

# 以苯甘氨酸基为侧链的光学活性甲基丙烯酸酰胺聚合物的合成 及手性识别能力\*

白建伟<sup>1</sup> 沈贤德<sup>1</sup> 刘文彬<sup>1\*\*</sup> 张春红<sup>1</sup> 肖怀<sup>2</sup> 徐晓冬<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 高分子材料研究中心 哈尔滨 150001)

(<sup>2</sup>中国石油吉林石化公司丙烯腈厂 吉林 132021)

**摘要** 合成了 *N*-[(*R*)- $\alpha$ -叔丁氧基羰基苄基]甲基丙烯酸酰胺(*R*)-BCBMAM),通过自由基聚合方法获得相应的光学活性聚合物(P(*R*-BCBMAM)),并以三氟乙酸为水解催化剂除去叔丁基而得到(P(*R*-CBMAM)).用<sup>1</sup>H-NMR,IR,CD和GPC对聚合物进行了结构表征,发现聚合溶剂和聚合物分子量对所得聚合物P(*R*-BCBMAM)的光学活性没有明显影响,P(*R*-BCBMAM)水解后光学活性有较大的改变.与单体相比,聚合物的比旋光度有较大的区别,且在对应于其侧基的紫外吸收处呈现明显不同于单体的 Cotton 效应,说明聚合物的主链可能形成了一定的二级结构.以P(*R*-BCBMAM)和P(*R*-CBMAM)制备的2种涂敷型高效液相色谱用手性固定相,对部分对映体具有一定的手性拆分能力.利用<sup>1</sup>H-NMR技术研究了上述2种聚合物与1,1'-联-2-萘酚(BINOL)的相互作用,它们对BINOL都具有良好的手性识别能力.

**关键词** 自由基聚合, 手性烯类单体, 光学活性聚合物, 手性识别能力

光学活性聚合物具有普通聚合物所不具备的特性越来越受到重视<sup>[1,2]</sup>,尤其是在手性识别、不对称催化和对映体分离等领域有广阔的应用前景<sup>[3-6]</sup>.光学活性聚合物作为高效液相色谱(HPLC)用手性固定相(CSP)来分离对映体是最重要的领域之一,已有多种天然改性和人工合成的聚合物制备的CSP已经商业化,且实现对手性药物和合成材料完全的分选.但目前的CSP多以改性高分子多聚糖(如纤维素、淀粉和环糊精等)的衍生物为主<sup>[7-9]</sup>,基于合成高分子手性固定相主要涉及聚(甲基)丙烯酸酯类<sup>[10-12]</sup>和聚(甲基)丙烯酸脂类<sup>[13-16]</sup>等.通常情况下,具有手性识别能力的聚合物与其自身的结构有关. Okomoto 等制备的 *N*-[(*R*)- $\alpha$ -甲氧基羰基苄基]甲基丙烯酸酰胺基 CSP 仅对 1,1'-联-2-萘酚(BINOL)及其衍生物有一定的分离效果,但对其他含羟基对映体没有手性识别,说明 CSP 对手性化合物的手性识别能力与聚合物单体结构有直接的关系<sup>[17]</sup>.

本文利用自由基聚合的方法合成了光学活性 *N*-[(*R*)- $\alpha$ -叔丁氧基羰基苄基]甲基丙烯酸酰胺聚

合物 P(*R*-BCBMAM),以三氟乙酸为催化剂通过水解的方式移除叔丁基合成 *N*-[(*R*)- $\alpha$ -羟基羰基苄基]甲基丙烯酸酰胺聚合物 P(*R*-CBMAM)(如示意图1).通过 CD 和 UV-Vis 分析了以上 2 种聚合物的光学活性;通过 HPLC 考察了聚合物作为手性固定相的手性拆分能力;并以 1,1'-联-2-萘酚(BINOL)为探针,考察了聚合物在<sup>1</sup>H-NMR 中的手性识别能力.

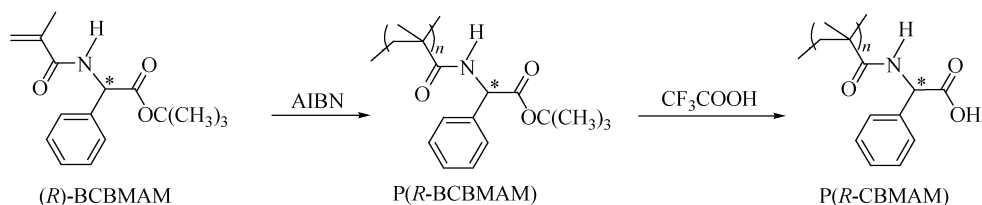
## 1 实验部分

### 1.1 试剂与药品

甲基丙烯酸酰氯(98%,天津科密欧化学试剂有限公司),乙酸叔丁酯(98%,天津科密欧化学试剂有限公司),2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN 上海试剂公司),以甲醇为溶剂重结晶提纯,D-苯甘氨酸(98%,上海晶纯实业有限公司),高氯酸(北京化工厂),三乙胺(北京化工厂),三氟乙酸(天津科密欧化学试剂有限公司),BINOL(Aldrich),CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、甲醇、THF 和甲苯等溶剂在使用前用 CaH<sub>2</sub>脱水蒸馏处理.

