

7-氧杂降冰片烯的官能化及其开环易位聚合*

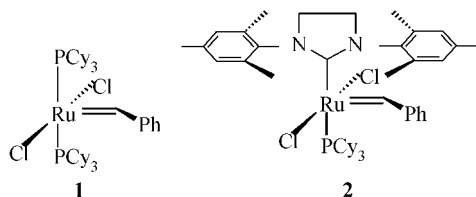
陈凤香 史佳鑫 韩会景 党靖雅 孔 毅 谢美然**

(华东师范大学化学系 上海 200062)

摘 要 设计合成了含氧化乙烯重复单元和咪唑盐侧基的降冰片烯类单体,用 Grubbs 催化剂 $(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}(\text{CHPh})\text{Cl}_2$ (1)和 $(\text{SIMes})(\text{PCy}_3)\text{Ru}(\text{CHPh})\text{Cl}_2$ (2)对单体进行了开环易位聚合(ROMP).考察了单体在不同条件下(溶剂、温度等)的聚合反应,尤其是在离子液体中 ROMP 的聚合特征.结果表明,2 的催化活性比 1 的高,2 催化单体在有机溶剂中聚合所得聚合物的分子量不可控,而在离子液体 $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ 中能够顺利进行均相聚合反应,且对聚合物的分子量可控性较好.用核磁共振谱(NMR)对合成的单体及聚合物的结构进行了表征.用差示扫描量热法(DSC)测定聚合物的玻璃化转变温度为 -17.34°C ,采用循环伏安法测得聚合物的电化学稳定窗口为 3.0 V.

关键词 降冰片烯类单体, Grubbs 催化剂, 开环易位聚合, 离子液体

开环易位聚合(ROMP)反应是合成新型官能化聚合物的一个重要手段,近 20 年来一直是高分子化学领域的研究热点^[1~3]. Grubbs 等^[1]发明的钉卡宾引发剂 1 (Grubbs 第一代催化剂)和 2 (Grubbs 第二代催化剂),由于其具有良好的稳定性和官能团耐受性,能进行活性聚合并得到结构明确的产物,而成为广泛应用的新型催化剂,尤其是对于环张力较大的降冰片烯(NBE)类单体显示出良好的反应活性^[4].



催化剂 1 和 2 对单体的聚合具有不同的反应特征. Grubbs 等^[5]对降冰片烯类衍生物及 7-氧代的降冰片烯类衍生物用催化剂 1 进行了开环易位聚合,结果表明聚合具有活性特征. Percec 等^[6]用催化剂 2 对降冰片烯类衍生物在有机溶剂(如二氯甲烷)中的开环易位聚合做了比较系统的研究,结果发现聚合不是活性的,分子量也不可控制. Weck 等^[7]合成了侧链上带有联吡啶环并且离子化的降冰片烯类衍生物,分别用催化剂 1 和 2 对其进行了开环易位聚合,发现 2 的催化活性比 1 高,但用催化剂 2 合成的聚合物的分子量比理论

值大很多. 在 Emrick^[8]的研究中也报道了同样的现象.

离子液体(室温熔融盐)具有溶解范围广、蒸气压低、稳定性好、极性较强且酸性可调、电化学窗口大等许多优点^[9,10],作为反应介质已广泛应用于自由基聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂链转移(RAFT)及离子聚合和电化学聚合等反应中^[11~15]. 目前仅有少量文献报道了在离子液体中的开环易位聚合反应^[16,17]. 在电化学研究方面,将离子液体结构引入到单体中并聚合可以得到含离子液体的聚合物电解质. Ohno 等^[18]合成了含聚乙二醇(PEG)单元和咪唑盐的丙烯酸酯类聚合物电解质,这类聚合物电解质具有较高的导电率. Alcock 等^[19]合成了含环磷腈的降冰片烯类衍生物,进行了开环易位聚合,得到了另一类导电率较高的聚合物电解质.

本文设计合成了侧链含氧化乙烯重复单元和咪唑盐的降冰片烯类衍生物单体,比较这类单体在有机溶剂和离子液体中的开环易位聚合反应特征,并对聚合物进行了表征.

