

有机硒化合物在活性/可控自由基聚合中的应用

丁春来,樊采薇,潘向强,朱 健*,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:活性/可控自由基聚合是实现聚合物分子结构设计的有效手段,是近年来高分子研究领域的热点之一。含硒聚合物具有独特的多重响应行为,例如氧化、还原、辐射、光等,被认为是一种优异的生物功能材料。同时,含硒化合物也表现出许多独特的光电性能,因而在光电材料中得到了广泛关注。本文综述了有机硒化合物在“活性”/可控自由基聚合中的应用,从硒醚、含硒单体、二硒代羰基化合物等方面概述了有机硒化合物在聚合物合成设计中的应用。通过将含硒聚合物与活性自由基聚合手段相结合,为有机硒聚合物的合成设计和功能性聚合物材料的开发提供新方法。

关键词:“活性”/可控自由基聚合;含硒聚合物;通用型调控剂;二硒代羰基化合物

引言

活性/可控自由基聚合(Living Radical Polymerization, LRP)集活性聚合的可控性和自由基聚合条件温和、单体范围广等优点于一身,是当今高分子研究领域的热点之一。到目前为止,已经报道的成熟 LRP 方法已有多种,最为典型的有可逆加成断裂链转移自由基聚合^[1](Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT)、氮氧稳定自由基聚合^[2](Nitroxide Mediated Polymerization, NMP)以及有机碲催化的活性自由基聚合^[3](Organotellurium-Mediated Controlled/Living Radical Polymerization, TERP)等。这些聚合体系具有对聚合物分子结构设计能力十分强大、适用单体面广、聚合条件温和等特点,因而被认为具有较强的潜在工业应用前景,成为近二十多年来高分子化学研究领域的热点之一。分析这些聚合体系所用的关键调控试剂可以发现,其大多均为氧、硫、碲等氧族元素,例如含硫的二硫代羰基化合物可以充当 RAFT 试剂,广泛用于苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯以及醋酸乙烯酯等常见单体的 LRP 聚合中^[1a,4],也可用作引发转移终止剂(Iniferter),实现苯乙烯类单体的 LRP 聚合^[5];含碲的有机化合物碲醚可用作 TERP 调控剂,实现苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯以及醋酸乙烯酯等常见单体的 LRP 聚合^[3];含氧的四甲基哌啶(TEMPO)可以用于 NMP 中,进行苯乙烯类单体^[2a]的 LRP 聚合,近年来被进一步拓展到丙烯酸酯单体的 LRP 聚合中。

硒与氧、硫、碲处于元素周期表的同一主族,其化学性质相近,但是将有机硒化合物用于 LRP 中,进行聚合物结构设计的报道却十分少见。通过文献调研发现,由于硒化合物具有易被氧化、对光敏感、恶臭难闻等特性,硒元素自 1817 年被瑞典化学家 Berzelius 发现^[6]之后的近一百多年间,与之相关的研究一直处于缓慢发展阶段,化学家们仅对其单质和无机化合物的性质与用途进行了一些研究^[7~10]。然而,由于硒化合物,特别是其无机硒化物的独特性质,到 20 世纪中叶,无机硒化合物被广泛地应用于陶瓷、玻璃、染料、石油化工、橡胶、电镀、冶金等行业,特别是高科技产业,如光电器件、半导体器件、激光器件、硒太阳能电池、激光和红外光导材料等的制造^[11]。

但是,由于受到合成方法和鉴定手段的限制,有机硒化学发展十分缓慢。1836 年,首个有机硒化合物,二乙基硒醚被成功合成,但直到 1869 年才获得纯化与鉴定^[12,13]。1967 年,八个美国科研机构联合成

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.10.010

收稿:2015-06-01;修回:2015-06-10;

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 21474068, 21374067);

作者简介:丁春来(1991),男,江苏南通人,硕士,主要研究方向为光诱导的活性自由基聚合,E-mail:life_d_c@163.com;

* 通讯联系人,E-mail:chemzhujian@suda.edu.cn; xlzhu@suda.edu.cn.

立了一个专门发展硒、碲有机化学的委员会。到了 1973 年,一系列有机硒化合物被成功合成,因而可以称为近代有机硒化学的诞生之年,是有机硒化学发展历史中的里程碑^[14,15]。在 1973 年之后,主要的硒试剂开始商品化,为其在有机合成中的应用奠定了物质基础。同时,一些应用了硒试剂的合成方法被有机合成领域公认为标准方法。现代合成方法和鉴定手段的出现与发展使得有机硒化合物许多前所未知的独特性能被逐渐发现,如有机硒化合物的氧化还原响应性和生物酶响应性等。一系列含硒的碳水化合物、氨基酸、多肽和一些具有生物活性的有机硒化合物逐步被合成^[16]。最近几十年来,有机硒试剂的发展^[15,17]、有机硒抗肿瘤作用^[18~33]、抗病毒作用^[34,35]、抗氧化^[36~39]、抗炎作用^[40~42]的发现及有机硒化合物药理学^[43~45]的研究极大地丰富了有机硒化学的研究和发展。但是小分子有机硒化合物具有有毒且易挥发的天然弱点,怎样合成有机硒聚合物成了高分子科学家研究的热点。传统意义上,利用有机化学反应将小分子有机硒化合物引入到聚合物骨架上或者将之缩聚成有机硒聚合物,无法合成预定分子量与硒含量的聚合物材料。这就限制了对有机硒聚合物和硒化学的研究与应用。

