基于点击化学合成含有全氟环丁基芳基醚的 ABA 三嵌段共聚物

李炳臻* 李义和

(国防科技大学理学院化学与生物学系 长沙 410073)

摘要 由于三氟乙烯基芳基醚单体独特的聚合机理和反应温度, 因此难以通过顺序投料法来合成含有全氟环丁基芳基醚结构的嵌段共聚物. 我们通过端基修饰的方法在全氟环丁基芳基醚聚合物链端引入叠氮基团, 通过点击化学与含有炔基的聚乙二醇相连, 制备了含有全氟环丁基芳基醚的 ABA 三嵌段共聚物.

关键词 嵌段共聚物; 端基偶联法; 点击化学; 全氟环丁基芳基醚聚合物

Synthesis of Perfluorocyclobutyl Aryl Ether-Containing ABA Triblock Copolymer via Click Chemistry

Li, Bingzhen* Li, Yihe

(Department of Chemistry and Biology, College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Because of the unusual polymerization mechanism and normal high polymerization temperature of trifluorovinyl aryl ether monomers, it is difficult to synthesize perfluorocyclobutyl aryl ether (PFCB)-containing block copolymer via sequential addition of monomers. Here a coupling reaction via click chemistry to prepare PFCB-containing ABA triblock copolymer is reported. An azide-ended PFCB polymer, which was firstly prepared by end-modification of methyl-ended PFCB polymer, was coupled with alkynyl-ended polyethylene glycol via the azide alkyne Huisgen cycloaddition.

Keywords block copolymer; end-functionalized group coupling method; click chemistry; perfluorocyclobutyl aryl ether (PFCB)

嵌段共聚物是指化学结构不同的两条或多条链段通过化学键连接而成的一类线形或非线形的特殊高分子^[1]. 它具有许多均聚高分子所不具备的性质. 化学上不同的链段之间的排斥作用推动体系相分离, 然而相分离的程度受到链段间的化学键限制, 即共聚物链的连续性阻止宏观相分离, 因此嵌段共聚物在本体或选择性溶剂中能够自组装形成丰富的结构规整的微观相分离结构^[2]. 这种相分离结构是嵌段共聚物在热塑性弹性材料、信息存储、药物载运以及光学材料等领域得到广泛应用的基础^[3]. 因此, 对于嵌段共聚物的合成、自组装以及对外界刺激的响应等已经成为近年来高分子科学研究的一个热门领域.

嵌段共聚物的合成主要有两种策略: 顺序投料法和端基偶联法^[4]. 通过顺序投料法来合成嵌段共聚物的聚合机理为活性聚合, 在活性聚合过程中, 一种单体聚合结束, 聚合物链段仍保留活性端基, 当再加入另一种可

聚合单体, 链端活性基团又引发单体聚合, 从而得到嵌段共聚物. 端基偶联法首先需要对聚合物的端基进行修饰, 合成含有活性端基的聚合物链段, 然后通过高效、快速的偶联反应, 将不同链段偶联得到结构规整的嵌段共聚物. 与顺序投料法相比, 端基偶联法能够得到通过单一的聚合方法所不能得到的聚合物, 而且由于各个链段可以分别通过聚合合成, 因此它们都具有明确的结构. 经常采用的偶联方法包括传统的有机化学反应, 如羟基和羧基、酰氯、卤素、氨基和羧基等的反应. 但是, 对于处于聚合物链上的官能团, 由于相对含量、官能团之间相对反应活性和聚合物链的屏蔽效应等因素的影响, 使得这些官能团之间的反应往往有很大的限制.

点击化学(Click Chemistry)是 2001 年诺贝尔化学奖获得者 Sharpless 等^[5]提出的一种快速合成大量化合物的新方法, 其实质是指选用易得原料, 通过可靠、高效

* E-mail: tylerlibz@gmail.com

Received May 26, 2013; revised June 19, 2013; published online July 3, 2013.

Project supported by the Advanced Research Project of National University of Defense Technology (No. JC11-02-15).

国防科大校预研(No. JC11-02-15)资助项目.

