

# 光学活性(甲基)丙烯酸酰胺的立体定向自由基聚合 ——立体控制机理探讨\*

徐晓冬<sup>1\*\*</sup> 朱元棋<sup>1</sup> 李 晗<sup>1</sup> 冯四伟<sup>1</sup> 代海存<sup>1</sup> 沈贤德<sup>1</sup>  
白建伟<sup>1</sup> 张丽丽<sup>1</sup> 岡本佳男<sup>1,2</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>日本名古屋大学 名古屋 4648603)

**摘 要** 利用 Lewis 酸三氟甲磺酸镱( $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ )调控(S)-N-(2-羟基-1-苯乙基)甲基丙烯酸酰胺((S)-HPEMA)和(S)-N-(2-羟基-1-苯乙基)丙烯酸酰胺((S)-HPEA)的自由基聚合,得到相应的光学活性聚合物;研究了反应条件对聚合物立体结构的影响,发现以甲醇和正丁醇为溶剂时, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 的存在可显著提高聚合物的 mm 三元组的含量,而以 DMSO 为溶剂时, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 对聚合物的立构规整性没有明显改变;通过<sup>1</sup>H-NMR 研究了 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 与单体之间的相互作用,结果表明单体的酰胺基团与 Lewis 酸的稀土金属离子间的配位以及单体的羟基与 Lewis 酸的三氟甲磺酸根间的氢键影响了单体的加成方向和聚合物的立体结构。

**关键词** 立体定向聚合, 光学活性聚合物, 甲基丙烯酸酰胺, 立构规整性, 立体控制机理

聚合物的结构直接决定了其物理和化学性质,这些基本结构主要包括结构单元的化学组成、结构单元的链接方式、聚合物的分子量及其分布、聚合物的立构规整度等,特别是聚合物的立构规整度显著地影响其性质和功能.因此,立体结构的控制在聚合物高分子科学领域占有重要地位,工业上对聚合物立构规整度的控制也成为生产中的重要目标<sup>[1]</sup>.

虽然自由基聚合已在工业生产中得到广泛的应用,但是通过自由基聚合对聚合物进行立体结构的控制很难达到,具有立构规整性的聚合物一般都是通过离子聚合或者配位聚合过程合成的<sup>[2]</sup>.这主要是因为自由基聚合的过程中,生长的自由基比较活泼并且是电中性的,阻止了自由基与其它试剂的进一步反应,进而阻碍它在聚合过程中进行化学结构的立体控制.在过去的十几年中,活性自由基聚合有了明显的发展,已经可以通过自由基过程合成具有精细结构的嵌段或接枝共聚物<sup>[3]</sup>.同时,立体定向的自由基聚合也有了一定的发展<sup>[4-8]</sup>,尤其是以 Lewis 酸为催化剂进行自由基聚合,已经被证明是一种可以显著地

提高聚合物立构规整度的聚合方式<sup>[9-18]</sup>.本文利用 Lewis 酸三氟甲磺酸镱促进下的自由基聚合反应合成了聚(甲基)丙烯酸酰胺类光学活性聚合物,考察了 Lewis 酸对(甲基)丙烯酸酰胺类单体(S)-HPEMA 和(S)-HPEA 自由基聚合过程的影响,探讨了 Lewis 酸在自由基聚合过程中的立体控制机理.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

L-苯甘氨酸(98%,上海晶纯试剂有限公司),甲基丙烯酰氯和丙烯酰氯(99%,上海海曲化工有限公司),三氟甲磺酸镱( $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ,99%,Aldrich),三乙胺、正己烷、四氢呋喃和乙酸乙酯(AR,天津科密欧化学试剂有限公司)等试剂直接使用.2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN,天津科密欧化学试剂有限公司)用无水乙醇重结晶纯化;二氯甲烷(AR,天津科密欧化学试剂有限公司)与 $\text{CaH}_2$ 一起回流后蒸出使用;甲醇和正丁醇(AR,天津科密欧化学试剂有限公司)加入 CaO 回流后蒸出使用;二甲亚砜(DMSO,AR,天津科密欧化

\* 不对称聚合与手性高分子材料专题报道;2012-11-28 收稿,2012-12-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 51103030)、中央高校基本科研业务费专项资金(基金号 HEUCFT1009)和日本大赛璐公司资助项目.

