

# 超臨界流体とイオン液体を使った新しいプラスチックの解重合反応 有機合成化学の新しい応用

*Novel depolymerization reactions in supercritical alcohol and ionic liquids; a new application of synthetic methodologies.*

山口大学 大学院医学系研究科 応用分子生命科学系専攻 上村 明男

Akio Kamimura

Department of Applied Molecular Bioscience, Graduate School of Medicine, Yamaguchi University

## 1. はじめに

地球上の資源には限りがあり、その資源循環が叫ばれるようになって久しい。また、地球環境をこれ以上変えないよう、今ある状態を保つための工夫がさらにいっそう求められるようになってきている。プラスチックは元来、石油由来の化学製品であり、化石燃料資源節約のためにもリサイクルすることが望ましい。よって、年々増加をたどり続けるプラスチックの生産と消費、そして廃棄を考えると、これらの効果的なリサイクル法の確立が急務といえよう<sup>1)</sup>。

プラスチックのリサイクル法は、主に3つに分けられる。1つ目は製品をそのままの形で再利用する「マテリアルリサイクル」である。しかしプラスチック製品はやわらかいため、表面が傷つきやすく商品価値が落ちてしまい、マテリアルリサイクルは現実的ではない。プラスチックを燃料として燃やし、その際に生じたエネルギーを回収する「エネルギーリサイクル」は、ある程度現実的な方法であり、いくつか実用化された例もある。しかし、エネルギーの回収利用はできるものの、炭素資源を燃やして二酸化炭素にしてしまうのだから、資源リサイクルの観点から見ればもったいない。もっとも理想的なリサイクル法は、プラスチックを原料モノマーに戻し、再度プラスチックを作り直す「化学リサイクル」であろう。この方法はモノマーに分解することから「モノマーリサイクル」とも呼ばれる。炭素資源リサイクルとしては理想的であると思われるものの、現実はその単純ではない。もっとも大きな問題点は、プラスチックをモノマー化する方法が限られていることである。プラスチックはポリマーであり、化学的な性質はそれぞれの原料モノマーの種類によって大きく異なる。そのため処理法も千差万別で、モノマーに戻す解重合反応は簡単

ではない。高温・触媒・加圧と条件を厳しくすれば何とかなると考えがちであるが、条件によってはモノマーそのものまで分解してしまい、リサイクル困難な複雑な混合物を生成してしまう。もし化学的にうまくいったとしても、次に経済性の問題が大きく立ちほだかる。あれこれ考えている間に廃棄プラスチックの山ができていく。

したがって、プラスチックのリサイクルは今すぐ解決が望まれる緊急の課題であるが、なかなかその開発は進んでいなかった。数年前ふとしたきっかけからわれわれがこの解決にかかわるようになったとき、有機合成化学の分野のバックグラウンドをもつ研究者は大変少なかった。プラスチックはポリマーとはいえ、有機物質に変わりはない。ポリマーをモノマーに変える解重合反応も、結局は有機反応で、進歩した有機合成化学のノウハウを使えば新しい解決法が提案できるかもしれない。そんな気持ちで研究を開始した。

## 2. 超臨界流体を用いた不飽和ポリエステル解重合

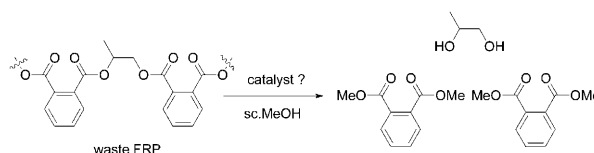
繊維強化プラスチック(以下FRP)は、不飽和ポリエステルにガラス繊維などを加えて強化したものである。軽くて強度も高く、容易に整形できることから、これまで浄化槽、ユニットバス、小型船舶、建材など広い分野で使われてきた。生産から30年以上を経たこれらの製品の多くは、経年劣化のため製品寿命が尽きようとしている。廃棄物としてFRPを見たとき、それまで製品としての「すばらしいメリット」は、廃棄物としての「克服しがたいデメリット」としてそっくりそのまま立ちほだかってくる。たとえば「軽さ」のメリットは、「嵩高さ」としてのデメリット、「強く硬い」メリットは、「破碎しにくい」デメリット、などである。加えてFRPは

