

稀土金属的三氟甲基磺酸盐在有规立构自由基聚合中的应用

冯四伟, 徐晓冬, 陈玲玲, 朱元棋

(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)

摘要: 聚合物的立体结构可显著的影响其性质和功能, Lewis 酸基于其独特的反应性和选择性且反应条件温和而广泛应用于有规立构自由基聚合反应, 特别是利用稀土金属 (如 Y、Sc、Yb、La、Pr、Lu、Tm 等) 的三氟甲基磺酸盐作为自由基聚合的催化剂, 可有效提高丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酸酰胺类聚合物的立构规整度。本文介绍了 Lewis 酸在自由基聚合中的应用概况, 重点综述了稀土金属的三氟甲基磺酸盐在丙烯酸酯类单体和(甲基)丙烯酸酰胺类单体的有规立构自由基聚合中的研究进展。

关键词: Lewis 酸; 稀土金属; 三氟甲基磺酸盐; 自由基聚合; 立构规整度

引 言

聚合物的物理和化学性质在本质上取决于它们的基本结构, 如结构单元的化学组成和键接方式、聚合物的立构规整度、分子量及其分布等, 特别是聚合物的立体结构可显著的影响其性质和功能。因此, 立体化学控制在高分子科学领域占有重要地位, 对聚合物立构规整度的控制也成为工业生产的重要目标^[1]。

尽管自由基聚合已在工业生产中广泛应用, 但是通过自由基聚合进行立体控制是不容易达到的, 立构规整性的聚合物大多数是通过离子聚合和配位聚合过程合成^[2]。这是因为在自由基聚合过程中, 生长的自由基是活泼的和电中性的, 阻止了自由基和试剂的反应, 进而阻碍在聚合过程中进行结构控制。然而, 在过去的十年中, 活性聚合有了显著的发展, 它能够通过自由基过程合成精细结构的嵌段和接枝共聚物^[3]。同时, 自由基聚合中立体化学控制也有一定的发展^[4], 尤其是 Lewis 酸已经被证明是一种能有效地提高聚合物立构规整度的催化剂。本文简要介绍了 Lewis 酸在自由基聚合中的应用, 着重阐述稀土金属的三氟甲基磺酸盐在有规立构自由基聚合中的研究进展。

1 Lewis 酸在自由基聚合中的应用概况

研究表明, Lewis 酸对于有规立构自由基聚合是一种有效的催化剂^[5], 特别是对于乙烯基聚合物的立构规整度的影响较大。已经报道的用于立体结构控制的 Lewis 酸包括金属卤化物 (如 LiCl、ZnBr₂、ZnCl₂ 等) 和稀土金属的三氟甲基磺酸盐 (如 Y(OTf)₃、Yb(OTf)₃ 等, OTf = OSO₂CF₃)。

金属卤化物 Lewis 酸能与极性单体中的羰基产生配位作用, 通过配位键形成复合物进而改变单体的反应活性^[6]。1957 年, Bamford 等^[7]首先报道了 LiCl 加速丙烯腈 (AN) 的聚合反应。早期的研究中, 在甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的自由基聚合中加入少量的 ZnCl₂ 作催化剂, 对聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 立体化学结构的影响较小, 但是加入的 ZnCl₂ 却显著提高了 MMA 聚合速率^[8]。20 世纪 60 年代的研究结果表明, 即使加入大量的 ZnCl₂ 也只能得到较低间同立构的聚合物^[9,10]。至 20 世纪 90 年代末, Habaue 等^[11,12]将 ZnCl₂ 和 ZnBr₂ 应用于 α -(甲氧基甲基)丙烯酸酯的自由基聚合中, 研究了 Lewis 酸的加入对聚

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (HEUCFT1009); 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金项目 (2008RFQXG034);

作者简介: 冯四伟 (1986—), 男, 硕士, 主要从事高分子合成和功能高分子材料方面的研究工作;

