

点击化学在拓扑结构聚合物合成中的应用*

胡 健[†] 何金林[†] 张明祖 倪沛红^{**}

(苏州大学材料与化学化工学部 江苏省先进功能高分子材料设计及应用重点实验室 苏州 215123)

摘 要 首先对点击化学进行简述,介绍了点击化学的概况、特征及主要反应类型;随后,重点介绍点击化学在拓扑结构聚合物(包括线形、刷形、星形、环状及树枝状大分子等)合成中的应用,并对这一领域的研究进展进行综述;最后,提出目前点击化学存在的一些问题,并对其发展前景进行展望.

关键词 点击化学, 拓扑结构聚合物, 功能聚合物

点击化学(“click” chemistry),又称“链接化学”,是由诺贝尔化学奖获得者、美国化学家 Sharpless 等在 2001 年提出的一种概念^[1],它是继组合化学之后又一种给高分子科学和材料化学等领域带来重大革新的合成技术,其中,Cu(I)催化的叠氮和炔基的环加成反应是其代表性反应^[2-4].而在高分子合成化学领域,自从 Hawker, Sharpless 和 Fokin 等在 2004 年首次将点击化学成功引入树枝状大分子的合成以来^[5],这种方法已经发展成为合成线形、刷形、星形、环状及树枝状大分子等拓扑结构聚合物(topological polymers)和特殊功能材料的一种重要手段^[6-10].已有许多研究者从不同角度对这方面的工作进行了综述,包括点击化学在材料表面修饰、纳米材料、生物医用高分子、功能材料等领域的应用研究进展^[11-17].本文主要针对点击化学技术在拓扑结构聚合物合成中的应用进展进行综述.

1 点击化学概况

1.1 点击化学的特征

化学家们将“click chemistry”称为“点击化学”,“点击”一词形象地将该反应过程描述为像点击鼠标一样快捷且高效,它可以将分子片段有效地链接起来.概括起来,点击化学具有以下几个显著特征^[1,18-20]:(1)反应过程简单、高效且具有选择性;(2)反应条件温和,一般不需要进行基团保护;

(3)起始原料比较容易获得;(4)反应后处理及产物分离简便、副产物对环境友好;(5)反应符合原子经济性要求,产率几乎可达 100%;(6)反应可以在水相中进行,适用于生物体系改性.

1.2 点击化学的主要类型

目前研究较多的点击化学主要有 4 种类型:(a)端炔基与叠氮的环加成反应(Cu(I)-catalyzed cycloaddition of alkynes and azides, CuAAC)^[2-4,21,22];(b)环炔基与叠氮的环加成反应(strain-promoted cycloaddition of alkynes and azides, SPAAC)^[23-27];(c)非醇醛羰基化合物的缩合反应(Diels-Alder reaction)^[1,28-30];(d)巯基与碳碳多键的加成反应(thiol-ene or thiol-yne reaction)^[31-33].以上所述 4 种典型的点击化学反应示意图如图 1 所示^[34].

1.2.1 端炔基与叠氮的环加成反应

端炔基与叠氮的环加成反应如图 1(a)所示,它是研究得最多的一种点击化学反应,由德国化学家 Huisgen 首先报道^[35].该反应起初需要在较高的温度或压力下才能发生,且所得产物是顺式与反式三唑环的混合物,但是在 Cu(I)催化下,其反应速率可以增加约 10^6 倍,而且几乎定量地选择性生成 1,4-二取代的 1,2,3-三唑环化合物^[36,37],其反应机理如图 2 所示^[38].

CuAAC 反应可以在多种质子和非质子溶剂中进行,并且不受其他官能团的影响,反应使用

* 2012-10-18 收稿,2012-12-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074078 和 20974074)、江苏省基础研究计划(自然科学基金)——滚动资助项目(项目号 BK2011045)和江苏高校优势学科建设工程资助项目(项目号 YX10900112)资助.

** 通讯联系人,E-mail:phni@suda.edu.cn

[†] 共同第一作者

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12336

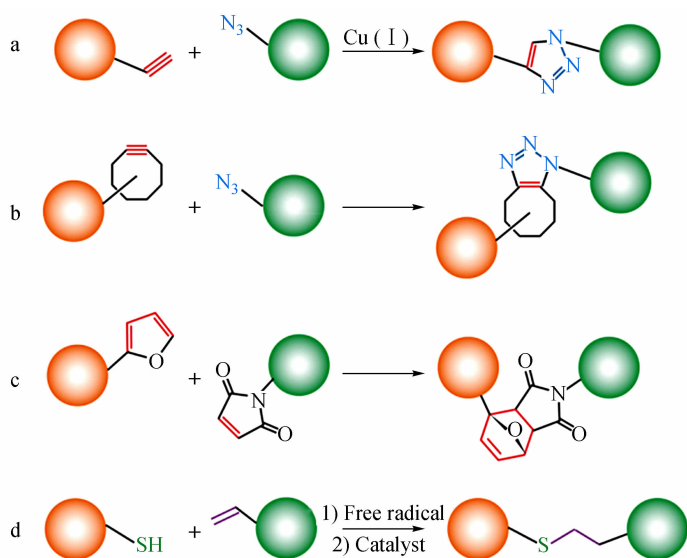


Fig. 1 Examples of click reactions commonly employed in polymer synthesis and functionalization: (a) Cu(I) -catalyzed cycloaddition of alkynes and azides (CuAAC), (b) strain-promoted cycloaddition of alkynes and azides; (c) Diels-Alder reaction and (d) thiol-ene reaction (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2012 Elsevier)

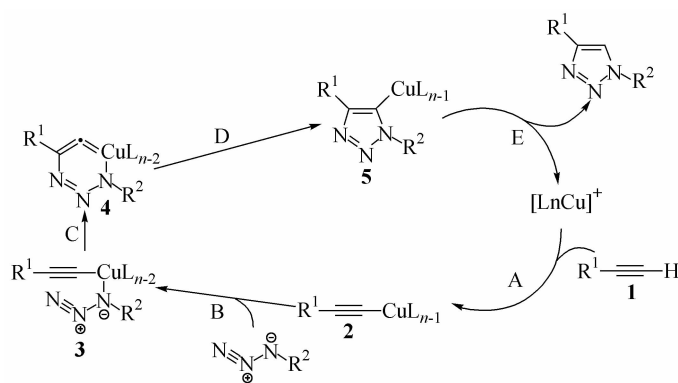


Fig. 2 Plausible reaction mechanism of Cu(I) -catalyzed cycloaddition of alkynes and azides (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2005 American Chemical Society)

Cu(I) 作为催化剂,可以直接添加,或在反应过程中由 Cu(II) 还原、或者 Cu(0) 氧化得到。因此,如果直接使用 Cu(I) 作为催化剂,为避免 Cu(I) 被氧化,反应需要在无氧条件下进行。但是,也有一些研究表明不需要无氧条件同样可以进行环加成反应^[39,40],例如:可以在反应体系中添加还原性物质(如抗坏血酸钠、柠檬酸等),将 Cu(II) 原位还原成 Cu(I) 参与反应。

1.2.2 环炔基与叠氮的环加成反应

使用铜盐作为催化剂的 CuAAC 反应,产物中的催化剂很难去除干净,且残留的铜盐会带来较大的毒性作用,从而限制了其在药物合成、生物耦合等领域的应用。为了克服这一问题,科学家们做了大量研究,其中一种有效的方法就是环炔基与

叠氮的环加成反应(SPAAC)^[41,42],如图 1(b)所示。SPAAC 反应不需要使用金属催化剂,主要是依靠环炔的环张力促进叠氮与环炔进行反应生成 1,4,5-三取代的 1,2,3-三唑环化合物。研究结果表明,SPAAC 的环加成速率没有 CuAAC 反应快,但是在环炔中引入强吸电子基团(如氟原子等)会增大环炔的环张力,有利于环加成反应的进行。相比于 CuAAC,SPAAC 是一种较为环境友好的反应,因此,它在化学生物学和一些对金属催化剂残留量要求很高的材料科学领域具有广阔的应用前景。然而,此反应的区域选择性很差,通常得到两种异构产物的混合物,而且具有较强环张力的环炔化合物也不易制备,这在一定程度上限制了它的推广使用。

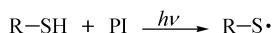
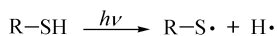
1.2.3 非醇醛羰基化合物的缩合反应

非醇醛羰基化合物的缩合反应,也叫 Diels-Alder 反应,是另一种高效的点击化学反应^[1,20,28-30].如图 1(c)所示,它主要是指共轭双烯(diene)和亲双烯体(dienophile)之间发生的环加成反应.一般情况下,亲双烯体上含有吸电子取代基和共轭双烯体上含有给电子取代基均可以加速反应,这种反应具有产率高、区域和立体选择性好等特点.此外,大多数的 Diels-Alder 反应是可逆的,它们的产物在较高的温度下(高于正向 Diels-Alder 反应温度)会发生逆向 Diels-Alder 反应,分解生成初始的共轭双烯和亲双烯体,因此该反应也常用于合成各种热敏性高分子材料^[20,30].

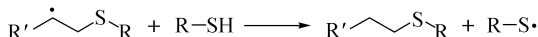
1.2.4 巯基与碳碳多键的加成反应

早在一百多年前,巯基-烯加成反应就已被用于合成硫化橡胶,它具有操作简便、不易受氧气和水影响的特点,已成为聚合物材料合成与修饰的高效手段之一.此外,由于巯基-烯/炔加成反应过程中避免使用毒副作用大的金属催化剂,这使得它们在生物共轭化学领域应用十分广泛.在巯基-烯/炔加成反应中,一般可以通过加热或紫外光照产生自由基来引发反应,以紫外光照引发的巯基-烯反应为例,如图 3 所示,其机理主要分为 3 个阶段^[31,43]:光引发剂或巯基在紫外光照下被激发,裂解产生硫自由基;硫自由基进攻碳碳双键,活性中心转移并产生烷基自由基;烷基自由基夺取巯基化合物上巯基的氢原子,再次产生硫自由基,继续进行反应,这些自由基既可引发链增长,也可以发生双基终止.

i) Initiation



ii) Propagation



iii) Termination

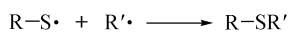


Fig. 3 The mechanism of UV-induced thiol-ene reaction (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2010 American Chemical Society)

2 点击化学在拓扑结构聚合物合成中的应用

拓扑结构一词通常用于描述计算机网络中各个站点的连接形式,可以借用这一术语来描述聚合物链段之间的连接形式.拓扑结构聚合物主要有线形、刷形、星形、环状及树枝状大分子等.一般来说,除线形聚合物以外的拓扑结构聚合物都具有比较特殊的性质和应用.例如,它们在溶液中具有很低的黏度,并且在特定溶剂中的自组装行为也更加复杂^[44-48].因此,拓扑结构聚合物在纳米科技、材料改性、生物医学等领域有广阔的应用前景,日益受到大家的重视.但由于拓扑结构聚合物的结构比较复杂,而且在合成过程中难以精确控制,这也成为束缚其应用的瓶颈.近年来,随着高分子科学技术的发展,拓扑结构聚合物的合成方法学有了较大的提高,尤其是点击化学的出现极大地推动了这一领域的发展.下面,本文将对点击化学方法在几种代表性拓扑结构聚合物合成中的应用进行分类叙述.

