科学通报 2021 年 第 66 卷 第 10 期: 1208 ~ 1219
庆祝厦门大学建校暨化学学科创立100周年专辑 评 述
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

硼酸酯聚合物设计、组装和应用

何柳[1], 魏文康[1], 罗雨[1], 许一婷[1,2], 曾碧榕[1,2], 罗伟昂[1,2], 陈国荣[1,2], 袁丛辉[1,2*], 戴李宗[1,2*]

1. 厦门大学材料学院, 厦门 361005;
2. 福建省防火阻燃材料重点实验室, 厦门 361005
* 联系人, E-mail: yuanch@xmu.edu.cn; lzdai@xmu.edu.cn

2020-10-15 收稿, 2020-12-05 修回, 2021-02-01 接受, 2021-02-08 网络版发表
国家自然科学基金重点项目(52033008)、国家自然科学基金(51673161, 51773172)、国家自然科学基金-国际(地区)合作与交流项目(51511130130)、福建省自然科学基金(2015J01220, 2019J01032)和2019年厦门市公共技术服务平台定向项目(YDZX20193502000004)资助

摘要 高分子学科经过一百年的发展已是枝繁叶茂, 每一种新型高分子及其自组装驱动力的出现, 都预示着高分子这棵大树"新枝"的绽放. 通过在大分子主链、侧链或者交联点中嵌入动态硼酸酯键所形成的硼酸酯聚合物是一类"稳定性"与"动态性"高度协同的新型高分子. "稳定性"是指硼酸基团或苯硼酸基团与1,2-二醇或1,3-二醇结构的小分子及聚合物的高效缩合能力以及对多羟基尤其是酚羟基的保护作用; "动态性"是指硼酸酯键在温度、pH和客体分子等刺激下的可逆断裂和成键. 硼酸酯聚合物以其分子结构灵活的可设计性和链段间独特的B-N配位, 在表面工程、智能材料、生物医学和储能等领域表现出广阔的应用前景. 本文从分子砌块和自组装机制出发, 综述了硼酸酯聚合物合成策略、性能、超分子行为以及应用领域, 并展望了硼酸酯聚合物功能材料的发展方向.

关键词 硼酸酯聚合物, 动态共价键, 驱动力设计, 自组装结构, 智能材料

自组装技术的发展一直遵循着两条重要路线, 组装基元设计和组装驱动力开发. 依靠组装基元的结构、尺度、组成和功能设计, 构建全新而复杂的超分子结构, 不仅能够表现出单个基元的本征特性, 而且可以实现更加复杂而智能化的性能. 自组装发展之初, 驱动力被限制在分子间相互作用(如氢键、范德华力及π-π堆积等)的范畴之内. 分子间相互作用的键能弱、无方向性, 所形成的自组装体存在稳定性差、结构有序性低等问题. 相对于组装基元良好的可设计性, 自组装驱动力显得单调而有限. 近年来, 配位作用、动态共价键及主-客体识别等强作用力被引入到自组装体系, 衍生出配位自组装、共价键自组装及催组装等新方法[1~3]. 配位作用及共价键等强相互作用具有固定的方向性和可预测的空间结构, 在驱动基元有序化构筑稳定且功能丰富的超分子材料方面具有独特的优势[4]. 然而, 依靠强键稳定的自组装体往往具有较大的惰性, 难以实现刺激性响应、自调节、自进化的智能特性. 理想的自组装驱动力应该同时具备弱键能、方向性、键合稳定性可调等三方面的特征.

硼酸酯键是一类具有方向性的动态共价键, 其形成过程是动态可逆的, 反应条件温和. 1,2-二醇、1,3-二醇结构的小分子或聚合物, 均可与硼酸或苯硼酸衍生物缩合形成硼酸酯聚合物. 邻苯二酚基团是用于构筑硼酸酯键的多羟基官能团之一, 可与金属离子、金属氧化物、无机非金属氧化物等形成配位、氢键或静电作用, 硼酸酯聚合物链间还可形成B-N配位. 这些超分子驱动力均可诱导硼酸酯聚合物的溶液、本体或界面自组装(图1). 近年来, 含苯硼酸或硼酸酯结构的聚合物在光学[5]、表面工程[6]、催化[7]、储能[8]、自修复材料[9]、生物医学[10]等诸多领域表现出了巨大

引用格式: 何柳, 魏文康, 罗雨, 等. 硼酸酯聚合物设计、组装和应用. 科学通报, 2021, 66: 1208–1219
He L, Wei W K, Luo Y, et al. Design, assembly and application of boronate ester polymer (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1208–1219, doi: 10.1360/TB-2020-1328

© 2021《中国科学》杂志社

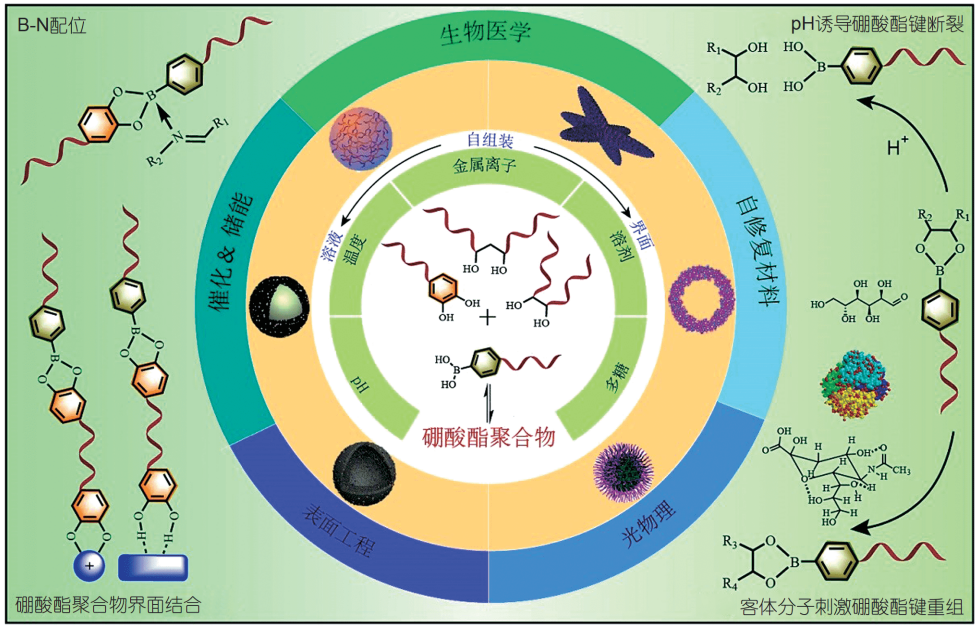


图 1 硼酸酯聚合物自组装、功能与应用
Figure 1 Self-assembly, function and application of boronate ester polymers

的应用潜能. 硼酸酯聚合物在生物信号检测、药物传送、细胞成像和传感等方面表现出色[11], 将其作为纳米材料的响应基团和靶向配体, 可提高药物的传递效率[12]; 将硼酸或硼酸酯结构修饰到荧光传感器上, 可用于特异性响应, 实现临床病变的检测[13]; 以硼酸酯键作为自修复材料的可逆链接点, 还能够制得绿色高性能的胶黏剂和自修复凝胶[14,15]. 分子结构层面的诸多优势, 使得硼酸酯聚合物近年来发展成为了一类备受瞩目的功能高分子. 本文主要从分子层面上聚焦硼酸酯聚合物的溶液和界面自组装过程; 讨论动态硼酸酯聚合物微观结构、功能和超分子驱动力设计原理, 并对硼酸酯聚合物未来的发展和挑战进行了展望.

1 硼酸酯聚合物超分子驱动力与溶液组装

硼酸酯聚合物是由含多元醇的单体与含硼酸或苯硼酸基团的单体缩聚形成. 分子链中存在伯、仲、叔胺等含氮官能团时, 硼酸酯聚合物链段间可形成定向的B-N配位(键能约为13.0 kJ/mol), 电荷从氮原子向硼原子转移, 使硼酸酯基团从平面结构转变为三维立体结构.

