(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2018 年 5 月 3 日 (03.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/076595 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 61/12 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/076697

(22) 国际申请日: 2017 年 3 月 15 日 (15.03.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610973824.6 2016年10月28日 (28.10.2016) CN

(71) 申请人: 华 南 理 工 大 学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

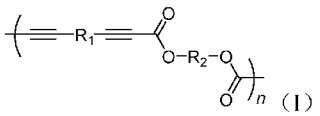
(72) 发明人: 唐本忠 (TANG, Benzhong); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。 宋波 (SONG, Bo); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。 秦安军 (QIN, Anjun); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。 赵祖金 (ZHAO, Zujin); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。 胡蓉蓉 (HU, Rongrong); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广 州 市 华 学 知 识 产 权 代 理 有 限 公 司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国广东省广州市天河区五山路381号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) **Title:** NARROW-RANGE POLYACETYLENE ESTER COMPOUND AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **发明名称**: 窄分布聚炔酯类化合物及其制备方法



(I)

(57) **Abstract:** A narrow-range polyacetylene ester compound and a preparation method therefor. The narrow-range polyacetylene ester compound has a structural formula as represented by formula (I). The preparation method comprises: in atmospheric carbon dioxide environment, a bifunctional alkyne monomer, carbon dioxide, and a dihalide monomer perform polymerization reaction by means of a combined action of a catalyzer and alkali, dissolve the product into an organic solvent, then add same to a precipitant for precipitation, collect precipitates, and dry same to the constant weight to obtain the narrow-range polyacetylene ester compound. The preparation method for the polyacetylene ester compound is implemented in atmospheric carbon dioxide environment, and carbon dioxide participates in forming of a polymer as a monomer. The obtained narrow-range polyacetylene ester compound has good thermal stability and excellent processability. Due to introduction of an aggregation-induced emission group, some polymers show a typical aggregation-induced emission performance.

(57) **摘要**: 一种窄分布聚炔酯类化合物及其制备方法。所述窄分布聚炔酯类化合物具有式（1）所示的结构通式。所述制备方法为：在常压二氧化碳环境下，双官能团炔类单体，二氧化碳和二卤代物单体在有机溶剂中通过催化剂和碱共同作用进行聚合反应，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，得到窄分布聚炔酯类化合物。所述聚炔酯类化合物的制备方法在常压二氧化碳环境下进行，并且二氧化碳作为一种单体参与聚合物的形成；所得窄分布聚炔酯类化合物具有较好的热稳定性和优异的可加工性，由于聚集诱导发光基团的引入，部分聚合物表现出典型的聚集诱导发光性能。

WO 2018/076595 A1

[见续页]

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

窄分布聚炔酯类化合物及其制备方法

技术领域

本发明属于有机合成技术领域，具体涉及一种窄分布聚炔酯类化合物及其制备方法。

背景技术

二氧化碳如今已经引起了全世界的广泛关注，因为大气中持续增长的二氧化碳已经造成了很多气候问题。现如今有两种方法降低大气中的二氧化碳浓度，一种是通过物理方法储存它，另外一种则是通过化学方法对其进行转化。众所周知的是二氧化碳是一种丰富，廉价，无毒并且可再生的 C1 单体，所以将二氧化碳转化为一些有用的材料是一种更加被提倡的做法。然而，由于二氧化碳较低的反应活性使其在化学合成领域的应用受到了很大的限制。目前只有很少的高效利用二氧化碳的聚合反应，其中最著名，也是被全世界最广泛研究的一个就是二氧化碳和环氧类化合物的共聚合，虽然其反应活性很高，但也有很多不可避免的缺点，例如苛刻的反应条件，复杂的催化剂以及单体设计的不灵活性从而不能实现聚合物多种多样的性质。其他例如二氧化碳和二元醇共聚，二氧化碳，二元醇以及二卤化物共聚等等都没有很高的反应活性。

发展基于炔烃的新聚合反应对于高分子材料科学来说是非常重要的。炔烃是易得或易合成的化学原料之一，利用炔烃构建功能性高分子具有重要的学术意义和技术意义，已经吸引了科学家们的广泛关注。然而炔烃和二氧化碳的共聚报道还很少。

发明内容

为了解决以上现有技术的缺点和不足之处，本发明的首要目的在于提供一种窄分布聚炔酯类化合物及其制备方法。该制备方法可以在常压二氧化碳环境下进行，并且二氧化碳作为一种单体参与聚合物的形成，反应绿色、高效、容易操作。

本发明的另一目的在于提供一种通过上述方法制备得到的窄分布聚炔酯类化合物。

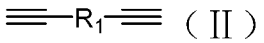
本发明目的通过以下技术方案实现：

一种窄分布聚炔酯类化合物的制备方法，包括如下步骤：

（1）在常压二氧化碳环境下，双官能团炔类单体、二氧化碳以及二卤代物单体在有机溶剂中通过催化剂和碱的共同作用进行聚合反应；

（2）反应完毕后，将产物加入到沉淀剂中进行沉淀，收集沉淀物，干燥至恒重，得到窄分布聚炔酯类化合物；

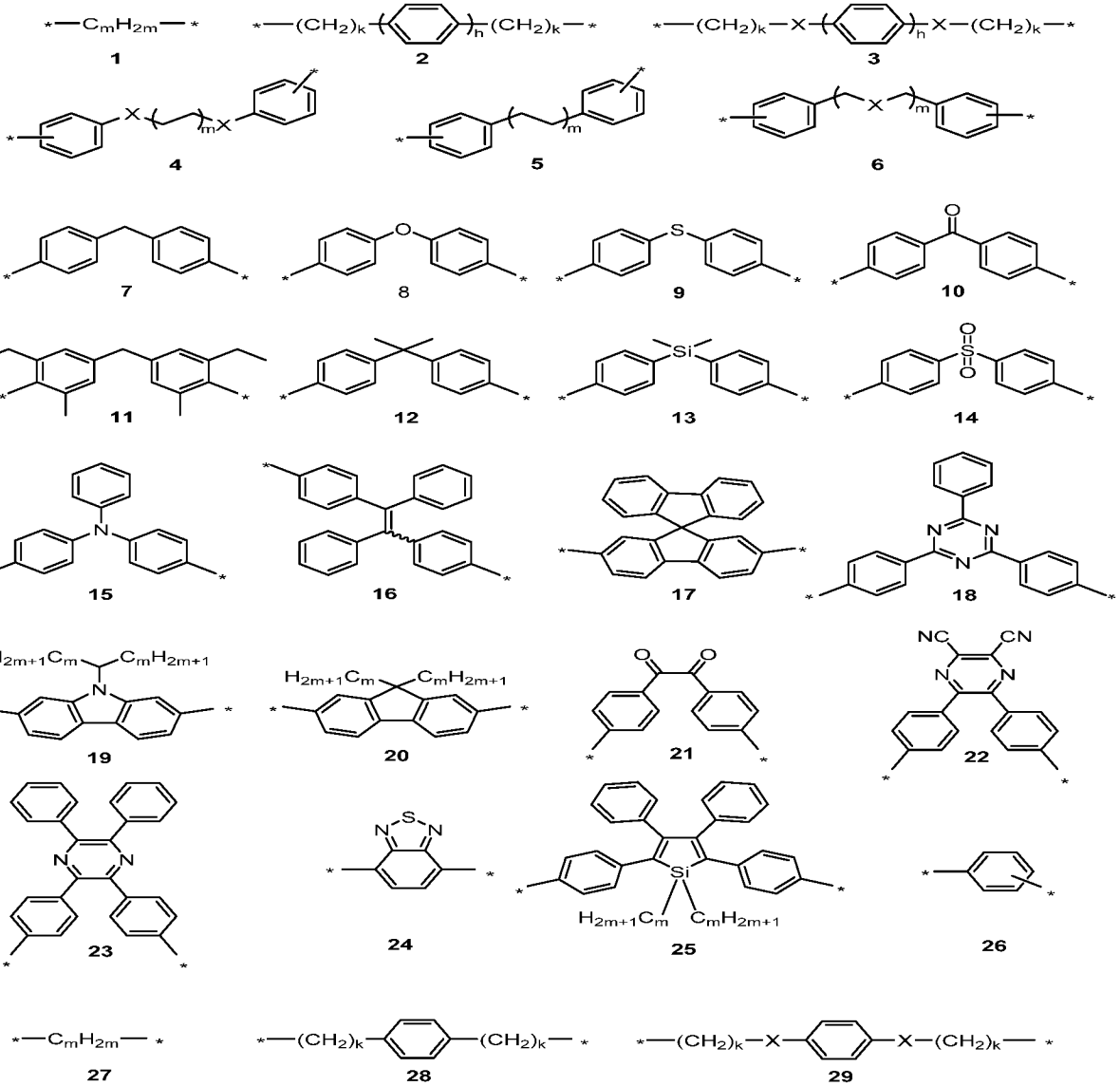
所述双官能团炔类单体的结构通式为式（Ⅱ），如下：


（Ⅱ）

所述的二卤代物单体的结构通式为式（III），如下：


（III）；其中 R_1，R_2 为有机基团。

优选的，R_1 为以下 1～26 中的任意一种有机基团；R_2 为以下 27～29 中任意一种有机基团；



其中，m、h、k 为 1 ~ 20 的整数；X 选自 N、P、O、S 或 Si 元素；*表示取代位置。

步骤（1）中所述有机溶剂选自四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、甲苯、1,4-二氧六环、二甲基亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺、乙腈、乙醇、*N*-甲基吡咯烷酮、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯中的至少一种。从溶剂的对聚合反应的影响程度考虑，进一步优选，所述的有机溶剂选自 *N,N*-二甲基乙酰胺，此时，得到的窄分布聚炔酯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。

反应单体的浓度会对反应的产率产生影响，作为优选，步骤（1）所述聚合反应中双官能团炔类单体和二卤代物单体在有机溶剂中的物质的量浓度为 0.05 ~ 5 mol/L，进一步优选，所述双官能团炔类单体在有机溶剂中的物质的量浓度为 0.20 mol/L，所述双官能团炔类单体和二卤代物单体的摩尔比为 1:1。

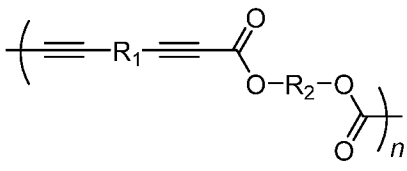
反应催化剂的种类和用量会对反应的时间和产物的产率和分子量产生影响，作为优选，步骤（1）所述催化剂为钨酸银、碘化银、硝酸银、四氟硼酸银、氯化银、溴化银、氧化银、醋酸银、氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜、氰化亚铜、氧化亚铜中的至少一种，所述催化剂的用量为双官能团炔类单体的 1 mol % ~ 40 mol%；进一步优选，所述催化剂为钨酸银，所述催化剂的用量为双官能团炔类单体的 10 mol%。

反应碱的种类和用量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，步骤（1）所述碱为碳酸铯、碳酸钾、氢氧化钾、氢氧化钠、氟化铯、氟化钾、叔丁醇钾、叔丁醇钠、叔丁醇锂、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、醋酸铯中的至少一种。所述碱的用量为双官能团炔类单体的 100 mol % ~ 1000 mol%；进一步优选，所述碱为碳酸铯，所述碱的用量为双官能团炔类单体的 300 mol% ~ 600 mol%。

作为优选，步骤（1）所述聚合反应的温度为 0 ~ 200℃，时间为 0.25 ~ 72 小时。考虑到聚合反应的产率和聚合所得产物的分子量及其分布，同时从节省能源和高速高效的角度出发，将所述的聚合反应的温度进一步优选为 80℃，时间优选为 12 小时。

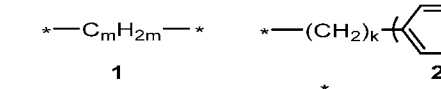
步骤（2）中所述沉淀剂为甲醇或正己烷。

一种窄分布聚炔酯类化合物，所述窄分布聚炔酯类化合物具有式（I）所示的结构通式：

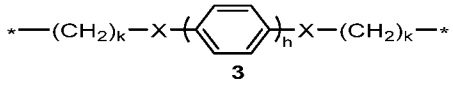


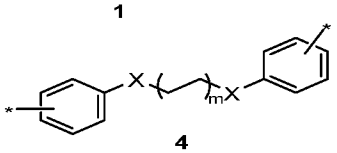
（I）；式中，n 为 0～200 的整数且 n 不为 0，R_1，R_2 为有机基团。

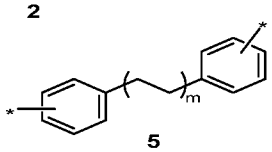
优选地，所述 R_1 为以下 1～26 中的任意一种有机基团；R_2 为以下 27～29 中任意一种有机基团；

