



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106916303 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710113318.4

(22)申请日 2017.02.28

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 唐本忠 李白雪 秦安军 赵祖金
胡蓉蓉

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 罗观祥

(51)Int.Cl.

C08G 73/08(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

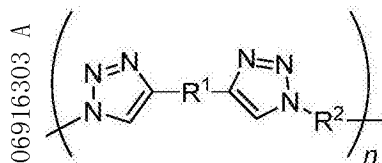
权利要求书3页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

一种十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化
制备聚三唑的方法

(57)摘要

本发明属于高分子聚合物制备领域,公开了一种十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法。所述方法,包括以下步骤:惰性气体保护下,在十二烷基咪唑配体一价铜催化剂的催化下,将二元炔基化合物和二元叠氮基化合物在有机溶剂中进行点击聚合反应,后续处理,得到聚三唑。所述的聚三唑的结构如式(I),式中n为2~200的整数,R¹,R²为相同或不同的有机基团。本发明的方法简单,聚合反应条件温和;产物的产率高,聚合过程无副产物生成;通过本发明的方法能够制备聚三唑分子量高。

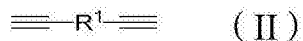


(I)

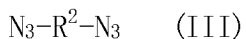
1. 一种十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

惰性气体保护下, 在十二烷基咪唑配体一价铜催化剂的催化下, 将二元炔基化合物和二元叠氮基化合物在有机溶剂中进行点击聚合反应, 后续处理, 得到聚三唑化合物;

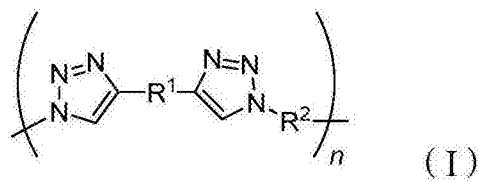
所述的二元炔基化合物的结构通式如式 (II):



所述的二元叠氮基化合物如式 (III):

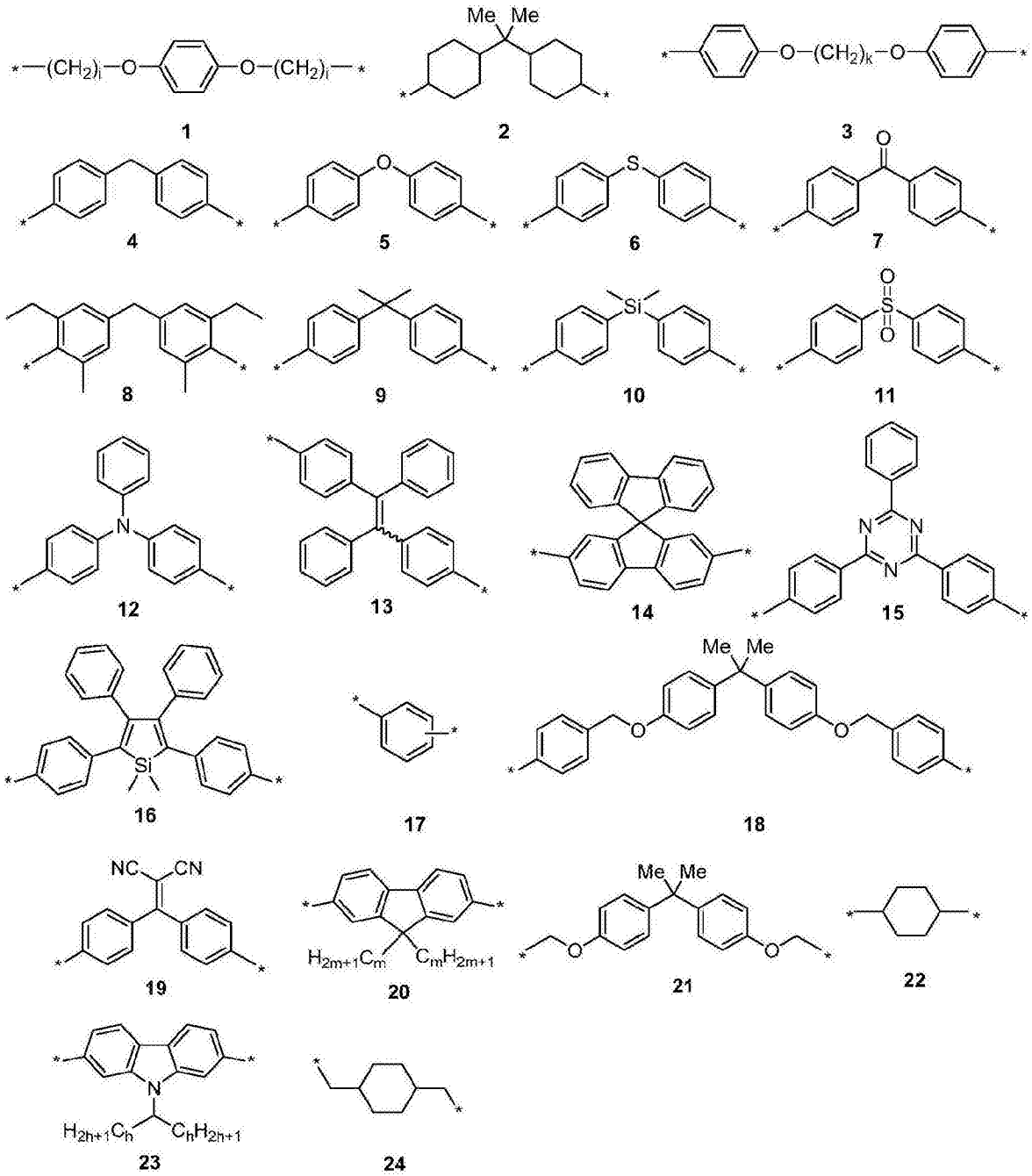


所述的聚三唑的结构如式 (I):



式 (I) ~ (III) 中, n 为 2 ~ 200 的整数, R^1, R^2 为相同或不同的有机基团。

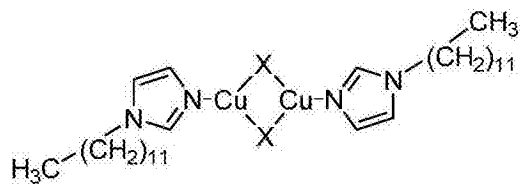
2. 根据权利要求 1 所述十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法, 其特征在于: 所述式 (I) ~ (III) 中, R^1, R^2 选自以下化学结构式 1 ~ 24 中的任意一种;