分子间和分子内的B-N配位在驱动分子有序化方面具有重要作用[16~18]. 分子间的B-N配位可促使硼酸酯小分子在固态下排列形成有空腔的四聚体[19], 并调节其能级和光电性能. 分子内的B-N配位可有效提高硼酸酯小分子的电子接受能力, 赋予其延迟荧光特性[20]. Liu等人[16]采用自由基聚合的方法制备了含葡萄糖和苯硼酸基团的聚合物, 并通过简单混合的方法来制备水凝胶. 将含氨基单体引入聚合物链中, 所产生的B-N配位可以提高生理条件下硼酸酯键的稳定性. Yuan等人[5]发现含有邻苯二酚基团的单体(CM)和含苯硼酸基团的单体(BM)可在甲醇溶液中进行高效缩合, 形成硼酸酯小分子(BCe)多聚体. 该自组装过程的驱动力是分子间的B-N配位键. 一个BCe分子倾向于和其他两个BCe分子进行配位(图2). 其多聚体的超分子结构和尺寸还可通过单体浓度、温度等进行调控.

溶剂在很大程度上会影响动态硼酸酯键和B-N配位的形成及稳定性[21~23]. 在醇类溶剂中(甲醇、乙醇和异丙醇等), 双官能度的苯硼酸基单体和邻苯二酚基单体缩合形成线性硼酸酯聚合物, 链段间B-N配位促使链段有序堆叠形成自组装体. 当二甲基亚砜(DMSO)作为溶剂时, 自组装结构无法形成, 该溶剂很可能阻碍了链段间B-N配位. 将路易斯强碱(咪唑或4-(二甲氨基)吡啶)引入已经制备的硼酸酯聚合物自组装体悬浮液中, 超分子自组装结构瓦解, 而碱性较弱的吡啶则无此效应[21]. 分子间B-N配位还可驱动聚合物交联网络有序

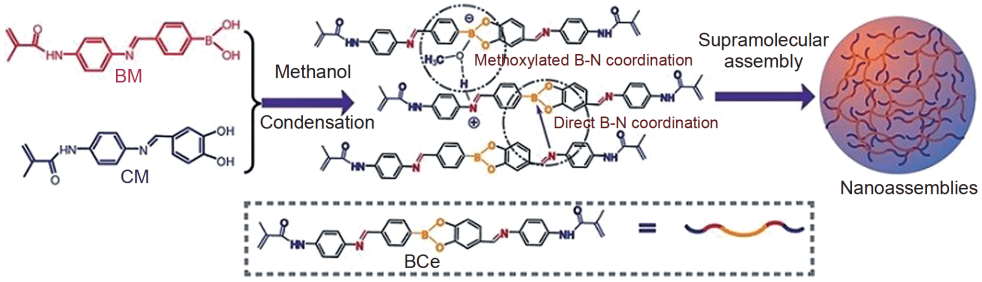


图 2 BCe的合成及其超分子自组装示意图[5]
Figure 2 Synthesis and supramolecular self-assembly of BCe[5]

组装. 如图S1所示, 含邻苯二酚基团的接枝共聚物合(CP)和含苯硼酸基团的接枝共聚物(BP)在水和甲醇中遵循两种完全不同的自组装方法. 在水中无B-N配位, 仅依靠疏水性聚集, 自组装成球形结构; 而在甲醇溶液中, 硼酸酯键和亚胺键之间形成B-N配位, 链段有序堆叠更加显著, 可形成束状超分子结构[22].

依靠邻苯二酚基团与金属离子的强配位能力和硼酸酯键的动态特性, 过渡金属离子可切断硼酸酯键并形成金属-有机配位聚合物[21,24]. 该过程伴随着金属离子向硼酸酯聚合物内部迁移和苯硼酸单体向溶液迁移, 并且表现出典型的"柯肯达尔效应", 即金属离子浓度低时, 其向聚合物内部迁移的速度低于苯硼酸单体向溶液中迁移的速度, 诱导多孔/空腔结构形成; 反之则无法形成多孔/空腔结构. Li等人[24]利用Fe^{3+}离子和邻苯二酚基团的强配位作用切断硼酸酯聚合物的主链, 可控构筑中空结构的金属有机纳米微球(MOPs)(图S2), 溶液中金属离子的浓度可有效调控MOPs的壳层厚度. 该方法为聚合物体系造孔和空腔提供了适用范围较广阔的新方法[10,25,26].

硼酸酯聚合物可在酸性[5,27]、糖类[5]和无机盐[27]等刺激下降解. Nie等人[27]制备了以葡萄糖和苯硼酸基团封端的两种聚合物: $mPEG_{2k}$-diol和PBA-PCL. 在动态硼酸酯键以及B-N配位的协同驱动下自组装成球状纳米粒子. 当溶液pH降低时, 硼酸酯键被切断, 胶束崩塌. 当加入NaCl时, 胶束会在分子层面上显示电荷分离, 诱导硼酸酯结构分解. 如果双重刺激同时存在, 胶束的降解过程会加速, 显示出逻辑门"and"的响应行为(图S3). 这种良好的生物降解性, 为硼酸酯聚合物在生物医学领域的应用提供了依据.

2 硼酸酯聚合物的界面组装

邻苯二酚可与金属和非金属原子形成配位、静电吸附、氢键等相互作用, 对各种材料表面均表现出强黏附能力, 已发展成为表面工程领域的重要研究方向. 但是, 邻苯二酚基团的化学性质较为活泼, 容易自聚, 在一定程度上制约了自身体系的拓展. 另外, 邻苯二酚衍生物的强界面结合力虽可将聚合物高效链接到各种材料表面, 却无法调控/预测聚合物层的厚度. 将邻苯二酚作为分子砌块引入硼酸酯聚合物体系中, 不仅能够稳定邻苯二酚基团, 而且可依靠动态硼酸酯键的可逆性, 充分保证邻苯二酚基团的本征特性[6,7]. Yuan等人[6]建立了以邻苯二酚强界面结合力与B-N配位协同驱动的可控/可预测的界面组装方法. 透射电子显微镜(TEM)(图3(a)和(b))、元素线扫(图3(c))等结果表明, 该方法可在SiO_2、ZnO、TiO_2、Cu_2O、Fe_2O_3、Fe_3O_4和Au等众多纳米材料表面精准包覆硼酸酯聚合物. 以直径约120 nm的球形非晶TiO_2为例, 单体浓度从0.02增加到0.7 mg/mL, 壳层厚度从1.6增加到43.5 nm, 且单体浓度和壳层厚度呈现一定的函数关系.

硼酸酯聚合物还可以通过化学反应的方法生长到纳米材料表面, 并通过苯硼酸基团对特异性结构的识别来负载生物分子. Li等人[28]运用表面引发Cu(0)介导的可逆失活自由基聚合法对SiO_2纳米颗粒进行苯硼酸基聚合物和糖基聚合物修饰, 制备得到SiO_2@poly(PBA)和SiO_2@poly(Ribose)两种复合材料. 两种粒子表面间硼酸酯键的生成使纳米粒子快速聚集并自组装, 从而在粒子之间形成不同尺寸的孔隙. 可通过选择不同模板来调整多孔结构, 最终得到具有不同官能团的聚合物网络. Chen等人[29]运用胶体晶体和分子印迹技术相结合的方法制备了一种可裸眼检测过氧化物酶(HRP)的胶体纳米阵列CPICA. 首先用化学反应法在SiO_2表面生长苯硼酸衍生物, 再通过苯硼酸基团与负载蛋白上的二醇结构的结合, 自组装形成复杂结构的硼酸酯聚合物微球(图S4).

