

·研究简报·

含咪唑离子盐的环辛烯在离子液体中环开易位聚合微观研究^{*}

韩会景 刘经纬 黄 炜 宋春梅 张以群 谢美然^{**}

(华东师范大学化学系 上海 200062)

摘 要 用核磁共振方法研究了带电荷的环辛烯单体在离子液体和 CDCl_3 中开环易位聚合反应的微观特征, 根据单体在化学位移 $\delta = 5.66 \sim 5.58$ 处双键氢积分峰面积的减少和聚合物主链上不饱和双键氢移至高场 $\delta = 5.38 \sim 5.39$ 处峰面积积分的增加来表征聚合反应的情况. 检测和记录了单体在有离子液体参与的条件均相聚合反应和在 CDCl_3 中的异相聚合反应过程, 根据在不同反应体系中 Grubbs 第二代催化剂中与 Ru 相连的苯亚甲基上氢在核磁图谱上 $\delta = 19.2$ 处的峰型变化, 探讨在两种介质中的不同聚合行为. 研究表明, 该单体在离子液体介质中的均相聚合有可控聚合的微观特点, 并通过 $\ln[M]_0/[M]$ 与反应时间的关系曲线, 证实了反应的活性特征.

关键词 环辛烯衍生物, 离子液体, 开环易位聚合, 动力学

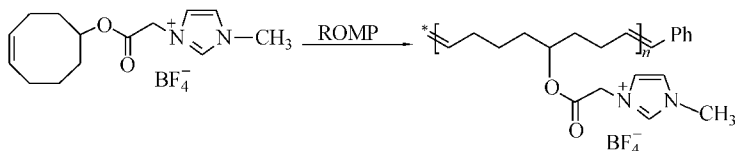
离子液体由于其特殊的离子结构以及不同于分子溶剂的电性能、溶解性能等, 对聚合反应动力学和聚合物的结构性能均有一定影响. 离子液体表现出高极性的特点, 理论上更适合于离子聚合. 然而, 目前在离子液体中的聚合反应研究主要集中于自由基聚合反应. 与普通的有机溶剂相比, 以离子液体为介质的自由基聚合, 具有聚合速度快、聚合物分子量高的特点^[1,2], 同时, 离子液体中增长链自由基寿命较长, 可以制备嵌段聚合物^[3]. 在离子液体中的原子转移自由基聚合 (ATRP)^[4] 和可逆加成断裂链转移 (RAFT)^[5] 聚合反应, 还具有反应温度低、聚合物分子量分布窄以及过渡金属盐易于分离除去等特点, 近年来有较多研究. 但对离子液体中的开环易位聚合 (ROMP) 的研究, 目前仅有少量文献报道^[6,7].

开环易位聚合是高分子结构设计与裁制的一种极其有用的方法, 一直是高分子化学领域的研究热点^[8~10]. 近年来, 我们开展了离子液体中的开环易位聚合研究, 并取得了一些进展^[11,12]. 本文用核磁共振方法研究了带电荷的环辛烯单体在离子

液体和 CDCl_3 中开环易位聚合反应的微观特征, 检测和记录了单体在有离子液体参与的条件均相聚合反应和在 CDCl_3 中的异相聚合反应过程, 初步证实了该单体在离子液体介质中的均相聚合有可控聚合的微观特征, 并通过 $\ln[M]_0/[M]$ 与反应时间的关系曲线, 表明了反应的活性特征.

1 实验方法

NMR 采用 Bruker DPX 500 MHz 型核磁共振波谱仪, 溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS. ^1H -NMR 的观测频率为 500.13 MHz, 所有实验均采用标准脉冲序列, 实验温度为室温. 含咪唑离子盐的环辛烯单体和离子液体 ($[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$) 自制^[12]. 在两支核磁管中, 等量加入 60 mg (178 μmol) 单体, 分别用 0.4 mL 离子液体和 0.4 mL CDCl_3 溶解. 按单体和催化剂的摩尔比约为 20:1, 氮气氛围下用注射器往每支核磁管中加入 0.4 mL 溶有 7 mg (8.3 μmol) Grubbs 第二代催化剂的 CDCl_3 溶液, 将核磁管中反应混合物迅速摇匀, 匀场后立即记录核磁管中单体的聚合情况. 单体聚合反应式如示意图 1 所示.



