拓扑化学聚合在分子晶体材料制备中的应用

燕青青^{①②†}, 姚奕帆^{①②†}, 董焕丽^{①*}, 胡文平^{①③*}

① 中国科学院化学研究所有机固体实验室, 北京 100190

② 中国科学院大学, 北京 100049

③ 天津大学理学院, 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: dhl522@iccas.ac.cn; huwp@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-03-29; 接受日期: 2016-04-18; 网络版发表日期: 2016-09-01

国家自然科学基金(编号: 51222306, 91433115, 91222203, 91233205)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2013CB933403, 2013CB933504)资助项目

摘要 高分子具有分子量大且呈多分散性、分子间相互作用复杂等特点, 很难通过直接溶液组装的方式实现其分子长程有序的规整排列, 因此, 大尺寸高分子晶体的制备一直都是高分子科学领域中的挑战之一。拓扑化学聚合是一种合成有机高分子材料的重要手段, 具有无需溶剂、环境友好及立体性与区域性反应产率高等优点。同时, 其还可以通过有机分子结构的有效控制, 实现单体分子晶体到高分子晶体的直接转换, 是一种潜在的制备高分子晶体的有效途径。本文系统总结了目前报道的可通过拓扑化学聚合实现高分子晶体的一些代表性材料体系, 如烯烃及其衍生物类、丁二炔及其衍生物类、叠氮-炔烃类、富勒烯类等, 讨论了它们的反应特性及条件, 同时简单介绍了对所获高分子晶体材料的基本表征方法和潜在应用领域, 并讨论了该领域研究中所存在的各种机遇与挑战。

关键词 拓扑化学聚合, 晶体转换, 高分子晶体

1 引言

晶体材料具有分子排列长程有序、结构确定、无晶界、缺陷密度低等特点, 有利于通过对材料结构与性能关系的研究认知材料的本征特性。与非晶材料相比, 晶体材料表现出更好的可控性、稳定性、重复性等优异性能, 在化学、物理、材料科学等领域的研究中具有重要意义。目前, 无机及有机小分子晶体材料已经得到了广泛的研究^[1,2], 但是高分子材料由于其分子量巨大且呈多分散性、分子间相互作用复杂、分子链容易缠绕等特点, 很难通过直接溶液组装的方

式实现分子长程有序的规整排列^[3,4], 致使其通常均以无定形或者半结晶的状态存在。迄今为止, 大尺寸高分子晶体的获得一直都是高分子学科领域中的挑战之一^[5,6], 相关研究的停滞不前严重制约了该领域的发展。

拓扑化学聚合是指在一些固相化学反应中, 产物的结构与反应物的结构存在一定的关联特性, 化学聚合反应是在保持一定的晶体结构前提下进行的, 是合成有机高分子材料的一种重要手段。与传统聚合物合成方法相比, 固相拓扑聚合有很多优点, 如无需溶剂、环境友好及立体性与区域性反应产率高等^[7]。通常溶

引用格式: 燕青青, 姚奕帆, 董焕丽, 胡文平. 拓扑化学聚合在分子晶体材料制备中的应用. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1007-1022
Yan Q, Yao Y, Dong H, Hu W. Topochemical polymerization for preparing polymer crystals. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1007-1022, doi: 10.1360/N032016-00065

液反应的产物多含有不同构型, 难以纯化, 而固相拓扑反应能通过控制分子在晶体中的堆积方式来解决这个问题, 实现对立体化学的控制^[8]. 此外, 这种方法还可以实现晶体与晶体的转换, 即通过有效控制反应条件及反应物分子中分子的堆积方式与堆积距离让反应物单体晶体原位转换为聚合物晶体, 从而在一定程度上解决了高分子材料直接组装成晶体困难的问题, 是一种潜在的制备高分子晶体的有效途径. 实际上, 早在1918年Kohlschütter等^[9]就提出了拓扑化学的假设, 明确指出晶体中的反应是最少数原子和分子参与的反应, 具有反应前后晶体结构基本保持不变的特点. 随后以拓扑化学假设为基础发生的聚合反应, 即拓扑化学聚合反应, 获得了长足发展, 先后产生了两个在拓扑化学聚合反应史上具有里程碑意义的经验假设: (1) 1964年Schmidt及其合作者^[10]基于对肉桂酸光聚反应研究提出的扩展拓扑聚合反应的经验假设, 并将其成功应用于烯烃类的拓扑光聚合反应上. 大量实验表明, Schmidt的经验假设能用来指导大多数烯烃及其衍生物发生拓扑化学聚合反应. (2) 1969年Wegner^[11]发现丁二炔也能发生固相拓扑聚合反应, 随后基于大量该方面的研究, 总结了用来指导丁二炔类材料发生拓扑化学聚合反应的条件假设. 这两种基本成熟的假设, 被分别成功用于指导大多数基于双键及丁二炔类物质通过拓扑化学聚合反应获得相应聚合物晶体材料的研究中^[8,12,13]. 此外, 自1985年Kroto等^[14]制备出了C₆₀起, 富勒烯及其衍生物也开始进入研究者的视线. 通常认为, C₆₀分子在正常条件下是非常稳定的, 但是, 1994年Iwasa等^[15]研究发现, 在高温高压下C₆₀晶体也是可以发生拓扑化学聚合的, 并且能够形成至少两种晶型的聚C₆₀, 这同时也促进了接下来人们对聚C₇₀晶体的研究^[16]. Sureshan课题组^[17,18]报道了一系列晶体分子中同时含有叠氮和炔基官能团的化合物, 研究发现它们能通过拓扑化学聚合反应合成低聚糖以及DNA类似物. 这种拓扑化学反应实现了晶体-晶体转换, 克服了传统溶液聚合存在的缺点, 即它不需要溶剂和催化剂、对环境友好、能合成高分子核酸聚合物, 而且反应能进行到底、所得产物单一、不需要额外的除杂过程. 在这个体系中必须同时含有处于端位的叠氮和炔基官能团, 它们之间通过1,3-偶极环加成反应生成三唑单元来连接主体单元进行聚合, 从而得到相应的聚合物. 2014年, Kissel等^[19]和Kory等^[20]通过对萘衍

生物立体结构的设计, 使其在光照条件下可发生[4+4]环加成拓扑化学聚合, 首次实现了二维聚合物单晶材料的制备. 但是, 需要说明的是, 拓扑化学聚合反应不同于普通的溶液聚合反应, 其要求反应物必须是规整排列且满足一定的反应距离条件, 因此并不是所有材料都能发生这种反应. 反应条件一般为加热、高温高压、紫外光、太阳光或者 γ 射线辐照等, 因此目前能通过拓扑化学聚合反应实现晶体到晶体转化的分子体系非常少, 主要集中在烯烃类分子、丁二炔类分子、叠氮-炔类分子及富勒烯类大环分子等材料体系^[12,21,22]. 本文对这些分子体系的拓扑化学聚合反应进行了系统总结, 讨论了它们的具体反应特性及条件, 同时展望了所获聚合物晶体材料的潜在应用, 最后讨论了该领域研究所存在的挑战及机遇.