\* 不对称聚合与手性材料专题报道;2012-12-10 收稿,2013-01-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973022)、中央高校基本科研业务专项基金(基金号 HEUCFT1009)、黑龙江省自然基金(基金号 E200921)和日本大赛璐化学集团资助项目.

\*\* 通讯联系人,E-mail:liuwenbin@hrbeu.edu.cn

Scheme 1 Polymerization of ((*R*)-BCBMAM) and hydrolyzation of the polymer P(*R*-BCBMAM)

## 1.2 仪器与测试条件

$^1\text{H-NMR}$  谱通过 Bruker ARX500 (500 MHz) 核磁共振波谱仪测得,以 TMS 为内标. 聚合物的分子量和分子量分布用凝胶渗透色谱仪(GPC)测得,使用 Waters 600 泵、Waters 2414 示差折光检测器以及以单分散聚苯乙烯标定的 Waters Styragel HT2 + HT3 + HT4 色谱柱,流动相 THF,流速为  $1.0 \text{ mL min}^{-1}$ . 比旋光度用 PerkinElmer P-341 型旋光仪于  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  测得,使用光径为  $1 \text{ dm}$  得石英池,浓度为  $1 \text{ mg mL}^{-1}$ . CD 光谱用 Jasco J-815 型圆二色光谱仪测得,使用光程为  $1 \text{ mm}$  的石英池,浓度为  $1 \text{ mg mL}^{-1}$ . HPLC 用 Jasco-2089 泵、Jasco-2070 紫外检测器、Jasco-2095 圆二色检测器. 色谱条件为流动相,正己烷/异丙醇(9/1, V/V);流速, $0.1 \text{ mL min}^{-1}$ ;检测波长, $254 \text{ nm}$ .

## 1.3 单体合成

### 1.3.1 D-苯甘氨酸叔丁酯

在  $500 \text{ mL}$  的三口圆底烧瓶中加入乙酸叔丁酯( $350 \text{ mL}$ )然后缓慢滴加 D-苯甘氨酸( $7.4 \text{ g}$ ,  $49 \text{ mmol}$ )和高氯酸( $4.3 \text{ mL}$ ,  $48 \text{ mmol}$ )的混合液. 滴加完毕后在室温反应  $12 \text{ h}$ ,反应结束后,用  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  的 HCl 溶液萃取有机相,用  $\text{NaHCO}_3$  中和至中性,然后再用乙醚萃取,接着用无水硫酸钠干燥. 在真空状态旋干溶剂,粗产品使用柱色谱提纯. 洗脱剂为乙酸乙酯/石油醚(9/1, V/V). 产品为白色固体  $7.0 \text{ g}$ ,产率为  $70\%$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $500 \text{ MHz}$ ,  $\delta$ ):  $1.39$  (s, 9H, 甲基),  $2.07$  (s, 2H, 氨基),  $4.48$  (s, 1H, 次甲基),  $7.28 \sim 7.37$  (m, 5H, 苯基).

### 1.3.2 *N*-[(*R*)- $\alpha$ -叔丁氧基羰基苄基]甲基丙烯酰胺

在  $100 \text{ mL}$  的三口圆底烧瓶中加入 D-苯甘氨酸叔丁酯( $6.0 \text{ g}$ ,  $29 \text{ mmol}$ )和二氯甲烷( $60 \text{ mL}$ ),把混合液放置到冰浴中冷却,然后缓慢滴加甲基丙烯酰氯( $2.9 \text{ mL}$ ,  $30 \text{ mmol}$ )和三乙胺( $8.5 \text{ mL}$ ,  $60.9 \text{ mmol}$ ). 滴加完后继续在室温反应  $12 \text{ h}$ . 用  $1 \text{ mol L}^{-1}$  的 HCl 水溶液洗涤有机相,用  $\text{H}_2\text{O}$  洗涤

有机相,然后用无水硫酸钠干燥. 在真空状态旋干溶剂,粗产品使用重结晶提纯. 溶剂为正己烷. 产品为白色晶体  $5.5 \text{ g}$ ,产率为  $69\%$ . 熔点为  $123 \sim 125 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $500 \text{ MHz}$ ,  $\delta$ ):  $1.40$  (s, 9H, 甲基),  $1.98$  (s, 3H, 甲基),  $5.38$  (s, 1H, 乙烯基),  $5.50 \sim 5.51$  (d, 1H, 次甲基),  $5.78$  (s, 1H, 乙烯基),  $6.83 \sim 6.84$  (d, 1H, 酰氨基),  $7.30 \sim 7.33$  (m, 5H, 苯基); 比旋光度  $[\alpha]_{365}^{25} = -462^\circ$ ,  $[\alpha]_{589}^{25} = -116^\circ$  ( $c = 1 \text{ mg mL}^{-1}$ , THF).