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

学试剂有限公司)与  $\text{CaH}_2$  一起回流后减压蒸出使用.

## 1.2 单体的合成

### 1.2.1 (*S*)-*N*-(2-羟基-1-苯乙基)甲基丙烯酸酰胺 ((*S*)-HPEMA)

在 250 mL 三口烧瓶中加入 6.86 g L-苯甘氨酸和 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 搅拌至完全溶解. 三口瓶两侧各连接一个分液漏斗, 分别加入 14.6 mL 三乙胺和 5.1 mL 甲基丙烯酰氯, 先滴入约一半的三乙胺, 然后将三口烧瓶置于冰水浴中, 再同时滴加甲基丙烯酰氯和剩余的三乙胺, 滴加完毕后反应过夜, 反应液温度自然恢复到室温. 将反应液转移到 500 mL 分液漏斗中, 分别用浓度为 1 mol/L 的盐酸、 $\text{NaHCO}_3$  稀溶液和去离子水洗涤, 将有机相用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥、过滤后, 旋转蒸发去除溶剂, 用硅胶层析柱分离提纯(体积比 1/3 的正己烷/乙酸乙酯为洗脱剂), 得到产品 5.83 g, 产率 57%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $\delta$ ): 7.26 ~ 7.40 (多重峰, 5H, 芳环), 6.47 (单峰, 1H, 酰胺键上的一个质子), 5.77 ~ 5.40 (双峰, 2H, 双键端碳上的 2 个质子), 5.12 (四重峰, 1H, 次甲基), 3.94 (多重峰, 2H, 亚甲基), 2.39 (单峰, 1H, 羟基), 2.00 (单峰, 1H, 甲基). 元素分析,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  的计算值: C 70.22, H 7.37, N 6.83; 实测值: C 70.00, H 7.32, N 6.73. 比旋光度  $[\alpha]_D^{25} = +55^\circ$  ( $c = 1.0 \text{ g/L}$ ,  $l = 10 \text{ cm}$ , THF).

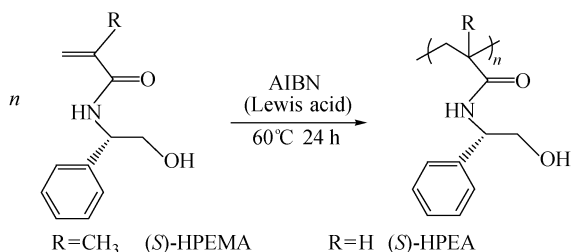
### 1.2.2 (*S*)-*N*-(2-羟基-1-苯乙基)丙烯酸酰胺 ((*S*)-HPEA)

通过类似 (*S*)-HPEMA 的方法合成得到, 产率 80%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $\delta$ ): 7.26 ~ 7.40 (多重峰, 5H, 芳环), 6.33 ~ 6.36 (双峰, 1H, 双键端碳上的一个质子), 6.25 (单峰, 1H, 酰胺键上的一个质子), 6.15 ~ 6.20 (四重峰, 1H, 双键非端碳上的一个质子), 5.70 ~ 5.72 (双峰, 1H, 双键端碳上的一个质子), 5.15 (多重峰, 1H, 次甲基), 3.94 (多重峰, 2H, 亚甲基), 2.07 (单峰, 1H, 羟基). 元素分析,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  的计算值: C 69.04, H 6.80, N 7.32; 实测值: C 68.77, H 6.86, N 7.15. 比旋光度  $[\alpha]_D^{25} = +140^\circ$  ( $c = 1.0 \text{ g/L}$ ,  $l = 10 \text{ cm}$ , THF).

## 1.3 聚合过程

向装有玻璃三通的 10 mL 反应管中加入一定量的单体和 Lewis 酸三氟甲磺酸铯(若需要), 抽真空置换氮气 3 个循环后, 在氮气气氛下加入一

定量的反应溶剂和 AIBN 溶液, 封闭反应管, 于  $60^\circ\text{C}$  下聚合反应 24 h (示意图 1). 向聚合物溶液中加入少许反应溶剂稀释后, 将聚合物溶液滴入 200 mL 丙酮(不含 Lewis 酸样品)或热水(含 Lewis 酸样品)中沉淀聚合物, 离心分离, 对于含 Lewis 酸样品, 用热水反复洗涤数次以除去残留的 Lewis 酸. 所得聚合物沉淀于  $60^\circ\text{C}$  真空烘箱干燥过夜, 称重, 计算产率.