2 烯烃及其衍生物类体系

在烯烃类体系中, 聚合反应主要是通过C=C双键加成实现. Schmidt^[23]详细研究了肉桂酸的拓扑聚合反应. 在固体状态, 肉桂酸晶体形成3种堆积形式, 即 α 、 β 、 γ 型(图1). α 、 β 型在光的辐射下可以发生聚合反应, γ 型则不可以. α 型是头对尾结构, 光聚形成的二聚物具有对称中心, 堆积距离 d 值约为3.7 Å; β 型是头对头结构, 光聚形成的二聚物具有对称面, d 值约为4.0 Å; γ 型, d 值为4.7~5.1 Å.

经过进一步的验证, Schmidt等提出了拓扑聚合要遵循的经验性假设: (1) 两个具有光活性的烯烃分子的中心必须相距3.5~4.2 Å; (2) 距离最近的两个分子的活性C=C双键必须平行排列. 大多数烯烃衍生物要满足这些条件才能发生双键间拓扑聚合反应, 这一经验假设对之后大多数新型烯烃分子拓扑聚合反应体系的设计合成起到了很好的指导作用.

2.1 R₁-C=C-R₂型烯烃衍生物

R₁-C=C-R₂型烯烃衍生物是研究最广泛的一类单晶聚合烯烃体系, 反应条件一般为紫外光照射或加热,

图1 肉桂酸晶体的3种堆积形式

所得产物通常为环丁烷类化合物. 为了使其满足发生聚合的条件, 通常有4种策略:

(1) 分子本身具有某些基团或结构能自组装排列成易于发生聚合的结构. 例如, 图2(a)中化合物1和2^[24,25]分子中含有卤素取代基, 形成了面对面的堆积, 在光激发下发生环加成反应. Kole等^[26]探讨了可逆单晶-单晶转换的光聚和热脱聚反应, 发现化合物3的碱金属盐可以分别在高温和室温下重新结晶, 但是只有在高温下的重结晶产物能够在紫外光辐射下发生聚合, 在加热的条件下进一步热解, 从而实现单晶-单晶的可逆转换, 并且反应后的晶体保持了原来单晶的完整性, 这是首次发现的具有可逆单晶-单晶转换的材料体系. 具有这种性质的材料可以很好地应用于光开关、光储元件以及传感器件中. 晶体-晶体转换的拓扑化学聚合反应不仅可以在同种烯烃衍生物中发生, 还可以在具有两种成分的异质烯烃晶体中发生, 使原本不能发生聚合的单种烯烃发生聚合. 如化合物4^[27]本身不能发生聚合, 但是如果化合物4和5通过 $\pi \cdots \pi$ 作用形成如图2(b)所示的面对面的结构, 即这两种化合物形成了异质共晶, 就能够发生分子间聚合. 这种策略同时也可以应用于手性分子、消旋体上, 为设计具有光活性的手性晶体材料提供了有效的方法. 例如, 化合物6^[28]通过 $\text{COOH} \cdots \text{COOH}$ 作用, 分子自组装为头对尾的方式(近似于具有对称中心), 可以在紫外光的辐射下发生聚合, 聚合前后晶体形貌改变如图2(c)所示.

(2) 一种烯烃衍生物在另一种有机物质的帮助下发生单种烯烃聚合(图3). 这种有机物质通常带有某些可以与烯烃衍生物通过非共价键相互作用的基团, 如吡啶与碘原子、羧酸、羟基以及硫脲等. 图4为此策略所涉及化合物的结构示意图. Bhogala等^[29]详细介绍了这种策略, 使用硫脲作为模板, 使得多种吡啶类烯(化合物7和8)发生固相聚合. 例如, 化合物9在化合物10或11的诱导下使化合物9中的双键基本趋于平行排列, 相邻双键间的堆积距离为3.8 Å, 在紫外光辐射下, 化合物9的光聚产物的产率达到了70%, 同样化合物7在化合物12或13的诱导下得到相应的光聚产物, 产率为100%^[30-33].

(3) 通过形成配位化合物来实现烯烃衍生物的聚合. 在这类烯的衍生物中通常含有某些原子, 如卤素原子、氮原子、氧原子等, 可以和金属形成配合物, 在配位键的帮助下形成一维(1D)、二维(2D)、三维(3D)配位化合物, 通过改变烯烃衍生物双键间的排列方式及相对距离可使其发生聚合. 常用的金属有贵金属、过渡金属等. 化合物7作为[2+2]环加成反应的中心反应物, 能与很多金属形成配位化合物. 例如, 化合物7和Au-二苯基磷形成的配位化合物, 当双键所在的链平行排列时, 2-吡啶乙烯配位基会发生[2+2]环加成反应生成环丁烷类物质^[34]. 同样是化合物7^[35], 也可以形成矩形 $[\text{Cp}^*\text{M}_4(\mu\text{-bpe})_2(\mu\text{-K}^+\text{-K}^+\text{-C}_2\text{O}_4)_2](\text{OTf})_4$ 复合物(Cp^* =苯乙烯, $\text{M}=\text{Ir}$ 或 Rh , bpe =化合物7, $\text{OTf}=\text{CF}_3\text{SO}_3$), 配合

图2 (a) 第1种策略涉及的化合物结构式; (b) 化合物4和5的面对面结构; (c) 化合物6聚合前后形貌对比图^[28] (网络版彩图)

图3 第2种策略反应原理示意图^[32] (网络版彩图)

图4 第2种策略涉及的化合物结构式

物分子中两个吡啶烯中的双键是平行排列的, 间距为 3.23 Å, 在紫外光照射下, 相邻平行双键间发生环加成反应. 在同一体系中, 用N原子取代草酸根中的氧原子也可得到同样的结果, 并且即使分子间排列不满足聚合条件的复合物依然具有光活性^[36]. 另外, 关于Zn的配位反应也有很多^[37,38]. 例如, Medishetty等^[39]发现在固体[2+2]环加成反应中, 化合物14的晶体($14=[Zn_2(C_7H_5O_2)_4(L)_2]$, 其中L可以是4-(2-F-苯乙炔)吡啶、4-(3-F-苯乙炔)吡啶或4-苯乙炔吡啶)在紫外光照射下会发生一种罕见的、非常强烈的光效应, 即晶体可以在瞬间移动一段相当于晶体尺寸几倍长的距离, 类似于玉米受热瞬间炸裂的现象. 这种效应在晶体[2+2]环加成反应中是首次发现, 聚合反应过程实现了能量的转换, 为设计能量转换材料提供了思路(图5). 对于金属Pa、Cd、Ag的配位化合物也能发生固相拓扑聚合反应^[40-42], 值得

一提的是, 在这些结构中具有的金属-羧基单元有利于聚合反应发生.

(4) 盐的作用. 化合物15^[43] (图6)在无机酸CF₃COOH、HClO₄、H₂SO₄和有机二铵16的作用下, 能形成盐的形式. 实验中发现CF₃COOH与化合物15形成的盐没有光活性, HClO₄与化合物15形成的盐却可以在紫外光辐射下发生聚合, 转换率为80%, 使用少量的H₂SO₄与化合物15作用, 转换率只有20%, 而过量的H₂SO₄可使转换率提高到80%. Mondal等^[44]利用化合物17~20研究了水分子和HCl对光聚合反应的影响. 结果表明, 化合物17~20的晶体结构中同时含有水分子及HCl时, 相邻苯乙炔吡啶分子间平行排列, 彼此间的距离在4.2 Å以内, 可以在290 nm波长的Hg灯照射下发生二聚反应. 但是若晶体结构中缺少水分子, 则化合物17、18、20就不能发生光照下的二聚反应. 因为在这个体系中存在两种弱的相互作用(即N-H···O和N-H···Cl⁻), 水分子的存在能够使分子有序堆积从而

图5 (a) 化合物14结构示意图; (b) 双键相对位置示意图; (c) 聚合产物结构示意图^[39] (网络版彩图)

图6 第4种策略涉及的化合物结构式

满足发生聚合的条件. 晶格中水分子及氯离子的存在可以调控分子堆积, 使原本不能发生反应的体系可以发生光照下的二聚反应, 这为调控分子堆积结构提供了一种有效策略.