## 1.4 单体的自由基聚合

氮气保护下,单体 (*R*)-BCBMAM ( $186 \text{ mg}$ ,  $0.5 \text{ mmol}$ ) 加入  $1 \text{ mL}$  溶剂中,配成摩尔浓度为  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  的溶液,按照单体、引发剂摩尔比为  $25:1$ ,加入催化剂 AIBN( $3.28 \text{ mg}$ ,  $0.02 \text{ mmol}$ ),聚合温度为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,聚合反应时间为  $24 \text{ h}$ ;按照反应溶液与正己烷的体积比为  $1:100$  准备正己烷,将反应溶液滴入到热的正己烷中沉淀聚合物,离心,正己烷洗涤 3 次, $60 \text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥后得到产品.

## 1.5 聚合物的水解

在  $100 \text{ mL}$  的单口圆底烧瓶中,加入 P(*R*-BCBMAM) ( $560 \text{ mg}$ ,  $1.5 \text{ mmol}$ ) 和 THF ( $40 \text{ mL}$ ),把混合液放置到冰浴中冷却,然后慢慢滴加三氟乙酸( $50 \text{ mL}$ ). 滴加完后在室温反应  $12 \text{ h}$ ,反应混合物倒入到  $100 \text{ mL}$  水中沉淀聚合物. 过滤后干燥,得到  $382 \text{ mg}$  产品,产率  $86\%$ .

## 1.6 HPLC 手性色谱柱的制备

取  $0.2 \text{ g}$  聚合物溶解在  $3 \text{ mL}$  四氢呋喃中,涂敷于  $0.8 \text{ g}$  的大孔硅胶表面,得到涂敷型手性固定相,在  $400 \text{ kg cm}^{-2}$  恒压条件下采用匀浆法填充色谱柱(柱规格: $25 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm I. D}$ ),用苯和  $1,3,5$ -三叔丁基苯测定色谱柱柱效和死时间,流速为  $0.1 \text{ mL min}^{-1}$ .

## 1.7 聚合物与 1,1'-联-2-萘酚 (BINOL) 的对映选择作用

首先,取 BINOL ( $0.7 \text{ mg}$ ) 溶于  $0.5 \text{ mL}$   $\text{CDCl}_3$  中,测试  $^1\text{H-NMR}$ . 接着分别取 P(*R*-BCBMAM) ( $0.7 \text{ mg}$ ) 或 P(*R*-CBMAM) ( $0.5 \text{ mg}$ ) 和 BINOL

(0.7 mg)溶于 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$  中,混合均匀,测试  $^1\text{H-NMR}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物反应特征

表 1 总结了在不同聚合溶剂中 (*R*)-BCBMAM 的自由基聚合结果. 为了研究聚合条件对聚合物旋光性质的影响,对聚合溶剂做了改变.

**Table 1** Radical polymerization of (*R*)-BCBMAM in different solvents<sup>a</sup>

Run	Solvent	Yield <sup>b</sup> (%)	$M_n^c \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^c$	$[\alpha]_{365}^{25\text{ d}} (\text{°})$
1	MeOH	88	1.3	2.16	-155
2	$\text{CHCl}_3$	91	0.9	1.94	-144
3	THF	95	1.3	2.77	-150
4	Toluene	87	2.3	2.03	-142

<sup>a</sup>Polymerization conditions:  $[\text{monomer}]_0 = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{initiator}]_0 = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$ ; temperature, 60 °C; time, 24 h; <sup>b</sup>*n*-Hexane-insoluble part;

