

· 综述 ·

基于冠醚衍生物的超分子聚合物*

汪峰 董盛谊 郑波 黄飞鹤**

(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘要 自组装现象是生命科学最本质的内容之一,生物体系可以精确地利用非共价键相互作用形成高度有序的功能组装体.受到大自然的启发,近年来利用分子自组装构筑包括超分子聚合物在内的有序聚集体是超分子科学的研究热点.此类组装体不仅在拓扑学上具有重要的意义,而且可以用来制备动态的超分子功能材料.冠醚作为第一代超分子主体化合物,由于其结构简单、易于衍生化,且与多种正离子具有选择性络合作用,越来越广泛地被用作为超分子组装体的构筑单元.本文综述了近年来基于冠醚衍生物超分子聚合物方面的研究.

关键词 冠醚,超分子化学,超分子聚合物,自组装

超分子化学研究分子如何通过非共价键相互作用自组装成分子聚集体^[1].作为高度交叉的学科,超分子化学已经逐渐渗透到包括纳米科学和材料化学在内的各个领域之中.由于它们所表现出来的特殊物理化学性能,纳米超分子体系的研究逐渐引起了人们的重视,并已成为纳米科学技术中日益兴起的一个新领域.因此,目前超分子化学的一个研究热点是利用分子自组装的方法,采用适当的调控手段“自下而上”地构建出具有纳米尺度的超分子功能组装体.

将主客体化学与超分子聚合物相结合,形成基于主客体相互作用的超分子聚合物,是超分子科学领域中的热点之一^[2-9].冠醚不但可以和金属正离子络合,而且可以和有机正离子客体(如二级铵盐和吡啶盐)络合.因此,作为主客体化学中最常用的主体之一,冠醚衍生物在超分子聚合物构筑中的应用得到了广泛的开展.因此,基于冠醚主客体相互作用的超分子聚合物作为一类新颖的纳米超分子组装体,鉴于其独特的性能,在材料科学、信息科学以及生命科学等领域均有极其广阔的应用前景^[10-16],本文讨论了基于冠醚衍生物的超分子聚合物,即小分子单体经冠醚主客体作用自组装形成主链骨架的超分子聚合物.

1 基于冠醚衍生物的线形超分子聚合物

一般来说,对于线形超分子聚合物的构建,与传统的高分子化学近似,其单体分子一般具有以下2种类型:冠醚与有机正离子客体以共价键连接所形成的AB型单体,以及冠醚二聚体与有机正离子二聚体混合所形成的AA/BB型单体.对于AA/BB型单体的聚合,需要精确控制2种单体的计量比,否则稍过量的单体分子会作为链终止剂,从而显著降低所形成的超分子聚合物的聚合度;而对于AB型单体的聚合,则可以避免上述情况的发生.

1998年,Stoddart研究小组制备了一系列含有一个冠醚主体单元和一个有机盐客体单元(paraquat衍生物或二级铵盐)的单体,希望通过它们的自组装得到线形超分子聚合物.但由于单体之间的络合常数较低($< 10^3$ L/mol),同时他们主要研究的是低浓度下的组装行为,因此并未获得期望的聚合物,而仅仅得到线形及环状低聚体结构^[17,18].

由于单体浓度在自组装过程中起着重要的作用,因此,Gibson研究小组通过研究高浓度下的单体自组装行为,成功地制备了一系列以冠醚为主

* 庆祝沈家骢院士80华诞专稿;2010-12-28收稿,2011-02-25修稿;国家自然科学基金(基金号20604020,20774086,20834004,91027006)、浙江省杰出青年科学基金(基金号R4100009)和国家重点基础研究发展计划(973计划,项目号2009CB930104)资助; ** 通讯联系人, E-mail: fhuang@zju.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10377

体的线形超分子聚合物. 他们最早利用一个含有双间苯-32-冠-10 和 paraquat 的 AB 型单体, 在高浓度下自组装得到了线形超分子均聚物(图 1(a))^[19]. 由于主客体之间通过一个短而刚性的亚甲基相连, 避免了分子内络合产物的存在, 确保了分子间络合的发生. 接下来, 他们对该工作展开进一步的延伸, 设计了基于该识别体系的 AA/BB

型单体对(图 1(b)). 他们发现组装单体在络合时具有协同效应. 因此, 相比于 AB 型单体, 此 AA/BB 型单体对间显现出了更强的络合能力, 通过黏度实验发现临界聚合浓度显著降低, 在 0.45 mol/L 浓度时其黏度值即与 AB 型单体在 1.4 mol/L 的黏度数值相当^[20].