而又具选择性的化学反应来实现碳杂原子连接(C—X—C),是继组合化学之后又一给传统有机合成化学带来重大革新的合成技术. 这些反应通常具有原料易得,反应操作简单,条件温和,对氧、水不敏感,产物收率高、选择性好,产物易纯化、后处理简单等特点. 目前应用最多的点击化学是叠氮和炔基官能团之间的1,3-偶极环加成反应. 点击化学在分子领域的应用主要是合成各种各样具有复杂结构的高分子聚合物,如“线性”聚合物^[6],“星型”聚合物^[7],“大环”聚合物^[8],接枝(梳型)聚合物^[9],“树枝状”聚合物^[10]等. 此外,一些研究工作者还将原子转移自由基聚合(ATRP)^[11]或者可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)^[12]与叠氮/炔的点击化学相结合合成出各种聚合物.

全氟环丁基芳基醚聚合物(perfluorocyclobutyl aryl ether polymer, PFCB)是由Dow公司的Babb等^[13]于1993年报道的一类新型的部分含氟聚合物,他们利用三氟乙基芳基醚单体的 $[2\pi+2\pi]$ 热环化聚合反应,得到了主链上含有芳环和全氟环丁基结构的聚合物(Scheme 1). 这类聚合物不仅具有一般含氟聚合物所具有的优异性能,即出色的电绝缘性、热和化学稳定性、低吸湿性、低的双折射率和光透明性等;同时,由于主链上含有芳环和醚键,其热塑性聚合物和热固性预聚物能溶解于多种有机溶剂,从而具有良好的加工性能. 而且聚合反应条件简单,不需引发剂和催化剂,且没有小分子产物放出. 独特而优异的性能,使得这类聚合物的研发和利用成为近年的研究热点之一,也开辟了一个崭新的研究领域^[14].

Scheme 1

自从全氟环丁基芳基醚聚合物被报道后,结构多样、功能各异的单体和聚合物相继被合成,但其中所研究的全氟环丁基芳基醚聚合物仅限于这类单体的均聚物和无规共聚物. 其原因主要是三氟乙基芳基醚单体的聚合机理和条件与以往的离子型和自由基聚合不同,因此难以通过顺序投料法来合成含有全氟环丁基芳基醚结构的嵌段共聚物. Huang等^[15]报道了通过机理转换的策略合成含有全氟环丁基芳基醚结构的嵌段共聚物,首先通过热环化反应制备全氟环丁基芳基醚聚合物,然后在链端引入ATRP引发基团,以此作为大分子引发剂,

引发常见的丙烯酸酯类和苯乙烯类单体的 ATRP 聚合,得到了含有全氟环丁基芳基醚结构的 ABA 三嵌段共聚物. 在本文中,我们设计合成了一种端基为甲基的全氟环丁基芳基醚聚合物,将末端甲基溴化后转化为叠氮基团,与端基为炔基的聚环氧乙烷通过叠氮与炔基 Huisgen 环加成的点击化学合成含有全氟环丁基芳基醚的三嵌段共聚物.

1 结果与讨论

1.1 三氟乙基芳基醚单体和封端剂的合成

由于三氟乙基芳基醚单体是通过双自由基中间体的 $[2\pi+2\pi]$ 环加成机理逐步增长得到全氟环丁基芳基醚聚合物,因此聚合物的链端含有三氟乙基氧基端基. 如果在聚合体系中加入只含一个三氟乙基氧基端基的化合物作为封端剂,在高温下,聚合物链端和封端剂的三氟乙基热环化将得到链端封端的聚合物,方便通过化学修饰的方法得到具有各种官能团的含有全氟环丁基芳基醚的聚合物. 参照文献^[16]报道的方法,以商业酚类化合物为前体,首先与1,2-二溴四氟乙烷生成2-溴四氟乙基芳基醚化合物,然后在锌粉作用下经过脱卤化反应得到相应的三氟乙基芳基醚单体1和封端剂2,合成路线 Scheme 2 所示.

Scheme 2

1.2 炔基封端的聚环氧乙烷的合成

聚乙二醇(PEG)是一种常用的商业聚合物,并且被广泛应用于嵌段和接枝共聚物的合成中,制备两亲性共聚物. 我们将单甲醚封端的聚乙二醇($M_n=2000$)与过量的4-戊炔酸在二氯甲烷中进行酯化反应,在聚乙二醇端基引入炔基结构,得到炔基封端的聚乙二醇(3) (Scheme 3).