1 实验部分

1.1 主要原料及纯化

7-氧二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二酸酐, Aldrich; 4-二甲氨基吡啶(DMAP), AR, 上海试剂公司; *N,N*-二环己基碳酰亚胺(DCC), AR, 上海试剂

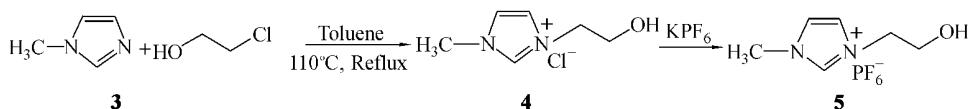
公司; *N*-甲基咪唑, AR, 上海试剂公司, 使用前经干燥蒸馏; 聚乙二醇单甲醚 (mPEG, $M_w = 350 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), Fluka, 使用前经真空干燥 24 h; 乙烯基乙醚, Fluka; 催化剂 1 和 2, Aldrich; 二氯甲烷、氯苯经氯化钙干燥, 使用前蒸馏; 离子液体, 1-甲基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐 ([BMIm]PF₆), 自制.

1.2 表征

NMR 采用 Bruker DPX 500 MHz 型核磁共振波谱仪, 内标 TMS, 溶剂 CDCl₃、D₂O 和 (CD₃)₂SO; DSC 采用 Perkin-Elmer DSC 7 型热分析仪测定, -100 ~ 150℃, 升温速率 10 K/min; 分子量采用 Waters 150-C 型凝胶渗透色谱仪, HR3 + HR4 μ -Styragel 柱, 聚苯乙烯标样, DMF 为流动相, 流速为 1.0 mL/min, 柱温 35℃. XRD 采用 Bruker D8 ADVANCE 原位 X 射线粉末衍射仪, 2θ 为 5° ~ 70° 循环伏安实验采用 CHI660 电化学分析仪, 三电极体系, 工作电极为玻碳电极 ($d = 4 \text{ mm}$), 对电极为金片电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE).

1.3 单体合成

1.3.1 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑盐 (5) 的合成



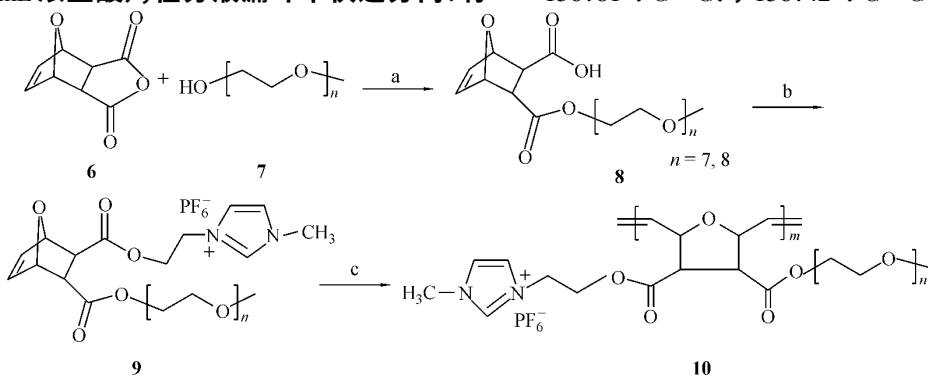
Scheme 1 Synthesis of 1-(2-hydroxy-ethyl)-3-methylimidazolium hexafluoro phosphate

1.3.2 7-氧代-5-羧基-2-降冰片烯甲氧基聚乙二醇酯 (8) 的合成 (见示意图 2) 氮气保护下, 在 250 mL Schlenk 烧瓶中加入 6 (4.98 g, 30 mmol), 7 (10.1 mL, 31.5 mmol), DMAP (0.55 g, 4.5 mmol) 及 120 mL 干燥 CH₂Cl₂, 于 25℃ 搅拌反应 48 h. 过滤, 用 80 mL CH₂Cl₂ 洗涤, 合并滤液, 加入 50 mL 水 (含 0.5 mL 浓盐酸), 在分液漏斗中快速分离. 有

(见示意图 1) 向 250 mL 反应瓶中加入新蒸的 3 (32.8 g, 400 mmol) 与氯乙醇 (38.64 g, 480 mmol), 并加入 150 mL 甲苯, 升温至 110℃, 搅拌回流 8 h, 停止反应. 倒去上层甲苯, 再用 50 mL 甲苯洗 3 次. 向粗产品中加入 50 mL 丙酮, 70℃ 回流搅拌 0.5 h, 静置, 倒去上层溶剂. 重复用丙酮洗涤 2 次, 静置, 冷却, 下层有浅黄色固体析出. 将浅黄色粗产品用乙腈重结晶, 真空干燥 24 h, 得到白色晶体 4, 产率 85%. ¹H-NMR (D₂O, δ): 9.45 (1H), 8.30 (1H), 8.24 (1H), 5.45 (2H), 5.13 ~ 5.11 (3H), 4.76 ~ 4.72 (3H).