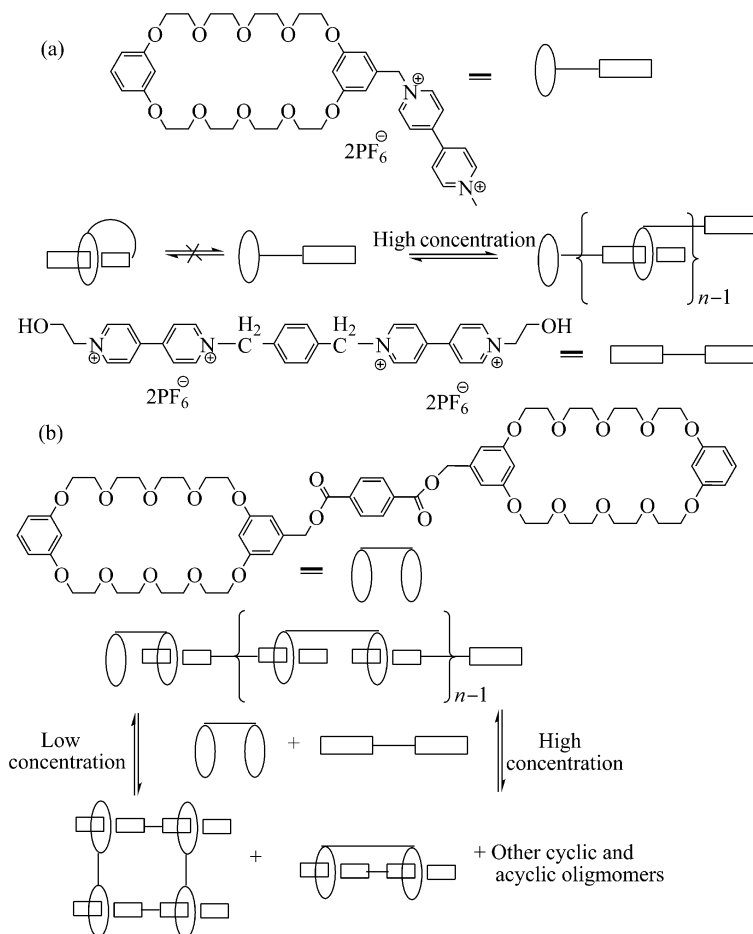


Fig. 1 Supramolecular polymers based on the bis(*m*-phenylene)-32-crown-10/paraquat recognition motif^[19,20]
(Copyright 1998 The John Wiley & Sons, Inc; Copyright 2007 American Chemical Society)

另外, Gibson 研究小组还利用双苯并-24-冠-8 (DB24C8)/二级铵盐 (DBA) 识别体系构建了线形超分子聚合物. 他们分别制备了含有 2 个双苯并-24-冠-8 主体基元以及 2 个 DBA 客体基元的单体分子, 在 1:1 的丙酮和氯仿混合液中自组装获得线形超分子共聚物. 核磁及黏度的实验表明该类超分子聚合物的形成经历了由环状低聚物到线形聚合物的转变过程. 他们进一步研究了连接基团的性质对超分子组装体结构的影响. 通过黏度实验发现, 由于聚乙二醇的氧原子能够与 DBA 形成氢键, 降低了双苯并-24-冠-8/二级铵盐的主

客体络合能力, 因而采用脂肪族的烷基链较聚乙二醇醚链作为单体的连接基团时效果更好. 同时, 当一个单体结构不变而改变另一单体的连接基团长度时, 发现随着烷基链长的增加, 环状物种的比例逐渐降低, 更有利于线形物种的形成, 说明单体连接基团的链长可以影响组装体的结构^[21-23].

由于圆柱状双冠醚单体能够独立地识别两个 paraquat 客体并具有较强的络合能力, Gibson 研究小组利用该单体与 paraquat 二聚体自组装形成超分子聚[3]准轮烷的结构. paraquat 二聚体之间采用刚性连接基团相连, 通过 CPK (Corey-Pauling-

Koltun)模型计算,排除了分子内组装产物的存在可能^[24].

除了在溶液中,固态时也能观察到线形超分子聚合物的形成.从单晶结构中,可以看到双间苯-32-冠-10主体能够与两端引入酰胺基团的paraquat客体络合形成三明治型络合物(taco complex)结构;同时,PF₆⁻负离子以及客体分子的酰胺键作为桥联基团,将相邻的两个三明治络合物通过氢键相连,形成了超分子三明治聚合物^[25].

本课题组研究了尺寸大小不同的冠醚(双苯并-24-冠-8和双对苯-34-冠-10)主体对客体的自分类识别作用,并在此基础上,对基于该二元主客

体体系的两个AB单体进行自分类组装构建了线型的超分子交替共聚物.通过对单体分子的优化实验,证实了超分子聚合物的形成和连接基团的长短和刚性,构建基元的取代性质以及组装单体的浓度密切相关(图2)^[26].同时利用自分类组装原理,本课题组利用超分子聚合物为骨架,构筑了主链型准聚轮烷(图3)^[27].研究发现准聚轮烷的形成不仅具有浓度依赖性,而且与轴状分子的加入量密切相关.同时,特性黏度的研究表明轴状分子能影响连接基团的位阻和刚性,导致准聚轮烷与超分子聚合物骨架具有不同的流变学性质.该研究通过对超分子聚合物的分子再识别和再组装,实现了更高层次超分子组装体的制备.