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

合物立体化学结构的影响,得到了较高间同立构的聚合物($r>71\%$),而不加入 Lewis 酸时只得到无规立构的聚合物($r=46\%$)。

在 高 分 子 化 学 领 域, Lewis 酸 曾 用 于 改 变 共 聚 合 的 单 体 活 性, 如 对 于 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 / 1-己 烯 和 甲 基 丙 烯 酸 酯 / 降 冰 片 烯 两 种 自 由 基 共 聚 合 体 系, Lewis 酸 的 加 入 降 低 了 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 的 竞 聚 率 r_1 , 1-己 烯 的 竞 聚 率 r_2 几 乎 为 $0^{[13]}$; 而 在 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 / 苯 乙 烯 共 聚 体 系 中, 加 入 BCl_3 可 使 其 共 聚 物 的 立 构 规 整 度 增 加^[14,15]。

对于自由基均聚反应, Lewis 酸不仅对单体的活性有影响,而且对聚合物的立构规整度有显著的影响。Matsumoto 等^[16]报道了 MgBr_2 在 MMA 自由基聚合时,可使聚合物的全同立构规整度略有提高。Okamoto 等^[17,18]发现,甲基丙烯酸酯进行自由基聚合时,在 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 存在下,聚甲基丙烯酸酯的全同立构规整度明显地提高。对于 α -烷氧基甲基丙烯酸酯的聚合,无 Lewis 酸存在时,聚合产物为无规立构,而在 ZnBr_2 和 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 存在下,分别生成间同立构和全同立构的聚合物^[19,20]。Mero 等^[21]报道了在稀土金属的三氟甲基磺酸盐存在下, N -丙烯酰亚胺化合物聚合得到全同立构的聚合物。Okamoto 等^[4]研究了不同的 Lewis 酸对于 α -取代丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺等极性单体自由基聚合的影响,研究表明 Lewis 酸对聚合物的立构规整性有较明显的影响。若将 Lewis 酸应用于活性自由基聚合,如原子转移自由基聚合(ATRP)^[22]和可逆加成-断裂链转移(RAFT)^[23~26]聚合,则可以实现对聚合物相对分子质量和立构规整度的同时调控。

Lewis 酸在其它单体聚合时也有一定的作用。Yamada 等^[27]研究了醋酸乙烯酯(VAc)的自由基聚合,无 Lewis 酸存在下,得到无规立构的聚合物 PVAc($mm/mr/rr=22.2/49.2/28.6$)。同时研究了 VAc 在不同的 Lewis 酸存在下的聚合,当加入 $\text{Al}(\text{OtBu})_3$ 时,得到较低间同立构的聚合物 PVAc($mm/mr/rr=17.3/46.8/35.9$)。对于三甲基乙酸乙烯酯(VPi)的聚合,加入 $\text{Al}(\text{OtBu})_3$ 时,同样得到较低间同立构的聚合物 PVPi($mm/mr/rr=14.0/47.8/38.2$)^[28]。

2 稀土金属的三氟甲基磺酸盐在丙烯酸酯类单体聚合中的应用

稀土金属的三氟甲基磺酸盐在丙烯酸酯类单体聚合中有着广泛的应用,加入 Lewis 酸往往可以有效地提高聚合物的立构规整度。已经报道的丙烯酸酯类单体包括:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、 α -(甲氧基甲基)丙烯酸苯甲酯(BMMA)、 α -(甲氧基甲基)丙烯酸甲酯(MMMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸异丙酯(IPMA)、甲基丙烯酸甲氧基乙酯(MEMA)等。

2.1 稀土金属的三氟甲基磺酸盐在丙烯酸酯类单体聚合中的作用机理

Baraki 等^[20]研究了不同的 Lewis 酸存在下, BMMA 自由基聚合时可能的反应机理。在这种机理中, ZnBr_2 与聚合物链上倒数第二个结构单元的醚基的配位作用,导致增长的自由基优先以 r 型过渡相存在(如图 1 所示),因此生成间同立构聚合物。而 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 存在时,能有效地对 BMMA 的自由基聚合进行立体结构控制, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 优先与链上倒数第二个结构单元的羰基相互作用,因此更可能生成 m 型过渡相,得到较高全同立构规整度的聚合物。