2.2 $R_1-C=C-X-C=C-R_2$ 型烯烃衍生物

两个C=C双键间含有间隔基的体系在发生拓扑化学反应时的原理与单烯烃化合物聚合为二聚物的原理一样, 只不过间隔双键的产物通常是多聚物(图7(a)). 化合物**21**^[45,46]在室温下用紫外或可见光辐射发生多聚反应, 化合物的颜色逐渐从亮黄色变为亚白色, 在真空条件下用高于聚合物熔点的温度加热聚合物能使其脱聚, 得到化合物**21**的单体. Coates等^[27]研究了间隔基为苯及取代苯的化合物**22**和**23**, 在光辐射下, 化合物**22**由无色变为白色晶体, 而浅绿色化合物**23**晶体由于相邻双键间的间隔为4.86 Å, 不满足发生聚合的条件, 呈现出良好的光稳定性. 化合物**24**^[47]在太阳光的辐射下, 聚合物产量只有15%, 但是与间苯三酚(PG)、5-甲基间二苯酚(MR)形成的共晶**24**·PG·CH₃CN、**2(24)**·2MR·H₂O、**4(24)**·3PG·4H₂O在太阳光下聚合的产率可达100%, 单独的化合物**24**晶体不满足[2+2]光聚反应条件, PG和MR起到模板导向作用能与化合物**24**形成

共晶, 通过O—H···N的作用使双键排列更易满足聚合的条件. 化合物**25**和**26**^[48]可以通过分子内的N—H···O作用形成自构模板, 导向分子中双键排列为易于发生聚合反应的方式. 研究发现, 化合物**25**中的分子间通过N—H···O作用形成了一个二维平面, 在这个二维平面内, C=C双键间没有扭曲排列, 彼此间的距离为3.812 Å, 满足聚合条件. 在太阳光照射24 h后, 化合物**25**和**26**的转换率都达到了100%. Park等^[49]实现了在金属有机框架(MOF)中的可逆光聚-热脱聚反应, 如图7(c)所示, 黄色的化合物**27**晶体中相邻双键间的距离为3.68 Å, 在紫外光照射下发生聚合生成浅黄色的化合物**28**晶体, 这是第一个其3D结构被明确表征出来的金属-有机复合的聚合物. 化合物**28**晶体在250°C下加热3 h, 会发生脱聚, 得到初始的MOF. 该体系既具有MOF的结构又具有聚合物的独特性质, 能成为非常具有应用前景的材料.

2.3 两个及以上C=C双键相连型烯烃分子

这类烯烃衍生物可以用来合成梯形烷, 如化合物**29**(图8)^[50], 在化合物**30**的辅助下, 通过O—H···N作用规整排列, 在紫外光的辐射下发生聚合, 生成的聚合物晶体产率可达100%, 这种梯形烷可用于光电工程中.

图7 (a) 间隔单烯反应原理示意图; (b) 间隔单烯涉及的化合物结构式; (c) 化合物**27**聚合及脱聚反应示意图; (d) 化合物**27**聚合前后结构式; (e) 化合物**27**聚合前后堆积方式^[49] (左图为聚合前, 右图为聚合后) (网络版彩图)

图 8 两个及以上C=C双键型烯烃分子涉及的化合物结构式

除了上述每个双键都被加成生成梯形烷情况外, 这类衍生物也存在只有其中一个烯烃被加成的情况, 如化合物**31**^[51]可以与Zn组成配位化合物, 其原理与单烯配位相似, 在室温、紫外光辐射下形成二维配位聚合物。化合物**32**^[52]是一种碱金属盐, 在紫外光辐射下会发生[2+2]环加成反应, 生成化合物**33**, 再经过Cope重排得到化合物**34**。研究发现, 碱金属的离子大小对反应过程起着决定性作用, 只有钾盐和钠盐是具有光活性的, 锂盐则没有, 相关研究为在其他共轭烯烃材料体系中设计类似反应提供了思路。

2.4 环内双键型烯炔衍生物

Johnston等^[53,54]合成了一系列胸腺嘧啶类衍生物**35**~**39**,它们可以发生如图9所示的拓扑化学聚合反应.化合物**35**和**38**可以在304 nm和<240 nm的紫外光辐射下发生反复的聚合和脱聚反应,进而应用于生物医药、自我修复及可降解材料中.化合物**40**^[55]在太阳光或紫外光的辐射(加热不行)下会从橙色变为浅黄色(图10(a)),分析结果可知化合物**40**分子间发生了两个碳碳双键间的加成聚合反应,碳原子从sp²变成了sp³杂化,生成了单晶聚合物.研究中还分析了侧链R对聚合反应的影响,短链或带有支链的长链都不能聚合,只有长直链的材料体系方可发生反应.聚合物在加热到195℃时可以逆向进行脱聚,得到橙色的化合物**40**的单体,光聚与热脱聚可以反复发生.化合物**41**和**42**可以通过Pd相连生成配位化合物**43**,在太阳光或紫外光的辐射下可以发生如图10(b)所示的聚合,聚合后的单晶完整保持了单体的透明性和单晶性质^[56].分析化合物**43**的结构可知,在这个笼子结构的分子中,中心芳

图 9 胸腺嘧啶类聚合反应及化合物结构示意图

环间的 $\pi \cdots \pi$ 作用很强, 所以只能形成这种两个笼子相扣的结构, 相邻两个相扣笼子上的一对C=C双键是平行排列的, 堆积距离为3.656 Å. 聚合单晶**44**在水溶液中加热至90°C时, 环丁烷会解开, 重新形成单晶**43**单体, 这是报道的首例可以在温和条件下选择性解开环丁烷的例子. 以蒽为基础的衍生物也可以发生单晶-单晶转换反应. 例如, 化合物**45**^[57]可以在热以及光辐射下发生[4+2]环加成反应, 聚合后的物质保持了完整的晶体结构, 但荧光强度相比单体减弱了许多, 这也表明蒽在光照下发生了反应. Li等^[58]由此得到启发, 设计合成了化合物**46**, 它能够在光辐射下发生[4+4]环加成反应, 相邻两个化合物**46**分子之间蒽的堆积距离约为3.7 Å. 化合物**47**^[19]可以发生如图10(e)所示的聚合与脱聚反应, 得到二维聚合物单晶. 这一过程必须分步进行, 在223 K下, 先用蓝光(460 nm)辐射得到亚稳态的二维单晶, 然后改用紫外光(400 nm)辐射就可以得到高质量的单晶聚合物, 如果直接用紫外光辐射会使单体破裂, 不会发生多聚反应. 聚合物单体可以发出橙色的荧光, 聚合完后, 荧光消失, 加热300°C时聚合单晶会脱聚得到单体**47**. 化合物**47**和**48**形成的都是二维聚合物单晶, 首次证明了通过单晶-单晶转换获得二维聚合物的可能, 并且通过相应聚合物单晶数据, 实现了对它们结构的表征. 聚合物**48**可用来制作分子过滤器, 分子动力学研究发现与聚合物**48**具有相似结构的超薄薄膜有很高的水渗透率. 化合物**49**也可以形成二维聚合物单晶^[20]. 化合物**49**溶于2-氰基吡啶(CPY)中形成晶体, 在每个单胞中CPY分子夹于三层化合物**49**分子中, 在每一层化合物**49**分子上, 相邻的3个化