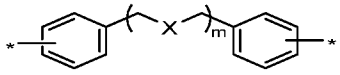

1

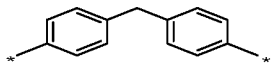
2

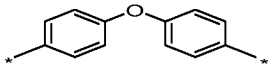

3

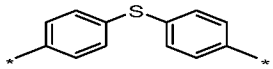

4

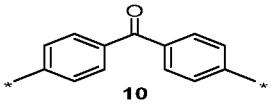

5

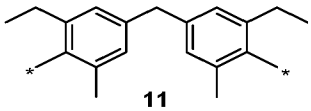

6

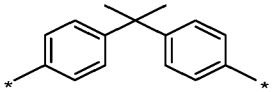

7

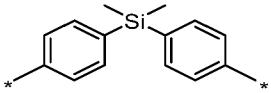

8

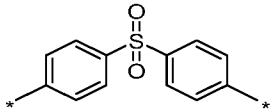

9

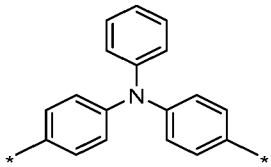

10

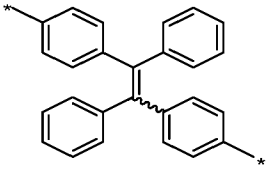

11

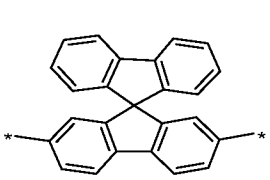

12

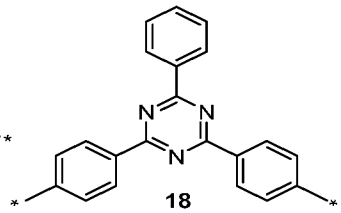

13

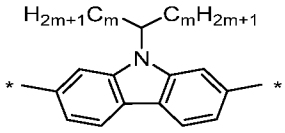

14

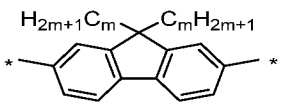

15

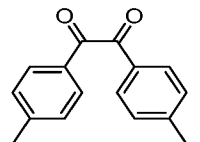

16

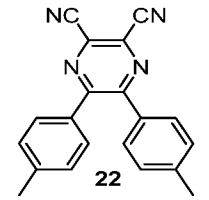

17

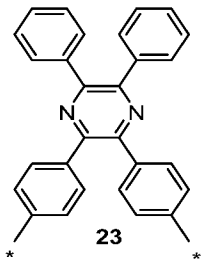

18

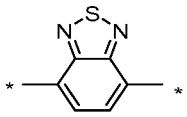

19

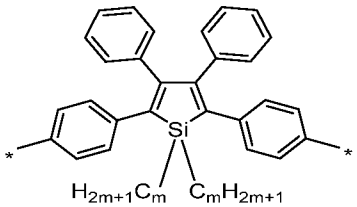

20

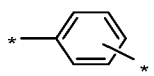

21

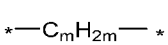

22

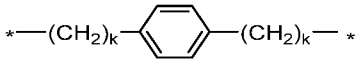

23

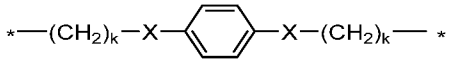

24


25


26


27


28


29

其中，m、h、k 为 1～20 的整数；X 选自 N、P、O、S 或 Si 元素；*表示取代位置。

所述窄分布聚炔酯类化合物通过上述方法制备得到，分子量分布系数（PDI）为 1.00～2.00。

本发明的制备方法及所得到的产物具有如下优点及有益效果：

（1）本发明的制备方法可以在常压二氧化碳环境下进行，并且二氧化碳作为一种单体参与聚合物的形成；

（2）本发明的制备方法操作简单，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，节约能源；聚合反应其中一个单体为二氧化碳，成本低，绿色环保；

（3）本发明的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；制得的功能化窄分布聚炔酯类化合物具有窄的分子量分布，较好的热稳定性，优异的可加工性以及非凡的降解性能，由于聚集诱导发光基团的引入，部分聚合物表现出典型的聚集诱导发光性能。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制备的窄分布聚炔酯类化合物（D）与其单体 **1a**（A）、**2a**（B）和模型化合物（C）在 CD_2Cl_2 中核磁共振氢谱对比图以及窄分布聚炔酯类化合物（H）与其单体 **1a**（E）、**2a**（F）和模型化合物（G）在 CD_2Cl_2 中核磁共振碳谱对比图（*代表溶剂峰）；

图 2 为本发明实施例 1 制备的窄分布聚炔酯类化合物（C）与其单体 **1a**（A）和模型化合物（B）的红外吸收光谱对比图；

图 3 为本发明实施例 2 制备的窄分布聚炔酯类化合物（D）与其单体 **1a**（A）、**2b**（B）和模型化合物（C）在 CD_2Cl_2 中核磁共振氢谱对比图以及窄分布聚炔酯类化合物（H）与其单体 **1a**（E）、**2b**（F）和模型化合物（G）在 CD_2Cl_2 中核磁共振碳谱对比图（*代表溶剂峰）；

图 4 为本发明实施例 2 制备的窄分布聚炔酯类化合物（C）与其单体 **1a**（A）和模型化合物（B）的红外吸收光谱对比图；

图 5 为本发明实施例 3 制备的窄分布聚炔酯类化合物（D）与其单体 **1a**（A）、**2c**（B）和模型化合物（C）在 CD_2Cl_2 中核磁共振氢谱对比图以及窄分布聚炔酯类化合物（H）与其单体 **1a**（E）、**2c**（F）和模型化合物（G）在 CD_2Cl_2 中核磁

共振碳谱对比图（*代表溶剂峰）；

图 6 为本发明实施例 3 制备的窄分布聚炔酯类化合物（C）与其单体 **1a**（A）和模型化合物（B）的红外吸收光谱对比图；

图 7 为本发明实施例 4 制备的窄分布聚炔酯类化合物（C）与其单体 **1c**（A）、**2a**（B）在 CD_2Cl_2 中核磁共振氢谱对比图以及窄分布聚炔酯类化合物（F）与其单体 **1c**（D）、**2a**（E）在 CD_2Cl_2 中核磁共振碳谱对比图（*代表溶剂峰）；

图 8 为本发明实施例 4 制备的窄分布聚炔酯类化合物（B）与其单体 **1c**（A）的红外吸收光谱对比图；

图 9 为本发明实施例 5 制备的窄分布聚炔酯类化合物（C）与其单体 **1d**（A）、**2a**（B）在 CD_2Cl_2 中核磁共振氢谱对比图以及窄分布聚炔酯类化合物（F）与其单体 **1d**（D）、**2a**（E）在 CD_2Cl_2 中核磁共振碳谱对比图（*代表溶剂峰）；

图 10 为本发明实施例 5 制备的窄分布聚炔酯类化合物（B）与其单体 **1d**（A）的红外吸收光谱对比图；

图 11 为本发明实施例 6 制备的窄分布聚炔酯类化合物（C）与其单体 **1e**（A）、**2a**（B）在 CD_2Cl_2 中核磁共振氢谱对比图以及窄分布聚炔酯类化合物（F）与其单体 **1e**（D）、**2a**（E）在 CD_2Cl_2 中核磁共振碳谱对比图（*代表溶剂峰）；

图 12 为本发明实施例 6 制备的窄分布聚炔酯类化合物（B）与其单体 **1e**（A）的红外吸收光谱对比图；

图 13 为本发明实施例 1~6 制备的窄分布聚炔酯类化合物的热失重曲线图；

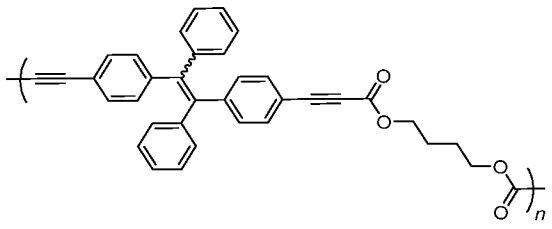
图 14 为本发明实施例 1 制备的窄分布聚炔酯类化合物在 NaOH 的水和四氢呋喃混合溶液中重均分子量随水解时间的变化图。

具体实施方式

下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

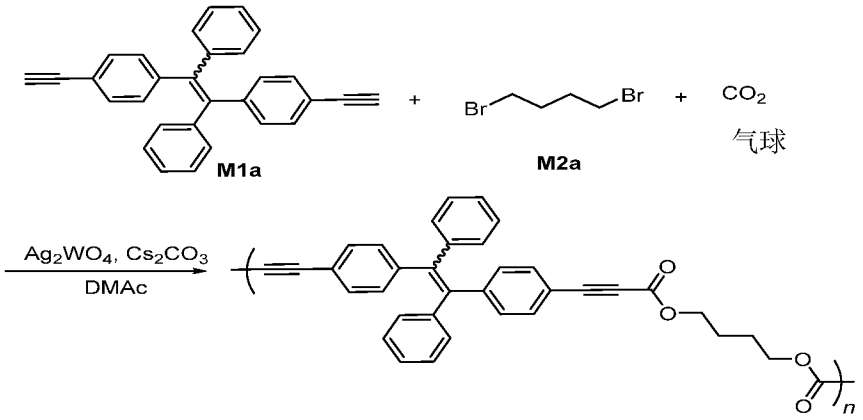
实施例 1

本实施例的一种窄分布聚炔酯类化合物 P**1a**/**2a**/CO_2，其结构式如下：



式（Ⅰ）

上述窄分布聚炔酯类化合物通过双官能团炔类单体，二氧化碳以及二卤代物单体聚合反应进行制备，反应方程式如下：



（一）

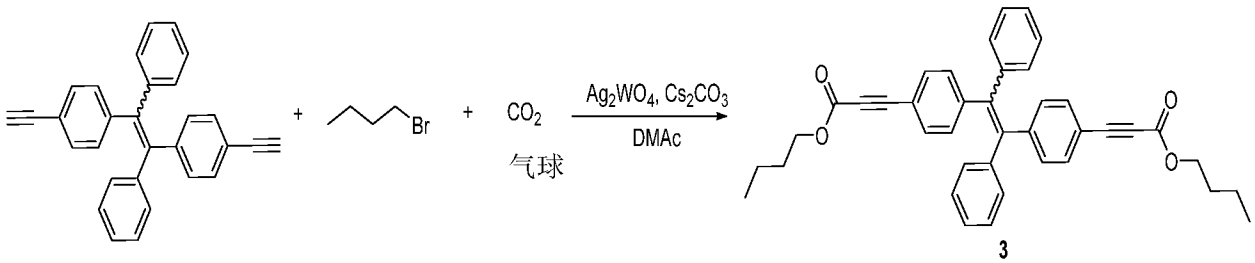
其中，单体 **M1a** 的合成方法可按照申请人在已公开文献中（Chan, C. Y. K. *et al.* Construction of Functional Macromolecules with Well-Defined Structures by Indium-Catalyzed Three-Component Polycoupling of Alkynes, Aldehydes, and Amines. *Macromolecules* **46**, 3246–3256 (2013).）的合成方法合成。

本实施例所述的窄分布聚炔酯类化合物的具体制备步骤如下：

在一个干燥的施伦克管中加入 **M1a** (76.1 mg, 0.2 mmol)，**M2a** (43.2 mg，0.2mmol), Ag_2WO_4 (9.3 mg, 0.02 mmol), Cs_2CO_3 (390.0 mg, 1.2 mmol)，抽真空 0.5 小时，扎入一个充满二氧化碳的气球，加 *N,N*-二甲基乙酰胺（DMAc）1 mL，在 80℃反应 12 小时，然后冷却至室温，反应完之后的溶液先拿 4 mL 的四氢呋喃进行稀释，然后通过一个棉花过滤装置，逐滴滴加到装有 200 mL 甲醇溶液的锥形瓶中，并伴随有强烈的搅拌，放置 12h 沉淀，过滤，用甲醇溶液冲洗，然后在真空干燥箱 40℃干燥到重量不会再发生变化，得到产物窄分布聚炔酯类化合物 P**1a**/**2a**/CO_2。

窄分布聚炔酯类化合物 P**1a**/**2a**/CO_2 表征数据：黄色固体，产率 88 %。凝胶渗透色谱（GPC）结果显示：重均分子量（M_w）为 13 600，分子量分布（PDI）为 1.37。

为了表征窄分布聚炔酯类化合物结构，我们做了模型反应，拿到了模型化合物 **3**，反应方程式如下：



3

（二）

本实施例所得窄分布聚炔酯类化合物与其相应单体以及模型化合物的核磁共振谱对比图（*代表溶剂峰）见图 1，红外吸收光谱图见图 2。

从图 1 的核磁共振氢谱可以看出，单体 **M1a（即单体 1a）**中炔氢在化学位移 3.09 处的共振吸收峰在模型化合物 **3**（模型化合物）以及窄分布聚炔酯类化合物（聚合物 P**1a**/**2a**/CO_2）中已经完全消失，而在模型化合物 **3**（模型化合物）和窄分布聚炔酯类化合物（聚合物 P**1a**/**2a**/CO_2）的氢谱图中，在化学位移 4.23 处新出现了代表着靠近酯基的亚甲基氢的共振吸收峰。