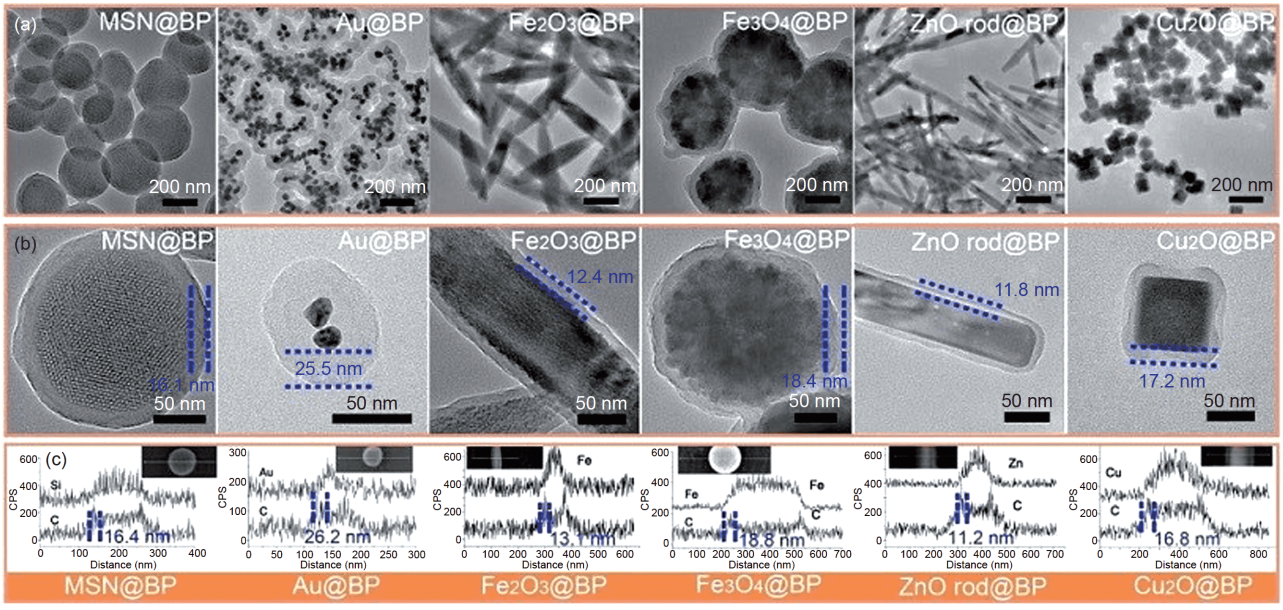


图 3 硼酸酯聚合物对不同纳米粒子的包覆[6]. (a) MSN@BPs、Au@BPs、Fe_2O_3@BPs、Fe_3O_4@BPs、ZnO@BPs、Cu_2O@BPs核壳结构纳米粒子的TEM 图; (b) 对应纳米粒子的TEM放大图; (c) 元素线扫图

Figure 3 High adaptability of the coating approach[6]. (a) TEM images of MSN@BPs、Au@BPs、Fe_2O_3@BPs、Fe_3O_4@BPs、ZnO@BPs、Cu_2O@BPs; (b) magnified TEM images; (c) EDX line scanning analyses of typical core-shell particles

3 硼酸酯聚合物的应用

硼酸酯聚合物可对pH、温度、离子和客体分子等刺激响应[5,11,22]，已广泛应用于生物医学[10]、自愈合材料[9]、光物理[5]、表面工程[6]、催化[7]和储能[8]等领域. 硼酸酯聚合物对诸多生物分子具有特异性识别能力，可用于疾病检测和药物靶向输送[30,31]. 硼酸酯键的可逆性在自修复材料的设计方面具有重要地位[32]，在硼酸酯聚合物体系中协同引入电解质，还可用于柔性、自修复超级电容器. 硼酸酯聚合物与无机半导体材料相结合，可精细调控材料能级结构[6]. 以硼酸酯聚合物作为碳材料的前驱体，可实现多种杂元素在碳骨架中的协同增效, 提升碳材料电化学和催化性[7,33~35].

3.1 硼酸酯聚合物在生物医学中的应用

聚合物纳米医学(polymeric nanomedicine (NM))近年来获得了飞速发展，众多聚合物材料在该领域大展身手, 其中含苯硼酸或硼酸酯基团的聚合物在NM材料设计方面具有独特优势. 许多生物分子均可以与苯硼酸基团产生特异性结合，如唾液酸[30,31]、糖类[36]、腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)[37]和多巴胺[38]等. 该特异性结合是动态的，具有刺激响应的特性，可用于药物靶向缓释、信号捕捉、特定细胞成像等. Yuan等人[22]以酸性条件和*D*-葡萄糖为例，跟踪硼酸酯聚合物在类肿瘤环境中的演变过程. 如图S5所示，在酸性条件下，硼酸酯聚合物的紫外-可见吸收光谱特征吸收峰在酸性条件下缓慢降低. 当酸性体系中存在*D*-葡萄糖时，硼酸酯聚合物的降解显著加速，为其在肿瘤环境中药物缓释奠定了基础.

唾液酸(*N*-乙酰神经氨酸)常在各种肿瘤环境中表达, 如乳腺癌、肺癌和直肠癌等, 其特异性识别是肿瘤靶向治疗的重要支撑[39]. 在肿瘤所处的弱酸性环境中，3-(丙酸酰胺)苯基硼酸(PAPBA)可以与唾液酸形成硼酸酯键[30]. 以PAPBA作为链接单元将功能性硼酸酯聚合物引入磁共振成像(MIR)的造影剂中，制得唾液酸靶向造影剂, 可跟踪检测药物的治疗效果[31].

糖类对生命活动和碳水化合物的代谢都有重要的作用, 且与糖尿病的发展密切相关. 采用含苯硼酸基团的载体包覆胰岛素，在血糖升高时，适量释放胰岛素，可以将血糖控制在合理的范围内[40]. 含苯硼酸基团的分子与葡萄糖结合可用于降低血糖[36,41]. Wang等人[36]利用叔丁基(2-丙烯酰基)氨基甲酸酯(Boc-EDAA)和4-羧基-3-氟苯硼酸(FPBA)合成出一种带正电的苯硼酸基且聚合物poly($EDAA_x$-$FPBA_y$). 苯硼酸基聚合物结合胰岛素后，显电中性. 当葡萄糖浓度增加时，苯硼酸基聚合物会发生电荷反转, 释放胰岛素. 大多数癌细胞表

面会覆盖一层多糖和糖蛋白，与肿瘤细胞的恶化与转移密切相关[40]. Liu等人[42]采用聚丙烯酰氨基苯硼酸(polyAAPBA)来修饰硅纳米线，使表面具有葡萄糖和pH双响应性质，利用环境pH和葡萄糖浓度变化，实现肿瘤细胞的捕获与释放.

在苯硼酸基聚合物中引入含氮基团，所形成的B-N配位可有效降低硼酸酯形成所需的pK_a以保证生理条件下硼酸酯结构的稳定性. 苯硼酸基团与糖结合后会增加硼原子的酸度，增强B-N配位的相互作用. 苯硼酸衍生物与电子供体之间可逆的特异性配位作用可以提高对电子供体化学药物的负载能力[43]. 苯硼酸衍生物形成的纳米胶束可以高效包覆具有伯胺的阿霉素(DOX)、伊立替康(irinotecan)和表阿霉素(epirubicin). Mao等人[10]利用Fe^{3+}离子对硼酸酯聚合物微球的“柯肯达尔效应”成功制备了Fe^{3+}-MOPs，并高效封装DOX得到复合纳米粒子(DOX-HMPNs). 在酸性的肿瘤环境中，DOX-HMPNs的可逆表面电荷演化可以增加细胞的摄取量，并通过被动靶向优先富集在肿瘤区域. 该材料还显示出优异的光热性质以及高效的肿瘤积蓄性，具有明显的光动力治疗效果(图4).

在生物体损伤和炎症的发展过程中，过渡表达的H_2O_2可以杀死细胞. He等人[44]用可定量消耗H_2O_2的苯硼酸修饰RNase蛋白，成功制备H_2O_2响应型药物载体. 具有活性氧(ROS)和pH双重响应的苯硼酸修饰材料是对抗炎症的理想载体[45]. 腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)在一系列生物过程中都起着重要作用，在细胞中的浓度(1^{-10} mmol/L)明显高于细胞外(<5 μmol/L). 纳米载体中的苯硼酸基团与细胞内的ATP结合，可引起纳米载体与药物解离[46]. Jiang等人[37]通过聚乙烯亚胺$(PEE)_{1.8k}$-α-环糊精(α-CD)共轭体与$PEE_{1.8k}$-苯硼酸共轭体之间主客体相互作用制备ATP触发型负载siRNA的超分子自组装结构. 多巴胺作为一种神经递质，参与调节中枢神经系统的多项生理功能. 多巴胺可与苯硼酸基团形成动态硼酸酯键，可用于制备多巴胺探针和纳米缓释材料中. Feng等人[38]成功制备多巴胺反应型苯硼酸基近红外荧光纳米探针(DRNs)，可用于药物滥用和成瘾时的脑活动成像. 利用DRNs与多巴胺之间的光致电子转移和DRNs的分子导线效应，可跟踪神经元的动态变化.