图 10 ((a) 化合物40反应式、聚合前后形貌及堆积结构^[55]; (b) 化合物43和44反应式及结构式^[56]; 化合物45 (c)^[57]和46 (d)^[58]结构式; (e) 化合物47聚合反应式及所得二维聚合物的堆积结构; (f) 化合物49反应式及所得聚合物的堆积结构^[19,20] (网络版彩图))

物49分子中只有其中相同取向的两个分子能发生聚合反应(图10(f)), 另外一个分子起到模板辅助作用, 葱

上发生聚合反应的C9和C10位的距离为3.6 Å, 生成的二聚物单体加热到180℃时可以发生脱聚。

3 丁二炔及其衍生物体系

自从1970年导电聚合物被发现以来, 聚丁二炔类材料由于可以通过其相应单体晶体经过光照或者辐射来制备的独特特性在共轭高分子材料中备受关注. 与烯烃衍生物的拓扑聚合类似, 丁二炔型的单晶能否在加热、高压、紫外光辐射、 γ 射线照射下发生单晶-单晶转换聚合, 主要由分子的堆积方式和三键间的距离来决定. 大量的结构分析表明, 能够发生聚合反应的丁二炔类单体的晶格参数, 即阵列中单体的堆积距离 d 、棒状丁二炔类单体与堆积轴线之间的夹角 φ 、反应原子C1和C4之间的距离 $R_{1,4}$, 应该满足一定的条件^[59-63], 如图11所示, $d \approx 5 \text{ \AA}$, $\varphi \approx 45^\circ$, $R_{1,4} < 4 \text{ \AA}$. 关于丁二炔型分子的固相聚合研究在由Wegner首次提出后, 逐渐成为研究的热点, 关于这方面的报道有很多. 类似烯烃衍生物类化合物, 丁二炔类的也可以有 $R_1-C \equiv C-C \equiv C-R_2$ 型、 $R-C \equiv C-C \equiv C-H$ 型、3个及3个以上炔基相连型及 $R-C \equiv C-C \equiv C-X-C \equiv C-C \equiv C-R$ 型^[13,64], 关于各种类型不做详细介绍(具体参见最近关于丁二炔拓扑聚合反应的另外一篇综述文章^[65]), 这里重点关注近几年报道的关于丁二炔类拓扑聚合反应的部分代表性成果, 图12为相关新型丁二炔类分子的结构式.

2012年, Hsu等^[66]设计合成了一个含有两个丁二炔基团的大环乙醚50. 研究发现, 化合物50在不同的结晶条件下存在两种单晶形式: (1) 当在室温下缓慢蒸发时, 可以得到浅橙色的单斜晶体, 分子间堆积距离为 $d=5.09 \text{ \AA}$, 满足聚合条件, 此晶型对热敏感, 当温度达到 50°C 就变成了无定型状态, 颜色也会变成深红色(近乎于黑色); (2) 当在 40°C 时进行蒸发能得到橙红色的三斜晶体, 分子堆积结构与单斜相似, 堆积距离为 $d=4.84 \text{ \AA}$, 三斜晶体的稳定性比单斜的高. 将三斜的晶体放入 40°C 的温控炉里缓慢退火, 3 d后聚合物开始出现, 35 d后形成完整的聚合物晶体, 分子中的两个丁二炔键都发生了聚合, 最终形成了一个管状的聚合物(图13(a)). 单斜晶体可以发生聚合反应, 但生成的聚合物是非晶态的. 在单斜中C1和C4间的距离为 $3.7 \text{ \AA}$, 而三斜中则为 $3.9 \text{ \AA}$, 这表明不一致的单体与聚合物的堆积距离很有可能导致聚合过程中分子运动加剧破坏晶体结构最终生成无定形的固体. 该聚合物晶体被认为是一个合成碳纳米管, 管中区域长度方向为 1 nm , 外形尺寸大约是 $1 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$. Tabata等^[64]利用N原子具有的孤对电子、可以扩大共轭体的性质, 设计合成了

图11 丁二炔衍生物的固相拓扑聚合过程

图12 丁二炔类衍生物相关化合物结构式

图13 ((a) 化合物50结构、晶体堆积状态、聚合反应及产物^[66]; (b) 化合物52结构式、反应式及A、B的嵌套堆积^[67]; (c) 化合物56和57共晶体系聚合前后晶体形貌变化^[70] (网络版彩图)

化合物51, 由晶体学数据发现51晶体中含有两种构型的51分子, 它们可形成间隔堆积状态, 分子间丁二炔的堆积距离 d 分别为4.7和4.9 Å. 在80°C进行热处理时, 晶体发生固相聚合, 生成相应聚合物晶体, 晶体的颜色也从淡紫色变为黑色, 400 h后转换完全. 研究发现, 聚合后的晶体共轭程度扩大了, 光学带隙减少了1 eV, 可以吸收可见到近红外区域的光, I_2 掺杂后其导电程度也大大提高, 为设计有机导电聚合物提供了思路. 化合物52^[67]可以形成浅棕色的单晶, 分子堆积形状沿着[010]轴看起来像是管状堆积, 溴代丁二炔有两种堆积方式A和B (图13(b)), A和B之间相互独立, 但又嵌套排列, A与A或B与B间的堆积距离为6.68 Å, 不满足聚合条件, 但是AB间的堆积距离分别为 $dc_1c_4=3.64$ Å和 $dc_1c_3=3.63$ Å, 这种由两种堆积方式嵌套排列的模式可以发生聚合反应. 在光的辐射下, 化合物52形成的二聚物基本保持单体的晶体结构, 同样化合物53也可以发生相似的单晶-单晶转换反应. 许多课题组都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, 从而实现对拓扑化学聚合反应的控制. Goroff等^[68,69]通过主体分子的结构控制, 控制客体分子丁二炔单体的堆积方式使其能够发生拓扑化学聚合, 这种手段被称为主客体共结晶的方法, 如客体分子54和主体分子55. 室温压力作用下, 54-55的共晶也会发生单晶-单晶转换聚合, 反应过程中晶体的颜色会不断变化, 当压力为1.1 GPa时晶体变为蓝色, 当增加到3.5 GPa时, 晶体变为带有铜光泽的黑色. 聚合产

