

离子液体负载钌络合物的合成及其催化环烯烃开环易位聚合*

党靖雅 陈凤香 韩会景 贺小华 张以群 谢美然**

(华东师范大学化学系 上海 200062)

摘 要 设计合成了含离子液体的吡啶配体 1,2-二甲基-3-乙氧基吡啶六氟磷酸盐咪唑离子液体,在丙酮:石油醚 = 3:1 的混合溶剂制备了含咪唑的离子液体.该离子液体可以做配体与 Grubbs 第二代催化剂反应,制备离子液体负载的钌催化剂,利用 (^1H , ^{13}C , ^{31}P)-NMR、元素分析等方法对合成的化合物和催化剂进行表征,催化剂中与钌连接的苯亚甲基上氢 ($\text{Ru}=\text{CH}-\text{Ph}$) 的振动峰由原来第二代催化剂的 $\delta = 19.2$ 移至 $\delta = 16.27$,在 $\delta = -143.3$ 处只出现 PF_6^- 中磷的信号峰, PCy_3 的信号消失,表明 PCy_3 已经被置换完全,得到了新的催化剂.通过 ICP 测定含吡啶配体的离子液体负载的催化剂在混合物中的含量为 14 wt%.该催化剂在丙酮、甲醇、咪唑类离子液体等极性溶剂中易于溶解,解决了 Grubbs 催化剂在离子液体中不溶解的问题,实现了在纯离子液体中均相 ROMP 反应.考察了催化剂对不同极性单体在离子液体 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中的开环易位聚合反应,非极性的环辛烯、含有中等极性取代基的 5-羟基环辛烯单体以及含强极性取代基的 5-腈基-2-降冰片烯单体的转化率分别为 96%、73% 和 51.7%.利用凝胶渗透色谱(GPC)测定了聚合物的分子量及分子量分布.

关键词 开环易位聚合, 吡啶基配体, 离子液体负载钌催化剂, 极性单体

开环易位聚合(ROMP)是合成新型官能化聚合物极其有效的一种方法^[1,2].在 ROMP 中,催化剂是影响单体聚合极其重要的因素. Grubbs 催化剂只在二氯甲烷、苯、甲苯等非极性溶剂中有很好的溶解性,而在极性溶剂如醇类、离子液体中溶解性不好,这就限制了其在极性溶剂中的 ROMP 反应.通过调整催化剂的配体结构,可以改变其溶解性及催化性能.近年来,文献报道了以聚乙二醇(PEG)为配体对 Grubbs 催化剂进行负载,得到水溶性催化剂,并考察了水溶性单体的 ROMP 反应^[3~5].另有文献报道了咪唑类离子液体负载的 Hoveyda 催化剂^[6],用于二烯烃在离子液体介质中的闭环易位(RCM)反应.目前尚少有咪唑类离子液体负载的 Grubbs 催化剂.

近几年来,我们在研究环烯烃单体在离子液体中的聚合时,也遇到了催化剂的溶解性问题,为达到均相体系,需加入少量有机溶剂(如 CH_2Cl_2)溶解催化剂^[7,8].因此,本文设计合成了含离子液体的吡啶配体,使之与第二代 Grubbs 催化剂反应,得到离子液体负载的钌催化剂,并考察了该催化剂在离子液体中对不同极性单体的开环易位聚合反应.

1 实验部分

1.1 主要原料及纯化

1,2-二甲基咪唑,98%, Alfa Aesar ;对甲苯磺酰氯,CP,上海凌峰化学试剂有限公司 ;4-羟基吡啶,AR,青岛裕达精细化工有限公司 ; KPF_6 , AR, 上海试剂公司 ;Grubbs 第二代催化剂, (SIMes)-(PCy_3) $\text{Ru}(\text{CHPh})\text{Cl}_2$, Aldrich,直接使用 ;二氯甲烷经氢化钙干燥,使用前蒸馏 ;丙酮使用前经无水氯化钙预干燥后,加入五氧化二磷回流干燥.离子液体,1-甲基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐($[\text{BMIm}]\text{BF}_4$),自制.