3.2 硼酸酯聚合物在动态自愈聚合物中的应用

动态共价键和其他分子间动态相互作用是材料具有良好自修复能力的基础[9,47]. 硼酸酯键以其独特的热

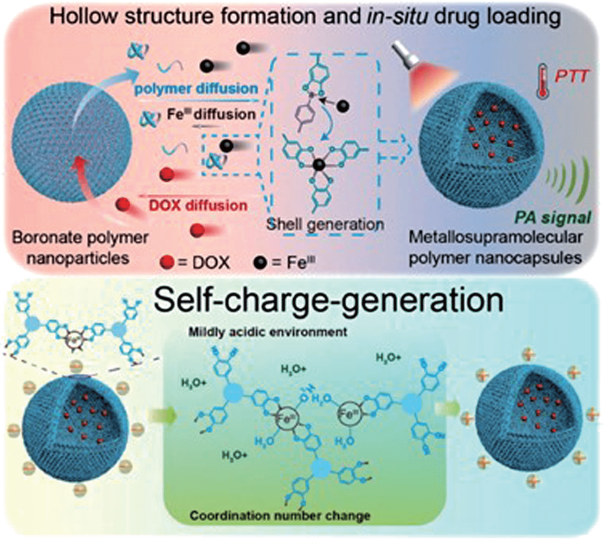


图 4 原位药物负载的Fe^{3+}-MOPs的制备过程和肿瘤微环境触发粒子表面可逆表面电荷演化的示意图[10]

Figure 4 The preparation process of *in-situ* drug loaded Fe^{3+}-MOPs and tumor microenvironment-activated reversible “negative-to-positive” surface charge evolution[10]

稳定性和动态可调性在自愈性聚合物设计方面应用广泛[32]. 硼酸与二醇结构所形成的动态硼酸盐/硼酸酯结构，可用于构筑各种自愈性凝胶、黏合剂和凝胶电解质.

硼酸与羧甲基琼脂糖(CMA)或聚乙烯醇(PVA)等聚合物交联，可以制备具有良好拉伸、快速修复性能的水凝胶[47]. Li等人[48]制备了一种苯硼酸基和苯甲醛基修饰的多功能聚合物(MF-PEG)，用于构筑具备较好力学性能和黏附能力的双动力网络(DNN)自修复水凝胶. 该DNN凝胶具有良好的生物相容性和生物安全性，注射进入小鼠皮下后，胶体可以逐渐降解，且周围组织无炎症，可以用于生物体的药物缓释. 硼酸酯动态自愈聚合物可在水分和热量的双重刺激下自愈合，显著提高了聚合物网络的再加工性能[49]. 乙烯基苯硼酸酯(VPBE)、四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(PTMP)和3,6-二氧-1,8-辛二硫醇(DODT)制备形成的硼酸酯聚合物网络可做成潮湿环境和水下愈合的涂层. 随着时间推移，该涂层划痕边缘变宽，但深度变浅，这是因为存在划痕底部的水分子推动拉链效应，使表面聚集在一起重新固化[50].

水凝胶电解质是亲水性聚合物、水和导电离子的复合物，具有柔软、变形量大、安全和环保等优点. 具有动态自愈性质的水凝胶所制得的凝胶电解质更能适应恶劣气候条件，适用范围更广、使用寿命更长. 基于

硼酸酯动态交联的策略，Liu等人[9]使用商业化的聚乙烯亚胺(PEI)、PVA和4-甲酰苯硼酸制成具有高度可拉伸的水凝胶(PEI-PVA-Bn). 该材料对LiCl、NaCl、KCl和离子液体具有高度的适应性. 如图5所示，所制得的水凝胶不仅具有良好的力学性能(断裂伸长率高达1223%，强度为34.6 kPa)，而且具有高的电导率(可达21.49 mS/cm). 将PEI-PVA-Bn-LiCl水凝胶电解质夹在两个多壁碳纳米管薄膜电极之间制得的柔性超级电容器, 显示出1.4 V的工作电位窗口, 16.7 mF/cm的比电容, 高的循环稳定性及机械稳定性. Wang等人[51]合成了含酒石酸硼酸钠的聚合物, 与聚碳酸乙烯酯共混, 制备新型单离子导电凝胶聚合物电解质(PSP-GPE). 在室温条件下, 该材料具有优越的离子电导率, 在高温下, 可有效抑制钠枝晶.

受到贻贝蛋白中邻苯二酚基团具有强黏附性的启发，研究者成功将含邻苯二酚基团的硼酸酯聚合物引入绿色可逆胶黏剂制备中[32]. Narkar等人[52]通过多巴胺甲基丙烯酸酰胺(DMA)与3-丙烯酰氨基苯硼酸(AAPBA)的聚合制备得到共聚物胶黏剂. 该胶黏剂可通过pH调节邻苯二酚的氧化状态和胶黏剂的黏性. Li等人[53]利用苯硼酸和邻苯二酚之间可逆的相互作用制备的具有自修复性能的形状记忆超分子凝胶胶黏剂, 对玻璃和金属均有良好的黏附作用. Cash等人[54]以乙烯基苯硼酸和3-丙烯氧基-1,2-丙二醇为原料，制备得到具有动态自修复性能的硼酸酯聚合物(VPBE). 在室温条件下，VPBE的黏性受到水含量的调节，少量的水可促使97%的硼酸酯键断裂.

3.3 硼酸酯聚合物在光物理领域中的应用

在光物理领域的材料设计时，常选用可异构化的有机分子来制作荧光传感器或探测器. 这些有机分子响应行为的需要受到较大幅度的光强、温度或酸碱度变化的刺激，难以用于制备对微小刺激产生响应的智能荧光探测器. 硼酸酯聚合物作为响应砌块引入荧光探测器中，可制得对宽范围的pH和糖类浓度等微变化产生多重响应的智能光开关. Yuan等人[5]对BCe分子(分子结构见图2)进行了荧光性能测试. BCe的荧光强度对水溶液的pH具有高度的依赖性，在水溶液由弱碱性变为酸性的过程中，其荧光强度明显逐渐减弱(图6). pH在5.5和7.4切换的过程中，BCe分子的荧光强度也出现了可逆切换.

将硼酸酯键引入具有聚集诱导发光(AIE)性质的分子中, 可实现独特的光开关性质[23,55]. 根据所需荧光特性的不同, 可选择不同的荧光分子砌块[55]. 聚集形成的纳米颗粒的平均粒径可以通过溶液温度调节. 如图S6所示，苯硼酸基聚合物和改性后的四苯乙烯(TPEA)结合可以制作成葡萄糖荧光探针PEA-BAP[56]. 含苯硼酸的聚阴离子通过静电作用诱导TPEA聚集. 当在体系中加入葡萄糖和葡萄糖氧化酶后，所产生的H_2O_2将苯硼酸转化为弱酸性苯酚, 减少对聚阴离子的负电荷, 导致TPEA降解. 该探针能够精确检测4~50 μmol/L浓度范围内的葡萄糖, 适用于人体内血糖的检测.

