



“点击”反应在制备环状聚合物中的应用

熊兴泉*, 易超

福建省高校功能材料重点实验室; 华侨大学材料科学与工程学院, 厦门 361021

*通讯作者, E-mail: xxqluli@hqu.edu.cn

收稿日期: 2012-10-11; 接受日期: 2012-11-19; 网络版发表日期: 2013-02-05

doi: 10.1360/032012-461

摘要 环状聚合物具有不同于线性高分子的独特性质, 是一类具有应用前景的新型聚合物材料, 但复杂的结构导致其合成过程复杂繁琐. “点击”化学由于其高效、可靠、高选择性的特点已成为拓扑高分子合成的新方法, 活性自由基聚合(ATRP、RAFT 和 NMP)具有聚合物结构可控等特点, 二者联用为环状聚合物的合成拓宽了思路. 本文就近几年“点击”反应、“点击”反应与活性自由基聚合联用以及其他方法联用在环状聚合物中的应用进行综述. “点击”反应与这些方法的结合将在功能性环状聚合物的设计与合成中发挥积极的作用.

关键词

“点击”化学
环状聚合物
活性聚合
应用

1 引言

环状聚合物是一类具有特殊拓扑结构的聚合物, 一般可分为单环聚合物和多环聚合物. 与其他拓扑结构聚合物(如线形、树枝形等)相比, 环状聚合物的环状拓扑结构使其具备了一些特殊的性质^[1, 2]. 例如, 与线形拓扑结构聚合物相比, 环状聚合物具有更小的流体力学体积^[3]、低的熔体黏度^[4]以及更高的热稳定性^[5]. 此外环状聚合物的拓扑结构可以大大加快聚合物的结晶速率, 而对其结晶形态并不产生影响^[6]. 有些环状聚合物本身已经具备纳米尺寸结构, 在纳米尺度上呈现出了不同的性质和形状, 并可进一步自组装成超分子结构^[7]. 目前, 环状结构聚合物在材料学^[8-10]、超分子与自组装^[7, 11]和生物医药^[12-14]等领域得到了广泛的应用, 其合成方法也引起了越来越多科学家们的关注.

合成环状聚合物的方法主要有两种: 扩环聚合(ring-expansion polymerization, REP)和线形聚合物的分子内成环反应(end-to-end cyclization). REP 聚合是通过小型环状单体的逐步聚合来制备环状聚合物, 环状引发剂在催化剂的作用下连续不断地插入单体

而形成一个环状结构的聚合物. Kricheldorf 等^[15]已经对此类反应进行了综述. 扩环聚合无需聚合单体在高度稀释的条件下即可进行, 并能得到高纯度的环状聚合物. 但其在单体聚合的过程中采用的环状引发剂往往需要特殊设计, 并且可用的引发剂种类不多, 这在一定程度上限制了其应用. 另外, 在合成的环状聚合物中如何除去引发剂也是一个难题. 目前, 环状引发剂的一些例子主要有 Grubbs 等采用的含金属钨的环状催化剂^[16-19]以及 Waymouth 等所用的氮杂环卡宾^[6, 20-22], 潘才元等^[23]采用的 RAFT 试剂制备环状聚合物.

分子内成环反应就是两端功能化的聚合物分子通过分子间或分子内的“首尾”反应闭合成环. 一般而言, 该聚合方法首先需要制备出两端具有相同或相异官能团的大分子单体, 随后在稀释的条件下发生反应闭合成环. 具有相同官能团的大分子多是通过对称偶合成环, 其末端官能团多为烯烃基^[9, 24, 25]与炔基^[26, 27], 也有溴原子^[28]. 而带有相异官能团的大分子单体分子采用分子内关环反应, 此种方法更是可以制备出分子量在百万级别以上的环状聚合物^[29]. 与扩环聚合相比, 该方法的应用范围更广, 其存在的挑战是如何制备高活性的长链线形聚合物, 同时在

大分子单体成环过程中存在分子间的链间反应, 导致在反应结束后往往会得到线形、环状聚合物的混合物, 由于它们有着相同或接近的分子量, 从而难以对两者进行有效分离. 因此该类反应必须在稀释的条件下进行.

然而, 具有高效、可靠以及高活性的“点击”反应可在一定程度上解决这个问题. “点击”化学(click chemistry)由诺贝尔化学奖获得者 Sharpless^[30]于 2001 年首次提出. 它已成为最近几年迅速发展的新技术, 在很多应用领域, 如材料、生物医药等方面得到了广泛应用. 其主要特征包括快速、高效、反应条件温和、立体选择性好以及产物单一无其他副产物生成并且易于分离等. 传统的“点击”反应主要指铜催化的叠氮/炔的 1,3-偶极环加成(CuAAC)^[31]. 目前, “点击”反应的种类正在不断增多, 一些具备以上特点的反应, 如巯基/烯^[32-34]、巯基/炔^[35-37]、巯基/马来酰亚胺^[38-40]、Diels-Alder 环加成^[41, 42]以及卤代物与氮氧自由基的偶联反应^[43-47]等也被归为“点击”反应(图 1).

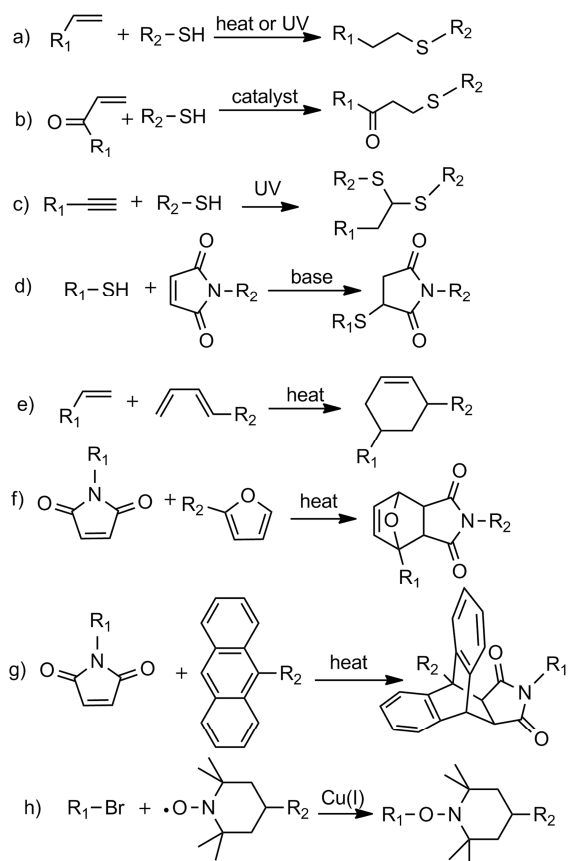


图 1 常见“点击”反应的类型^[32-47]

近几年来, 高效合成环状聚合物的方法与技术发展很快, 目前已有其合成方面的综述文章发表^[1, 2, 48-50]. 然而, 目前尚无利用“点击”反应或将“点击”反应与活性聚合相结合制备功能性环状聚合物的综述报道, 因此对这一领域的发展动态进行较为全面的介绍十分必要. 基于上述原因, 本文主要综述了近几年来“点击”反应以及“点击”反应与活性聚合方式联用在合成环状聚合物中的进展.

2 CuAAC 反应制备环状聚合物

利用微波来促进“点击”反应, 可以大幅提高“点击”反应的效率、缩短反应时间及减少副产物的产生^[51-53]. 利用 CuAAC 反应的快速、高效的特性, Pressly 等^[54]在微波辅助下, 采用铜纳米颗粒(CuNPs)催化 CuAAC 反应, 建立了一种快速、高效制备环状聚合物的方法(图 2). 他们首先制备了两端分别带有炔基和叠氮基团的线形长链聚乙二醇(N₃-PEG-alkyne), 随后将其连续不断地加入到含有 CuNPs 的溶液中, 在微波照射下, N₃-PEG-alkyne 快速发生分子内 CuAAC 反应成环, 生成的环状聚合物又减少了线形聚合物在溶液中的浓度, 从而可以连续不断地加入 N₃-PEG-alkyne 制取高纯度的环状聚合物. 该方法快速简便, 且 CuNPs 抗氧化能力强, 可多次重复使用, 微波辅助更是大大提高了 N₃-PEG-alkyne 环化的效率.

2010 年, Binder 等^[55]利用 CuAAC 反应制备了环状的聚异丁烯. 利用含有两个末端炔基的线形聚异丁烯(PIB)与两端为叠氮基团功能化的十一烷发生分子间的“点击”反应得到环状的聚异丁烯. 为了进一步提高所得环状聚异丁烯的纯度, 在反应体系中加入一定量的炔丙基功能化的 PEO, 使副产物线形 PIB 通过分子间“点击”反应生成 PEO 和 PIB 的嵌段共聚物, 最后通过柱色谱纯化得到高纯度的环状聚异丁烯(图 3).

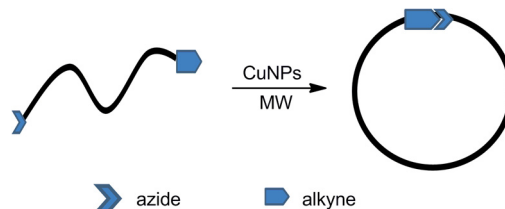
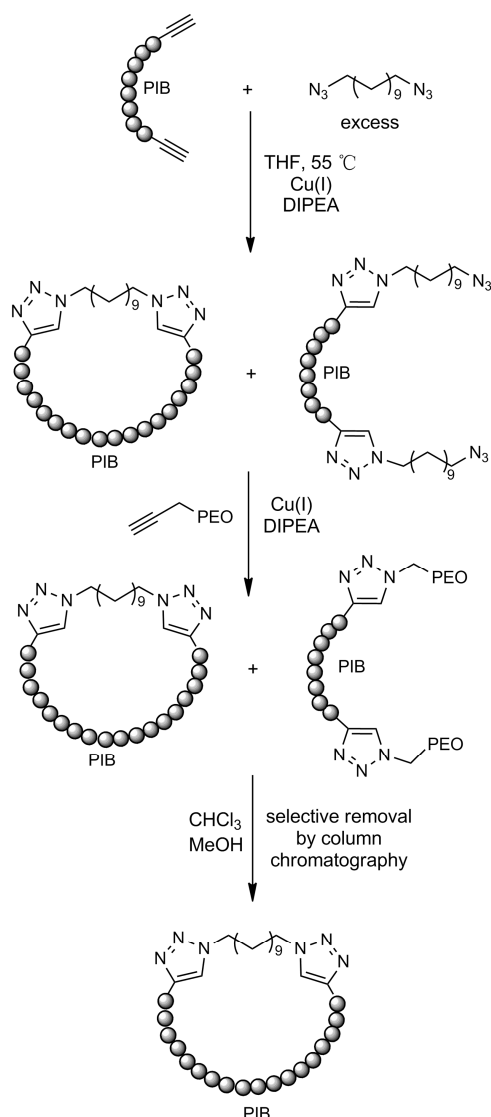


图 2 微波辅助 CuNPs 催化制备环状聚合物^[54]

图 3 环状聚异丁烯的制备与纯化^[55]

