2NH_2 (式中、Rは炭素数5以上の直鎖アルキル基またはアリール基を表す) で表される第1級アミンとを、液体媒質の非存在下で混合し、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの結晶を得る第1のステップと、

アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの結晶を固相で重合させ、アンモ

ニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を得る第2のステップと、

アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を加熱することによりアンモニウムイオンを脱離させ、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を得る第3のステップと、

カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶と、次式 $R'NH_2$ (式中、 R' は、官能基を有していてもよい炭化水素基を表す) で表される第1級アミンとを、液体媒質の非存在下で混合する第4のステップとを含むことを特徴とするカルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶の製造方法。

【請求項4】

請求項2または3に記載の、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を用い、次の一般式 $-Ar-N=N-Ar'-$ (上記式中、 Ar および Ar' は、それぞれ独立して、芳香族炭化水素2価基を表す) で表される2価基を持つアミンを用い、このアミンを上記層状結晶にインターカレートさせることを特徴とするカルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶の製造方法。

【請求項5】

請求項4に記載の製造方法により得られた、カルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶であることを特徴とする光応答性高分子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、層状の結晶性高分子中に光応答性基を含むゲスト化合物がインターカレートされた新規な光応答性高分子、およびその製造に適したカルボン酸アンモニウム塩の結晶の製造方法であって、カルボン酸の結晶とアミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とを用いてカルボン酸アンモニウムの結晶を製造する方法に関するものである。より詳細には、本発明は、カルボン酸を有する層状の結晶性高分子中にアゾ基を含むアミンがゲスト化合物としてインターカレートされたものであって、光照射によりアゾ基がシス-トランス異性化して吸収特性や構造が変化する光応答性高分子、およびその製造に適した簡便なカルボン酸アンモニウム塩の結晶の製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、カルボン酸の結晶とアミンとを用いてカルボン酸アンモニウムの結晶を製造する方法が知られている。

【0003】

例えば、本願発明者等は、ムコン酸の結晶と直鎖アルキルアミンとをメタノールや水のような溶媒に溶解させて混合した後、溶媒を除去し、得られた固体を再結晶することにより、ムコン酸アルキルアンモニウムの結晶が得られることを報告している。

【0004】

また、本願発明者等は、上記の方法で得たムコン酸アルキルアンモニウムの結晶に光、X線、線等を照射する固相重合により高分子結晶が生成すること、この高分子結晶を酸を用いて加水分解した後に溶媒を除去することによりポリムコン酸の層状結晶が得られることを報告している。

【0005】

さらに、本願発明者等は、上記の方法で得たポリムコン酸の層状結晶を、メタノールや水のような分散媒中に分散させた状態で、直鎖アルキルアミンと混合した後、分散媒を除去することにより、ポリムコン酸の層状結晶の層間に直鎖アルキルアミンがインターカレートされることを報告している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

ところが、上記従来の溶媒や分散媒を用いる方法では、溶媒や分散媒の分離操作や再結晶を必要とするので、カルボン酸アンモニウムの結晶を簡便に製造することができない。

【0007】

また、上記従来の分散媒を用いてインターカレートを行う方法では、アミンの種類によっては、重合体結晶が反応中に分散媒によって膨潤したり溶解したりするために、層状構造を有する高分子結晶を得ることができない場合があった。特に、分岐構造を持つアルキル第1級アミンや官能基を含む第1級アミンを用いた場合、ポリムコン酸の層状結晶が反応中に分散媒によって膨潤したり溶解したりするため、層状結晶の層間に分岐構造を持つアルキル第1級アミンや官能基を含む第1級アミンがインターカレートされた高分子結晶を得ることができなかった。

10

【0008】

また、従来より、光応答性の低分子化合物や光応答性高分子、光応答性高分子材料が知られている。例えば、アゾベンゼン誘導体（低分子化合物）が、紫外光照射によりシス体に異性化する一方、可視光照射あるいは加熱によりトランス体に異性化する性質（光応答性）を持つことはよく知られている。また、高分子の側鎖にアゾ基を含む置換基を化学的に結合させた光応答性高分子や、高分子マトリックス中に低分子アゾ化合物を分散した光応答性高分子材料が知られている。これらは、溶液の状態あるいはフィルム状固体の状態にして使用されている。

【0009】

また、一般的な層状結晶にアゾ基等の光応答性基を含むアミンをインターカレートする試みは、無機の層状結晶では多くなされている。無機層状結晶の中で、粘土鉱物、ケイ酸塩、金属酸化物は負電荷をもつため、陽イオン交換性を示す。そのため、粘土鉱物、ケイ酸塩、金属酸化物の無機層状結晶は、アミンをインターカレートしやすいことが知られている（季刊化学総説No. 42、無機有機ナノ複合物質、日本化学会編、学会出版センター（1999）、33～44頁参照）。例えば、無機層状結晶にアゾ基を含むアミンをインターカレートした例が報告されている（例えば、“Photocontrol of the Basal Spacing of Azobenzene-Magadiite Intercalation Compound”, M. Ogawa, T. Ishii, N. Miyamoto, K. Kuroda, Adv. Mater. 13, 1107-1109 (2001)や、“Preparation of a Cationic Azo benzene Derivative-Montmorillonite Intercalation Compound and the Photochemical Behavior”, M. Ogawa, Mater. Chem., 8, 1347-1349 (1996)）。

20

30

【0010】

しかしながら、通常の（アミノ基を含まない）アゾベンゼン誘導体と結晶性高分子とを混合しても、アゾベンゼン誘導体の光異性化によって結晶性高分子の構造変化を誘起させることは困難である。また、高分子に直接アゾ基を化学結合させるのは少なからず手間を要するので、上記従来の光応答性高分子は、製造が難しく、また、多様なものを製造することはさらに難しい。また、単にマトリックス中に低分子アゾ化合物を分散させるだけでは、安定性や機能（光応答性）が不十分である。

【0011】

また、無機層状結晶にアゾ基等の光応答性基を含むアミンをインターカレーションした光応答性材料は、溶液の状態あるいはフィルム状固体の状態で使用することが困難であるため、汎用性が低いという欠点がある。

40

【0012】

本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、従来の光応答性材料の問題点を解決しうる新規な光応答性高分子、およびこの光応答性高分子の製造に適した、簡便なカルボン酸アンモニウムの結晶の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明のカルボン酸アンモニウムの結晶の製造方法は、上記の課題を解決するために、カルボン酸の結晶とアミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とを液体媒質の非存在下で混合し、上記カルボン酸の結晶として、カルボキシル基を

50

有する共役ジエンを用い、上記アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物として、次式 RCH_2NH_2 (式中、Rは炭素数5以上の直鎖アルキル基またはアリール基を表す) で表される第1級アミンを用いることを特徴としている。

【0014】

上記方法によれば、カルボン酸が結晶状態でアミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と反応する。結晶状態での反応は、結晶という最も制御された反応場での反応であるため、立体特異的な反応が進行し、単一の生成物を得ることができる。また、上記方法によれば、溶媒や分散媒のような液体媒質を使用しないので、液体媒質の分離操作や再結晶が不要である。したがって、上記方法によれば、カルボン酸アンモニウムの結晶を簡便に製造することができる。

10

【0015】

また、上記方法は、こうした合成上の利点のみならず、液体媒質を使用しないので、廃棄液体媒質が発生することがなく、環境に優しいという利点もある。

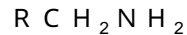
【0016】

なお、本願明細書において、「液体媒質」とは、液体の溶媒や液体の分散媒に代表される、化学反応には直接的に関与せず、化学反応が行なわれる場(反応場)を形成する液体物質を指すものとする。

【0017】

上記方法では、上記カルボン酸として、カルボキシル基を有する共役ジエン(共役ジエンカルボン酸; 少なくとも1つのカルボキシル基を有する共役ジエン)を用い、上記アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物として、次式

20



(式中、Rは炭素数5以上の直鎖アルキル基またはアリール基を表す)

で表される第1級アミンを用いると、固相での重合により層状結晶を生成可能なカルボン酸アンモニウムの結晶を得ることができる。

【0018】

また、上記カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の結晶を用いると、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶に対して、アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物がゲスト化合物としてインターカレートされた(ポリ)カルボン酸アンモニウムの結晶(カルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶)を得ることができる。

30

【0019】

また、上記方法では、上記カルボン酸の結晶として、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を用い、上記アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物として、次式



(式中、R'は、官能基を有していてもよい炭化水素基を表す)

で表される第1級アミンを用いた場合、カルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶を得ることができる。

【0020】

40

また、この場合、液体媒質を用いないことで、従来の分散媒に分散させる方法のように、重合体の結晶が反応中に分散媒によって膨潤したり、溶解したりすることがない。それゆえ、従来の分散媒を用いた方法では実現できなかった、分岐構造を持つアルキル第1級アミンや官能基を含む第1級アミンをカルボン酸の重合体の結晶の層間にインターカレートすることが可能となる。したがって、従来の分散媒を用いた方法では合成できない、分岐構造を持つアルキル第1級アミンや官能基を含む第1級アミンが層状結晶の層間にインターカレートされた状態の新たなカルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶の合成に応用できる。

【0021】

なお、「官能基」とは、炭化水素基以外の基を指すものとする。

50

【0022】

また、本発明のカルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶の製造方法は、上記の課題を解決するために、カルボキシル基を有する共役ジエンと、次式 RCH_2NH_2 (式中、Rは炭素数5以上の直鎖アルキル基またはアリール基を表す) で表される第1級アミンとを、液体媒質の非存在下で混合し、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの結晶を得る第1のステップと、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの結晶を固相で重合させ、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を得る第2のステップと、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を加熱することによりアンモニウムイオンを脱離させ、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を得る第3のステップと、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶と、次式 $R'NH_2$ (式中、R'は、官能基を有していてもよい炭化水素基を表す) で表される第1級アミンとを、液体媒質の非存在下で混合する第4のステップとを含むことを特徴としている。

10

【0023】

上記方法では、第4のステップで、カルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶が生成する。

【0024】

上記方法によれば、全てのステップで、結晶状態で反応を行う。結晶状態での反応は、結晶という最も制御された反応場での反応であるため、立体特異的な反応が進行し、単一の生成物を得ることができる。

20

【0025】

また、上記方法によれば、全てのステップで溶媒や分散媒のような液体媒質を反応に使用しないので、液体媒質の分離操作や再結晶が不要である。

【0026】

したがって、上記方法によれば、カルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶を簡便に製造することができる。

【0027】

さらに、上記方法によれば、液体媒質を用いないことで、従来の分散媒に分散させる方法のように、重合体の結晶が反応中に分散媒によって膨潤したり、溶解したりすることがない。それゆえ、上記方法によれば、従来の分散媒を用いた方法では実現できなかった、分岐構造を持つアルキル第1級アミンや官能基を含む第1級アミンをカルボン酸の重合体の結晶の層間にインターカレートすることが可能となる。したがって、上記方法は、従来の分散媒を用いた方法では合成できない、分岐構造を持つアルキル第1級アミンや官能基を含む第1級アミンが層状結晶の層間にインターカレートされた状態の新規なカルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶の合成に応用できる。

30

【0028】

なお、第2のステップにおける固相での重合は、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの結晶に対して固相で放射線を照射することにより行ってもよく、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの結晶を、結晶状態を保持したまま熱重合することにより行ってもよい。

40

【0029】

また、本発明のカルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶の他の製造方法は、上記の課題を解決するために、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶と混合する化合物として、次の一般式 $-Ar-N=N-Ar'-$ (上記式中、ArおよびAr'は、それぞれ独立して、芳香族炭化水素2価基を表す) で表される2価基を光応答性基として持つアミンを用い、このアミンをゲスト化合物として層状結晶にインターカレートさせることを特徴としている。

【0030】

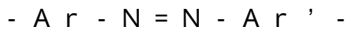
上記方法によれば、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶(層状の結晶性高分子)に対して、上記2価基を持つアミンがゲスト化合物としてインターカレートさ

50

れたカルボン酸アンモニウムの結晶、すなわち本発明にかかる光応答性高分子（後述）を簡便に製造することができる。

【0031】

本発明に係る光応答性高分子は、上記の課題を解決するために、カルボキシル基を有する重合体（特に、ポリムコン酸、ポリソルビン酸）の層状結晶（層状の結晶性高分子）中に、次の一般式