Fig. 2 Self-sorting organization of two heteroditopic monomers to supramolecular alternating copolymers^[26]
(Copyright 2008 American Chemical Society)

利用主客体之间络合常数的不同,本课题组构建了基于双间苯-32-10冠醚和穴醚的组装单体.通过比较这两个单体自组装形成超分子聚合物的性质差异,证明穴醚与客体分子之间所具有的高络合常数对聚合物的形成产生积极作用,同时利用单体结构中存在的1,2,3-三氮唑基团与金属交联剂发生配位作用,就可以获得完全基于小分子结构的超分子聚合物网络.金属交联剂和竞争性配体的加入能够实现线性超分子聚合物与交联聚合物的相互转化,为制备高适应性的超分子动态材料打下了基础(图4)^[28].

利用双苯并-24-冠-8和DBA之间的主客体相互作用,同时引入长脂肪链,本课题组制备了一个基于线性超分子聚合物的新型双重响应性凝胶.并通过浓度依赖性核磁共振、特性黏度、DOSY和SEM等手段阐述了其成胶机理和过程.同时利用冠醚和季铵盐之间的可逆主客体作用,实现了凝胶-溶胶的可逆转变,为进一步发展可调控的

智能材料提供了新的思维方法(图5)^[29].

2 基于冠醚衍生物的机械互锁型超分子聚合物

机械互锁的超分子聚合物是主客体化学特有的一类超分子组装体,相对于传统共价键聚合物,由于主链上存在机械键结构,机械互锁型超分子聚合物能够分别主链的 α 方向以及 β 、 γ 方向上显示出特殊的拉伸和旋转性能,因此,主链结构的机械运动性决定了该类聚合物具有新颖的物理性能,例如在溶液中可显示大损耗模量,低黏流活化能量以及快速应力弛豫等独特的流变学特性.由于机械互锁型超分子聚合物可以通过对自组装超分子聚合物的末端进行封端来制备,研究者对该类聚合物的制备进行了广泛的尝试.

Stoddart研究小组首先合成了一个主体分子上含有醛基的[2]轮烷,通过与哑铃状分子上的三苯基磷封端基团进行分子内或分子间的

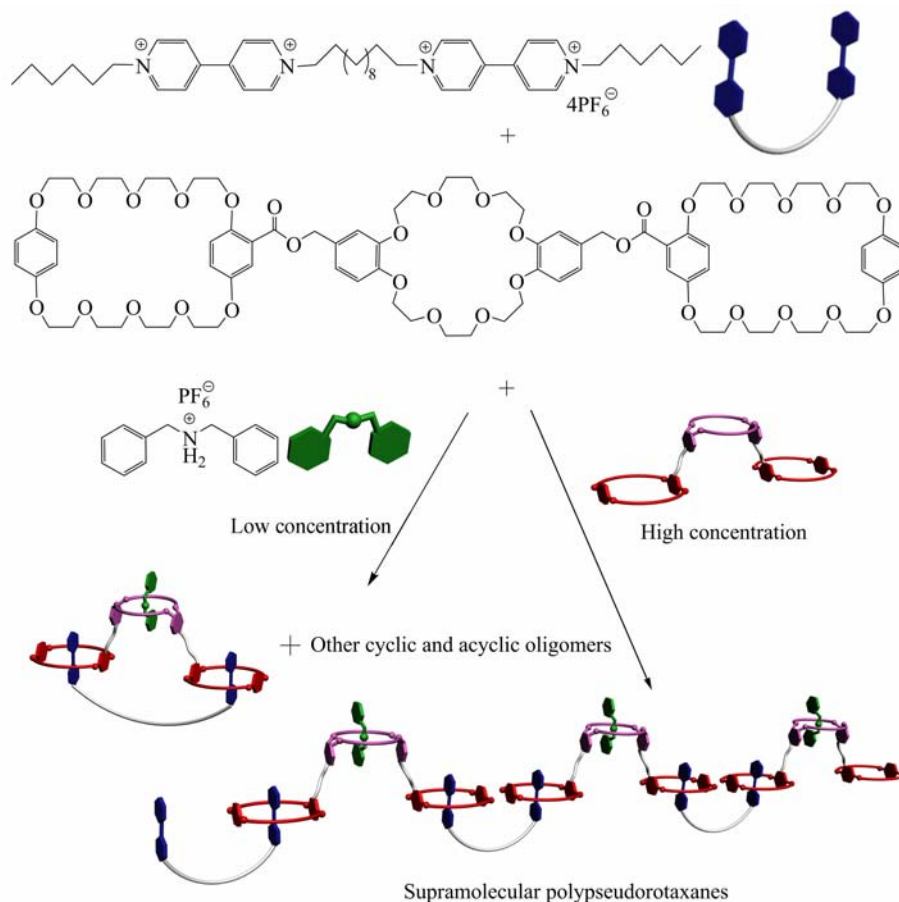


Fig. 3 Formation of linear main-chain polypseudorotaxanes^[27]
(Copyright 2009 the Royal Society of Chemistry)

