共轭梯形聚合物的研究进展

樊海云, 赵洪池, 武永刚*

河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002

*通讯作者, E-mail: wuyonggang@hbu.edu.cn

收稿日期: 2021-05-30; 接受日期: 2021-07-13; 网络版发表日期: 2021-09-02

国家自然科学基金(编号: 21474026)和河北省自然科学基金(编号: B2019201337)资助项目

摘要 近年来, 共轭梯形聚合物由于良好的化学和热稳定性以及优异的光电性能受到了研究人员的广泛关注. 共轭梯形聚合物的主链重复单元被各种桥联结构最大程度限制在同一平面内, 因此和传统的共轭聚合物相比, 共轭梯形聚合物具有更大的 π 共轭体系和电子离域性, 这使得共轭梯形聚合物具有更高的荧光量子效率和电荷迁移率. 在已报道的合成方案中, 结构缺陷和溶解性差是共轭梯形聚合物面临的最大的问题. 结构缺陷会导致材料性能降低, 而溶解性差会影响材料的表征和应用. 本文综述了共轭梯形聚合物最新的合成进展和解决结构缺陷及溶解性差的途径, 同时还包括其在光电器件领域的一些应用研究, 并对其在更多领域的应用进行了展望.

关键词 共轭梯形聚合物, 化学和热稳定性, 电荷迁移率, 结构缺陷, 光电器件

1 引言

梯形聚合物(ladder polymer), 又称双线聚合物(double stranded polymer), 1993年国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)把梯形聚合物定义为: 由不间断环状结构相连而成, 且相连环状单元至少共用两个原子的聚合物分子(a double-strand polymer is defined as a polymer the molecules of which are formed by an uninterrupted sequence of rings with adjacent rings having two or more atoms in common (ladder polymer) by IUPAC in 1993)^[1], 该类聚合物结构类似梯子故称为梯形聚合物. 梯形聚合物在不发生断键的情况下, 构成聚合物的环单元不能旋转^[2]. 梯形聚合物的结构如图1所示. 共轭梯形聚合物(conjugated ladder polymers, cLPs)是一种主链具有共轭结构的梯形聚合物, 共轭单

元通常为芳香环或杂环^[3-6]. 和传统的共轭聚合物相比, 共轭梯形聚合物的双线结构限制了共轭重复单元的旋转, 所以共轭梯形聚合物一般具有良好的热、化学和机械稳定性^[7-11]. 同时, 共轭梯形聚合物具有更大的共轭程度^[12], 且荧光量子效率和电荷迁移率比较高^[13]. 但该类聚合物链刚性大, 链间 π - π 相互作用强, 导致聚合物溶解性差^[14].

共轭梯形聚合物通常指全共轭梯形聚合物, 早在20世纪40年代, 就有一些共轭梯形聚合物的报道^[15,16], 当时研究主要集中在材料热稳定性和机械稳定性方面, 且由于溶解性差的原因, 并没有对聚合物的梯形结构进行详细表征. 共轭梯形聚合物中一个具有代表性的材料: 聚苯并咪唑-苯并菲咯啉(poly(benzimidazole benzophenanthroline), BBL 1)于1966年被报道出来^[17], 标志着共轭梯形聚合物发展到一个新的阶段. 目前,

引用格式: Fan H, Zhao H, Wu Y. Progress in conjugated ladder polymers. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1150-1167, doi: 10.1360/SSC-2021-0134

图 1 梯形、共轭梯形及传统共轭聚合物结构示意图(网络版彩图)

Figure 1 The structures of ladder, conjugated ladder and conventional conjugated polymers (color online).

BBL是研究最为广泛的共轭梯形聚合物之一。半个世纪以来, 无论从合成方法还是实际应用, 共轭梯形聚合物都得到了非常大的发展。尽管如此, 合成出结构完美的共轭梯形聚合物依然是一项具有挑战性的工作。相对于传统的单线共轭聚合物, 双线共轭梯形聚合物的合成方法比较少, 尤其是制备结构缺陷比较少的共轭梯形聚合物的合成方法更少。要获得没有缺陷的共轭梯形聚合物, 形成梯形结构的分子内环化反应必须是一个定量的几乎没有副反应的成环反应, 才有可能得到一个结构完美的共轭梯形聚合物。共轭梯形聚合物主链重复单元之间不能旋转, 要获得双线带状的共轭体系, 关环前聚合物的主链上至少一个反应位点要具有 C_{2h} 对称^[5], 同时反应位点应具有唯一性。因为在分子内成环反应时, 同分异构体的产生也会影响共轭梯形聚合物结构的完美性。

共轭梯形聚合物的刚性平面结构使聚合物分子更容易有序排列, 分子间 π - π 相互作用比较强, 导致聚合物的溶解性通常比较差, 所以常规手段很难对共轭梯形聚合物的结构进行清晰表征, 从而阻碍了共轭梯形聚合物的最终应用。随着过渡金属催化偶联技术的发展, 共轭梯形聚合物的合成路线更多样化, 许多新的合成方法被开发出来, 制备了许多新型共轭梯形聚合

物。新的合成技术使聚合物的制备方案更加灵活, 在一定程度上解决了共轭梯形聚合物的结构缺陷和溶解性差的问题。近年来共轭梯形聚合物被应用在有机发光二极管(OLEDs)、有机场效应晶体管(OFETs)和有机光伏(OPVs)等研究领域^[18-28], 并展现出了巨大的优越性。本文重点综述了共轭梯形聚合物合成方法的进展, 并对共轭梯形聚合物的应用进行了阐述。

2 共轭梯形聚合物的合成方法

要制备结构完整的共轭梯形聚合物通常要具备以下两个条件: (1) 聚合物必须具有良好的溶解性; (2) 形成梯形结构的分子内成环反应必须是高效的, 同时也要考虑聚合物的分子量和分子量分布。一个合理的合成方法是制备共轭梯形聚合物的关键, 合成共轭梯形聚合物一般有两种策略(图2)^[3,9]: (1) 一步梯形化的方法, 就是一步反应形成具有双线结构的梯形聚合物。例如, 一些具有四官能团的单体进行聚合, 还有一些单体通过Diels-Alder [4+2]环化反应, 都可以一步直接得到梯形聚合物。符合此类聚合条件的单体种类较少, 因此也限制了一步法合成共轭梯形聚合物的应用范围。(2) 二步梯形化的方法, 首先通过聚合反应得到单线的聚合物, 再通过分子内环化反应形成双线共轭梯形聚合物, 也被称为逐步梯形化方法。逐步梯形化方法适应的单体种类更多, 因此可以构建更多种类的共轭梯形聚合物, 大大拓宽了共轭梯形聚合物研究领域。逐步梯形化方法的关键问题是分子内成环反应的效率, 高效率可以保证共轭梯形聚合物结构缺陷最少。同时聚合物还应具有好的溶解性, 以保证分子内关环反应彻底进行。

2.1 一步梯形化合成法

共轭梯形聚合物BBL 1于1966年由van Deusen通过一步梯形化直接合成^[17]。BBL 1由四官能团单体1,2,4,5-四胺基苯和1,4,5,8-四羧基萘在多磷酸中一步聚合得到。此方法得到的BBL 1是一种由顺式和反式重复结构随机组成的聚合物(图3)。之后Stille等也用1,2,4,5-四胺基苯和其他多官能团单体通过一步法构建了多种共轭梯形聚合物^[29,30]。首先他们尝试通过多羟基酮和四胺单体制备共轭梯形聚合物聚喹喔啉(polyquinoxaline, PQL 2, 图3), 但是由于羟基的反应活

图2 一步法和两步法合成共轭梯形聚合物路线示意图^[9] (网络版彩图)

Figure 2 The synthetic routes of conjugated ladder polymer by one step or two steps ^[9] (color online).