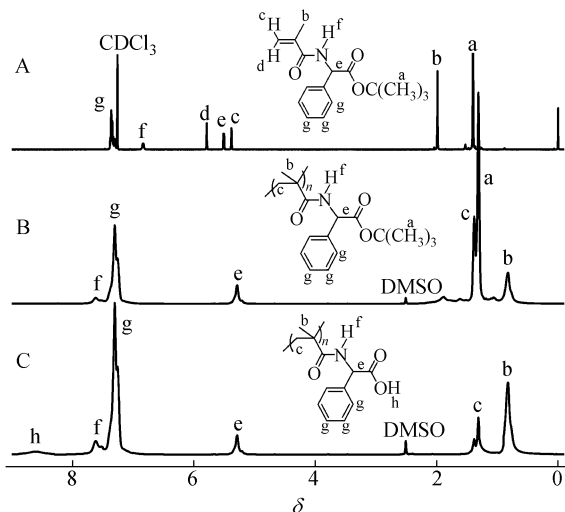
<sup>c</sup>Determined by GPC on the basis of a calibration of polystyrene standards and using THF as eluent at 35 °C; <sup>d</sup>Specific optical rotation in units of degrees was measured in a 1 dm cell at a concentration of ca. 1 mg mL<sup>-1</sup> at 25 °C.

### 2.2 聚合物的水解

单体在聚合以后光学活性发生了较大的变化,说明某些因素在聚合过程起到一定的作用<sup>[18]</sup>. 为了进一步证实聚合物的比旋光度与单体差别的原因,我们考察了去叔丁基化的聚合物的特性. 以三氟乙酸为催化剂移除叔丁基合成了 *N*-[(*R*)- $\alpha$ -羟基羰基苄基]甲基丙烯酸酰胺聚合物 *P*(*R*-CBMAM). 图 1 是单体 (*R*)-BCBMAM, 聚合物 *P*(*R*-BCBMAM) 及聚合物 *P*(*R*-CBMAM) 的  $^1\text{H-NMR}$ . 在聚合物 *P*(*R*-BCBMAM) 的  $^1\text{H-NMR}$  中, 乙烯基质子的共振吸收峰 ( $\delta = 5.38$  和 5.78) 完全消失, 在  $\delta = 0 \sim 2.2$  之间出现主链单键的吸收峰, 且其它质子的共振吸收峰都变宽 (图 1(B)). 说明单体 (*R*)-BCBMAM 已完全转化为聚合物 *P*(*R*-BCBMAM).  $\delta = 1.4$  处的共振吸收峰是聚合物 *P*(*R*-BCBMAM) 的甲基和亚甲基的吸收峰, 在水解以后其峰的强度变为原来的 20%, 且在  $\delta = 8.6$  处出现羧基的质子峰 (图 1(C)), 说明 *P*(*R*-BCBMAM) 已完全水解为 *P*(*R*-CBMAM).

FTIR 也进一步证实了水解反应 (图 2). 在聚合物 *P*(*R*-BCBMAM) 的 FTIR 中, 1153  $\text{cm}^{-1}$  是叔丁酯 C—O 键的面内不对称伸缩振动, 1369 和 1393  $\text{cm}^{-1}$  是 C—H 键的面内对称伸缩振动. 但在 *P*(*R*-CBMAM) 的 FTIR 中 1157  $\text{cm}^{-1}$  处的峰基本消失, 1365 和 1393  $\text{cm}^{-1}$  处的峰明显减小, 而且在 3000 ~ 3500  $\text{cm}^{-1}$  处的峰明显增强. 这都进一步说明 *P*(*R*-BCBMAM) 中的叔丁基已被完全移除<sup>[19]</sup>.

在聚合 24 h 以后, 单体的转化率都超过 85%, 且有比较高的数均分子量 ( $M_n = 0.9 \times 10^4 \sim 2.3 \times 10^4$ ). 聚合物能够溶于大多数有机溶剂, 如 THF、DMF、甲醇、氯仿、丙酮和乙腈等. 值得一提的是, 与单体的  $[\alpha]_{365}^{25} = -462^\circ$  相比, *P*(*R*-BCBMAM) 的旋光度有较大的变化, 尤其是以甲苯作溶剂聚合物的  $[\alpha]_{365}^{25} = -142^\circ$ , 但溶剂的种类对聚合物的旋光度影响较小.



**Fig. 1**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (*R*)-BCBMAM in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature (a), *P*(*R*-BCBMAM) in  $\text{DMSO-}d_6$  at 80 °C (b) and *P*(*R*-CBMAM) in  $\text{DMSO-}d_6$  at 80 °C (c), respectively

### 2.3 聚合物的光学活性

单体 (*R*)-BCBMAM 的  $[\alpha]_{365}^{25}$  在 THF 中为  $-462^\circ$ , 与单体相比, 聚合物 *P*(*R*-BCBMAM) 的  $[\alpha]_{365}^{25}$  最大增加到  $-142^\circ$ , 水解以后, *P*(*R*-CBMAM) 的比旋光度又相应的减小到  $-320^\circ$ . 当单体 (*R*)-BCBMAM 水解为 (*R*)-CBMAM 时, 其比旋光度  $[\alpha]_{365}^{25}$  为  $-668^\circ$ . 结果表明在光学活性方面, 聚合物与单体有较大区别. 图 3(a) 是 (*R*)-BCBMAM, *P*(*R*-BCBMAM) 和 *P*(*R*-CBMAM) 在甲醇中的 CD 和 UV-Vis 光谱. 从 CD 谱图来看, 单体在 224 nm 处有明显的负的 Cotton 效应. 单体聚合

