丁二炔类材料拓扑化学聚合行为

李清源^{①②}, 姚奕帆^②, 仇格^{①②}, 张盼^{①②}, 董焕丽^{②*}, 胡文平^{②③}

① 首都师范大学化学系, 光功能材料与器件北京市重点实验室, 北京 100048;

② 中国科学院化学研究所, 中国科学院有机固体重点实验室, 北京 100190;

③ 天津大学理学院化学系, 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072

* 联系人, E-mail: dhl522@iccas.ac.cn

2016-04-08 收稿, 2016-05-22 修回, 2016-05-24 接受, 2016-08-11 网络版发表

国家自然科学基金(51222306, 91433115, 51203094)、北京市科技新星(Z131101000413038)、北京市属高校创新团队建设提升计划(IDHT20140512)和北京市自然科学基金-北京市科学技术研究院联合项目(L140005)资助

摘要 丁二炔类材料(diacetylenes)由于其独特的聚合方式(即拓扑化学聚合, topochemical polymerization)以及聚合后形成的共轭高分子材料表现出优异的电学、非线性光学等特性, 很早就受到了人们的广泛关注. 当然, 不是所有的丁二炔类化合物都能发生晶体内的拓扑化学聚合反应, 这需要丁二炔单体分子在固态下首先要满足一定的分子堆积结构, 同时还需要有合适的外界条件, 譬如加热、光照、 γ 射线辐射等条件来刺激该反应的发生. 本文从分子结构的设计合成和超分子化学结构的构建两个角度出发, 系统总结了能够实现丁二炔类材料发生晶体内拓扑化学聚合的各种策略, 讨论了相关丁二炔类化合物的反应特性及反应后的分子结构特征, 最后简要介绍了聚丁二炔类共轭高分子材料在光、电、传感等领域的潜在应用. 通过本文对丁二炔类材料拓扑化学聚合行为研究的系统总结, 希望能够再次激起化学工作者对于利用拓扑化学聚合反应来制备共轭高分子材料的研究兴趣, 从化学合成的角度进一步发展一些新的可发生拓扑化学聚合反应的单体分子结构单元, 丰富该类材料体系, 促进相关研究的发展.

关键词 丁二炔衍生物, 拓扑化学聚合, 固体聚合活性, 超分子工程, 聚丁二炔类共轭高分子材料

聚丁二炔类材料(polydiacetylenes)作为第一代共轭高分子材料, 其 π 电子可以沿着共轭碳-碳三键、碳-碳双键骨架高度离域, 表现出优异的电学、非线性光学等特性, 因此自20世纪70年代以来, 该类材料就受到了人们的广泛关注和研究^[1,2]. 聚丁二炔类材料的另一个独特之处是, 它是目前报道的最早也是唯一一类可以通过单体晶体内拓扑化学聚合反应来制备的共轭高分子材料, 其反应过程具有无溶剂、环境友好、立体和区域选择性产率高等特点^[3], 可以获得大尺寸的聚丁二炔类共轭高分子晶体(大尺寸高分子材料晶体的获得一直都是高分子科学领域中的挑战性课题之一), 其高度有序且确定的分子堆积结构特

征为高分子材料本征电荷传输特性及光学性能的研究提供了良好的研究平台. 因此, 关于丁二炔类材料拓扑化学聚合行为的研究曾一度成为高分子科学领域中的热点之一.

早在1969年, Wegner^[4]就发现固态下丁二炔类分子可以通过1,4-加成实现晶体内的拓扑化学聚合, 得到共轭聚丁二炔类高分子晶态材料. 在拓扑聚合发生的过程中, 由于分子位移, 晶格内化学键发生应变, 键角也会发生变化, 经常伴随着晶体的开裂现象. 拓扑聚合反应过程是一类特殊的相转变过程^[5], 对于一个确定的丁二炔类化合物晶体来说, 它是否可以在加热、光照、 γ 射线辐射或者高压条件下发生

引用格式: 李清源, 姚奕帆, 仇格, 等. 丁二炔类材料拓扑化学聚合行为. 科学通报, 2016, 61: 2688–2706

Li Q Y, Yao Y F, Qiu G, et al. Topochemical polymerization of diacetylenes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2688–2706, doi: 10.1360/N972016-00462

拓扑化学聚合, 主要取决于其晶体中的分子堆积方式^[6]. 大量研究表明, 能够发生拓扑化学聚合反应的丁二炔类单体的晶格参数通常需要满足以下几个经验特征: 即 $d \approx 5 \text{ \AA}$, $\varphi \approx 45^\circ$, $R_{1,4} < 4 \text{ \AA}$ (如图1所示), 其中阵列中单体的堆积距离为 d , 棒状丁二炔类单体与堆积轴线之间的夹角为 φ , 反应原子C和C'之间的距离为 $R_{1,4}$ ^[5-9]. 为了实现这样一种特定的分子堆积排列, 通常有两种策略: 一种是进行分子结构的合理设计, 特别是对侧基基团的调控, 使分子间存在着一定的相互作用, 如氢键、协同组装、 $\pi \cdots \pi$ 相互作用等, 可以实现对分子排列方式的有效控制, 从而达到使单体分子发生固态拓扑化学聚合的目的^[10,11]. 取代基的改变同时对所得聚合物的光电特性也能起到很好的调控作用^[12]. 然而对于很多丁二炔类分子来说, 其分子的堆积方向和间距是不能满足发生拓扑化学聚合反应的条件的. 针对这一问题, Lauher课题组^[13]探索出了一种主客体共结晶控制组装结构的策略, 通过主体分子组装模板的作用, 成功实现了许多客体丁二炔类分子的可控组装及拓扑化学聚合反应, 这是调控分子堆积方式的另一种策略. 目前, 许多芳基/杂芳基等基团直接与炔基组分相连或含有更多炔基单元的丁二炔类单体分子被进一步设计合成出来, 通过接下来的一步甚至多步1,4-加成反应, 制备出了许多新型的具有更高共轭程度的丁二炔类高分子晶态材料, 在很多领域显示了广阔的应用前景.

本文系统总结了目前丁二炔类材料拓扑化学聚合行为研究方面的进展, 主要从分子结构设计合成及超分子共晶模板组装两个方面的策略出发, 对能够发生固相拓扑聚合的丁二炔分子进行分类总结, 希望对接下来合理设计合成丁二炔类单体分子, 进

而实现新型聚丁二炔类材料的制备提供一个很好的借鉴与指导作用, 同时希望激起化学工作者对用拓扑化学聚合反应来制备共轭高分子材料的研究兴趣, 从化学合成的角度进一步发展一些新的可发生拓扑化学聚合反应的单体分子结构单元, 丰富该类材料体系, 促进相关研究的发展.

1 分子结构设计合成策略

为了实现丁二炔类分子的拓扑化学聚合反应, 化学工作者从分子结构设计角度出发(主要包括侧基工程和共轭骨架结构的拓展)合成出了大量的丁二炔类衍生物分子. 丁二炔类分子可根据结构特征大概分为如下5种类型: $R-C \equiv C-C \equiv C-R'$ 型双取代丁二炔类衍生物、 $R-C \equiv C-C \equiv C-H$ 型单取代丁二炔类衍生物、含3个及3个以上炔基的炔烃体系、 $R-C \equiv C-C \equiv C-X-C \equiv C-C \equiv C-R$ 型含间隔基的丁二炔类衍生物.