物保持着单晶结构, 但晶体参数与单体单晶有很大的不同, 堆积距离由5.11 Å变为4.93 Å, 晶胞的角度也有变化. 由于烯类与丁二炔类都可发生拓扑聚合, 有的研究人员设计把两者结合起来构成晶体化合物, 但所得结果不令人满意. 通常情况下烯类聚合的产物一般是无色非共轭的, 炔类聚合的产物一般为有色共轭的, 如化合物56与57^[70]可以组成共晶体系, 能在加热、紫外光、 γ 射线照射下发生晶体-晶体转换的聚合反应, 晶体颜色变蓝(图13(c)), 说明炔的部分发生了聚合, 但是通过结构分析发现, 在共晶体系中只有烯的部分几乎完全聚合, 而炔的部分聚合程度很低, 因为在单体分子中炔的部分倾斜角为60°, 不满足45°的条件. 化合物58^[71]也可以发生拓扑化学聚合, 但是聚合后的产物不具有单晶结构, 因为在这样二炔三烯共轭的体系中, 分子存在多个活性位点, 在光辐射下不只发生丁二炔的加成反应. 如果聚合后单体排列出现大的几何扭曲, 会导致所得聚合物的晶体结构消失. 含有苯基二茂铁取代基的丁二炔衍生物59^[72], 苯基二茂铁与丁二炔相连获得了最大的 π 共轭体系, 在加热及紫外光照下可发生聚合, 但是因为空间位阻的作用, 这个聚合反应并不是1,4加成的固相拓扑聚合, 文中也并未对此进行详细解释. 化合物60^[73]通过再沉淀法形成满足聚合条件的单晶, 能在紫外光的辐射下发生聚合, 单晶颜色由无色变为红色. 分子中一端含有硝基苯基团, 一端含有羟基基团, 既可以扩大分子的共轭程度, 又可以通过O-H $\cdots\pi$ 和C-H $\cdots\pi$ 作用自组装为满足聚合条件的晶

体结构,反应后的聚合单晶具有从蓝到红的荧光效应。

4 叠氮-炔基类体系

2012年, Sureshan课题组^[17,18,74]报道了系列分子中同时含有叠氮和炔基官能团的晶体化合物,发现这类化合物在一定条件下也可以发生拓扑化学聚合反应,在一些晶态低聚糖及DNA类似物的合成方面显示了潜在的优势。这类分子的反应特点为: (1) 依据拓扑化学假设可以实现叠氮与炔基间的环加成反应,生成三唑单元,通过连接主体单元,得到相应聚合物分子,如图14所示; (2) 反应实现了晶体-晶体的转换,不需要溶剂和催化剂,对环境友好。此外,不同分子的反应有相应的特点。该课题组在Cu催化61晶体发生点击反应合成环状混合物的过程中发现,刚制备的61晶体可以合成含有环二聚、环三聚、环四聚等低聚糖的混合物,而久置的化合物61晶体却不能发生这样的反应。并且从形貌上看新制备的化合物61晶体和久置的化合物61晶体不可分辨,如图14(b)和(c)所示。但是通过结构分析可以发现,久置的61晶体分子间自发进行了如图14(d)所示的环加成反应,得到了不同聚合程

度低聚糖的混合物。并且这种在晶体中发生的聚合反应与在溶液中发生的反应所得产物也不相同,溶液中的分子由于无序排列,其聚合产物通常是环状的,如图14(e)所示;而在晶体中的分子排列规整,可以得到线性的低聚糖,如图14(f)所示,这是在以往报道中没有出现过的。受此启发,该课题组进一步设计合成了分子62,在受热时可以发生如图14(g)所示的拓扑聚合反应(低温下也可进行,只是反应速率较慢),得到1,4取代的三唑单元连接的多糖。通过结构分析可知,该反应是一个晶体-晶体转换的过程,反应产率达100%,所得多糖成分单一,没有杂质。这也是首个成功通过拓扑聚合合成多糖类似物的例子,说明端位叠氮和炔基官能团的存在能实现化学修饰,有望用来实现功能聚合物的合成。此外,该课题组设计合成了分子63,进而利用拓扑聚合反应合成了DNA类似物。图14(i)所示的反应在加热下进行,聚合前后都是晶体,晶体形貌没有差别,晶体结构保持完整,改变加热的温度可以使反应进行完全,得到均匀同质的晶体DNA类似物,并且首次表征出了单链DNA分子的晶体结构(图14(j))。

图14 ((a) 化合物61的结构式; 新制备(b)和久置(c)的61晶体形貌图; (d) 化合物61的聚合反应式; 基于化合物61通过溶液法(e)和拓扑聚合(f)获得的不同聚合物的结构示意图^[74]; (g) 化合物62的结构式及反应式; (h) 化合物62晶体C方向上叠氮与炔基的 $\pi \cdots \pi$ 作用^[17]; (i) 化合物63的结构式及反应式; (j) 化合物63晶体ac面上叠氮炔基间的相互作用^[18] (网络版彩图))

5 富勒烯体系

自1985年克罗托、科尔、斯莫利三位科学家发现富勒烯以来^[14], 其独特的结构和性能引起了人们的广泛关注和研究. 除了单体富勒烯及其衍生物外, 近年来研究发现, 在高温高压下C₆₀型的分子也可发生拓扑化学聚合, 形成1D、2D、3D的聚合物材料. 例如, 在1~2 GPa压力下一般形成1D聚C₆₀, 压力再增大开始形成2D聚C₆₀, 当压力达到8 GPa时3D聚C₆₀结构开始出现^[75]. Marques等^[76]在13 GPa、820 K的条件下对C₆₀粉末进行压缩, 通过衍射图像中出现的不寻常的椭圆形德拜-谢尔图像可得知样品发生了巨大的各向异性形变, 当压力撤去后这种形变仍然可以保留下来, 表明C₆₀在3D空间发生了键与键之间的聚合. 例如, Yamanaka等^[77]在15 GPa、550℃条件下由单体C₆₀单晶直接合成了3D聚C₆₀晶体, 结合晶体结构数据及分子动力学分析发现, 聚C₆₀分子中存在如图15所示的两种环加成方式: (a) 层内的五边形间的[3+3]环加成方式; (b) 层间的五边形与六边形间的[2+2]环加成方式. 与C₆₀类似, C₇₀也可以在高温高压条件下发生聚合, 在这个过程中通常伴随着晶体体积不同程度的减小. Soldatov等^[16]使用六角堆积的C₇₀单晶在高压下合成了C₇₀的聚合物晶体. C₇₀聚合物晶体形成条件为2 GPa、300℃下退火11 h, 然后冷却至室温. 光谱分析结果表明, C₇₀在聚合过程中对称性有所降低, 分子结构也发生了扭曲, 分子间有共价键形成. 在聚合物C₇₀中每个C₇₀的笼子间通过碳碳双键[2+2]环加成反应形

成的四元环相连, 聚合后的晶体的体积比单体的减小了4%. 在7 GPa、600~800℃下, C₇₀分子晶体也会发生聚合, 从斜方六面体变为正六边形晶格, 体积减小了9.3%, 形成了一种新的C₇₀富勒烯二维聚合物结构^[75].

6 拓扑聚合化合物的表征

相比使用传统方法合成的聚合物, 拓扑化学合成的聚合物精确结构确定比较困难, 除了利用红外光谱、紫外光谱及固态核磁共振等常规方法进行表征外, 还需要从形貌、结构、成分等方面进行综合表征. 常用的形貌表征手段有光学显微镜(OM)、偏光显微镜(POM)、原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等; 常用的结构表征手段有X衍射、单晶衍射、同步辐射测试; 常用的元素分析方法有拉曼光谱、荧光光谱等.

