



有机金属配合物控制的活性自由基聚合研究进展

赵亚光, 禹蒙蒙, 刘禹初, 付雪峰*

北京分子科学国家实验室; 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: fuxf@pku.edu.cn

收稿日期: 2013-09-25; 接受日期: 2013-10-31; 网络版发表日期: 2014-01-13

doi: 10.1360/N032013-00039

摘要 活性自由基聚合(Living radical polymerization, LRP)是高效可控地制备结构新颖的高分子材料的重要方法, 近年来逐渐成为高分子合成领域的研究热点. 本文综述了一类重要的活性自由基聚合方法, 即有机金属配合物控制的自由基聚合(Organometallic mediated radical polymerization, OMRP)的最新研究进展, 介绍了钛、钒、铬、钼、铁、钨、钴、铈、钇和铜等有机金属配合物为催化剂控制的 OMRP, 并简述了 OMRP 方法在光致 LRP、嵌段共聚物的合成、与其他 LRP 方法联用及聚合物端基修饰和转化等方面的拓展. 此外, 本文还对有待进一步深入探索的领域和问题提出了建议和展望.

关键词

活性自由基聚合
有机金属配合物
嵌段聚合物
端基修饰与转化

1 引言

高分子聚合物材料制备方法主要包括离子聚合、配位聚合和自由基聚合等. 与前两种聚合方法相比, 自由基聚合具有多方面优势, 如聚合条件温和以及对官能团、杂质及极性溶剂容忍度高^[1, 2]. 因此, 自由基聚合是高分子工业中最常用的聚合方法, 多种烯烃聚合物均可通过自由基聚合得到. 对于传统的自由基聚合, 双基终止反应导致合成的聚合物结构、分子量以及分子量分布控制均较差. 然而, 聚合物的组成、结构、分子量及分子量分布、侧链及端基结构会影响甚至决定其物理性质, 如强度、溶解性和结晶性等.

活性自由基聚合(Living radical polymerization, LRP)是 20 世纪 90 年代以来^[3, 4], 逐渐发展起来的能够控制聚合物的分子量、分子量分布并调节端基结构的一种有效聚合手段. 目前, 常见的 LRP 方法有三种, 即氮氧稳定自由基聚合(Nitroxide mediated radical polymerization, NMRP)^[5, 6]、原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization, ATRP)^[7-9]及可

逆加成断裂链转移自由基聚合(Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization, RAFT)^[10, 11]. 此外, 近年来其他一些 LRP 方法也有报道, 包括有机碲试剂(Organotellurium mediated LRP, TERP)^[12, 13]、有机铋试剂(Organostibine mediated LRP, SBRP)^[14, 15]和有 机 铋 试 剂 (Organobismuthine mediated LRP, BIRP)^[16, 17]控制的自由基聚合、单电子转移自由基聚合(Single electron transfer LRP, SET-LRP)^[18, 19]以及有机碘试剂控制的自由基聚合(Organoiodine mediated LRP, IRP)^[20, 21]等.

活性自由基聚合的基本策略是构建活性种与休眠种之间的可逆平衡, 使活性链增长自由基与特定化合物反应生成活性较低的休眠种; 休眠种在一定条件下再转化为活性种^[22]. 活性种与休眠种之间的平衡倾向于形成休眠种, 使体系中自由基的浓度很低, 从而大大减少聚合过程中副反应的发生和死聚合物的生成. 活化-休眠循环的不断重复使所有聚合物链拥有几乎相同的增长几率, 所以, LRP 方法可以制备分子量均一的聚合物.

在目前报道的 LRP 方法中, 以过渡金属配合物

为催化剂的体系主要包括两类: 原子转移自由基聚合(ATRP)和有机金属配合物控制的自由基聚合(OMRP)^[23-26]. 这两类方法的区别主要在于: ATRP 是通过过渡金属催化卤原子的转移实现自由基与卤代烃之间的可逆转换, 其休眠种是端基为卤素的高分子链, 过渡金属并不直接与链增长自由基成键; OMRP 是过渡金属直接与链增长自由基键合, 高氧化态的有机金属配合物是体系中的休眠种, 通过金属-碳键之间的可逆均裂实现活性种与休眠种之间的转化. 同时, 由于过渡金属配合物促使氢转移反应及 β -H 消除反应, 所以, OMRP 中常存在催化链转移(Catalytic chain transfer, CCT)^[27]过程, 生成的聚合物端基含有不饱和的高分子链. 因此, 当自由基与过渡金属催化剂共存时, 有可能同时存在多种反应过程. ATRP、OMRP 及 CCT 过程示意图如图 1 所示.

OMRP 的机理主要分为可逆终止(Reversible termination, RT)及简并交换(Degenerate transfer, DT)两种(图 2). 对于 RT 过程, 作为休眠种的有机金属配合物的金属-碳键发生均裂生成碳自由基活性种和金属自由基, 碳自由基与单体加成生成链增长自由基; 而过渡金属自由基是稳定自由基(Persistent radical)^[28], 与链增长自由基偶合生成休眠种, 即高氧化态的有机金属配合物. DT 过程与 RAFT 机理以及亲核取代反应的 S_N2 机理类似, 体系中的链增长自由基与休眠种中“隐藏”的自由基发生简并交换, 高氧化态的有机金属配合物相当于链转移剂的作用. 在 OMRP 中, 当体系中自由基的注入量超过金属配合物的浓度时, DT 机理主导聚合过程^[29]. 控制烯烃类单体的自由基聚合过程, 需要有效地调节有机金属配合物中金属-碳键的强度. 金属-碳键太强, 则难以引发聚合; 金属-碳键太弱, 则自由基浓度过大, 副反应较多, 对聚合过程控制较差. 因此, 如何选择合适的金属和配体, 使金属-碳键强度在适当的范围及温和条件下完美地控制单体的聚合是 OMRP 的难点.

目前, OMRP 的引发方式主要有两种: (1) 以合成高氧化态的有机金属配合物 $M_t^{n+1}-R$ 为引发剂和控制剂, 通过加热或光照的方式引发和控制聚合^[3, 30], 此方法的优势是体系较简单, 仅由引发控制剂、单体和溶剂组成, 但是, 为了使 $M_t^{n+1}-R$ 能够有效地引发聚合, 需要制备活性较高的 $M_t^{n+1}-R$, 而这类化合物可能对空气、水或光等物质敏感, 制备和分离较难; (2) 以较稳定的低价金属配合物 M_t^n 为起始物, 与引发剂在加热或光照条件下原位生成 $M_t^{n+1}-R$ 后引发并控制聚合^[31, 32], 此方法的好处是起始反应物较稳定, 其制备、存储较方便, 但由于加入引发剂的量、配合物的配位环境(如配位数)以及低价金属捕捉有机自由基能力的不同, 聚合的机理较复杂, 既有可能按照 RT 机理, 又有可能遵循 DT 过程. 综合两种引发方式的优缺点, 目前 OMRP 中应用较多的是第二种方法.

本文综述了近年来 OMRP 的主要进展, 简述了一系列过渡金属在 OMRP 中的应用(图 3), 对 OMRP 进一步的发展方向提出了几点建议. 需指出的是, 尽管本文只介绍了过渡金属配合物在 OMRP 中的应用, 但从聚合机理角度考虑, 一些主族金属配合物控制的自由基聚合也属于 OMRP 范畴.

2 有机金属配合物控制的活性自由基聚合(OMRP)体系

2.1 前过渡金属(Early transition metal)催化 OMRP (IV 族金属 Ti)

前过渡金属配合物(如第 IV 族金属 Ti)催化控制烯烃的配位聚合研究较成熟^[33, 34], 但是, 催化自由基聚合的研究较少. 2003 年, Grishin 等^[35]发现, 在偶氮二异丁腈(Azobisisobutyronitrile, AIBN)引发甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA)自由基聚合中, 四价钛配合物 Cp_2TiCl_2 可以作为控制剂, 但对聚合的

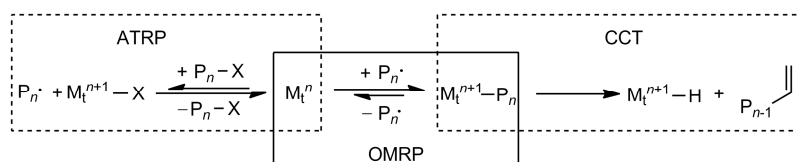
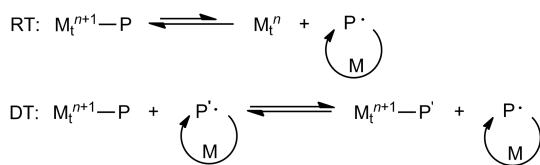


图 1 ATRP、OMRP 和 CCT 的过程示意图

图2 可逆终止(RT)与简并交换(DT)机理^[29]

Sc 钪	Ti 钛	V 钒	Cr 铬	Mn 锰	Fe 铁	Co 钴	Ni 镍	Cu 铜
Y 钇	Zr 锆	Nb 铌	Mo 钼	Tc 锝	Ru 钌	Rh 铑	Pd 钯	Ag 银
	Hf 铪	Ta 钽	W 钨	Re 铼	Os 锇	Ir 铱	Pt 铂	Au 金

early transition metal, 前过渡金属
 middle transition metal, 中过渡金属
 late transition metal, 后过渡金属
M 本文 OMRP 中涉及金属

图3 过渡金属分类及本文 OMRP 涉及金属

控制仍不理想. 虽然该体系得到的聚合物分子量随着单体的转化率线性增长, 但其分子量分布指数较大($M_w/M_n = 1.9 \sim 2.9$). 他们根据密度泛函理论(DFT)计算及电子自旋共振(EPR)等研究结果, 提出了 Cp_2TiCl_2 控制聚合的机理, 认为三价的 $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ 是聚合中的活性控制剂^[36].

2004 年, Asandei 等^[37]利用 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Zn}$ /环氧化物三组分体系引发和控制了苯乙烯的自由基聚合. 在聚合引发阶段, 起始的四价钛配合物 Cp_2TiCl_2 首先被 Zn 还原为顺磁性的三价有机钛自由基 $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$. 三价钛配合物是温和的电子转移试剂, 可以催化环氧化物开环反应, 生成有机自由基 $\text{Cp}_2\text{TiCl(OR}\cdot\text{)}$. 有机自由基引发苯乙烯单体聚合, 而生成的聚苯乙烯自由基又与另一当量的 $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ 反应回到休眠种的状态(图 4). 他们尝试将一系列含不同取代基的环氧化物作为引发剂, 发现单取代富氧的环氧化物引发效率相对较高, 得到的聚苯乙烯分子量随转化率线性增长, 且分布指数较小($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.2$). 此外, 这一体系也适用于对位取代的苯乙烯类单体的活性

自由基聚合.

Asandei 等^[38]研究了一系列带有不同取代基、不同结构的钛配合物(图 5), 包括取代的三明治型的二茂钛 **1~3**、半三明治型的环戊二烯钛 **4~6**^[39]、双乙酰丙酮类钛配合物 **7**^[40]以及烷氧基钛 **8** 和 **9**^[40]. 综合考虑聚合过程中钛配合物的作用, 包括与锌发生还原反应的难易程度、环氧化物自由基开环的效率以及对苯乙烯聚合的控制, 三明治型的二茂钛配合物 **1~3** 是最高效、最廉价的催化剂^[38]. 配体环戊二烯上的取代基对聚合的控制(引发效率、分子量分布指数及聚合速率)影响不大, 这可能是由于取代基的位阻和电子效应已经达到平衡^[38]. 在聚合过程中, 钛配合物与环氧化物发生自由基开环反应及与链增长自由基形成休眠种对引发和控制聚合均有决定性作用, 位阻较大的配合物与链增长自由基结合, 形成的金属-碳键键能较小, 而含给电子基团的配体能更好地稳定高氧化态的钛配合物.

