

· 综述 ·

单晶聚合物的精准拓扑合成

王修东¹ 李林林^{2,3} 王 惠¹ 赵英杰^{1*} 刘 辉^{1*}

(¹青岛科技大学高分子科学与工程学院 高性能有机光学聚合物与先进制造技术全国重点实验室 青岛 266042)

(²山东省产品质量检验研究院 济南 250102)

(³国家市场监督管理总局技术创新中心(绿色包装评价) 济南 250102)

摘要: 近年来,具有明确原子级别结构的单晶聚合物引起了广泛关注。精确的结构信息对理解聚合物排列方式、分子间相互作用、结构—性能关系至关重要。目前,制备大尺寸单晶聚合物的方法仍然是高分子合成领域面临的关键挑战。拓扑化学聚合因其无溶剂、高区域选择性等特点,能实现单体单晶到聚合物单晶的直接转化,是制备单晶聚合物的有效途径。本综述系统总结了近年来拓扑化学聚合在构筑单晶聚合物方面的研究进展,并基于反应类型对典型体系进行了归纳,重点讨论了如[2+2]环加成、[4+4]环加成、二炔/三炔聚合及其他晶格约束反应的结构特征、反应条件及适用范围。此外,汇总了具有明确结构信息的代表性单晶聚合物实例,同时对单晶聚合物的潜在应用领域、发展机遇和挑战进行了简单探讨。

关键词: 单晶聚合物; 晶体转变; 拓扑化学聚合; 单晶到单晶转化; 晶体工程

Precision Topochemical Synthesis of Single-crystal Polymers

WANG Xiu-dong¹, LI Lin-lin^{2,3}, WANG Hui¹, ZHAO Ying-jie^{1*}, LIU Hui^{1*}

(¹School of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Optical Polymer and Manufacturing Technology, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

(²Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan 250102)

(³Technology Innovation Center of Green Packaging Assessment, Affiliated to the State Administration for Market Regulation, Jinan 250102)

Abstract: In recent years, single-crystal polymers with well-defined atomic-level structures have attracted considerable attention. Precise structural information is crucial for understanding polymer arrangement, intermolecular interactions, and structure-property relationships. The preparation of large single-crystal polymers remains a key challenge in polymer synthesis. Topochemical polymerization, owing to its solvent-free nature and high regioselectivity, enables the direct conversion of monomer crystals to polymer single crystals, providing an effective approach for the preparation of single-crystal polymers. This review systematically summarizes recent advances in topochemical polymerization for constructing single-crystal polymers, categorizing typical systems based on reaction types. The structural features, reaction conditions, and applicability of reactions such as [2+2] cycloaddition, [4+4] cycloaddition, diyne/triyn polymerization, and other lattice-constrained reactions are discussed in detail. Additionally, this paper presents a summary of representative single-crystal polymer examples with well-defined structural information and briefly explores the potential application fields, development opportunities, and challenges of single-crystal polymers.

青岛科技大学高分子研究专辑; 2026-03-06 收稿, 2026-05-20 录用, 2026-07-10 网络出版
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(基金号 22475115)

* 通信联系人: 赵英杰, E-mail: yz@qust.edu.cn; 刘辉, E-mail: hliu@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.129

Keywords: Single-crystal polymers; Crystal transformation; Topological chemical polymerization; Single crystal to single crystal transformation; Crystal engineering

引用: 王修东, 李林林, 王惠, 赵英杰, 刘辉. 单晶聚合物的精准拓扑合成. 高分子通报, 2026, 39(8), 1361–1372.

Citation: Wang, X. D.; Li, L. L.; Wang, H.; Zhao, Y. J.; Liu, H. Precision topochemical synthesis of single-crystal polymers. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(8), 1361–1372.

结晶是原子或分子在热力学驱动并受成核与生长动力学调控下, 由无序态向长程有序晶态转变的关键相变过程, 其所构筑的周期性分子排布在很大程度上决定了固体材料的力学性能及其各类功能特性。相较于多晶材料, 单晶由于具有高度完整的晶格结构和分子级别的有序排列, 通常表现出优异的力学性能及显著的各向异性特征。这种结构上的高度规整性, 使其成为揭示材料本征构效关系的理想模型。自20世纪20年代初Staudinger提出大分子定义以来, 聚合物材料在过去一个世纪中得到了广泛研究^[1,2]。相比于小分子单晶, 大尺寸的单晶聚合物(single-crystal polymer, SCP)在材料科学中具有重要意义, 它不仅可提供精确的结构信息, 有利于了解分子间相互作用、堆积方式以及结构–性能之间的关系, 还为研究聚合物结晶过程中的成核与生长动力学提供了理想模型, 为聚合物的性能调控和工艺优化提供可靠指导。然而, 大部分聚合物受链缠结和分子量分布不均的限制, 使得它们主要以非晶或晶态粉末的形式存在, 实现大尺寸、高质量单晶的可控生长仍然面临显著挑战。

通过拓扑化学聚合方法制备单晶聚合物已成为近几十年来的研究热点^[3]。所谓拓扑化学聚合, 是指单体在晶体中按照预设的空间排列定向聚合。单晶到单晶(single crystal to single crystal, SCSC)转化则通常指反应前后晶体整体有序性得以保留, 且产物仍可通过单晶衍射等手段进行结构解析。与传统聚合策略相比, 这种拓扑化学聚合方法具备很多优点, 例如无溶剂、无需引发剂、高立体选择性等^[4]。拓扑化学法制备的单晶聚合物, 凭借其原子级结构精度、卓越的热/化学稳定性、本征动态与可回收性等特点, 在光电、传感、气体分离领域有着独特的应用前景。与溶液合成方法相比, 这种合成方法为制备单晶聚合物提供了一种新的途径, 但该方法的实现高度依赖于单体在单晶中的分子堆积方式。以[2+2]环加成反应为例, Schmidt判据通常认为, 只有当相邻C=C

呈平行或反平行排列, 且双键间距离一般不超过约0.42 nm时, 光二聚反应才更有可能发生^[5]。尽管拓扑化学聚合具有严格的几何要求且单体设计面临诸多挑战, 但该方法已经取得了显著进展, 多种反应类型已被成功应用, 包括[2+2]环加成^[6~11]、[4+4]环加成^[12~15]、二烯或三烯聚合^[16~18]、醌二甲烷聚合^[19,20]、二炔/三炔聚合^[21~26]以及叠氮–炔环加成反应^[27~31]。

本文系统地综述了拓扑化学法在单晶聚合物制备中的最新进展, 重点探讨了不同反应类型的应用与发展。所选讨论的单晶聚合物实例具有明确结构, 且该结构已通过单晶X射线衍射或电子衍射技术确定, 从而能够提供清晰的原子级结构信息。最后, 对当前单晶聚合物领域存在的问题、可能的解决方案及未来研究方向进行了展望, 旨在为该领域提供有价值的见解。

1969年, Hasegawa及其合作者首次报道了通过[2+2]环加成在固态下制备单晶聚合物的开创性工作^[32], 之后这一方法被广泛应用于单晶聚合物的合成^[33]。西北大学Stoddart团队利用含3个烯炔基团的吡啶鎓基团的自互补相互作用, 使单体在适当距离内接近, 从而满足拓扑反应的要求, 成功地通过[2+2] SCSC转化制备了单晶阳离子聚合物^[34]。如图1(a)所示, 研究者设计并合成了单体SCP-M-1, 其中2个反式苯乙烯吡啶臂朝同一方向排列, 第3个臂则朝相反方向伸展。3个吡啶臂中有2个可通过反平行共轭与相邻分子中的对应臂配对, 从而形成线性结构, 并使所有相邻单体通过非共价相互作用整合于晶体之中, 第3个臂则保持自由状态, 不参与相邻分子的配对。将这些单体单晶在100 K下用紫外光($\lambda=365$ nm)照射9 h, 成功得到了SCP-P-1。随后研究者采用相同策略, 成功制备了另一种具有大分子量的单晶聚合物^[35]。如图1(b)所示, 研究者设计并合成了SCP-M-2, 该单体能通过吡啶鎓基团之间通过静电作用及氢键相互作用形成自互补的分子间作用网络, 并在100 K下经紫外光照射6 h后成功转化

