



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104817691 B

(45)授权公告日 2017.01.11

(21)申请号 201510200387.X

审查员 王欢

(22)申请日 2015.04.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104817691 A

(43)申请公布日 2015.08.05

(73)专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38号

(72)发明人 史杨 秦安军 唐本忠 汪哲

孙景志

(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限

公司 33224

代理人 胡红娟

(51)Int.Cl.

C08G 65/40(2006.01)

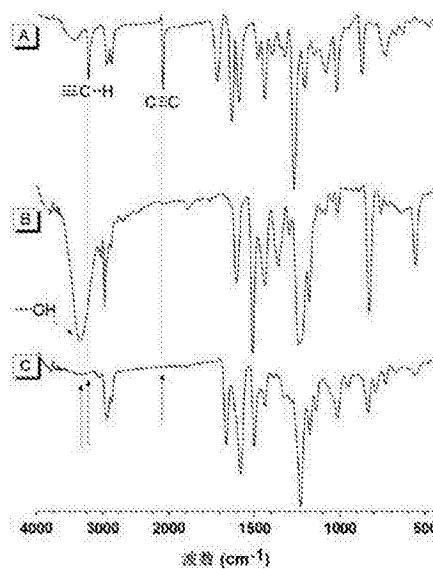
权利要求书2页 说明书12页 附图8页

(54)发明名称

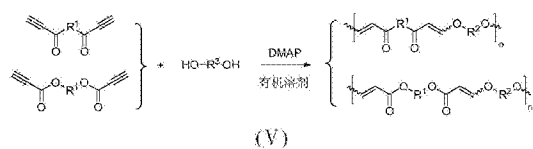
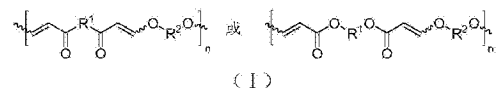
聚烯醚类化合物及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种聚烯醚类化合物的制备方法,以有机小分子4-二甲氨基吡啶(DMAP)为催化剂,将二元炔基化合物和二元羟基化合物与有机溶剂混合,利用炔-羟基的点击聚合反应,得到所述聚烯醚类化合物。制备得到的聚烯醚类化合物包含由式(I)表示的内部单元,所述聚合步骤如式(V)所示其中n大于1,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>选自有机基团。反应过程无需去除水和氧气,聚合温度低、聚合效率高,且产物中无金属残留。本发明制备的聚烯醚类化合物具有较高的立构规整性,良好的可加工性,较高的热稳定性,可降解性和聚集诱导发光性能。



CN 104817691 B



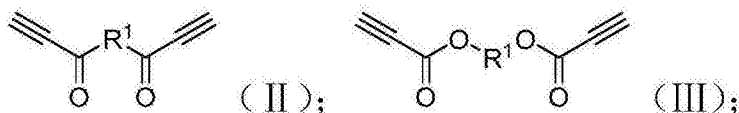
1. 一种聚烯醚类化合物的制备方法,其特征在于,步骤如下:

二元炔基化合物和二元羟基化合物在有机溶剂中混合,经点击聚合反应,得到所述聚烯醚类化合物;

所述的二元炔基化合物与所述的二元羟基化合物的摩尔比为0.8~1.2:1,以有机溶剂的体积为基准,所述的二元炔基化合物的物质的量浓度为0.05~0.15mol/L;

所述的点击聚合催化剂为4-二甲氨基吡啶,以有机溶剂的体积为基准,所述的点击聚合的催化剂的物质的量浓度为0.005~0.02mol/L;

所述的二元炔基化合物的结构如式(II)或(III)所示:



所述的二元羟基化合物如式(IV)所示:



$\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 选自有机基团;

制备得到的聚烯醚类化合物的结构如式(I)所示:

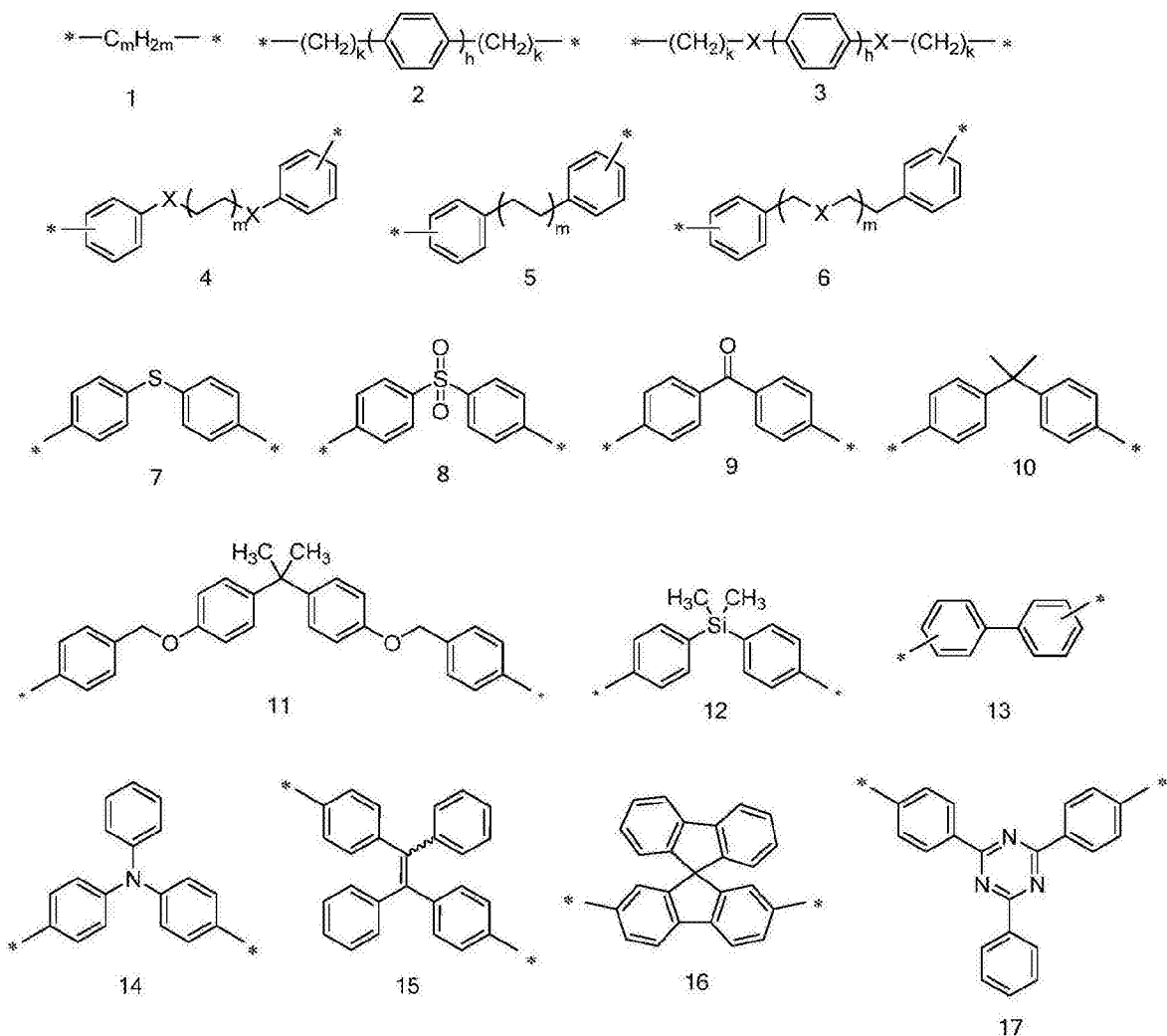


式(I)中, $n$ 的取值范围为10~1000。

2. 根据权利要求1所述的聚烯醚类化合物的制备方法,其特征在于,

式(II)或(III)中, $\text{R}^1$ 选自(1)~(17)中的任意一种;

式(IV)中, $\text{R}^2$ 选自(4)~(17)中的任意一种;



其中,m、h、k为正整数;X选自N、P、O、S或Si元素;\*表示取代位置。

3. 根据权利要求1所述的聚烯醚类化合物的制备方法,其特征在于,所述的聚合反应的反应时间为1~12小时。

4. 根据权利要求1所述的聚烯醚类化合物的制备方法,其特征在于,所述的有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、甲苯、氯仿和N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的聚烯醚类化合物的制备方法,其特征在于,所述的点击聚合反应的温度为25~65℃。

6. 一种聚烯醚类化合物,其特征在于,由权利要求1~5任一权利要求所述的方法制备得到。

## 聚烯醚类化合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子化学和材料科学领域,具体涉及一种聚烯醚类化合物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 含有烯醚键结构的小分子化合物广泛存在于自然界中,例如龙胆属植物中所富含的环烯醚萜及其衍生物(Phytochemistry,1978,17,135-138)。

