

氢键诱导的可控自由基聚合

刘青青, 潘向强, 张正彪, 朱秀林

(苏州大学 材料与化学化工学部高分子科学与工程系, 苏州 215123)

摘要:氢键是一种非共价键的分子间相互作用,在超分子构建和功能材料合成领域已经得到广泛运用。氢键作用也被应用于可控自由基聚合体系中,以实现分子量、立构规整性以及序列分布的微结构精密调控。近年来的研究表明,氢键诱导作用可提高聚合物分子量控制及聚合物的间同立构规整度;并且,当使用氟醇作为氢键供体溶剂,分别以甲基丙烯酸甲酯(MMA),4-乙烯基吡啶(4VP)和2-乙烯基吡啶(2VP)为单体进行的可控自由基聚合,氢键作用改变了共聚单体的序列分布,证明了氢键诱导下的单体双键活化作用。这为利用分子间非共价键诱导构建聚合物微结构的精密合成提供了新的策略。

关键词:氢键;可控自由基聚合;立构规整度;序列调控

引言

随着科技的发展和人类生活条件的不断提高,人们对功能高分子材料的要求也越来越具体而挑剔。长久以来,科学家们都致力于发现更好的聚合方法以制备多样化和可设计的功能性高分子材料。自1956年 Szwarc 等^[1]第一次提出活性聚合和活性聚合物的概念后,大分子结构的可控合成成为了高分子科学家的热点研究课题。特别是近二十年来可控自由基聚合的提出和发展,使得大分子的可控合成成为了高分子合成领域的研究焦点。迄今,发展较为成熟的可控自由基聚合方法主要有引发转移终止聚合(initiator-transfer agent-terminator, Inifert)^[2, 3]、稳定自由基聚合(stable free radical polymerization, SFRP)^[4]、原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)^[5, 6]、可逆加成-断裂链转移聚合(reversible addition fragmentation chain transfer polymerization, RAFT)^[7]和单电子转移“活性”/可控自由基聚合(single-electron transfer living radical polymerization, SET-LRP)^[8]等。目前,可控自由基聚合已经被成熟且广泛地运用到聚合物分子量控制、聚合物拓扑结构的精密构建以及功能高分子材料的设计合成和改性中。

然而,随着高分子学科的不断发展和对高分子精密结构的高效构建和调控越来越受到重视,如立构规整性和共聚物序列分布等^[9~11]。聚合物的立构规整性影响着聚合物的物理和加工性质,如韧性、耐溶剂性、表面性能和耐热性等。而共聚物的序列分布将影响功能基团在聚合物链段的分布,从而影响聚合物的功能。但由于碳链末端的碳自由基为平面结构,控制高分子链的立构规整性成为了一个巨大的挑战。在已报道的方法中,最有效的途径是使用特殊的溶剂或添加剂、通过分子间的相互作用(如氢键、配位键和离子键)和单体大位阻侧基等来实现对聚合物立构规整性的控制。另一方面,自由基共聚物中的序列分布的方法目前主要集中于顺序补加单体法和模板单体法,这两种方法操作复杂及合成难度高而没有得到广泛运用。因此,目前对于序列分布的有效调控还缺乏高效简便且被广泛接受的方法。

一般认为超分子体系中的弱相互作用力主要指范德华力、氢键和堆砌作用力(包括 $\pi\pi$ 堆积、 $n-\pi$ 堆积、阳离子- π 作用和疏水相互作用力等)几种形式。氢键是分子间作用力的一种,是一种永久偶极之间的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.10.008

收稿:2015-05-31;修回:2015-06-05;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20904036, 21174094, 21374068),江苏省高校自然科学基金重大基础研究项目(12KJA150007);

作者简介:张正彪(1974—),理学博士,教授,博士生导师,主要从事大分子精密合成及功能化研究;E-mail:zhangzhengbiao@suda.edu.cn.