樹脂だけでなくガラス繊維などの無機成分も含まれているので、単に燃やすだけでは焼却施設を傷めてしまう問題もある。せっきくの「多成分混合マテリアル」なのだから、化学分解によって回収し、できるだけその全部をリサイクルにまわしたい。

われわれが研究を開始したときには、FRPの化学分解法としては、超臨界水で分解する方法<sup>2~3)</sup>、無機塩を用いて高級アルコールやグリコールに分解する方法<sup>4~7)</sup>、油脂中で分解する方法など<sup>8)</sup>が発表されていた。しかしこれらはいずれも、ガラス繊維の回収に主眼が置かれたものであり、樹脂成分の回収再利用についてはあまり考えられていなかった。超臨界水による分解反応の場合は<sup>9~18)</sup>、その反応条件が過酷であるため、再利用不可能な分解生成物となってしまう問題もしばしばあった。

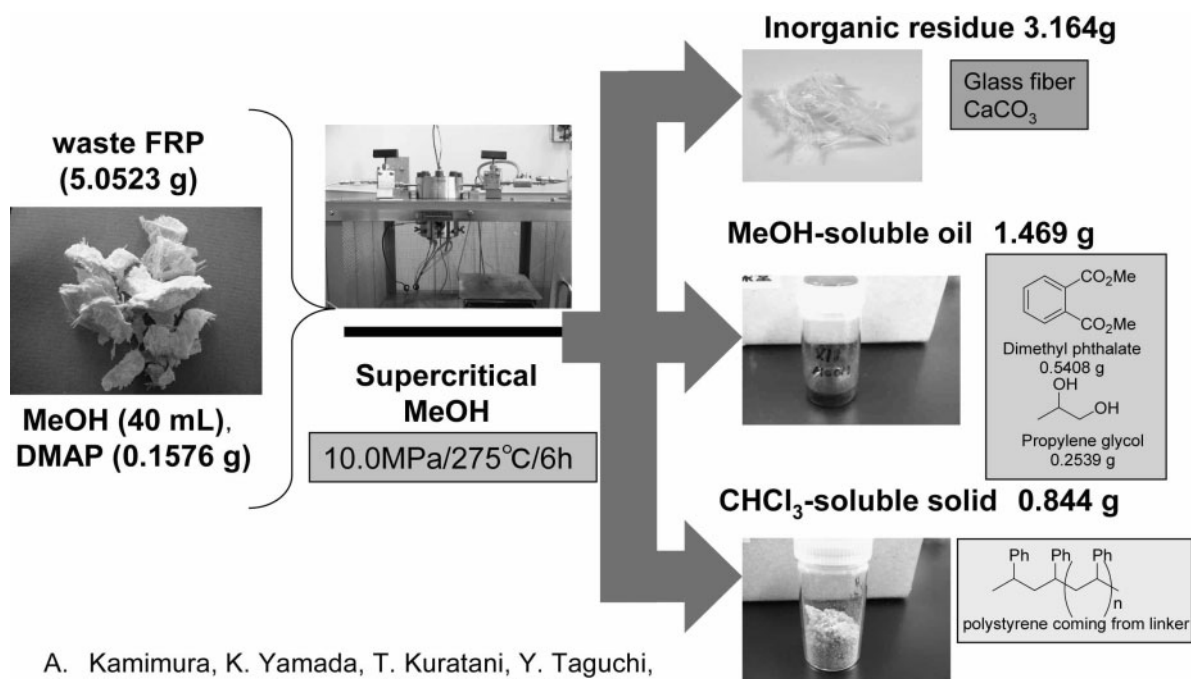
超臨界アルコールは、水とは異なりそれよりもはるかに温和な条件で超臨界を達成できる反応メディアである。メタノールの臨界点は250℃付近にあり、水のそれよりも100℃以上も低い。われわれはこの超臨界条件の温和さに着目し、FRPの分解に使えないかと考えた。不飽和ポリエステルはいろいろな種類があるが、よく用いられるものはフタル酸のグリコール(エチレングリコールやプロピレングリコール)エステルが主体のものである。熱硬化性にするためには、こうして作ったポリエステル中に残存する水

酸基末端を、無水マレイン酸で不活性化し、スチレンなどとラジカル重合して架橋することになる。すなわち主となるポリマーの構造にはエステル基が多数含まれていることになる。有機合成的に見れば、これに適当な触媒を使って加溶媒分解(またはエステル交換)すれば良い(Scheme 1)。