其中,m,h,k,i为1~15的正整数;*表示取代位置。

3. 根据权利要求1所述十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法,其特征在于:所述的十二烷基咪唑配体一价铜催化剂中的一价铜为氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜的一种或一种以上;

所述十二烷基咪唑配体一价铜催化剂的结构式为:



结构式中X为Br,I或Cl。

4. 根据权利要求1所述十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法, 其特征在于: 所述的十二烷基咪唑配体一价铜催化剂与二元炔基化合物的摩尔比为(0.025~0.1):1。

5. 根据权利要求1所述十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法, 其特征在于: 所述点击聚合反应的温度为25~60℃, 所述点击聚合反应的时间为1~5小时。

6. 根据权利要求1所述十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法, 其特征在于: 所述二元炔基化合物与二元叠氮基化合物的摩尔比为1:(1~1.1); 所述的二元炔基化合物在有机溶剂中的浓度为0.01~0.1mol/L。

7. 根据权利要求1所述十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法, 其特征在于: 所述的有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、甲苯、1,4-二氧六环、二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺中的一种以上。

8. 根据权利要求1所述十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法, 其特征在于: 所述后续处理是指反应完毕后, 将产物溶解在有机溶剂中, 然后加入到沉淀剂中进行沉淀, 收集沉淀物, 干燥至恒重, 得到聚三唑化合物。

9. 根据权利要求8所述十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法, 其特征在于: 所述沉淀剂正己烷; 所述的有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、甲苯、1,4-二氧六环、二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺中的一种以上。

一种十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子聚合物制备领域,具体涉及一种十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法。

背景技术

[0002] 自从2002年,丹麦的Meldal与美国的Sharpless课题组分别独立发现了一价铜催化叠氮与端炔的环加成反应(Tomø, C.W., Christensen, C., Meldal, M..Peptidotriazoles on Solid Phase:[1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper (I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides[J].J.Org.Chem.,2002,67,3057;Kolb,H.C.,Finn,M.G.,Sharpless,K.B..Click Chemistry:Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions[J].Angew.Chem.Int.Ed.,2001,40,2004)。该反应作为一个典型的点击反应而得到了广泛的关注和应用,因其反应条件温和、官能团耐受性强、产物杂质少易纯化、有很强的立体选择性等。

[0003] 随后发展出了多种类型的铜催化剂催化炔和叠氮的反应,在点击聚合中应用较多的一价铜催化剂为油溶性的Cu(PPh₃)₃Br。然而配体PPh₃会和叠氮单体发生Staudinger反应,这对于逐步聚合机理的炔-叠氮的点击聚合反应来说,单体的不等当量不利于得到高分子量的聚三唑(Binauld,S.,Fleury,E.,Drockenmuller,E..Solving the loss of orthogonality during the polyaddition of α -azide- ω -alkyne monomers catalyzed by Cu(PPh₃)₃Br:Application to the synthesis of high-molar mass polytriazoles [J].J.Polym.Sci.:Part A:Polym.Chem.,2010,48,2470)。因此,寻找其它高效的铜催化剂来代替Cu(PPh₃)₃Br,高产率的得到高分子量的聚三唑具有重要的意义。

发明内容

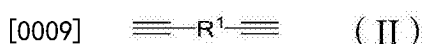
[0004] 为了克服上述现有技术的缺点和不足,本发明的目的在于提供一种十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法。该点击聚合方法高效,条件温和,且简单易行,合成的聚合分子量较高。

[0005] 本发明的目的通过下述技术方案实现:

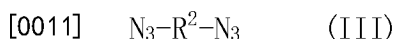
[0006] 一种十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化制备聚三唑的方法,包括以下步骤:

[0007] 惰性气体保护下,在十二烷基咪唑配体一价铜催化剂的催化下,将二元炔基化合物和二元叠氮基化合物在有机溶剂中进行点击聚合反应,后续处理,得到聚三唑化合物即聚三唑;

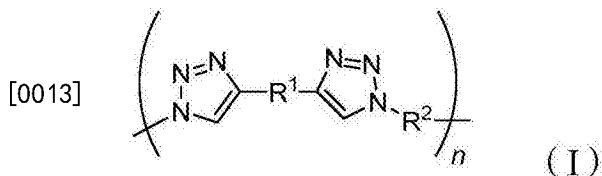
[0008] 所述的二元炔基化合物的结构通式如式(II):



[0010] 所述的二元叠氮基化合物如式(III):



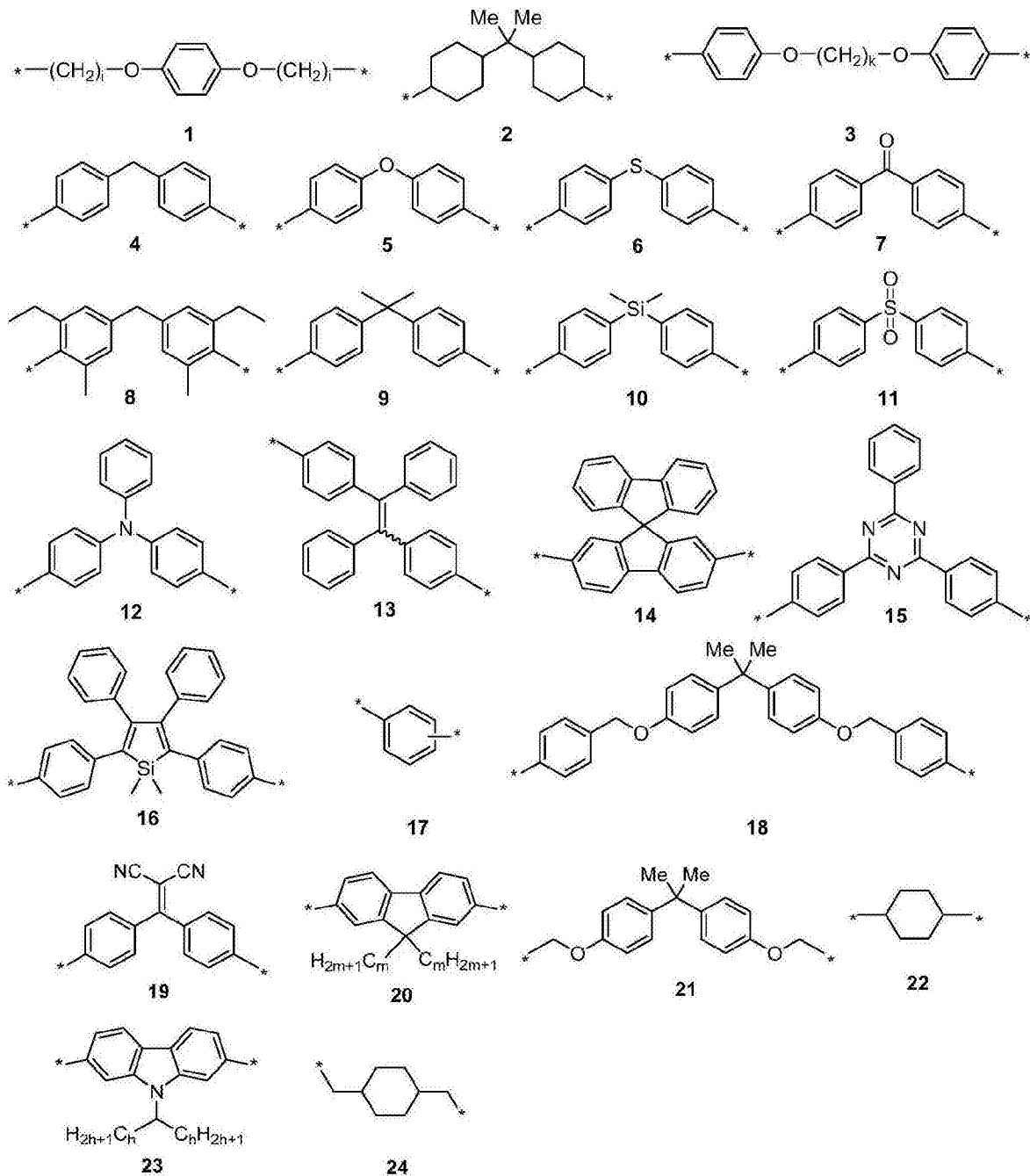
[0012] 所述的聚三唑的结构如式(I):