Witting 反应,即发生封端交换,得到互锁雏菊链(daisy chain)超分子低聚物.从质谱数据可知,尽管有线形低聚体的生成,但是主要的反应产物为环状二聚体.他们认为环状结构的大量存在可能与初始聚合单体浓度太低有关^[30].

Takata 研究小组顺延该思路,尝试了在高浓度下通过对单体的缩聚反应制备机械互锁型超分子聚合物.他们首先合成了一个环状主体以及封端单元上分别含有炔烃以及碘代官能团的[2]轮烷,当它作为 AB 型单体时发生 Sonogashira 聚合反应,轮烷分子的刚性结构确保进行分子间的聚合反应(图 6).当初始聚合单体浓度为 200 mmol/L 时,即可获得高分子量的机械互锁型超分子聚合物^[31].

由于先前所采用的合成方法得到的都是聚合度不同的低聚物混合物,需要通过分离获得单一结构的超分子低聚物.最近,Grubbs 研究小组利用金属复分解反应非常高效的制备了环状二聚雏菊链结构,进一步通过 ADMET 聚合反应将机械

互锁键引入到聚合物结构中^[32].

Takata 研究小组也探索了利用“polyslipping”的概念进行机械互锁超分子聚合物的构建.如图 7 所示,在室温下溶于丙酮或乙腈的 2 个单体互不络合,通过先加热后冷却的方法,双苯并-24-冠-8 能穿过环己烷封端与 DBA 发生络合,从而形成热力学稳定的互锁聚合物结构.当加入氢键竞争性试剂 DMSO 时,该聚合物迅速发生解离重新得到单体^[33].基于相同的主客体识别体系,他们利用二硫键的动态可逆特性,在等摩尔量的 AA/BB 型单体对中加入催化量的苯硫醇,通过二硫键和硫醇键的动态转化形成机械互锁型超分子聚合物结构,单体的聚合度可达 29^[34].

以上的研究大多均是采用“先形成互锁轮烷结构再进行聚合”的方法制备机械互锁的超分子聚合物,存在步骤冗长产率较低的缺点,我们认为“先形成官能团化超分子聚合物再进行封端”的策略是一种更高效的制备机械互锁的超分子聚合物的方法,但至今还鲜见相关的文献报道.其关键

