

用于原子转移自由基聚合的过渡金属催化剂研究新进展

崔 晓¹, 刘 博², 俞建勇¹, 马 志^{2*}

(1. 东华大学纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 200051;

2. 中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室, 上海 200032)

摘要: 对用于原子转移自由基聚合的过渡金属催化剂近年来的研究新进展作出了评述和展望。**关键词:** 原子转移自由基聚合; 过渡金属催化剂; 研究进展

引言

1995 年, Matyjaszewski 小组^[1]首次提出原子转移自由基聚合 (Atom Transfer Radical Polymerization, 简称 ATRP) 的概念, 为“活性”/可控自由基聚合 (Controlled Radical Polymerization 简称 CRP) 开辟了一条崭新的途径。ATRP 方法具有反应速度快、反应温度适中、适用单体范围广、可以在少量氧存在下进行以及分子设计能力强等特点, 是一种很有生命力和竞争力的活性自由基聚合, 已广泛用于结构可控、性能可调聚合物材料的设计合成中。

ATRP 是利用原子转移自由基加成反应 (ATRA) 原理, 以烷基卤代烃 (R-X) 为引发剂, 过渡金属 (M_t) 为卤原子载体, 通过氧化还原反应, 在活性种 ($R\cdot$, 烷基或聚合链自由基) 和休眠种 (R-X, 烷基卤代烃或卤原子封端的聚合物链) 之间建立动态可逆平衡, 进而实现聚合反应的控制。过渡金属的络合物 (M_t^n-Y) 和烷基卤化物进行单电子

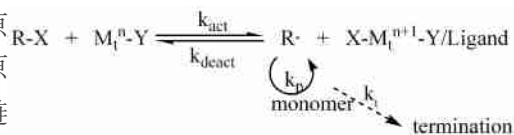


图 1 ATRP 反应机理

Figure 1 The mechanism of ATRP

氧化还原反应, 从烷基卤化物中提取一个卤原子, 产生高价金属化合物 $X-M_t^{n+1}-Y$ 和自由基 $R\cdot$ (这个过程的速率常数为 k_{act} , 其逆反应的速率常数为 k_{deact})。 $R\cdot$ 和单体反应形成聚合物的链增长, 这个过程和传统的自由基聚合类似 (增长速率常数为 k_p)。然而链终止反应 (速率常数为 k_t) 仍然存在, 主要由双基终止或歧化反应引起。但是在一个控制很好的 ATRP 中, 这种链终止反应不会超过百分之几。 ATRP 反应体系的自由基浓度很小, 休眠种占大多数, 从而大大减少自由基之间的终止反应。一个成功的 ATRP 体系, 不仅有很少的终止链, 而且所有的聚合物链保持一致的链增长, 而它们可以通过快速的引发反应和迅速可逆钝化反应得以实现^[2]。

常规的 ATRP 中, 所用的烷基卤化物一般都有毒性, 不易制备和贮存; 而且处于还原态的过渡金属, 对氧气和水很敏感。然而高价氧化态金属引发的反向 ATRP 则可以克服上述缺点。

图 2 解释了反向 ATRP 的反应机理。与常规 ATRP 中首先用 M_t^n 活化休眠种 R-X 不同, 反向 ATRP 是从自由基引发剂 I-I 产生的自由基 $I\cdot$ 或 $IP\cdot$ 与 $X-M_t^{n+1}$ 之间的钝化反应开始的。在引发阶段, 引发自

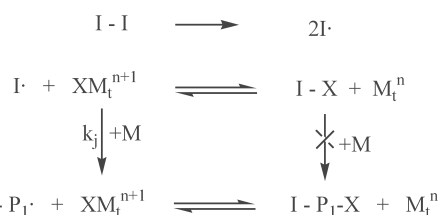
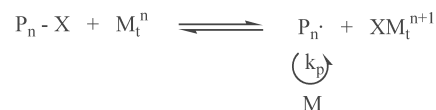
Initiation**Propagation**

图 2 反向 ATRP 反应机理

Figure 2 The mechanism of reverse ATRP

基金项目: 中国科学院上海有机化学研究所创新课题组副研究员择优支持项目 (2006);**作者简介:** 崔晓 (1981-), 男, 在读硕士研究生;*** 通讯联系人:** Email: mazhi728@mail-sioc.ac.cn