Scheme 1

超臨界条件での反応なので、当然ステンレス製のオートクレーブで反応させる。もし反応の触媒として強酸や強アルカリ触媒を使えば、それらにより錆などが発生し、装置が破損しやすくなるので、中性の有機触媒が優れていると考えた。目的とする反応は、エステル交換反応であるから、最初の有機触媒として、4-(ジメチルアミノ)ピリジン(DMAP)を選択した<sup>19)</sup>。そこでメタノールに5wt%のDMAPを加えてFRPを超臨界メタノール中で処理したところ、予想以上に反応はうまくいきFRPの分解が達成できた(Scheme 2)<sup>20~21)</sup>。

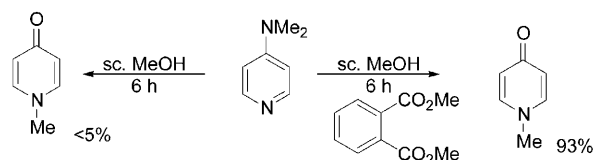


A. Kamimura, K. Yamada, T. Kuratani, Y. Taguchi,  
B. F. Tomonaga, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 586-587

Scheme 2 超臨界アルコールによるFRPの分解反応

冷却後反応混合物をろ別し、これを濃縮すると褐色のオイルが得られた。これをGCとNMRで分析すると、モノマー成分であるフタル酸ジメチルとプロピレングリコールが含まれていることがわかった。ろ別して残った固形成分をクロロホルムまたは酢酸エチルで処理すると、ガラス繊維に付着した樹脂成分がすべて溶解し、ろ過するだけで無機成分だけを回収できた。これを水で分別することで炭酸カルシウムなどのフィルターを除去したきれいなガラスウールを回収できた。ろ別したクロロホルムあるいは酢酸エチル溶液を濃縮するとリンカーであったポリスチレン由来と思われる樹脂分を回収できた。すなわち、この方法によって、これまで分解そのものも困難であったFRPをモノマー成分・リンカー由来の樹脂成分・ガラス繊維主体の無機成分に分解・分別できるようになり、効率的なリサイクル法を開発することができた。

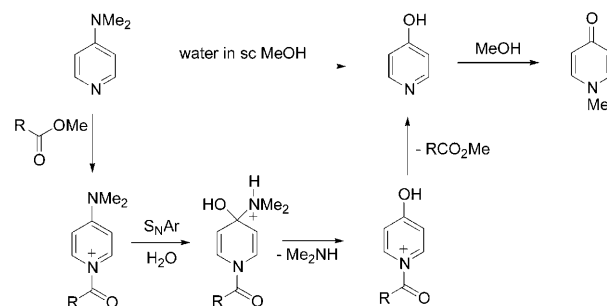
反応を詳細に見ていくと、DMAPを多く添加すると反応が速くなることがわかった。反応を超臨界メタノール中に行うときれいに分解させることができたが、同じ条件の超臨界エタノール中では分解反応が遅いこともわかった。また、触媒であるDMAPの回収も試みたが、残念ながら反応終了後の成分のどこにもDMAPは見当たらず、分解していた。分解したものは、加えたDMAPの量とはほぼ同じだけ回収できることがわかり、これを単離し文献比較したところ、DMAPは本反応条件下で定量的に*N*-メチル-4-ピリドンに変換されてしまったことがわかった<sup>22)</sup>。このことを確かめるために、DMAPを超臨界メタノールで処理する実験を行ってみた。超臨界メタノールだけではDMAPはまったく分解しないが、フタル酸ジメチルが存在すると、超臨界メタノール中6時間でDMAPは完全に消失し、*N*-メチル-4-ピリドンが回収率93%で得られた (Scheme 3)。



Scheme 3

DMAPはエステル置換基があると分解することから、エステル交換反応の活性中間体となったときに、分解が促進されたと考えられる (Scheme 4)。すなわち超臨界メタノール条件下、フタル酸ジメチルとDMAPが反応し、アシルピリジニウムカチオンを生じる。これが超臨界メタノール中に存在する水によって $S_NAr$ タイプの反応をし、4位のジメチルアミノ

基を置換した後、アシル基がメタノールと反応して4-ヒドロキシピリジンが生じる。最後に超臨界メタノールで*N*-アルキル化<sup>23-24)</sup>されて*N*-メチル-4-ピリドンに変換されたと考えられる。