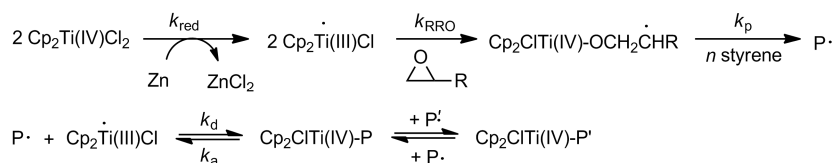
Asandei 等还报道了利用 $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ 催化醛类的单电子转移还原^[41]、有机卤化物的卤原子转移以及过氧化物的氧化^[42]引发自由基聚合. 通过对以上四种引发方式进行比较, 结果发现: (1) 卤化物体系对于反应条件较敏感、最难控制; (2) 过氧化物体系能被很好地引发, 但是聚合物链端的进一步官能团化较困难; (3) 醛还原及环氧化物开环是最有效的引发体系, 同时能够进一步进行官能团化反应^[43, 44].

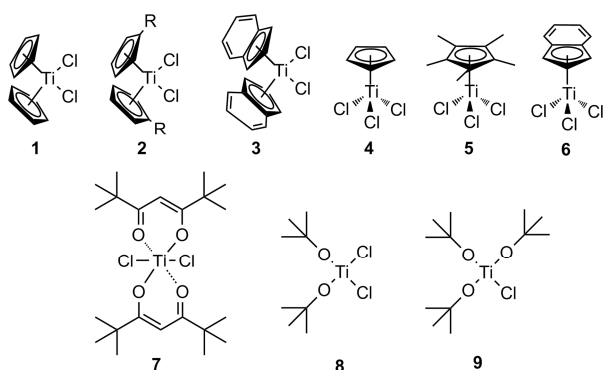
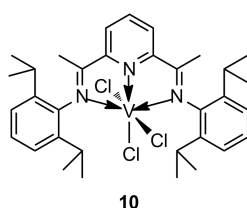
2.2 中过渡金属(Middle transition metal)催化 OMRP

2.2.1 V 族金属 V

目前, 聚醋酸乙烯酯(VAc)只能通过自由基聚合获得. 醋酸乙烯酯自由基活性高、稳定性差, 因此, VAc 一直是活性自由基聚合中具有挑战性的单体.

2010 年, Shaver 等^[45]报道了利用双亚胺吡啶配位的钒配合物[BIMPY]VCl₃ (**10**, 图 6)控制醋酸乙烯酯(VAc)的自由基聚合. 虽然得到的聚醋酸乙烯酯分

图4 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Zn}$ /环氧化物三组分体系控制苯乙烯聚合机理^[37]

图 5 OMRP 中钛催化剂结构^[39, 40]图 6 OMRP 中钪催化剂结构^[45]

子量随着单体的转化率线性增长且保持较窄的分布指数($M_w/M_n = 1.3$), 但由于低温条件下引发不完全及发生链转移等副反应使所得聚合物的分子量分布较宽, 所以聚合需要在较高温度(120 °C)下进行. 此后, Shaver 等^[46]还通过实验及理论计算等方法研究了聚合机理, 提出休眠种与活性种的转换, 即 OMRP 过程是通过钪-碳键的可逆均裂实现的, 而非氯原子转移 ATRP 过程(图 7). 理论计算表明, 三价钪配合物 **10** 与自由基偶合得到的七配位四价钪配合物不稳定; 脱去一个氯原子后得到的二价钪配合物[BIMPY]

VCl_2 与相应的偶合产物[BIMPY] $\text{VCl}_2(\text{VAc})$ 之间的能量差仅为 4 kcal/mol, 这表明两者之间的转变可逆. 化合物 **10** 中的氯原子被 AIBN 分解产生的自由基夺取后生成高活性的[BIMPY] VCl_2 和相应的氯代烷(图 7), [BIMPY] VCl_2 与[BIMPY] $\text{VCl}_2\text{-P}$ 之间的平衡是控制聚合过程的关键.

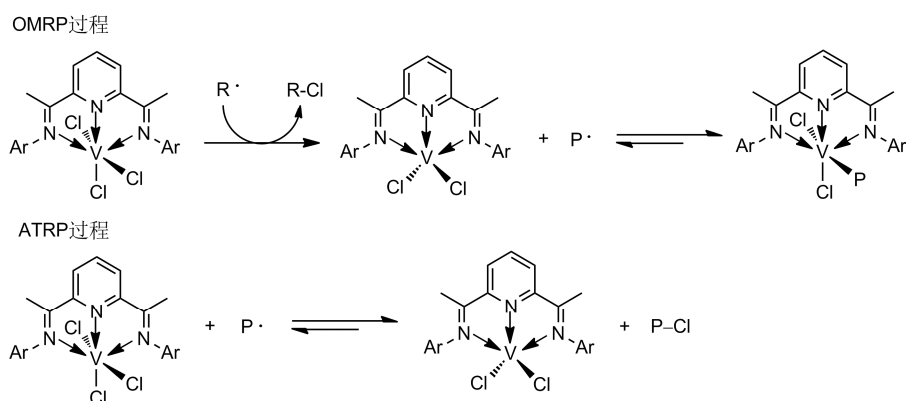
这一体系可以控制醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯及乙烯基苯甲酯的聚合, 而对活性较高的单体如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈及苯乙烯的控制较差, 这可能与非共轭乙烯酯中的羰基与钪金属中心的配位促进链增长自由基向休眠种的转化有关^[46].

2013 年, Shaver 等^[47]进一步研究了[BIMPY]配体上不同取代基对聚合的影响. 研究发现, 亚胺中碳原子上不同烷基取代基的影响较小, 而氮原子上的芳基对位取代基的影响远小于邻位取代基, 增加芳基邻位取代基的位阻有助于钪配合物对 VAc 聚合的控制.

2.2.2 VI 族金属 Cr 和 Mo

VI 族的二价金属能够捕捉有机自由基, 形成的含金属-碳键的有机金属配合物稳定性较差, 易分解. 1978 年, Minoura 等^[48-51]尝试了利用乙酰丙酮铬 **11** (图 8)与过氧二苯甲酰在不同条件下引发多种单体的聚合. 对于活性较高的单体如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯及丙烯腈, 聚合物的分子量随转化率的增加逐渐增大, 但分子量分布较宽. 加入含氮的配体可以增强对聚合的控制, 得到分子量分布稍窄($M_w/M_n = 1.5$)的聚合物.

2008 年以来, Poli 等^[52]报道了利用半三明治型的

图 7 有机钪配合物控制自由基聚合过程中 ATRP 及 OMRP 过程^[46]

二亚胺铬配合物 **12**~**16** (图 8) 控制 VAc 的聚合. 苯乙烯聚合过程中形成的 Cr-C 键较弱, 这些金属配合物对于苯乙烯的聚合控制很差; 而与 VAc 形成的 Cr-C 键相对较强, 且通过改变二亚胺配体上取代基的电子效应及位阻可以调节 Cr-C 键能. 当亚胺氮原子上的取代基为大位阻的双异丙基取代的苯环时, 该配合物在 VAc 的聚合控制中表现出一定的活性. 例如, 加入引发剂偶氮二甲氧基庚腈 (2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), V70), 30 °C 46 h 后, 转化率达 70%, 且得到的聚合物分子量随转化率线性增长, 但分子量分布较宽 ($M_w/M_n = 1.4\sim 1.8$). 提高聚合温度 (90 °C), 聚合速率反而减慢, 84 h 转化率仅为 34%, 得到的聚醋酸乙烯酯的分子量随着转化率线性增长且分布较窄 ($M_w/M_n = 1.2$), 但实际分子量远大于理论分子量. 这主要是由于在高温下, 聚合物链中的醋酸根向铬金属中心迁移形成了非活性的铬配合物^[53]. 由于三价有机铬配合物没有空的配位点, 所以对 VAc 聚合的控制不能通过简并交换进行, 而是通过 Cr-C 键在加热条件下发生可逆断裂, 即 RT 过程实现.

2010 年, Poli 等^[53]合成的结构优化的烷基铬配合物可以在室温下直接引发 VAc 聚合, 得到的聚合物分子量与理论值接近且分布较窄, 引发效率比 V70

更高. 但是, 随着反应的进行聚合速率逐渐减慢, 分子量分布变宽, 经过 400 h 后单体的转化率仅为 14%.

在有机铬配合物控制的 VAc 聚合中, 当采用卤代烃作为引发剂时, 虽然可能同时存在 ATRP 及 OMRP 过程, 但是理论计算表明, OMRP 过程在动力学和热力学上均更有利, 所以, 在此条件下 OMRP 过程占绝对优势^[54].

2001 年, Poli 等^[55]报道, 与铬同族的钼的半三明治型配合物 (图 9) 也可以控制自由基聚合. 以 AIBN 为引发剂, $\text{CpMo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Cl}_2$ (**17**)、 $\text{CpMo}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ (**18**) 和 $\text{CpMo}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ (**19**) 均可用来控制苯乙烯的自由基聚合, 得到分子量可控且分布较窄的聚合物. 由于 $\text{Mo}^{\text{III}}\text{-C}$ 键较强, 且 ^1H NMR 及 MALDI-TOF 结果表明聚合物链端不含氯原子, 所以, 聚合过程中不涉及原子转移自由基聚合. 但是, 当以卤代烃为引发剂时, 化合物 **18** 和 **19** 也能够通过原子转移的机理控制苯乙烯聚合. 2002 年, Poli 等^[56]进一步合成了一系列不含磷的半三明治型 Mo 配合物 **20** (图 9), 以 AIBN 为引发剂, $\text{CpMoCl}_2(\text{dipp}_2\text{-dad})$ 以 OMRP 的途径控制苯乙烯的聚合; 以卤代烃为引发剂, 这些配合物均能以 ATRP 途径控制苯乙烯聚合. 而当以卤代烃为引发剂, $\text{CpMoCl}_2(\text{Pr}_2\text{-dad})$ 为控制剂时, 聚合过程中同时存在 ATRP 及 OMRP 聚合途径, 但引发效率较低^[57].