3 CuAAC 反应和活性聚合联用制备环状聚合物

利用活性自由基聚合来制备具有高反应活性的长链聚合物,同时利用“点击”反应来提高长链聚合物端基官能团的反应活性,活性聚合与“点击”反应联用拓宽了合成不同结构不同性能聚合物的思路,已被广泛应用到嵌段共聚物^[41, 56]、星状^[57, 58]、树枝状和超支化聚合物^[59, 60]等的合成中来,在此就不一一列举,侧重就近年来在环状聚合物的制备中举例如下。

3.1 CuAAC 反应和氮氧调控活性自由基聚合(NMP)联用

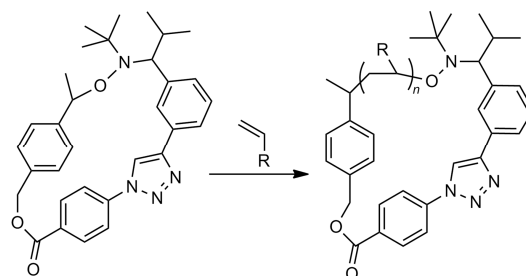
NMP 作为活性聚合的一种,其与“点击”反应联用制备功能性聚合物^[61, 62]有很大的应用前景.但由于其反应条件较为严苛, NMP 与“点击”反应结合制备环状聚合物的实例较少.较为典型的例子如 Narumi 等^[63]利用 NMP 和 CuAAC 反应建立了一种合成大型环状乙烯类聚合物的新方法.以制备环状聚苯乙烯为例,他们首先利用 CuAAC 反应制备了一个含有烷氧基胺的环状分子(图 4),并以此来作为引发剂引发苯乙烯进行 NMP 聚合,通过逐步扩环的方式得到了环状的聚苯乙烯.反应过程中还可通过不同大小的环状引发剂共同引发苯乙烯的 NMP 聚合从而得到含有多个聚苯乙烯嵌段的超大环聚苯乙烯聚合物。

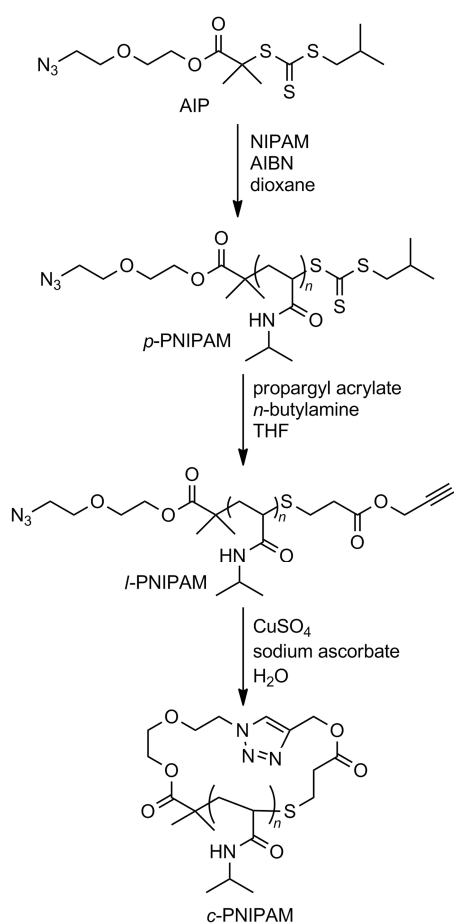
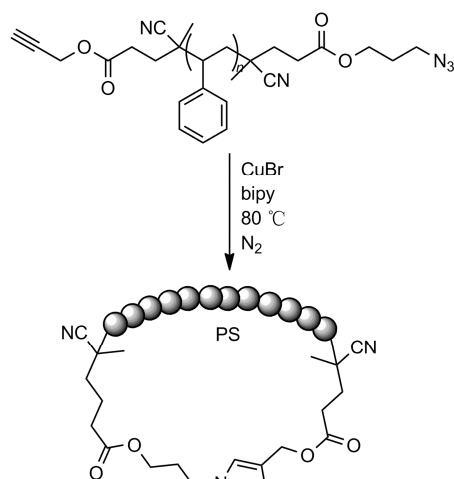
3.2 CuAAC 反应和 RAFT 联用

相对 NMP 而言,RAFT 聚合方法适用的单体范围广、聚合条件温和、反应温度范围较宽,目前已被广泛用于合成几类特殊结构的聚合物^[64, 65]。

Qiu 等^[66]通过“点击”反应与 RAFT 联用在水相中制备了温敏性的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM).首先,利用包含叠氮基团的 AIP 作为链转移剂引发 NIPAM 进行 RAFT 聚合,得到一端含有叠氮基的 *p*-PNIPAM,随后依次通过氨解和迈克尔加成反应将另一端转化为炔丙基的 *l*-PNIPAM,最后通过分子内“点击”成环得到 *c*-PNIPAM(图 5)。

Goldmann 等^[67]通过 RAFT 与“点击”反应结合制备了环状的聚苯乙烯(图 6).首先通过叠氮基团功能化的二硫代苯甲酸 4-氰基戊酸酯(4-cyanopentanoic acid dithiobenzoate)作为链转移剂制备了一端含有叠氮基团且分子量可控的线形 PS.随后通过进一步的功能化,使该聚合物两端分别带有叠氮基团和炔基,

图 4 NMP 和 CuAAC 反应制备环状聚合物^[63]

图5 RAFT与CuAAC反应联用制备c-PNIPAM^[66]图6 RAFT与CuAAC反应联用制备环状聚苯乙烯^[66]

通过分子内“点击”反应得到环状的 PS. 为了提高线形 PS 的环化效率, 聚合物链上硫代羰基移去的同时

线形聚合物末端迅速被端炔基取代, 进而通过分子内“点击”反应得到环状的聚苯乙烯.

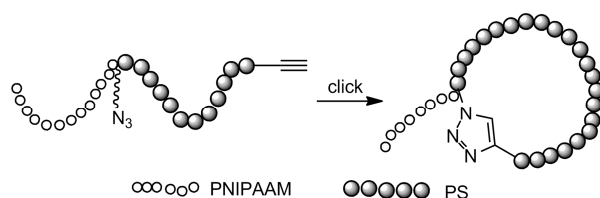
潘才元等^[68]通过 RAFT 与“点击”反应联用制备了以环状聚苯乙烯为头、线形 PNIPAM 为尾巴的蝌蚪形聚合物(图7). 首先采用 RFAT 制备线形 PNIPAM-*b*-PS, 随后通过进一步修饰使其末端带有炔基, 两嵌段之间带有叠氮基团, 然后通过分子内“点击”反应成环制备蝌蚪状环形聚合物. 结果表明, 该两亲性聚合物与水面的接触角大于线形聚合物.

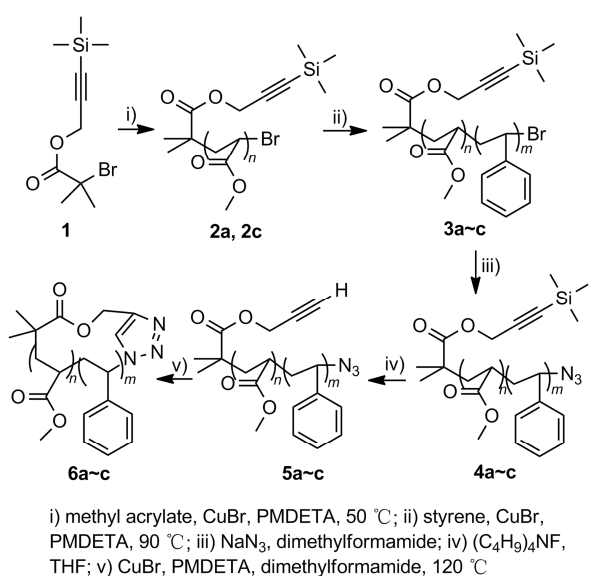
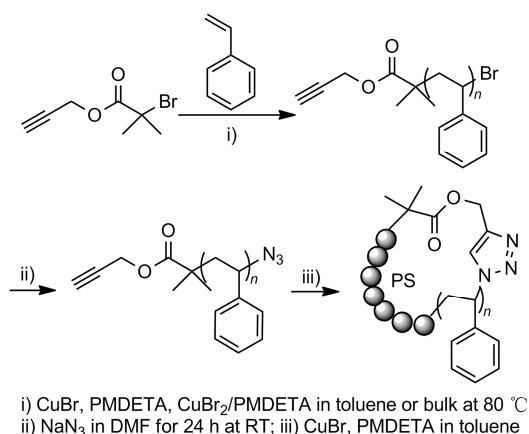
3.3 CuAAC 反应和 ATRP 联用

相对于 NMP 和 RAFT, ATRP 是和“点击”反应相结合制备环状聚合物应用最广泛的活性自由基聚合方式. 其方法多是首先利用 ATRP 聚合制备出具有端基官能团的线形长链聚合物, 随后通过分子间或分子内的“点击”反应环化得到环状聚合物^[69].

2006 年, Grayson 等^[70]首次利用 ATRP 与“点击”反应相结合制备了大型环状聚苯乙烯. 首先采用含三甲基硅烷保护的炔丙基的 ATRP 引发剂引发苯乙烯聚合得到一端含炔丙基、另一端为溴原子的线形聚合物(*l*-propargyl-PS-Br), 随后利用 NaN₃ 取代溴基团得到一端为炔丙基、另一端为叠氮基的线形聚合物(*l*-propargyl-PS-N₃), 最后通过 CuAAC 反应得到含三唑环的大环状 PS. 随后, 在 2008 年, Grayson^[71]又利用相同的方法合成了更为复杂的环状嵌段聚合物(图8).

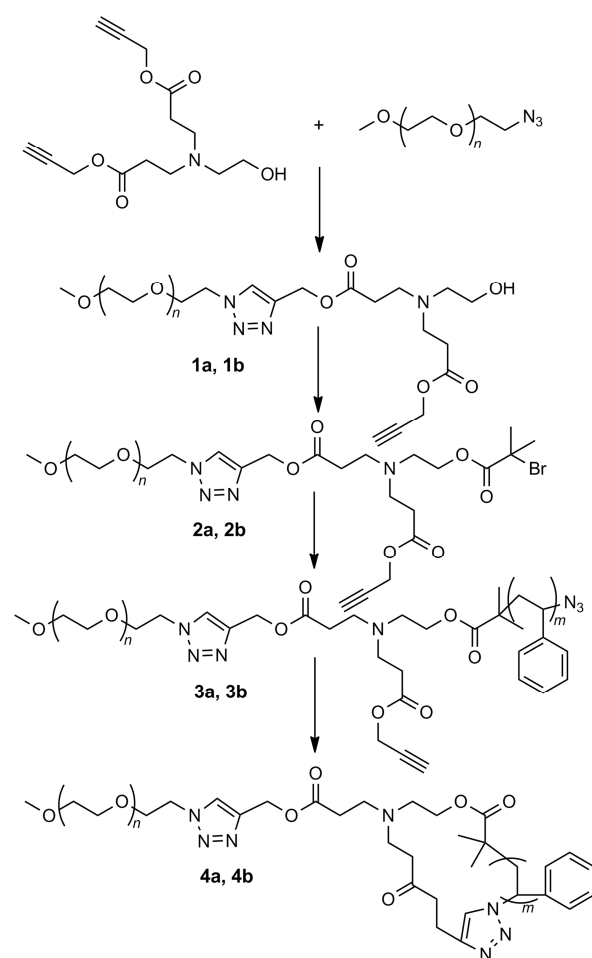
Monteiro 等^[72]利用“点击”反应和 ATRP 联用建立了一种快速、高效的制备大环聚苯乙烯的方法(图9). 他们首先通过含有炔基的 ATRP 引发剂引发苯乙烯进行 ATRP 聚合, 得到了分子量分布可控、一端带有炔基另一端为溴封端的线形 PS, 随后溴被 NaN₃ 中的叠氮基团取代, 得到了两端分别带有叠氮基团和炔基的线形 PS. 随后将该线形 PS 不断注射到含有 CuBr 催化剂的溶液中, 线形聚合物由于发生分子内“点击”成环反应从而使溶液中的线形聚合物一直保持在浓度较低的状态, 有效避免了副反应的发生, 从