性比较低,制备出的PQL 2缺陷比较多,结构非常不完整,因而导致聚合物稳定性比较差.用1,2,6,7-四乙酰茚代替多羟基酮单体,由于没有了羟基的互变异构,在六甲基磷酸胺溶液中制备出热稳定性好的PQL 2.另一方面,制备BBL 1和PQL 2的四胺基苯单体在有氧条件下非常容易被氧化,导致梯形聚合物的结构缺陷,这也是此类反应存在的问题,所以此类聚合反应最好在无氧条件下进行.1985年Kim^[31]用类似的聚合方法制备了聚吩噻嗪(poly(phenothiazine), PTL 3)和聚吩噁嗪(poly(phenooxazine), POL 4).通过此类一步法制备的共轭梯形聚合物只能分散在强酸(如硫酸、多磷酸)中,在常用的有机溶剂中不溶解,所以也很难对梯形结构进行表征.

20世纪90年代, Schlüter等^[32,33]报道了一种新的一步梯形化方法.和BBL 1的一步法有所不同,首先通过Diels-Alder [4+2]反应得到梯形聚合物,但是得到的聚合物是非全共轭的,需要通过脱氢反应才能得到全共轭梯形聚合物.具体的路线是通过含双烯烃和亲双烯烃官能团的AB型单体5逐步Diels-Alder加成得到非全共轭梯形聚合物6,然后利用2,3-二氯-5,6-二氧对苯醌(DDQ)氧化得到共轭梯形聚合物7 (图4).文献设计的小分子化合物模型反应证明这两步反应都具有很高的收率.通过元素分析、紫外光谱分析和交叉极化魔角旋转(cross polarization magic-angle spinning, CP-MAS) ¹³C核磁共振波谱分析等方法对聚合物6和7进行了表征.脱氢反应后产物7a主链上的饱和碳信号完全消失,证明形成了全共轭结构.但梯形聚合物7a在普通有机溶剂中不溶解,甚至换成大环状增溶链后依然不能够

图3 聚苯并咪唑-苯并菲咯啉(BBL 1)、聚喹啉(PQL 2)、聚吩噻嗪(PTL 3)和聚吩噁嗪(POL 4)的结构式

Figure 3 The structures of poly(benzimidazole benzophenanthroline), (BBL 1), poly(quinoxaline) PQL 2), poly(phenothiazine) (PTL 3) and poly(phenooxazine) (POL 4).

图4 通过Diels-Alder加成和氧化脱氢反应合成共轭梯形聚合物7

Figure 4 The synthesis of conjugated ladder polymer 7 by Diels-Alder reaction followed by dehydrogenation.

溶解.差的溶解性阻碍了聚合物薄膜的制备,甚至用分子量降低到2~7 kg mol⁻¹的共轭梯形聚合物仍然不能够制成薄膜.为了提高溶解性,将酯键连接的十二烷基引入到聚合物6中,在引入增溶链后聚合物6b的分子量可以提高到34 kg mol⁻¹.脱氢反应以后, CP-MAS ¹³C NMR能检测到7b主链上sp³碳信号完全消失,证明形成共轭梯形结构.遗憾的是7b依然在一些有机溶剂中不能溶解,给聚合物表征带来困难.

另外,一种含非共价键桥联的共轭梯形聚合物也可以通过一步法制备.一些特殊的单体在形成单线聚合物后,相邻单元之间可以形成非共价键相互作用,得到类似梯形结构的共轭聚合物.1996年Meijer等通过此方法合成了含氢键相互作用的共轭梯形聚合物

8^[34] (图5). 氢键是由二溴吡嗪上的N原子和邻近酰胺上的H原子形成, 可以通过核磁共振波谱、红外光谱清晰地观察到. 由于非共价键桥作用比较弱, 不能完全消除相邻芳环上氢原子空间位阻的影响, 所以形成的共轭主链不是全平面的. 这种含非共价键作用的梯形共轭主链, 必须消除相邻单元之间的空间位阻影响后才能形成完全的平面结构^[35]. 另外, 一些通过N-H、S-N和B-N的非共价键协同作用形成类似梯形结构共轭聚合物也被报道^[36-40]. 这种含非共价键桥联的类共轭梯形聚合物结构, 为我们提供了一种新设计思路. 同时非共价键动力学平衡性质有利于在制备聚合物薄膜的过程中控制聚合物构象和分子链堆积.

武永刚等^[41]也报道了一种通过一步法制备共轭梯形聚合物9和10的合成方法. 与传统的一步法略有不同, 此方法是在单体偶联成共轭聚合物的同时, 相邻官能团发生环化反应, 形成梯形平面结构, 如图6所示. 在此合成方案中, 通过钯催化的Suzuki反应得到单线共轭聚合物, 同时因为一种单体含有胺基, 另一种单体含有可以和胺基反应的酯基或酮基, 所以在偶联后, 由于成环的驱动力, 可以快速、高效地形成共价键桥联的双线梯形结构9和10. 为了验证聚合协同成环步骤的效率, 文献设计了两类小分子化合物模型反应, 分别为胺基与酯基、胺基与酮基的反应. 结果表明, 这两类偶联和环化协同反应收率分别达到了94%和95%, 证明9和10的合成路线具有非常高的可行性. 合成的共轭梯形聚合物能溶解在常用有机溶剂(如四氢呋喃(THF))中, 为材料表征提供了便捷. 聚合物的紫外光谱、荧光光谱和红外光谱等表征都证明得到了共轭梯形聚合物. 到目前为止, 由于适合一步法的单体种类比较少, 且通常得到聚合物溶解性比较差, 所以一步法在合成全共轭梯形聚合物领域依然很大限制, 不能广泛用于共轭梯形聚合物的设计.

2.2 二步梯形化合成法

二步合成法是共轭梯形聚合物发展历程上的一个重要进步, 适合此方法的单体种类多, 而且比较容易得到, 大大丰富了共轭梯形聚合物的种类. 二步合成法的过程如下: (1) 首先通过偶联或缩聚反应得到单线聚合物, 主要采用过渡金属催化的偶联反应制备单线聚合物. (2) 单线聚合物再通过分子内环化反应形成双线梯形结构, 环化反应可以是一步完成, 也可以是多步

图5 一步法合成具有氢键桥的共轭梯形聚合物

Figure 5 The synthesis of conjugated ladder polymer with hydrogen bonding bridges by one step.

图6 一步法合成含酰胺或亚胺桥共轭梯形聚合物

Figure 6 The synthesis of conjugated ladder polymer with amide or imine bridges by one step.

反应完成. 在二步法合成共轭梯形聚合物的方法中, 分子内环化反应至关重要, 反应必须是高效、定量的, 以保证能彻底形成梯形结构, 减少结构缺陷. 分子内环化反应主要可以分为动力学控制环化和热力学控制环化^[5], 动力学控制的环化反应通常是不可逆的; 热力学控制的环化反应是可逆的, 理论上可以形成分子间交联, 但是由于形成分子内的环结构具有更高的稳定性, 因此最终的平衡结果是得到分子内环化产物. 下面将根据不同的环化反应进行阐述.