Scheme 1 Polymerization of (meth)acrylamide in the absence or presence of Lewis acid

## 1.4 测试与表征

NMR 谱图通过 Bruker Avance III-500 型(500 MHz)核磁共振波谱仪测得,  $^1\text{H-NMR}$  以  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{methanol-}d_4$  和  $\text{DMSO-}d_6$  为溶剂于室温下测定,  $^{13}\text{C-NMR}$  以  $\text{DMSO-}d_6$  为溶剂于  $80^\circ\text{C}$  下测定, TMS 为内标. 比旋光度用 Jasco Model 341 型自动旋光仪于  $20^\circ\text{C}$  测得, 使用光程为 10 cm 的石英池, 溶剂为 THF. 元素分析在 Vario EL CHNOS 元素分析仪上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Lewis 酸对聚合物立构规整性的影响

表 1 总结了不同反应条件下(甲基)丙烯酸酰胺类单体 (*S*)-HPEMA 和 (*S*)-HPEA 的自由基聚合反应结果. 可以发现, 在不同的反应溶剂中, 无论是否添加 Lewis 酸  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  作为催化剂, 对于单体 (*S*)-HPEMA 和 (*S*)-HPEA 的聚合均获得了旋光活性的聚合物. 聚合物的立构规整性通过高温下的核磁共振碳谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 测得<sup>[19-21]</sup>, 如图 1 为在  $80^\circ\text{C}$  下以  $\text{DMSO-}d_6$  为溶剂测得的 PHPEMA 的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图, 从图中可以看出, 在  $80^\circ\text{C}$  下, 标号为 1~4 的碳原子核磁信号发生了不同程度的裂分, 其中标号为 2 的碳原子和标号为 5 的碳原子核磁信号发生了重叠, 而碳原子 1, 3, 4 的核磁信号没有和其他碳原子重叠, 因此将标号为 1, 3 和 4 的碳原子的核磁信号局部放大, 示于图 2 中, 可以清楚地看到羰基碳原子(图 1 中碳原子

**Table 1** Radical polymerization of (meth)acrylamide in the presence of Lewis acid (LA) in various solvents<sup>a</sup>

Entry	Monomer	Solvent	LA	Yield <sup>b</sup> (%)	$[\alpha]_D^{25}$ (°)	m/r <sup>d</sup>	mm/mr/rr
1	(S)-HPEMA	CH <sub>3</sub> OH	None	72	+68	16/84	2/25/72
2	(S)-HPEMA	CH <sub>3</sub> OH	Yb(OTf) <sub>3</sub>	88	+80	47/53	30/34/36
3	(S)-HPEA	CH <sub>3</sub> OH	None	84	+142	37/63	21/31/48
4	(S)-HPEA	CH <sub>3</sub> OH	Yb(OTf) <sub>3</sub>	86	+75	62/38	55/23/22
5	(S)-HPEMA	<i>n</i> -BuOH	None	82	+69	14/86	4/19/77
6	(S)-HPEMA	<i>n</i> -BuOH	Yb(OTf) <sub>3</sub>	76	+90	58/42	38/39/23
7	(S)-HPEA	<i>n</i> -BuOH	None	84	+93	40/60	22/36/42
8	(S)-HPEA	<i>n</i> -BuOH	Yb(OTf) <sub>3</sub>	61	+94	59/41	44/29/27
9	(S)-HPEMA	DMSO	None	85	+72	11/89	4/14/82
10	(S)-HPEMA	DMSO	Yb(OTf) <sub>3</sub>	90	+56	12/88	2/19/79
11	(S)-HPEA	DMSO	None	94	+92	40/60	24/31/46
12	(S)-HPEA	DMSO	Yb(OTf) <sub>3</sub>	97	+91	37/63	20/30/40