图7 RAFT和CuAAC反应联用制备蝌蚪状环形聚合物^[68]

图 8 CuAAC 反应与 ATRP 联用制备环状嵌段聚合物^[71]图 9 单环 PS 的制备^[72]

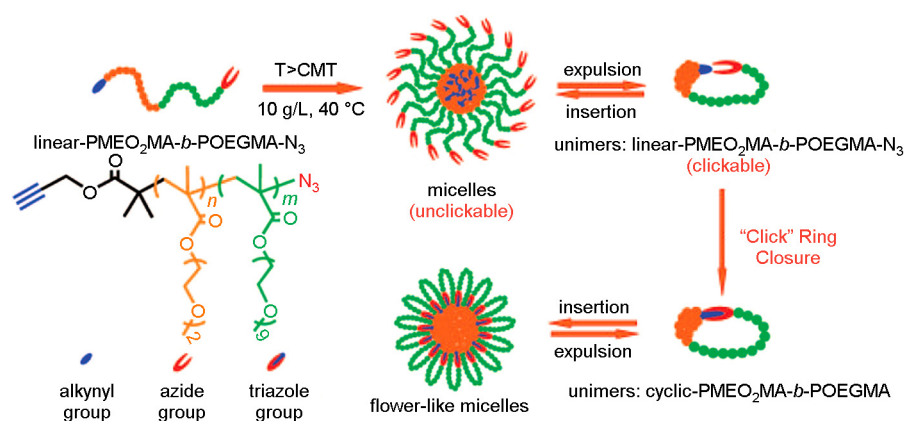
而得到了高纯度的 PS。

Li 等^[73]通过 CuAAC 反应和 ATRP 结合制备了以聚苯乙烯环为母体, 聚环己烷为尾巴的具有两亲性的蝌蚪形环状聚合物 *c*-PS-*b*-PEO。首先, 通过 CuAAC 反应制备出含有末端炔丙基的 PEO; 线形聚合物, 随后通过酯化作用得到含有炔基的 ATRP 引发剂(2a 和 2b), 然后该引发剂通过引发苯乙烯发生 ATRP 聚合得到连接点含有炔丙基、PS 一侧含有末端叠氮基的二嵌段聚合物 PEO-*b*-PS(3a 和 3b), 最后在稀释的情况下发生分子内的 CuAAC 反应, 得到蝌蚪形环状聚合物(图 10)。该方法中两次用到“点击”反应, 第一次“点击”反应可以有效控制所得 ATRP 引发剂的链

图 10 CuAAC 反应与 ATRP 联用制备蝌蚪状聚合物^[73]

长度, 第二次“点击”反应可使线形聚合物高效地转化为环状聚合物。因此, 该方法能有效控制所有蝌蚪形环状聚合物的形状和组成。

2007 年, 刘世勇课题组^[74]通过 CuAAC 反应和 ATRP 结合制备了可溶于水的温敏性环状聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)。随后, 该课题组又利用胶束/聚合物链之间的平衡, 通过自组装和选择性的 CuAAC 反应建立了一种更为高效的制备环状二嵌段聚合物的方法(图 11)^[75]。首先, 通过 ATRP 聚合制备了末端含有炔基和叠氮基团的二嵌段线形聚合物 *I*-PMEO₂MA-*b*-POEGMA-N₃, 此时叠氮基团和炔基分别被隔离在疏水和亲水基团的两边, 形成胶束后分别处于胶束的核与壳中, 从而有效地避免了聚合物之间的链间反应。而此时溶液中低浓度的线形聚合物就会发生分子内 CuAAC 反应而成环。反应的

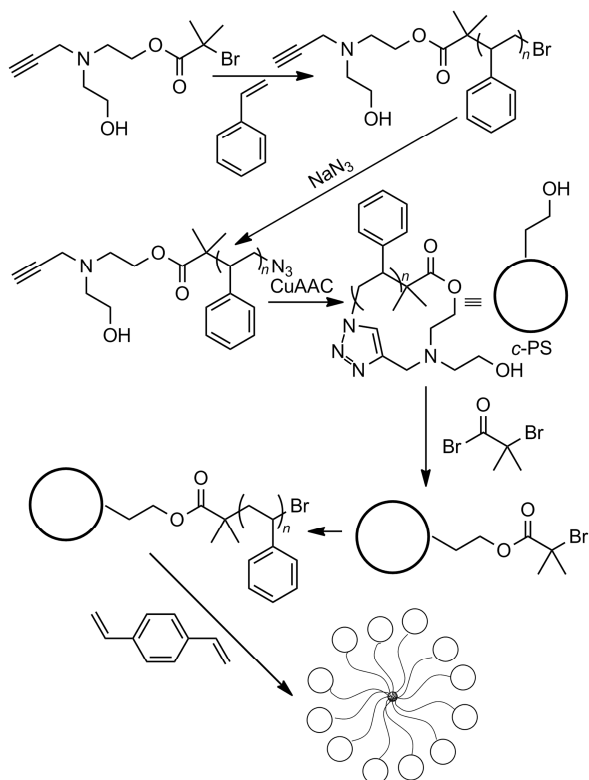
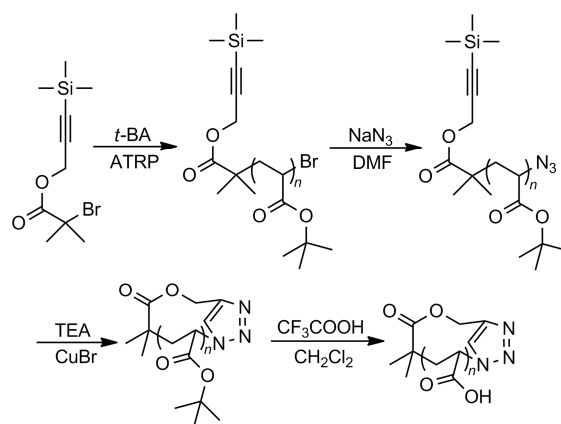
图 11 CuAAC 反应和 ATRP 联用制备环状聚合物^[75]

不断进行可以使线形聚合物高效地转换成环状聚合物。该方法巧妙地降低了聚合物链之间反应的难度,使反应物的浓度可以高达 10 g/L。

同年,该课题组^[76]通过 CuAAC 反应与 ATRP 结合制备出了以大环聚苯乙烯为末端的星形聚合物(图 12)。他们首先合成了含末端炔丙基的 ATRP 引发剂,通过引发苯乙烯进行 ATRP 聚合,得到一端含有叠氮

基一端为溴原子、连接处含有羟基的线形聚合物,通过叠氮功能化后进行分子内的 CuAAC 反应制备出环状聚合物,连接处羟基经进一步功能化成酯后,作为大分子引发剂引发苯乙烯 ATRP 聚合得到以环状 PS 为头、线形 PS 为尾的蝌蚪形环状聚合物。最后该环状聚合物与二乙烯基苯反应得到大环星形聚合物。

Zhang 等^[77]通过 CuAAC 反应和 ATRP 联用制备了环状聚丙烯酸(PAA)(图 13)。他们首先采用含有三甲基硅烷保护的炔基的 ATRP 引发剂引发叔丁基丙烯酸酯(*t*BA)进行 ATRP 聚合得到线形聚合物,随后在 DMF 中 NaN_3 将溴原子转化成叠氮基而得到 $\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}t\text{BA}-\text{N}_3$ 。在成环的过程中,他们没有将三甲基硅烷脱保护后再进行 CuAAC 反应,而是采用 CuBr/TEA 的混合体系作为催化剂,一步法通过 CuAAC 反应得到环状聚合物。该方法也使得环化的制备过程更加简单与高效。

图 12 CuAAC 反应与 ATRP 联用制备大环星状聚合物^[76]图 13 CuAAC 反应和 ATRP 联用制备 c-PAA^[77]

Laurent 和 Grayson^[78]通过 CuAAC 反应和 ATRP 联用制备了环状聚苯乙烯, 并进一步利用“接枝到主链”(graft-to)和“从主链接枝”(graft-from)手段制备了环状树枝状聚合物(图 14). 他们首先用含有炔丙基的 ATRP 引发剂引发 4-乙酰氧苯乙烯进行聚合得到线形聚合物 *l*-PAS-Br, 随后进行叠氮化, 通过 CuAAC 反应得到 *c*-PAS, 最后在 2% H₂SO₄ 和 THF/MeOH 混合体系中将侧链酯基水解得到了作为树枝状聚合物的

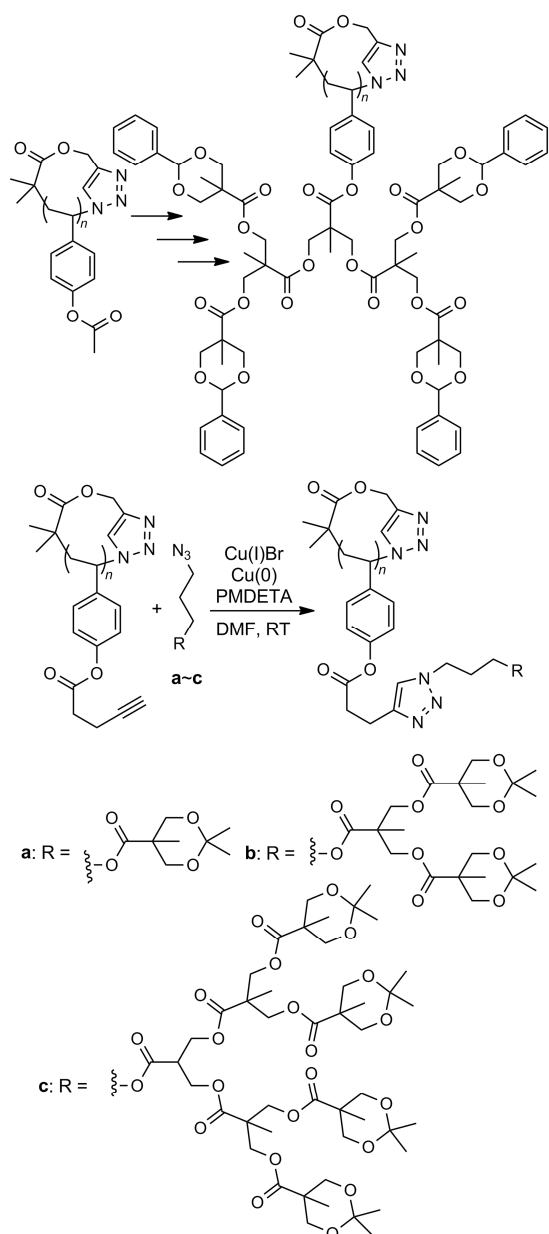


图 14 环状树枝状化聚合物的制备^[78]