2.1 线形聚合物

在使用点击化学法合成的线形聚合物中,研究较多的是嵌段共聚物,包括两嵌段^[49-51]、三嵌段^[52-54]以及多嵌段共聚物^[55-57]等,其总体思路主要是通过各种高分子合成方法或聚合后修饰的手段,使聚合物带有能够进行点击化学反应的功能性基团(如叠氮、炔基、巯基等),再通过一种或多种点击化学方法联用将不同的聚合物链段连接起来.如图 4 所示^[50],Hawker 等首先合成末端含有在酸性条件下可以发生断裂的缩醛基团和叠氮基团的聚乙二醇(PEO),随后将其与含炔基的小分子进行 CuAAC 点击化学反应,并进一步引发苯乙烯的氮氧稳定自由基聚合(NMP),获得一类具有酸敏感性质的 PEO-*b*-PS 两亲性嵌段共聚物. Tuncu 等首先分别制备马来酰亚胺封端的 PMMA、蒽和叠氮基团双封端的 PS 以及炔基封端的 PEG 或 PCL,然后结合 Diels-Alder 反应和 CuAAC 反应,一步法合成 ABC 型三嵌段共聚物 PEG-*b*-PS-*b*-PMMA 和 PCL-*b*-PS-*b*-PMMA,其合成示意图如图 5 所示^[52].此外,黄骏廉等也结合 CuAAC 反应和单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP),一步法合成 ABC 型三嵌段共聚物 PS-*b*-PEO-*b*-PtBA^[54]. Matyjaszewski 等最早使用 CuAAC 点击化学反应制备多嵌段共聚物^[55],如图 6 所

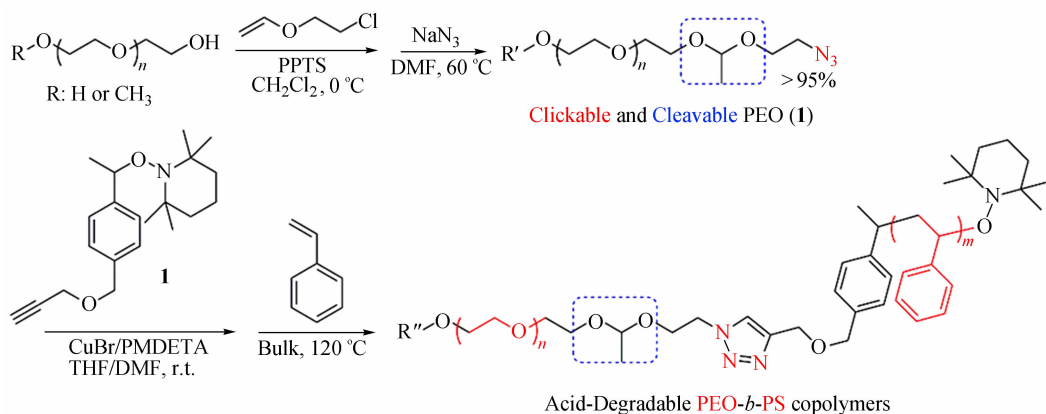


Fig. 4 Synthesis of cleavable PEOs and subsequent transformation to acid-degradable block copolymers (Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright 2012 the Royal Society of Chemistry)

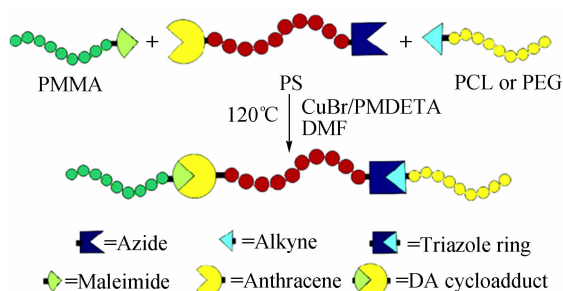


Fig. 5 One-pot synthesis of PEG-*b*-PS-*b*-PMMA or PCL-*b*-PS-*b*-PMMA triblock copolymers in the presence of CuBr/PMDTA in DMF at 120 °C (Reprinted with permission from Ref. [52]; Copyright 2007 American Chemical Society)

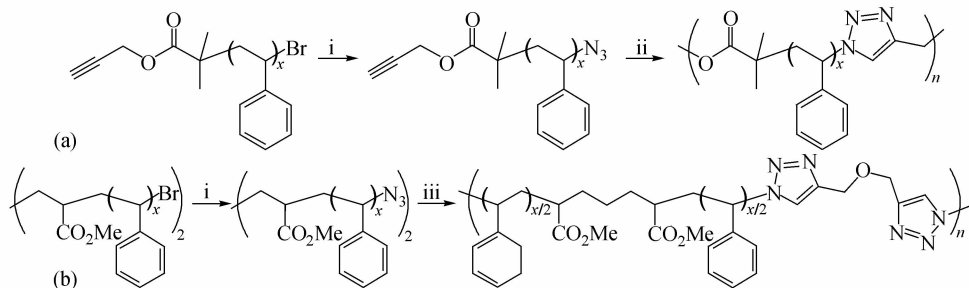
示,他们首先利用 ATRP 法制备了 α -炔基- ω -叠氮和二叠氮封端的聚苯乙烯,再在 CuBr 的催化作用下,通过 α -炔基- ω -叠氮封端聚苯乙烯自身或二叠氮封端聚苯乙烯与丙炔醚的 CuAAC 反应制备多嵌段共聚物。

如图 7 所示,除了上述利用大分子之间的点击化学反应制备线形聚合物以外,还有一类方法

是利用二官能团小分子化合物进行点击聚合反应 (click polymerization) 制备线形聚合物^[58],包括炔基与叠氮的 CuAAC 反应、腈氧化物与炔基反应、巯基-烯/炔反应等。这些小分子结构单元可以是普通的有机化合物^[59,60],或者是多糖、氨基酸和蛋白质等^[61~64]。唐本忠课题组在这一领域做出了突出贡献,他们利用点击聚合方法(尤其是 CuAAC 反应)制备了大量的线形和超支化聚三唑 (PTA) 等聚合物^[17,58,65~70],并对这些功能性聚合物的聚集诱导发光、荧光成像阵列、非线性光学等性质进行详尽的研究。最近,他们采用巯基-炔点击聚合,制备了聚乙烯硫化物 (PVS)^[71,72]。这些富含硫的聚合物既有很高的光折射率,又能保持非常优异的加工性能,是一类具有重要应用前景的光电材料。

2.2 刷形聚合物

接枝共聚物一般是指在聚合物主链上连接有许多含有一种或多种组分聚合物支链的一类共聚



^a Reaction conditions: (i) NaN₃ in DMF, room temperature, 4 h; (ii) CuBr in deoxygenated DMF, room temperature; and (iii) propargyl ether and CuBr in deoxygenated DMF, room temperature

Fig. 6 Click coupling reactions using telechelic polymers prepared by ATRP: (a) Synthesis of α -acetylene- ω -azido-terminated polystyrene and its subsequent homocoupling and (b) synthesis of diazido-terminated polystyrene and its coupling with propargyl ether^a (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright 2005 American Chemical Society)

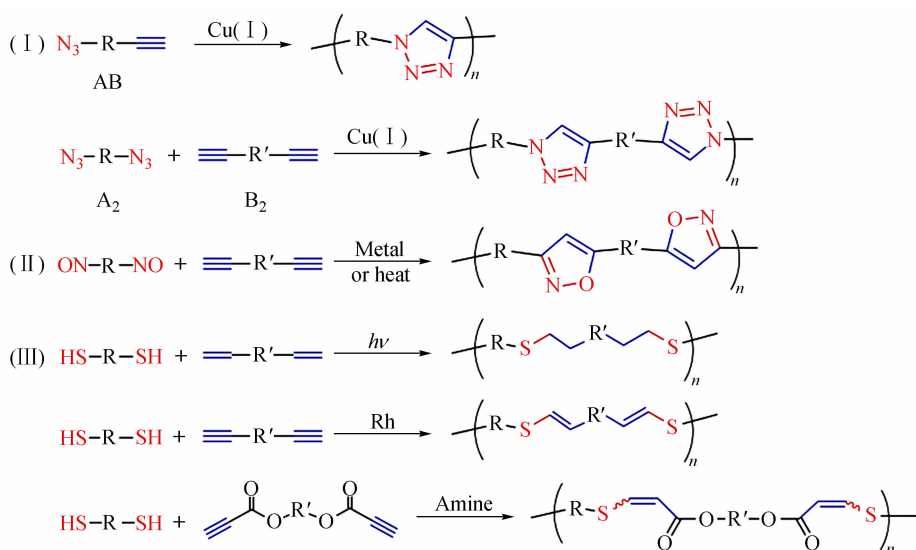


Fig. 7 Preparation of linear polymers by click polymerization involving CuAAC cycloaddition (I); nitrile oxides-alkynes reaction (II); and thiol-ene or thiol-yne reactions (III) (Reprinted with permission from Ref. [58]; Copyright 2010 American Chemical Society)

物^[73,74]. 其中,刷形聚合物(或称聚合物刷、聚合物分子刷)是一种特殊的接枝共聚物. 如图 8 所示,它是指在一个基底上链接有大量的聚合物链,这些基底可以是一维的线形聚合物链、二维平面、或者三维纳米粒子,而聚合物链可以是一种均聚物、多种均聚物、嵌段共聚物、或者支化聚合物^[75,76]. 一般主要有三种策略用于制备刷形聚合物^[75~84],即“grafting through”(大分子单体的聚合)、“grafting onto”(将预先合成的聚合物链连接到基底上)和“grafting from”(从基底上的引发点直接引发单体聚合). 这三种方法在控制刷形聚合物的结构参数(化学组成、接枝密度、主链和侧链长度等)方面有各自的优缺点,例如,“grafting through”法可以保证非常高的接枝密度,但是通常很难得到比较长的主链;“grafting onto”法的优点在于可以预先设计、合成并表征侧链的结构,但是由于聚合物主链上的位阻较大,所以难以得到很高的接枝密度和接枝效率;尽管“grafting from”的方法可以将前面两种方法相结合,但是要对接枝聚合物的侧链进行详细表征是一个比较棘手的问题.

与合成线形聚合物相似,利用点击化学法制备刷形聚合物的合成思路也是需要在聚合物主链中引入高反应活性的基团(如叠氮、炔基、乙烯基等),再利用点击化学法通过“grafting onto”路线将相对应的带有可反应端基的聚合物链连接到上述聚合物主链中;或者是通过点击化学法将

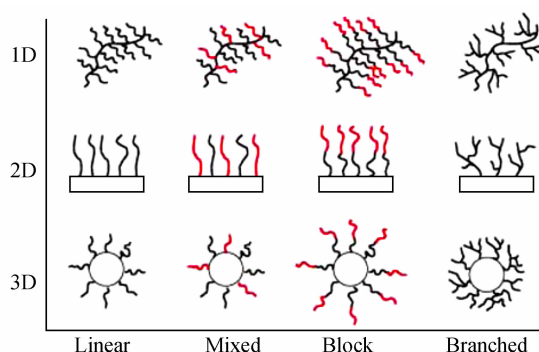


Fig. 8 Possible architectures of polymer brushes (Reprinted with permission from Ref. [76]; Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

ATRP, RAFT 和 NMP 等引发剂引入聚合物主链,再通过“grafting from”路线长出聚合物侧链. Matyjaszewski 等率先报道,将 ATRP 和 CuAAC 反应联用,合成刷形聚合物^[85],如图 9 所示,他们首先利用 ATRP 法合成聚(甲基丙烯酸-2-羟基乙酯)(PHEMA),并通过酯化反应将其羟基修饰成炔基,再通过 CuAAC 反应将 4 种末端带有叠氮基团的聚合物(PEO-N₃, PS-N₃, PBA-N₃ 和 PS-*b*-PBA-N₃)作为侧链连接至炔基修饰的 PHEMA 主链中. 他们发现刷形聚合物的接枝密度受侧链化学结构的影响非常大,对于位阻较小的 PEO 侧链,其接枝密度可以达到 88.4%;而对于位阻较大的 PS, PBA 以及 PS-*b*-PBA 侧链,它们的接枝密度都小于 50%,这主要是因为位阻较大的侧链会在接枝成功后更容易阻碍未反应的游离链靠近聚合物主

链,从而导致接枝密度比较小.从那以后,科学家们利用点击化学与“活性”/可控聚合方法相结

合,制备了大量功能性刷形聚合物^[86~92].

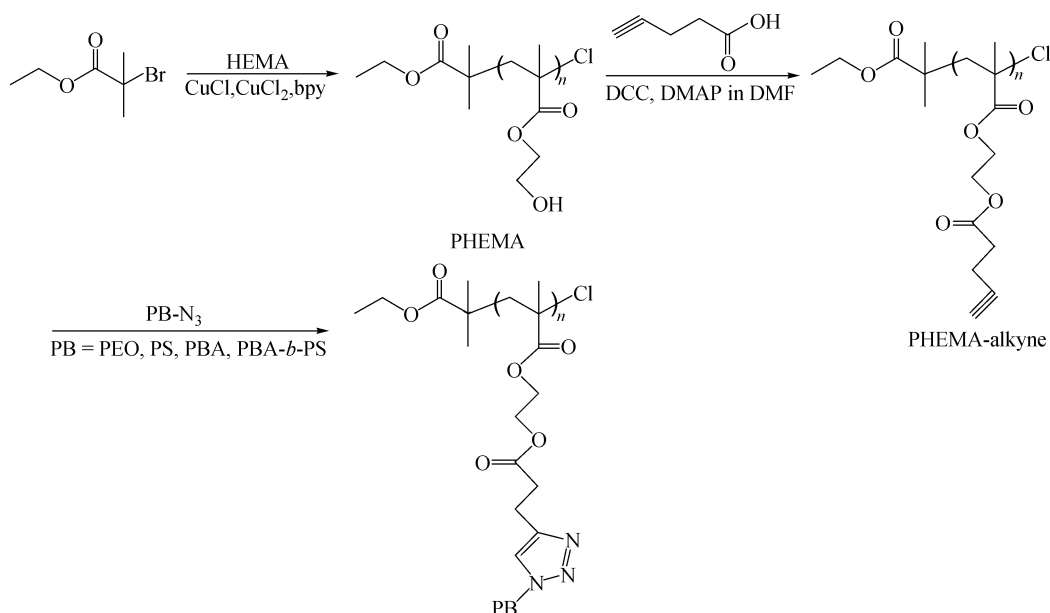


Fig. 9 Synthesis of brush polymers *via* combination of ATRP and click reactions (Reprinted with permission from Ref. [85]; Copyright 2007 American Chemical Society)