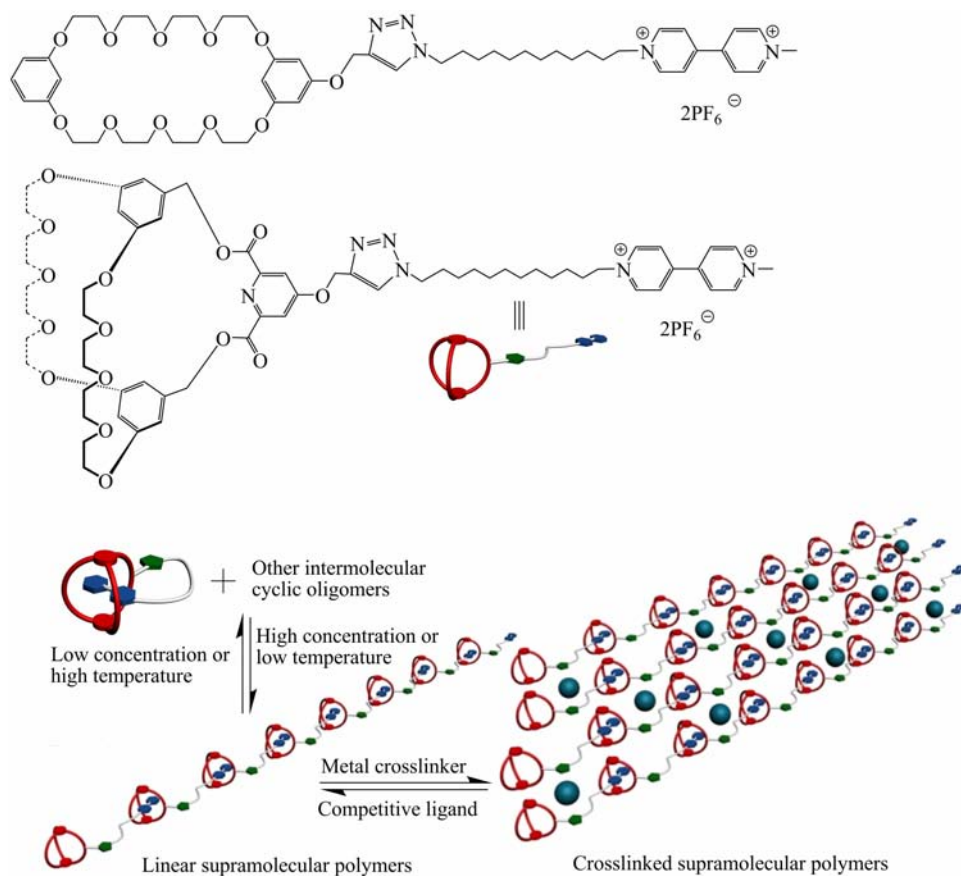


Fig. 4 Metal-coordination-mediated reversible conversion between linear and crosslinked supramolecular polymers^[28]
(Copyright 2010 the John Wiley & Sons, Inc.)

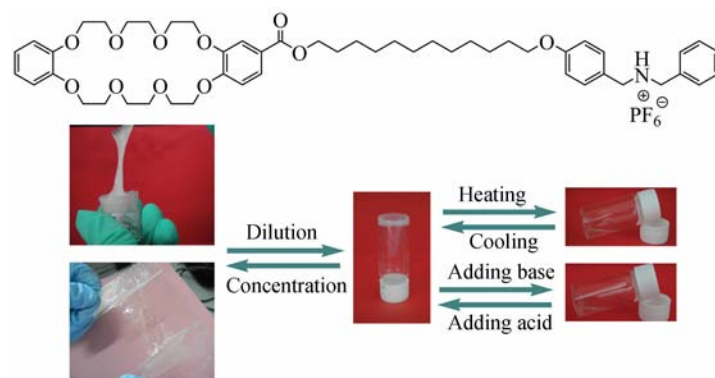


Fig. 5 A dual-responsive supramolecular polymer gel^[29] (Copyright 2011 the John Wiley & Sons, Inc.)

点在于寻找一种更高效的封端方法,以及如何有效的避免环状副产物的形成。

3 基于冠醚衍生物的具有其它拓扑结构的超分子聚合物

除了一维的线形聚合物以外,研究者还利用冠醚的主客体络合特性,制备了具有其它拓扑结构如树形、星形、交联及网状的超分子聚合物。

树形聚合物主要包括 3 类,即树枝状大分子、超支化聚合物以及树枝化聚合物. 树形聚合物由于其高度支化的特点,其研究受到了广泛的关注。

树枝状大分子是具有树枝状三维空间结构的单分散大分子,表面堆砌致密,内部有空隙且分子具有极好的几何对称性. 因此,研究者将主客体相互作用引入到树枝状大分子结构中,可获得新颖的结构和有趣的性质. Gibson 研究小组以及

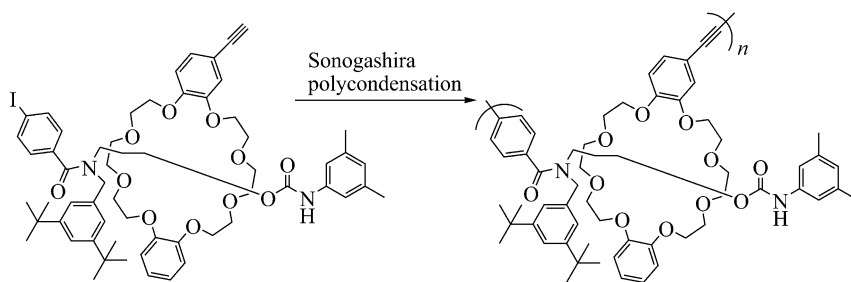


Fig. 6 Poly[2] rotaxane by Sonogashira polycondensation reaction^[31]
(Copyright 2007 the John Wiley & Sons, Inc.)

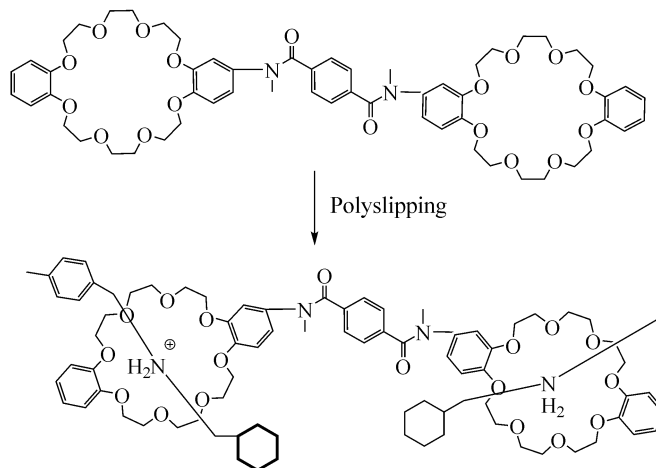


Fig. 7 Daisy chain polymers via "polyslipping" method^[34]
(Copyright 2007 the John Wiley & Sons, Inc.)