在图 1 的模型化合物 **3**（模型化合物）以及窄分布聚炔酯类化合物（聚合物 P**1a**/**2a**/CO_2）核磁共振碳谱可以看出，代表着酯基碳的共振吸收峰出现在化学位移 154.17 处，代表靠近酯基的亚甲基碳的共振吸收峰出现在化学位移 65.77 处。

从图 2 中可以看出，**M1a（即单体 1a）**中≡C–H 在 3293 cm^{-1} 的伸缩振动吸收峰在模型化合物 **3**（模型化合物）以及窄分布聚炔酯类化合物（聚合物 P**1a**/**2a**/CO_2）的红外吸收谱图中已经完全消失，而在模型化合物 **3**（模型化合物）以及窄分布聚炔酯类化合物（聚合物 P**1a**/**2a**/CO_2）的红外吸收谱图中，在 1712 cm^{-1} 处新出现了一个代表着 C=O 伸缩振动的强吸收峰。

以上数据都证明我们拿到了目标聚合物。该窄分布聚炔酯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有机溶剂，表明具有优异的可加工性。

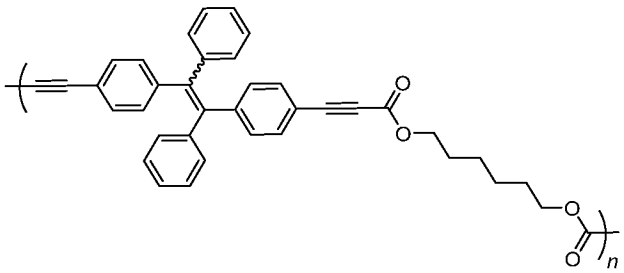
实施例 1 制备的窄分布聚炔酯类化合物的热失重曲线图如图 13 所示，测试条件：氮气气氛下，升温速率为 20℃ /min；实施例 1 制备的窄分布聚炔酯类化合物在 NaOH 的水和四氢呋喃混合溶液中重均分子量随水解时间的变化图如图 14 所示。

从图 13 可以看出，该窄分布聚炔酯类化合物有良好的热稳定性。通过测试溶液以及固态下的绝对量子产率，该聚合物表现出典型的聚集诱导发光现象。而从图 14 中可以看出，该窄分布聚炔酯类化合物在 NaOH 的水和四氢呋喃混合

溶液中，具有很快的降解速率，快于一般的线性聚酯，在药物释放等领域具有潜在的应用价值。

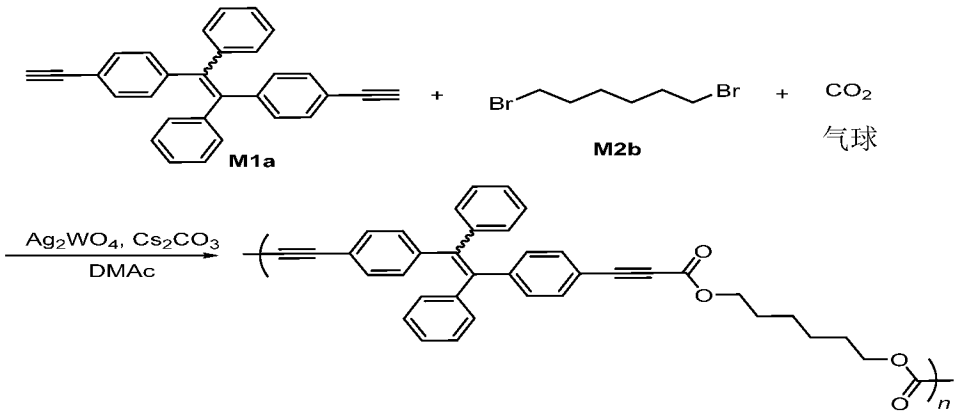
实施例 2

本实施例的一种窄分布聚炔酯类化合物 P**1a**/**2b**/CO_2，其结构式如下：



式（Ⅱ）

上述窄分布聚炔酯类化合物通过双官能团炔类单体，二氧化碳以及二卤代物单体聚合反应进行制备，反应方程式如下：



（三）

其中，单体 **M1a** 的合成方法可按照申请人在已公开文献中（Chan, C. Y. K. *et al.* Construction of Functional Macromolecules with Well-Defined Structures by Indium-Catalyzed Three-Component Polycoupling of Alkynes, Aldehydes, and Amines. *Macromolecules* **46**, 3246–3256 (2013).）的合成方法合成。

本实施例所述的窄分布聚炔酯类化合物的具体制备步骤如下：

在一个干燥的施伦克管中加入 **M1a** (76.1 mg, 0.2 mmol)，**M2b** (48.8 mg，0.2mmol), Ag_2WO_4 (9.3 mg, 0.02 mmol), Cs_2CO_3 (390.0 mg, 1.2 mmol)，抽真空 0.5 小时，扎入一个充满二氧化碳的气球，加 *N,N*-二甲基乙酰胺（DMAc）1 mL，在 80℃反应 12 小时，然后冷却至室温，反应完之后的溶液先拿 4 mL 的四氢呋喃进行稀释，然后通过一个棉花过滤装置，逐滴滴加到装有 200 mL 甲醇溶液的锥形瓶中，并伴随有强烈的搅拌，放置 12h，过滤，用甲醇溶液冲洗，然后在真

空干燥箱 40℃干燥至恒重，得到产物窄分布聚炔酯类化合物 P**1a**/**2b**/CO_2。

窄分布聚炔酯类化合物 P**1a**/**2b**/CO_2 表征数据：黄色固体，产率 90 %。凝胶渗透色谱（GPC）结果显示：重均分子量（M_w）为 20 500，分子量分布（PDI）为 1.69。

为了表征窄分布聚炔酯类化合物结构，我们做了模型反应，拿到了模型化合物 **3**，反应方程式如实施例 1 中的（二）所示。

本实施例所得窄分布聚炔酯类化合物与其相应单体以及模型化合物的核磁共振谱对比图（*代表溶剂峰）见图 3，红外吸收光谱图见图 4。

从图 3 核磁共振氢谱可以看出，单体 **M1a（即单体 1a）**中炔氢在化学位移 3.09 处的共振吸收峰在模型化合物 **3（模型化合物）**以及窄分布聚炔酯类化合物（聚合物 P**1a**/**2b**/CO_2）中已经完全消失，而在模型化合物 **3（模型化合物）**以及窄分布聚炔酯类化合物（聚合物 P**1a**/**2b**/CO_2）的氢谱图中，在化学位移 4.18 处出现了代表着靠近酯基的亚甲基氢的共振吸收峰。

在图 3 的模型化合物 **3（模型化合物）**以及窄分布聚炔酯类化合物（聚合物 P**1a**/**2b**/CO_2）核磁共振碳谱可以看出，代表着酯基碳的共振吸收峰出现在化学位移 154.27 处，代表靠近酯基的亚甲基碳的共振吸收峰出现在化学位移 66.35 处。

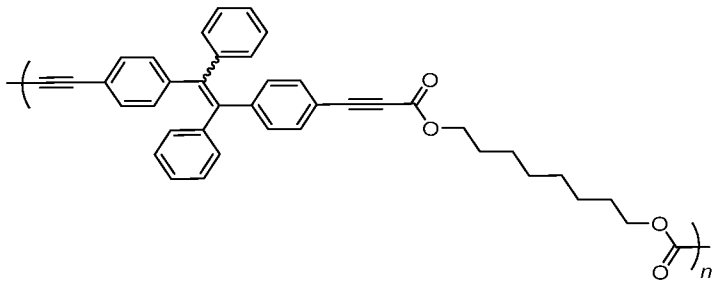
从图 4 中可以看出，**M1a（即单体 1a）**中≡C−H 在 3293 cm^{-1} 的伸缩振动吸收峰在模型化合物 **3（模型化合物）**以及窄分布聚炔酯类化合物（聚合物 P**1a**/**2b**/CO_2）的红外吸收谱图中已经完全消失，而在模型化合物 **3（模型化合物）**以及窄分布聚炔酯类化合物（聚合物 P**1a**/**2b**/CO_2）的红外吸收谱图中，在 1709 cm^{-1} 处出现了一个代表着 C=O 伸缩振动的强吸收峰。以上数据都证明我们拿到了目标聚合物。该窄分布聚炔酯类化合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、*N*,*N*-二甲基甲酰胺等常见有机溶剂，表明具有优异的可加工性。

实施例 2 制备的窄分布聚炔酯类化合物的热失重曲线图如图 13 所示。

从图 13 可以看出，该窄分布聚炔酯类化合物有良好的热稳定性。通过测试溶液以及固态下的绝对量子产率，该聚合物表现出典型的聚集诱导发光现象。

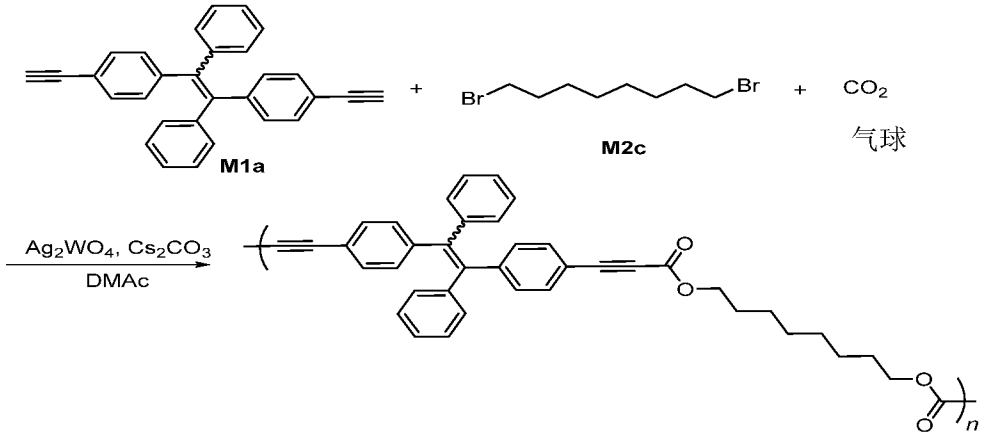
实施例 3

本实施例的一种窄分布聚炔酯类化合物 P**1a**/**2c**/CO_2，其结构式如下：



（III）

上述窄分布聚炔酯类化合物通过双官能团炔类单体，二氧化碳以及二卤代物单体聚合反应进行制备，反应方程式如下：



（四）

其中，单体 **M1a** 的合成方法可按照申请人在已公开文献中（Chan, C. Y. K. *et al.* Construction of Functional Macromolecules with Well-Defined Structures by Indium-Catalyzed Three-Component Polycoupling of Alkynes, Aldehydes, and Amines. *Macromolecules* **46**, 3246–3256 (2013).）的合成方法合成。

本实施例所述的窄分布聚炔酯类化合物的具体制备步骤如下：

在一个干燥的施伦克管中加入 **M1a** (76.1 mg, 0.2 mmol)，**M2c** (54.4 mg，0.2mmol), Ag_2WO_4 (9.3 mg, 0.02 mmol), Cs_2CO_3 (390.0 mg, 1.2 mmol)，抽真空 0.5 小时，扎入一个充满二氧化碳的气球，加 *N,N*-二甲基乙酰胺（DMAc）1 mL，在 80℃反应 12 小时，然后冷却至室温，反应完之后的溶液先拿 4 mL 的四氢呋喃进行稀释，然后通过一个棉花过滤装置，逐滴滴加到装有 200 mL 甲醇溶液的锥形瓶中，并伴随有强烈的搅拌，放置 12h，过滤，用甲醇溶液冲洗，然后在真空干燥箱 40℃干燥至恒重，得到产物窄分布聚炔酯类化合物 P**1a**/**2c**/CO_2。

窄分布聚炔酯类化合物 P**1a**/**2c**/CO_2 表征数据：黄色固体，产率 95 %。凝胶渗透色谱（GPC）结果显示：重均分子量（M_w）为 31 400，分子量分布（PDI）

