- 33) E. Laurent, G. Rauniyar, and M. Thomalla, *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 121 (1985).
- 34) J. Gao, J. F. Rusling, and D-L. Zhou, *J. Org. Chem.*, **61**, 5972 (1996).
- 35) J. F. Rusling and D-L. Zhou, *J. Electroanal. Chem.*, **439**, 89 (1997).
- 36) G. N. Kamau and J. F. Rusling, *Langmuir*, **12**, 2645 (1996).
- 37) K. Chiba, M. Jinno, A. Nozaki, and M. Tada, *Chem. Commun.*, **1997** 1403.
- 38) J. H. P. Utley, *Technique of Electroorganic Synthesis* (Ed. N. L. Weinberg), Part I, John Wiley and Sons, New York, NY, p. 793 (1974).
- 39) S. Torii and H. Tanaka, *Organic Electrochemistry, Fourth Ed.* (Eds. H. Lund and O. Hammerich), Marcel Dekker, New York, p. 499 (2001).
- 40) R. N. Renaud and P. H. Champagne, *Can. J. Chem.*, **53**, 529 (1975).
- 41) M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 215 (1964).
- 42) M. M. Baizer and J. D. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 223 (1964).
- 43) M. M. Baizer, *Chemtech.*, **10**, 161 (1980).
- 44) M. Tokuda, N. Kurono, and K. Sugita, *The 1999 Joint International Meeting of ECS and ISE, Abstr.*, No. 1909 (1999).
- 45) M. Tokuda, *67th Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan, Abstr.*, p. 96 (2000) (in Japanese).
- 46) S. Takasugi, K. Sugita, N. Kurono, and M. Tokuda, *2000 Autumn Meeting of the Electrochemical Society of Japan, Abstr.*, p. 166 (2000) (in Japanese).
- 47) M. Tokuda, T. Kabuki, and H. Suginome, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **62**, 1144 (1994).
- 48) N. Kurono, K. Sugita, and M. Tokuda, *Tetrahedron*, **56**, 847 (2000).

●著者プロフィール

氏名：徳田 昌生 Masao TOKUDA
 所属：北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻
 役職：教授
 趣味：山歩き，スキー，読書（中国古代に関する小説など）

2 シリカゲルあるいは ポリマー粒子分散水系電解

田中 秀雄

1 はじめに

有機電解合成 (EOS) は電極近傍での電子の授受により始まり，生成する電子欠損あるいは過剰の反応種は後続の結合の解裂や形成などの化学反応課程を経て生成物に至る。また，反応基質と電極との電子移動を仲立ちするメディエーターを用いることでさらに木目細かい反応制御が可能となり，多種多様な高選択的反応が実現している¹⁾。このように EOS は量論的な酸化剤や還元剤が不要で，廃棄物が少なく，通常，常温・常圧の環境条件下で反応が進行するので，環境にやさしくエネルギー効率のよい精密有機合成の担い手として大きな期待が寄せられている。しかし，多くの EOS は第 4 級アンモニウム塩などの支持電解質を含む極性有機溶媒中で行われるので，生成物の分離操作は煩雑となり，極性有機溶媒を含む多量の難処理性の廃液が発生することが避けられない。このことが，EOS の実用化を困難にする一因となっている。これらの問題を解決する新しい電解メディアの開発が 21 世紀の EOS の展開の一つの鍵となるものと考えられる。

極性有機溶媒に代わる電解メディアとしては，水，超臨界流体，イオン性液体などが検討されているが，中でも水はコスト，安全性，あるいは環境負荷などの観点から理想的なメディアといえる。しかし水に馴染みにくい有機化合物を水中で取り扱うためには工夫が必要である。これまでに水-有機溶媒二層系²⁾やミセル系³⁾などの水系メディアでの EOS が

報告されている。そのいくつかはすでに工業的な生産プロセスとして稼働しているものの，有機溶媒や界面活性剤の使用に伴うコストや環境負荷，煩雑な分離・精製操作など，残された問題は多い。21 世紀のグリーンケミストリーを担う真に力量ある EOS を実現するためには，「水中で一電気を流すだけで一ほしいものをつくる」新しい水系電解メディアの開発が必要である。

最近，著者らはシリカゲルあるいはポリマー粒子を水中に分散した新しい水系メディアを創案し，これらの分散-水系での EOS について鋭意研究を進めている。その概念図を Fig. 1 に示す。

これらのシリカゲルやポリマー粒子分散-水系電解では，有機溶媒はいっさい不要であり，基質やメディエーターさらには生成物はシリカゲル吸着層あるいはポリマー表面に担持

Fig. 1 EOS in aqueous disperse systems.