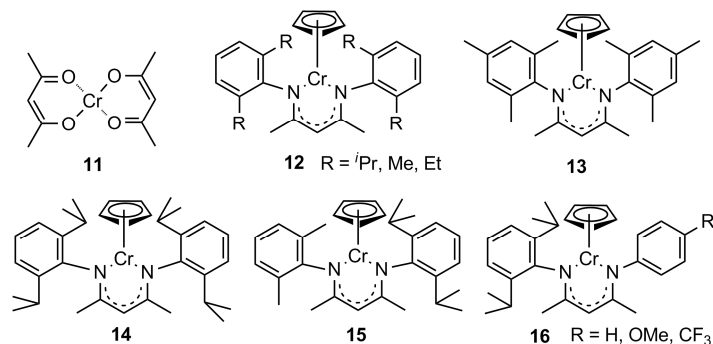


图 8 OMRP 中铬催化剂结构^[48, 52]

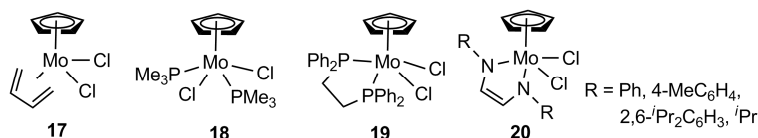


图 9 OMRP 中钼催化剂结构^[55-57]

2.3 后过渡金属(Late transition metal)催化 OMRP

2.3.1 VIII 族金属 Fe 和 Os

铁配合物因廉价易得、生物相容性好, 而逐渐成为 ATRP 常见的催化剂^[58-65], 但是在 OMRP 中, 铁配合物控制聚合的例子很少。

2007 年 Gibson 等^[66]报道了利用 α -双亚胺铁配合物 **21** (图 10) 控制苯乙烯的自由基聚合. 当采用 AIBN 作为引发剂于 120 °C 进行聚合时, 得到分子量分布较窄的聚合物, 但聚合速率较慢且得到的聚苯乙烯分子量较小(2000~3000 g/mol); 采用 V70 作为引发剂时, 能够在较低温度(70 °C)下得到控制较好的聚合物. Gibson 等还发现, 高自旋的三价铁配合物更易与卤素结合, 因而更倾向于发生 ATRP 过程; 而吸电子取代基能够降低配合物的亲卤性、增加亲碳性, 聚合以 OMRP 过程为主, 且此时易发生催化链转移反应, 生成端基不饱和的聚合物。

2013 年, Poli 等^[67]采用商品化的乙酰丙酮铁 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ (**22**, 图 10) 作催化剂, 在 OMRP 条件下进行 VAc 聚合. 与 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 结构类似的配合物 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ 也可以作为 VAc 聚合中的控制剂, 但由于其结合聚醋酸乙烯酯自由基生成休眠种的速率较慢, 所以对聚合的控制较差. 加入路易斯碱如 PMe_2Ph , 能够在一定程度上稳定休眠种 $\text{PVAc-Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_2$, 有利于提高对聚合的控制, 得到的聚醋酸乙烯酯寡聚物可以作为大分子引发剂重新引发 VAc 聚合。

由于有机铁配合物中 Fe-C 键相对较弱, 体系中的自由基浓度较大, 所以有机铁配合物对自由基聚合的控制不理想. 2005 年, Matyjaszewski 等^[68]利用配位不饱和的锇配合物 $\text{Os}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (**23**, 图 10) 控制苯乙烯在甲苯及 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中的 OMRP 聚合. 以 AIBN 为引发剂, 100 °C 加热下可以观察到聚合物的分子量随着转化率线性增长. 但是在聚合初期, AIBN 分解引发聚合生成的死聚物较多, 导致最终获得的聚合物分子量分布较宽($M_w/M_n = 2.8\sim 3.2$).

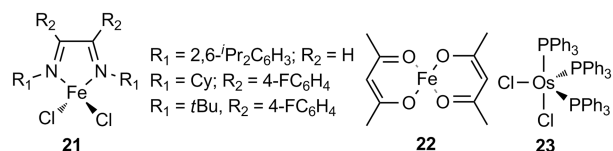


图 10 OMRP 中铁及锇催化剂结构^[66-68]

不加入 AIBN 等热引发剂, 在加热条件下, 以苯乙烯自聚引发聚合时, 在转化率较低时得到分子量分布较窄的聚合物($M_w/M_n \approx 1.3$), 但随着反应时间的延长, 分子量分布越来越宽^[69]。

2.3.2 IX 族金属 Rh 和 Co

(1) 有机钴卟啉类配合物控制的自由基聚合

第 IX 族金属中, 最早被发现可以用来控制自由基聚合的是卟啉 Rh 配合物. 1992 年 Wayland 等^[70]发现, 利用位阻较大的卟啉铑配合物(TMP)Rh (**24**, 图 11) 可以控制丙烯酸酯类的自由基聚合, 这是第一例 OMRP 报道. (TMP)Rh 与丙烯酸酯类单体(AA、MA 和 EA) 生成四个碳桥连的双核金属配合物 $[(\text{TMP})\text{RhCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{X})\text{CH}(\text{CO}_2\text{X})\text{CH}_2\text{Rh}(\text{TMP})]$ ($\text{X} = \text{H}$ 、Me 和 Et). 该化合物中 Rh-C 键键能较强, 在 80 °C 加热也不会分解. 但在可见光照射下, Rh-C 键均裂, 生成的有机自由基可以引发聚合, 同时生成的金属自由基(TMP)Rh 是自由基捕捉剂, 与链增长自由基偶合形成休眠种, 从而实现活性种与休眠种之间的转换. 对聚合物的结构分析表明, 聚合物链端含 (TMP)Rh-C 键, 说明聚合是 OMRP 过程. 但是由于光照产生的(TMP)Rh 能够继续形成四个碳桥连的双核金属配合物并引发新的链增长, 所以, 最终得到的聚合物的分子量分布较宽。

与其他过渡金属相比, 钴配合物控制的自由基聚合的研究较多, 这类方法统称为钴控制的自由基聚合(Cobalt mediated radical polymerization, CMRP)^[23]. 1994 年 Harwood 等^[71]和 Wayland 等^[3]分别以有机钴卟啉和有机钴卟啉作为引发剂, 在光照和加热条件下尝试丙烯酸酯类的聚合. 但是, 由于钴卟啉是高效的链转移试剂^[27], 聚合过程中伴随着由 β -H 转移反应生成的端基不饱和聚合物, 因此, 当单体转化率较高时, 得到的聚合物分子量与理论值差别较大, 且分子量分布较宽($M_w/M_n > 1.5$)^[72]. 由于许多钴卟啉配合物也是有效的催化氢转移试剂^[73], 所以, Wayland 等^[3]选用了位阻较大的 TMP 作为配体, 避免或减少了钴配合物与链增长自由基发生催化氢转移反应. 以 (TMP)Co (**25**, 图 11) 的衍生物 (TMP)Co-CHC(CH₃)₃ 及 (TMP)Co-CH(CO₂CH₃)CH₃ 为引发剂, 在 60 °C 加热条件下, Co-C 键发生均裂, 产生有机碳自由基引发丙烯酸甲酯聚合, 生成链增长自由基, 链增长自由基又与生成的稳定自由基(TMP)Co 偶合生

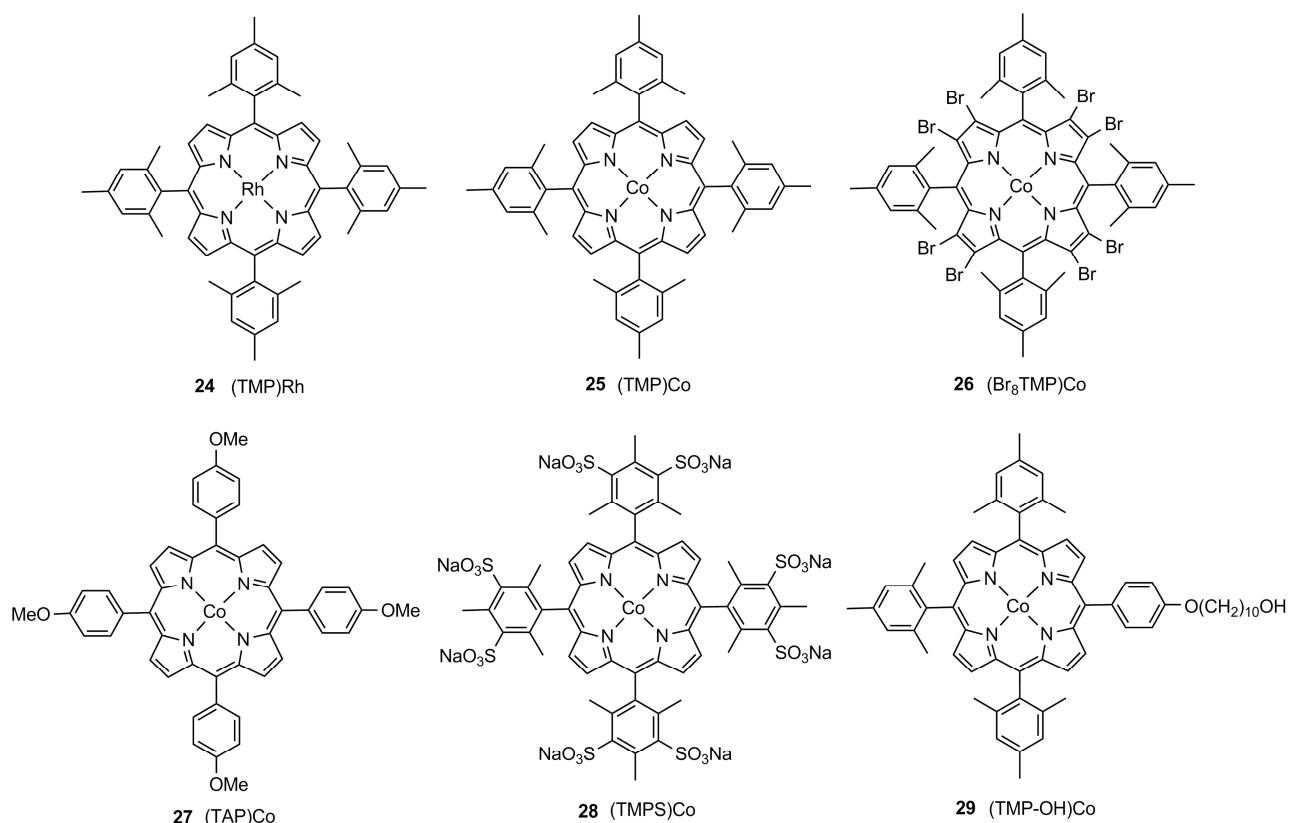


图 11 OMRP 中铈卟啉及钴卟啉催化剂结构^[70, 74, 75, 79]

成休眠种(TMP)Co^{III}-R. 聚合过程中, 聚甲基丙烯酸酯的分子量随着单体转化率线性增长, 且分子量分布指数较小($M_w/M_n < 1.3$).

1997 年, Wayland 等^[74]利用溴代钴卟啉(Br₈TMP)Co-R (26, 图 11)控制丙烯酸甲酯聚合, 发现相比于(TMP)Co, 吸电子基团减弱了 Co-C 键的强度, 同时能够更好地稳定二价钴卟啉; 与化合物 25 相比, 休眠种与活性种的平衡更倾向于形成活性种, 体系中自由基的浓度增大, 聚合速率提高了近 30 倍. 由于化合物 26 中 Co-C 键较弱, 因此其在室温下即可引发聚合.

卟啉钴烷基配合物对空气敏感, 合成和分离较困难, 2004 年 Wayland 等^[31]将空气稳定的二价钴卟啉(TMP)Co^{II} (25)与热引发剂 V70 反应, 利用原位生成的(TMP)Co^{III}-R 来引发和控制聚合. 引发剂 V70 分解产生的碳自由基将所有的(TMP)Co^{II} 转化为(TMP)Co^{III}-R 后, 聚合反应才会发生, 因此, 聚合存在明显的诱导期. 在诱导期, (TMP)Co^{II} 夺取 V70 分解产生的自由基的 β 氢生成高活性的中间体(TMP)Co-H,

(TMP)Co-H 与单体丙烯酸甲酯(MA)发生加成反应生成 MA 聚合的控制剂(TMP)Co-CH(CO₂R)CH₃.