参考 TERP 聚合方法中使用的碲醚单体适用面比 RAFT 聚合中使用的硫化物单体适用面更加广泛,介于硫和碲中间的硒有可能发展成为另一类高效的 LRP 调控剂。同时,利用硒化物作为调控剂可以为合成预定分子量、硒含量和官能团的有机硒聚合物的一种有效途径,为有机硒聚合物的合成设计及其聚合物材料的研究开辟道路。本文基于作者课题组近年来开展的有机硒化合物在 LRP 中的应用研究,结合相关文献,综述了有机硒化合物在活性/可控自由基聚合中的应用。

1 有机硒醚在 LRP 中的应用

硒醚,特别是芳香族硒醚,例如二苯基硒醚和二苯基二硒醚,是常见的有机硒化合物,其结构也较为稳定,因而也成为最早的有机硒化合物被应用到自由基聚合中。

1997 年,日本研究者 kondo^[46]将二苯基二硒醚添加到苯乙烯的聚合体系中,在 100W 高压汞灯照射下得到的聚苯乙烯末端都含有苯硒基团(见图 1),其所得聚合物分子量可控。但是随着聚合物分子量的增加,其分子量分布也逐渐变宽,其 PDI 均在 2.0 左右。这一特点符合 Iniferter 聚合特征,说明二苯基二硒醚是有效的光活化性 Iniferter 试剂。聚合反应得到的含硒聚合物具有氧化和还原敏感性,所得聚合物末端苯硒基团能够被三丁基锡氢还原成氢,同时也能被双氧水氧化成末端均含碳碳双键的聚合物,是一种制备大分子单体的新方法。

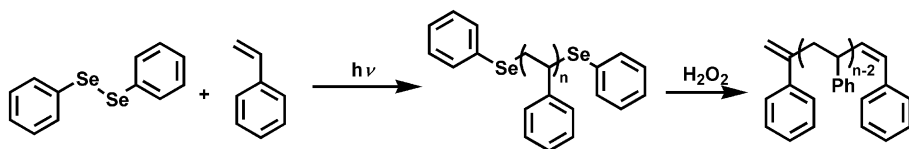


图 1 二苯基二硒醚参与的苯乙烯的聚合以及大分子单体的制备

Figure 1 Polymerization of styrene in the presence of diphenyl diselenide and synthesis of macromonomer

随后,他们在二苯基二硒醚和苯乙烯的聚合体系中加入自由基引发剂 AIBN,在加热的条件下研究了聚合行为。得到了一端是含氰基(AIBN)的基团,另一端是含苯硒基团的聚苯乙烯^[47]。且苯硒基团能够被双氧水氧化形成末端碳碳双键。聚合物可以进一步的与间氯过氧苯甲酸作用,碳碳双键转变成环氧基团,制备了末端为环氧基的聚合物(见图 2)。这种独特的氧化敏感性为制备末端功能化的聚合物提供了便利。

硒醚除了可以合成各种末端功能化的聚合物外,还可以制备各种拓扑结构的聚合物,如梳状,星形等。1999 年,Yuki^[48]利用对乙烯基苯甲基苯基硒醚和 St 以 AIBN 作自由基引发剂,在加热条件下进行聚合。得到的聚合物在紫外辐射下光引发 MMA 的聚合,合成了以 PS 为骨架的以 PMMA 为侧链的梳状大分子(见图 3)。同时,Yuki^[49]还研究了以苄基苯基硒醚作 Iniferter 试剂的 St 类单体的三嵌段共聚

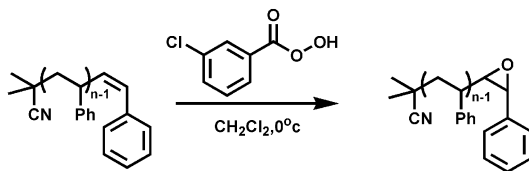


图 2 末端含环氧基聚合物的合成

Figure 2 Synthesis of epoxy end-capped polymer

物的合成,并讨论了 St 上不同取代基对聚合控制性的影响。结果发现,适当的取代基可以使聚合物分子量分布随着转化率的提高而变窄。

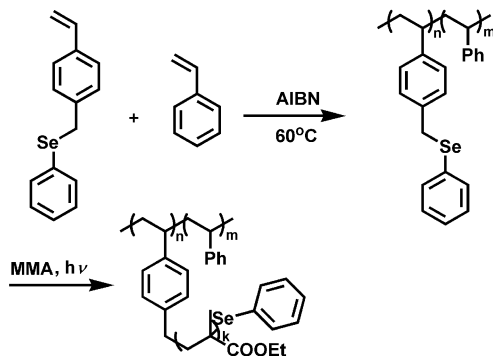


图 3 梳状聚合物的合成

Figure 3 Synthesis of comb-like polymer

2003 年,他们还合成了四头的苯基硒醚(见图 4),光引发苯乙烯的聚合,制备出四臂星形的聚苯乙烯^[50],所得聚苯乙烯再在紫外光照射下引发苯乙烯聚合,可以合成具有很高分子量的聚苯乙烯。

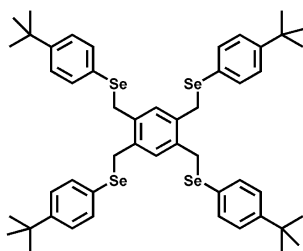


图 4 TKTSE 的结构

Figure 4 The structure of TKTSE

2004 年 Singh^[51,52] 在苯乙烯的光引发聚合中加入了敏化剂,催化剂,维生素 C 和有机硒化合物引发剂,得到的聚合物分子量随转化率线性增加,当分子量为 17000g/mol,分子量分布控制在 1.6,聚合体系的控制性有了较大提升。

尽管硒醚的光引发聚合体系能够进行端基功能化以及拓扑结构的设计合成,但是由于硒醚光引发聚合或者 AIBN 存在下的热引发聚合均为 Inifert 机理,所得聚合物分子量分布较宽(PDI~2.0),不利于开展严格意义上的聚合物结构设计,因而限制了其相关的研究和应用。