され水中に分散されるので分散相 (disperse phase) 形成のための界面活性剤などは不要である。また、電解後、分散相 (シリカゲル、ポリマー粒子) をろ別しアセトンなどの適当な有機溶媒で洗うだけの簡便な操作で生成物が分取できることも大きな特長である。さらに、分散相と分散媒 (disperse media; 水溶液) はそれぞれ回収し再利用できるので、まったく廃棄物を伴わない完全クロードシステムの構築が可能である。以下、*N*-オキシル (*N*-Oxyl) をメディエーターとするアルコールの酸化を取りあげ、シリカゲルあるいはポリマー粒子分散—水系電解の概要について述べ、その特長と可能性について考察する。

2 シリカゲル—分散水系電解

シリカゲル (Merck Silica Gel 60; 230~400 mesh) は大きな表面積 (480~540 m²/g) を持ち基質やメディエーターあるいは生成物をその吸着相に担持することができ、必要ならば化学結合により固定化することもできる。また、水中でのシリカゲルは、弱酸性から弱アルカリ性の範囲 (pH 4~pH 10) では比較的安定であることが知られており、水系の分散相としての基本的な要件を満足している。

2.1 *N*-オキシル吸着シリカゲル分散—水系電解⁴⁾

シリカゲル分散—水系におけるアルコールの電解酸化は、20 wt% NaBr を含む飽和 NaHCO₃ 水溶液中にアルコール **1a** (1 mmol) と 1 mol% の *N*-オキシル (*N*-Oxyl) を吸着させたシリカゲル (500 mg) を分散させ、これを二枚の白金電極を付したビーカー型の非分離電解槽で行った。氷冷下、定電流 (30 mA/cm²) の条件下 2.2 F/mol (1 F = 96500 C) の電気量を通電した後、シリカゲルと水溶液をろ

Scheme 1 *N*-Oxyl-mediated electrooxidation of alcohol in a silica gel-disperse water system.

Scheme 2 *N*-Oxyl/bromide ion-double mediatory system.

別した。つづいてシリカゲルは風乾し、アセトンで洗い、洗液を濃縮した後ショートカラムで精製するとケトン **2a** (88%) が得られた (Scheme 1)。一方、水溶液からは生成物 **2a** やアルコール **1a** は得られなかった。このことはシリカゲル分散—水系では生成物 **2a** がほとんどシリカゲルに吸着されていることを示唆している。

シリカゲル分散—水系におけるアルコールの電解酸化では Scheme 2 に示すように二つのメディエーター ([Br⁻]/[Br[•]] および [N-O[•]]/[N⁺=O]) が働いているものと考えられる。まず、水系の臭化物イオン [Br⁻] が陽極で 2 電子酸化され酸化型の臭素種 [Br[•]] (Br₂, NaOBr, etc.) になる。[Br[•]] はシリカゲルの吸着層の 2 モルの *N*-オキシル [N-O[•]] に作用しオキソニウムイオン [N⁺=O] を与える。つづいて [N⁺=O] とアルコール **1** との反応でケトン **2** が生成する。実際、本シリカゲル分散—水系電解では、二つのメディエーターが必要で臭化物イオンあるいは *N*-オキシルのいずれが欠けてもケトン **2** の収率は極端に低下する。

上述のシリカゲル分散—水系電解に於て光学活性な *N*-オキシル (*N*-Oxyl*) を用いるとラセミのアルコールの動的光学分割やメソジオールのエナンチオ選択的酸化を行うことができる (Scheme 3)⁴⁾。このことも、*N*-オキシルがメディエーターとして機能していることを支持している。

水—塩化メチレン二相系あるいは有機溶媒や含水有機溶媒などの均一系でのアルコールの電解酸化を行った結果を Table 1 に示す。表中に示した条件以外は上述のシリカゲル分散—水系の電解 (entry 1) と同様な方法で行った。entries 4, 5 に示すように、均一系の電解では反応はほとんど起こらず大部分のアルコール **1a** が回収された。一方、水—塩化メチレン二相系 (entry 2) では収率はやや低下するものの、シリカゲル分散—水系とほぼ同等の結果が得られている。し

Scheme 3 Electrooxidative kinetic resolution and enantioselective oxidation in a silica gel disperse water system.

Table 1 Electrooxidation of α -phenylethanol **1a** in an undivided cell under a constant Current^a.