聚合反应动力学研究表明, 聚合过程中同时存在可逆终止(RT)和简并交换(DT)两种机理^[29]. 当加入的热引发剂量较少不足以将所有(TMP)Co^{II} 转变为(TMP)Co^{III}-R 时, 聚合反应主要通过 RT 过程进行, 此时体系中自由基的浓度取决于 Co^{II} 与 Co^{III} 的平衡, 聚合速率较慢. 而当体系中热引发剂量较多, 诱导期之后, 所有的(TMP)Co^{II} 均转变为三价(TMP)Co^{III}-R 后仍有剩余时, 聚合主要通过 DT 过程进行. 此时体系中自由基的浓度取决于最初加入的热引发剂的分解速率, 自由基浓度较大, 聚合速率较快. 当热引发剂耗尽后, 体系重新回到 RT 过程, 聚合速率明显变慢. 由于 DT 过程中没有(TMP)Co^{II} 存在, 不发生催化氢转移反应, 所以, 即使位阻较小的钴卟啉, 如(TAP)Co (27, 图 11), 也能够控制丙烯酸甲酯的聚合, 得到分子量分布很窄的聚合物^[29].

2007 年, Wayland 等^[75]利用水溶性的(TMPS)Co^{II} (28, 图 11)在水相中实现了丙烯酸(AA)的活性自由

基聚合, 制备了具有超高分子量($M_n = 232000$)且分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.20$)的聚丙烯酸.

2008 年, Wayland 等^[76, 77]又报道了利用 **25** 控制 VAc 这一具有挑战性的单体的聚合. 由于(TMP)Co-CH(OAc)CH₂R 中 Co-C 键键能较大, 热平衡生成的自由基浓度很低, 同时由于 VAc 单体活性较低, 所以几乎不发生聚合. 但在加入大量热引发剂 V-70 的条件下, 可以控制 VAc 的聚合, 得到的聚合物分子量分布较窄. 理论计算表明^[77, 78], 聚合是 DT 过程, 含三中心三电子的过渡态[R···Co···R].

由于(TMP)Co 等卟啉钴仅在非极性溶剂中有一定的溶解度, 且这些配体的位阻较大, 所以, 只能控制部分位阻较小的油溶性单体的聚合. 2012 年, 付雪峰等^[79]设计合成了两亲性的钴卟啉(TMP-OH)Co (**29**, 图 11), 成功地控制了常见油溶性丙烯酸酯类单体(如 MA、BA 和 *t*BA)、水溶性单体(如丙烯酸 2-羟乙酯(HEA)和丙烯酸(AA))及丙烯酰胺类单体(如 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)和 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM))的活性聚合. 这是第一例将钴控制的自由基聚合(CMRP)拓展到丙烯酰胺类单体, 同时也是第一例直接使用未保护的 PAA-Co 作为大分子引发剂, 制备分子量可控的含 PAA 嵌段聚合物的实例.

卟啉在可见光区有很强的吸收, 卟啉钴烷基配合物^[80, 81]及卟啉铑烷基配合物^[82, 83]均在紫外或可见光照条件下发生金属-碳键的均裂, 产生相应的碳自由基和金属自由基. 2013 年, 付雪峰等^[30]首次以有机钴卟啉为催化剂, 在室温可见光照(400~800 nm)条件下成功实现了丙烯酰胺类单体(如 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)、*N,N*-二乙基丙烯酰胺(DEA)以及丙烯酰吗啉(AMO))的活性自由基聚合.

(2) 有机钴配合物控制的自由基聚合拓展

2005 年, Jérôme 等^[32]报道了利用乙酰丙酮钴 Co(acac)₂ (**30**, 图 12)作为催化剂, 在较低温度下控制 VAc 的活性自由基聚合, 得到的聚合物分子量与理

论值十分接近, 分子量的分布指数较窄. 当没有其他给电子配体时, 聚合反应是 DT 过程^[84]; 而当有 Lewis 碱等给电子配体如吡啶、水、二甲亚砜(DMSO)或 DMF 时, 配体与中心金属 Co 配位, 占据空的配位点, 抑制了 DT 过程, 因此, 聚合反应主要是 RT 过程^[84, 85]. 由于 V70 热分解温度较低, 储存运输较困难, 2006 年 Jérôme 等^[86]还发展了利用抗坏血酸与过氧二苯甲酰发生氧化还原反应引发聚合, 在较短的时间内得到分子量较高且分布较窄的聚醋酸乙烯酯, 但引发效率较低($f < 0.25$).

此外, Jérôme 等还尝试在悬浮液^[87]或微乳^[88]中进行聚合, 制备了分子量可控且分子量分布较窄的聚醋酸乙烯酯乳胶粒. 将化合物 **30** 负载在硅胶树脂或 Merrifield 树脂上, 可以实现催化剂的回收再利用^[89].

采用改变聚合温度、加入外界配体等方法, Jérôme 等利用 Co(acac)₂ 成功实现了 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)^[90]、丙烯腈(AN)^[91]以及丙烯酸丁酯(*n*BA)^[92]的活性自由基聚合. Matyjaszewski 等^[93]和 Mahanthappa 等^[94]也分别报道了利用 Co(acac)₂ 控制氯乙酸乙烯酯(VClAc)、NVP、新戊酸乙烯酯(VPv)以及苯甲酸乙烯酯(VBz)的聚合或共聚. 乙酰丙酮上取代基(**31**、**32** 和 **33**, 图 12)的位阻及电子效应对控制聚合反应没有明显的影响^[95, 96].

2008 年, Gade 等^[97]利用 Co(acac)₂ 衍生物新型五配位的钴配合物 **34** (图 13)实现了丙烯酸酯类的活性自由基聚合. 由于 **34** 是五配位三角双锥结构, 不易形成 DT 过程中三中心的过渡态, 因此, 该聚合不是 DT 过程.

2009 年, Gnanou 等^[98]利用双烯酮亚胺钴的衍生物 **35** (图 13)控制 VAc 的聚合. 与化合物 **30** 相比, 亚胺配体吸电子能力较弱, 配合物 **35** 中金属中心更富电子, 能更好地稳定三价有机钴配合物; 但大位阻又会使 Co^{III}-R 中 Co-C 键的强度减弱, 因此对聚合反应的控制是位阻和电子效应共同作用的结果.

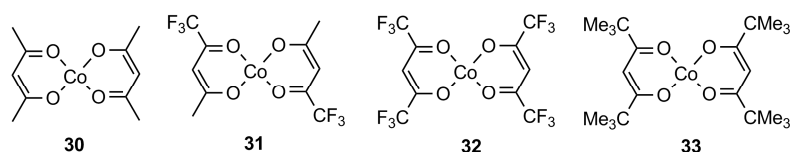


图 12 OMRP 中乙酰丙酮钴类催化剂结构^[32, 95, 96]

2010 年, McNeil 等^[99]报道了利用平面型双烯酮亚胺钴配合物 **36** (图 13) 控制丙烯酸甲酯的活性自由基聚合, 但聚合物的分子量分布随转化率的提高逐渐变宽。

2013 年, Peng 等^[100]直接采用商品化的 (Salen*)Co 配合物(**37**)控制丙烯酸甲酯(MA)以及醋酸乙烯酯(VAc)的活性自由基聚合, 并测定了 MA 聚合过程中 (Salen*)Co^{II} 与 (Salen*)Co^{III}-PMA 之间的平衡常数(2.4×10^7 L/mol)。

2.3.3 X 族金属 Pd

第 X 族金属中, Pd 的配合物 **38~41** (图 14) 已经被应用到丙烯酸甲酯(MA)的自由基聚合中^[101~104], 但生成的聚合物分子量分布很宽, 对聚合的控制较差。

2.3.4 第 XI 族金属 Cu

铜配合物是最早被应用到原子转移自由基聚合中的催化剂之一^[4], 许多铜配合物均可高效地控制 ATRP^[105]。但是, 由于稳定的二价有机铜配合物罕见^[106], 所以, 将铜配合物应用到 OMRP 中的例子很少。

1998 年, Matyjaszewski 等^[107]发现, 在 AIBN 引

发的 MA 聚合中加入一价铜配合物, 聚合速率明显降低。2012 年, 他们还发现, 加入 Cu^I/TPMA*后, BA 的聚合明显减慢, 且制备的聚合物分子量分布变窄 ($M_w/M_n \approx 1.6$)^[108]。但是, 由于催化链转移、自由基偶合终止等副反应较严重, 聚合物的分子量不随转化率增长, 且与理论值相差很大。

3 有机金属配合物控制的活性自由基聚合 (OMRP) 拓展

3.1 光致 OMRP

以上介绍的 OMRP 体系, 大多采用加热的方式引发聚合。而相比热聚合, 光致聚合可以在低温下进行, 非常适合于临界聚合温度较低的单体; 由于聚合条件温和、副反应少, 所以能够达到较高转化率; 光来源广、无污染且环境友好, 因此, 光致聚合是理想的刺激响应型可控聚合体系, 逐渐成为高分子合成领域的研究热点^[109~111]。

对于光引发的活性自由基聚合已有不少报道, 近年来, 代表性的体系包括: ATRP 中利用光活性多吡啶的铱配合物, 在可见光照条件下实现甲基丙烯

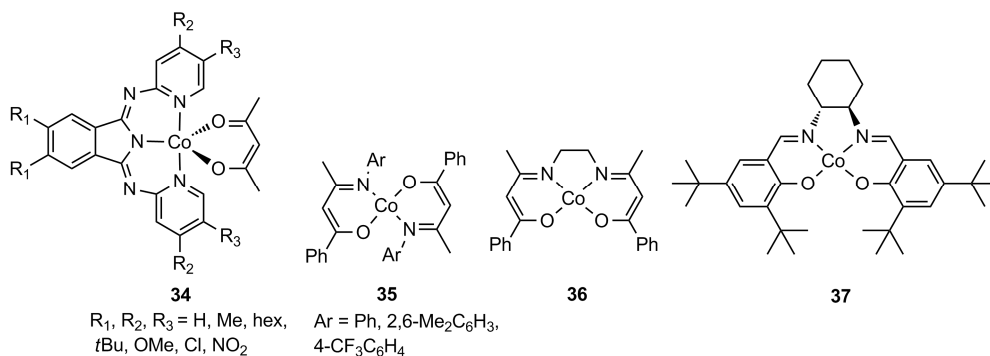


图 13 OMRP 中其他钴催化剂结构^[97~100]

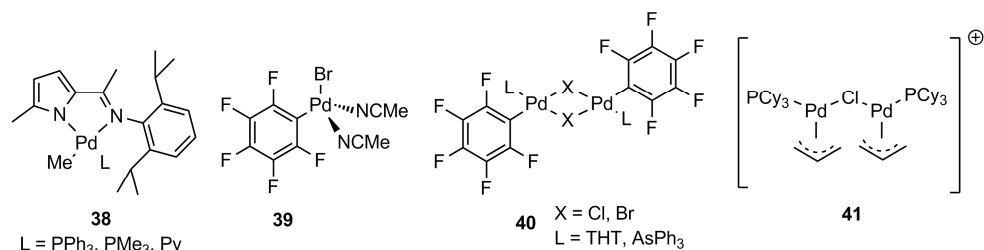


图 14 OMRP 中钯催化剂结构^[101~104]

酸酯类的活性自由基聚合^[112]; RAFT 体系中利用光引发剂(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦((2,4,6-Trimethylbenzoyl)diphenylphosphine oxide, TPO), 在室温紫外或可见光照条件下实现多种丙烯酸酯类单体的活性自由基聚合^[113-115]; TERP 体系利用紫外/可见光实现多种类型单体的可控聚合^[13]; 利用光照将活性自由基聚合转变为自由基偶合反应^[116].