向 250 mL 单口瓶中, 加入 KPF₆ (18.4 g, 100 mmol) 和 100 mL 水, 搅拌溶解. 将化合物 4 (13.5 g, 83.3 mmol) 溶解在 60 mL 水中, 冰浴下滴加. 滴加完后升至室温反应 12 h. 脱水, 得淡黄色粘稠液体. 加入 50 mL 丙酮, 过滤, 脱掉丙酮. 真空干燥, 得到 24.5 g 淡黄色粘稠液 5, 产率 90%. ¹H-NMR (D₂O, δ): 8.86 (1H), 7.71 (1H), 7.66 (1H), 4.74 (1H), 4.52 (3H), 4.12 (2H), 4.10 (2H).

机相用水洗数次后, 加无水 Na₂SO₄ 干燥, 脱溶剂, 真空干燥得淡黄色粘稠液体, 产率 58%. ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 6.42 (2H, C=C), 5.33 (1H), 5.18 (1H), 4.36 ~ 4.13 (2H, COOCH₂), 3.73 ~ 3.51 (28H, PEG), 3.37 (3H), 2.81 (2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, δ): 171.14 (C=O), 173.26 (C=O), 136.81 (C=C), 136.42 (C=C), 80.50, 79.72,



Scheme 2 Synthesis of monomer 9 and polymer 10

Reaction conditions: (a) DMAP, CH₂Cl₂, r.t., 48 h; (b) 5, DCC, DMAP, CH₃CN; (c) Grubbs catalyst, ROMP

64.25 ~ 70.91 (PEG), 47.40, 46.43, 31.74.

1.3.3 7-氧代-2-降冰片烯-5,6-二羧酸酯(9)的合成(见示意图 2)

氮气保护下,在 500 mL Schlenk 烧瓶中加入 DCC (36 mmol, 7.43 g)、DMAP (2.7 mmol, 0.33 g) 和 8 (30 mmol, 15.48 g), 并加入 100 mL 干燥的 CH_3CN , 搅拌溶解. 室温下缓慢滴加 5 (30 mmol, 8.16 g) 的 CH_3CN (70 mL) 溶液, 1 h 滴完. 室温搅拌反应 60 h 后, 停止反应. 过滤, 用 CH_3CN 洗涤白色固体. 脱掉溶剂 CH_3CN . 向得到的粘稠液中加入 100 mL 甲苯, 充分搅拌, 静置分层, 倒去上层清液. 重复两次以上操作 (2×25 mL 甲苯). 粘稠物用 100 mL 二氯甲烷溶解, 用水洗 3 次 (3×200 mL), 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥, 脱溶剂, 得黄色粘稠液体. 经柱分离(二氯甲烷/甲醇 20/1), 得到淡黄色粘稠液 12.6 g, 产率 55%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.69 (1H, C_2im), 7.50 (1H, C_4im), 7.34 (1H, C_5im), 6.47 ~ 6.45 (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.23 ~ 5.21 (2H, $2 \times \text{CH}-\text{O}$), 4.55 (1H, COOCH_2), 4.45 (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 4.28 (1H, COOCH_2), 4.18 ~ 4.09 (2H, COOCH_2), 3.90 (3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.66 ~ 3.54 (28H, PEG), 3.36 (3H, $\text{O}-\text{CH}_3$), 2.92 ~ 2.89 (2H, $2 \times \text{CH}-\text{C}=\text{O}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 172.07 ($\text{C}=\text{O}$), 171.11 ($\text{C}=\text{O}$), 136.98 ($\text{C}=\text{C}$), 136.75 ($\text{C}=\text{C}$), 136.10 (C_2im), 123.34 (C_4im), 122.90 (C_5im), 80.50, 80.14, 71.65 ~ 64.41 (PEG), 62.61, 58.73, 48.36, 47.12, 46.63, 36.03.