作用力,氢键发生在共价键与另一个原子之间($X-H\cdots Y$),通常发生氢键作用的氢原子两边的原子(X 、 Y)都是电负性较强的原子。氢键既可以是分子间氢键也可以是分子内氢键,其键能最大约为 200kJ/mol ,一般为 $5\sim 30\text{kJ/mol}$,比一般的共价键、离子键和金属键能都要小但强于静电引力。氢键作用由于其易获得,可逆性及方向性得到广泛的关注^[12]。在可控自由基聚合的基础上,利用氢键作用诱导控制分子量和立构规整性的工作已经有报道^[13~15]。2005 年,Kakuchi 等报道了 -20°C 下,采用氟醇作为溶剂进行了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ATRP,同时实现了对聚合物分子量及立构规整性的控制;^[14,16]同年,Kamigaito 等利用氟醇实现了 RAFT/MADIX 聚合中对 N -乙基吡咯烷酮聚合物的分子量和立构规整性的同时控制^[17];2006 年,Kamigaito 等^[18]利用了多重氢键来提高酰胺小分子的体积从而得到高间规度($r=72\%$)的聚合物。本文将着重介绍本课题组在氢键诱导的可控自由基聚合领域的系列探讨^[19~23],包括氢键诱导的分子量、立构规整性和序列分布的调控。

1 氟醇诱导甲基丙烯酸甲酯的 SET-LRP^[19]

自 2006 年 Percec 等发现零价金属催化的可控自由基聚合(在某些情况下称之为单电子转移活性自由基聚合,SET-LRP)以来^[8],其已经展现了巨大的优势,包括温和的实验条件(室温条件或更低)、少量的催化剂、超快的聚合速度和有着低分子量分布的高分子量聚合物。Kakuchi 等将氟醇应用于甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ATRP 聚合,聚合的可控性有明显提高^[16]。根据 SET-LRP 的机理,氟醇是 SET-LRP 的良溶剂。作者课题组研究了 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, HFIP)溶剂中,MMA 的 SET-LRP^[19],与常用的 SET-LRP 的溶剂相比(DMSO 和 DMF),HFIP 的存在明显提高了聚合反应的速率(即使在 0 或 -18°C)也可以进行(见图 1)。尤为重要的是,在 HFIP 条件下,聚合对分子量的控制大大提高:分子量随着转化率的增加而增加,分子量分布窄(如图 2 所示)。而在 DMSO 中的聚合物流出曲线有多重峰出现,说明聚合过程生成大分子死链,聚合过程不可控。HFIP 条件下,聚合物的间同立构规整度比其它溶剂高,最大可为 77% 。但本工作对聚合速率和聚合物分子量控制提高的原因还未能通过实验给予明确的解释。

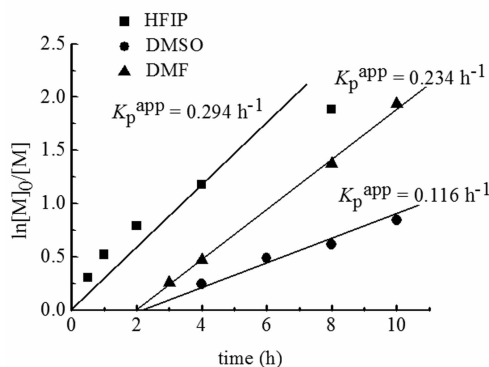


图 1 不同溶剂中 MMA 聚合的 $\ln([M]_0/[M])$ 随时间变化曲线; $[MMA]_0/[EBiB]_0/[Cu(0)]_0/[PMDTA]_0=200:1:1:1$, $[MMA]_0=6.28\text{mol/L}$, $MMA=1\text{mL}$, $MMA/\text{solvent}=2/1$ (v/v), $T=25^\circ\text{C}$ 。 k_p^{app} 为链增长速率常数^[19]。

Figure 1 $\ln([M]_0/[M])$ versus time for the polymerization of MMA in different solvent.

$[MMA]_0/[EBiB]_0/[Cu(0)]_0/[PMDTA]_0=200:1:1:1$, $[MMA]_0=6.28\text{mol/L}$, $MMA=1\text{mL}$, $MMA/\text{solvent}=2/1$ (v/v), temperature= 25°C . k_p^{app} refers to apparent rate constant of propagation^[19].