2 二硫代羰基化合物在 LRP 中的应用

二硫代羰基化合物作为 RAFT 试剂被广泛运用于 RAFT 聚合中,成功实现了几乎所有乙烯基单体的活性自由基聚合,被大量用于开展聚合物的合成设计中。与二硫代羰基化合物具有类似结构的二硫代羰基化合物也被添加入乙烯基单体的自由基聚合中。2008 年,韩国的 Lee 等^[53,54]将合成的二硫代磷酸

酯(见图 5)加入到苯乙烯的 110℃热引发自由基聚合体系中。聚合呈现出一定的活性聚合物特征。与传统自由基聚合相比,所得聚合物的分子量随转化率增加而增加,呈现一定的可控性,但是与理论分子量有很大的差距,且分子量分布较宽。

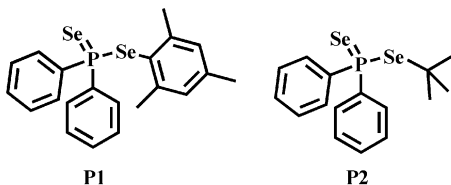


图 5 二硒代磷酸酯的结构

Figure 5 The structures of phosphinodiselenoic acid ester

朱秀林课题组通过对 Lee 等所用的二硒代磷酸酯结构分析发现,P1 和 P2 分解最可能形成的引发自由基为苯基和叔丁基自由基,其不能十分有效地引发苯乙烯的聚合。因而,他们通过结构优化,通过选用引发苯乙烯聚合效率较高的苄基自由基片段,设计合成了类似结构的二硒代磷酸酯结构化合物 *P,P*-二苯基二硒代磷酸苄酯(DPPSB)(见图 6),开展了不同条件下的苯乙烯自由基聚合行为研究^[55]。考虑到硒代化合物在高温下稳定性较差,首先利用 AIBN 作为引发剂,聚合温度 60℃,进行了苯乙烯自由基聚合研究。研究结果发现,通过对聚合条件的优化,加入自由基引发剂 AIBN 后,降低了聚合温度,其聚合控制性得到了提高。为了进一步降低聚合温度,他们利用紫外光照射引发开展了 DPPSB 调控下苯乙烯的聚合研究。结果发现,聚合过程呈现一级动力学行为;所得聚合物分子量与理论分子量吻合程度高,分子量随转化率增加而线性增长;聚合物末端含有高度功能化的含硒结构片段,该含硒结构表现出良好的氧化响应行为,可以进一步转换成碳碳双键结构;聚合物可以作为大分子引发剂进一步进行扩链聚合;其聚合过程符合 Iniferter 特征,而非 Lee 等描述的 RAFT 聚合过程(见图 7)。该研究结果为进一步开展有机硒化合物用于活性自由基聚合奠定了基础。



图 6 DPPSB 的结构

Figure 6 The structure of DPPSB

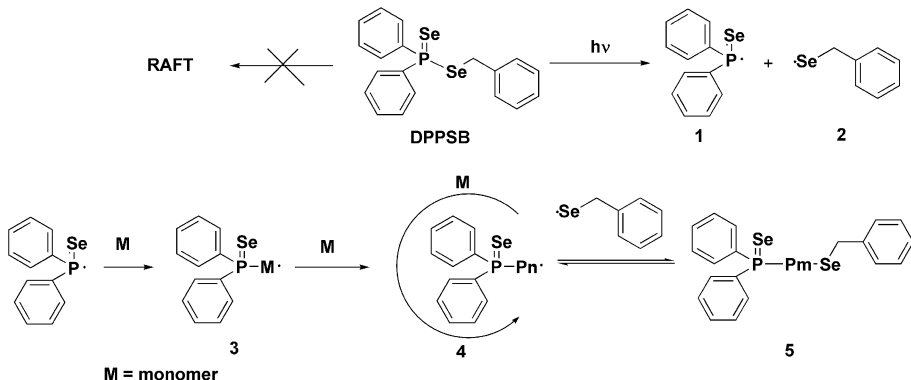


图 7 紫外光引发 DPPSB 调控下苯乙烯自由基聚合机理

Figure 7 The mechanism of the polymerization of styrene with DPPSB under UV-vis irradiation

随后,朱秀林课题组合成了一种环状的二硒代羰基化合物(见图 8)(RAFT-Se),进行了醋酸乙烯酯

(VAc)的聚合研究^[56]。通过与其二硫代碳酸化合物 RAFT-S(见图 8)的对比研究结果表明,在 RAFT-Se 调控下,VAc 单体的聚合显示出更好的调控性。与 RAFT-S 调控下 VAc 聚合动力学呈现典型传统自由基聚合行为不同,在 RAFT-Se 调控下,VAc 聚合动力学呈现出一级线性聚合行为。同时,在 RAFT-S 作用下,聚合物的分子量基本与单体转化率无关,而在 RAFT-Se 作用下,聚合物的分子量随单体转化率线性增加。但是其所得聚合物分子量分布均较宽($PDI=1.6\sim 2.0$)。通过进一步对聚合物分子结构的表征发现,其硒含量要明显高于一个聚合物链含有一个 RAFT-Se 结构的假定,可以推断,所得聚合物链除端基外,在链中间也存在有机硒结构,因而生物功能研究应用方面无疑起到良好的作用。