<sup>a</sup>  $[M]_0 = 0.50$  mol/L;  $[AIBN]_0 = 0.02$  mol/L;  $[Lewis\ acid]_0 = 0.10$  mol/L; Time = 24 h; <sup>b</sup> Acetone-insoluble part (without Lewis acid); Hot water-insoluble part (with Lewis acid); <sup>c</sup> Determined by spectropolarimeter in THF,  $c = 1$  mg/mL,  $l = 10$  cm; <sup>d</sup> Determined by <sup>13</sup>C-NMR in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 80°C

4)、主链叔碳原子(图1中碳原子3)和 $\alpha$ -甲基(图1中碳原子1)的裂分情况,其中 $\alpha$ -甲基的三单元组 mm、mr 和 rr 的裂分最好,因此,本文采用

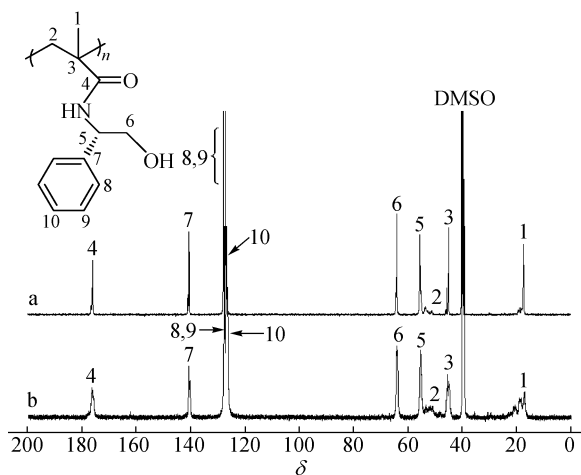


Fig. 1 <sup>13</sup>C-NMR spectra of PHPEMA prepared by free radical polymerization in the absence (a) and presence (b) of Yb(OTf)<sub>3</sub> in methanol at 60°C (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 80°C)

$\alpha$ -甲基的裂分来估算聚合物的立构规整性. 对比图2(a)和2(b)可以发现,对于(S)-HPEMA在甲醇中的传统自由基聚合,得到的是间同立构的聚甲基丙烯酰胺( $m/r = 16/84$ ,表1中Entry 1),而在少量Lewis酸Yb(OTf)<sub>3</sub>存在的情况下进行自由基聚合时,所得聚合物的全同立构规整性显著提高,其中二单元组m的含量达47%,三单元组mm的含量达30%(表1中Entry 2).当聚合溶剂为正丁醇时,(S)-HPEMA的传统自由基聚合仍得到间同立构的聚合物( $m/r = 14/86$ ,表1中Entry 5),而加入Lewis酸Yb(OTf)<sub>3</sub>后,聚合物的全同立构规整性同样显著地提高了( $m/r = 58/42$ ,表1中Entry 6),并且高于在甲醇中得到的数值.

在聚合过程中添加的稀土金属三氟甲磺酸盐Yb(OTf)<sub>3</sub>是一种具有特殊性质的Lewis酸,这类Lewis酸具有Lewis酸性强、中心金属离子半径较大、配位数高等特点,并且对质子溶剂和水有很好

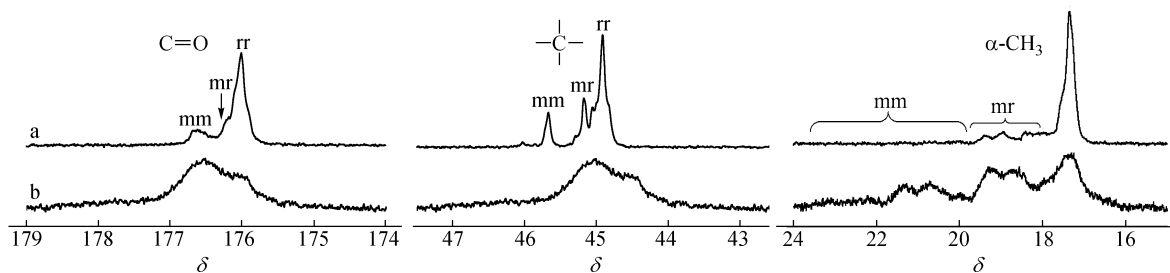


Fig. 2 Expanded <sup>13</sup>C-NMR spectra of PHPEMA prepared by free radical polymerization in the absence (a) and presence (b) of Yb(OTf)<sub>3</sub> in methanol at 60°C (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 80°C)

的耐受力<sup>[22]</sup>. 稀土金属的三氟甲磺酸盐不仅可以显著地提高自由基聚合的反应速率,而且还可以通过中心金属离子与极性单体特定官能团(如羰基)间的配位作用,达到调控聚合物立构规整性的效果<sup>[4]</sup>.

