

综 述

铜体系催化原子转移自由基聚合机理研究的讨论*

王晓松 罗 宁 应圣康**

(华东理工大学活性聚合研究室, 上海, 200237)

提要 在综述现有文献的基础上, 结合作者的研究结果, 对 ATRP 的反应机理进行了讨论。同时, 作者提出了 ATRP 中具有催化活性的络合物结构及自由基增长反应的可能历程。

关键词 ATRP, 反应机理

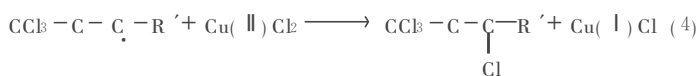
铜体系催化的原子转移自由基聚合(ATRP)是由有机小分子的原子转移自由基加成(ATRA)反应发展而来, 由此实现了自由基“活性”聚合^[1]。与其它“活性”自由基聚合体系相比较^[2,3,4], ATRP反应条件更为温和, 适用单体更广泛, 并可合成分子量高达 10^5 的聚合物, 具有很强的工业应用前景^[5]。这激发了高分子化学界和致力于聚合物材料开发或应用的工业界极大兴趣, 纷纷开展了这一领域的研究。目前, 该技术已成功地应用于高分子的分子设计中, 合成了一系列结构不同, 性能特异的聚合物材料, 如嵌段、接枝、星状、梯度、超枝化聚合物, 并发展了多种 ATRP 引发体系, 王锦山对此进行了很好的综述^[5]。但由于 ATRP 反应体系的复杂性, 大家对该聚合反应的机理正处在一个逐步认识的过程中。本文在综合现有文献的基础上, 结合作者研究结果, 对 ATRP 反应机理的研究进行了综述和讨论。

1 原子转移自由基加成(ATRA)反应机理

铜元素以及一些 d 轨道含有 10 个电子的过渡金属已被研究表明在有机合成中有着广泛用途^[6]。早在 1963 年就有研究表明 Cu 能有效地催化烯类或共轭烯类化合物与烷基卤代烃的加成反应, 生成 1:1 的加成反应产物(见方程 1)^[7]。但在反应过程中, 铜络合物的过渡态结构及加成反应机理一直不很清楚。



Asscher 和 Vofsi^[8]提出了一个氧化还原链转移机理(redox-transfer chain mechanism), 如方程 2~4 所示。



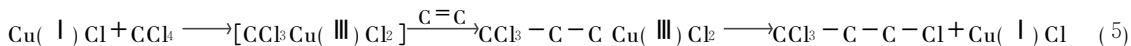
但是, 一系列实验证明卤代烷与 CuX/bpy 生成的自由基是与 Cu 互相作用的或形成络合物, 这使它与传统意义上的自由基有很大区别^[9]。另外, CuX 是通过争取一个电子生成

王晓松 1968年5月出生, 1994年4月毕业于浙江大学高分子系, 获得硕士学位。现为华东理工大学博士生, 从事活性自由基聚合的研究。已申请专利二项, 发表论文8篇。

* 国家自然科学基金重点资助项目;

** 通讯联系人。

自由基和 Cu(II) (方程 2), 还是夺取二个电子生成 Cu(III) (方程 5) 过渡态, 也是一直讨论的问题^[10]。



综合 ATRA 研究结果, 目前认为 $\text{CCl}_3-\text{C}-\text{C}-\text{Cu(III) Cl}_2$ 和 Cu(II) Cl_2 可能仅仅是反应过程中铜的过渡态在 Cu(II) /Cu(III) 之间瞬变的二个极端情况, 真正的铜过渡态结构应具有如下 3 个特征^[11]:

- a 铜的过渡态结构中一定含有配位剂;
- b 铜的过渡态结构一定与自由基相互作用;
- c 自由基一定是被控制在 Cu 的配位环境 (coordination sphere) 中, 直到卤素发生转移。

虽然 Cu 催化的 ATRA 反应机理还不是很清楚, 但它已被广泛地应用于有机小分子的加成反应中。而在一些失控的 ATRA 反应中常常会有一些齐聚合物生成^[12], 说明 ATRA 可能引发烯烃的聚合反应。