2 氢键诱导 4VP 的可控自由基聚合^[20~22]

聚(4-乙基吡啶)(P4VP)是一种水溶性聚合物,能与过渡金属形成强配位键因此常被用于废水处理

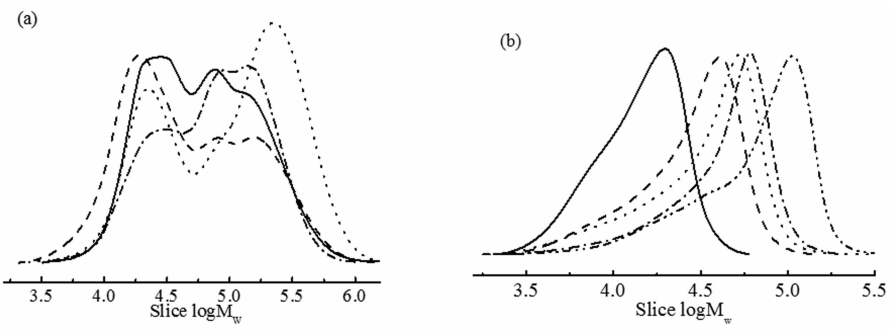


图 2 DMSO(a)和 HFIP (b) 分别作为溶剂制备得到 PMMA 的 GPC 流出曲线^[19]
Figure 2 GPC traces of PMMA in DMSO (a) and HFIP (b)^[19]

理中的离子交换树脂^[24, 25]。4VP 单体也能与金属产生强的配位作用,使得其在 ATRP 或零价金属调控的“活性”可控自由基聚合中的聚合可控性降低。已有报道已找到合适的强配体——三(2-二甲氨基乙基)胺(Me₆-TREN)来作为 4VP 的 ATRP 中金属盐的配体,得到了控制性好的聚合物^[26]。受氟醇诱导 MMA 可控自由基聚合工作的启发,考虑到氟醇与 MMA 间的氢键作用较弱,HFIP 对于 MMA 的零价铜催化体系的控制性还不甚理想,而 4VP 由于其含有吡啶环,其 N 原子上有孤对电子,碱性较强,其与氟醇之间形成的氢键作用应较强。我们设想其对 4VP 聚合体系的可控性及聚合物的立构规整性将会有更为积极的影响,因此,将氟醇(HFIP)应用于零价铜催化下的 4VP 的可控自由基聚合体系中^[20]。为了避免对分子间氢键作用的破坏,聚合在室温下进行。作为对比,还研究了同样条件下,二甲亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和异丙醇作溶剂以及本体聚合的情况。表 1 显示在 DMSO、DMF 和异丙醇中 4VP 的聚合不可控,而在 HFIP 中,当[HFIP]₀/[4VP]₀=1.0/1.0 时,分子量分布指数为 1.19,且分子量与理论值吻合。这一结果显示出氟醇在 4VP 的聚合中起到了积极的调控作用。

表 1 不同溶剂对无配体条件下 Cu(0)调控的 4VP 聚合的影响^[20]

Table 1 Effect of solvents on Cu(0)-mediated polymerization of 4VP without additional ligand^[20]

编号 ^a	溶剂	时间/h	转化率/%	M _{n,GPC} (g•mol ⁻¹)	M _w /M _n	M _{n,th} (g•mol ⁻¹)
1	—	3	23.8	47400	1.39	6600
2	DMSO=1.0mL	24	36.5	33500	1.54	10000
3	DMF=1.0mL	10	23.5	34900	1.36	6500
4	2-propanol=1.0mL	9	35.7	59000	1.56	9900
5 ^b	HFIP=0.5mL	3	24.1	54200	1.45	6700
6 ^b	HFIP=0.5mL	15	93.0	67500	1.53	25300
7	HFIP=0.5mL	72	85.5	23700	1.19	23300
8	HFIP=0.5mL	72	0	—	—	—
9	HFIP=0.5mL	72	0	—	—	—

注:^a聚合条件:[4VP]₀/[ECPA]₀/[Cu(0)]₀=250/1/1/1.25, 4VP=1.0mL, T=25℃. ^bHFIP/4VP(v/v)=[HFIP]₀/[4VP]₀=0.5/1, n(HFIP, 0.5mL)=d(1.596g•mL⁻¹)×v(0.5mL)/M(168.04g•mol⁻¹)=4.7×10⁻³mol, n(4VP, 1.0mL)=d(0.989g•mL⁻¹)×v(1.0mL)/M(105.14g•mol⁻¹)=9.4×10⁻³mol. n=摩尔数.