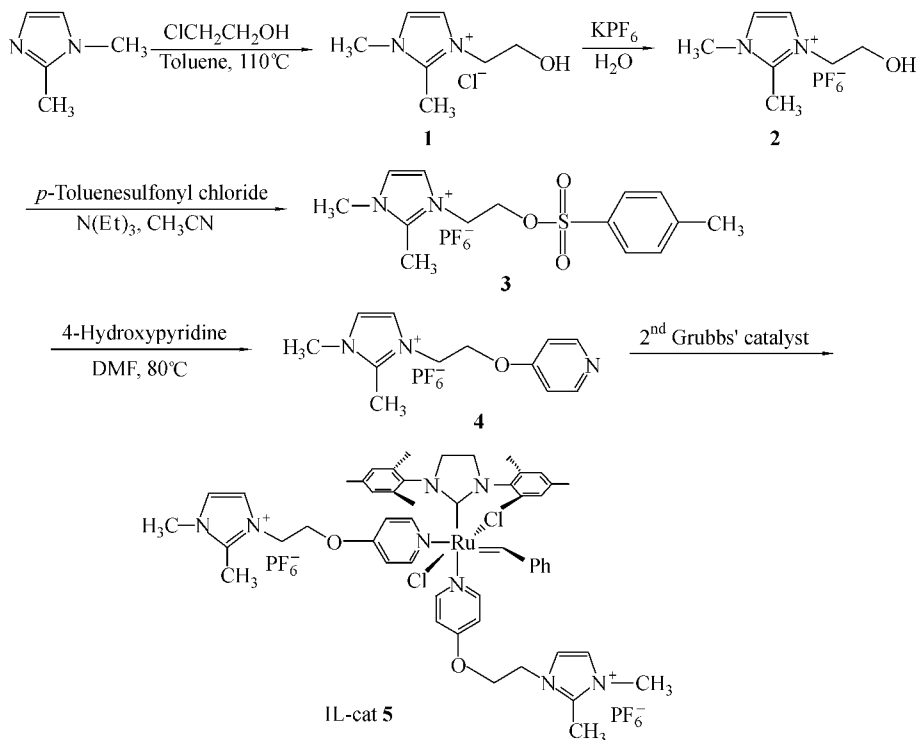
1.2 仪器及表征

NMR 采用 Bruker DPX 500MHz 型核磁共振波谱仪,内标 TMS, 溶剂 D_2O 和 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, ^{31}P -NMR 的内标为 85% 的 H_3PO_4 ;分子量测试采用 Perkin Elmer Series 200 型凝胶渗透色谱仪,5 μm + 10 μm 串联柱,聚苯乙烯标样,DMF 为流动相(0.05 mol/L LiBr),流速为 1.0 mL/min,柱温 70 $^\circ\text{C}$;钌含量测试采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP),型号 IRIS Intrepid II XSP.

* 2007-07-10 收稿,2007-09-20 修稿 国家自然科学基金(基金号 20474017)资助项目 ;** 通讯联系人, E-mail : mxie@chem.ecnu.edu.cn

1.3 含离子液体的吡啶配体(4)及其负载的钌催化剂(IL-cat 5)的合成

1.3.1 1,2-二甲基-3-羟乙咪唑离子液体(2)的合成(见示意图 1) 向 250 mL 反应瓶中加入 1,2-二甲基咪唑(19.2 g, 200 mmol)和氯乙醇(16.1 mL, 240 mmol), 用 20 mL 甲苯溶解, 110℃ 反应 8 h, 停止反应, 静置, 倒去上层甲苯. 再用甲苯洗 3 次(20 mL × 3). 向粗产品中加入 20 mL 丙酮, 70℃ 回流搅拌 30 min, 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, 得到白色晶体, 真空干燥得到化合物 1(27.5 g, 产率 78%). $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , δ): 7.35 (d, 2H, $\text{N}-\text{CH}=\text{HC}-\text{N}$), 4.22 (t, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 3.87 (t, 2H, CH_2-OH), 3.74 (s, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 2.56 (s, 3H, $\text{C}-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , δ): 146.36 ($\text{N}-\text{C}-\text{N}$), 123.76, 122.39 ($\text{HC}=\text{CH}$), 61.31 (CH_2-OH), 51.53 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 36.12 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 10.53 ($\text{C}-\text{CH}_3$).



Scheme 1 Syntheses of pyridyl ligand 4 and ionic liquid-supported Grubbs catalyst IL-cat 5

1.3.2 1,2-二甲基-3-对甲苯磺酸乙酯六氟磷酸盐咪唑离子液体(3)的合成(见示意图 1) 氮气保护下, 向 250 mL Schlenk 反应瓶中加入 2 (5.72 g, 20 mmol), 用 35 mL 乙腈溶解, 然后加入三乙胺(3.4 mL, 24 mmol), 冰水浴冷却. 对甲苯磺酰氯(4.58 g, 24 mmol)用 25 mL 乙腈溶解, 冰浴条

36.12 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 10.53 ($\text{C}-\text{CH}_3$).

