

1-乙炔咪唑在室溫離子液體中之反向原子轉移自由基聚合

何文岳* 劉家全* 呂昆霖* 楊彩秀** 魏騰芳*** 劉瑞珍*** 許智偉***

*嘉南藥理科技大學化粧品應用與管理系暨化粧品科技研究所

**嘉南藥理科技大學保健營養系暨保健營養科技研究所

***工業技術研究院材料與化工研究所

摘 要

本研究利用室溫離子液體為溶劑，以1-乙炔咪唑為反應單體進行反向原子轉移自由基聚合反應之研究。在室溫離子液體的合成上，以1-甲基咪唑為原料，經由烷基化與陰離子交換反應後，製備出5種室溫離子液體。接著以此室溫離子液體為溶劑，利用氯化銅(II)為催化劑進行1-乙炔咪唑單體的反向原子轉移自由基聚合反應研究，由反應之結果顯示：聚合物分子量之分布範圍主要受到離子液體黏度的影響，而相同陰離子結構的離子液體其黏度越低，則反應後聚合物分子量之分布會越狹窄。

關鍵詞：離子液體、反向原子轉移自由基聚合、1-甲基咪唑、1-乙炔咪唑

前 言

原子轉移自由基聚合反應(atom transfer radical polymerization, ATRP)為利用Cu(I)、Ni(II)、Fe(II)、Ru(II)或Rh(II)等過渡金屬為催化劑，在自由基聚合反應的過程中，利用金屬錯鹽反覆進行氧化還原反應，控制自由基濃度維持在一個固定的低濃度下、減少終止反應的發生，來獲得一狹窄分子量分佈之聚合物之活性聚合技術^(1,2)。然而低氧化態之金屬催化劑在空氣中不穩定且易被氧化，為避免此缺點，Matyjaszewski⁽³⁾利用穩定性高的Cu(II)為催化劑，發展出反向原子轉移自由基聚合技術(reverse ATRP)，成功的控制聚苯乙烯的Mw/Mn值可小於1.10。

離子液體(ionic liquid)為帶正電的有機陽離子與帶負電的有機或無機陰離子所組成之離子化合物。一般離子液體的陽離子主要為季銨離子或磷化物所組成，其中包括季銨離子(ammonium)、咪唑離子(imidazolium)、吡啶離子(pyridinium)以及季磷離子(phosphonium)等類之化合物(圖1)⁽⁴⁾。而陰離子部分的結構則包含了有Cl⁻、Br⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻...等不同有機或無機陰離子的種類，且其熔點需小於100°C，若室溫下即呈現液態則又可稱室溫離子液體(room temperature ionic liquid, RTIL)。由於離子液體可於寬廣的溫度範圍內處於液體狀態，並具有低蒸氣壓、不易燃、對熱穩定等特性，可避免目前化工製程中利用揮發性有機溶劑所造成的污染以及可提高生產製程

之安全性⁽⁵⁾，因此近年來受到不少研究團隊的重視。

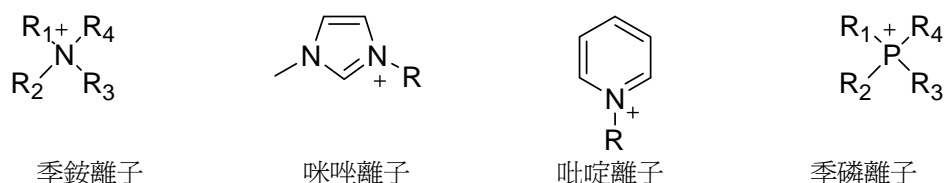


圖1 離子液體的陽離子結構

利用離子液體在聚合反應的研究上，Rogers⁽⁶⁾分別以1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (C₄ImPF₆)之離子液體或苯為溶劑，進行甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)自由基聚合反應，比較反應結果顯示：以C₄ImPF₆離子液體為溶劑，其聚合物之分子量較以苯的系統高出10倍。Davis⁽⁷⁾利用甲基丙烯酸酯等單體在離子液體中進行加成-斷裂鏈轉移聚合反應，其反應後聚合物之分子量分布(polydispersity, PD)可控制在相當狹窄之範圍，且其聚合反應速率亦較一般傳統溶液聚合反應為快。Haddleton⁽⁸⁾以C₄ImPF₆為溶劑進行ATRP反應，其反應速率亦較傳統有機溶劑快，且反應後之溶劑與催化劑可再回收使用。Ma⁽⁹⁾亦利用C₄ImPF₆之離子液體為溶劑，探討MMA之反向原子轉移自由基反應，發現只需微量之催化劑即可達到控制聚合物分子量分布在一狹窄的範圍。