2.2 稀土金属的三氟甲基磺酸盐在丙烯酸酯类单体聚合中的研究进展

2000 年, Habaue 等^[19]首先发现稀土金属的三氟甲基磺酸盐对丙烯酸酯类(如 α -(烷氧基甲基)丙烯酸酯)聚合物的立体构型有非常显著的影响。在 BMMA 的自由基聚合过程中,当加入 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 时,可得到全同立构的聚合物($mm/mr/rr=50/38/12$),这是通过 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 与羰基和烷氧基的配位作用实现的,而未加入 Lewis 酸时只生成无规立构的聚合物($mm/mr/rr=30/48/22$)^[11]。值得一提的是, α -(烷氧基甲基)丙烯酸酯聚合时,使用非稀土金属类的 Lewis 酸(如 ZnBr_2)将导致反方向的立体控制,得到间同立构的聚合物($mm/mr/rr=3/34/63$)^[12]。当 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 应用于衣康酸二正丁酯(DBI)的聚合时,对聚合物的立体控制作用很小,但是阻止了分子内的转移反应^[29]。

Isobe 等^[18]研究了不同的 Lewis 酸在甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸异丙酯(IPMA)、甲基丙烯酸甲氧基乙酯(MEMA)聚合中的作用,结果表明, Lewis 酸对于聚合物的

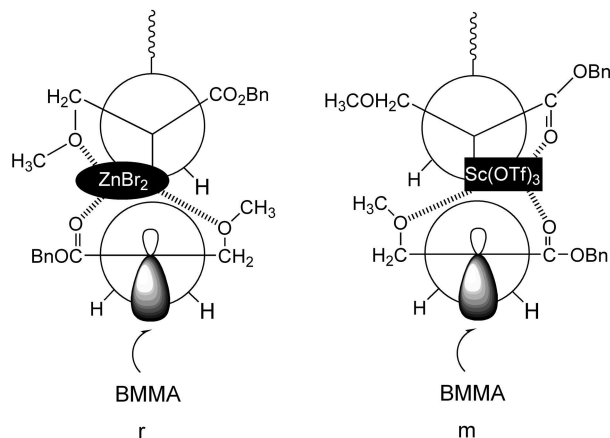


图 1 Lewis 酸存在下, BMMA 进行自由基聚合时链增长过程中可能存在的过渡相

Figure 1 Proposed transition states for propagation in the radical polymerization of BMMA in the presence of Lewis acids

立体化学结构影响很大, 当以稀土金属的三氟甲基磺酸盐作为催化剂时, 可得到较高立构规整性的聚合物。在 MMA 聚合中, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 在各种稀土金属的三氟甲基磺酸盐中效果最显著, 只需要少量的 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 作为催化剂, 就可实现有规立构聚合。

通过核磁共振波谱分析得知, Lewis 酸与单体 MMA 的相互作用较与 PMMA 聚合物链的相互作用强。因此, Lewis 酸可能和一个或者多个单体形成复合物来加速链增长反应, 之后, Lewis 酸将从聚合物链上被释放, 继续与单体复合, 并在 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 催化下达到立体控制的效果。

温度对于 Lewis 酸存在下丙烯酸酯类单体的聚合也有明显的影响, 如以 Lewis 酸 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 作为催化剂时, 温度为 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 时得到的聚合物其立构规整度高于温度为 $-30^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 时得到的聚合物。随着温度升高会产生两种相反的效果, 一方面在较高温度下 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 的溶解性升高, 使更多 Lewis 酸参与反应, 得到更高的立构规整度; 另一方面, 温度较高时却使 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 与单体或增长链段的相互作用减弱, 削弱了立体控制的效果。所以要权衡两方面的影响, 选择合适的反应温度^[18]。