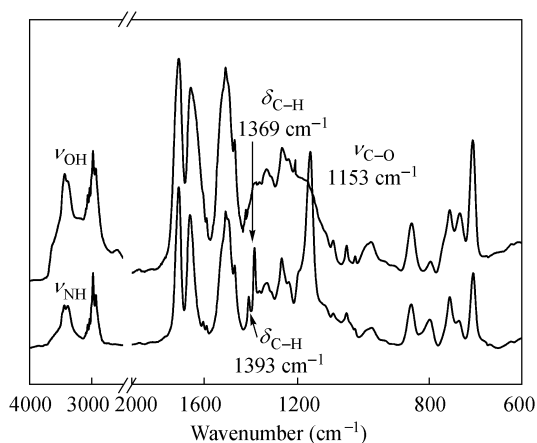


Fig. 2 FTIR spectra of P(*R*-BCBMAM) (down) and P(*R*-CBMAM) (up)

以后,原来的吸收峰强度率有减小,且在 211 nm 处产生的一个明显的 Cotton 效应. 聚合物不同于

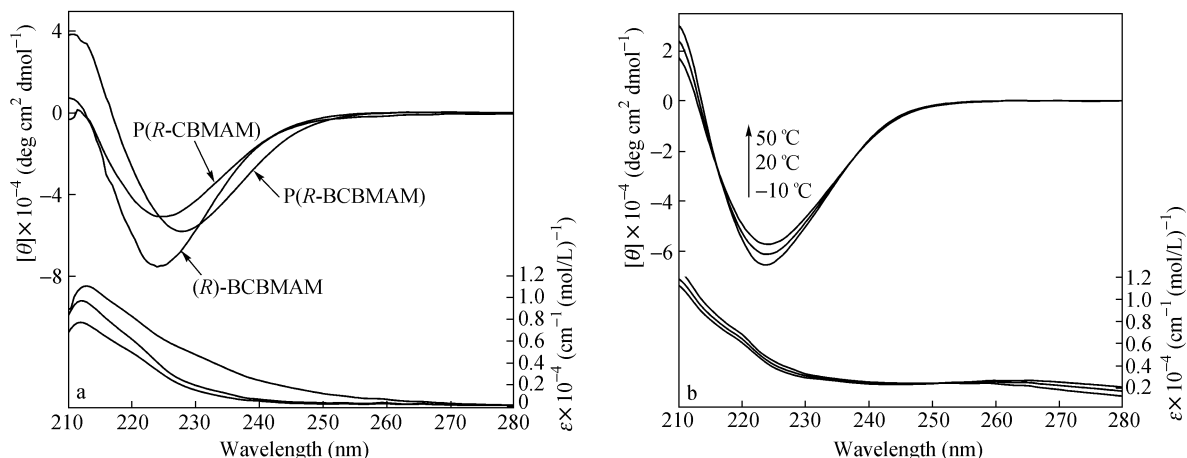


Fig. 3 CD (up) and UV (down) spectra of (a) monomer (*R*)-BCBMAM, P(*R*-BCBMAM) and P(*R*-CBMAM) in MeOH at 20 °C ( $c = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) and (b) P(*R*-BCBMAM) in THF at different temperatures ( $c = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ )

## 2.4 聚合物的手性拆分性能

用高效液相色谱检测色谱柱的手性拆分性能. 选择 5 种典型的手性对映体进行拆分,其结构如图 4 所示. 在相同的色谱条件下,比较了 CSP1 和 CSP2 的手性拆分能力,其结果列于表 2 中. Okomoto 等制备的 *N*-[(*R*)- $\alpha$ -甲氧基羰基苄基]甲基丙烯酰胺基 CSP 只对对映体 4 及其衍生物

单体的 Cotton 效应,说明聚合物主链形成了二级结构<sup>[20,21]</sup>. 与 P(*R*-BCBMAM) 相比,水解后聚合物 P(*R*-CBMAM) 在 211 nm 处的 Cotton 效应基本消失. 这说明失去大体积的叔丁基使 P(*R*-BCBMAM) 主链的构象发生一定的变化,从而使得其 Cotton 效应发生较大的改变. 此外,还考察了聚合物 P(*R*-BCBMAM) 在 THF 中不同温度的光学性能. 图 3 (b) 是 P(*R*-BCBMAM) 在 THF 从 -10 ~ 50 °C 的 CD 和 UV-Vis 光谱. 可以看出,随温度的升高,225 nm 处的信号强度逐渐减弱. 如一般的螺旋聚合物一样,受热时,由于侧基的运动加剧,取向度下降,导致 Cotton 效应减弱;当温度降低时,分子运动减慢,取向度加强,从而导致 Cotton 效应的增强. 这种现象归因于聚合物大体积侧基的空间位阻作用<sup>[22]</sup>.