1.1 $R-C \equiv C-C \equiv C-R'$ 型丁二炔类衍生物

通常, 只有取代基之间能够形成氢键或者取代基具有高的偶极矩的丁二炔衍生物分子能够发生拓扑聚合反应^[11]. 由于氨基酯基团之间能够相互形成氢键, 因此取代基中含有氨基酯基的丁二炔类衍生物是一类被广泛研究的材料, 如图2所示. 虽然取代基中含有氨基酯基团的丁二炔衍生物在加热时几乎没有聚合活性, 然而在紫外光、X射线或 γ 射线的照射下却能表现出较高的聚合活性^[14]. 这可能是由于热聚合时需要的活化能高, 而光照、 γ 射线的活化能相对较低. 但光照聚合有时又会存在单体激发态被聚合物链猝灭的问题. 如化合物 15 ^[14-16]在加热时单体到聚合物的转化率大约为0.5%, 但是在紫外光或 γ 射线辐射下就表现出很高的转化率. 化合物 8 ^[17]在加热聚合时转化率不足5%, 要想获得高的聚合率就必须用 γ 射线照射. 化合物 $1 \sim 15$ 为取代基中含有氨基酯基的对称取代的丁二炔类衍生物, 其中只有化合物 10 ^[18]和化合物 12 ^[19]不能发生固相拓扑聚合反应. Tachibana等人^[19]研究了一系列含有氨基酯基的丁二炔衍生物, 例如化合物 $11 \sim 13$, 它们的区别在于与炔基直接相连的烷基链长度不同, 奇偶效应的存在使烷基链长度对聚合反应活性有影响, 所以化合物 11 和 13 在 γ 射线照射下可以聚合, 而化合物 12 在相同条件下却不能聚合. 当烷基链不与炔基直接相连时则烷基链长度对

图1 丁二炔衍生物的固相拓扑聚合过程

Figure 1 Topochemical polymerization of diacetylenes in solid states

图2 R-C≡C-C≡C-R'型丁二炔类衍生物分子结构式(蓝色标记的分子不能发生拓扑聚合反应)

Figure 2 The chemical structures of R-C≡C-C≡C-R' diacetylenes (the molecule cannot polymerize marked blue)

聚合反应活性没有影响,例如化合物**14**^[20]在 γ 射线的照射下都能发生固相聚合反应.取代基中含有磺酸酯基团的丁二炔类衍生物也是一类研究较多的分子.化合物**16~24**是取代基中含有磺酸酯基团对称取代的丁二炔衍生物. Ando等人^[21]对化合物**16**和化合物**18~22**在加热和紫外光下的反应活性进行了研究,试图找出影响分子发生拓扑聚合反应活性的原因.他们认为拓扑聚合的反应活性不仅与单体单元在晶体中的堆积方式有关,还与聚合后晶格应变以及聚合过程中发生重排时分子内和分子间的能量变化有关. Nanukashvili等人^[22]在研究含有不饱和烃取代的丁二炔衍生物(化合物**28**)的聚合行为时,认为化合物**28**和

29在紫外光照射下不能100%聚合,这可能是由于分子的堆积不能完全满足拓扑聚合条件所导致的. Bertault等人^[18]设计合成了一系列含有不对称取代基的丁二炔衍生物,化合物**35~45**,发现除化合物**38**,其他化合物无论是加热,还是暴露在紫外光或 γ 射线下均能实现由单体晶体到聚合物晶体的转变. 化合物**46**是经常被用来研究的一种可以热致或光致变色材料^[23,24]. Baughman和Yee^[25]发现含有不对称取代基的化合物**47~49**在 γ 射线下都可以发生固相拓扑聚合反应,并且它们在发生1,4-加成聚合反应时是按照头对尾的方式连接的,他们同时发现环形化合物**87**也可以发生固相拓扑聚合反应.

为了提高聚丁二炔类材料的光电性能,许多新的丁二炔分子被设计和合成出来,如氮原子、硫原子、芳烃或杂芳烃直接与炔基相连时可以与丁二炔骨架发生共轭,提高共轭骨架的长度.但是对于这些含有功能基团的分子,对称取代很难使分子在晶体中的堆积满足发生拓扑聚合的条件,一般需要在炔基的一端接上能够调节分子堆积方式的官能团.如对称取代的化合物**51**^[26],咪唑基直接与丁二炔相连,分子在晶体中的堆积不满足聚合的条件,如果在咪唑基与炔基之间插入1个亚甲基^[27](化合物**33**)就可以在 γ 射线或加热的条件下发生聚合.然而化合物**34**^[27]和化合物**50**^[27]由于相邻分子之间的堆积距离小于标准距离,因此也不能发生拓扑聚合.不对称取代的化合物**52**^[28],咪唑基直接与炔基相连,在加热、紫外光照射或 γ 射线下都可发生固相拓扑聚合反应,聚合物的可见光吸收边缘可以扩展到近800 nm, π 共轭长度高于当时的丁二炔体系. Tabata等人^[29]设计合成的2个新的不对称取代的化合物**53a**和**53b**,其聚合物的可见光吸收边缘可以扩展到近900 nm. 化合物**54**^[30]被认为是理想的光电材料,但是化合物**54a**和**54c**由于分子在晶体中的堆积不满足Baughman的条件,因此不能发生聚合反应. 化合物**54b**在150℃加热, 24 h内就可完全聚合,但是在紫外光或 γ 射线,却不能完全聚合,这可能是由于聚合物晶格点阵与单体点阵的错位阻止了进一步的聚合. 硫原子直接与炔基相连的化合物**55~57**^[31],由于另一个取代基含有氨基有利于分子的堆积,因此化合物**55~57**在加热、紫外光和 γ 射线照射下都可以发生1,4-加成拓扑聚合反应. 苯基直接与丁二炔相连的丁二炔衍生物**58**,在 γ 射线下不能发生聚合反应^[5],含有三氟甲基取代的苯基丁二炔**59**中,只有化合物**59b**, **59c**和**59s**在 γ 射线或紫外光辐射下能发生聚合^[32]. 直接与炔基相连的两个苯环上分别含有推电子基团和供电子基团的丁二炔类衍生物,化合物**60**^[33]和**61**^[34],但是它们的聚合活性却不同:化合物**60**在加热或光照可以发生固相拓扑聚合反应,而化合物**61**在加热时却显示液晶的行为. 化合物**62**利用分子间稳定的C-H $\cdots\pi$ 相互作用有效地控制分子在晶体中的堆积方式,其中化合物**62b**能够发生拓扑聚合反应^[35]. Tripathy课题组^[36]设计合成了一系列含有嘧啶取代基的丁二炔衍生物**63a~e**,但是只有化合物**63e**可以在 γ 射线照射下发生固相拓扑聚合反应,单体到聚合物的转化率只有

68%,他们认为是当丁二炔组分一端接的取代基较为刚硬时,另一端的取代基应该具有较高程度的灵活性才能使分子的堆积满足拓扑聚合的条件. Sarkar等人^[37~39]设计合成了一系列含有杂芳基取代基的丁二炔衍生物**64~86**,并研究了它们的聚合活性. 取代基中含有连噻唑基团的丁二炔衍生物**88**^[40],虽然化合物**88b**的晶体堆积方式满足拓扑聚合的条件,但是由于分子构型较为刚硬的芳基直接与炔基相连,也不能发生固相拓扑聚合. 取代基中含有四硫富瓦烯基的化合物**89**^[41]晶体暴露在紫外光或 γ 射线下即可发生1,4-加成固相拓扑聚合反应. 最近关于丁二炔材料拓扑化学聚合行为的研究发现,化合物**90a**, **90b**和**91**的纳米聚集体在紫外光照射下只有化合物**90b**能够发生1,4-加成固相聚合反应^[42]. 含有苯基二茂铁取代基的丁二炔衍生物,化合物**92a**和**92b**,苯基二茂铁基直接与丁二炔骨架相连获得了最大的 π 共轭效应,然而由于空间位阻作用,这两种化合物都不能发生1,4-加成固相拓扑聚合反应^[43].

1.2 R-C $\equiv$ C-C $\equiv$ C-H型丁二炔类衍生物

虽然关于丁二炔体系的拓扑聚合研究已经很广泛,但是关于端基炔的拓扑聚合研究却很少. Iwamura课题组^[44]在研究有机铁磁体时,合成了化合物**93**和**94**(图3). 其中化合物**93**在120℃下加热24 h就可发生100%聚合,而化合物**94**无论是在加热、紫外光照还是 γ 射线辐射均不能发生聚合反应. 而当化合物**93**与**94**形成共晶,化合物**93**的比例大于等于化合物**94**的比例时,也能在加热时发生聚合反应.