[0003] 有机合成制备含有烯醚键的小分子,通常要采用金属催化剂。2013年,Niggemann课题组使用金属钙的催化剂体系,催化了炔基和羟基的环丙烷化反应(Angew.Chem.Int.Ed.,2013,52,4016)。2015年,Nolan课题组实现了金催化的分子内炔基和羟基的加成反应(ACS Catal.,2015,5,1330-1334)。但是,采用金属催化剂时,体系内金属残留物很难除去,会影响产物的溶解性和光物理性能,同时产生细胞毒性。因此,开发新的非金属催化体系势在必行。

[0004] 另一方面,由于炔烃氧化反应后生成的烯醚结构对酸不稳定,易水解形成烯醇并进一步转化成烯酮结构,因此常常作为有机合成的中间体而存在(J.Am.Chem.Soc.,1967,89,5722-5723),也在一定程度上限制了此类反应的发展。

[0005] 基于炔类单体的反应现在已经成为化学领域的一个研究热点。2001年诺贝尔化学奖的美国化学家Sharpless提出了“点击化学”(Angew.Chem.Int.Ed.,2001,40,2004)后,进一步推动了这一领域的发展。由于其具有高效、立体选择性好、反应条件温和等优点,该反应已经被广泛用于各个领域,其中也包括高分子化学领域。随着研究的进展,提出了“点击聚合”的概念,研究的重点为炔-叠氮、炔-硫醇单体的聚合反应。

[0006] 然而,炔-羟基的加成聚合在有机化学领域、高分子领域均少有报道,目前,并没有通过炔-羟基的“点击聚合”制备聚烯醚类化合物的报道,相比于小分子,对聚烯醚类化合物的合成、应用方面的研究则少之又少。另外,所得聚合物中烯醚结构遇强酸水解,而在弱酸性、中性和碱性环境中稳定。这一特性也为聚烯醚类化合物作为药物载体应用于生物领域提供了一定可能性,其在发展环境友好化学方面也极具潜力。

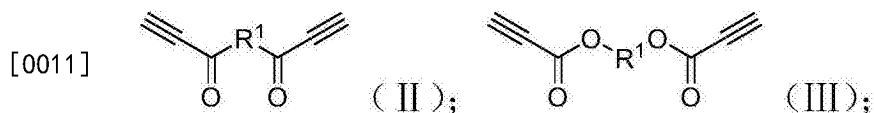
### 发明内容

[0007] 本发明提供了一种新型聚烯醚类化合物的制备方法,以有机小分子4-二甲氨基吡啶(DMAP)为催化剂,利用炔-羟基的点击聚合反应,反应过程无需去除水和氧气,聚合温度低、聚合效率高,且产物中无金属残留。

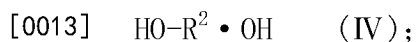
[0008] 一种聚烯醚类化合物的制备方法,步骤如下:

[0009] 二元炔基化合物和二元羟基化合物在有机溶剂中混合,经点击聚合反应,得到所述聚烯醚类化合物;

[0010] 所述的二元炔基化合物的结构如式(II)或(III)所示:

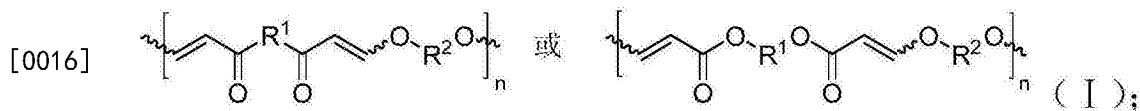


[0012] 所述的二元羟基化合物如式(IV)所示:



[0014] R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>选自有机基团;

[0015] 制备得到的聚烯醚类化合物的结构如式(I)所示:



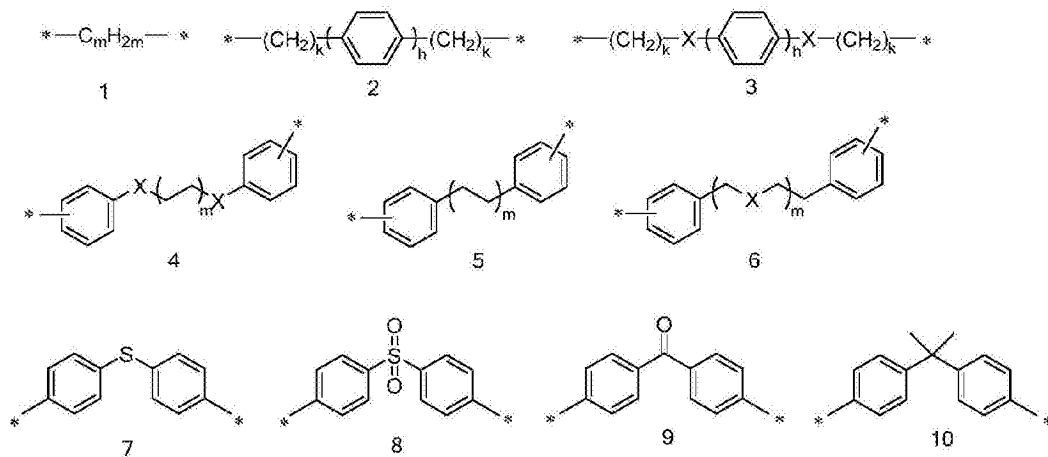
[0017] 式(I)中,n的取值范围为10~1000。

[0018] 本发明选用双炔和双酚,通过“点击聚合”反应,制备得到新型聚烯醚类化合物,反应通式如下:

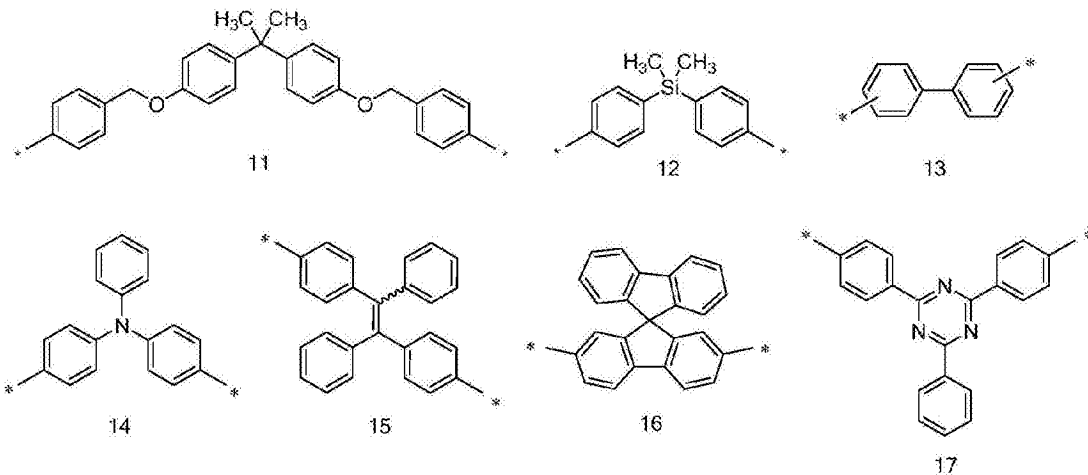


[0020] 作为优选,式(II)或(III)中,R<sup>1</sup>选自(1)~(17)中的任意一种;

[0021] 式(IV)中,R<sup>2</sup>选自(4)~(17)中的任意一种:

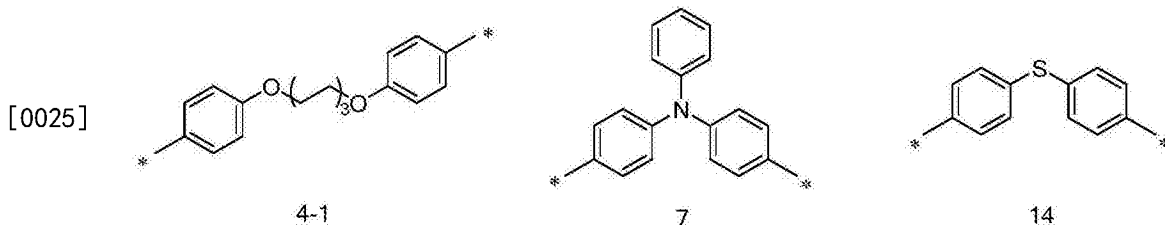


[0022]