2 ATRP 反应机理

2.1 ATRP 基本特征

1995 年, 王锦山博士通过在 ATRA 反应体系中加入过量的烯类单体, 在一定的反应条件下, 成功地引发了烯烃的可控聚合, 并首次提出了原子转移自由基聚合 (ATRP) 这一全新概念^[1]。其典型反应是以 α 卤代乙基苯 (PE-X) 为引发剂, 卤化亚铜 (CuX) 为催化剂, 联二吡啶 (bpy) 为配位剂, 在 $80^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ 下引发丙烯酸甲酯 (MA), 苯乙烯 (St) 的本体聚合, 反应一直在非均相体系中进行。聚合产物的平均分子量随单体转化率增大而增大, 并与理论计算值一致 (以引发剂 PE-X 的摩尔含量计算), 单体转化率的对数关系即 $\ln[M]_0/[M]$ 与反应时间 (t) 呈线性关系, 同时分子量分布 < 1.5 , 符合“活性”聚合的基本特征^[1,13]。

在上述 ATRP 反应体系中加入相当于引发剂的 (R-X) 1.5 倍摩尔含量的自由基捕捉剂后, 反应体系在同样的条件下反应 18h 后没有聚合物生成, 这基本上说明该聚合反应为自由基历程^[13]。

王锦山认为 ATRP 反应事实上是一个 ATRA 反应的累加过程。因为在 ATRA 中催化剂的效率非常高, 由烯烃生成加成产物的转化率往往大于 90%。如果说催化剂在反应过程中由 Cu(I) 生成 Cu(II), 这就意味着反应过程中存在着一个 Cu(I) /Cu(II) 的氧化还原平衡反应, 这样催化剂就可以反复与小分子卤代烃反应, 使加成反应彻底进行。而在 ATRP 中, 烯烃大量过程, 小分子卤代烃含量极少, 这样在小分子卤代烃反应完全后, 催化剂就会与双键加成产物——大分子卤代烃 (P-X) 反应, 生成大分子自由基, 再与烯烃加成, 这样反复循环就得到了聚合物, (见图 1)^[13]。

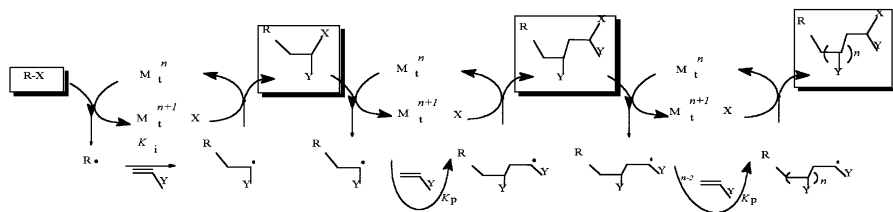


图 1 原子转移自由基聚合反应过程示意图

ATRP 的聚合产物端基经 $^1\text{H-NMR}$ 分析为一卤素, 并且能进一步引发单体聚合, 说明了 ATRP 反应有可能是按图 1 进行^[13,14]。

正是由于在 Cu 的氧化还原平衡反应的作用下, ATRP 反应体系建立了自由基活性种($\text{P}\cdot$)与休眠种(P-X)之间的可逆平衡反应, 使反应体系中自由基浓度维持在一个极低的水平, 大大抑制了自由基的链转移及链终止反应, 这正是 ATRP 成为一“活性”聚合的重要原因^[13]。

与小分子的 ATRA 反应一样, ATRP 反应中 Cu 的过渡态结构同样存在着二种极端的可能性, 即 Cu(II)、Cu(III)。如果 Cu 的过渡态是以 Cu(III) 形式存在, 那么按 ATRA 反应机理(方程 5), 双键加成反应历程应为一个烯烃的插入反应, 这样 ATRP 的聚合产物就应有一定的立构规整性。但是, 对甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ATRP 产物 PMMA 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析表明其立构规整性与普通自由基聚合一致, 这样就否定了 Cu(III) 的存在。因此王锦山认为 Cu(I) 与卤代烃反应后应生成 Cu(II) 和自由基。根据上述分析, 王锦山提出了一个卤原子的原子转移机理, 如式(6)~(8)所示^[13]。