Stoddart 研究小组均报道了基于冠醚的主客体络合所形成的树枝状大分子结构。

Gibson 研究小组对 1 个含 3 个 DBA 基元的单体与连有 Fréchet 型树枝状官能基团的双苯并-24-冠-8 单体进行自组装,形成了一个内核部分为准轮烷结构的树枝状大分子. 并且随着两单体的摩尔量比例发生变化,可分别得到[2]、[3]、[4] 准聚轮烷的树枝状大分子. 当摩尔量为 1:3 时,研究发现仅存在[4] 准聚轮烷的树枝状大分子,表明双苯并-24-冠-8 与 DBA 的络合过程存在协同效应^[35,36].

他们还制备了表面分别含有 4 个及 16 个双间苯-32-冠-10 官能团的 2 个聚丙烯亚胺(PPI) 树枝状大分子,当向其中加入 paraquat 时,即形成表面有冠醚主客体络合物结构的树枝状大分子. 同时,由于位阻因素的影响,该树枝状分子与 paraquat 络合时存在反协同作用. 当向该体系加入酸时,由于改变了树枝状分子的内核构象,导致树枝状分子更加刚性,表面基团相互之间的位阻降低,因此主客

体的络合转变为互不干扰的平行过程,即该树枝状准聚轮烷的形成具有 pH 响应性^[37].

Stoddart 研究小组合成了内核为轮烷结构的超分子机械互锁树枝状大分子. 他们首先合成了含有 3 个 DBA 单元的单体,其中 DBA 可以作为模板,诱导含有树枝状官能团的双苯并-24-冠-8 主体大环结构形成. 将该大环主体中的亚胺基团还原可得到热力学稳定的树枝状分子. 通过加入酸碱实现中性树枝状分子与质子化树枝状分子之间的相互转化^[38]. 在此工作基础上,将具有不同代数的超分子树枝状大分子混合,利用双苯并-24-冠-8 主体上亚胺键的动态特性,可以得到一个动态的树枝状超分子大分子库^[39].

Gibson 研究小组通过在双间苯-32-冠-10 的两端均连接上 paraquat 基团,合成了 AB₂ 型单体,在高浓度下通过单体分子自组装构建超支化的超分子聚合物(图 8)^[40]. 虽然超支化的超分子聚合物相比于单分散的树枝状大分子存在结构缺陷的缺点,但由于其合成简单,并且相比于线形聚合

物,超支化聚合物具有高溶解性,高官能团度以及低黏度等特征,该类超分子组装体也引起了研究者的广泛关注.

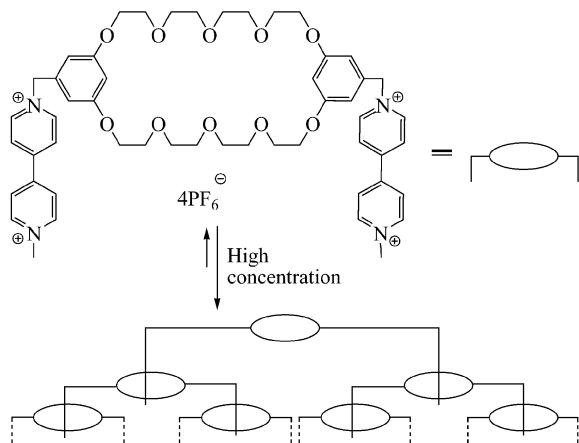


Fig. 8 Supramolecular hyperbranched polymer from self-organization of an AB₂ monomer^[40] (Copyright 2004 American Chemical Society)

树枝化聚合物是将树枝状大分子和线形聚合物结合而形成的一类新型、结构规整的树形聚合物,在催化载体、纳米材料、生化和光电功能材料等领域均具有潜在的应用价值. Stoddart 研究小组分别合成了侧链含双苯并-24-冠-8 的线形聚合物,以及 Fréchet 型树枝状官能团衍生化的 DBA 单体,两单体自组装形成超分子树枝化聚合物. 由于树枝化基元的影响,自组装过程中线形聚合物的主链构象会发生变化,从线形聚合物的无规线团逐渐转变为树枝化聚合物的刚性圆柱状结构. 同时,可以通过加入酸碱调控 DB24C8/DBA 的络合,实现聚合物构象的可逆转变. 另一方面,聚合物构象也与树枝化基元的代数有关. 随着树枝化基元尺寸的增大,聚合物骨架的长度逐渐增长,同时分子也变得更加刚性^[41].