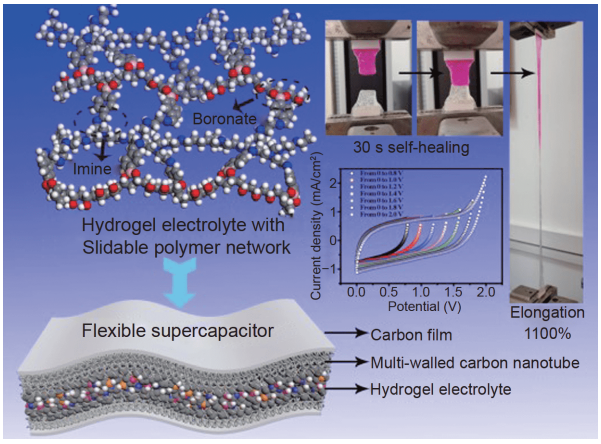


图 5 聚合物水凝胶PEI-PVA-Bn的聚合物网络和性能[9]
Figure 5 Polymer network structure and property of PEI-PVA-Bn hydrogel[9]

3.4 硼酸酯聚合物在表面工程中的应用

利用邻苯二酚基团的界面结合力，可将功能性硼酸酯聚合物生长在各类材料表面，为材料功能化提供了一个普适性途径. 硼酸酯聚合物分子砌块的结构多样化，可对材料性能进行可控/可预测的调控. ZnO和TiO_2广泛应用于太阳能电池、催化及半导体等领域, 研究焦点在于改变其带隙以优化其光电性能. 硼酸酯聚合物可对无机纳米粒子包覆，所形成的核壳结构之间存在协同效应[6]. Yuan等人[6]在ZnO和TiO_2表面成功包覆硼酸酯聚合物，随着硼酸酯聚合物壳层厚度的增加，壳层形成的过程中，金属离子渗入聚合物网络中, 以邻苯二酚金属配合物的形式存在(图7)，且ZnO和TiO_2的带隙依次变窄且使硼酸酯聚合物的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)能级升高. 利用硼酸酯的刺激响应特性, 还可制备快速响应型智能黏合剂包覆的微柱[57]. 聚二甲基硅氧烷(PMDS)微柱的表面可涂覆一层含多巴胺和苯硼酸基团的水凝胶.

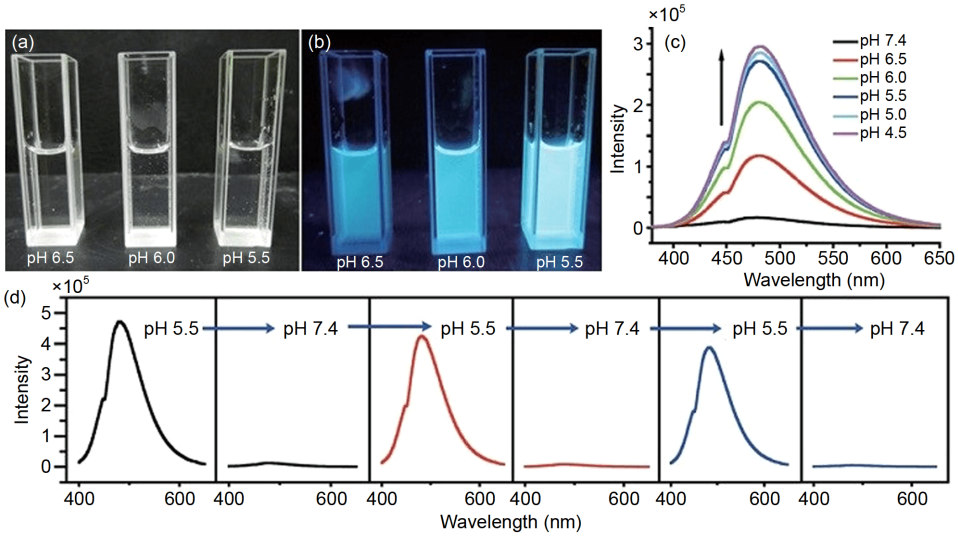


图 6 BCe分子荧光的pH响应行为[5]. 不同pH时, BCe水溶液在(a)自然光和(b)紫外线照射(波长为360 nm)下的光学照片; (c) pH对BCe水溶液的荧光强度(激发光为360 nm)的影响; (d) pH在5.5和7.4之间变化时, BCe水溶液荧光强度可逆切换

Figure 6 pH responsive behavior of fluorescent BCe[5]. Photographs of BCe in water with different pH under (a) natural light and (b) UV irradiation (wavelength 360 nm); (c) effect of pH on the fluorescent emission intensity of BCe in water under an excitation wavelength of 360 nm; (d) switchable fluorescent emission of BCe in water when cycling the pH between 5.5 and 7.4

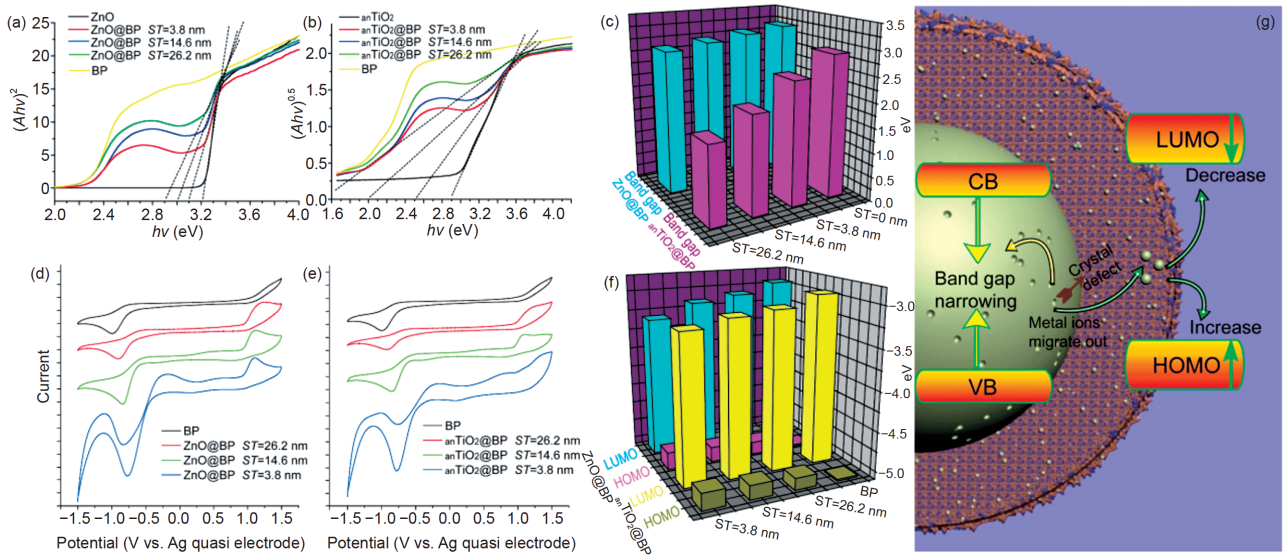


图 7 硼酸酯聚合物与所包覆的无机纳米粒子之间的协同增效作用[6]. ZnO@BPs(a)和$_{an}TiO_2$@BPs(b)的Kubelka-Munk曲线; (c) ZnO、$_{an}TiO_2$内核禁带宽度与聚合物壳层厚度的关系; ZnO@BPs(d)和$_{an}TiO_2$@BPs(e)的电化学CV曲线; (f) 硼酸酯聚合物HOMO/LUMO能级与壳层厚度的关系; (g) 核壳相互作用机制示意图

Figure 7 Synergistic effect between boronate ester polymer shell and inorganic nanoparticle core[6]. Plots of the transformed Kubelka-Munk function versus the energy of light of ZnO@BPs (a) and $_{an}TiO_2$@BPs (b). (c) Band gaps of ZnO and $_{an}TiO_2$ in the core-shell particles. CV curves of ZnO@BPs (d) and anTiO$_2$@BPs (e). (f) HOMO/LUMO levels BPs in ZnO@BPs and anTiO$_2$@BPs. Schematic illustration for the core-shell interactions (g)

通过改变微环境的pH, 可以保护或释放邻苯二酚基团, 涂层的黏性可以快速的减弱或增强. 与大块凝胶相比, 微柱涂层的黏性转变更加迅速.

在温和条件下, 功能化的硼酸酯聚合物可对材料进行定向可控改性. Nishiyabu等人[58]利用简单的浸泡法, 即可使荧光染料功能化的芳香硼酸以化学修饰的方法对PVA海绵进行改性. 在较宽的pH范围内, 可以观察到芳香硼酸修饰后的海绵发出裸眼可见的荧光(图

S7). 修饰后的PVA海绵对Zn^{2+}具有极强的选择性, 且对生物依然有良好的兼容性. Perez-Mitta等人[59]用轨迹刻蚀法对聚碳酸酯进行刻蚀, 并借助电化学法在刻蚀形成的纳米通道表面生长上一层聚(3-氨基苯硼酸)(PAPBA). 该表面具有pH响应性, 其酸碱平衡可以通过溶液中的糖含量来进行调节. 当pH在1~8的范围时, 该通道表面会触发不同的响应, 从而对纳米流体的输出产生剧烈的影响. 此法为化学反应法精确控制纳米通道的表面性质提供了新思路.