[0014] 式(I)~(III)中,n为大2~200的整数, R^1, R^2 为相同或不同的有机基团。

[0015] 所述式(I)~(III)中, R^1, R^2 选自以下化学结构式1~24中的任意一种;

[0016]



[0017] 其中,m,h,k,i为1~15的正整数;*表示取代位置。

[0018] 所述的有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、甲苯、1,4-二氧六环、二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺中的一种或一种以上;优选的有机溶剂为四氢呋喃。

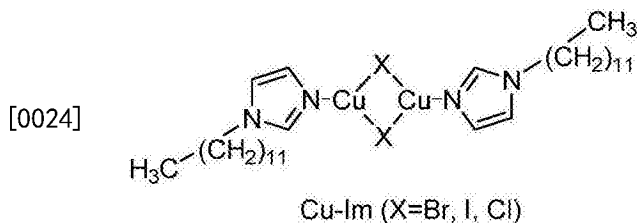
[0019] 所述的点击聚合反应的温度为25~60℃。

[0020] 所述的点击聚合反应的时间为1~5小时。

[0021] 所述二元炔基化合物与二元叠氮基化合物的摩尔比为1:(1~1.1);所述的二元炔基化合物在有机溶剂中的浓度为0.01~0.1mol/L。

[0022] 所述的十二烷基咪唑配体一价铜催化剂中的一价铜为氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜的一种或一种以上。

[0023] 所述十二烷基咪唑配体一价铜催化剂(Cu-Im)的结构式如下:



[0025] 所述的十二烷基咪唑配体一价铜催化剂与二元炔基化合物的摩尔比为(0.025~0.1):1。

[0026] 所述后续处理是指反应完毕后,将产物溶解在有机溶剂中,然后加入到沉淀剂中进行沉淀,收集沉淀物,干燥至恒重,得到聚三唑化合物。

[0027] 所述沉淀剂正己烷;所述的有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、甲苯、1,4-二氧六环、二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺中的一种以上。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0029] 1.本发明的制备方法反应原料易得,可直接购买或通过简单的反应制备;

[0030] 2.聚合条件温和、工艺简单,聚合效率高,合成的聚合分子量较高(反应在室温只要3个小时就能得到较高分子量的聚合物);

[0031] 3.发明的聚合过程无副产物生成,符合原子经济性;

[0032] 4.本发明的十二烷基咪唑配体一价铜催化剂的制备方法简单。

附图说明

[0033] 图1是十二烷基咪唑配体一价铜催化剂Cu-Im在CDCl₃中的核磁共振氢谱图;

[0034] 图2是实施例1制备的聚三唑P1与其相应单体在CDCl₃中的核磁共振氢谱图;其中A为二元炔基化合物即单体2a的谱图,B为二元叠氮基化合物即单体1a的谱图,C为聚三唑P1的谱图;

[0035] 图3是实施例1制备的聚三唑P1与其相应单体在CDCl₃中的核磁共振碳谱图;其中A为二元炔基化合物即单体2a的谱图,B为二元叠氮基化合物即单体1a的谱图,C为聚三唑P1的谱图;

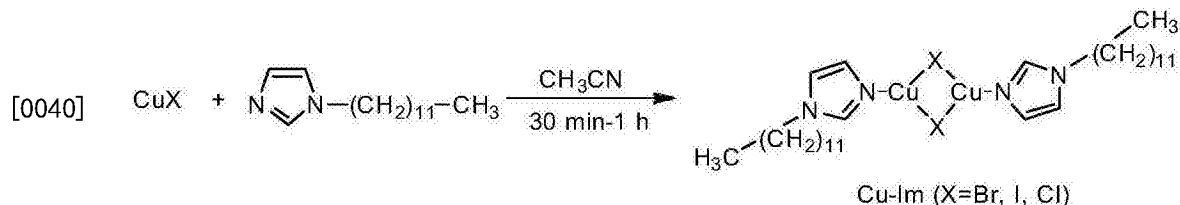
[0036] 图4是实施例5制备的聚三唑P5与其相应单体在CDCl₃中的核磁共振氢谱图;其中A为二元炔基化合物即单体2b的谱图,B为二元叠氮基化合物即单体1c的谱图,C为聚三唑P5的谱图;

[0037] 图5是实施例5制备的聚三唑P5与其相应单体在CDCl₃中的核磁共振碳谱图;其中A为二元炔基化合物即单体2b的谱图,B为二元叠氮基化合物即单体1c的谱图,C为聚三唑P5的谱图。

具体实施方式

[0038] 下面结合实施例和附图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。

[0039] 十二烷基咪唑配体一价铜催化剂按照以下路线合成(反应的温度是常温):



