

· 学科进展与展望 ·

# 超分子聚合物科学与材料前沿问题

——第73期“双清论坛”综述

黄飞鹤<sup>1</sup> 董建华<sup>2</sup> 马玉国<sup>3</sup> 许华平<sup>4</sup>

(1 浙江大学, 杭州 310027; 2 国家自然科学基金委员会化学部, 北京 100085;

3 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; 4 清华大学化学系, 北京 100084)

**[摘要]** 设计、制备功能化超分子聚合物是当今高分子科学的研究热点和前沿。国家自然科学基金委员会于2012年5月19—21日在杭州召开了以“超分子聚合物科学与材料前沿问题”为主题的第73期双清论坛。会议围绕超分子聚合物结构构筑、聚合过程与功能调控等关键科学问题进行了深入探讨,旨在推动我国超分子聚合物科学与材料研究的发展,同时凝练该领域需要深入研究的关键科学问题,包括发展超分子聚合新的驱动力、深入研究超分子聚合过程与理论、实现超分子聚合物的特殊功能并发展成特殊聚合物材料。最后,本次论坛提炼了本研究领域的研究重点和国家自然科学基金委员会今后资助的重点与方向,对未来5—10年进一步推动我国超分子聚合物科学与材料研究具有重要推动作用。

**[关键词]** 自组装,超分子科学,超分子化学,超分子聚合物,双清论坛

国家自然科学基金委员会(以下简称自然科学基金委)于2012年5月19—21日在杭州主办了主题为“超分子聚合物科学与材料前沿问题”第73期双清论坛。本次论坛主席是清华大学张希院士、吉林大学沈家骢院士和复旦大学江明院士。来自全国各高校和科研机构的50余名专家出席了会议,江明院士引用杜甫的屏迹三首之二:“仗藜从白首,心迹喜双清”,更以“心迹双清”为双清论坛作了新的注释。本次论坛通过各位专家的专题学术报告,分析超分子聚合物及其材料化学的国际研究现状、前沿热点问题、发展趋势,深入讨论超分子聚合物结构构筑、聚合过程与功能调控等关键科学问题。同时结合我国在该领域的研究现状和优势,提出和凝练我国在该研究方向上重点关注和急需解决的重要基础科学问题,研讨今后5—10年的重点资助方向。

本次论坛共有20位专家作了邀请报告,全体与会专家围绕着本次论坛的主题“超分子聚合物科学与材料前沿问题”,在学术民主、宽松和谐的氛围中畅所欲言、各抒己见,围绕超分子聚合方法、超分子聚合物表征、功能化超分子聚合物、超分子聚合物聚

合理论以及超分子聚合物材料等重大科学问题,展开了深入讨论。

## 1 超分子聚合物简介

超分子聚合物化学是超分子化学与高分子化学的交叉学科<sup>[1-3]</sup>。超分子聚合物一般定义为重复单元经可逆的和方向性的非共价键相互作用连接成的组装体。但随着超分子聚合物的发展与功能的实现,此定义有一定的局限性。形成超分子聚合物的驱动力来自于多种分子间相互作用以及它们的协同作用或多重作用形成,如氢键<sup>[4-6]</sup>、配位作用<sup>[7-9]</sup>、主客体相互作用<sup>[10-12]</sup>、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用<sup>[13,14]</sup>、亲疏水作用<sup>[15,16]</sup>等。被公认最早发展主链超分子聚合物的是诺贝尔奖获得者 Jean-Marie Lehn 教授<sup>[17]</sup>。此后,荷兰化学家 E. W. Meijer 教授以自配对的四重氢键(2-ureido-4-pyrimidone, UPy)和 benzene-1,3,5-tricarboxamide 衍生物为研究模型,发展了超分子聚合理论<sup>[18-21]</sup>。

