2009 年第 67 卷
第 16 期, 1897～1902

化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

Vol. 67, 2009
No. 16, 1897～1902

• 研究论文 •

酚氧基联烯基醚单体的原子转移自由基聚合研究

张晓鸿[a] 袁 丽[a] 杨 东[a] 胡建华*,[a] 陈晓枫[b] 王 利[b]

([a] 聚合物分子工程教育部重点实验室 复旦大学先进材料实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

([b] 复旦大学分析测试中心 上海 200433)

摘要 以具有较高活性的酚氧基联烯基醚(POA)和对叔丁基酚氧基联烯基醚(*t*-BuPOA)为研究对象, 研究了不同引发剂/配体体系对其原子转移自由基(ATRP)聚合行为的影响. 发现在 2-溴代丙酸甲酯/溴化亚铜/4,4'-二庚基联吡啶(2-MBP/CuBr/dHbpy)和对甲苯磺酰氯/溴化亚铜/三-(*N*,*N*-二甲基氨基乙基)胺(*p*-TsCl/CuBr/Me_6TREN)两种 ATRP 反应体系中, POA 的聚合都遵循 ATRP 反应的机理.

关键词 酚氧基联烯基醚; 原子转移自由基聚合; 可控自由基聚合

Studies on Atom Transfer Radical Polymerization of Phenoxyallene

Zhang, Xiaohong[a] Yuan, Li[a] Yang, Dong[a] Hu, Jianhua*,[a]
Chen, Xiaofeng[b] Wang, Li[b]

([a] *Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers Ministry of Education*, *Laboratory of Advanced Materials*, *Department of Macromolecular Science*, *Fudan University*, *Shanghai 200433*)

([b] *Center of Analysis and Measurement*, *Fudan University*, *Shanghai 200433*)

Abstract Atom transfer radical polymerizations (ATRP) of phenoxyallene (POA) and *p*-*tert*-butyl phenoxyallene (*t*-BuPOA) were studied using different initiators and ligands. It was found that the polymerization of POA followed the mechanism of ATRP both in the systems of methyl 2-bromopropanoate/CuBr/4,4'-diheptyl-2,2'-bipyridine (2-MBP/CuBr/dHbpy) and *p*-toluene sulfonyl chloride/CuBr/tris-[2-(dimethylamino)ethyl]amine (*p*-TsCl/CuBr/Me_6TREN).

Keywords phenoxyallene; atom transfer radical polymerization (ATRP); controlled radical polymerization

联烯是指结构中含有 1,2-丙二烯官能团的一类化合物, 在有机合成过程中的迁移重排和环化反应领域被广泛应用[1,2]. 联烯单体中含有累积的双键, 选择适当的方法可以选择性的在 1,2 位或 2,3 位聚合, 得到的聚合物含有直接以双键形式连接在主链上的活性外亚甲基或含有取代基的外亚甲基. 这种结构新颖的活性聚合物为后续制备各种功能高分子材料提供了更广阔的选择空间.

最初对联烯的聚合研究主要集中在金属催化剂方面, 对聚合方法的研究很少. 从 1987 年起, 日本的 Endo 课题组对联烯的聚合方法进行了较为系统的研究, 发现联烯可以进行自由基聚合, 例如丙二烯基醚[3]、苯基丙二烯[4,5]等带有取代基的联烯单体可以在过氧化苯甲酰(BPO)、偶氮二异丁腈(AIBN)等自由基引发剂引发下进行自由基聚合. 但是传统的自由基聚合方法具有不可控性, 所制备的聚合产物通常呈现较宽的分子量分布, 且分子量不可控, 重现性差, 有时甚至会发生支化, 交联等副反应, 严重影响聚合物的性能. 烷氧基取代以及芳基取代的联烯衍生物在 Lewis 酸或质子酸催化下可以进行阳离子聚合, 得到和自由基聚合相似的产物[6~10]. 芳基取代的丙二烯衍生物聚合时, 引发基团烯丙基的正离

* E-mail: hujh@fudan.edu.cn

Received July 6, 2009; revised and accepted July 22, 2009.