Entry	Electrolysis System	Yield, % ^b	
		2a	1a
1	NaBr-NaHCO ₃ ; H ₂ O (5 mL), Silica Gel (500 mg)	88	—
2	NaBr-NaHCO ₃ ; H ₂ O/CH ₂ Cl ₂ (4 mL/4 mL)	74	19
3	NaBr-NaHCO ₃ ; H ₂ O/MeCN (4 mL/4 mL)	48	49
4	Lutidine (21 mmol); LiClO ₄ (0.2 mmol); CH ₂ Cl ₂ /MeCN (3 mL/2 mL)	4	76
5	Lutidine (2 mmol); NaClO ₄ (0.5 mmol); H ₂ O/MeCN (1 mL/4 mL)	3	89

^aCarried out in an undivided cell fitted with two platinum electrodes (1.5 × 2 cm²) under a constant current (30 mA/cm², 2.2 F/mol) at room temperature. ^bIsolated yields.

Scheme 4 Recycling of silica gel and aqueous media in electrooxidation of alcohol.

Scheme 5 Preparation of *N*-oxyl immobilized silica gel.

かし、塩化メチレンは環境負荷の大きい溶媒であり、グリーンケミストリーの観点からはシリカゲル分散—水系が格段に優れている。

2.2 *N*-オキシル固定化シリカゲル分散—水系電解⁵⁾

上述のアルコール **1a** の電解酸化では、メディエーター *N*-Oxyl はシリカゲルをアセトンで洗浄する際、生成物 **2a** とともに流出する。ここで、*N*-Oxyl をシリカゲルに固定化すればシリカゲルとともに回収・再利用することができる (Scheme 4 参照)。また、ろ過の際、回収される水溶液はその組成がほとんど変わらないのでそのまま次の電解に用いることができる。さらに洗液のアセトンも濃縮の際、回収し再利用できるので、全体のプロセスの中で電解で用いる全てのケミカルズを循環する完全クロードシステムができあがる。まさに頭書の「水中で一電気を流すだけで—ほしいものをつくる」理想的なアルコールの酸化システムが構築できる。このような観点から著者らは *N*-オキシル固定化シリカゲル分散—水系電解について研究を進めている。

N-オキシル固定化シリカゲルは常法により調製した (Scheme 5)。薄いオレンジ色のシリカゲルが得られ固定化された *N*-オキシルは約 0.6 mmol/g であった。

N-オキシル固定化シリカゲル (500 mg) を 20 wt% NaBr を含む飽和 NaHCO₃ 水溶液 (2 mL) 中に分散しアルコール **1b** の定電流電解 (30 mA/cm²; 2.5 F/mol) を行った。ろ過によりシリカゲルと水溶液を分け、シリカゲルはアセトンで洗い洗液を濃縮するとケトン **2b** (83%) が得られた (Table 2, entry 1)。つづいて回収したシリカゲルおよび水溶液を用いて同様の電解を繰り返し行ったところそれぞれ収率 92~95% でケトン **2b** を与えた (entries 2~5)。このことから *N*-オキシル固定化シリカゲルおよび 20 wt% NaBr を含む飽和 NaHCO₃ 水溶液が循環使用でき、アルコールの酸化の完全クロードシステムが構築できることが実証された。

N-オキシル吸着シリカゲル分散—水系および *N*-オキシル固定化シリカゲル分散—水系の電解酸化を種々のアルコー

Table 2 Recycle use of disperse phase and disperse media.

Entry	1	2	3	4	5
Yield(%) ^a	94(83) ^b	92	95	92	93

^aBased on HPLC analysis. ^bIsolated yield.

Table 3 Electrooxidation in silica gel disperse systems.

Entry	Alcohol	F/mol	Product	Yield/% ^a (%) ^b
1		2.5		84 (82)
2		2.5		76 (42) ^c
3		2.5		86 (86)
4		4.5		88 (92)
5		4.5		(91)
6		4.5		42 (72)

^aIn *N*-oxyl-immobilized silica gel-disperse system. ^bIn *N*-oxyl-adsorbed silica gel-disperse system. ^c*m*-Bromo-*p*-methoxyacetophenone was obtained in 11% yield.

ルの酸化に適用した結果を Table 3 に示す。第 2 級アルコール **1c~e** はそれぞれ相当するケトン体 **2c~e** を与えた。1,4-および 1,5-ジオール体 **1f~h** は 4.5 F/mol の通電を行うと相当するラクトン体 **2f~h** が生成した。

3 ポリマー粒子分散—水系電解

ポリマー固定化反応剤やポリマー固定化触媒が今日の有機合成化学のなかで注目を集めている。ポリマーに固定化することにより「反応剤や触媒の分離・回収が容易になる」あるいは「ポリマー/溶液—界面の特異な環境を反応場として利用できる」などの観点から活発な研究が展開されている⁶⁾。また、有機電解合成 (EOS) に於てもポリマー/極性有機溶媒—界面の特異な場を活用するもの⁷⁾、あるいはポリマー反応剤の電気化学的調製とその循環使用⁸⁾など二三の先駆的な研究が報告されている。これらの EOS はいずれも有機溶媒