与 PHPEMA 的立构规整性估算不同,PHPEA 的立构规整性是通过主链上次甲基的<sup>13</sup>C-NMR 信号裂分来计算的<sup>[23]</sup>,对于(S)-HPEA 在甲醇中的传统自由基聚合,得到 PHPEA 的二单元组 m 的含量为 37% (表 1 中 Entry 3),而在 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 存在的情况下进行自由基聚合时,所得聚合物的全同立构规整性显著提高,其二单元组 m 的含量达 62% (表 1 中 Entry 4). 当聚合溶剂为正丁醇时(表 1 中 Entry 7 和 8),PHPEA 的立构规整性并没有提高,而是与甲醇中聚合的结果相近.

在 DMSO 中进行(S)-HPHEMA 和(S)-HPEA 的自由基聚合时,无论 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 存在与否,均获得了较高的聚合产率,所得聚合物均为间同立构(表 1 中 Entry 9 ~ 12),这可能是由于 DMSO 与 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 之间存在强烈的相互作用,从而阻止了单体与 Lewis 酸间的相互作用<sup>[2,9]</sup>,因此,在 DMSO 中 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 没有表现出对聚合物立构规整性的调控作用.

## 2.2 单体与 Lewis 酸间的相互作用

为了证实单体与 Lewis 酸之间的相互作用,分析这种相互作用在聚合物立构规整性调控中所起的作用,测定了单体(S)-HPHEMA 和(S)-HPEA 在氘代甲醇和氘代 DMSO 中, Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 存在下的<sup>1</sup>H-NMR 谱图. 图 3 为单体(S)-HPHEMA 和(S)-HPEA 在溶剂氘代甲醇中 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 存在下的<sup>1</sup>H-NMR 核磁谱图,比较图 3 (a)和 3(b)可以发现,存在 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 的情况下,单体(S)-HPEA 的<sup>1</sup>H-NMR 谱图发生了很大的变化,不仅每个质子都发生了明显的化学位移变化,而且信号峰也明显变宽了;与(S)-HPEA 的情况相似,在 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 的作用下,(S)-HPHEMA 的<sup>1</sup>H-NMR 谱图也发生了显著的变化(图 3c 和 3d),表现为质子化学位移的变化以及信号峰变宽,而且图 3(d)中质子 6 的信号峰发生了明显的裂分. 这些结果表明单体(S)-HPEA 和(S)-HPHEMA 与 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 之间存在较强烈的相互作用,这种相互作用包括单体的酰胺基团与 Lewis 酸的稀土金属离子间配位作用和单体的羟基与 Lewis 酸的酸根离子间的氢键

作用.

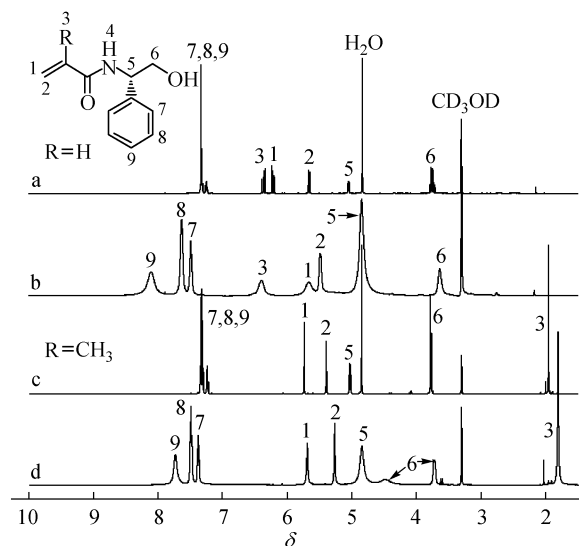


Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of (S)-HPHEMA and (S)-HPEA in the absence and presence of Yb(OTf)<sub>3</sub> in methanol-d<sub>4</sub>: (a) (S)-HPEA without Yb(OTf)<sub>3</sub>, (b) (S)-HPEA with Yb(OTf)<sub>3</sub>, (c) (S)-HPHEMA without Yb(OTf)<sub>3</sub> and (d) (S)-HPHEMA with Yb(OTf)<sub>3</sub>