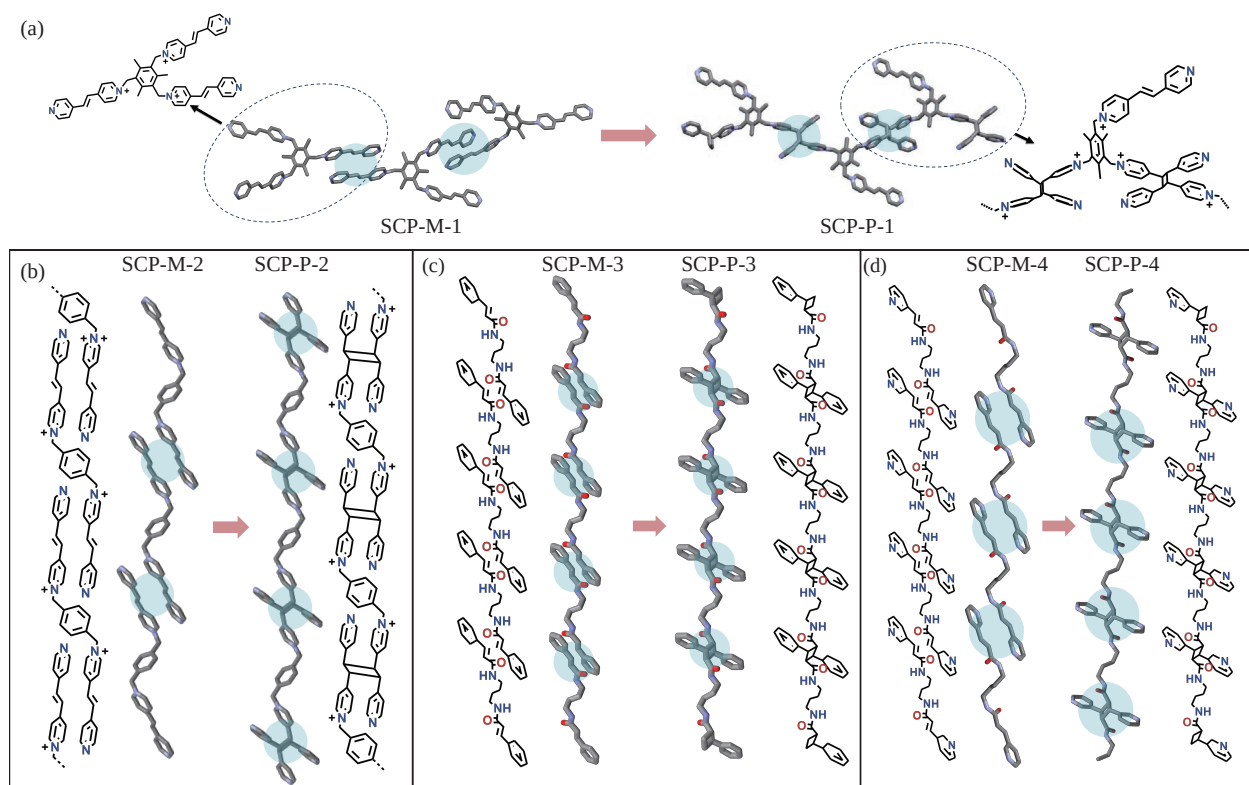


图1 (a) SCP-M-1和SCP-P-1; (b) SCP-M-2 和 SCP-P-2; (c) SCP-M-3和SCP-P-3; (d) SCP-M-4和SCP-P-4的化学结构与单晶结构
Figure 1 Chemical and single-crystal structures of (a) SCP-M-1 and SCP-P-1; (b) SCP-M-2 and SCP-P-2; (c) SCP-M-3 and SCP-P-3; (d) SCP-M-4 and SCP-P-4

为单晶聚合物 SCP-P-2。值得注意的是, SCP-P-2 在强极性溶剂中具有良好的溶解性,从而可以在溶液相中进行进一步表征。

印度理工学院 Biradha 团队报道了通过 [2+2] 环加成在单晶状态下合成单晶聚合物的 2 个例子^[11]。如图 1(c) 和 1(d) 所示, SCP-M-3 和 SCP-M-4 是具有相似结构且带有双酰胺基团的单体, SCP-M-3 和 SCP-M-4 通过氨基与苯基或吡啶基之间的 π - π 相互作用沿 a 轴排列形成分子对齐。将 SCP-M-3 和 SCP-M-4 的单晶在阳光下照射 22 h 后, 通过 [2+2] 环加成生成了 SCP-P-3 和 SCP-P-4。双酰胺基团之间的强氢键相互作用促使了二维层状结构的形成, 从而进一步促进了 [2+2] 环加成反应。

1 [2+2] 环加成反应

青岛科技大学赵英杰团队近期报道了一例阶梯型一维单晶聚合物, 在 365 nm 光照下通过原位 [2+2] 环加成反应实现 SCSC 转化^[36]。该光反应分子可形成 2 种晶型: 一种仅发生单体到二聚体的 SCSC 转化, 另一种则发生单体 (SCP-M-5) 到

阶梯型聚合物 (SCP-P-5) 的拓扑聚合, 并伴随显著的光机械响应。结合荧光显微镜与晶体学分析表明, 聚合反应自晶体边缘沿特定晶向向中心各向异性推进, 长程阶梯型共价键的构筑引发晶胞参数的非对称畸变与内部应变累积, 从而驱动宏观光机械行为; 相比之下, 仅发生二聚反应的晶型未表现出明显力学响应, 凸显了晶体堆积方式对拓扑聚合路径及宏观力学输出的决定性作用 (图 2)。

根特大学 Bhandary 团队及其合作者以同一 B $\leftarrow$ N 配位型单体为起点, 利用晶体堆积差异实现了光聚合路径的可控分化^[37]。如图 3 所示, 该单体由对氰基三苯硼氧烷与 4-(1-萘乙炔基)吡啶组装而成, 可分别结晶为无溶剂晶体 SCP-M-6 与夹带甲苯的溶剂化晶体 SCP-M-7。由于 2 种晶型中分子预组织方式不同, 前者在可见光照射下发生较为罕见的烯烃-芳环 [2+2] 环加成, 生成罕见的含顺式稠合环丁烷片段的聚合物单晶 SCP-P-6, 而后者则沿典型的烯烃-烯烃 [2+2] 光环加成路径实现聚合生成 SCP-P-7。