3.5 硼酸酯聚合物在催化及储能中的应用

碳基材料具有较高的表面积、优异的导电性、热稳定性和化学稳定性, 对于各种电催化反应及储能材料的制备都具有重要的意义. 以硼酸酯聚合物为前驱体制备碳材料, 不仅可以调控碳材料的形貌和孔道尺寸, 还能够实现多种元素的可控掺杂及协同增效提升碳材料电化学和催化性[7,33~35]. 质子交换膜燃料电池是一类备受关注的清洁能源器件, 其阴极氧化还原反应动力学很慢, 严重制约了其应用. 研究者一直在探索一种具有高氧化还原反应(ORR)活性、优异耐久性和高性能的催化剂以替代商业化的Pt催化剂. Chang等人[7]通过对硼酸酯聚合物包覆的TiO_2的纳米粒子控温碳化制备B、N掺杂的多孔碳材料并成功负载Pt, 得到壳层厚度不同的Pt/TiO_2@CNB材料(图S8). 较厚的壳层会负载更高含量的杂原子, 所负载的Pt纳米粒子的尺寸更小. 含较小尺寸的Pt纳米粒子的碳材料的电化学活性的值与商业化的Pt/C的非常接近. 最佳的Pt/TiO_2@CNB催化剂的半波电位(0.56 V)和起始电位(0.65 V), 显然高于商业用的Pt/C(20%)催化剂.

B、N共掺杂的碳材料因其具有大量的缺陷和活性位点而表现出优异的ORR性能. Chang等人[8]通过邻苯二酚基单体和苯硼酸基单体聚合形成硼酸酯聚合物纳米粒子, 经高温碳化形成B、N掺杂碳材料. 碳材料的性能可以通过对两种单体配比的调节来改变(图8). 此类材料表现出良好的电催化活性、对甲醇具有高耐受性, 材料本身具有耐久性.

借助含邻苯二酚结构的硼酸酯聚合物与金属离子相互作用过程中伴随的金属-有机配位和"柯肯达尔效应", 可制备具有多孔/空心结构的金属配位聚合物前驱体, 进而可控构筑金属掺杂的功能碳材料[25,26,34]. Li等人[35]通过醛胺缩合反应、B-N配位以及金属离子与三联吡啶配位作用力, 合成含有不同元素的高分子前驱体, 经控温碳化制备了N、B和Fe三掺杂碳材料(图S9). 结果表明, 铁元素含量的提高会使碳基质中产生更多的缺陷, 其电化学活性会显著提升. 但是, 当铁含量达到一定程度后, 反而会降低催化剂的整体性能, 这是因为碳材料的中孔/介孔含量减少, 降低了催化剂的极限扩散电流值. 最佳ORR性能的Fe-NBC催化剂起始电位0.98 V, 半波电位0.86 V, 其性能与Pt/C催化剂性能相当.

Wu等人[25]用$FeCl_3$对硼酸酯聚合物微球进行刻蚀, 形成中空多孔的球状结构, 经过高温碳化形成B、N、F、Fe共掺杂的中空碳材料. 按照这个方法还可以制备

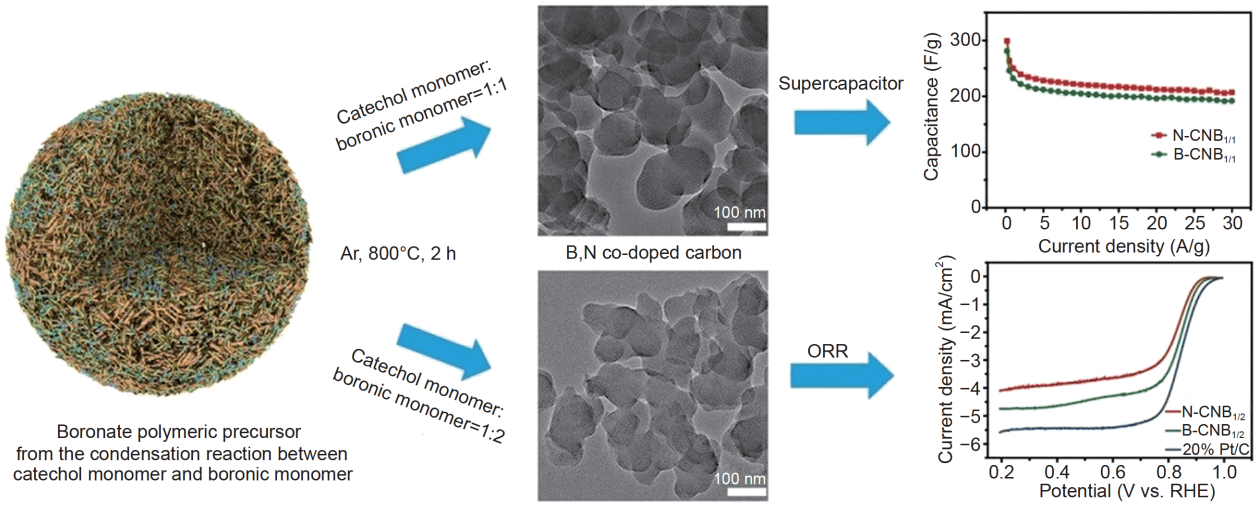


图 8 单体配比不同所制得的碳材料的微观形貌以及电化学性能的对比图[8]

Figure 8 TEM images and electrochemical performance of carbon particles prepared from boronate ester polymers with different molar ratios of catechol and boronic monomers[8]

B、N与多种金属元素掺杂的Fe/Sn-CSs系列碳材料: Sn-CS、Fe-CS和Fe/Sn-CS[26]. 这一方法制备得到的碳材料均表现出良好的稳定性和催化选择性(图S10). 例如, CS多元共掺杂碳材料与可逆氢电极(RHE)相比具有良好的催化活性, 起始电位0.91 V, 半波电位0.82 V. 这一类制备碳材料的超分子方法为探索良好ORR活性和低成本催化剂提供了一条新的途径.

4 总结与展望

采用动态键将分子砌块键链接形成聚合物, 已成为功能高分子材料设计合成的代表性方向. 硼酸酯基团的形成反应可在常温、常压、无催化剂和多种溶剂(甚至水相)进行, 已经在动态、刺激响应、智能型高分子设计方面引起了广泛的关注. 硼酸酯聚合物不仅仅具有分子结构灵活的可设计性, 还能充分发挥硼酸基团、苯硼酸基团和多元醇基团的本征特性. 从分子结构层面来说, 硼酸酯聚合物本身就是一类多功能高分子; 从超分子的角度来看, 硼酸酯聚合物中B-N配位、邻苯二酚的强界面结合力, 在驱动聚合物链段有序化方面具有独特优势.

硼酸酯聚合物在生物医学、动态自愈性聚合物、智能材料、光物理、表面工程、催化和储能等领域均具有良好的应用潜能, 但也存在诸多挑战和待解决的难题. (1) 硼酸酯聚合物本身结构的动态性, 当前还未形成硼酸酯键动态行为的理论体系, 无法精准预测和调控硼酸酯键的断裂和成键. 因此, 从价键的热力学稳定性和动力学稳定性入手建立硼酸酯聚合物动态机制显得极为重要. (2) 邻苯二酚基团独特的氧化还原特性和自由基稳定能力. 硼酸酯聚合物在半导体领域的应用时, 需探索邻苯二酚基团本征特性对载流子生成、传输和分子能级结构的影响及其规律. (3) 硼酸酯聚合物超分子行为的重要驱动力: B-N配位的稳定性是第三个难题. B-N配位虽然具有明确的方向性, 但它的键能与氢键相近, 在水体系或氢键体系难以发挥其特性. 硼酸酯聚合物研究体系的拓展还是要以分子砌块的设计作为基石, 以解决实际性能问题为导向, 进行合理的单体和聚合物功能化, 并进一步形成具有一定普适性的分子组装策略.