根据以上初步结果,4VP 单体的在 HFIP 中聚合可控性增加可能归功于 4VP 与 HFIP 之间的氢键作用。通过紫外可见光谱及¹H NMR 对 4VP/HFIP 之间的氢键作用进行了详细考查,如下图 3(a)所示,在 4VP/HFIP 的混合溶液([HFIP]₀/[4VP]₀=1.0/1.0),400nm 处的吸收峰为 4VP 的紫外吸收,该吸收峰随着时间的延长而增强,并伴随着红移,430min 后红移达到最大,且混合溶液的颜色也随着时间逐渐加深。UV-Vis 结果显示了 4VP/HFIP 之间氢键作用的存在。¹H NMR(见图 3(b))结果表明,随着

4VP/HFIP 混合溶液中 HFIP 浓度的增加, HFIP 中羟基(—OH)的化学位移向低场移动, $[\text{HFIP}]_0/[\text{4VP}]_0 = 0.5/1.0$ 、 $1.0/1.0$ 和 $1.5/1.0$ 时, HFIP-OH 的化学位移分别为 8.07ppm、8.13ppm 和 8.37ppm。 ^1H NMR 结果进一步证明了 4VP/HFIP 之间较强的氢键作用。

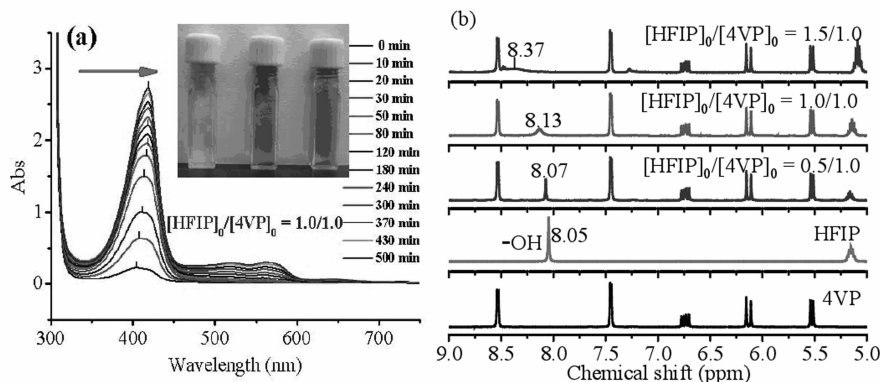


图 3 (a) $[\text{HFIP}]_0/[\text{4VP}]_0 = 1.0/1.0$ 条件下 4VP-HFIP 的紫外变化曲线;

(b) 不同比例的 4VP-HFIP 混合物的核磁表征图^[20]。

Figure 3 (a) UV-Vis spectra of 4VP/HFIP mixture with $[\text{HFIP}]_0/[\text{4VP}]_0 = 1.0/1.0$ changed over time;

(b) ^1H NMR of 4VP/HFIP mixtures with different molar ratio of HFIP^[20].

随后,对 HFIP 的 4VP 可控自由基聚合进行了系统研究。如图 4 所示,在氟醇中,当 4VP/HFIP 摩尔比为 1/1 时,聚合表现出很好的控制性:实验分子量与理论分子量吻合、分子量分布很窄以及较高的末端官能化度($\sim 94\%$)。

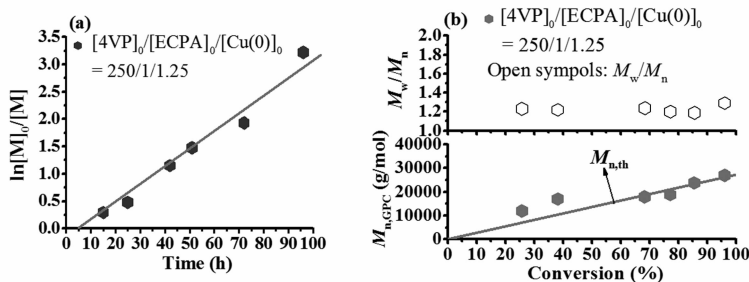


图 4 HFIP 诱导 4VP 的可控自由基聚合:一级动力学及分子量与转化率关系。

$[\text{HFIP}]_0/[\text{4VP}]_0 = 1.0/1.0$, $4\text{VP} = 1.0\text{mL}$, 温度 = 25°C ^[20]。

Figure 4 $\ln([M]_0/[M])$ as a function of time (a) and evolution of molecular weight ($M_{n,\text{GPC}}$) and polydispersity (M_w/M_n) vs conversion (b) for Cu(0)-mediated polymerization of 4-vinylpyridine

(4VP) without additional ligand with $[\text{HFIP}]_0/[\text{4VP}]_0 = 1.0/1.0$. $4\text{VP} = 1.0\text{mL}$, temperature = 25°C .