1.3 三个及三个以上炔基的炔烃体系

(i) 己三炔体系. 早在1973年, Wegner课题组^[45]就对含有3个炔基的己三炔体系(化合物**95~99**,图4)的固相拓扑聚合行为进行过研究,但是研究表明

图3 端基炔型丁二炔衍生物分子结构式(蓝色标记的分子不能发生拓扑聚合反应)

Figure 3 Molecular structures of some terminal diacetylene derivatives(The molecule cannot polymerize marked blue)

它们的拓扑聚合是通过1,4-加成完成的,剩下的一个炔基作为取代基的一部分连在双键,单键和三键交替的碳骨架两侧。直到1994年Enkelmann^[46]才对含有3个炔基分子的1,6-加成固相拓扑聚合行为进行了研究(图5),其中 $d \approx 7.4 \text{ \AA}$, $\varphi \approx 28^\circ$, $R_{1,6} \approx 3.5 \text{ \AA}$,但是Enkelmann在对化合物**100~102**在紫外光照射下的聚合行为研究时发现除了化合物**100**没有固相反应活性外,化合物**101**和**102**都是按1,4-加成的方式发生固相拓扑聚合。而已三炔体系真正实现1,6-加成的固相拓扑聚合反应是通过形成主-客体体系的共晶来实现的^[47~49]。

(ii) 辛四炔体系。对于辛四炔衍生物来说,发生固相拓扑聚合反应有多种聚合方式,对于对称取代的辛四炔衍生物的聚合反应过程如图6所示,如果是不对称取代辛四炔衍生物,还要再加上一种聚合途径即5,8-加成。然而对于辛四炔衍生物来说,通过两步连续的1,4-加成反应形成梯形聚合物是不可能的(图6(d)),这是因为要么反应产物将具有过高的分子内应变能,要么完成反应将需要过大的位移^[25]。Baughman和Yee^[25]研究了化合物**103**和**104**的聚合行为,测得化合物**103**单晶中聚合物链的重复间距为 $4.75 \text{ \AA}$,由此可以确定聚合反应发生在邻近分子的丁二炔基团之间,但是无法确定是发生的1,4-加成还是3,6-加成。单晶X-射线衍射测量结果表明化合物**104**的聚合是通过1,4-加成完成的。Nakanishi课题组^[50]对化合物**105~109**的聚合反应进行研究,发现它们也是通过1,4-加成的方式发生固相聚合反应的。Chen等人^[51]对化合物**110**进行热分析,认为化合物**110**在加热时可以确定按照某种有序的方式发生固相聚合反应,再根据晶体的堆积数据认为化合物**110**的固相聚合很可能是通过1,4-加成进行的。化合物**112**和**113**^[52]在加热时不同于以上的1,4-加成聚合反应,而是先经由1,2-加成反应,接着通过环化反应形成不规则芳烃产物。化合物**111a**, **111b**和**111c**^[53]在加热或经紫外光照射后也是发生1,2-加成反应,但当吡啶组分可以与有机酸形成盐时,晶体的结构发生改变,改变后的晶体结构能够满足1,4-加成的条件。

(iii) 癸五炔体系。由于含奇数个共轭炔基的单体不能用简单的氧化偶合方法合成,因此基本上没有关于癸五炔单体的报道。Diederich课题组^[54]用溶液喷射闪光真空热解(solution-spray flash vacuum pyrolysis)的方法合成了化合物**114**,化合物**114**的晶体结构分析表明分子在晶体中的堆积有利于进行固

相拓扑聚合反应,相邻分子链最近的碳原子之间的距离为 $3.645 \text{ \AA}$,相邻分子的中心点之间的距离为 $5.218 \text{ \AA}$ 。Nakanishi课题组^[50]认为癸五炔体系能够像六炔基体系一样形成梯形聚合物。

(iv) 六炔基体系。含有6个炔基的单体非常活泼,在没有光源或射线源的情况下,加热甚至在室温下就可以逐步发生固相聚合反应^[50]。Okada等人^[55]在研究化合物**115**的固相聚合过程时,提出如图7所示的聚合方案。首先相邻的两个分子在1,4-位发生1,4-加成,形成聚合物**1**。然后在原始单体的9,12-位继续发生1,4-加成反应生成梯形聚合物**2**。最后共轭聚合物**2**内部发生键重组,成环芳构化形成聚合物**3**。然而并不是所有的含有6个炔基的体系都能形成梯形聚合物。Inayama等人^[56]在研究化合物**116~118**的聚合行为时发现:当加热时所有的化合物都发生了固相聚合反应。由于酯基间没有强的分子间相互作用,分子取向很容易在聚合过程中变得无序,所以化合物**118**从聚合的开始阶段就以一种无规的方式进行。羟基和氨基酯基之间能够形成氢键,有利于分子在晶体中的有序堆积,因此在聚合开始阶段能够形成线性聚合物,但是进一步聚合发现只有化合物**117**能够形成梯形聚合物。

1.4 R-C≡C-C≡C-X-C≡C-C≡C-R型丁二炔类衍生物

两个丁二炔之间含有间隔基的体系在发生固相拓扑聚合反应时可以按图8所示的步骤进行,即通过两步相反方向的1,4-加成聚合反应形成梯形聚合物,但是能否发生1,4-加成固相聚合反应主要是由分子在晶体中的堆积方式决定的。化合物**122**^[57]在 273 K 用 γ 射线辐射可以发生1,4-加成固相聚合反应形成聚合物**4**(图8),当温度达到 298 K 时脂肪链的有序堆积程度降低,此时无论加热还是 γ 射线辐射都不能使之发生聚合。间隔基为亚甲基的化合物**119a**, **119b**和**119c**(图9)^[58]在 γ 射线辐射的初始阶段都能发生1,4-加成固相聚合反应生成聚合物**4**,然而由于化合物**119a**中的间隔基较短,其周围的丁二炔组分活动性较低,使得聚合物**4**中的丁二炔组分在进一步聚合时运动受限,因此只有化合物**119b**和**119c**在 γ 射线下进一步发生固相聚合反应生成梯形聚合物**5**。化合物**120a**, **120b**和**120c**^[59]的间隔基为刚性较强的芳基,在紫外光或 γ 射线,化合物**120a**很稳定不能发生固相聚

图4 含有3个及3个以上炔基的炔烃体系的分子结构式

Figure 4 Molecular structures of derivatives containing three or more than three alkynyl groups

图5 己三炔体系的1,6-加成固相拓扑聚合过程

Figure 5 Topochemical solid-state 1,6-polymerization scheme of triacetylenes

合, 而化合物**120b**和**120c**也只能通过1,4-加成聚合形成单链聚合物. 化合物**121**^[60]在温度高于80℃时就有固相聚合活性, 其在100℃下加热400 h后就可完全聚合生成梯形聚合物. 间隔基为共轭三烯的化合物**123**^[61]在用紫外光照射的初始阶段可以发生1,4-加成

固相聚合反应, 但是所得的最终聚合产物结晶度很低, 猜测聚合的后期阶段可能含有非拓扑聚合的过程.