（上記式中、ArおよびAr'は、それぞれ独立して、芳香族炭化水素2価基を表す）で表される2価基を光応答性基として持つアミンがゲスト化合物としてインターカレートされた層状の高分子であることを特徴としている。

10

【0032】

上記構成によれば、アゾ基（-N=N-）を含む2価基を光応答性基として持つアミンをインターカレートしているため、光照射によりアゾ基がシス-トランス異性化して上記2価基が構造変化することを利用して、層状の結晶性高分子に対して上記2価基の構造変化に応じた結晶構造の変化、例えば層間距離の変化などを起こさせることができる。したがって、本発明によれば、光応答（光照射に対する応答）をして結晶構造が可逆的に変化する新規な結晶性の光機能性高分子を提供できる。本発明にかかるアゾ基を含む光機能性高分子は、光照射条件に応じてその層間距離が可逆的に変化するもので、光メモリー材料、記録材料に用いる光機能性材料、電気・電子材料に用いる光機能性材料等として使用できると考えられる。

20

【0033】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。

【0034】

本発明のカルボン酸アンモニウムの結晶の製造方法では、カルボン酸の結晶を、液体媒質の非存在下で、すなわち溶媒で溶解させたり分散媒で分散させたりすることなく結晶状態のまま、アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と混合する。

【0035】

上記カルボン酸としては、常温で固体のものであればよく、ソルビン酸、クロトン酸、チグリン酸等の一塩基性不飽和カルボン酸；ムコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の二塩基性不飽和カルボン酸；マロン酸、こはく酸、アジピン酸、シュウ酸等の二塩基性飽和カルボン酸等が挙げられる。さらに、上記カルボン酸として、カルボキシル基を有する重合体、例えばポリムコン酸やポリソルビン酸等を用いることも可能である。

30

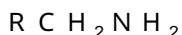
【0036】

アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物としては、特に限定されるものではなく（常温で固体でも液体でも気体でもよい）、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、オクチルアミン、ベンジルアミン、ドデシルアミン、1-ナフチルメチルアミン等の第1級アミン；第2級アミン；第3級アミン；アンモニア等が挙げられる。

40

【0037】

ここで、上記カルボン酸として、ソルビン酸やムコン酸等のような、共役ジエン部分を有するカルボン酸（カルボキシル基を有する共役ジエン）を用い、上記アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物として、次式



（式中、Rは炭素数5以上の直鎖アルキル基またはアリール基を表す）

で表される第1級アミン（以下、アミン（A）と称する）を用いると、固相での重合により層状結晶を生成可能なカルボン酸アンモニウムの結晶を得ることができる。

【0038】

50

アミン(A)としては、液体でも固体でも気体でもよく、特に限定されるものではない。上記アミン(A)としては、オクチルアミン、ベンジルアミン、ドデシルアミン、1-ナフチルメチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、デシルアミン等が挙げられる。これらのうち、アミン(A)として、カラム構造を作り易い分子構造を持つアミン、具体的には、ベンジルアミン、ドデシルアミン、および1-ナフチルメチルアミンからなる群より選択される少なくとも1種の化合物が好ましく、1-ナフチルメチルアミンが特に好ましい。

【0039】

また、Rで表される基は、炭素数7以上の直鎖アルキル基、またはアリール基であることがより好ましく、炭素数9以上の直鎖アルキル基、またはアリール基であることがさらに好ましい。

10

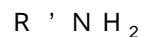
【0040】

また、上記カルボン酸の結晶として、ソルビン酸やムコン酸等のような、共役ジエン部分を有するカルボン酸(カルボキシル基を有する共役ジエン)の重合体の結晶を用いると、ホスト種としてのカルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶に対して、アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物がゲスト種(ゲスト化合物)として層状結晶の層間にインターカレートされた構造の結晶(カルボン酸アンモニウムの重合体の結晶)を得ることができる。

【0041】

カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶と混合する化合物としては、特に限定されるものではなく、第1級アミン；N-メチルベンジルアミン等の第2級アミン；N,N-ジメチルドデシルアミン、トリドデシルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン等の第3級アミン等が挙げられる。これらのうち、次式

20



(式中、R'は、官能基を有していてもよい炭化水素基(炭素数1以上)を表す)で表される第1級アミンが好ましい。

【0042】

また、上記カルボン酸の結晶として、ソルビン酸やムコン酸等のような、共役ジエン部分を有するカルボン酸(カルボキシル基を有する共役ジエン)の重合体の結晶を用い、上記アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物として、次式

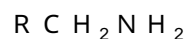
30



(式中、R'は、官能基を有していてもよい炭化水素基(炭素数1以上)を表す)で表される第1級アミン(以下、アミン(B)と称する)を用いると、カルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶を得ることができる。

【0043】

上記アミン(B)としては、前記の式



(式中、Rは炭素数5以上の直鎖アルキル基またはアリール基を表す)

で表される第1級アミン以外に、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン等のような炭素数5未満の直鎖アルキル第1級アミン；イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン等のような分岐を持つ第1級アミン；シクロヘキシルアミン等のような環状構造を持つ第1級アミン；ヘキサメチレンジアミン等のジアミン；エタノールアミンやアミノ酸等のような官能基を含む第1級アミンを使用することもできる。

40

【0044】

カルボン酸とアミンとの使用量の比は、理論量比、すなわちカルボン酸が有するカルボキシル基とアミンが有するアミノ基の数が等しくなるようにすることが好ましい。

【0045】

カルボン酸の結晶と、常温で固体または液体のアミンとの混合方法としては、乳鉢中ですりつぶしながら混合する方法が好ましい。混合時間は、特に限定されるものではなく、例

50

えば、乳鉢中ですりつぶしながら混合する場合には30分間程度で十分である。

【0046】

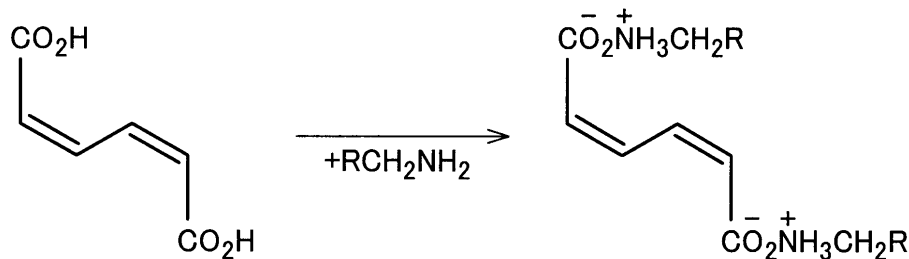
次に、本発明の方法を用いて、カルボキシル基を有する共役ジエンと第1級アミンとから、各種の第1級アミンが層間にインターカレートされたポリカルボン酸アンモニウムの層状結晶を得る方法について説明する。ここでは、カルボキシル基を有する共役ジエンとして、(Z,Z)-ムコン酸を用いた場合を例に挙げて説明する。

【0047】

まず、第1のステップでは、カルボキシル基を有する共役ジエンとしての(Z,Z)-ムコン酸の結晶と、前記のアミン(A)とを、液体媒質の非存在下で混合する。これにより、次式

【0048】

【化1】



【0049】

で示すように、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンとしての(Z,Z)-ムコン酸アンモニウムの結晶が生成する。

【0050】

(Z,Z)-ムコン酸アンモニウムの結晶は、図1の(a)に示すように、(Z,Z)-ムコン酸アンモニウム分子1がスタッキングしてできるカラム構造がみられる。すなわち、(Z,Z)-ムコン酸アンモニウムの結晶は、(Z,Z)-ムコン酸アニオン分子3と第2級アンモニウムイオン(RCH₂NH₃⁺)分子2とが層状に配列された状態でイオン結合することで、形成されている。(Z,Z)-ムコン酸アンモニウムの結晶内では、互いに平行な複数の平面(層)上にそれぞれ複数の(Z,Z)-ムコン酸アニオン分子3の中心が揃い、共役平面を形成する。また、各(Z,Z)-ムコン酸アニオン分子3および各第2級アンモニウムイオン分子2は、上記平面に対して垂直に配向する。

【0051】

(Z,Z)-ムコン酸の結晶は、アミン(A)との接触面積を大きくして反応速度を高めるために結晶サイズを小さくすることが望ましい。したがって、(Z,Z)-ムコン酸の結晶と第1級アミンとの混合方法としては、乳鉢中ですりつぶしながら混合する方法が好ましい。混合時間は、特に限定されるものではなく、例えば、乳鉢中ですりつぶしながら混合する場合には30分間程度で十分である。

【0052】

(Z,Z)-ムコン酸とアミン(A)との使用量の比は、理論量比、すなわちムコン酸1モル当たりのアミン(A)の使用量が2モルとなるような比にすることが好ましい。

【0053】

次に、第2のステップでは、次に、第2のステップでは、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンとしての(Z,Z)-ムコン酸アンモニウムの結晶を、結晶状態に保持しながら固相で重合させる。これにより、(Z,Z)-ムコン酸アンモニウムがラジカル連鎖反応機構で重合し、次式

【0054】

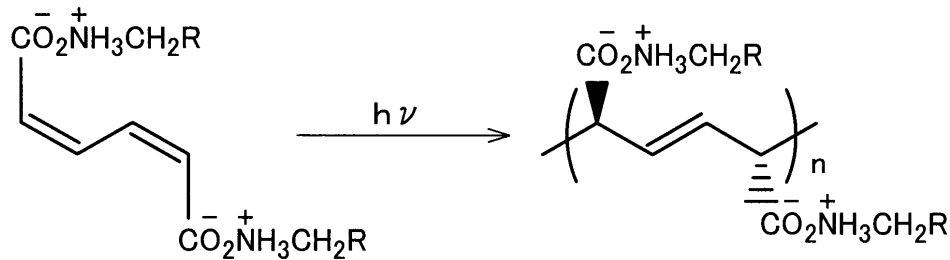
【化2】

10

20

30

40



【 0 0 5 5 】

で示すように、2, 5 - ポリムコン酸アンモニウムが生成する。なお、上記式中、 n は繰り返し構造単位の数を表す。 n は、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) により確認でき、一般に10 ~ 10,000, 000の範囲内、典型的には、100 ~ 100,000である。

10

【 0 0 5 6 】

このとき、(Z, Z) - ムコン酸アンモニウムの結晶内では、前述したようにムコン酸アニオン分子3が層状に配列されている。そのため、重合反応は、この層状配列(結晶格子)の支配下で、単量体分子が結晶内において最小限の動きを伴って重合するトポケミカル(topochemical)重合となる。その結果、高分子量で、かつ、繰り返し構造単位中の立体中心が全て制御された、高度な立体規則性を持つ2, 5 - ポリムコン酸アンモニウムの層状結晶が生成する。したがって、上記固相重合により得られる重合体(2, 5 - ポリムコン酸アンモニウム)の結晶は、単量体((Z, Z) - ムコン酸アンモニウム)の結晶と同一の空間対称性を持ち、また、この重合体中の繰り返し構造単位の重心は、単量体の重心とほぼ一致する。

20

【 0 0 5 7 】

上記の2, 5 - ポリムコン酸アンモニウムの層状結晶は、図1の(b)に示すように、2, 5 - ポリムコン酸アニオン(カルボキシレートイオン)分子4で形成された複数の層(ポリカルボン酸層)の間に第2級アンモニウムイオン(カウンターアンモニウムカチオン)分子2がインターカレートされ、第2級アンモニウムイオン分子2が完全配向した構造を持つ。このとき、2, 5 - ポリムコン酸アンモニウムの層状結晶の層間隔 d_1 は、アミン(A)の炭素鎖の長さに応じて変化する。

30

【 0 0 5 8 】

上記重合体の結晶中には、単量体の結晶構造内に形成されている水素結合ネットワークと同様の規則正しい水素結合ネットワークが形成される。この水素結合ネットワークは、結晶構造解析の結果より確認されており、また、幾つかのパターンに分類できることが分かっている(J. Am. Chem. Soc., 121(48), 11122-11129 (1999)参照)。