开环易位聚合 (ROMP) 是一种由钼和钌等金属配合物催化的环烯烃 (降冰片烯、氧杂降冰片烯、降冰片二烯和双环戊二烯等) 的活性聚合方法, 科学家们利用 ROMP 与其他聚合方法 (如活性阴离子聚合、ATRP、RAFT、NMP 和 ROP 等) 相结合, 合成了许多刷形聚合物^[93]. 2009 年, Grubbs 等首次报道将 ROMP 与 CuAAC 反应联用, 通过“grafting through”的方法制备刷形聚合物^[94,95]. 如图 10 所示, 他们首先利用 ATRP 法合成末端含有叠氮的 PS, PMMA, PtBA 和 PnBA 等聚合物, 并与炔基功能化的降冰片烯发生 CuAAC 反应, 获得多种大分子单体; 随后, 在钌催化剂 (H_2IMes)-(pyr)₂(Cl)₂RuCHPh 的作用下, 在室温下即可高效地合成分子量高 (200 ~ 2600 kDa) 和分子量分布窄的 ($\text{PDI} = 1.01 \sim 1.07$) 刷形均聚物、刷形嵌段共聚物和刷形无规共聚物. 随后, Fontaine 等采用相同的方法合成了具有中等分子量 (10 ~ 58 kDa) 和窄分子量分布的聚 (氧杂降冰片烯)-*g*-聚乙二醇 (PONB-*g*-PEG) 刷形聚合物 ($\text{PDI} = 1.04 \sim 1.17$)^[96]. 在此基础上, Tunca 等发现将 Diels-Alder 反应或氮氧自由基偶合反应 (NRC) 与 ROMP 相结合, 也可以制备结构复杂的刷形聚合物^[93,97,98], 他们由此制备了多种具有复杂拓扑结构的刷形聚合物, 包括 poly (ONB-*g*-PMMA)-*b*-

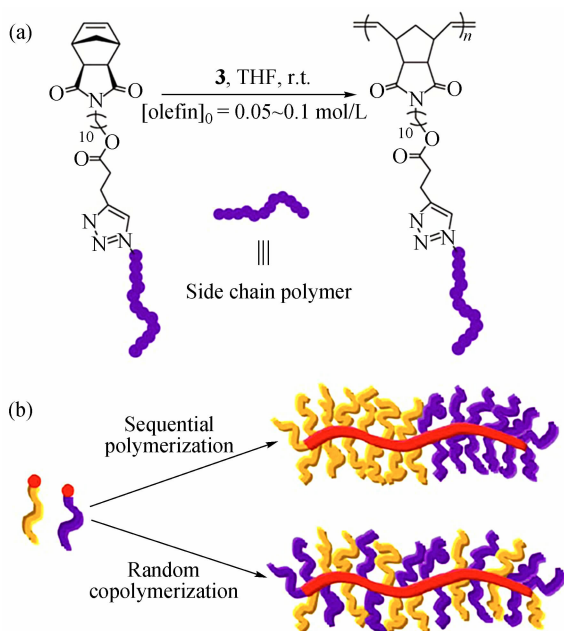


Fig. 10 Schematic illustration of the synthesis of (a) homopolymer brush from ω -norbornenyl macromonomer, and (b) brush block copolymer through sequential addition (top) and brush random copolymer through random copolymerization (bottom) of macromonomers (Reprinted with permission from Refs. [94] and [95]; Copyright 2009 American Chemical Society)

poly (ONB-*g*-PCL), poly (ONB-*g*-PtBA)-*b*-poly (ONB-*g*-PCL), PONB-*g*-(PMMA-*b*-PEG) 和

PONB-*g*-(PMMA-*b*-PCL)等.

此外,在生物医用高分子领域,构建基于生物可降解聚酯、聚氨基酸等聚合物为主链或侧链的刷形聚合物也是一个研究热点.主要是通过功能单体的开环聚合获得侧链具有高活性反应基团的生物高分子,再通过点击化学法将其与各种功能性小分子或者聚合物链相连,这些聚合物主链包括聚己内酯^[99~103]、聚乳酸^[104]、聚磷酸酯^[105~109]、

聚碳酸酯^[110~114]、聚氨基酸^[115~117]、聚恶唑啉^[118]、聚乙二醇^[119,120]等.如图 11 所示,Emrick 和 Jérôme 两个课题组分别设计合成了 α -炔丙基- δ -戊内酯^[99]、 γ -丙烯酰氧基- ε -己内酯^[100]和 α -氯- ε -己内酯^[101]3 种单体,并利用开环聚合法制备侧链分别含有炔基、丙烯酰氧基和叠氮基的聚酯,最后可以通过 CuAAC 和巯基-烯点击化学反应对其进行侧链修饰、获得功能性刷形聚酯.

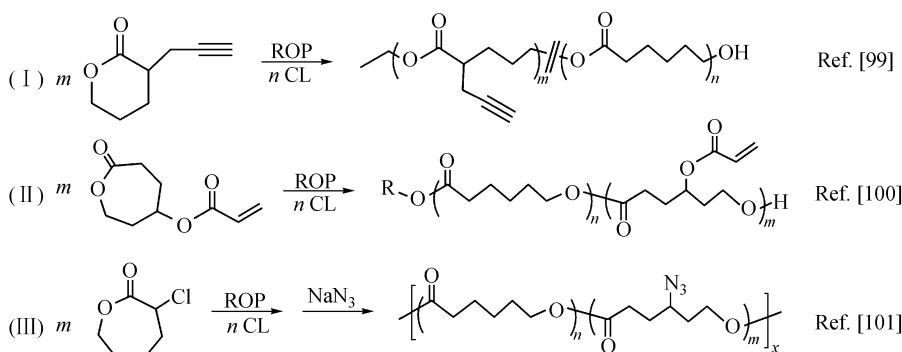


Fig. 11 Derivatization of PCL by combining ROP and CuAAC or “thiol-ene” “click” chemistry

聚磷酸酯由于其结构类似于天然含磷大分子,具有较强的生物相容性、细胞亲和性和细胞膜的通透能力,在生物医学领域中愈来愈受到关注^[121~124].与其他常见的生物可降解聚酯相比(如聚己内酯、聚乳酸等),聚磷酸酯的主链上含有五价磷原子,因此,其侧链更容易进行功能化,可以很方便地修饰上许多功能性基团,得到各种功能化的聚磷酸酯.如图 12 所示,王均等先合成含炔丙基的环状单体 PAEP,再以 PCL-OH 作为大分子引发剂,引发 PAEP 进行开环聚合,得到侧链含有炔基的嵌段共聚物,再利用叠氮基修饰的 PEG 与其进行 CuAAC 点击化学反应,成功地制

备结构可控且具有良好生物相容性的刷形聚合物^[105].

我们课题组最近报道^[108],如图 13 所示,首先合成含有丙烯酰氧乙基的环状磷酸酯单体(OPEA),并采用开环聚合法合成生物可降解的聚己内酯和聚磷酸酯两嵌段共聚物(PCL-*b*-POPEA),将碳碳双键引入聚磷酸酯结构单元的侧基,获得可功能化修饰的共聚物.然后采用多种含有一SH 的有机化合物与聚磷酸酯侧基的碳碳双键进行巯基-烯点击化学反应,将 PCL-*b*-POPEA 分别修饰成为侧链带有一OH、—COOH、—NH₂、氨基酸等功能性基团的两亲性嵌段共聚物,这类

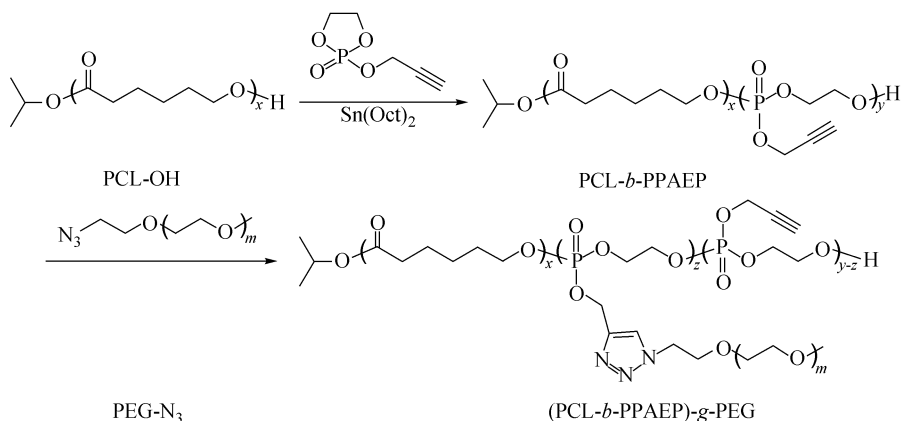


Fig. 12 Synthesis pathway of (PCL-*b*-PAEP)-*g*-PEG by ROP and CuAAC reaction (Reprinted with permission from Ref. [105]; Copyright 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

完全可生物降解的两亲性聚合物可以用作疏水性药物的控释载体. 此外, Wooley 等也利用点击化学反应合成刷形聚合物^[107,109], 他们首先利用开环聚合合成侧基可修饰的含炔基的生物可降解聚磷酸酯 (PBYP), 然后采用两种不同的点击

化学方法对炔基进行修饰: 一种是采用含有叠氮基的有机化合物进行 CuAAC 点击化学反应; 另一种则采用亲水性小分子与其发生巯基-炔点击化学反应, 得到改性的刷形聚合物. 他们还研究了这些聚合物的水溶液行为 and 生物可降解性质等.

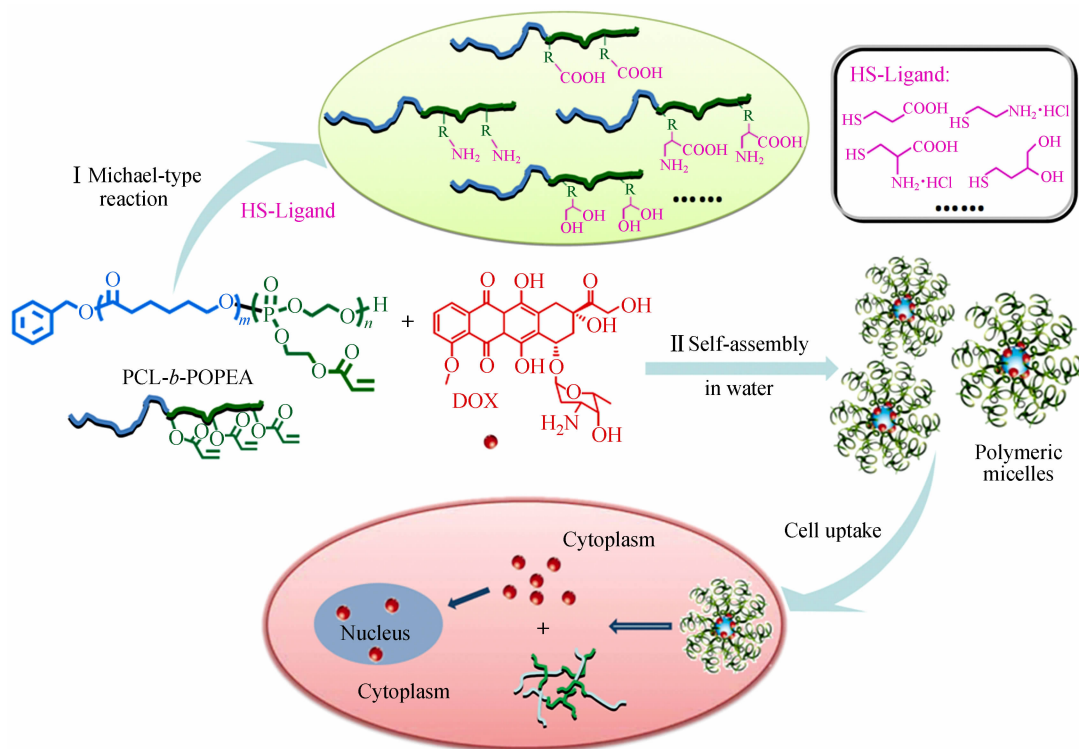


Fig. 13 Schematic illustration of the modification and self-assembly of PCL-*b*-POPEA diblock copolymers (Reprinted with permission from Ref. [108]; Copyright 2012 Elsevier)

2.3 星形聚合物

星形聚合物一般是指由多个线型支链连接于同一中心核上构成的一类支化聚合物, 这种特殊的拓扑结构赋予星形聚合物一些独特的性质, 如低结晶度、低扩散系数、低熔融黏度、较小的流体动力学体积等. 星形聚合物的这些性质与它们的各种分子参数密切相关, 例如, 臂的数目、分子量、化学组成以及分子量分布等. 随着活性离子聚合、“活性”/可控自由基聚合和高效有机化学反应 (如点击化学反应) 的蓬勃发展, 科学家们已经发展出“先臂后核法 (Arm-first)”^[125-127]、“先核后臂法 (Core-first)”^[128-130] 和“偶联法 (Coupling-onto)”^[131] 等 3 种合成星形聚合物的主要路线, 通过使用多官能团的引发剂、多官能团的偶联剂或者双官能团的单体来实现这一目标. 利用这些方法还可以制备一些具有不对称结构、不同化学组成和复杂结构的星形聚合物, 如星形-嵌段共聚物、杂臂星形聚合物以及不对称的星形聚合

物^[132-134]. 其中, “先臂后核法”是利用端基功能化的大分子单体自身或与多官能团交联剂发生反应, 形成星形聚合物; “先核后臂法”通过含多个功能基团的化合物为多官能团引发剂, 引发单体聚合得到星形聚合物, 例如用多醇化合物引发环状内酯单体聚合得到星形聚酯, 或者含多个 ATRP 或 RAFT 等引发位点的化合物引发单体聚合得到星形聚合物; “偶联法”则是利用端基功能化的聚合物链与小分子偶联剂反应得到星形聚合物, 由于聚合物链端基的活性比较低, 用传统的化学反应很难通过该法获得纯的星形聚合物, 而点击化学反应则可以比较有效地解决这个问题, 使得利用这种方法制备星形聚合物成为可能. 这里我们仅简单介绍基于点击化学反应的偶联法制备星形聚合物.