总体而言, [2+2] 环加成反应是当前单晶聚合物构筑中最成熟的一类拓扑化学路径, 反应条件

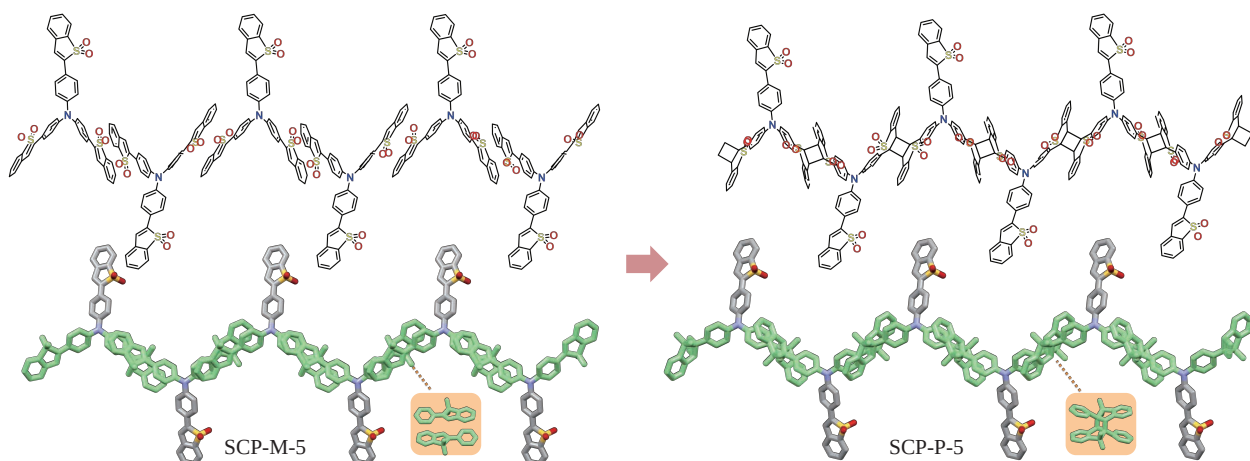


图2 SCP-M-5和SCP-P-5的化学结构与单晶结构^[36] (2026 Chinese Chemical Society版权许可)

Figure 2 The Chemical structures and single-crystal structures of SCP-M-5 and SCP-P-5 (Reproduced from Ref. [36], Copyright (2026) Chinese Chemical Society)

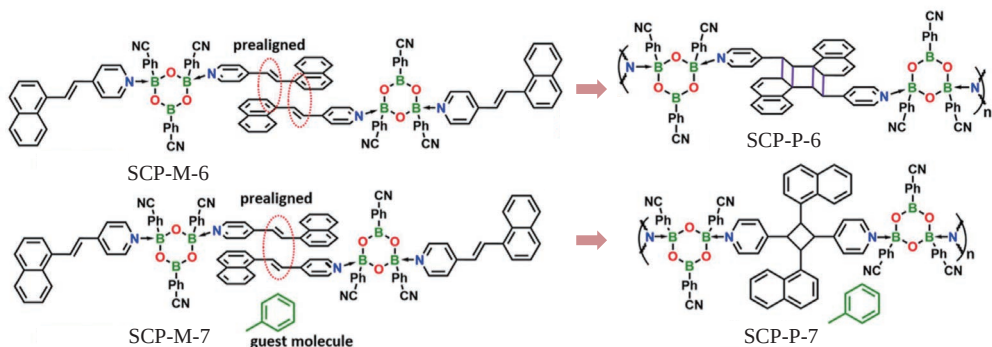


图3 SCP-M-6、SCP-M-7、SCP-P-6和SCP-P-7的化学结构^[37] (2024 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 Chemical structures of SCP-M-6, SCP-M-7, SCP-P-6 and SCP-P-7 (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright (2024) American Chemical Society)

温和、结构案例丰富,但其对双键距离与取向要求严格,单体设计依赖性较强。

2 [4+4]环加成反应

苏黎世联邦理工学院 Schlüter 和 Servalli 报道了一种通过[4+4]环加成反应构筑的新型阶梯型单晶聚合物^[14]。该体系所用单体 SCP-M-8 为去对称的蒽单体,其对称性通过甲氧基取代被打破。如图4(a)所示,每个 SCP-M-8 分子含有2个蒽单元,并与邻近分子的蒽单元以面对面方式堆叠,为后续光反应形成聚合物链提供了有利条件。在465 nm可见光照射下,单晶 SCP-M-8 经15 min光照转变为聚合物单晶 SCP-P-8。此外,南开大学张振杰团队报道了另一例通过[4+4]环加成反应获得的铂配位单晶聚合物^[15]。如图4(b)所示,研究者利用铂配位驱动的自组装策略,实现了单体 SCP-M-9 中蒽基单元的头对头排列,并通过配位

作用进一步优化其堆积方式,使蒽基单元之间形成较强的 π - π 堆积相互作用。随后,在265 K条件下以白光照射 SCP-M-9 单晶9天,最终成功获得聚合物单晶 SCP-P-9。

3 烯炔聚合反应

1,3-二烯衍生物的聚合同样可以实现 SCSC 转化^[38]。大阪市立大学 Matsumoto 团队报道了一种1,3-二烯二羧酸单体 SCP-M-10,其苯基的芳香氢被氯原子取代(图5a)^[17]。单晶X射线衍射结果表明,该单体中的平面二烯基团紧密堆积并形成柱状结构,其中弱的卤素-卤素相互作用和C-H $\cdots$ π 相互作用在自组装过程中起到了关键作用。在室温下使用 γ 射线辐射光照后,SCP-M-10在单晶状态下发生聚合,并在原子最小位移条件下通过化学键重构转化为 SCP-P-10。同一研究小组进一步报道了一种氟取代的

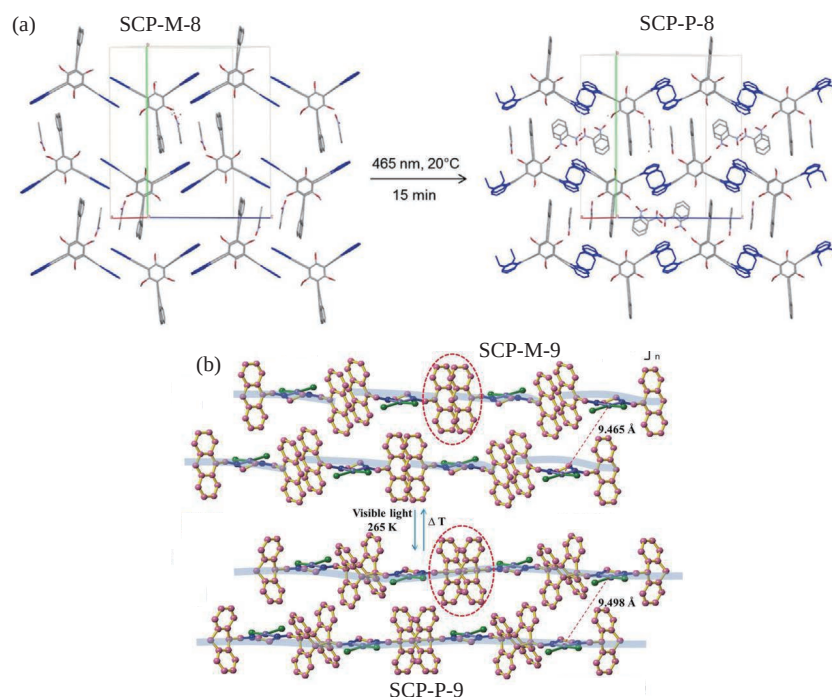


图4 (a) SCP-M-8和SCP-P-8^[14] (2018 Wiley-VCH 版权许可); (b) SCP-M-9和SCP-P-9^[15] (2019 Wiley-VCH 版权许可)的化学结构与单晶结构

Figure 4 Chemical and single-crystal structures of (a) SCP-M-8 and SCP-P-8 (Reprinted with permission from Ref. [14]; Copyright (2018) Wiley-VCH); (b) SCP-M-9 and SCP-P-9 (Reprinted with permission from Ref. [15]; Copyright (2019) Wiley-VCH)