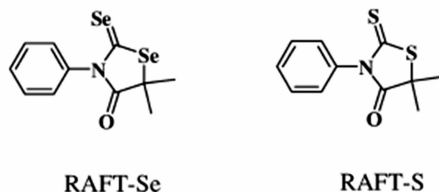


图 8 环状 RAFT 试剂的结构

Figure 8 The structures of cyclic RAFT agents

为了提高对 VAc 单体聚合的调控性,该课题组进一步还合成了带有不同离去基团的二硒代黄原酸酯^[57](见图 9)。开展了这些有机硒调控试剂与相对应的有机硫化合物在 AIBN 引发 VAc 自由基聚合中的对比研究。研究结果显示,硒代黄原酸酯具有和还原酸酯类似的调控 VAc 聚合的能力。聚合行为显示出典型的活性自由基聚合过程。通过端基分析表明,所得聚合物末端含有高度功能化的硒代黄原酸酯结构片段,有望通过后续改性方法,用于对聚合物的改性。

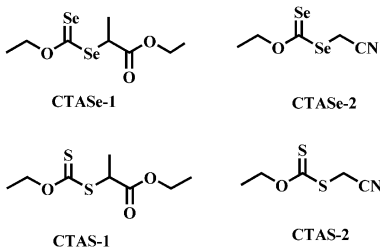


图 9 VAc 聚合中用到的几种试剂

Figure 9 Agents used in the polymerization of VAc

参考三硫代碳酸酯也是一类应用广泛的 RAFT 试剂,朱秀林课题组尝试合成了一系列具有不同取代基的二苄基硒代碳酸酯化合物:二苄基二硫代硒代碳酸酯(DTSC)、二苄基硫代二硒代碳酸酯(DTSC)、二苄基三硒代碳酸酯(TSC)^[58](见图 10)。以 AIBN 为自由基引发剂,以硒代碳酸酯为调控剂,研究了苯乙烯在 60℃ 的聚合行为。并将其与二苄基三硫代碳酸酯(TTC)调控的苯乙烯聚合行为做了比较。聚合结果表明,在硒代碳酸酯存在下的聚合过程具有 RAFT 聚合特征:所得聚合物的分子量随转化率线性增长且与理论分子量相吻合,聚合物的分子量分布窄。随着调控剂中硒取代程度的增加,聚合速率减慢,表观速率常数减小,聚合表现出的诱导期也延长。所得聚合物可以成功进行扩链实验,表明了聚合物端基仍然具有活性。通过核磁氢谱和紫外光谱表明硒代酯结构仍然保留在所得聚合物链中,GPC 测试表明聚合物氧化后的分子量约为原来的 1/2,表明硒代碳酸酯结构位于聚合物链的中间而非末端。所有结果证实了硒代碳酸酯存在下的聚合按 RAFT 机理进行,该类试剂是有效的 RAFT 试剂。同时,这类新型的 RAFT 试剂还可以用来调控 MA 和 NIPAM 的聚合。在 MA 聚合体系中,随着硒代碳酸酯中硒含量的增加,聚合物分子量与理论分子量相吻合,但是当 TSC 作为 RAFT 试剂,分子量分布变宽, $M_w/M_n > 1.70$;在 NIPAM 的聚合体系中,聚合物分子量与理论分子量相吻合,随着硒代碳酸酯中硒含量的

增加,聚合控制性能并未显著下降。聚合行为和聚合物结构研究表明:硒原子可以起到与同主族的硫原子相同的作用,参与链转移反应,调控单体聚合,硒代碳酸酯是一类全新的 RAFT 试剂。这不仅丰富了 RAFT 试剂的选择范围,丰富了“活性”/可控自由基聚合的研究内容,同时提供了合成有机硒聚合物的新的方法。

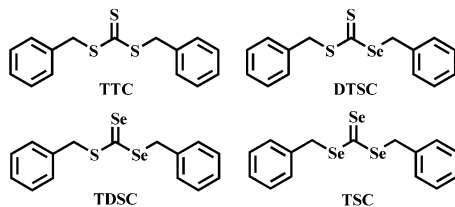


图 10 TTC、DTSC、TDSC 和 TSC 的结构

Figure 10 The chemical structures of TTC, DTSC, TDSC and TSC

乙烯基单体根据其取代基的不同,一般可以分为高活性单体和低活性单体。在 RAFT 聚合体系中,由于不同活性单体的聚合行为差异,通常需要选用不同结构的 RAFT 试剂分别实现这两类单体的聚合调控。2009 年,Rizarrdo^[59~62]课题组报道了可以一种“通用型”调控试剂,可以通过调节介质 pH 值,实现 RAFT 试剂性能的调控,从而可以分别适用于高活性和低活性单体的聚合调控。然而,介质 pH 调控也限制了其应用范围,因此,发展一种可以在相同条件下,实现高活性和低活性单体的聚合调控,即真正意义上的通用型的活性聚合调控试剂具有重要的现实意义。朱秀林课题组通过对含硒化合物较为系统的研究,合成了带有 O、N、S 为中心原子的一系列二硒代羰基化合物(见图 11):*N,N*-二乙基-Se-膦甲基-二硒代氨基甲酸酯(N1)、*S*-乙基-Se-膦甲基-硫代二硒代碳酸酯(S1)。分别以这三个化合物作为调控试剂,以 AIBN 作为自由基引发剂,在 60℃ 加热条件下开展了不同单体的聚合行为研究。研究结果显示,O1 能够同时实现高活性单体 St 和低活性单体 VAc 的“活性”/可控自由基聚合,单体选择性较低。通过进一步的结构筛选和优化,并开展了几种常见的单体如 St、MMA、VAc 的聚合行为考察,最终发现 *O*-苯基-Se-膦甲基二硒代黄原酸酯(O4)的调控性最佳^[63]。接着开展了 O4 对其它单体如 BA、MA、PFS、NVC、NIPAM 等聚合研究,发现其控制性均很好。而且,利用 O4 作为调控剂可以合成 PVAc-*b*-PS_t 这种由低活性单体与高活性单体组成的嵌段共聚物。O4 是一种普适性较强的通用型 RAFT 试剂。