图 4 为单体(S)-HPHEMA 和(S)-HPEA 在溶剂氘代 DMSO 中 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 存在下的<sup>1</sup>H-NMR 核磁谱图,对比图 4(a)和 4(b)发现,在 DMSO-d<sub>6</sub> 中, Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 的存在对单体(S)-HPEA 的<sup>1</sup>H-NMR 谱图没有产生影响,而单体(S)-HPHEMA (图 4(c)和 4(d))的情况也相同,这表明在 DMSO 中, Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 与单体(S)-HPHEMA 和(S)-HPEA 之间的相互作用消失了. 其原因在于 DMSO 与 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 之间存在强烈的相互作用,从而阻止了单体与 Lewis 酸间的相互作用<sup>[2,9]</sup>,因此,在 DMSO 中 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 将无法表现出对聚合物立构规整性的调控作用,这与本文的实验结果是相一致的(见表 1 的 Entry 9 ~ 12).

## 2.3 立体控制机理探讨

在单体(S)-HPHEMA 和(S)-HPEA 的自由基聚合过程中,少量 Lewis 酸 Yb(OTf)<sub>3</sub> 的存在就会对聚合物的立构规整性产生显著的影响,另外,基于对单体与 Lewis 酸间相互作用的分析,提出了稀土金属三氟甲磺酸盐存在下,单体(S)-HPHEMA 和(S)-HPEA 自由基聚合过程中的立构控制机理,如示意图 2 所示. Lewis 酸首先通过与单体的配位作用和氢键相互作用,形成短暂稳定的配合物,将单体活化,活化的单体在引发剂的作用下,

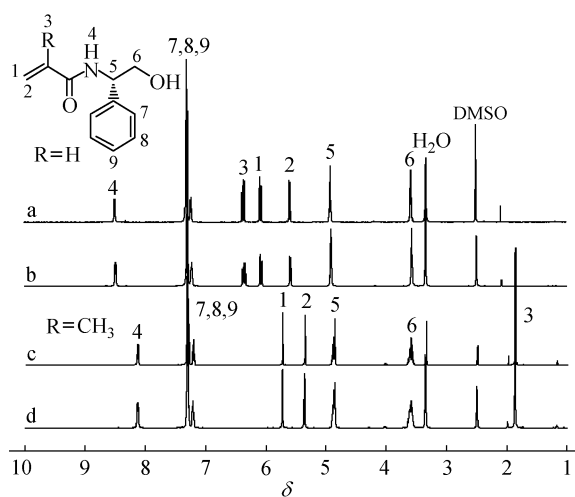
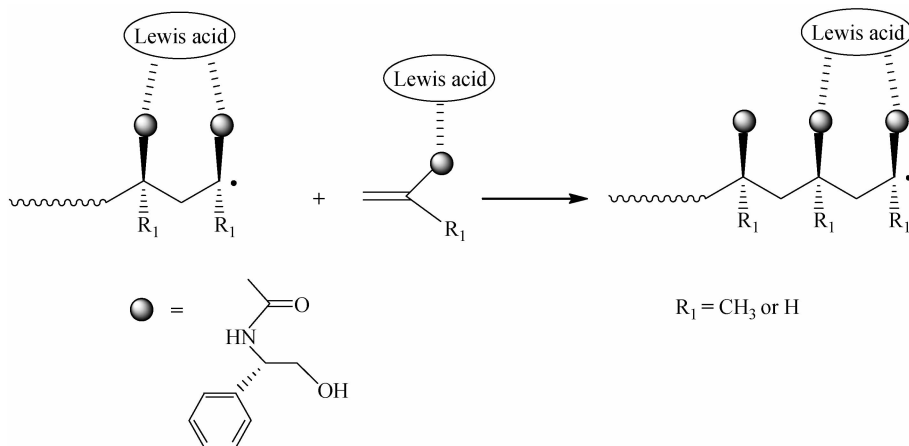