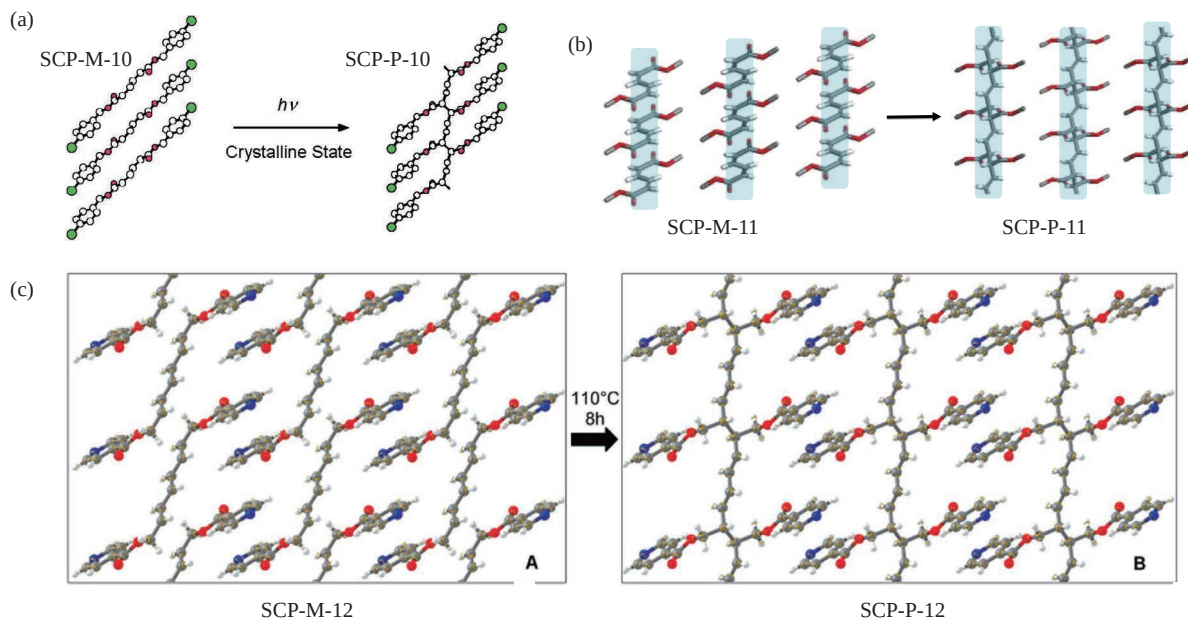


图5 (a) SCP-M-10和SCP-P-10^[17] (2002 American Chemical Society版权许可); (b) SCP-M-11和SCP-P-11; (c) SCP-M-12和SCP-P-12^[41] (2002 American Chemical Society版权许可)的化学结构与单晶结构

Figure 5 Chemical and single-crystal structures of (a) SCP-M-10 and SCP-P-10 (Reprinted with permission from Ref. [17]; Copyright (2002) American Chemical Society); (b) SCP-M-11 and SCP-P-11; (c) SCP-M-12 and SCP-P-12 (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright (2002) American Chemical Society)

SCP-M-11, 其结构与氯取代的SCP-M-10相似(图5b)^[39]。分子间的C—H···O和C—H···F相

互作用有助于形成柱状结构,并确保适当的分子堆积,从而在 γ 射线照射下实现SCSC转变,生成

了 SCP-P-11。有趣的是, SCP-M-11 在紫外光照射下仅生成二聚体而非聚合物, 这表明适当堆积间距的柱状结构对 1,3-二烯单体的拓扑化学聚合十分重要, 过大或过小的间距都不利于单晶状态下的拓扑化学聚合^[17]。

除了 1,3-二烯, 1,6-三烯也能在单晶状态下实现由单体到聚合物的转变。纽约州立大学 Fowler 团队成功实现了 1,6-三烯的单体 SCP-M-12 的拓扑化学聚合^[40]。结构中相邻吡啶环之间的 π - π 堆积对堆积模式的形成起到了关键作用。尽管相邻三烯分子中 1,6 碳原子之间的距离为 0.409 nm, 略高于一般认为拓扑化学二烯聚合的距离要求, 但在热诱导条件下, SCP-M-12 单晶仍然能够顺利转变为单晶聚合物 SCP-P-12。X 射线晶体结构分析进一步证实, SCP-M-12 中 1,6 碳双键发生了聚合, 从而形成了聚三烯单晶聚合物 SCP-P-12 (图 5c)。

4 醌二甲烷聚合反应

三重大学 Takahito 团队发展了醌二甲烷衍生化合物的拓扑化学聚合。他们利用这 2 个单体的给电子和受电子特性, 成功实现了 SCP-M-13(A) 和 SCP-M-13(B) 在单晶状态下的共聚, 并获得了对应的络合物单晶 (图 6a)^[41]。并且 SCP-M-13(A) 和 SCP-M-13(B) 之间的晶面间距为 0.338 nm, 满足拓扑化学聚合所需的条件。随后在紫外光照射或在黑暗中加热条件下, 反应性亚甲基碳原子之间发生连续成键, 最终生成具有顺式构型的

共聚物单晶 SCP-P-13。

他们随后报道了另一个醌二甲烷的单晶聚合物例子^[20]。虽然通过重结晶获得了黄色片状单体单晶 SCP-M-14, 但在紫外光照射或加热条件下只能得到质量较差的聚合物晶体, 难以通过单晶 X 射线衍射实现解析。为此, 他们采用了具有较高能量和更强穿透能力的⁶⁰Co γ 辐射源进行单晶状态下的聚合, 以期能够快速且均匀地诱导聚合, 并获得缺陷较少的聚合物晶体。经过在 30 °C 下持续 1 周的⁶⁰Co γ 辐射, SCP-M-14 最终成功转变为无色透明聚合物单晶 SCP-P-14。单晶 X 射线衍射分析表明, 单体分子在晶体中形成柱状堆积结构, 聚合发生于该柱状结构内部, 且单体晶体中的晶体学位置 and 对称性在聚合后仍能保持 (图 6b)。

5 二炔/三炔聚合反应

1969 年, 美国茨大学 Wegner 团队发现通过加热或光照诱导, 二炔化合物能够实现 1,4-聚合反应^[42]。随后, 同一团队进一步阐明了二炔单体的空间排列对反应的影响, 指出适当的排列能够促进有序的拓扑化学聚合^[24]。然而, 在大多数情况下, 二炔单体本身无法提供合适的排列以实现 1,4-聚合。因此, 关键在于如何在固态下控制单体的排列, 使其间距与目标聚合物的重复单元距离相匹配。在这一背景下, 超分子化学提供了有效的解决思路, 其中弱超分子相互作用可作为调控单体自组装的有力工具^[43~45]。纽约州立大学 Goroff

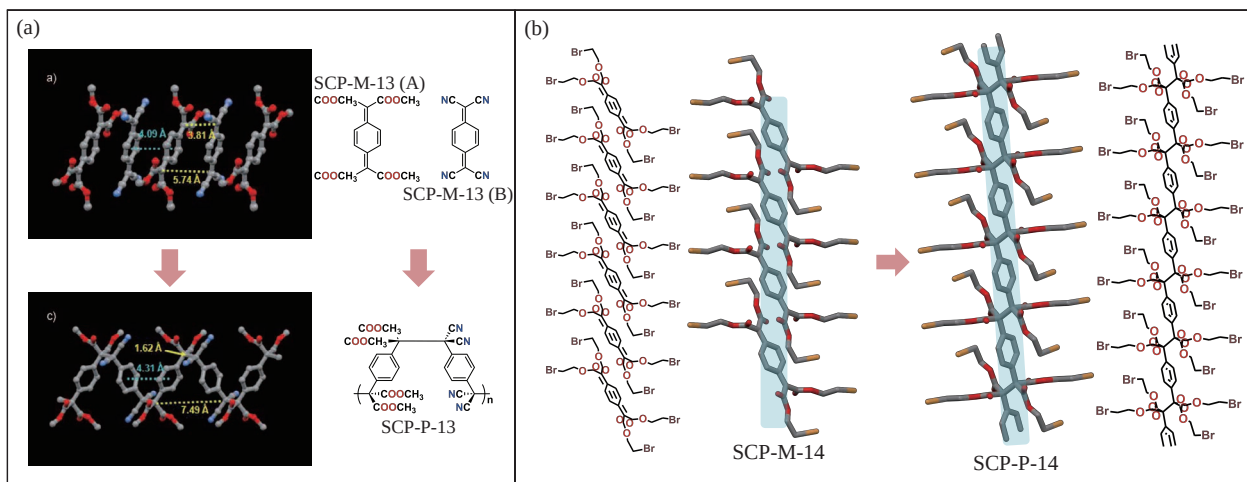


图 6 (a) SCP-M-13 (A)、SCP-M-13 (B) 和 SCP-P-13^[41] (2011 Wiley-VCH 版权许可); (b) SCP-M-14 和 SCP-P-14 的化学结构与单晶结构