将 KPF_6 (10.6 g, 60 mmol) 溶解在 80 mL 水中, 用冰水浴冷却, 然后将化合物 1 (13.2 g, 72 mmol) 的 50 mL 水溶液缓慢滴入. 滴加完后逐渐升至室温反应 12 h, 停止反应. 脱去溶剂水, 得到浅黄色粘稠液体(含有白色固体). 用 50 mL 丙酮溶解, 过滤, 滤液用无水硫酸钠干燥, 脱掉溶剂后得无色粘稠液体, 真空干燥, 得到化合物 2 (14.2 g, 产率 83%). $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , δ): 7.40 (d, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$), 4.27 (t, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 3.94 (t, 2H, CH_2-OH), 3.80 (s, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 2.62 (s, 3H, $\text{C}-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , δ): 146.36 ($\text{N}-\text{C}-\text{N}$), 123.76, 122.39 ($\text{HC}=\text{CH}$), 61.31 (CH_2-OH), 51.53 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 36.12 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 10.53 ($\text{C}-\text{CH}_3$); $^{31}\text{P-NMR}$ (D_2O , δ): -144.4 (PF_6^-).

件下滴加. 滴加完后, 维持 0 ~ 5℃ 反应 1 h, 再升至室温反应 10 h, 停止反应. 过滤, 脱掉溶剂, 得固体和深色粘稠液, 用 100 mL CH_2Cl_2 溶解, 水洗多次后, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥. 脱去 CH_2Cl_2 得棕黄色固体, 将固体用丙酮: 乙醚 = 2:1 重结晶得浅黄色固体, 真空干燥得到产物 4.84 g, 产率

55.5%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$, δ): 7.76 (2H, $\text{HC}=\text{CH}$ im), 7.57 (2H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}-\text{C}-\text{S}$), 7.51 (2H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}-\text{C}-\text{CH}_3$), 4.68 (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 4.53 (2H, CH_2-O), 3.96 (3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 2.76 (3H, $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$), 2.48 (3H, $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$, δ): 146.65 ($\text{C}_{\text{aryl}}-\text{CH}_3$), 146.49 (C_2 im), 133.33 ($\text{C}_{\text{aryl}}-\text{S}$), 131.11 ($2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}-\text{C}_{\text{aryl}}-\text{CH}_3$), 128.62 ($2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}-\text{C}_{\text{aryl}}-\text{S}$), 123.75 (C_4 im), 122.31 (C_5 im), 69.01 (CH_2-O), 48.00 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 35.70 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 21.54 ($\text{C}_{\text{aryl}}-\text{CH}_3$), 9.91 ($\text{C}-\text{CH}_3$).

1.3.3 2,3-二甲基-1-[2-(4-吡啶氧基)乙基]咪唑六氟磷酸盐(4)的合成(见示意图1) 氮气保护下,向 100 mL Schlenk 反应瓶中加入 4-羟基吡啶(0.58 g, 6.05 mmol)和碳酸钾(1.25 g, 9.08 mmol),用 20 mL DMF 溶解,升温至 80°C 反应 5 h. 然后滴加 3(2.20 g, 5.00 mmol)的 DMF(10 mL)溶液, 80°C 搅拌 4 天,停止反应,体系为棕褐色. 冷却过滤,除去溶剂,加入 30 mL 丙酮搅拌,过滤除去不溶物,脱去丙酮,剩余褐色固体用丙酮:乙酸乙酯 = 1:1 重结晶,得淡黄色晶体,真空干燥得到产物 0.78 g, 产率 43%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$, δ): 8.40 (2H, $2 \times \text{CH}_{\text{py}}-\text{N}$), 7.75 ~ 7.63 (2H, $\text{CH}=\text{CH}$ im), 6.95 (2H, $2 \times \text{CH}_{\text{py}}-\text{C}-\text{O}$), 4.83 (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 4.57 (2H, CH_2-O), 3.97 (3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 2.95 (3H, $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$, δ): 165.46 ($\text{C}_{\text{py}}-\text{O}$), 152.63 ($2 \times \text{CH}_{\text{py}}-\text{N}$), 147.63 (C_2 im), 124.20 (C_4 im), 123.21 (C_5 im), 111.71 ($2 \times \text{CH}_{\text{py}}-\text{C}-\text{O}$), 67.62 (CH_2-O), 49.02 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 36.27 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 10.70 ($\text{C}-\text{CH}_3$); EA(%): C 39.73, H 4.61, N 11.73 (calc: C 39.68, H 4.44, N 11.57).