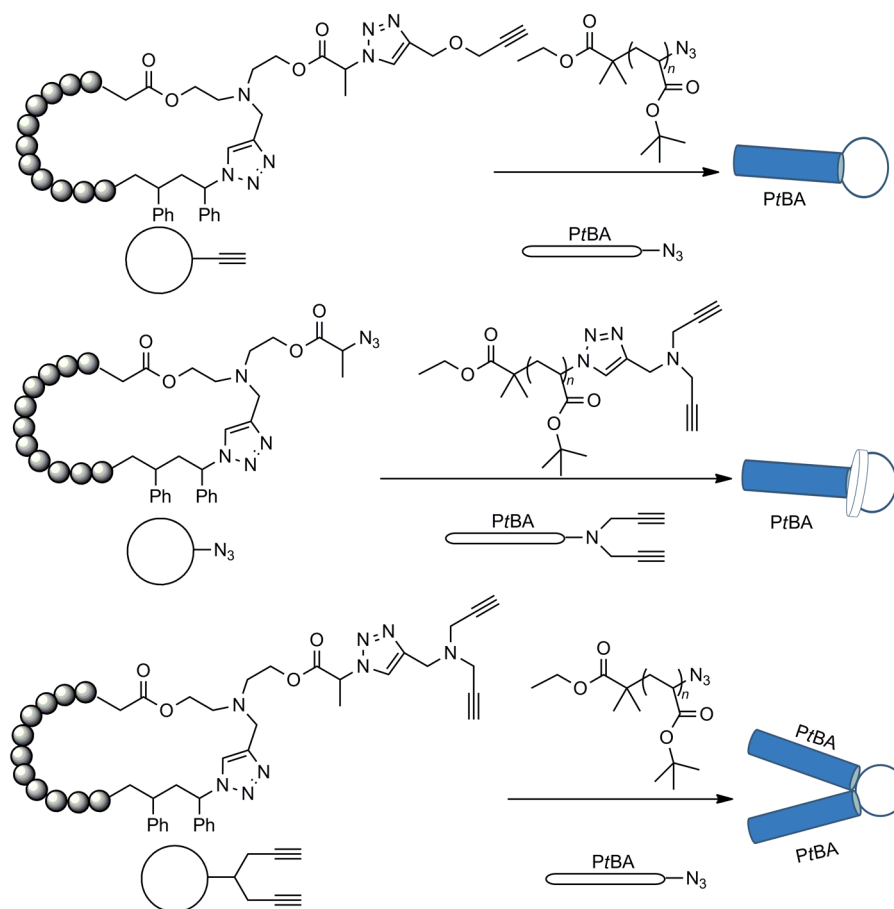
骨架结构. 然后通过“接枝到主链”和“从主链接枝”手段分别制备了环状树状化聚合物.

Lonsdale 和 Monteiro^[79]通过 CuAAC 反应和 ATRP 结合制备出了三种带环的杂臂星形嵌段聚合物(图 15). 首先通过 ATRP 聚合制备出苯乙烯和丙烯酸异丁酯(*t*BA)的线形聚合物, 进一步的功能化使聚苯乙烯两端分别带有叠氮基团和炔基, 通过分子内 CuAAC 反应闭合成环作为星形聚合物的臂, 最后通过 CuAAC 反应将聚苯乙烯与丙烯酸酯连接起来, 分别制备了 AB、AB₂ 和 A₂B (A 为聚丙烯酸异丁酯, B 为环状的聚苯乙烯)三种杂臂星形嵌段聚合物. PtBA 还可经进一步转化成为两亲性的 PAA, 在随后进一步的自组装过程中发现, 环状疏水聚合物较小的流体力学体积对聚合物自组装过程中核的组装密度具有显著影响.

潘才元等^[80]通过 ATRP 与 CuAAC 反应联用, 制备出分子量可控、多分散性窄的“8”字形聚苯乙烯. 首先通过 ATRP 制备了分子量可控的线形四功能化的聚苯乙烯, 该聚合物两端各带有两个炔基和叠氮基. 随后通过分子内的 CuAAC 反应两两对应反应成环, 制备出了“8”字形的二环聚苯乙烯. 结果表明, 与之前的前体相比, 该“8”字形聚合物的玻璃化转变温度有了明显提高.

Zhu 等^[81]利用 CuAAC 反应与 ATRP 结合制备了一种具有荧光性质的环状聚合物聚 4-乙烯基苯基吡啶(*c*-PVBCZ). 首先通过含有炔丙基的 ATRP 引发剂 BBMP 引发 VBCZ 进行 ATRP 聚合得到末端分别带有炔丙基和溴原子的线形聚合物 *l*-PVBCZ-Br, 随后进行叠氮功能化, 再发生 CuAAC 反应成环得到环状聚合物 *c*-PVBCZ (图 16). 与线形聚合物相比, 该环状结构与线形聚合物相比具有更高的玻璃化转变温度, 荧光寿命和荧光特性都有所加强.

Monterio 等^[82]通过 ATRP 与 CuAAC “点击”反应制备了多种环状聚合物, 并以此环状聚合物为基础, 制备出更为复杂的星形聚合物. 他们首先采用一端含有炔基、另一端为溴原子的大分子引发剂引发烯烃基进行 ATRP 聚合, 得到末端分别为炔基和溴的线形聚合物, 随后通过 NaN₃ 取代末端溴原子, 在稀释情况下通过分子内叠氮炔“点击”反应得到多种环状聚合物(图 17). 他们以三种环状聚合物为基础, 制备出了更为复杂的三杂臂星形聚合物.

图 15 AB、AB₂ 和 A₂B 环状杂臂星形嵌段聚合物的制备^[79]

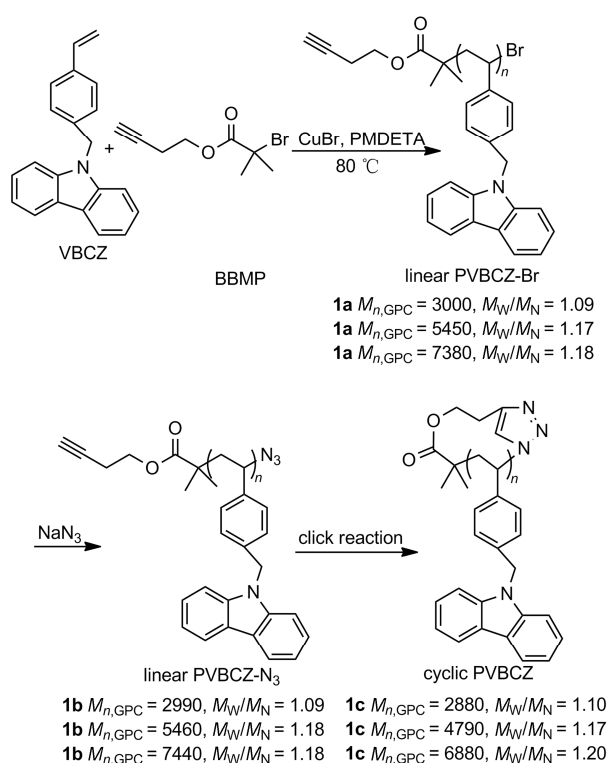
4 CuAAC 反应与其他聚合方法联用制备环状聚合物

2010 年, Zhu 等^[83]通过 CuAAC 反应与逐步聚合方法相结合制备了主链含有偶氮苯的环状聚合物(图 18). 该方法首先合成了两端分别用叠氮基和炔基功能化的偶氮苯衍生物 EHPA, 随后在加热条件下通过逐步聚合得到线形的聚合物 *l*-PEHPA, 在高度稀释的条件下, 通过分子内的 CuAAC 反应成环, 制备出偶氮基团功能化的环状聚合物 *c*-PEHPA. 分子量相同的情况下, 二者具有几乎相同的分解温度, 但 *c*-PEHPA 具有更高的玻璃化转变温度以及更加优良的光学性质.

Touris 和 Hadjichristidi^[84]将阴离子聚合和 CuAAC 反应结合起来制备了聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯(PS-*b*-PI)的双嵌段环状聚合物(图 19). 他们首先采用

三乙基硅烷保护的炔基锂化合物(TESPLi)作为阴离子聚合引发剂, 依次引发苯乙烯和异戊二烯的阴离子聚合得到多嵌段线形聚合物 α -(TES-acetylene)- ω -lithium-PS-*b*-PI, 随后将该线形聚合物末端叠氮功能化, 并通过 TBAF 将炔基脱保护, 得到两端分别为叠氮基团和炔基的多嵌段线形聚合物, 最后在高度稀释环境下通过分子内 CuAAC 反应得到了高产率的环状聚合物. 为了除去反应过程中由于分子间 CuAAC 反应得到的少量线形聚合物副产物, 他们采用叠氮功能化的树脂进行过滤, 通过副产物中端位炔基与叠氮化树脂之间发生 CuAAC 反应而被除去. 该方法巧妙地解决了环状聚合物提纯的难题.

Misaka 等^[4]利用 CuAAC 反应和开环聚合(ROP)制备了聚戊内酯(PVL). 通过 6-叠氮基-1-己醇作为引发剂, DBU/BCT 作为有机催化体系引发戊内酯进行开环聚合, 得到末端分别为叠氮基和羟基的线形聚

图 16 含咔唑单元环状聚合物的制备^[81]

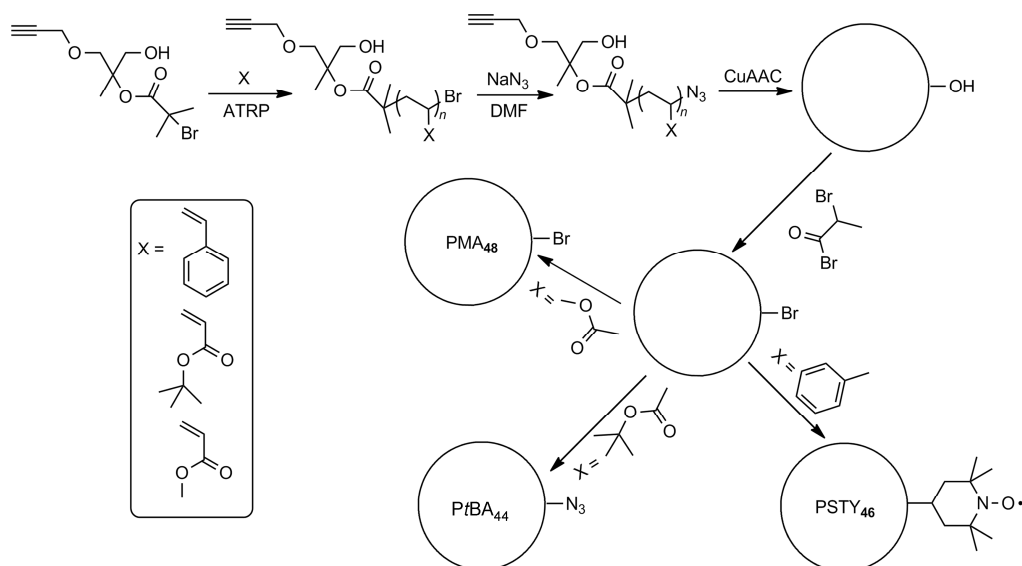
合物 N_3 -PVL-OH. 随后将羟基转化为炔基, 通过分子内的 CuAAC 反应得到环状聚戊内酯(图 20). 此外, Grayson 等也采用“点击”反应与 ROP 联用的方法制备