为 1.86。

为了表征窄分布聚炔酯类化合物结构，我们做了模型反应，拿到了模型化合物 **3**（即模型化合物），反应方程式如实施例 1 中的（二）所示。

本实施例所得窄分布聚炔酯类化合物与其相应单体以及模型化合物的核磁共振谱对比图（*代表溶剂峰）见图 5，红外吸收光谱图见图 6。

从图 5 的模型化合物 **3**（即模型化合物）以及窄分布聚炔酯类化合物（P**1a**/**2c**/CO_2）核磁共振氢谱可以看出，单体 **M1a（即单体 1a）**中炔氢在化学位移 3.09 处的共振吸收峰在模型化合物 **3**（即模型化合物）以及窄分布聚炔酯类化合物（P**1a**/**2c**/CO_2）中已经完全消失，而在模型化合物 **3** 以及窄分布聚炔酯类化合物（P**1a**/**2c**/CO_2）的氢谱图中，在化学位移 4.17 处出现了代表着靠近酯基的亚甲基氢的共振吸收峰。

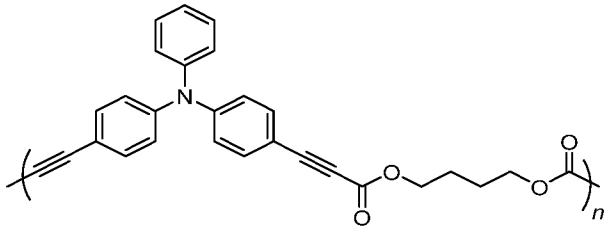
在图 5 的模型化合物 **3**（即模型化合物）以及窄分布聚炔酯类化合物（P**1a**/**2c**/CO_2）核磁共振碳谱可以看出，代表着酯基碳的共振吸收峰出现在化学位移 154.28 处，代表靠近酯基的亚甲基碳的共振吸收峰出现在化学位移 66.53 处。

从图 6 中可以看出，**M1a（即单体 1a）**中≡C–H 在 3293 cm^{-1} 的伸缩振动吸收峰在模型化合物 **3** 以及窄分布聚炔酯类化合物（P**1a**/**2c**/CO_2）的红外吸收谱图中已经完全消失，而在模型化合物 **3** 以及窄分布聚炔酯类化合物（P**1a**/**2c**/CO_2）的红外吸收谱图中，在 1709 cm^{-1} 处出现了一个代表着 C=O 伸缩振动的强吸收峰。以上数据都证明我们拿到了目标聚合物。该窄分布聚炔酯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有机溶剂，表明具有优异的可加工性。

实施例 3 制备的窄分布聚炔酯类化合物的热失重曲线图如图 13 所示。从图 13 可以看出，该窄分布聚炔酯类化合物有良好的热稳定性。通过测试溶液以及固态下的绝对量子产率，该聚合物表现出典型的聚集诱导发光现象。

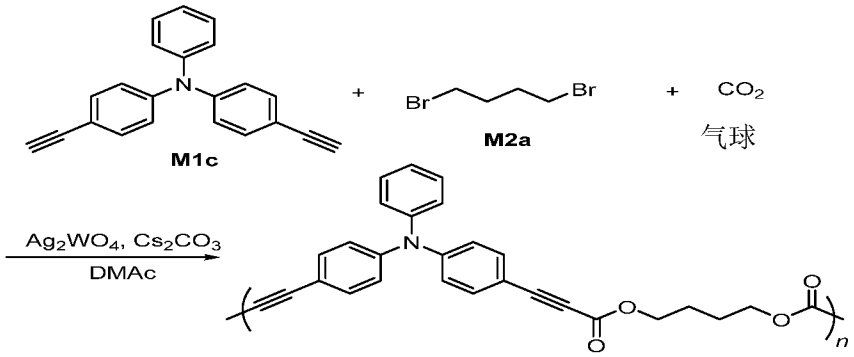
实施例 4

本实施例的一种窄分布聚炔酯类化合物 P**1c**/**2a**/CO_2，其结构式如下：



（Ⅳ）

上述窄分布聚炔酯类化合物通过双官能团炔类单体，二氧化碳以及二卤代物单体聚合反应进行制备，反应方程式如下：



（五）

其中，单体 **M1c** 的合成方法可按照申请人在已公开文献中（Chan, C. Y. K. *et al.* Construction of Functional Macromolecules with Well-Defined Structures by Indium-Catalyzed Three-Component Polycoupling of Alkynes, Aldehydes, and Amines. *Macromolecules* **46**, 3246–3256 (2013).）的合成方法合成。

本实施例所述的窄分布聚炔酯类化合物的具体制备步骤如下：

在一个干燥的施伦克管中加入 **M1c** (58.7 mg, 0.2 mmol)，**M2a** (43.2 mg，0.2mmol), Ag_2WO_4 (9.3 mg, 0.02 mmol), Cs_2CO_3 (390.0 mg, 1.2 mmol)，抽真空 0.5 小时，扎入一个充满二氧化碳的气球，加 *N,N*-二甲基乙酰胺（DMAc）1 mL，在 80℃反应 12 小时，然后冷却至室温，反应完之后的溶液先拿 4 mL 的四氢呋喃进行稀释，然后通过一个棉花过滤装置，逐滴滴加到装有 200 mL 甲醇溶液的锥形瓶中，并伴随有强烈的搅拌，放置 12h，过滤，用甲醇溶液冲洗，然后在真空干燥箱 40℃干燥至恒重，得到产物窄分布聚炔酯类化合物 P**1c**/**2a**/CO_2。

窄分布聚炔酯类化合物 P**1c**/**2a**/CO_2 表征数据：黄色固体，产率 83 %。凝胶渗透色谱（GPC）结果显示：重均分子量（M_w）为 12 100，分子量分布（PDI）为 1.70。

本实施例所得窄分布聚炔酯类化合物与其相应单体的核磁共振谱对比图（* 代表溶剂峰）见图 7，红外吸收光谱图见图 8。

从图 7 核磁共振氢谱可以看出，单体 **M1c（即单体 1c）**中炔氢在化学位移 3.09 处的共振吸收峰在窄分布聚炔酯类化合物（P**1c**/**2a**/CO_2）中已经完全消失，而在窄分布聚炔酯类化合物（P**1c**/**2a**/CO_2）的氢谱图中，在化学位移 4.25 处出现了代表着靠近酯基的亚甲基氢的共振吸收峰；在图 7 的窄分布聚炔酯类化合

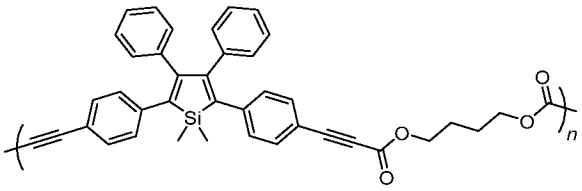
物（P**1c**/**2a**/CO_2）核磁共振碳谱可以看出，代表着酯基碳的共振吸收峰出现在化学位移 154.38 处，代表靠近酯基的亚甲基碳的共振吸收峰出现在化学位移 65.71 处。

从图 8 中可以看出，**M1c（即单体 1c）**中≡C–H 在 3290 cm^{-1} 的伸缩振动吸收峰在窄分布聚炔酯类化合物（P**1c**/**2a**/CO_2）的红外吸收谱图中已经完全消失，而在窄分布聚炔酯类化合物（P**1c**/**2a**/CO_2）的红外吸收谱图中，在 1708 cm^{-1} 处出现了一个代表着 C=O 伸缩振动的强吸收峰。以上数据都证明我们拿到了目标聚合物。该窄分布聚炔酯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有机溶剂，表明具有优异的可加工性。

实施例 4 制备的窄分布聚炔酯类化合物的热失重曲线图如图 13 所示。从图 13 可以看出，该窄分布聚炔酯类化合物有良好的热稳定性。

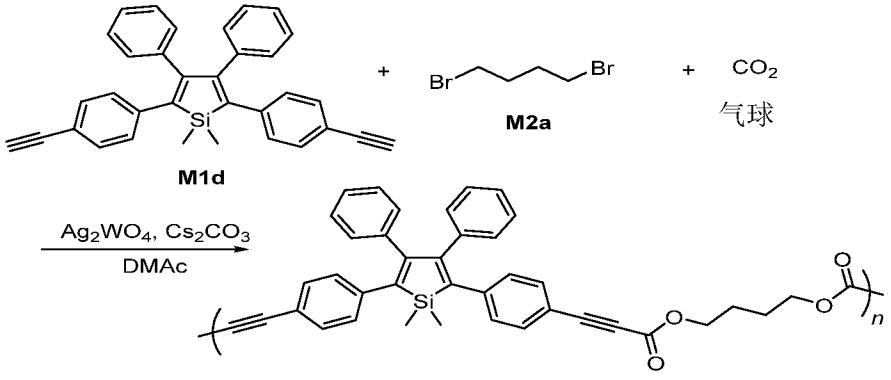
实施例 5

本实施例的一种窄分布聚炔酯类化合物 P**1d**/**2a**/CO_2，其结构式如下：



（V）

上述窄分布聚炔酯类化合物通过双官能团炔类单体，二氧化碳以及二卤代物单体聚合反应进行制备，反应方程式如下：



（六）

其中，单体 **M1d** 的合成方法可按照申请人在已公开文献中（Chan, C. Y. K. *et al.* Construction of Functional Macromolecules with Well-Defined Structures by Indium-Catalyzed Three-Component Polycoupling of Alkynes, Aldehydes, and Amines. *Macromolecules* **46**, 3246–3256 (2013).）的合成方法合成。

本实施例所述的窄分布聚炔酯类化合物的具体制备步骤如下：

在一个干燥的施伦克管中加入 **M1d** (92.5 mg, 0.2 mmol)，**M2a** (43.2 mg，0.2mmol), Ag_2WO_4 (9.3 mg, 0.02 mmol), Cs_2CO_3 (390.0 mg, 1.2 mmol)，抽真空 0.5 小时，扎入一个充满二氧化碳的气球，加 *N,N*-二甲基乙酰胺（DMAc）1 mL，在 80℃反应 12 小时，然后冷却至室温，反应完之后的溶液先拿 4 mL 的四氢呋喃进行稀释，然后通过一个棉花过滤装置，逐滴滴加到装有 200 mL 甲醇溶液的锥形瓶中，并伴随有强烈的搅拌，放置 12h，过滤，用甲醇溶液冲洗，然后在真空干燥箱 40℃干燥至恒重，得到产物窄分布聚炔酯类化合物 P**1d**/**2a**/CO_2。

窄分布聚炔酯类化合物 P**1d**/**2a**/CO_2 表征数据：黄色固体，产率 85 %。凝胶渗透色谱（GPC）结果显示：重均分子量（M_w）为 13 200，分子量分布（PDI）为 1.61。

为本实施例所得窄分布聚炔酯类化合物与其相应单体的核磁共振谱对比图（*代表溶剂峰）见图 9，红外吸收光谱图见图 10。

从图 9 的核磁共振氢谱可以看出，单体 **M1d（即单体 1d）**中炔氢在化学位移 3.08 处的共振吸收峰在窄分布聚炔酯类化合物 P**1d**/**2a**/CO_2 中已经完全消失，而在窄分布聚炔酯类化合物 P**1d**/**2a**/CO_2 的氢谱图中，在化学位移 4.23 处出现了代表着靠近酯基的亚甲基氢的共振吸收峰。

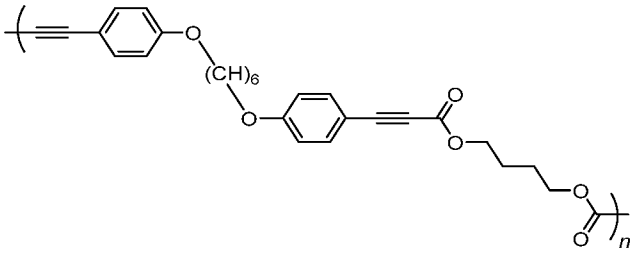
在图 9 的窄分布聚炔酯类化合物 P**1d**/**2a**/CO_2 核磁共振碳谱可以看出，代表着酯基碳的共振吸收峰出现在化学位移 154.28 处，代表靠近酯基的亚甲基碳的共振吸收峰出现在化学位移 65.73 处。

从图 10 中可以看出，**M1d（即单体 1d）**中≡C−H 在 3287 cm^{-1} 的伸缩振动吸收峰在窄分布聚炔酯类化合物 P**1d**/**2a**/CO_2 的红外吸收谱图中已经完全消失，而在窄分布聚炔酯类化合物 P**1d**/**2a**/CO_2 的红外吸收谱图中，在 1708 cm^{-1} 处出现了一个代表着 C=O 伸缩振动的强吸收峰。以上数据都证明我们拿到了目标聚合物。该窄分布聚炔酯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有机溶剂，表明具有优异的可加工性。

实施例 5 制备的窄分布聚炔酯类化合物的热失重曲线图如图 13 所示。从图 13 可以看出，该窄分布聚炔酯类化合物有良好的热稳定性。通过测试溶液以及固态下的绝对量子产率，该聚合物表现出典型的聚集诱导发光现象。