在同一陽離子結構中，改變不同陰離子種類，會對離子液體的黏度與親、疏水性有非常明顯的影響。而在相同陰離子中，改變陽離子結構中烷基鏈的長短亦會影響離子液體熔點與黏度等物理特性⁽⁴⁾。而在目前文獻中大多以C₄ImPF₆離子液體進行聚合反應之探討，因此本研究藉由合成不同陰離子種類與不同碳鏈長度之離子液體為溶劑，探討1-乙炔咪唑在此溶劑中進行反向原子轉移自由基聚合反應之影響。

材料及方法

一、實驗材料

1-甲基咪唑(1-methylimidazole, Fluka), 1-溴丁烷(1-bromobutane, Acros), 1-溴己烷(1-bromohexane, Acros), 四氟硼化鈉(sodium tetrafluoroborate, Aldrich), 六氟磷酸鉀(potassium hexafluorophosphate, Aldrich), bis(trifluoromethane)sulfonamide lithium salt(Fluka), 偶氮異二丁腈(2,2'-azobisisobutyronitrile, Aldrich), 1-乙炔咪唑(1-vinylimidazole, Lsacaster), 氯化銅(II)(copper(II) chloride, Aldrich), N,N,N',N'',N'''-五甲基二亞乙基三胺(N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine, Acros), 乙酸乙酯(ethyl acetate, 景明化工)。

二、主要儀器設備

¹H核磁共振光譜儀採用Bruker Avancetm DPX-200型核磁共振光譜儀測定之，化學位移單位為ppm。凝膠滲透層析儀以Waters HPLC液相層析儀，搭配Waters 2414 Refractive Index Detector檢測器與Waters Styragel R DMAC HR1 HR3 HR4管柱進行分子量及分子量分布之檢測。沖提溶劑為

dimethylacetamide (DMAc)，標準品為TOSOH Corporation TSK standard公司之聚苯乙烯，流速為1.0 cc/min。

三、離子液體之合成

參考文獻之合成方法⁽¹⁰⁻¹²⁾，以1-甲基咪唑為原料與不同碳鏈長度之鹵烷類化合物反應後，再經由陰離子交換反應後，即可製備出不同類型之室溫離子液體。以C₄ImPF₆室溫離子液體之合成以為例，其合成方法敘述如下：將1-溴丁烷(16.4g, 0.12mole)慢慢加至1-甲基咪唑(8.2g, 0.10mole)與乙酸乙酯(20ml)的冰浴溶液中，加完後將反應溶液置於室溫下反應三天，產生不溶於乙酸乙酯之咪唑中間物，接著以乙酸乙酯(50ml x 4)清洗後，加入去離子水(100ml)與KPF₆(18.4g, 0.10mmole)，將混合溶液於室溫下反應3小時後，加入乙酸乙酯(100ml)萃取，有機層經去離子水(30ml x 4)清洗、濃縮後可獲得產物23.0g，產率81%。

¹H NMR(200 MHz, D₂O): δ 8.74(s, 1H), 7.52(d, 1H, $J = 1.4\text{Hz}$), 7.47(d, 1H, $J = 1.4\text{Hz}$), 4.24(t, 2H, $J = 7.4\text{Hz}$), 3.94(s, 3H), 1.90(quintet, 2H, $J = 7.4\text{Hz}$), 1.37(sextet, 2H, $J = 7.4\text{Hz}$), 0.97(t, 3H, $J = 7.4\text{Hz}$)

四、反向原子轉移自由基聚合反應

將1-乙炔咪唑(940.0mg, 10.00mmole)、離子液體(2.82g)、偶氮異二丁腈(32.8mg, 0.20mmole)、N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine (21.0mg, 0.12mmole)與氯化銅(II) (0.02mmole, 2.7mg)依序放入反應瓶中，於N₂下經由freeze-pump-thaw循環操作三次後，反應溶液置於油浴80°C中於反應1小時，回至室溫接著加入甲醇稀釋，在乙酸乙酯中沉澱析出，固體產物經過濾在以乙酸乙酯清洗，接著經由真空乾燥後可獲得產物聚乙烯咪唑。

五、C₄ImPF₆離子液體回收再利用試驗

將前述以C₄ImPF₆離子液體為溶劑所進行之原子轉移自由基聚合實驗中，過濾之濾液經濃縮後，再以乙醚清洗、真空乾燥後所回收之C₄ImPF₆離子液體，依序加入1-乙炔咪唑(940mg, 10.00 mmole)與偶氮異二丁腈(32.8mg, 0.20mmole)，接著仿照上述聚合反應之操作程序進行實驗。