Theoretical molecular weight $M_{n,\text{th}} = ([\text{4VP}]_0/[\text{ECPA}]_0) \times M_{4\text{VP}} \times \text{Conversion} + M_{\text{ECPA}}$.

HFIP 与 4VP 之间的氢键作用可以增加单体的体积。因此,预期该体系得到的 P4VP 聚合物,与无氢键作用的体系相比,应具有较高的间同立构规整度。通过 ^{13}C NMR 对上述优化条件下得到的 P4VP 聚合物的立构规整度进行了表征。图 5 显示了 DMSO- d_6 溶剂中 P4VP 典型的 ^{13}C NMR 谱图。通过计算, $[\text{4VP}]_0/[\text{HFIP}]_0 = 1.0/1.0$ 条件下的立构规整度为 1.8% mm, 38.0% mr 和 60.2% rr。而对于无氢键作用的 4VP 自由基聚合,间同立构规整度(rr)约为 19.5%~22.4%(水作介质)和 5.1%~17.5%(HNO_3 或 HCl aq)^[21]。这些微结构的变化也导致了氢键作用下得到的 4VP 聚合物有较高的玻璃化转变温度。

前述结果已清晰地表明,4VP 与 HFIP 间存在较强氢键作用,并且该氢键作用对聚合过程产生了积

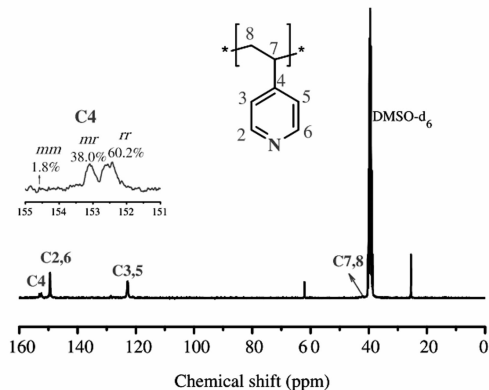


图 5 $[4VP]_0/[HFIP]_0 = 1.0/1.0$ 条件下得到的 P4VP 在 DMSO- d_6 中 ^{13}C NMR 图^[21]

Figure 5 ^{13}C NMR of P4VP obtained at $[4VP]_0/[HFIP]_0 = 1.0/1.0$ ^[21]

极的影响。因此,我们设想将氢键作用下的 4VP 与其它单体进行共聚,其氢键作用对聚合竞聚率和共聚物组成应产生影响。如图 6 所示,将 HFIP 作用下的 4VP 与苯乙烯(St)进行了可控自由基共聚合。与在异丙醇相比,共聚物分子量得到了较好的控制;氢键作用下 4VP 和 St 的竞聚率分别为 0.175 和 0.122,4VP 的竞聚率比在异丙醇中提高了 2.6 倍;共聚物的玻璃化转变温度也比在异丙醇中得到的聚合物明显提高^[22]。

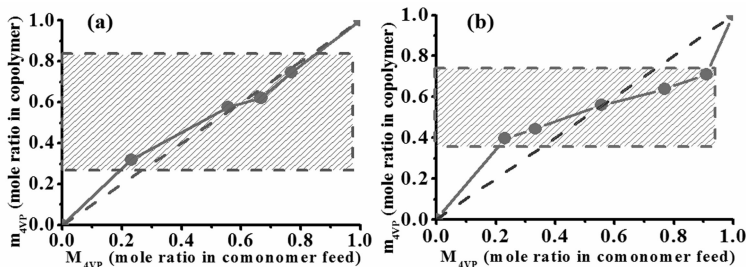


图 6 4VP 与苯乙烯(St)在氢键作用下的可控自由基共聚合(a)异丙醇为溶剂, $r_{4VP} = 0.458, r_{St} = 0.631$;

(b)HFIP 为溶剂, $r_{4VP} = 0.175, r_{St} = 0.122$ ^[22]。

Figure 6 f-F figures of copolymerization of 4VP and St in the presence of isopropanol with $r_{4VP} = 0.458$,