根据在 SciFinder 的查询统计,以“Supramolecular + Polymer”为关键词进行搜索,从上个世纪 90

本文于2012年9月17日收到。

年代起开始研究超分子聚合物,截止到2012年7月,中国学者共发表了1154篇学术论文,同期全世界的学者共发表6603篇,尤其是近两年,关于超分子聚合物的文章更是迅速增长。受到国家科学技术学术著作出版基金资助,由黄飞鹤课题组编著的中文版《超分子聚合物》已于近期出版,他将超分子聚合物定义为“超分子聚合物是超分子化学和高分子科学相结合的产物,是由高分子/小分子构筑基元通过非共价键/动态可逆的共价键自组装而形成的具有典型高分子特征的聚集体,其结构形成和功能体现依赖于非共价键相互作用力。超分子聚合物是高分子科学一个不可缺少的分支和一个非常重要的研究方向,它在环境响应性材料、自修复材料和生物医用等领域有着很重要的应用。”之所以越来越多的科学家从事超分子聚合物方面的研究,原因主要有以下几点:(1)利用非共价键相互作用力来制备聚合物的理论日益成熟。(2)非共价键相互作用的可逆性在溶液中体现为热响应性,这赋予超分子聚合物比传统高分子材料更好的热加工性:随着外界温度的升高,超分子聚合物发生降解,粘度降低,流动性增加;而当温度降低时,聚合物再一次形成。(3)非共价键相互作用的可逆性使得超分子聚合物具有自我修复能力。(4)由于非共价键相互作用的引入,利用超分子聚合物的方法可以制备一些通过传统的高分子化学所不能制备的聚合物。(5)通过合理的分子设计,可以利用超分子聚合物制备一些环境响应性材料。

近几年,在美国化学会每年举行的两次全国学术会议上,其高分子分会专门设立超分子聚合物方向的分会场充分说明了超分子聚合物已经引起了人们的重视。考虑到超分子聚合物研究的重要性,超分子聚合物被自然科学基金委确定为“十一五”和“十二五”规划的择优支持领域。鉴于以上考虑以及近年国内对超分子聚合物研究所取得的成果,本次以“超分子聚合物科学与材料前沿问题”为主题的双清论坛应运而生。

## 2 超分子聚合物研究现状及发展趋势

### 2.1 国外研究现状及发展趋势

自1990年Jean-Marie Lehn教授在《先进材料》(*Advanced Materials*)发表了第一篇关于超分子聚合物的文章后,超分子聚合物的研究便受到了科学界的广泛关注<sup>[17]</sup>。例如基于多重氢键相互作用的超分子聚合物<sup>[4-6]</sup>,基于 $\pi$ - $\pi$ 堆积相互作用的超分

子聚合物<sup>[13,14]</sup>,金属配位的超分子聚合物<sup>[7-9]</sup>等,其研究都得到了广泛的开展。鉴于这些超分子聚合物的易加工性、自修复性和刺激响应性等特点,已成为一类具有广泛应用前景的动态超分子功能材料。基于多重氢键相互作用的超分子聚合物研究的主要有法国的Jean-Marie Lehn教授,荷兰的E. W. Meijer教授,法国的Ludwik Leibler教授,美国的Steven C. Zimmerman教授,美国的Marcus Weck教授,德国的Carsten Schmuck教授等。其中,Meijer教授以著名的四重氢键(UPy)为模型,创立了超分子聚合物的聚合理论,对以后的超分子聚合物发展影响重大<sup>[18-21]</sup>。多重氢键体系无论在刺激响应性材料、形状记忆性材料、自愈合材料、还是生物医用材料上都表现出了优越的性质<sup>[22-24]</sup>。同时,以超分子聚合物材料为商品的公司也已经建立,这为超分子聚合物材料的实际应用提供了保障<sup>[25]</sup>。基于 $\pi$ - $\pi$ 堆积相互作用的超分子聚合物研究也收到广泛关注,尤其是将此驱动力与多重氢键结合更是制备了手性的超分子聚合物纳米纤维。基于金属配位的超分子聚合物研究以美国的Stuart J. Rowan教授和德国的Ulrich S. Schubert教授为代表,将制备的超分子聚合物成功应用到光电材料、自愈合材料、形状记忆性材料等领域,产生了深远的影响<sup>[7-9]</sup>。除此之外,日本科学家Akira Harada教授基于环糊精的主客体化学作为驱动力,制备了大量的超分子聚合物材料<sup>[26-29]</sup>。为了改善超分子聚合物的机械性质,美国的J. Fraser Stoddart教授设计制备了基于轮烷和索烃的机械互锁的超分子聚合物,并将其应用于模拟人工肌肉、纳米技术与医药等领域<sup>[30-32]</sup>。当然,目前引领超分子聚合物研究潮流的当属超分子聚合物材料方向。其中自愈合材料,形状记忆材料,机械响应与生物信号响应材料,超分子聚合物的机械性能的提升与改进,以及超分子聚合物光电材料是研究的热点。归根结底,深入理解超分子聚合物形成机制以及形成驱动力的创新与优化是实现超分子聚合物功能化的基础。