【 0 0 5 9 】

以上のように、分子間の相互作用を利用して、ジエン部分が重合に都合の良いようにスタッキングするよう分子配列をデザインしたトポケミカル重合により、立体規則性だけでなく二次元構造も制御された重合体を合成できる。

【 0 0 6 0 】

上記固相重合はX線照射により非常に速く進行するが、イメージプレートやCCD(電荷結合素子)カメラシステムを搭載した迅速解X線結晶構造解析により、固相重合前後の結晶構造の変化を解析することが可能である。この迅速解X線結晶構造解析とNMR(核磁気共鳴)スペクトル測定の結果より、得られる重合体は、メゾ - ジイソタクチックトランス - 2, 5 - 構造を持つ立体規則性重合体であることが確認されている。

40

【 0 0 6 1 】

上記固相重合は、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンとしての(Z, Z) - ムコン酸アンモニウムの結晶に対し、固相で放射線を照射する方法(以下、「放射線重合法」と称する)で行ってもよく、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンとしての(Z, Z) - ムコン酸アンモニウムの結晶をその結晶状態を保ちながら熱重合

50

させる方法（以下、「熱重合法」と称する）で行ってもよく、これらを併用してもよい。放射線重合法と熱重合法とを比較すると、得られる結晶の純度の点では放射線重合法（特にX線やγ線を用いた場合）が有利である。一方、熱重合法は、放射線重合法と比べて、大掛かりな反応装置を必要としない、X線やγ線等を用いた場合のような被爆の危険性が全くなく安全性が高い、といった利点がある。

【0062】

上記放射線重合法に用いる放射線としては、紫外線、X線、γ線等が挙げられる。透過性の高いX線やγ線を用いた場合、結晶全体で均一に開始反応が起こり、歪みや欠陥が特に少ない重合体結晶が作成できる。

【0063】

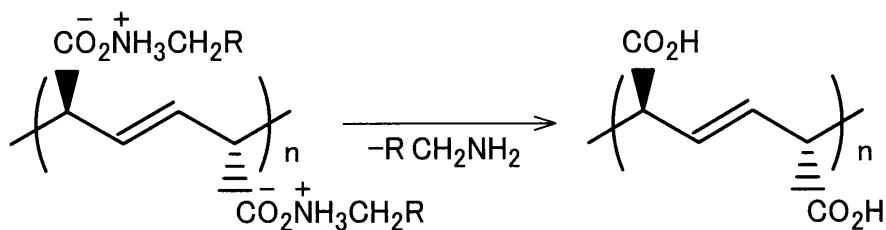
また、上記熱重合法における加熱温度は、(Z, Z)-ムコン酸アンモニウムが重合を開始する温度であればよいが、(Z, Z)-ムコン酸アンモニウムの融点または分解温度より低いことが好ましい。これにより、(Z, Z)-ムコン酸アンモニウムを結晶状態に保持したまま熱重合を行うことができる。ここで、上記モノマーの融点より低い温度は、(Z, Z)-ムコン酸アンモニウムが融解を開始する温度より低いことが好ましい。さらに、(Z, Z)-ムコン酸アンモニウムの分解温度より低い温度は、(Z, Z)-ムコン酸アンモニウムが分解を開始する温度より低いことが好ましい。さらに、熱重合における温度は、(Z, Z)-ムコン酸アンモニウムが分解を開始する温度以上の場合には、(Z, Z)-ムコン酸アンモニウムの重合の速度が速く、かつ上記重合の速度と分解の速度と差が大きい温度であることが好ましい。

【0064】

次に、第3ステップでは、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンとしての2,5-ポリムコン酸アンモニウムの結晶を加熱することにより熱分解させる。これにより、次式

【0065】

【化3】



【0066】

で示すように、アンモニウムイオンがアミンとして脱離し、2,5-ポリムコン酸アンモニウムの結晶が、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶としての2,5-ポリムコン酸の層状結晶に変換される。

【0067】

なお、2,5-ポリムコン酸アンモニウムの結晶を2,5-ポリムコン酸の層状結晶に変換する方法としては、塩酸等の酸を用いて加水分解する方法などを採用してもよいが、液体媒質を使用しない点で、上記の熱分解による方法が好ましい。酸を用いて加水分解する方法としては、例えば、2,5-ポリムコン酸アンモニウムの結晶を塩酸のメタノール溶液（水を含む）または水溶液に含浸させる方法がある。

【0068】

上記の変換により得られた2,5-ポリムコン酸の層状結晶は、図1の(c)に示すように、多数のポリマーシート4'からなり、アンモニウムイオンを可逆的に出し入れできる有機インターカレーション化合物として機能する。すなわち、2,5-ポリムコン酸の層状結晶は、種々のアミンをゲストとして取り込むことができる有機インターカレーションのホスト化合物（有機インターカレーション化合物）として有用である。一般的なインターカレート材料（インターカレーションに用いられる材料）は、グラファイト、金属酸化

10

20

30

40

50

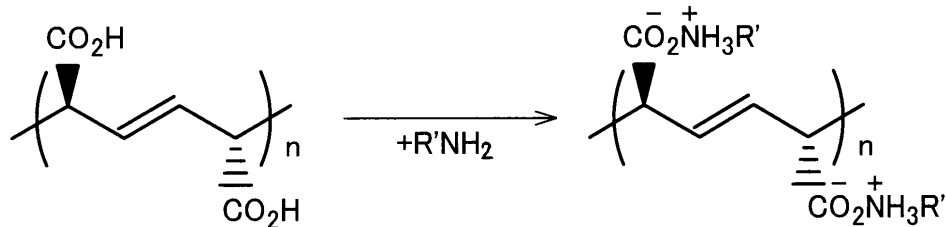
物、粘度鉱物等に代表される無機材料であるが、本発明に係る 2, 5 - ポリムコン酸の層状結晶は、そのような一般的なインターカレート材料とは異なり、有機物質のみで構成されたインターカレート材料である。

【0069】

最後に、第 4 のステップでは、2, 5 - ポリムコン酸の層状結晶と、前記のアミン (B) とを、液体媒質の非存在下で混合する。これにより、次式

【0070】

【化 4】



10

【0071】

で示すように、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの重合体の結晶 (アンモニウムイオンを層間にインターカレートした層状結晶) としての、2, 5 - ポリムコン酸アンモニウムの結晶が再度生成する。

【0072】

この 2, 5 - ポリムコン酸アンモニウムの結晶は、図 1 の (d) に示すように、2, 5 - ポリムコン酸アニオン (カルボキシレートイオン) 分子 4 で形成された複数の層の間に、アミン (B) の分子 5' が第 2 級アンモニウムイオン分子 5 としてインターカレートされた層状結晶構造を持つ。

20

【0073】

2, 5 - ポリムコン酸の結晶とアミン (B) との使用量の比は、収率の向上のためには 2, 5 - ポリムコン酸のカルボキシル基 1 モル当たりのアミン (B) の使用量が 2 モル以上となるような比にすることが好ましく、アミン (B) 理論量比、すなわち 2, 5 - ポリムコン酸のカルボキシル基 1 モル当たりのアミン (B) の使用量が 2 モルとなるような比にすることが最も好ましい。

30

【0074】

このとき、アミン (B) の炭素鎖の長さを変えると、2, 5 - ポリムコン酸アンモニウムの層状結晶の層間隔 d 2 もそれに依りて変化する。したがって、例えば、アミン (B) の炭素鎖の長さがアミン (A) の炭素鎖の長さより短い場合、第 4 のステップで得られる層状結晶の層間隔 d 2 は、図 1 の (d) に示すように、第 2 のステップで得られる層状結晶の層間隔 d 1 より短くなる。

【0075】

上記の第 4 ステップのインターカレーションによれば、アミン (B) として、特定の機能を発現する官能基を有するアミンを使用することで、特定の機能を発現する官能基を 2, 5 - ポリムコン酸結晶 (図 2 のポリマーシート 4') 内に導入することができる。特定の機能を発現する官能基を有するアミンを 2, 5 - ポリムコン酸の層状結晶内に導入した結晶は、様々な機能性高分子結晶としての応用が考えられ、例えば、光学分割、分子認識、有機磁性体、イオン伝導性材料、光応答性材料、刺激応答性材料、光反応性材料などとしての展開が期待できる。

40

【0076】

具体的には、アミン (B) として、キラル炭素を持つアミンを用いると、キラル炭素を持つアミンが 2, 5 - ポリムコン酸の層状結晶の層間にインターカレートされた機能性高分子結晶が得られる。例えば、図 2 に示すように、式 (1) (式中、R¹および R²は互いに異なる炭化水素基、X は炭化水素二価基を表す) で表される、キラル炭素に結合した水酸基を持つアミンを用いると、このアミンが層状結晶 (図 2 の 2, 5 - ポリムコン酸アニオ

50

ン分子4)の層間にインターカレートされた機能性高分子結晶が得られる。この機能性高分子結晶は、(R)-アルコールと(S)-アルコールとの混合物から、どちらか一方のアルコールのみを取り出す光学分割や、分子認識などに使用できると考えられる。

【0077】

また、アミン(B)として、大きな磁性モーメントを持つアミン、例えば、図2に示すように、式(2)(式中、Xは炭化水素二価基を表す)で表される、アミンオキシド部分を持つアミンを用いると、このアミンが2,5-ポリムコン酸の層状結晶の層間にインターカレートされた機能性高分子結晶が得られる。この機能性高分子結晶は、有機磁性体として使用できると考えられる。

【0078】

また、アミン(B)として、ポリオキシエチレン鎖等のポリオキシアルキレン鎖を持つアミン、例えば、図2に示すように、式(3)(式中、Xは炭化水素二価基、nは2以上の整数を表す)で表される、ポリオキシエチレン鎖を持つ第1級アミンを用いると、このアミンが2,5-ポリムコン酸の層状結晶の層間にインターカレートされた機能性高分子結晶が得られる。この機能性高分子結晶は、Liイオン等のイオンを伝導するイオン伝導性材料や、導電性材料として使用できると考えられる。

【0079】

また、アミン(B)として、窒素-窒素二重結合を持つアミン、例えば、図2に示すように、式(4)(式中、Xは炭化水素二価基を表す)で表される、アゾ基を持つアミンを用いると、このアミンが2,5-ポリムコン酸の層状結晶の層間にインターカレートされた機能性高分子結晶が得られる。この機能性高分子結晶は、図2に示すように、光エネルギーによって、インターカレートされたアミン(アンモニウムイオン)の配向が変化し、層間距離が変化すると考えられる。したがって、機能性高分子結晶は、この光応答性材料や刺激応答性材料として使用できると考えられる。すなわち、アミン(B)として窒素-窒素二重結合を持つアミンを用いることにより、光応答性材料や刺激応答性材料として使用可能な機能性高分子結晶が得られる。この機能性高分子結晶については、後段で詳細に説明する。

【0080】

また、アミン(B)として、炭素-炭素不飽和結合を持つアミン、例えば、図2に示すように、式(5)(式中、Xは炭化水素二価基、R³は炭化水素基を表す)で表される、ビニル基を持つアミンを用いると、このアミンが2,5-ポリムコン酸の層状結晶の層間にインターカレートされた機能性高分子結晶が得られる。この機能性高分子結晶は、光反応性材料や、特異な反応場を提供する材料として使用できると考えられる。

【0081】

以上のようにして、単量体((Z,Z)-ムコン酸アンモニウム)の合成から、単量体の重合、2,5-ポリムコン酸アンモニウムから2,5-ポリムコン酸への変換、2,5-ポリムコン酸へのアンモニウムイオンのインターカレーション、と全てのステップにおいて、液体媒質を反応に使用することなく、任意のアミン(B)が層間にインターカレートされた2,5-ポリムコン酸の層状結晶を得ることができる。

【0082】

なお、ここでは、カルボキシル基を有する共役ジエンとして(Z,Z)-ムコン酸を用いた場合について説明したが、(Z,Z)-ムコン酸に代えて、(E,E)-ムコン酸や(E,Z)-ムコン酸等のような他の、-不飽和二塩基性カルボン酸；ソルビン酸等のような、-不飽和一塩基性カルボン酸等を用いることもできる。