1.3.4 含离子液体的吡啶配体负载的钌催化剂(IL-cat 5)的合成(见示意图1) 高纯氮保护下,向 10 mL Schlenk 管中加入配体 4(145 mg, 0.40 mmol),向另一支管中加入第二代 Grubbs 催化剂(44.2 mg, 0.050 mmol),两管分别抽真空充氮气,置换 3 次. 用 1.2 mL 干燥脱氧的丙酮溶解配体 4,用 1 mL 干燥的 CH_2Cl_2 溶解催化剂,两支反应管经液氮冷冻—抽真空—充氮气—融化后,在氮气氛围下将催化剂溶液滴加到配体溶液中. 常温下搅拌,体系逐渐由红棕色变墨绿色,反应

4 h,停止反应. 氮气保护下减压脱掉溶剂,得绿色固体. 加入 1 mL CH_2Cl_2 ,溶液为黄绿色,不溶固体为绿色,静置,吸出上层清液,弃之. 剩余固体分别用少许 CH_2Cl_2 和己烷洗涤一次,减压干燥得绿色固体(该固体为配体 4 和 IL-cat 5 的混合物). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$, δ): 16.27 (1H, $\text{Ru}=\text{CH}-\text{Ph}$), 9.36 (1H, $\text{CH}-\text{Ru}$), 7.97 ~ 8.11 (CH_{py}), 7.73 ~ 7.62 (CH im = CH im), 7.43 ~ 7.35 (CH_{aryl}), 6.5 (CH_{py}), 5.94 ~ 5.91 (CH_2), 5.54 ~ 5.51 (CH_2), 4.80 (CH_2), 4.54 (CH_2), 4.00 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 2.97 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 2.88 ~ 2.71 (CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$, δ): 212.64 ($\text{N}-\text{CH}-\text{Ru}$), 165.01 ($\text{C}_{\text{py}}-\text{O}$), 152.11 ($2 \times \text{CH}_{\text{py}}-\text{N}$), 146.63 (C_2 im), 141.64, 138.57, 130.35, 129.94, 128.87, 124.39 (C_4 im), 124.11, 123.59, 123.46, 122.53 (C_5 im), 118.57, 111.34 ($2 \times \text{CH}_{\text{py}}-\text{C}-\text{O}$), 110.92, 69.27, 67.17 (CH_2-O), 54.91, 48.31 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 35.65 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 20.21, 18.85, 10.85 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 10.08; $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$, δ): -143.3 (PF_6^-); ICP 催化剂 IL-cat 5 的含量为 14 wt%.

1.4 开环易位聚合反应

取 10 mL Schlenk 管,抽真空,充入高纯氮气,加入环烯烃单体和离子液体溶剂 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ (0.5 mL). 另一 Schlenk 管中同样抽真空充氮气,加入制备的离子液体负载催化剂并用溶剂 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ (1.0 mL) 溶解,两管经液氮冷冻,抽真空,充氮气,融化,循环 3 次,在氮气氛围下将催化剂加入到单体溶液中,于设定温度搅拌反应到预定时间后,加入少量乙烯基乙醚终止剂,再搅拌 30 min,将反应混合物滴加到大量的甲醇中,聚合物沉淀析出. 50°C 真空干燥至恒重.

2 结果与讨论

2.1 配体的合成

1,2-二甲基-3-羟乙基咪唑离子液体 2 的合成按文献[7]进行, 2 的 $^{31}\text{P-NMR}$ 谱中在 $\delta = -144.4$ 附近出现一个磷信号,说明分子中 PF_6^- 阴离子的存在,进一步证明离子液体发生了从 Cl^- 到 PF_6^- 的置换.

离子液体 2 与对甲苯磺酰氯反应后,将 2 中的 OH 官能团转变为容易离去的 OTs 基团,得到化合物 3.

配体 4 的合成是利用 4-羟基吡啶与含易离去基团(OTs)的化合物 3 在 K_2CO_3 催化下进行的^[9]. 反应所得粗产物在丙酮:乙酸乙酯 = 1:1 溶剂中重结晶即可得到无色晶体.