Gibson 研究小组通过活性聚合方法合成了末端含有 paraquat 基元的聚苯乙烯,与含有 3 个双间苯-32-冠-10 基元的单体自组装获得超分子星形聚合物. 研究发现 3 个冠醚与 paraquat 的络合

是相互独立的,同时黏度测定表明星形超分子聚合物的黏度值是同样条件下聚苯乙烯单体的 2 倍^[42].

同时,基于冠醚的单体自组装还可以生成交联以及网状的超分子聚合物结构. 1997 年, Gibson 研究小组首次制备了侧链带轮烷结构的聚丙烯酸甲酯网状聚合物,进一步的研究发现通过控制反应溶剂的极性可以很好地控制产物的拓扑结构: 当二甘醇二甲醚做溶剂时因存在氢键相互作用而形成交联超分子聚合物; 当采用二甲基亚砜做溶剂时,二甲基亚砜极性较大,破坏了氢键相互作用,最终得到线型聚合物结构^[43-45].

最近,刘世勇研究小组结合了开环聚合和点击化学的方法,分别合成了末端四臂含有双苯并-24-冠-8 以及末端两臂含有 DBA 的聚己内酯结构,通过双苯并-24-冠-8 与 DBA 的主客体识别作用,以 A₂ 型单体和 B₄ 型单体的共聚合形成超分子网状结构,在氯仿中能够形成凝胶. 鉴于主客体络合的性质受温度和酸碱调控的影响,他们发现该凝胶能够在温度以及 pH 值的调控下实现凝胶-溶胶转变^[46].

4 结语

超分子的结构与其功能密切相关,通过自组装所得的超分子聚合物作为超分子化学和高分子化学的交叉学科,正日益受到人们的高度关注. 由于主客体相互作用是生物体系中最常见的非共价键相互作用,因此从生命现象中获得灵感,利用主客体相互作用将人工合成的构建基元组装形成拓扑结构各异的超分子聚合物是设计动态功能材料的一条新途径. 利用主客体单元之间的可逆性结合以及其对外界信号的独特响应特性,该类超分子动态材料在化学转换器、记忆元件开关、传感器、人造肌肉、化学存储器、分子分离体系、活性酶的固定、组织工程、药物载体等方面具有很好的应用前景^[47,48].

REFERENCES

- 1 Fouquey C, Lehn J M, Levelut A M. *Adv Mater*, 1990, 2: 254 ~ 257
- 2 Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. *Chem Rev*, 2001, 101: 4071 ~ 4098
- 3 Lehn J M. *Polym Int*, 2002, 51: 825 ~ 839
- 4 Binder W H, Zirbs R. *Adv Polym Sci*, 2007, 207: 1 ~ 78
- 5 Gao J, He Y, Liu F, Zhang X, Wang Z, Wang X. *Chem Mater*, 2007, 19: 3877 ~ 3881
- 6 Song B, Wei H, Wang Z, Zhang X. *Adv Mater*, 2007, 19: 416 ~ 420