2.2.1 动力学控制环化反应

1991年Müllen等^[42]报道了通过二步法合成梯形聚对苯撑(ladder-type poly(*para*-phenylene)s, LPPPs)的路线(图7). 首先将含有酮基的单体和芳基双硼酸酯通过Suzuki偶联反应制备单线共轭聚合物**11**, 之后利用氢化铝锂或烷基锂将酮基还原成羟基, 生成聚合物**12**, **12**再通过三氟化硼乙醚催化的分子内Friedel-Crafts反应形成双线结构聚合物**13**和**14**. 因为LPPP具有非常刚性的平面结构, 且重复单元无法绕主链旋转, 大大降低了激发态内转换和振动弛豫过程的能量损失, 所以LPPP的Stocks位移非常小, 通常只有几纳米^[7,43-46](图8). LPPP的紫外和荧光光谱展现出很好的镜像对称性, 且和关环前聚合物光谱差别很大, 这是形成共轭梯形结构的证据. 聚合物**14** (Me-LPPP)在溶液中和薄膜的荧光光谱非常相似, 表明聚合物在溶液中和薄膜状态具有相似的构象. 在这种二步法合成共轭梯形聚合物路线中, 官能团 $-\text{CR}_3\text{PhR}_2\text{OH}$ 中 R_2 主要影响聚合物的溶解性, 对成桥的Friedel-Crafts反应影响不大; 取代基 R_3 对成桥的Friedel-Crafts反应影响比较大. 小位阻的取代基有利于分子间反应, 生成的聚合物不溶解; 大位阻的取代基导致分子内成环反应收率低, 增加结构缺陷的几率. 此后, 通过这种方法设计合成了许多新型共轭梯形聚合物^[47-51], 并应用到不同的研究领域. 迄今为止, 二步法已经成为设计合成共轭梯形聚合物的一种重要方法. 随着对LPPP研究的深入, 发现聚合物的结构缺陷对材料的性能有着至关重要的影响, 少量的结构缺陷, 甚至在红外光谱和核磁共振表征中不能被检测到, 但在应用时会形成能量陷阱, 导致材料整体性能的降低^[52,53]. LPPP中产生缺陷的原因一般认为是酮基的不完全还原或加成, Friedel-Crafts分子内成环反应是高效的, 还原的酮几乎能定量形成亚甲基桥结

图7 共轭梯形聚合物H-LPPP **13**和Me-LPPP **14**的合成路线
Figure 7 The synthesis of conjugated ladder-type poly(*para*-phenylene)s H-LPPP **13** and Me-LPPP **14**.

图8 共轭梯形聚合物Me-LPPP **14**的紫外吸收(实心标识)和荧光光谱(空心标识)^[46]

Figure 8 The ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) absorption (filled symbols) and fluorescence (blank symbols) spectra of Me-LPPP **14** ^[46].

构^[54,55]. 马於光等^[55]用苄单元代替苯单元减少聚合物中酮基数量, 从而降低因还原不完全产生缺陷的几率, 这种设计方案取得了一定的效果, 材料的热稳定性有所提高. 薄志山等^[7]的设计方案解决了因还原不完全产生缺陷的问题(图9). 首先通过实验证明苄羟基对钯催化的Suzuki偶联反应影响比较大, 导致不能得到相应的产物, 因此将甲氧基引入单体中代替酮基, 能够顺利地进行Suzuki聚合得到共轭聚合物**15**, 并且甲氧基官能团能够通过分子内Friedel-Crafts反应成环, 得到

几乎没有缺陷的共轭梯形聚合物**16**. 研究表明, 聚合物**16**展现出典型的共轭梯形聚合物的光谱特征, 高的荧光量子产率和小的Stocks位移, 并且材料在空气中110℃加热24 h, 荧光光谱没有明显变化, 聚合物材料的热稳定性得到很大提高. 薄志山和武永刚等^[56]还将此方法用于合成超支化共轭梯形聚合物**18** (图9). 以三聚茚为支化单元, 通过A₂+B₃的方法制备了超支化聚合物**17**, 在三氟化硼乙醚催化下转化成超支化共轭梯形聚合物**18**, 其具有较好的热稳定性和溶解性.

Scherf等^[46]报道了一种主链同时含有电子给体-噻吩和电子受体-苯并噻二唑的共轭梯形聚合物**20** (图10). 首先通过Suzuki聚合得到含有酮基的聚合物, 再利用甲基锂还原加成得到聚合物**19**, 最后分子内Friedel-Crafts环化得到D-A型共轭梯形聚合物**20**. 通常情况下, 在缺电子的环上比较难发生Friedel-Crafts反应, 他们首先合成了D-A型单体, 再把D-A型单体共聚到共轭梯形聚合物中, 此路线提供了一种合成含电子受体共轭梯形聚合物的方法.

另外, 其他一些亲电环化反应也可以用于制备共轭梯形聚合物. 例如, 1994年Swager等^[57]通过乙炔基的亲电环化反应制备了带状的共轭梯形聚合物**21** (图11). 首先制备出带双乙炔侧基的单体, 再通过优化的

Suzuki偶联反应制备出单线的共轭聚合物, 分子量达到45~55 kg mol⁻¹, 并且具有较好的溶解性. 聚合物在二氯甲烷中三氟乙酸催化下高效地转化为含乙烯桥的梯形聚对苯撑**21**. 为了进一步研究乙炔的环化反应, 文献中还研究了小分子模型化合物的反应收率, 结果表明, 三氟乙酸催化的环化反应几乎是定量的. Scherf等^[58]报道了具有类似结构的梯形聚对苯撑类衍生物的合成. 首先通过Yamamoto偶联反应, 将含双溴和双酮的单体聚合得到单线的共轭聚合物, 再用B₂S₃还原得到含乙烯桥的共轭梯形聚合物**22**. 此外, 含双酮的共轭聚合物也可以通过McMurry反应得到含乙烯桥的共轭梯形聚合物. 聚合物**22**的溶解性和取代基R₃有关, 当R₃是4-癸氧基苯基时, 聚合物的溶解性比较差, 分子量只有4 kg mol⁻¹. 当取代基R₃为(3,4-二己氧基)苯基时, 聚合物的溶解性和分子量都有所提高. 武永刚等^[59]也通过亲电环化反应制备了含茈单元的共轭梯形聚合物(图12). 他们针对分子内关环反应所产生的异构现象进行了讨论. 因为茈的1, 3, 6和8位具有相似的反应几率, 因此分子内环化所形成的结构包含顺式和反式构象. 武永刚等^[59]通过模型小分子研究异构现象, 结果表明, 路易斯酸催化的Friedel-Crafts环化反应产生75%顺式结构**23a**和25%反式结构**23b**; 但比较意

图9 带有螺环桥的线性和超支化共轭梯形聚合物的合成路线

Figure 9 The synthetic route of linear and hyperbranched conjugated ladder polymer with sipro-bridges.

图 10 含给体-受体结构的共轭梯形聚合物
Figure 10 The structure of conjugated ladder polymer with D-A units.

图 11 乙烯桥的梯形聚对苯撑的合成
Figure 11 The synthesis of ladder poly(*para*-phenylene)s with ethane bridges.

外的是, 在合成聚合物24的过程中, 乙炔基的亲电环化反应并不符合预期设想, 在模型化合物中, 得到超过98%的顺式结构。并且取代基的位阻也对异构体的比例有影响, 位阻越大越倾向于生成反式结构。

薄志山等^[60]以Bischler-Napieralski反应为分子内环化成桥反应制备了含咪唑和茚单元的共轭梯形聚合物25 (图13)。首先将含十二酰胺基的咪唑单体和茚双硼酸酯单体聚合得到单线共轭聚合物, 然后在 POCl_3 和 P_2O_5 的催化下通过Bischler-Napieralski环化反应得到含亚胺桥的全共轭梯形聚合物25。

电化学和光化学氧化反应也是常用于合成共轭梯

图 12 含茚单元的共轭梯形聚合物
Figure 12 The structures of the conjugated ladder polymer with pyrene units.