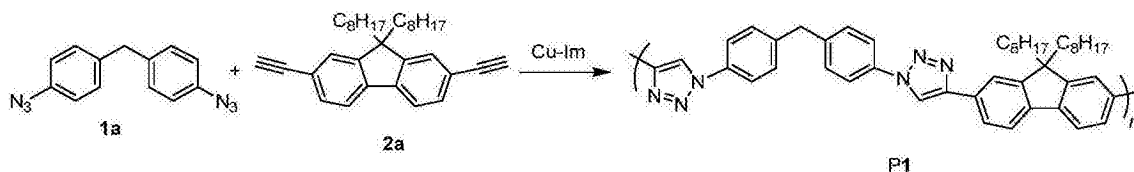
[0041] 十二烷基咪唑配体一价铜催化剂Cu-Im的合成可按照已公开文献中的合成方法合成(Strickera,M.,Linderb,T.,Oelkersa,B.,etal.Cu(I)/(II)based catalytic ionic liquids,their metallo-laminate solid state structures and catalytic activities in oxidative methanol carbonylation[J].Green Chem.,2010,12,1589)。

[0042] 实施例1~6中十二烷基咪唑配体一价铜催化剂Cu-Im为含Br的Cu-Im,其核磁氢谱如图1所示。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例利用十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1a)与二元炔基化合物(2a)制备聚三唑P1,合成路线如下:

[0045]



[0046] 其中,二元叠氮基化合物即单体1a的合成方法按照已公开的文献中(Zhao,Y.C.,Swager,T.M.Functionalized Metalated Cavitands via Imidation and Late-Stage Elaboration[J].Eur.J.Org.Chem.,2015,2015,4593)的合成方法合成;二元炔基化合物即单体2a的合成方法按照已公开的文献中(Zhao,E.G.,Li,H.K.,Wu,H.Q.,etal.Structure-dependent emission of polytriazoles[J].Polym.Chem.,2014,5,2301)的合成方法合成。

[0047] 十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1a)与二元炔基化合物(2a)制备聚三唑P1的方法,包括以下步骤:

[0048] 在10ml的聚合管中加入25.0mg(0.1mmol)单体1a,43.8mg(0.1mmol)单体2a和Cu-Im 7.6mg(0.01mmol),抽真空换氮气3次,用注射器注入2mL四氢呋喃,待单体完全溶解后,放入以恒定在30℃的油浴锅中,反应4小时;反应结束后,加入5ml四氢呋喃,再滴加到500转/分钟搅拌的正己烷中,静置,过滤,干燥(干燥的具体温度为40℃),得到聚三唑P1。

[0049] 经测定分析,最终产物聚三唑P1的产率为92%,重均分子量为16000,分子量分布为2.15。

[0050] 该聚三唑P1与其相应单体(二元叠氮基化合物即单体1a,二元炔基化合物即单体2a)的核磁共振氢谱图(*代表溶剂峰)见图2;其中A为二元炔基化合物即单体2a的谱图,B为

二元叠氮基化合物即单体1a的谱图,C为聚三唑P1的谱图。从图2看出,聚三唑P1谱图中,在化学位移3.15ppm处的炔氢峰消失,在化学位移8.26ppm处的三唑峰出现。

[0051] 该聚三唑P1与其相应单体(二元叠氮基化合物即单体1a,二元炔基化合物即单体2a)的核磁共振碳谱图(*代表溶剂峰)见图3,其中A为二元炔基化合物即单体2a的谱图,B为二元叠氮基化合物即单体1a的谱图,C为聚三唑P1的谱图。从图3可知,聚三唑P1谱图中,化学位移84.6ppm和77.5ppm处对应的单体2a碳碳叁键上两个碳的特征峰在聚合物谱图中均消失不见了。综合图2和3的表征结果说明,单体反应完全,并得到聚三唑产物。

[0052] 催化剂催化效果的对比:采用Cu(PPh₃)₃Br代替Cu-Im,其他条件与实施例2相同,催化聚合的实验结果如表1。从各自的分子量和产率来看,Cu-Im催化得到的聚合物的产率及分子量更高,催化效果更好。

[0053] 表1.不同铜催化剂催化点击聚合的对比实验^a

[0054]

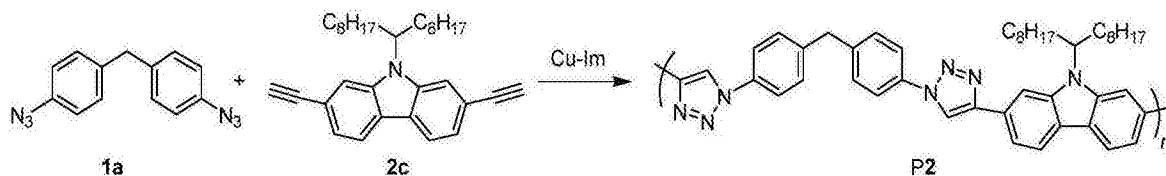
编号	催化剂	聚三唑产率(%)	M_w^b	D^b
1	Cu-Im	92	16 000	2.15
2	Cu(PPh ₃) ₃ Br	5	3 600	1.53

[0055] ^a氮气保护下,以四氢呋喃(THF)为溶剂,30℃下反应4小时([Cu-Im]/[单体1a]=0.1);^b通过高效凝胶渗透色谱(APC)进行测试,THF作为流动相,线性窄分布聚苯乙烯(PS)作为标样; D 为分子量分布。

[0056] 实施例2

[0057] 十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1a)与二元炔基化合物(2c)制备聚三唑P2,合成路线如下:

[0058]



[0059] 二元叠氮基化合物即单体1a的合成方法按照已公开的文献中(Zhao, Y. C., Swager, T. M. Functionalized Metalated Cavitands via Imidation and Late-Stage Elaboration [J]. Eur. J. Org. Chem., 2015, 2015, 4593)的合成方法合成;二元炔基化合物即单体2c的合成方法按照已公开的文献中(Zhao, E. G., Li, H. K., Wu, H. Q., et al. Structure-dependent emission of polytriazoles [J]. Polym. Chem., 2014, 5, 2301)的合成方法合成。

[0060] 利用十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1a)与二元炔基化合物(2c)制备聚三唑P2的方法,包括以下步骤:

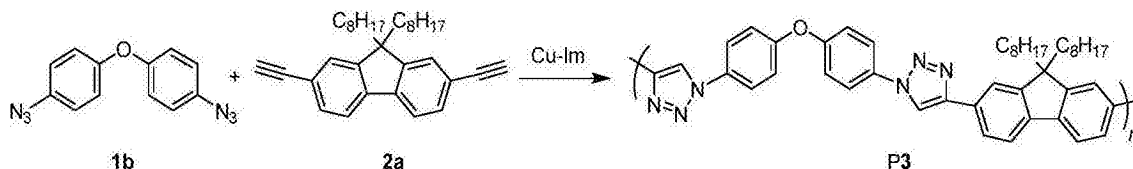
[0061] 在10ml的聚合管中加入25.0mg(0.1mmol)单体1a,45.4mg(0.1mmol)单体2c和Cu-Im 7.6mg(0.01mmol),抽真空换氮气3次,用注射器注入2mL四氢呋喃,待单体完全溶解后,放入以恒定在30℃的油浴锅中,反应4小时;反应结束后,加入5ml四氢呋喃,再滴加到500转/分钟搅拌的正己烷中,静置,过滤,干燥(干燥的具体温度为40℃),得到聚三唑P2。

[0062] 经测定分析,最终产物聚三唑P2的产率为93%,重均分子量为19300,分子量分布为2.37。

[0063] 实施例3

[0064] 本实施例利用十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1b)与二元炔基化合物(2a)制备聚三唑P3,合成路线如下:

[0065]



[0066] 其中二元叠氮基化合物即单体1b的合成方法按照已公开的文献中(Zhao, Y.C., Swager, T.M.. Functionalized Metalated Cavitands via Imidation and Late-Stage Elaboration [J]. Eur. J. Org. Chem., 2015, 2015, 4593)的合成方法合成;二元炔基化合物即单体2a的合成方法按照已公开的文献中(Zhao, E.G., Li, H.K., Wu, H.Q., et al. Structure-dependent emission of polytriazoles [J]. Polym. Chem., 2014, 5, 2301)的合成方法合成。

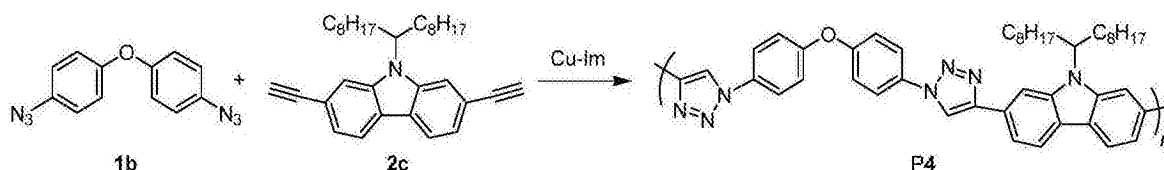
[0067] 利用十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1b)与二元炔基化合物(2a)制备聚三唑P3的方法,包括以下步骤:

[0068] 在10ml的聚合管中加入25.2mg (0.1mmol) 单体1b, 43.8mg (0.1mmol) 单体2a和Cu-Im 7.6mg (0.01mmol), 抽真空换氮气3次,用注射器注入2mL四氢呋喃,待单体完全溶解后,放入以恒定在30℃的油浴锅中,反应3小时;反应结束后,加入5ml四氢呋喃,将得到的聚合物溶液滴加到500转/分钟搅拌的正己烷中,静置,过滤,干燥(干燥的温度具体为40℃),得到聚三唑P3。经测定分析,最终产物聚三唑化合物P3的产率为88%,重均分子量为28200,分子量分布为2.89。

[0069] 实施例4

[0070] 本实施例利用十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1b)与二元炔基化合物(2c)制备聚三唑P4,合成路线如下:

[0071]



[0072] 其中二元叠氮基化合物即单体1b的合成方法按照已公开的文献中(Zhao, Y.C., Swager, T.M.. Functionalized Metalated Cavitands via Imidation and Late-Stage Elaboration [J]. Eur. J. Org. Chem., 2015, 2015, 4593)的合成方法合成;二元炔基化合物即单体2c的合成方法按照已公开的文献中(Zhao, E.G., Li, H.K., Wu, H.Q., et al. Structure-dependent emission of polytriazoles [J]. Polym. Chem., 2014, 5, 2301)的合成方法合成。

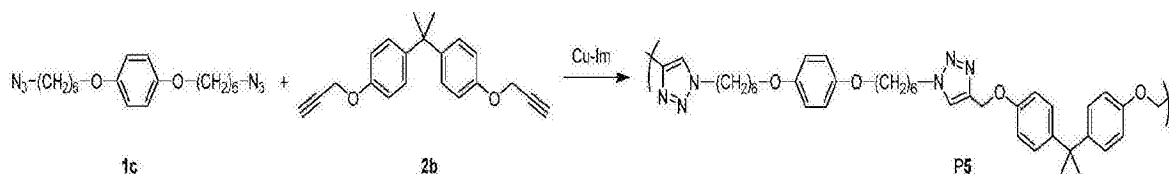
[0073] 利用十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1b)与二元炔基化合物(2c)制备聚三唑P4的方法,包括以下步骤:

[0074] 在10ml的聚合管中加入25.2mg (0.1mmol) 单体1b, 45.4mg (0.1mmol) 单体2c和Cu-Im 7.6mg (0.01mmol), 抽真空换氮气3次, 用注射器注入2mL四氢呋喃, 待单体完全溶解后, 放入以恒定在30℃的油浴锅中, 反应4小时; 反应结束后, 加入5ml四氢呋喃, 将得到的聚合物溶液滴加到500转/分钟搅拌的正己烷中, 静置, 过滤, 干燥(干燥的具体温度为40℃), 得到聚三唑P4。经测定分析, 最终产物聚三唑化合物P4的产率为82%, 重均分子量为31900, 分子量分布为2.60。

[0075] 实施例5

[0076] 本实施例利用十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1c)与二元炔基化合物(2b)制备聚三唑P5, 合成路线如下:

[0077]



[0078] 其中二元叠氮基化合物即单体1c的合成方法按照已公开的文献中(Qin, A. J., Tang, L., Lam, J. W. Y., et al. Metal-Free Click Polymerization: Synthesis and Photonic Properties of Poly(aroyltriazole)s [J]. Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 1891)的合成方法合成; 二元炔基化合物即单体2b的合成方法按照已公开的文献中(Lakouraj, M. M., Hasantabar, V., Bagheri, N. Synthesis of Polyethers Containing Triazole Units in the Backbone by Click Chemistry in a Tricomponent Reaction [J]. J. Polym., 2013, 2013, 167106/1)的合成方法合成。