### 2.2 国内研究现状及发展趋势

国内对超分子聚合物的研究起步较晚,无论在超分子聚合的驱动力研究,新型大环主体的设计,超分子聚合物形成机制的探索以及超分子聚合物的应用都落后于国际的平均水平。最近几年国内在超分子聚合物方面的研究也取得了一定的进展。南开大学的刘育教授做了一些基于环糊精和杯芳烃超分子聚合物方面的研究工作<sup>[33,34]</sup>。中国科学院上海有机

所的丁奎岭教授和黎占亭教授等通过金属配位和多重氢键将催化剂负载在超分子聚合物上,从而有效地将超分子聚合物应用于催化方面的研究<sup>[35,36]</sup>。近几年,对超分子聚合物的研究在国内引起了科学家们极大的兴趣,无论在驱动力方面还是结构设计与功能实现都取得了极大的进展。清华大学张希教授提出通过多重主体稳定电荷转移相互作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用等作为驱动力制备超分子聚合物,并用单分子力谱对超分子聚合物的聚合度等信息进行了表征,发展了超分子聚合的新方法<sup>[37,38]</sup>。华东理工大学田禾教授通过主客体化学和金属配位化学制备了一些结构新颖且具有响应性的超分子聚合物。浙江大学黄飞鹤教授近年主要从事基于主客体分子识别构筑超分子聚合物研究,无论是在超分子聚合物结构的设计还是在功能的实现都取得了突破性的进展,对国内以及国际上超分子聚合物的研究产生一定的影响<sup>[39-42]</sup>。南京大学的王乐勇教授利用多重氢键和主客体化学的正交组装制备了一些具有新型结构的超分子聚合物<sup>[43,44]</sup>。中国科学技术大学的刘世勇教授基于大分子单体制备了一些超分子聚合物并研究了材料性质<sup>[45]</sup>。除此之外,国内从事超分子聚合物研究的学者越来越多,相信很快国内的研究水平可以跟上国际并引领国际研究潮流。

### 3 论坛的主要核心内容

#### 3.1 邀请报告

此次论坛共安排了 20 个邀请报告,主要包括:

(1) 复旦大学黎占亭教授的“超分子聚合物的发展与前沿”;(2) 上海交通大学周永丰教授的“超分子超支化聚合物及组装体的‘超分子聚合’”;(3) 清华大学许华平副教授的“硒化学与超分子聚合物”;(4) 浙江大学黄飞鹤教授的“基于主客体分子识别构筑超分子聚合物”;(5) 华东理工大学田禾院士的“新概念光驱动功能超分子体系”;(6) 北京大学马玉国教授的“对外力响应的超分子聚合物材料新进展”;(7) 吉林大学吴立新教授的“多阴离子簇杂化超分子聚合物:组装与功能化设想”;(8) 南京大学王乐勇教授的“基于非共价正交作用力组装的超分子聚合物构筑”;(9) 清华大学刘冬生教授的“利用核酸分子机器调控分子间相互作用”;(10) 中国科学院理化技术研究所牛忠伟研究员的“生物纳米粒子的可控组装”等。

#### 3.2 核心内容

与会专家围绕大会主题,对超分子聚合物科学

与材料前沿问题展开研讨,核心内容概括为以下 5 个方面:

(1) 超分子聚合方法。目前驱动超分子聚合的方法主要包括多重氢键、金属配位、亲疏水反应、主客体化学以及多种驱动力协同驱动。因此,是否能找到新的驱动力制备超分子聚合物?例如清华大学张希院士利用多重主体稳定的电荷转移相互作用作为驱动力制备超分子聚合物。或者由中国学者第一个设计出新的主客体对进行超分子组装制备超分子聚合物。能不能利用超分子组装体作为单体进行超分子聚合?能否在外场强化下进行聚合?能否创造出属于自己的明星分子和人名反应应用于超分子聚合?除了以上提到的特性之外,由于非共价键相互作用的引入,超分子聚合物是否还具备其他一些独特的性质呢?这些性能是否有什么独特应用呢?