3 稀土金属的三氟甲基磺酸盐在(甲基)丙烯酰胺类单体聚合中的应用

聚(甲基)丙烯酰胺类化合物由于其独特的性质可以作为凝胶或者亲水性聚合物。稀土金属的三氟甲基磺酸盐用于(甲基)丙烯酰胺类单体聚合时, 同样会对聚合物的立构规整度产生显著的影响。这些(甲基)丙烯酰胺类单体包括: 丙烯酰胺(AM)、*N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAM)、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、甲基丙烯酰胺(MAM)、*N*-异丙基甲基丙烯酰胺(NIPMAM)、*N*-苯基甲基丙烯酰胺(NPMAM)、*N*-甲基甲基丙烯酰胺(NMMAM)等。

3.1 稀土金属的三氟甲基磺酸盐在丙烯酰胺类单体聚合中的机理研究

用某些稀土金属的三氟甲基磺酸盐作为催化剂, 之所以能实现立体结构选择性自由基聚合, 是基于这些 Lewis 酸的独特反应性和选择性, 如具有强的 Lewis 酸性和较高的配位数, 中心金属离子半径大, 且与水与质子溶剂不反应^[30]。其作用机理可能是稀土金属的三氟甲基磺酸盐与聚合物链的末端侧基或者单体的侧基发生强烈作用, 催化单体进行立体控制自由基聚合, 得到全同立构占主要部分的聚合物^[2, 17, 31]。

以 *N,N*-二甲基丙烯酰胺的聚合为例, 少量的 Lewis 酸即可对丙烯酰胺自由基聚合时的立体构型产生显著的影响, 其可能存在的立体结构控制机理如图 2 所示^[4]。单体只有通过 Lewis 酸的配位作用才能被激活(A), 被激活的单体将优先聚合, 因此, Lewis 酸随同单体增长到链末端, 并控制聚合时链末端的形态, 得到全同立构的形貌(B)。Lewis 酸对聚合物链的作用相对很弱, 容易转移并再次作用于单体并将其激活(C)。

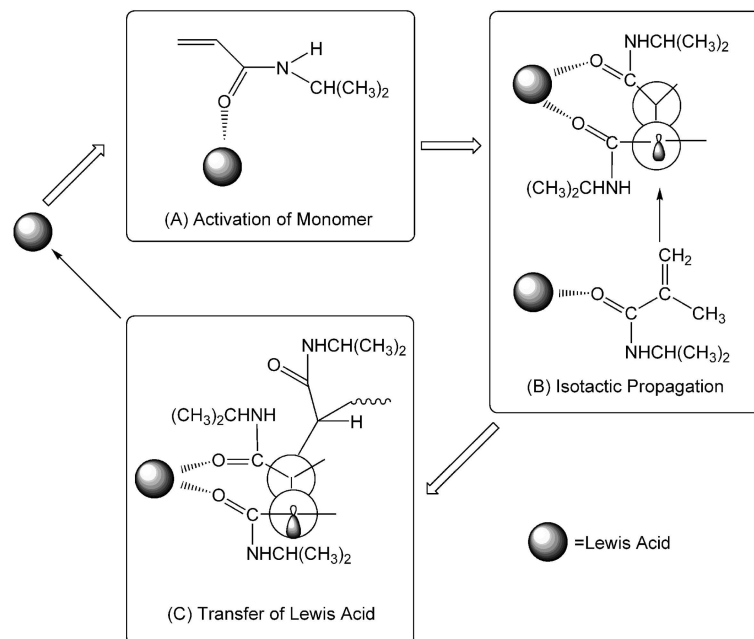


图2 Lewis酸为催化剂时丙烯酰胺类单体进行立体控制聚合的机理

Figure 2 Plausible mechanism of the stereocontrol in the polymerization of acrylamides by Lewis acids