- 7 Greef T F A, Meijer E W. *Nature*, 2008, 453:171 ~ 173
- 8 Liu Y, Yu Y, Gao J, Wang Z, Zhang X. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49:6576 ~ 6579
- 9 Jiang Ming(江明), Liu Guojun(刘国军), Zhang Xi(张希). *Macromolecular Self-Assembly(大分子自组装)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2006. 1 ~ 78
- 10 Nepogodiev S A, Stoddart J F. *Chem Rev*, 1998, 98:1959 ~ 1976
- 11 Harada A. *Acc Chem Res*, 2001, 34:456 ~ 464
- 12 Kim K. *Chem Soc Rev*, 2002, 31:96 ~ 107
- 13 Huang F H, Gibson H W. *Prog Polym Sci*, 2005, 30:982 ~ 1018
- 14 Harada A, Hashidzume A, Takashima Y. *Adv Polym Sci*, 2006, 201:1 ~ 43
- 15 Harada A. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2006, 44:5113 ~ 5119
- 16 Harada A, Takashima Y, Yamaguchi H. *Chem Soc Rev*, 2009, 38:875 ~ 882
- 17 Ashton P R, Baxter I, Cantrill S J, Fyfe M C T, Glink P T, Stoddart J F, White A J P, Williams D J. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37:1294 ~ 1297
- 18 Ashton P J, Parsons I W, Raymo F M, Stoddart J F, White A J P, Williams D J, Wolf R. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37:1913 ~ 1916
- 19 Yamaguchi N, Nagvekar D S, Gibson H W. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37:2361 ~ 2364
- 20 Huang F H, Nagvekar D S, Zhou X, Gibson H W. *Macromolecules*, 2007, 40:3561 ~ 3567
- 21 Yamaguchi N, Gibson H W. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38:143 ~ 147
- 22 Yamaguchi N, Gibson H W. *Chem Commun*, 1999, 789 ~ 790
- 23 Gibson H W, Yamaguchi N, Jones J W. *J Am Chem Soc*, 2003, 125:3522 ~ 3533
- 24 Huang F H, Gibson H W. *Chem Commun*, 2005, 1696 ~ 1698
- 25 Huang F H, Fronczek F R, Gibson H W. *Chem Commun*, 2003, 1480 ~ 1481
- 26 Wang F, Han C Y, He C L, Zhou Q Z, Zhang J Q, Wang C, Li N, Huang F H. *J Am Chem Soc*, 2008, 130:11254 ~ 11255
- 27 Wang F, Zheng B, Zhu K L, Zhou Q Z, Zhai C X, Li S J, Li N, Huang F H. *Chem Commun*, 2009, 4375 ~ 4377
- 28 Wang F, Zhang J, Ding X, Dong S Y, Liu M, Zheng B, Li S J, Zhu K L, Wu L, Yu Y H, Gibson H W, Huang F H. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49:1090 ~ 1094
- 29 Dong S Yi, Luo Y, Yan X Z, Zheng B, Ding X, Yu Y H, Ma Z, Zhao Q L, Huang F H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50:1905 ~ 1909
- 30 Rowan S J, Cantrill S J, Stoddart J F, White A J P, Williams D J. *Org Lett*, 2000, 2:759 ~ 762
- 31 Sasabe H, Inomoto N, Kihara N, Suzuki Y, Ogawa A, Takata T. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2007, 45:4154 ~ 4160
- 32 Guidry E N, Li J, Stoddart J F, Grubbs R H. *J Am Chem Soc*, 2007, 129:8944 ~ 8945
- 33 Sohgo Y, Fujimori H, Shoji J, Furusho Y, Kihara N, Takata T. *Chem Lett*, 2001, 30:774 ~ 775
- 34 Oku T, Furusho Y, Takata T. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2003, 41:119 ~ 123
- 35 Yamaguchi N, Hamilton L M, Gibson H W. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37:3275 ~ 3279
- 36 Gibson H W, Yamaguchi N, Hamilton L, Jones J W. *J Am Chem Soc*, 2002, 124:4653 ~ 4665
- 37 Jones J W, Bryant W S, Bosman A W, Janssen R A J, Meijer E W, Gibson H W. *J Org Chem*, 2003, 68:2385 ~ 2389
- 38 Leung K C-F, Arico F, Cantrill S J, Stoddart J F. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:5808 ~ 5810
- 39 Leung K C-F, Arico F, Cantrill S J, Stoddart J F. *Macromolecules*, 2007, 40:3951 ~ 3959
- 40 Huang F H, Gibson H W. *J Am Chem Soc*, 2004, 126:14738 ~ 14739
- 41 Leung K C-F, Mendes P M, Magonov S N, Northrop B H, Kim S, Patel K, Flood A H, Tseng H R, Stoddart J F. *J Am Chem Soc*, 2006, 128:10707 ~ 10715
- 42 Huang F H, Nagvekar D S, Slebodnick C, Gibson H W. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:484 ~ 485
- 43 Gong C G, Gibson H W. *J Am Chem Soc*, 1997, 119:5862 ~ 5866
- 44 Gong C G, Gibson H W. *J Am Chem Soc*, 1997, 119:8585 ~ 8591
- 45 Gibson H W, Nagvekar D S, Powell J, Gong C G, Bryant W S. *Tetrahedron*, 1997, 53:15197 ~ 15207
- 46 Ge Z S, Hu J, Huang F H, Liu S Y. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48:1798 ~ 1802
- 47 Guo D S, Chen S, Qian H, Zhang H Q, Liu Y. *Chem Commun*, 2010, 2060 ~ 2062
- 48 Luo J, Lei T, Wang L, Ma Y G, Wang J, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:2076 ~ 2077

SUPRAMOLECULAR POLYMERS BASED ON CROWN ETHER DERIVATIVES

WANG Feng, DONG Shengyi, ZHENG Bo, HUANG Feihe

(*Zhejiang University, Department of Chemistry, Hangzhou 310027*)

Abstract Self-assembly is ubiquitous in nature. Biological systems utilize noncovalent forces to control the self-assembly process precisely, resulting in the formation of complicated structures with multiple functions. Inspired by the structure of biological macromolecules, chemists are engaged in developing highly-ordered artificial supramolecular assemblies such as supramolecular polymers, which exhibit great significance in the formation of various supramolecular architectures, and more importantly, the potential applications of dynamic supramolecular materials. In recent years more and more attentions have been paid to crown ethers, one of the most commonly used hosts in supramolecular chemistry, which serve as the building blocks to construct functional supramolecular assemblies due to their facilitated syntheses, convenient structure modification and unique complexation properties with a variety of guest molecules. This review focuses on supramolecular polymers based on crown ether derivatives.

Keywords Crown ether, Supramolecular chemistry, Supramolecular polymer, Self-assembly