Scheme 1 Polymerization of the monomer with $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2(\text{CHPh})$

在离子液体中的聚合,采样次数为 48 次,每两分钟记录一次核磁图谱数据,约 10 min 后相邻两张核磁谱图的峰没有变化时结束反应.由于在有机溶剂中的聚合速度较快,每一分钟记录一次核磁图谱数据,采样次数 16 次,约 5 min 后相邻两张核磁谱图的峰没有变化时结束反应.

2 ROMP 反应的微观分析

根据单体在化学位移 5.66 ~ 5.58 处双键氢积分峰面积的减少,聚合物主链上饱和双键氢移至高场 5.38 ~ 5.39 处峰面积积分的增加来表征聚合进行的情况.实验图谱记录如图 1 和图 2 所示,两图中 $t = 0$ min 的谱线分别表示催化剂在 CDCl_3 以及在 $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ 和 CDCl_3 的体积比为 1:1 的溶剂中的出峰,不含单体.

由于单体在 CDCl_3 中聚合得到的聚合物从体

系中析出,所以随着反应的进行,单体和聚合物中质子在核磁图谱上(图 1, $t = 1 \sim 5$ min)的峰表现得很弥散. Grubbs 第二代催化剂中与 Ru 相连的苯亚甲基上氢 ($\text{Ru}=\text{CHPh}$) 在核磁图谱上 $\delta = 19.2$ 处的峰有一个明显的变化过程,即峰型由原来很弥散到随聚合的进行变得很尖锐.吸收峰的弥散可能是由聚合物与溶剂相容性不好,聚合物从溶剂中析出引起的;也可能是聚合初期,由于在有机溶剂中,链的引发速率小于链的增长速率导致增长链长短不一,也就是说聚合物中的 Ru 连接单体的数目不等,表明 Ru 在新形成链中所处的化学环境存在明显差异.随着反应的进行,增长链的长度增加,体系更容易发生相分离,但 $[\text{Ru}]=\text{CH}$ 处于增长链的端基,在溶剂中有一定的溶解(胀)度,且聚合物达到一定链长后,链上单体数目的多

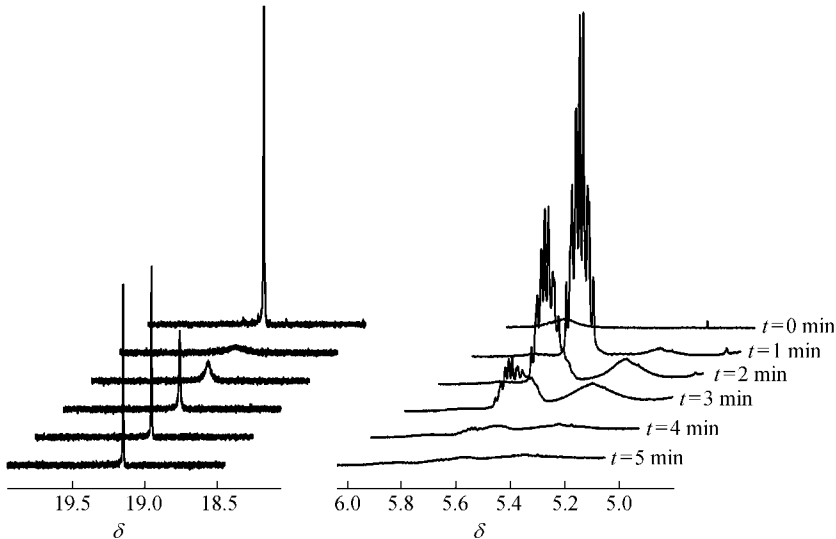


Fig. 1 Stacked ^1H -NMR spectra of the $[\text{Ru}]=\text{CHPh}$ region showing the initiation process of catalyst (left) and the ^1H -NMR spectra of monomer and polymer (right) in CDCl_3