2 超分子共晶协同组装策略

在采用分子结构设计合成策略实现丁二炔类分子拓扑化学聚合研究的同时, 许多课题组也在试图通过超分子化学或晶体工程手段来有效地控制分子的堆积方式, 从而实现固相拓扑聚合反应的控制. Lauher和Fowler课题组^[13,47]通过用主体分子来控制客体分子丁二炔类单体的堆积方式从而使其能够发生固相拓扑聚合, 这种手段被称为主客体共结晶的方法. 譬如, 在主体分子**H1**(图10)与客体分子**G1**形成的共晶体系中, 丁二炔类衍生物**G1**的堆积距离 $d=4.7$ Å, 分子主链与堆积轴线之间的夹角 $\varphi=56.3^\circ$, 虽然不能很好地满足拓扑聚合的晶格参数, 但是加热时却可以发生聚合. 为了证实这个方法的通用性, 他们还设计合成了主体分子**H3**与客体分子**G3**, **H3/G3**共晶的结

图6 对称取代的辛四炔衍生物几种可能的聚合方式的晶体堆积示意图. (a) 通过1,8-加成形成聚辛四炔; (b) 通过1,6-加成形成聚己三炔; (c) 通过3,6-加成形成聚丁二炔; (d) 通过两次连续的1,4-加成形成梯形聚合物

Figure 6 Schematic crystal packing for several possible modes of symmetrical substituted octatetrayne polymerization. (a) Polytetraacetylene formation via 1,8-addition; (b) polytriacetylene formation via 1,6-addition; (c) polydiacetylene formation via 3,6-addition; (d) ladder polymer formation via two sequential 1,4-additions

图7 含6个炔基的单体固相聚合反应的过程
Figure 7 Solid state reaction steps of dodecahexaynes

图8 $R-C\equiv C-C\equiv C-X-C\equiv C-C\equiv C-R$ 型丁二炔类衍生物的固相聚合反应的过程
Figure 8 Topochemical solid-state polymerization of the $R-C\equiv C-C\equiv C-X-C\equiv C-C\equiv C-R$ diacetylenes

构参数虽然仍有一些超出理想的范围,但是通过实验证实确实发生了固相聚合反应^[13,47]. 甘氨酸的草酰胺**H2**与丁二炔的双吡啶取代物**G2**形成的共晶体系**H2/G2**, 丁二炔衍生物在晶体中的堆积很好的满足了拓扑聚合的条件(图11(a)), 在温和的条件下退火处

理,就可实现单体晶体到聚合物晶体的完全转化^[47]. 化合物**G4**不能发生拓扑聚合反应^[62], 但是如果与化合物**H2**形成共晶体系即可在紫外光或 γ 射线辐射下实现聚合^[63,64]. 主体分子**H10**与含有3个炔的客体分子**G7**以2:1的比例形成共晶**H10₂/G7**, 单体的堆积距

图9 一些 $R-C\equiv C-C\equiv C-X-C\equiv C-C\equiv C-R$ 型丁二炔类衍生物分子结构式

Figure 9 The molecular structures of some $R-C\equiv C-C\equiv C-X-C\equiv C-C\equiv C-R$ diacetylenes

离 $d=7.14\text{ \AA}$ 小于理想的 d 值 $7.4\text{ \AA}$, 加热和紫外光照射都不能使淡粉色的晶体颜色进一步加深, 虽然 γ 射线可以使己三炔的衍生物**G7**发生1,6-加成反应, 转化率达70%, 但是 γ 射线能量过高容易造成分解反应^[47,49]. 如果把主体分子由**H10**换成**H11**, 共晶**H11₂/G7**中单体的堆积距离 $d=7.28\text{ \AA}$, 更接近理想的 d 值, 加热即可发生明显的聚合反应, 在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热72 h后聚合完成^[49]. Lauher课题组^[65]还把主客体共晶的方法应用于端基炔的拓扑聚合反应上, 化合物**G5**能与化合物**H5**形成共晶, 化合物**G6**与化合物**H2**可以形成有机盐, 利用有机盐的弱相互作用实现超分子自组装, 制备了芳基直接与端基炔相连的聚合物单晶(图11(b))^[66]. 两个碘原子取代的丁二炔**G8**形成针状晶体, 沿着分子轴的方向无序排列, 但可以利用碘原子的路易斯酸性与路易斯碱形成共晶^[67]. 化合物**H4**和**H5**利用吡啶与碘原子之间强的卤键与化合物**G8**形成共晶, 但是在共晶体系**H4/G8**与**H5/G8**中丁二炔单体也很难聚合, 只有在极高的压力(3~6 GPa)下才能发生聚合^[68,69]. 为了克服碘原子周围的空间位阻, 用直链烷基腈代替平面的吡啶基与化合物**G8**形成共晶, 共晶体系**H7/G8**极易聚合^[67]. 基于主体分子烷基链的长度不同, 共晶在聚合时显示出了奇偶效应^[68]. 化合物**G8**在与化合物**H7**和**H9**形成共晶时, 主/客体比为1:2, 单体在室温下即可自发聚合, 然而化合物**H6**和**H8**在与客体分子**G8**形成共晶时, 主/客体比为1:1, 此时形成的共晶无法发生聚合反应. 在

室温下极不稳定的化合物**G9**, 也可以在低温下和化合物**H4**, **H8**形成共晶, 然后加热形成稳定的共轭聚合物^[70].

利用苯基-全氟苯基之间的相互作用也是一种控制分子在晶体中堆积方式的手段. Dougherty课题组^[10]利用这种相互作用使共晶**58·124**和晶体**125**中的丁二炔组分发生拓扑聚合反应. 而后, Frauenrath课题组^[71-73]也进行了相关的研究. 化合物**126~128**的晶体在紫外光照射下都不发生固相拓扑聚合反应, 尽管化合物**127**的分子在晶体中的堆积方式满足聚合条件. 化合物**126**和**127**按1:1的比例形成的共晶, 由于存在苯基-全氟苯基相互作用, 因此在紫外光下可以发生拓扑聚合反应. 化合物**128**与共晶**126·127**的反应活性不同可以用由苯基-全氟苯基相互作用来控制的单体堆积方式有微小的差别来解释(图11(c))^[71]. 化合物**129~131**的分子堆积不满足聚合的条件, 紫外光照射下也确实不发生聚合. 理论分析共晶**127·129**与化合物**132**的晶体结构能够发生固相拓扑聚合反应, 然而只有化合物**132**的晶体在紫外光照射下发生明显的聚合反应, 共晶**127·129**的聚合程度很低^[72]. 不对称取代的己三炔衍生物**135**的单晶和共晶**133·137**沿着[010]晶轴的几何参数满足1,6-加成固相聚合的条件, 而己三炔组分沿着[110]晶轴方向的堆积满足1,4-加成固相聚合的条件, 而他们没能得到不对称取代的己三炔衍生物**136**的单晶和己三炔的衍生物**134**和**137**形成的共晶. 在紫外光照射下, 存在苯基-全氟

图 10 利用超分子共晶协同组装策略实现拓扑聚合反应的分子结构式
Figure 10 Molecular structures of using supramolecular co-crystallization assembly

图 11 (网络版彩色)丁二炔类分子发生固态聚合的策略. (a) 主体分子**H2**通过氢键的作用控制客体分子**G2**的分子堆积,使其能够发生拓扑聚合反应^[49]; (b) 主客体分子之间通过形成盐这种弱相互作用来控制分子的堆积,使其能够发生拓扑聚合反应^[66]; (c) 利用苯基-全氟苯基的堆积作用发生拓扑聚合反应的过程^[71]; (d) 以嵌段共聚物**PS-b-PAA**为模板的丁二炔衍生物光照聚合过程^[75]

Figure 11 (Color online) A designed single-crystal-to-single-crystal diacetylene polymerization. (a) The guest molecule **G2** can achieve single-crystal-to-single-crystal polymerization by form a hydrogen-bonded with the oxalamide host molecule **H2**; (b) weak interactions dominating the supramolecular self-assembly in a salt to single-crystal-to-single-crystal diacetylene polymerization; (c) the topochemical polymerization of diacetylenes utilizing perfluorophenyl-phenyl interactions; (d) chemical structures of the block copolymer **PS-b-PAA**, the monomer **IDA**, and the corresponding polydiacetylene after the block copolymers-templated photopolymerization of the supramolecular ensemble **PS-b-(PAA-sg-IDA)**

苯基相互作用的共晶**133-137**和化合物**135**的单晶发生1,4-加成固相拓扑聚合反应而不发生1,6-加成聚合的原因可用取代基和聚合单元之间存在的作用来解释,而不存在苯基-全氟苯基相互作用的化合物**133**,**134**和**137**不发生固相聚合反应^[73].