由基 $I\cdot$ 或 $IP_1\cdot$ 一旦产生, 就可以从氧化态的过渡金属卤化物 $X M_i^{n+1}$ 夺取卤原子, 形成还原态过渡金属离子 M_i^n 和休眠种 $I-X$ 或 $I-P_1-X$ 。接下来的链增长反应, 过渡金属离子 M_i^n 的作用就和常规 ATRP 中一样了。

在 ATRP 的反应体系中, 单体类型、溶剂、引发剂、聚合温度、过渡金属及其配体等对聚合动力学都有重要影响。其中以过渡金属催化剂和配体组成的催化体系最为重要, 它决定了 ATRP 的原子转移的平衡位置和在活性物种与休眠物种之间变换的动力学, 一个不成功的过渡金属催化剂体系将使聚合体系失去控制^[3,4]。对于设计一个高效率的 ATRP 催化体系有以下几个重要的标准:

- (1) 过渡金属必须有一个氧化还原电子对;
- (2) 过渡金属应该具有较低的氧化电位, 这样有利于卤原子的反向转移;
- (3) 过渡金属络合物的氧化态和还原态之间有很好的可逆性, 配体对金属配位作用减小了氧化还原态之间配位半径的变化;
- (4) 中心金属的还原态必须有很小的空间位阻, 以利于接受一个卤原子。

在开发 ATRP 催化体系的过程中, 人们已对铜、铁、镍等过渡金属催化剂作了大量的研究, 此外, 对钌、钼、钨等催化体系也有报道^[5]。国内很多院校和研究所在 ATRP 的研究方面也取得了丰硕的成果^[6]。目前利用 ATRP 的方法, 苯乙烯、二烯烃、(甲基)丙烯酸酯类等均可聚合成结构清晰可控的均聚物, 其相对分子量一般可控制在 $10^3 \sim 10^5$, 分子量分布(PDI)在 1.05~1.5 之间。此外, 还可以设计合成多种拓扑结构的聚合物, 如嵌段、星形、接枝、超支化、树枝状以及末端功能化等诸多结构可控的高分子化合物, 可用作热塑性弹性体、粘结剂、表面活性剂、分散剂和涂料等。

本文将针对近年来有关 ATRP 过渡金属催化剂的研究新进展进行评述。

1 过渡金属催化剂的研究新进展

1.1 钼系催化剂

Poli 小组^[7]报道了 $MoCl_3(PMe_3)_3$ 为催化剂, 用 1-苯乙基溴(1-PEBr)或 2-溴异丁酸乙酯(EBiB)引发苯乙烯的 ATRP 聚合反应。在 $90^\circ C$ 下, $MoCl_3(PMe_3)_3$ 与 1-PEBr 等摩尔比引发苯乙烯(Sty)本体聚合, 聚合物的分子量分布(PDI)随着转化率增加而不断下降, 当转化率达到 50% 时, PDI 已经低于 1.5, 数均分子量(M_n)与理论值相近且与单体转化率呈线性关系。当以氯苯为溶剂时(苯乙烯 30%, v/v), 可以得到比本体聚合稍窄的分子量分布, 但是由于单体和自由基的浓度较低, 所以聚合速率要低于本体聚合。 ^1H NMR 证明聚合过程中没有发生链转移, 在较低的转化率时, 链端为溴的休眠种, 而不是乙烯基封端的终止链; 同时, 基质辅助激光解离飞行时间质谱(MALDI-TOF)的分析结果也佐证了聚合过程中无链转移和链终止过程。另外, 他们进一步研究了 $MoCl_4(PMe_3)_3$ /偶氮二异丁腈(AIBN)在 $90^\circ C$ 引发苯乙烯本体的反向 ATRP 聚合, 该反应是可控的, M_n 与单体转化率呈线性关系, PDI 适中(当转化率为 55% 时, PDI 为 1.6), 与在低的单体转化率时, 聚合物分子量与理论值相符合。这项研究是第一次报道用简单配体 Mo 化合物 $MoX_3(PMe_3)_3$ ($X=Cl, Br, I$) 催化苯乙烯的 ATRP 反应。