【0083】

(Z,Z)-ムコン酸に代えて(E,E)-ムコン酸を用いた場合、第2ステップにおいて、(Z,Z)-ムコン酸を用いた場合と同一の構造の重合体を得られる。これは、第1のステップで同じ方向を向いた単量体がカラム状にスタッキングするためであり、結晶構造のモデルから確認されている。

【0084】

10

20

30

40

50

また、カルボキシル基を有する共役ジエンとして (Z, Z) - ムコン酸に代えて (E, E) - ムコン酸またはソルビン酸を用いる場合、アミン (A) として、1 - ナフチルメチルアミンを用いることが好ましい。

【0085】

次に、前記の機能性高分子結晶、すなわち本発明にかかる光応答性高分子について、詳細に説明する。

【0086】

本発明に係る光応答性高分子は、前述したカルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶と、アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とを液体媒質の非存在下で混合するカルボン酸アンモニウムの結晶の製造方法において、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶と混合する化合物として、次の一般式



(上記式中、ArおよびAr'は、それぞれ独立して、芳香族炭化水素2価基を表す) で表される2価基を持つアミンを用いる方法によって得ることができる。上記方法によれば、上記カルボン酸アンモニウムの結晶として、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶(層状の結晶性高分子)に対して、上記光応答性基を持つアミンがゲスト化合物としてインターカレートされた本発明にかかる光応答性高分子が得られる。

【0087】

本発明に係る光応答性高分子は、カルボキシル基を有する高分子の層状結晶(層状の結晶性高分子)に対して、前記一般式(6)で表される2価基を持つアミン(以下、「光応答性基含有アミン」と称する)がゲスト化合物としてインターカレートされたものである。

【0088】

上記のカルボン酸を有する層状の結晶性高分子としては、層状構造をもち、カルボン酸を含む結晶性高分子であれば、特に制限なく用いることができる。すなわち、カルボン酸を有する層状の結晶性高分子は、共役ジエンカルボン酸から誘導される結晶性高分子に限らず、共役ジエンカルボン酸から誘導される結晶性高分子以外の、層状構造をもち、カルボン酸を含む結晶性高分子でもよい。ただし、カルボン酸を有する層状の結晶性高分子としては、共役ジエンカルボン酸から誘導される結晶性高分子(カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶)、例えばポリムコン酸結晶やポリソルビン酸結晶、ポリブタジエンカルボン酸結晶などが好ましく、ポリムコン酸結晶およびポリソルビン酸結晶がさらに好ましい。

【0089】

上記光応答性基含有アミンとしては、インターカレーション反応が起こり易いことから、1級アミンが好ましい。

【0090】

また、上記光応答性基含有アミンとしては、芳香環に直接アミノ基が結合しているアミン等のような塩基性が低いアミンではインターカレーション反応が起こりにくいことから、前記一般式(6)で表される2価基とアミノ基との間に少なくとも1つの飽和炭化水素2価基がスペーサーとして介在していることが好ましい。これにより、光応答性基含有アミンが十分な塩基性を持ち、インターカレーション反応が進行しやすくなる。

【0091】

また、前記一般式(6)においてArおよびAr'で示す芳香族炭化水素2価基としては、特に限定されるものではなく、2個以上のベンゼン環がつながったものでもよい。上記ArおよびAr'で示す芳香族炭化水素2価基としては、具体的には、1,4-フェニレン基等のフェニレン基;ピフェニレン基;ナフチレン基等が挙げられるが、1,4-フェニレン基が特に好ましい。

【0092】

上記光応答性基含有アミンとしては、次の一般式



10

20

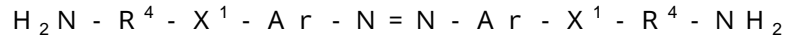
30

40

50

(上記式中、 R^4 は、その位置に炭化水素2価基が存在するか、あるいはその位置に置換基が存在しないことを表し、 X^1 は、その位置にヘテロ原子を含む2価基が存在するか、あるいはその位置に置換基が存在しないことを表し、 Y は、水素原子または任意の置換基を表す)

で表されるモノアミン(以下、「光応答性基含有モノアミン」と称する)、または次の一般式



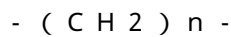
(上記式中、 R^4 は、それぞれ独立して、その位置に炭化水素2価基が存在するか、あるいはその位置に置換基が存在しないことを表し、 X^1 は、それぞれ独立して、その位置にヘテロ原子を含む2価基が存在するか、あるいはその位置に置換基が存在しないことを表す)

10

で表されるジアミン(以下、「光応答性基含有ジアミン」と称する)が特に好ましい。

【0093】

上記 R^4 における飽和炭化水素2価基は、直鎖の脂肪族飽和炭化水素2価基に代表される脂肪族炭化水素2価基でもよく、シクロヘキシレン基に代表される脂環式炭化水素2価基でもよい。上記 R^4 は、次の一般式



(上記式中、 n は0から18までの整数を表す)

で表される2価基であることが好ましい。すなわち、上記 R^4 は、その位置に炭素数0~18の直鎖のアルキレン基(脂肪族飽和炭化水素2価基)が存在するか、あるいはその位置に置換基が存在しないことを表すことが好ましい。さらに、上記 n は、より好ましくは1以上12以下である。すなわち、 R^4 の位置には、スペーサー基として直鎖のアルキレン基が存在することが好ましく、スペーサー基の炭素数(メチレン炭素の数) n は、12以下であることが好ましい。

20

【0094】

上記 X^1 におけるヘテロ原子を含む2価基としては、主鎖にヘテロ原子を含む2価基、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONHCO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-NHCOO-$ などが好ましい。

【0095】

上記 Y は、特に限定されるものではなく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基($-CN$)などが挙げられる。上記アルキル基としては、例えば $-(CH_2)_nCH_3$ (メチレン炭素の数 n は、0~18、より好ましくは1以上12以下)で表される直鎖のアルキル基が挙げられ、上記アルコキシ基としては、例えば $-O(CH_2)_nCH_3$ (メチレン炭素の数 n は、0~18、より好ましくは1以上12以下)で表される置換基が挙げられる。また、上記 Y は、 $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ (メチレン炭素の数 n は、0~18、より好ましくは1以上12以下)で表される置換基であってもよい。

30

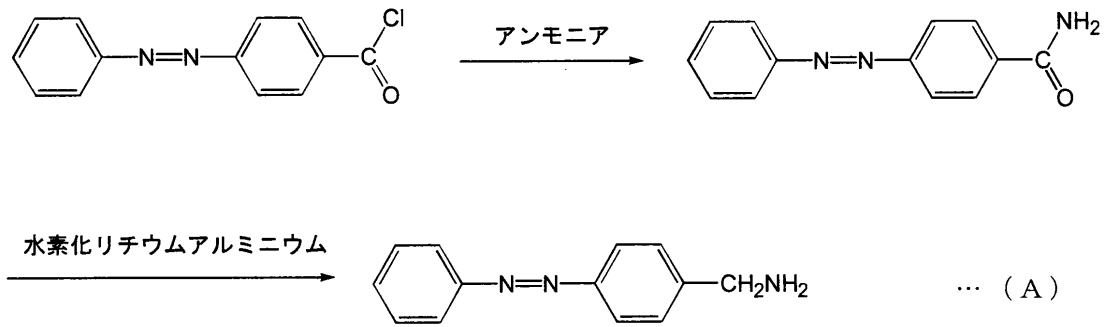
【0096】

上記光応答性基含有アミンは、市販されているアゾ基含有化合物から合成することができる。例えば、光応答性基含有モノアミンの1種である4-(フェニルアゾ)ベンジルアミンは、市販のアゾベンゼン-4-カルボニルクロリドから、次のスキーム(A)により製造できる。

40

【0097】

【化5】



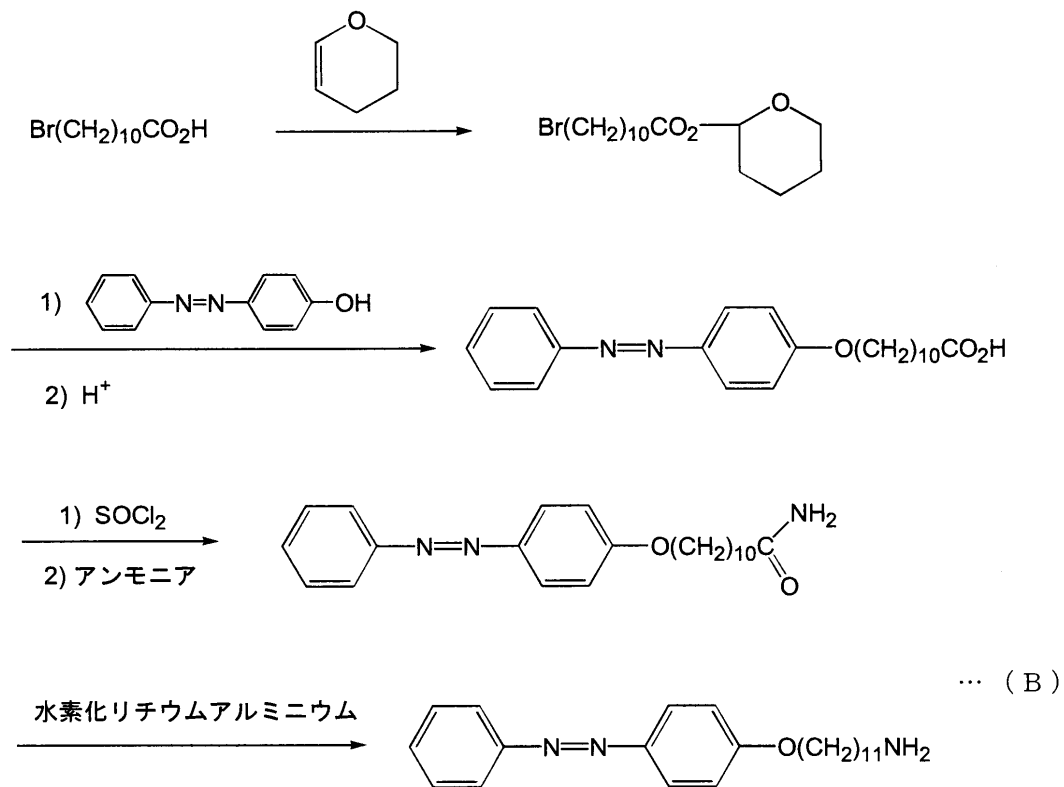
10

【0098】

また、光応答性基含有モノアミンの1種である4-(11-アミノウンデシルオキシ)アゾベンゼン(別名「11-[4-(フェニルアゾ)フェニルオキシ]ウンデシルアミン」)は、市販の4-フェニルアゾフェノールと市販の11-ブロモウンデカン酸とから、次のスキーム(B)により製造できる。

【0099】

【化6】



20

30

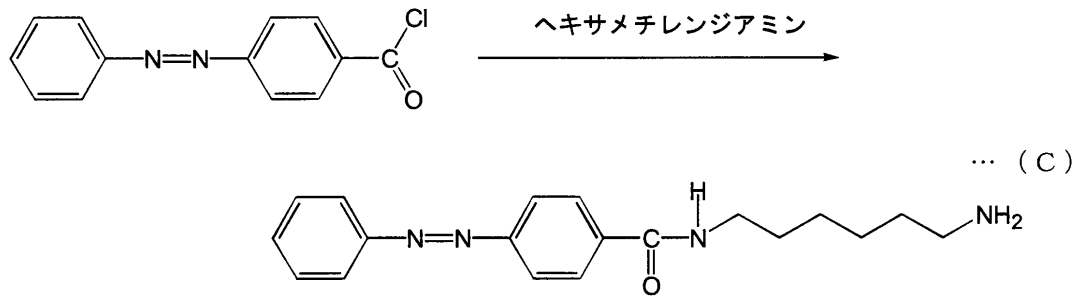
【0100】

また、光応答性基含有モノアミンの1種であるN-(6-アミノヘキシル)アゾベンゼンカルボキサミドは、次のスキーム(C)に示すように、市販のアゾベンゼン-4-カルボニルクロリドと市販のヘキサメチレンジアミンとを反応させることにより、製造できる。また、他のN-(アミノアルキル)アゾベンゼンカルボキサミドも、同様の手法で、対応するアルケレンジアミンを用いて製造できる。