(2) 超分子聚合物表征。超分子聚合物近 30 年的发展,已经出现很多表征方法,例如:通过络合常数进行超分子聚合物分子量的理论计算、尺寸排阻色谱、粘度法、动态光散射和静态光散射、高分辨质谱、浓度依赖性核磁以及扩散排序核磁(DOSY)、电子显微镜、单分子力谱等。但每种方法都有自己的优点与短处,不能完全反应超分子聚合物的特点与性质,因此往往需要多种表征手段的结合进行超分子聚合物表征。但对于研究超分子聚合物的学者来说,最大的问题莫过于测定超分子聚合物的分子量。因为超分子聚合物的动态可逆性,所以分子量是有浓度依赖性的,现在只能通过理论计算进行推测。所以急需有效的方法进行超分子聚合物分子量的测定。这对中国学者乃至外国学者都是一个非常有意义且具有挑战性的工作。中国学者能不能设计出一种理论进行分子量的表征?将超分子聚合物这个悬而未决的问题解决?能否有做计算模拟的工作者在理论上给出与实际更接近的计算?此外,超分子聚合物的流变学研究也将为超分子聚合物的功能化提供流变性能的标度率,从而推动具有特殊力学性能超分子聚合物的制备。以纳米粒子或有机/无机杂化体为组装基元,能否实现超分子聚合表征的可视化?

(3) 功能化超分子聚合物。超分子聚合物的最终目标是应用于生活生产,服务于社会。因此,超分子聚合物要从最初的结构设计向功能实现转变。在研究超分子聚合物的驱动力和形成机制上已经落后于国际同行,我们中国学者能否在超分子聚合物的功能化上取得领先?或者发现超分子聚合物新的性

质?引入一些新的功能化官能团实现超分子聚合物新的功能?中国学者能否推动超分子聚合物薄膜电子学方面的研究进展?

(4) 超分子聚合物聚合理论。任何学科的发展都需要有理论的支撑。就超分子聚合理论而言,主要由荷兰科学家 E. W. Meijer 教授课题组奠定的,根据聚合机制的不同分为环状-线性转换机制、等构机制和协同机制。超分子聚合过程还有没有其他理论等待探索?目前国内对超分子聚合物的理论和计算模拟的研究非常少。超分子聚合物拥有与高分子类似的性质,因此高分子物理相关的理论势必可以用于超分子聚合物,所以需要更多研究高分子物理的学者投入到超分子物理方面研究,最大可能地促进超分子聚合理论上的进步。目前国内国际上对超分子聚合物的研究还停留在结构设计和性质改善的层次,超分子聚合物物理方面的研究还相对滞后,这也给从事高分子物理的学者一个很好的机会,在超分子聚合物物理方面取得成绩。

(5) 超分子聚合物材料。尽管传统的先进材料已经改变了我们的生产生活,但是不可降解性、难以循环利用等都是其致命的缺点。这无疑要求性能更好的材料出现以克服这些缺点。超分子材料,在本质上是一种动态的材料。其可定义为:材料的各个组成部分通过可逆的非共价键(或动态的共价键)连接起来,同时在特定的环境下可进行自发且连续的自组装和解组装过程。由于非共价键动态与可逆的特点,超分子聚合物具有对外部环境的响应性和一些特有的性质,如可降解性、形状记忆性和自修复能力。因此,超分子聚合物是制备超分子材料最理想的候选材料,也有可能成为替代传统材料的新型材料。近几年,超分子化学家在不断探索新型的超分子聚合物材料,取得了丰硕的成果。例如环境响应性的超分子聚合物材料、自愈合材料、可降解的材料、可用于生物组织工程和光电方面的材料。但这些发展还是远远不能满足需求的。其中之一就是超分子聚合物材料没有可与传统聚合物材料相媲美的机械性质。虽然目前在超分子聚合物材料的机械性能的研究取得了一定的进展,但还有很长的路要走去完成材料领域的更新换代,尤其是以超分子聚合物材料为主导的。相对于国际同行,国内在超分子聚合物材料上的研究显得十分落后,中国学者是否可以异军突起在超分子聚合物材料领域占有一席之地显得十分重要。另一方面,超分子聚合物材料在生物医学方面的应用前景广阔,这也是国内科学家