Figure 6 The Chemical and single-crystal structures of (a) SCP-M-13 (A), SCP-M-13 (B) and SCP-P-13 (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright (2011) Wiley-VCH); (b) SCP-M-14 and SCP-P-14

团队采用共晶支架策略成功合成了二碘丁二炔聚合物单晶 SCP-P-15, 该聚合物本质上是一条几乎不带复杂取代基的碳链, 侧基上只有单个碘原子 (图 7a)^[21]。研究者使用含有路易斯碱位点双(腈基)草酸酰胺作为辅助单体, 使其与关键单体二碘丁二炔形成共晶 SCP-M-15。通过草酸酰胺基团之间的氢键相互作用以及腈基与碘炔基之间的弱卤素键相互作用, 二炔单体得以实现有序排列, 并进一步通过 SCSC 转化自发发生拓扑化学聚合, 最终形成了 SCP-P-15。

纽约州立大学 Fowler 和 Lauher 团队通过主客体共晶策略实现了三炔单体 (SCP-M-16) 在单晶状态下的 1,6-聚合^[26]。如图 7(b) 所示, 基于吡啶的主体分子与含羧酸的三炔单体共结晶, 形成了 2:1 的络合物。单体中的羧酸基团与主体分子中的吡啶通过氢键相互作用结合, 使 SCP-M-16 以合适的反应距离排列, 随后经 γ 射线辐射, 聚合生成 SCP-P-16。进一步的照射则导致晶体发生突变, 并最终转变为无定形态。

除了额外引入主体分子来调控单体排列外, 单体本身的自组装也可以通过多种超分子相互作用实现理想的堆叠排列^[46,47]。舍布鲁克大学 Baillargeon 团队报道了氯代二炔 (SCP-M-17) 的拓扑化学聚合, 并获得了聚氯代二炔 (SCP-P-17) 的单晶 X 射线衍射结构 (图 7c)^[25]。在该体系中, SCP-M-17 所含的酰胺基团能够提供分子间氢键作用, 从而促使单体以适当距离排列, 最终实现聚合。

总体来看, 二炔或三炔的拓扑化学聚合能够构筑共轭有机聚合物, 这些聚合物可能展现出引人注目的电子和光学特性, 这也是其区别于其他拓扑化学聚合路径的重要优势之一。该反应的独

特优势在于, 它在制备电子器件方面展现了巨大潜力, 而这些器件通过其他类型的拓扑化学聚合是无法实现的。与此同时, 这类反应通常对单体预组织程度和外部能量输入要求较高, 尤其在部分体系中仍需借助 γ 射线等高能辐照才能实现高质量聚合, 这在一定程度上限制了其普适性。

6 叠氮-炔烃与叠氮-烯烃的拓扑化学环加成反应

拓扑化学反应在生成有序晶体产物方面具有显著优势, 但能够在单晶状态下进行的拓扑化学反应仍然有限。印度科学教育与研究学院 Sureshan 团队开发了叠氮-炔烃和叠氮-烯烃环加成反应, 实现 SCSC。在这些反应中, 单体中的叠氮基和炔烃或烯炔基团在晶体晶格中发生 1,3-极性环加成反应, 生成 1,4-或 1,5-二取代的 1,2,3-三唑或三唑烯产物, 从而形成三唑或三唑烯连接的单晶聚合物。通过上述拓扑化学环加成反应, 研究者成功获得了 13 个 SCP 案例, 图 8 对这些案例中的单体和聚合物的化学结构进行了归纳总结, 其对应的单晶结构信息均已在原始文献中得到解析^[21,24~26,42~47]。其中, 氢键相互作用 (如 $O-H\cdots O$ 、 $N-H\cdots O$ 和 $N-H\cdots N$) 是对齐叠氮和炔烃或烯炔取代衍生物的主要驱动力, 以确保它们在晶体中能够进行环加成反应。目前, 已成功应用于这些拓扑化学环加成反应的单体包括碳水类 (SCP-P-18、SCP-P-25、SCP-P-26)、核苷类 (SCP-P-19) 和肽类 (SCP-P-20、SCP-P-21、SCP-P-22、SCP-P-23、SCP-P-24、SCP-P-27、SCP-P-28、SCP-P-29、SCP-P-30)。这些环加成反应

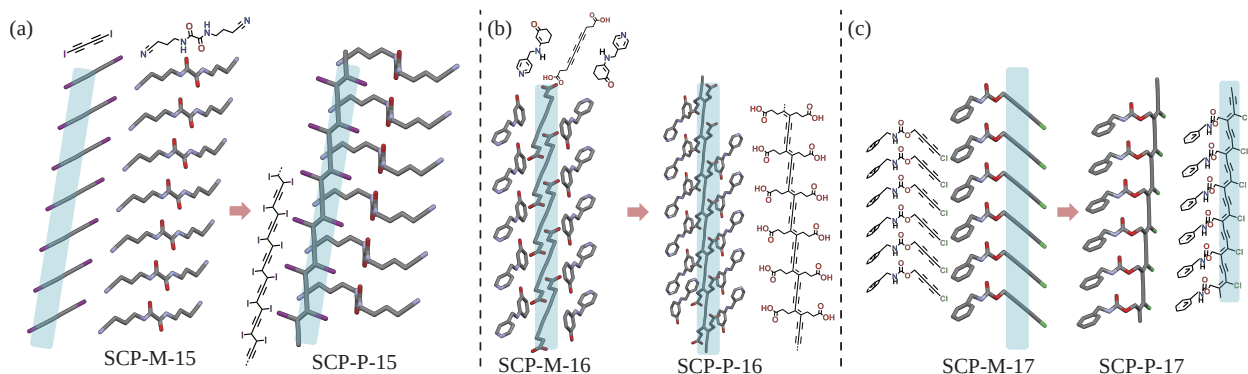


图 7 (a) SCP-M-15 和 SCP-P-15 (b) SCP-M-16 和 SCP-P-16、(c) SCP-M-17 和 SCP-P-17 的化学结构与单晶结构

Figure 7 Chemical and single-crystal structures of (a) SCP-M-15 and SCP-P-15; (b) SCP-M-16 and SCP-P-16; (c) SCP-M-17 and SCP-P-17