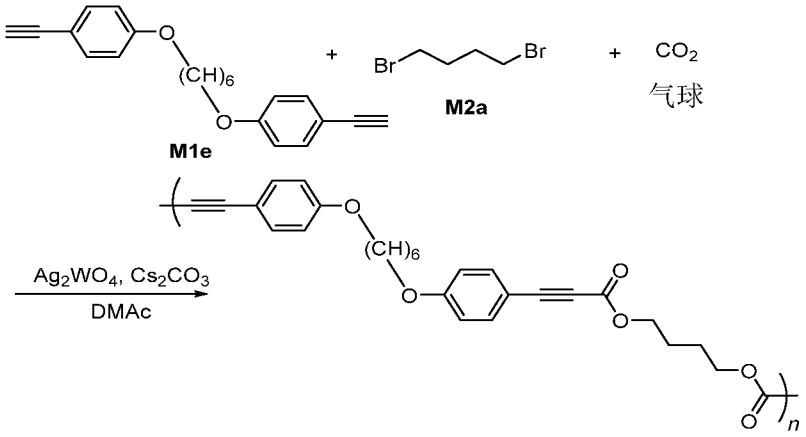
实施例 6

本实施例的一种窄分布聚炔酯类化合物 P**1e**/**2a**/CO_2，其结构式如下：



（Ⅵ）

上述窄分布聚炔酯类化合物通过双官能团炔类单体，二氧化碳以及二卤代物单体聚合反应进行制备，反应方程式如下：



（七）

其中，单体 **M1e** 的合成方法可按照申请人在已公开文献中（Li, W. *et al.* Catalyst-Free, Atom-Economic, Multicomponent Polymerizations of Aromatic Diynes, Elemental Sulfur, and Aliphatic Diamines toward Luminescent Polythioamides. *Macromolecules* **48**, 7747–7754 (2015).）的合成方法合成。

本实施例所述的窄分布聚炔酯类化合物的具体制备步骤如下：

在一个干燥的施伦克管中加入 **M1e** (63.7 mg, 0.2 mmol)，**M2a** (43.2 mg，0.2mmol), Ag_2WO_4 (9.3 mg, 0.02 mmol), Cs_2CO_3 (390.0 mg, 1.2 mmol)，抽真空 0.5 小时，扎入一个充满二氧化碳的气球，加 *N*,*N*-二甲基乙酰胺（DMAc）1 mL，在 80℃反应 12 小时，然后冷却至室温，反应完之后的溶液先拿 4 mL 的四氢呋喃进行稀释，然后通过一个棉花过滤装置，逐滴滴加到装有 200 mL 甲醇溶液的锥形瓶中，并伴随有强烈的搅拌，放置 12h，过滤，用甲醇溶液冲洗，然后在真空干燥箱 40℃干燥至恒重，得到产物窄分布聚炔酯类化合物 P**1e**/**2a**/CO_2。

窄分布聚炔酯类化合物 P**1e**/**2a**/CO_2 表征数据：浅灰色固体，产率 78 %。凝

胶渗透色谱（GPC）结果显示：重均分子量（M_w）为 20 600，分子量分布（PDI）为 2.00。

为本实施例所得窄分布聚炔酯类化合物与其相应单体的核磁共振谱对比图（*代表溶剂峰）见图 11，红外吸收光谱图见图 12。

从图 11 核磁共振氢谱可以看出，单体 **M1e（即单体 1e）**中炔氢在化学位移 3.03 处的共振吸收峰在窄分布聚炔酯类化合物 P**1e**/**2a**/CO_2 中已经完全消失，而在窄分布聚炔酯类化合物 P**1e**/**2a**/CO_2 的氢谱图中，在化学位移 4.24 处出现了代表着靠近酯基的亚甲基氢的共振吸收峰；在图 11 的窄分布聚炔酯类化合物 P**1e**/**2a**/CO_2 核磁共振碳谱可以看出，代表着酯基碳的共振吸收峰出现在化学位移 154.48 处，代表靠近酯基的亚甲基碳的共振吸收峰出现在化学位移 65.64 处。

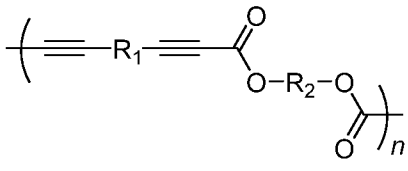
从图 12 中可以看出，**M1e（即单体 1e）**中≡C–H 在 3310 cm^{-1} 的伸缩振动吸收峰在窄分布聚炔酯类化合物 P**1e**/**2a**/CO_2 的红外吸收谱图中已经完全消失，而在窄分布聚炔酯类化合物 P**1e**/**2a**/CO_2 的红外吸收谱图中，在 1703 cm^{-1} 处出现了一个代表着 C=O 伸缩振动的强吸收峰。以上数据都证明我们拿到了目标聚合物。该窄分布聚炔酯类化合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺等常见有机溶剂，表明具有优异的可加工性。

实施例 6 制备的窄分布聚炔酯类化合物的热失重曲线图如图 13 所示。从图 13 可以看出，该窄分布聚炔酯类化合物有良好的热稳定性。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

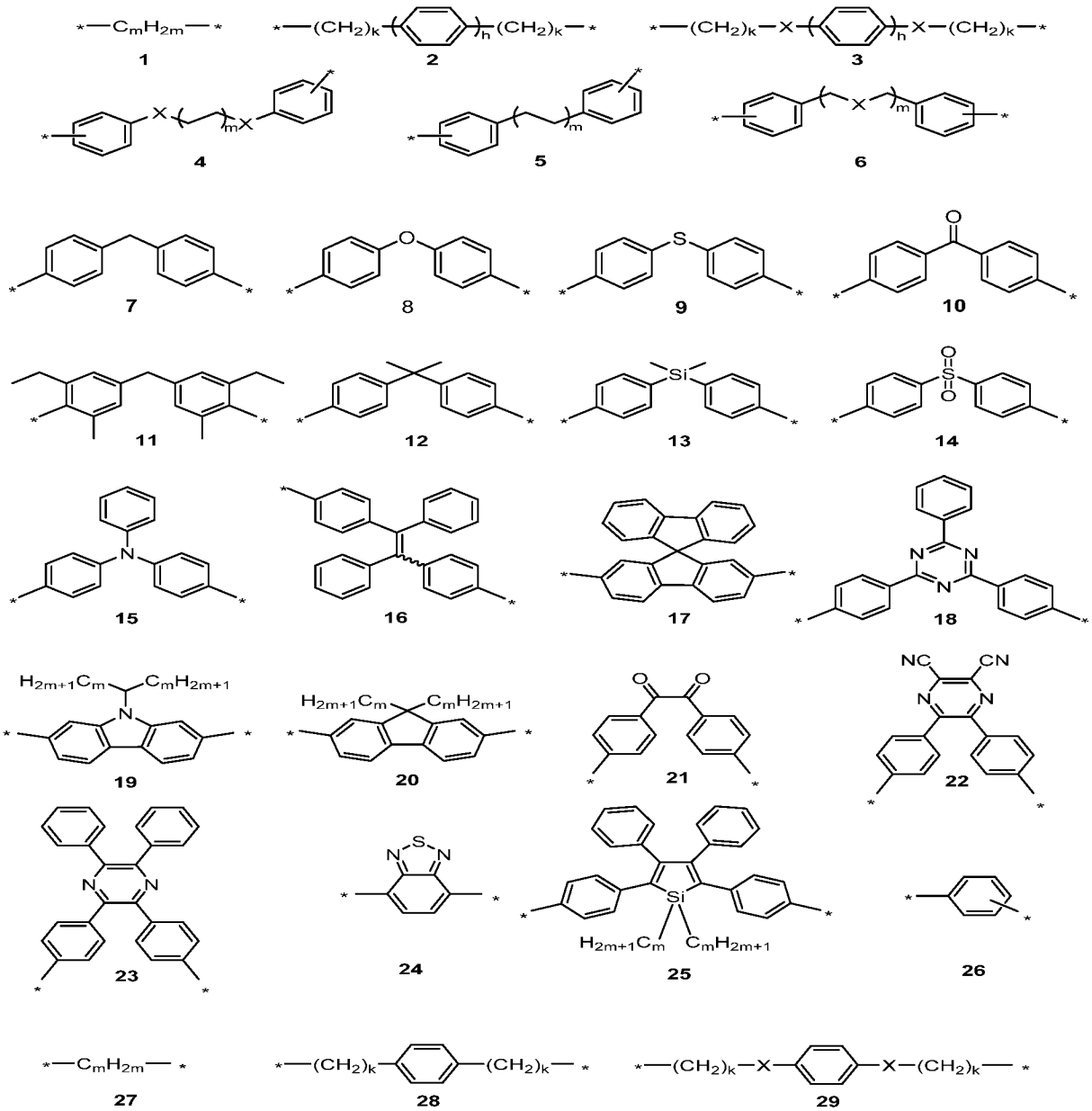
1、一种窄分布聚炔酯类化合物，其特征在于：所述窄分布聚炔酯类化合物具有式（I）所示的结构通式；



（I）；

式中，n 为 0～200 的整数且不为 0，R_1，R_2 为有机基团。

2、根据权利要求 1 所述窄分布聚炔酯类化合物，其特征在于：所述 R_1 为以下 1～26 中的任意一种有机基团；R_2 为氢原子或以下 27～29 中任意一种有机基团；



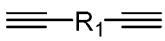
其中，m、h、k 为 1～20 的整数；X 选自 N、P、O、S 或 Si 元素；*表示取代位置。

3、根据权利要求 1 或 2 所述窄分布聚炔酯类化合物的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

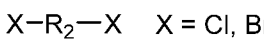
（1）在常压二氧化碳环境下，双官能团炔类单体，二氧化碳和双卤代物单体在有机溶剂中通过催化剂和碱共同作用进行聚合反应；

（2）反应完毕后，将产物加入到沉淀剂中进行沉淀，收集沉淀物，干燥至恒重，得到窄分布聚炔酯类化合物；

所述的双官能团炔类单体的结构通式如式（Ⅱ）所示：

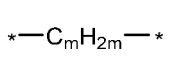

（Ⅱ）；

所述的二卤代物单体的结构通式如式（III）所示：

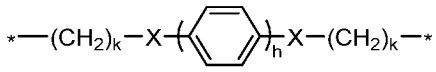

（III），

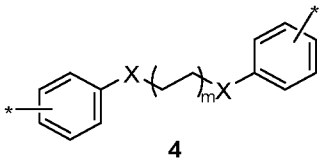
R_1，R_2 为有机基团。

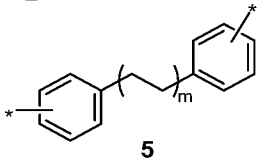
4、根据权利要求 3 所述窄分布聚炔酯类化合物的制备方法，其特征在于：所述 R_1 为以下 1～26 中的任意一种有机基团；R_2 为氢原子或以下 27～29 中任意一种有机基团；