最近,研究发现水也可以作为一种有效的分子控制手段,使没有聚合活性的分子变成有聚合活性的分子. Fahsi等人^[74]设计合成了咪唑基和苯并咪唑基取代的丁二炔类衍生物. 其中,化合物**138a**的单晶无法得到;化合物**138b**的晶体结构中,有机分子围绕在水分子的周围,丁二炔组分的堆积不适合发生拓扑聚合反应;在加热条件下,化合物**138b**会发生分解. 如果在化合物**139a**的晶格中插入水分子变成化合物**139b**,在C-H $\cdots$ N, C-H $\cdots$ π 和 $\pi\cdots\pi$ 的作用下,丁二炔组分的堆积完全满足拓扑聚合的条件,在加热的条件下就会发生拓扑聚合反应. 以嵌段共聚物PS-*b*-PAA为模板,二苯基丁二炔的衍生物**140**中的咪唑基可以和模板中的丙烯酸之间形成氢键,进而实现分子的有效排列,同时由嵌段共聚物引起的微相分离结构能够进一步提高二苯基丁二炔衍生物单体分子的有序排列,从而有效地驱动了二苯基丁二炔的衍生物**140**在溶液和薄膜中发生固相拓扑聚合反应

(图11(d))^[75].

3 应用领域

聚丁二炔类材料因其沿着聚合物链骨架方向的高度离域的 π 电子作用,使其具有优异的电学和光学性能,因此在光电领域受到广泛关注. 聚丁二炔单晶可以由区域规整排列的丁二炔单晶通过固相拓扑聚合制备,在整个聚合物链中可以形成高度延伸的 π 共轭体系,被认为是研究一维电荷传输的模型体系. 理论计算和飞行时间法测量表明,聚丁二炔单晶有望获得高的迁移率^[76-78]. 然而,目前基于聚丁二炔材料的薄膜场效应晶体管的迁移率最高只有 $3.8\text{ cm}^2/(\text{V s})$ ^[79]. 聚丁二炔类材料还具有高的三阶非线性光学系数,被认为是波导全光开关器件的理想材料^[80-82]. 目前,一些课题组也利用丁二炔组分独特的聚合方式成功地制备了碳材料(图12),如用吡咯、吡啶及其他胺类分子等路易斯碱与化合物**G8**的聚合物反应,脱去碘原子,在温和的条件下制备碳纳米材料^[83];由含有两个丁二炔基团的大环通过加热的方法制备了纳米管^[84-86]、纳米棒^[87],甚至利用含有6个炔基的两亲分子的单分子层在室温下就可以制备可以发生功能化的碳纳米片^[88]. 然而应用最广的传感领域是基于丁

图12 (网络版彩色)(a) PIDA与路易斯碱反应形成一维碳纤维^[83]; (b) 含有丁二炔组分的环状化合物**141**通过氢键自主装成圆柱状,然后加热发生聚合反应^[84]

Figure 12 (Color online) (a) The reaction between PIDA and Lewis bases to generate one-dimensional carbon nanomaterial; (b) diacetylene macrocycle **141** self-assembled into columns via amide hydrogen bonds. Upon heating the diacetylene units may undergo a topochemical polymerization to yield polydiacetylenes

图 13 (网络版彩图)(a) 聚丁二炔的结构式; (b) 外界刺激下它的颜色变化(上面)及对应的荧光变化(下面); (c) 为两种相的荧光光谱图^[99]

Figure 13 (Color online) (a) Structure of a polydiacetylene; and (b) its color (top) /fluorescence (bottom) changes, and (c) fluorescence spectral changes upon stimulation^[99]

二炔类材料在外界(如温度^[24,89-91]、光^[23]、pH^[92]、机械力^[93]、水^[94,95]、溶剂^[96]、电场^[97]、磁场^[98])刺激下可以发生颜色的变化(一般是由蓝色变为红色)以及荧光的改变(由无到有),如图13所示. 发生这种颜色变化的原因还没有得到准确的解释^[99],早期的观点是刺激导致聚丁二炔骨架发生从双键-三键交替出现到四个双键的转化. 现在的观点是,在外界刺激下聚丁二炔分子发生链构象的变化使得聚丁二炔侧基移动的自由程度及其结构无序性增加,从而造成平面性降低及共轭程度的减小及其光谱特性的变化^[97].

4 总结与展望

自导电聚合物被发现以来,聚合物光电材料由于其质轻、价廉、柔韧性好等特点在许多光电器件中受到了广泛的关注和研究,显示了重要的应用前景^[101-103]. 目前,上千种新型聚合物半导体材料被成功地设计合成出来^[104,105],其相关器件性能也获得了显著的提高,譬如目前报道的聚合物场效应晶体管器件的载流子迁移率已经达到 $71 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ^[106-108],我们有理由相信这个数值还将被不断刷新. 但是,目前该领域中仍然存在的挑战性科学问题是聚合物材

料结构与性能关系的研究,聚合物半导体材料的极限迁移率到底能有多高,聚合物材料中的电荷传输机制的研究等. 这些问题的解决需要我们最好能够获得具有高度有序、结晶性好的聚合物聚集态结构,譬如单晶^[109,110],因为单晶具有分子长程有序、无晶界、缺陷密度低,已经被证实是用来研究无机及有机小分子半导体材料结构与性能关系和实现高性能器件的最佳选择^[111-114]. 但是,如何获得高质量大尺寸的聚合物单晶一直都是高分子化学中的挑战性课题之一,加之共轭高分子更复杂的分子结构及富电子的体系,关于其结晶行为的研究还很少,机理也很不清楚^[115-117]. 丁二炔作为目前报道的唯一一类能够通过拓扑化学聚合获得共轭高分子晶体的材料,为我们获得大尺寸聚合物晶体提供了一种解决途径. 因此在本文中我们对该类材料的拓扑化学聚合行为的研究情况进行了一个系统全面的汇总. 希望加强科学工作者对聚丁二炔类晶体材料的进一步开发及其在相关领域的研究,同时也能够激起化学工作者发展更多的具有拓扑化学聚合反应特性的分子材料,从而获得一些新型的共轭高分子晶体的材料体系,为构筑共轭高分子晶体器件及揭示结构与性能关系、电荷传输特性提供很好的研究平台.

参考文献

- 1 Heeger A J. Semiconducting polymers: The third generation. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2354-2371
- 2 Agrawal G P, Cojan C, Flytzanis C. Non-linear optical-properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers. *Phys Rev B*, 1978, 17: 776-789
- 3 Ramamurthy V, Venkatesan K. Photochemical reactions of organic crystals. *Chem Rev*, 1987, 87: 433-481
- 4 Wegner G. Topochemical reactions of monomers with conjugated triple bonds. I. Polymerization of 2,4-hexadiyn-1,6-diols derivatives in crystalline state. *Z Naturforsch*, 1969, B24: 824-826