形聚合物的方法。Bard等^[61]通过电极氧化化合物26得到共轭梯形聚合物27 (图14), 因为27沉积在电极表面, 不溶于有机溶剂, 所以也无法表征。肖义等^[43]通过光化学氧化环化制备了含茚酰亚胺和噻吩单元的D-A型共轭梯形聚合物28 (图14)。由于聚合物28主链重复单元共平面性好, 且茚酰亚胺的拉电子作用, 因此28具有相对较低的LUMO能级(-3.98 eV), 可以作为一种n型半导体材料。Scholl反应也在制备共轭梯形聚合物时被经常用到, 尤其是 FeCl_3 催化的分子内氧化脱氢反应。Müllen等^[62]通过Suzuki偶联得到单线共轭聚合物29后, 再利用 FeCl_3 氧化脱氢, 得到类石墨带状的共轭聚合物30 (图14)。聚合物具有较好的溶解性, 通过基质辅助激光光解飞行时间质谱(MALDI-TOF)对聚合物进行表征, 结果证明 FeCl_3 催化的Scholl反应进行的比较彻底。

武永刚等^[63]同时利用乙炔亲电环化和Scholl反应制备带状共轭梯形聚合物33 (图15)。首先通过Suzuki反应制备出含乙炔侧基的共轭聚合物31, 然后三氟乙酸催化乙炔基分子内环化反应得到梯形聚合物32, 之后再进一步通过分子内Scholl反应得到带状共轭梯形聚合物33。在此报道中利用 FeCl_3 脱氢环化时收率比较低, 产生大量氯代产物, 相同结果也通过小分子模型化

图 13 Bischler-Napieralski 环化反应制备含咔唑和茱萸单元的共轭梯形聚合物

Figure 13 Synthesis of carbazole-fluorene-based ladder polymer by Bischler-Napieralski cyclization.

合物得到证明。最终采用 $MoCl_5$ 作为脱氢催化剂, 得到几乎定量的转化, 进而得到缺陷比较少的带状共轭梯形聚合物。最近, 武永刚等^[64]采用分子内亲核取代环化反应制备了全氮桥的梯形聚对苯胺 35 (图15)。区别于常用的铜催化或钯催化偶联形成 C-N 键的方法, 文献在合成中采用无过渡金属催化的芳香亲核取代反应作为生成 C-N 键的方法, 并成功制备了全氮桥的共轭梯形齐聚物和聚合物 35 。在设计方案中将含氟原子单体和含仲胺基单体通过 Suzuki 反应制备出共轭聚合物 34 , 氟原子在一般过渡金属催化中不发生反应, 这样避免了 Suzuki 聚合中可能发生的错位反应。同时氟原子较小的体积位阻更有利于 Suzuki 聚合反应, 得到高分子量聚合物。而且在芳香亲核反应中, 氟原子的反应活性更高, 因此生成的梯形聚合物的结构缺陷更少。在以上二步合成共轭梯形聚合物的方法中, 得到关环前体聚合物主要是通过过渡金属催化的交叉偶联反应, Fang 等^[65]报道了一种无金属催化合成共轭梯形聚合物的方法(图15)。在此路线中, 通过芳香伯胺和酮缩合得到非全共轭的聚合物, 在空气中氧化形成共轭结构, 碱性水解后再通过酸催化的分子内亲电环化反应得到共轭梯形聚合物 36 。聚合物 36 不溶解于常用的有

图 14 通过电化学制备聚合物 27 、光氧化制备聚合物 28 及 Scholl 反应制备聚合物 30

Figure 14 Synthesis of ladder polymer 27 by electro-chemical oxidation, polymer 28 by photochemical oxidation and polymer 30 Scholl reaction.

机溶剂, 为表征带来困难, 但胺基通过 Boc 保护后, 得到了能够溶解的聚合物 37 。2020 年 Fang 等^[10]还报道通过类似的方法合成了梯形聚对苯亚胺, 并对材料的顺磁性进行了表征。

2.2.2 热力学控制环化反应

动力学控制环化反应是不可逆的反应, 所以需要选择试剂和反应条件以减少副反应保证梯形化反应的收率。明显区别于动力学控制的环化反应, 热力学控制

图 15 带状梯形聚合物和含氮桥的梯形聚合物的合成

Figure 15 The synthesis of ribbon-like ladder polymer and conjugated ladder polymers with nitrogen bridge.

的环化反应是可逆的, 原则上是允许“错误-纠正”的反应过程, 推动反应最终生成最稳定的结构^[66,67]. 因为共轭梯形聚合物的结构是最稳定的, 所以热力学控制的环化反应收率通常比较高, 聚合物的结构缺陷也比较少.

1993年Tour等^[68]报道了通过热力学控制的环化反应合成了含亚胺桥的共轭梯形聚合物39 (图16). 在报道中, 首先Suzuki偶联反应得到单线共轭聚合物38, 再通过胺基和酮缩合形成亚胺桥. 为了防止胺在偶联过程中发生副反应, 文献中在单体时首先利用Boc基团保护胺基, 聚合后再通过三氟乙酸脱保护, 同时形成亚胺桥. 通过小分子模型反应证明环化反应几乎是定量的, 说明在聚合物中能高效形成亚胺桥. 但聚合物39溶解性很差, 在结构表征时仍留下很多问题. 利用类似的合成方法Luscombe等^[18]合成了含萘酰亚胺的共轭梯形聚合物41 (图16). 萘酰亚胺的2-辛基-12-

烷基侧链为聚合物提供了很好的溶解性, 聚合物40和41能够溶解在常见的有机溶剂中. 凝胶渗透色谱显示关环前聚合物40和关环后聚合物41数均分子量分别为7.2和14 kg mol⁻¹, 关环后分子量增加比较明显, 主要是因为关环后聚合物刚性增加, 流体力学体积变大. 武永刚等^[69]也报道了含咪唑和萘酰亚胺D-A结构的共轭梯形聚合物43 (图16). 和以上保护胺基的方法不同, 此路线中, 先通过Suzuki或Stille反应得到D-A结构单线共轭聚合物42, 再将聚合物硝化, 得到含硝基的共轭聚合物, 最后钨/碳还原和环化一锅反应合成含亚胺桥的共轭梯形聚合物43. 通过对模型小分子化合物反应进行研究, 结果表明此环化路线也具有很高的收率. 聚合物能溶解在常用的有机溶剂中, 凝胶渗透色谱显示聚合物42和43的数均分子量分别为16.4和18.9 kg mol⁻¹.

图 16 含亚胺桥的共轭梯形聚合物

Figure 16 The structures of conjugated ladder polymers with imine bridge.

热力学控制的烯烃金属复分解环化反应(ring-closing olefin metathesis, RCM)也被应用于制备乙烯桥

的共轭梯形聚合物. RCM反应的动态平衡特点能够避免分子间的错位反应, 最终高效地形成乙烯桥的共轭梯形聚合物. 2016年Fang等^[9]首次通过此方法制备了含咪唑单元的共轭梯形聚合物45 (图17). 先通过Suzuki偶联制备含乙烯侧基的单线共轭聚合物44, 相邻的乙烯单元在二代Grubbs催化剂的催化下环化成具有较高稳定性的稠环结构. 在此路线中, 乙烯的聚合倾向是导致结构缺陷的副反应, 所以加入微量的对甲基苯酚作为阻聚剂, 防止双键的自由基聚合. 共轭梯形聚合物45具有良好的溶解性, 可以溶解在常见的溶剂中, 为聚合物的结构表征提供可能. 通过碳谱和碳同位素对聚合物45进行表征, 结果显示聚合物中未反应的乙烯基非常少, 结构缺陷小于1%. 由于聚合物45结构缺陷少, 在溶液和薄膜中几乎有完全一样的紫外吸收, 并且只有1 nm的Stokes位移, 表现出典型的共轭梯形聚合物特征. 此外, Fang等^[70]还通过此方法合成了含咪唑和苯并噻二唑单元的D-A型共轭梯形聚合物46 (图17). 2020年Fang等^[71]还用此方法合成了超支化共轭梯形聚合物47.

总的来说, 近几十年一步梯形化和逐步梯形化的合成方法取得了很大的发展. 虽然一步法适用的范围

图 17 通过金属复分解环化反应制备乙烯桥线性和超支化共轭梯形聚合物

Figure 17 The synthesis of linear and hyperbranched conjugated ladder polymers by RCM.