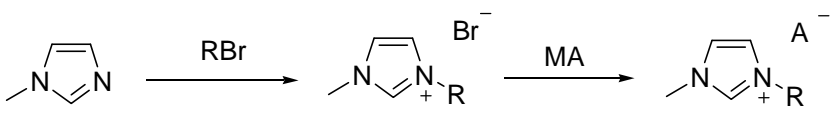
結果及討論

首先我們以1-甲基咪唑為原料，將其分別與1-溴丁烷或1-溴己烷等不同碳鏈長度之鹵烷類化合物進行烷基化反應(alkylation)合成溴化咪唑鹽中間物後，再分別與KPF₆、NaBF₄或LiN(CF₃SO₂)₂等離子鹽進行陰離子交換反應後，即可製備出不同類型之室溫離子液體。所合成之室溫離子液體之結構與黏度如表1所示。

由表1結果顯示本研究所使用之離子液體，在相同陽離子結構下具有N(CF₃SO₂)₂陰離子之結構會有較低之黏度，其次為BF₄⁻，而具有PF₆⁻陰離子結構之離子液體其黏度最高。此外，在相同陰離子結構下，離子液體的黏度會隨陽離子之烷鏈的增長而增加。

由於文獻中指出C₄ImPF₆對金屬催化劑有良好的互溶性，利用此離子液體進行MMA的反向原子轉移自由基聚合反應研究中，重複回收再使用此離子液體且不再添加催化劑，仍可控制良好的分子量分布⁹。因此我們首先C₄ImPF₆為溶劑，在添加微量的CuCl₂催化劑下進行1-乙炔咪唑之反向原子轉移自由基聚合反應。並且比較不加入CuCl₂催化劑，以及反應後離子液體回收後再使用，對進行自由基聚合反應之影響。其反應結果如表2所示。

表1 室溫離子液體之結構與黏度



離子液體	R	陰離子 A ⁻	黏度/cP
C ₄ ImNTf ₂	C ₄ H ₉	N(CF ₃ SO ₂) ₂ ⁻	52(293K) ¹¹
C ₄ ImBF ₄	C ₄ H ₉	BF ₄ ⁻	86(296K) ¹²
C ₄ ImPF ₆	C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻	231(296K) ¹²
C ₆ ImBF ₄	C ₆ H ₁₃	BF ₄ ⁻	177(296K) ¹²
C ₆ ImPF ₆	C ₆ H ₁₃	PF ₆ ⁻	499(296K) ¹²

表2 C₄ImPF₆離子液體進行自由基聚合反應之結果

項次	催化劑	Mn x 10 ⁴	PD	轉換率(%)
1	— ^a	1.94	2.05	98
2	CuCl ₂	4.38	1.84	90
3	— ^b	2.72	2.15	97

^a未添加催化劑^b反應後再回收使用之離子液體溶液

由表2結果顯示：在項次2中所加入微量的CuCl₂催化劑，可使反應後聚乙炔咪唑的分子量分布較未添加催化劑(項次1)為窄，且聚合之程度亦較高。而在項次3使用回收之溶劑系統所進行的結果與項次1的結果類似，推測原因可能是聚乙炔咪唑結構上的氮原子對金屬有良好的配位能力^(13,14)，因此經過回收後之離子液體溶液系統中，並未存留先前實驗之催化劑而導致與項次1相似的結果。

接著，將1-乙炔咪唑分別再與所合成之C₄ImNTf₂、C₄ImBF₄、C₆ImBF₄、C₆ImPF₆等不同類型之室溫離子液體進行反向原子轉移自由基聚合反應，經純化後以凝膠滲透層析儀檢測分子量及分子量分布，其結果如表3所示：

表3 不同種類之離子液體進行原子轉移自由基聚合反應之結果

項次	離子液體種類	Mn x 10 ⁴	PD	轉換率(%)
1	C ₄ ImNTf ₂	6.06	1.59	97
2	C ₄ ImBF ₄	2.12	1.42	99
3	C ₄ ImPF ₆	4.38	1.84	90
4	C ₆ ImBF ₄	2.87	1.76	95
5	C ₆ ImPF ₆	3.14	1.93	98