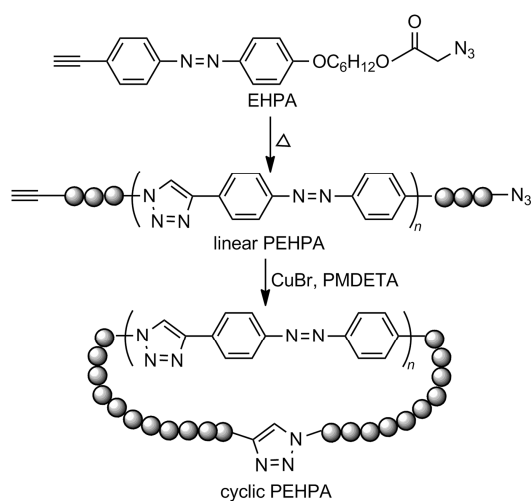
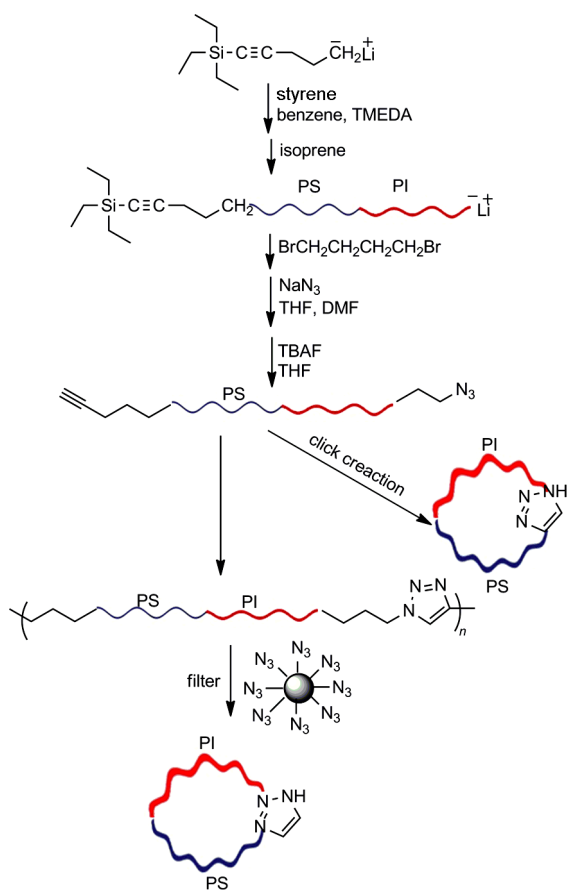
出了环状聚己内酯, 并对其降解性能和结晶性能进行了研究^[85, 86].

采用类似的方法, Fan 等^[87]利用 CuAAC 反应和环氧乙烷的开环聚合、苯乙烯的 ATRP 聚合成功地制备了“8”字形聚合物. 他们以季戊四醇为核, 通过环氧乙烷的开环聚合、苯乙烯的 ATRP 聚合以及链末端叠氮基团和炔基功能化制备了 A_2B_2 型的星状聚合物 $(PEO-alkyne)_2-(PS-N_3)_2$, 随后通过分子内 CuAAC 反应得到“8”字形聚合物(图 21).

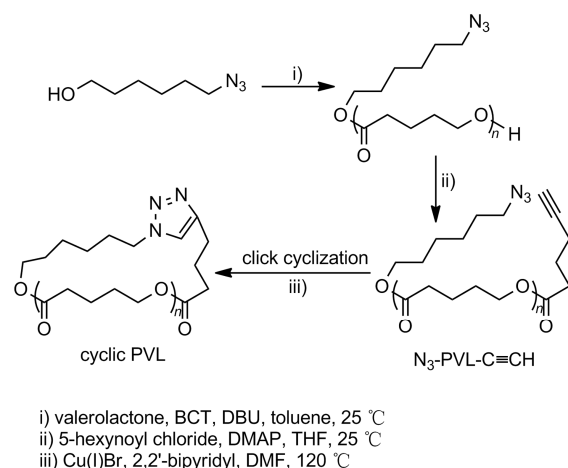
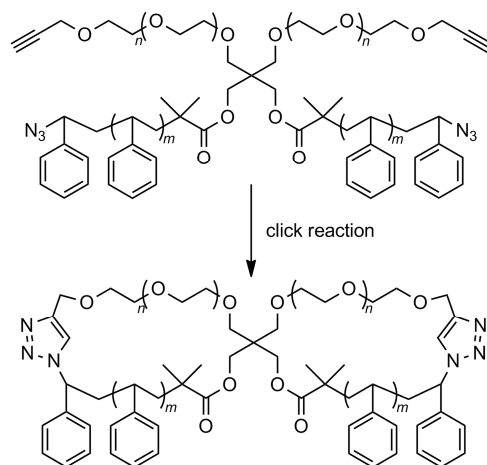
刘世勇等^[14]通过“点击”反应和开环聚合联用, 制备了以环状聚异丁烯丙烯酰胺(PNIPAM)为“头”、以链状聚己内酯(PCL)为尾巴的蝌蚪状聚合物, 首先通过分子内 CuAAC 反应制备了 c -PNIPAM, 随后通过开环聚合直接将聚己内酯嫁接到环上来, 即得到了蝌蚪形聚合物. 在 20 °C 的水溶液中, 该聚合物可自组装成以疏水性的 PCL 为核、以亲水性的 PNIPAM 为球面的球形胶束. 该胶束还具有一定的温敏性, 在临界热相变温度下形态会发生变化, 可进一步应用到药物释控方面.

Tezuka 等^[88, 89]建立了一种通过静电自组装和共价键固定(electrostatic self-assembly and covalent fixation, ESA-CF)方式制备环状聚合物的方法. 随后, 该课题组将该方法与“点击”化学联用, 制备出了更为复杂的单环和多环聚合物. 2010 年, 该课题组的

图 17 CuAAC 与 ATRP 联用制备环状聚合物^[82]

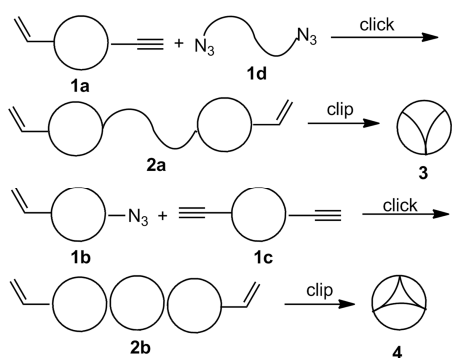
图 18 CuAAC 反应与逐步聚合联用制备偶氮苯环状聚合物^[83]图 19 CuAAC 反应与阴离子聚合联用制备环状聚合物^[84]

Sugai 等^[90]先通过静电自组装和共价键固定制备了一系列带有叠氮基和炔基的环状聚四氢呋喃, 并通过分子间的 CuAAC 反应制备了一些列复杂的桥状和螺

图 20 CuAAC 反应与开环聚合联用制备环状聚合物^[4]图 21 两性性“8”字形聚合物的制备^[87]

状多环聚合物. 2011 年, Sugai 等^[91]利用相同的方法制备了三环和四环可折叠的环状聚合物(图 22). 通过组装、共价键固定和“点击”反应后所得的环状聚合物侧链上还含有烯炔基, 随后通过 Grubbs 催化剂使烯炔偶合得到了二环混合三环、三环混合四环的具有特殊拓扑结构的多环聚合物.

Li 等^[92]利用“点击”反应和单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)制备出了双尾蝌蚪形的亲水共聚物. 该共聚物以环状聚乙二醇为头部, 连接两个线形 PNIPAM 作为尾部, 首先制备出 PNIPAM-*b*-PEG-*b*-PNIPAM, 此时两个叠氮基团分别位于 PEG 和 PNIPAM 的连接点处, 随后与二炔丙基草酸酯进行分子间的“点击”反应, 得到含有两个“尾巴”的蝌蚪

图 22 多环聚合物的制备^[91]

形聚合物. 与同分子量的线形聚合物相比, 该蝌蚪形聚合物含有更高的临界溶液温度, 这是由于环状聚合物之间的斥力所致.

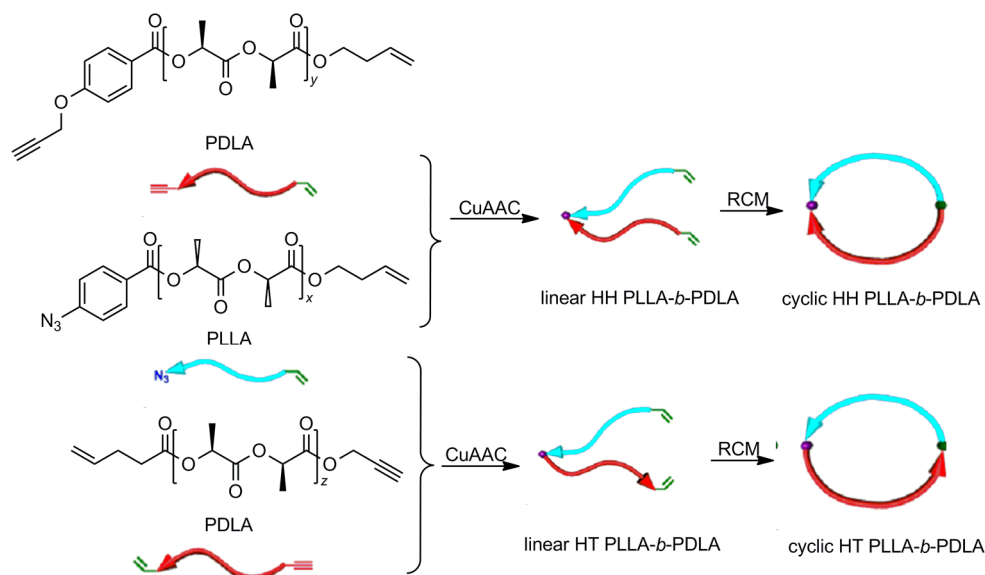
Sugai 等^[93]通过 CuAAC 反应和关环复分解反应 (RCM) 联用得到了具有立体异构的环状嵌段聚乳酸 (PLAs). 首先通过对具有立体异构的丙交酯开环聚合得到聚(L-丙交酯) (PLLA) 和聚(D-丙交酯) (PDLA), 随后通过进一步功能化分别得到末端带有叠氮基及炔基的 PLLA 和 PDLA, 再利用分子间的 CuAAC 反应, PLLA 和 PDLA 分别通过头头连接(HH)和首尾连接(HT)的方式形成线形嵌段聚合物, 最后采用 RCM

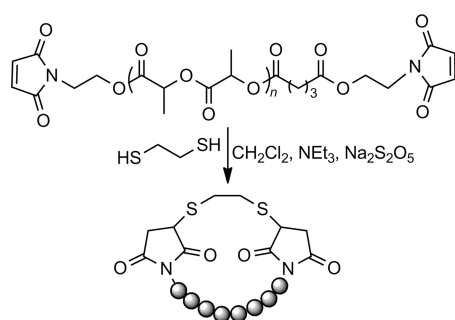
关环即可制备出具有立体同分异构的环状聚乳酸 (图 23).