有一定的分离效果<sup>[17]</sup>. 而 CSP1 对对映体 2,3 和 4 有较好的拆分效果,如图 5 所示,对映体 3 在 CSP1 达到了完全的基线分离 ( $\alpha = 1.34$ ). 原因可能是对映体 3 和 4 的羟基易于和 P(*R*-BCBMAM) 的羰基形成氢键,而 P(*R*-BCBMAM) 的羰基能与对映体 2 的钴易形成配合物. 与 P(*R*-BCBMAM) 相比,P(*R*-CBMAM) 没有叔丁基在聚合物的空间

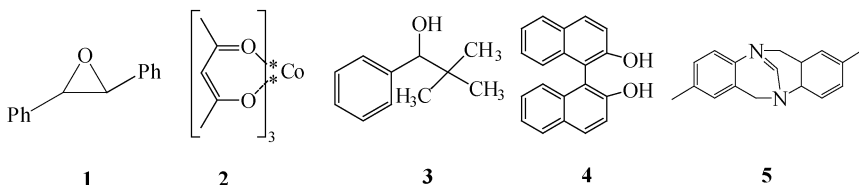


Fig. 4 Molecular structures of the test racemates

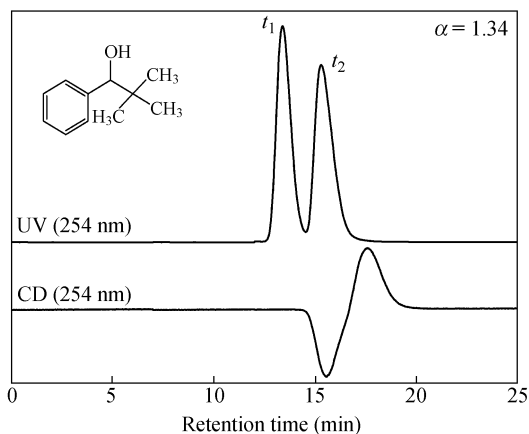
起支撑作用,所以 P(*R*-CBMAM) 难与对映体 **2** 和 **3** 起相互选择作用. 由于对映体 **4** 带有 2 个羟基,使其易于 P(*R*-CBMAM) 的羰基形成氢键, CSP2 才显示了对对映体 **4** 具有手性拆分能力 ( $\alpha = 1.09$ ). 对映体 **1** 和 **5** 不易于聚合物形成氢键或配合物,所以这 2 种 CSPs 对它们都没有表现出分离能力. 这些结果说明氢键聚合物的空间结构在手性拆分中扮演重要的角色.

**Table 2** Enantioseparation of racemates **1** ~ **5** on P(*R*-BCBMAM) and P(*R*-CBMAM)<sup>a</sup>

Racemate <sup>b</sup>	CSP1 <sup>c</sup>			CSP2 <sup>d</sup>		
	$k'_1$	$k'_2$	$\alpha$	$k'_1$	$k'_2$	$\alpha$
<b>1</b>	1.41	1.41	1	2.83	5.83	1
<b>2</b>	4.15 (+)	5.46	1.32	0.39	0.39	1
<b>3</b>	0.71 (-)	0.94	1.34	0.17	0.17	1
<b>4</b>	2.06 (-)	2.35	1.14	2.72 (-)	2.98	1.09
<b>5</b>	0.18	0.18	1	0.76	0.76	1

<sup>a</sup>Flow rate = 0.1 mL min<sup>-1</sup>; column = 2.0 mm (i. d.) × 250 mm; eluent = hexane/2-propanol = 95/5 (V/V); The signs in parentheses show the optical rotation of the first eluted enantiomer;<sup>b</sup>See Fig. 4;

<sup>c</sup>Coated by P(*R*-BCBMAM); <sup>d</sup>Coated by P(*R*-CBMAM)