【0101】

【化7】

40

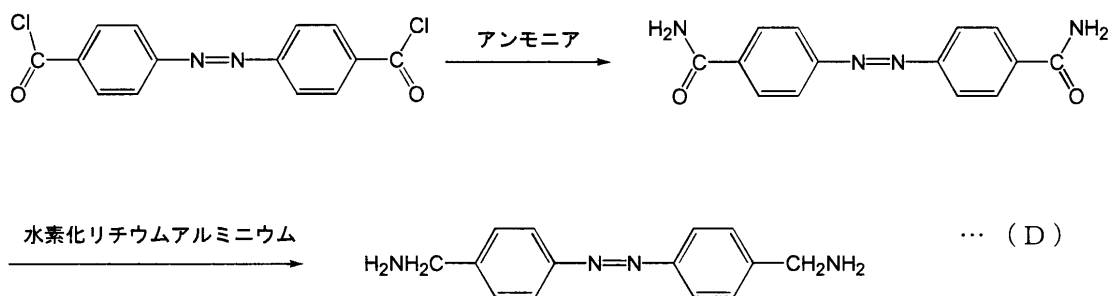


【0102】

また、光応答性基含有ジアミンの1種である4,4'-ジ(アミノメチル)アゾベンゼン(別名「4,4'-アゾビス(ベンジルアミン)」)は、次のスキーム(D)に示すように、市販のアゾベンゼン-4,4'-ジカルボニルジクロリドとアンモニアとを反応させた後、水素化リチウムアルミニウムで還元することにより、製造できる。

【0103】

【化8】

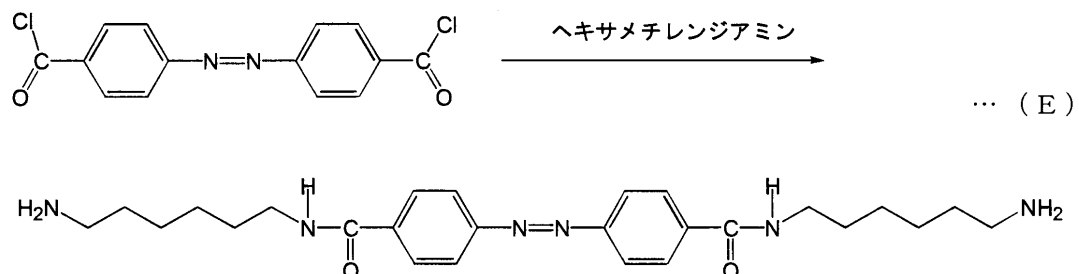


【0104】

また、光応答性基含有ジアミンの1種であるN,N'-ジ(6-アミノヘキシル)-アゾベンゼン-4,4'-ジカルボキサミド(別名「4,4'-アゾビス[N-(6-アミノヘキシル)ベンズアミド]」)は、次のスキーム(E)に示すように、市販のアゾベンゼン-4,4'-ジカルボニルジクロリドと市販のヘキサメチレンジアミンとを反応させることにより、製造できる。また、他の4,4'-アゾビス[N-(アミノアルキル)ベンズアミド]も、同様の手法で、対応するアルキレンジアミンを用いて製造できる。

【0105】

【化9】



【0106】

なお、本発明に係る光応答性高分子は、前述した製造方法(カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶と、光応答性基含有アミンとを液体媒質の非存在下で混合する方法)で製造することが望ましいが、他の方法で製造することも可能である。

【0107】

例えば、前述した製造方法では、溶媒を用いずに液体媒質の非存在下でインターカレーション反応を行っていたが、結晶性高分子(カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶)を分散させる分散剤として溶媒を用いてインターカレーション反応を行っても

10

20

30

40

50

よい。分散剤として用いる溶媒としては、アミンが溶解し、かつ、結晶性高分子が溶解や膨潤しないものであればどのような溶媒を用いてよく、メタノールやイソプロパノール等のアルコールをはじめとして、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン；*tert*-ブチルメチルエーテル等のエーテル；1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；トルエン等の芳香族炭化水素；ヘキサン等の脂肪族炭化水素等の有機溶媒を用いることができ、さらには水も用いることができる。

【0108】

また、光応答性基含有アミンと、共役ジエン部分を持つカルボン酸（特に、ムコン酸やソルビン酸）とを反応させて、共役ジエン部分を持つカルボン酸のアンモニウム塩をあらかじめ調整し、この共役ジエン部分を持つカルボン酸アンモニウム結晶の固相重合によって、前述した製造方法で得られるのと同様の層状構造を持つ結晶性高分子を得てもよい。ただし、固相重合反応性（トポケミカル重合反応性）は、アンモニウム塩誘導体モノマー（共役ジエン部分を持つカルボン酸アンモニウム）の結晶構造、すなわち結晶中でのモノマー分子のパッキング様式によって決まるので、全てのアンモニウム塩誘導体モノマーがトポケミカル重合により層状構造を形成可能なわけではない。したがって、予め調製したカルボン酸を有する層状の結晶性高分子に対して光応答性基を含むアミンをインターカレートさせる前述の製造方法は、本発明に係る光応答性高分子を得るためのより確実な方法である。

10

【0109】

【実施例】

20

〔実施例1〕

本発明に係る製造方法を用いて、光固相重合が可能な結晶である（*Z*、*Z*）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶の合成を行った。

【0110】

（*Z*、*Z*）-ムコン酸の結晶 0.9291 g （ 6.54×10^{-3} モル）と、常温で液体であるベンジルアミン 1.4012 g （ 1.31×10^{-2} モル）とを、常温で、乳鉢で30分すりつぶし反応させた。

【0111】

反応により得られた生成物のIRスペクトル（赤外吸収スペクトル）は、カルボキシル基に基づく 1710 cm^{-1} の吸収ピークが確認されず、カルボキシレートに基づく 1560 cm^{-1} の吸収ピークが確認された。また、反応により得られた生成物は、粉末X線回折測定において、図3（a）に示すように、溶媒中での反応後に再結晶によって単離を行う従来の方法で作成した（*Z*、*Z*）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶の回折パターン（図3（b））と同じ回折パターンを示した。これらにより、反応が定量的に進行し、（*Z*、*Z*）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶が得られたことが分かった。

30

【0112】

〔実施例2〕

まず、実施例1で合成した（*Z*、*Z*）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶に対し、高圧水銀灯を用いて30℃で8時間、紫外線を照射した。これにより、（*Z*、*Z*）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの光固相重合が進行し、溶媒に不溶の生成物が得られた。照射終了後、メタノールで未反応の単量体（（*Z*、*Z*）-ムコン酸ベンジルアンモニウム）を抽出し、生成物を単離した。

40

【0113】

単離された生成物のIRスペクトルにおいて、図4の曲線Aに示すように、共役ジエンによる 1580 cm^{-1} の吸収ピークが消失したことにより、（*Z*、*Z*）-ムコン酸ベンジルアンモニウムが重合し、2, 5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶が生成したことが確認された。2, 5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの収率は3%であった。なお、紫外線照射時間を8時間から72時間に変更したところ、2, 5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの収率は、30%まで向上した。

【0114】

50

次に、2, 5 - ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶を、減圧（真空）下、250で2時間加熱することにより熱分解させた。

【0115】

熱分解により得られた生成物のIRスペクトルは、図4の曲線Bに示すように、カルボキシレートに基づく 1560 cm^{-1} の吸収ピークが確認されず、カルボキシル基に基づく 1710 cm^{-1} の吸収ピークが確認された。また、粉末X線回折測定において、生成物は、従来の方法（(Z, Z) - ムコン酸とベンジルアミンとを溶媒中で混合した後に再結晶により(Z, Z) - ムコン酸ベンジルアンモニウムを単離し、次いで、(Z, Z) - ムコン酸ベンジルアンモニウムを光固相重合し、塩酸を用いて加水分解する方法）で作成した2, 5 - ポリムコン酸の結晶と同じ回折パターンを示した。これにより、2, 5 - ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶が2, 5 - ポリムコン酸の結晶に変換され、高度に立体規制された2, 5 - ポリムコン酸結晶が得られたことが分かった。

10

【0116】

次に、実施例1と同様にして、2, 5 - ポリムコン酸の結晶0.0687gに、ベンジルアミン0.1036g（2, 5 - ポリムコン酸の繰り返し構造単位1モル当たり2モルとなる量、つまり2, 5 - ポリムコン酸のカルボキシル基1モル当たり1モルとなる量）を加え、乳鉢で30分すりつぶし反応させた。

【0117】

反応により得られた生成物のIRスペクトルは、図4の曲線Cに示すように、カルボキシル基に基づく 1710 cm^{-1} の吸収ピークが確認されず、カルボキシレートに基づく 1560 cm^{-1} の吸収ピークが確認された。また、反応により得られた生成物は、粉末X線回折測定において、分散媒中でのインターカレート後に再結晶によって単離を行う従来の方法で作成した、ベンジルアミンが層間にインターカレートされた2, 5 - ポリムコン酸結晶の回折パターンと同じ回折パターンを示した。

20

【0118】

これらにより、定量的にインターカレーションが進行し、ベンジルアミンが層間にインターカレートされた2, 5 - ポリムコン酸の結晶、すなわち2, 5 - ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶が得られたことが分かった。

【0119】

〔実施例3〕

本発明に係る製造方法を用いて、光固相重合が可能な結晶である(Z, Z) - ムコン酸ドデシルアンモニウム塩の合成を行った。

30

【0120】

(Z, Z) - ムコン酸の結晶0.3256g (2.29×10^{-3} モル)と、常温で固体であるドデシルアミン0.8493g (4.58×10^{-3} モル)とを、常温で、乳鉢で30分すりつぶし反応させた。

【0121】

反応により得られた生成物のIRスペクトルは、カルボキシル基に基づく 1710 cm^{-1} の吸収ピークが確認されず、カルボキシレートに基づく 1560 cm^{-1} の吸収ピークが確認された。また、粉末X線回折測定において、溶媒中での反応後に再結晶によって単離を行う従来の方法で作成した(Z, Z) - ムコン酸ドデシルアンモニウムの結晶の回折パターン（図2の(b)）と同じ回折パターンを示した。これらにより、反応が定量的に進行し、(Z, Z) - ムコン酸ドデシルアンモニウムの結晶が得られたことが分かった。

40

【0122】

〔実施例4〕

まず、実施例3で合成した(Z, Z) - ムコン酸ドデシルアンモニウムの結晶に対し、高圧水銀灯を用いて30で8時間、紫外線を照射した。これにより、(Z, Z) - ムコン酸ドデシルアンモニウムの光固相重合が進行し、溶媒に不溶の生成物が得られた。照射終了後、メタノールで未反応の単量体((Z, Z) - ムコン酸ドデシルアンモニウム)を抽出し、生成物を単離した。

50

【 0 1 2 3 】

単離された生成物の I R スペクトルにおいて、共役ジエンによる 1580 cm^{-1} の吸収ピークが消失したことにより、(Z, Z) - ムコン酸ドデシルアンモニウムが重合し、2, 5 - ポリムコン酸ドデシルアンモニウムの結晶が生成したことが確認された。2, 5 - ポリムコン酸ドデシルアンモニウムの収率は 24% であった。なお、紫外線照射時間を 8 時間から 72 時間に変更したところ、2, 5 - ポリムコン酸ドデシルアンモニウムの収率は、81% まで向上した。

【 0 1 2 4 】

次に、2, 5 - ポリムコン酸ドデシルアンモニウムの結晶を、減圧下、 250°C で 2 時間加熱することにより熱分解させた。

【 0 1 2 5 】

熱分解により得られた生成物の I R スペクトルは、カルボキシレートに基づく 1560 cm^{-1} の吸収ピークが確認されず、カルボキシル基に基づく 1710 cm^{-1} の吸収ピークが確認された。また、粉末 X 線回折測定において、生成物は、従来の方法 ((Z, Z) - ムコン酸とドデシルアミンとを溶媒中で混合した後に再結晶により (Z, Z) - ムコン酸ドデシルアンモニウムを単離し、次いで、(Z, Z) - ムコン酸ドデシルアンモニウムを光固相重合し、塩酸を用いて加水分解する方法) で作成した 2, 5 - ポリムコン酸結晶と同じ回折パターンを示した。これにより、2, 5 - ポリムコン酸ドデシルアンモニウムが 2, 5 - ポリムコン酸に変換され、高度に立体規制された 2, 5 - ポリムコン酸の結晶が得られたことが分かった。