具有一定的局限性,但也有很多类型的共轭梯形聚合物通过此方法被合成出来,推动了共轭梯形聚合物的发展。利用逐步梯形化方法更容易进行分子设计,从而得到更多种类的共轭梯形聚合物,为其进一步应用打下基础。共轭梯形聚合物的发展也推动了表征技术的进步,为了更清晰地表征其结构,许多新的手段被应用于共轭梯形聚合物的表征。

3 存在的问题

3.1 结构缺陷

在传统的共轭聚合物中,重复芳香环单元之间由于张力倾向于形成一定的扭曲角度^[72,73],这种扭曲在一定程度上会降低整个主链的共轭程度^[12,74],影响材料的电荷传输能力,可以视为一种扭曲缺陷。不仅如此,分子链的扭曲也会影响分子链的堆积方式,降低电荷和激子在整体材料中的迁移率,导致材料的实际性能和理论性能有很大的差别^[75,76]。共轭梯形聚合物和传统单线共轭聚合物不同,理想的无缺陷共轭梯形聚合物的重复单元之间倾向于形成平面结构,最大程度形成 π 共轭体系,因此无结构缺陷的共轭梯形聚合物的电性能在理论上优于单线共轭聚合物,但是无结构缺陷的共轭梯形聚合物无论在合成上还是在表征上都是比较困难的。

共轭梯形聚合物产生结构缺陷的原因有很多,如原料的杂质、环化反应不完全和聚合物的溶解性差等,大多数的结构缺陷是由于环化不完全或者副反应引起的,所以环化反应的效率对共轭梯形聚合物结构缺陷的影响至关重要,尤其是当聚合物分子量大时,环化收率微弱的降低都会造成共轭梯形聚合物的多重缺陷。

除了提高环化收率以减少共轭梯形聚合物的结构缺陷以外,从体系中除去有缺陷的共轭聚合物,也是获得无结构缺陷共轭梯形聚合物的一种方法。例如,在Fang等^[5]合成的聚合物45中,如果存在没有环化或者分子间交联的产物时,可以通过AIBN引发没有环化的双键,得到交联的聚合物,由于聚合物交联以后溶解性更差,因此可以通过简单的过滤除掉。这种分离缺陷聚合物的方法,需要缺陷产物和梯形化产物存在明显的活性差别,才能够顺利地使二者分离。

聚合物没有反应的端基也可以看作一种结构缺陷,

因为在一些共轭聚合物中,一些端基会在聚合物材料聚集后形成电荷陷阱,影响材料的性能^[77-79],所以有时候一些封端反应也是为了减少聚合物的结构缺陷。另外一些已经形成梯形结构的共轭聚合物在使用过程中也会产生缺陷。例如,LPPP的亚甲基桥会在氧化剂的条件下断裂或形成酮式结构,尤其在亚甲基桥上有一个氢原子的H-LPPP 13更容易发生氧化反应。LPPP的缺陷会导致一个低能的绿光发射带,特别是在聚合物聚集后,少量的缺陷就会对材料性能产生严重的影响^[80-84]。马於光等^[85]研究发现,常用的偶联催化剂Pd(PPh₃)₄会引起LPPP上酮式结构缺陷的产生。在桥上引入芳香取代基或螺环取代基会提高材料的稳定性^[7,86,87]。

3.2 溶解性差

共轭梯形聚合物由于主链呈平面结构,并且重复单元间不能旋转,因此聚合物分子链有很强的刚性和 π - π 相互作用,导致共轭梯形聚合物的溶解性通常都很差^[22,88-90]。例如,具有带状结构的石墨烯,基本不溶解于任何有机溶剂。另外一些含杂原子的聚合物间也会形成氢键或偶极-偶极相互作用,这些都会导致共轭梯形聚合物的溶解性变差。差的溶解性限制了共轭梯形聚合物的应用,得到能够溶解的聚合物是制备过程中的一个关键问题。

解决共轭梯形聚合物溶解性差的方法主要是在刚性主链上引入柔性侧链,阻碍分子链之间相互聚集,因此可以提高材料的溶解性^[18]。例如,在LPPP 13和14中,在亚甲基桥上引入两个烷基链,烷基链的立体空间位阻可以阻碍分子链的 π - π 相互作用,大大提高了材料的溶解性。但是柔性链减少分子间相互作用的同时也降低材料的电荷迁移率^[91],如果柔性链过多会影响材料的电学性能,因此选择柔性链时需要同时考虑到材料的溶解性和电学性能^[92-96]。

4 共轭梯形聚合物的应用

共轭梯形聚合物主链上的共轭电子具有较高的离域性,并且桥联结构限制了重复单元之间的旋转,消除了扭曲缺陷^[97]。另外刚性的平面结构也使得共轭梯形聚合物具有小的Stokes位移和高的发光效率等优点。共轭梯形聚合物有着类似石墨烯的结构,因此也具有和石墨烯相似的高电荷迁移率和窄的带隙。不仅如此,

共轭梯形聚合物的双线结构还使聚合物具有很好的光稳定性和化学稳定性^[98], 因此共轭梯形聚合物是一类很有潜在应用价值的半导体材料. 目前已被应用于有机发光二极管(OLEDs)和有机场效应晶体管(OFETs)领域, 而且还作为电极材料被用于光驱动的水相氧化反应和锂离子电池.

早期研究已经表明, 共轭梯形聚合物是一类优良的发光材料, 而且被应用于有机发光二极管^[4]. 尤其是LPPP作为发光层时, 具有很强的蓝绿光发射^[5,99](图18a). 薄志山等^[7]将具有螺环桥的LPPP作为发光层制备出简单的有机发光二极管器件, 器件具有纯的蓝光发射, 同时也证明了聚合物的结构缺陷对材料发光性能的影响, 在LPPP中酮式的结构缺陷会导致蓝绿光发射带的出现. 具有甲基桥的Me-LPPP也具有高效的蓝绿光发射, 而且电致发光效率达到了4%^[100]. 为了提高Me-LPPP的发光效率, 通过乳液法将Me-LPPP制备成纳米粒子应用于发光二极管^[101], 和溶液法制备的器件相比, 尽管效率并没有提高, 但电致发光器件的开启电压降低了7 V. 电压的降低主要是因为Me-LPPP纳米粒子的器件中电子能更好地从电极注入发光层. Me-LPPP除了在有机发光二极管的应用外, 还被旋涂在聚对苯二甲酸乙二醇酯基底上制备了激光器, 该激光器发射487 nm蓝光(图18b), 并且发射线宽小于0.4 nm^[9,102].

和传统的共轭聚合物相比, 共轭梯形聚合物有望获得更高的载流子迁移率, 因此是一类优异的有机场效应晶体管材料. Siebbeles等研究了Me-LPPP分子内的迁移率, 在平均具有54个重复单元的聚合物上, 沿链的空穴迁移率达到了 $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[13]. 从20世纪80年代开始, 人们就对BBL的电学性质进行了广泛研究^[103]. 通过各种方法来提高BBL的电荷迁移率, 但总的来说迁移率比较低(10^{-6} 到 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[104,105]. 2003年Jenekhe等用甲基磺酸沉降的方法制备BBL器件, 器件的电子迁移率为 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[106], 这是BBL器件的最高迁移率, 也是当时n型材料达到的最高电子迁移率. 这个数值比非梯形聚合物高5个数量级. 电子衍射证明通过甲基磺酸制备的薄膜具有很高的结晶度. 之后, Xia和Jenekhe等^[107]通过液相法制备了具有很好稳定性的BBL纳米带. 将BBL溶解于甲基磺酸然后沉淀到氯仿和甲醇的混合溶液中, 得到能分散在水中的BBL纳米带. 然后用此方法制备了BBL有机场效应晶体管器件, 器件的电子迁移率为 $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

图18 (a) 聚合物Me-LPPP 14在薄膜中的紫外吸收光谱(—)、荧光光谱(---)和电致发光光谱(-·-·); (b) Me-LPPP 14制备的柔性激光器件^[5](网络版彩图)

Figure 18 (a) Absorption (—), photoluminescence (PL) spectra (---) and electroluminescence spectrum (-·-·) of a thin film of Me-LPPP 14; (b) the photo of a blue, flexible laser made from Me-LPPP 14 ^[5] (color online).