随后该小组对半夹心结构的 $Mo(III)/Mo(IV)$ 化合物(见图 3)催化苯乙烯 ATRP 聚合做了较为详细的机理研究^[8]。

1.2 铼系催化剂

1999 年, Sawamoto^[9]报道了用铼(V)化合物 $ReO_2I(PPh_3)_2$ 在 $Al(O^iPr)_3$ 存在条件下, 用烷基碘化物为引发剂可实现苯乙烯的 ATRP 聚合。聚合在 $30 \sim 100^\circ C$ 温度下进行, 聚合速率随温度升高而增加, 分子量分布随着温度的降低而变窄。

但是近几年, 没有出现新的铼催化体系。

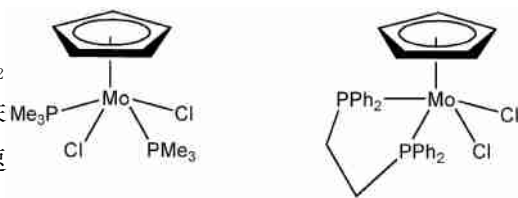


图 3 Mo 系 ATRP 催化剂

Figure 3 The Mo-catalyst for ATRP

1.3 钌系和铁系催化剂

1.3.1 钌 Francis 小组^[10]报道了一系列以 Schiff 碱为配体的钌化合物(见图 4),可以很好的催化苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ATRP 聚合,表现出很高的聚合活性。同时,数均分子量(M_n)随着单体转化率的增加线性增加。催化该体系 ATRP 聚合的活性和可控性主要取决于 Schiff 碱配体的空间位阻效应和给电子能力。结果也表明,通过增大 Schiff 碱配体的体积效应,以及增加 Schiff 碱配体中 N 原子的给电子能力,找到理想的 M_t -X 键键长,建立适当的 ATRP 平衡,可以得到更高的聚合活性。

随后,该小组报道了很多配体为茚基叶立德^[11,12]的 Ru 络合物(见图 5)用于 ATRP 的反应,其中用化合物 6,以 EBiB 为引发剂,在 85℃下催化 MMA 的 ATRP 聚合,16h 后转化率为 54%。聚合物的分子量分布可以达到 1.19,而且实测分子量与计算值符合得很好,引发效率可达到 0.92($f = M_{n,cal} / M_{n,exp}$)。为了增加钌-茚基叶立德体系的催化活性,可以用 $AgBF_4$ 在室温下夺取一个 Cl 原子,得到 14-电子的阳离子化合物,将其用于 MMA 的 ATRP 聚合时,转化率可以提高到 82%,但是分子量分布稍微变宽(PDI=1.25),引发效率降为 0.78^[12]。

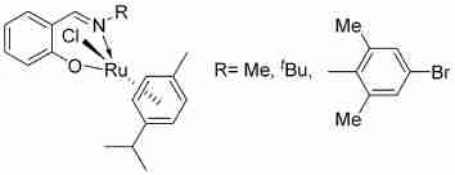


图 4 以 Schiff 碱为配体的钌 ATRP 催化剂
Figure 4 The Ru-catalyst bearing Schiff base ligands for ATRP