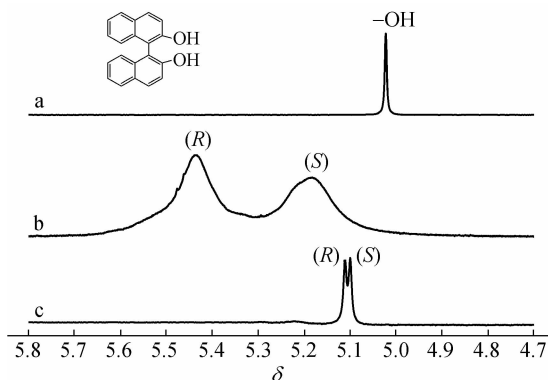


**Fig. 5** Resolution of racemate **3** on CSP1 by HPLC

## 2.5 聚合物与对映体 **4** (BINOL) 的对映选择作用

因基于 P(*R*-BCBMAM) 和 P(*R*-CBMAM) 的涂敷型 CSPs 在 HPLC 中都能对对映体 **4** 起手性识别,所以我们利用<sup>1</sup>H-NMR 考察聚合物和对映体 **4** 的对映选择作用. 对映体 **4** 分子由于 1,1'-单键旋转受阻而存在 2 种旋转对映异构体,如图 6 (a) 所示,外消旋混合物在非手性环境中只给出单一的羟基质子信号 ( $\delta = 5.05$ ). 但在光学活性聚合物 P(*R*-BCBMAM) 的存在下,对映体 **4** 的羟基质子信号往低场移动,且该信号发生了分裂. 与纯的对映体 **4** 作对比试验证实,分裂的 2 个峰分

别归属于左旋体和右旋体 (如图 6 (b)). 但在聚合物 P(*R*-CBMAM) 的存在下,对映体 **4** 的羟基质子信号往低场移动较近,分裂的程度较小 (如图 6 (c)). 这些结果表明如同在 HPLC 中一样,利用<sup>1</sup>H-NMR 技术, P(*R*-BCBMAM) 和 P(*R*-CBMAM) 都可以与对映体 **4** 发生对映选择作用,但对映体 **4** 的左旋体和右旋体的羟基的质子在不同的化学环境中而导致拆分程度不同. 说明聚合物的手性识别能力与聚合物主链和衍生结构的种类有很大的关系<sup>[4,23,24]</sup>.



**Fig. 6** The hydroxyl region in <sup>1</sup>H-NMR spectra of racemic BINOL (ca. 5 mmol L<sup>-1</sup>) in the absence (a) and presence of P(*R*-BCBMAM) (ca. 5 mmol L<sup>-1</sup>) (b) and P(*R*-CBMAM) (ca. 5 mmol L<sup>-1</sup>) (c) in CDCl<sub>3</sub> at 25 °C

## 3 结论

本文通过自由基聚合的方法,首先合成了带有光学活性的 *N*-[(*R*)- $\alpha$ -叔丁氧基羰基苄基]甲基丙烯酸酰胺聚合物 P(*R*-BCBMAM). 研究表明,聚合溶剂和聚合物分子量对所得聚合物 P(*R*-BCBMAM) 的光学活性没有明显影响. 在三氟乙酸的催化下, P(*R*-BCBMAM) 水解为 P(*R*-CBMAM) 时, P(*R*-CBMAM) 的光学活性与 P(*R*-BCBMAM) 有较大的区别. 把这 2 种聚合物制备成涂敷型高效液相色谱用手性固定相 (CSP) 时,基于 P(*R*-BCBMAM) 的 CSP 表现出较好的手性拆分能力. 但它们都对 1,1'-联-2-萘酚 (BINOL) 显示出手性识别能力,甚至在<sup>1</sup>H-NMR 中, P(*R*-BCBMAM) 和 P(*R*-CBMAM) 都可以与 BINOL 发生对映选择作用.