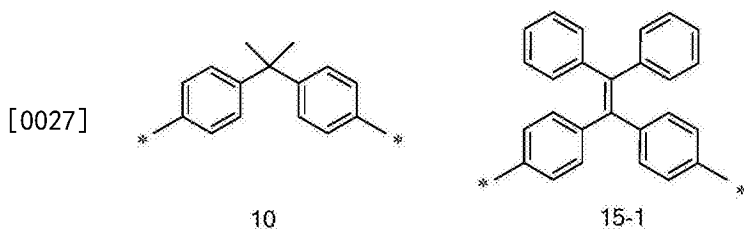


[0023] 其中,m,h,k为正整数;X选自N、P、O、S或Si元素;\*表示取代位置;

[0024] 进一步优选,式(II)或(III)中,R<sup>1</sup>选自(4-1)、(7)、(14)中的一种:



[0026] 式(IV)中,R<sup>2</sup>选自(10)、(15-1)中的一种:



[0028] 在(15-1)结构中,羟基为顺式异构体。

[0029] 作为优选,所述的有机溶剂选自四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。从溶剂的无毒性、成膜性以及影响聚合反应的程度考虑,进一步优选,所述的有机溶剂选自四氢呋喃,此时,得到的聚烯醚类化合物溶解度较好,产率和分子量也较高,便于下一步应用。

[0030] 反应单体的浓度会对反应的产率产生影响,作为优选,所述的二元炔基化合物与二元羟基化合物的摩尔比为1:1,有机溶剂中二元炔基化合物的物质的量浓度为0.05~0.15mol/L。进一步优选,所述有机溶剂中二元炔基化合物的物质的量浓度为0.10mol/L。

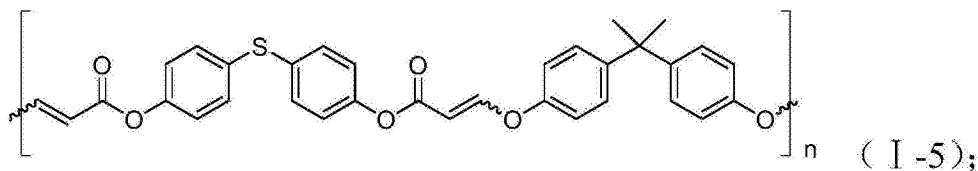
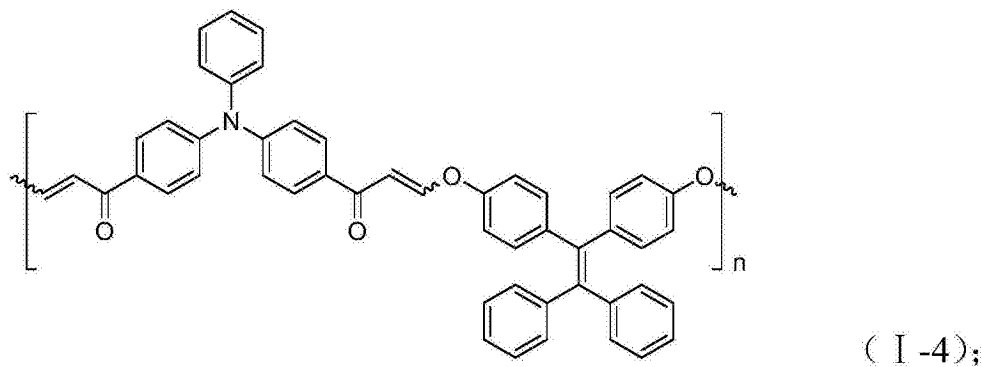
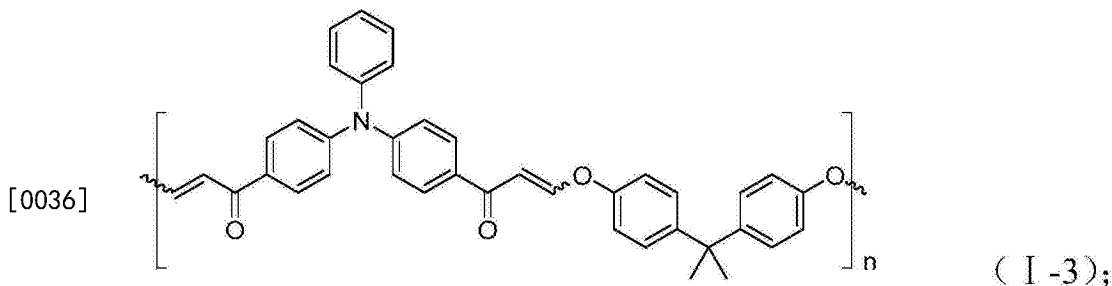
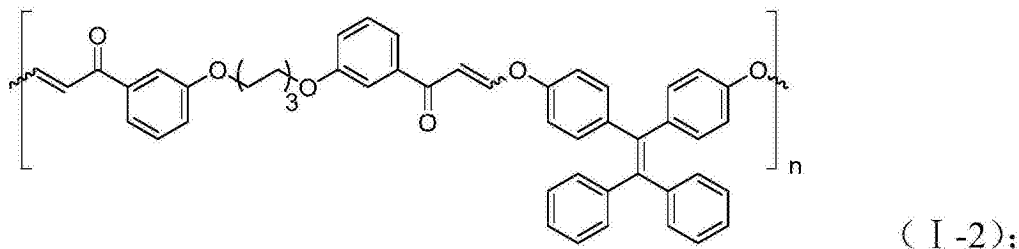
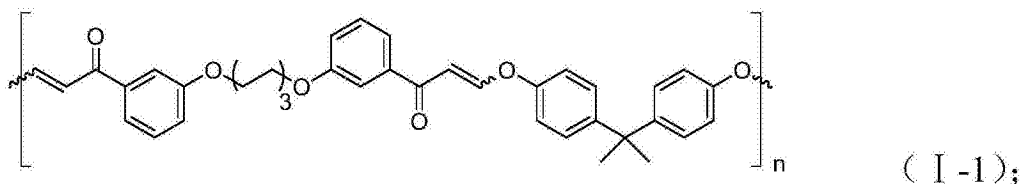
[0031] 反应催化剂的浓度会对反应的时间和产物的产率和分子量产生影响,作为优选,所述催化剂的物质的量浓度为0.005~0.02mol/L;进一步优选,所述的催化剂的浓度为0.008mol/L。

[0032] 作为优选,所述点击聚合反应的温度为25~65℃,时间为1~12h。所述的点击聚合反应在25~65℃都能发生,虽然升高反应温度和延长反应时间有利于聚合反应的进行,得到的聚烯醚类化合物分子量和产率也会随之升高,但该点击聚合反应在25℃时即已获得较快的反应速率和较高的产率,同时从节省能源和高速高效的角度出发,将所述的点击聚合反应的温度进一步优选为25℃,时间优选为4h。

[0033] 根据上述优选理由,进一步优选,所述聚烯醚类化合物的制备方法的具体步骤为:

[0034] 将二元炔基化合物和二元羟基化合物以摩尔比为1:1与四氢呋喃混合,充分溶解后得到二元炔基化合物的物质的量浓度为0.10mol/L的混合液,再加入DMAP,所述混合液中DMAP的物质的量浓度为0.008mol/L,常温下,经4h聚合反应得到聚合物溶液,再经后处理得到所述的聚烯醚类化合物。

[0035] 本发明还公开了根据上述的方法制备的聚烯醚类化合物,作为优选,结构式选自下式中的任意一种:



[0037] 其中,  $n=10\sim 1000$ 。

[0038] 本发明制备得到的聚烯醚类化合物具有在强酸条件下快速降解,在弱酸性、中性和碱性条件下稳定的性能,同时还具有聚集诱导发光性能。上述特性也为该类聚烯醚类化合物作为药物载体应用于生物领域提供了一定可能性,其在发展环境友好化学方面也极具潜力。

[0039] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0040] 1、该制备方法使用有机小分子催化剂,由羟基与炔基点击聚合制备聚烯醚类化合物。据我们所知,该聚合反应此前未见报道,因此,具有创新性和极其重要的意义。

[0041] 2、该制备方法无需使用金属催化剂,可消除残留催化剂产生的细胞毒性和对材料光电性能的影响;其工艺简单,反应原料和催化剂易得,可直接购买或通过简单的反应制备;聚合反应条件温和,室温下就能聚合,节约能源;反应在空气条件下就可以发生,操作简



单可控,不需要除水除氧的苛刻条件;聚合效率高,反应4小时就能得到较高分子量的聚合物;该聚合反应具有优异的区域选择型和立体选择型,聚合过程中无副产物生成,符合原子经济性。

[0042] 3、该制备方法具有良好的官能团耐受性,可以引入多种功能性基团;制得的功能化聚烯醚类化合物具有在强酸条件下快速降解的性能,同时还具有较高的热稳定性和聚集诱导发光性能。

