光学活性らせん状ポリ(トリチルメタクレート)の ポリエチレンフィルムならびに粒子表面への化学修飾

日大生産工(院)○杉　奈央子
日大生産工　　津野　孝

1. 緒言

高分子は固体と液体双方の物理的性質を兼ね備えており，高分子を反応場とする合成反応では，反応基質の自由度が変化し特異的な反応が進行するものと予想される．また使用した高分子の再利用が可能であり,環境への負担を抑えられる．この様な背景から，高分子を反応場とする幾つかの報告があるが[1)]，不斉合成を目的とした研究については，本研究室での報告[2)]例以外ない．演者らは，光学活性らせん状高分子の中に閉じ込めた反応基質に対し光照射を行うと不斉誘起された生成物が得られる事を見出している．しかし，この方法では反応場であるポリ(トリチルメタクリレート)(PTrMA)がアモルファスの為，高い不斉収率を出すには限界があり，また光の透過性による収率についても改善が必要であった．そこで，PTrMAの薄膜化と表面積の拡大法について検討した．その結果，ポリエチレンフィルム(PEフィルム)，ポリエチレン粒子(PE粒子)等の表面にPTrMAを化学的に修飾させた物質は，上記の問題点を解決でき，更にはPEフィルムの可塑性を利用して吸着させた反応基質の規則的な配向制御，PE粒子ではPTrMAの不斉認識能からHPLCの充填剤へ転用できるものと考察した．

今回，PTrMA の PE フィルム，PE 粒子上への化学修飾法について報告する．

2. 実験

市販の PE フィルム及び PE 粒子をベンゾフェノン-アセトン溶液に浸し, 引き出し後，乾燥させた．続いて，アセチレンジカルボン酸ジメチルをアルゴンガスとともに導入しながら，PE に光照射(>280nm)した．反応後，アセトンで洗浄し，乾燥させた．-78℃に冷却した TrMA トルエン溶液に *N*-プロピルアニリン，BuLi, (+)-または(-)-DDB から調製した重合開始剤を加え，重合させた．5.5ｈ後，重合溶液中に前述の PE を加え, 5 分間浸した．続いて，メタノールを加え反応を停止させた. PE フィルムでは, THF で表面を洗浄し試料とした．一方, PE 粒子では，吸引ろ過後の PTrMA と PE 粒子混合物をソックスレーのフィルター内に移し，THF を用い PTrMA を抽出除去し，残物を試料とした．

3. 結果および考察

PTrMA は不斉重合開始剤を用いたアニオン重合より調製される．従って，PE 表面上に電子対受容性官能基を導入すれば, PTrMA アニオンと反応し目的とする，化学修飾が可能であると考察した．そこ

Chemical modification of optically active helical poly(tritylmethacrylate) on polyethylene film and its particles

Naoko SUGI and Takashi TSUNO

でまず, PE表面に分岐鎖として電子不足性ポリアセチレンの導入について検討した. アセチレンカルボン酸エステル類は, 炭素ラジカルの付加反応を容易に受けることが知られている. PE表面上にラジカルを発生させる方法は幾つか知られているが, カルボニル化合物の光励起による水素引抜ラジカル形成反応が容易であると考えた. 本研究目的では, PE表面に対してポリアセチレンの過度の重合は不要であるので, 希薄ガスとしてジメチルアセチレンカルボン酸エステルを存在させ, PE表面に発生させたラジカルと反応させた. 反応後のPEフィルムのESCAを**Figuire 1**-(a)に示す. PEでは認められない炭素ー炭素不飽和結合のC1sとエステルのO1sのピークが観測された. また, IRも同様な官能基が導入されたことを示した. エステル官能基の量については, アルカリ加水分解した試料の中和滴定から算出した. その結果, PEフィルムではカルボキシル基が 1.5×10^{-5} mol cm^{-2}, PE粒子では 1.1×10^{-4} mol g^{-1}導入されている

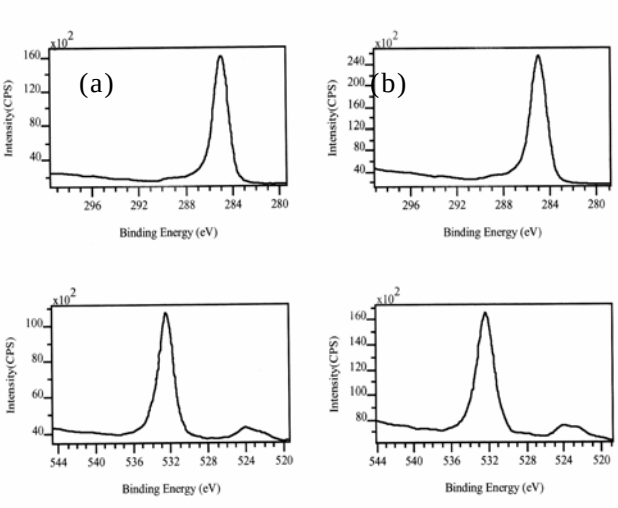

Figure 1. ESCA of PE films-diethyl acetylenedicarboxylate (a) and PE film-PTrMA (b).

ことを確認した.

続いて, TrMAをアニオン重合させたトルエン溶液に, PEフィルムまたはPE粒子を加えPTrMAを修飾させた. 反応処理後のPEフィルムのESCAを**Figuire 1**-(b)に示す. 処理後のPEフィルムのESCAは, C1sとO1sのピークの増加を示した. また, PEフィルムの旋光測定は, 重合開始剤によって誘起されたPTrMAのらせん構造に基づく偏光を示した. PEフィルムおよびPE粒子の加水分解後のカルボキシル基量は, それぞれ 1.8×10^{-5} mol cm^{-2}, PE粒子では 2.3×10^{-4} mol g^{-1}と求められた. エステル官能基量はジメチルアセチレンカルボン酸エステルを修飾したものより増加しているが, 修飾されているPTrMA量は少なく, PTrMAアニオン溶液への浸漬時間ならびに反応温度の検討が必要であることが示唆された.

4. 謝辞

PE フィルムの提供, ESCA の測定ならびにご助言を賜わりました, 本学助教授山田和典博士に深く感謝いたします.

5. 参考文献

1) Gudmundsdottir, A. D.; Scheffer, J. R. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 423. Zimmerman, H. E.; O'Brien, M. E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1809.

2) Tsuno, T.; Uchida, Y.; Sugiyama, K. *18th International Congress of Heterocyclic Chemistry* **2001**, 31-PO-78, 374.

3) Okamoto,Y. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4480-4491.

4) 岡本 佳男, 八島 栄治, 有合化, **1987**, *45*, 792.

5) 岡本 佳男, 中野 環, 有合化, **1989**, *47*, 1029.