3.2 稀土金属的三氟甲磺酸盐在丙烯酰胺类单体聚合中的应用

丙烯酰胺类单体自由基聚合时,不同的Lewis酸存在下对聚合物立构规整度的影响不同。Okamoto等^[31]用不同的Lewis酸作为催化剂,研究其对丙烯酰胺类单体进行自由基聚合时对聚合物的立构规整度的影响,以NIPAM为例,无Lewis酸存在时得到无规立构的PNIPAM($m/r=45/55$),当Lewis酸存在时,明显提高了PNIPAM的立构规整度,其中 $Tm(OTf)_3$ 和 $Lu(OTf)_3$ 作用最明显,均得到了较高全同立构的PNIPAM($m/r=84/16$),而且聚合物的全同立构规整度随着Lewis酸浓度的增加而提高^[26]。Habaue等^[32]研究了AM和DMMA的聚合,溶剂为甲醇时, $Yb(OTf)_3$ 存在下,可得到较高全同立构的聚合物PAM($m/r=80/20$)和PDMMA($m/r=88/12$)。Isobe等^[33]研究了NIPAM的自由基聚合,溶剂为甲醇时, $Y(OTf)_3$ 和 $Lu(OTf)_3$ 对提高聚合物立构规整度的作用最显著,得到全同立构聚合物PNIPAM($m/r=92/8$)。

Sugiyama等^[34]研究了Lewis酸存在时,铁复合物催化的DMMA和NIPAM的有规立构活性自由基聚合,实现了聚合物的相对分子质量和立体构型的同时调控。在甲醇和甲苯混合液($v/v=1/1$)中,以铁复合物 $[FeCp(CO)_2]_2$ 连同碘代甲基丙烯酸乙酯 $[(CH_3)_2C(CO_2Et)I]$ 作为引发剂,研究了不同的Lewis酸存在下DMMA的聚合,结果表明, $Y(OTf)_3$ 可有效地提高PDMMA的立构规整度($m/r=82/18$)。Fe的复合物与休眠种的C-I共价键反应生成自由基活性种,从而实现相对分子质量的控制,而聚合物的立体结构控制是通过Lewis酸与单体及聚合物链末端的酰胺基的配位作用来实现的。而对于PNIPAM,在同样条件下,相对分子质量和立构规整度的控制略低于PDMMA。

在无Lewis酸存在时,丙烯酰胺类单体聚合时,不同的溶剂对于聚合物的立构规整度影响不大。当聚合体系中加入Lewis酸时,溶剂对于聚合有较大的影响。以NIPAM聚合为例^[4],若以醇类为溶剂,Lewis酸的作用最大。其中,醇的极性越大,作用越大(甲醇>乙醇>异丙醇)。若以四氢呋喃、 N,N -二甲基甲酰胺、氯仿、甲苯、1,4-二氧六环、水为溶剂,Lewis酸也有一定的作用。但以二甲基亚砜作为溶剂时,Lewis酸对聚合物的立构规整度没有影响,这可能是因为二甲基亚砜与Lewis酸相互作用,进而阻止了Lewis酸与单体的相互作用^[17]。Habaue等^[32]也研究了溶剂对于NIPAM聚合的影响,以甲醇为溶剂时Lewis酸作用最大,得到的聚合物立构规整度最高($m/r=90/10$)。极性大的溶剂中,Lewis酸的溶解度高,可使更多的Lewis酸参与聚合反应,能有效提高聚合物的立构规整度。

3.3 稀土金属的三氟甲基磺酸盐在甲基丙烯酸酯类单体聚合中的应用

甲基丙烯酸酯的聚合类似甲基丙烯酸酯的聚合,在稀土金属的三氟甲基磺酸盐存在条件下,甲基丙烯酸酯聚合可得到高全同立构的聚合物,由于带有 α -甲基,稀土金属的三氟甲基磺酸盐不存在时有生成间同立构聚合物的趋势^[30,32,35]。Habaue 等^[31]研究了 NMMAM 的自由基聚合,当聚合体系中无 Lewis 酸存在时,得到的是间同立构的聚合物($m/r=17/83$),当加入 Lewis 酸时,得到了较高全同立构的聚合物,其中加入 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 时得到聚合物的立构规整度为 $m/r=68/32$ 。Suito 等^[36]研究了 NMMAM 和 NIPMAM 在不同 Lewis 酸存在下的自由基聚合,结果表明,对于 NMMAM 的自由基聚合, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 存在下,得到了较高全同立构的聚合物($m/r=68/32$)。而 NIPMAM 进行自由基聚合时,以甲醇为溶剂,当无 Lewis 酸存在时,得到的是间同立构的聚合物($m/r=10/90$);当加入 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 时,得到了较高全同立构的聚合物($m/r=82/18$)。