需要重视和研究的一个领域。

## 4 凝练的关键科学问题和建议

### 4.1 今后研究的关键科学问题

本次论坛围绕目前国内外超分子聚合物化学研究领域的重点热点问题进行了深入的研讨和学术交流,涵盖了超分子聚合方法、超分子聚合物表征、功能化超分子聚合物、超分子聚合理论和超分子聚合物材料等,讨论、凝练和集成了超分子聚合物研究领域的若干关键科学问题和未来重点的发展方向。

专家们认为今后我国关于超分子聚合物发展的关键科学问题如下:

(1) 探索利用非传统驱动力制备超分子聚合物,发展多重识别单元同时存在、自互补与自适应单元、响应性多重作用;(2) 利用非共价键与动态可逆共价键的协同作用制备新型超分子聚合物;(3) 探索新的超分子聚合方法,拓展构筑基元,如分子聚集体、大环化合物、有机/无机杂化体和纳米粒子等;(4) 建立超分子聚合理论和模型体系,发展超分子聚合度的理论计算方法;关注超分子聚合物中的物理化学问题,研究超分子聚合物的热力学和动力学过程,以达到理解超分子聚合过程和机制,从而为实现超分子聚合物聚合过程的可控性提供新思路;(5) 发展多组分超分子聚合有序构筑新方法,发展多维度、多尺度、多功能超分子聚合物;(6) 研究功能性的超分子聚合物,如超分子聚合物光电材料、超分子聚合物液晶、超分子聚合物作为药物载体等;发展具有生物信号响应和生物兼容性的超分子聚合物材料;(7) 发展机械性质优异的超分子聚合物材料,利用超分子聚合物发展自修复材料;(8) 发展超分子聚合物聚合度的表征技术,探索更有效的超分子聚合物表征手段等,建立和发展超分子聚合物聚合度测定方法。

### 4.2 关于未来研究方向的建议

论坛主席张希教授在总结发言中指出,我们在超分子聚合物哪些方面还能争取到第一?如果不是第一,能否在哪一方面做到最好?如何超越最著名的超分子聚合物学家 Meijer 教授。但从研究理念上讲:跟踪他人,一定不能超越;另辟蹊径,才有可能超越。我们的科学研究曾经历了跟踪为主、跟踪中创新等不同的发展阶段,正如江明院士所言,我们现在有条件有能力做出真正属于自己的东西,提出属于自己的概念。田禾院士也强调青年工作者要进行源头创新的工作,同时勉励大家创新贵在坚持。沈

家院士也特别提醒从事超分子聚合物的学者注重学科交叉, 从而在组装推动力以及功能化方面有所突破。针对这些问题, 与会专家认为未来研究除了要解决以上提出的关键科学问题外, 还要具有属于自己的原创性、深入性的工作, 不能停留在表面。要从古老的文献中进行再发现, 跳出思想的束缚, 始终坚持批判思维和创造激情, 最终实现国内在超分子聚合物领域的研究成果引领国际潮流。

本次论坛提出了目前我国在超分子聚合物科学与材料前沿的若干科学问题以及科学建议, 为我国该领域的专家学者提供了一个深入交流的平台, 更重要的是, 为我国在该领域的发展以及自然科学基金委的重点资助明确了方向。近年来, 中国在超分子聚合物科学与材料领域的基础研究取得了长足的发展, 希望有更多中国科学家在国家自然科学基金的支持下, 不断探索, 并真正将基础研究的成果转化为实际的应用, 回报社会, 造福人类。