Scheme 4

回収された分解物のうち、ガラス繊維は強度もそれほど落ちず、表面もそれほど傷がつかなかったのもそのまま回収・再利用できる可能性が示唆された。モノマー成分を使った再樹脂化も検討した。すなわち回収したメタノール可溶成分のオイル中のフタル酸ジメチルをGC定量し、見合った分のグリコールとフタル酸エステルを加えて定法に従い不飽和ポリエステルを合成した<sup>25-27)</sup>。Fig. 1に生成した樹脂を示す。DMAPなしで分解したモノマーからは容易に樹脂化でき、再生プラスチックを合成することに成功した (Fig. 1左) が、DMAPの存在下で分解したモノマーからは、どのような割合で新規のフタル酸ジメチルと混合してもうまく樹脂化できなかった (Fig. 1中)。おそらくDMAPの分解物である*N*-メチル-4-ピリドンが樹脂化を妨げていることが考えられたので、この除去を検討した。モノマー成分をエーテルに溶かして水洗いをしたところ、驚いたことにフタル酸ジメチル以外の成分はすべて有機相から取り除かれることがわかった。エーテルを無水硫酸ナトリウムで乾燥した後エバポレーターで濃縮すると、着色はしているもののフタル酸ジメチルは90%以上の純度になり、NMRで確認してもフタル酸ジメチル由来のピークしか確認されないところまで精製できた。精製後のフタル酸ジメチルを用いると、再樹脂化は容易に進行し、新品と硬度的に遜色ない樹脂が合成できることがわかった (Fig. 1右)<sup>28)</sup>。



Fig. 1 合成した再生プラスチック。メタノール分解のもの(左) DMAP存在下で分解したもの(中) DMAP存在下で分解したモノマーを水洗してから樹脂化したもの(右)

このようにわれわれは、これまで化学リサイクルの困難であったFRPを解重合し、再樹脂化させることでリサイクルできる新しい反応を見出すことに成功した。

### 3. イオン液体を用いたポリアミドの解重合

超臨界アルコールは、確かにプラスチックの解重合反応に有効なメディアであることがわかったが、この条件では必然的に操作の面倒さが付きまとう。すなわち超臨界を達成するには高温高压が必要となるが、そのためには高压容器は必要となるし、有機溶媒を高温にさらすことになるので、当然火災や爆発の危険も残ってくる。メタノールは反応後蒸留で回収できるとはいっても、それも手間である。もっと理想的な反応条件としては、高温にさらしても燃えない溶媒を使い、樹脂を次から次に入れて解重合を進ませる方法であろう。しかし、通常の有機溶剤を使う限り、燃えない溶媒や高温でも1気圧下で液相を保っていられる溶媒はそれほど多くない。そこでわれわれはイオン液体に着目した。

イオン液体は、最近多くの分野で注目されている液体である<sup>29-35</sup>。その導電性や不揮発性、毒性の低さなどは、これまでの有機溶媒と一線を画すユニークな特性である。われわれはその中でも、高温における不揮発性と安定性に注目した。もし、ポリマーの解重合に必要な温度(300°C程度)まで安定性を保ってくれるならば、解重合は圧力をかけることなく、火災もまったく心配することなく実行できることになる。また回収再利用できるのなら、樹脂を次から次に入れて、解重合ができる画期的なメディアになりはしないか。われわれがこの考えに行き当たったとき、それまでにイオン液体をこのような用途に使った研究はなかった<sup>36-37</sup>。

イオン液体には、カチオンとアニオン部分をいろいろなものに組み合わせられるきわめてユニークな特徴がある。したがって組み合わせによって、300°C程度の高温に耐えるイオン液体にもなりうる。そこでわれわれは、まず1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート([emim][BF<sub>4</sub>])を使って解重合の実験を行ってみた。解重合の対象としてさまざまな樹脂があったが、たまたま持っていたナイロン-6をその対象とした<sup>38-49</sup>。

ナイロン-6を[emim][BF<sub>4</sub>]に加え、温度を上げてみた(Scheme 5)。予想通りガラス容器の中で300°Cまで液温を上げても、色は速やかに真っ黒にはなるものの溶媒は沸騰しない。この条件でナイロンは溶解し均一となった。数時