对于 OMRP 体系, Espinet 等^[103]采用 **40** 作为催化剂, 在光照条件下控制丙烯酸甲酯的自由基聚合, 但控制效果很差. Wayland 等^[70]在光照条件下利用铈卟啉控制丙烯酸酯类的聚合, 但得到的聚合物分子量分布较宽.

2011 年, Debuigne 等^[117]利用紫外光分解偶氮类引发剂(VA-086), 利用 **30** 控制 NVP 的聚合, 但引发效率较低($f = 0.05$). 2012 年, 他们又尝试了采用光引发剂在紫外光照下控制 *n*BA 及 VAc 的聚合, 虽然制备的聚合物分子量可控且分子量分布较窄, 但引发效率也较低($f < 0.5$)^[118].

2013 年, 付雪峰等^[30]利用三价有机钴卟啉作为引发剂和控制剂, 在室温可见光照(400~800 nm)条件下实现了丙烯酰胺类单体的活性自由基聚合. 在温和的条件下成功制备了含不同丙烯酰胺的 ABC 型三嵌段聚合物. 该体系对可见光具有很高的响应性, 在可见光照下, 聚合反应立即发生, 一旦移除光源, 聚合反应则立即停止; 而再次光照又立即以相同的速率进行聚合, 控制光照可以实时调控聚合反应^[30]. 这主要是由于聚合过程是通过 RT 机理进行控制: 有机钴卟啉配合物是聚合反应过程中的休眠种, 聚合反应必须通过其产生自由基才会发生. 空白实验表明, 由于有机钴卟啉在室温避光条件下不产生自由基, 体系中仅有单体和休眠种, 所以不发生聚合反应; 而光照后, 钴卟啉配合物中钴-碳键的均裂产生的自由基引发聚合反应. 当光照停止后, 二价钴卟啉迅速捕捉链增长自由基生成休眠种, 这使得聚合反应暂时“休眠”直至被下一周期光照“唤醒”. 由于聚合反应过程中副反应较少, 有机钴卟啉休眠种浓度不变, 在同一光强下产生的自由基浓度相同, 因此各个周期中聚合的速率也相同.

3.2 合成嵌段共聚物

活性自由基聚合是制备嵌段聚合物的重要手段. 具有不同物理性质的聚合物键连形成的嵌段聚合物

往往具有综合或更新颖的物理、化学性质. 例如, 聚丙烯酸(PAA)是酸度敏感型聚合物, 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是温度敏感型聚合物, 它们的嵌段聚合物 PAA-*b*-PNIPAM 则同时具有温度和酸度敏感性. 由于大部分 OMRP 体系还不够完善, 对多种单体的控制效果仍不理想, 所以, 利用 OMRP 制备嵌段聚合物主要是 CMRP 体系.

Harwood 等^[72]采用有机钴卟啉配合物在光照条件下制备丙烯酸酯类嵌段聚合物 PEA-*b*-PnBA; Gade 等^[97]利用 **34** 在加热条件下制备了 PMA-*b*-PnBA, 其分子量分布较窄($M_w/M_n < 1.2$).

钴卟啉类配合物能够很好地控制丙烯酸酯类单体的聚合. 1994 年, Wayland 等^[3]利用 (TMP)Co-CH(CO₂CH₃)CH₃ 控制 MA 聚合得到端基为 (TMP)Co 的 PMA 聚合物. 以此聚合物为大分子引发剂可以继续引发 *n*BA 的聚合, 得到 PMA-*b*-PnBA. 他们还采用 **26** 制备了分子量分布很窄的 PMA-*b*-PnBA^[74]; 以稳定的二价钴(TMP)Co 及偶氮类引发剂为起始物, 也方便地制备了分子量分布很窄($M_w/M_n \approx 1.06$)的 PMA-*b*-PnBA^[31]; 利用 **27** 控制制备了 PtBA-*b*-PMA^[29]. 值得注意的是, (TMP)Co 不仅能够制备活性较高的共轭丙烯酸酯类的嵌段聚合物, 也能够较好地控制共轭及非共轭单体的嵌段共聚物 PMA-*b*-PVAc, 但是 VAc 的转化率较低(conv.% < 25%)^[76].

付雪峰等^[79]采用普适性的钴卟啉催化剂 **29**, 成功地控制了水溶性丙烯酰胺类单体的聚合. 加热条件下既可制备常见的 PMA-*b*-PnBA, 又能够制备两亲性的 PDMA-*b*-PtBA 和 PDMA-*b*-PnBA 以及双亲水的 PDMA-*b*-PHEA 和 PAA-*b*-PDMA, 且嵌段聚合物的分子量分布指数较小($1.24 < M_w/M_n < 1.36$). 此外, 他们还在可见光照条件下, 室温制备了结构可控的 ABC 型三嵌段聚合物 PMA-*b*-PDMA-*b*-PDEA ($M_w/M_n = 1.25$)及 PMA-*b*-PDMA-*b*-PAMO ($M_w/M_n = 1.28$)^[30].

2013 年, Peng 等^[100]利用 **37** 成功制备了共轭 MA 与非共轭 VAc 的嵌段聚合物 PVAc-*b*-PMA.

由于 Co(acac)₂ 及其类似物能够较好地控制非共轭乙烯酯类单体的聚合, 所以, 这类配合物常被用来制备含有乙烯酯类的嵌段聚合物. 以 Co(acac)₂ 为催化剂, 聚合 VAc 得到的大分子引发剂 PVAc-Co(acac)₂ 可以继续引发 NVP 聚合, 得到 PVAc-*b*-PNVP^[90]. 改变 VAc/Co 及 NVP/PVAc 的浓度比值, 可以调节嵌段聚合物中各段聚合物的分子量和比例.

利用 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 也能够制备 VAc 和其他非共轭单体(如 VPv 和 VBz)的嵌段聚合物 PVAc-*b*-PVPv 及 PVAc-*b*-PVBz^[94].

将 PVAc- $\text{Co}(\text{acac})_2$ 作为大分子引发剂, 还能够制备共轭单体与非共轭单体的嵌段聚合物, 如 VAc 与 *n*BA 的嵌段聚合物 PVAc-*b*-P*n*BA^[92]. 但嵌段聚合物中残留有未反应的 PVAc- $\text{Co}(\text{acac})_2$, 且聚合物的实际分子量远大于理论分子量. 以 PVAc- $\text{Co}(\text{acac})_2$ 作为大分子引发剂控制 St 聚合时, 得到分子量偏大且分布较宽($M_w/M_n = 1.65$)的 PVAc-*b*-PSt^[119]. 将 VAc 与非极性的烯烃如 1-辛烯(1-Octene)嵌段共聚时, 能够得到分子量分布较窄的 PVAc-*b*-POct, 但辛烯的转化率较低(conv.% < 15%)^[120]. 以 DMF 为溶剂制备 PVAc-*b*-PAN 时, 能够得到分子量分布很窄的 PVAc-*b*-PAN^[121].

3.3 与其他活性自由基聚合(LRP)方法联用

OMRP 中金属-碳键的强度对于聚合的控制发挥着至关重要的作用, 而不同种类的单体与金属配合物形成的休眠种的金属-碳键强弱不同, 例如, 共轭的丙烯酸酯类自由基形成的金属-碳键较弱, 而非共轭的醋酸乙烯酯类形成的金属-碳键较强. 因此, 通常一种金属配合物仅能控制一类单体的聚合, 对于

其他种类的单体聚合控制较差. 例如, $\text{Co}(\text{acac})_2$ 能够控制 VAc 的聚合, 但对于 St 和 MMA 等控制较差. 当需要制备不同反应性的单体的嵌段共聚物时, 则需要将不同种类的 LRP 方法结合起来, 发挥各自的优势.

$\text{Co}(\text{acac})_2$ 控制聚合形成的 PVAc 链端均连接着钴金属配合物, 在一定条件下, 这样的大分子引发剂可以发生转化或官能团化, 如图 15 所示.

端基带有 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的聚合物可以与氮氧稳定自由基 TEMPO 反应形成 PVAc-TEMPO^[86, 90, 122, 123], 从而将 CMRP 与 NMRP 结合. TEMPO 是常见的氮氧稳定自由基, 但由于 PVAc-TEMPO 中碳氧键键能太难以活化, 所以, 采用位阻更大的含磷稳定自由基 SG1 与 PVAc-*b*-PAN- $\text{Co}(\text{acac})_2$ 反应形成 PVAc-*b*-PAN-SG1. 此大分子引发剂可以继续控制 St、*n*BA 和 4-乙烯基吡啶(4VP)的聚合, 制备分子量分布较窄的含有不同种类单体的 ABC 型三嵌段聚合物, 如 PVAc-*b*-PAN-*b*-PSt、PVAc-*b*-PAN-*b*-P*n*BA 及 PVAc-*b*-PAN-*b*-P4VP^[124].

将 PVAc- $\text{Co}(\text{acac})_2$ 与含有卤代烃基团的氮氧稳定自由基反应可以制备 ω 端含有卤代烃的聚醋酸乙烯酯. 以该聚合物为大分子引发剂, 可以通过 ATRP 方法合成 St、MMA 的嵌段聚合物 PVAc-*b*-PSt 和 PVAc-*b*-PMMA, 由于 CMRP 和 ATRP 方法分别适用

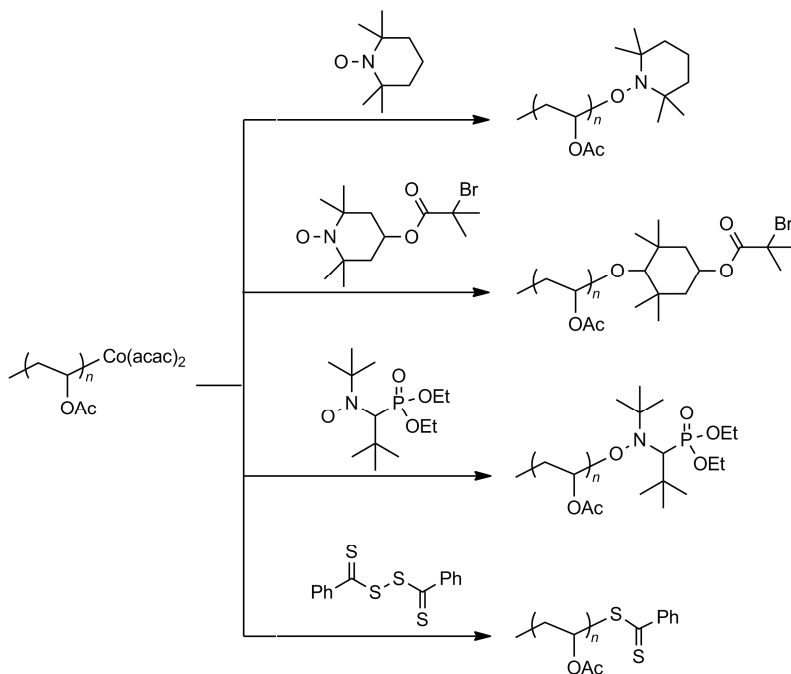


图 15 PVAc- $\text{Co}(\text{acac})_2$ 转化示意图

于 VAc 及 St、MMA, 所以, 最终得到的嵌段聚合物分子量分布也很窄^[123]. 以三氟甲基乙酰丙酮钴(**31**)控制的 VAc 与氯乙酸乙烯酯(VClAc)共聚物为 ATRP 引发剂, 可以得到接枝聚合物 PVAc-g-PS^[125].