Isobe 等^[36]研究了以 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 为催化剂时,不同溶剂对于 NMMAM、NIPMAM、NPMAM 聚合的影响。对于 MMAM 的自由基聚合,分别研究了溶剂为甲醇、乙醇、2-丙醇、六氟异丙醇、乙二醇、水时, Lewis 酸对聚合物 PNMMAM 立构规整度的影响,结果表明,以甲醇为溶剂时可得到较高全同立构的 PNMMAM($m/r=68/32$)。同样研究了 NIPMAM、NPMAM 的自由基聚合,溶剂为甲醇时,可得到较高全同立构的 PNIPMAM($m/r=76/24$)和 PNPAM($m/r=64/36$)。溶剂极性越大,越有利于 Lewis 酸存在下聚合物立构规整度的提高,但是水和乙二醇例外,因为这两种溶剂与 Lewis 酸之间相互作用较大,阻止了 Lewis 酸与单体之间的相互作用,不利于提高聚合物的立构规整度。

Morioka 等^[37,38]深入研究了具有光学活性并带有大的手性侧基的甲基丙烯酸酯类单体在 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 和 $\text{Y}(\text{OTf})_3$ 存在下进行的自由基聚合。对于带有不同手性侧基的甲基丙烯酸酯,通过聚合体系中 Lewis 酸、溶剂、反应温度的改变进而实现聚合物立构规整度的控制,得到具有较高光学活性的聚合物。在无 Lewis 酸存在的传统自由基聚合条件下,得到间同立构的聚合物,而在 Lewis 酸存在的情况下,可得到较高全同立构的聚合物。聚合物的立构规整度可影响聚合物分子内氢键的形成、高级结构和手性识别能力。

4 结束语

Lewis 酸催化的有规立构自由基聚合反应由于其独特的反应性和选择性并且反应条件温和而备受关注,特别是稀土金属的三氟甲基磺酸盐可有效提高丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酸酯类聚合物的立构规整度。基于 Lewis 在自由基聚合中表现出的优异特性,将其应用于更多乙烯基单体的有规立构聚合有可能成为今后研究的热点之一;另一方面,由于 Lewis 酸在有规立构自由基聚合中的机理尚不完全清楚,有待进一步的研究,这也将是未来的研究重点之一。

参考文献:

- [1] Matsumoto A. Handbook of Radical Polymerization (Eds. Matyjaszewski K, Davis T P). New York: Wiley, 2002, 691~773.
- [2] Habaue S, Okamoto Y. Chem Rec, 2001, 1(1): 46~52.
- [3] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Chem Rev, 2001, 101(12): 3689~3764.
- [4] Okamoto Y, Habaue S, Isobe Y. Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (Eds. Matyjaszewski K). New York: American Chemical Society, 2003, 59~71.
- [5] Satoh K, Kamigaito M. Chem Rev, 2009, 109(11): 5120~5156.
- [6] Hirai H. J Polym Sci Macromol Rev, 1976, 11(1): 47~91.
- [7] Bamford C H, Jenkins A D, Johnston R. Proc R Soc A, 1957, 241(1226): 364~375.
- [8] Bovey F A. J Polym Sci, 1960, 47(149): 480~481.
- [9] Imoto M, Otsu T, Yamada B, Shimizu A. Macromol Chem, 1965, 82(1): 277~280.
- [10] Okuzawa S, Hirai H, Makishima S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1969, 7(4): 1039~1053.
- [11] Habaue S, Uno T, Baraki H, Okamoto Y. Macromolecules, 2000, 33(3): 820~824.
- [12] Habaue S, Uno T, Okamoto Y. Polym J, 1999, 31(10): 900~902.
- [13] Chen Y, Sen A. Macromolecules, 2009, 42(12): 3951~3957.