参考文献

1 Giansante C. Library design of ligands at the surface of colloidal nanocrystals. Acc Chem Res, 2020, 53: 1458–1467
2 Jiao T, Wu G, Zhang Y, et al. Self-assembly in water with *N*-substituted imines. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 18350–18367
3 Xia D, Wang P, Ji X, et al. Functional supramolecular polymeric networks: The marriage of covalent polymers and macrocycle-based host-guest interactions. Chem Rev, 2020, 120: 6070–6123
4 Elacqua E, Zheng X, Shillingford C, et al. Molecular recognition in the colloidal world. Acc Chem Res, 2017, 50: 2756–2766
5 Yuan C, Chang Y, Mao J, et al. Supramolecular assembly of crosslinkable monomers for degradable and fluorescent polymer nanoparticles. J Mater Chem B, 2015, 3: 2858–2866
6 Yuan C, Wu T, Mao J, et al. Predictable particle engineering: Programming the energy level, carrier generation, and conductivity of core-shell particles. J Am Chem Soc, 2018, 140: 7629–7636
7 Chang Y, Yuan C, Li Y, et al. Controllable fabrication of a N and B co-doped carbon shell on the surface of TiO_2 as a support for boosting the electrochemical performances. J Mater Chem A, 2017, 5: 1672–1678
8 Chang Y, Yuan C, Liu C, et al. B, N co-doped carbon from cross-linking induced self-organization of boronate polymer for supercapacitor and oxygen reduction reaction. J Power Sources, 2017, 365: 354–361
9 Liu J, Huang J, Cai Q, et al. Design of slidable polymer networks: A rational strategy to stretchable, rapid self-healing hydrogel electrolytes for flexible supercapacitors. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 20479–20489
10 Mao J, Li Y, Cai Q, et al. Tumor microenvironment-activated self-charge-generable metallosupramolecular polymer nanocapsules for photoacoustic imaging-guided targeted synergistic photothermal-chemotherapy. Chem Eng J, 2021, 405: 126690
11 Chen W, Zhen X, Wu W, et al. Responsive boron biomaterials and their biomedical applications. Sci China Chem, 2020, 63: 648–664
12 Stubelius A, Lee S, Almutairi A. The chemistry of boronic acids in nanomaterials for drug delivery. Acc Chem Res, 2019, 52: 3108–3119
13 Fang G, Wang H, Bian Z, et al. Recent development of boronic acid-based fluorescent sensors. RSC Adv, 2018, 8: 29400–29427
14 Wang S, Urban M W. Self-healing polymers. Nat Rev Mater, 2020, 5: 562–583
15 Zhai W, Sun X, James T D, et al. Boronic acid-based carbohydrate sensing. Chem Asian J, 2015, 10: 1836–1848
16 Liu Y, Liu Y, Wang Q, et al. Boronic ester-based self-healing hydrogels formed by using intermolecular B-N coordination. Polymer, 2020, 202: 122624

17 Christinat N, Croisier E, Scopelliti R, et al. Formation of boronate ester polymers with efficient intrastrand charge-transfer transitions by three-component reactions. Eur J Inorg Chem, 2007: 5177–5181
18 Yang Q, Huang D, Jin S, et al. One-step synthesis of an organic-inorganic hybrid boronate affinity monolithic column with synergistic co-monomers. Analyst, 2013, 138: 4752–4755
19 He J, Rauch F, Friedrich A, et al. Phenylpyridyl-fused boroles: A unique coordination mode and weak B-N coordination-induced dual fluorescence. Angew Chem Int Ed, 2021, 113: 4883–4890
20 Matsuo K, Yasuda T. Enhancing thermally activated delayed fluorescence characteristics by intramolecular B-N coordination in a phenylpyridine-containing donor-acceptor pi-system. Chem Commun, 2017, 53: 8723–8726
21 Li L, Yuan C, Dai L, et al. Thermoresponsive polymeric nanoparticles: Nucleation from cooperative polymerization driven by dative bonds. Macromolecules, 2014, 47: 5869–5876
22 Yuan C, Hong B, Chang Y, et al. Cross-linking induced self-organization of polymers into degradable assemblies. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 14700–14708
23 Ozawa A, Shimizu A, Nishiyabu R, et al. Thermo-responsive white-light emission based on tetraphenylethylene- and rhodamine B-containing boronate nanoparticles. Chem Commun, 2015, 51: 118–121
24 Li L, Yuan C, Zhou D, et al. Utilizing reversible interactions in polymeric nanoparticles to generate hollow metal-organic nanoparticles. Angew Chem Int Ed, 2015, 54: 12991–12995
25 Wu Y, Li Y, Mao J, et al. Metallosupramolecular polymer precursor design for multi-element Co-doped carbon shells with improved oxygen reduction reaction catalytic activity. Catalysts, 2019, 9: 102
26 Wu Y, Cai Q, Li Y, et al. An etching approach to bimetal-doped hollow carbon nanospheres with boosted oxygen reduction reaction. J Alloys Compd, 2020, 824: 153655
27 Nie W C, Song F, Xiao Q, et al. Orthogonal construction of dual dynamic covalent linkages toward an “AND” logic-gate acid-/salt-responsive block copolymer. Polymer, 2018, 159: 32–38
28 Li D, Miao Z, Bao C, et al. Assembly of silica nanoparticles based on stimuli-responsive covalent bonding between glycopolymers and poly (phenylboronic acid)s. Eur Polymer J, 2020, 135: 109888
29 Chen W, Fu M, Zhu X, et al. A close-packed imprinted colloidal array for naked-eye detection of glycoproteins under physiological pH. Biosens Bioelectron, 2019, 142: 111499
30 Otsuka H, Uchimura E, Koshino H, et al. Anomalous binding profile of phenylboronic acid with *N*-acetylneuraminic acid (Neu5Ac) in aqueous solution with varying. J Am Chem Soc, 2003, 125: 3493–3502
31 Geninatti Crich S, Alberti D, Szabo I, et al. MRI visualization of melanoma cells by targeting overexpressed sialic acid with a Gd(III)-dota-en-pba imaging reporter. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 1161–1164
32 Liu W, Zhang C, Bai Y. Reversible adhesive based on self-repair behavior. J Adhesion Sci and Technol, 2021, 35: 111–132
33 Wu T, Li Y, Li Y, et al. Oxygen reduction reaction performance of Fe-N/C catalysts from ligand-iron coordinative supramolecular precursors. Nanotechnology, 2019, 30: 305402
34 Cai Q, Mao J, Li Y, et al. A selective etching approach to pore structure control of polymeric precursors: Creating hierarchical porous N, P co-doped carbon nanospheres for semi-solid-state supercapacitors. J Mater Chem A, 2020, 8: 14254–14264
35 Li Y, Li Z, Wu Y, et al. Carbon particles co-doped with N, B and Fe from metal-organic supramolecular polymers for boosted oxygen reduction performance. J Power Sources, 2019, 412: 623–630
36 Wang J, Yu J, Zhang Y, et al. Charge-switchable polymeric complex for glucose-responsive insulin delivery in mice and pigs. Sci Adv, 2019, 5: eaaw4357
37 Jiang C, Qi Z, Jia H, et al. ATP-responsive low-molecular-weight polyethylenimine-based supramolecular assembly via host-guest interaction for gene delivery. Biomacromolecules, 2019, 20: 478–489
38 Feng P, Chen Y, Zhang L, et al. Near-infrared fluorescent nanoprobes for revealing the role of dopamine in drug addiction. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 4359–4368
39 Zhang Y, Chen W, Yang C, et al. Enhancing tumor penetration and targeting using size-minimized and zwitterionic nanomedicines. J Control Release, 2016, 237: 115–124
40 Tarbell J M, Cancel L M. The glycocalyx and its significance in human medicine. J Inter Med, 2016, 280: 97–113
41 Xiao Y, Hu Y, Du J. Controlling blood sugar levels with a glycopolymersome. Mater Horizons, 2019, 6: 2047–2055
42 Liu H, Li Y, Sun K, et al. Dual-responsive surfaces modified with phenylboronic acid-containing polymer brush to reversibly capture and release cancer cells. J Am Chem Soc, 2013, 135: 7603–7609
43 Lv S, Wu Y, Cai K, et al. High drug loading and sub-quantitative loading efficiency of polymeric micelles driven by donor-receptor coordination interactions. J Am Chem Soc, 2018, 140: 1235–1238