利用点击化学法合成的星形聚合物中结构最为简单的是星形均聚物或星形嵌段共聚物. Matyjaszewski 等结合 ATRP 反应和 CuAAC 点击

反应,合成了三臂和四臂星形聚合物^[135].他们首先利用 ATRP 法和亲核取代反应制备末端为叠氮基的线形聚苯乙烯(PS- N_3),随后利用它与含 3 个或 4 个炔基的偶联剂进行 CuAAC 反应,从而获得三臂和四臂的星形聚苯乙烯.采用相似的方法也可以制备三臂星形嵌段共聚物(PS-*b*-PEO)₃^[131].但在使用这种方法制备星形聚合物的过程中,ATRP 和亲核取代反应步骤中会产生少量末端没有叠氮基的聚合物链,而且 GPC 测试得到的分子量也会有一定的误差,因此,很难按照化学计量将线形聚合物链加入进行 CuAAC 反应;此外,聚合物链末端功能基团的活性随其分子量的增加而降低,所以一般需要在偶联反应过程中加入稍过量的含叠氮基的线形聚合物链以促使反应完全.目前,已有多种方法用于除去反应结束后产物中的过量线形聚合物链,包括透析法、分级沉淀法、柱层析、表面功能化 Merrifield 树脂等^[136].此外,也有大量文献报道利用巯基-烯和 Diels-Alder 点击反应等方法制备星形聚合物^[137~141].董常明等采用巯基-炔反应合成兼具生物可降解和还原敏感性的八臂星形聚合物^[142],如图 14 所示,他们首先合成含有 4 个炔基和二硫键的核,再通过巯基-炔反应将巯基封端的 PEO-*b*-PCL-SH 接到含炔基的核上.研究表明,这些聚合物具有良好的自组装行为,且在加入环糊精后,可以诱导聚合物胶束组装成水凝胶,它们具有良好的生物相容性和还原敏感性,在药物控释领域具有潜在的应用价值.

杂臂星形聚合物泛指由多个化学组成不同的线形聚合物支链或者分子量具有显著差别的相同聚合物支链连接在同一中心核上构成的一类特殊的星形聚合物,如图 15 所示^[133,134,143~145].科学家们已经发展出多种制备杂臂星形聚合物的方法,如氯硅烷偶联法、迭代法、点击化学法等等.在利用点击化学法合成杂臂星形聚合物方面,Tunca 等结合 ATRP, NMP, RAFT 等聚合方法与 CuAAC, Diels-Alder 和 NRC 等偶合反应,合成了大量的 ABC、ABCD 等形状的杂臂星形聚合物^[145~152].Monteiro 等研究表明,通过优化点击化学偶合反应的条件,可以方便地制备分子量分布窄、产率高的 AB₂ 型杂臂星形聚合物^[153].首先,他们在 ATRP 反应过程中控制单体的转化率在 50% 以下,从而提高线形聚合物链的末端基功能化度;其次,为了克服点击化学偶合反应过程中的位阻效

应,他们先用注射泵往线形聚合物溶液中缓慢加入过量的小分子核以得到单聚合物链功能化的核,再用注射泵将这些单聚合物链功能化的核加入第二种线形聚合物溶液中反应,即可在较短的时间内高效合成具有多种化学组分且分子量分布窄的 AB₂ 型杂臂星形聚合物(通常反应 5 h 的产率大于 80%, PDI = 1.03 ~ 1.07). Yagci 等将巯基-烯和 CuAAC 两种点击化学方法与 ATRP 和开环聚合联用,成功合成了以 PS, PCL 和 PEG 为臂的杂臂星形聚合物,并对其进行详细结构表征^[154].国内众多研究者在这一领域也做了许多有特色的工作^[155~170],在此就不逐一列出.

2.4 环状聚合物

环状聚合物分为单环和多环聚合物,是一类特殊的拓扑结构聚合物,它们首尾相连,没有端基官能团,因而具有与其他拓扑结构聚合物不同的性质^[171~174].一般而言,主要通过“扩环聚合”和“线形聚合物的分子内成环反应”两种方法来制备环状聚合物.扩环聚合法不会形成线形聚合物副产物,但是反应时间比较长,而且需要特殊的催化剂或单体^[175,176],其中一个典型的例子就是采用环形的开环易位聚合催化催化环状单体进行扩环聚合,得到环状聚合物^[177,178].线形聚合物的分子内成环反应则是利用两端功能化的线形聚合物进行分子内“首尾”偶联反应成环,一般是首先通过“活性”/可控聚合和大分子反应制备两端功能化的线形聚合物,然后通过分子内成环反应得到环状聚合物.该方法的主要问题是线形聚合物链末端功能基团的反应活性较低,而且还有可能发生聚合物链分子间的偶合反应,形成分子量更高的线形聚合物.因此,该反应必须在极稀的溶液中进行,以减少线形聚合物链之间的偶合反应.如果分子内成环反应不完全,则通常会得到线形和环状聚合物的混合物,给产物的分离带来很大困难.而以点击化学反应为代表的高活性偶合反应的出现,可以在一定程度上解决这个问题.目前文献已报道的用于合成环状聚合物的高效反应主要有 CuAAC 反应^[179~185]、Diels-Alder 反应^[186~188]、原子转移自由基偶合反应(ATRC)^[189~191]、Glaser 偶联反应^[192~197]等.Grayson 等^[179]首次报道利用聚合物链分子内的 CuAAC 点击化学反应来制备环状聚合物,如图 16 所示,他们首先利用 ATRP 法制备末端分别带有炔基和叠氮基的线形聚苯乙烯,随后在极低聚合物浓度下进行 CuAAC 分子内

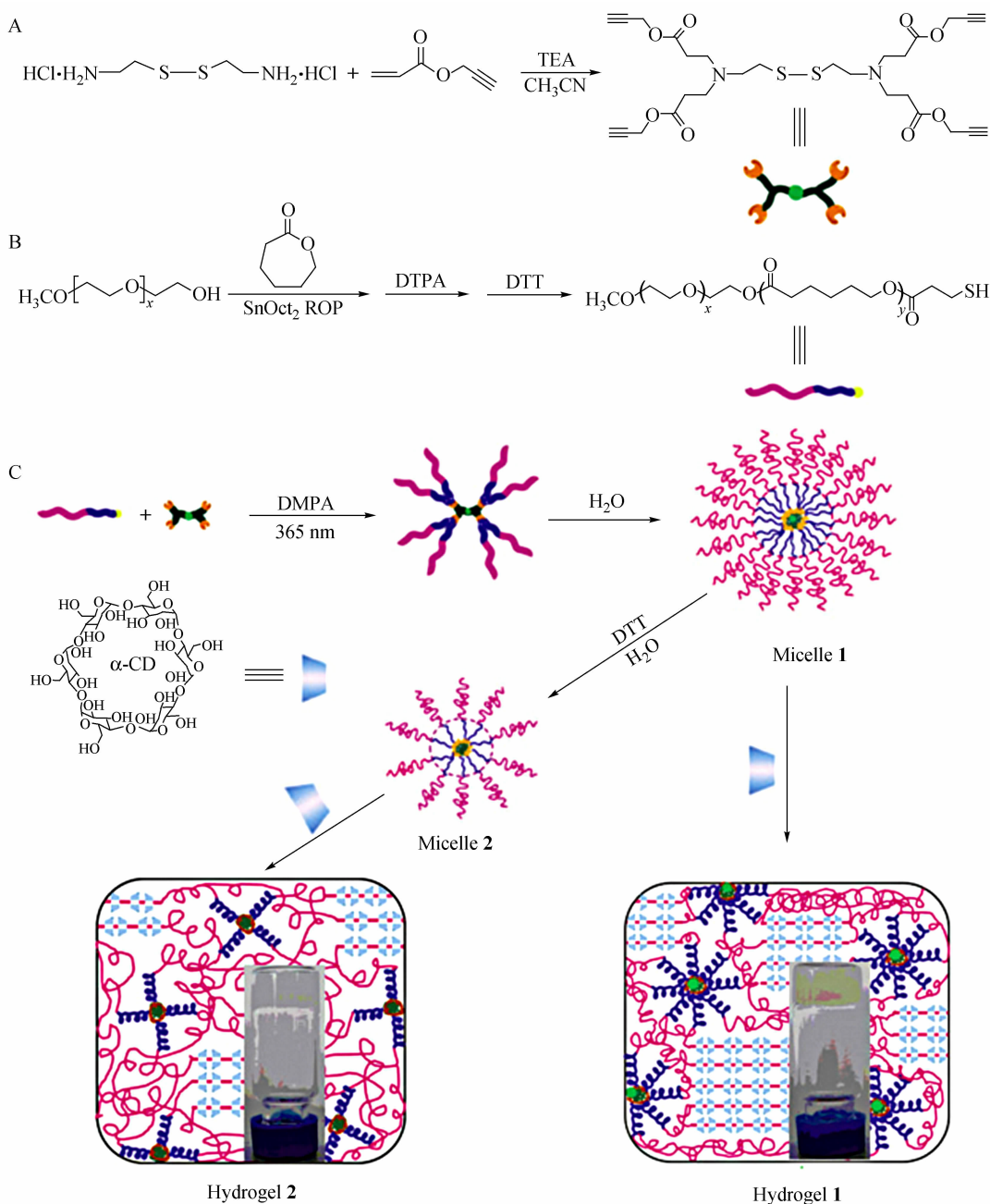


Fig. 14 Synthesis of tetra(alkyne) core (A) and the thiol-terminated PCL-*b*-PEO (B); (C) Synthesis of PCL-*b*-PEO star polymer *via* thiol-yne chemistry and illustration of the bioreducible micelles and hydrogels (Reprinted with permission from Ref. [142]; Copyright 2011 the Royal Society of Chemistry)

成环以阻止聚合物链之间的反应,从而获得环状聚苯乙烯。

朱秀林等运用 ATRP 和 CuAAC 点击化学反应相结合,合成了一系列含有偶氮基团和吡唑基团的环状聚合物^[198~201],并详细研究这些环状聚合物与相对应的线形聚合物之间的性质差异。王均等首先制备链末端分别带有叠氮基和炔基、侧链含有双键的聚磷酸酯,进行 CuAAC 反应后形成环状聚合物,然后利用多种巯基小分子与其进行

巯基-炔反应即可获得侧链多功能化的环状聚磷酸酯^[202]。Hadjichristidis 等通过活性阴离子聚合和 CuAAC 反应联用,合成了环状 PS-*b*-PI^[203],他们利用含有保护炔基的锂试剂依次引发苯乙烯和异戊二烯聚合,再经脱保护和封端反应,得到链末端分别带有炔基和叠氮基的两嵌段共聚物,最后进行 CuAAC 反应,获得环状聚合物。除了这些结构相对简单的单环状聚合物以外,研究者们还设计合成出一些结构更为复杂的环状聚合物,

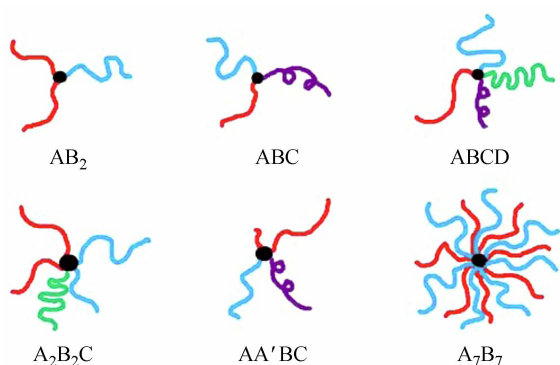


Fig. 15 Some different types of miktoarm polymers, whose polymer arms vary by the chemical identity or molecular weight (Reprinted with permission from Ref. [133]; Copyright 2010 the Royal Society of Chemistry)

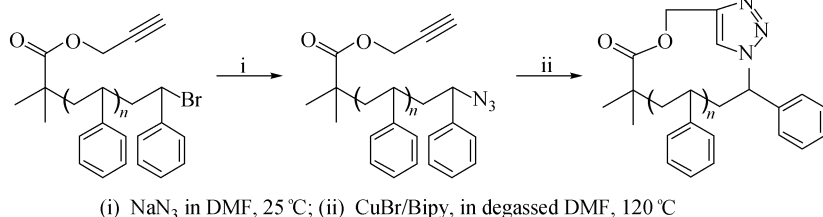


Fig. 16 The terminal azidation (i) and “Click” cyclization (ii) of polystyrene prepared *via* ATRP (Reprinted with permission from Ref. [179]; Copyright 2006 American Chemical Society)

组装形成胶束, 聚合物链末端的炔基因此被包埋于胶束的核, 不能发生 CuAAC 点击化学反应; 与此同时, 溶液中与胶束同时平衡存在的单聚体 (unimer) 中的炔基和叠氮基可以发生分子内点击化学反应, 生成环状聚合物. 该方法巧妙地解决了

如双环状聚合物^[183,194,204~207]、三环状聚合物^[184]、单尾巴蝌蚪状聚合物^[195,208~210]、双尾巴蝌蚪状聚合物^[196,197,211~213]等.