1.4 开环易位聚合反应

取 10 mL Schlenk 反应管, 加入单体, 抽真空, 用高纯氮气置换 3 次. 加入溶剂, 使单体完全溶解. 另一支 Schlenk 管抽真空用氮气置换 3 次后, 加入催化剂和溶剂. 两支反应管经液氮冷冻-抽真空-充氮气-融化, 循环 3 次, 在氮气氛围下用注射器将催化剂加入到单体中, 在设定温度下搅拌反应到预定时间后, 加入少量终止剂(乙烯基乙醚), 再搅拌 0.5 h 后, 将反应混合物加入到大量的甲醇中, 聚合物沉淀析出. 50℃ 真空干燥至恒重.

2 结果与讨论

2.1 单体的合成

1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑盐(5)是参照文献[20]的方法并加以改进合成的. 在 4 的制备中将反应温度提高, 可缩短反应时间, 而收率仍很高. 常温下将 Cl^- 置换成 PF_6^- 收率也高达 90%.

酸酐用羟基开环成酯是常见的有机反应^[20], 中间体 8 是通过 DMAP 催化下酸酐开环得到的. 由于 6 活性较高, 羟基开环可以在室温下进行. 为了除掉反应体系中的 DMAP 和过量的 mPEG, 用水洗涤多次, 而产物 8 在水中有一定的溶解性, 所以水洗时部分产物损失, 使产率有所降低.

单体 9 的合成是通过带羟基的离子盐化合物 5 和带羧基的化合物 8 脱去小分子水的酯化反应^[7]进行的. 用等摩尔量的 DCC 在少量 DMAP 存在下, 脱水反应可以在常温下进行, 并且所得的产率较高. 反应中 DCC 结合等量的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{H}$ 后, 生成不溶于水、不溶于一般有机溶剂的白色固体, 经过滤可除去. 而过量的 DCC 和 DMAP 可用甲苯及水洗去除.

图 1 为单体 9 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 从图中可以看出, $\delta = 8.69$ 处的化学位移值对应于咪唑环上两个氮之间的 H. $\delta = 7.34 \sim 7.50$ 处对应于咪唑环上双键的两个 H. $\delta = 6.47 \sim 6.45$ 处为降冰片烯环上双键的两个 H. $\delta = 5.23 \sim 5.21$ 处为桥碳上的两个 H. $\delta = 3.66 \sim 3.54$ 处对应于 mPEG 上的 H. 从单体 9 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据来看, $\delta = 171.1 \sim 172.1$ 为两个羰基碳, $\delta = 136.8 \sim 137.0$ 为降冰片烯双键碳, $\delta = 136.1$ 为咪唑环上两个氮之间的碳, $\delta = 122.9 \sim 123.3$ 为咪唑环上的双键碳, $\delta = 64.4 \sim 71.7$ 处为 mPEG 上亚甲基上的碳, $\delta = 80.1 \sim 80.5$ 处为桥碳.

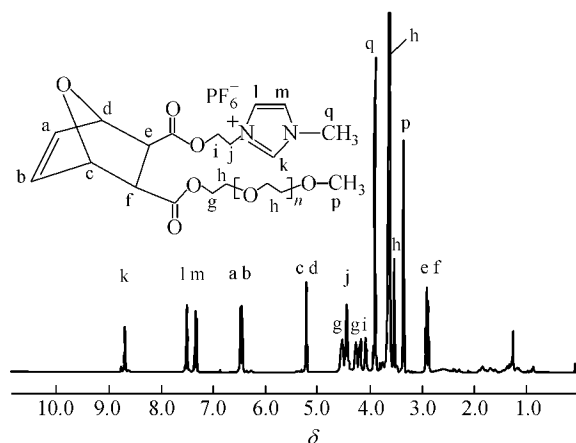


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of monomer 9

2.2 ROMP 反应

比较单体和聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 1 和图 2), 可以看出单体在化学位移 $\delta = 6.4 \sim 6.5$ 处双键上的氢消失, 聚合物链上双键氢移至高场 $\delta = 5.6 \sim 5.8$ 之间, 说明降冰片烯发生了开环易位