間反応させて冷却したが、固体は一切析出しなかった。どうやら解重合していそうである。



Scheme 5

モノマーであるカプロラクタムを取り出すために、まずはエーテル抽出してみた。反応系を数回エーテルで抽出したところ、カプロラクタムが得られるものの収率は悪かった。抽出効率が悪いことは予想できたので、もっと回数をかけて抽出する必要があると考え、25回抽出してみた。すると今度はカプロラクタムを43%で得ることができた。しかし、解重合操作のたびに手間のかかる抽出作業をこのように何度も繰り返していたのでは大変である。そこでほかの単離方法を考えているときに、反応蒸留というアイデアが浮かんだ。

カプロラクタムの沸点は、136-138°C/10 mmHgでそれほど高くない。一方、反応温度は300°Cである。そこでクーゲルロールを用いて、減圧下で反応させてみたところ、期待通りイオン液体はまったく気化することなく、カプロラクタムだけが蒸留されて単離することができた。すなわち、減圧条件下300°Cという、これまでの有機反応の常識では考えられない反応条件がここに出現した。まさにイオン液体の特性を生かした反応である。収率がいまひとつあがらなかったため、再び触媒量のDMAPを使って反応させてみたところ、今度はカプロラクタムを80%以上の収率で得られた<sup>50</sup>。本反応の結果を以下の表1にまとめた。

表1 ナイロン-6のイオン液体中での解重合反応

entry	solvent	catalyst	wt %	time (h)	1; yield (%)
1	ethylene glycol	none	0	4	0.2
2	triethylene glycol	none	0	4	0.8
3	[emim][BF <sub>4</sub> ]	none	0	5	43
4	[PP13][TFSI]	none	0	6	55
5	[PP13][TFSI]	DMAP	5	6	86
6	[PP13][TFSI]	NMI	5	6	55
7	[P13][TFSI]	DMAP	5	6	77
8	[TMPA][TFSI]	DMAP	5	6	79
9	[bmin][TFSI]	DMAP	5	6	35
10	[TMPA][BF <sub>4</sub> ]	DMAP	5	6	0

[bmin][TFSI]:1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド  
 [PP13][TFSI]:N-メチル-N-プロピルピペリジニウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド  
 [P13][TFSI]:N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド  
 [TMPA][TFSI]:N,N,N'-トリメチル-N-プロピルアンモニウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド  
 [TMPA][BF<sub>4</sub>]:N,N,N'-トリメチル-N-プロピルアンモニウム、テトラフルオロボレート

高温であれば反応するというわけではなく、たとえばグリコール中では解重合はまったく進行しなかった (entry 1, 2)。イオン液体としては、イミダゾリウム形のカチオンを持つものよりも、第四級アンモニウム塩をカチオンに持つものの方がよい結果を与え、アニオン部分としてはBF<sub>4</sub>塩よりも、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (TFSI) 塩のほうがよい結果となった。DMAPは触媒として有効であったが、エステル化の促進作用のある*N*-メチルイミダゾール (NMI) はそれほどよい触媒効果をもたらさなかった。

これらのイオン液体は、5回まで再利用し解重合反応を検討したところ、いずれも収率よくカプロラクタムを与えることがわかった。また、1回目の分解でカプロラクタムの収率がそれほどあがらなかったイミダゾリウム系イオン液体も、2回目以降の分解反応では徐々にカプロラクタムの収率の改善が見られた。これは初回の反応のときに反応溶液中に残っていたオリゴマーが、2回目以降の加熱でさらにモノマーまで分解されて反応蒸留されて出てきたものと考えられる。

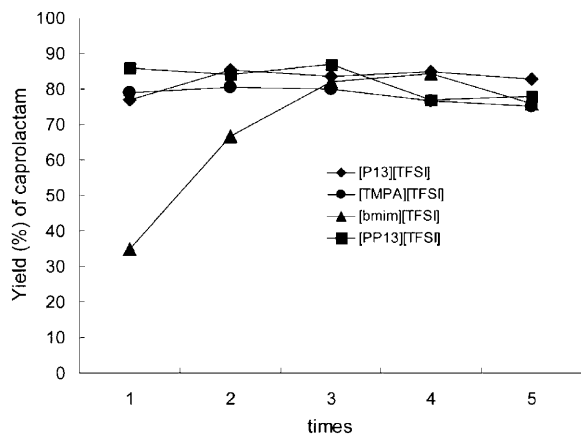


Fig. 2 各種イオン液体中でのナイロン-6の解重合反応

次に反応温度について検討を行った。[PP13][TFSI]を用いて270°Cで反応を行ったが、目的のカプロラクタムはほとんど得られなかった。また反応終了後イオン液体を冷却すると固化し、これより分解反応途中のオリゴマーが多量にイオン液体中に残っていることが示唆された (Fig. 3)。