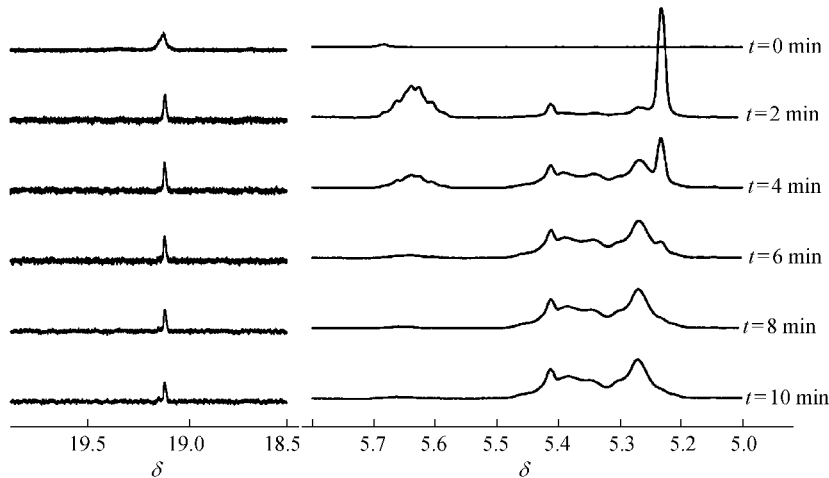
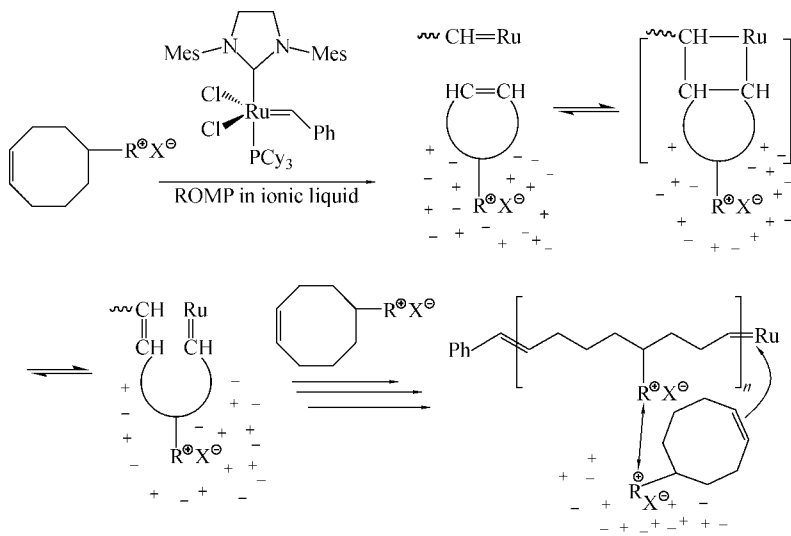


Fig. 2 Stacked ^1H -NMR spectra of the $[\text{Ru}]=\text{CHPh}$ region showing the initiation process of catalyst (left) and the ^1H -NMR spectra of monomer and polymer (right) in ionic liquid

少对端基 $[\text{Ru}] = \text{CH}$ 化学位移的影响变小,所以在单体和聚合物中双键的峰随聚合进行变得越来越弥散时,活性端基 $[\text{Ru}] = \text{CH}$ 上氢的出峰却变得越来越尖锐.

相反,在 $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 中的聚合,单体、聚合物与介质的相容性好,聚合过程中体系呈均相,聚合物不析出.但由于 Grubbs 第二代催化剂在离子液体中不溶,且目前氘代离子液体不易得到,所以在离子液体中 ROMP 的核磁检测要借助于 CDCl_3 来溶解催化剂并确定单体和聚合物上质子的化学位移.在实验的条件下,即离子液体和 CDCl_3 的体积比为 1:1 时,聚合过程中体系呈均相,随反应时间延长单体转化率逐渐增大,表现为在化学位移 $\delta = 5.66 \sim 5.58$ 处单体双键氢峰的积分面积逐渐减少,而聚合物主链上 $\delta = 5.38 \sim 5.39$ 处不饱和双键氢的峰面积积分逐渐增加(图 2).在化学位移 $\delta = 5.22$ 处质子的峰面积随时间延长逐渐减小,而低场 $\delta = 5.28$ 处质子的峰面积随时间延长逐渐增大,它反映的是单体上处于酯基和咪唑环之间亚甲基上的氢从单体转变为聚合物的一个变化过程.整个聚合过程中,Grubbs 第二代催化剂在 $\delta = 19.2$ 处的苯亚甲基上氢在核磁图谱上始终表现为很尖锐的单峰,将 CDCl_3 上氢的积分面积定为 1,Grubbs 第二代催化剂在 $\delta = 19.2$ 处的苯亚甲基上氢的积分面积随反应进行($t = 2 \sim 10 \text{ min}$)分别