【 0 1 2 6 】

次に、実施例 3 と同様にして、2, 5 - ポリムコン酸の結晶 0.0774 g に、ドデシルアミン 0.2019 g (2, 5 - ポリムコン酸の繰り返し構造単位 1 モル当たり 2 モルとなる量、つまり 2, 5 - ポリムコン酸のカルボキシル基 1 モル当たり 1 モルとなる量) を加え、乳鉢で 30 分すりつぶし反応させた。

【 0 1 2 7 】

反応により得られた生成物の I R スペクトルは、カルボキシル基に基づく 1710 cm^{-1} の吸収ピークが確認されず、カルボキシレートに基づく 1560 cm^{-1} の吸収ピークが確認された。また、反応により得られた生成物は、粉末 X 線回折測定において、分散媒中でのインターカレート後に再結晶によって単離を行う従来の方法で作成した、ドデシルアミンがインターカレートされた 2, 5 - ポリムコン酸結晶の回折パターンと同じ回折パターンを示した。粉末 X 線回折測定の結果によれば、層状結晶 (2, 5 - ポリムコン酸の結晶) の層間距離 d は、インターカレーション前は 4.8 であったのに対し、ドデシルアミンがインターカレートされた後は 32.6 であった。

【 0 1 2 8 】

これらにより、定量的にインターカレーションが進行し、ドデシルアミンがインターカレートされた 2, 5 - ポリムコン酸結晶、すなわち 2, 5 - ポリムコン酸ドデシルアンモニウムの結晶が得られたことが分かった。

【 0 1 2 9 】

〔 実施例 5 〕

まず、実施例 4 と同様にして、2, 5 - ポリムコン酸の結晶を得た。

【 0 1 3 0 】

次に、実施例 4 と同様に、2, 5 - ポリムコン酸の結晶に、2, 5 - ポリムコン酸のカルボキシル基 1 モル当たり 1 モルとなる量の *tert*-ブチルアミンを加え、乳鉢で 30 分すりつぶし反応させた。

【 0 1 3 1 】

反応により得られた生成物の I R スペクトルは、カルボキシル基に基づく 1710 cm^{-1} の吸収ピークが確認されず、カルボキシレートに基づく 1560 cm^{-1} の吸収ピークが確認された。この I R スペクトル分析の結果と、粉末 X 線回折測定の結果とにより、定量的にインターカレーションが進行し、*tert*-ブチルアミンがインターカレートされた 2

10

20

30

40

50

、5 - ポリムコン酸結晶、すなわち2, 5 - ポリムコン酸 *tert* - ブチルアンモニウムの結晶が得られたことが分かった。

【0132】

〔比較例1〕

まず、実施例4と同様にして、2, 5 - ポリムコン酸の結晶を得た。

【0133】

次に、従来法、すなわち、2, 5 - ポリムコン酸の結晶をメタノールに分散させ、この分散液に *tert* - ブチルアミンを加える方法で、2, 5 - ポリムコン酸の結晶への *tert* - ブチルアミンのインターカレーションを試みた。

【0134】

その結果、反応中にポリマーがメタノールに膨潤あるいは溶解してしまうために目的のアンモニウムの結晶を得ることができなかった。

【0135】

以上の実施例5および比較例1から明らかなように、本発明の方法では、従来法では不可能であった2, 5 - ポリムコン酸の結晶への *tert* - ブチルアミンのインターカレーションが可能となった。

【0136】

〔実施例6〕

〔4-(フェニルアゾ)ベンジルアミンの合成〕

4-(フェニルアゾ)ベンジルアミンは、前述したように、市販のアゾベンゼン-4-カルボニルクロリドから、前記スキーム(A)により製造できる。

【0137】

具体的には、まず、市販品のアゾベンゼン-4-カルボニルクロリド(東京化成工業株式会社製)0.197gを15mLのジクロロメタンに溶解させた溶液を、28重量%アンモニア水2mLに、室温下、ゆっくり加えた。一晚、攪拌した後、不溶部をろ別単離し、水で洗浄した。得られた固体をアセトンから再結晶することにより、85%の収率でアゾベンゼンカルボキサミド(アゾベンゼンカルボン酸アミド)を得た。アゾベンゼンカルボキサミドの構造は、¹H NMRスペクトルおよび¹³C NMRスペクトルで確認した。

【0138】

アゾベンゼンカルボキサミドのNMRスペクトルデータを以下に示す。

¹H NMR (アセトン-d₆) 8.13 - 8.15 (m, Ar, 2H), 7.95 - 7.99 (m, Ar, 4H), 7.58 - 7.63 (m, Ar, 3H), 6.8 (br, NH₂, 2H)

¹³C NMR (アセトン-d₆) 168.42 (C=O), 155.17, 153.68, 137.77, 132.94, 130.54, 129.87, 124.04, 123.63 (Ar)。

【0139】

なお、アゾベンゼンカルボキサミドは、アンモニア水のかわりにアンモニアガスを用いる反応によっても得られた。すなわち、過剰のアンモニアガスをクロロホルム中に吹き込みながら、アゾベンゼン-4-カルボニルクロリドのクロロホルム溶液をゆっくり滴下することによっても、同様の反応収率(85%)で目的とするアゾベンゼンカルボキサミドが得られた。

【0140】

次に、合成したアゾベンゼンカルボン酸アミド0.078g、水素化リチウムアルミニウム0.119g、および乾燥したジエチルエーテル5mLをフラスコに入れ、34時間還流した。室温に戻し、10mLの水を慎重にゆっくりと滴下して、過剰の水素化リチウムアルミニウムと反応させた後、さらに一晚攪拌を行った。100mLのジエチルエーテルで3回抽出し、エーテルを減圧除去した。その後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィ(展開溶媒:メタノール)により精製することにより、目的とする4-(フェニルアゾ)ベンジルアミンを0.021g(収率29%)得た。4-(フェニルアゾ)ベンジルアミン

10

20

30

40

50

の構造は、 ^1H NMRスペクトルおよび ^{13}C NMRスペクトルで確認した。

【0141】

4 - (フェニルアゾ)ベンジルアミンのNMRスペクトルデータを以下に示す。

^1H NMR (クロロホルム-d) 7.89 - 7.92 (m, Ar, 4H), 7.26 - 7.54 (m, Ar, 5H), 3.94 (s, CH_2 , 2H) .

^{13}C NMR (クロロホルム-d) 152.62, 151.58, 146.42, 130.85, 129.06, 127.66, 123.08, 122.75 (Ar), 46.21 (CH_2) .

[2, 5 - ポリムコン酸結晶の調製]

実施例4と同様にして、2, 5 - ポリムコン酸の結晶を得た。

10

[インターカレーション反応]

次に、得られた2, 5 - ポリムコン酸の結晶への4 - (フェニルアゾ)ベンジルアミンのインターカレーション反応を行った。

【0142】

すなわち、実施例4と同様に、2, 5 - ポリムコン酸の結晶79mg (ムコン酸単位0.56mmol)と4 - (フェニルアゾ)ベンジルアミン236mg (1.12mmol; 理論量比、すなわち $[-\text{NH}_2] / [-\text{CO}_2\text{H}] = 2$)とを、乳鉢中で、30分間すりつぶしながら混合、攪拌した。その後、50mLのジエチルエーテルで未反応の4 - (フェニルアゾ)ベンジルアミンを洗浄除去すると、4 - (フェニルアゾ)ベンジルアミンをインターカレーションした2, 5 - ポリムコン酸の結晶が48%収率で得られた。

20

【0143】

インターカレーションの前後における2, 5 - ポリムコン酸結晶のIRスペクトル(赤外吸収スペクトル)の変化を図5に示す(日本分光株式会社製のフーリエ変換赤外分光光度計「JASCO Herschel FT-IR-430」を使用、KBr錠剤法による測定)。図5においては、(a)が2, 5 - ポリムコン酸結晶のIRスペクトル、(b)が4 - (フェニルアゾ)ベンジルアミンをインターカレーションした2, 5 - ポリムコン酸結晶のIRスペクトルを示す。

【0144】

反応後、インターカレーションする前の2, 5 - ポリムコン酸に見られた 1710cm^{-1} のカルボキシル基による吸収が消失し、かわりに 1560cm^{-1} のカルボキシレート(カルボン酸アンモニウム)による吸収が認められた。このことから、2, 5 - ポリムコン酸結晶へのアミンのインターカレーションにより、カルボキシル基がカルボキシレートに変化していることが分かった。したがって、本発明に係る光応答性高分子としてのポリムコン酸4 - (フェニルアゾ)ベンジルアンモニウムの結晶が生成していることがわかった。

30

[紫外光照射による紫外可視吸収スペクトルの変化]

4 - (フェニルアゾ)ベンジルアミンをインターカレーションした2, 5 - ポリムコン酸結晶に、高圧水銀灯(株式会社東芝製のSHL-100-2型ランプ、100W)を用いて、室温下、10cmの距離から紫外光照射を行い、0分から300分まで照射時間を変化させたときの紫外可視吸収スペクトル(紫外可視拡散反射スペクトル)の変化を測定した。この紫外可視吸収スペクトルは、日本分光株式会社製の紫外可視分光光度計「V-550DS」に積分球装置を装備して、固体試料の拡散反射を測定することにより行った。紫外可視吸収スペクトル変化の測定結果を図6に示す。図6に示す曲線は、下から順に、照射時間0分、照射時間30分、照射時間90分、照射時間150分、照射時間300分の場合を示している。

40

【0145】

その結果、図6に示すように、紫外光照射時間の増加と共に、450nm付近のシス型アゾベンゼン構造に由来する吸収強度が増大していた。したがって、4 - (フェニルアゾ)ベンジルアミンは、紫外光照射前にはアゾベンゼン部分がトランス体であるが、紫外光照射によって、アゾベンゼン部分が一部トランス体からシス体へと変化していることがわかった。

50

[紫外光照射による粉末X線回折プロファイルの変化]

紫外光照射（3時間および10時間）による2, 5 - ポリムコン酸結晶の層状構造の変化を、粉末X線回折により評価した。測定には、理学電機製粉末X線回折計「RINT2100」（CuK α 、 $\lambda = 1.54178$ Å）を用いた。粉末X線回折プロファイルを図7に示す。その結果、照射前に見られた、18度付近の鋭い回折ピークが、照射後にはその強度が低下し、層状構造に変化が生じたことがわかった。また、2θが3度付近のピーク強度が紫外光照射とともに低下し、かわりにさらに低角側に別のピークが現れた。このことから、紫外光照射によって、層状構造の繰返し周期（層間距離d）が光照射前後で変化していることが分かった。

【0146】

[実施例7]

[4 - (11 - アミノウンデシルオキシ) アゾベンゼンの合成]

アゾベンゼンを含む別のアミンの合成例として、4 - (11 - アミノウンデシルオキシ) アゾベンゼンを、前記スキーム(B)により合成した。

【0147】

合成の反応の詳細は以下の通りである。

【0148】

まず、市販の11 - プロモウンデカン酸（東京化成工業株式会社製）10.0 gと3, 4 - ジヒドロ - 2H - ピラン（和光純薬株式会社製）3.17 gを20 mLのジクロロメタンに溶かし、氷水で冷却しながら、0.95 gのp - トルエンスルホン酸ピリジニウムを加えた。0℃で30分間攪拌、さらに室温で2時間攪拌した。重炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、水で洗浄後、有機層を分離した。有機層からジクロロメタンを減圧除去すると、3, 4 - ジヒドロ - 2H - ピランで保護された11 - プロモウンデカン酸エステル、すなわち11 - プロモウンデカン酸3, 4, 5, 6 - テトラヒドロ - 2H - ピラニル（Br(CH₂)₁₀COOR⁰; R⁰は3, 4, 5, 6 - テトラヒドロ - 2H - ピラニル基）が収率59%で得られた。11 - プロモウンデカン酸3, 4, 5, 6 - テトラヒドロ - 2H - ピラニルの構造は、¹H NMRスペクトルで確認した。