国家自然科学基金(No. 50873029)、上海科技创新行动计划(No. 08431902300)、中国博士后科学基金(No. 20080440569)和上海市博士后科学基金(No. 09R21410900)资助项目.

子很容易和苯环发生 Friedel-Crafts 反应, 致使引发基团淬灭, 得到低聚物; 并且活性基团外亚甲基也很容易发生亲核反应, 使双键被加成或者得到交联产物. 因此在联烯的聚合反应中, 阳离子聚合方法和传统自由基聚合方法都存在严重的缺陷, 应用受到限制.

1994 年, Endo 等[11]用$[(\eta^3\text{-allyl})NiOCOCF_3]_2$作为引发剂来引发联烯基醚单体聚合, 发现该引发剂在加入双齿配体如 Ph_3P 的情况下引发联烯的聚合行为完全符合活性聚合的特征. 分子量与单体和引发剂的摩尔投料比以及单体的转化率均成线性关系, 分子量分布很窄. 此后, 他们在工作中不断扩展该催化体系的单体应用范围. 目前为止, 这种方法是制备具有规整结构的联烯聚合物的唯一方法. 但是, 这种方法存在一定的局限性, 例如聚合反应所用的引发剂前体 $Ni(COD)_2$ 非常不稳定, 对空气和水极其敏感, 聚合反应体系必须绝对无水无氧, 否则聚合反应很容易失败, 所以这种聚合方法操作比较复杂; 另外, $Ni(COD)_2$ 金属络合物价格昂贵, 且不易保存, 因此利用该方法制备结构规整的联烯聚合物的成本比较高.

鉴于上述原因, 迫切需要寻找一种简单易行、适合联烯单体的活性聚合方法来制备具有规整结构的联烯聚合物. 原子转移自由基聚合(ATRP)由于操作简便、条件温和、聚合产物可控而备受关注[12~14]. 我们以酚氧基联烯基醚(POA)和对叔丁基酚氧基联烯基醚(*t*-BuPOA)为研究对象, 研究了不同的引发剂和配体体系对其进行原子转移自由基聚合(ATRP)行为的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

核磁共振: 以 $CDCl_3$ 为溶剂, 四甲基硅(TMS)为内标, 在 Bruker AM-300 上完成. 红外光谱: Nicolet AVATAR-360, 液体样品直接用液膜法测试; 固体样品用溴化钾压片. 凝胶色谱法测定聚合物分子量及分子量分布: 实验仪器为 Waters 1515 凝胶色谱仪(HR3, HR4, HR5), 采用 Waters 2410 示差折光检测器. 用四氢呋喃将聚合物配成 1 mg/mL 的溶液, 淋洗剂为四氢呋喃, 流速为 1 mL/min, 采用线性聚苯乙烯标样对分子量进行校正. 元素分析: 元素分析仪, Elemantar VARIOEL, Heraeus 1106. 离子色谱仪: Dionex DX-500.

甲苯经钠丝在二苯甲酮存在下回流除水至呈紫色后蒸出, 现蒸现用. 二苯醚经 CaH_2 干燥数天后, 减压蒸馏备用. 溴化亚铜(CuBr, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)经乙酸搅拌过夜后, 再经乙醇、乙醚、丙酮等顺次洗涤数次至淡黄色, 真空烘箱 40 ℃减压干燥 24 h, 避光保存备用. 对甲苯磺酰氯(*p*-TsCl, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)用乙醚重结晶 2 次, 干燥后避光保存备用. 叔丁醇(分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司), 钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 乙醇(分析纯, 上海振兴化工一厂), 2-溴代丙酸甲酯(2-MBP, Acros, 99%), 三氯乙醇(TCE, Aldrich, ＞99%), 五甲基二亚乙基三胺(PMDETA, Aldrich, 99%)未经纯化直接使用. 4,4'-二庚基-2,2'-联吡啶(dHbpy)[15]和三-(*N*,*N*-二甲基氨基乙基)胺(Me_6TREN)自制[16].

