

基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯(DCDPS)和 2,3-二氰基-2,3-二对甲苯基丁二酸二乙酯(DCDTS).结果表明,由于 Iniferter 在反应初期表现的特殊的可逆分解行为,使得这种含有 Iniferter 的新的反向 ATRP 引发体系引发聚合的效果很好,达到了活性/控制聚合的水平.本文简要阐述近年来本组在反向 ATRP 领域中的研究新进展.

1 以通用型自由基引发剂(AIBN 或 BPO)引发的反向 ATRP

1995 年,Matyjaszewski 和 Wang 在首次报道活性/控制自由基聚合 ATRP 体系的同时,报道了第一个反向 ATRP 体系^[12].他们采用 AIBN/CuCl₂/bipy(2,2'-联吡啶)引发体系引发苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸甲酯(MA)聚合.但用此非均相体系,只有 St 在催化剂 CuCl₂ 与引发剂 AIBN 的用量高达 10 个摩尔比时才能较好地控制聚合,而且反应进行的缓慢.聚合产物 PSt 的分子量随单体转化率增长而线性增长,并近似等于理论值,分子量分布较窄.而对于 MMA 和 MA 的聚合则不能控制.我们知道,活性自由基聚合得以实现的一个重要前提是体系中增长链自由基的浓度足够低,如此才可以有效地避免双分子终止反应.而反向 ATRP 中由于采用传统引发剂 AIBN 等,在较高的温度下会产生大量的初级自由基,催化剂 CuCl₂ 在非均相的环境中与自由基反应较慢,不易很快建立活性种与休眠种之间的平衡,导致严重的双分子终止反应,体系中的 R—Cl(相当于反应式 1 中的 I—P—X)分子数不固定,使得聚合过程不可控.对于增长速率常数较小的 St,通过加入大过量的 CuCl₂ 可以控制反应.而对增长速率常数较大的 MMA 和 MA,则仅靠增大 CuCl₂ 的量也很难实现活性聚合.

用 BPO 引发剂时情况比较复杂,如 Xia 等报道了由 BPO/CuBr/dNbipy(4,4'-二(5-壬基)-2,2'-联吡啶)或 BPO/CuBr₂/dNbipy 引发 St 聚合^[14];BPO/CuBr/dNbipy 为活性自由基聚合体系,但 BPO/CuBr₂/dNbipy 引发的却不是活性自由基聚合的过程.这是由于 BPO 的氧化性,引发过程发生了复杂的氧化还原反应,其机理远比 AIBN 体系复杂.不过他们认为含 BPO 的引发体系仍为反向 ATRP 过程.颜德岳等也报道了 BPO/CuCl/bipy 引发 St 的反向 ATRP^[15],他们认为因为 BPO 的氧化性,引

发过程发生了较复杂的氧化还原反应,可能是 BPO 先将低价铜氧化为高价铜,再按反向 ATRP 的机理进行聚合,所得聚合产物的分子量基本上符合设计值,分子量分布可达 1.32.

Teyssié 等用 AIBN 在铁体系催化剂(FeCl₃/PPh₃)作用下引发 MMA 本体及溶液聚合,得到了分子量分布 $M_w/M_n = 1.26 \sim 1.56$ 的聚合物.但本体时分子量的实验值与理论值相差较大,且分子量分布也较宽,说明这个体系中自由基之间的双分子终止反应比较严重.溶液中的分子量的实验值与理论值则比较接近,这是因为溶液中自由基浓度相对降低,铁体系催化剂的溶解度增大,使得双分子终止不太严重.我们研究室用 AIBN 作为引发剂,FeCl₃/PPh₃ 作为催化剂进行了非极性单体 St^[16]和极性单体甲基丙烯酸乙酯(EMA)^[17]的活性自由基聚合的研究,制备了 α -C(CH₃)₂(CN)和 ω -Cl 原子为端基的精致结构的聚合物,如 PSt ($M_n = 3000 \sim 4000$, $M_w/M_n = 1.3 \sim 1.4$)和 PEMA ($M_n = 3900 \sim 17600$, $M_w/M_n = 1.09 \sim 1.22$).当 100℃, [St]₀: [AIBN]₀: [FeCl₃]₀: [PPh₃]₀ 为 200:1:4:12(摩尔比)时用此聚合体系的聚合行为具有一些活性自由基聚合的特征,但聚合物分子量的可控性不好.