在丙酮:乙酸乙酯 = 1:1 或丙酮:石油醚 = 3:1 混合溶剂中可缓慢生长得到 4 的无色单晶,这是首次培养出含咪唑离子液体的有机化合物单晶.通过 X-ray 衍射对晶体结构进行测试,配体 4 的晶体为单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$, $a = 1.2469$ (5) nm, $b = 1.6470$ (7) nm, $c = 0.7943$ (3) nm, $\beta = 106.691$ (5)°, $V = 1.5625$ (11) nm³.在配体 4 的分子结构中,六氟磷酸根(PF_6^-)以无序结构位于咪唑离子液体骨架周围,分子间通过弱的 C—H $\cdots$ N 氢键和 C—H $\cdots$ F 氢键相互作用,形成堆积结构^[10].

本文补充给出了配体 4 详细的表征数据,如实验部分和图 1 所示.配体 4 的结构明确,纯度高,元素分析也得到了相同的结果.

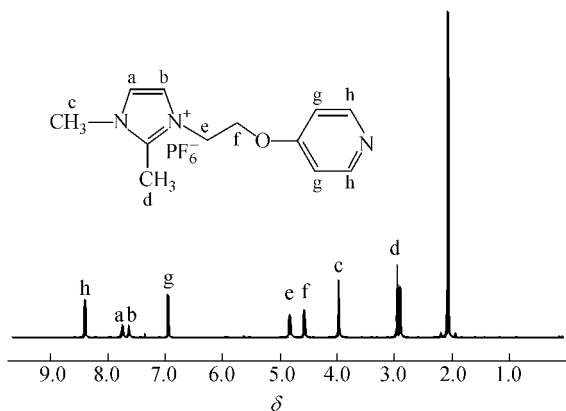


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of pyridyl ligand 4

2.2 离子液体负载催化剂的合成

在合成吡啶配位的含离子液体的催化剂 5 时,配体需要大大过量,选择配体与第二代 Grubbs 催化剂的配比为 8:1,有利于配体与催化剂的 Ru 配位,而将原来的配体 PCy_3 置换.由于配体 4 大大过量,其溶解性又与催化剂 5 很相似,不便分离出催化剂的纯物质,制备得到的是催化剂 5 和过量配体的混合物,这类催化剂通常是直接用于聚合反应^[4].图 2 为所得催化剂混合物的 ^1H -NMR 谱图,第二代 Grubbs 催化剂在 $\delta = 19.2$ 处的苯亚甲基上氢的振动峰消失,而在 $\delta = 16.27$ 处出现新的振动峰,说明钌已与吡啶配位,使得苯亚甲基上氢的振动发生位移.5 的 ^{31}P -NMR 谱(图 3)中只在 δ

= -143.3 处出现 PF_6^- 中磷的信号峰,原催化剂中 $\delta = 36.6$ 处 PCy_3 的信号已经消失,说明 PCy_3 已经完全被配体 4 置换,而形成了新的催化剂. ICP 法测定钌含量为 4.1×10^{-6} wt%,相当于催化剂 IL-cat 5 的含量为 14 wt%.

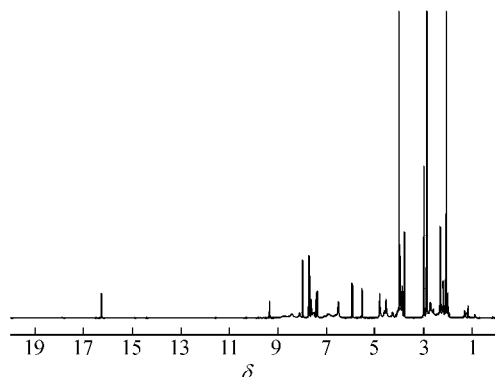


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of catalyst IL-cat 5

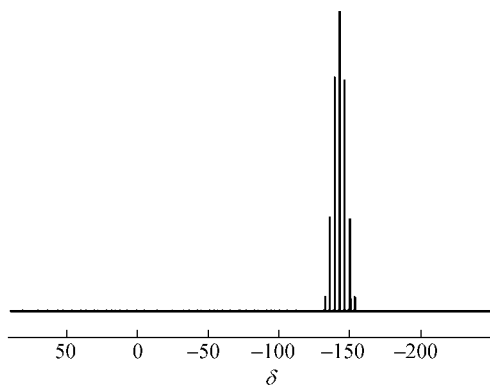


Fig. 3 ^{31}P -NMR spectrum of catalyst IL-cat 5

2.3 离子液体负载催化剂的 ROMP 反应

Grubbs 催化剂经离子液体负载后,可以溶解到甲醇、丙酮、离子液体等极性溶剂中,为考察单体在纯的离子液体中的 ROMP 反应创造了条件.分别考察了催化剂 5 对环辛烯(单体 1),5-羟基环辛烯(单体 2),5-腈基降冰片烯(单体 3)的开环易位聚合反应.