将 PVAc-Co(acac)₂ 与双(硫代苯甲酰基)二硫化物反应, 生成 ω 端含有二硫代酯结构的聚醋酸乙烯酯 PVAc-CTA. 以该聚合物为链转移剂, 可以控制 St 的聚合, 得到分子量分布很窄的 PVAc-*b*-PS^[126], 实现 CMRP 与 RAFT 的联用.

3.4 聚合物端基修饰与转化

通常利用 LRP 方法制备的聚合物链其 α 和 ω 端的结构明确. 例如, 通过 Co(acac)₂ 配合偶氮类引发剂控制聚合得到高分子链 α 端为偶氮引发剂片段, 而 ω 端连接 Co(acac)₂.

PVAc-Co(acac)₂ 与正丙基硫醇反应生成端基饱和的 PVAc-H^[122], 同样, 有机钒配合物控制得到的聚醋酸乙烯酯也可以实现这样的端基转化^[45]. PNVP-Co(acac)₂ 与过量的含有羟基的偶氮类引发剂 VA-086 反应生成端基带羟基聚合物 PNVP-OH. PNVP-OH 可以作为己内酯(Caprolactone, CL)开环聚合的引发剂, 制备分子量可控的两亲性嵌段聚合物 PNVP-*b*-PCL, 并自组装形成尺寸较为均匀的球形聚集^[127].

CMRP 中, PAN-Co(acac)₂、PVAc-Co(acac)₂ 或 PNVP-Co(acac)₂ 与二烯发生自由基偶合反应, 生成结构对称、分子量翻倍的聚合物^[128-131]. 若以嵌段聚合物 PVAc-*b*-PNVP-Co(acac)₂ 作为起始物, 则得到对称的 PVAc-*b*-PNVP-*b*-PVAc^[129]. 采用带有官能团的二烯作为反应物, 则可以在聚合物链的中心引入这些官能团, 便于进行聚合物的进一步转化^[130].

此外, 水解反应也是聚合物进一步转化的途径之一. 醋酸乙烯酯(VAc)水解生成乙烯醇(VA); 丙烯腈(AN)水解为丙烯酸(AA). 水解 PVAc-*b*-PS^[119, 123, 126] 可以制备两亲性的 PVA-*b*-PS^[119, 123, 126]. PVAc-*b*-PAN 既可以部分水解变为两亲性的 PVA-*b*-PAN, 也可以全部水解变为双亲水的 PVA-*b*-PAA^[121].

4 总结与展望

本文介绍了 20 世纪 90 年代以来 OMRP 的发展

历程和最新进展, 系统阐述了目前可以控制 OMRP 的过渡金属配合物. 随着 OMRP 方法的发展, 越来越多的过渡金属配合物包括 Co、Ti、V、Cr、Mo、Fe、Os 及 Pd 等已展现出在 OMRP 中的应用价值, OMRP 方法可以控制聚合的单体种类也越来越多.

如上所述, OMRP 过程主要通过低氧化态的金属配合物与高氧化态的有机金属配合物之间的可逆转变实现对单体聚合反应的控制. OMRP 中金属-碳键的键能直接决定了解离平衡常数, 从而决定了对聚合反应的控制效果. 不同反应活性的单体与同一金属配合物形成的有机金属配合物的金属-碳键的键能有很大差别, 配体的位阻和电子效应也是影响金属-碳键键能的重要因素. 通过对金属中心的选择以及配体的设计, 有可能调节金属-碳键的键能使 OMRP 适用于多种单体的聚合.

以钴配合物调控的自由基聚合为例, 钴卟啉配合物 **25** 非常适用于活性较高的丙烯酸酯类单体的聚合^[3], 但由于钴卟啉与活性较低的醋酸乙烯酯形成的钴-碳键键能较大, 因此, 不能通过钴-碳键的直接均裂(可逆终止机理)控制聚合, 只能通过活化能较低的简并交换机理实现对于醋酸乙烯酯的部分控制^[76]. 相比四个氮的卟啉配体, 乙酰丙酮配合物 **30** 中采用氧原子配位, 由于氧的给电子能力弱于氮, 形成的钴-碳键键能较弱, 因此能够通过钴-碳键的直接均裂来控制醋酸乙烯酯的聚合反应^[32], 但是其对活性较高的丙烯酸酯类单体聚合反应控制较差. 采用含有亚胺的(Salen*)Co 作为催化剂, 其形成的有机钴配合物中钴-碳键键能介于钴卟啉(**25**)和乙酰丙酮钴(**30**)之间, 因此能够同时适用于丙烯酸酯和醋酸乙烯酯的活性自由基聚合^[100].

经过近 20 年的发展, OMRP 已经取得了长足进步, 可以能够制备多种单体结构可控的聚合物; 但是 OMRP 方法仍然存在许多挑战, 包括: (1) 周期表中绝大多数的金属仍未开发, 需进一步设计合成新的、高效的催化剂; (2) 系统地考察配体对于控制聚合反应的影响, 并据此设计合成新型的金属配合物作为催化剂; (3) 设计合成普适性的 OMRP 催化剂使其适用于不同种类的单体; (4) 利用目前已经发展的 OMRP 方法制备结构可控的功能型聚合物并应用.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21171012)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Zetterlund PB, Kagawa Y, Okubo M. Controlled/living radical polymerization in dispersed systems. *Chem Rev*, 2008, 108: 3747–3794
- 2 Cunningham MF. Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems. *Prog Polym Sci*, 2008, 33: 365–398
- 3 Wayland BB, Poszmik G, Mukerjee SL, Fryd M. Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin complexes. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 7943–7944
- 4 Wang JS, Matyjaszewski K. Controlled/living radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614–5615
- 5 Hawker CJ, Bosman AW, Harth E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chem Rev*, 2001, 101: 3661–3688
- 6 Nicolas J, Guillauneuf Y, Lefay C, Bertin D, Gimes D, Charleux B. Nitroxide-mediated polymerization. *Prog Polym Sci*, 2013, 38: 63–235
- 7 Matyjaszewski K, Xia JH. Atom transfer radical polymerization. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921–2990
- 8 Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Metal-catalyzed living radical polymerization. *Chem Rev*, 2001, 101: 3689–3745
- 9 Ouchi M, Terashima T, Sawamoto M. Transition metal-catalyzed living radical polymerization: Toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis. *Chem Rev*, 2009, 109: 4963–5050
- 10 Perrier S, Takolpuckdee P. Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 5347–5393
- 11 Moad G, Rizzardo E, Thang SH. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer*, 2008, 49: 1079–1131
- 12 Yamago S, Iida K, Yoshida J. Organotellurium compounds as novel initiators for controlled/living radical polymerizations. Synthesis of functionalized polystyrenes and end-group modifications. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 2874–2875
- 13 Yamago S, Ukai Y, Matsumoto A, Nakamura Y. Organotellurium-mediated controlled/living radical polymerization initiated by direct C-Te bond photolysis. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 2100–2101
- 14 Yamago S, Ray B, Iida K, Yoshida J, Tada T, Yoshizawa K, Kwak Y, Goto A, Fukuda T. Highly versatile organostibine mediators for living radical polymerization. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13908–13909
- 15 Ray B, Kotani M, Yamago S. Highly controlled synthesis of poly(*N*-vinylpyrrolidone) and its block copolymers by organostibine-mediated living radical polymerization. *Macromolecules*, 2006, 39: 5259–5265
- 16 Yamago S, Kayahara E, Kotani M, Ray B, Kwak Y, Goto A, Fukuda T. Highly controlled living radical polymerization through dual activation of organobismuthines. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 1304–1306
- 17 Kayahara E, Yamago S. Development of an arylthiobismuthine cocatalyst in organobismuthine-mediated living radical polymerization: Applications for synthesis of ultrahigh molecular weight polystyrenes and polyacrylates. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 2508–2513
- 18 Percec V, Guliasvili T, Ladislav JS, Wistrand A, Stjerndahl A, Sienkowska MJ, Monteiro MJ, Sahoo S. Ultrafast synthesis of ultrahigh molar mass polymers by metal-catalyzed living radical polymerization of acrylates, methacrylates, and vinyl chloride mediated by SET at 25 °C. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14156–14165
- 19 Rosen BM, Percec V. Single-electron transfer and single-electron transfer degenerative chain transfer living radical polymerization. *Chem Rev*, 2009, 109: 5069–5119
- 20 David G, Boyer C, Tonnar J, Ameduri B, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. Use of iodocompounds in radical polymerization. *Chem Rev*, 2006, 106: 3936–3962
- 21 Goto A, Hirai N, Wakada T, Nagasawa K, Tsujii Y, Fukuda T. Living radical polymerization with nitrogen catalyst: Reversible chain transfer catalyzed polymerization with *N*-iodosuccinimide. *Macromolecules*, 2008, 41: 6261–6264
- 22 Goto A, Fukuda T. Kinetics of living radical polymerization. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 329–385
- 23 Debuigne A, Poli R, Jérôme C, Jérôme R, Detrembleur C. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 211–239
- 24 Smith KM, McNeil WS, Abd-El-Aziz AS. Organometallic-mediated radical polymerization: Developing well-defined complexes for reversible transition metal-alkyl bond homolysis. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211: 10–16
- 25 Hurtgen M, Detrembleur C, Jérôme C, Debuigne A. Insight into organometallic-mediated radical polymerization. *Polym Rev*, 2011, 51: 188–213
- 26 Allan LEN, Perry MR, Shaver MP. Organometallic mediated radical polymerization. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 127–156