44 He H, Chen Y, Li Y, et al. Effective and selective anti-cancer protein delivery via all-functions-in-one nanocarriers coupled with visible light-responsive, reversible protein engineering. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1706710
45 Lee S, Stubelius A, Hamelmann N, et al. Inflammation-responsive drug-conjugated dextran nanoparticles enhance anti-inflammatory drug efficacy. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 40378–40387
46 Qian C, Chen Y, Zhu S, et al. ATP-responsive and near-infrared-emissive nanocarriers for anticancer drug delivery and real-time imaging. Theranostics, 2016, 6: 1053–1064
47 Chaudhary J P, Kholiya F, Vadodariya N, et al. Carboxymethylagarose-based multifunctional hydrogel with super stretchable, self-healable having film and fiber forming properties. Arab J Chem, 2020, 13: 1661–1668
48 Li Y, Yang L, Zeng Y, et al. Self-healing hydrogel with a double dynamic network comprising imine and borate ester linkages. Chem Mater, 2019, 31: 5576–5583
49 Kim C, Ejima H, Yoshie N. Polymers with autonomous self-healing ability and remarkable reprocessability under ambient humidity conditions. J Mater Chem A, 2018, 6: 19643–19652
50 de Souza M, Dubois C, Zhang J, et al. Water activated healing of thiolene boronic ester coatings. Prog Org Coatings, 2020, 139: 105424
51 Wang P, Zhang H, Chai J, et al. A novel single-ion conducting gel polymer electrolyte based on polymeric sodium tartaric acid borate for elevated-temperature sodium metal batteries. Solid State Ionics, 2019, 337: 140–146
52 Narkar A R, Barker B, Clisch M, et al. pH responsive and oxidation resistant wet adhesive based on reversible catechol-boronate complexation. Chem Mater, 2016, 28: 5432–5439
53 Li Z, Lu W, Ngai T, et al. Mussel-inspired multifunctional supramolecular hydrogels with self-healing, shape memory and adhesive properties. Polym Chem, 2016, 7: 5343–5346
54 Cash J J, Kubo T, Bapat A P, et al. Room-temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters. Macromolecules, 2015, 48: 2098–2106
55 Hoshi M, Kaneko N, Nishiyabu R, et al. Formation of emissive nanoparticles from tetraphenylethylene-containing boronate macrocycles: Preparation, characterization and functionalization. J Mater Chem C, 2018, 6: 11052–11062
56 Li H, Zhu L, Zhu X, et al. Glucose detection via glucose-induced disaggregation of ammonium-modified tetraphenylethylene from polyanion. Sens Actuat B Chem, 2017, 246: 819–825
57 Narkar A R, Kendrick C, Bellur K, et al. Rapidly responsive smart adhesive-coated micropillars utilizing catechol-boronate complexation chemistry. Soft Matter, 2019, 15: 5474–5482
58 Nishiyabu R, Iizuka S, Minegishi S, et al. Surface modification of a polyvinyl alcohol sponge with functionalized boronic acids to develop porous materials for multicolor emission, chemical sensing and 3D cell culture. Chem Commun, 2017, 53: 3563–3566
59 Perez-Mitta G, Marmisolle W A, Burr L, et al. Proton-gated rectification regimes in nanofluidic diodes switched by chemical effectors. Small, 2018, 14: 1703144

补充材料

图S1 CP和BP无规共聚合物的化学结构及其交联网络组装过程示意图
图S2 硼酸酯聚合物自组装体形成过程以及Fe^{3+}刻蚀硼酸酯聚合物制备Fe^{3+}-MOPs的机理图
图S3 mPEG2k-diol和PBA-PCL正交连接形成嵌段共聚物及其自组装和降解过程的示意图
图S4 CPICA制备过程示意图
图S5 束状自组装体在酸性条件下的降解过程
图S6 PEA-BAP检测葡萄糖的工作原理
图S7 功能化硼酸修饰PVA海绵, 形成可用于多色发射、化学传感和3D细胞培养的化学定制多孔材料的原理图
图S8 Pt/TiO_2@CNB催化剂的合成示意图及其循环伏安和线性伏安曲线
图S9 Fe-NBC材料的合成路线、LSV曲线对比图以及Fe-NBC循环1000次后LSV曲线对比图
图S10 CS和Fe/Sn-CSs系列材料的制备过程及其LSV曲线图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “硼酸酯聚合物设计、组装和应用”

Design, assembly and application of boronate ester polymer

Liu He[1], Wenkang Wei[1], Yu Luo[1], Yiting Xu[1,2], Birong Zeng[1,2], Weiang Luo[1,2], Guorong Chen[1,2], Conghui Yuan[1,2*] & Lizong Dai[1,2*]

[1] *College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;*
[2] *Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials, Xiamen 361005, China*
* Corresponding authors, E-mail: yuanch@xmu.edu.cn; lzdai@xmu.edu.cn

In the last hundred years, polymer science has been flourishing. Industrial products of polymers have been used in many aspects of our life. Each new polymer and its assembly driving force indicates the blooming of the “new branch” of the towering tree of polymer. Researchers are always looking for new polymer and new self-assembly driving force to imbue the towering tree of polymer with magic. The traditional self-assembly driving forces are limited to noncovalent interactions, such as electrostatic interaction, hydrogen bond, π-effects or Van der Waals interaction. The bonding energy of noncovalent interaction is weak and directionless. Therefore, the as-formed assemblies have the problems of poor stability and low structural order. Compared with the good designability of the assembly building blocks, the driving forces of self-assembly is monotonous and limited. In recent years, interactions like coordination, dynamic covalent bond and host-guest recognition have been introduced into the self-assembly system, which leads to new methods of self-assembly. The structure of self-assembly which depends on strong bond is inert, so it is difficult to realize the intelligent characteristics including irritating response, self-regulation and self-evolution. The driving force of ideal self-assembly should simultaneously have the characteristics of weak bonding strength, directionality and tunable chemical bonds.

Boronate ester polymers, which are formed by incorporating dynamic boronate ester bonds into the main chain, side chain or cross-linking point of polymers, can be described as a new polymer material with high synergy of “stability” and “dynamic”. Stability refers to the high-efficiency condensation ability of phenylboronic acid group with 1,2-diol or 1,3-diol structures and polymers, as well as the protection of polyhydroxy groups, especially phenolic hydroxyl groups. The dynamic feature of boronate ester polymer is due to their reversible cleavage and reformation under the stimulation of temperature, pH and guest molecules. Catechol group is one of the polyhydroxy functional groups used to construct boronate ester polymers. It can form coordination, hydrogen-bonding, electrostatic interaction, with metal ions, inorganic nonmetallic oxides, etc. The introduction of catechol as a building block into boronate ester polymer system could make surface engineering more intelligent. When nitrogen-containing functional groups are present in molecular chains, B-N coordination can also be formed between boronate ester polymer chains. These supramolecular driving forces can induce the self-assembly of boronate ester polymers in solution and interfacial. Boronate ester polymers not only have flexible designability of molecular structure, but also give full play to the intrinsic characteristics of boric acid groups, phenylboronic acid groups and polyol groups. From the molecular structure level, boronate ester polymer is a kind of multifunctional polymer. From the supramolecular point of view, the B-N coordination of boronate ester polymer and the strong interface binding force of catechol has a unique advantage in driving the ordering of polymer chains. Boronate ester polymers have been widely used in surface engineering, intelligent materials, biomedicine, energy storage and other fields, due to its wide range of molecular structure designability and unique B-N coordination between chain segments. In this review, starting from molecular block and self-assembly mechanism, the synthesis strategy, properties, supramolecular behavior and application fields of boronate ester polymers were summarized; the development direction of boronate ester polymer functional materials was prospected.

boronate ester polymer, dynamic covalent bonds, driving force design, self-assembly structure, smart materials

doi: 10.1360/TB-2020-1328