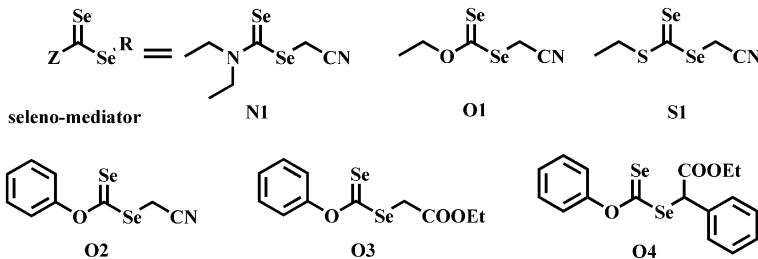


图 11 几种有机硒化合物的化学结构

Figure 11 The chemical structures of organoselenium compounds

二硒代酯不仅可以作为 RAFT 试剂调控聚合,也可以作为假卤素调控 ATRP 聚合。朱秀林课题组报道了 $[\text{CSe}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$ 在 MMA 的 ICAR-ATRP 中是非常有效的金属活化剂^[64],进一步的研究,他们合成了六种二硒代氨基甲酸酯(见图 12)。通过相同条件下聚合结果的比较,发现 CEDSC 作为假卤素的聚合效果最好,但是聚合物末端的官能化度却随着聚合时间的增加在降低^[65]。

3 含硒单体在 LRP 中的应用

含硒单体在“活性”/可控自由基聚合中应用的文献报道不多。Yuki 等^[66]合成了对甲硒基苯乙烯和

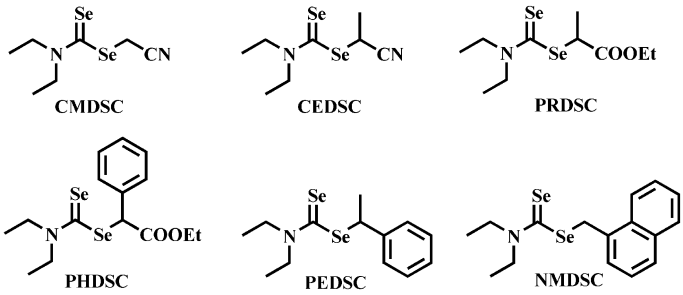


图 12 几种二硒代氨基甲酸酯的结构
Figure 12 The structures of diselenocarbamates

对苯硒基苯乙烯(见图 13),在 AIBN 或 BPO 的引发下可以得到硒含量很高的聚合物,而且它们还能与苯乙烯共聚,通过 Q、e 值的计算表明甲硒基和苯硒基具有吸电子的特征。

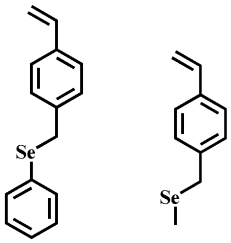


图 13 含硒单体的结构
Figure 13 The structures of selenium-containing monomers

近年来,张希课题组对含硒聚合物的研究比较多。他们先合成了对称的二醇硒醚,与 2,4-二异氰酸酯基甲苯缩聚,再与聚乙二醇作用得到了 PEG-PUSE-PEG 这样一种两亲性三嵌段的聚合物^[67](见图 14)。朱秀林课题组也进行了一些相关的研究。合成了对乙烯基苄基苯基硒醚作为引发剂型单体,在紫外光下合成了超支化的聚苯乙烯^[68](见图 15)。所得含硒聚合物拥有高的折光指数,而且能够通过调节硒的含量来调整聚合物的折光指数。