Scheme 3

我们利用傅里叶变换红外谱图对产物进行了表征. 从红外谱图上(图1), 我们可以发现, 聚乙二醇末端的羟基吸收峰 3465 cm^{-1} 在反应后完全消失, 同时在 1735 cm^{-1} 出现了酯基的特征吸收峰, 这说明聚乙二醇末端的羟基已经完全反应, 连接上了炔基.

图1 炔基封端的聚乙二醇(a)和聚乙二醇(b)的红外谱图
Figure 1 FT-IR spectra of alkynyl-capped PEG (a) and PEG (b)

1.3 端基为叠氮基团的全氟环丁基芳基醚聚合物的合成

将单体 **1** 溶解于二苯醚中, 置于油浴中聚合一段时间后, 加入封端剂化合物 **2** 终止反应, 在聚合物的端基引入甲基. 通过改变单体与封端剂的投料比我们发现, 当投料比为 2:1 时, 聚合物链端能够在较短时间内被封端剂封端; 延长封端反应的时间, 可以有效地提高封

端效率. 我们选用单体 **1** 的聚合时间为 3 h, 单体 **1** 与封端剂 **2** 的投料比为 2:1, 封端反应时间为 7 h, 得到末端含有甲基的全氟环丁基芳基醚聚合物 **4**. 通过与过量的 NBS 反应, 将聚合物 **4** 末端的甲基转化为苄基溴(聚合物 **5**)^[17], 然后利用叠氮化钠与苄基溴的亲核取代反应, 得到了端基含有叠氮基团的聚合物 **6**, 合成路线如 Scheme 4 所示.

我们利用核磁和红外对所得聚合物进行了表征. 从聚合物 **4** 的 ^{19}F NMR 谱图上(图2)可以发现 $\delta -128 \sim -132$ 处全氟环丁基特征的多重峰, 没有出现三氟乙烯基的特征峰, 说明我们所选择的封端条件能够得到链段完全封端的聚合物. 从 ^1H NMR 谱上(图3)我们可以发现, 化学位移在 $\delta 7.47$ 和 7.22 处的两组苯环氢的峰在溴化及叠氮化反应后没有明显的变化. 聚合物 **4** 在 $\delta 2.30$ 处的甲基的峰在端基溴化后完全消失, 同时在 $\delta 4.45$ 处出现亚甲基的峰, 说明聚合物链端的甲基已完全转化为苄基溴结构, 而在端基叠氮化后亚甲基的峰向高场移动到 $\delta 4.31$ 处.

图2 全氟环丁基芳基醚聚合物 **4** 的 ^{19}F NMR 谱图
Figure 2 ^{19}F NMR spectrum of perfluorocyclobutyl aryl ether polymer **4**

图3 端基为甲基(a)、苄基溴(b)和叠氮(c)官能团的全氟环丁基芳基醚聚合物的 ^1H NMR 谱图
Figure 3 ^1H NMR spectra of perfluorocyclobutyl aryl ether polymer capped with methyl (a), benzyl bromide (b) and azide (c) groups, respectively

Scheme 4

1.4 通过点击化学合成含有全氟环丁基芳基醚的三嵌段共聚物

点击反应最初使用 Cu(II)和抗坏血酸钠在体系中即时生成 Cu(I)作为催化剂催化 1,3-二偶极环加成反应, 并被用于多种结构的聚合物合成. 然而, 由于聚乙二醇长 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 链的开链冠醚效应^[18], Cu(II)被包裹于聚环氧乙烷链中, 阻止 Cu(II)还原生成 Cu(I), 致使该催化体系在含有长链聚环氧乙烷的点击反应中效率较低. 直接使用 Cu(I)催化点击反应也被广泛用于聚合物的合成中^[19]. 在 25 °C, 以溴化亚铜作为催化剂, 五甲基二乙烯三胺 (PMDETA)作为配体, 将端基为叠氮基团的全氟环丁基芳基醚聚合物 **6** 和端基为炔基的聚乙二醇 **3** 在 DMF 的溶液中搅拌 24 h 后, 除去金属盐和溶剂后, 将剩余的固体在冷的正己烷中沉淀 3 次后, 得到由三唑环连接的聚合物 **7**, 合成路线如 Scheme 5 所示. 从所得聚合物的凝胶渗透色谱(GPC)流出曲线(图 4)可以看出, 聚合物 **7** 的

GPC 流出曲线显示为单峰, 说明通过多次沉淀能够有效得到组分均一的含有聚乙二醇和全氟环丁基芳基醚的三嵌段共聚物.