5 新型“点击”反应或“双点击”反应在制备环状聚合物中的应用

近年来, 在拓扑聚合物, 如树状化、星形等聚合物的合成方面, 除了采用经典的 CuAAC “点击”反应外, 同时还涌现出了一系列新型“点击”反应, 如巯基/烯、巯基/炔、Diels-Alder 环加成等“点击”反应. 例如, 本课题组^[94]先利用 CuAAC 反应制备出苾功能化的树状化聚合物, 再采用苾与马来酰亚胺之间的 Diels-Alder 反应, 可以合成一系列具有杂化结构的树状化聚合物. 同样, 在环状聚合物的制备方面, 这些新型“点击”反应也成功得到了应用.

Stanford 等^[95]通过巯基/烯“点击”反应制备了具有立体规整性的环状聚丙交酯 (图 24). 首先, 通过含有马来酰亚胺的引发剂在铝试剂的作用下引发丙交酯的开环聚合得到两端分别为马来酰亚胺的线形聚丙交酯, 随后通过巯基/烯“点击”反应得到环状聚丙交酯. 该方法在温和的反应条件下进行, 并且得到的环状聚合物具有立体规整性, 也为进一步制备具有复杂结构可降解的聚合物提供了可能.

图 23 以 HH、HT 连接制备具有立体异构的环状聚乳酸^[93]

图 24 巯基/烯“点击”反应制备环状聚丙烯酯^[95]

Barner-Kowollik 等^[96]通过 Diels-Alder 反应制备了高纯度的环状聚合物(图 25)。该方法首先采用一种呋喃基保护的马来亚酰胺化合物作为引发剂引发甲基丙烯酸酯(MMA)进行 ATRP 聚合, 得到一端为呋喃基保护的马来酰亚胺、另一端为溴的线形聚合物 *l*-Mal-PMMA-Br, 随后溴原子被环戊二烯基团取代, 随后在丙酮中回流使马来亚酰胺脱保护, 同时进行分子内的 Diels-Alder 反应得到高纯度的环状聚合物。

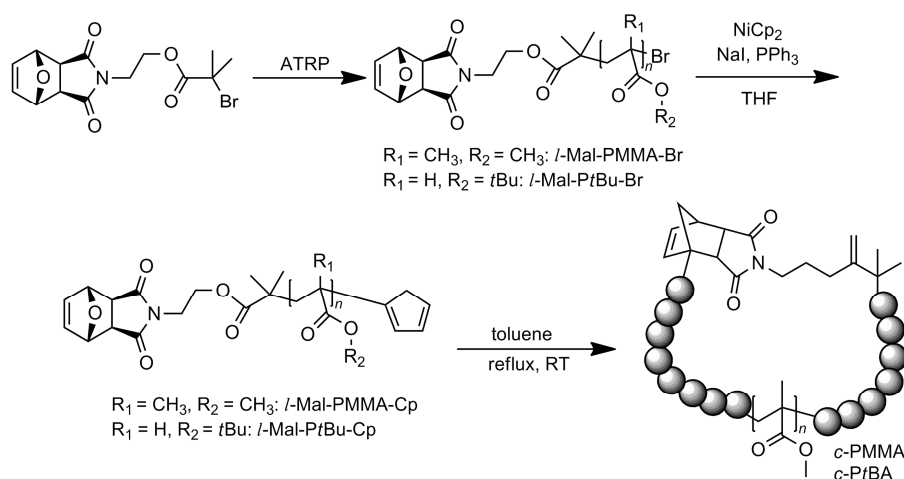
Tillman 等^[97]利用 ATRP 和自由基陷阱辅助原子转移自由基偶联(RTA-ATRC)制备了大环的 PS。他们首先采用二溴化合物引发苯乙烯的 ATRP 聚合得到两端为溴原子的线形 PS, 随后在 2-甲基-2-亚硝基丙烷(MNP)作用下通过原子转移自由基偶联对聚合物链一端进行活化, 最后通过分子内 RTA-ATRC 反应得到环状 PS。该方法所得环状聚合物的产率可以

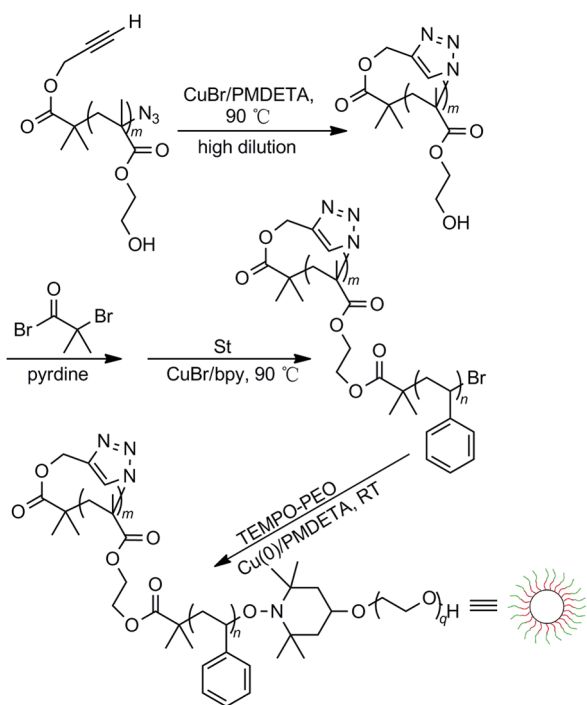
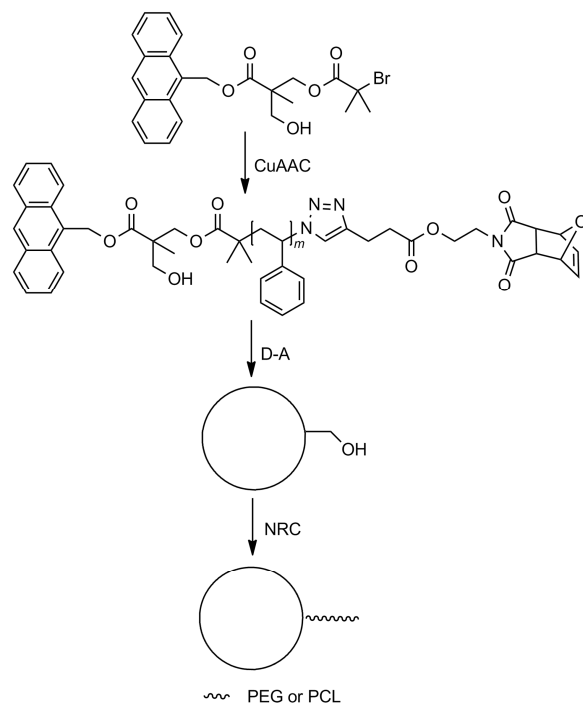
达到 90%以上, 同时通过加热可以使该大环 PS 重新回到线形状态。

类似地, Matyjaszewski^[3]利用 TEMPO 和溴原子的偶合反应成功制备了大环 PS(图 26)。首先制备了一个含有烷氧基胺官能团的 ATRP 引发剂引发苯乙烯聚合, 随后通过升温时末端烷氧基胺脱保护形成末端稳定的氮氧自由基, 最后通过分子内溴原子与 TEMPO 的偶合得到环状聚合物。

近年来, 在拓扑聚合物的合成方面, 除了采用上述新型“点击”反应以外, 也有将两种不同类型的点击反应进行联用, 即采用具有更高合成效率的“双点击”反应。例如, 本课题组^[98-100]以多中心炔基功能化的小分子为核, 将 CuAAC 反应以及蒽、马来酰亚胺之间的 Diels-Alder 环加成反应正交结合, 采用“双点击”的“一锅法”合成策略, 合成出一系列结构规整的拓扑聚合物。

而对于环状聚合物的合成, “双点击”反应也得到了广泛的应用。2010 年, Durmaz 等^[101]通过“双点击”反应(CuAAC 和 Diels-Alder 反应)的方法成功制备了嵌段的大环聚合物。首先通过 ATRP 和开环聚合分别制备出线形聚合物 *l*-anth-PS-N₃ 和 *l*-alkyne-PrBA-MI, 随后通过分子间 CuAAC 反应得到嵌段聚合物 *l*-anth-PS-*b*-PrBA-MI, 最后在丙酮溶液中回流 48 h 进行 Diels-Alder 反应得到环状嵌段聚合物。利用这种方法可以制备出具有多种不同嵌段的环状聚合物。

图 25 Diels-Alder 反应制备环状聚合物^[96]

图 28 大环刷状聚合物的制备^[103]图 29 “三点击”反应制备蝌蚪状聚合物^[104]

应活性低,成环过程中容易产生链间副反应,这是合成化学家们面临的一个难题。“点击”化学的出现大大解决了在合成环状聚合物过程中线形聚合物反应活性不高的问题,其高效和高选择性使其成为一种备受关注的实用方法。“点击”化学与多种活性自由基联用各有优缺点,目前应用较多的是 ATRP,而 NMP 和 RAFT 与“点击”反应在环状聚合物中的应用较少,因而对后两种方法与“点击”化学联用还有很大的研究空间。此外,“点击”反应中应用最多的为 CuAAC 反应,但此过程中用到了具有细胞毒性的金属铜试剂,这对聚合物在生物医药等方面的应用产生了负面影

响,因此必须寻找新的高效且无金属催化的“点击”反应以进一步拓展“点击”反应的应用。

除了环状聚合物的高效合成,环状聚合物的性质研究也逐渐受到重视。环状聚合物特殊的拓扑结构使其结构单元具有化学物理意义上的等同性,因而具备了一些不同于一般拓扑聚合物的特殊性质,如本征黏度、玻璃化转变温度、熔融温度、熔体黏度、热稳定性、相容性和表面性能等。这些特殊的性质也使环状聚合物在材料、超分子及其自组装和生物医药等领域得到了广泛应用。相信随着环状聚合物合成方法的发展以及对其性质的研究,环状聚合物的应用也会越来越广。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21004024)、福建省自然科学基金(2011J01046)、福建省“高校新世纪优秀人才支持计划”(2012FJ-NCET-ZR03)、福建省“高校杰出青年科研人才培养计划”(11FJPY02)和中央高校基本科研业务费“福建省杰出青年基金培育计划专项”基金资助,特此一并致谢。

参考文献

- 1 Endo K. Synthesis and properties of cyclic polymers. *Adv Polym Sci*, 2008, 217: 121–184
- 2 Kricheldorf HR. Cyclic polymers: Synthetic strategies and physical properties. *J Polym Sci Polym Chem*, 2010, 48: 251–284
- 3 Nicolay R, Matyjaszewski K. Synthesis of cyclic (co)polymers by atom transfer radical cross-coupling and ring expansion by nitroxide-mediated polymerization. *Macromolecules*, 2011, 44: 240–247