引发



增长



式中 $K_{\text{p}}\cdot$ —— 聚合反应速度常数; K_{act} —— 活化(或氧化)反应速度常数;

K_{dact} —— 失活(或还原)反应速度常数。

根据以上机理, 其反应动力学应为:

$$R_{\text{p}} = K_{\text{p}}\cdot [\text{M}\cdot] = K_{\text{p}}\cdot K_{\text{act}} [\text{M}][\text{M}_n\text{-X}] \frac{[\text{Cu(I)}\text{L}]}{[\text{X-Cu(II)}\text{L}]} = K_{\text{p}}^{\text{app}} [\text{M}] \quad (9)$$

$$K_{\text{e}} = \frac{K_{\text{act}}}{K_{\text{dact}}} = \frac{[\text{M}_n\cdot][\text{X-Cu(II)}\text{L}]}{[\text{Cu(I)}\text{L}][\text{M}_n\text{-X}]} \quad (10)$$

$$K_{\text{p}}^{\text{app}} = K_{\text{p}}\cdot [\text{M}_n\cdot] = \frac{dL_n[\text{M}]}{dt} \quad (11)$$

式中 R_{p} —— 聚合反应速度; K_{e} —— 氧化还原平衡常数; $K_{\text{p}}^{\text{app}}$ —— 表观速度常数。

2.2 ATRP 反应动力学

为了便于动力学研究, Matyjaszewski 等人用联二吡啶的烷基取代衍生物, 如 4, 4'-二(五-壬基)-2, 2'-联二吡啶(dNbpy)、4, 4'-二正丁基-2, 2'-联二吡啶(dTbpy) 代替非均相体系($\text{R-X}/\text{CuX/bpy}$)中的 bpy, 实现了 ATRP 的均相聚合^[15], 并对 MA^[16]和 St^[17]的聚合 ATRP 反应动力学与引发剂(R-X)、催化剂(Cu(I)X)、失活剂(Cu(II)X_2)、配位剂的关系进行了考察, 其结果如下。

(1) 无论在 MA 还是 St 的 ATRP 反应中, 聚合反应的表现速率常数与引发剂(R-X)呈一次方关系, 符合动力学方程(9), 这与非均相体系中的结果是一致的^[13], 说明引发反应是按方程(6)进行;

(2) MA 在 2-溴丙酸甲酯(MBP)/CuBr/dNbpy 体系中及 St 在 PE-Br/CuBr/dNbpy 体系中聚合反应表现速率常数与 Cu(I) 呈一次方关系, 符合动力学方程(9)。而 St 在 PE-Br/CuCl/dTbpy 体系中的聚合反应速度常数与 Cu(I) 呈 0.86 次方关系, 更为反常的是在 MBP/CuBr/

dTbpy 体系中 MA 的聚合反应速率常数与 Cu(I) 呈负次方关系, Matyjaszewski 等人把一切反常现象都归结于 CuX 络合物的溶解度的下降。但是在溶解度比 CuX/dTbpy 更小的催化体系 (CuX/bpy) 中, 反应动力学常数与 Cu(I) 呈正次方关系^[0.43]。不同体系中动力学与 Cu(I) 关系的矛盾说明了 Cu(I)X 在与 R-X 发生催化反应前可能有一形成催化活性中心的步骤, 如果催化活性中心能快速形成, 反应动力学将与 CuX 呈一级关系, 反之将偏离一级关系。

(3) 动力学研究表明反应体系中 Cu(II) 的引入将导致反应速度下降, 证明了 Cu(II) 与自由基的失活反应确实存在, MA 在 MBP/CuBr/dNbpy 体系中的聚合反应速率常数与 Cu(II) 呈 -1 次方关系, 符合动力学方程(9), 但 MA 在 MBP/CuBr/dTbpy 中及 St 在 PE-Br/CuBr/dNbpy 体系中的聚合反应动力学都偏离 -1 次方关系, Matyjaszewski 等人认为这是由于 Cu(II) 络合物溶解度下降的原因。在随后的文章^[19], 他们又认为是由于 ATRP 反应发生后, 由 Cu(I)X 生产了一部分 Cu(II) , 使体系中 Cu(II) 的浓度不确定而导致动力学行为偏离方程(9), 但这又难以解释为什么有些体系的动力学符合方程(9)。