POM是鉴定物质细微结构光学性质的一种显微镜, 是一种将普通光改变为偏振光进行检测的方法, 以鉴别某一物质是单折射(各向同性)或双折射性(各向异性). 双折射性是晶体的基本特性, 因此可以用来判断聚合物是否为晶体. AFM是一种用来表征聚合物表面形貌、高分子链的构象、高分子链堆砌的有序情况和取向情况、纳米结构中相分离尺寸的大小和均匀程度、晶体结构和形状、结晶形成过程等信息的重要手段. SEM可以观察聚合物表面形态、聚合物多相填充体系表面的相分离尺寸及相分离图案形状、聚合物断面的断裂特征、纳米材料断面中纳米尺度

图15 具有 $\bar{R}_3$ 对称性的三维聚C₆₀的结构示意图. (a) 层内通过[3+3]环加成分子间的连接结构; (b) 红色的碳原子与另一层的绿色的碳原子通过[2+2]环加成方式分子间的连接形成层间结构^[77] (网络版彩图)

分散相的尺寸及均匀程度等有关信息. 利用TEM可以观测高分子聚合物的晶体结构、形状、结晶相的分布. 高分辨率的TEM可以观察到高分子聚合物晶体中的晶格缺陷. 利用拉曼光谱能追踪反应过程的发生及其反应程度, 能检测出特殊的结构, 了解材料的相关特性. 荧光显微镜或者荧光光谱仪也是判断是否发生晶体内部反应的有效工具. 如化合物**47**, 其单体含有葱的结构, 可以发出橙色的荧光, 聚合完后, 葱的9,10位发生反应共轭被破坏, 因此荧光消失, 300℃下聚合物脱聚, 重新变回单体**47**, 荧光又恢复. 因此对于那些含有荧光基团而且此基团参与固态反应的材料来说, 荧光光谱能够直接观测固态反应是否发生. 单晶X射线衍射分析是用来分析晶体内的聚合反应是否发生的另一个有力手段. 对于单晶而言, 如果聚合前后仍能保持单晶特性, 通过X射线能够直接表征具体的聚合物晶体结构. 以二维聚合物**48**为例, 高分辨单晶X射线衍射分析在其中起到至关重要的作用. 研究人员正是通过单晶X射线衍射仪明确证实了二维聚合物的存在, 并且清楚解析了单体-二聚体-聚合物这一系列反应过程. 当然利用单晶X射线衍射仪来表征高分子结构存在着较大的局限性, 由于晶体尺寸小、晶体质量差等方面的问题, 绝大多数的高分子晶体实际上都很难得到其单晶数据, 或者所得单晶数据的质量差, 不能完全确定其相应的结构. 因此, 这方面的研究还有待进一步提高, 不断改进测试技术, 发展更多适用于高分子材料的测试手段等.

7 拓扑聚合化合物的应用

拓扑聚合化合物在很多领域都有着广泛的应用, 前文中已作相关介绍, 在此就不一一赘述, 这一部分主要突出强调近年来一些比较新颖、具有代表性材料的应用情况.

C=C双键作为反应活性中心的体系, 应用范围比较广泛, 既可用于光开关、传感器、发光二极管^[26,48,56]中, 也可用于手性分子可控合成以及生物化学方面^[28], 还可用于制备渗透膜实现海水淡化^[19]等. 例如, 化合物**3**的碱金属化合物单晶及其光二聚物单晶都具有蓝光效应, 其中单体单晶在蓝光区域有尖峰, 而聚合物单晶在紫光区域有宽峰, 光聚前后两种单晶在470 nm的发射强度显著降低, 因此利用这种性质, 这个系统可以用来设计能应用于光记录、光开关及传感器中的

材料^[26]. 化合物**14**晶体因发生光聚反应而使其结构发生改变, 引起晶体内部压力的变化, 这种变化表现在宏观上晶体会发生机械变化, 或旋转或部分脱落或直接碎裂, 可以实现从光能到机械能的转换, 这为设计能量转换材料提供了新的思路^[39]. 在类似化合物**43**和**44**组成的连锁结构体系中要实现聚合物的加热脱聚, 其反应温度都比较高, 极有可能破坏聚合物的热稳定性, 使反应不能进行, 而化合物**43**和**44**组成的体系则可以很好地避免此类情况, 聚合物**44**能在相对温和的条件下发生脱聚, 并且这种脱聚还可以有选择性地进行. 而聚合与脱聚能可逆进行的体系在光开关、传感器及光记录方面有很好的应用前景, 所以, 综合考虑这种材料可以在相关应用领域中具有相当的优势^[56]. 人造的二维聚合物单晶逐渐受到大家关注. 例如, 化合物**49**是葱类物质, 能发生二聚或者脱聚反应, 体系中单体与聚合物的共存为利用二者间紫外吸收、荧光性及折射率等性质的差异性来设计应用领域提供了可能^[20].

在丁二炔类体系中, 整个聚合物链可以形成高度延伸的 π 共轭体系, 用聚丁二炔材料构筑有机场效应晶体管^[78-80]有望获得高的场效应迁移率. 聚丁二炔材料还具有高的三阶非线性光学系数, 是作为波导全光开关器件的理想材料^[81,82]. 在外界刺激下(如温度、光、pH、机械力、水、溶剂、电场、磁场), 聚丁二炔材料还可以发生颜色变化^[83-93], 即由蓝色变成红色, 当材料处于蓝色相时没有荧光特性, 而红色相具有优异的荧光特性^[83,94], 因此该材料在传感器领域受到广泛的关注. 例如, 利用流体力学不稳定性实现了基于聚丁二炔材料的微流温度传感器^[95], 用喷墨打印的方法把丁二炔单体打印到纸上, 成功构筑了柔性显示的原型器件^[96].

叠氮-炔烃类分子可以用来合成糖类分子及DNA类似物, 且聚合物分子结构中含有三唑这样的共轭单元, 所以这类体系在生物学及单分子导电等领域具有应用前景. 对于富勒烯体系, 因为其突出的机械性质已被用来构筑纳米结构的碳材料. 同时3D C₆₀聚合物的硬度很大, 与立方氮化硼的硬度相当, 可以用作超硬材料, 其笼状结构也可应用于碳笼化合物中^[77].

8 总结与展望

本文系统介绍了拓扑聚合反应在共轭高分子晶

体制备方面的应用, 重点总结了目前报道的可发生这种晶体到晶体转化的代表性分子体系, 讨论了不同分子体系的反应特点及条件, 以及所获高分子晶体的特性及应用领域. 可以看出, 利用拓扑化学聚合实现单体晶体到高分子晶体转化的研究无论是在基础研究方面还是在应用探索方面都具有非常重要的意义. 但是, 目前该领域尚未得到大家的足够重视, 同时这方面的研究也存在着诸多挑战: (1) 目前能够发生通过拓扑聚合反应实现晶体-晶体转化的分子体系非常有限, 而且在这些分子体系中, 仅有丁二炔类和富勒烯类分子能够实现共轭高分子晶体的制备, 因此还需要化学合成工作的不断研究, 设计出更多能够发生拓扑化学聚合反应的新型分子体系, 从而可以实现更多类型、多维度的新型高分子晶体材料的制备. (2) 在固相拓扑聚合反应中理想的分子堆积方式是实现后续反应的先决条件, 但是什么样的堆积结构或者如何实现这些理想的分子堆积结构仍然是该领域研究中的重点和难点, 因为不同的体系需要满足不同的分子堆积方式, 而为了满足反应发生所必需的堆积方式, 相应的策略也需要不断尝试与研究. (3) 拓扑聚合反应过程中, 总是伴随着旧键的断裂和新键的形成, 不同

应力的产生会导致最终获得的晶体形貌发生破裂、甚至变成无定型状态.