开关的电流比($I_{\text{on/off}}$)为 10^4 . 和其他非梯形的n型材料相比, BBL对氧气具有更好的稳定性, BBL器件在空气中能稳定4年以上, 甚至比p型的聚噻吩器件还要好^[108]. BBL器件良好的稳定性是因为高的结晶度和致密堆积阻止氧气扩散到薄膜.

由于良好的电子迁移率和光稳定性, BBL也被作为电极材料用于光驱动的水相氧化反应. BBL的阳极具有非常好的光、电和化学稳定性, 在水中氧化3 h后, 没有发现明显的降解信号^[109]. 最近Fabiano等^[110]对溶液法制备的BBL薄膜进行了热电性能方面的研究. 通过N掺杂之后, BBL薄膜的电导率达到 $1.7 \pm 0.6 \text{ S}^{-1}$, 比传统萘酰亚胺二噻吩共聚物P(NDI2OD-T2)

高3个数量级. 密度泛函理论(DFT)计算证明, BBL比P(NDI2OD-T2)更利于极化, 主要是因为共轭梯形聚合物具有更好的共平面主链结构. 经过优化之后BBL的热电功率因子($S^2\sigma$)达到 $0.3 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$, 远高于非共轭梯形聚合物. 最近研究发现, 一些含杂原子的共轭梯形聚合物有望用于锂离子电池的阳极材料. 当前在市场上主流的电极材料是石墨和 LiCoO_2 , 但是这些材料的理论容量分别是 372 和 140 mA h g^{-1} ^[111]. 提高电池容量的一种途径是在共轭主链中引入一些具有氧化还原活性的杂原子, 如N、S原子等. 何向明等^[112]在聚丙

烯腈内掺杂硫然后在 350°C 反应, 制备出硫接枝的梯形聚吡啶. 虽然聚合物的结构不是特别清晰, 但是聚合物内氮和硫原子含量的增加将电池容量提高到 1750 mA h g^{-1} , 并且具有好的可循环性. Yan和Zhang等^[113]将制备的BBL **1**和其衍生物SBBL **48**的纳米粒子作为锂离子电池的阳极材料. 用共轭梯形聚合物制备的电池具有很高的电池容量(1787 mA h g^{-1} , 0.05C)、良好的充电速度(317 mA h g^{-1} , 6C)和优异的可循环性(1000次, 496 mA h g^{-1}) (图19c, e). 在此基础上含有大量氮杂原子的共轭梯形聚合物PQL **49**被合成出来用

图19 SBBL **48** (a)和PQL **49** (b)的结构式. 梯形聚合物纳米粒子的电性能: BBL **1**、SBBL **48** (c)和PQL **49** (d)的纳米粒子优良的循环性能; BBL **1**、SBBL **48** (e)和PQL **49** (f)的纳米粒子良好的速率性能^[113,114](网络版彩图)

Figure 19 Chemical structures of (a) SBBL **48** and (b) PQL **49**. Electrochemical performance of ladder polymer nanoparticles: cycling performance of BBL **1**, SBBL **48** (c), and PQL **49** (d) nanoparticles showing their superb stability; rate capability of BBL **1**, SBBL **48** (e) and PQL **49** (f) nanoparticles^[113,114] (color online).

于锂电池电极材料^[114]. 氮杂原子可以作为锂离子的嵌入点提高电池容量, 在50℃、0.05C的充电速率下, 用PQL 49制备的电池具有1770 mA h g⁻¹的容量, 而且在5C的充电速率下还保持了超过300 mA h g⁻¹的电池容量(图19d, f).

5 总结与展望

因为共轭梯形聚合物合成困难、溶解性差和表征困难等原因, 虽然对共轭梯形聚合物的应用有了一些研究, 可是还没有达到广泛应用的程度. 可以预期的是, 随着科学技术的发展和新的表征手段的应用, 共轭梯形聚合物中存在的一些问题能够得到解决, 被应用于更多研究领域.

共轭梯形聚合物具有稠环的平面结构, 可以视为单壁碳纳米管和石墨纳米带的一部分. 单壁碳纳米管和石墨纳米带具有极高的杨氏模量^[115,116], 因此预见共轭梯形聚合物可能具有非常好的力学性能. DFT计算聚并苯链的模量达到745 GPa, 非常接近单壁碳纳米管(5, 5)的模量(1046 GPa)^[8]. 虽然由于合成和稳定性方面的问题^[117], 聚并苯不能大量的合成, 但是一些具有类似结构的共轭梯形聚合物可能会有相似的力学性能.

此外共轭梯形聚合物也有可能用于制备碳纤维.

目前性能最好的碳纤维是由聚丙烯腈碳化制备, 聚丙烯腈在碳化之前, 通过氧化形成类似梯形聚合物结构产物, 也预示着共轭梯形聚合物可以用作制备碳纤维.

共轭梯形聚合物另外的一个潜在应用是在有机光伏(OPVs)研究领域^[118]. 很多半共轭梯形聚合物已经被广泛的应用在OPVs研究领域^[119]. 对于半共轭梯形聚合物来说, 大的共轭程度会有效提高电荷的分离和传输, 在OPVs应用中具有更高的能量转化效率. 全共轭梯形聚合物相对于半共轭梯形聚合物来说, 结构的共平面性更好, 因此呈现更大的电子离域性、更高的载流子迁移率和更宽的吸收, 所以可能会有更高的光电转换效率^[120]. 随着新的合成方法和技术的发展, 一些更少或者没有结构缺陷的共轭梯形聚合物被制备出来, 共轭梯形聚合物的OPVs效率也可能得到提高. 另外共轭梯形聚合物良好的热稳定性和光稳定性也是其在OPVs领域被广泛应用的一个重要原因. 当然, 共轭梯形聚合物的溶解性问题也是在应用时需要考虑的.

总体而言, 共轭梯形聚合物由于其优异的光电性能和良好稳定性, 在众多研究领域都具有非常巨大的应用潜力. 经过50多年的发展, 共轭梯形聚合物作为有机功能材料也已经在许多领域展现出非常突出的性能, 我们相信在未来共轭梯形聚合物的更多应用将被开发出来.

参考文献

- 1 Metanowski WV, Bareiss RE, Kahovec J, Loening KL, Shi L, Shibaev VP. *Pure Appl Chem*, 1993, 65: 1561–1580
- 2 Overberger CG, Moore JA. *Adv Polym Sci*, 1970, 7: 113–150
- 3 Scherf U, Müllen K. *Adv Polym Sci*, 1995, 123: 1–40
- 4 Scherf U. *J Mater Chem*, 1999, 9: 1853–1864
- 5 Lee J, Kalin AJ, Yuan T, Al-Hashimi M, Fang L. *Chem Sci*, 2017, 8: 2503–2521
- 6 Teo YC, Lai HWH, Xia Y. *Chem Eur J*, 2017, 23: 14101–14112
- 7 Wu Y, Zhang J, Fei Z, Bo Z. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7192–7193
- 8 Zeng SZ, Jin NZ, Zhang HL, Hai B, Chen XH, Shi J. *RSC Adv*, 2014, 4: 18676–18682
- 9 Lee J, Rajeeva BB, Yuan T, Guo ZH, Lin YH, Al-Hashimi M, Zheng Y, Fang L. *Chem Sci*, 2016, 7: 881–889
- 10 Ji X, Xie H, Zhu C, Zou Y, Mu AU, Al-Hashimi M, Dunbar KR, Fang L. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 641–648
- 11 Ji X, Leng M, Xie H, Wang C, Dunbar KR, Zou Y, Fang L. *Chem Sci*, 2020, 11: 12737–12745
- 12 Grozema FC, van Duijnen PT, Berlin YA, Ratner MA, Siebbeles LDA. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 7791–7795
- 13 Prins P, Grozema FC, Schins JM, Patil S, Scherf U, Siebbeles LDA. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 146601
- 14 Yu L, Chen M, Dalton LR. *Chem Mater*, 1990, 2: 649–659
- 15 Marvel CS, Levesque CL. *J Am Chem Soc*, 1938, 60: 280–284