为 0.16, 0.15, 0.15, 0.13, 0.13, 积分面积基本不变.说明聚合过程中,聚合物活性链的浓度恒定.可见,用 Grubbs 第二代催化剂引发含咪唑离子盐的环辛烯单体在有机溶剂和离子液体中聚合时,具有不同的特征,这与前文的研究结果一致^[12].即在离子液体中的 ROMP 聚合物,通过核磁共振氢谱测得的分子量与理论值基本一致,分子量分布 (M_w/M_n) 相对较窄 ($\text{PDI} < 1.4$).与有机溶剂中的聚合相比,在离子液体中的 ROMP 反应速率变慢但具有较好的控制性.上述结果可能来自两个方面,其一是单体带有电荷,聚合过程中,电荷之间相斥的作用力使得单体不易靠近带有同种电荷的增长链,不利于单体的配位和增长,反应过程如示意图 2;其二是离子液体的粘度比有机溶剂高,同样也减少了单体和增长链接触的机会.这两方面的原因都使得聚合过程中,链的增长速率减小.所以,与有机溶剂中的聚合相比,增长速率变小而趋近于引发速率,表现为在离子液体中的聚合速率相对较慢,但在分子量和分子量分布上,有较好的控制性.同时,离子液体的粘度高,增长链通过扩散会聚而发生碰撞的几率比在有机溶剂中小,抑制了增长链因发生“回咬”而失活的可能性,使增长链的寿命延长,有利于反应的调控和利用(如制备嵌段共聚物)^[13].



Scheme 2 Reaction mechanism of ring-opening metathesis polymerization of charged monomer in ionic liquid

图 3 是在离子液体中开环易位聚合时 $\ln[M]_0/[M]$ 与反应时间的关系曲线.其中 $[M]_0$ 、 $[M]$ 分别为聚合反应时间为 0、 t 时反应体系中单

体的浓度,将 CDCl_3 上氢的积分面积定为 1, t 时刻单体和聚合物的峰面积之和表示起始单体的浓度,即 $[M]_0$ 的大小;单体的峰面积表示该时刻单

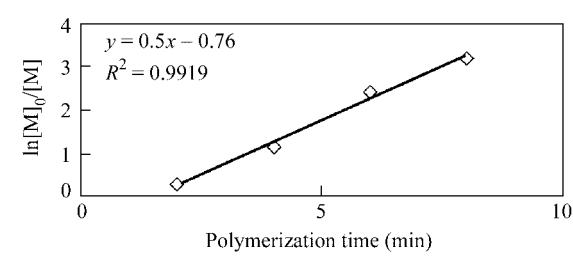


Fig. 3 Plot of $\ln[M]_0/[M]$ versus polymerization time in ROMP in $[BMIIm]PF_6$

体的浓度,即 $[M]$ 的大小.由图 3 可见, $\ln[M]_0/[M]$ 与反应时间呈现良好的线性关系,

即呈现一级反应的动力学规律,而且聚合过程中活性种的浓度基本上保持恒定,即基本不存在链终止和链转移反应,这是可控聚合的重要特征.但由于图谱的记录相对于反应存在一定延时,即匀场过程中反应已经开始,所以使得直线不通过原点.

由于在 $CDCl_3$ 中的聚合反应,聚合物和介质相容性不好,难以用积分的方法准确计算得到聚合物和单体上特征氢的积分面积(图 1),无法给出单体浓度随时间变化的关系曲线.

REFERENCES

1 Zhang H W, Hong K L, Mays J M. Polym Prep, 2001, 42 583 ~ 584

2 Hong K L, Zhang H W, Mays J M. Chem Commun, 2002, 13 1368 ~ 1369

3 Zhang H W, Hong K L, Mays J W. Macromolecules, 2002, 35 5738 ~ 5741

4 Ding S, Radosz M, Shen Y. Macromolecules, 2005, 38 5921 ~ 5928

5 Ma H Y, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41 143 ~ 151

6 Csihony S, Fischmeister C, Bruneau C, Horva'th I T, Dixneuf P H. New J Chem, 2002, 26 1667 ~ 1670

7 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

8 Bielawski C W, Benitez D, Grubbs R H. J Am Chem Soc, 2003, 125 8424 ~ 8425

9 Kong B, Lee J K, Choi I S. Langmuir, 2007, 23 6761 ~ 6765

10 Ilker M F, Schule H, Coughlin E B. Macromolecules, 2004, 37 694 ~ 700

11 Chen Fengxiang(陈凤香), Shi Jiaxin(史佳鑫), Han Huijing(韩会景), Dang Jingya(党靖雅), Kong Yi(孔毅), Xie Meiran(谢美然). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (4) 383 ~ 388