图 4 聚合物 **3**, **6** 和 **7** 的 GPC 流出曲线
Figure 4 GPC traces of polymer **3**, **6** and **7**

Scheme 5

在聚合物 **7** 的 ^1H NMR 谱(图 5)上, 化学位移在 δ 7.71 处的峰为聚乙二醇和全氟环丁基芳基醚链段之间相联的三唑环上的氢, δ : 4.21 处的峰为苄基的峰, δ 3.38 处的峰为连接三唑环与之间羰基的亚甲基的峰, 全氟环丁基芳基醚链段的两组苯环的氢分别在 δ 7.52 和 7.23 处, δ 3.65 处为聚乙二醇的亚甲基的氢. 红外光谱(图 6)上, 我们可以发现聚乙二醇的碳氢振动吸收峰 2869 cm^{-1} , 酯基的振动吸收峰在 1735 cm^{-1} . 全氟环丁基芳基醚链段的苯环的振动吸收峰分别在 1605 和 1496 cm^{-1} 处, 在 960 cm^{-1} 处较强的吸收峰为全氟环丁基芳基醚特征的振动吸收峰^[20]. 另外, 红外光谱中在 $2000\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 未见吸收峰, 说明所得的聚合物中不含有炔基和叠氮基团. 以上的结果说明, 利用合适的封端剂对全氟环丁基芳基醚聚合物进行封端, 然后通过端基修饰的方法能够方便地在全氟活性环丁基芳基醚聚合物端基引入叠氮基团, 进一步通过与含有炔基的聚合物进行点击化学反应, 能够得到基于全氟环丁基芳基醚聚合物的嵌段共聚物.

图 5 含有聚乙二醇和全氟环丁基芳基醚的三嵌段共聚物的 ^1H NMR 谱图

Figure 5 ^1H NMR spectrum of triblock copolymer containing PEG and perfluorocyclobutyl aryl ether

图 6 含有聚乙二醇和全氟环丁基芳基醚的三嵌段共聚物的红外谱图

Figure 6 FT-IR spectrum of triblock copolymer containing PEG and perfluorocyclobutyl aryl ether

2 结论

我们通过基于点击化学的端基偶联的策略合成了一种含有全氟环丁基芳基醚的三嵌段共聚物. 用含有甲基的三氟乙烯基芳基醚化合物对全氟环丁基芳基醚聚合物进行封端, 经过化学修饰, 在全氟环丁基芳基醚聚合物的链端引入叠氮基团, 然后通过点击化学与含有炔基的聚乙二醇反应, 得到含有聚乙二醇和全氟环丁基芳基醚的三嵌段共聚物. 这种方法很好地解决了三氟乙烯基芳基醚单体特殊的聚合机理和较高的反应温度对合成含有全氟环丁基芳基醚的嵌段共聚物所带来的挑战, 有助于推动含有全氟环丁基芳基醚的嵌段共聚物的合成进展.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

甲苯经钠丝干燥回流后蒸出, 二氯甲烷经 CaH_2 干燥回流后蒸出. 二苯醚先经 CaH_2 干燥数天, 减压蒸馏备用. 溴化亚铜(CuBr)经乙酸搅拌过夜后, 再经乙醇, 丙酮, 乙醚等顺次洗涤数次至淡黄色, 真空烘箱 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h, 避光保存备用. 锌粒先用稀盐酸(0.1 mol/L)洗 3 次, 用丙酮洗涤数次, 然后于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 10 h, 现处理现用. 1,2-二溴四氟乙烷的制备^[21], 在 $-195\text{ }^\circ\text{C}$ 将等物质的量的四氟乙烯和溴进行加成反应, 然后加热至 $22\text{ }^\circ\text{C}$. 其他试剂未注明的均未经处理直接使用.