- 4 Misaka H, Kakuchi R, Zhang CH, Sakai R, Satoh T, Kakuchi T. Synthesis of well-defined macrocyclic poly(δ -valerolactone) by “click cyclization”. *Macromolecules*, 2009, 42: 5091–5096
- 5 Honda S, Yamamoto T, Tezuka Y. Topology-directed control on thermal stability: Micelles formed from linear and cyclized amphiphilic block copolymers. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10251–10253
- 6 Shin EJ, Jeong W, Brown HA, Koo BJ, Hedrick JL, Waymouth RM. Crystallization of cyclic polymers: Synthesis and crystallization behavior of high molecular weight cyclic poly(ϵ -caprolactone)s. *Macromolecules*, 2011, 44: 2773–2779
- 7 Schappacher M, Deffieux A. Synthesis of macrocyclic copolymer brushes and their self-assembly into supramolecular tubes. *Science*, 2008, 319: 1512–1515
- 8 Chen R, Ling J, Hogen-Esch TE. Synthesis and spectroscopic studies of macrocyclic polystyrene containing two fluorene units and single 9,10-anthracenylidene group. *Macromolecules*, 2009, 42: 6015–6022
- 9 Quirk RP, Wang SF, Foster MD. Synthesis of cyclic polystyrenes using living anionic polymerization and metathesis ring-closure. *Macromolecules*, 2011, 44: 7538–7545
- 10 Shin EJ, Brown HA, Gonzalez S, Jeong W, Hedrick JL, Waymouth RM. Zwitterionic copolymerization: Synthesis of cyclic gradient copolymers. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6388–6391
- 11 Coulembier O, Moins S, Winter JD, Gerbaux P, Leclerc P, Lazzaroni R, Dubois P. From jellyfish macromolecular architectures to nanodoughnut self-assembly. *Macromolecules*, 2010, 43: 575–579
- 12 Zhang K, Lackey MA, Cui J, Tew GN. Gels based on cyclic polymers. *J Am Soc Chem*, 2011, 133: 4140–4148
- 13 Li YL, Sun JS, Gong YQ, Yu B. Synthesis of oligomeric 4-(glycosyloxy)benzoate macrocyclic glycosides. *J Org Chem*, 2011, 76: 3654–3663
- 14 Wan XJ, Liu T, Liu SY. Synthesis of amphiphilic tadpole-shaped linear-cyclic diblock copolymers via ring-opening polymerization directly initiating from cyclic precursors and their application as drug nanocarriers. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 1146–1154
- 15 Kricheldorf HR. Biodegradable polymers with variable architectures via ring-expansion polymerization. *J Polym Sci Polym Chem*, 2004, 42: 4723–4742
- 16 Bielawski CW, Benitez D, Grubbs RH. An “endless” route to cyclic polymers. *Science*, 2002, 297: 2041–2044
- 17 Bielawski CW, Benitez D, Grubbs RH. Synthesis of cyclic polybutadiene via ring-opening metathesis polymerization: The importance of removing trace linear contaminants. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8424–8425
- 18 Boydston AJ, Holcombe TW, Unruh DA, Frechet JMJ, Grubbs RH. A direct route to cyclic organic nanostructures via ring-expansion metathesis polymerization of a dendronized macromonomer. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5388–5389
- 19 Yan X, Boydston AJ, Grubbs RH. Synthesis and direct imaging of ultrahigh molecular weight cyclic brush polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5882–5885
- 20 Culkin DA, Jeong W, Csihony S, Gomez ED, Balsara NP, Hedrick JL, Waymouth RM. Zwitterionic polymerization of lactide to cyclic poly(lactide) by using N-heterocyclic carbene organocatalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2627–2630
- 21 Jeong W, Shin EJ, Culkin DA, Hedrick JL, Waymouth RM. Zwitterionic polymerization: A kinetic strategy for the controlled synthesis of cyclic polylactide. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4884–4891
- 22 Shin EJ, Jones AE, Waymouth RM. Stereocomplexation in cyclic and linear polylactide blends. *Macromolecules*, 2012, 45: 595–598
- 23 He T, Zheng GH, Pan CY. Synthesis of cyclic polymers and block copolymers by monomer insertion into cyclic initiator by a radical mechanism. *Macromolecules*, 2003, 36: 5960–5966
- 24 Adachi K, Honda S, Hayashi S, Tezuka Y. ATRP-RCM synthesis of cyclic diblock copolymers. *Macromolecules*, 2008, 41: 7898–7903
- 25 Schulz M, Tanner S, Barqawi H, Binder WH. Macrocyclization of polymers via ring-closing metathesis and azide/alkyne-“click”-reactions: An approach to cyclic polyisobutylenes. *J Polym Sci Polym Chem*, 2010, 48: 671–680
- 26 Zhang YN, Wang GW, Huang JL. Synthesis of macrocyclic poly(ethylene oxide) and polystyrene via Glaser coupling reaction. *Macromolecules*, 2010, 43: 10343–10347
- 27 Bedard AC, Collins SK. Phase separation as a strategy toward controlling dilution effects in macrocyclic Glaser-Hay couplings. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19976–19981
- 28 Andrew FV, Tillman ES. An easy and efficient route to macrocyclic polymers via intramolecular radical-radical coupling of chain ends. *Macromolecules*, 2010, 43: 10304–10310
- 29 Schappacher M, Deffieux A. Atomic force microscopy imaging and dilute solution properties of cyclic and linear polystyrene combs. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14684–14689
- 30 Kolb HC, Finn MG, Sharpless BK. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2004–2021
- 31 Meldal M, Tornøe CW. Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Chem Rev*, 2008, 108: 2952–3015

- 32 Hoyle CE, Bowman CN. Thiol-ene click chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1540–1573
- 33 Killops KL, Campos LM, Hawker CJ. Robust, efficient, and orthogonal synthesis of dendrimers via thiol-ene “click” chemistry. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5062–5064
- 34 Xu YH, Xiong XQ, Cai L, Tang ZK, Ye ZJ. Thiol-ene click chemistry. *Prog Chem*, 2012, 24: 385–394
- 35 Lowe AB, Hoyle CE, Bowman CN. Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis. *J Mater Chem*, 2010, 20: 4745–4750
- 36 Yu B, Chan JW, Hoyle CE, Lowe AB. Sequential thiol-ene/thiol-ene and thiol-ene/thiol-yne reactions as a route to well-defined mono and bis end-functionalized poly(*N*-isopropylacrylamide). *J Polym Sci Polym Chem*, 2009, 47: 3544–3557
- 37 Cai L, Xiong XQ, Tang ZK, Xu YH. Research progress of thiol-yne click chemistry. *Chem Ind Eng Prog*, 2011, 30: 1982–1989
- 38 Pounder RJ, Stanford MJ, Brooks P, Richards SP, Dove AP. Metal free thiol-maleimide “click” reaction as a mild functionalisation strategy for degradable polymers. *Chem Commun*, 2008, 5158–5160
- 39 Billiet L, Gok O, Dove AP, Sanyal A, Nguyen LTT, Prez FED. Metal-free fictionalization of linear polyurethanes by thiol-maleimide coupling reactions. *Macromolecules*, 2011, 44: 7874–7878
- 40 Xiong XQ, Tang ZK, Cai L. Research progress on the synthesis of functional polymers via combination of thiol-based click reactions with RAFT polymerization. *Prog Chem*, 2012, 24: 385–394
- 41 Inglis AJ, Sinnwell S, Stenzel MH, Barner-Kowollik C. Ultrafast click conjugation of macromolecular building blocks at ambient temperature. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2411–2414
- 42 Tasdelen MA. Diels-Alder “click” reactions: Recent applications in polymer and material science. *Polym Chem*, 2011, 2: 2133–2145
- 43 Li YG, Zhang YQ, Yang D, Hu JH, Lu GL, Huang XY. Star-like PAA-g-PPO well-defined amphiphilic graft copolymer synthesized by ATNRC and SET-NRC reaction. *J Polym Sci Polym Chem*, 2010, 48: 2084–2097
- 44 Fu Q, Liu C, Lin W, Huang J. One-pot synthesis of heterograft copolymers via “graft onto” by atom transfer nitroxide radical coupling chemistry. *J Polym Sci Polym Chem*, 2008, 46: 6770–6779
- 45 Wang G, Zhang Y, Huang J. Effects of Br connected groups on atom transfer nitroxide radical coupling reaction and its application in the synthesis of comb-like block copolymers. *J Polym Sci Polym Chem*, 2010, 48: 1633–1640
- 46 Li Y, Zhang Y, Zhai S, Deng Y, Xiong H, Lu G, Huang X. Synthesis of starlike PtBA-g-PEO amphiphilic graft copolymer via highly efficient Cu-catalyzed SET-NRC reaction at ambient temperature. *J Polym Sci Polym Chem*, 2011, 49: 23–34
- 47 Cerit N, Cakir N, Dag A, Sirkecioglu O, Durmaz H, Hizal G, Tunca U. Various brush polymers through ring opening metathesis polymerization and nitroxide radical coupling reaction. *J Polym Sci Polym Chem*, 2011, 49: 2850–2858
- 48 Kricheldorf HR, Schwarz G. Cyclic polymers by kinetically controlled step-growth polymerization. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24: 359–381
- 49 Laurent BA, Grayson SM. Synthetic approaches for the preparation of cyclic polymers. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2202–2213
- 50 Yamamoto T, Tezuka Y. Topological polymer chemistry: A cyclic approach toward novel polymer properties and functions. *Polym Chem*, 2011, 2: 1930–1941
- 51 Barge A, Tagliapietra S, Binello A, Cravotto G. Click chemistry under microwave or ultrasound irradiation. *Curr Org Chem*, 2011, 15: 189–203
- 52 Kappe CO, Eycken EV. Click chemistry under non-classical reaction conditions. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1280–1290
- 53 Xiong XQ, Cai L, Tang ZK. Microwave-assisted click chemistry. *Chin J Org Chem*, 2012, 32: 1410–1428
- 54 Pressly ED, Amir RJ, Hawker CJ. Rapid synthesis of block and cyclic copolymers via click chemistry in the presence of copper nanoparticles. *J Polym Sci Polym Chem*, 2011, 49: 814–819
- 55 Schulz M, Tanner S, Barqawi H, Binder WH. Macrocyclization of polymers via ring-closing metathesis and azide/alkyne-“click”-reactions: An approach to cyclic polyisobutylenes. *J Polym Sci Polym Chem*, 2010, 48: 671–680
- 56 Jing RK, Wang GW, Zhang YN, Huang JL. One-pot synthesis of PS-*b*-PEO-*b*-PtBA triblock copolymers via combination of SET-LRP and “click” chemistry using copper(0)/PMDETA as catalyst system. *Macromolecules*, 2011, 44: 805–810
- 57 Gao HF, Matyjaszewski K. Synthesis of star polymers by a combination of ATRP and the “click” coupling method. *Macromolecules*, 2006, 39: 4960–4965
- 58 Chan JW, Yu B, Hoyle CE, Lowe AB. Convergent synthesis of 3-arm star polymers from RAFT-prepared poly(*N,N*-diethylacrylamide) via a thiol-ene click reaction. *Chem Commun*, 2008, 40: 4959–4961
- 59 Liu QC, Zhao P, Chen YM. Divergent synthesis of dendrimer-like macromolecules through a combination of atom transfer radical polymerization and click reaction. *J Polym Sci Polym Chem*, 2007, 45: 3330–3341
- 60 Xu JT, Tao L, Boyer C, Lowe AB, Davis TP. Combining thio-bromo “click” chemistry and RAFT polymerization: A powerful tool for preparing functionalized multiblock and hyperbranched polymers. *Macromolecules*, 2010, 43: 20–24
- 61 Gromadzki D, Lokaj J, Cernoch P, Diat O, Nallet F, Stepanek P. Morphology of polystyrene-block-poly(styrene-co-acrylonitrile) and polystyrene-block-poly(styrene-co-acrylonitrile-co-5-vinyltetrazole) diblock copolymers prepared by nitroxide-mediated radical