- 16 Beaman RG. *J Am Chem Soc*, 1948, 70: 3115–3118
- 17 van Deusen RL. *J Polym Sci B Polym Lett*, 1966, 4: 211–214
- 18 Durban MM, Kazarinoff PD, Segawa Y, Luscombe CK. *Macromolecules*, 2011, 44: 4721–4728
- 19 Wang L, Hu M, Zhang Y, Yuan Z, Hu Y, Zhao X, Chen Y. *Polymer*, 2019, 162: 108–115
- 20 Cai Z, Zhao D, Sharapov V, Awais MA, Zhang N, Chen W, Yu L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 13528–13533
- 21 Yang Y, Wang Y, Xie Y, Xiong T, Yuan Z, Zhang Y, Qian S, Xiao Y. *Chem Commun*, 2011, 47: 10749–10751
- 22 Wu J, Pisula W, Müllen K. *Chem Rev*, 2007, 107: 718–747
- 23 Guo L, Li KF, Zhang X, Cheah KW, Wong MS. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 10639–10644
- 24 Wang Y, Guo H, Harbuzaru A, Uddin MA, Arrechea-Marcos I, Ling S, Yu J, Tang Y, Sun H, López Navarrete JT, Ortiz RP, Woo HY, Guo X. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6095–6108
- 25 Zhang W, Han Y, Zhu X, Fei Z, Feng Y, Treat ND, Faber H, Stingelin N, McCulloch I, Anthopoulos TD, Heeney M. *Adv Mater*, 2016, 28: 3922–3927
- 26 Cai Z, Awais MA, Zhang N, Yu L. *Chem*, 2018, 4: 2538–2570
- 27 Qiu N, Zhang H, Wan X, Li C, Ke X, Feng H, Kan B, Zhang H, Zhang Q, Lu Y, Chen Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604964
- 28 Hou J, Inganäs O, Friend RH, Gao F. *Nat Mater*, 2018, 17: 119–128
- 29 Stille JK, Mainen E. *J Polym Sci B Polym Lett*, 1966, 4: 39–41
- 30 Stille JK, Mainen EL. *J Polym Sci B Polym Lett*, 1966, 4: 665–667
- 31 Kim OK. *J Polym Sci B Polym Lett Ed*, 1985, 23: 137–139
- 32 Schlüter AD, Löffler M, Enkelmann V. *Nature*, 1994, 368: 831–834
- 33 Schlicke B, Schirmer H, Schlüter AD. *Adv Mater*, 1995, 7: 544–546
- 34 Delnoye DAP, Sijbesma RP, Vekemans JAJM, Meijer EW. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 8717–8718
- 35 Pieterse K, Vekemans JAJM, Kooijman H, Spek AL, Meijer EW. *Chemistry*, 2000, 6: 4597–4603
- 36 Vetrivelan M, Valiyaveetil S. *Chem Eur J*, 2005, 11: 5889–5898
- 37 Wakamiya A, Taniguchi T, Yamaguchi S. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3170–3173
- 38 Tian YH, Kertesz M. *Macromolecules*, 2009, 42: 2309–2312
- 39 Zhu C, Guo ZH, Mu AU, Liu Y, Wheeler SE, Fang L. *J Org Chem*, 2016, 81: 4347–4352
- 40 Crossley DL, Cade IA, Clark ER, Escande A, Humphries MJ, King SM, Vitorica-Yrezabal I, Ingleson MJ, Turner ML. *Chem Sci*, 2015, 6: 5144–5151
- 41 Ren X, Zhang H, Song M, Cheng C, Zhao H, Wu Y. *Macromol Chem Phys*, 2019, 220: 1900044
- 42 Scherf U, Müllen K. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1991, 12: 489–497
- 43 Yuan Z, Xiao Y, Yang Y, Xiong T. *Macromolecules*, 2011, 44: 1788–1791
- 44 Yang C, Jacob J, Müllen K. *Macromolecules*, 2006, 39: 5696–5704
- 45 Nehls BS, Földner S, Preis E, Farrell T, Scherf U. *Macromolecules*, 2005, 38: 687–694
- 46 Kass KJ, Forster M, Scherf U. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7816–7820
- 47 Patil SA, Scherf U, Kadashchuk A. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 609–614
- 48 Forster M, Annan KO, Scherf U. *Macromolecules*, 1999, 32: 3159–3162
- 49 Fiesel R, Huber J, Scherf U. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35: 2111–2113
- 50 Scherf U, Müllen K. *Polymer*, 1992, 33: 2443–2446
- 51 Haryono A, Miyatake K, Natori J, Tsuchida E. *Macromolecules*, 1999, 32: 3146–3149
- 52 Cho SY, Grimsdale AC, Jones DJ, Watkins SE, Holmes AB. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 11910–11911
- 53 List EJW, Guentner R, Scanducci de Freitas P, Scherf U. *Adv Mater*, 2002, 14: 374–378
- 54 Scherf U, List EJW. *Adv Mater*, 2002, 14: 477–487
- 55 Qiu S, Lu P, Liu X, Shen F, Liu M, Ma Y, Shen J. *Macromolecules*, 2003, 36: 9823–9829
- 56 Bai L, Li D, Lu H, Wu Y, Ba X, Bo Z. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 1787–1790
- 57 Goldfinger MB, Swager TM. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 7895–7896
- 58 Chmil K, Scherf U. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1993, 14: 217–222