### 参 考 文 献

- [1] De Greef T F A, Smulders M M J, Wolfs M et al. Supramolecular polymerization. *Chem Rev*, 2009, 109: 5687—5754.
- [2] Zheng B, Wang F, Dong S et al. Supramolecular polymer constructed by crown ether-based molecular recognition. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1621—1636.
- [3] Yan X, Wang F, Zheng B et al. Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6042—6065.
- [4] Park T, Zimmerman S C, Nakashima S. A highly stable quadruply hydrogen-bonded heterocomplex useful for supramolecular polymer blends. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 6520—6521.
- [5] Park T, Zimmerman S C. A supramolecular multi-block copolymer with a high propensity for alternation. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 13986—13987.
- [6] Kumar A M S, Sivakova S, Fox J D et al. Molecular engineering of supramolecular scaffold coatings that can reduce static platelet adhesion. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1466—1476.
- [7] Kumpfer J R, Jin J, Rowan S J. Stimuli-responsive europium-containing metallo-supramolecular polymers. *J Mater Chem*, 2010, 20: 145—151.
- [8] Knapton D, Burnworth M, Rowan S J et al. Fluorescent organometallic sensors for the detection of chemical-warfare-agent mimics. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 5825—5829.
- [9] McKenzie B M, Wojtecki R J, Burke K A et al. Metallo-responsive liquid crystalline monomers and polymers. *Chem Mater*, 2011, 23: 3525—3533.
- [10] Chen S-G, Yu Y, Zhao X et al. Highly stable chiral(A)<sub>6</sub>-B supramolecular copolymers; a multivalency-based self-assembly process. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11124—11127.
- [11] Zhu L, Lu M, Zhang Q et al. Construction of polypseudorotaxane from low-molecular weight monomers via dual noncovalent interactions. *Macromolecules*, 2011, 44: 4092—4097.
- [12] Niu Z, Huang F, Gibson H W. Supramolecular AA-BB-type linear polymers with relatively high molecular weights via the self-assembly of bis(*m*-phenylene)-32-crown-10 cryptands and a bisparaquat derivative. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2836—2839.
- [13] Jonkheijm P, van der Schoot P, Schenning A P H J et al. Probing the solvent-assisted nucleation pathway in chemical self-assembly. *Science*, 2006, 313: 80—83.
- [14] Korevaar P A, George S J, Markvoort A J et al. Pathway complexity in supramolecular polymerization. *Nature*, 2012, 481: 492—496.
- [15] Liu Y, Shi J, Chen Y et al. A polymeric pseudorotaxane constructed from cucurbituril and aniline, and stabilization of its radical cation. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 7293—7296.
- [16] Kim K, Kim D, Lee J W et al. Growth of poly(pseudorotaxane) on gold using host-stabilized charge-transfer interaction. *Chem Commun*, 2004, 848—849.
- [17] Fouquey C, Lehn J-M, Levelut A-M. Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular liquid crystalline polymers from complementary chiral components. *Adv Mater*, 1990, 2: 254—257.
- [18] Beijer F H, Sijbesma R P, Kooijman H et al. Strong dimerization of ureidopyrimidones via quadruple hydrogen bonding. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6761—6769.
- [19] Söntjens S H M, Sijbesma R P, Van Genderen M H P et al. Stability and lifetime of quadruply hydrogen bonded 2-ureido-4[1]H-pyrimidinone dimers. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7487—7493.
- [20] Sijbesma R P, Beijer F H, Brunsveld L et al. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding. *Science*, 1997, 278: 1601—1604.
- [21] Schermer O A, Ligthart G B W L, Sijbesma R P et al. A selectivity-driven supramolecular polymerization of an AB monomer. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2072—2076.
- [22] Folmer B J B, Sijbesma R P, Versteegen R M et al. Supramolecular polymer Materials: Chain Extension of Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthon. *Adv Mater*, 2000, 12: 874—878.
- [23] Cordier P, Tournilhac F, Soulié-Ziakovic C et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, 2008, 451: 977—980.
- [24] Li J, Viveros J A, Wrue M H et al. Shape-memory effects in polymer networks containing reversibly associating sidegroups. *Adv Mater*, 2007, 19: 2851—2855.
- [25] Bosman A W, Sijbesma R P, Meijer E W. Supramolecular polymers at work. *Mater Today*, 2004, 7: 34—39.
- [26] Kretschmann O, Choi S W, Miyauchi M et al. Switchable hydrogels obtained by supramolecular cross-linking of adamantyl-containing LCST copolymers with cyclodextrin dimers. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4361—4365.
- [27] Tamesue S, Takashima Y, Yamaguchi H et al. Photoswitchable supramolecular hydrogels formed by cyclodextrins and azobenzene polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 7461—7464.
- [28] Harada A, Hashidzume A, Yamaguchi H et al. Polymeric rotaxanes. *Chem Rev*, 2009, 109: 5974—6023.
- [29] Nakahata M, Takashima Y, Yamaguchi H et al. Redox-responsive self-healing materials formed from host-guest polymers. *Nat Commun*, 2011, 2: 511.
- [30] Ashton P R, Baxter I, Cantrill S J et al. Supramolecular daisy chains. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 1294—1297.
- [31] Ashton P R, Parsons I W, Raymo F M et al. Self-assembling supramolecular daisy chains. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 1913—1916.