- 5 Enkelmann V. Structural aspects of the topochemical polymerization of diacetylenes. *Adv Polym Sci*, 1984, 63: 91–136
- 6 Baughman R H. Solid-state polymerization of diacetylenes. *J Appl Phys*, 1972, 43: 4362–4370
- 7 Enkelmann V, Wegner G. Crystallographic analysis of a topochemical polymerization. *Angew Chem Int Ed*, 1977, 16: 416
- 8 Albouy P A, Keller P, Pouget J P. Structural and optical studies of the topochemical polymerization mechanism of the bis(para-toluenesulfonate) of 2,4-hexadiyne-1,6-diol. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 6556–6561
- 9 Baughman R H. Solid-state synthesis of large polymer single-crystals. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1974, 12: 1511–1535
- 10 Coates G W, Dunn A R, Henling L M, et al. Phenyl-perfluorophenyl stacking interactions: A new strategy for supermolecule construction. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 248–251
- 11 Wegner G. Topochemical reactions of monomers with conjugated triple-bonds. 4. Polymerization of bis-(para-toluene sulfonate) of 2,4-hexadiyne-1,6-diol. *Makromol Chem*, 1971, 145: 85–94
- 12 Orchard B J, Tripathy S K. Molecular-structure and electronic property modification of poly(diacetylenes). *Macromolecules*, 1986, 19: 1844–1850
- 13 Kane J J, Liao R F, Lauher J W, et al. Preparation of layered diacetylenes as a demonstration of strategies for supramolecular synthesis. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 12003–12004
- 14 Chance R R, Eckhardt H, Swerdloff M, et al. Urethane-substituted polydiacetylenes. In: *Crystallographically ordered polymers*. Am Chem Soc, 1987, 337: 140–151
- 15 Eckhardt H, Prusik T, Chance R R. Energetics of diacetylene photopolymerization: A calorimetric study. *Macromolecules*, 1983, 16: 732–736
- 16 Prock A, Shand M L, Chance R R. Solid-state photopolymerization of diacetylenes. *Macromolecules*, 1982, 15: 238–241
- 17 Patel G N, Duesler E N, Curtin D Y, et al. Solid state phase transformation of a diacetylene by solvation. Crystal structure of a moderately reactive monomer form. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 461–466
- 18 Bertault M, Canceill J, Collet A, et al. Synthesis and solid-state polymerization properties of symmetrical and unsymmetrical diacetylene derivatives containing a polymerogenic side group. *J Chem Soc Chem Comm*, 1988, 3: 163–166
- 19 Tachibana H, Kumai R, Hosaka N, et al. Crystal structures, polymerization, and thermochromic phase changes in urethane-substituted diacetylenes crystals with varying alkyl chain lengths. *Chem Mater*, 2001, 13: 155–158
- 20 Koshihara S, Tokura Y, Takeda K, et al. Reversible and irreversible thermochromic phase-transitions in single-crystals of polydiacetylenes substituted with alkyl-urethanes. *J Chem Phys*, 1990, 92: 7581–7588
- 21 Ando D J, Bloor D, Hubble C L, et al. Solid-state polymerization of some bis-(arylsulfonate) esters of 2,4-hexadiyne-1,6-diol. *Makromol Chem Macromol Chem Phys*, 1980, 181: 453–467
- 22 Nanukashvili T I, Rogovoi V N, Amerik Y B. Topochemistry of the solid-state polymerization of diacetylenes containing unsaturated side groups. *Polym Sci USSR*, 1988, 30: 2494–2501
- 23 Tokura Y, Ishikawa K, Kanetake T, et al. Photochromism and photoinduced bond-structure change in the conjugated polymer polydiacetylene. *Phys Rev B*, 1987, 36: 2913–2915
- 24 Pang J B, Yang L, McCaughey B F, et al. Thermochromatism and structural evolution of metastable polydiacetylenic crystals. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7221–7225
- 25 Baughman R H, Yee K C. Solid-state polymerization of linear and cyclic acetylenes. *Macromol Rev Part D J Polym Sci*, 1978, 13: 219–239
- 26 Mayerle J J, Flandera M A. Bis(1-carbazolyl)butadiyne. *Acta Crystallogr B*, 1978, 34: 1374–1376
- 27 Enkelmann V, Schleier G. Carbazolyl and anthryl substituted diacetylenes: Studies of crystal-structures and energy-transfer in the polymerization of mixed-crystals. *J Mater Sci*, 1982, 17: 533–546
- 28 Matsuda H, Nakanishi H, Hosomi T, et al. Synthesis and solid-state polymerization of a new diacetylene-1-(n-carbazolyl)penta-1,3-diyn-5-ol. *Macromolecules*, 1988, 21: 1238–1240
- 29 Tabata H, Kuwamoto K, Okuno T. Conformational polymorphs and solid-state polymerization of 9-(1,3-butadiynyl)carbazole derivatives. *J Mol Struct*, 2016, 1106: 452–459
- 30 Okuno T, Ikeda S, Kubo N. Solid state polymerization of diacetylenes incorporating ynamine moiety. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2006, 456: 35–44
- 31 Matsuda H, Shimada S, Takeda H, et al. Synthesis and nonlinear optical properties of a new polydiacetylene derivative having sulfur atom directly bound to the main chain. *Synth Met*, 1997, 84: 909–910
- 32 Okada S, Ohsugi M, Masaki A, et al. Preparation and nonlinear optical property of polydiacetylenes from unsymmetrical diphenylbutadiynes with trifluoromethyl substituents. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1990, 183: 81–90
- 33 Milburn G H W, Werninck A, Tsibouklis J, et al. Synthesis and properties of some novel unsymmetrically substituted diacetylenes. *Polymer*, 1989, 30: 1004–1007

- 34 Fouquey C, Lehn J M, Malthete J. Liquid crystals for non-linear optics: Mesophases formed by push-pull stilbenes and diacetylenes. *J Chem Soc Chem Commun*, 1987, 19: 1424–1426
- 35 Wang S, Li Y, Liu H, et al. Topochemical polymerization of unsymmetrical aryldiacetylene supramolecules with nitrophenyl substituents utilizing C–H $\cdots\pi$ interactions. *Org Biomol Chem*, 2015, 13: 5467–5474
- 36 Kim W H, Kodali N B, Kumar J, et al. A novel, soluble poly(diacetylene)containing an aromatic substituent. *Macromolecules*, 1994, 27: 1819–1824
- 37 Sarkar A, Okada S, Nakanishi H, et al. Polydiacetylenes from asymmetrically substituted diacetylenes containing heteroaryl side groups for third-order nonlinear optical properties. *Macromolecules*, 1998, 31: 9174–9180
- 38 Sarkar A, Talwar S S. Heteroaryl functionalised diacetylenes: Preparation and solid-state reactivity. *J Chem Soc Perk T*, 1998, 24: 4141–4146
- 39 Sarkar A, Kodali N B, Kamath M B, et al. Solid state polymerization of diacetylenes with pi-conjugating substituents for third-order nonlinear optical properties. *J Macromol Sci Pure*, 1999, A36: 211–224
- 40 Lee J H, Curtis M D, Kampf J W. Unusual thermal polymerization of 1,4-bis-5-(4,4'-dialkyl-2,2'-bithiazolyl)-1,3-butadiynes: Soluble polymers from diacetylenes. *Macromolecules*, 2000, 33: 2136–2144
- 41 Shimada S, Masaki A, Hayamizu K, et al. Synthesis and solid-state polymerization of a diacetylene containing a tetrathiafulvalene group. *Chem Commun*, 1997, 1421–1422
- 42 Imai M, Tatewaki Y, Okada S. Preparation and physical properties of nanoaggregates composed of charge-transfer complexes containing butadiyne derivatives with tetrathiafulvalene moieties. *Jpn J Appl Phys*, 2014, 53: 05FA02
- 43 Liu H, Li H H, Li T S, et al. Synthesis, characterization, and solid-state polymerization properties of two diacetylene derivatives containing phenyl ferrocene. *J Organomet Chem*, 2014, 767: 144–149
- 44 Inoue K, Koga N, Iwamura H. An approach to organic ferromagnets. Synthesis and characterization of 1-phenyl-1,3-butadiyne polymers having a persistent nitroxide group on the phenyl ring. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 9803–9810
- 45 Kiji J, Kaiser J, Wegner G, et al. Solid-state polymerization of derivatives of 2,4,6-octatriyne-.9. Topochemical reactions of monomers with conjugated triple bonds. *Polymer*, 1973, 14: 433–439
- 46 Enkelmann V. Solid-state reactivity of triacetylenes. *Chem Mater*, 1994, 6: 1337–1340
- 47 Fowler F W, Lauher J W. A rational design of molecular materials. *J Phys Org Chem*, 2000, 13: 850–857
- 48 Xiao J, Yang M, Lauher J W, et al. A supramolecular solution to a long-standing problem: The 1,6-polymerization of a triacetylene. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2132–2135
- 49 Lauher J W, Fowler F W, Goroff N S. Single-crystal-to-single-crystal topochemical polymerizations by design. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1215–1229
- 50 Sarkar A, Okada S, Matsuzawa H, et al. Novel polydiacetylenes for optical materials: Beyond the conventional polydiacetylenes. *J Mater Chem*, 2000, 10: 819–828
- 51 Chen G A, Mahmud I, Dawe L N, et al. Synthesis and properties of conjugated oligoyne-centered pi-extended tetrathiafulvalene analogues and related macromolecular systems. *J Org Chem*, 2011, 76: 2701–2715
- 52 Sarkar A, Okada S, Komatsu K, et al. Octatetraynes with directly linked aromatic sidegroups: Preparation and polymerization. *Macromolecules*, 1998, 31: 5624–5630
- 53 Li T S, Okada S, Nakanishi H. Preparation and solid-state polymerization of dipirydyloctatetrayne derivatives. *Polym Bull*, 2003, 51: 103–109
- 54 Rubin Y, Lin S S, Knobler C B, et al. Solution-spray flash vacuum pyrolysis: A new method for the synthesis of linear poliyynes with odd numbers of cc bonds from substituted 3,4-dialkynyl-3-cyclobutene-1,2-diones. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 6943–6949
- 55 Okada S, Hayamizu K, Matsuda H, et al. Solid-state polymerization of 15,17,19,21,23,25-tetracontahexayne. *Macromolecules*, 1994, 27: 6259–6266
- 56 Inayama S, Tatewaki Y, Okada S. Solid-state polymerization of conjugated hexayne derivatives with different end groups. *Polym J*, 2010, 42: 201–207
- 57 William S, Price N K, Matsuda H, et al. Factors affecting the solid-state polymerization of 1,4-bis(1,3- Octadecadiynyl)benzene to a polydiacetylene. *Macromol Rev Part D J Polym Sci*, 1995, 28: 5363–5369
- 58 Matsuzawa H, Okada S, Matsuda H, et al. Synthesis of ladder polymers composed of two polydiacetylenes linked by methylene chains. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1998, 315: 129–134
- 59 Matsuzawa H, Okada S, Sarkar A, et al. Synthesis of polydiacetylenes from novel monomers having two diacetylene units linked by an arylene group. *Polym J*, 2001, 33: 182–189
- 60 Tabata H, Tokoyama H, Yamakado H, et al. Preparation and properties of two-legged ladder polymers based on polydiacetylenes. *J Mater Chem*, 2012, 22: 115–122