从表 1 中可以看出,经离子液体负载后的催化剂 IL-cat 5 在离子液体 $[BmIm]BF_4$ 中对环辛烯单体 1 的催化效率达 96%,表明该催化剂对于无取代基的非极性环烯烃单体具有较高的反应活性.对于含有中等极性取代基的 5-羟基环辛烯单体 2,在 $[BmIm]BF_4$ 中反应 1 h 和 3 h 的单体转化率分别为 40.3% 和 73.0% 而在 CH_2Cl_2 中聚合时(序号 4),反应 3 h 的单体转化率仅为 52.0%.可能是在离子液体中,催化剂和单体形成均相体系,

随着反应的进行,体系变粘稠,但无聚合物析出,单体与催化活性中心保持充分接触,并具有很好的相容性,单体转化率相应提高.而在 CH_2Cl_2 中

聚合时,聚合物很快析出,增长活性中心被包裹,影响单体与其接近及配位增长,导致单体转化率降低.

Table 1 ROMP of monomers catalyzed with IL-cat 5 in [BMIm]BF₄

No.	Monomer	[M] ₀ /[Cat] ₀	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	<i>M</i> _{n,th} ^a (× 10 ³)	<i>M</i> _{n,NMR} ^b (× 10 ³)	<i>M</i> _{n,GPC} (× 10 ³)	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n
1	1	300	30	1	96.0	31.6	35.4	41.3 ^c	1.48
2	2	300	30	1	40.3	15.2	17.0	24.0 ^c	1.42
3	2	300	30	3	73.0	27.6	30.2	35.6 ^c	1.35
4 ^d	2	300	30	3	52.0	19.6	22.3	29.1 ^c	1.66
5	3	150	60	3	18.2	3.25	2.74	3.62 ^c	1.14
6	3	300	30	3	12.5	4.46	3.09	7.77 ^c	1.17
7	3	300	60	3	38.3	13.7	13.9	21.1 ^c	1.37
8	3	300	80	3	51.7	18.4	17.9	20.6 ^c	1.43
9	3	300	60	24	39.2	14.0	14.3	—	—
10	3	500	60	3	36.5	21.7	23.5	33.5 ^c	1.82
11	3	700	60	3	35.9	29.9	31.2	—	—

^a $M_{n,th} = \text{Conv}(\%) \times [\text{M}]_0/[\text{C}]_0 \times W$, W = molecular weight of monomer; ^b Determined by ¹H-NMR; ^c Determined by GPC in THF relative to polystyrene standard; ^d CH_2Cl_2 as the solvent; ^e Determined by GPC in DMF (0.05 mol/L LiBr) relative to polystyrene standard

对于含有强极性取代基(—CN)单体 3,在相同温度相同时间条件下(序号 5, 7, 10,11),单体与催化剂的摩尔比为 300:1 时,单体的转化率最高;摩尔比为 150:1 时,单体的浓度较低,反应速度较慢,转化率不高;摩尔比大于 300:1 时,单体的转化率不再增加.随着温度的升高,单体的转化率相应增加(序号 6~8).同时,聚合反应在 3 h 内(序号 7)基本停止,延长反应时间至 24 h(序号 9),单体的转化率无明显增加.可能是由于—CN 与 Ru 之间存在配位作用,在一定程度上限制了环烯烃双键与 Ru 配位增长的聚合反应.表 1 的数据显示,随着单体中所含官能团的极性增大,单体转化率明显减小(序号 1, 2, 6).

从文献 [11] 报道来看,在用吡啶配位的 Grubbs 催化剂催化含强极性基团(—CN)的降冰片烯时,需在 2-位被甲基封位的咪唑类离子液体 1,2-二甲基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐 ([BDMIIm]PF₆)中才能实现聚合,且转化率在较高温度下反应 4 h 后仅为 22%.本文将离子液体引入到吡啶配体上,然后与 Grubbs 催化剂配位,得到的含离子液体的钌催化剂 IL-cat 5,在 2-位不含甲基的咪唑离子液体 [BMIm]BF₄ 中能顺利地催化该单体进行 ROMP 反应,且转化率可达 51.7%.