【0149】

11 - プロモウンデカン酸3, 4, 5, 6 - テトラヒドロ - 2H - ピラニルの¹H NMRスペクトルデータを以下に示す。

¹H NMR（クロロホルム-d₃） 5.97 (t, CH, 1H), 3.90 (t, OCH₂, 1H), 3.70 (t, OCH₂, 1H), 3.40 (t, BrCH₂, 2H), 2.35 (t, CH₂CO₂, 2H), 1.29 - 1.88 (m, CH₂, 24H)。

【0150】

上記11 - プロモウンデカン酸3, 4, 5, 6 - テトラヒドロ - 2H - ピラニル7.03 g、および市販の4 - (フェニルアゾ) フェノール（東京化成工業株式会社製）2.62 gを25 mLの乾燥ジメチルホルムアミドに溶かした。得られた溶液に、炭酸カリウム2.80 gと触媒量のヨウ化カリウムとを加え、70℃で2日間反応を行った。室温に戻した後、50 mLのエーテルで3回抽出し、エーテル溶液を水で洗浄した。エーテルを減圧除去した後、50 mLのテトラヒドロフランと5 mLの濃塩酸を加え、室温下、40分間攪拌した。テトラヒドロフランを減圧除去した後、100 mLのクロロホルムを用いてクロロホルム可溶部を3回抽出し、飽和食塩水ならびに水で洗浄後、濃縮して黄色い固体を得た。この固体を、クロロホルムとヘキサンとの混合溶媒（混合比はクロロホルム/ヘキサンの比が2から5）から再結晶することにより精製して、アゾベンゼン部分とカルボキシル基との間にスペーサー基としてデカメチレンオキシ基（-O(CH₂)₁₀-）を持つ化合物、11 - [4 - (フェニルアゾ) フェニルオキシ] ウンデカン酸（Azobenzene-O-(CH₂)₁₀-COOH）を収率82%で得た。11 - [4 - (フェニルアゾ) フェニルオキシ] ウンデカン酸の構造は、¹H NMRスペクトルおよび¹³C NMRスペクトルで確認した。

【0151】

10

20

30

40

50

11 - [4 - (フェニルアゾ)フェニルオキシ]ウンデカン酸のNMRスペクトルデータを以下に示す。

^1H NMR (クロロホルム - d) 7.85 - 7.92 (m, Ar, 4H), 7.49 - 7.51 (m, Ar, 3H), 6.98 - 7.01 (m, Ar, 2H), 4.03 (t, OCH_2), 2.35 (t, CH_2CO_2 , 2H), 1.31 - 1.83 (m, CH_2 , 16H)

^{13}C NMR (クロロホルム - d) 179.10, 161.70, 152.78, 146.84, 130.27, 129.01, 124.73, 122.51, 114.69, 68.34, 64.39, 33.92, 29.44, 29.31, 29.18, 29.01, 28.62, 25.99, 25.00, 24.00.

【0152】

上記11 - [4 - (フェニルアゾ)フェニルオキシ]ウンデカン酸1.494 gを10 mLの1, 2 - ジクロロエタンに溶解させた。得られた溶液に、0.5 mLの塩化チオニルとN, N - ジメチルホルムアミド1滴を加え、3.5時間還流して、11 - [4 - (フェニルアゾ)フェニルオキシ]ウンデカニルクロリド (Azobenzene - O - (CH_2)₁₀COCl)を合成した。別のフラスコに10 mLの1, 2 - ジクロロエタンを入れ、ここにアンモニアガスを5分間吹き込んで、飽和溶液とした。この飽和溶液に、11 - [4 - (フェニルアゾ)フェニルオキシ]ウンデカニルクロリドの溶液として、11 - [4 - (フェニルアゾ)フェニルオキシ]ウンデカン酸と塩化チオニルとの反応溶液をそのまま、室温に保つために水冷しながら、ゆっくりと滴下した。滴下終了後、アンモニアガスを2時間吹き込み、アミドに変換する反応を行った。反応終了後、反応溶液に少量の水を加えて攪拌後、不溶部をろ別、乾燥して、スパーサー基を含むアゾベンゼンのアミド誘導体、11 - [4 - (フェニルアゾ)フェニルオキシ]ウンデカンアミド (Azobenzene - O - (CH_2)₁₀CONH₂)を黄色固体として得た (収率74%)。11 - [4 - (フェニルアゾ)フェニルオキシ]ウンデカンアミドの構造は、 ^1H NMRスペクトルで確認した。

【0153】

11 - [4 - (フェニルアゾ)フェニルオキシ]ウンデカンアミドの ^1H NMRスペクトルデータを以下に示す。

^1H NMR (クロロホルム - d) 7.86 - 7.92 (m, Ar, 4H), 7.43 - 7.51 (m, Ar, 3H), 6.99 - 7.01 (m, Ar, 2H), 4.04 (t, OCH_2), 2.22 (t, CH_2CONH_2 , 2H), 1.31 - 1.82 (m, CH_2 , 16H)。

【0154】

11 - [4 - (フェニルアゾ)フェニルオキシ]ウンデカンアミドを1.008 g、水素化リチウムアルミニウム0.624 g、乾燥したジエチルエーテル40 mLをフラスコに入れ、12時間還流した。室温に戻し、20 mLの水をゆっくりと滴下して、過剰の水素化リチウムアルミニウムと反応させた後、さらに一日攪拌を行った。反応溶液から200 mLのジエチルエーテルで抽出を3回行い、ジエチルエーテルを減圧除去した。その後、残渣をクロロホルムとヘキサンとの混合溶媒より再結晶して精製することにより、目的とするスパーサー基を含む4 - (フェニルアゾ)ベンゼンのアミン誘導体、4 - (11 - アミノウンデシルオキシ)アゾベンゼン (Azobenzene - O - (CH_2)₁₁NH₂)を収率76%で得た。4 - (11 - アミノウンデシルオキシ)アゾベンゼンの構造は、 ^1H NMRスペクトルおよび ^{13}C NMRスペクトルで確認した。

【0155】

4 - (11 - アミノウンデシルオキシ)アゾベンゼンのNMRスペクトルデータを以下に示す。

^1H NMR (クロロホルム - d) 7.86 - 7.91 (m, Ar, 4H), 7.42 - 7.51 (m, Ar, 3H), 6.99 - 7.00 (m, Ar, 2H), 4.03 (t, OCH_2), 2.73 (t, CH_2NH_2 , 2H), 1.29 - 1.81 (m, CH_2 , 1

10

20

30

40

50

8 H) .

^{13}C NMR (クロロホルム - d) 161.70, 152.78, 146.84, 130.27, 12.01, 124.73, 122.51, 114.68, 68.34, 41.26, 31.86, 29.53, 29.36, 29.18, 26.79, 26.00.

[2, 5 - ポリムコン酸結晶の調製]

実施例 4 と同様にして、2, 5 - ポリムコン酸の結晶を得た。

[インターカレーション反応]

次に、得られた 2, 5 - ポリムコン酸の結晶への 4 - (11 - アミノウンデシルオキシ) アゾベンゼンのインターカレーション反応を行った。

【 0156 】

すなわち、2, 5 - ポリムコン酸の結晶 80 mg (ムコン酸単位 0.56 mmol) と 4 - (11 - アミノウンデシルオキシ) アゾベンゼン 545 mg (1.12 mmol ; 理論量比、すなわち $[-\text{NH}_2] / [-\text{CO}_2\text{H}] = 2$) とを、乳鉢中で、30 分間すりつぶしながら混合、撈拌した。その後、50 mL のジエチルエーテルで未反応の 4 - (11 - アミノウンデシルオキシ) アゾベンゼンを洗浄除去すると、4 - (11 - アミノウンデシルオキシ) アゾベンゼンをインターカレーションした 2, 5 - ポリムコン酸の結晶が 50 % 収率で得られた。

【 0157 】

実施例 6 と同様のインターカレーションの前後における 2, 5 - ポリムコン酸結晶の IR スペクトルから、本発明に係る光応答性高分子としての 2, 5 - ポリムコン酸 11 - [4 - (フェニルアゾ) フェニルオキシ] ウンデシルアンモニウムの結晶が生成していることがわかった。

[光応答性]

得られた 2, 5 - ポリムコン酸 11 - [4 - (フェニルアゾ) フェニルオキシ] ウンデシルアンモニウムの結晶について、実施例 6 と同様に、紫外線照射による紫外可視吸収スペクトルの変化を観測したところ、光照射前後で層状構造の繰返し周期が変化しており、光応答性を持っていることが分かった。

【 0158 】

【 発明の効果 】

本発明のカルボン酸アンモニウムの結晶の製造方法は、以上のように、カルボン酸の結晶とアミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物とを液体媒質の非存在下で混合し、上記カルボン酸の結晶として、カルボキシル基を有する共役ジエンを用い、上記アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物として、次式 RCH_2NH_2 (式中、R は炭素数 5 以上の直鎖アルキル基またはアリール基を表す) で表される第 1 級アミンを用いる方法である。

【 0159 】

上記方法によれば、カルボン酸が結晶状態でアミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物と反応するため、立体特異的な反応が進行し、単一の生成物を得ることができる。また、上記方法によれば、溶媒や分散媒のような液体媒質を使用しないので、液体媒質の分離操作や再結晶が不要である。したがって、上記方法は、カルボン酸アンモニウムの結晶を簡便に製造することができるという効果を奏する。

【 0160 】

上記方法では、上記カルボン酸として、カルボキシル基を有する共役ジエンを用い、上記アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物として、次式 RCH_2NH_2

(式中、R は炭素数 5 以上の直鎖アルキル基またはアリール基を表す)

で表される第 1 級アミンを用いると、固相での放射線重合により層状結晶を生成可能なカルボン酸アンモニウムの結晶を得ることができる。

【 0161 】

また、上記カルボン酸の結晶として、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の結晶

10

20

30

40

50

を用いると、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶に対して、アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物がゲスト化合物としてインターカレートされた(ポリ)カルボン酸アンモニウムの結晶を得ることができる。

【0162】

また、上記方法では、上記カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を用い、上記アミンおよびアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物として、次式 $R'NH_2$ (式中、 R' は、官能基を有していてもよい炭化水素基を表す) で表される第1級アミンを用いた場合、カルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶(カルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶)を得ることができる。

【0163】

また、この場合、液体媒質を用いないことで、従来の分散媒に分散させる方法のように、重合体の結晶が反応中に分散媒によって膨潤したり、溶解したりすることがない。それゆえ、従来の分散媒を用いた方法では実現できなかった、分岐構造を持つアルキル第1級アミンや官能基を含む第1級アミンをカルボン酸の重合体の結晶の層間にインターカレートすることが可能となる。したがって、従来の分散媒を用いた方法では合成できない、分岐構造を持つアルキル第1級アミンや官能基を含む第1級アミンが層状結晶の層間にインターカレートされた状態の新規なカルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶の合成に応用できる。

【0164】

また、本発明のカルボキシル基を有する重合体とアミンとの層状結晶の製造方法は、以上のように、カルボキシル基を有する共役ジエンと、次式 RCH_2NH_2 (式中、 R は炭素数5以上の直鎖アルキル基またはアリール基を表す) で表される第1級アミンとを、液体媒質の非存在下で混合し、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの結晶を得る第1のステップと、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンを固相で重合させ、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を得る第2のステップと、アンモニウムカルボキシレート基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を加熱することによりアンモニウムイオンを脱離させ、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶を得る第3のステップと、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶と、次式 $R'NH_2$ (式中、 R' は、官能基を有していてもよい炭化水素基を表す) で表される第1級アミンとを、液体媒質の非存在下で混合する第4のステップとを含む方法である。

【0165】

上記方法では、第4のステップで、カルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶が生成する。

【0166】

上記方法によれば、全てのステップで、結晶状態で反応を行うため、立体特異的な反応が進行し、単一の生成物を得ることができる。また、上記方法によれば、全てのステップで溶媒や分散媒のような液体媒質を反応に使用しないので、液体媒質の分離操作や再結晶が不要である。したがって、上記方法は、カルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶を簡便に製造することができるという効果を奏する。