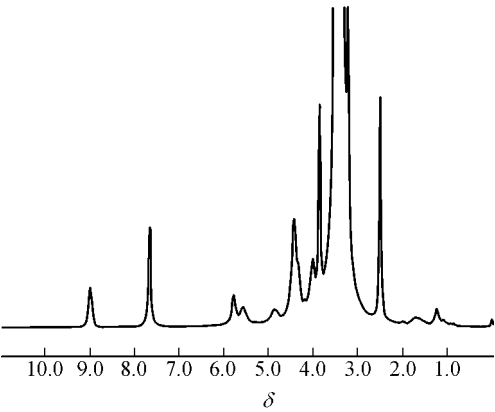


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of polymer 10

聚合反应,生成了主链含五元环和不饱和双键的聚合物。

分别以 1 和 2 为催化剂考察单体在不同条件下的聚合反应,结果见表 1。

Table 1 Ring-opening metathesis polymerization of monomer 9^a

Run	Cat.	Sol.	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	^b M _{n,th} (× 10 ³)	^c M _n (× 10 ³)	M _w /M _n
1	1	CH ₂ Cl ₂	30	12	67.8	52.2	67.3	1.24
2	1	IL ^d	30	12	51.3	39.5	59.4	1.18
3	1	PhCl	30	12	85.9	66.1	71.9	1.28
4	1	PhCl	30	9	84.8	65.3	68.7	1.31
5	1	PhCl	30	6	83.0	56.2	68.3	1.25
6	1	PhCl	30	3	66.5	51.2	65.4	1.33
7	1	PhCl	30	1	48.2	37.1	62.5	1.20
8	1	PhCl	50	9	86.4	66.5	66.5	1.19
9	1	PhCl	10	9	78.7	60.6	67.3	1.25
10	1	PhCl	-10	9	43.9	33.8	51.2	1.22
11	2	PhCl	10	2	91.3	70.3	98.5	1.44
12	2	PhCl	30	2	93.4	71.9	178.0	1.51
13	2	PhCl	50	2	94.7	72.9	158.0	1.46
14	2	PhCl	70	2	93.8	72.2	154.0	1.37
15	2	IL ^d	30	1.0	13.5	10.4	11.2	1.12
16	2	IL ^d	30	1.5	36.5	28.1	29.1	1.10
17	2	IL ^d	30	2.0	78.2	60.2	60.8	1.15
18	2	IL ^d	30	2.5	90.3	69.5	70.3	1.18

^a [M]₀/[C]₀ = 100:1 (mol/mol), M = monomer, C = catalyst, solvent = 1 mL; ^b M_{n,th} = Conv% × [M]₀/[C]₀ × W, W = molecular weight of monomer 9; ^c Determined by GPC in DMF (0.05 mol/L LiBr) relative to polystyrene standard; ^d IL = [BMIIm]PF₆, IL = 0.9 mL, PhCl = 0.1 mL (dissolving for catalyst)

从表中可以看出,催化剂为 1,溶剂分别为 CH₂Cl₂、氯苯(PhCl)和离子液体 IL([BMIIm]PF₆)时(操作 1~3),单体均能聚合且有较高的转化率,其中在氯苯中的转化率最高。在氯苯中,随着聚合时间的延长(操作 7~3),单体转化率增大,9 h 后转化率不再明显增加。聚合物的分子量随之增加,

且在 9 h 内与转化率呈线性关系。随着反应温度的提高(操作 4,操作 10~8),单体转化率增加。聚合物的分子量(GPC 值)与理论计算值差别较小,有一定的可控性,分子量分布(M_w/M_n)窄(1.18~1.33)。

催化剂 2 在氯苯和离子液体中引发单体聚合时,具有不同的特征。在氯苯中(操作 11~14)聚合速率明显加快,几分钟内聚合物大量析出,反应时间大大缩短,单体的转化率都很高。说明 2 比 1 的催化活性高得多,但所得聚合物的分子量远大于理论分子量,分子量分布变宽(1.37~1.51)。可能是只有一部分催化剂引发了聚合反应,使得分子量不可控^[7,8]。但在离子液体中,用 2 引发单体聚合时,单体、聚合物与介质的相容性好,体系呈均相,聚合物不析出。在考察的范围内(操作 15~18),转化率随时间增长而增大,所得聚合物的分子量与理论值基本一致,聚合物的分子量分布变窄(1.10~1.18),说明在离子液体中进行的 ROMP 能够较好地控制聚合物的分子量。