- 61 Higuchi K, Sasamura K, Mizuguchi K, et al. Synthesis and solid-state polymerization of monomers with a conjugated diyne-triene-diyne structure. *Polymer*, 2013, 54: 2901–2906
- 62 Allan J R, Barrow M J, Beaumont P C, et al. The crystal-structure of 1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne and a study of its complexes with cobalt (ii), nickel (ii) and copper (ii). *Inorg Chim Acta*, 1988, 148: 85–90
- 63 Curtis S M, Le N, Fowler F W, et al. A rational approach to the preparation of polydipyridyldiacetylenes: An exercise in crystal design. *Cryst Growth Des*, 2005, 5: 2313–2321
- 64 Curtis S M, Le N, Nguyen T, et al. What have we learned about topochemical diacetylene polymerizations? *Supramol Chem*, 2005, 17: 31–36
- 65 Xi O Y, Fowler F W, Lauher J W. Single-crystal-to-single-crystal topochemical polymerizations of a terminal diacetylene: Two remarkable transformations give the same conjugated polymer. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 12400–12401
- 66 Li Z, Fowler F W, Lauher J W. Weak interactions dominating the supramolecular self-assembly in a salt: A designed single-crystal-to-single-crystal topochemical polymerization of a terminal aryldiacetylene. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 634–643
- 67 Sun A W, Lauher J W, Goroff N S. Preparation of poly(diiododiacetylene), an ordered conjugated polymer of carbon and iodine. *Science*, 2006, 312: 1030–1034
- 68 Luo L, Wilhelm C, Sun A W, et al. Poly(diiododiacetylene): Preparation, isolation, and full characterization of a very simple poly(diacetylene). *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7702–7709
- 69 Wilhelm C, Boyd S A, Chawda S, et al. Pressure-induced polymerization of diiodobutadiyne in assembled cocrystals. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4415–4420
- 70 Jin H, Young C N, Halada G P, et al. Synthesis of the stable ordered conjugated polymer poly(dibromodiacetylene) from an explosive monomer. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14690–14695
- 71 Xu R, Gramlich V, Frauenrath H. Alternating diacetylene copolymer utilizing perfluorophenyl-phenyl interactions. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 5541–5547
- 72 Xu R, Schweizer W B, Frauenrath H. Soluble poly(diacetylene)s using the perfluorophenyl-phenyl motif as a supramolecular synthon. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11437–11445
- 73 Xu R, Schweizer W B, Frauenrath H. Perfluorophenyl-phenyl interactions in the crystallization and topochemical polymerization of triacetylene monomers. *Chem Eur J*, 2009, 15: 9105–9116
- 74 Fahsi K, Deschamps J, Chougrani K, et al. Stability and solid-state polymerization reactivity of imidazolyl- and benzimidazolyl-substituted diacetylenes: Pivotal role of lattice water. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 4261–4279
- 75 Zhu L L, Tran H, Beyer F L, et al. Engineering topochemical polymerizations using block copolymer templates. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13381–13387
- 76 Warman J M, de Haas M P, Dicker G, et al. Charge mobilities in organic semiconducting materials determined by pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity: Π -bond-conjugated polymers versus π - π -stacked discotics. *Chem Mater*, 2004, 16: 4600–4609
- 77 Yang Y, Lee J Y, Miller P, et al. Drift velocity measurements in thin film polydiacetylene single crystals. *Solid State Commun*, 1991, 77: 763–765
- 78 Moses D, Heeger A J. Fast transient photoconductivity in polydiacetylene: Carrier photogeneration, carrier mobility and carrier recombination. *J Phys Condens Matter*, 1989, 1: 7395–7405
- 79 Kato T, Yasumatsu M, Origuchi C, et al. High carrier mobility of $3.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in polydiacetylene thin films polymerized by electron beam irradiation. *Appl Phys Express*, 2011, 4: 091601
- 80 Hu W L, Chen Y K, Jiang H, et al. Optical waveguide based on a polarized polydiacetylene microtube. *Adv Mater*, 2014, 26: 3136–3141
- 81 Krol D M, Thakur M. Measurement of the nonlinear refractive index of single-crystal polydiacetylene channel waveguides. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 1406
- 82 Sauteret C, Hermann J, Frey R, et al. Optical nonlinearities in one-dimensional-conjugated polymer crystals. *Phys Rev Lett*, 1976, 36: 956–959
- 83 Luo L, Resch D, Wilhelm C, et al. Room-temperature carbonization of poly(diiododiacetylene) by reaction with lewis bases. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19274–19277
- 84 Xu Y W, Smith M D, Geer M F, et al. Thermal reaction of a columnar assembled diacetylene macrocycle. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5334–5335
- 85 Hsu T J, Fowler F W, Lauher J W. Preparation and structure of a tubular addition polymer: A true synthetic nanotube. *J Am Chem Soc*, 2011, 134: 142–145
- 86 Xu W L, Smith M D, Krause J A, et al. Single crystal to single crystal polymerization of a self-assembled diacetylene macrocycle affords columnar polydiacetylenes. *Cryst Growth Des*, 2014, 14: 993–1002
- 87 Rondeau-Gagne S, Neabo J R, Desroches M, et al. Topochemical polymerization of phenylacetylene macrocycles: A new strategy for the preparation of organic nanorods. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 110–113