通常, 为了减少线形聚合物链之间的偶合反应, 这些成环反应都必须在极稀的溶液中进行, 最近, 刘世勇等利用胶束/聚合物链之间的平衡, 提出了一种更加高效制备环状聚合物的新思路^[214], 如图 17 所示. 他们首先利用 ATRP 法合成聚合物链两端分别含有炔基和叠氮基并具有温度敏感的双亲水性两嵌段共聚物. 在低温时, 该嵌段共聚物可以在水中完全溶解, 而升高温度以后, 聚[2-(2-甲氧基乙氧基) 乙基甲基丙烯酸酯] (PMEO₂MA) 链段的水溶性降低, 嵌段共聚物自

聚合物链分子间反应的问题, 使反应物的浓度可以高达 10 g/L, 极大地提高了环状聚合物的制备效率.

2.5 树枝状大分子

树枝状大分子是通过支化基元的逐步反应得

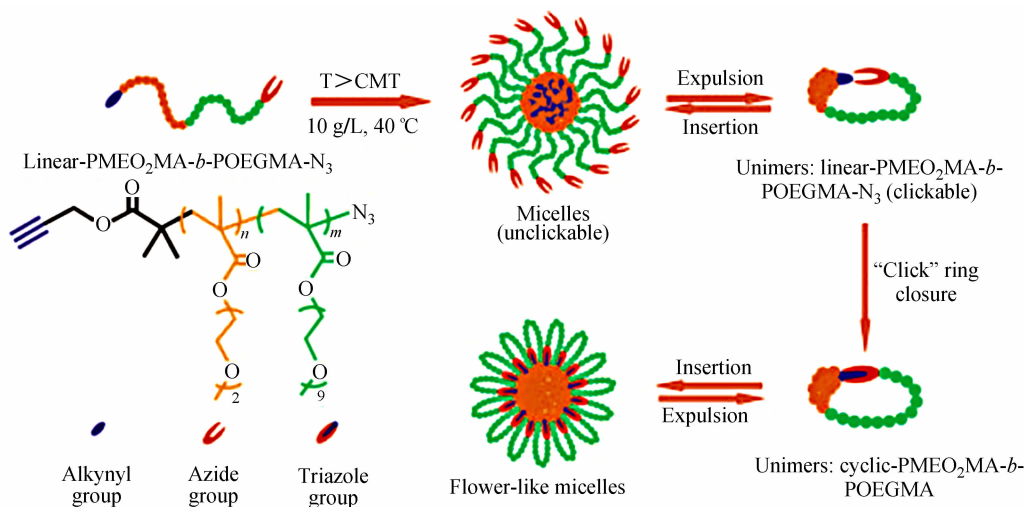


Fig. 17 Schematic illustration for the high-efficiency preparation of macrocyclic diblock copolymers *via* the combination of supramolecular self-assembly and “selective” intramolecular “click” ring closure (Reprinted with permission from Ref. [214]; Copyright 2009 American Chemical Society)

到的一类具有高度支化树枝状结构的大分子,它们的结构具有非常好的几何对称性,而且分子的体积和形状可以得到精确控制^[215]。然而,这种结构的完美性也就要求在每一步的合成过程中,核心基元的末端基团必须具有很高的活性并且能够反应完全,每一步反应的产物需要经过彻底纯化后才能进行下一步反应。一般可以利用收敛法^[216~220]或发散法^[221~224]通过多官能团单体的多步重复反应来合成树枝状大分子,合成过程中通常要加入过量的单体或对其中一类反应基团进行保护,以防止交联反应的发生。由于采用传统化学反应(如酯化和酰胺化反应等)难以进行完全或存在副反应而导致生成有缺陷的树枝状大分子,这些缺陷会随着代数的增加而逐渐被放大,因而得到的树枝状大分子通常是多分散的,需要利用色谱分离等才能得到单分散的树枝状大分子。因此,树枝状大分子的合成和产物纯化过程都非常繁琐、产率很低。利用点击化学反应制备树枝状

大分子的主要优势在于^[47,225,226]反应速度较快,可以简化树枝状大分子的合成和产物纯化步骤;产物的单一性使得反应后处理比较简单,提高了反应产率和产物纯度;除了制备高度对称形状的树枝状大分子以外,利用点击化学法还可以制备各种复杂结构的树枝状大分子(如不对称结构、不对称体积等)。

2004 年, Hawker, Sharpless 和 Fokin 等首次将 CuAAC 点击化学反应引入树枝状大分子的合成,利用收敛法合成了含有大量三唑环的树枝状大分子^[5]。如图 18 所示,他们从一个含双炔基和一个苄氯基的 AB₂型单体出发,首先利用 CuAAC 点击化学反应得到第一代含有一Cl 的树枝状分子(G1-Cl),随后用亲核取代反应将—Cl 转换为—N₃基团,即得到 G1-N₃。G1-N₃进一步与 AB₂单体中的炔基反应可以得到 G2-Cl,重复上述反应最终可以得到四代的树枝状大分子 G4。在这种方法中,反应后期处理和产物的纯化都比较简单,不

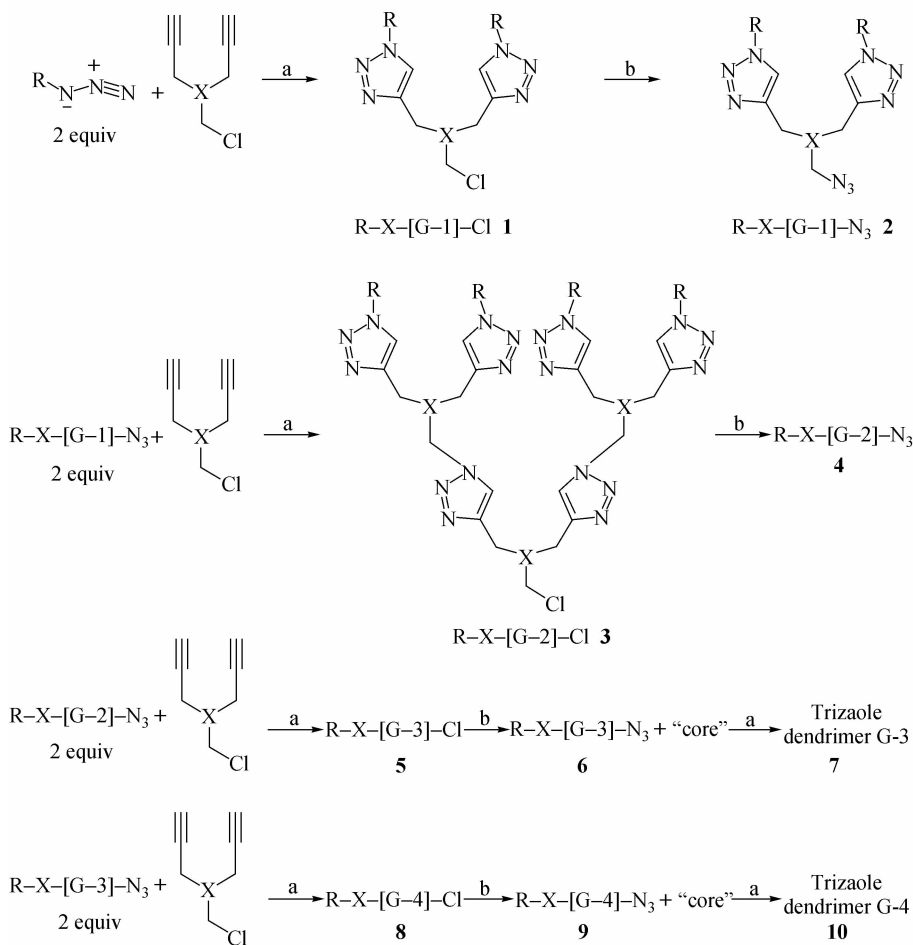


Fig. 18 Convergent approach toward triazole dendrimers (Reprinted with permission from Ref. [5]; Copyright 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

需要使用传统的色谱分离手段,因此它也成为树枝状大分子合成的一个重大进展,研究者们利用这一方法合成出大量的树枝状大分子^[225,226]. 随后, Hawker 和 Wooley 等提出利用基于 CuAAC 的

发散法来合成树枝状大分子^[227], 他们使用一个含有 2 个叠氮基团的分子作为核, 与另一个含有炔基和 2 个苯醇基团的 AB₂ 型单体发生 CuAAC 点击化学反应, 得到第一代树枝状分子 (G1-

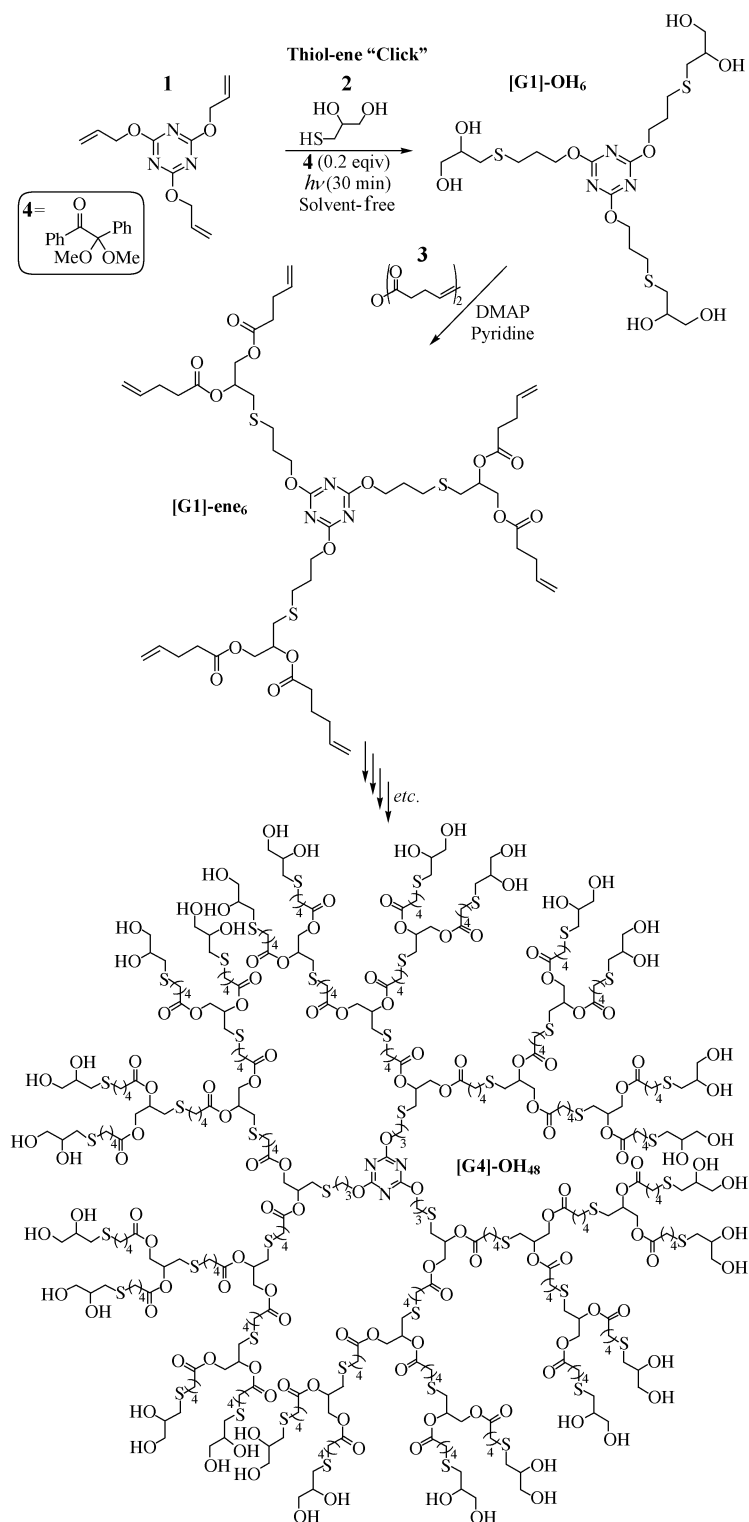


Fig. 19 Preparation of polyester dendrimer via “thiol-ene” click chemistry (Reprinted with permission from Ref. [228]; Copyright 2008 American Chemical Society)

OH). 然后通过两步取代反应将 G1-OH 的羟基转化为含有 2 个叠氮基的 G1-N₃, G1-N₃ 再与 AB₂ 型单体发生 CuAAC 点击化学反应得到 G2-OH, 重复两步取代反应和 CuAAC 反应就可以获得第三代树枝状大分子 G3.