#### 附图说明

[0043] 图1为实施例1制备的聚烯醚类化合物及其相应单体的红外吸收谱图;

[0044] 图2为实施例1制备的聚烯醚类化合物及其相应单体在 $\text{CDCl}_3$ 中的核磁共振氢谱对比图(\*代表溶剂峰);

[0045] 图3是为实施例25制备的聚烯醚类化合物及其相应单体的红外吸收谱图;

[0046] 图4是为实施例25制备的聚烯醚类化合物及其相应单体在 $\text{CDCl}_3$ 中的核磁共振氢谱对比图(\*代表溶剂峰);

[0047] 图5为实施例26制备的聚烯醚类化合物及其相应单体的红外吸收谱图;

[0048] 图6为实施例26制备的聚烯醚类化合物及其相应单体在 $\text{CDCl}_3$ 中的核磁共振氢谱对比图(\*代表溶剂峰);

[0049] 图7为实施例27制备的聚烯醚类化合物及其相应单体的红外吸收谱图;

[0050] 图8为实施例27制备的聚烯醚类化合物及其相应单体在 $\text{CDCl}_3$ 中的核磁共振氢谱对比图(\*代表溶剂峰);

[0051] 图9为实施例28制备的聚烯醚类化合物及其相应单体的红外吸收谱图;

[0052] 图10为实施例28制备的聚烯醚类化合物及其相应单体在 $\text{CDCl}_3$ 中的核磁共振氢谱对比图(\*代表溶剂峰);

[0053] 图11为实施例1(a)、实施例25(b)、实施例26(c)和实施例27(d)分别制备的聚烯醚类化合物的热失重曲线,测试条件:氮气气氛下,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ;

[0054] 图12为实施例1制备的聚烯醚类化合物的pH与降解时间和降解率曲线;

[0055] 图13为实施例25制备的聚烯醚类化合物的AIE曲线;

[0056] 图14为实施例25制备的聚烯醚类化合物的溶液量子效率曲线;

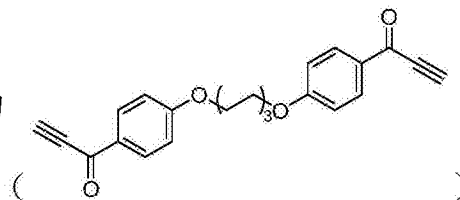
[0057] 以上各图中,A代表二元炔基化合物,B代表二元羟基化合物,C代表聚烯醚类化合物。

#### 具体实施方式

[0058] 下面将结合实施例对本发明进行具体地描述,但本发明的保护范围不限于以下实施例。

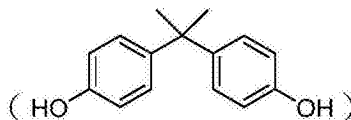
[0059] 实施例1

[0060] (1)第一单体二元炔基化合物



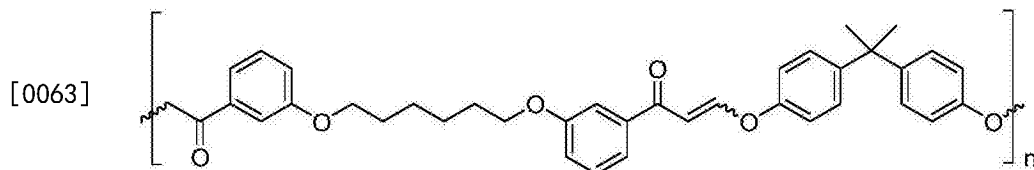
的合成方法按照申请人在已公开文献中(Macromolecules, 2005, 38, 6382)的合成方法合成。

[0061] (2)第二单体二元羟基化合物



直接购买得到

[0062] (3)羟基-炔聚合制备聚烯醚类化合物,结构式如式(I-1)



[0064] 在10mL聚合管中加入第一单体37.4mg(0.10mmol)、第二单体22.8mg(0.10mmol)和0.9mL四氢呋喃,待单体完全溶解后,升温至25℃。将DMAPO.976mg(0.008mmol)溶解于0.1mL四氢呋喃中,待体系恒温后,加入DMAP,反应4小时。反应液经2mL四氢呋喃稀释后,通过棉花过滤器逐滴加入到150mL快速搅拌的正己烷中,得到粉色絮状沉淀。静置过夜,过滤,干燥,得到目标聚合物。

[0065] 表征数据:粉色固体,产率:93.9%。凝胶渗透色谱(GPC)结果显示:重均分子量( $M_w$ )为14100,分子量分布(PDI)为1.61。IR(薄膜), $\nu(\text{cm}^{-1})$ :2900,1680,1585,1505,1432,1224,1176,1132,1028,969,833,787,716。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ (TMS, ppm):7.92(d, =C-H乙烯基反式氢),7.52-6.62(Ar-H),4.03(t,  $\text{CH}_2$ ),1.83-1.47(m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ )。该聚合物与其相应单体的核磁共振氢谱对比图见附图2,从图中可以确定该聚合物为聚烯醚类化合物,在化学位移6.74ppm和7.92ppm处对应聚合物中乙烯基上反式氢原子的特征峰,几乎没有发现乙烯基上顺式氢原子的特征峰,说明该聚合方法具有优异的立体选择性。

[0066] (4)聚烯醚类化合物的性能表征

[0067] 该聚烯醚类化合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺等常见的有机溶剂,表明具有良好的可加工性;该聚合物5%热失重温度为269℃(见图9的曲线a),表明具有较高的热稳定性;该聚合物在 $\text{pH} \leq 3.2$ 的四氢呋喃-水体系中,最长只需要2分钟便可在很大程度上被降解,降解率为93.8%。将降解后的物质进行GPC分析,所得最大分子量只有1400,表明原聚合物已经被降解为低聚物或小分子。而该聚合物在 $\text{pH} \geq 3.3$ 的弱酸性、中性和碱性环境中稳定,见附图10。

[0068] 实施例2~6

[0069] 实施例2~6中考察了不同的反应时间对点击聚合反应的影响,原料种类及聚合过程均与实施例1中相同,影响<sup>a</sup>结果见表1。

[0070] 表1

实施例	$t$ (h) <sup>b</sup>	产率 (%)	$M_w^c$	$M_w/M_n^c$
2	1	88.0	11900	1.62
3	2	88.0	13900	1.68
4	4	89.7	15600	1.72
5	6	90.5	16500	1.76
6	12	88.0	16700	1.76

[0072] <sup>a</sup>空气中在THF中反应;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $[M]_0=100\text{mM}$ ;  $[\text{DMAP}]=10\text{mM}$ 。

[0073] <sup>b</sup> $t$ =反应时间。

[0074] <sup>c</sup>通过GPC确定,以线性聚苯乙烯为校正物,以THF为流动相。

[0075] 在常用有机溶剂如THF、氯仿、二氯甲烷和DMF中完全可溶。

[0076] 实施例7~11

[0077] 实施例7~11考察了不同的溶剂对点击聚合反应的影响,原料种类及聚合过程均与实施例1中相同,影响<sup>a</sup>结果见表2。

[0078] 表2

实施例	溶剂	产率 (%)	$S^b$	$M_w^c$	$M_w/M_n^c$
7	四氢呋喃	96.3	√	15400	1.71
8	二氯甲烷	94.7	√	13500	1.57
9	甲苯	44.9	Δ	19700	1.92
10	氯仿	91.4	√	11400	1.51
11	N,N'-二甲基甲酰胺	44.9	√	12900	1.56

[0080] <sup>a</sup>空气下反应4小时;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $[M]_0=100\text{mM}$ ;  $[\text{DMAP}]=10\text{mM}$ 。

[0081] <sup>b</sup>在常用有机溶剂如THF、二氯甲烷、甲苯、氯仿和DMF中测试的溶解度( $S$ ): √ = 完全可溶; Δ = 部分可溶。

[0082] <sup>c</sup>通过GPC确定,以线性聚苯乙烯为校正物,以THF为流动相。

[0083] 实施例12~16

[0084] 实施例12~16考察了不同的单体浓度对点击聚合反应的影响,原料种类及聚合过程均与实施例1中相同,影响<sup>a</sup>结果见表3。

[0085] 表3

实施例	$[M]_0$ (mM)	产率 (%)	$M_w^b$	$M_w/M_n^b$
12	50	83.0	10800	1.56
13	80	89.3	11200	1.80
14	100	92.9	15400	1.62
15	120	90.9	14400	1.59
16	150	92.7	14500	1.59