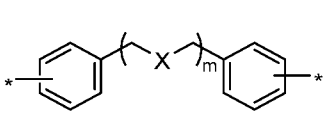

1

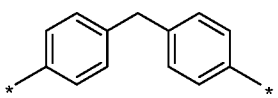

2

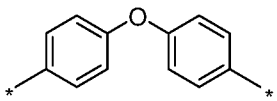

3

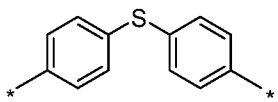

4

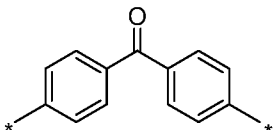

5

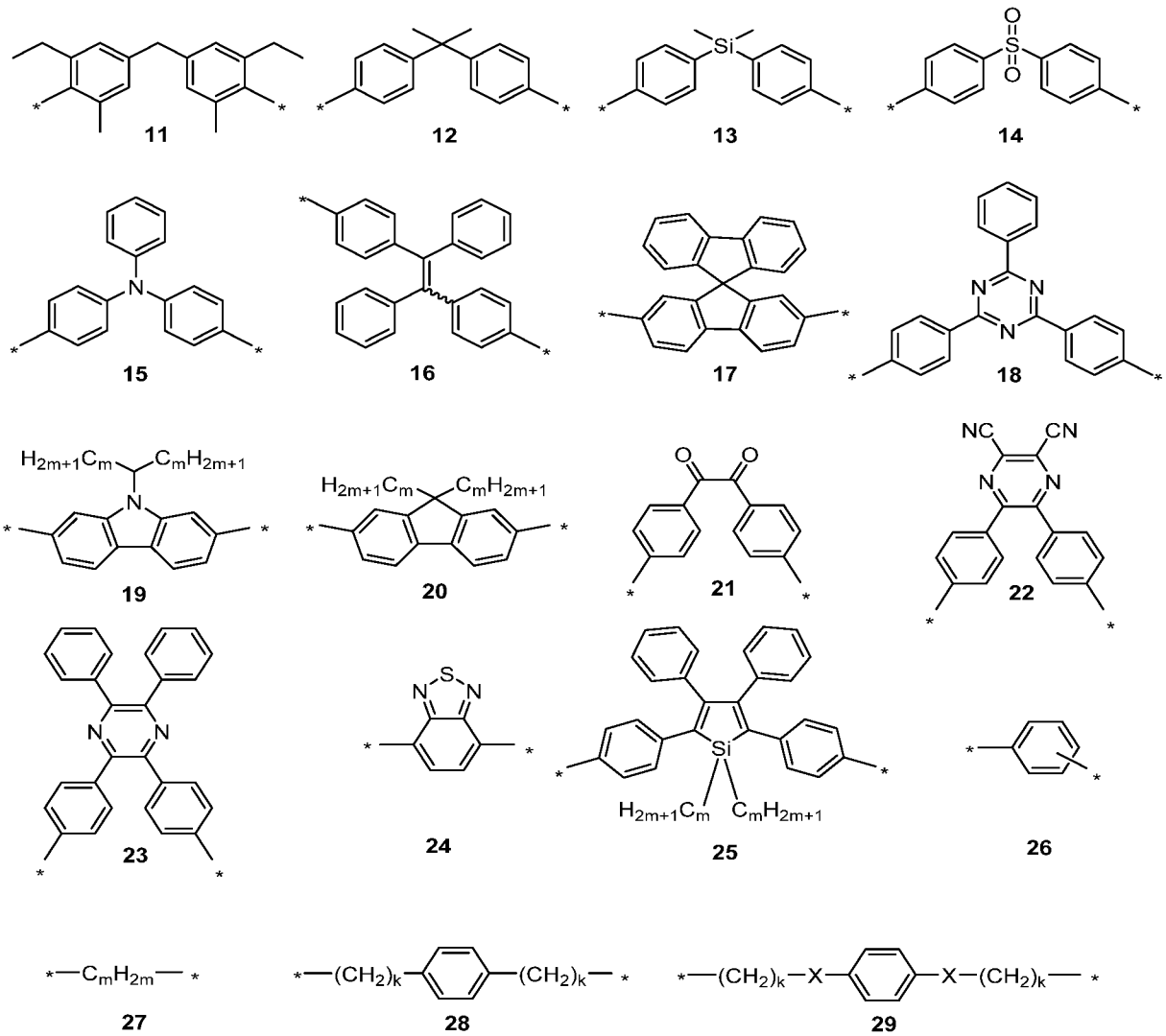

6


7


8


9


10



其中，m、h、k 为 1 ~ 20 的整数；X 选自 N、P、O、S 或 Si 元素；*表示取代位置。

5、根据权利要求 3 所述窄分布聚炔酯类化合物的制备方法，其特征在于：

步骤（1）中所述有机溶剂选自四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、甲苯、1,4-二氧六环、二甲基亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺、乙腈、乙醇、*N*-甲基吡咯烷酮、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯中的至少一种；

步骤（2）中所述沉淀剂为甲醇或正己烷。

6、根据权利要求 3 所述窄分布聚炔酯类化合物的制备方法，其特征在于：步骤（1）中所述催化剂为钨酸银、碘化银、硝酸银、四氟硼酸银、氯化银、溴化银、氧化银、醋酸银、氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜、氰化亚铜、氧化亚铜中的至少一种；

步骤（1）中所述碱为碳酸铯、碳酸钾、氢氧化钾、氢氧化钠、氟化铯、氟化钾、叔丁醇钾、叔丁醇钠、叔丁醇锂、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、醋酸铯中的至少一种。

7、根据权利要求 3 所述窄分布聚炔酯类化合物的制备方法，其特征在于：

步骤（1）所述聚合反应中双官能团炔类单体和二卤代物单体在有机溶剂中的物质的量浓度都为 0.05 ~ 5 mol/L。

8、根据权利要求 3 所述窄分布聚炔酯类化合物的制备方法，其特征在于：

所述催化剂的用量为双官能团炔类单体摩尔用量的 1 % ~ 40 %；所述碱的用量为双官能团炔类单体摩尔用量的 100 % ~ 1000 %。

9、根据权利要求 3 所述窄分布聚炔酯类化合物的制备方法，其特征在于：所述聚合反应的温度为 0 ~ 200℃，时间为 0.25 ~ 72 小时。

10、根据权利要求 3 所述窄分布聚炔酯类化合物的制备方法，其特征在于：所述窄分布聚炔酯类化合物的分子量分布系数为 1.00 ~ 2.00。

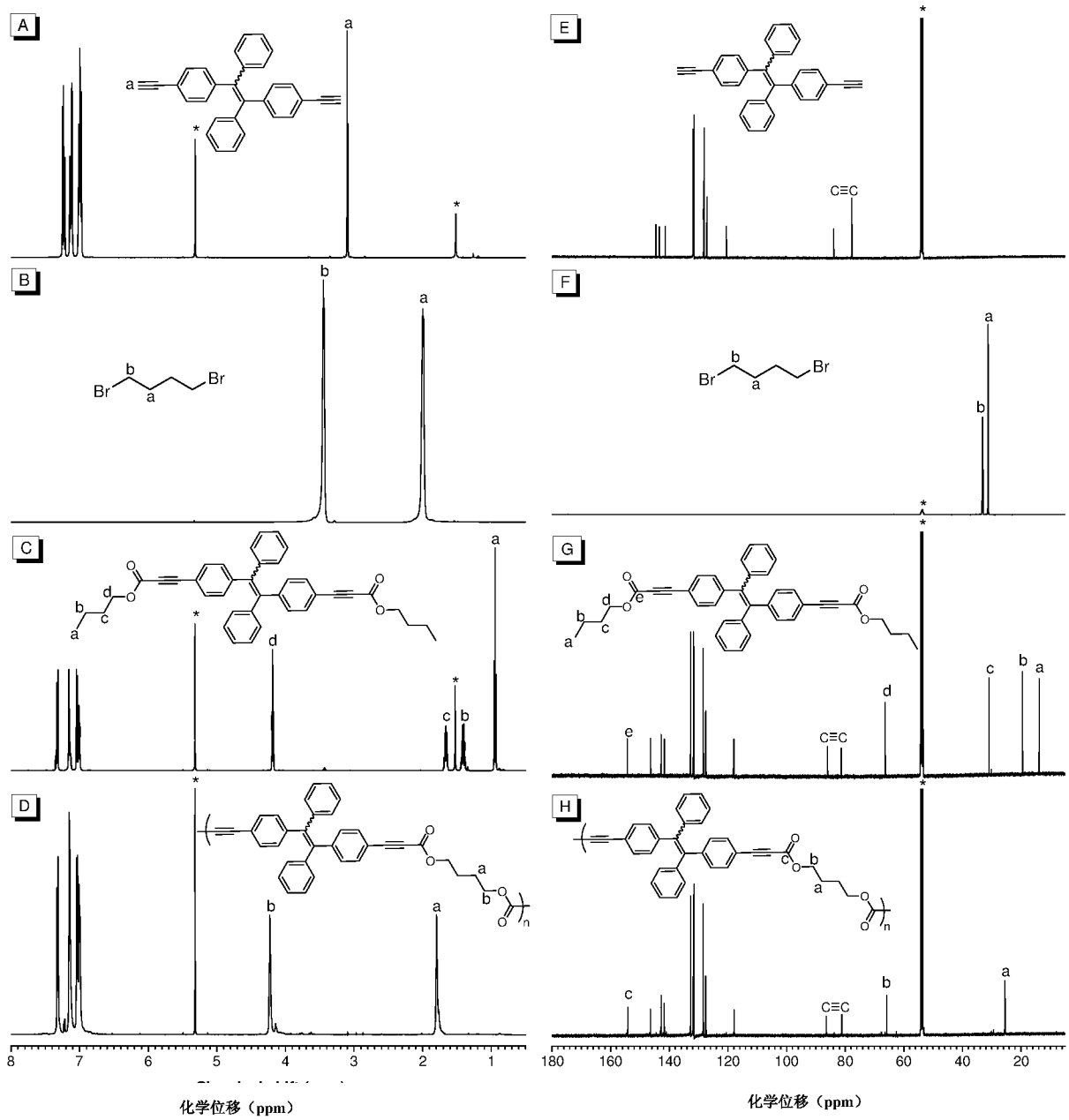


图 1

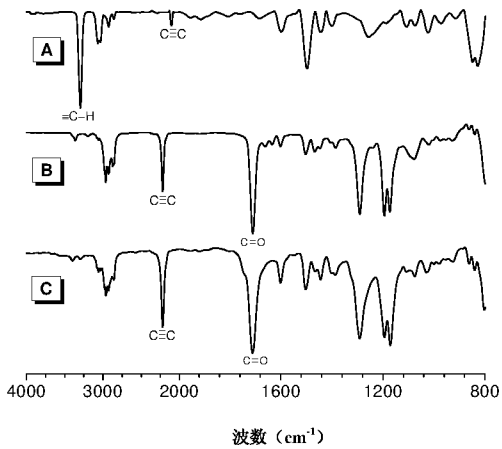

A
B
C
C≡C
=C–H
C=O
4000
3000
2000
1600
1200
800
波数（cm-1）

图 2

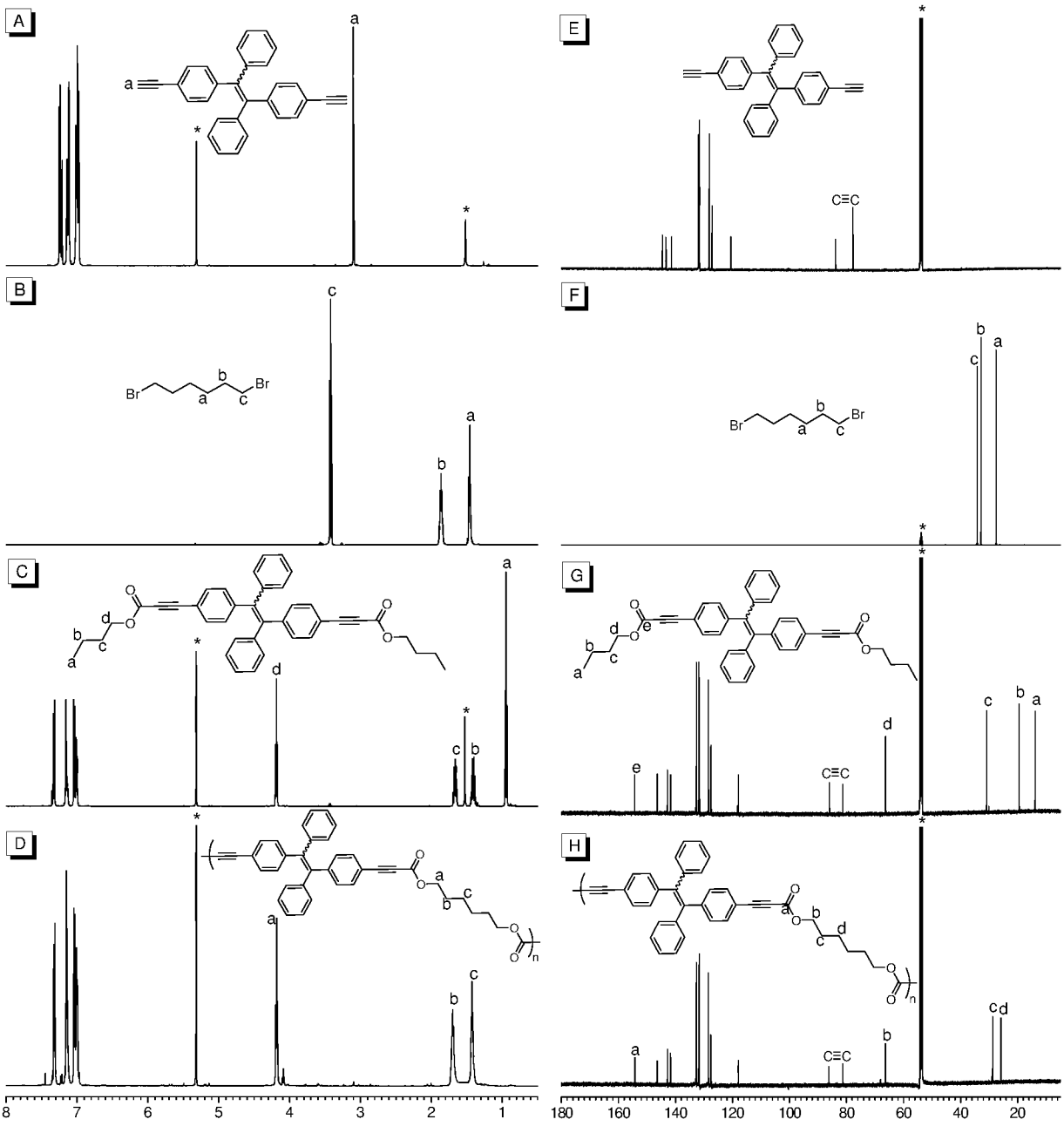

A
B
C
D
E
F
G
H
Br
C≡C
8
7
6
5
4
3
2
1
180
160
140
120
100
80
60
40
20
化学位移（ppm）
化学位移（ppm）