由于上述的反向 ATRP 与 ATRP 有相似的机理,所得聚合物的末端基应为 Cl 原子,可以作为大分子引发剂在传统的 ATRP 催化剂的作用下能引发新加入的单体聚合.

在反向 ATRP 研究中,开展了降低初级自由基浓度,提高反向 ATRP 的可控性工作,国内外几个研究小组做了各种尝试,大致分为三类:

(1)改变聚合操作过程.颜德岳等用 AIBN/CuCl₂/bipy 体系引发 MA 聚合时^[18],首先将聚合体系在相对低的温度(65~70℃)预活化 10 h,这样 AIBN 可以平缓而充分地分解,并能与 CuCl₂ 反应,形成氯化物或一端为 Cl 原子的低聚物,达到固定 R—Cl 生成数量的目的.再升至 100℃反应,以先前得到的氯化物或含 Cl 原子的低聚物为引发剂,实现了 MA 的活性自由基聚合,分子量分布小于 1.36,效果很好.

(2)采用烷基取代的联吡啶配体,使聚合体系变为均相.Xia 等利用烷基取代的联吡啶配体^[13],如 dNbipy,它与 CuBr₂ 形成的络合物催化剂可溶于单体,这样聚合体系就由原来的非均相转变为

均相体系. $\text{CuBr}_2/\text{dNbpy}$ 络合物可以有效地与 AIBN 分解产生的初级自由基反应,很快建立活性种与休眠种之间的平衡.由此用相对少量的催化剂($\text{AIBN}/\text{CuBr}_2 = 1/1.6$)实现了 St, MA 和 MMA 的均相的反向 ATRP,得到了窄分布的聚合物.

(3)改变引发剂的结构,使得引发剂的分解平缓、可控.我们研究室将热引发转移终止剂代替通用型的自由基引发剂引入反向 ATRP,同样能降低初级自由基浓度,实现了非极性单体 St 和极性单体 MMA 的活性自由基聚合,这将在以下 2.2 章节中详细讨论.

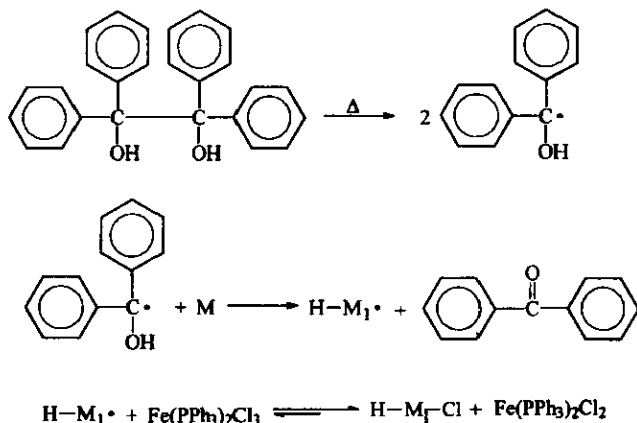
反向 ATRP 也可以应用于乳液聚合. Matyjaszewski 等报道了用水溶性引发剂和过硫酸钾(KPS)等引发^[19], $\text{CuBr}_2/4, 4'$ -dialkyl-2, 2-bipyridine(dAbpy)为催化体系,聚合单体为 BMA 的反向乳液聚合 ATRP.得到的 PBMA 分子量与单体转化率成正比,分子量分布较窄($M_w/M_n = \sim 1.2$),但引发剂的引发效率偏低(~ 0.4).万小龙和应圣康报道了 St/AIBN/ $\text{CuCl}_2/\text{bipy}$ 反向 ATRP 的乳液聚合,并探讨了体系 pH 值对聚合速率的影响^[20].

2 以 Iniferter 为引发剂的反向 ATRP

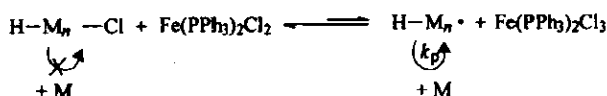
2.1 不可逆分解的 Iniferter

文献报道的反向 ATRP 引发体系的引发剂均

Initiation:



Propagation:



Scheme 2

为通用型自由基引发剂,与普通自由基引发剂相比,Iniferter 的自由基聚合有不同的机理.鉴于此,我们将这种引发剂引入反向 ATRP,使得该体系的引发剂类型由通用型的偶氮和过氧类拓展为碳-碳型的自由基引发剂.1999 年,陈小平和丘坤元将四苯基乙二醇(TPED)引入铁体系,即 TPED/ $\text{FeCl}_3/\text{PPh}_3$ 新引发体系引发 MMA 的活性自由基聚合^[21].合成的聚甲基丙烯酸甲酯具有高分子量、窄分子量分布($M_n = 171,800$, $M_w/M_n = 1.13$), α -H 和 ω -Cl 为端基的精致结构.其引发机理见反应式 2.引发反应包括引发剂 TPED 的热分解及通过氢转移加成反应形成单体自由基($\text{H-M}_1^\bullet$, M = 单体).单体自由基或结合更多的单体而形成增长链或直接从高价的过渡金属催化剂 $\text{Fe(PPh}_3)_2\text{Cl}_3$ 上夺取氯原子,形成低价的过渡金属络合物 $\text{Fe(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 以及有机卤化物($\text{H-M}_1\text{-Cl}$),增长反应按照传统的 ATRP 反应进行.

用该引发体系还合成了带有 α -H 和 ω -Cl 原子端基,窄分子量分布的精致结构的 $\text{PSI}^{[22]}$;在 120°C , $[\text{St}]_0 : [\text{TPED}]_0 : [\text{FeCl}_3]_0 : [\text{PPh}_3]_0$ 为 200:1:4:12(摩尔比)时,St 的本体聚合反应显示出一些活性自由基聚合反应的特征,聚合产物的分子量分布 $M_w/M_n = 1.29 \sim 1.48$,但分子量不能很好地控制.

2.2 可逆分解的 Iniferter

如上所述,反向 ATRP 引发体系由于使用通

用型自由基引发剂,导致体系在反应初始阶段或很高的反应温度时初级自由基的浓度仍旧过高,而无法实现活性自由基聚合.例如, AIBN/CuCl₂/bipy 引发体系在高的催化剂浓度下 (CuCl₂/AIBN = 10/1) 实现了 St 的活性自由基聚合,但对 MMA 和 MA 单体,这个过程则不是活性聚合过程,包括分子量和分子量分布的可控性都不好.尽管采用壬基取代的联吡啶 (dNbpy) 代替联吡啶 (bipy),即 AIBN/CuBr₂/dNbpy 得到了均相催化的反向 ATRP 引发体系,由此实现了 MMA 的活性聚合.但此聚合反应在 90℃ 和 110℃ 时的引发效率很低. Teyssie 报道的铁体系的 AIBN/FeCl₃/PPh₃ 引发 MMA 聚合在没有达到很高转化率的情况下 (40%) 的引发效率也较低,而且分子量分布相对也较宽 (~1.56).

为了解决以上各体系中使用通用型引发剂 (AIBN) 带来的诸多缺陷,我们认为,如果对反向 ATRP 的聚合机理稍加修饰,例如在引发剂分解步骤也实现可逆过程,则能使初级自由基的浓度大大降低,如此即使在非均相催化体系中,使用较少量的催化剂就可以有效地可逆钝化反应,很快地在活性种 (R·) 和休眠种 (R-Cl) 之间建立平衡,并且在反应初期可以部分地起到终止剂的作用,这样活性高的丙烯酸酯类单体如 MMA 的聚合也得到了很好的控制.但是随着反应的进行,ω 端的 Iniferter 碎片都被 Cl 原子所取代,即最终的结果都生成了 R-Cl,起到了固定大分子数量的作用,使聚合反应可控.鉴于此,我们将可逆分解的 Thermal iniferter 2,3-二氰基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯 (DCDPS) 和 2,3-二氰基-2,3-二对甲苯基丁二酸二乙酯 (DCDTS) 引入引发体系,代替不可逆分解的自由基引发剂,在高价的 Fe、Cu 络合物催化体系的作用下,对极性单体 MMA 和非极性单体 St 的聚合过程进行了研究,并比较了两种引发剂的活性,取得了令人满意的结果.下面对 Fe、Cu 两种催化体系分别进行讨论.