[0087] <sup>a</sup>空气下在THF中反应4小时;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{DMAP}]=10\text{mM}$ 。

[0088] <sup>b</sup>通过GPC确定,以线性聚苯乙烯为校正物,以THF为流动相。

[0089] 在常用有机溶剂如THF、氯仿、二氯甲烷和DMF中完全可溶。

[0090] 实施例17~21

[0091] 实施例17~21考察了不同的催化剂浓度对点击聚合反应的影响,原料种类及聚合过程均与实施例1中相同,影响<sup>a</sup>结果见表4。

[0092] 表4

实施例	[DMAP] (mM)	产率 (%)	$M_w^b$	$M_w/M_n^b$
17	5	90.0	8800	1.44
18	8	92.0	14900	1.63
19	10	93.9	14100	1.61
20	15	93.7	14600	1.61
21	20	93.4	14900	1.62

[0094] <sup>a</sup>空气下在THF中反应4小时;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $[M]_0=100\text{mM}$ 。

[0095] <sup>b</sup>通过GPC确定,以线性聚苯乙烯为校正物,以THF为流动相。

[0096] 在常用有机溶剂如THF、氯仿、二氯甲烷和DMF中完全可溶。

[0097] 实施例22~24

[0098] 实施例22~24考察了不同的温度对点击聚合反应的影响,原料种类及聚合过程均与实施例1中相同,影响<sup>a</sup>结果见表1。

[0099] 表5

实施例	$T(^{\circ}\text{C})^b$	产率 (%)	$M_w^c$	$M_w/M_n^c$
22	25	90.0	14000	1.59
23	45	92.0	14200	1.61
24	65	93.9	15200	1.65

[0101] <sup>a</sup>空气下在THF中反应4小时;  $[M_0]=100\text{mM}$ ;  $[\text{DMAP}]=8\text{mM}$ 。

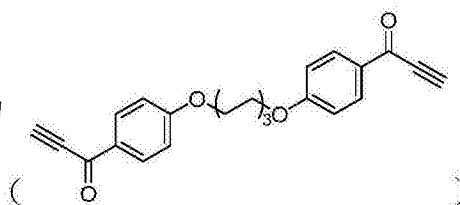
[0102] <sup>b</sup> $T$ =反应温度。

[0103] <sup>c</sup>通过GPC确定,以线性聚苯乙烯为校正物,以THF为流动相。

[0104] 在常用有机溶剂如THF、氯仿、二氯甲烷和DMF中完全可溶。

[0105] 实施例25

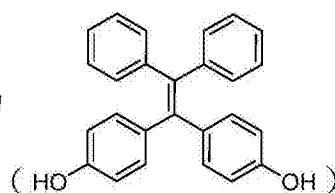
[0106] (1)第一单体二元炔基化合物



的合成方法同实

施例1;

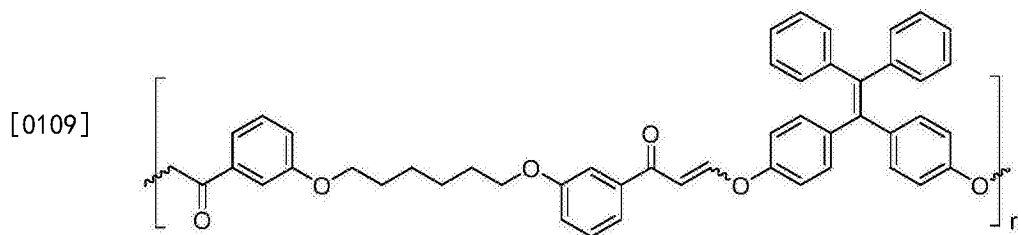
[0107] (2)第二单体二元羟基化合物



的合成方法按照申请人在

已公开文献中(Macromolecules, 2014, 47, 5586)的合成方法合成;

[0108] (3)聚烯醚类化合物,结构式如式(I-2),制备过程同实施例1。



[0110] 表征数据:粉色固体,产率:93.1%。凝胶渗透色谱(GPC)结果显示:重均分子量( $M_w$ )为27000,分子量分布(PDI)为1.54。IR(薄膜), $\nu(\text{cm}^{-1})$ :2943,1668,1581,1494,1330,1280,1115,1168,1078,1116,949.885,823,700。 $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ (TMS, ppm):7.86(d, =C-H乙烯基反式氢),7.46-6.61(Ar-H),4.02(s, -OCH<sub>2</sub>),1.82-1.54(CH<sub>3</sub>)。

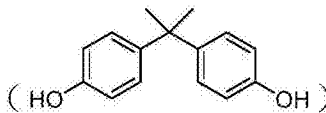
[0111] (4)聚烯醚类化合物的性能表征

[0112] 该聚烯醚类化合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺等常见的有机溶剂,表明具有良好的可加工性;该聚合物5%热失重温度为259°C(见图9的曲线b),表明具有较高的热稳定性;该聚合物的四氢呋喃溶液不发光,加入不良溶剂后强烈发光(见附图11),绝对荧光量子产率也随着不良溶剂的增加而提高(见附图12),表明该聚合物具有聚集诱导发光性能。

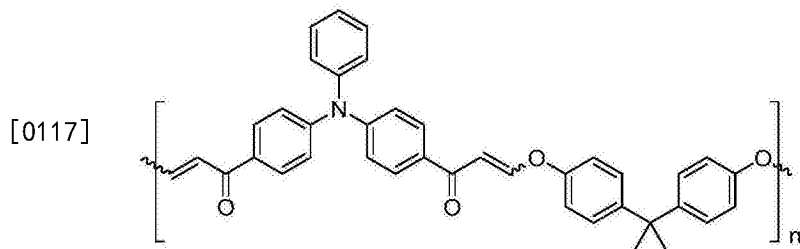
[0113] 实施例26

[0114] (1)第一单体二元炔基化合物  的合成方法按照申请

人在已公开文献中(Macromolecules, 2007, 40, 4879)的合成方法合成;

[0115] (2)第二单体二元羟基化合物  直接购买得到;

[0116] (3)聚烯醚类化合物,结构式如式(I-3),制备过程同实施例1。



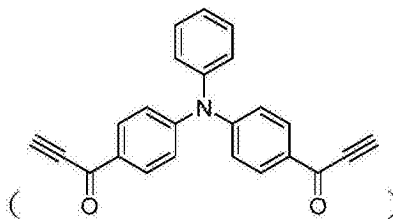
[0118] 表征数据:黄色粉末,产率:91.0%。凝胶渗透色谱(GPC)结果显示:重均分子量( $M_w$ )为29000,分子量分布(PDI)为1.63。IR(薄膜), $\nu(\text{cm}^{-1})$ :2920,1662,1577,1500,1436,1329,1234,1176,1139,1009,949,839,700。 $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ (TMS, ppm):7.84(d, =C-H乙烯基反式氢),8.05-6.71(Ar-H),1.62(CH<sub>3</sub>)。

[0119] (4)聚烯醚类化合物的性能表征

[0120] 该聚烯醚类化合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺等常见的有机溶剂,表明具有良好的可加工性;该聚合物5%热失重温度为304℃(见图9的曲线c),表明具有较高的热稳定性。

[0121] 实施例27

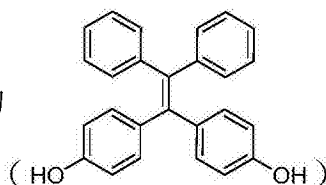
[0122] (1)第一单体二元炔基化合物



的合成方法同实施例

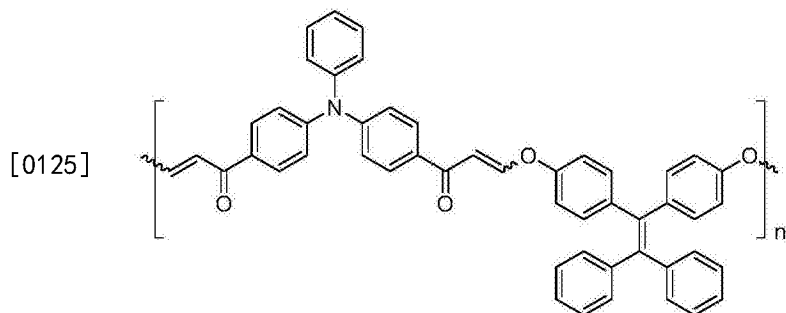
26;

[0123] (2)第二单体二元羟基化合物



的合成方法同实施例25;