然而, 利用 CuAAC 点击化学反应合成树枝状大分子也存在一些局限性, 例如, 反应要使用铜盐作为催化剂, 在后处理过程中难以除净, 因此在很多应用领域都会造成不利的影响. 相比于

CuAAC 点击化学反应, 巯基-烯或巯基-炔点击化学反应的最大优点就是不需要使用金属催化剂、反应条件温和(可在空气存在下反应), 而且可以通过光照控制反应的进行. Hawker 等率先将巯基-烯反应引入聚酯类树枝状大分子的合成^[228], 如图 19 所示. 他们利用含有 3 个双键的小分子核与含 1 个巯基和 2 个羟基的巯基甘油在紫外光照射下进行巯基-烯反应, 得到含有 6 个羟基的树枝状分子 (G1-OH₆), 再通过酯化反应将其中的羟基转

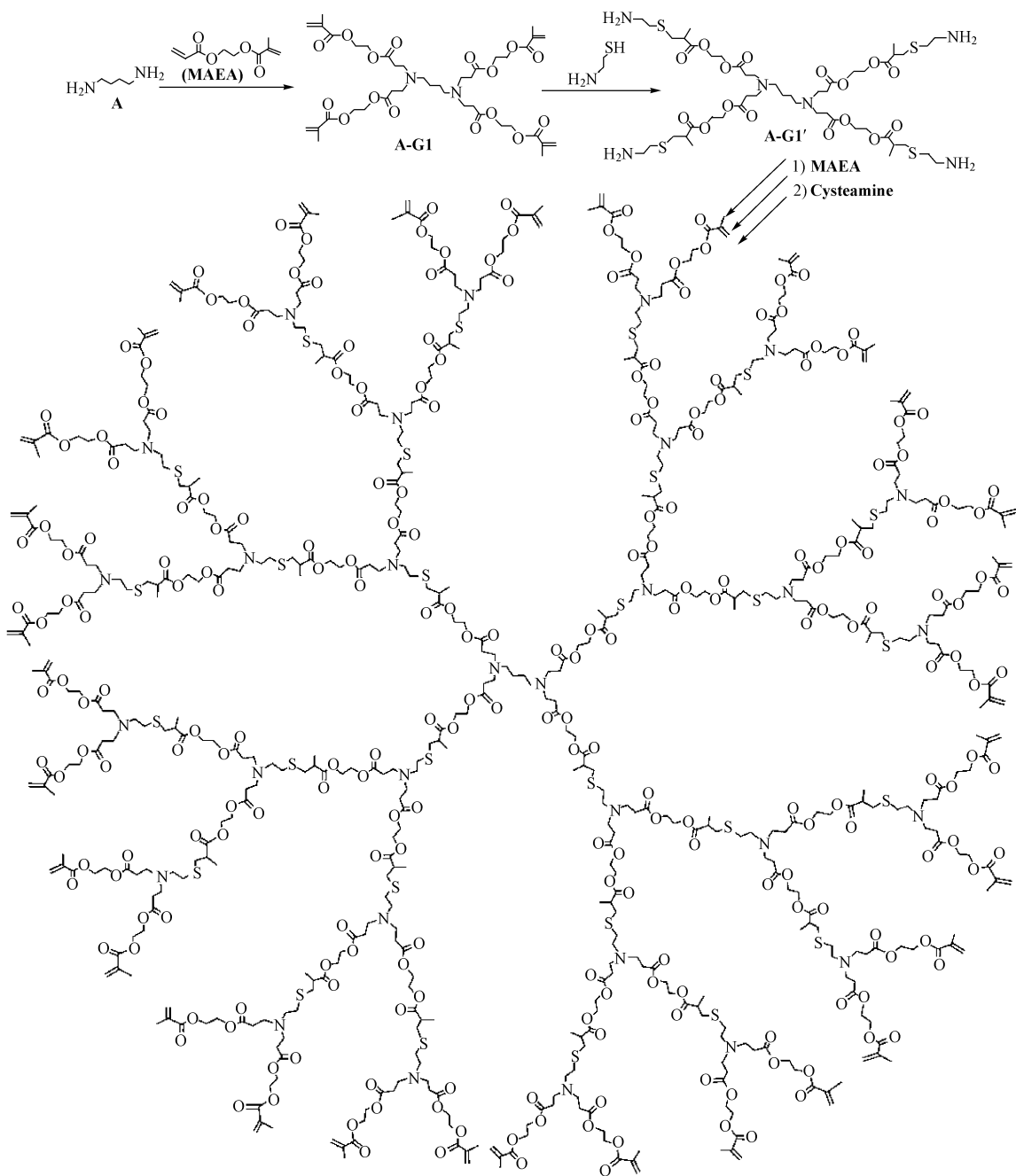


Fig. 20 Dendrimer synthesis from the kinetically selective monomer pair MAEA and cysteamine (Reprinted with permission from Ref. [230]; Copyright 2009 American Chemical Society)

化为双键,即得到第一代树枝状大分子($G1-ene_6$),重复以上巯基-烯和酯化反应就可以获得第四代树枝状大分子 $G4-OH_{48}$ 。随后,Stenzel 等运用类似的合成思路^[229],利用含有 3 个炔基的小分子核与巯基甘油在紫外光照下进行巯基-炔反应,得到含有 12 个羟基的树枝状分子($G1-OH_{12}$),然后通过酯化反应将其中的羟基转化为炔基,即得到第一代树枝状大分子($G1-yne_{12}$),重复以上巯基-炔和酯化反应就可以获得第三代树枝状大分子 $G3-OH_{192}$ 。与巯基-烯点击化学反应相比,巯基-炔反应中 1 个炔基可以与 2 个巯基反应,因而可以在树枝状大分子的外围引入更多羟基。申有青等设计合成了一种单体 2-甲基丙烯酸酰氧乙基-丙烯酸酯(MAEA),利用其与 1,4-丁二胺反应,生成含有 4 个甲基丙烯酸酰氧基团的树枝状分子,并选择性与半胱胺上的巯基反应,得到含有 4 个胺基的第一代树枝状大分子,重复以上两个步骤,即可获得第四代树枝状大分子,如图 20 所示^[230]。最近,Hawker 和 Malkoch 等结合 CuAAC 和巯基-烯两种点击化学反应,通过 AB_2 和 CD_2 2 个不对称单体之间交替进行点击反应制备了树枝状大分子^[231],由于两种反应都具有快速高效的特点,因而合成时间大大缩短,可以在一天内得到一种六代的树枝状大分子。

3 展望

尽管本文所提到的大多数拓扑结构聚合物都可以利用传统的聚合方法和有机反应相结合来进

行制备,但点击化学在拓扑结构聚合物的合成中已被证明是一种更加高效、实用的手段,这主要得益于它们具有原料易得、反应条件温和、效率高、对功能性基团耐受性好和产物易于提纯等特点。目前,点击化学已被广泛应用于拓扑结构聚合物的合成,也成为当今化学和材料科学领域的研究热点。毫无疑问,点击化学的出现极大地推进了高分子合成化学的发展,为新型聚合物的合成提供了一种更加简便有效的方法,对点击化学的深入研究必将为人类带来更多具有新颖结构和性能的多功能聚合物材料。

然而,现阶段点击化学的应用也存在一些值得重视的问题,例如:(1)每一种点击化学反应都有其自身的局限性,如铜盐的使用、为使反应进行完全所需加入过量的反应物、以及叠氮化合物(尤其是小分子化合物)带来高危险性等;(2)点击化学反应本身的确具有很高的效率,但就目前的合成水平,为获得复杂拓扑结构聚合物而合成一些含有炔基、叠氮基、巯基等基团的小分子化合物,合成步骤冗长、耗时,效率比较低,这样就不能很好地凸显点击化学高效、批量制备聚合物的优势;(3)拓扑结构聚合物的结构和性能多样化,将提供具有高性能和高附加值的新兴材料,特别是在生物医用材料领域,有很好的应用前景。因此,利用点击化学合成拓扑结构聚合物的生物安全性是一个需要慎重考虑的问题。为了推广点击化学的应用范围,需要不断探索能够解决上述问题的新方法和新反应。

REFERENCES

- 1 Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2004 ~ 2021
- 2 Fournier D, Hoogenboom R, Schubert U S. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 1369 ~ 1380
- 3 Meldal M. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 1016 ~ 1051
- 4 Golas P L, Matyjaszewski K. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1338 ~ 1354
- 5 Wu P, Feldman A K, Nugent A K, Hawker C J, Scheel A, Voit B, Pyun J, Fréchet J M J, Sharpless K B, Fokin V V. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3928 ~ 3932
- 6 Luo K, Yang J Y, Kopečková P, Kopeček J. *Macromolecules*, 2011, 44: 2481 ~ 2488
- 7 Hossain M D, Valade D, Jia Z F, Monteiro M J. *Polym Chem*, 2012, 3: 2986 ~ 2995
- 8 Ye Y S, Shen W C, Tseng C Y, Rick J, Huang Y J, Chang F C, Hwang B J. *Chem Commun*, 2011, 47: 10656 ~ 10658
- 9 Zhang Shihua(张世华), Zhu Huiwen(朱汇雯), Zhang Mingzu(张明祖), Ni Peihong(倪沛红). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 2011, 69: 2166 ~ 2172
- 10 Tang Aijin(唐爱金), Han Jin(韩金), Weng Zhulin(翁祝林), Gao Chao(高超). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2013, (1): 70 ~ 80
- 11 Iha R K, Wooley K L, Nyström A M, Burke D J, Kade M J, Hawker C J. *Chem Rev*, 2009, 109: 5620 ~ 5686
- 12 Sumerlin B S, Vogt A P. *Macromolecules*, 2010, 43: 1 ~ 13