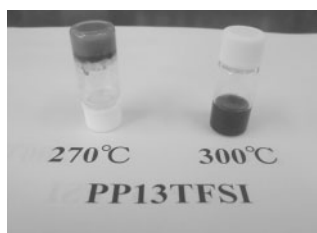


Fig. 3 [PP13][TFSI]中でナイロン-6を分解したあとのイオン液体。270°Cでの反応では(写真左)ナイロン-6のオリゴマーが残っているため冷却したあと固化してしまっただけ。

この解重合反応は、温度に大きく依存する (表2)。たとえば330°Cでナイロン-6を反応させるとカプロラクタムの収率も低下し、さらに*N*-プロピルカプロラクタムや*N*-メチルカプロラクタムの存在が認められた。さらに高温の350°Cではこれらの収率がさらに低下し、*N*-アルキルカプロラクタムの収率が増加した。これらの*N*-アルキル基はイオン液体のカチオン部分に由来すると考えられ、330°C以上の温度では、イオン液体の部分的な分解が始まっていることが示唆された。

表2 各種温度でのナイロン-6の解重合反応

entry	Temp	Yield (%) of		
		caprolactam	N-methylcaprolactam	N-propylcaprolactam
1	270	7	0	0
2	300	86	0	0
3	330	55	0	8
4	350	6	2	7

そこで反応の前後のイオン液体の変化を確認するべく、[PP13][TFSI]のNMRチャートの比較を行った。その結果をFig. 4に示す。270°Cや300°Cで解重合反応を行うと、イオン液体は黒色に変化するもののそれらのNMRチャートは、使用前のイオン液体のそれ(最下段)と大きな変化をしていないことがわかり、これらの温度では分解が起こっていないことがわかる。またイオン液体中にカプロラクタム由来のピークも見当たらないことから、分解はほぼ終了し、そのすべてが反応蒸留でイオン液体から除去されたことがわかる。一方で、330°Cで反応を行ったあとのイオン液体のNMRチャートは、使用前のそれと比較すると一目で大きな変化がわかり、イオン液体のカチオン部分がこの条件で何らかの反応をしていることがわかる。350°Cのチャートはさらに激しく崩れていた。

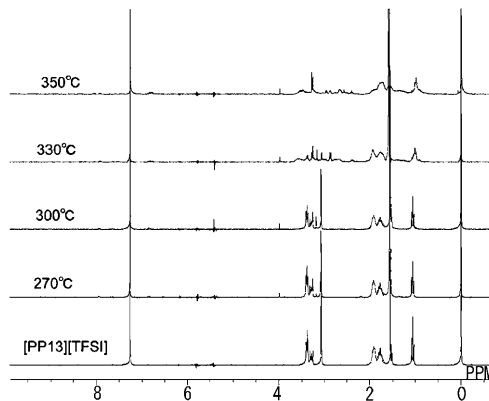
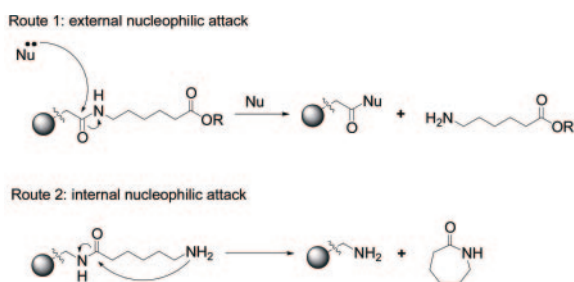