1.2 酚氧基联烯基醚(POA)的合成

500 mL 的三颈瓶中, 加入苯酚(47 g, 0.5 mol)和无水乙醇(150 mL), 室温下分批加入钠(11.5 g, 0.5 mol), 待固体钠完全反应完毕, 加入炔丙基氯(36.2 mL, 0.5 mol), 回流反应 3 h. 反应结束后, 冷至室温后倒入大量水中, 用正戊烷萃取 3 次, 有机相依次用 10% NaOH 水溶液、饱和食盐水洗涤, 无水 $MgSO_4$ 干燥. 过滤, 旋去低沸点溶剂, 减压蒸馏得无色透明液体 49.3 g 酚氧基炔丙基醚[17], 收率 74.6%. b.p. 81～83 ℃/2 kPa. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.49 (t, 1H, C≡CH), 4.65 (d, 2H, OCH_2), 6.98 (t, 3H, Ph), 7.29 (t, 2H, Ph).

装有回流冷凝管的 500 mL 三颈瓶中加入 460 mL 叔丁醇, 叔丁醇钾(7.6 g, 0.068 mol)和酚氧基炔丙基醚(25.0 g, 0.189 mol), 混合液回流反应 4 h, 冷至室温, 倒入大量水中, 用正戊烷萃取 3 次, 有机相用水洗涤数次, 以除去有机相中的叔丁醇, 然后饱和食盐水洗, 无水 $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 浓缩, 柱层析纯化(淋洗剂: 正戊烷), 得无色液体 16.0 g 酚氧基联烯基醚(POA), 收率 64.0%. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.47 (d, 2H, CH＝C＝CH_2), 6.88 (t, 1H, CH＝C＝CH_2), 7.10 (d, 3H, Ph), 7.34 (t, 2H, Ph).

1.3 对叔丁基酚氧基联烯基醚(*t*-BuPOA)的合成

具体合成步骤同 POA, 起始原料为对叔丁基苯酚, 产物为无色透明液体[17], 两步反应总收率 70.9%. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.29 [s, 9H, $C(CH_3)_3$], 5.43 (d, 2H, CH＝C＝CH_2), 7.00 (d, 2H, Ph), 7.30 (d, 2H, Ph).

1.4 酚氧基联烯基醚单体(POA)的 ATRP 聚合

当引发剂为 2-MBP, 配体为 dHbpy 时的典型聚合过程如下:

在预置搅拌子的 Schlenk 瓶中(使用前真空火烤两次), 加入催化剂 CuBr (69.4 mg, 0.484 mmol)和配体 dHbpy (340.1 mg, 0.968 mmol)经过 3 次抽真空通氮气后, 用针筒依次加入单体酚氧基联烯基醚(POA) (1.5 mL, 11.6 mmol), 引发剂 2-MBP (0.054 mL, 0.484 mmol). 经 3 次冷冻–抽真空–融解通氮气循环来除去反应液中的氧

气. 室温下搅拌 10 min, 溶液深红色均相. 将 Schlenk 瓶置于恒温的 60 ℃油浴中加热, 氮气保护下反应 94 h, 在液氮中骤冷终止反应. 反应粗产物用 THF 溶解, 通过一短的氧化铝柱以除去催化剂. 滤液浓缩后在冷的正己烷中沉淀, 并重复溶解沉淀 3 次, 真空抽至恒重, 得白色固体粉末 0.183 g, 收率 12.0%. GPC: M_n=2.0×10^3 g/mol, M_w/M_n=1.11. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.60 (br, 2H×x, CH_2 on the backbone), 3.56 (br s, 3H, CO_2CH_3), 4.77 (br s, 2H×y, >C=CH_2, 1H×y, CH on the backbone), 6.26 (br s, 1H×x, CH=C<), 6.84, 7.13 (2 br s, 5H, Ph).

当引发剂为 p-TsCl, 配体为 Me_6TREN 时的典型聚合过程如下:

预置搅拌子的 Schlenk 瓶中(使用前真空火烤 2 次), 加入催化剂 CuBr (32.7 mg, 0.228 mmol), 经过 3 次抽真空通氮气后, 用针筒依次加入单体酚氧基联烯基醚(POA) (2 mL, 15.5 mmol)和配体 Me_6TREN (0.063 mL, 0.228 mmol), 经三次冷冻-抽真空-融解通氮气循环来除去反应液中的氧气, 室温下搅拌 10 min.