[0079] 本实施例利用利用十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1c)与二元炔基化合物(2b)制备聚三唑P5的方法, 包括以下步骤:

[0080] 在10ml的聚合管中加入36.0mg (0.1mmol) 单体1c, 30.4mg (0.1mmol) 单体2b和Cu-Im 7.6mg (0.01mmol), 抽真空换氮气3次, 用注射器注入2mL四氢呋喃, 待单体完全溶解后, 放入以恒定在30℃的油浴锅中, 反应4小时; 反应结束后, 加入5ml四氢呋喃, 再滴加到500转/分钟搅拌的正己烷中, 静置, 过滤, 干燥(干燥的具体温度为40℃), 得到聚三唑P5。经测定分析, 最终产物聚三唑化合物P5的产率为88%, 重均分子量为15200, 分子量分布为2.14。

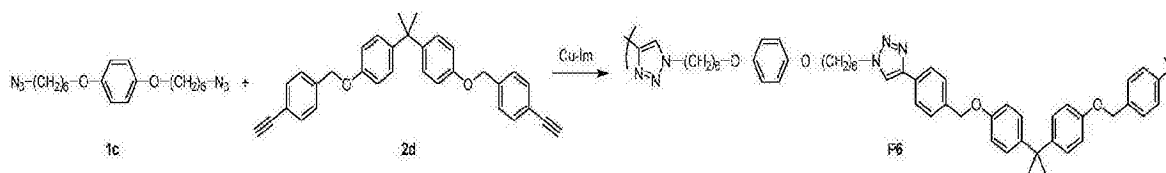
[0081] 该聚三唑P5与其相应单体在 CDCl_3 中的核磁共振氢谱图(*代表溶剂峰)见图4, 其中A为二元炔基化合物即单体2b的谱图, B为二元叠氮基化合物即单体1c的谱图, C为聚三唑P5的谱图。从图4看出, 聚三唑谱图中在化学位移2.51ppm处的炔氢峰消失, 在化学位移7.58ppm处的三唑峰出现。

[0082] 聚三唑P5与其相应单体在 CDCl_3 中的核磁共振碳谱图(*代表溶剂峰)见图5, 其中A为二元炔基化合物即单体2b的谱图, B为二元叠氮基化合物即单体1c的谱图, C为聚三唑P5的谱图。在图5中, 化学位移78.8ppm和75.4ppm处对应的单体2b碳碳叁键上两个碳的特征峰在聚合物谱图中大大减弱。

[0083] 实施例6

[0084] 本实施例利用十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1c)与二元炔基化合物(2d)制备聚三唑P6, 合成路线如下:

[0085]



[0086] 其中二元叠氮基化合物即单体1c的合成方法按照已公开的文献中(Qin, A. J., Tang, L., Lam, J. W. Y., et al. Metal-Free Click Polymerization: Synthesis and Photonic Properties of Poly(aryltriazole)s [J]. Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 1891)的合成方法合成;二元炔基化合物即单体2d的合成方法按照已公开的文献中(Yao, B. C., Mei, J., Li, J., et al. Catalyst-Free Thiol-Yne Click Polymerization: A Powerful and Facile Tool for Preparation of Functional Poly(vinylene sulfide)s [J]. J. Mater. Chem. 2011, 21, 4056; Macromolecule 2014, 47, 1325)的合成方法合成。

[0087] 利用十二烷基咪唑配体一价铜催化剂催化二元叠氮基化合物(1c)与二元炔基化合物(2d)制备聚三唑P6的制备方法,包括如下步骤:

[0088] 在10ml的聚合管中加入36.0mg (0.1mmol) 单体1c, 45.6mg (0.1mmol) 单体2d和Cu-Im 7.6mg (0.01mmol), 抽真空换氮气3次,用注射器注入2mL四氢呋喃,待单体完全溶解后,放入以恒定在30℃的油浴锅中,反应4小时;反应结束后,加入5ml四氢呋喃,再滴加到500转/分钟搅拌的正己烷中,静置,过滤,干燥(干燥的具体温度为40℃),得到聚三唑P6。经测定分析,最终产物聚三唑P6的产率为94%,重均分子量为11500,分子量分布为2.24。