- 27 Gridnev AA, Ittel SD. Catalytic chain transfer in free-radical polymerizations. *Chem Rev*, 2001, 101: 3611–3659
- 28 Fischer H. The persistent radical effect: A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chem Rev*, 2001, 101: 3581–3610
- 29 Wayland BB, Peng CH, Fu XF, Lu Z, Fryd M. Degenerative transfer and reversible termination mechanisms for living radical polymerizations mediated by cobalt porphyrins. *Macromolecules*, 2006, 39: 8219–8222
- 30 Zhao YG, Yu MM, Fu XF. Photo-cleavage of the cobalt-carbon bond: Visible light-induced living radical polymerization mediated by organo-cobalt porphyrins. *Chem Commun*, 2013, 49: 5186–5188
- 31 Lu Z, Fryd M, Wayland BB. New life for living radical polymerization mediated by cobalt(II) metalloradicals. *Macromolecules*, 2004, 37: 2686–2687
- 32 Debuigne A, Caille JR, Jérôme R. Highly efficient cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 1101–1104
- 33 Brintzinger HH, Fischer D, Mulhaupt R, Rieger B, Waymouth RM. Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34: 1143–1170
- 34 McKnight AL, Waymouth RM. Group 4 *ansa*-cyclopentadienyl-amido catalysts for olefin polymerization. *Chem Rev*, 1998, 98: 2587–2598
- 35 Grishin DF, Semyoncheva LL, Telegina EV, Smirnov AS, Nevodchikov VI. Dicyclopentadienyl complexes of titanium, niobium, and tungsten in the controlled synthesis of poly(methyl methacrylate). *Russ Chem Bull*, 2003, 52: 505–507
- 36 Grishin DF, Ignatov SK, Shchepalov AA, Razuvaev AG. Mechanism of the controlled radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of dicyclopentadienyltitanium dichloride. *Appl Organomet Chem*, 2004, 18: 271–276
- 37 Asandei AD, Moran IW. TiCp_2Cl -catalyzed living radical polymerization of styrene initiated by oxirane radical ring opening. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15932–15933
- 38 Asandei AD, Moran IW. Ligand effect in Ti-mediated living radical styrene polymerizations initiated by epoxide radical ring opening. III. Substituted sandwich metallocenes. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 1060–1070
- 39 Asandei AD, Moran IW. The ligand effect in Ti-mediated living radical styrene polymerizations initiated by epoxide radical ring opening. 2. Scorpionate and half-sandwich LtiCl_3 complexes. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 6039–6047
- 40 Asandei AD, Moran IW. The ligand effect in Ti-mediated living radical styrene polymerizations initiated by epoxide radical ring opening. 1. Alkoxide and bisketonate Ti complexes. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 6028–6038
- 41 Asandei AD, Chen YH. Cp_2TiCl -catalyzed set reduction of aldehydes: A new initiating protocol for living radical polymerization. *Macromolecules*, 2006, 39: 7549–7554
- 42 Asandei AD, Saha G. Cp_2TiCl -catalyzed living radical polymerization of styrene initiated from peroxides. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 1106–1116
- 43 Asandei AD, Chen YH, Moran IW, Saha G. Similarities and differences of epoxide, aldehyde and peroxide initiators for Cp_2TiCl -catalyzed styrene living radical polymerizations. *J Organomet Chem*, 2007, 692: 3174–3182
- 44 Asandei AD, Chen Y, Saha G, Moran IW. Cp_2TiCl -catalyzed radical chemistry: Living styrene polymerizations from epoxides, aldehydes, halides, and peroxides. *Tetrahedron*, 2008, 64: 11831–11838
- 45 Shaver MP, Hanhan ME, Jones MR. Controlled radical polymerization of vinyl acetate mediated by a vanadium complex. *Chem Commun*, 2010, 46: 2127–2129
- 46 Allan LEN, Cross ED, Francis-Pranger TW, Hanhan ME, Jones MR, Pearson JK, Perry MR, Storr T, Shaver MP. Controlled radical polymerization of vinyl acetate mediated by a bis(imino)pyridine vanadium complex. *Macromolecules*, 2011, 44: 4072–4081
- 47 Perry MR, Allan LEN, Decken A, Shaver MP. Organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate using bis(imino)pyridine vanadium trichloride complexes. *Dalton Trans*, 2013, 42: 9157–9165
- 48 Lee M, Morigami T, Minoura Y. Living radical polymerizations of vinyl monomers initiated by aged Cr^{2+} +BPO in homogeneous solution. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1978, 74: 1738–1749
- 49 Lee M, Minoura Y. Polymerization of vinyl monomers initiated by chromium(II) acetate and organic peroxides. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1978, 74: 1726–1737
- 50 Lee M, Utsumi K, Minoura Y. Effect of hexamethylphosphorictriamide on the living radical polymerization initiated by aged Cr^{2+} +BPO. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1979, 75: 1821–1829
- 51 Lee M, Ishida Y, Minoura Y. Effects of ligands on the living radical polymerization initiated by the aged Cr^{2+} plus benzoyl peroxide system. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1982, 20: 457–465
- 52 Champouret Y, Baisch U, Poli R, Tang L, Conway JL, Smith KM. Homolytic bond strengths and formation rates in half-sandwich

- chromium alkyl complexes: Relevance for controlled radical polymerization. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 6069–6072
- 53 Champouret Y, MacLeod KC, Baisch U, Patrick BO, Smith KM, Poli R. Cyclopentadienyl chromium β -diketiminate complexes: Initiators, ligand steric effects, and deactivation processes in the controlled radical polymerization of vinyl acetate. *Organometallics*, 2010, 29: 167–176
- 54 Champouret Y, MacLeod KC, Smith KM, Patrick BO, Poli R. Controlled radical polymerization of vinyl acetate with cyclopentadienyl chromium β -diketiminate complexes: ATRP vs OMRP. *Organometallics*, 2010, 29: 3125–3132
- 55 Le Grogne E, Claverie R, Poli R. Radical polymerization of styrene controlled by half-sandwich Mo(III)/Mo(IV) couples: All basic mechanisms are possible. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9513–9524
- 56 Stoffelbach F, Poli R, Richard P. Half-sandwich molybdenum(III) compounds containing diazadiene ligands and their use in the controlled radical polymerization of styrene. *J Organomet Chem*, 2002, 663: 269–276
- 57 Stoffelbach F, Poli R, Maria S, Richard P. How the interplay of different control mechanisms affects the initiator efficiency factor in controlled radical polymerization: An investigation using organometallic Mo^{III}-based catalysts. *J Organomet Chem*, 2007, 692: 3133–3143
- 58 Matyjaszewski K, Wei ML, Xia JH, McDermott NE. Controlled/“living” radical polymerization of styrene and methyl methacrylate catalyzed by iron complexes. *Macromolecules*, 1997, 30: 8161–8164
- 59 Louie J, Grubbs RH. Highly active iron imidazolylidene catalysts for atom transfer radical polymerization. *Chem Commun*, 2000: 1479–1480
- 60 O'Reilly RK, Gibson VC, White AJP, Williams DJ. Design of highly active iron-based catalysts for atom transfer radical polymerization: Tridentate salicylaldiminato ligands affording near ideal nernstian behavior. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8450–8451
- 61 Xue Z, Nguyen TB, Noh SK, Lyoo WS. Phosphorus-containing ligands for iron(III)-catalyzed atom transfer radical polymerization. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 6426–6429
- 62 Xue ZG, He D, Noh SK, Lyoo WS. Iron(III)-mediated atom transfer radical polymerization in the absence of any additives. *Macromolecules*, 2009, 42: 2949–2957
- 63 Zhang L, Cheng Z, Lu Y, Zhu X. A highly active iron-based catalyst system for the AGET ATRP of styrene. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 543–547
- 64 Bai L, Zhang L, Zhang Z, Tu Y, Zhou N, Cheng Z, Zhu X. Iron-mediated AGET ATRP of styrene in the presence of catalytic amounts of base. *Macromolecules*, 2010, 43: 9283–9290
- 65 Zhu G, Zhang L, Zhang Z, Zhu J, Tu Y, Cheng Z, Zhu X. Iron-mediated ICAR ATRP of methyl methacrylate. *Macromolecules*, 2011, 44: 3233–3239
- 66 Shaver MP, Allan LEN, Gibson VC. Organometallic intermediates in the controlled radical polymerization of styrene by α -diimine iron catalysts. *Organometallics*, 2007, 26: 4725–4730
- 67 Xue Z, Poli R. Organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate with Fe(acac)₃. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2013, 51: 3494–3504
- 68 Braunecker WA, Itami Y, Matyjaszewski K. Osmium-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, 2005, 38: 9402–9404
- 69 Braunecker WA, Brown WC, Morelli BC, Tang W, Poli R, Matyjaszewski K. Origin of activity in Cu-, Ru-, and Os-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, 2007, 40: 8576–8585
- 70 Wayland BB, Poszmik G, Fryd M. Metalloradical reactions of rhodium(II) porphyrins with acrylates: Reduction, coupling, and photopromoted polymerization. *Organometallics*, 1992, 11: 3534–3542
- 71 Arvanitopoulos LD, Greuel MP, Harwood HJ. Living free-radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators. *Polym Prepr Am Chem Soc*, 1994, 35: 549–550
- 72 Arvanitopoulos LD, Greuel MP, King BM, Shim AK, Harwood HJ. Photochemical polymerizations initiated and mediated by soluble organocobalt compounds. *ACS Symp Ser*, 1998, 685: 316–331
- 73 Li YY, Wayland BB. Macromonomer living character in the cobalt(II) porphyrin chain transfer catalysis for radical polymerization of methacrylic acid in water. *Chem Commun*, 2003: 1594–1595
- 74 Wayland BB, Basickes L, Mukerjee S, Wei ML, Fryd M. Living radical polymerization of acrylates initiated and controlled by organocobalt porphyrin complexes. *Macromolecules*, 1997, 30: 8109–8112
- 75 Peng CH, Fryd M, Wayland BB. Organocobalt mediated radical polymerization of acrylic acid in water. *Macromolecules*, 2007, 40: 6814–6819
- 76 Peng CH, Scricco J, Li S, Fryd M, Wayland BB. Organo-cobalt mediated living radical polymerization of vinyl acetate. *Macromolecules*, 2008, 41: 2368–2373