- 88 Schrettl S, Stefaniu C, Schwieger C, et al. Functional carbon nanosheets prepared from hexayne amphiphile monolayers at room temperature. *Nat Chem*, 2014, 6: 468–476
- 89 Chance R R, Patel G N, Witt J D. Thermal effects on the optical-properties of single-crystals and solution-cast films of urethane substituted polydiacetylenes. *J Chem Phys*, 1979, 71: 206–211
- 90 Yuan Z, Lee C W, Lee S H. Reversible thermochromism in hydrogen-bonded polymers containing polydiacetylenes. *Angew Chem*, 2004, 43: 4197–4200
- 91 Park I S, Park H J, Jeong W, et al. Low temperature thermochromic polydiacetylenes: Design, colorimetric properties, and nanofiber formation. *Macromolecules*, 2016, 49: 1270–1278
- 92 Mino N, Tamura H, Ogawa K. Photoreactivity of 10,12-pentacosadiynoic acid monolayers and color transitions of the polymerized monolayers on an aqueous subphase. *Langmuir*, 1992, 8: 594–598
- 93 Nallicheri R A, Rubner M F. Investigations of the mechanochromic behavior of poly(urethane diacetylene)segmented copolymers. *Macromolecules*, 1991, 24: 517–525
- 94 Lee J, Pyo M, Lee S H, et al. Hydrochromic conjugated polymers for human sweat pore mapping. *Nat Commun*, 2014, 5: 3736
- 95 Park D H, Jeong W, Seo M, et al. Inkjet-printable amphiphilic polydiacetylene precursor for hydrochromic imaging on paper. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 498–506
- 96 Lee J, Chang H T, An H, et al. A protective layer approach to solvatochromic sensors. *Nat Commun*, 2013, 4: 2461
- 97 Peng H, Sun X, Cai F, et al. Electrochromatic carbon nanotube/polydiacetylene nanocomposite fibres. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 738–741
- 98 Chen X L, Li L, Sun X M, et al. Magnetochromatic polydiacetylene by incorporation of Fe₃O₄ nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5486–5489
- 99 Jelinek R, Ritenberg M. Polydiacetylenes: Recent molecular advances and applications. *RSC Adv*, 2013, 3: 21192–21201
- 100 Ryu S, Yoo I, Song S, et al. A thermoresponsive fluorogenic conjugated polymer for a temperature sensor in microfluidic devices. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3800–3801
- 101 Hu W P, Bai F L, Gong X, et al. *Organic Optoelectronics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012
- 102 Yan H, Chen Z H, Zheng Y, et al. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature*, 2009, 457: 679–686
- 103 Sekitani T, Zschieschang U, Klauk H, et al. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. *Nat Mater*, 2010, 9: 1015–1022
- 104 Wang C L, Dong H L, Hu W P, et al. Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: A material odyssey of organic electronics. *Chem Rev*, 2012, 112: 2208–2267
- 105 Dong H L, Wang C L, Hu W P, et al. High performance organic semiconductors for field-effect transistors. *Chem Commun*, 2010, 46: 5211–5222
- 106 Tseng H R, Phan H, Luo C, et al. High-mobility field-effect transistors fabricated with macroscopic aligned semiconducting polymers. *Adv Mater*, 2014, 26: 2993–2998
- 107 Feng L L, Gu P C, Yao Y F, et al. High-mobility polymeric semiconductors (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2169–2187 [冯琳琳, 顾鹏程, 姚奕帆, 等. 高迁移率聚合物半导体材料. 科学通报, 2015, 60: 2169–2187]
- 108 Hu W P. *Organic Field-Effect Transistor* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2011. 98–121 [胡文平. 有机场效应晶体管. 北京: 科学出版社, 2011. 98–121]
- 109 Yao Y F, Dong H L, Hu W P. Charge transport in organic and polymeric semiconductors for flexible and stretchable devices. *Adv Mater*, 2016, 28: 4513–4523
- 110 Yao Y F, Dong H L, Hu W P. Ordering of conjugated polymer molecules: Recent advances and perspectives. *Polym Chem*, 2013, 4: 5197–5205
- 111 Briseno A L, Stefan C B, Mannsfeld S C B, et al. Patterning organic single-crystal transistor arrays. *Nature*, 2006, 444: 913–917
- 112 Podzoroy V. Organic single crystals: Addressing the fundamentals of organic electronics. *MRS Bull*, 2013, 38: 15–24
- 113 Tang Q X, Jiang L, Tong Y H, et al. Micrometer- and nanometer-sized organic single-crystalline transistors. *Adv Mater*, 2008, 20: 2947–2951
- 114 Li R J, Hu W P, Liu Y Q, et al. Micro- and nanocrystals of organic semiconductors. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 529–540
- 115 Dong H L, Jiang S D, Jiang L, et al. Nanowire crystals of a rigid rod conjugated polymer. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17315–17320
- 116 Gu P C, Yao Y F, Dong H L, et al. Preparation: Characterization and field transistor applications of conjugated polymer micro/nanocrystal. *Acta Polym Sin*, 2014, 8: 1029–1040
- 117 Xiao C Y, Zhao G Y, Zhang A D, et al. High performance polymer nanowire field-effect transistors with distinct molecular orientations. *Adv Mater*, 2015, 27: 4963–4968

Topochemical polymerization of diacetylenes

LI QingYuan^{1,2}, YAO YiFan², QIU Ge^{1,2}, ZHANG Pan^{1,2}, DONG HuanLi² & HU WenPing^{2,3}

¹ Beijing Key Laboratory for Optical Materials and Photonic Devices, Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China;

² Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

³ Department of Chemistry, School of Science, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Since the discovery of conducting polymers, they have received considerable attention both from academic and industry due to their attractive advantages of light weight, low cost, and easy processing, which make them demonstrate a wide range of applications. Over the past decades, significant advances have been achieved in this field with the development of high performance polymeric semiconductors and device fabrication techniques. However, there are still many scientific questions existing in this field, such as the unclear charge transport physics in conjugated polymers due to disordered molecular structures in the widely investigated films. Compared to thin films, single crystals possess long-range molecular order, no grain boundaries and no defects, which are seen as the best candidates for revealing the intrinsic charge transport of materials. However, it has been a big challenge for the crystallization of polymers directly from solution, and even is elusive for the conjugated polymers due to their intrinsic electron-rich conjugated backbone structures. Topochemical polymerization where under a certain reaction condition, the preorganized monomer crystals could be directly changed to their corresponding polymer crystals with a minimum amount of atomic and molecular movement, that is realizing the single-crystal-to-single-crystal transformation would provide us a promising solution. Compared to traditional solution process, with this method, we can possibly realize two goals: (1) the controllable synthesis because the first crystal growth process is from the monomer molecules; (2) the possible obtainment of higher molecule-weight polymer chains because we do not need consider their solubility problem like that from solution synthesis.

However, to date, very few polymer systems could be prepared through this topochemical polymerization process. Polydiacetylenes (PDAs) are the first and also the only known class of conjugated polymers which could be produced in pure form, large-size single crystals by topochemical polymerization under a certain condition, such as light or γ irradiation, thermal annealing from their corresponding diacetylene (DA) monomer crystals. Since their discovery in 1969, PDAs have received considerable attention and investigation due to their unique reaction process and high potential optoelectronic properties expected. However, not all the DA monomers could take place such a topochemical polymerization to form their polymer crystal which are strongly dependent on their molecular packing, in generally the distance of two reactive C1 and C4 atoms from the neighboring molecules below 4 Å. In order to realize this goal, two main approaches have been widely applied in this field. Considering the strong dependence of molecular packing on molecular structure, one direct method is from molecular design concept to synthesize ideal DA molecules by adjusting their substituents. On the other hand, unfortunately, most DA monomers lack the proper structural parameters and simply do not react because of the inappropriate solid state structure. In this case, supramolecular host-guest strategy has been proposed to impose these DA monomers to meet the necessary structural parameters in the solid state structure. Herein, in this review, we systematically summarized the strategies for realizing the single-crystal-to-single-crystal topopolymerization of DAs from the aspects of molecular design and supramolecular assembly, and discussed their reaction features and structure characteristics of the resulting conjugated polymer crystals as well as their potential applications in optical, electronic and sensor fields. The aims of this article are to provide valuable guideline for rational design and synthesis of DAs for preparing their PDAs crystals to carry out corresponding investigations and also intrigue the interests of chemists in developing new organic molecular units that can also undergo such single-crystal-to-single-crystal topopolymerization to enrich the material systems and promote the development of related researches.

diacetylene derivatives, topochemical polymerization, solid state reactivity, supramolecular engineering, polydiacetylenes

doi: 10.1360/N972016-00462