图 3

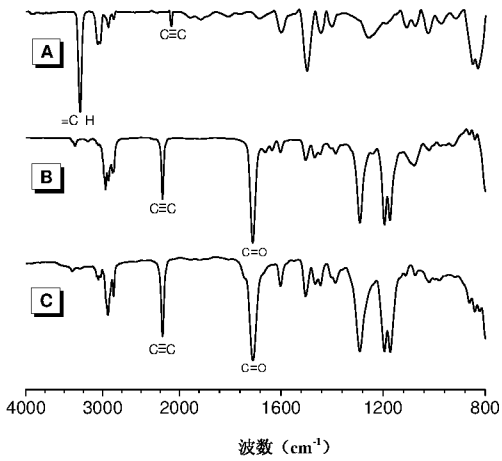

A
B
C
C≡C
=C H
C=O
4000
3000
2000
1600
1200
800
波数（cm-1）

图 4

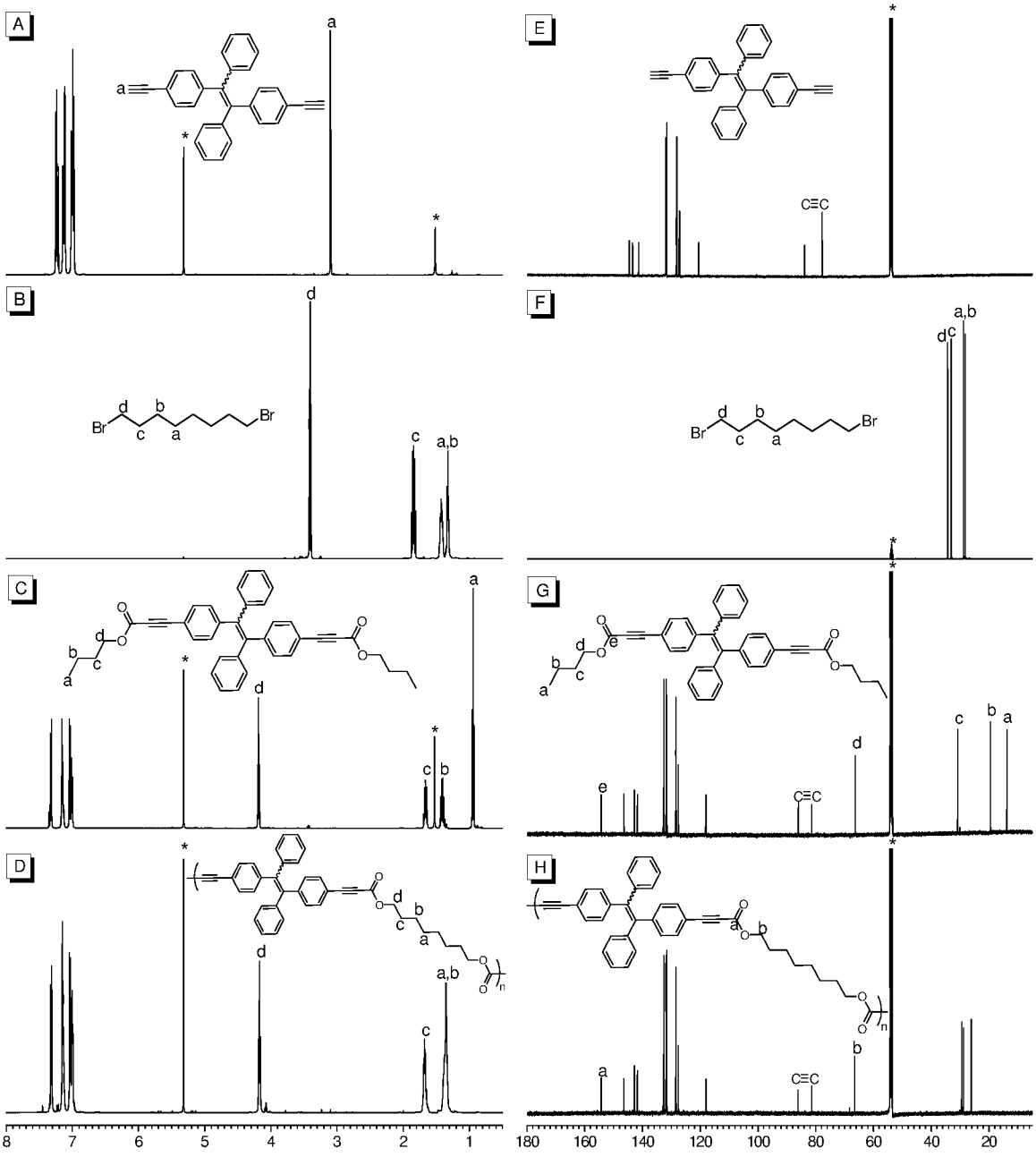

A
B
C
D
E
F
G
H
化学位移（ppm）
化学位移（ppm）

图 5

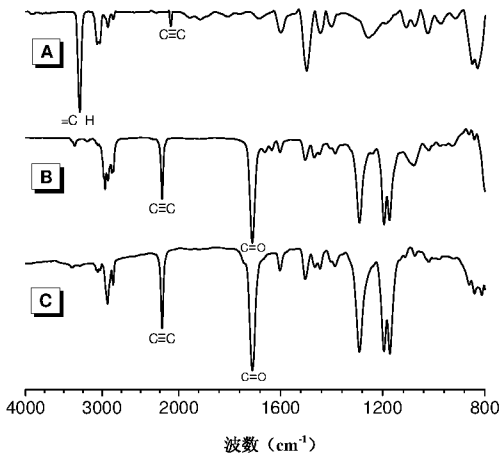

A
B
C
C≡C
=C H
C=O
4000
3000
2000
1600
1200
800
波数（cm-1）

图 6

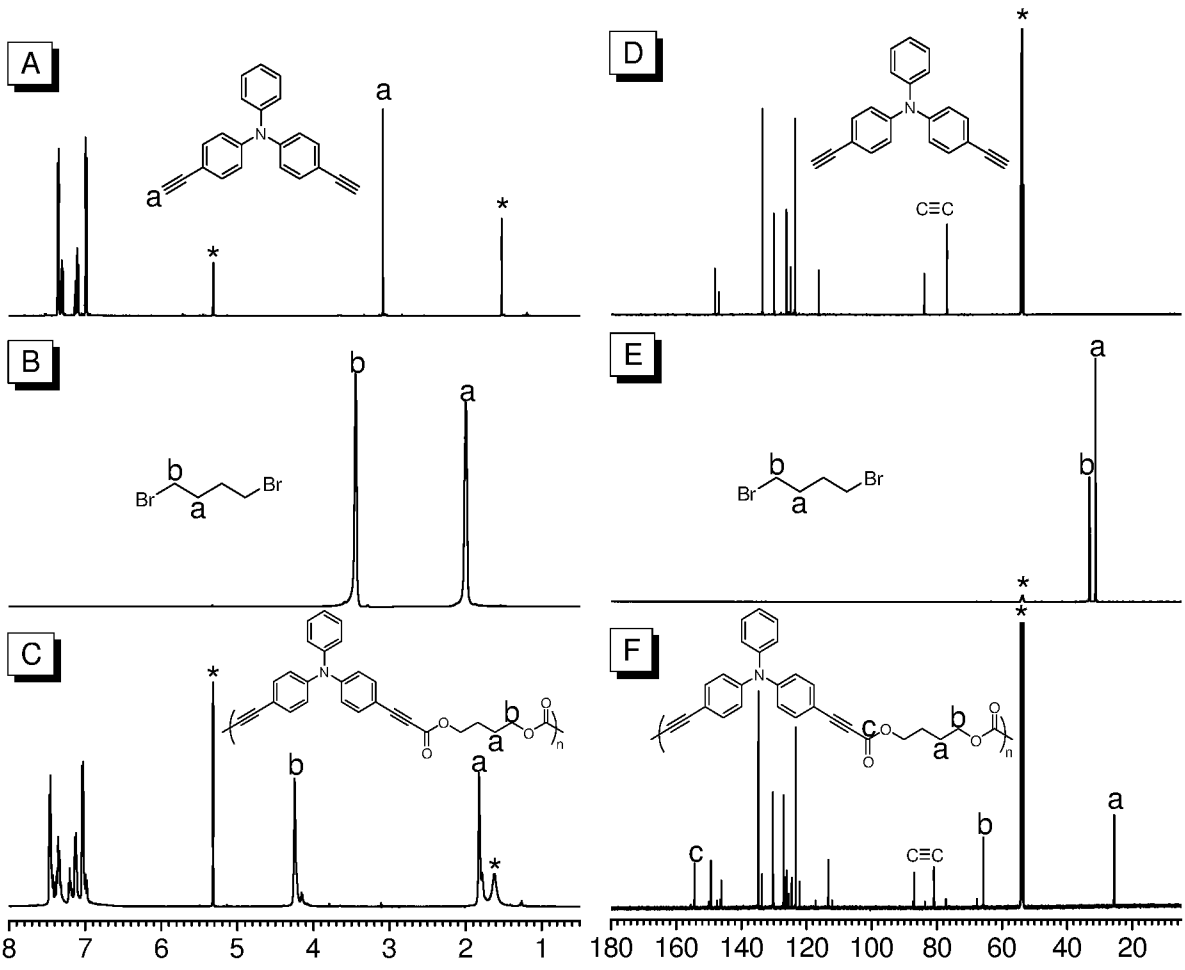

A
B
C
D
E
F
a
b
c
*
Br
C≡C
8
7
6
5
4
3
2
1
180
160
140
120
100
80
60
40
20
化学位移（ppm）
化学位移（ppm）