$r_{St} = 0.631$ (a) and HFIP (b) with $r_{4VP} = 0.175, r_{St} = 0.122$ ^[22]。

以上结果表明,在 HFIP-4VP 的可控自由基聚合体系中,由于 HFIP-4VP 间的较强氢键作用,其诱导了更好的分子量控制、较高的间同立构规整度以及交替倾向明显的共聚物。该系列工作为调控聚合物微结构提供了一条新的途径。

3 2-乙烯吡啶超分子单体的构建及其可控自由基聚合^[23]

在氟醇对可控自由基聚合的体系中,发现聚合对分子量的控制性提高。但还未能有实验证据证明其原因。考虑到 2-乙烯基吡啶(2VP)单体与 4VP 单体间结构上的相似性,2VP 与氟醇间类似的氢键作用也会发生。而且,2VP 上的氢键作用位点氮原子与双键更加靠近,氢键作用对聚合行为应会产生更显著的影响。类似地,以 HFIP 作溶剂,室温下实现了 Cu(0)调控的 2-乙烯基吡啶(2VP)单体的可控自由基聚合。与非氟醇溶剂相比,HFIP 为溶剂所得聚合物的数均分子量随单体转化率呈线性增长,分子量分布较窄(<1.50),且 P2VP 均聚物具有较高的末端官能化度。同时,更有意思的是,分别在 25℃,40℃ 和 60℃ 三种温度下进行聚合,在 25℃ 条件下的聚合速率最高,且控制性最好;而在 60℃ 条件下的聚合速率最低,控制性最差(如图 7 所示)。这一结果间接表明,HFIP 与 2VP 间形成了氢键作用,且该氢键有利于

分子量的控制。温度升高,即从 25℃ 升高到 60℃,分子间的氢键作用减弱或部分破坏,导致了聚合速率降低,控制性变差。

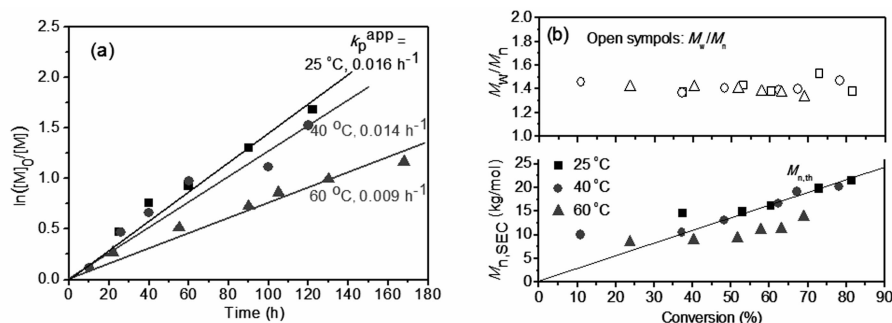


图 7 2VP 在氟醇中分别在 25℃, 40℃, 60℃ 条件下的聚合动力学曲线。

$$2VP = 1.0 \text{ mL}, [2VP]_0/[ECPA]_0/[Cu(0)]_0 = 200/1/1^{[23]}.$$

Figure 7 Kinetics of Cu(0)-mediated controlled polymerization of 2VP at 25℃, 40℃ and 60℃.

$$2VP = 1.0 \text{ mL}, [2VP]_0/[ECPA]_0/[Cu(0)]_0 = 200/1/1^{[23]}.$$

通过核磁对 2VP 与 HFIP 之间的氢键作用进行了仔细分析。从图 8 中可以看到, HFIP 加入到 2VP 后, 2VP 上各个氢的化学位移发生明显变化。当 2VP:HFIP=1:1 (摩尔比) 时, 吡啶环上氮原子邻位上的氢(c)的化学位移向高场移动, 而吡啶环上其它位置的氢的化学位移(d, e, f)则一致的向低场移动。值得注意的是, 双键上的氢(a, b)也发生了明显的位移, a 的化学位移向低场移动, b 的化学位移向高场移动。随着 HFIP 浓度的增加, 上述氢的位移持续发生变化。将核磁图在 5.0~9.5 间的化学信号进行放大, 聚焦 HFIP 上羟基氢的化学信号, 如图 8(b)虚线矩形所示。随着 HFIP 浓度的增加, 该氢的化学位移持续的向高场移动, 这同时也是氢键存在的有力证明。这些结果说明, HFIP 与 2VP 之间形成了一个很强的氢键相互作用, 类似于形成了超分子单体, 形成的氢键作用时显著改变了 2VP 上电子云密度分布。尤其重要的是, 氢键作用改变了 2VP 双键上电子云密度, 这是首次通过实验数据证明了氢键对单体的活化作用, 即氢键改变了单体的活性。同时, 该氢键对增长自由基与休眠链最末端单体的影响也不应忽略。