(4) St 在 PE-Br/CuBr/dNbpy 体系中聚合反应速率常数随着 $[\text{dNbpy}]$ 的浓度增大而增大, 直到 $[\text{dNbpy}]/[\text{Cu(I)}] > 2$ 时, 反应速率常数不再增大, 由此 Matyjaszewski 等人推测催化中心可能是一个二配位结构 $[\text{Cubpy}_2]$ 。

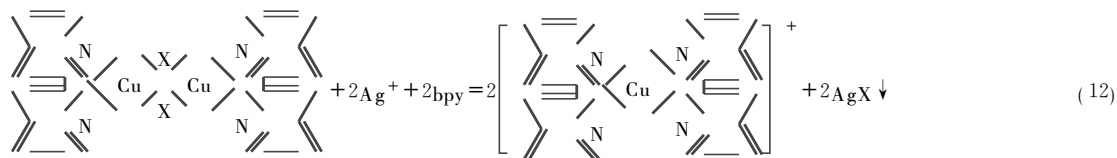
从动力学研究结果可以认为 ATRP 的引发反应(方程 6)和自由基失活反应(方程 7)是确实存在。 Cu(II) 与自由基的失活反应还可以从反相 ATRP 体系中 ($\text{I-I/CuX}_2/\text{bpy}(\text{dNbpy})$) 得到验证^[18,19], 在该体系中自由基由普通自由基引发如 AIBN, BPO, 产生, 然后与失活转移剂 (degenerative transfer) $\text{Cu(II)X}_2/\text{bpy}$ 反应而失活, 由此建立活性种与休眠种之间可逆平衡(方程 7), 达到“活性”聚合的目的。但是式(6)~(8)中没有明确表明催化中心的结构, 休眠种与活性种的确切结构也有待进一步讨论。另外, 证明 ATRP 是一个 ATRA 的累加过程(图 1)的证据并不充分。

3 催化中心、活性种、及休眠种的讨论

3.1 催化中心

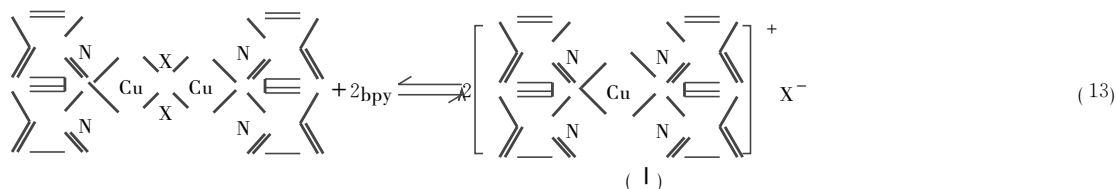
本文作者通过对 CuX/bpy 在有机溶剂 (EAC, 乙腈, 丙酮) 中的可见光谱分析, 并结合在这些溶剂中, 80°C ^[20] 和 40°C ^[23] 下, 2-卤代丙酸酯 (EPN-X)/ CuX/bpy 引发 MMA 聚合的动力学和分子量控制结果, 证明了在反应过程中具有催化活性的 Cu 络全物的结构为 $[\text{Cubpy}_2]^+\text{X}^-$ ^[20], 这与 St 在 PE-Br/CuBr/dNbpy 中聚合的动力学分析是一致的。

由于 Ag^+ 能与 CuX/bpy 反应生成 $[\text{Cu(I)bpy}_2]^+\text{X}^-$ 络合物(方程 12)^[21]



作者在 EPN-Br/CuCl/bpy 体系中加入 AgNO_3 确实使反应速率明显增大, 这又进一步验证了 $[\text{Cu bpy}]^+\text{X}^-$ 为一催化活性中心。

因此作者认为 CuX 在与引发剂 (R-X) 发生反应前应有一形成催化中心的步骤, 如方程 13, 14 中(1)所示:



(I)