- polymerization and “click” chemistry. *Eur Polym J*, 2008, 44: 189–199
- 62 Binder WH, Gloger D, Weinstabl H, Allmaier G, Pittenauer E. Telechelic poly(*N*-isopropylacrylamides) via nitroxide-mediated controlled polymerization and “click” chemistry: Livingness and “grafting-from” methodology. *Macromolecules*, 2007, 40: 3097–3107
- 63 Narumi A, Zeidler S, Barqawi H, Enders C, Binder WH. Cyclic alkoxyamine-initiator tethered by azide/alkyne-“click”-chemistry enabling ring-expansion vinyl polymerization providing macrocyclic polymers. *J Polym Sci Polym Chem*, 2010, 48: 3402–3416
- 64 Quemener D, Davis TP, Barner-Kowollik C, Stenzel MH. RAFT and click chemistry: A versatile approach to well-defined block copolymers. *Chem Commun*, 2006, 48: 5051–5053
- 65 Vora A, Singh K, Webster DC. A new approach to 3-miktoarm star polymers using a combination of reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) and ring opening polymerization (ROP) via “Click” chemistry. *Polymer*, 2009, 50: 2768–2774
- 66 Qiu XP, Tanaka F, Winnik FM. Temperature-induced phase transition of well-defined cyclic poly(*N*-isopropylacrylamide)s in aqueous solution. *Macromolecules*, 2007, 40: 7069–7071
- 67 Goldmann AS, Quemener D, Millard P, Davis TP, Stenzel MH, Barner-Kowollik C, Muller AH. Access to cyclic polystyrenes via a combination of reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization and click chemistry. *Polymer*, 2008, 49: 2274–2281
- 68 Shi GY, Tang XZ, Pan CY. Tadpole-shaped amphiphilic copolymers prepared via RAFT polymerization and click reaction. *J Polym Sci Polym Chem*, 2008, 46: 2390–2401
- 69 Perrier S. Polymer folding: ABC of molecular origami. *Nat Chem*, 2011, 3: 194–196
- 70 Laurent BA, Grayson SM. An efficient route to well-defined macrocyclic polymers via “click” cyclization. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4238–4239
- 71 Eugene DM, Grayson SM. Efficient preparation of cyclic poly(methyl acrylate)-block-poly(styrene) by combination of atom transfer radical polymerization and click cyclization. *Macromolecules*, 2008, 41: 5082–5084
- 72 Lonsdale DE, Bell CA, Monteiro MJ. Strategy for rapid and high-purity monocyclic polymers by CuAAC “click” reactions. *Macromolecules*, 2010, 43: 3331–3339
- 73 Dong YQ, Tong YY, Dong BT, Du FS, Li ZC. Preparation of tadpole-shaped amphiphilic cyclic PS-*b*-linear PEO via ATRP and click chemistry. *Macromolecules*, 2009, 42: 2940–2948
- 74 Xu J, Ye J, Liu SY. Synthesis of well-defined cyclic Poly(*N*-isopropylacrylamide) via click chemistry and its unique thermal phase transition behavior. *Macromolecules*, 2007, 40: 9103–9110
- 75 Ge ZS, Zhou YM, Xu J, Liu HW, Chen DY, Liu SY. High-efficiency preparation of macrocyclic diblock copolymers via selective click reaction in micellar media. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1628–1629
- 76 Peng Y, Liu HW, Zhang XY, Liu SY, Li YS. Macrocyclic-terminated core-cross-linked star polymers: Synthesis and characterization. *Macromolecules*, 2009, 42: 6457–6442
- 77 Chen FG, Liu GM, Zhang GZ. Synthesis of cyclic polyelectrolyte via direct copper(I)-catalyzed click cyclization. *J Polym Sci Polym Chem*, 2012, 50: 831–835
- 78 Laurent BA, Grayson SM. Synthesis of cyclic dendronized polymers via divergent “graft-from” and convergent click “graft-to” routes: Preparation of modular toroidal macromolecules. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13421–13429
- 79 Lonsdale DE, Monteiro MJ. Synthesis and self-assembly of amphiphilic macrocyclic block copolymer topologies. *J Polym Sci Polym Chem*, 2011, 49: 4603–4612
- 80 Shi GY, Pan CY. Synthesis of well-defined figure-of-eight-shaped polymers by a combination of ATRP and click chemistry. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 1672–1678
- 81 Zhu X, Zhou NC, Zhang ZB, Sun BQ, Yang YG, Zhu J, Zhu XL. Cyclic polymers with pendent carbazole units: Enhanced fluorescence and redox behavior. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6615–6618
- 82 Jia ZF, Lonsdale DE, Kulis J, Monteiro MJ. Construction of a 3-miktoarm star from cyclic polymers. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 780–783
- 83 Xu X, Zhou NC, Zhu J, Tu YF, Zhang ZB, Cheng ZP, Zhu XL. The first example of main-chain cyclic azobenzene polymers. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 1791–1797
- 84 Touris A, Hadjichristidis N. Cyclic and multiblock polystyrene-block-polyisoprene copolymers by combining anionic polymerization and azide/alkyne “click” chemistry. *Macromolecules*, 2011, 44: 1969–1976
- 85 Hoskins JN, Grayson SM. Synthesis and degradation behavior of cyclic poly(ϵ -caprolactone). *Macromolecules*, 2009, 42: 6406–6413
- 86 Cordova ME, Lorenzo AT, Muller AJ, Hoskins JN, Grayson SM. A comparative study on the crystallization behavior of analogous linear and cyclic poly(ϵ -caprolactone). *Macromolecules*, 2011, 44: 1742–1746
- 87 Fan XS, Huang B, Wang GW, Huang JL. Synthesis of amphiphilic heteroeight-shaped polymer cyclic-[poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene]₂ via “click” chemistry. *Macromolecules*, 2012, 45: 3779–3786
- 88 Ishikawa K, Yamamoto T, Harada H, Tezuka Y. Synthesis and topological conversion of an 8-shaped poly(THF) having a metathesis-cleavable unit at the focal position. *Macromolecules*, 2010, 43: 7062–7067

- 89 Takuya Y, Tezuka Y. Topological polymer chemistry by programmed self-assembly and effective linking chemistry. *Eur Polym J*, 2011, 47: 535–541
- 90 Sugai N, Heguri H, Ohta K, Meng QY, Yamamoto T, Tezuka Y. Effective click construction of bridged-and Spiro-multicyclic polymer topologies with tailored cyclic prepolymers (kyklo-telechelics). *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14790–14802
- 91 Sugai N, Heguri H, Yamamoto T, Tezuka Y. A programmed polymer folding: Click and clip construction of doubly fused tricyclic and triply fused tetracyclic polymer topologies. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19694–19697
- 92 Li LY, He WD, Li J, Han SC, Sun XL, Zhang BY. Synthesis of twin-tail tadpole-shaped hydrophilic copolymers and their thermo-responsive behavior. *J Polym Sci Polym Chem*, 2009, 47: 7066–7077
- 93 Sugai N, Yamamoto T, Tezuka Y. Synthesis of orientationally isomeric cyclic stereoblock polylactides with head-to-head and head-to-tail linkages of the enantiomeric segments. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 902–906
- 94 Xiong XQ, Chen YM. Clickable dendronized copolymers for introducing structural heterogeneity. *Eur Polym J*, 2012, 48, 569–579
- 95 Stanford MJ, Pflughaupt RL, Dove AP. Synthesis of stereoregular cyclic poly(lactide)s via “thiol-ene” click chemistry. *Macromolecules*, 2010, 43: 6538–6541
- 96 Glassner M, Blinco JP, Barner-Kowollik CB. Diels-Alder reactions as an efficient route to high purity cyclic polymers. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 724–728
- 97 Voter AF, Tillman ES, Findeis PM, Radzinski SC. Synthesis of macrocyclic polymers formed via intramolecular radical trap-assisted atom transfer radical coupling. *ACS Macro Letters*, 2012, 1: 1066–1070
- 98 Xiong XQ. Efficient synthesis of dendritic architectures by one-pot double click reactions. *Aust J Chem*, 2009, 62: 1371–1377
- 99 Xiong XQ, Xu YH. A one-pot approach to dendritic star polymers via double click reactions. *Polym Bull*, 2010, 65: 455–463
- 100 Xiong XQ. One-pot synthesis of dendrimer via double click reactions. *Chin J Org Chem*, 2010, 2: 307–310
- 101 Durmaz H, Dag A, Hizal G, Tunca U. Cyclic homo and block copolymers through sequential double click reactions. *J Polym Sci Polym Chem*, 2010, 48: 5083–5091
- 102 Yuan YY, Du JZ, Wang J. Two consecutive click reactions as a general route to functional cyclic polyesters. *Chem Commun*, 2012, 48: 570–572
- 103 Fan XS, Wang GW, Huang JL. Synthesis of macrocyclic molecular brushes with amphiphilic block copolymers as side chains. *J Polym Sci Polym Chem*, 2011, 49: 1361–1367
- 104 Dedeoglu T, Durmaz H, Hizal G, Tunca U. Synthesis of tadpole polymers via triple click reactions: Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, Diels-Alder, and nitroxide radical coupling reactions. *J Polym Sci Polym Chem*, 2012, 50: 1917–1925

Application of click chemistry in the synthesis of cyclic polymers

XIONG XingQuan^{*}, YI Chao

Key Laboratory for Functional Materials of Fujian Higher Education; College of Materials Science & Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

^{*}Corresponding author (email: xxqluli@hqu.edu.cn)

Abstract: Cyclic polymer is a kind of new polymeric material, which exhibits unique properties compared with linear polymers and has broad application prospect. However, the synthesis method is intricate because of its inherent complex structures. Click reactions, which coined by Sharpless, with the characteristic of high efficient, reliable and high selectivity and have been used as a new synthetic method of topological polymers. Living radical polymerization, such as atom transfer radical polymerization (ATRP), reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) and nitroxide-mediated polymerization (NMP), can effectively control the polymerization and polymer structures. The combination of these two methods makes the synthesis of cyclic polymers easier. In this review, we briefly summarize the applications of click chemistry, click chemistry and living radical polymerization, click chemistry and other methods in the synthesis of cyclic polymers in the last few years. The combined click reaction and the above techniques are believed to play a positive role in the design and synthesis of functional cyclic polymers.

Keywords: click chemistry, cyclic polymers, living radical polymerization, application