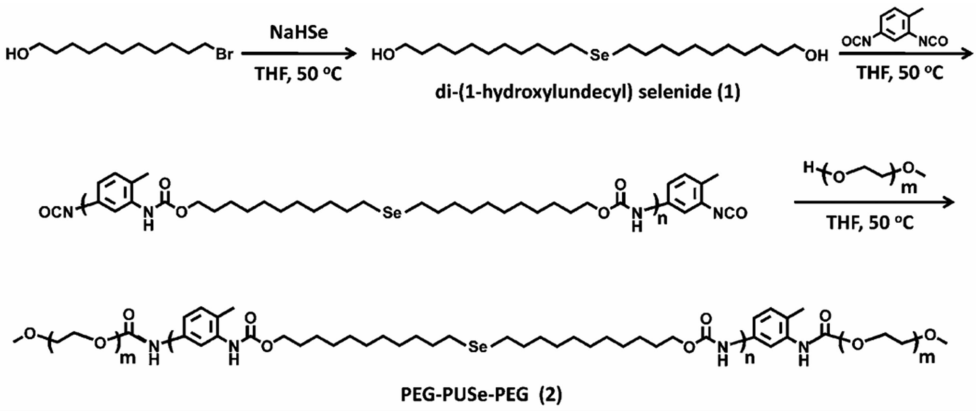


图 14 PEG-PUSE-PEG 的合成
Figure 14 Synthesis of PEG-PUSE-PEG

4 LRP 方法构建含硒聚合物

LRP 方法已经聚合物结构设计中得到了广泛应用。朱秀林课题组进一步将 LRP 方法运用到含硒聚

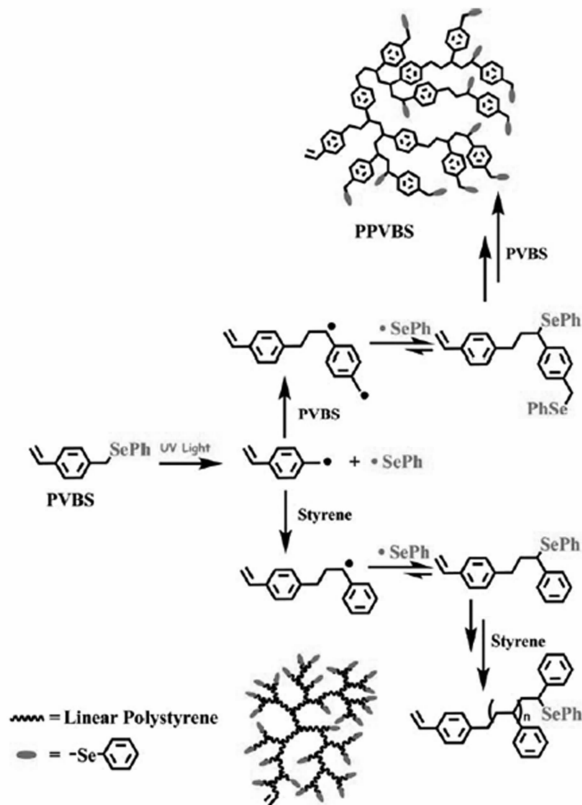


图 15 含硒超支化聚苯乙烯的合成

Figure 15 Synthesis of selenium-containing hyperbranched polystyrene

合物的设计与合成中。他们首先使用二硒代氨基甲酸酯作为调控试剂,合成了结构可控的聚苯乙烯^[65]。使用一锅法,通过胺解有机硒试剂调控自由基聚合得到的末端为硒醇聚合物(见图 16),在空气氛围下借助空气氧化为分子量可控、分子量分布窄含硒醚结构的聚合物。该聚合物显示出良好的氧化还原响应过程^[69]。借助 UV 和 GPC 手段,成功跟踪了聚苯乙烯的氧化和还原响应过程。进一步地将该氨解氧化方法应用于 PMMA 与 PVAc 中,也得到了较好的结果。基于有机硒试剂调控的可控自由基聚合的此方法,具有聚合物结构设计、分子量可调控、分子量分布窄、适用单体面广等优点,为硒高分子材料的合成提供了新的合成方法。

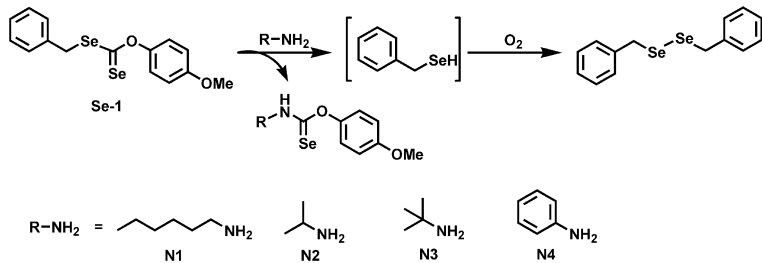


图 16 不同的胺胺解二硒代碳酸酯化合物

Figure 16 Aminolysis of diselenocarbonate (Se-1) organic compound with different amines

原子转移自由基聚合(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)^[70]方法由于其优异的结构设计能力,在聚合物合成设计中得到了广泛应用。通过 ATRP 制备的聚合物末端通常含有卤代烃结构,该结构可以高效地与硒化钠等硒代试剂发生亲核取代反应(见图 17)。朱秀林课题组利用这一反应,首先

利用 ATRP 聚合制备含有溴端基的聚苯乙烯,通过随后与二硒化钠反应,高效制备了含有二硒醚结构的聚苯乙烯^[71]。该聚合物同样表现出了有趣的氧化、还原敏感性。这种含二硒醚聚合物的合成方法结合了结构设计能力强大的 ATRP 聚合方法,因而有望为含二硒醚聚合物的合成打开结构设计的大门。同时,利用聚合物中二硒醚片段的硒与纳米金络合作用,可以使用获得的聚合物作为纳米金的稳定试剂。

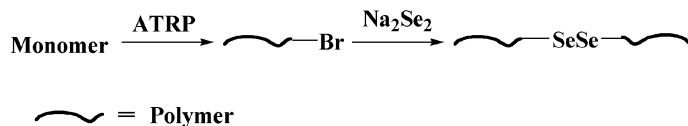


图 17 一种基于 ATRP 制备含二硒醚聚合物的简单方法

Figure 17 A simple approach for preparing diselenide-containing polymers based on ATRP

5 结论

有机硒化合物具有和其硫代同系物类似的化学性质,可以作为调控试剂,实现苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯和醋酸乙烯酯等单体的活性自由基聚合过程。同时,由于硒原子比硫原子具有更大的半径和更多的外层电子,可以为其作为调控试剂提供更多的性能调控空间。通过结构优化,可以实现在同一条件下,使用同一调控试剂,开展高活性的苯乙烯和低活性的醋酸乙烯酯单体的聚合调控。同时,利用硒化物作为调控试剂可以为合成预定分子量、硒含量和官能团的有机硒聚合物提供一条有效途径,为有机硒聚合物的合成和设计及其聚合物材料的研究开辟了有益的探索道路。

参考文献:

- [1] (a) Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Ayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559~5562; (b) Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Aust J Chem*, 2005, 58: 379~410; (c) Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Aust J Chem*, 2009, 62: 1402~1472; (d) Boyer C, Bulmus V, Davis T P, Ladmira V, Liu J Q, Perrier S. *Chem Rev*, 2009, 109: 5402~5436.
- [2] (a) Georges M K, Vergin R P N, Kazmaier P M, Harmer G K. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987~2988; (b) Veregin R P N, Odell P G, Michalak L M, Georges M K. *Macromolecules*, 1996, 29: 4162~4163; (c) Hawker C J, Bosman A W, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101: 3661~3688.
- [3] (a) Yamago S, Iida K, Yoshida J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 13666~13667; (b) Yamago S, Iida K, Yoshida J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 2874~2875; (c) Yamago S, Iida K, Nakajima M, Yoshida J. *Macromolecules*, 2003, 36: 3793~3796; (d) Yamago S. *Chem Rev*, 2009, 109: 5051~5068.
- [4] Charmot D, Corpart P, Adam H, Zard S Z, Biadatti T, Bouhadir G. *Macromol Symp*, 2000, 150: 23~32.
- [5] (a) Otsu T, Yoshida M. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3: 127~132; (b) Otsu T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2121~2136.
- [6] Berzelius J. *J. Chemie und Physik*, 1817, 21, 342.
- [7] Bailar J C. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol 2. Pergamon Press, 1977.
- [8] Cotton F A, Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry* 4th, ed. John Wiley & Sons, 1980.
- [9] Emeleus H J, Sharpe A G. *Advanced Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 24, Academic Press, 1986.
- [10] 冯光熙, 黄祥玉等. *无机化学丛书(第一卷)*. 北京: 科学出版社, 1984.
- [11] 姚凤仪, 郭德威, 桂明德. *无机化学丛书(第五卷)*. 北京: 科学技术出版社, 1998.
- [12] Lowing C J. *Pogg Ann*, 1836, 37, 552.
- [13] Rathke B. *Ann Chem*, 1869, 152, 211.
- [14] Paulmier C, Baldwin J E. *Selenium reagents and intermediates in Organic synthesis*, Pergamon Press Oxford. 1986; Vol. 4.
- [15] Clive D L J. *Tetrahedron*, 1978, 34 (8): 1049~1132.
- [16] 王永伟, 向纪明. *广州化工*, 2012, 40 (5): 25~30.
- [17] 陈坚, 周询钧. *有机化学*, 1987, 5, 331~341.
- [18] Sokoloski J A, Blair O L, Sartorelli A C. *Cancer Res*, 1986, 46: 2314~2319.

- [19] Parandoosh Z, Robins R K, Belei M, Rubaleava B. *Biochem Biophys Res Commun*, 1989, 164: 869~874.
- [20] Boritzki T J, Berry D A, Besserer J A, Cook P D, Fry D W, LeoPold W R, Jackson R C. *Biochem Pharmacol*, 1985, 34: 1109~1114.
- [21] Jayaram H N, Aluwalia G S, Dion R L, Gebeyehu G, Marquez V E, Kelley J A, Robins R K, Cooney D A, Johns D G. *Biochem Pharmacol*, 1983, 32: 2633~2636.
- [22] Berger N A, Berger S J, Catino D M, Petzold S J, Robins R K. *J Clin Invest*, 1985, 75: 702~709.
- [23] Streeter D G, Robins R K. *Biochem Biophys Res Commun*, 1983, 115: 544~550.
- [24] Srivastava P C, Robins R K. *J Med Chem*, 1983, 26: 445~448.
- [25] Bhattacharya A, Turowski S, Martin I D S, Rajput A, Rustum Y M, Hoffman R M, Seshadri M. *Anticancer Research*, 2011, 31: 387~394.
- [26] Bhattacharya A, Seshadri M, Oven S, Tóth K, Vaughan M, Rustum Y. *Clin Cancer Res*, 2008, 14: 3926~3932.
- [27] Bhattacharya A, Tóth K, Sen A, Seshadri M, Cao S, Durrani F, Faber E, Repasky E, Rustum Y. *Clin Colorectal Cancer*, 2009, 8(3): 155~162.
- [28] Clark L, Combs G, Turnbull B, Slate E, Chalker D, Chow J, Davis L, Glover R, Graham G, Gross E, Krongrad A, Leshner J, Park H, Sanders B, Smith C, Taylor J. *J Am Med Assoc*, 1996, 276: 1957~1963.
- [29] Duffield-Lillico A, Slate E, Reid M, Turnbull B, Wilkins P, Combs G, Park H, Gross E, Graham G, Stratton M, Marshall J, Clark L. *J Natl Cancer Inst*, 2003, 95: 1477~1481.
- [30] Jiang C, Jiang W, Ip C, Ganther H, Lu J. *Mol Carcinog*, 1999, 26: 213~225.
- [31] Jiang C, Ganther H, Lu J. *Mol Carcinog*, 2000, 29: 236~250.
- [32] Yin M, Li Z, Tóth K, Cao S, Durrani F, Hapke G, Bhattacharya A, Azrak R, Frank C, Rustum, Y. *Oncogene*, 2006, 25(17): 2509~2519.
- [33] Chintala S, Tóth K, Cao S, Durrani F, Vaughan M, Jensen R, Rustum Y. *Cancer Chemother Pharmacol*, 2010, 66(5): 899~911.
- [34] Sidwell R W, Huffman J H, Call E W, Alaghamandan H, Cook P D, Robins R K. *Antimicrob Agents Chemother*, 1985, 28: 375~377.
- [35] Krsi J J, North J A, McKernan R A, Murray B K, Canonico P G, Huggins J W, Srivastava P C, Robins R K. *Antimicrob Agents Chemother*, 1983, 24: 353~361.
- [36] Prabhakar R, Morokuma K, Musaev D G. *Biochemistry*, 2006, 45: 6967~6977.
- [37] Wilson S R, Zucker P A, Huang R R C, Speetor A. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 5936~5939.
- [38] 肖颖歆, 刘秀芳, 徐汉生. *中国现代应用药理学*, 1997, 5: 1~5.
- [39] 徐汉生, 肖颖歆, 刘秀芳. *有机化学*, 1995, 15: 252~258.
- [40] 胡春, 张璞, 李慧媛, 计志忠, 刘百里. *化学通报*, 2002, 3: 162~166.
- [41] Galet V, Bernier J L, Henichart J P, Lesieur D, Abadie C, Roehette L, Lindenbaum A, Chalas J, Faverie J F. *J Med Chem*, 1994, 37: 2903~2911.
- [42] Engman L, Stem D, Frisell H, Vessman K, Berglund M, Ek B, Andersson C M. *Bioorg Med Chem*, 1995, 3: 1255~1262 (Cal24;56130P).
- [43] Chasteen T G, Bentley R. *Chem Rev*, 2003, 103: 1~25
- [44] Mughesh G, Mont W, Sies H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2125~2179.
- [45] Nogueira C W, Zeni G, Rocha J B T. *Chem Rev*, 2004, 104: 6255~6285.
- [46] Kwon T S, Kumazawa S, Yokoi T, Kondo S, Kunisada H, Yuki Y. *J M S-Pure Appl Chem*, 1997, A34 (9): 1553~1567.
- [47] Kwon T S, Kondo S, Kunisada H, Yuki Y. *Eur Polym J*, 1999, 35: 727~737.
- [48] Kwon T S, Kondo S, Takagi K, Kunisada H, Yuki Y. *Polym J*, 1999, 31 (6): 483~487.
- [49] Kwon T S, Kondo S, Kunisada H, Yuki Y. *Polym J*, 1999, 31: 411~417.
- [50] Kwon T S, Takagi K, Kunisada H, Yuki Y. *Eur Polym J*, 2003, 39: 1437~1441.
- [51] Rathore K, Raghunatha R K, Tomer N S, Desai S M, Singh R P. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93: 348~355.
- [52] Patwa A N, Tomer N S, Singh R P. *J Materials Sci*, 2004, 39: 1047~1049.
- [53] Moon J, Nam H, Kim S, Ryu J, Han C, Lee C, Lee S. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49: 5137~5140.
- [54] Song E, Jo Y, Bae G, Oh K, Jung H M, Lee S. *Bull. Korean Chem Soc*, 2009, 30: 2129~2131.
- [55] Zeng J, Zhu J, Zhang Z, Pan X, Zhang W, Cheng Z, Zhu X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 2211~2218.
- [56] Zhan Y, Zhang Z, Pan X, Zhu J, Zhou N, Zhu X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, 51 (7): 1656~1663.