应当指出,从已有的文献报道来看,含强极性基团(—CN)的降冰片烯在 1-甲基-3-丁基咪唑类离子液体 [BMIIm]PF₆ 中不能进行 ROMP,而需在 1,2-二甲基-3-丁基咪唑类离子液体 [BDMIIm]PF₆ 中实现聚合^[17]。本文中合成的含咪唑离子盐侧基的降冰片烯衍生物在 [BMIIm]PF₆ 中却能顺利地进行 ROMP,这与文献报道不同^[16,17],说明咪唑环上 2 位不含甲基的离子液体不会造成 Grubbs 催化剂的毒害,不妨碍其 ROMP 活性。可见,在离子液体中的 ROMP 受单体种类、催化剂活性以及介质的性质等影响很大。

2.3 聚合物的结晶性

通过广角 X-射线衍射(WAXD)图谱(见图 3),可见所得聚合物在 2θ 为 20°附近的衍射峰为宽的弥散峰,表明聚合物为无定形聚合物。聚合物的结晶性影响其导电性,具有柔性链的无定形聚合物的离子扩散能力增强,导电率随之增大。合成的聚合物中有 PEG 柔性侧链,其中氧化乙烯重复单元为 7~8,不易形成枝晶。当 PEG 的氧化乙烯重复单元在 7~8 时电导率最高^[18],可用作聚合物电解质。

2.4 聚合物的热力学性能

图 4 为聚合物的 DSC 曲线,测得聚合物的玻璃化转变温度 T_g 为 -17.34 °C,这是因为侧链上

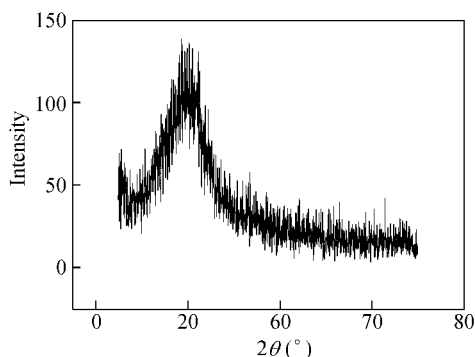


Fig. 3 WAXD pattern of polymer 10

含有氧化乙烯重复单元和咪唑类离子液体,使得玻璃化转变温度较低,有望提高电导率.同时,由于主链上含有五元环,增加了主链的刚性,可以提高聚合物的力学性能.

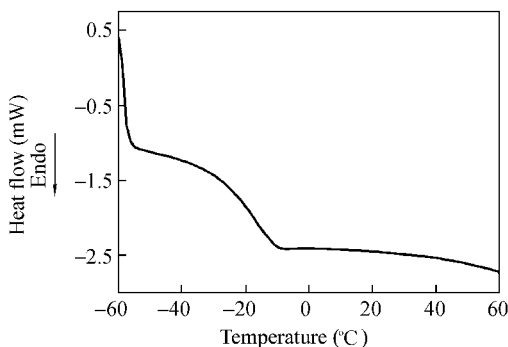


Fig. 4 DSC thermograph of polymer 10

2.5 聚合物的电化学性能

图 5 为涂覆聚合物的玻碳电极在 H_3PO_4 缓冲

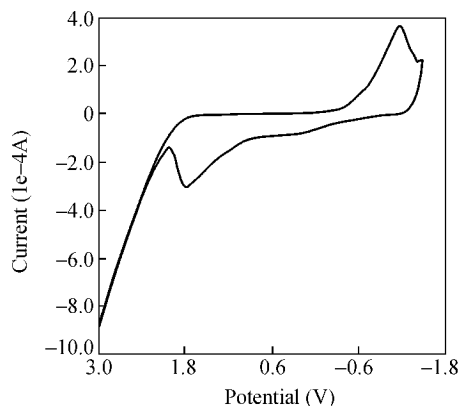


Fig. 5 Cyclic Voltammograms on a polymer film-modified GC electrode in 0.1 mol/L phosphate buffer (pH = 7)
Scan rate is 100 mV/s.

溶液中的循环伏安曲线,其中出现一对氧化还原峰,峰电位分别为 -1.2 V 和 1.8 V ,电化学稳定窗口为 3.0 V .说明聚合物具有电化学活性,以及较宽的电化学稳定窗口.