2.2.1 铜体系 (CuCl₂/bipy) 催化下的反向 ATRP

前面已提到 Matyjaszewski 等用 AIBN/CuCl₂/bipy 非均相引发体系,在催化剂大过量的情况下 (AIBN/CuCl₂ = 1/10) 才实现了 St 的活性自由基聚合,而此体系对单体 MMA 和 MA 则是不可控的.我们仍使用 CuCl₂/bipy 非均相催化体系,用可逆分解的热 Iniferter DCDTS 代替 AIBN,结果发现在相对低的催化剂浓度下 (DCDTS/CuCl₂ = 1/2) 实现

了 MMA 的活性自由基聚合^[23].如反应物的摩尔比为: MMA/DCDTS/CuCl₂/bipy = 2000/1/2/6, [MMA]₀ = 9.38 mol/L,在 85℃ 引发 MMA 在本体和甲苯溶液中聚合,在不同转化率下终止反应.将 $\ln([M]_0/[M])$ 对聚合反应时间 t 作图 (见图 1),得到两条通过原点的直线,反应初期无诱导期.这表明此聚合反应为一级反应,聚合过程中活性中心即增长自由基的浓度保持恒定,自由基发生双分子终止反应和不可逆链转移反应的几率很小,可以忽略不计,充分显示了活性聚合的特征.也可以看出,本体聚合的速率大于在甲苯溶液中的反应速率.由动力学数据计算得出两个体系中增长自由基浓度分别为 $[P\cdot]_{\text{Bulk}} = 1.90 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; $[P\cdot]_{\text{Toluene}} = 1.27 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.同时发现,无论本体或溶液中不同转化率下的数均分子量随转化率的增加呈线性增加 (本体数据见图 2),所得聚合物的分子量可高达 74,700,且理论分子量与实验分子量相近,分子量分布在 1.18 ~ 1.30 之间.此体系在更低的反应温度如 75℃ 也得到较好的结果,但反应初期有诱导期存在.可能因为此时催化剂的浓度大于引发剂分解产生的初级自由基浓度.诱导期过后,反应具有一级反应的特征,分子量和分子量分布的可控性也较好.

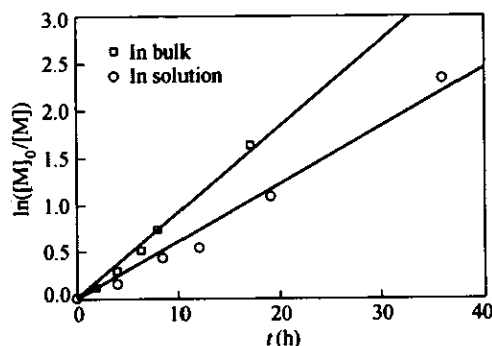


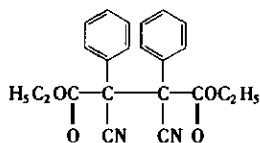
Fig. 1 Time dependence of $\ln([M]_0/[M])$ and conversion at 85℃ in radical polymerization of MMA

Conditions: in bulk, [MMA]₀ = 9.38 mol L⁻¹, [CuCl₂]₀ = 9.38 mmol L⁻¹, [bipy]₀ = 28.4 mmol L⁻¹, [DCDTS]₀ = 4.69 mmol L⁻¹; in toluene, [MMA]₀ = 6.25 mol L⁻¹, [CuCl₂]₀ = 6.26 mmol L⁻¹, [bipy]₀ = 18.5 mmol L⁻¹, [DCDTS]₀ = 3.13 mmol L⁻¹

为了证明此体系是按反向 ATRP 机理而非 Iniferter 机理,我们做了对比实验 (DCDTS/CuCl₂/bipy/MMA = 1/0/0/2000, 85℃), 1 h 转化率达到

CuCl/bipy 催化,此聚合物可作为大分子引发剂引发 MMA 新单体和第二单体 St 按传统 ATRP 机理进行扩链和共聚合反应.实验表明扩链产物 PMMA 的分子量从最初的 16,800 增加到 92,200,分子量分布从 1.30 变化到 1.37.这反过来也证明了在 PPMA 链末端确实存在 Cl 原子,从而说明了上述反应机理的提出是正确、合理的.