- 59 Zhu X, Wu Y, Zhou L, Wang Y, Zhao H, Gao B, Ba X. *Chin J Chem*, 2015, 33: 431–440
- 60 Chen Y, Huang W, Li C, Bo Z. *Macromolecules*, 2010, 43: 10216–10220
- 61 Debad JD, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 2476–2477
- 62 Yang X, Dou X, Rouhanipour A, Zhi L, Räder HJ, Müllen K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4216–4217
- 63 Shen X, Wu Y, Bai L, Zhao H, Ba X. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2017, 55: 1285–1288
- 64 Wang H, Zhao H, Chen S, Bai L, Su Z, Wu Y. *Org Lett*, 2021, 23: 2217–2221
- 65 Zou Y, Ji X, Cai J, Yuan T, Stanton DJ, Lin YH, Naraghi M, Fang L. *Chem*, 2017, 2: 139–152
- 66 Bonifacio MC, Robertson CR, Jung JY, King BT. *J Org Chem*, 2005, 70: 8522–8526
- 67 Rowan SJ, Cantrill SJ, Cousins GRL, Sanders JKM, Stoddart JF. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 898–952
- 68 Tour JM, Lamba JJS. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 4935–4936
- 69 Liu F, Wu Y, Wang C, Ma J, Wu F, Zhang Y, Ba X. *Polymers*, 2018, 10: 790
- 70 Lee J, Kalin AJ, Wang C, Early JT, Al-Hashimi M, Fang L. *Polym Chem*, 2018, 9: 1603–1609
- 71 Kalin AJ, Che S, Wang C, Mu AU, Duka EM, Fang L. *Macromolecules*, 2020, 53: 922–928
- 72 Tsai FC, Chang CC, Liu CL, Chen WC, Jenekhe SA. *Macromolecules*, 2005, 38: 1958–1966
- 73 Grimsdale AC, Mullen K. *Adv Polym Sci*, 2006, 199: 1–82
- 74 Streifel BC, Peart PA, Martínez Hardigree JF, Katz HE, Tovar JD. *Macromolecules*, 2012, 45: 7339–7349
- 75 Bjorgaard JA, Köse ME. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 3869–3876
- 76 Wood S, Kim JH, Hwang DH, Kim JS. *Chem Mater*, 2015, 27: 4196–4204
- 77 Wang Q, Zhang B, Liu L, Chen Y, Qu Y, Zhang X, Yang J, Xie Z, Geng Y, Wang L, Wang F. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 21727–21733
- 78 Asaoka S, Takeda N, Iyoda T, Cook AR, Miller JR. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11912–11920
- 79 Koldemir U, Puniredd SR, Wagner M, Tongay S, McCarley TD, Kamenov GD, Müllen K, Pisula W, Reynolds JR. *Macromolecules*, 2015, 48: 6369–6377
- 80 Grisorio R, Piliego C, Striccoli M, Cosma P, Fini P, Gigli G, Mastrorilli P, Suranna GP, Nobile CF. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 20076–20087
- 81 Lupton JM. *Chem Phys Lett*, 2002, 365: 366–368
- 82 Kulkarni AP, Kong X, Jenekhe SA. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 8689–8701
- 83 Craig MR, de Kok MM, Hofstraat JW, Schenning APHJ, Meijer EW. *J Mater Chem*, 2003, 13: 2861–2862
- 84 Romaner L, Pogantsch A, Scandiucci de Freitas P, Scherf U, Gaal M, Zojer E, List EJW. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 597–601
- 85 Liu L, Yang B, Zhang H, Tang S, Xie Z, Wang H, Wang Z, Lu P, Ma Y. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10273–10278
- 86 Wang B, Forster M, Preis E, Wang H, Ma Y, Scherf U. *J Polym Sci Polym Chem*, 2009, 47: 5137–5143
- 87 Jin J, Wu Y, Ba X, Bo Z. *Chem J Chin Univ*, 2010, 31: 1023–1025 (in Chinese) [金佳, 武永刚, 巴信武, 薄志山. 高等学校化学学报, 2010, 31: 1023–1025]
- 88 Wang B, Shen F, Lu P, Tang S, Zhang W, Pan S, Liu M, Liu L, Qiu S, Ma Y. *J Polym Sci Polym Chem*, 2008, 46: 3120–3127
- 89 Simpson CD, Brand JD, Berresheim AJ, Przybilla L, Räder HJ, Müllen K. *Chem Eur J*, 2002, 8: 1424–1429
- 90 Narita A, Feng X, Hernandez Y, Jensen SA, Bonn M, Yang H, Verzhbitskiy IA, Casiraghi C, Hansen MR, Koch AHR, Fytas G, Ivasenko O, Li B, Mali KS, Balandina T, Mahesh S, De Feyter S, Müllen K. *Nat Chem*, 2014, 6: 126–132
- 91 Kang I, Yun HJ, Chung DS, Kwon SK, Kim YH. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 14896–14899
- 92 Lee J, Han AR, Yu H, Shin TJ, Yang C, Oh JH. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 9540–9547
- 93 Lei T, Dou JH, Pei J. *Adv Mater*, 2012, 24: 6457–6461
- 94 Lei T, Wang JY, Pei J. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1117–1126
- 95 Mei J, Bao Z. *Chem Mater*, 2013, 26: 604–615
- 96 Liu L, Han T, Wu X, Qiu S, Wang B, Hanif M, Xie Z, Ma Y. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 11833–11838
- 97 Han MY, Ozyilmaz B, Zhang Y, Kim P. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 206805
- 98 Grimsdale AC, Leok Chan K, Martin RE, Jokisz PG, Holmes AB. *Chem Rev*, 2009, 109: 897–1091
- 99 Grem G, Leising G. *Synth Met*, 1993, 57: 4105–4110
- 100 Leising G, Tasch S, Meghdadi F, Athouel L, Froyer G, Scherf U. *Synth Met*, 1996, 81: 185–189
- 101 Piok T, Gamerith S, Gadermaier C, Plank H, Wenzl FP, Patil S, Montenegro R, Kietzke T, Neher D, Scherf U, Landfester K, List EJW. *Adv*

- Mater*, 2003, 15: 800–804
- 102 Kallinger C, Hilmer M, Haugeneder A, Perner M, Spirkel W, Lemmer U, Feldmann J, Scherf U, Müllen K, Gombert A, Wittwer V. *Adv Mater*, 1998, 10: 920–923
- 103 Jenekhe SA, Tibbetts SJ. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1988, 26: 201–209
- 104 Babel A, Jenekhe SA. *Adv Mater*, 2002, 14: 371–374
- 105 Chen XL, Bao Z, Schön JH, Lovinger AJ, Lin YY, Crone B, Dodabalapur A, Batlogg B. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 228–230
- 106 Babel A, Jenekhe SA. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13656–13657
- 107 Briseno AL, Mannsfeld SCB, Shamberger PJ, Ohuchi FS, Bao Z, Jenekhe SA, Xia Y. *Chem Mater*, 2008, 20: 4712–4719
- 108 Briseno AL, Kim FS, Babel A, Xia Y, Jenekhe SA. *J Mater Chem*, 2011, 21: 16461–16466
- 109 Bornoz P, Prévot MS, Yu X, Guijarro N, Sivula K. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 15338–15341
- 110 Wang S, Sun H, Ail U, Vagin M, Persson POÅ, Andreasen JW, Thiel W, Berggren M, Crispin X, Fazzi D, Fabiano S. *Adv Mater*, 2016, 28: 10764–10771
- 111 Xie J, Zhao CE, Lin ZQ, Gu PY, Zhang Q. *Chem Asian J*, 2016, 11: 1489–1511
- 112 Wang L, He X, Sun W, Li J, Gao J, Tian G, Wang J, Fan S. *RSC Adv*, 2013, 3: 3227–3231
- 113 Wu J, Rui X, Wang C, Pei WB, Lau R, Yan Q, Zhang Q. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1402189
- 114 Wu J, Rui X, Long G, Chen W, Yan Q, Zhang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7354–7358
- 115 Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. *Nature*, 1996, 381: 678–680
- 116 Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. *Science*, 2008, 321: 385–388
- 117 Tönshoff C, Bettinger HF. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4125–4128
- 118 Hu C, Chen W, Yao H, Ren X, Zhang H, Zhao H, Wu Y, Ba X. *Macromol Chem Phys*, 2018, 219: 1800201
- 119 Wu JS, Cheng SW, Cheng YJ, Hsu CS. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1113–1154
- 120 Li Y, Yao K, Yip HL, Ding FZ, Xu YX, Li X, Chen Y, Jen AKY. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 3631–3638

Progress in conjugated ladder polymers

Haiyu Fan, Hongchi Zhao, Yonggang Wu^{*}

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

**Corresponding author (email: wuyonggang@hbu.edu.cn)*

Abstract: Conjugated ladder polymers (cLPs) have attracted much attention due to their excellent chemical, thermal stability and excellent photoelectric properties. In contrast to conventional conjugated polymers, cLPs have more π -conjugation and delocalization of electrons because the repeated units in the main chain of ladder polymer are restricted to form planar structure by various bridges. Thus, cLPs exhibit high quantum efficiency and fast charge mobility. The challenges in the synthesis of cLPs are the structural defects and solubility which limits the characterization and application. In this review we describe the new synthetic routes and strategies to cLPs with higher solubility; their applications in optoelectronics devices fields and other potential fields are also summarized.

Keywords: conjugated ladder polymers, chemical and thermal stability, charge mobility, structural defects, optoelectronics devices

doi: [10.1360/SSC-2021-0134](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0134)