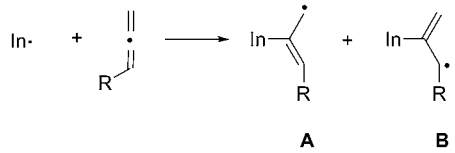
向另一预置搅拌子的Schlenk瓶中(使用前真空火烤两次), 加入引发剂 p-TsCl (43.5 mg, 0.228 mmol), 经过 3 次抽真空通氮气后, 用针筒加入溶剂二苯醚(2 mL), 经 3 次冷冻-抽真空-融解通氮气循环来除去反应液中的氧气. 然后将此溶液用双头针转移到已经除氧完毕的上述单体体系中, 室温搅拌 5 min, 将 Schlenk 瓶置于恒温的 100 ℃油浴中加热, 氮气保护下反应 10 h, 在液氮中骤冷终止反应. 反应粗产物用 THF 溶解, 通过一短的氧化铝柱以除去催化剂. 滤液浓缩后在冷的正己烷中沉淀, 并重复溶解沉淀 3 次, 真空抽至恒重, 得浅黄色固体粉末 0.413 g, 收率 20.3%. GPC: M_n=4.5×10^3 g/mol, M_w/M_n=1.31. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.60 (br s, 2H×x, CH_2 on the backbone), 4.77 (br s, 2H×y, >C=CH_2, 1H×y, CH on the backbone), 6.84, 7.11 (2br s, 1H×x, CH=C< and 5H, Ph), 7.73 (br s, 5H, ArH in p-Ts).

不加催化剂 CuBr 时的对比实验, 操作完全同上.

2 结果与讨论

2.1 联烯单体的选择

含有联烯基的单体在进行自由基聚合时, 会有两种自由基产生, 如 Eq. 1 **A** 和 Eq. 1 **B** 所示, 两种自由基都是烯丙基自由基, 活性比较低, 所以我们要选择合适的取代基, 使由联烯基单体生成的自由基具有较高的活性. Endo 等[3]在 1987 年研究了各类联烯基单体的自由基聚合, 根据他们的实验结果, 我们选择了在进行普通自由基聚合时具有较高活性的酚氧基联烯基醚(POA)和对叔丁基酚氧基联烯基醚(t-BuPOA)作为研究对象, 研究了其原子转移自由基聚合行为.

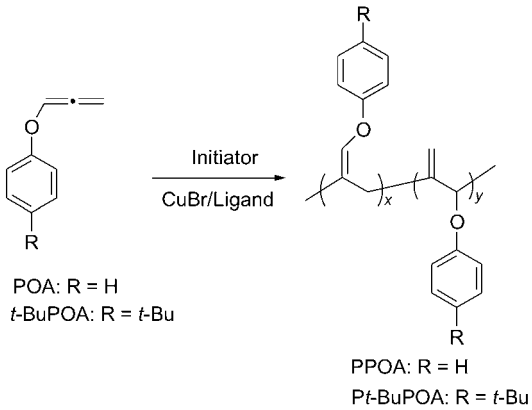


(1)

2.2 联烯基醚单体(POA 和 t-BuPOA)的原子转移自由基聚合

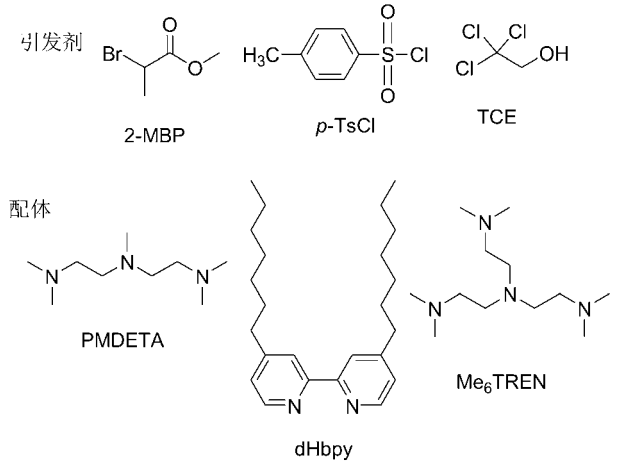
2.2.1 不同种类的引发剂和配体对 POA 和 t-BuPOA 的 ATRP 的影响