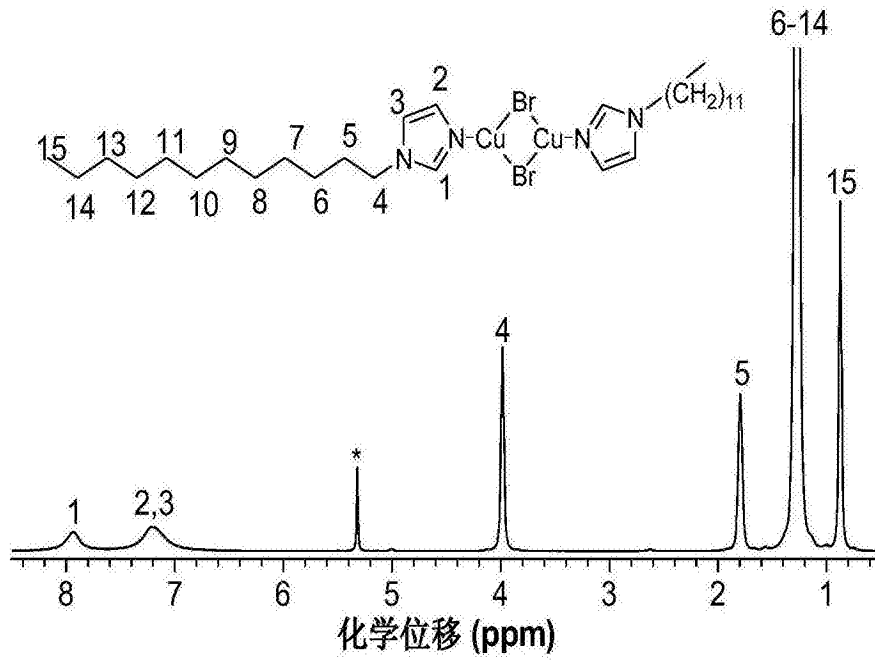


图1

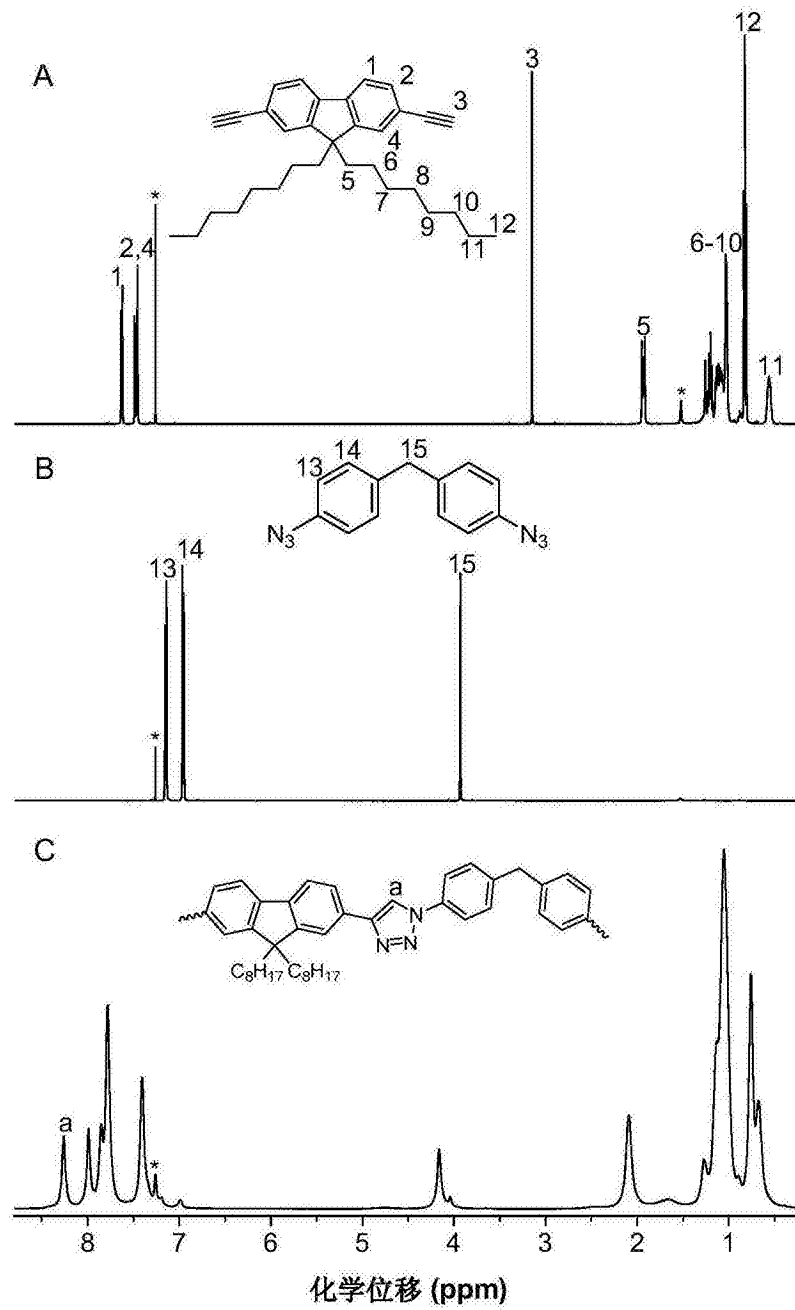


图2

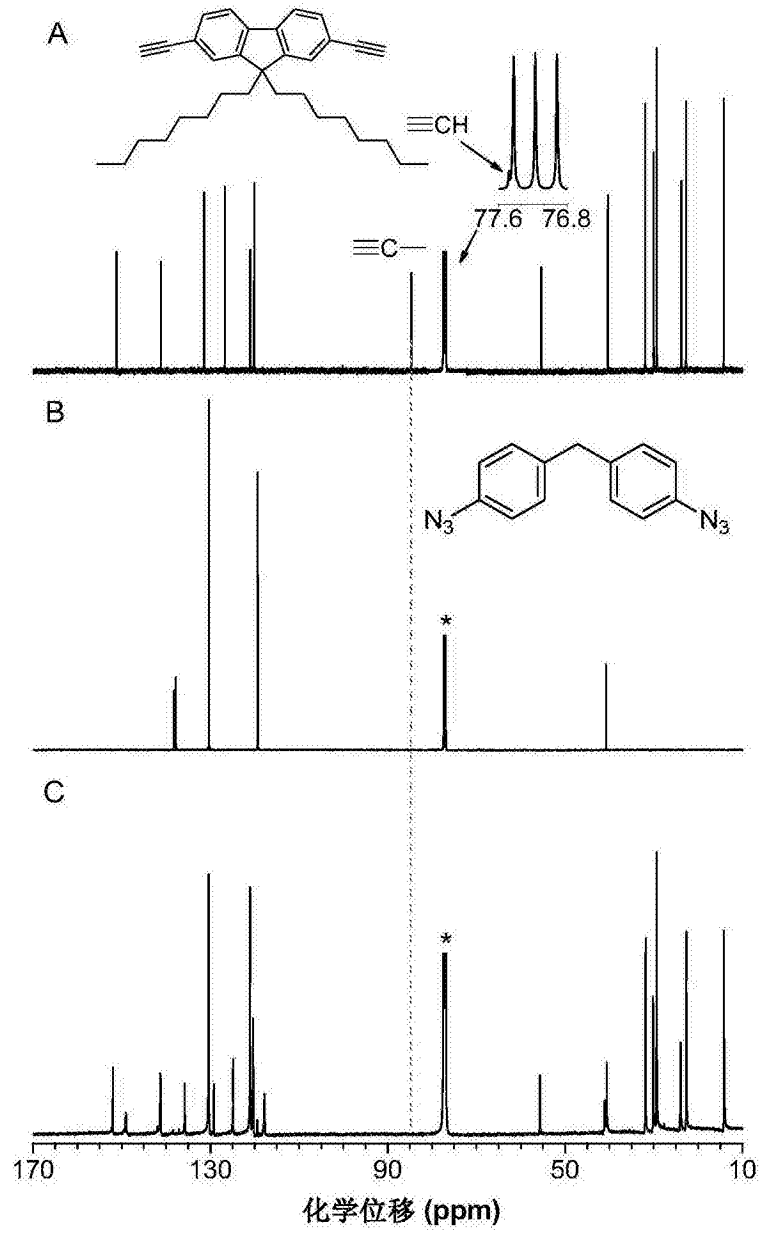