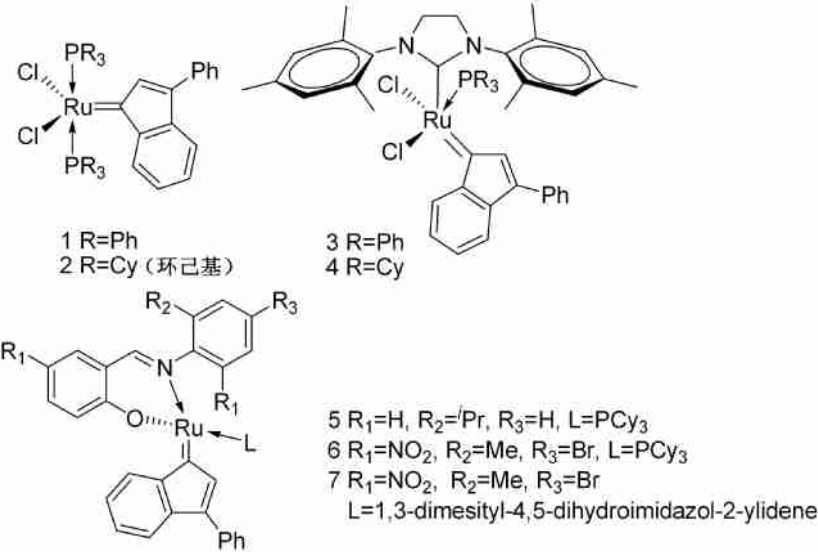


图 5 Ru 系 ATRP 催化剂
Figure 5 The Ru-catalyst for ATRP

1.3.2 铁 2002 年, Gibson 小组研究了有烷基取代基的 α -双亚胺四配位的 $Fe(II)$ 络合物(见图 6),并成功地用于苯乙烯^[13]和 MMA^[14]的 ATRP 聚合。研究发现,当烷基取代的 Fe 络合物用 1-苯乙基氯(1-PECl)为引发剂时,苯乙烯在 120℃进行本体聚合, $\ln([M]_0/[M])$ 和 M_n 为线性关系,分子量分布也比较低(1.3 左右)。而该催化体系在 MMA 的 ATRP 聚合中,可以使聚合物的分子量分布最低可达到 1.18(14%转化率),而且 M_n 与理论值非常吻合。在研究中,他们发现当把取代基由烷基换为芳基时,由于 β -氢链转移的作用不能很好地控制活性自由基聚合的过程。

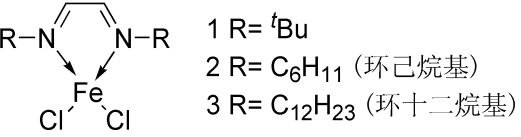


图 6 α -双亚胺四配位 $Fe(II)$ 化合物 ATRP 催化剂
Figure 6 Four-coordinate iron(II) complexes bearing α -diimine ligands for ATRP

α -双亚胺四配位的 $Fe(II)$ 络合物具有四面体结构,在接受一个氯原子加成时,不受配体空间位阻的影响,而在五配位的氧化态时,配位几何构型的灵巧性使得络合物调整配位环境以利于氯原子的脱去。

受到这个机理的启发, Gibson 小组设计合成了一系列五配位三齿氮的 $\text{Fe}(\text{II})$ 络合物^[15], 并对这些络合物进行了电化学研究。结果表明: 与四配位的 $\text{Fe}(\text{II})$ 络合物相比, 它们应该更能有效地催化苯乙烯的 ATRP 聚合, 但是实际上恰恰相反, 这主要是由于处于氧化态的金属离子与配体形成六配位的络合物, 有着更大的空间位阻, 限制了原子的快速转移。

Gibson 小组^[16]也研究了以含有 *N*-烷基、*N*-芳基为取代基的吡啶胺或者吡啶亚胺为配体的 $\text{Fe}(\text{II})$ 络合物(见图 7)。从其中的化合物 4 和 5 的单晶结构可知, 催化剂是一个以氯为桥键的双核结构。用化合物 1~3, 5~6 为催化剂, 1-PECl 为引发剂催化苯乙烯的 ATRP 聚合, M_n 与理论值相近且与转化率呈线性关系。但是聚合

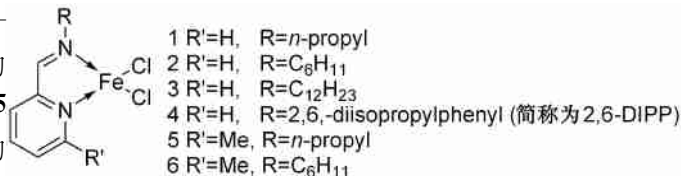


图 7 吡啶亚胺 $\text{Fe}(\text{II})$ 络合物

Figure 7 Iron(II) complexes bearing iminopyridine ligands

物的分子量分布最窄只能达到 1.34, 而且聚合速率也比较低; 但是化合物 6 的聚合速率要高于化合物 1~5, 可能的原因是化合物 6 为单核结构, 氯原子的转移不需要断裂氯桥键。化合物 4 由于取代基为芳基, 而增加了链转移的过程, 所以不能有效的控制苯乙烯的 ATRP 聚合不能得到时间与 $\ln([M]_0/[M])$ 的线性关系, 对于不同条件下催化的 MMA 的 ATRP 反应, 只有化合物 6 可以得到相对较好的结果, M_n 与理论值相近且与反应时间呈线性关系, 但是分子量分布较宽 ($\text{PDI}=1.49$, 对甲苯磺酰氯(TosCl)为引发剂)。