Fig. 4 ナイロン-6の解重合前後のイオン液体[PP13][TFSI]のNMR

以上のことから、考えられる反応機構を以下に示す (Scheme 6)。



Scheme 6

ポリアミドの加溶媒分解反応は、一般に外部から求核剤がカルボニル基を攻撃し、アミド結合を切断し、6-アミノカプロン酸エステルを与えることで完了する (Route 1)。しかし、カプロラクタムが7員環なので、これが分子内で環化するのは必ずしも得なプロセスではない。一方、ナイロン-6の主鎖に着目すると、末端には第一級アミノ基が存在するはずである。これは求核性が高い官能基であり、分子内で隣接のカルボニル炭素を攻撃すると、自動的にカプロラクタムが生成し、再び第一級アミノ基を持つポリマー末端が生じる。このようにして逐次解重合を進行させれば、鎖状のモノマーを生じることなくカプロラクタムのみを選択的に与えながら解重合を達成できる。同様の逐次解重合は、ポリペプチドの分解においてもしばしば見られるという報告もある<sup>51-52)</sup>。また、イオン液体を用いる本反応では反応温度が高いものの、反応系中には触媒として加えたDMAPを除き、特に求核攻撃を積極的に行う活性種は存在しない。したがって、本反応ではこのような逐次解重合を経るRoute2の反応経路が主として進行しているものと推測される<sup>53)</sup>。

#### 4. まとめ

以上、超臨界とイオン液体の2つの新しい反応メディアを使ったプラスチックの解重合反応について述べてきた。比較的高温の反応条件を要するとはいえ、これらの解重合反応は通常の有機反応とはなんらかわりがなく、有機合成のテクニックを駆使することで見出すことができた反応系である。これらの結果はまだ実験室レベルのものではあるが、現在問題となっている炭素資源の有効な循環・リサイクルを実現する可能性が高い。廃棄物を出さない合成反応と並び、出た廃棄物を資源に戻すこのプロセスは、

有機合成化学が主役となりうるもうひとつのグリーンプロセスといえよう。数あるプラスチックのそのすべてに展開できる方法を見出すことは今のところ難しいといわざるを得ないが、これらの方法の開発はプラスチックの化学リサイクルに新しい考え方と方法論を提供できたものと考えられ、今後の活発な開発が期待される。

#### 謝辞

本研究の一部は、文部科学省および日本学術振興会の科学研究費補助金の助成を受けて行いました。本研究を日夜分かつたず遂行していただいた多方面の共同研究者の方々 (参考論文に記載) にも深く感謝します。

#### 参考文献

- 1) プラスチックの化学再資源化技術 プラスチック化学リサイクル研究会監修 シーエムシー出版 2005.
- 2) 菅田孟・永岡昭二・大竹勝人・佐古猛 高分子論文集 **2001**, 28, 557-563;
- 3) 佐々木満・岩谷智子・後藤元信 JASCO Report 超臨界最新技術特集 **2007**, 9, 27-31.
- 4) 柴田勝司 ファインケミカル **2006**, 35, 14-20;
- 5) 吉海和正・坂本準 強化プラスチック **2004**, 50, 398-402;
- 6) 柴田勝司 日本接着学会誌 **2003**, 39, 226-230;
- 7) 久保田静夫・前田拓也・森一 日本接着学会誌, **2003**, 39, 240-247.
- 8) 田坂茂・相川覚 強化プラスチック **2002**, 48, 291-296.
- 9) Tagaya, H.; Suzuki, Y.-i.; Kadokawa, J.-i.; Karasu, M.; Chiba, K. *Chem. Lett.* **1997**, 47;
- 10) Sako, T.; Okajima, I.; Sugeta, T.; Otake, K.; Yoda, S.; Takebayashi, Y.; Kamizawa, C. *Polymer J.* **2000**, 32, 178;
- 11) Park, Y.; Hool, J. N.; Curtis, C. W.; Roberts, C. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 756;
- 12) Lilac, W. D.; Lee, S. *Adv. Environ. Res.* **2001**, 6, 9;
- 13) Tagaya, H.; Shibasaki, Y.; Kato, C.; Kadokawa, J.-i.; Hatano B. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* **2004**, 6, 1.;
- 14) Shibasaki, Y.; Kamimori, T.; Kadokawa, J.-i.; Hatano, B.; Tagaya, H. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 83, 481;
- 15) Genta, M.; Iwaya, T.; Sasaki, M.; Goto, M.; Hirose, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 3894;
- 16) 岡島いづみ・佐古猛 触媒 **2005**, 47, 606;
- 17) De Castro, R. E. N.; Vidotti, G. J.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 2009;