超导核磁共振仪(Varian MERCURY 300), 氘代氯仿溶剂, 氢谱以四甲基硅(TMS)为内标, 氟谱以 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 作为内标. 傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet AVATAR-360), 液体样品用液膜法测试, 固体样品用压片法后测试. 所有谱图累加 32 次, 分辨率为 4.0 cm^{-1} . 凝胶色谱法(GPC) (Waters 1515), 采用示差折光检测器. 流动相为四氢呋喃, 流速为 1 mL/min , 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 进行测试, 采用聚苯乙烯标样对分子量进行校正.

3.2 实验方法

3.2.1 三氟乙烯基芳基醚单体 **1** 的合成

往装有分水器、球形冷凝管和温度计的 250 mL 三口瓶中加入联苯二酚(13.6 g , 0.073 mol)和二甲亚砜(90 mL), 搅拌使固体溶解, 氮气鼓泡约 15 min, 然后在充氮气下加入氢氧化钾(10.1 g , 0.147 mol , 82%), 加入新蒸的甲苯(130 mL). 氮气保护下升温, 约 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 通过甲苯共沸分水, 至分水器中不再有水层, 移去分水器. 然后在冰水浴冷却下, 保持温度低于 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下, 用滴液漏斗缓慢滴加 1,2-二溴四氟乙烷(19.2 mL , 0.162 mol), 室温搅拌 17 h, 再升温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 10 h. 静置冷却, 抽

滤,用丙酮洗涤盐,滤液旋蒸,除去大部分溶剂,余液用二氯甲烷稀释,饱和食盐水洗涤 3 次,除去 DMSO. 有机相用无水硫酸镁干燥. 抽滤,旋蒸至干,柱层析分离得 27.5 g 白色固体,产率为 69%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.31 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.58 (d, $J=9.9$ Hz, 4H); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -68.4 (s, 4F), -86.3 (s, 4F).

对装有球形冷凝管的三口瓶进行三次除水除氧,在充氮气下加入新鲜活化的锌粒(15.0 g, 0.229 mol),泵抽、充氮 3 次,加入新蒸乙腈(150 mL),升温至 95 $^\circ\text{C}$,搅拌下缓慢滴加前一步产物的乙腈溶液(27.5 g, 0.505 mol),保持微沸状态,2 h 后滴完. 然后升温回流 13 h,生成大量白色的盐. 冷却,抽滤,旋干,加水,用乙酸乙酯萃取,有机相用无水硫酸镁干燥. 柱层析分离,得 17.4 g 白色固体,产率为 99%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.17 (d, $J=9.0$ Hz, 4H), 7.53 (dd, $J=8.7, 1.5$ Hz, 4H); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -119.8 (dd, 2F), -126.8 (dd, 2F), -134.3 (dd, 2F).

3.2.2 封端剂 2 的合成

向装有分水器、球形冷凝管和温度计的 250 mL 三口瓶中加入对甲苯酚(17.2 g, 0.159 mol)和二甲亚砜(100 mL),搅拌使固体溶解,用氮气往溶液中鼓泡约 15 min 除去溶液中的氧气,然后在充氮气下加入氢氧化钾(10.9 g, 0.159 mol, 82%),新蒸的甲苯(100 mL). 在氮气保护下升温使甲苯共沸分水(约 120 $^\circ\text{C}$),至分水器中不再有水层,移去分水器. 用冰水浴冷却,保持温度低于 15 $^\circ\text{C}$ 的情况下,用滴液漏斗缓慢滴加 1,2-二溴四氟乙烷(21 mL, 0.177 mol),在 15 $^\circ\text{C}$ 继续搅拌 1 h,然后维持温度为 25 $^\circ\text{C}$,9 h 后升温至 35 $^\circ\text{C}$ 反应 8 h. 然后在冰水浴的冷却下,加入 150 mL 水,用二氯甲烷萃取(1000 mL, 3 次),有机层用饱和食盐水洗涤,无水硫酸镁干燥. 抽滤,除去溶剂,余液减压蒸馏,收集 88 $^\circ\text{C}/4.0$ kPa 的馏分,得 38.9 g 无色液体,产率为 85%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.36 (s, 3H), 7.10 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.1$ Hz, 2H); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -68.3 (t, 2F), -86.3 (t, 2F).