另外,我们还研究了 DCDPS(其结构见反应式 4)为引发剂^[24,25],CuCl₂/bipy 为催化剂,在 85℃ 引发 MMA 的本体和溶液聚合,同样得到了高转化率(≈80%),高分子量(102,600)和窄分子量分布(≈1.20)的 PMMA.但此体系的引发效率较低,即理论分子量小于实际分子量.我们用得到的 PMMA 在传统 ATRP 催化剂 CuCl/bipy 的作用下,加入新的 MMA 或第二单体 St,结果得到了分子量明显增长的扩链产物和 PMMA-*b*-PSt 嵌段共聚物.实验还发现在相同的实验条件下,DCDPS 引发体系的自由基浓度远低于 DCDTS 引发体系的,数值相差近五倍, $[P\cdot]_{\text{Bulk}} = 4.59 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; $[P\cdot]_{\text{Toluene}} = 2.17 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.这与 DCDPS 的活性低于 DCDTS 相关,这是由于 DCDPS 结构中为苯环(见反应式 4),而 DCDTS 结构中为对甲苯基,苯环上的甲基有利于碳-碳键的分解.应用此体系还实现了非极性单体 St 的活性自由基聚合^[26].



Diethyl 2,3-dicyano-2,3-diphenylsuccinate
(DCDPS)

Scheme 4

2.2.2 铁体系(FeCl₃/PPh₃)催化的反向 ATRP

我们还研究了 Iniferter 在铁体系催化剂作用下的聚合行为.以 DCDPS 为引发剂,FeCl₃/PPh₃ 的络合物为催化剂,即 DCDPS/FeCl₃/PPh₃,在 75℃ 下引发 MMA 本体和溶液聚合取得了比较好的结果($M_w/M_n = 1.20 \sim 1.29$)^[27,28]. $\ln[M]_0/[M]$ 与聚合反应时间 t 的关系证明,反应呈一级反应,即反应体系中的链自由基浓度在聚合过程中保持不变,反应初期无诱导期.本体聚合的速率大于在甲苯溶液中的反应速率.由动力学数据计算得出两个体系中自由基的浓度分别为 $[P\cdot]_{\text{Bulk}} = 4.78 \times$

$10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; $[P\cdot]_{\text{Toluene}} = 1.49 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.不同转化率下的数均分子量随转化率的增加呈线性增加,理论分子量与实验分子量之间有一定的偏差,分子量分布在较大的转化率范围内保持在 1.29 以下,并逐渐从 1.29 降到 1.20,表现了很好的可控性.同时发现改变引发剂的初始浓度,在较高的转化率下得到不同的分子量的 PMMA,而对分子量分布基本没有影响.同样,¹H-NMR、扩链和共聚合反应也证明所得聚合物的两端分别为 DCDPS 碎片和 Cl 原子,说明了此聚合反应是按反向 ATRP 机理进行的.以上结果证明,DCDPS/FeCl₃/PPh₃ 体系引发 MMA 聚合,具有活性自由基聚合的特征.

DCDPS/FeCl₃/PPh₃ 体系也可用于 St 的活性自由基聚合^[29].用该引发体系在本体(100℃)和甲苯溶液(110℃)中引发 St 聚合,得到了高转化率(>80%),高分子量(≈42000),窄分子量分布($M_w/M_n = 1.18 \sim 1.28$)和端基功能化(α -CN, ω -Cl)的精致 PSt.

此外,陈小平和丘坤元用二硫化四乙基秋兰姆(Tetraethylthiuram disulphide, TD)组成的新引发体系 TD/FeCl₃/PPh₃ 进行 MMA 聚合^[30,31].根据实验结果,认为该聚合体系可能的聚合机理为,原位(*in situ*)ATRP,是一种新的 ATRP 反应类型.在这一反应过程中,Et₂NC(S)SCI 和低价的过渡金属化合物 FeCl₂ 都是在聚合体系中原位产生的.链增长反应按照 ATRP 机理进行.MMA 的原位 ATRP 可得到高分子量,窄分子量分布($M_w/M_n = 1.1$)的 PMMA.

综上所述,近年来我们研究室将热 Iniferter 引入反向 ATRP,由此不仅将反向 ATRP 的引发剂类型由原来的偶氮或过氧型拓展到 C—C 型,而且由于 TPED 的引入,获得了一种制备含有 α -H 和 ω -Cl 原子端基 PMMA 的简便、易行的方法.另外,我们还采用可逆分解的热 Iniferter 代替不可逆分解的通用型引发剂对反向 ATRP 的机理在引发步骤加以修饰,降低了初级自由基浓度,使得在用少量催化剂的情况下也可以实现极性单体 MMA 和非极性单体 St 在非均相体系中的活性自由基聚合.而 TD/FeCl₃/PPh₃ 体系引发 MMA 聚合的机理是一新型的原位 ATRP.