12 Han H J, Chen F X, Yu J H, Dang J Y, Ma Z, Zhang Y Q, Xie M R. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45 3986 ~ 3993

13 Xie M R, Han H J, Wang W Z, He X H, Zhang Y Q. Macromol Chem Phys, 2008, 209 544 ~ 550

KINETICS OF RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION OF CYCLOOCTENE DERIVATIVE IN IONIC LIQUID

HAN Huijing, LIU Jingwei, HUANG Wei, SONG Chunmei, ZHANG Yiqun, XIE Meiran

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

Abstract Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) is a widespread tool to synthesize well-defined and highly functionalized polymers. Recently, the ROMP of 5-substituted cyclooctene with the pendant of imidazolium salt catalyzed by Grubbs second generation catalyst $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{SIMes})(\text{CHPh})]$ in CH_2Cl_2 and ionic liquid was reported. The polymerization, which was carried out in CH_2Cl_2 , afforded much higher number average molecular weights (M_n) and a much broader molecular weight distribution (PDI) than those expected for a living polymerization. These results imply that, with functionalized cyclooctene monomer propagation is significantly faster than initiation resulting in a poor initiation efficiency. Additionally, the broadening PDI of polymers may be due to its propensity to perform intramolecular backbiting reactions. This is a general phenomenon in ROMP initiated with $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{SIMes})(\text{CHPh})]$ in conventional organic solvents. However, the polymerization, which was carried out in ionic liquid, afforded improved control over the molecular weight and polydispersity of the resultant product (PDI < 1.4). This polymerization showed many of the characteristics of a living system which prompted us to look more closely at the kinetics of this particular system.

The first investigation for kinetics of the initiation and propagation of ring-opening metathesis polymerization of 3-methyl-1-[(5-cyclooctenyl) oxycarbonylmethylene]-imidazol-1-ium tetrafluoroborate catalyzed by $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{SIMes})(\text{CHPh})]$ in ionic liquid and CDCl_3 was carried out by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy measurement. The decrease in the monomer concentration over time was tracked by the monitoring of the decrease in the resonance of the alkenes protons on the cyclooctenes ring which appeared at $\delta = 5.5 \sim 5.7$ relative to an internal standard of CDCl_3 . These proton signals shifted upfield to approximately $\delta = 5.38 \sim 5.39$ as the undertaking of reaction, this indicated that the polymerization had occurred, and the monomer had turned to be polymer. The polymerization performances were much different in CDCl_3 and ionic liquid. $^1\text{H-NMR}$ studies have revealed that the initiating carbene, which shows a signal for the alkylidene proton at $\delta = 19.2$ in CDCl_3 , is converted into the propagating carbene with a remarkable peak change from broad to sharp over time. The multiplicity and broadening of the resonances are consistent with a multiplicity of overlapping environments associated with irregular living chain terminal. The polymerization was also monitored by $^1\text{H-NMR}$ in ionic liquid, within the limits of NMR sensitivity, signals attributed to the propagating carbene ($\delta = 19.2$) maintained a relatively same intensity throughout the polymerization which meant a constant concentration for the living propagating chain. The plot of $\ln[M]_0/[M]$ versus reaction time was found to be linear in ionic liquid, and the results demonstrated the absence of chain termination on the timescale of the polymerization and showed the polymerization was conducted with living characteristics. The reaction kinetic equation for the polymerization process in ionic liquid was also determined.

The exact nature of the propagating species in ROMP is unknown, but we assume that the living characterization is ascribed to the relatively slow propagation of monomer because of the interaction between the charge of monomer and medium of ionic liquid.

Keywords Cyclooctene derivative, Ionic liquid, Ring-opening metathesis polymerization (ROMP), Kinetics