- 77 Li S, de Bruin B, Peng CH, Fryd M, Wayland BB. Exchange of organic radicals with organo-cobalt complexes formed in the living radical polymerization of vinyl acetate. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13373–13381
- 78 de Bruin B, Dzik WI, Li S, Wayland BB. Hydrogen-atom transfer in reactions of organic radicals with $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{por})]$ (por = porphyrinato) and in subsequent addition of $[\text{Co}(\text{H})(\text{por})]$ to olefins. *Chem Eur J*, 2009, 15: 4312–4320
- 79 Zhao YG, Dong HL, Li YY, Fu XF. Living radical polymerization of acrylates and acrylamides mediated by a versatile cobalt porphyrin complex. *Chem Commun*, 2012, 48: 3506–3508
- 80 Kendrick MJ, Alakhdar W. Preparation and characterization of (alkylperoxo)cobalt(III) porphyrins: First direct evidence for metal-carbon bond hemolysis in dioxygen insertion reaction. *Inorg Chem*, 1987, 26: 3971–3972
- 81 Watanabe J, Setsune J. Facile alkylation of cobalt(III) porphyrins by organosilicon compounds. *Organometallics*, 1997, 16: 3679–3683
- 82 Sherry AE, Wayland BB. Metalloradical activation of methane. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 1259–1261
- 83 Wayland BB, Ba S, Sherry AE. Activation of methane and toluene by rhodium(II) porphyrin complexes. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 5305–5311
- 84 Maria S, Kaneyoshi H, Matyjaszewski K, Poli R. Effect of electron donors on the radical polymerization of vinyl acetate mediated by $[\text{Co}(\text{acac})_2]$: Degenerative transfer versus reversible homolytic cleavage of an organocobalt(III) complex. *Chem Eur J*, 2007, 13: 2480–2492
- 85 Debuigne A, Champouret Y, Jérôme R, Poli R, Detrembleur C. Mechanistic insights into the cobalt-mediated radical polymerization (CMRP) of vinyl acetate with cobalt(III) adducts as initiators. *Chem Eur J*, 2008, 14: 4046–4059
- 86 Bryaskova R, Detrembleur C, Debuigne A, Jérôme R. Cobalt-mediated radical polymerization (CMRP) of vinyl acetate initiated by redox systems: Toward the scale-up of CMRP. *Macromolecules*, 2006, 39: 8263–8268
- 87 Debuigne A, Caille JR, Detrembleur C, Jérôme R. Effective cobalt mediation of the radical polymerization of vinyl acetate in suspension. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3439–3442
- 88 Detrembleur C, Debuigne A, Bryaskova R, Charleux B, Jérôme R. Cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate in miniemulsion: Very fast formation of stable poly(vinyl acetate) latexes at low temperature. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 37–41
- 89 Sciannamea V, Debuigne A, Piette Y, Jérôme R, Detrembleur C. Supported cobalt mediated radical polymerization (SCMRP) of vinyl acetate and recycling of the cobalt complex. *Chem Commun*, 2006: 4180–4182
- 90 Debuigne A, Willet N, Jérôme R, Detrembleur C. Amphiphilic poly(vinyl acetate)-*b*-poly(*n*-vinylpyrrolidone) and novel double hydrophilic poly(vinyl alcohol)-*b*-poly(*n*-vinylpyrrolidone) block copolymers prepared by cobalt-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, 2007, 40: 7111–7118
- 91 Debuigne A, Michaux C, Jérôme C, Jérôme R, Poli R, Detrembleur C. Cobalt-mediated radical polymerization of acrylonitrile: Kinetics investigations and DFT calculations. *Chem Eur J*, 2008, 14: 7623–7637
- 92 Hurtgen M, Debuigne A, Jérôme C, Detrembleur C. Solving the problem of bis(acetylacetonato)cobalt(II)-mediated radical polymerization (CMRP) of acrylic esters. *Macromolecules*, 2010, 43: 886–894
- 93 Kaneyoshi H, Matyjaszewski K. Radical (co)polymerization of vinyl chloroacetate and *n*-vinylpyrrolidone mediated by bis(acetylacetonato)cobalt derivatives. *Macromolecules*, 2006, 39: 2757–2763
- 94 Bunck DN, Sorenson GP, Mahanthappa MK. Cobalt-mediated radical polymerization routes to poly(vinyl ester) block copolymers. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 242–249
- 95 Santhosh K, Gnanou Y, Champouret Y, Daran JC, Poli R. Radical polymerization of vinyl acetate with bis(tetramethylheptadionato)cobalt(II): Coexistence of three different mechanisms. *Chem Eur J*, 2009, 15: 4874–4885
- 96 Kaneyoshi H, Matyjaszewski K. Effect of ligand and *n*-butyl acrylate on cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. *Macromolecules*, 2005, 38: 8163–8169
- 97 Langlotz BK, Fillol JL, Gross JH, Wadepohl H, Gade LH. Living radical polymerization of acrylates mediated by 1,3-bis(2-pyridylimino) isoindolatocobalt(II) complexes: Monitoring the chain growth at the metal. *Chem Eur J*, 2008, 14: 10267–10279
- 98 Santhosh KKS, Li YG, Gnanou Y, Baisch U, Champouret Y, Poli R, Robson KCD, McNeil WS. Electronic and steric ligand effects in the radical polymerization of vinyl acetate mediated by β -ketoiminate complexes of cobalt(II). *Chem Asian J*, 2009, 4: 1257–1265
- 99 Sherwood RK, Kent CL, Patrick BO, McNeil WS. Controlled radical polymerisation of methyl acrylate initiated by a well-defined cobalt alkyl complex. *Chem Commun*, 2010, 46: 2456–2458
- 100 Liao CM, Hsu CC, Wang FS, Wayland BB, Peng CH. Living radical polymerization of vinyl acetate and methyl acrylate mediated by $\text{Co}(\text{salen}^*)$ complexes. *Polym Chem*, 2013, 4: 3098–3104
- 101 Tian GL, Boone HW, Novak BM. Neutral palladium complexes as catalysts for olefin-methyl acrylate copolymerization: A cautionary tale. *Macromolecules*, 2001, 34: 7656–7663

- 102 Elia C, Elyashiv-Barad S, Sen A, Lopez-Fernandez R, Albeniz AC, Espinet P. Palladium-based system for the polymerization of acrylates. Scope and mechanism. *Organometallics*, 2002, 21: 4249–4256
- 103 Albeniz AC, Espinet P, Lopez-Fernandez R. Polymerization of acrylates by neutral palladium complexes. Isolation of complexes at the initial steps. *Organometallics*, 2003, 22: 4206–4212
- 104 Szuromi E, Shen H, Goodall BL, Jordan RF. Polymerization of norbornene and methyl acrylate by a bimetallic palladium(II) allyl complex. *Organometallics*, 2008, 27: 402–409
- 105 Schroder K, Mathers RT, Buback J, Konkolewicz D, Magenau AJD, Matyjaszewski K. Substituted tris(2-pyridylmethyl)amine ligands for highly active ATRP catalysts. *ACS Macro Letters*, 2012, 1: 1037–1040
- 106 Goj LA, Blue ED, Delp SA, Gunnoe TB, Cundari TR, Petersen JL. Single-electron oxidation of monomeric copper(I) alkyl complexes: Evidence for reductive elimination through bimolecular formation of alkanes. *Organometallics*, 2006, 25: 4097–4104
- 107 Matyjaszewski K, Woodworth BE. Interaction of propagating radicals with copper(I) and copper(II) species. *Macromolecules*, 1998, 31: 4718–4723
- 108 Schroder K, Konkolewicz D, Poli R, Matyjaszewski K. Formation and possible reactions of organometallic intermediates with active copper(I) catalysts in ATRP. *Organometallics*, 2012, 31: 7994–7999
- 109 Yagci Y, Jockusch S, Turro NJ. Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities. *Macromolecules*, 2010, 43: 6245–6260
- 110 Yamago S, Nakamura Y. Recent progress in the use of photoirradiation in living radical polymerization. *Polymer*, 2013, 54: 981–994
- 111 Leibfarth FA, Mattson KM, Fors BP, Collins HA, Hawker CJ. External regulation of controlled polymerizations. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 199–210
- 112 Fors BP, Hawker CJ. Control of a living radical polymerization of methacrylates by light. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 8850–8853
- 113 Lu LC, Yang NF, Cai YL. Well-controlled reversible addition-fragmentation chain transfer radical polymerisation under ultraviolet radiation at ambient temperature. *Chem Commun*, 2005: 5287–5288
- 114 Shi Y, Gao H, Lu LC, Cai YL. Ultra-fast RAFT polymerisation of poly(ethylene glycol) acrylate in aqueous media under mild visible light radiation at 25 °C. *Chem Commun*, 2009: 1368–1370
- 115 Shi Y, Liu GH, Gao H, Lu LC, Cai YL. Effect of mild visible light on rapid aqueous RAFT polymerization of water-soluble acrylic monomers at ambient temperature: Initiation and activation. *Macromolecules*, 2009, 42: 3917–3926
- 116 Nakamura Y, Arima T, Tomita S, Yamago S. Photoinduced switching from living radical polymerization to a radical coupling reaction mediated by organotellurium compounds. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 5536–5539
- 117 Debuigne A, Schoumacher M, Willet N, Riva R, Zhu XM, Rutten S, Jérôme C, Detrembleur C. New functional poly(*n*-vinylpyrrolidone) based (co)polymers via photoinitiated cobalt-mediated radical polymerization. *Chem Commun*, 2011, 47: 12703–12705
- 118 Detrembleur C, Versace D-L, Piette Y, Hurtgen M, Jérôme C, Lalevée J, Debuigne A. Synthetic and mechanistic inputs of photochemistry into the bis-acetylacetonatocobalt-mediated radical polymerization of *n*-butyl acrylate and vinyl acetate. *Polym Chem*, 2012, 3: 1856–1866
- 119 Bryaskova R, Willet N, Debuigne A, Jérôme R, Detrembleur C. Synthesis of poly(vinyl acetate)-*b*-polystyrene and poly(vinyl alcohol)-*b*-polystyrene copolymers by cobalt-mediated radical polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 81–89
- 120 Bryaskova R, Willet N, Degee P, Dubois P, Jérôme R, Detrembleur C. Copolymerization of vinyl acetate with 1-octene and ethylene by cobalt-mediated radical polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 2532–2542
- 121 Debuigne A, Warnant J, Jérôme R, Voets I, de Keizer A, Stuart MA, Detrembleur C. Synthesis of novel well-defined poly(vinyl acetate)-*b*-poly(acrylonitrile) and derivatized water-soluble poly(vinyl alcohol)-*b*-poly(acrylic acid) block copolymers by cobalt-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, 2008, 41: 2353–2360
- 122 Debuigne A, Caille JR, Jérôme R. Synthesis of end-functional poly(vinyl acetate) by cobalt-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, 2005, 38: 5452–5458
- 123 Debuigne A, Caille JR, Willet N, Jérôme R. Synthesis of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl alcohol) containing block copolymers by combination of cobalt-mediated radical polymerization and ATRP. *Macromolecules*, 2005, 38: 9488–9496
- 124 Detrembleur C, Debuigne A, Jérôme C, Phan TNT, Bertin D, Gigmes D. Joining efforts of nitroxide-mediated polymerization (NMP) and cobalt-mediated radical polymerization (CMRP) for the preparation of novel ABC triblock copolymers. *Macromolecules*, 2009, 42: 8604–8607
- 125 Kaneyoshi H, Matyjaszewski K. Synthesis of poly(vinyl acetate)-graft-polystyrene by a combination of cobalt-mediated radical polymerization and atom transfer radical polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 447–459
- 126 Jeon HJ, Youk JH. Synthesis of poly(vinyl acetate)-*b*-polystyrene and poly(vinyl alcohol)-*b*-polystyrene copolymers by a combination of

- cobalt-mediated radical polymerization and RAFT polymerization. *Macromolecules*, 2010, 43: 2184–2189
- 127 Jeon HJ, You YC, Youk JH. Synthesis and characterization of amphiphilic poly(*n*-vinyl pyrrolidone)-*b*-poly(epsilon-caprolactone) copolymers by a combination of cobalt-mediated radical polymerization and ring-opening polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 3078–3085
- 128 Debuigne A, Jérôme C, Detrembleur C. Isoprene-assisted radical coupling of (co)polymers prepared by cobalt-mediated radical polymerization. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 1422–1424
- 129 Debuigne A, Poli R, De Winter J, Laurent P, Gerbaux P, Wathélet JP, Jérôme C, Detrembleur C. Effective cobalt-mediated radical coupling (CMRC) of poly(vinyl acetate) and poly(*n*-vinylpyrrolidone) (co)polymer precursors. *Macromolecules*, 2010, 43: 2801–2813
- 130 Debuigne A, Poli R, De Winter J, Laurent P, Gerbaux P, Dubois P, Wathélet JP, Jérôme C, Detrembleur C. Cobalt-mediated radical coupling (CMRC): An unusual route to midchain-functionalized symmetrical macromolecules. *Chem Eur J*, 2010, 16: 1799–1811
- 131 Debuigne A, Hurtgen M, Detrembleur C, Jérôme C, Barner-Kowollik C, Junkers T. Interpolymer radical coupling: A toolbox complementary to controlled radical polymerization. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 1004–1030

Recent progress in organometallic mediated radical polymerization

ZHAO YaGuang, YU MengMeng, LIU YuChu, FU XueFeng*

Beijing National Laboratory of Molecular Sciences; College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding author (email: fuxf@pku.edu.cn)

Abstract: Living radical polymerization has attracted increasing attention due to its high efficiency and precision in synthesis of specific polymeric materials. This article summarizes recent progresses in organometallic mediated radical polymerization (OMRP), which is one of the most important LRP methods. Various organometallic complexes include titanium, vanadium, chromium, molybdenum, iron, osmium, cobalt, rhodium, palladium and copper mediating living radical polymerization. Applications of OMRP in photo-induced OMRP, synthesis of block-copolymers, combination with other LRPs, and terminal functionalization or modification of polymer chain are described.

Keywords: living radical polymerization, organometallics, block-copolymer, terminal functionalization