2003 年, Gibson 小组^[17]首次设计合成了三齿配体的水杨醛亚胺型的 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{I})$ 络合物(见图 8), 并用于 ATRP 聚合中 $\text{Fe}(\text{II})$ 络合物/1-PEBr 体系, 可以催化苯乙烯的本体或者在溶液中的 ATRP 聚合, 反应 4h, 转化率即可以达到 80%, 而且可以分子量分布达到 1.08。但是用 $\text{Fe}(\text{III})/\text{AIBN}$ 体系进行苯乙烯或者 MMA 的反向 ATRP 聚合时, 均不能得到很好的结果, 原因可能是三配位的还原态 $\text{Fe}(\text{II})$ 化合物不是很稳定。

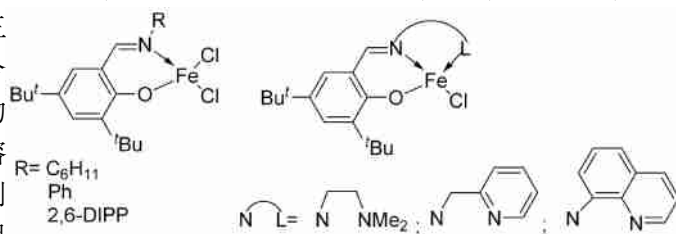


图 8 水杨醛亚胺型的铁络合物用于 ATRP 催化剂

Figure 8 Iron-based catalysts bearing salicylaldiminato ligands for ATRP

1.4 镍系和钯系催化剂

1.4.1 镍 2004 年, 沈琪小组^[18]考察了乙炔基 $\text{Ni}(\text{II})$ 络合物 ($\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PBu}_3)_2$, 简称 NBP) 为催化剂, 用不同的烷基卤化物 (CCl_4 , BrCCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$, CHCl_3) 尝试 MMA 的 ATRP 聚合。当用 BrCCl_3 为引发剂时, 同 $\text{Ni}(\text{II})$ (如: $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$, $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$) 或 $\text{Ni}(\text{0})$ (如: $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$) 卤化物相比, NBP 催化 MMA 的 ATRP 聚合具有高的转化率(99%), 较窄的分子量分布 1.33。

1.4.2 钯 在沈琪小组^[19]较早的一篇文献中就有报道用乙炔基 $\text{Pd}(\text{II})$ 化合物, 用来引发 *N,N*-二甲基乙基甲基丙烯酸酯(DMAEMA)的聚合, $\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_3)_2$, 60°C 条件下, 在 CHCl_3 溶剂中催化活性最高, 显示出一定的 ATRP 聚合特征。

1.5 铜系催化剂

铜系催化剂是最先被应用于 ATRP 聚合研究中的^[5], 近年来有大量的文献报道, 利用铜系催化剂进行 ATRP 聚合制备嵌段、星形、接枝、超支化、树枝状以及末端功能化等诸多结构可控的高分子化合物。

然而在 2001 年以后的文献报道中, 关于设计合成新的铜催化剂体系的研究不是很多, 主要有以下的一些工作。

Matyjaszewski 小组^[20]设计合成了一系列基于三-(2-氨基乙基)胺(简称为 TREN)结构的新配体(结构见图 9)。Acrylate-TREN 类配体, 与 $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}$ 组成催化剂体系, 引发剂一般为 2-溴丙酸甲酯(MBP)、EBiB, 可以很好地催化丙烯酸甲酯(MA)、MMA、丙烯酸正丁酯(BA)、Sty 的 ATRP 聚合, 在较短时间内均可以得到较高的转化率, 实验分子量与理论分子量相符合, M_n 、 $\ln([M]_0/[M])$ 均与转化率、时间呈现线性关

系,分子量分布也较低(~ 1.2)。当添加少量 Cu(II)后,可以增加休眠种 Cu(II)的溶解度,也就提高了失活反应速率(k_{deact}),使得分子量分布更窄(~ 1.15);以 $\text{Si}_3\text{Acrylate}_3\text{TREN}$ 为例考察 $\text{Si}_3\text{Acrylate}_3\text{TREN}$ 类配体,用与 $\text{Acrylate}_6\text{TREN}$ 相同的标准条件考察了 BA、MMA、Sty 的 ATRP 聚合,可以得到与 $\text{Acrylate}_6\text{TREN}$ 类似的结果,也表现出很好的 ATRP 反应特征。总之,这些六取代的 TREN 的新配体 $\text{Acrylate}_6\text{TREN}$ 、 $\text{Me}_3\text{Acrylate}_3\text{TREN}$,表现出与联二吡啶(dNbpy)相似或更高的催化活性,在很多体系中,可以直接活性和添加少量 Cu(II)化合物得到分子量可控和较窄分子量分布(<1.20)的聚合物。