由表3之結果顯示：聚乙烯咪唑分子量之分布範圍與離子液體黏度有相當程度的關聯。在相同陰離子結構的離子液體中進行反應，聚合物分子量之分布會隨離子液體黏度增加而變寬。就整體趨勢而言，當離子液體的黏度越低，則聚合物分子量之分布通常會較為狹窄。在此實驗結果中，若選擇較低黏度之 C_4ImBF_4 離子液體為溶劑，在添加微量的 $CuCl_2$ 催化劑下反應1小時後，聚乙烯咪唑的PD值可達到1.42，而其轉化率更高達99% (項次2)。

結 論

本研究探討離子液體在反向原子轉移自由基聚合反應之影響，在選擇低黏度之離子液體溶劑添加微量且便宜的 $CuCl_2$ 催化劑進行自由基聚合反應，即可達到較佳的PD值與高的轉化率，目前實驗室正進行更低黏度之室溫離子液體合成及其在自由基聚合反應之研究，期能有助於未來在精密高分子材料的開發。

參考文獻

1. Wang J. S. and Matyjaszewski K., "Controlled/Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, 117: 5614, 1995.
2. Shen Y., Tang H. and Ding, S., "Catalyst separation in atom transfer radical polymerization", *Prog. Polym. Sci.*, 29: 1053-1078, 2004.
3. Matyjaszewski K., Patten T. E. and Xia J., "Controlled/living" radical polymerization. kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene", *J. Am. Chem. Soc.*, 119: 674-680, 1997.
4. Seddon K. R., Stark A., and Torres M. J., "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids", *Pure Appl. Chem.*, 72: 2275, 2000.
5. Rogers R. D., and Seddon, K. R., *Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry*, American Chemical Society: Washington, DC, 2002.
6. Hong K., Zhang H., Mays J. W., Visser A. E., Brazel C. S., Holbrey J. D., Reichert W. M. and Rogers R. D., "Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages", *Chem. Commun.*, 13: 1368-1369, 2002.
7. Perrier S., Davis T. P., Carmichael A. J. and Haddleton D. M., "First report of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerisation in room temperature ionic liquids", *Chem. Commun.*, 19: 2226-2227, 2002.
8. Carmichael A. J., Haddleton D. M., Bon S. A. F. and Seddon K. R., "Copper(I) mediated living radical polymerisation in an ionic liquid", *Chem. Commun.*, 14: 1237-1238, 2000.
9. Ma H., Wan X., Chen X. and Zhou Q. F., "Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Room-Temperature Ionic Liquids", *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 44: 143-151 2006.
10. Huddleston J. G., Willauer H. D., Swatoski R. P., Visser A. E. and Rogers, R. D., "Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction", *Chem. Commun.*, 16: 1765-1766, 1998.

11. Hagiwara R. and Ito Y., “Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions”, J. Fluor. Chem. 105: 221-227, 2000.
12. Strehmel V., Laschewsky A., Wetzal H. and Görnitz E., “Free Radical Polymerization of *n*-Butyl Methacrylate in Ionic Liquids”, Macromolecules, 39: 923-930, 2006.
13. Wu K.H., Chang T.C., Wang Y.T., Hong Y.S. and Wu T.S., “Interactions and mobility of copper(II) - imidazole -containing copolymers”, European Polymer Journal, 39: 239-245, 2003.
14. Kara A., Uzun L., Besirli N. and Denizli A.,” Poly(ethylene glycol dimethacrylate-*n*-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal”, Journal of Hazardous Materials 106B: 93-99, 2004.



ABSTRACT

Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of 1-Vinylimidazole in Room Temperature Ionic Liquids

Wen-Yueh Ho*, Chia-Chyuan Liu*, Kuen-Lin Leu*, Tasi-Hsiu Yang**,
Tun-Fun Way***, Jui-Chen Liu*** and Chi-Wei Hsu***

** Department and Institute of Cosmetic Science,
**Department and Institute of Health and Nutrition,
Chia-Nan University of Pharmacy and Science,
Tainan, Taiwan 71710, R.O.C.*

****Material and Chemical Research Laboratories,
Industrial Technology Research Institute,
Hsinchu, Taiwan 30013, R.O.C.*

ABSTRACT

This research was about reverse atom transfer radical polymerization of 1-vinylimidazole in room temperature ionic liquids. Five room temperature ionic liquids were synthesized by using 1-methylimidazole as starting material, and CuCl_2 was selected as catalyst in reverse atom transfer radical polymerization reaction of 1-vinylimidazole in the synthetic ionic liquids. The results revealed polydispersity was mainly influenced by ionic liquid's viscosity. By the way, with the same anion structure of ionic liquids, the lower viscosity of the solvents led to the narrower polydispersity of the polymers.

Key words: Ionic liquid, Reverse atom transfer radical polymerization, 1-Methylimidazole, 1-Vinylimidazole