图 7

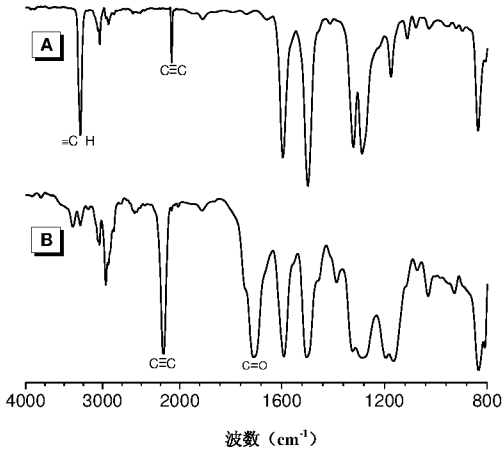

A
C≡C
≡C H
B
C≡C
C=O
4000
3000
2000
1600
1200
800
波数（cm-1）

图 8

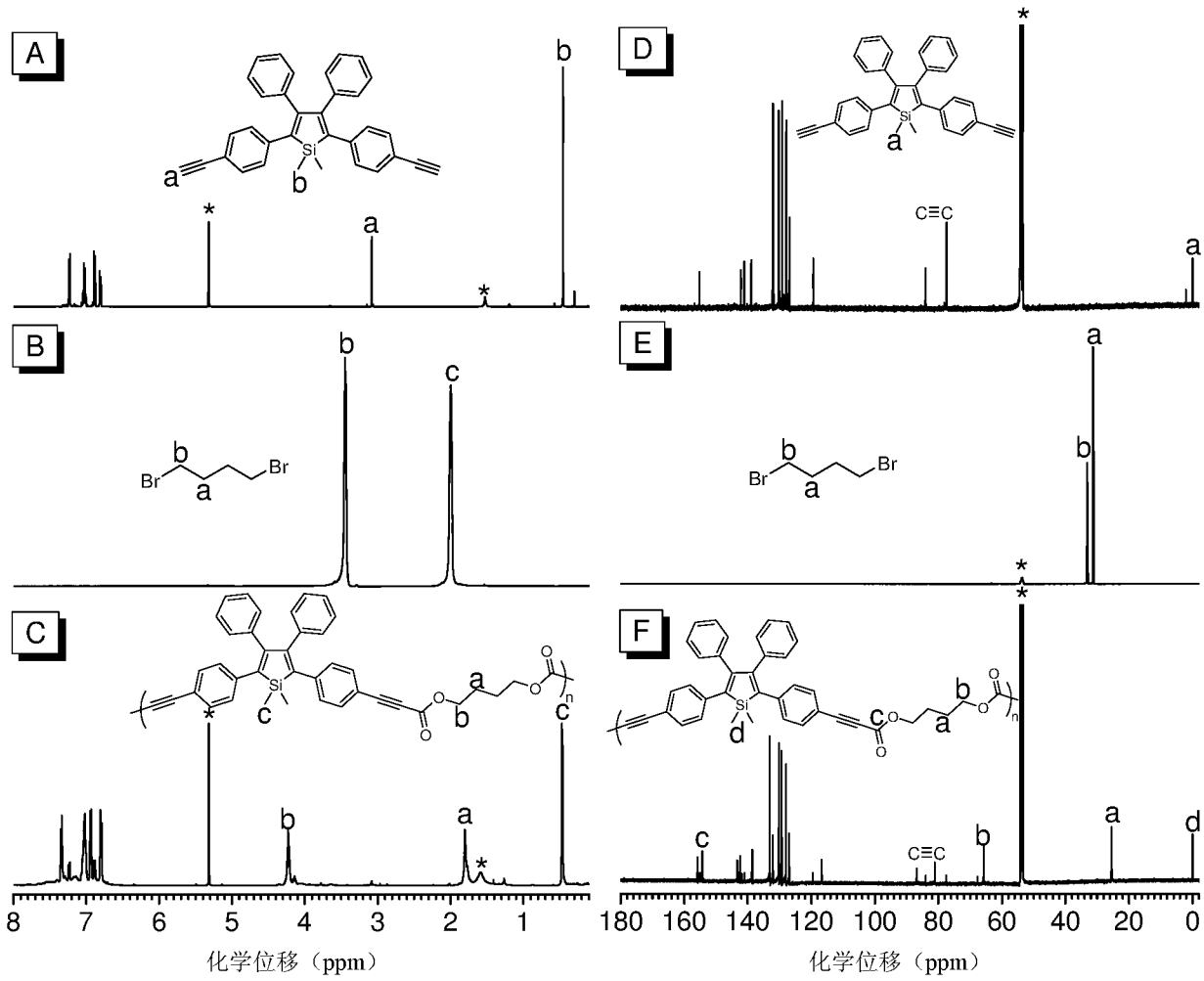

A
D
B
E
C
F
化学位移（ppm）
化学位移（ppm）

图 9

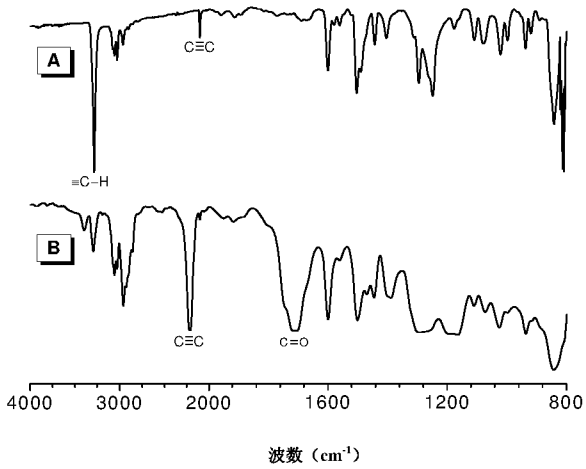

A
C≡C
≡C-H
B
C≡C
C=O
4000
3000
2000
1600
1200
800
波数（cm-1）

图 10

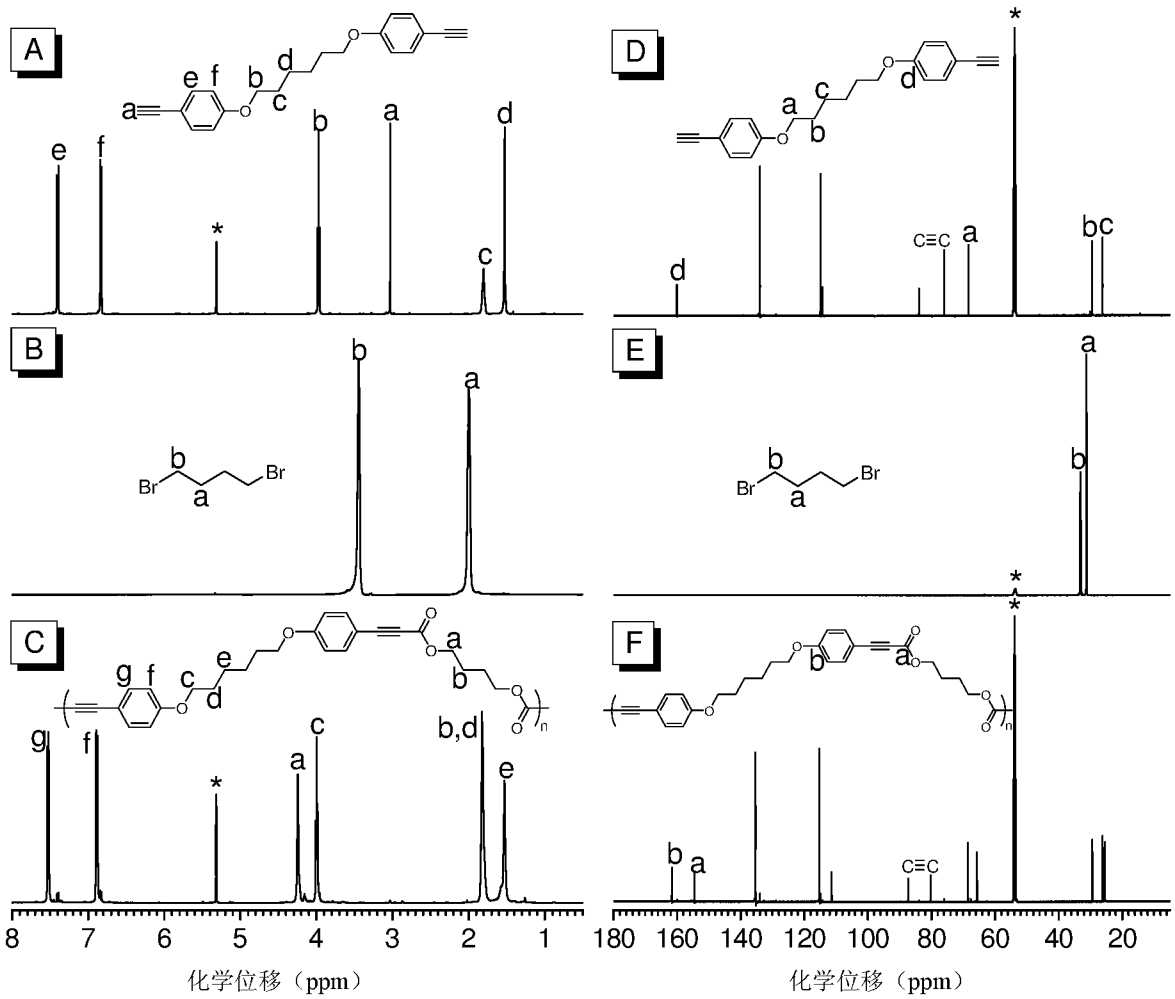

A
B
C
D
E
F
Br
Br
C≡C
8
7
6
5
4
3
2
1
180
160
140
120
100
80
60
40
20
化学位移（ppm）
化学位移（ppm）

图 11

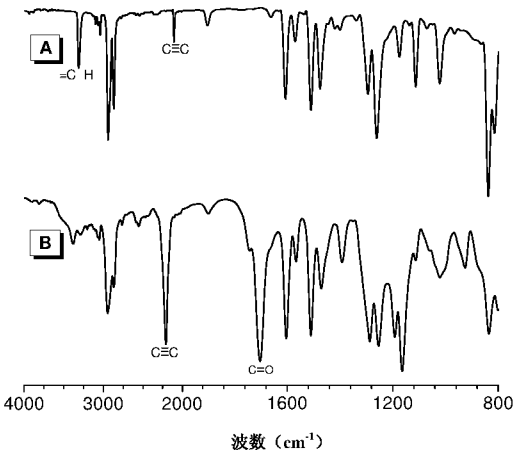

A
≡C H
C≡C
B
C≡C
C=O
4000
3000
2000
1600
1200
800
波数（cm-1）

图 12

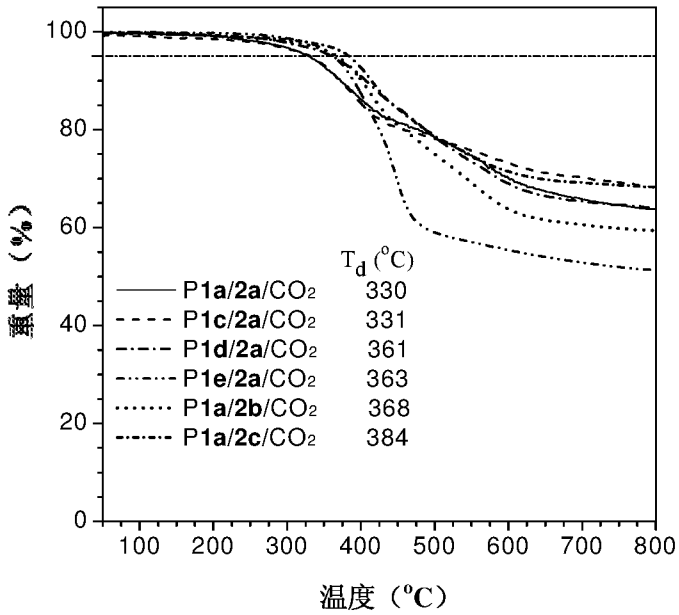

100
80
60
40
20
0
重量（%）
Td (°C)
P1a/2a/CO2 330
P1c/2a/CO2 331
P1d/2a/CO2 361
P1e/2a/CO2 363
P1a/2b/CO2 368
P1a/2c/CO2 384
100
200
300
400
500
600
700
800
温度（°C）

图 13

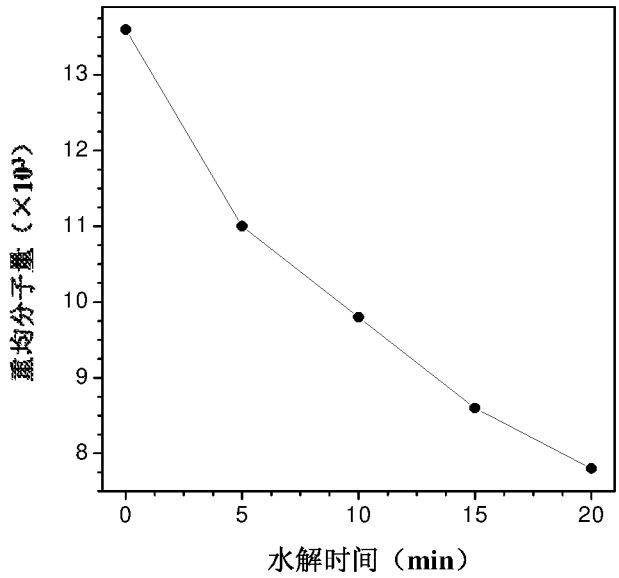

13
12
11
10
9
8
重均分子量（×10³）
0
5
10
15
20
水解时间（min）

图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/076697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/12 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 61/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI; 聚炔, 炔, 二氧化碳, 酷, C02, polyacetylene, carbon, dioxide, +alkyne+, +alkine+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 9632421 A1 (THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA) 17 October 1996 (17.10.1996), claims 21-62	1-10
A	US 2014170405 A1 (FUJIFILM CORP.) 19 June 2014 (19.06.2014), description, paragraphs [0016]-[0165]	1-10
A	CN 104817691 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 05 August 2015 (05.08.2015), description, paragraphs [0007]-[0136]	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 June 2017	30 June 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer MA, Hua Telephone No. (86-10) 82246819

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/076697

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 9632421 A1	17 October 1996	US 5840820 A	24 November 1998
US 2014170405 A1	19 June 2014	JP 2013177542 A	09 September 2013
		WO 2013031455 A1	07 March 2013
		JP 5746670 B2	08 July 2015
CN 104817691 A	05 August 2015	CN 104817691 B	11 January 2017

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/076697

A. 主题的分类

C08G 61/12(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G61/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI；聚炔，炔，二氧化碳，酯，CO2，polyacetylene，carbon，dioxide，+alkyne+，+alkine+

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 9632421 A1 (THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA) 1996年 10月 17日 (1996-10-17) 权利要求21-62	1-10
A	US 2014170405 A1 (FUJIFILM CORP.) 2014年 6月 19日 (2014-06-19) 说明书第[0016]-[0165]段	1-10
A	CN 104817691 A (浙江大学) 2015年 8月 5日 (2015-08-05) 说明书第[0007]-[0136]段	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2017年 6月 15日	2017年 6月 30日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	马骅
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)82246819

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/076697

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
WO	9632421	A1	1996年 10月 17日	US	5840820	A	1998年 11月 24日
US	2014170405	A1	2014年 6月 19日	JP	2013177542	A	2013年 9月 9日
				WO	2013031455	A1	2013年 3月 7日
				JP	5746670	B2	2015年 7月 8日
CN	104817691	A	2015年 8月 5日	CN	104817691	B	2017年 1月 11日