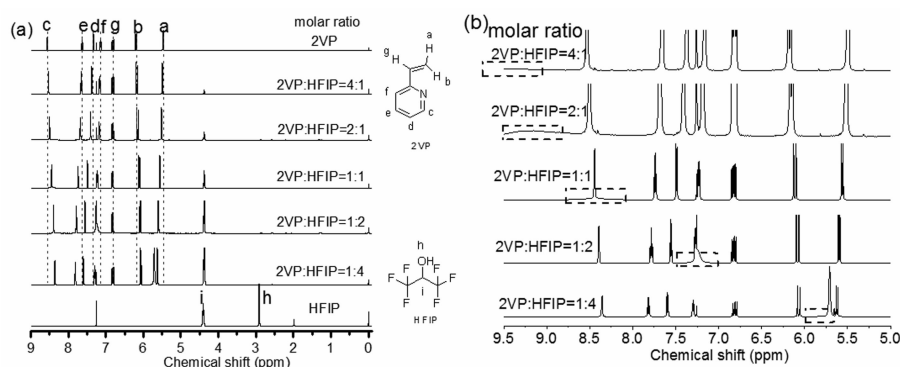


图 8 2VP 与 HFIP 核磁滴加图(a)和局部放大图谱 (5.0~9.5ppm)^[23]。

Figure 8 Full ¹H NMR titration spectra (a) and enlarged spectra (5.0~9.5ppm) (b) of 2VP with HFIP at various molar ratios in CDCl₃^[23].

为进一步验证 2VP 与 HFIP 间氢键作用特征, 我们基于 6-311++G(2df,p)对 2VP-HFIP 的电子云密度和空间结构进行了计算机模拟。模拟结果证明, 2VP 双键上 α 位碳的电子云密度是 -0.313, 但是当 2VP 与 HFIP 发生作用时, 其电子云密度变为 -0.298, 形成的氢键强度数值 1.751 Å (见图 3.2), 说明双键上电子云密度的变化说明了双键活性增强, 使单体得到了活化。

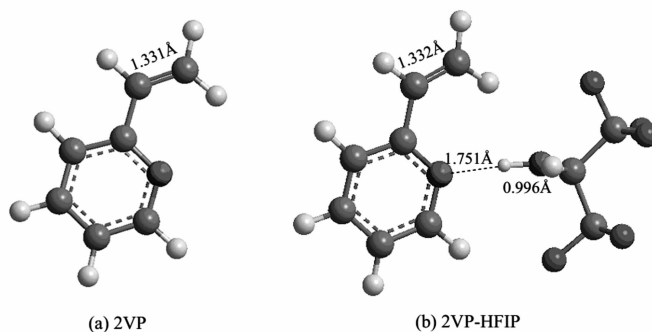


图 9 2VP(a)与 2VP-HFIP(b)优化几何结构的计算机模拟^[23]。

Figure 9 Computer simulation of 2VP (a) and 2VP-HFIP (b)

4 结束语

受自然界启发,将分子间弱相互作用,如氢键运用到可控自由基聚合体系,对提高聚合对分子量、立构规整度及序列分布是一个极具研究价值的课题。围绕这一课题,本课题组在这一领域进行了一些有益的探讨。在多种单体的可控自由基聚合体系中,利用氟醇溶剂与单体间的氢键作用,实现了聚合对分子量、立构规整度和序列分布的调控。同时,结合核磁分析和计算机模拟,首次通过实验证明了氢键对单体的活化作用,从机理上为解释氢键作用下聚合对分子量控制性提高的这一实验现象提供了实验支持。同时,应该清楚地认识到,氢键作用对聚合过程的影响具有复杂性,其对可控自由基聚合的可逆平衡的影响以及竞聚率的影响还需要深入研究。另外,利用可控自由基聚合对非活性单体(如醋酸乙烯酯、*N*-乙烯基吡咯烷酮等)实现分子量及立构规整度的可控目前还具有较大的局限性,利用分子间弱作用来实现这类非共轭单体的分子量及微结构的调控将具较高的研究价值。这将是作者课题组今后努力的方向。