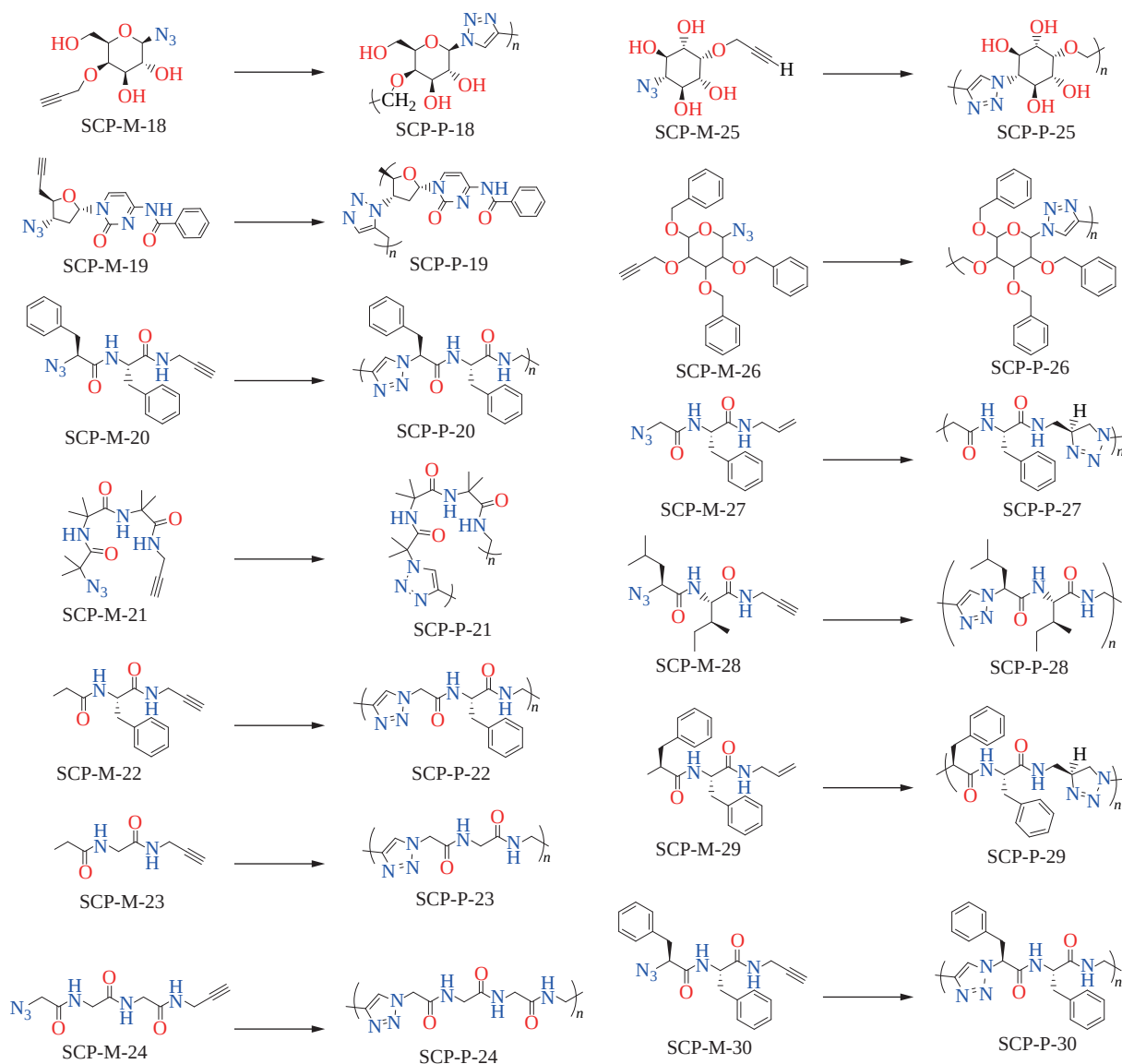


图8 SCP-M-18~SCP-M-30和SCP-P-18~SCP-P-30的化学结构

Figure 8 Chemical structures of SCP-M-18–SCP-M-30 and SCP-P-18–SCP-P-30

通常以加热为主要驱动力,而具体反应温度则取决于体系的反应活化能,某些案例无需加热单晶,在室温甚至更低温度下即可自发完成SCSC转化。

近期, Sureshan团队设计了一种含芳酰胺的单体,该单体在不同结晶条件下可形成2种构象与堆积方式不同的多晶型单体单晶SCP-M-31和SCP-M-32,并分别呈现 β -折叠链和螺旋链2种构象(图9)^[48]。在加热条件下,这2种多晶型均可通过拓扑叠氮-炔烃环加成反应实现SCSC转化。值得强调的是,单体多晶型之间的构象差异在聚合过程中得以继承并保留,最终分别转化为2类拓扑结构不同的1,4-三唑连接聚合物,即具有 β -折叠链构象的SCP-P-31和具有螺旋链构象的

SCP-P-32。该研究在单晶尺度上揭示了单体多晶型构象向聚合物拓扑结构的结构传递机制,实现了同一化学组成条件下链拓扑的可控分化。

总的来说,叠氮-炔烃与叠氮-烯烃环加成反应兼具反应高效、底物类型丰富和连接结构稳定等特点,为单晶聚合物的拓扑化学构筑提供了重要补充。与此同时,这些反应的优势在于可拓展至糖类、核苷类和肽类等多种分子体系,但其成功实施仍高度依赖弱相互作用主导的精准预组织,因此在单体晶体工程设计方面要求较高。

7 二硫键聚合

华东理工大学Zhang课题组及其合作者近期

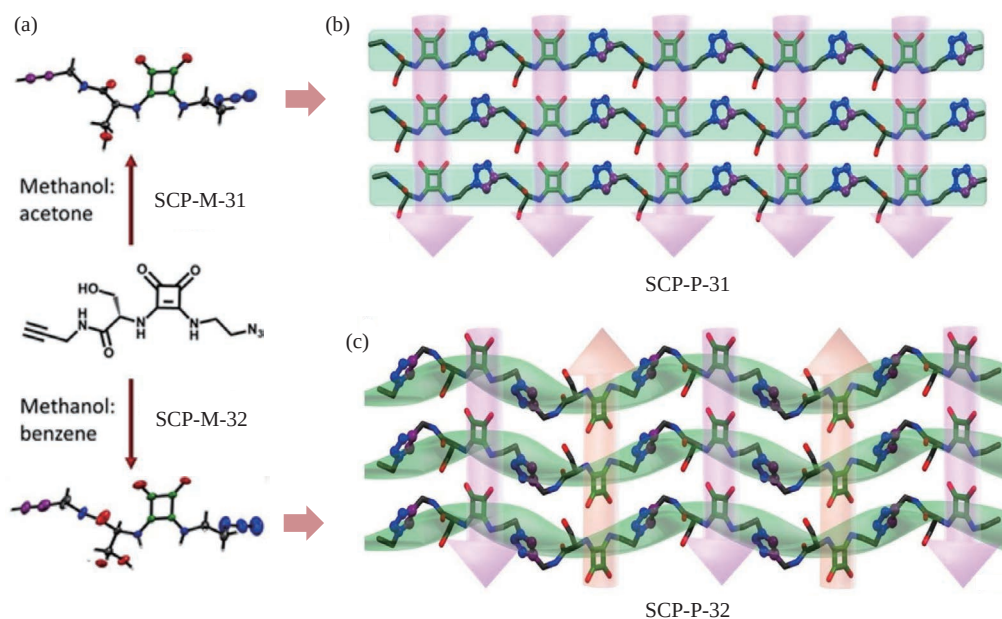


图9 (a) SCP-M-31和SCP-M-32的化学结构与单晶结构;(b)具有 β -折叠链构象的SCP-P-31单晶结构;(c)具有螺旋链构象的SCP-P-32单晶结构^[48] (2025 Wiley-VCH 版权许可)

Figure 9 (a) Chemical and single-crystal structures of SCP-M-31 and SCP-M-32; (b) Single-crystal structures of SCP-P-31 featuring a β -sheet-like topology; (c) Single-crystal structures of SCP-P-32 featuring a helical chains linked topology (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright (2025) Wiley-VCH)

报道了聚二硫化物单晶,使用含1,2-二硫杂环戊单体SCP-M-33通过光诱导SCSC转变成成功制备了单晶聚合物SCP-P-33。在这一过程中,SCP-M-33通过紫外光照射或X射线辐射下触发SCSC转变,形成了具有二硫键连接的单晶聚合物SCP-P-33(图10)^[49]。这种基于二硫键的拓扑化学聚合不仅赋予聚合物优异的热稳定性和溶剂耐受性,而且通过调控二硫键的形成,可以精确控制聚合物的结构和性能。