综上所述,利用 Grubbs 催化剂,对合成的官能化的降冰片烯衍生物单体进行了开环易位聚合.通过改变聚合条件考察了单体在第一代和第二代 Grubbs 催化剂作用下的聚合行为,比较了单体在 2 催化下在有机溶剂和离子液体中的聚合特征. DSC 结果表明聚合物的玻璃化转变温度为 -17.34°C ,循环伏安法测定聚合物的电化学稳定窗口为 3.0 V ,可用作聚合物电解质.

REFERENCES

- 1 Trnka T M, Grubbs R H. Acc Chem Res, 2001, 34: 218 ~ 229
- 2 Watson K J, Anderson D R, Nguyen S T. Macromolecules, 2001, 34: 3507 ~ 3509
- 3 Ilker M F, Schule H, Coughlin E B. Macromolecules, 2004, 37: 694 ~ 700
- 4 Stumpf A W, Saive E, Demonceau A. J Chem Soc Chem Commun, 1995, 1127 ~ 1128
- 5 Lynn, D M, Kanaoka S, Grubbs R H. J Am Chem Soc, 1996, 118: 784 ~ 790
- 6 Percec V, Buchowicz W, Holerca M N. Macromolecules, 2001, 34: 3842 ~ 3848
- 7 Carlise J R, Weck M. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2004, 42: 2973 ~ 2984
- 8 Breitenkamp K, Emrick T. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2005, 43: 5715 ~ 5721
- 9 Weton T. Chem Rev, 1999, 99: 2071 ~ 2083
- 10 Wasserscheid P, Keim W. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 3772 ~ 3789
- 11 Ma H Y, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. Chinese J Polym Sci, 2003, 21: 265 ~ 270
- 12 Biedron T, Kubisa P. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 1237 ~ 1242
- 13 Perrier S, Davis T P, Carmichael A. J Eur Polym J, 2003, 39: 417 ~ 422
- 14 Biedron T, Bednarek M, Kubisa P. Macromol Rapid Comm, 2004, 25(8): 878 ~ 881
- 15 Breaud L, Belanger D, Naudin E. J Phys Chem B, 2002, 106: 10585 ~ 10593
- 16 Csikony S, Fischmeister C, Bruneau C, Horvath I T, Dixneuf P H. New J Chem, 2002, 26: 1667 ~ 1670
- 17 Vygodskii Y S, Shaplov A S, Lozinskaya E I, Filippov O A, Shubina E S, Bandari R, Buchmeiser M R. Macromolecules, 2006, 39: 7821 ~ 7830

- 18 Ohno H, Yoshizawa M, Ogihara W. *Electrochimica Acta*, 2004, 50: 255 ~ 261
19 Allock H R, Laredo W R, Morford R V. *Solid State Ionics*, 2001, 139: 27 ~ 36
20 Dubreuil J F, Bazureau J P. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42: 6097 ~ 6100
21 Percec V, Schlueter D. *Macromolecules*, 1997, 30: 5783 ~ 5790

FUNCTIONALIZATION OF 7-OXANORBORNENE AND ITS RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION

CHEN Fengxiang, SHI Jiaxin, HAN Huijing, DANG Jingya, KONG Yi, XIE Meiran

(*Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062*)

Abstract A novel norbornene derivative containing oxyethylene repeating unit and imidazolium ionic moiety was designed and synthesized. The monomer was polymerized via ring-opening metathesis polymerization initiated by Grubbs catalysts $(PCy_3)_2 Ru(CHPh)Cl_2$ (**1**) and $(SIMes)(PCy_3)Ru(CHPh)Cl_2$ (**2**). The polymerization reactions were conducted in organic solvents as well as in ionic liquid $[BmIm]PF_6$ under various conditions. The results demonstrated that complex **2** possessed higher catalytic activity than complex **1**. The ROMP using **2** as catalyst in organic solvents was not controlled and the resulting molecular weights were much higher than the calculated values, while the polymerization in ionic liquid was homogeneous and the molecular weights of polymers could be preferably controlled. The monomer and the polymers were characterized with NMR spectroscopy, DSC and cyclic voltammetry, respectively. The polymer has a glass transition temperature of $-17.34^\circ C$ and an electrochemical stability window of 3.0 V.

Key words Norbornene derivative, Grubbs catalyst, Ring-opening metathesis polymerization, Ionic liquid