- [57] Ma F, Zhu J, Zhang Z, Pan X, Zhou N, Zhu X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2013, 51: 3159~3165.
- [58] Zeng J, Zhang Z, Zhu J, Zhou N, Cheng Z, Zhu X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2013, 51: 2606~2613.
- [59] Benaglia M, Chiefari J, Chong Y K, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. J Am Chem Soc, 2009, 131: 6914~6915.
- [60] Benaglia M, Chen M, Chong Y K, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 2009, 42: 9384~9386.
- [61] Keddie D J, Guerrero-Sanchez C, Moad G, Mulder R J, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 2012, 45: 4205~4215.
- [62] Keddie D J, Guerrero-Sanchez C, Moad G, Mulder R J, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 2011, 44: 6738~6745.
- [63] Zeng J, Zhu J, Pan X, Zhang Z, Zhou N, Cheng Z, Zhang W, Zhu X. Polym Chem, 2013, 4: 3453~3457.
- [64] Guo T, Zhang L, Pan X, Li X, Cheng Z, Zhu X. Polym Chem, 2013, 4 (13): 3725~3734.
- [65] Gao F, Pan X, Zhu J, Zhang Z, Zhang W, Zhu X. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2015, DOI:10.1002/pola.27644.
- [66] Ando T, Kwon T S, Kitagawa A, Tanemura T, Kondo S, Kunisada H, Yuki Y. Macromol Chem. Phys, 1996, 197: 2803~2810.
- [67] Ma N, Li Y, Ren H, Xu H, Li Z, Zhang X. Polym Chem, 2010, 1: 1609~1614.
- [68] Lu J, Zhou N, Pan X, Zhu J, Zhu X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2014, 52: 504~510.
- [69] Gao F, Pan X, Zhu J, Zhang Z, Zhang W, Zhu X. Polym Chem, 2015, 6 (8): 1367~1372.
- [70] (a) Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614~5615; (b) Percec V, Narboiu B. Macromolecules, 1995, 28: 7970~7972; (c) Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1995, 28: 1721~1723; (d) Matyjaszewski K, Xia J H. Chem Rev, 2001, 101: 2921~2990.
- [71] Fan C, Ding C, Pan X, Zhang Z, Zhu J, Zhu X. Macromol Rapid Commun, 2015, 36: 903~908.

Application of Organo-Selenium Compounds in Living/Controlled Radical Polymerization

DING Chun-lai, FAN Cai-wei, PAN Xiang-qiang, ZHU Jian* , ZHU Xiu-lin*

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

Abstract: Living/Controlled Free Radical Polymerization (LRP) is an effective means of the design and construction of polymer. Recently, it has been one of the research hotspots in the field of polymer chemistry. Selenium-containing polymers have unique multiple response behaviors, such as oxidation, reduction, radiation, light, etc. These polymers are considered as excellent building blocks for the fabricating of biological functional materials. Meanwhile, selenium-containing polymers also exhibit many unique optical and electrical properties. These polymers also have received much attention using as photovoltaic material. This paper reviews the application of organoselenium compounds in the living radical polymerization from the terms of selenide, containing-selenium monomers, diselenocarbonate, etc. It offers a new method for the synthesis and design of functional polymer materials through the combination of selenium-containing polymers and living radical polymerization.

Key words: Living/Controlled radical polymerization; Selenium-containing polymers; Universal mediator; Diselenocarbonate