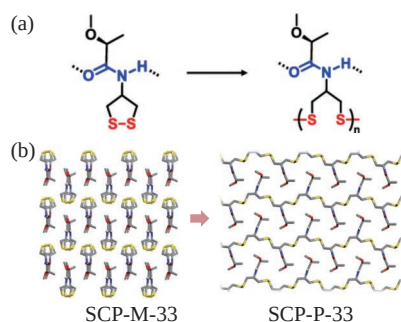


图10 (a)二硫化物的聚合示意图;(b) SCP-M-33和SCP-P-33的化学结构与单晶结构^[49] (2025 American Chemical Society 版权许可)

Figure 10 (a) Schematic representation of the polymerization of disulfides; (b) Chemical and single-crystal structures of SCP-M-33 and SCP-P-33 (Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright (2025) American Chemical Society)

8 总结与展望

近10年来,单晶聚合物的研究发展势头迅猛,已成为高分子科学领域的前沿热点之一。由于要求反应过程中化学键的形成受到精确调控,而非随机发生聚合,该类材料的合成难度颇高。借助单晶结构分析在原子尺度上精确测定原子坐标、成键模式及分子间相互作用,有望为高分子物理中一系列基础性难题提供解答——如聚合反应机制、有序结构的调控规律、基于结构的性能预测以及聚合物本征物性的理解等。

尽管前景广阔,单晶聚合物研究所面临的首要瓶颈在于缺乏具有普适性的高质量晶体生长方案。目前主流方法主要集中于溶液合成与拓扑化学聚合2类。二者虽为发展高效制备技术奠定了基础,却各有局限性,且实验过程往往耗时较长、试错成本较高。其中,溶液合成法多依赖动态共价键的形成,结构调控灵活、易于实现拓扑多样化,聚合动力学被认为是控制结晶的关键;但该方法适用的反应类型相对单一。拓扑化学聚合则通常依靠光或热引发,产物尺寸直接由单体晶体尺度决定,在大尺寸单晶制备方面具有天然优势,然而其可适用的单体结构及反应类型同样受限。因此,开发更具普适性和效率的合成策略仍是当

前研究的重要方向。

在结构解析层面,目前能够实现原子级分辨的手段仍局限于单晶X射线衍射(SCXRD)与连续旋转电子衍射(cRED) 2种技术。cRED因对晶体尺寸要求较低,在微晶材料的解析中展现了独特优势,并已成为本领域公认的重要表征工具。然而其技术门槛较高、操作复杂,普及程度尚不及SCXRD。此外,上述2种方法均高度依赖样品晶体的质量,因此发展适用于多晶样品的结构解析新策略,成为突破当前瓶颈的关键路径。未来应持续关注仪器方法与表征技术的创新,推动冷冻电镜等跨学科工具在聚合物晶体结构研究中的应用,以拓展现有技术边界。

随着制备方法的持续优化与创新,单晶聚合物的结构多样性预计将进一步拓展。其高度有序的分子排列与规整的孔道结构,使其在精准分离、限域催化及有机单晶光电器件等领域展现出广阔的应用前景,并有望在动态响应材料和高稳定性功能高分子体系中发挥独特作用。原子级别的结构解析为深入理解其构效关系奠定了重要基础。尽管目前关于单晶聚合物功能应用的研究尚处于初期阶段,但其潜在价值已不容低估,亟需开展更为系统深入的探索与推进。此外,未来拓扑化学聚合还有望突破传统固态单晶环境的限制,并在可解聚、可回收单晶聚合物体系中展现更广阔的发展潜力。

参考文献

- 1 Staudinger, H. Über polymerisation. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B*, **1920**, 53(6), 1073–1085.
- 2 Staudinger, H.; Fritsch, J. Über isopren und kautschuk. 5. Mitteilung. Über die hydrierung des kautschuks und über seine konstitution. *Helv. Chim. Acta*, **1922**, 5(5), 785–806.
- 3 燕青青, 姚奕帆, 董焕丽, 胡文平. 拓扑化学聚合在高分子晶体材料制备中的应用. *中国科学(化学)*, **2016**, 46(10), 1007–1022.
- 4 Hema, K.; Ravi, A.; Raju, C.; Pathan, J. R.; Rai, R.; Sureshan, K. M. Topochemical polymerizations for the solid-state synthesis of organic polymers. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(6), 4062–4099.
- 5 Schmidt, G. M. J. Photodimerization in the solid state. *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27(4), 647–678.
- 6 Yelgaonkar, S. P.; Campillo-Alvarado, G.; MacGillivray, L. R. Phototriggered guest release from a nonporous organic crystal: remarkable single-crystal-to-single-crystal transformation of a binary cocrystal solvate to a ternary cocrystal. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(49), 20772–20777.
- 7 Ali Al-Mohsin, H.; AlMousa, A.; Oladepo, S. A.; Jalilov, A. S.; Fettouhi, M.; Peedikakkal, A. M. P. Single-crystal-to-single-crystal transformation of hydrogen-bonded triple-stranded ladder coordination polymer via photodimerization reaction. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58(15), 10167–10173.
- 8 Huang, S. L.; Andy Hor, T. S.; Jin, G. X. Photodriven single-crystal-to-single-crystal transformation. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 346, 112–122.
- 9 Devic, T.; Batail, P.; Avarvari, N. [2+2] Photocyclization in a single-crystal-to-single-crystal transformation of a TTF-amido-pyridine. *Chem. Commun.*, **2004**, (13), 1538–1539.
- 10 Chu, Q. L.; Swenson, D. C.; MacGillivray, L. R. A single-crystal-to-single-crystal transformation mediated by argentophilic forces converts a finite metal complex into an infinite coordination network. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(23), 3569–3572.
- 11 Garai, M.; Santra, R.; Biradha, K. Tunable plastic films of a crystalline polymer by single-crystal-to-single-crystal photopolymerization of a diene: self-templating and shock-absorbing two-dimensional hydrogen-bonding layers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(21), 5548–5551.
- 12 Turowska-Tyrk, I.; Trzop, E. Monitoring structural transformations in crystals. 6. The [4+4] photodimerization of 9-methylantracene. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, **2003**, 59(6), 779–786.
- 13 Kissel, P.; Murray, D. J.; Wulftange, W. J.; Catalano, V. J.; King, B. T. A nanoporous two-dimensional polymer by single-crystal-to-single-crystal photopolymerization. *Nat. Chem.*, **2014**, 6(9), 774–778.
- 14 Servalli, M.; Trapp, N.; Schlüter, A. D. Single-crystal-to-single-crystal (SCSC) linear polymerization of a desymmetrized anthraphane. *Chem.*, **2018**, 24(56), 15003–15012.
- 15 Yu, Q.; Li, M. M.; Gao, J.; Xu, P. X.; Chen, Q. Z.; Xing, D.; Yan, J.; Zaworotko, M. J.; Xu, J.; Chen, Y.; Cheng, P.; Zhang, Z. J. Fabrication of large single crystals for platinum-based linear polymers with controlled-release and photoactuator performance. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(51), 18634–18640.
- 16 Tanaka, T.; Matsumoto, A. First disyndiotactic polymer from a 1,4-disubstituted butadiene by alternate molecular stacking in the crystalline state. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(33), 9676–9677.