联烯单体进行ATRP聚合的关键是建立联烯单体和增长自由基之间的动态可逆平衡, 动态可逆平衡除了跟单体自身的性质有关外, 影响最大的就是引发剂和催化体系的性质. 所以, 我们考察了不同种类的 ATRP 引发剂和不同类型的配体对酚氧基联烯基醚单体(POA)的 ATRP 聚合的影响(Eq. 2). 不同种类的 ATRP 引发剂和不同类型的配体结构如图式 1 所示.



(2)

表 1 是 POA 或者 t-BuPOA 以 CuBr 为催化剂在不同体系中的聚合结果. 当以 2-溴代丙酸甲酯(2-MBP)为引发剂、PMDETA 或 Me_6TREN 为配体引发单体 POA 聚合时(Entries 1 和 2), 聚合体系为非均相, 所得聚合产物的分子量很高, 分子量分布很宽, 属于不可控的普通自由基聚合. 当用 dHbpy 作配体时(Entry 3), 反应体系为均相, 所得到的聚合物分子量分布很窄(M_w/M_n=1.11), 分子量为 2000, 接近所设计的分子量 3000. 将 ATRP 的引发剂换作三氯乙醇(TCE)时, t-BuPOA 在三种不同配体的聚合体系中聚合(Entries 4, 5 和 6), 得到的聚合产物的 GPC 流出曲线为双峰或多峰, 表明在该体系中链转移等副反应非常明显. 当引发剂为 p-TsCl、配体为 dHbpy 或 Me_6TREN (Entries 7 和 9)时, 聚合体系分别为均相和非均相, 聚合后所得产物的 GPC 流出曲线均为对称的单峰, 聚合结果相对较好. 根据以上的实验结



图式 1 不同引发剂和配体的结构式

Scheme 1 Structural formula of initiators and ligands used in ATRP of POA and *t*-BuPOA

果, 我们对表 1 中 Entry 3 和 Entry 9 两种体系的聚合行为进行了详细的研究.

2.2.2 引发剂为 2-MBP、配体为 dHbpy 时 POA 的 ATRP 聚合行为的研究

POA 采用该催化引发体系的 ATRP 聚合结果列于表 2 中. 从表 2 中, 我们可以发现聚合产物 PPOA 的分子量分布较窄($M_w/M_n \leqslant 1.21$); 在其核磁氢谱(图 1A)中, 我们可以在 δ 3.60 处明显地看到引发剂 2-MBP 中甲氧基的信号. 这些现象表明我们所得到的聚合产物是由 ATRP 引发剂 2-MBP 引发得到的; 为了进一步确证, 我们作了对比实验, 聚合体系中不加 CuBr, 其他投料完全相同时, 所得聚合产物的核磁氢谱(图 1B)中, 在 δ 3.60 处没有甲氧基的信号峰, 并且 GPC 流出曲线是双峰, 说明没有 CuBr 的加入, 聚合反应是不会由 ATRP 引发剂 2-MBP 引发的. 实验结果充分证明了 POA 在 2-MBP/CuBr/dHbpy 的体系中进行聚合时遵循了 ATRP 聚合机理.

从表 2 中的聚合结果, 我们还发现聚合产物的分子量没有随着单体 POA 和引发剂 2-MBP 投料比的增加而增加(表 2 中 Entries 1 和 2); 同样的投料比, 随着反应时间的延长, 分子量并没有增大(表 2 中 Entries 2 和 3), 而是保持在了 2000 左右. 核磁谱图以及对比实验证明了 POA 在 2-MBP/CuBr/dHbpy 的体系中进行聚合时, 确实是遵循了 ATRP 聚合机理. 由 ATRP 的反应机理, 我们可以知道 ATRP 的关键是在活性种和休眠种之间建立一个动态的平衡, 联烯单体在聚合时的活性自由基为烯丙基自由基(Eq. 1), 这种自由基的稳定性较好, 相对的其活性并不高. 因此不能得到高分子量的聚合物, 可能的