- [14] Gotoh Y, Yamashita M, Nakamura M, Toshima N, Hirai H. *Chem Lett*, 1991, 20(1): 53~56.
- [15] Gotoh Y, Iihara T, Nakai N, Toshima N, Hirai H. *Chem Lett*, 1990, 19 (12): 2157~2160.
- [16] Matsumoto A, Nakamura S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(2): 290~296.
- [17] Okamoto Y, Habaue S, Isobe Y, Nakano T. *Macromol Symp*, 2002, 183(1): 83~88.
- [18] Isobe Y, Nakano T, Okamoto Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(9): 1463~1471.
- [19] Habaue S, Baraki H, Okamoto Y. *Polym J*, 2000, 32(12): 1017~1021.
- [20] Baraki H, Habaue S, Okamoto Y. *Macromolecules*, 2001, 34(14): 4724~4729.
- [21] Mero C L, Porter N A. *J Org Chem*, 2000, 65(3): 775~781.
- [22] Jiang J G, Lu X Y, Lu Y. *Polymer*, 2008, 49(7): 1770~1776.
- [23] Mori H, Sutoh K, and Endo T. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9055~9065.
- [24] Chong Y, Moad G, Rizzardo E, Skidmore M. *Macromolecules*, 2007, 40(26): 9262~9271.
- [25] Ray B, Isobe Y, Matsumoto K, Habaue S, Okamoto Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2004, 37(5): 1702~1710.
- [26] Ray B, Isobe Y, Morioka K, Habaue S, Okamoto Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2003, 36(3): 543~545.
- [27] Yamada K, Nakano T, Okamoto Y. *Proc Japan Acad*, 1998, 74(3): 46~49.
- [28] Yamada K, Nakano T, Okamoto Y. *Polym J*, 2000, 32(8): 707~710.
- [29] Hirano T, Higashi K, Seno M, Sato T. *Polym J*, 2003, 39(9): 1801~1808.
- [30] Kobayashi S, Sugiura M, Kitagawa H, Lam W. *Chem Rev*, 2002, 102(6): 2227~2302.
- [31] Okamoto Y, Habaue S, Isobe Y, Suito Y. *Macromol Symp*, 2003, 195(1): 75~80.
- [32] Habaue S, Isobe Y, Okamoto Y. *Tetrahedron*, 2002, 58(41): 8205~8209.
- [33] Isobe Y, Fujioka D, Habaue S, Okamoto Y. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(29): 7180~7181.
- [34] Sugiyama Y, Satoh K, Kamigaito M, Okamoto Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44(6): 2086~2098.
- [35] Isobe Y, Suito Y, Habaue S, Okamoto Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41(7): 1027~1033.
- [36] Suito Y, Isobe Y, Habaue S, Okamoto Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40(14): 2496~2500.
- [37] Morioka K, Suito Y, Isobe Y, Habaue S, Okamoto Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41(21): 3354~3360.
- [38] Morioka K, Isobe Y, Habaue S, Okamoto Y. *Polym J*, 2005, 37(4): 299~308.

Application of Rare Earth Metal Trifluoromethanesulfonates in Stereospecific Radical Polymerization

FENG Si-wei, XU Xiao-dong, CHEN Ling-ling, ZHU Yuan-qi

(Polymer Materials Research Center, College of Materials Science and Chemical Engineering,
Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: The property and function of a polymer was significantly influenced by their stereoregularity. Lewis acids were widely applied in stereocontrol radical polymerization because of their unique reactivities and selectivities, as well as mild reaction conditions. Among the many Lewis acids, rare earth metal, such as Y, Sc, Yb, La, Pr, Lu, Tm, trifluoromethanesulfonates were particularly effective in increasing the isotacticity of various polymethacrylates and poly(meth)acrylamides. In this paper, the application of Lewis acids as catalyst in radical polymerization was introduced, and the progress in stereospecific radical polymerization of methacrylates and (meth)acrylamides catalyzed by rare earth metal trifluoromethanesulfonates was emphatically reviewed.

Key words: Lewis acid; Rare earth metal; Trifluoromethanesulfonate; Radical polymerization; Tacticity