[0124] (3)聚烯醚类化合物,结构式如式(I-4),制备过程同实施例1。



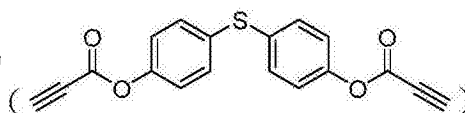
[0126] 表征数据:黄色粉末,产率:87.1%。凝胶渗透色谱(GPC)结果显示:重均分子量( $M_w$ )为11000,分子量分布(PDI)为2.54。IR(薄膜), $\nu(\text{cm}^{-1})$ :2962,1673,1591,1503,1473,1334,1298,1218,1178,1046,900,842,770,701。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ (TMS,ppm):7.83(d,=C-H乙烯基反式氢),7.36-6.60(Ar-H)。

[0127] (4)聚烯醚类化合物的性能表征

[0128] 该聚烯醚类化合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺等常见的有机溶剂,表明具有良好的可加工性;该聚合物5%热失重温度为360℃(见图9的曲线d),表明具有较高的热稳定性。

[0129] 实施例28

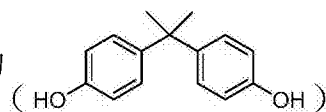
[0130] (1)第一单体二元炔基化合物



的合成方法按照

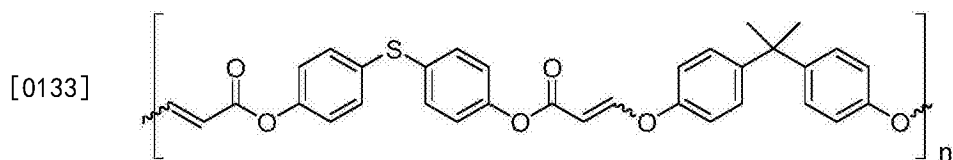
申请人在已公开文献中(Polym.Chem.,2012,3,1075)的合成方法合成;

[0131] (2)第二单体二元羟基化合物



直接购买得到;

[0132] (3)聚烯醚类化合物,结构式如式(I-5),制备过程同实施例1。



[0134] 表征数据:黄色粉末,产率:96.2%。凝胶渗透色谱(GPC)结果显示:重均分子量( $M_w$ )为12000,分子量分布(PDI)为1.65。IR(薄膜), $\nu(\text{cm}^{-1})$ :2920,1730,1662,1588,1497,1200,1089,1013,914,803,749。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ (TMS,ppm):7.95(d,=C-H乙烯基反式氢),7.38-6.71(Ar-H),5.78-5.62(d,=C-H乙烯基反式氢),1.62( $\text{CH}_3$ )。

[0135] (4)聚烯醚类化合物的性能表征

[0136] 该聚烯醚类化合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺等常见的有机溶剂,表明具有良好的可加工性。