- [32] Dichtel W P, Miljanić O Š, Zhang W et al. Kinetic and thermodynamic approaches for the efficient formation of mechanical bonds. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1750—1761.
- [33] Liu Y, Ke C-F, Zhang H-Y et al. Complexation-induced transition of nanorod to network aggregates: alternate porphyrin and cyclodextrin arrays. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 600—605.
- [34] Liu Y, Wang H, Zhang H-Y et al. A metallo-capped polyrotaxane containing calix[4]arenes and cyclodextrins and its highly selective binding for  $\text{Ca}^{2+}$ . *Chem Commun*, 2004, 2266—2267.
- [35] Yu L, Wang Z, Wu J et al. Directed orthogonal self-assembly of homochiral coordination polymers for heterogeneous enantioselective hydrogenation. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3627—3630.
- [36] Shi L, Wang X, Sandoval C A et al. Engineering a polymeric chiral catalyst by using hydrogen bonding and coordination interactions. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4108—4112.
- [37] Liu Y, Yu Y, Gao J et al. Water-soluble supramolecular polymerization driven by multiple host-stabilized charge-transfer interactions. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6576—6579.
- [38] Liu Y, Liu K, Wang Z et al. Host-enhanced  $\pi$ - $\pi$  interaction for water-soluble supramolecular polymerization. *Chem Eur J*, 2011, 17: 9930—9935.
- [39] Wang F, Zhang J, Ding X et al. Metal coordination mediated reversible conversion between linear and cross-linked supramolecular polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1090—1094.
- [40] Wang F, Han C, He C et al. Self-sorting organization of two heteroditopic monomers to supramolecular alternating copolymers. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11 254—11 255.
- [41] Dong S, Luo Y, Yan X et al. A dual-responsive supramolecular polymer gel formed by crown ether based molecular recognition. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1905—1909.
- [42] Yan X, Xu D, Chi X et al. A multiresponsive, shape-persistent, and elastic supramolecular polymer network gel constructed by orthogonal self-assembly. *Adv Mater*, 2012, 24: 362—369.
- [43] Li S-L, Xiao T, Wu Y et al. New linear supramolecular polymers that are driven by the combination of quadruple hydrogen bonding and crown ether-paraquat recognition. *Chem Commun*, 2011, 47: 6903—6905.
- [44] Li S-L, Xiao T, Hu B et al. Formation of polypseudorotaxane networks by cross-linking the quadruple hydrogen bonded linear supramolecular polymers *via* bisparaquat molecules. *Chem Commun*, 2011, 47: 10755—10757.
- [45] Ge Z, Hu J, Huang F et al. Responsive supramolecular gels constructed by crown ether based molecular recognition. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 1798—1802.

## REVIEW OF THE 73RD SHUANGQING FORUM ON THE FRONTIERS OF SUPRAMOLECULAR POLYMERIC SCIENCE AND MATERIALS

Huang Feihe<sup>1</sup> Dong Jianhua<sup>2</sup> Ma Yuguo<sup>3</sup> Xu Huaping<sup>4</sup>

(1 Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 210027;

2 The Department of Chemistry, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085;

3 College of Chemistry and Molecular Engineering, Beijing 100871; Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** The fabrication and functionalization of supramolecular polymers have been a topic of great interest for the scientific communities. The 73rd Shuangqing forum on the frontiers of supramolecular polymeric science and materials sponsored by National Natural Science Foundation of China was held in Zhejiang University, with the aim to push forward the investigations on supramolecular polymers in China. The key issues on the driving forces, characterizations, mechanisms of polymerization, functionalization, and material properties of supramolecular polymers were thoroughly addressed. Furthermore, the research and funding emphasis in the field of supramolecular polymers were proposed, thereby making technical and financial guarantee of the study of supramolecular polymers in the future.

**Key words** Shuangqing forum, supramolecular polymers, National Natural Science Foundation of China