与文献 [11,12] 报道相比较,本文的研究结果能够说明 3 点,一是咪唑环上 2-位不含甲基的离子液体与 Ru 的配位很弱而易于解配位,不会造成对 Grubbs 催化剂的毒害,不妨碍其 ROMP 活

性,这类离子液体是进行 ROMP 反应的合适介质,在离子液体中反应的单体转化率比有机溶剂中的高,这是在 ROMP 和自由基聚合^[13]中的普遍现象;二是制备催化剂时,由于含离子液体的吡啶配体已经与 Ru 配位,避免了聚合反应时单体中强极性基团(如—CN)与 Ru 配位而使催化剂失活,因此该催化剂对强极性单体表现出良好的催化活性;三是催化剂经离子液体负载后,在离子液体中能够完全溶解,使得单体、催化剂与离子液体 [BMIm]BF₄ 形成均相的反应体系,解决了 Grubbs 催化剂在离子液体中不溶而需加入少量有机溶剂(如 CH_2Cl_2)溶解催化剂的问题,且均相体系中单体与催化剂的活性中心可以充分接触,使得单体转化率高出文献值 1 倍以上.

表 1 显示,聚合物的分子量($M_{n,NMR}$)随着单体的转化率增加而增大,且与理论分子量($M_{n,th}$)基本一致,分子量分布较窄(PDI < 1.5),说明在离子液体介质中进行 ROMP 反应时能够实现对聚合物分子量的可控性.随着单体/催化剂的比例增大(序号 5, 7, 10),聚合物的分子量增大,且分子量分布变宽(图 4).随着反应时间延长,聚合物的分子量增大,分子量分布变窄(序号 2, 3).随着反应温度的升高,聚合物的分子量先增大后略有减小,分子量分布变宽(序号 6, 7, 8).在 CH_2Cl_2 中聚合时,聚合物分子量分布较宽(序号 4),说明在有机溶剂中进行的 ROMP 反应,对聚合反应及分子量

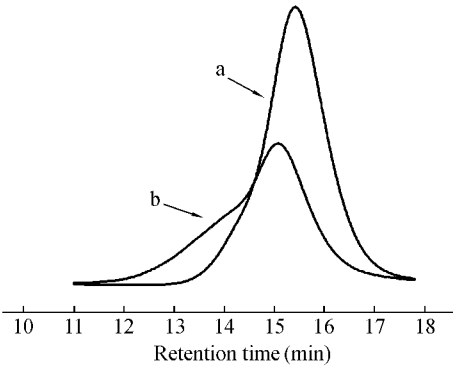


Fig. 4 GPC of polymers
a) Poly-3₃₀₀ ; b) Poly-3₅₀₀

的控制性变差^[7] .

综上所述,合成了含离子液体的吡啶配体——1,2-二甲基-3-乙氧基吡啶六氟磷酸盐咪唑离

子液体,该配体与 Grubbs 第二代催化剂配位,制备了离子液体负载的钌催化剂.在¹H-NMR 谱图中,与钌连接的苯亚甲基上氢(Ru=CH-Ph)的振动峰由原来第二代催化剂的 δ = 19.2 移至 δ = 16.27 在³¹P-NMR 谱中,只在 δ = -143.3 处出现 PF₆⁻ 中磷的信号峰,PCy₃ 的信号已经消失,说明 PCy₃ 已经被置换完全,得到了新的催化剂.该催化剂可以溶解在离子液体、甲醇、丙酮和 CH₂Cl₂ 中,解决了 Grubbs 催化剂在离子液体中不溶解,聚合时需加入少量 CH₂Cl₂ 溶解催化剂的问题,实现了在纯离子液体中的 ROMP 反应.离子液体负载的钌催化剂,对非极性且无取代基的环辛烯、含有中等极性取代基的 5-羟基环辛烯、以及含强极性基团的 5-腈基-2-降冰片烯单体,都具有较好的催化活性,对聚合物的分子量也具有可控性.

REFERENCES

1 Trnka T M, Grubbs R H. Acc Chem Res, 2001, 34 : 18 ~ 29
2 Belfield K D, Zhang L. Chem Mater, 2006, 18 : 5929 ~ 5936
3 Gallivan J P, Jordan J P, Grubbs R H. Tetrahedron Lett, 2005, 46 : 2577 ~ 2580
4 Breitenkamp K, Emrick T. J Polym Sci Part A : Polym Chem, 2005, 43 : 5715 ~ 5721
5 Hong S H, Grubbs R H. J Am Chem Soc, 2006, 128 : 3508 ~ 3509
6 Audic N, Clavier H, Mauduit M, Guillemin J C. J Am Chem Soc, 2003, 125 : 9248 ~ 9249
7 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
8 Zheng L D, Chen F X, Xie M R, Han H J, Dai Q, Zhang Y Q, Song C M. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67 : 19 ~ 24
9 Chu W H, Zhang J, Zeng C B, Rothfuss J, Tu Z D, Chu Y X, Reichert D E, Welch M J, Mach R H. J Med Chem, 2005, 48 : 7637 ~ 7647
10 Chen F X, Kong Y, Han H J, Zhang Y Q, Xie M R. Acta Cryst, 2007, E63 : o1136 ~ o1137
11 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
12 Csihony S, Fischmeister C, Bruneau C, Horva'th I T, Dixneuf P H. New J Chem, 2002, 26 : 1667 ~ 1670
13 Ma H Y, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. Chinese J Polym Sci, 2003, 21 : 265 ~ 270