对装有球形冷凝管的三口瓶进行三次除水除氧,在充氮气下加入新鲜活化的锌粒(4.3 g, 66 mmol),泵抽,充氮气,加入新蒸乙腈(25 mL),搅拌下加入前一步得到的液体(12.2 g, 42 mmol),加热回流 6 h. 冷却静置,抽滤,用二氯甲烷洗涤,滤液旋去溶剂,余液用柱层析分离纯化(石油醚),得 3.54 g 无色液体,产率为 44%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.35 (s, 3H), 7.08 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.7$ Hz, 2H); ^{19}F NMR (282 MHz,

CDCl_3) δ : -123.5 (dd, 1F), -129.9 (dd, 1F), -136.8 (dd, 1F).

2.2.3 炔基封端的聚环乙二醇 3 的合成

将单甲醚封端的分子量为 2000 的 PEG (5g, 2.5 mmol)溶解于二氯甲烷中,加入戊炔酸(0.1 mL, 2.5 mmol)和 DMAP (0.1 g, 0.25 mmol),搅拌溶解后加入 DCC (0.515, 2.5 mmol)室温搅拌 24 h. 用旋转蒸发除去溶剂,在冷得乙醚中沉淀 3 次,得白色固体粉末 4.5 g (90%). FT-IR (KBr) ν : 2888, 1735, 1467, 1344, 1114, 964, 843 cm^{-1} .

3.2.4 聚合物 4 的合成

将单体 1 (6.92 g, 20 mmol)置于干燥的反应管中,抽换氮气 3 次. 加入二苯醚 10 mL 溶解后,抽换氮气 3 次,氮气鼓泡 30 min 后,放入 220 $^\circ\text{C}$ 油浴搅拌 4 h. 降低浴温到 200 $^\circ\text{C}$,加入封端剂对甲基三氟乙烯氧基苯(2) (1.88 g, 10 mmol),搅拌 7 h. 将反应管放入液氮淬灭反应后,加入 20 mL THF 溶解,在甲醇中沉淀 3 次,抽滤后真空干燥 24 h,得到白色固体粉末 6.3 g (91%). GPC: $M_n=3800$ g/mol, $M_w/M_n=1.37$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.30 (s), 7.47, 7.22; ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -128.3~-131.8 (m); FT-IR (KBr) ν : 2927, 1606, 1496, 1304, 1198, 1119, 962, 824 cm^{-1} .

3.2.5 聚合物 4 的端基溴化

将聚合物 4 (5 g, 1.3 mmol)放入干燥的三颈瓶,加入 200 mL 四氯甲烷溶解. 加入 NBS (2.3 g, 13 mmol)和 BPO (0.13 g, 0.52 mmol),加热到 80 $^\circ\text{C}$,搅拌 24 h. 加入 100 mL 水,分离有机相. 水相用乙酸乙酯萃取. 合并有机相,旋转蒸发除去溶剂,得到黄色固体. 用 20 mL THF 溶解,用甲醇沉淀 3 次,得土黄色固体粉末 3.8 g (76%). GPC: $M_n=4,300$ g/mol, $M_w/M_n=1.38$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.45 (s), 7.47, 7.22; ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -128.3~-131.8 (m); FT-IR (KBr) ν : 2927, 1606, 1496, 1304, 1198, 1119, 962, 824 cm^{-1} ; EA (Br): 6.43%.

3.2.6 端基为叠氮的聚合物 6 的合成

将聚合物 5 (2g, 0.5 mmol)溶解于 100 mL DMF 中,加入 NaN_3 (0.33g, 5 mmol)后,室温搅拌 24 h. 加入 200 mL 水,用乙酸乙酯萃取. 有机相用旋转蒸发除去溶剂,得到黄色粘稠固体. 加入 10 mL THF 溶解,用甲醇沉淀 3 次,得浅黄色固体粉末 1.8 g (90%). GPC: $M_n=3800$ g/mol, $M_w/M_n=1.37$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.31 (s), 7.47, 7.22; ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : -128.3~-131.8; FT-IR (KBr) ν : 2977, 2104, 1606, 1497, 1304, 1199, 1119, 962, 824 cm^{-1} .