- 13 Zhang Tao(张涛),Zheng Zhaohui(郑朝晖),Cheng Xu(成煦),Ding Xiaobin(丁小斌),Peng Yuxing(彭宇行). Progress in Chemistry(化学进展),2008,20:1090 ~ 1101
- 14 Zhao Zhengda(赵正达),Yuan Weizhong(袁伟忠),Gu Shuying(顾书英),Ren Tianbin(任天斌),Ren Jie(任杰). Progress in Chemistry(化学进展),2010,22:417 ~ 426
- 15 Yang Qizhi(杨奇志),Liu Jia(刘佳),Jiang Xulin(蒋序林). Progress in Chemistry(化学进展),2010,22:2377 ~ 2387
- 16 Xu Yuanhong(徐源鸿),Xiong Xingquan(熊兴泉),Cai Lei(蔡雷),Tang Zhongke(唐忠科),Ye Zhangji(叶章基). Progress in Chemistry(化学进展),2012,24:385 ~ 393
- 17 Qin A J,Lam J W Y,Tang B Z. Chem Soc Rev,2010,39:2522 ~ 2544
- 18 Barner – Kowollik C,Du Prez F E,Espeel P,Hawker C J,Junkers T,Schlaad H,van Camp W. Angew Chem Int Ed,2011,50:60 ~ 62
- 19 Kempe K,Krieg A,Becer C R,Schubert U S. Chem Soc Rev,2012,41:176 ~ 191
- 20 Günay K A,Theato P,Klok H A. J Polym Sci Part A:Polym Chem,2013,51:1 ~ 28
- 21 Lutz J F,Schlaad H. Polymer,2008,49:817 ~ 824
- 22 Altintas O,Tunca U. Chem Asian J,2011,6:2584 ~ 2591
- 23 Agard N J,Prescher J A,Bertozzi C R. J Am Chem Soc,2004,126:15046 ~ 15047
- 24 Baskin J M,Prescher J A,Laughlin S T,Agard N J,Chang P V,Miller I A,Lo A,Codelli J A,Bertozzi C R. Proc Natl Acad Sci U S A,2007,104:16793 ~ 16797
- 25 Ning X H,Guo J,Wolfert M A,Boons G J. Angew Chem Int Ed,2008,47:2253 ~ 2255
- 26 Jewett J C,Sletten E M,Bertozzi C R. J Am Chem Soc,2010,132:3688 ~ 3690
- 27 de Almeida G,Sletten E M,Nakamura H,Palaniappan K K,Bertozzi C R. Angew Chem,2012,124:2493 ~ 2497
- 28 Franc G,Kakkar A K. Chem Eur J,2009,15:5630 ~ 5639
- 29 Sanyal A,Macromol Chem Phys,2010,211:1417 ~ 1425
- 30 Gandini A. Prog Polym Sci,2012,doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.04.002
- 31 Dondoni A. Angew Chem Int Ed,2008,47:8995 ~ 8997
- 32 Hoyle C E,Bowman C N. Angew Chem Int Ed,2010,49:1540 ~ 1573
- 33 Yang Zhenglong(杨正龙),Chen Qiuyun(陈秋云),Zhou Dan(周丹),Bu Yilong(卜弋龙). Progress in Chemistry(化学进展),2012,24:395 ~ 404
- 34 Such G K,Johnston A P R,Liang K,Caruso F. Prog Polym Sci,2012,37:985 ~ 1003
- 35 Huisgen R. Angew Chem Int Ed,1963,2:565 ~ 598
- 36 Tornøe C W,Christensen C,Meldal M. J Org Chem,2002,67:3057 ~ 3064
- 37 Rostovtsev V V,Green L G,Fokin V V,Sharpless K B. Angew Chem Int Ed,2002,41:2596 ~ 2599
- 38 Himo F,Lovell T,Hilgraf R,Rostovtsev V V,Noodleman L,Sharpless K B,Fokin V V. J Am Chem Soc,2005,127:210 ~ 216
- 39 Hein J E,Fokin V V. Chem Soc Rev,2010,39:1302 ~ 1315
- 40 Saha A,De S,Stuparu M C,Khan A. J Am Chem Soc,2012,134:17291 ~ 17297
- 41 Becer C R,Hoogenboom R,Schubert U S. Angew Chem Int Ed,2009,48:4900 ~ 4908
- 42 Jewett J C,Bertozzi C R. Chem Soc Rev,2010,39:1272 ~ 1279
- 43 Li Y H,Wang D,Buriak J M. Langmuir,2010,26:1232 ~ 1238
- 44 Tezuka Y,Oike H. J Am Chem Soc,2001,123:11570 ~ 11576
- 45 Tezuka Y,Oike H. Prog Polym Sci 2002,27:1069 ~ 1122
- 46 Pan Caiyuan(潘才元),You Yezi(尤业宇). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2008,29:2659 ~ 2686
- 47 Chen Zhongchun(陈忠春),Tang Jianbin(唐建斌),Shen Youqing(申有青),Wang Xinping(王新平). Science China Chemistry(中国科学:化学),2011,41:281 ~ 303
- 48 Yamamoto T,Tezuka Y. Polym Chem,2011,2:1930 ~ 1941
- 49 Liu Zhilei(刘志雷),Sun Jianping(孙建平),Hu Jiwen(胡继文). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(6):705 ~ 713
- 50 Satoh K,Poelma J E,Campos L M,Stahl B,Hawker C J. Polym Chem,2012,3:1890 ~ 1898
- 51 Yue K,He J L,Liu C,Huang M J,Dong X H,Guo K,Ni P H,Wesdemiotis C,Quirk R P,Cheng S Z D,Zhang W B. Chinese J Polym Sci,2013,31(1):71 ~ 82
- 52 Durmaz H,Dag A,Altintas O,Erdogan T,Hizal G,Tunca U. Macromolecules,2007,40:191 ~ 198
- 53 Sun L,Shen L J,Zhu M Q,Dong C M,Wei Y. J Polym Sci Part A:Polym Chem,2010,48:4583 ~ 4593
- 54 Jing R K,Wang G W,Zhang Y N,Huang J L. Macromolecules,2011,44:805 ~ 810
- 55 Tsarevsky N V,Sumerlin B S,Matyjaszewski K. Macromolecules,2005,38:3558 ~ 3561
- 56 Wang W J,Li T,Yu T,Zhu F M. Macromolecules,2008,41:9750 ~ 9754
- 57 Abdellatif M M,Nomura K. ACS Macro Lett,2012,1:423 ~ 427

- 58 Qin A J, Lam J W Y, Tang B Z. *Macromolecules*, 2010, 43: 8693 ~ 8702
- 59 van Steenis D J V C, David O R P, van Strijdonck G P F, van Maarseveen J H, Reek J N H. *Chem Commun*, 2005, 4333 ~ 4335
- 60 Xue X Q, Zhu J, Zhang Z B, Zhou N C, Tu Y F, Zhu X L. *Macromolecules*, 2010, 43: 2704 ~ 2712
- 61 Srinivasachari S, Liu Y M, Zhang G D, Prevett L, Reineke T M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8176 ~ 8184
- 62 van Dijk M, Nollet M L, Weijers P, Dechesne A C, van Nostrum C F, Hennink W E, Rijkers D T S, Liskamp R M J. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2834 ~ 2843
- 63 Hartwig S, Hecht S. *Macromolecules*, 2010, 43: 242 ~ 248
- 64 Chen Y L, Guan Z B. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4577 ~ 4579
- 65 Liu J Z, Lam J W Y, Tang B Z. *Chem Rev*, 2009, 109: 5799 ~ 5867
- 66 Li H K, Sun J Z, Qin A J, Tang B Z. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30(1): 1 ~ 15
- 67 Qin A J, Lam J W Y, Tang B Z. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 182 ~ 209
- 68 Li H K, Wang J, Sun J Z, Hu R R, Qin A J, Tang B Z. *Polym Chem*, 2012, 3: 1075 ~ 1083
- 69 Wang Q, Li H K, Wei Q, Sun J Z, Wang J, Zhang X A, Qin A J, Tang B Z. *Polym Chem*, 2013, doi:10. 1039/C2PY20797D
- 70 Wei Q, Deng H Q, Cai Y B, Lam J W Y, Li J, Sun J Z, Gao M, Qin A J, Tang B Z. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 1356 ~ 1361
- 71 Jim C K W, Qin A J, Lam J W Y, Mahtab F, Yu Y, Tang B Z. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1319 ~ 1328
- 72 Liu J Z, Lam J W Y, Jim C K W, Ng J C Y, Shi J B, Su H M, Yeung K F, Hong Y N, Faisal M, Yu Y, Wong K S, Tang B Z. *Macromolecules*, 2011, 44: 68 ~ 79
- 73 Bhattacharya A, Misra B N. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 767 ~ 814
- 74 Feng C, Li Y J, Yang D, Hu J H, Zhang X H, Huang X Y. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1282 ~ 1295
- 75 Zhang M F, Müller A H E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 3461 ~ 3481
- 76 Azzaroni O. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 3225 ~ 3258
- 77 Wintermantel M, Gerle M, Fischer K, Schmidt M, Wataoka I, Urakawa H, Kajiura T, Tsukahara Y. *Macromolecules*, 1996, 29: 978 ~ 983
- 78 Edmondson S, Osborne V L, Huck W T S. *Chem Soc Rev*, 2004, 33: 14 ~ 22
- 79 Sheiko S S, Sumerlin B S, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2008, 33: 759 ~ 785
- 80 Barbey R, Lavanant L, Paripovic D, Schüwer N, Sugnaux C, Tugulu S, Klok H A. *Chem Rev*, 2009, 109: 5437 ~ 5527
- 81 Lee H, Pietrasik J, Sheiko S S, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 24 ~ 44
- 82 Zdyrko B, Luzinov I. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 859 ~ 869
- 83 Chen Y M. *Macromolecules*, 2012, 45: 2619 ~ 2631
- 84 Rzaev J. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 1146 ~ 1149
- 85 Gao H F, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6633 ~ 6639
- 86 Li C H, Ge Z S, Fang J, Liu S Y. *Macromolecules*, 2009, 42: 2916 ~ 2924
- 87 Yin J, Ge Z S, Liu H, Liu S Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 2608 ~ 2619
- 88 Wu D X, Song X H, Tang T, Zhao H Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 443 ~ 453
- 89 Yuan Y Y, Du Q, Wang Y C, Wang J. *Macromolecules*, 2010, 43: 1739 ~ 1746
- 90 Lian X M, Wu D X, Song X H, Zhao H Y. *Macromolecules*, 2010, 43: 7434 ~ 7445
- 91 Cappelli A, Paolino M, Grisci G, Giuliani G, Donati A, Mendichi R, Boccia A C, Samperi F, Battiato S, Paccagnini E, Giacomello E, Sorrentino V, Licciardi M, Giammona G, Vomero S. *Polym Chem*, 2011, 2: 2518 ~ 2527
- 92 Zhao P, Yan Y C, Feng X Q, Liu L X, Wang C, Chen Y M. *Polymer*, 2012, 53: 1992 ~ 2000
- 93 Dag A, Sahin H, Durmaz H, Hizal G, Tunca U. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 886 ~ 892
- 94 Xia Y, Kornfield J A, Grubbs R H. *Macromolecules*, 2009, 42: 3761 ~ 3766
- 95 Xia Y, Olsen B D, Kornfield J A, Grubbs R H. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 18525 ~ 18532
- 96 Le D, Montebault V, Soutif J C, Rutnakornpituk M, Fontaine L. *Macromolecules*, 2010, 43: 5611 ~ 5617
- 97 Durmaz H, Dag A, Cerit N, Sirkecioglu O, Hizal G, Tunca U. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 5982 ~ 5991
- 98 Cerit N, Cakir N, Dag A, Sirkecioglu O, Durmaz H, Hizal G, Tunca U. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 2850 ~ 2858
- 99 Parrish B, Breitenkamp R B, Emrick T. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7404 ~ 7410
- 100 Rieger J, Butsele K V, Lecomte P, Detrembleur C, Jérôme R, Jérôme C. *Chem Commun*, 2005, 274 ~ 276
- 101 Riva R, Schmeits S, Stoffelbach F, Jérôme C, Jérôme R, Lecomte P. *Chem Commun*, 2005, 5334 ~ 5336
- 102 Riva R, Schmeits S, Jérôme C, Jérôme R, Lecomte P. *Macromolecules*, 2007, 40: 796 ~ 803
- 103 Zhang K, Wang Y, Zhu W P, Li X D, Shen Z Q. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 2045 ~ 2052
- 104 Yu Y, Zou J, Yu L, Ji W, Li Y K, Law W C, Cheng C. *Macromolecules*, 2011, 44: 4793 ~ 4800
- 105 Wang Y C, Yuan Y Y, Wang F, Wang J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 487 ~ 494
- 106 Oussadi K, Montebault V, Fontaine L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 5124 ~ 5128