SYNTHESIS OF IONIC LIQUID-SUPPORTED RUTHENIUM COMPLEX AND RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION OF CYCLOOLEFIN

DANG Jingya, CHEN Fengxiang, HAN Huijing, HE Xiaohua, ZHANG Yiqun, XIE Meiran

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

Abstract Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) is a widespread tool for synthesizing well-defined and highly functionalized polymers. The catalyst is an important factor which affects the ROMP of monomers. It is well-known that the ruthenium-based Grubbs' catalysts have good solubility in non-polar solvents such as CH_2Cl_2 , benzene and toluene, but their solubility in polar solvents such as alcohol, acetone and ionic liquid was very poor, which limited their applications for ROMP in polar solvents. In this paper, an imidazolium salt-supported ruthenium catalyst was synthesized, and its catalytic performance for ROMP of polar or nonpolar cycloolefinic monomers in ionic liquid $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ was investigated. A novel pyridyl ligand 2,3-dimethyl-1-[2-(4-pyridyloxy)ethyl] imidazolium hexafluorophosphate (**4**) was initially designed and synthesized, and its single crystal was obtained. The crystal is monoclinic with the parameters as follow: $P2_1/c$, $a = 1.2469(5)$ nm, $b = 1.6470(7)$ nm, $c = 0.7943(3)$ nm, $\beta = 106.691(5)^\circ$, $V = 1.5625(11)$ nm³. The pyridyl ligand was then used to coordinate with the second generation Grubbs' catalyst to get the first example of the ruthenium catalyst supported by imidazolium salt-contained pyridyl ligand (IL-cat **5**). The characterization of the synthesized ligand and the catalyst was carried out by NMR, ICP and elemental analysis. In ¹H-NMR spectroscopy, the signal of the benzyldiene proton shifts from $\delta_{\text{H}} = 19.2$ in the second generation Grubbs' catalyst to $\delta_{\text{H}} = 16.3$ in the novel catalyst IL-cat **5**. In ³¹P-NMR spectroscopy, the signal of PF_6^- in pyridyl ligand was observed at $\delta_{\text{P}} = -143.3$, while $\delta_{\text{P}} = 36.6$ for PCy_3 group was disappeared, which demonstrated the group of PCy_3 was replaced by the pyridyl ligand completely. The content of IL-cat **5** in the mixture of prepared catalyst contained excess **4** was 14 wt% tested by ICP method. As expected, the novel catalyst IL-cat **5** is soluble in polar solvents including methanol, acetone, and ionic liquid, thus ROMP in pure ionic liquid could be carried out conveniently. The ROMP of three different cycloolefins, *i. e.* nonpolar cyclooctene (monomer **1**), medium polar 5-hydroxy-1-cyclooctene (monomer **2**), and especially the strong polar monomer 5-norbornene-2-carbonitrile (monomer **3**), was explored in ionic liquid $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$. The polymerizations of the three monomers catalyzed by catalyst IL-cat **5** processed successfully, and the conversion reached up to 96.0%, 73.0%, and 51.7% for monomer **1**, monomer **2**, and monomer **3** under conventional conditions, respectively. It was worth noting that the value of 51.7% for cyano group ($-\text{CN}$) contained monomer **3** was reasonably high, which is surprisingly much larger than that using the pyridine coordinated second generation Grubbs' catalyst for the same monomer in $[\text{BDMIm}]\text{PF}_6$ as reported in published literature. The results strongly confirmed that ROMP could be undertaken readily for all functionalized monomers using ruthenium catalyst coordinated with imidazolium salt-contained pyridyl ligand in $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$, and fortunately Grubbs' catalyst was actually not poisoned in this imidazolium ionic liquid medium without $-\text{CH}_3$ group in 2-position of imidazolyl ring. The molecular weights of polymers were measured by GPC, which were nearly in accordance with the calculated ones.

Keywords ROMP, Pyridyl ligand, Ionic liquid-supported ruthenium catalyst, Polar monomer