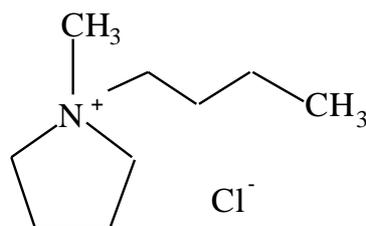


【緒言】これまで当研究室では、ピロリジニウムイオン液体のラジカル重合開始能について検討してきた。ここでは、実用的な応用を前提とした可能性をさぐるため、様々な反応条件における重合挙動について検討した。

【実験】各種ビニルモノマーは市販特級試薬（和光純薬）をそれぞれ常法で精製したものを使用した。ピロリジニウムイオン液体はMerk社製試薬をそのまま用いた。重合溶媒としての各種有機溶媒も市販（和光純薬）の高速液体クロマトグラフィー用超高純度試薬をそのまま用いた。重合は、ビニルモノマー・重合溶媒・イオン液体をパイレックスガラス製褐色重合管に仕込み、アルゴン雰囲気下または空気雰囲気下において所定温度で一定時間反応を行った。生成ポリマーは強撹拌した100mlビーカー内の大量の貧溶媒中に再沈澱して採取し、50℃で一昼夜減圧乾燥後に重量法で転化率をもとめた。生成ポリマーの分子量及び分子量分布は、GPCを用い標準ポリスチレン換算で算出した。成ポリマーの分子量及び分子量分布は、GPCを用い標準ポリスチレン換算で算出した。

【結果と考察】Scheme1にはピロリジニウムイオン液体である1-ブチル-1-メチルピロリジニウムクロライド([bmp]Cl)の化学構造を示すように、カチオンはバルキーで非対称な有機化合物であるがアニオンは通常は無機塩同様のハロゲン化物イオンであるという特徴を有する。一例として、Table1には[bmp]Clを開始剤とする、アルゴン雰囲気下70℃（一部は60℃）におけるアクリル酸メチル(MA)のバルク重合及びベンゼン・トルエン・ジグリム・ジオキサン・四塩化炭素・*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)・ジメチルスルホキシド(DMSO)・テトラヒドロフラン(THF)の各種溶液重合の結果をまとめて示した。ほとんどのケースで[bmp]ClはMAに対する重合開始能を示さなかったが、ジグリム溶液重合は速やかに進行する傾向を示した。



**Scheme 1.** 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium chlorid ([bmp]Cl)

**Table 1.** Effect of Solvents on the Polymerization of MA Initiated with [bmp]Cl<sup>a</sup>

Entry	Time (hr)	Solvent	Conversion (%)	$\overline{Mn}^c$	$\overline{Mw/Mn}^c$
1	4	(Nil)	0.0	—	—
2	4	Benzene	0.0	—	—
3	4	Toluene	0.0	—	—
4	4	Diglyme	28.4	—	—
5	4	Dioxane	1.8	—	—
6	4	Carbon Tetrachloride	0.0	—	—
7	4	DMF	0.0	—	—
8	4	DMSO	0.0	—	—
9 <sup>b</sup>	4	THF	0.0	—	—

<sup>a</sup>MA 5.6 mmol, [bmp]Cl 0.056 mmol, solvent 1.0 ml, under argon, 70℃.

<sup>b</sup>60℃. <sup>c</sup>Determined by GPC with standard polystyrenes (eluent:THF).