因此, 如何控制分子体系保持所获得的高分子晶体结构的完整性也是值得探索的方面. 例如, 对于 $C=C$ 双键作为反应活性中心的体系, 目前的研究主要集中在: (1) 在原有基础上探索新的应用领域及反应机理, 如对聚合反应中能量的研究利用^[39]; (2) 扩大反应物分子的种类, 研究新分子固相拓扑机理, 如环内双键分子的出现; (3) 通过配位聚合的方法, 研究一维(1D)、二维(2D)、三维(3D)材料. 对于丁二炔类体系, 研究主要集中在: (1) 控制分子堆积方面, 利用超分子化学手段控制分子在晶体中的有效堆积; (2) 分子合成方面, 在丁二炔上设计与丁二炔主链共轭的取代基或增加丁二炔分子上的三键数目, 这样可以扩大整个分子的共轭程度, 提高其光电学性能. 对于富勒烯体系, 研究主要集中在反应条件对聚合方式的控制以及类似体系的探索. 最后, 希望能够从分子设计的角度进一步合成出一些新型的可发生拓扑化学聚合反应的分子体系, 为材料、物理、器件等领域研究提供更丰富的高分子晶体材料, 从而推动相关领域的发展及一些新现象、新效应的发现.

参考文献

- Li R, Hu W, Liu Y, Zhu D. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 529–540
- Tang Q, Jiang L, Tong Y, Li H, Liu Y, Wang Z, Hu W, Liu Y, Zhu D. *Adv Mater*, 2008, 20: 2947–2951
- Yao Y, Dong H, Hu W. *Polym Chem*, 2013, 4: 5197–5205
- Wang H, Zhu F, Yang J, Geng Y, Yan D. *Adv Mater*, 2007, 19: 2168–2171
- Dong H, Jiang S, Jiang L, Liu Y, Li H, Hu W, Wang E, Yan S, Wei Z, Xu W, Gong X. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17315–17320
- 顾鹏程, 姚奕帆, 董焕丽, 胡文平. 高分子学报, 2014, 8: 1029–1040
- Ramamurthy V, Venkatesan K. *Chem Rev*, 1987, 87: 433–481
- Biradha K, Santra R. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 950–967
- Kohlschütter V, Haenni P. *Z Anorg Allg Chem*, 1919, 105: 121–144
- Cohen MD, Schmidt GMJ. *J Chem Soc*, 1964, 1996–2000
- Wegner G. *Z Naturforsch B*, 1969, 24: 824–832
- Hasegawa M. *Chem Rev*, 1983, 83: 507–518
- Lauher JW, Fowler FW, Goroff NS. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1215–1229
- Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- Iwasa Y, Arima T, Fleming RM, Siegrist T, Zhou O, Haddon RC, Rothberg LJ, Lyons KB, Carter HL, Hebard AF, Tycko R, Dabbagh G, Krajewski JJ, Thomas GA, Yagi T. *Science*, 1994, 264: 1570–1572
- Soldatov AV, Roth G, Dzyabchenko A, Johnels D, Lebedkin S, Meingast C, Sundqvist B, Haluska M, Kuzmany H. *Science*, 2001, 293: 680–683
- Pathigoolla A, Sureshan KM. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 8671–8675
- Pathigoolla A, Sureshan KM. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9522–9525
- Kissel P, Murray DJ, Wulfange WJ, Catalano VJ, King BT. *Nat Chem*, 2014, 6: 774–778

- 20 Kory MJ, Wörle M, Weber T, Payamyar P, van de Poll SW, Dshemuchadse J, Trapp N, Schlüter AD. *Nat Chem*, 2014, 6: 779–784
- 21 Garcia-Garibay MA. *Acc Chem Res*, 2003, 36: 491–498
- 22 Agrawal GP, Cojan C, Flytzanis C. *Phys Rev B*, 1978, 17: 776–789
- 23 Schmidt GMJ. *Pure Appl Chem*, 1971, 27: 647–678
- 24 Cohen MD, Schmidt GMJ, Sonntag FI. *J Chem Soc*, 1964, 2000–2013
- 25 Cheng XM, Huang ZT, Zheng QY. *Tetrahedron*, 2011, 67: 9093–9098
- 26 Kole GK, Kojima T, Kawano M, Vittal JJ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2143–2146
- 27 Coates GW, Dunn AR, Henling LM, Ziller JW, Lobkovsky EB, Grubbs RH. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 3641–3649
- 28 Lu Y, Bolokowicz AJ, Reeb SA, Wiseman JD, Wheeler KA. *RSC Adv*, 2014, 4: 8125–8131
- 29 Bhogala BR, Captain B, Parthasarathy A, Ramamurthy V. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13434–13442
- 30 Papaefstathiou GS, Kipp AJ, MacGillivray LR. *Chem Commun*, 2001, 2462–2463
- 31 Frišić T, MacGillivray LR. *Chem Commun*, 2005, 5748–5750
- 32 Papaefstathiou GS, Duncan AJE, MacGillivray LR. *Chem Commun*, 2014, 50: 15960–15962
- 33 MacGillivray LR, Reid JL, Ripmeester JA. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7817–7818
- 34 Puddephatt RJ. *Chem Commun*, 1998, 1055–1062
- 35 Han YF, Lin YJ, Jia WG, Wang GL, Jin GX. *Chem Commun*, 2008, 1807–1809
- 36 Zhang WZ, Han YF, Lin YJ, Jin GX. *Organometallics*, 2010, 29: 2842–2849
- 37 Liu D, Ren ZG, Li HX, Lang JP, Li NY, Abrahams BF. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4767–4770
- 38 Hu FL, Wang SL, Abrahams BF, Lang JP. *CrystEngComm*, 2015, 17: 4903–4911
- 39 Medishetty R, Husain A, Bai Z, Runčevski T, Dinnebier RE, Naumov P, Vittal JJ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5907–5911
- 40 Kole GK, Peedikakkal AMP, Toh BMF, Vittal JJ. *Chem Eur J*, 2013, 19: 3962–3968
- 41 Liu D, Lang JP. *CrystEngComm*, 2014, 16: 76–81
- 42 Kole GK, Chin CK, Tan GK, Vittal JJ. *Polyhedron*, 2013, 52: 1440–1448
- 43 Kole GK, Tan GK, Vittal JJ. *CrystEngComm*, 2012, 14: 7438–7443
- 44 Mondal B, Zhang T, Prabhakar R, Captain B, Ramamurthy V. *Photochem Photobiol Sci*, 2014, 13: 1509–1520
- 45 Hasegawa M, Suzuki Y. *J Polym Sci B Polym Lett*, 1967, 5: 813–815
- 46 Kaur G, Johnston P, Saito K. *Polym Chem*, 2014, 5: 2171–2186
- 47 Santra R, Biradha K. *CrystEngComm*, 2011, 13: 3246–3257
- 48 Garai M, Santra R, Biradha K. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 5548–5551
- 49 Park IH, Chanthapally A, Zhang Z, Lee SS, Zaworotko MJ, Vittal JJ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 414–419
- 50 Gao X, Frišić T, MacGillivray LR. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 232–236
- 51 Liu D, Wang HF, Abrahams BF, Lang JP. *Chem Commun*, 2014, 50: 3173–3175
- 52 Kole GK, Chanthapally A, Tan GK, Vittal JJ. *Cryst Growth Des*, 2015, 15: 5555–5559
- 53 Johnston P, Braybrook C, Saito K. *Chem Sci*, 2012, 3: 2301–2306
- 54 Johnston P, Wheldale D, Braybrook C, Saito K. *Polym Chem*, 2014, 5: 4375–4384
- 55 Dou L, Zheng Y, Shen X, Wu G, Fields K, Hsu WC, Zhou H, Yang Y, Wudl F. *Science*, 2014, 343: 272–277
- 56 Samanta D, Mukherjee PS. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 17006–17009
- 57 Kissel P, Erni R, Schweizer WB, Rossell MD, King BT, Bauer T, Götzinger S, Schlüter AD, Sakamoto J. *Nat Chem*, 2012, 4: 287–291
- 58 Li M, Schlüter AD, Sakamoto J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 11721–11725
- 59 Baughman RH. *J Appl Phys*, 1972, 43: 4362–4370
- 60 Baughman RH. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1974, 12: 1511–1535
- 61 Enkelmann V, Wegner G. *Angew Chem Int Ed*, 1977, 16: 416–416
- 62 Albouy PA, Keller P, Pouget JP. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 6556–6561
- 63 Enkelmann V. *Adv Polym Sci*, 1984, 63: 91–136
- 64 Tabata H, Tokoyama H, Yamakado H, Okuno T. *J Mater Chem*, 2012, 22: 115–122
- 65 李清源, 姚奕帆, 仇格, 张盼, 董焕丽, 胡文平. 科学通报, 2016, 61: 1–19
- 66 Hsu TJ, Fowler FW, Lauher JW. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 142–145
- 67 Hoheisel TN, Schrettl S, Marty R, Todorova TK, Corminboeuf C, Sienkiewicz A, Scopelliti R, Schweizer WB, Frauenrath H. *Nat Chem*, 2013, 5: 327–334
- 68 Jin H, Plonka AM, Parise JB, Goroff NS. *CrystEngComm*, 2013, 15: 3106–3110