这可以说明为什么并不是所有体系中 ATRP 反应动力学都与 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}$ 呈一次方关系。另外, 在一些反应体系中, 诱导期的存在也证明了这一点^[22]。如 40°C 下 $\text{EPN-Br}/\text{CuCl}/\text{bpy}$ 在丙酮中引发 MMA 的 ATRP 反应就可明显地看到诱导期^[23], 但是, 如果将催化剂 CuCl/bpy 与 AgNO_3 预热 1h 后再加入引发剂 (EPN-Br), 单体进行 ATRP 反应, 几乎看不到诱导期, 这是由于 CuCl/bpy 与 AgNO_3 发生了如方程 12 所示的反应, 生成了催化中心而有利于 ATRP 的引发反应的发生。

3.2 活性种

Matyjaszewski 研究小组一直认为 ATRP 反应的活性种的性质与普通自由基一样, 其根据就是 ATRP 反应的自由基捕捉剂中没有聚合物生成及 MMA 的 ATRP 产物 PMMA 的立构规整性与普通自由基聚合产物一样。因此, 他们在解释 MMA 的 ATRP 反应在非均相体系中不易控制的原因时, 认为这是由于 MMA 的自由基聚合增长常数 K_p 较大, 使体系中的 K_p/K_{dact} 增大, 导致反应失控^[24]。但是非均相 ATRP 能很好地控制 K_p 更大的 MA 单体的聚合。作者在改变反应条件后发现非均相体系同样能很好地控制 MMA 的 ATRP 反应^[20]。因此我们认为 ATRP 反应过程中的活性种并不是一个简单的自由基, 它是与 Cu 互相作用的, 导致不同的单体结构或反应条件对活性种的性质有很大的影响。Matyjaszewski 等人在解释一些反常现象时也认为反应过程中有可能存在笼自由基 (cage radical)^[17]。

Haddleton 等人以二甲苯为溶剂, 常用的自由基阻聚剂苯酚为添加剂, 在 $\text{PE-Br}/\text{CuBr}/\text{bpy}$ 体系中, 70°C 下引发 MMA 的溶液聚合时, 发现聚合反应速度不但没有下降, 反而略有上升。由此, Haddleton 认为 ATRP 反应过程中自由基是一种传统意义上的自由基还是一种笼自由基有待进一步考察^[25]。

3.3 休眠种

Matyjaszewski 等人根据式 (6) ~ (8) 机理认为在苯乙烯的 ATRP 反应过程中应存在 PSt-X (P-X) 的休眠种, 它在反应过程中会发生脱 HX 的副反应 (方程 15), 使活性种完全失活, 导致反应产物最高分子量有限, 分子量分布增大。



为了研究休眠体 (P-X) 的失活反应 (方程 15), 他们以 α -溴代乙基苯为 P-X 的模型化合物, 研究了它在各种条件下的脱 HBr 反应, 结果表明强极性溶剂如 CH_3CN , CH_3NO_2 将加快脱 HBr 的反应, 而 $[\text{Cu}(\text{II})]$ 的浓度的增大也有利于脱 HBr 反应 (方程 16, 17)^[26]。



这意味着 ATRP 反应在乙腈溶剂或大量 $\text{Cu}(\text{II})$ 存在的情况下极易终止, 并且将使引发效率大大下降。但这并不符合一些现有的 ATRP 研究结果。

- a 乙腈对 St 在 PE-Br/CuBr/dNbpy 的 ATRP 反应并没有明显影响^[19]。
 b 在乙腈溶剂中进行 MMA 的 ATRP 反应将有利于分子量及分子量分布的控制^[20]。
 c 在反相 ATRP 反应体系中(I-I/Cu(II)X₂/bpy)只有 Cu(II)大大过量(相当于 I-I 的 10 倍)时,才能很好地控制聚合^[18]。