REFERENCES

- 1 Yang Xiaomin(杨晓敏), Xu Shoujun(许守军), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1996, 3: 166 ~ 173
- 2 Zhang Zhaobin(张兆斌), Ying Shengkang(应圣康). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1999, 3: 138 ~ 144
- 3 Otsu T. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38: 2121 ~ 2136
- 4 Otsu T, Yoshida M. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3: 127 ~ 132
- 5 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987 ~ 2988
- 6 Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T, Meijs G, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559 ~ 5562
- 7 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721 ~ 1723
- 8 Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7901 ~ 7910
- 9 Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31: 4710 ~ 4717
- 10 Patten T E, Xia J H, Abernathy J, Matyjaszewski K. *Science*, 1996, 272: 866 ~ 868
- 11 Moineau G, Dubois Ph, Jérôme R, Senninger T, Teyssié Ph. *Macromolecules*, 1998, 31: 545 ~ 547
- 12 Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7572 ~ 7573
- 13 Xia J H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 7692 ~ 7696
- 14 Xia J H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32: 5199 ~ 5202
- 15 Zhu S M, Wang W X, Tu W P, Yan D Y. *Acta Polym*, 1999, 50: 267 ~ 269
- 16 Chen X P, Qiu K Y. *Polymer International*, 2000, 49: 1529 ~ 1533
- 17 Chen X P, Qiu K Y. *Chinese J Polym Sci*, 2000, 18: 149 ~ 153
- 18 Wang W X, Dong Z H, Xia P, Yan D Y, Zhang Q. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 647 ~ 649
- 19 Qiu J, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32: 2872 ~ 2875
- 20 Wan Xiaolong(万小龙), Ying Shengkang(应圣康). *Acta Polym Sinica(高分子学报)*, 2000, (1): 27 ~ 31
- 21 Chen X P, Qiu K Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 8711 ~ 8715
- 22 Chen X P, Qiu K Y. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 1607 ~ 1613
- 23 Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 6987 ~ 6992
- 24 Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. *J Appl Polym Sci*, in press
- 25 Qin S H, Qiu K Y, Swift G, Westmoreland D G, Wu S. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1999, 37: 4610 ~ 4615
- 26 Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. *Chinese Journal Polymer Science*, 2001, 19: 59 ~ 64
- 27 Qin Dongqi(秦东奇), Qin Shuhui(钦曙辉), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2000, 21: 650 ~ 652
- 28 Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. *Polymer*, 2000, 41: 7347 ~ 7353
- 29 Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38: 101 ~ 107
- 30 Chen X P, Qin K Y. *Chem Commun*, 2000, 3: 233 ~ 234
- 31 Chen X P, Qin K Y. *New J Chemistry*, 2000, 24: 865 ~ 869

NEW TYPE OF REVERSE ATRP PROCESS WITH INITIATING SYSTEM CONSISTING OF THERMAL INIFERTERS AS THE INITIATOR

QIN Dongqi, QIU Kunyuan

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Atom transfer radical polymerization (ATRP) is an efficient way for living radical polymerization. Reverse ATRP was first reported by Matyjaszewski in 1995 and it is a development and improvement of conventional ATRP. In this review article, we summarize the progresses of reverse ATRP studies in our research group, especially the initiating systems consisting of thermal iniferter and metallic complex catalyst, that are the 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-ethanediol (TPED)/FeCl₃/triphenylphosphine (PPh₃), diethyl 2,3-dicyano-2,3-di(*p*-tolyl)succinate (DCDTS) or diethyl 2,3-dicyano-2,3-diphenylsuccinate (DCDPS)/CuCl₂/bipyridine (bipy) and DCDPS/FeCl₃/PPh₃ initiating systems. Using these initiating systems, well-defined PMMA and PSt with high molecular weights and quite narrow molecular weight distributions were successfully synthesized. ¹H-NMR analysis revealed that the resultant polymers were end functionalized by α -H[or α -C(CN)(C₆H₅)(CO₂C₂H₅)] and ω -Cl groups. The polymers with ω -Cl groups can serve as macroinitiators to proceed chain extension reactions with fresh monomer and block copolymerization with a second monomer. The polymerization mechanisms belong to reverse ATRP.

Key words Living radical polymerization, Iniferter, Reverse ATRP, Progress