- 107 Zhang S Y, Li A, Zou J, Lin L Y, Wooley K L. ACS Macro Lett, 2012, 1: 328 ~ 333
- 108 Shao H Y, Zhang M Z, He J L, Ni P H. Polymer, 2012, 53: 2854 ~ 2863
- 109 Zhang S Y, Zhou J, Zhang F W, Elsbahy M, Felder S E, Zhu J H, Pochan D J, Wooley K L. J Am Chem Soc, 2012, 134: 18467 ~ 18474
- 110 Chen W, Yang H C, Wang R, Cheng R, Meng F H, Wei W X, Zhong Z Y. Macromolecules, 2010, 43: 201 ~ 207
- 111 Wang R, Chen W, Meng F H, Cheng R, Deng C, Feijen J, Zhong Z Y. Macromolecules, 2011, 44: 6009 ~ 6016
- 112 Tempelaar S, Mespouille L, Dubois P, Dove A P. Macromolecules, 2011, 44: 2084 ~ 2091
- 113 Onbulak S, Tempelaar S, Pounder R J, Gok O, Sanyal R, Dove A P, Sanyal A. Macromolecules, 2012, 45: 1715 ~ 1722
- 114 Dag A, Aydin M, Durmaz H, Hizal G, Tunca U. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2012, 50: 4476 ~ 4483
- 115 Engler A C, Lee H, Hammond P T. Angew Chem Int Ed, 2009, 48: 9334 ~ 9338
- 116 Sun H L, Meng F H, Dias A A, Hendriks M, Feijen J, Zhong Z Y. Biomacromolecules, 2011, 12: 1937 ~ 1955
- 117 Tang H Y, Li Y C, Lahasky S H, Sheiko S S, Zhang D H. Macromolecules, 2011, 44: 1491 ~ 1499
- 118 Cesana S, Kurek A, Baur M A, Auernheimer J, Nuyken O. Macromol Rapid Commun, 2007, 28: 608 ~ 615
- 119 Obermeier B, Wurm F, Mangold C, Frey H. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 7988 ~ 7997
- 120 Mangold C, Wurm F, Frey H. Polym Chem, 2012, 3: 1714 ~ 1721
- 121 Zhao Z, Wang J, Mao H Q, Leong K W. Adv Drug Deliver Rev, 2003, 55: 483 ~ 499
- 122 Huang S W, Zhuo R X. Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem, 2008, 183: 340 ~ 348
- 123 Wang Y C, Yuan Y Y, Du J Z, Yang X Z, Wang J. Macromol Biosci, 2009, 9: 1154 ~ 1164
- 124 Monge S, Canniccioni B, Graillot A, Robin J J. Biomacromolecules, 2011, 12: 1973 ~ 1982
- 125 Hirao A, Matsuo A. Macromolecules, 2003, 36: 9742 ~ 9751
- 126 Baek K Y, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromolecules, 2001, 34: 7629 ~ 7635
- 127 Gao H F, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 2007, 129: 11828 ~ 11834
- 128 Xue L, Agarwal U S, Zhang M, Staal B B P, Müller A H E, Bailly C M E, Lemstra P J. Macromolecules, 2005, 38: 2093 ~ 2100
- 129 Liu J Q, Liu H Y, Jia Z F, Bulmus V, Davis T P. Chem Commun, 2008, 6582 ~ 6584
- 130 Pang X C, Zhao L, Akine M, Kim J K, Lin Z Q. Macromolecules, 2011, 44: 3746 ~ 3752
- 131 Gao H F, Min K, Matyjaszewski K. Macromol Chem Phys, 2007, 208: 1370 ~ 1378
- 132 Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Mays J. Prog Polym Sci, 2006, 31: 1068 ~ 1132
- 133 Khanna K, Varshney S, Kakkar A. Polym Chem, 2010, 1: 1171 ~ 1185
- 134 Higashihara T, Hayashi M, Hirao A. Prog Polym Sci, 2011, 36: 323 ~ 375
- 135 Gao H F, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2006, 39: 4960 ~ 4965
- 136 Li Y J, Zhang B Y, Hoskins J N, Grayson S M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2012, 50: 1086 ~ 1101
- 137 Chan J W, Yu B, Hoyle C E, Lowe A B. Chem Commun, 2008, 4959 ~ 4961
- 138 Dag A, Durmaz H, Hizal G, Tunca U. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 302 ~ 313
- 139 Dag A, Durmaz H, Tunca U, Hizal G. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 178 ~ 187
- 140 Sinnwell S, Lammens M, Stenzel M H, Du Prez F E, Barner-Kowollik C. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 2207 ~ 2213
- 141 Durmaz H, Dag A, Gursoy D, Demirel A L, Hizal G, Tunca U. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48: 1557 ~ 1564
- 142 Sun L, Liu W, Dong C M. Chem Commun, 2011, 47: 11282 ~ 11284
- 143 Hadjichristidis N. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37: 857 ~ 871
- 144 Sun Jiaying(孙家英), Zhang Liwu(张立武), Wang Jiaona(王娇娜), Li Bo(李波). Chemistry Online(化学通报), 2006, 69: w056(1 ~ 6)
- 145 Altintas O, Vogt A P, Barner-Kowollik C, Tunca U. Polym Chem, 2012, 3: 34 ~ 45
- 146 Altintas O, Hizal G, Tunca U. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44: 5699 ~ 5707
- 147 Altintas O, Yankul B, Hizal G, Tunca U. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45: 3588 ~ 3598
- 148 Altintas O, Hizal G, Tunca U. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 1218 ~ 1228
- 149 Altintas O, Demirel A L, Hizal G, Tunca U. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 5916 ~ 5928
- 150 Durmaz H, Dag A, Erdogan E, Demirel A L, Hizal G, Tunca U. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48: 99 ~ 108
- 151 Dag A, Durmaz H, Kirmizi V, Hizal G, Tunca U. Polym Chem, 2010, 1: 621 ~ 623
- 152 Gunay U S, Durmaz H, Gungor E, Dag A, Hizal G, Tunca U. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2012, 50: 729 ~ 735
- 153 Whittaker M R, Urbani C N, Monteiro M J. J Am Chem Soc, 2006, 128: 11360 ~ 11361
- 154 Iskin B, Yilmaz G, Yagci Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2011, 49: 2417 ~ 2422
- 155 Wang G W, Luo X L, Liu C, Huang J L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 2154 ~ 2166
- 156 Fu Q, Wang G W, Lin W C, Huang J L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 986 ~ 990
- 157 Wang G W, Liu C, Pan M G, Huang J L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 1308 ~ 1316

- 158 Wang G W, Luo X L, Zhang Y N, Huang J L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 4800 ~ 4810
- 159 Deng G H, Ma D Y, Xu Z Z. *Eur Polym J*, 2007, 43: 1179 ~ 1187
- 160 Yang L P, Zhou H X, Shi G Y, Wang Y, Pan C Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 6641 ~ 6653
- 161 Yang L P, Dong X H, Pan C Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 7757 ~ 7772
- 162 Zhang W D, Zhang W, Zhang Z B, Zhu J, Pan Q M, Zhu X L. *Polym Bull*, 2009, 63: 467 ~ 483
- 163 Rao J Y, Zhang Y F, Zhang J Y, Liu S Y. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2586 ~ 2593
- 164 Zhang Y F, Liu H, Dong H F, Li C H, Liu S Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 1636 ~ 1650
- 165 Li C H, Ge Z S, Liu H W, Liu S Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 4001 ~ 4013
- 166 Liu H, Li C H, Liu H W, Liu S Y. *Langmuir*, 2009, 25: 4724 ~ 4734
- 167 Zhang Y F, Liu H, Hu J M, Li C H, Liu S Y. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 941 ~ 947
- 168 Yuan Y Y, Wang Y C, Du J Z, Wang J. *Macromolecules*, 2008, 41: 8620 ~ 8625
- 169 Liu R, Li Z Y, Yuan D, Meng C F, Wu Q, Zhu F M. *Polymer*, 2011, 52: 356 ~ 362
- 170 Ye C N, Zhao G D, Zhang M J, Du J Z, Zhao Y L. *Macromolecules*, 2012, 45: 7429 ~ 7439
- 171 Endo K. *Adv Polym Sci*, 2008, 217: 121 ~ 183
- 172 Laurent B A, Grayson S M. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2202 ~ 2213
- 173 Oike H. *React Funct Polym*, 2007, 67: 1157 ~ 1167
- 174 Jia Z F, Monteiro M J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 2085 ~ 2097
- 175 Kricheldorf H R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 4723 ~ 4742
- 176 Kricheldorf H R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 251 ~ 284
- 177 Bielawski C W, Benitez D, Grubbs R H. *Science*, 2002, 297: 2041 ~ 2044
- 178 Bielawski C W, Benitez D, Grubbs R H. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8424 ~ 8425
- 179 Laurent B A, Grayson S M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4238 ~ 4239
- 180 Hoskins J N, Grayson S M. *Macromolecules*, 2009, 42: 6406 ~ 6413
- 181 Xu J, Ye J, Liu S Y. *Macromolecules*, 2007, 40: 9103 ~ 9110
- 182 Lonsdale D E, Monteiro M J. *Chem Commun*, 2010, 46: 7945 ~ 7947
- 183 Kulis J, Jia Z F, Monteiro M J. *Macromolecules*, 2012, 45: 5956 ~ 5966
- 184 Jia Z F, Lonsdale D E, Kulis J, Monteiro M J. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 780 ~ 783
- 185 Jiang X B, Shi Y, Zhu W, Chen Y M, Xi F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 4239 ~ 4245
- 186 Mizawa T, Takenaka K, Shiomi T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 237 ~ 246
- 187 Durmaz H, Dag A, Hizal G, Tunca U. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 5083 ~ 5091
- 188 Glassner M, Blinco J P, Barner-Kowollik C. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 724 ~ 728
- 189 Nicolaÿ R, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2011, 44: 240 ~ 247
- 190 Voter A F, Tillman E S. *Macromolecules*, 2010, 43: 10304 ~ 10310
- 191 Voter A F, Tillman E S, Findeis P M, Radzinski S C. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 1066 ~ 1070
- 192 Zhang Y N, Wang G W, Huang J L. *Macromolecules*, 2010, 43: 10343 ~ 10347
- 193 Zhang Y N, Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 4766 ~ 4770
- 194 Wang G W, Fan X S, Hu B, Zhang Y N, Huang J L. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 1658 ~ 1663
- 195 Wang G W, Hu B, Fan X S, Zhang Y N, Huang J L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 2227 ~ 2235
- 196 Fan X S, Huang B, Wang G W, Huang J L. *Polymer*, 2012, 53: 2890 ~ 2896
- 197 Fan X S, Tang T T, Huang K, Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 3095 ~ 3103
- 198 Xu X, Zhou N C, Zhu J, Tu Y F, Zhang Z B, Cheng Z P, Zhu X L. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 1791 ~ 1797
- 199 Zhu X, Zhou N C, Zhang Z B, Sun B Q, Yang Y G, Zhu J, Zhu X L. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6615 ~ 6618
- 200 Zhang H, Zhou N C, Zhu X, Chen X R, Zhang Z B, Zhang W, Zhu J, Hu Z J, Zhu X L. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 1845 ~ 1851
- 201 Zhang Y N, Zhu X, Zhou N C, Chen X R, Zhang W, Yang Y G, Zhu X L. *Chem Asian J*, 2012, 7: 2217 ~ 2221
- 202 Yuan Y Y, Du J Z, Wang J. *Chem Commun*, 2012, 48: 570 ~ 572
- 203 Touris A, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2011, 44: 1969 ~ 1976
- 204 Shi G Y, Pan C Y. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 1672 ~ 1678
- 205 Shi G Y, Yang L P, Pan C Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 6496 ~ 6508
- 206 Shi G Y, Sun J T, Pan C Y. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212: 1305 ~ 1315
- 207 Fan X S, Huang B, Wang G W, Huang J L. *Macromolecules*, 2012, 45: 3779 ~ 3786
- 208 Peng Y, Liu H W, Zhang X Y, Liu S Y, Li Y S. *Macromolecules*, 2009, 42: 6457 ~ 6462
- 209 Wan X J, Liu T, Liu S Y. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 1146 ~ 1154

- 210 Dedeoglu T, Durmaz H, Hizal G, Tunca U. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 1917 ~ 1925
- 211 Li H Y, Riva R, Jérôme R, Lecomte P. *Macromolecules*, 2007, 40: 824 ~ 831
- 212 Li L Y, He W D, Li J, Han S C, Sun X L, Zhang B Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 7066 ~ 7077
- 213 Huang B, Fan X S, Wang G W, Zhang Y N, Huang J L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 2444 ~ 2451
- 214 Ge Z S, Zhou Y M, Xu J, Liu H W, Chen D Y, Liu S Y. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1628 ~ 1629
- 215 Tomalia D A, Fréchet J M J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 2719 ~ 2728
- 216 Miller T M, Neenan T X. *Chem Mater*, 1990, 2: 346 ~ 349
- 217 Hawker C J, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 7638 ~ 7647
- 218 Ashton P R, Boyd S E, Brown C L, Jayaraman N, Stoddart J F. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 732 ~ 735
- 219 Onitsuka K, Fujimoto M, Ohshiro N, Takahashi S. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 689 ~ 692
- 220 Jee J A, Spagnuolo L A, Rudick J G. *Org Lett*, 2012, 14: 3292 ~ 3295
- 221 Tomalia D A, Baker H, Dewald J, Hall M, Kallos G, Martin S, Roeck J, Ryder J, Smith P. *Polym J*, 1985, 17: 117 ~ 132
- 222 Newkome G R, Yao Z Q, Baker G R, Gupta V K. *J Org Chem*, 1985, 50: 2003 ~ 2004
- 223 Ihre H, Padilla De Jesús O L, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 5908 ~ 5917
- 224 Qin T S, Ding J Q, Wang L X, Baumgarten M, Zhou G, Müllen K. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14329 ~ 14336
- 225 Franc G, Kakkar A. *Chem Commun*, 2008, 5267 ~ 5276
- 226 Franc G, Kakkar A K. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1536 ~ 1544
- 227 Joralemon M J, O'Reilly R K, Matson J B, Nugent A K, Hawker C J, Wooley K L. *Macromolecules*, 2005, 38: 5436 ~ 5443
- 228 Killups K L, Campos L M, Hawker C J. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5062 ~ 5064
- 229 Chen G J, Kumar J, Gregory A, Stenzel M H. *Chem Commun*, 2009, 6291 ~ 6293
- 230 Ma X P, Tang J B, Shen Y Q, Fan M H, Tang H D, Radosz M. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14795 ~ 14803
- 231 Antoni P, Robb M J, Campos L, Montanez M, Hult A, Malmström E, Malkoch M, Hawker C J. *Macromolecules*, 2010, 43: 6625 ~ 6631

APPLICATIONS OF “CLICK” CHEMISTRY IN SYNTHESIS OF TOPOLOGICAL POLYMERS

Jian Hu, Jin-lin He, Ming-zu Zhang, Pei-hong Ni

(*College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science,*

Jiangsu Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Design and Application, Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract “Click” chemistry, proposed by Sharpless in 2001, has become a powerful and versatile synthetic tool because of some unique advantages, such as mild and simple reaction conditions, high efficiency and selectivity, and exceptional tolerance towards a wide range of functional groups and reaction conditions. In this review, the development of “click” chemistry (*e. g.*, its history, characteristics and classifications) is firstly introduced. Subsequently, this paper focuses on the applications of “click” chemistry in the synthesis of a variety of topological polymers, including linear, brush-shaped, star-like, cyclic polymers, and dendrimers. Finally, the limitations and prospects of “click” chemistry are also discussed.

Keywords “Click” chemistry, Topological polymers, Functional polymers