- 17 Matsumoto, A.; Tanaka, T.; Tsubouchi, T.; Tashiro, K.; Saragai, S.; Nakamoto, S. Crystal engineering for topochemical polymerization of muconic esters using halogen-halogen and CH/ π interactions as weak intermolecular interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(30), 8891–8902.
- 18 Samanta, R.; Kitagawa, D.; Mondal, A.; Bhattacharya, M.; Annadhasan, M.; Mondal, S.; Chandrasekar, R.; Kobatake, S.; Reddy, C. M. Mechanical actuation and patterning of rewritable crystalline monomer-polymer heterostructures via topochemical polymerization in a dual-responsive photochromic organic material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(14), 16856–16863.
- 19 Anderson, C. L.; Li, H.; Jones, C. G.; Teat, S. J.; Settineri, N. S.; Dailing, E. A.; Liang, J. T.; Mao, H. Y.; Yang, C. Q.; Klivansky, L. M.; Li, X. L.; Reimer, J. A.; Nelson, H. M.; Liu, Y. Solution-processable and functionalizable ultra-high molecular weight polymers via topochemical synthesis. *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 6818.
- 20 Itoh, T.; Nomura, S.; Nakasho, H.; Uno, T.; Kubo, M.; Tohnai, N.; Miyata, M. Halogen bond effect for single-crystal-to-single-crystal transformation: topochemical polymerization of substituted quinodimethane. *Macromolecules*, **2015**, 48(15), 5450–5455.
- 21 Sun, A. W.; Lauher, J. W.; Goroff, N. S. Preparation of poly(diiododiacetylene), an ordered conjugated polymer of carbon and iodine. *Science*, **2006**, 312(5776), 1030–1034.
- 22 Kane, J. J.; Liao, R. F.; Lauher, J. W.; Fowler, F. W. Preparation of layered diacetylenes as a demonstration of strategies for supramolecular synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(48), 12003–12004.
- 23 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.*, **2012**, 134(1), 142–145.
- 24 Baughman, R. H. Solid-state synthesis of large polymer single crystals. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1974**, 12(8), 1511–1535.
- 25 Baillargeon, P.; Robidas, R.; Legault, C. Y.; Rahem, T.; Paré Fouapon, A.; Boivin, S. M. Rapid access to polychlorodiacetylene single crystals through H-bond templating and computations on helical PDA oligomers. *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20(9), 5648–5656.
- 26 Xiao, J.; Yang, M.; Lauher, J.; Fowler, F. A supramolecular solution to a long-standing problem: the 1,6-polymerization of a triacetylene. *Angew. Chem.*, **2000**, 112(12), 2216–2219.
- 27 Pathigoolla, A.; Sureshan, K. M. A crystal-to-crystal synthesis of triazolyl-linked polysaccharide. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(33), 8671–8675.
- 28 Athiyarath, V.; Madhusudhanan, M. C.; Kunnikuruvan, S.; Sureshan, K. M. Secondary structure tuning of a pseudoprotein between β -meander and α -helical forms in the solid-state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(4), e202280462.
- 29 Mohanrao, R.; Sureshan, K. M. Synthesis and reversible hydration of a pseudoprotein, a fully organic polymeric desiccant by multiple single-crystal-to-single-crystal transformations. *Angew. Chem.*, **2018**, 130(38), 12615–12619.
- 30 Athiyarath, V.; Sureshan, K. M. Designed synthesis of a 1D polymer in twist-stacked topology via single-crystal-to-single-crystal polymerization. *Angew. Chem.*, **2020**, 132(36), 15710–15715.
- 31 Athiyarath, V.; Sureshan, K. M. Spontaneous single-crystal-to-single-crystal evolution of two cross-laminated polymers. *Angew. Chem.*, **2019**, 131(2), 622–627.
- 32 Hasegawa, M.; Suzuki, Y.; Suzuki, F.; Nakanishi, H. Four-center type photopolymerization in the solid state. I. Polymerization of 2,5-distyrylpyrazine and related compounds. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.*, **1969**, 7(2), 743–752.
- 33 Wang, Z. H.; Miller, B.; Butz, J.; Randazzo, K.; Wang, Z. D.; Chu, Q. R. Polyladderane constructed from a gemini monomer through photoreaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(40), 12155–12159.
- 34 Guo, Q. H.; Jia, M. P.; Liu, Z. C.; Qiu, Y. Y.; Chen, H. L.; Shen, D. K.; Zhang, X.; Tu, Q.; Ryder, M. R.; Chen, H. Y. Single-crystal polycationic polymers obtained by single-crystal-to-single-crystal photopolymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(13), 6180–6187.
- 35 Liu, Y.; Guan, X. R.; Wang, D. C.; Stoddart, J. F.; Guo, Q. H. Soluble and processable single-crystalline cationic polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(24), 13223–13231.
- 36 Wang, H.; Zhao, Y. J. Single-crystal-to-single-crystal polymerization and photomechanical motion in a metal-free molecular crystal. *CCS Chem.*, **2026**, 1–30.
- 37 Bhandary, S.; Beliš, M.; Shukla, R.; Bourda, L.; Kaczmarek, A. M.; Van Hecke, K. Single-crystal-to-single-crystal photosynthesis of supramolecular organoboron polymers with dynamic effects. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(12), 8659–8667.
- 38 Hou, X. D.; Wang, Z. H.; Lee, J.; Wysocki, E.; Oian, C.; Schlak, J.; Chu, Q. R. Synthesis of polymeric ladders by topochemical polymerization. *Chem. Commun.*, **2014**, 50(10), 1218–1220.
- 39 Mori, Y.; Matsumoto, A. Molecular stacking and photoreactions of fluorine-substituted benzyl muconates in the crystals. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, 7(2), 377–385.

- 40 Hoang, T.; Lauher, J. W.; Fowler, F. W. The topochemical 1,6-polymerization of a triene. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(36), 10656–10657.
- 41 Itoh, T.; Suzuki, T.; Uno, T.; Kubo, M.; Tohnai, N.; Miyata, M. Cis-specific topochemical polymerization: alternating copolymerization of 7,7,8,8-tetrakis(methoxy carbonyl)quinodimethane with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(10), 2253–2256.
- 42 Wegner, G. Topochemische reaktionen von monomeren mit konjugierten dreifachbindungen/topochemical reactions of monomers with conjugated triple bonds: I. Mitt.: polymerisation von derivaten des 2,4-Hexadiin-1,6-diols im kristallinen zustand. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, **1969**, 24(7), 824–832.
- 43 Dory, Y. L.; Caron, M.; Duguay, V. O.; Chicoine-Ouellet, L.; Fortin, D.; Baillargeon, P. Preparation and single crystal structure determination of the first biobased furan-polydiacetylene using topochemical polymerization. *Crystals*, **2019**, 9(9), 448.
- 44 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.
- 45 Goroff, N. S.; Curtis, S. M.; Webb, J. A.; Fowler, F. W.; Lauher, J. W. Designed cocrystals based on the pyridine-iodoalkyne halogen bond. *Org. Lett.*, **2005**, 7(10), 1891–1893.
- 46 Jordan, R. S.; Wang, Y.; McCurdy, R. D.; Yeung, M. T.; Marsh, K. L.; Khan, S. I.; Kaner, R. B.; Rubin, Y. Synthesis of graphene nanoribbons via the topochemical polymerization and subsequent aromatization of a diacetylene precursor. *Chem*, **2016**, 1(1), 78–90.
- 47 Baughman, R. H. Solid-state polymerization of diacetylenes. *J. Appl. Phys.*, **1972**, 43(11), 4362–4370.
- 48 Pathan, J. R.; Balan, H.; Das, K.; Reddy, C. M.; Sureshan, K. M. Single-crystal-to-single-crystal synthesis of a polymer in two distinct topologies. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(15), e202500646.
- 49 Zhu, Z. B.; Li, X. M.; Liu, L.; Xu, Y. K.; Qu, D. H.; Tian, H.; Zhang, Q. Single-crystalline poly(disulfide)s enabled by phototriggered topochemical ring-opening polymerization of 1,2-dithiolane. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(46), 42743–42751.