**致谢** 感谢岡本佳男 (Prof. Yoshio Okamoto) 对本研究提出的建议和帮助.

## REFERENCES

- 1 Cornelissen J J M, Rowan A E, Nolte R J M, Sommerdijk N A J M. *Chem Rev*, 2001, 101: 4039 ~ 4070
- 2 Cui J X, Lu X C, Liu A H, Wan X H, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2009, 42: 7678 ~ 7688
- 3 Okamoto Y, Nakano T. *Chem Rev*, 1994, 94: 349 ~ 372
- 4 Aoki T, Ohshima M, Shinohara K, Kaneko T. *Polymer*, 1997, 38: 235 ~ 238
- 5 Rowan A E, Nolte R J M. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1998, 37: 63 ~ 68
- 6 Nakano T, Satoh Y, Okamoto Y. *React Funct Polym*, 1999, 40: 135 ~ 141
- 7 Okamoto Y, Ikai T. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2593 ~ 2608
- 8 Francotte E. *J Chromatogr A*, 2001, 906: 379 ~ 397
- 9 Stringham R W. *Adv Chromatogr*, 2006, 44: 257 ~ 290
- 10 Angiolini L, Benelli T, Giorgini L, Salatelli E. *Polymer*, 2006, 47: 1875 ~ 1885
- 11 Moriokaka K, Isobe Y, Okamoto Y. *Polym J*, 2005, 37(4): 299 ~ 308
- 12 Xi X J, Jiang L M, Shen Z Q. *Polymer*, 2009, 50: 404 ~ 409
- 13 Nakano T, Satoh Y, Okamoto Y. *Polym J*, 1998, 30: 635 ~ 640
- 14 Arlt D, B. Mer B, Grosser R, Lange W. *Angew Chem Int Ed*, 1991, 30: 1662 ~ 1664
- 15 Feng L, Hu J, Liu Z, Zhao F, Liu G. *Polymer*, 2007, 48: 3616 ~ 3623
- 16 Fakhrol A K M, Kamigaito M, Okamoto Y. *J Polyme Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 1304 ~ 1315
- 17 Morioka K, Suito Y, Habaue S, Okamoto Y. *J Polym Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 3354 ~ 3360
- 18 Cui J X, Zhang J, Wan X H. *Chem Commun*, 2012, 48: 4341 ~ 4343
- 19 Zhu Z G, Cui J X, Zhang J, Wan X H. *Polym Chem*, 2012, 3: 668 ~ 678
- 20 Cao Hongqing(曹洪庆), Liu Anhua(刘安华), Yu Zhenning(于振宁), Zhang Jie(张洁), Wan Xinhua(宛新华), Chen Xiaofang(陈小芳), Zhou Qifeng(周其凤). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (10): 999 ~ 1005
- 21 Cui Jiayi(崔家喜), Wan Xinhua(宛新华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (10): 1202 ~ 1207
- 22 Zhang C H, Liu F B, Geng Q Q, Zhang S, Shen X D, Kacuchi R. *European Polymer Journal*, 2011, 47: 1923 ~ 1930
- 23 Oishi T, Isobe Y, Onimura K, Tsutsumi H. *Polym J*, 2003, 35: 245 ~ 254
- 24 Liu Guang(刘光), Lu Wei(路伟), Jiang Liming(江黎明), Sun Weilin(孙维林), Shen Zhiquan(沈之荃), Wang Yukang(王玉康). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (8): 775 ~ 780

## SYNTHESIS AND CHIRAL RECOGNITION ABILITY OF OPTICALLY ACTIVE POLY(METHACRYLAMIDE) WITH SIDE CHAINS

Jian-wei Bai<sup>1</sup>, Xian-de Shen<sup>1</sup>, Wen-bin Liu<sup>1</sup>, Chun-hong Zhang<sup>1</sup>, Huai Xiao<sup>2</sup>, Xiao-dong Xu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Polymer Materials Research Center, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

(<sup>2</sup> Acrylonitrile Factory of Petrochina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021)

**Abstract** A chiral monomer *N*-[(*R*)- $\alpha$ -*tert*-butoxycarbonylbenzyl] methacrylamide ((*R*)-BCBMAM) was synthesized *via* amidation reaction between methacryloyl chloride and D-phenylglycine *tert*-butyl ester. Optically active polymers were prepared *via* free radical polymerization of ((*R*)-BCBMAM) initiated by AIBN at 60 °C. In the presence of catalytic amount of trifluoroacetic acid, the *tert*-butyl of P(*R*-BCBMAM) was removed to obtain poly{*N*-[(*R*)- $\alpha$ -hydroxylcarbonylbenzyl] methacrylamide} P(*R*-CBMAM). <sup>1</sup>H-NMR, IR, CD and GPC were employed to characterize the chemical structure of the products. The results indicated that the polymerization condition had slight effects on the chiroptical properties of P(*R*-BCBMAM). The results from specific optical rotation and circular dichroism spectra indicated that the P(*R*-CBMAM) and P(*R*-BCBMAM) had great difference in the chiroptical properties. On the basis of the results from circular dichroism (CD), the optical activity of P(*R*-BCBMAM) was attributed not only to the chirality of amino acid side groups in monomeric units but also to the steric repulsion of *tert*-butyl groups. P(*R*-BCBMAM) and P(*R*-CBMAM) were coated onto silica gels as the chiral stationary phase (CSP) for high performance liquid chromatography (HPLC). The CSPs exhibit superior chiral recognition ability for some racemates. On the other hand, <sup>1</sup>H-NMR measurements of mixture of polymers and racemic 1,1'-bi-2-naphthol (BINOL) were conducted in chloroform-*d*. The characteristic hydroxyl proton signal of BINOL was split into two peaks ascribed respectively to the levo- and dextro-isomers.

**Keywords** Free radical polymerization, Chiral vinyl monomer, Optical activity polymer, Chiral recognition ability