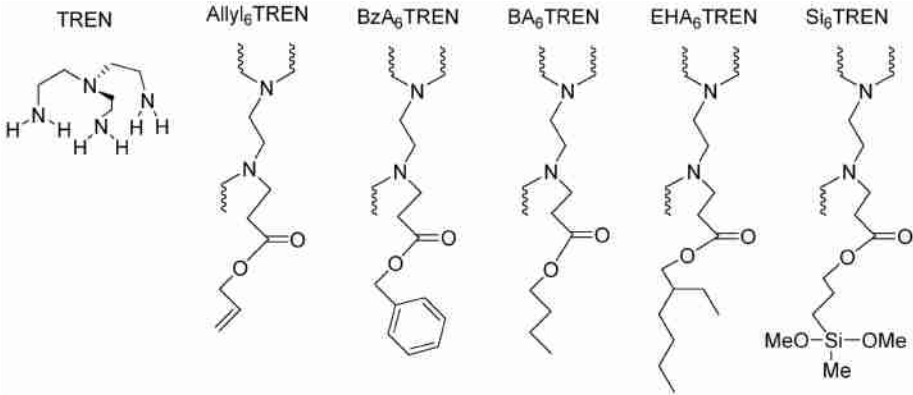


图 9 六取代的 TREN 配体

Figure 9 The hexa-substituted TREN-based ligands

Matyjaszewski 小组^[21]还设计合成了三齿阴离子和中性配体的铜化合物(结构见图 10),用于 BA 的 ATRP 反应,主要是为了考察配体空间位阻对活性和分子量分布的影响。通过 Me_6TREN 和 Me_4TRAPH , Et_6TREN 和 Et_4TRAPH 的比较,可以看出铜周围的空间位阻对聚合物的分子量和分子量分布影响很大, N -乙基取代的配体比 N -甲基取代的有更大的空间位阻,所以相对来说,对 BA 聚合的可控性较差。因此,减少金属离子周围的空间位阻也是设计开发新的催化剂体系一个重要的因素。由于阴离子基团的引入,减小了 k_{deact} ,对聚合过程的控制变得稍差。但是,BPPY 的铜化合物和中性配体 TPMA 化合物有较高的催化活性。可见,通过调节与铜配位的配体,可以得到更加有效的 ATRP 催化剂体系。

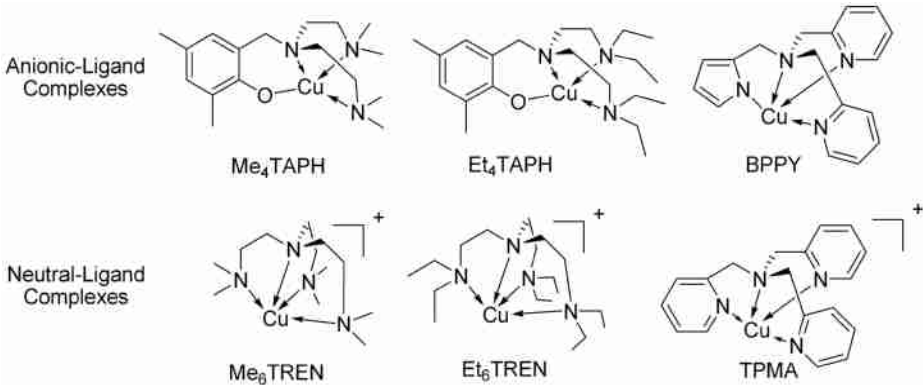


图 10 三齿阴离子和中性配体的铜化合物

Figure 10 Tripodal anionic and neutral ligand Cu-complexes

Patten 小组^[22]为了研究 ATRP 催化剂体系,合成了配体结构为单阴离子、三齿四配位的配体 DIPMAP (配体结构见图 11)的 Cu(I)和 Cu(II)化合物,并用于 BA 的 ATRP 聚合,研究表明,该催化剂体系主要是氧化还原-引发聚合,而非传统的卤原子转移过程。