因此,作者认为休眠体是否为 P-X 值得进一步讨论。本文作者对 MMA 在 EPN-Br/CuCl/bpy 体系中的聚合产物进行了端基分析,结果表明在该体系中的聚合物端基为 Cl,并且按 Cl 的含量计算聚合物的分子量与 SEC 测定值一致。如果说 ATRP 反应过程中存在着 P-X 休眠种,并且 ATRP 反应确实为 ATRP 的反复累加过程(图 1),那么该休眠种应为 P-Cl。这样引发剂(EPN-Br)在完全引发后,EPN-Br/CuCl/bpy 体系将转变成 EPN-(MMA)_n-Cl/CuBr/bpy 体系。但是试验已证明与 EPN-(MMA)_n-Cl/CuBr/bpy 体系类似的 EPN-Cl/CuBr/bpy 体系在相同的反应条件下引发 MMA 的聚合是失控的,而 EPN-Br/CuCl/bpy 体系对聚合反应控制良好,这说明 ATRP 反应的休眠体不应该是 P-X。

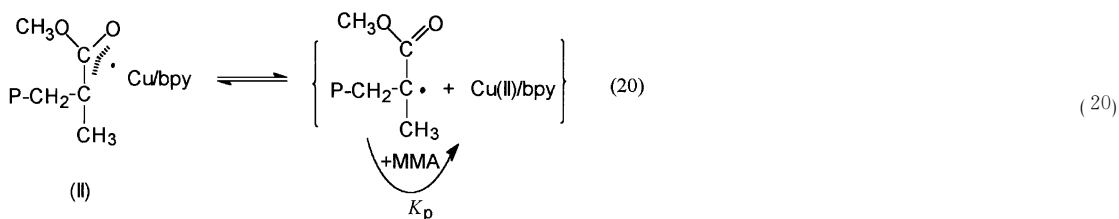
添加剂 AgNO₃ 对 MMA 在 EPN-Br/CuCl/bpy 体系中的 ATRP 反应的影响更证明了 ATRP 反应过程中不应存在休眠体 P-X。

ATRP 反应体系中加入过量的 AgNO₃ 后,由于 AgNO₃ 中 NO₃⁻ 的等核性,它具有与引发剂 R-X 或休眠体假定存在)P-X 发生如方程 18, 19 所示的亲核反应^[27],使引发效率下降。



而作者在 EPN-Br/CuCl/bpy 引发 MMA 的聚合反应发生 30min 后(这时 EPN-Br 基本反应完全)加入相当于 EPN-Br² 倍量的 AgNO₃ 后,再聚合 2.5h 后,对产物进行 SEC 分析,发现分子量与理论计算值一致,分子量分布 < 1.5,说明体系中没有 P-X 与 AgNO₃ 反应(方程 19)。

由此作者等推测卤代烃引发剂在与 Cu(I) 反应产生自由基后,就一直被控制在 Cu(II) 的配位环境中,直到反应终止。这样,当自由基与 Cu 过渡态作用紧密时就形成了休眠体(II),如方程 20 所示:



由于 Cu(II) 很难与两个 bpy 形成络合物(Cu(II)bpy₂),而易形成含一个 bpy 和一个其它配体的混配物^[28],所以作者认为能提供 π 轨道的单体(即 α 位有共轭基团的单体)是有可能作为一个混配体与 Cu(II) 络合形成休眠种的。而在(PE-Br/醋酸亚铜(CuOAc)/dNbpy)体系中,聚合反应的表现速率常数在 Cu(I):dNbpy = 1:1 与 Cu(I):diNbpy = 1:2 的条件下没有明显的变化^[29],这也说明了增长反应过程中 Cu 的络合物有可能只含一个 bpy。而休眠种(II)中的 Cu 与 ATRA 反应中的 Cu 一样应是一种介于 Cu(II)/Cu(III) 之间的过渡态结构,聚合反应也不是 ATRA 的累加过程,只是由于 ATRP 中存在着大量的烯基,它将在 Cu 配位环境中以笼自由基反复反应生成聚合物,最后发生原子转移生成 P-X 和 Cu(I)。

Matyjaszewski 等人在研究含各种基团取代的苯乙烯(substituted styrene)单体中的取代基对

ATRP 的影响时发现, ATRP 的 K_p^{app} 与取代基的 Hammett 常数 (σ) 呈线性关系, 其斜率 ($S_1 = 1.5$) 大于传统自由基的增长常数 K_p 与 σ 的斜率 ($S_2 = 0.6$)。他们在一系列试验的基础上, 根据式 (6) ~ (8) 机理及动力学方程 (9) 得出如下结论^[30]:

(a) 体系中 $Cu(I)/Cu(II)$ 的比值不影响 ATRP 的 K_p^{app} ;

(b) $S_1 > S_2$ 的原因是增大后休眠种与活性种的平衡常数 (K_{θ}) 增大, 而 K_{θ} 的增大仅仅是由于 $P-X$ 更易断裂。

作者认为 $Cu(I)/Cu(II)$ 的比值不影响 ATRP 的 K_p^{app} 正好说明增长反应中可能如方程 20 所示并不含有 $Cu(I)$, 而 K_{θ} 增大的原因可能是由于在 σ 较大的单体中, 自由基与 Cu 的反馈 π 键较弱, 使休眠种 (II) 易解络合引起的。

综上所述, 本文作者认为 ATRP 中真正具有催化活性的 Cu 络合物结构应为 $[Cu(I) bpy_2]$, 而自由基的增长反应应在 $Cu(II)/bpy$ 的配位环境 (coordination sphere) 中进行, 直到反应终止, 发生卤原子转移。其引发和增长反应按方程 13, 14, 20 进行, 反应结束时进行卤原子转移, 形成端基为卤素的聚合物。

Ando^[31], Crael^[32], Wei^[33] 等人分别发展了 Ru, Ni, Fe 体系的 ATRP 反应, 其聚合反应的现象和结果与 Cu 体系的 ATRP 类似, 也可以用本文作者的观点加以解释。如 Crael 等人根据 MMA 在 Ni 体系中聚合反应中存在诱导期的现象推测在链增长反应前可能有一部未知反应^[34]。我们认为这可能就是形成催化中心的反应。

由于 ATRP 反应体系的复杂性, 如 Cu 的溶解性、Cu 过渡态的确切结构、活性种的存在形式、单体的结构、反应条件等等, 在研究其反应机理时往往会得出一些目前难以解释的现象, 如 $PE-Cl/CuPF_6/dNbpy$ 体系能很好地控制 St 的聚合, 而 $PE-Br/CuPF_6/dNbpy$ 体系中 St 的聚合反应失控^[35]; ATRP 对大多数含有取代基的苯乙烯单体聚合反应控制良好, 但不能控制 4-氧甲基苯乙烯的聚合^[30]; 丙烯酸乙烯酯的 ATRP 反应中乙烯基对聚合没有影响, 而丙烯酸丙烯酯的 ATRP 将导致交联^[36]; 在丙烯腈 (AN) 的 ATRP 体系中加入少量的 St (5% mol) 将有利于聚合反应的可控性, 而加入其他单体, 如 MMA, MA, 4-甲基苯乙烯等都不利于 AN 的可控聚合^[37]; $EPN-Br/CuBr/bpy$ 体系能很好地控制 MA 的聚合, 但不能控制 MMA 的聚合^[23]。另外, 华东理工大学活性聚合实验室在多种 ATRP 反应体系中发现多活性种的迹象。因此要明确阐述的 ATRP 反应机理还有待于通过光谱、波谱等手段对聚合反应进行跟踪及对聚合产物的精细结构进行分析。

4 参考文献

- 1 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614
- 2 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, et al. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987
- 3 Wayland B B, Pszmiak G, Mutterjee S, et al. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 7943
- 4 Marder D, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1994, 27: 645
- 5 王锦山. 海外高分子进展. 何天白, 胡汉杰编. 北京: 化学工业出版社, 1997, p5
- 6 (a) Posner G H. *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, New York: Wiley, 1980 (b) Caruthers W. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Ed. Wilkinson C, Stone F G A, Abel E W. Pergamon Press, 1982, 7: P685 (c) Alexakis A, Commercon A, Couletianos C, et al. *Pure Appl Chem*, 1983, 55: 1759 (d) Erdik E. *Tetrahedron*, 1984, 40: 641 (e) Lipschutz B H, Wilhelm R S, Kozlowski J A. *Tetrahedron*, 1984, 40, 5005
- 7 (a) Asscher M, Vosfi D. *J Chem Soc*, 1963, 1887 (b) Asscher M, Vosfi D. *J Chem Soc. Phys Org*, 1963, 3921
- 8 Asscher M, Vosfi D. *J Chem Soc. Phys Org*, 1968, 947