参考文献:

- [1] Szwarc M, Levy M, Milkovich R. *J Am Chem Soc*, 1956, 78, 2656~2657.
- [2] Aida T. *J. Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38, 1710~1711.
- [3] Otsu T, Yoshida M, Tazaki T. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3, 133~140.
- [4] Georges MK, Veregin RP, Kazmaier PM, Hamer GK. *Macromolecules*, 1993, 26, 2987~2988.
- [5] Wang JS, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28, 7901~7910.
- [6] Percec V, Kim HJ, Barboiu B. *Macromolecules*, 1997, 30, 6702~6705.
- [7] Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs GF, Moad CL, Moad G, Rizzardo E, Thang SH. *Macromolecules*, 1998, 31, 5559~5562.
- [8] Percec V, Guliashvili T, Ladislav JS, Wistrand A, Stjerndahl A, Sienkowska MJ, *J Am Chem Soc*, 2006, 128, 14156~14165.
- [9] Satoh K, Kamigaito M. *Chem Rev*, 2009, 109, 5120~5156.
- [10] Giardello MA, Yamamoto Y, Brard L, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 3276~3277.
- [11] Ezquerro T, Balta-Calleja F, Zachmann H. *Polymer*, 1994, 35, 2600~2606.
- [12] Ray B, Isobe Y, Morioka K, Habaue S, Okamoto Y, Kamigaito M, et al. *Macromolecules*, 2003, 36, 543~545.
- [13] Kamigaito M, Satoh K. *Macromolecules*, 2008, 41, 269~276.
- [14] Miura Y, Satoh T, Narumi A, Nishizawa O, Okamoto Y, Kakuchi T. *Macromolecules*, 2005, 38, 1041~1043.
- [15] Kamigaito M, Satoh K. *J. Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44, 6147~6158.
- [16] Miura Y, Satoh T, Narumi A, Nishizawa O, Okamoto Y, Kakuchi T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44, 1436~1446.
- [17] Wan D, Satoh K, Kamigaito M, Okamoto Y. *Macromolecules*, 2005, 38, 10397~10405.
- [18] Shibata T, Satoh K, Kamigaito M, Okamoto Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44, 3609~3615.
- [19] Wang W, Zhang Z, Zhu J, Zhou N, Zhu X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47, 6316~6327.

- [20] Wang W, Zhang Z, Cheng Z, Zhu J, Zhou N, Zhu X. Polym Chem, 2012, 3, 2731~2734.
- [21] Wang W, Zhao J, Yu H, Zhou N, Zhang Z, Zhu X. Polymer, 2013, 54, 3248~3253.
- [22] Zhou X, Wang W, Yu H, Zhao J, Zhang Z, Zhu X. Polym Chem, 2013, 4, 3575~3581.
- [23] Wu H, Wan Y, Wang W, Wang Y, Zhou N, Zhang W, et al. Polym Chem, 2015, 6, 2620~2625.
- [24] Li Y, Yang M, She Y. Sens Actuators, B, 2005, 107, 252~257.
- [25] Harnish B, Robinson J T, Pei Z, Ramström O, Yan M. Chem Mater, 2005, 17, 4092~4096.
- [26] Xia J, Zhang X, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1999, 32, 3531~3533.

Hydrogen Bonding-Induced Controlled Radical Polymerization

LIU Qing-qing, PAN Xiang-qiang, ZHANG Zheng-biao*, ZHU Xiu-lin

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Hydrogen bond between molecules is a very important weak interaction. Hydrogen bonding has been applied to the controlled radical polymerization (CRP) system to achieve the dual control of molecular weight and stereoregularity, which makes the precision syntheses of polymers possible. However, the exact reason for the molecular weight control has not yet been realized. In the recent years, our group has focused on the hydrogen bonding induced controlled radical polymerization of methyl methacrylate, 4-vinyl-pyridine and 2-vinyl-pyridine. Control over molecular weight, tacticity and monomer sequence have been realized. Importantly, for the first time, the systematic research revealed that the hydrogen bonding can activate the monomer by electron induction interaction. The concept of hydrogen bonding promoting CRP or monomer-activating effect undoubtedly opened a new avenue to improve the controllability of those less active monomers.

Key words: Hydrogen bonding interaction; Controlled radical polymerization; Stereoregularity; Sequence control