3.2.7 含有叠氮的全氟环丁基芳基醚聚合物 **6** 与含有炔基的聚乙二醇 **3** 的点击化学反应, 合成 ABA 三嵌段共聚物

将聚合物 **6** (200 mg, 0.05 mmol) 和 **3** (200 mg, 0.1 mmol) 放入干燥的反应管中, 加入 2 mL DMF 溶解, 氮气鼓泡 20 min 后, 加入 CuBr (14 mg, 0.1 mmol), 氮气鼓泡 20 min. 加入 PMDETA (0.02 mL, 0.1 mmol) 后, 室温搅拌 24 h. 用中性氧化铝柱除去金属, 在冷的正己烷中沉淀得土黄色固体粉末 45 mg (11%). GPC: $M_n=6600$ g/mol, $M_w/M_n=1.21$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.38, 3.65, 4.21, 7.23, 7.52, 7.71; ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ : $-128.3 \sim -131.8$ (m); FT-IR (KBr) ν : 2927, 1606, 1496, 1304, 1198, 1119, 962, 824 cm^{-1} .

References

- [1] Kim, H. C.; Park, S. M.; Hinsberg, W. D. *Chem. Rev.* **2012**, *110*, 146.
- [2] (a) Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. *Science* **1991**, *254*, 1312.
(b) Shen, H.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2561.
- [3] (a) Harada, A.; Kataoka, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5294.
(b) Meier, W. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 295.
(c) Kim, S. Y.; Ha, J. C.; Lee, Y. M. *J. Controlled Release* **2000**, *65*, 345.
(d) Moffitt, M.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4363.
- [4] Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H. In *Block Copolymers I*, Ed.: Abetz, V., Springer, Berlin, **2005**, pp 1~124.
- [5] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [6] Tsarevsky, N. V.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3558.
- [7] Gao, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4960.
- [8] Laurent, B. A.; Grayson, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4238.
- [9] Xiong, X. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 307 (in Chinese).
(熊兴泉, 有机化学, **2010**, *30*, 307.)
- [10] Kong, L. Z.; Qiao, H. M.; Jiang, B. B. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1817 (in Chinese).
(孔立智, 乔华明, 蒋必彪, 化学学报, **2011**, *69*, 1817.)
- [11] Zhang, S. H.; Zhu, H. W.; Zhang, M. Z.; Ni, P. H. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2166 (in Chinese).
(张世华, 朱汇雯, 张明祖, 倪沛红, 化学学报, **2011**, *69*, 2166.)
- [12] O'Reilly, R. K.; Joralemon, M. J.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6776.
- [13] Babb, D. A.; Ezzell, B. R.; Clement, K. S.; Richey, W. F.; Kennedy, A. P. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 3465.
- [14] Babb, D. A. In *Fluoropolymers I Synthesis*, Eds.: Hougham, G.; Cassidy, P. E.; Johns, K.; Davidson, T., Kluwer Academic Publishers, New York, **1999**.
- [15] (a) Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Peng, D.; Zhang, S.; Qing, F. L. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7299.
(b) Lu, G. L.; Zhang, S.; Huang, X. Y. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5438.
(c) Lu, G. L.; Zhang, S.; Li, Y. J.; Huang, X. Y. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 2791.
- [16] (a) Kennedy, A. P.; Babb, D. A.; Bremmer, J. N.; Pasztor, A. J. Jr. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1859.
(b) Li, Y. J.; Zhang, S.; Feng, C.; Zhang, Y. Q.; Li, Q. N.; Li, W. X.; Huang, X. Y. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 2261.
- [17] (a) Liu, H.; Li, Y. J.; Zhang, S.; Yang, D.; Hu, J. H.; Huang, X. Y. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 11.
(b) Liu, H.; Zhang, S.; Li, Y. J.; Yang, D.; Hu, J. H.; Lu, G. L.; Huang, X. Y. *Polymer* **2010**, *51*, 5198.
- [18] Wang, X. H.; Feng, Z. G. *Acta Polym. Sin.* **2000**, *3*, 350.
- [19] Gao, H. F.; Louche, G.; Sumerlin, B. S.; Jahed, N.; Golas, P.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8979.
- [20] Smith, D. W.; Babb, D. A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 852.
- [21] Katsuhara, Y.; DesMarteau, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2681.

(Li, L.; Fan, Y.)