- 9 (a) Starks H M · Free Radical Telomerisation, New York: Academic Press, 1974, 96 (b) Bury A, Bougeard P, Corker S J, et al. J Chem Soc, Perkin II, 1982, 1367
- 10 Corallo M, Pietrasata Y · Tetrahedron, 1976, 32: 2295
- 11 Bellus D · Pure & Appl Chem, 1985, 57(12): 1827
- 12 (a) Julia M, Saussine L, Thuillier G L · J Organomet Chem, 1979, 174: 359 (b) Julia M, Thuillier G L, Saussine L · J Organomet Chem, 1979, 177: 211
- 13 Wang J S, Matyjaszewski K · Macromolecules, 1995, 28: 7901
- 14 Jo S M, Gaynor S G, Matyjaszewski K · Polym Prep, 1996, 37(2): 272
- 15 Patten T E, Xia J, Abemathy T, Matyjaszewski K · Science, 1996, 272: 866
- 16 Paik H J, Matyjaszewski K · Polym Prep, 1996, 37(2): 274
- 17 Xia J H, Matyjaszewski K · Polym Prep, 1996, 37(1): 513
- 18 Wang J S, Matyjaszewski K · Macromolecules, 1995, 28: 7572
- 19 Matyjaszewski K, Patten T E, Xia J H · J Am Chem Soc, 1997, 119: 674
- 20 王晓松, 罗宁, 应圣康 · 功能高分子学报, 1998, 11(1)
- 21 Kitagawa S, Munakata M · Inorg Chem, 1981, 20: 2261
- 22 Haddleton D M, Jasieczek C B, Hannon M J, et al · Macromolecules, 1997, 30: 2190
- 23 王晓松, 罗宁, 应圣康 · 合成橡胶工业, 1998, 21(1): 335
- 24 Matyjaszewski K, Grimaud · Polym Prep, 1997, 38: 456
- 25 Haddleton D M, Shooter A J · Polym Prep, 1997, 38(1): 738
- 26 Wei M L, Matyjaszewski K · Polym Prep, 1997, 38(1): 683
- 27 伍越寰, 李伟昶, 沈晓明 · 有机化学 · 合肥: 中国科技大学出版社, 1994, 240
- 28 慈云祥, 周天泽 · 分析化学中的配位化合物 · 北京: 北京大学出版社, 1985, 334
- 29 Wei M L, Xia J H, Gaynor S G, et al · Polym Prep, 1997, 38(1): 685
- 30 Qiu J, Matyjaszewski K · Polym Prep, 1997, 38(1): 711
- 31 Ando T, Kato M, Kamigaito M, et al · Macromolecules, 1996, 29: 1070
- 32 Cranel C, Ph Dubos, Jerome R, et al · Macromolecules, 1996, 29: 8576
- 33 (a) Wei M L, Xia J H, McDermott N E, et al · 1997, 38(2): 231 (b) Wei M L, Xia J H, Matyjaszewski K · Polym Prep, 1997, 38(2): 233
- 34 Granel C, Moineau G, Lecomte Ph, et al · Polym Prep, 1997, 38(1): 450
- 35 Davis K, O'Malley J, Paik H J, et al · Polym Prep, 1997, 38(1): 687
- 36 Coca S, Matyjaszewski K · Polym Prep, 1997, 38(1): 691
- 37 Jo S M, Paik H J, Matyjaszewski K · Polym Prep, 1997, 38(1): 699

The Discussion of the Mechanism for the Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) Catalyzed by Copper (Cu) Complex^{*}

Wang Xiaosong, Luo Ning, Ying Shengkang^{**}

(Laboratory of Living Polymerization, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Summary The mechanism of the Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) is discussed base on the review of the literature up to data as well as the authors' research results. Consequentially, the structure of the catalyst center and the mode of propagation are postulated.

Key words ATRP, Mechanism