表 1 不同引发剂和配体对联烯基醚单体的 ATRP 聚合的影响

Table 1 Effects of ATRP of POA and *t*-BuPOA by using different initiators and Ligands

Entry	Initiator	Ligand	[In]∶[CuBr]∶[L]	Time/h	M_n^c/(g•mol^{-1})	M_w/M_n^c
1[a]	2-MBP	PMDETA	23∶1∶1	73.5	34000	3.2
2[a]	2-MBP	Me_6TREN	50∶1∶1	11	10000	2.29
3[a]	2-MBP	dHbpy	23∶1∶2	94	2000	1.11
4[b]	TCE	dHbpy	49∶1∶2	24	multimodal	—
5[b]	TCE	PMDETA	49∶1∶1	24	multimodal	—
6[b]	TCE	Me_6TREN	49∶1∶1	16	multimodal	—
7[b]	*p*-TsCl	dHbpy	50∶1∶1∶2	72	2200	1.13
8[b]	*p*-TsCl	PMDETA	50∶1∶1∶1	50	bimodal	—
9[b]	*p*-TsCl	Me_6TREN	50∶1∶1∶1	24	9200	1.78

[a] Bulk polymerization of POA at 60 ℃. [b] Solution polymerization of *t*-BuPOA using diphenyl ether as solvent at 100 ℃. [c] Measured by GPC in THF at 35 ℃.

表 2 引发剂为 2-MBP、配体为 dHbpy 时 POA 的本体 ATRP 聚合结果[a]

Table 2 Bulk polymerization of POA initiated by 2-MBP using dHbpy as ligand

Entry	[POA]∶[2-MBP]∶[CuBr]∶[dHbpy]	Time/h	M_n^b/(g•mol^{-1})	M_w/M_n^b
1	23∶1∶1∶2	94	2000	1.11
2	63∶1∶1∶2	49	2200	1.15
3	63∶1∶1∶2	112	2100	1.21

[a] Polymerization temperature: 60 ℃. [b] Measured by GPC in THF at 35 ℃.

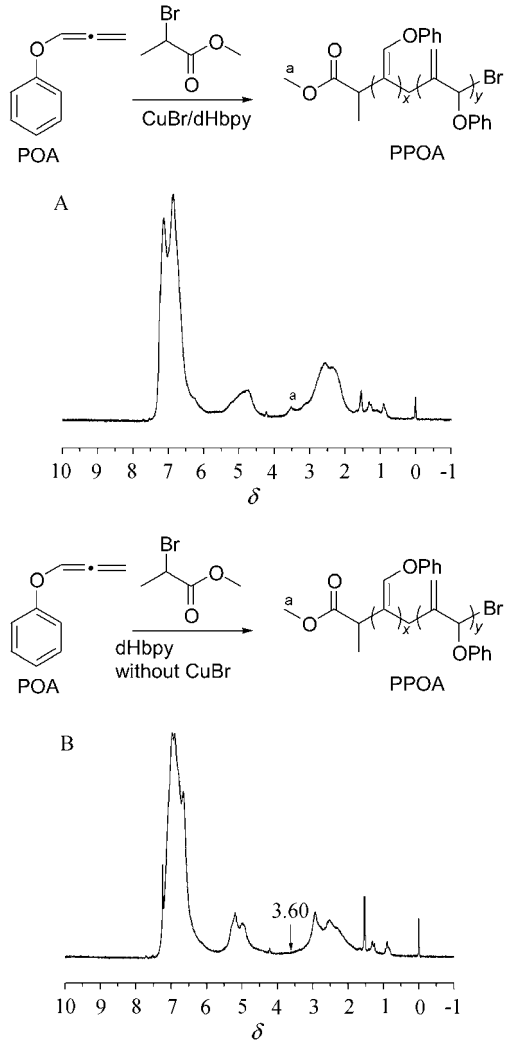


图 1 PPOA 的核磁共振氢谱(A)加 CuBr 和(B)不加 CuBr

Figure 1 ^{1}H NMR spectra of PPOA obtained using 2-MBP as initiator (A) with CuBr and (B) without CuBr

原因是引发剂的引发速度相对较慢, 聚合物末端自由基的增长速度过快, 导致引发和增长不同步, 致使聚合在较早的阶段, 发生链转移等副反应得到分子量很小的聚合物[18].