Brar 小组^[23]报道了 $\text{TMG}_3\text{-TREN/CuBr}$ (配体结构见图 12) 催化剂,并且用于 MMA、 n -BA、Sty、丙烯腈 (AN) 的 ATRP 聚合。用 $\text{CuBr/TMG}_3\text{-TREN/EBiB}$ 体系,在 60°C ,进行 MMA 的本体聚合,3h 后单体转化率可

以达到 92%, 分子量分布低达 1.11, 分子量与转化率呈线性关系, 而且实验分子量与理论分子量基本一致。当单体为 AN 时, 以乙撑碳酸酯 (ethylene carbonate) 为溶剂, 用 2-溴丙腈 (BPN) 为引发剂, $[M]/[I]/[Cu(I)] = 200:1:1$, 在 45°C 下反应 5h 后, 达到 72% 的转化率, PDI 为 1.25, 当用 0.5 摩尔当量的引发剂时, 8h 后转化率为 69%, 但是在同样条件下用 $CuBr/Me_6TREN$ 时, 反应进行 24h 后也没有得到聚合物。可以看出, 在很低的催化剂浓度下, $CuBr/TMG_3-TREN/EBiB$ 也可以很好的进行 MMA、AN 的 ATRP 聚合。 $CuBr/TMG_3-TREN$ 与 $CuBr/Me_6TREN$ 催化 n -BA 的 ATRP 聚合十分相似^[24], 只是用 TMG_3-TREN 为配体时, 可以在室温下反应而且反应速率稍快。但是此催化体系不适宜苯乙烯的 ATRP 聚合, 主要原因是此催化体系有很高的催化活性, 使得产生较多的自由基而增加了不溶解于单体的 $Cu(II)$ 浓度。当加入 $Cu(0)$ 将 $Cu(II)$ 还原为 $Cu(I)$, 重新溶解后, 聚合反应速率加快, 实验分子量与理论分子量也符合的很好, 但是分子量分布变宽 ($PDI=1.50$)。

2 结论与展望

判断催化剂是否可用于 ATRP 反应, 除总的热力学活性外, 氧化还原可逆平衡也是十分重要的。ATRP 平衡常数与过渡金属的氧化还原能力有关, 而且依赖于化合物对卤原子的亲和能力。中过渡或后过渡金属化合物可以用作 ATRP 反应的高效催化体系, 后过渡金属化合物还原能力较强, 但是对卤原子的亲和能力较弱, 所以对于不同单体, 要选择适当的金属化合物, 避免增长自由基氧化还原反应产生副反应。到目前为止, 被成功用于 ATRP 的过渡金属虽然只有为数不多的几种^[5a], 但是与之配位的配体却有成千上万, 通过设计合成新的配体, 与过渡金属配位, 通过电子效应以及空间位阻效应, 来调节过渡金属的氧化还原电位和与卤原子的结合能力, 得到更高效的 ATRP 催化剂体系。近年来也报道了少数几例前过渡金属催化剂^[25]可用于活性自由基聚合 (CRP)。

ATRP 的优势在于能够有效地控制聚合物的组成和拓扑结构, 可以很好地合成嵌段、接枝、星状、高支化度以及末端功能化的聚合物等, 但是它仍然面临一些问题。例如目前 ATRP 体系虽然与其它方法相比有着更广泛的单体适用范围, 但是还不能有效地用于一些低活性单体 (如乙烯、 α -烯烃、氯乙烯、乙酸乙烯酯和带有羧基官能团的单体等); 与传统的自由基聚合相似, ATRP 体系很难得到立构规整的聚合物, 有关这方面的研究鲜有报道^[26, 27], 因此合成分子量分布可控以及有一定立构规整度的聚合物, 也将是 ATRP 一个重要的研究方向; 由于存在不可避免的链终止反应, 使 ATRP 体系的可控分子量受到限制。另外, 利用经济、环境友好的水相聚合法进行 ATRP 仍未取得实质性突破。

总之, ATRP 是活性聚合史上具有很好发展前景的一种技术, 随着人们对活性种本质认识的不断深入, 对新型高效的催化体系的设计和合成研究将层出不穷, 必将会突破 ATRP 体系现有的局限, 为研究和开发具有高附加值的新型功能高分子材料作出贡献。

参考文献:

- [1] Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117(20): 5614~5615.
- [2] Fischer H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(17): 1885~1901.
- [3] Brands J A M, van de Geijn P, van Faassen E E, et al. J Organomet Chem, 1999, 584(2): 246~253.
- [4] Ando T, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromolecules, 1997, 30(16): 4507~4510.
- [5] 最近的文献综述请参见: (a) Matyjaszewski K, Xia J. Chem Rev, 2001, 101(9): 2921~2990; (b) Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Chem

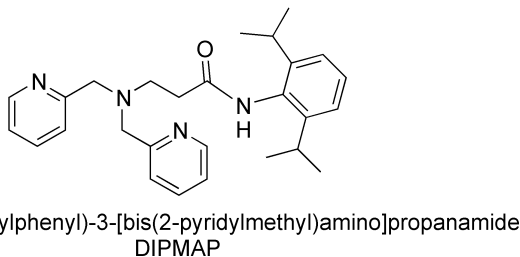


图 11 配体 DIPMAP 结构

Figure 11 The structure of DIPMAP ligand

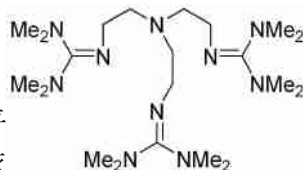


图 12 配体 TMG_3-TREN 结构

Figure 12 The structure of TMG_3-TREN ligand

- Rev, 2001, 101(9): 3689~3745.
- [6] (a) Zhao Y, Chen Y, Chen C, Xi F. *Polymer*, 2005, 46(15): 5808~5819; (b) Yang R M, Wang Y M, Pan C Y. *Eur Polym J*, 2003, 39(10): 2029~2033; (c) Li P, Qiu K Y. *Macromolecules*, 2002, 35(23), 8906~8908; (d) Zhu S, Yan D Y, Zhang G S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 45(6): 457~464; (e) Guo J, Han Z, Wu P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 159(1): 77~83; (f) Wang X S, Luo N, Ying S K. *Polymer*, 1999, 40(16): 4515~4520.
- [7] Francois S, R Poli. *C R Chimie*, 2002, 5(1): 37~42.
- [8] Erwan le Grognee, R Poli. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(39): 9513~9524.
- [9] Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2000, 33(18): 6746~6751.
- [10] Bob de Clercq, Francis V. *J Mol Catal A: Chem*, 2002, 180(1): 67~76.
- [11] Tom Opstal, Francis V. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(25): 2876~2879.
- [12] Tom Opstal, Francis V. *New J Chem*, 2003, 27(2): 257~262.
- [13] Gibson V C, O'Reilly R K, Reed W, et al. *Chem Commun*, 2002, 17: 1850~1851.
- [14] Gibson V C, O'Reilly R K, Wass D F, et al. *Macromolecules*, 2003, 36(8): 2591~2593.
- [15] O'Reilly R K, Gibson V C, White A J P, et al. *Polyhedron*, 2004, 23(17): 2921~2928.
- [16] Gibson V C, O'Reilly R K, Reed W, et al. *Dalton Trans*, 2003, 14: 2824~2830.
- [17] O'Reilly R K, Gibson V C, White A J P, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(28): 8450~8451.
- [18] Shao Q, Sun H, Pang X, et al. *Eur Poly J*, 2004, 40(1): 97~102.
- [19] Sun H, Pang X, Chen M, et al. *Catal Lett*, 2003, 90: 85~89.
- [20] Gromada J, Spanswick J, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205(5): 551~566.
- [21] Inoue Y, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2004, 37(11): 4014~4021.
- [22] Patten T E, Troeltzsch C, Olmstead M M. *Inorg Chem*, 2005, 44(25): 9197~9206.
- [23] Brar A S, Kaur S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43(2): 5906~5922.
- [24] Queffelec J, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33(23): 8629~8639.
- [25] Asandel A D, Moran I W. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(49): 15932~15933.
- [26] Yutaka M, Toshifumi S, Atsushi N. *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1041~1043.
- [27] Lutz J-F, Neugebauer D, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(23): 6986~6993.

Recent Progress in Transition-metal Catalyst Used in Atom Transfer Radical Polymerization

CUI Kun¹, LIU Bo², YU Jian-yong¹, MA Zhi^{2*}

(1. *The Key Lab of Textile Science & Technology Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 200051, China*;

2. *State Key Lab of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China*)

Abstract: The recent progress in transition-metal catalyst used in atom transfer radical polymerization has been reviewed in this article.

Key words: Atom transfer radical polymerization; Transition-metal catalyst; Review