图3

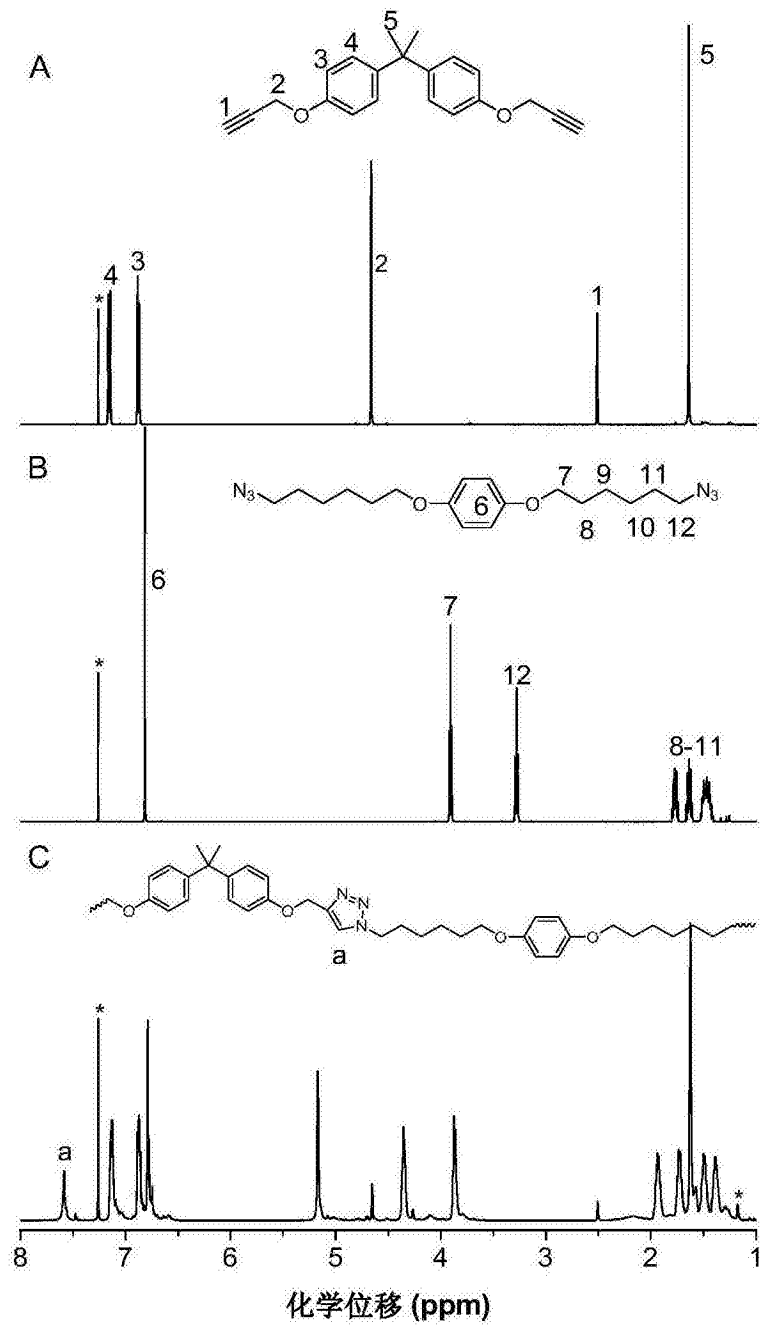


图4

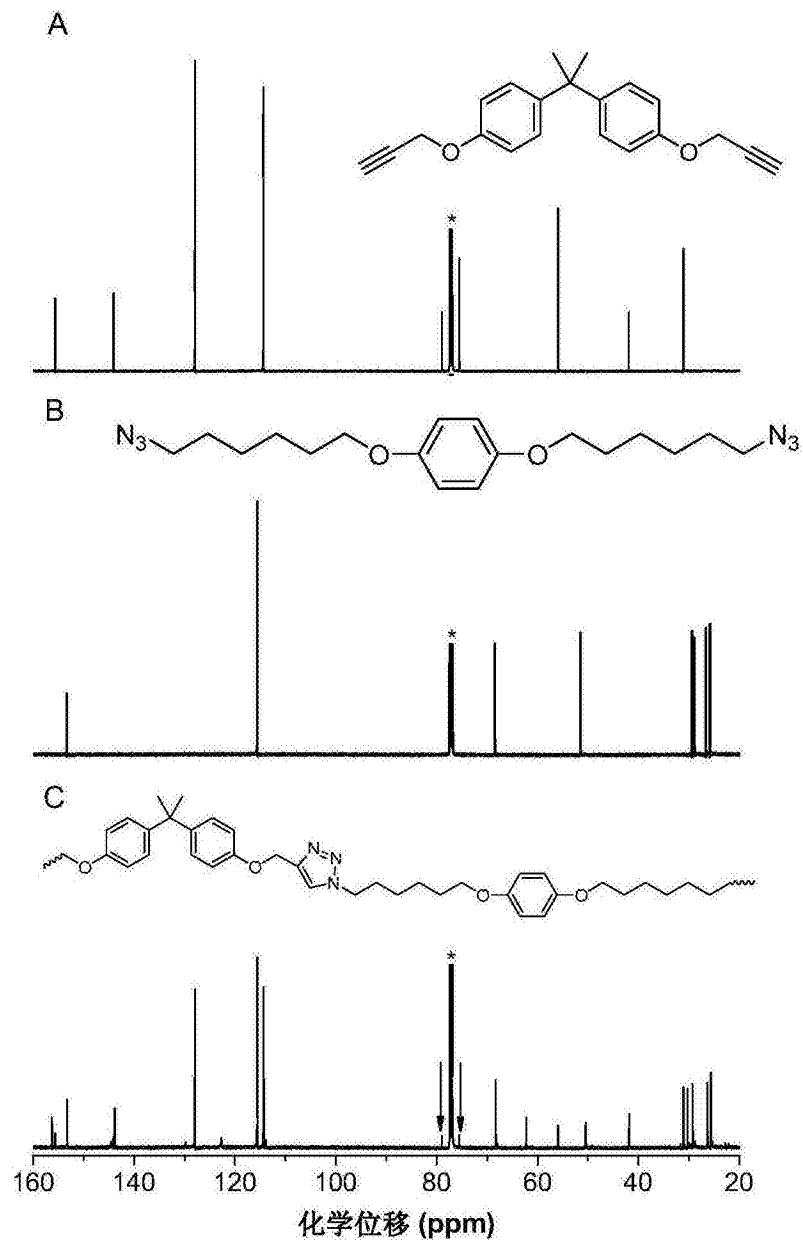


图5