2.2.3 引发剂为 *p*-TsCl, 配体为 Me_6TREN 时 POA 聚合行为的研究

p-TsCl 是一个活性较高的 ATRP 引发剂, 同样的催化条件下, 其引发速率要高于 2-MBP[18], 因此当引发剂为 *p*-TsCl, 配体为 Me_6TREN 时, 得到了较高分子量的聚合物. 在该体系下, POA 聚合结果列于表 3 中. 由表中的聚合结果, 我们可以发现聚合物的分子量随着时间的延长而增加, 符合活性聚合的特征. 随着投料比的增大(Entries 6 和 7), 聚合物的分子量有所增大, 但是不明显, 且分子量分布明显变宽, 这说明在聚合物链段增大到一定程度(分子量为 10000 左右, 聚合度为 76)时, 链末端的副反应增多, 导致链增长终止, 分散度变宽.

由 *p*-TsCl 引发聚合得到的产物 PPOA 的核磁氢谱(图 2)中, 在 δ 7.73 处有引发剂 *p*-Ts 端基的苯环峰, 证明聚合物是由 *p*-TsCl 引发得到的.

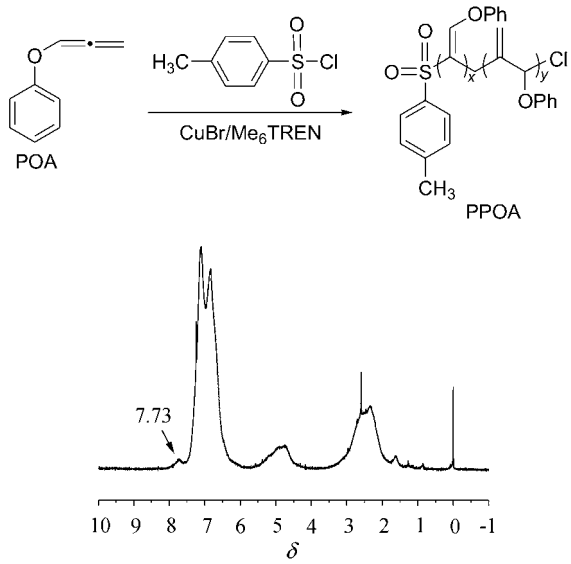


图 2 利用 *p*-TsCl 为引发剂得到的 PPOA 的核磁共振氢谱

Figure 2 ^{1}H NMR spectrum of PPOA using *p*-TsCl as initiator

聚合物(表 3 中 Entry 4, M_n=4500, M_w/M_n=1.31)的离子色谱分析结果显示其硫含量为 0.52%, 与硫的理论含量 0.71%相当; 氯的离子色谱分析含量为 0.049%, 与其理论含量 0.79%相差较远. 硫含量与理论值相当, 表明每个聚合物链的末端都连有一个 *p*-Ts 的引发基团, 而聚合物的另一端为自由基增长端, 聚合反应在液氮中淬灭时容易发生歧化反应失去氯原子, 所以氯的实际含量要比理论含量低的多. 这也证实了酚氧基联烯基醚 POA 的 ATRP 聚合是由 *p*-TsCl 引发进行的.

此外, 我们还做了不加催化剂 CuBr、其它条件完全同于表 3 的对比实验, 结果列于表 4 中, 我们发现聚合物分子量的增长在 3 h 内已经远远大于我们所设计的分子量(21000>>9000), 符合普通无规自由基聚合的慢引发、快增长的特点.

以上的实验结果表明, 在 *p*-TsCl/CuBr/Me_6TREN 的体系中, 酚氧基联烯醚的聚合是遵循 ATRP 的反应机理的, 聚合产物 PPOA 的分子量比 2-MBP/CuBr/dHbpy 的聚合体系得到的聚合物的分子量要高.