- 69 Sun AW, Lauher JW, Goroff NS. *Science*, 2006, 312: 1030–1034
- 70 Odani T, Okada S, Kabuto C, Kimura T, Shimada S, Matsuda H, Oikawa H, Matsumoto A, Nakanishi H. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 3481–3487
- 71 Higuchi K, Sasamura K, Mizuguchi K, Tatewaki Y, Okada S. *Polymer*, 2013, 54: 2901–2906
- 72 Liu H, Li H, Li T, Li Y, Wu Y, Okada S, Nakanishi H. *J Organomet Chem*, 2014, 767: 144–149
- 73 Wang S, Li Y, Liu H, Li J, Li T, Wu Y, Okada S, Nakanishi H. *Org Biomol Chem*, 2015, 13: 5467–5474
- 74 Pathigoolla A, Gonnade RG, Sureshan KM. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 4362–4366
- 75 Marques L, Skorokhod Y, Soares R. *Phys Status Solidi RRL*, 2015, 9: 535–538
- 76 Marques L, Mezouar M, Hodeau JL, Nunez RM, Serebryanaya NR, Ivdenko VA, Blank VD, Dubitsky GA. *Science*, 1999, 283: 1720–1723
- 77 Yamanaka S, Kini NS, Kubo A, Jida S, Kuramoto H. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4303–4309
- 78 Kato T, Yasumatsu M, Origuchi C, Tsutsui K, Ueda Y, Adachi C. *Appl Phys Express*, 2011, 4: 091601
- 79 Nishide J, Oyamada T, Akiyama S, Sasabe H, Adachi C. *Adv Mater*, 2006, 18: 3120–3124
- 80 Lee JY, Aleshin AN, Kim DW, Lee HJ, Kim YS, Wegner G, Enkelmann V, Roth S, Park YW. *Synth Met*, 2005, 152: 169–172
- 81 Krol DM, Thakur M. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 1406–1408
- 82 Sauteret C, Hermann JP, Frey R, Pradère F, Ducuing J, Baughman RH, Chance RR. *Phys Rev Lett*, 1976, 36: 956–959
- 83 Lu Y, Yang Y, Sellinger A, Lu M, Huang J, Fan H, Haddad R, Lopez G, Burns AR, Sasaki DY, Shelnutt J, Brinker CJ. *Nature*, 2001, 410: 913–917
- 84 Chance RR, Baughman RH, Müller H, Eckhardt CJ. *J Chem Phys*, 1977, 67: 3616–3618
- 85 Tokura Y, Ishikawa K, Kanetake T, Koda T. *Phys Rev B*, 1987, 36: 2913–2915
- 86 Chance RR, Patel GN, Witt JD. *J Chem Phys*, 1979, 71: 206–211
- 87 Pang J, Yang L, McCaughey BF, Peng H, Ashbaugh HS, Brinker CJ, Lu Y. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7221–7225
- 88 Mino N, Tamura H, Ogawa K. *Langmuir*, 1992, 8: 594–598
- 89 Nallicheri RA, Rubner MF. *Macromolecules*, 1991, 24: 517–525
- 90 Lee J, Pyo M, Lee SH, Kim J, Ra M, Kim WY, Park BJ, Lee CW, Kim JM. *Nat Commun*, 2014, 5: 3736
- 91 Lee J, Chang HT, An H, Ahn S, Shim J, Kim JM. *Nat Commun*, 2013, 4: 2461
- 92 Peng H, Sun X, Cai F, Chen X, Zhu Y, Liao G, Chen D, Li Q, Lu Y, Zhu Y, Jia Q. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 738–741
- 93 Chen X, Li L, Sun X, Liu Y, Luo B, Wang C, Bao Y, Xu H, Peng H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5486–5489
- 94 Ahn DJ, Kim JM. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 805–816
- 95 Ryu S, Yoo I, Song S, Yoon B, Kim JM. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3800–3801
- 96 Yoon B, Ham DY, Yarimaga O, An H, Lee CW, Kim JM. *Adv Mater*, 2011, 23: 5492–5497

Topochemical polymerization for preparing polymer crystals

Qingqing Yan^{1,2†}, Yifan Yao^{1,2†}, Huanli Dong^{1*}, Wenping Hu^{1,3*}

¹ Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of sciences, Beijing 100049, China

³ School of Science, Tianjin University; Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China

†The authors contributed equally to this work.

*Corresponding authors(email: dhl522@iccas.ac.cn; huwp@iccas.ac.cn)

Abstract: It has been challenging for preparing large-size polymer crystals from direct solution self-assembly process because of their high molecular weight, polydispersity, complex and strong intermolecular interactions. Topochemical polymerization is an important tool for synthesizing polymers in solid state, which exhibit advantages of free-solvent, environment-friendly, high yield in stereo and regional reaction as well as possibly realizing the crystal-to-crystal transformation, and would be a promising solution. In this review, we systematically summarized the molecule systems that could achieve corresponding polymer crystals through topochemical polymerization, including olefins, diacetylenes, azide-alkynes, fullerene and their derivatives, and discussed their reaction characteristics and requirements. Finally, we briefly discussed the basic characterization techniques and promising application fields of polymer crystals, and also the existing challenges and opportunities in the field of topochemical polymerization.

Keywords: topochemical polymerization, single crystal-to-crystal transformation, polymer crystal

doi: [10.1360/N032016-00065](https://doi.org/10.1360/N032016-00065)