- 18) Kronholm, J.; Vastamäki, P.; Räsänen, R.; Ahonen, A.; Hartonen, K.; Riekkola, M.-L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3029.
- 19) Spivey, A. C.; Arseniyadis, S. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5436-5441.
- 20) Kamimura, A.; Yamada, K.; Kuratani, T.; Taguchi, Y.; Tomonaga, F. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 586;
- 21) Kamimura, A.; Kuratani, T.; Yamada, K.; Tomonaga, F. *Feedstock recycling of Plastics, Selected Papers presented at the Third International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics, Muller-Hagedorn, M.; Blckhorn, H. Eds. Universitätsverlag Karlsruhe* **2005**, 525-530.
- 22) Guerry, P.; Neier, R. *Synthesis* **1984**, 485-488.
- 23) Oku, T.; Ikariya, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3476;
- 24) Takebayashi, Y.; Morita, Y.; Sakai, H.; Abe, M.; Yoda, S.; Furuya, T.; Sugeta, T.; Otake, K. *Chem. Commun.* **2005**, 3965.
- 25) 日本化学会編、第4版実験化学講座、28巻高分子合成、pp219-220;
- 26) Carothers, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2560;
- 27) Moore, J. A. Ed. "Macromolecular Synthesis," Vol. 1, 17, John Wiley & Sons, 1977.
- 28) Kamimura, A.; Konno, E.; Yamamoto, S.; Watanabe, T.; Yamada, K.; Tomonaga, F. *unpublished results*.
- 29) For recent review of ionic liquid, see, Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071;
- 30) Wassersheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772;
- 31) Jain, N.; Kumar, A.; Chauhan, S.; Chauhan, S. M. S. *Tetrahedron* **2005**, 61, 1015;
- 32) Baudequin, C.; Brégeon, D.; Levillain, J.; Guillen, F.; Plaquevent, J.-C.; Gaumont, A.-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 3921;
- 33) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852;
- 34) Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Zhao, D.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2122;
- 35) Miao, W.; Chan, T. H. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 897.
- 36) Earle, M.; Seddon, K. R.; Forsyth, S.; Frohlich, S.; Gunaratne, N.; Katdare, S. WO2006/072775;
- 37) Earle, M.; Frohlich, U.; Huq, S.; Katdare, S.; Lukasik, R. M.; Bogel, W.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. WO2006/072785.
- 38) Shukla, S. R.; Harad, A. M.; Mahato, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 186;
- 39) Goto, M.; Sasaki, M.; Hirose, T. *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 1509;
- 40) Iwaya, T.; Sasaki, M.; Goto, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 1989;
- 41) Meng, L.; Zhang, Y.; Huang, Y.; Shibata, M.; Yosomiya, R. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 83, 389;
- 42) 佐藤修・生島豊 高分子論文集 **2001**, 58, 533;
- 43) 後藤元信・梅田慈・児玉昭雄・広瀬勉・永岡昭二 高分子論文集 **2001**, 58, 548;
- 44) Bockhorn, H.; Hornung, A.; Hornung, U.; Weichmann, J. *Thermochim. Acta* **1999**, 337, 97;
- 45) Czernik, S.; Elam, C. C.; Evans, R. J.; Meglen, R. R.; Moens, L.; Tatsumoto, K. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1998**, 46, 51;
- 46) Ballisteri, A.; Garozzo, D.; Giuffrida, M.; Impallomenri, G.; Montaudo, G. *Polym. Degrad. Stab.* **1989**, 23, 25;
- 47) Ohtani, H.; Nagaya, T.; Sugimura, Y.; Tsuge, S. *J. Appl. Anal. Pyrol.* **1982**, 4, 117;
- 48) Lunerwald, I.; Merz, F.; Rothe, M. *Angew. Makromol. Chem.* **1978**, 67, 193;
- 49) Ogata, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, 34, 1201.
- 50) Kamimura, A.; Yamamoto, S. *Org. Lett.* **2007**, 9, 2533-2535.
- 51) Coltart, D. M. *Tetrahedron* **2000**, 56, 3449;
- 52) Skwarczynski, M.; Sohma, Y.; Noguchi, M.; Kimura, T.; Hayashi, Y.; Kiso, Y. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2542.
- 53) Kamimura, A.; Oishi, Y.; Kaiso, K.; Sugimoto, T.; Kashiwagi, K. *ChemSusChem* **2008**, 1, 82-84.