3 结论

研究了不同的引发剂和配体体系对酚氧基联烯基醚单体 ATRP 聚合行为的影响, 发现在 2-MBP/CuBr/dHbpy 和 *p*-TsCl/CuBr/Me_6TREN 两种 ATRP 的反应体系中, 联烯基醚单体的聚合都遵循了

表 3 引发剂为 *p*-TsCl, 配体为 Me_6TREN 时 POA 的本体 ATRP 聚合结果 [a]

Table 3 Bulk polymerization of POA initiated by *p*-TsCl using Me_6TREN as ligand

Entry	[POA]∶[*p*-TsCl]∶[CuBr]∶[Me_6TREN]	Time/h	M_n[b]/(g•mol^{-1})	M_w/M_n[b]
1	68∶1∶1∶1	2	3800	1.29
2	68∶1∶1∶1	3	3900	1.28
3	68∶1∶1∶1	6	4200	1.35
4	68∶1∶1∶1	10	4500	1.31
5	68∶1∶1∶1	24	10000	1.87
6	136∶1∶1∶1	24	11000	2.87

[a] Polymerization temperature: 100 ℃. [b] Measured by GPC in THF at 35 ℃.

表 4 不加 CuBr 时 POA 本体聚合结果 [a]

Table 4 Bulk polymerization of **14a** initiated by *p*-TsCl without CuBr

Entry	[POA]∶[*p*-TsCl]∶[CuBr]∶[Me_6TREN]	Time/h	M_n[b]/(g•mol^{-1})	M_w/M_n[b]
1	68∶1∶0∶1	3	21000	1.83
2	68∶1∶0∶1	6	23000	1.83
3	68∶1∶0∶1	9	28000	1.91
4	68∶1∶0∶1	21	26000	1.83
5	68∶1∶0∶1	24	16000	2.57

[a] Polymerization temperature 100 ℃. [b] Measured by GPC in THF at 35 ℃.

ATRP 反应的机理. 说明通过联烯基酚醚单体的 ATRP 活性聚合制备窄分散的聚联烯聚合物是可行的, 但其聚合的动力学行为还有待进一步的研究.

References

1 Tomita, I.; Endo, T. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 565.
2 Ma, S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2829.
3 Yokozawa, T.; Tanaka, M.; Endo, T. *Chem. Lett.* **1987**, 1831.
4 Yokozawa, T.; Ito, N.; Endo, T. *Chem. Lett.* **1988**, 1955.
5 Ito, N.; Yokozawa, T.; Endo, T. *Polym. Prepr. Jpn.* **1988**, *37*, 346
6 Okuyama, T.; Izawa, K.; Fueno, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6749.
7 Hoff, S.; Brandsma, L.; Arenes, J. F. *Reel. Tray. Chim. Pays-Bus.* **1968**, *87*, 1179.
8 Takahashi, T.; Yokozawa, T.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1992**, *30*, 583.
9 Takahashi, T.; Yokozawa, T.; Endo, T. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1493.
10 Takahashi, T.; Yokozawa, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 866.
11 Tomita, I.; Kondo, Y.; Takagi, K.; Endo, T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4413.
12 Matyjaszewski, K.; Xia, J. H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
13 Huang, X. W.; Gu, L. N.; Lu, G. L.; Huang, X.; Zhang, Y. Q.; Huang, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2653 (in Chinese).
(黄晓炜, 顾丽娜, 陆国林, 黄啸, 张亚琴, 黄晓宇, 化学学报, **2008**, *66*, 2653.)
14 Huang, X. W.; Gu, L. N.; Lu, G. L.; Huang, X.; Zhang, Y. Q.; Huang, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 1363 (in Chinese).
(黄晓炜, 顾丽娜, 陆国林, 黄啸, 张亚琴, 黄晓宇, 化学学报, **2009**, *67*, 1363.)
15 Leduc, M. R.; Hawker, C. J.; Dao, J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11111.
16 Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8629.
17 BΦrresen, S.; Crandall, J. K. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 678.
18 Huang, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3577.

(A0907063 Qin, X.)