Fig. 4  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (*S*)-HPEMA and (*S*)-HPEA in the absence and presence of  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  in  $\text{DMSO-}d_6$ : (a) (*S*)-HPEA without  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ , (b) (*S*)-HPEA with  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ , (c) (*S*)-HPEMA without  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  and (d) (*S*)-HPEMA with  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$



Scheme 2 Plausible mechanism of the stereocontrol in the radical polymerization of (*S*)-HPEMA and (*S*)-HPEA in the presence of Lewis acids

和正丁醇为溶剂时, Lewis 酸  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  的存在可显著提高聚合物的全同立构规整性, 而以 DMSO 为溶剂时, Lewis 酸  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  对聚合物的立构规整性的影响消失了. 通过  $^1\text{H-NMR}$  研究了 Lewis 酸与单体之间的相互作用, 结果表明, Lewis 酸  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  与单体 (*S*)-HPEMA 和 (*S*)-HPEA 之间

优先进行自由基聚合, 从而把 Lewis 酸引入到增长链自由基的末端. 由于稀土金属三氟甲磺酸盐的稀土金属离子配位数较高而且含有三个酸根离子, 可以同时与增长链末端的多个单体单元相互作用, 使自由基聚合朝着全同立构选择性的方向进行, 因此显著的提高了聚合物的全同立构规整性. 在被活化的单体参与聚合后, 与聚合物链相互作用的 Lewis 酸, 其作用力减弱, 进而脱离聚合物链, 继续活化其他单体<sup>[4, 22, 24, 25]</sup>.

### 3 结论

通过 Lewis 酸  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  促进下的自由基聚合反应, 实现了(甲基)丙烯酸胺类单体 (*S*)-HPEMA 和 (*S*)-HPEA 的立体定向自由基聚合, 得到了光学活性聚(甲基)丙烯酸胺. 考察了 Lewis 酸对(甲基)丙烯酸胺类单体 (*S*)-HPEMA 和 (*S*)-HPEA 自由基聚合过程的影响, 研究发现, 以甲醇

存在较强烈的相互作用, 这种相互作用包括单体的酰胺基团与 Lewis 酸的稀土金属离子间的配位作用以及单体的羟基与 Lewis 酸的酸根离子间的氢键作用, 正是这种相互作用在 Lewis 酸催化的(甲基)丙烯酸胺类单体的立体定向自由基聚合过程中起到了至关重要的作用.

## REFERENCES

- 1 Matsumoto A. Control of stereochemistry of polymers in radical polymerization. In: Matyjaszewski K, Davis T P, eds. Handbook of Radical Polymerization. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002. 691 ~ 773
- 2 Isobe Y, Fujioka D, Habaue S, Okamoto Y. J Am Chem Soc, 2001, 123: 7180 ~ 7181
- 3 Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Chem Rev, 2001, 101: 3689 ~ 3745
- 4 Okamoto Y, Habaue S, Isobe Y. Lewis acid-catalyzed tacticity control during radical polymerization of (meth) acrylamids. In: Matyjaszewski K, ed. Advances in Controlled/Living Radical Polymerization. New York: American Chemical Society, 2003. 59 ~ 71
- 5 Hoshikawa N, Hotta Y, Okamoto Y. J Am Chem Soc, 2003, 125: 12380 ~ 12381
- 6 Cui J X, Zhang J, Wan X H. Chem Commun, 2012, 48: 4341 ~ 4343
- 7 Zhu Z G, Cui J X, Zhang J, Wan X H. Polym Chem, 2012, 3: 668 ~ 678
- 8 Cui Jiayi (崔家喜), Wan Xinhua (宛新华). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (10): 1202 ~ 1207
- 9 Habaue S, Isobe Y, Okamoto Y. Tetrahedron, 2002, 58: 8205 ~ 8209
- 10 Fu Z, Xi X J, Jiang L M, Shen Z Q. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67: 636 ~ 643
- 11 Suito Y, Isobe Y, Habaue S, Okamoto Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40: 2496 ~ 2500
- 12 Kamigaito M, Satoh K, Wan D C, Sugiyama Y, Koumura K, Shibata T, Okamoto Y. Stereospecific living radical polymerization. In: Matyjaszewski K, ed. Controlled/Living Radical Polymerization: From Synthesis to Materials. Washington: American Chemical Society, 2006. 26 ~ 39
- 13 Okamoto Y, Habaue S, Isobe Y, Suito Y. Macromol Symp, 2003, 195: 75 ~ 80
- 14 Ray B, Isobe Y, Morioka K, Habaue S, Okamoto Y. Macromolecules, 2003, 36: 543 ~ 545
- 15 Okamoto Y, Habaue S, Isobe Y, Nakano T. Macromol Symp, 2002, 183: 83 ~ 88
- 16 Sugiyama Y, Satoh K, Kamigaito M, Okamoto Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44: 2086 ~ 2098
- 17 Morioka K, Isobe Y, Habaue S, Okamoto Y. Polym J, 2005, 37: 299 ~ 308
- 18 Isobe Y, Nakano T, Okamoto Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39: 1463 ~ 1471
- 19 Liu Guangxuan (刘光焯), Lu Wei (路伟), Jiang Liming (江黎明), Sun Weilin (孙维林), Shen Zhiqian (沈之荃), Wang Yukang (王玉康). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (8): 775 ~ 780
- 20 Isobe Y, Suito Y, Habaue S, Okamoto Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, 41: 1027 ~ 1033
- 21 Morioka K, Suito Y, Isobe Y, Habaue S, Okamoto Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, 41: 3354 ~ 3360
- 22 Satoh K, Kamigaito M. Chem Rev, 2009, 109: 5120 ~ 5156
- 23 Lu W, Lou L P, Hu F Y, Jiang L M, Shen Z Q. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48: 5411 ~ 5418
- 24 Masami K. Polym J, 2011, 43: 105 ~ 120
- 25 Lutz J F, Jakubowski W, Matyjaszewski K. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 486 ~ 492