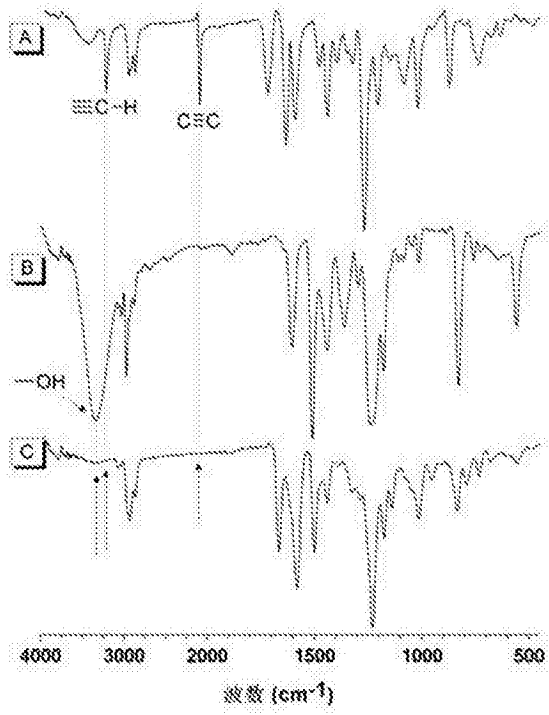


图1

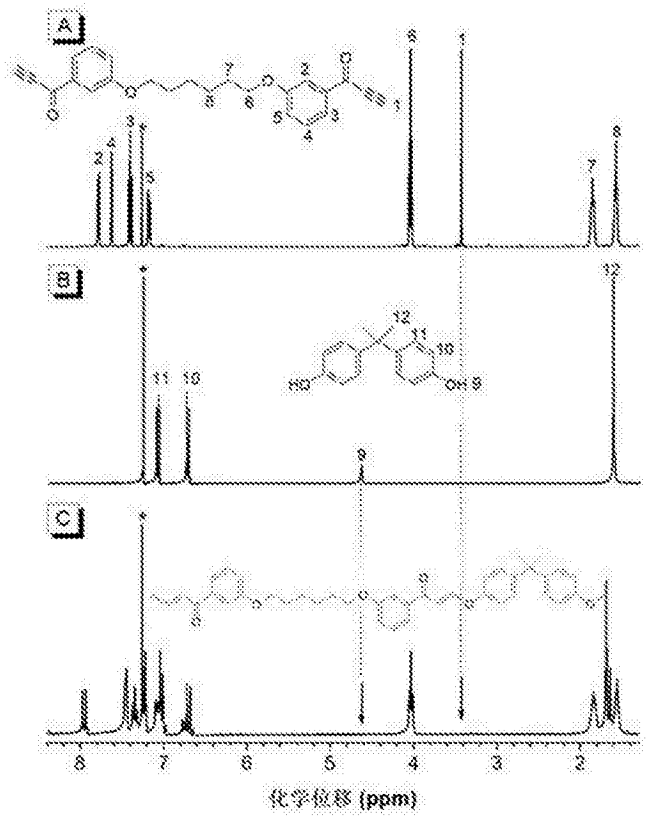


图2



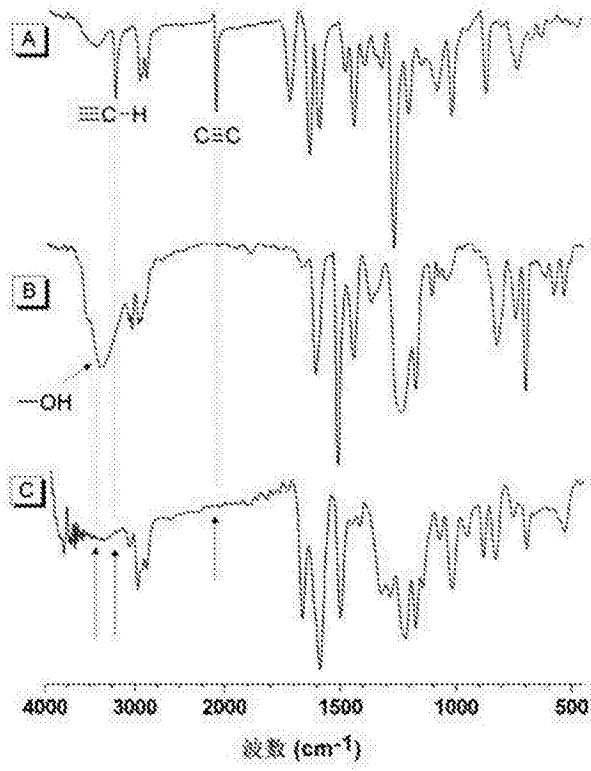


图3

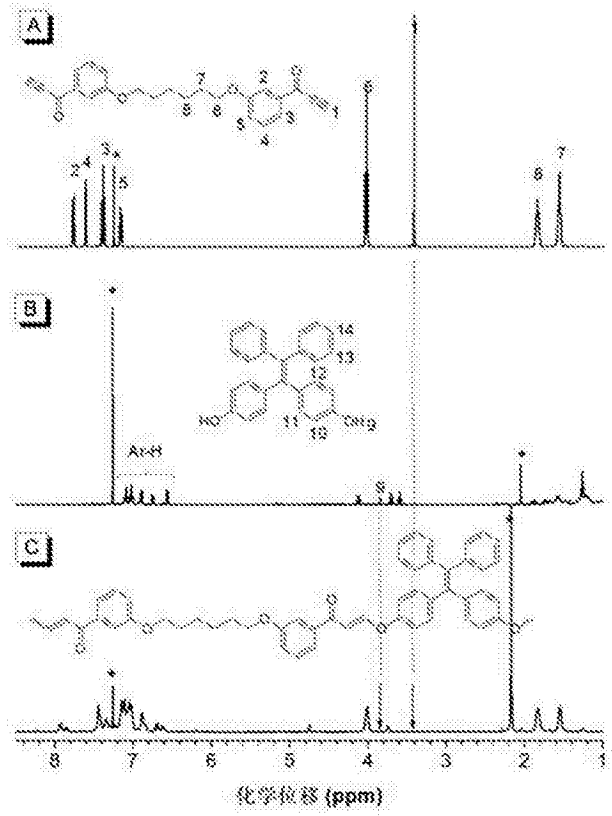


图4

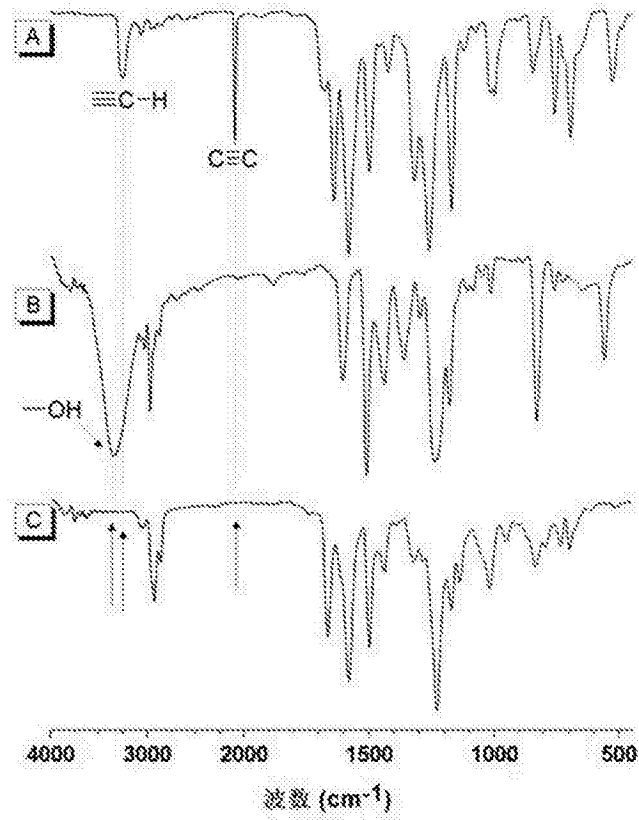


图5

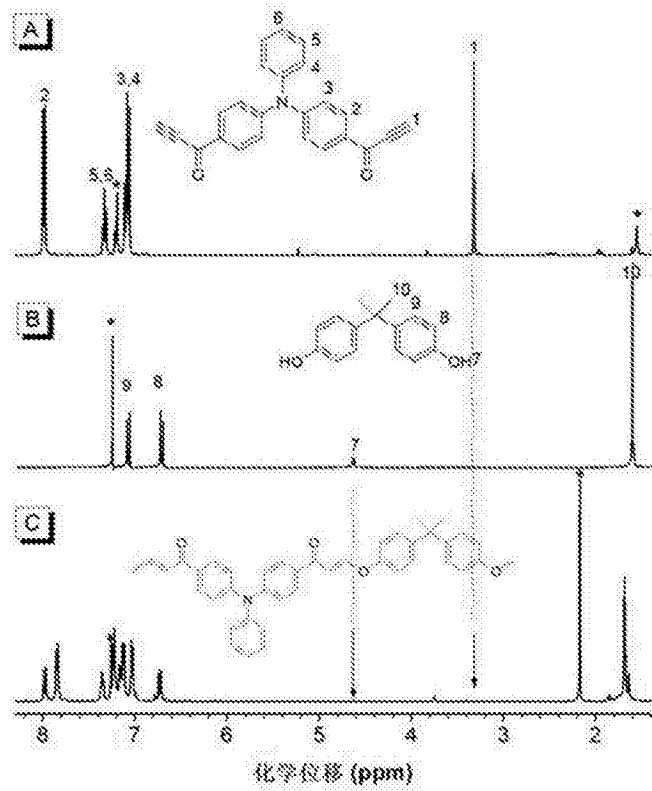


图6

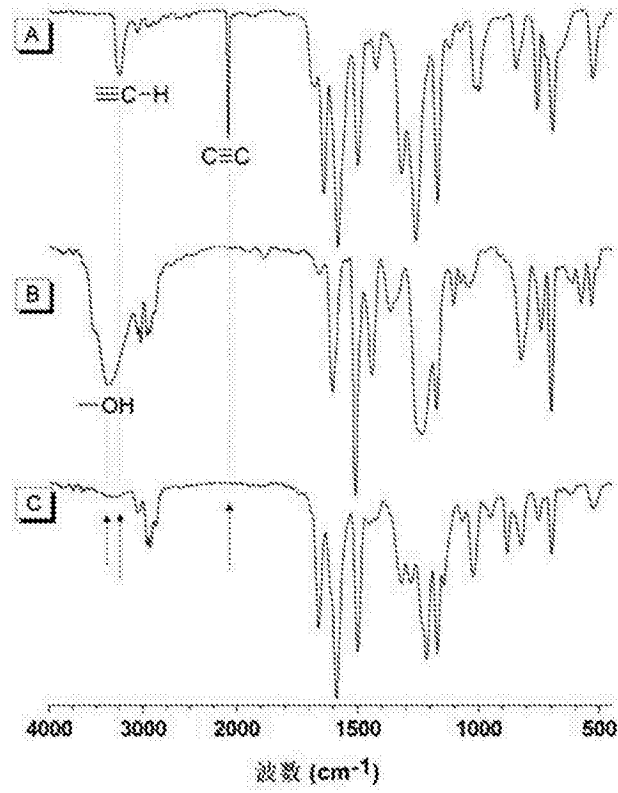


图7