【0167】

さらに、上記方法によれば、液体媒質を用いないことで、従来の分散媒に分散させる方法のように、重合体の結晶が反応中に分散媒によって膨潤したり、溶解したりすることがないので、分岐構造を持つアルキル第1級アミンや官能基を含む第1級アミンをカルボン酸の重合体の結晶の層間にインターカレートすることが可能となる。したがって、上記方法は、従来の分散媒を用いた方法では合成できない、分岐構造を持つアルキル第1級アミンや官能基を含む第1級アミンが層状結晶の層間にインターカレートされた状態の新規なカルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶の合成に応用できるという効果も奏する。

【0168】

また、本発明の製造方法は、以上のように、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体

10

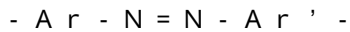
20

30

40

50

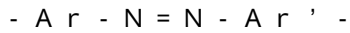
の層状結晶を用いる上記各方法において、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体の層状結晶と混合する化合物として、次の一般式



(上記式中、ArおよびAr'は、それぞれ独立して、芳香族炭化水素2価基を表す)で表される2価基を持つアミンを用い、このアミンを層状結晶にインターカレートさせる方法である。これにより、本発明にかかる光応答性高分子を簡便に製造することができる。

【0169】

本発明に係る光応答性高分子は、以上のように、カルボキシル基を有する重合体の層状結晶に対して、次の一般式



(上記式中、ArおよびAr'は、それぞれ独立して、芳香族炭化水素2価基を表す)で表される2価基を持つアミンがインターカレートされたものである。

【0170】

上記構成によれば、光応答(光照射に対する応答)をして結晶構造が可逆的に変化する新規な結晶性の光機能性高分子を提供できるという効果が得られる。本発明にかかる光機能性高分子は、光照射条件に応じてその層間距離が可逆的に変化するもので、光メモリー材料、記録材料に用いる光機能性材料、電気・電子材料に用いる光機能性材料等への応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)~(d)は、本発明の実施の一形態に係るカルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶の製造工程を模式的に示す図である。

【図2】本発明の製造方法によって得られるカルボン酸アンモニウムの重合体の層状結晶の応用例を模式的に示す図である。

【図3】2,5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶のX線回折スペクトルを表す図であり、(a)は本発明の製造方法の一実施例で得られる2,5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶のX線回折スペクトル、(a')は従来の製造方法で得られる2,5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶のX線回折スペクトルを表す。

【図4】本発明の製造方法の一実施例で得られる2,5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムおよび2,5-ポリムコン酸のIRスペクトルを表す図である。

【図5】本発明の製造方法の一実施例における、光応答性基を有するアミンをインターカレートする前後で2,5-ポリムコン酸の層状結晶のIRスペクトルがどのように変化するかを表す図である。

【図6】本発明の一実施例にかかる光応答性高分子を紫外線照射したときの紫外可視吸収スペクトルの変化を表す図である。

【図7】本発明の一実施例にかかる光応答性高分子を紫外線照射したときの粉末X線回折の変化を表す図である。

【符号の説明】

- 1 (Z,Z)-ムコン酸アンモニウム分子
- 2 第2級アンモニウムイオン分子
- 3 (Z,Z)-ムコン酸アニオン分子
- 4 2,5-ポリムコン酸アニオン分子
- 4' ポリマーシート
- 5 第2級アンモニウムイオン分子
- 5' アミン(B)の分子

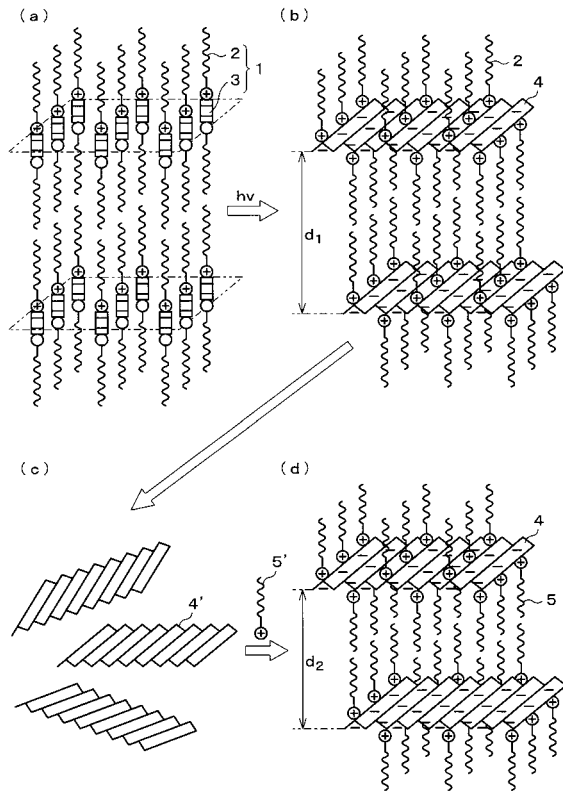
10

20

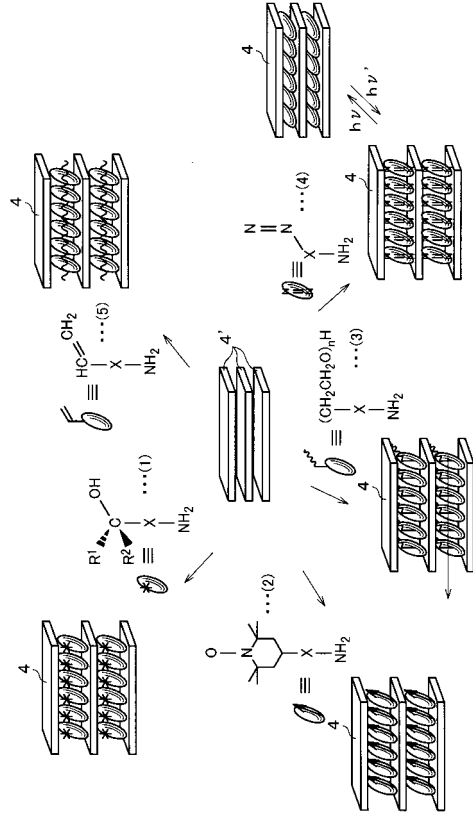
30

40

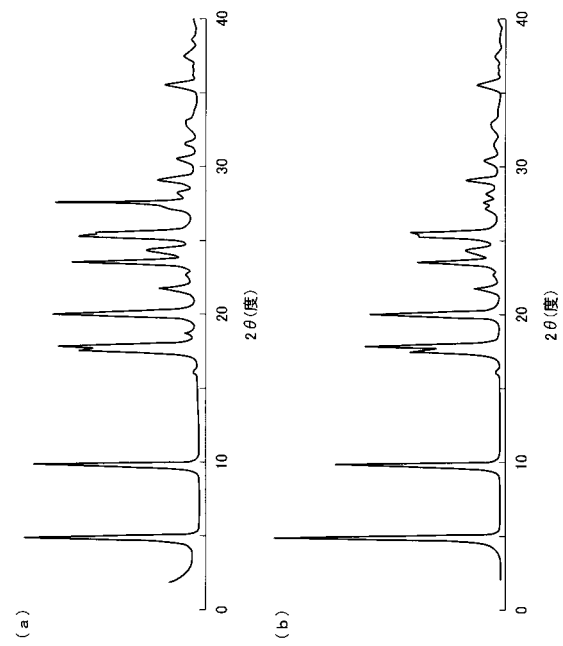
【 図 1 】



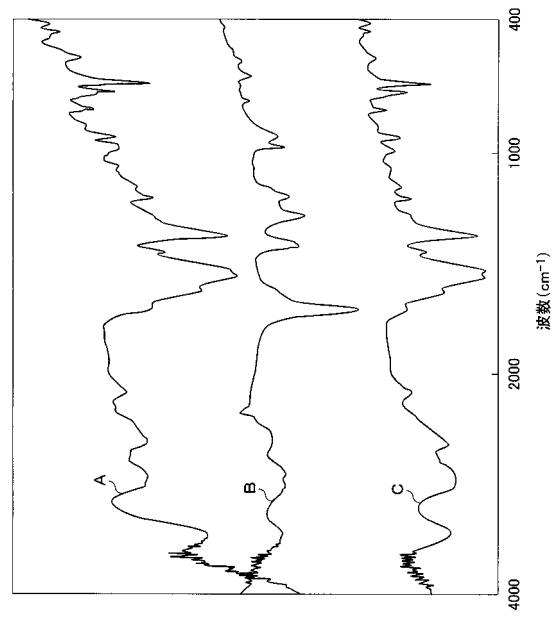
【 図 2 】



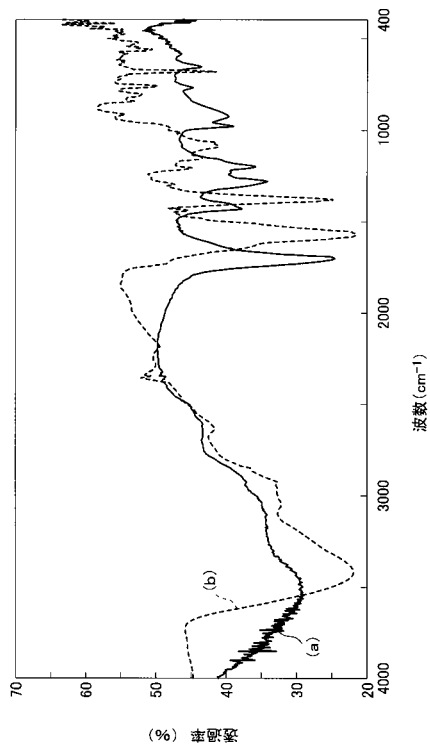
【 図 3 】



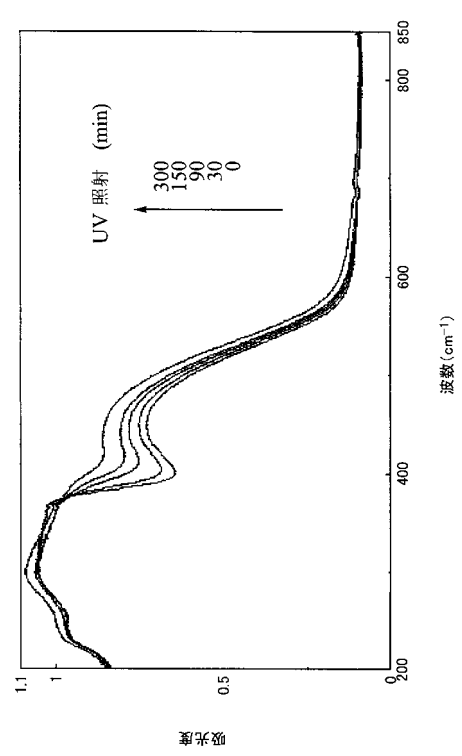
【 図 4 】



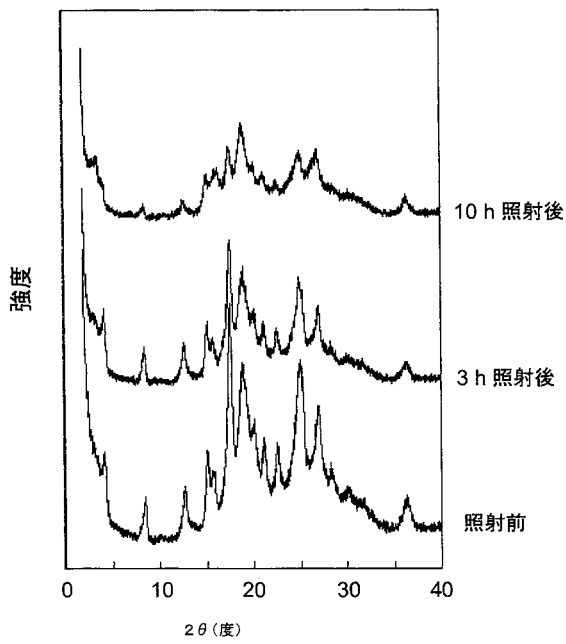
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 47/00 (2006.01) C 0 8 L 47/00

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 7 2 4 0 0 (J P , A)
特表平 1 0 - 5 0 7 1 6 6 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 1 5 0 4 3 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 4 8 8 1 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 209/00
C07C 51/00
C07C 57/00
C07C 211/00
C08K 5/00
C08L 47/00