STEREOSPECIFIC RADICAL POLYMERIZATION OF OPTICALLY  
ACTIVE (METH) ACRYLAMIDE  
—STUDY ON THE MECHANISM OF STEREOCONTROL

Xiao-dong Xu<sup>1</sup>, Yuan-qi Zhu<sup>1</sup>, Han Li<sup>1</sup>, Si-wei Feng<sup>1</sup>, Hai-cun Dai<sup>1</sup>, Xian-de Shen<sup>1</sup>,  
Jian-wei Bai<sup>1</sup>, Li-li Zhang<sup>1</sup>, Yoshio Okamoto<sup>1,2</sup>

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

(<sup>2</sup> Nagoya University, Chikusa Ku, Furo Cho, Nagoya, Aichi 4648603, Japan)

**Abstract** Optically active poly(meth)acrylamides were synthesized by the stereospecific radical polymerization of (*S*)-*N*-(2-hydroxy-1-phenylethyl) methacrylamide ((*S*)-HPEMA) and (*S*)-*N*-(2-hydroxy-1-phenylethyl) acrylamide ((*S*)-HPEA) in the absence and presence of Lewis acid ytterbium trifluoromethanesulfonate ( $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ). The effect of the Lewis acid on the radical polymerization of (*S*)-HPEMA and (*S*)-HPEA was investigated. In the presence of a catalytic amount of the Lewis acid, the isotactic specificity of the polymers remarkably increased when the radical polymerization proceeded in methanol and *n*-butanol. However, the isotactic selectivity disappeared when the radical polymerization proceeded in DMSO. The interaction between the Lewis acid and monomers (*S*)-HPEMA and (*S*)-HPEA was investigated by <sup>1</sup>H-NMR. It was found that the monomers strongly interacted with the Lewis acid in methanol-d<sub>4</sub>, which included the coordination of the amide group to the rare earth metal ion and the hydrogen bond between the hydroxyl group of the monomers and the trifluoromethanesulfonate ion of the Lewis acid. The plausible mechanism of stereocontrol in the radical polymerization of (*S*)-HPEMA and (*S*)-HPEA was analyzed. The monomers are activated by the interaction with the Lewis acid, and the activated monomer is preferentially polymerized. Therefore, the Lewis acid is incorporated into the propagating chain end. The Lewis acid could interact with two or more structural units, because of its high coordination numbers and more than one triflate ions, and control the stereochemistry of the polymerization to an isotactic-selective manner. The Lewis acid might weakly interact with the polymer chain to be readily transferred to another monomer and activate it.

**Keywords** Stereospecific polymerization, Optically active polymer, Methacrylamide, Tacticity, Stereoregularity