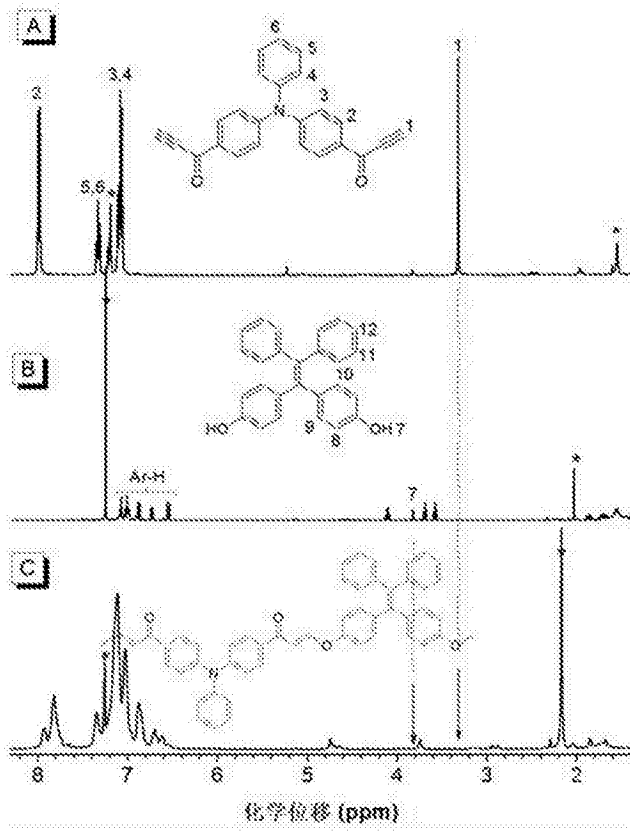


图8

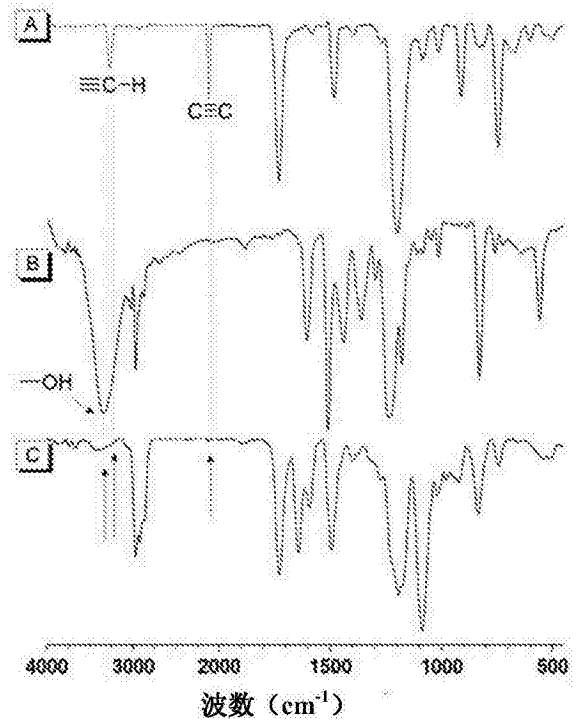


图9

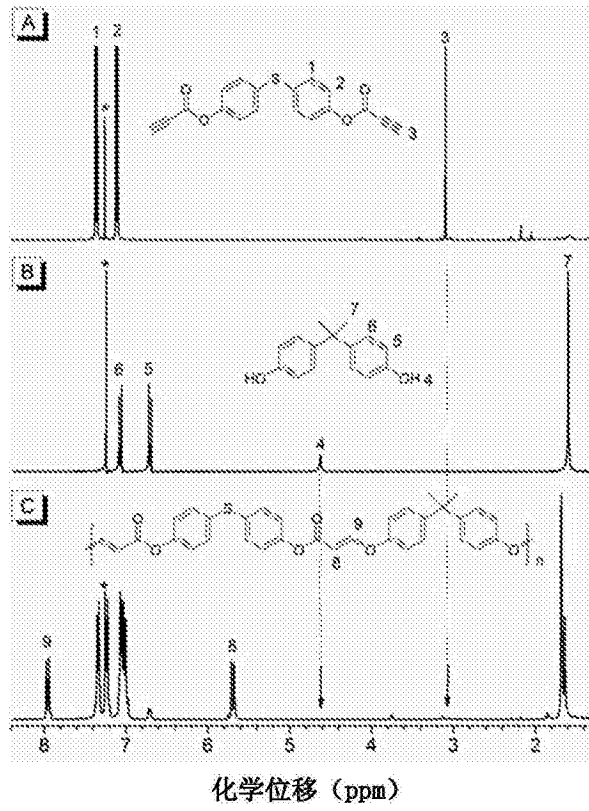


图10

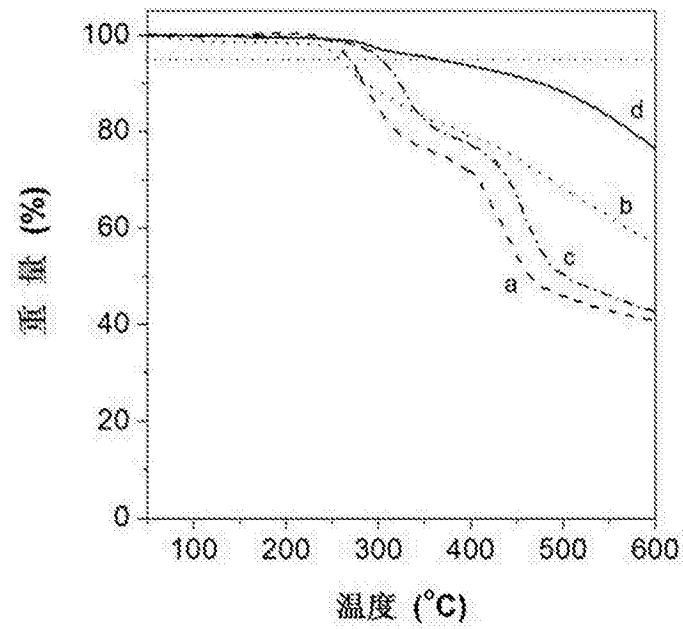


图11

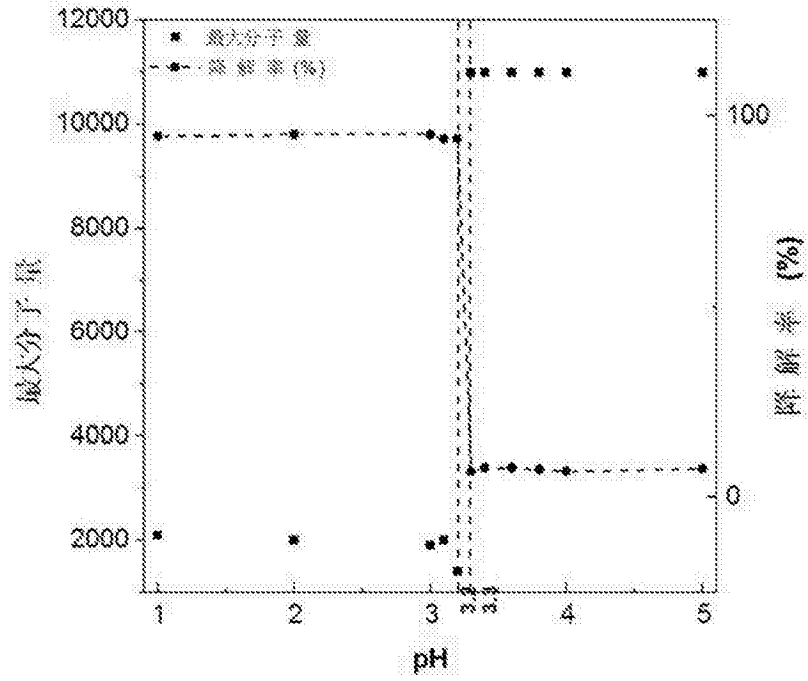


图12

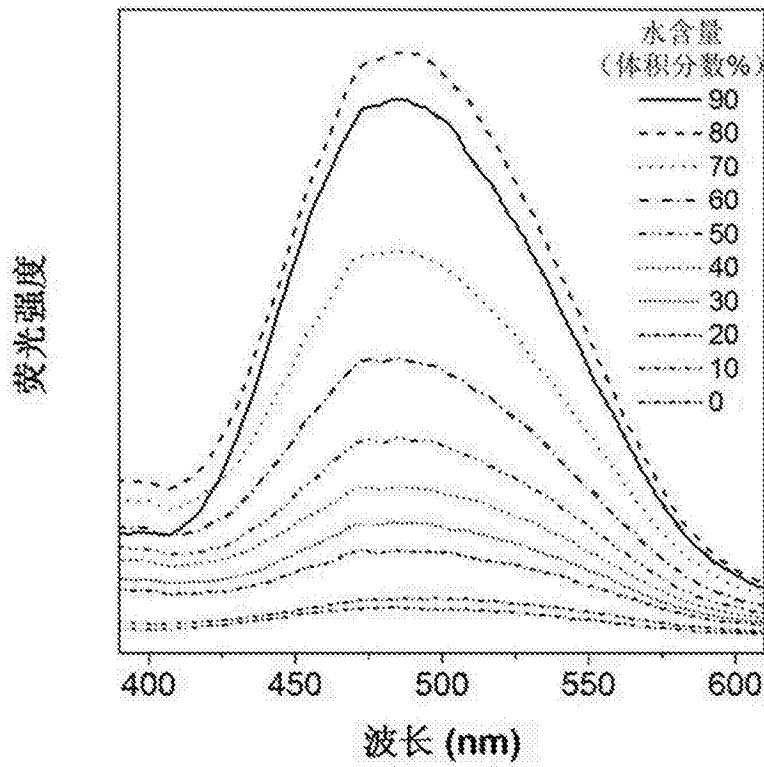


图13

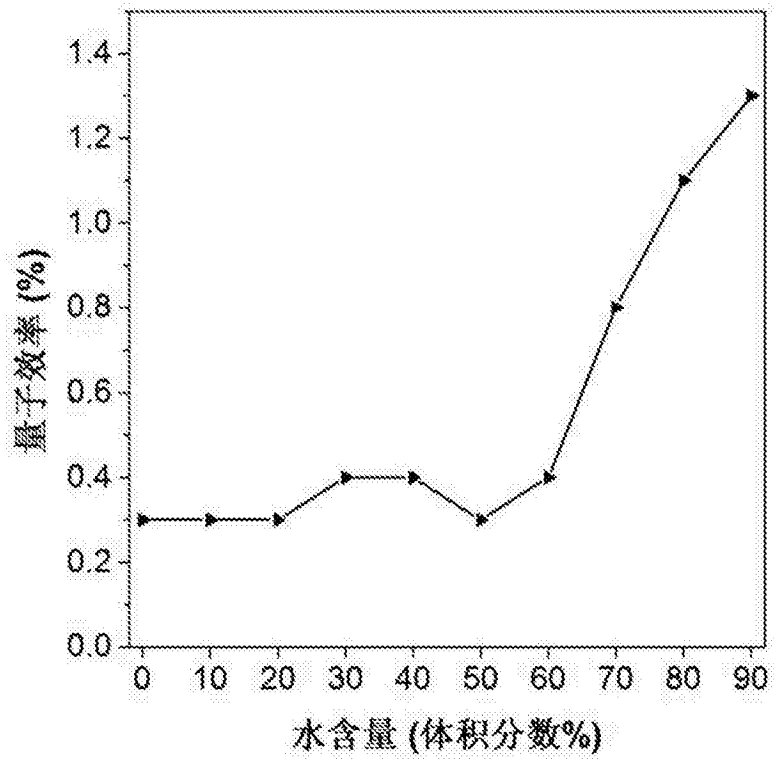


图14