あるいは含水有機溶媒を電解メディアとするものである。

一方、水/ポリマー界面の化学は「濡れ」の問題を中心に古くから多くの研究があるが⁹⁾、その界面を反応場とする EOS は著者の知るかぎり見当たらない。ポリマー粒子分散—水系に於ては、水に馴染まない有機化合物は水/ポリマー界面に滴や薄膜を形成しポリマー表面に担持されることが考えられ、ポリマー粒子は分散—水系電解の良好な分散相となるものと期待できる。また、ポリマーにメディエーターを固定化すればメディエーター回収・再利用も容易となる。このような観点から、シリカゲルに変えてポリマーを分散相、水を分散媒とする新しい水系電解法の開発についても研究を進めている。

3.1 *N*-オキシル固定化ポリエチレン粒子分散—水系電解¹⁰⁾

ポリエチレンは、繊維、フィルム、チューブ、ビーズ、等々、多様な形状のものが容易に入手できる。将来の自動合成やマイクロリアクターなどへの展開も考慮して、まず、ポリエチレン粒子を分散相とする水系電解について検討した。

N-オキシル固定化ポリエチレン粒子の調製は、まず、ポリエチレン粒子 ($3 \times 3 \times 0.02 \text{ mm}^3$) に *N*-オキシル固定化のための手掛かりをつくるために、発煙硝酸中 80°C で 1 時間反応させカルボキシル基を導入し¹¹⁾、これに 4-amino-TEMPO と DCC を作用させて *N*-オキシルを固定する方法で行った。

電解は 2 枚の白金電極を付したビーカー型非分離セル中で行った。*N*-オキシル固定化ポリエチレン (500 mg) とアルコール **1b** (0.7 mmol) とを秤り取り、これに 20 wt% NaBr を含む飽和 NaHCO_3 水溶液 (5.5 mL) を加え 10 分間かき混ぜた。このときポリエチレンには約 85% のアルコール **1b** が付着しておりポリエチレン粒子が分散相として期待どおり機能していることが分かった。つづいて定電流の条件下 (30 mA/cm^2 , 2.5 F/mol) の電気を通電した後、反応混合物はろ過によりポリエチレン粒子と水溶液とに分けた。ポリエチレン粒子は酢酸エチルで洗浄し、水溶液は酢酸エチルで抽出した。洗液と抽出液は一つにまとめ乾燥、濃縮後、ショートカラムクロマトにより精製するとケトン **2b** (89%) が得られた (Table 4, entry 1)。

N-オキシル固定化ポリエチレン粒子分散—水系電解に於ても *N*-オキシルおよび臭化物イオンがメディエーターとして働いているものと考えられる。実際、*N*-オキシルを固定

化していないポリエチレン粒子を用いて同様の電解を行うとケトン **2b** の収率は 45% に低下し (entry 2), NaBr を NaCl, NaI に変えるかあるいは加えないと 15~0% まで低下し多くの **1b** が回収された (entries 3~5)。

上述の電解プロセスでは *N*-オキシル固定化ポリエチレン粒子および 20 wt% NaBr を含む飽和 NaHCO_3 水溶液が回収される。これらを用いて同様な電解が繰り返し行えば Scheme 6 に示すようなクロードシステムが構築できる。

実際に行った繰り返し実験の結果を Table 5 に示す。5 回の繰り返し実験ではケトン **2b** の収率は 89~94% でほとんど変化はなかった。

3.2 ポリ (エチレン-co-アクリル酸) 粒子分散—水系電解

エチレン-アクリル酸の共重合体 (Aldrich ; 5 wt% acrylic acid) が市販品として入手できる。比重は 0.930 で比較的大きく、親水基 (カルボキシル基) を持つこともあって、水中への分散がスムーズである。この特長に着目しポリ (エチレン-co-アクリル酸) 粒子分散—水系電解についても検討を行った。

N-オキシル固定化ポリ (エチレン-co-アクリル酸) 粒子はポリマー粒子をクロロベンゼン中 4-amino-TEMPO と DCC と反応させて調製した。約 0.7 mmol/g の *N*-オキシルを固定化したポリ (エチレン-co-アクリル酸) 粒子が得られた。これを 20 wt% NaBr を含む飽和 NaHCO_3 水溶液中に分散し、さらにアルコール **1b** を加えた後、定電流電解 (30 mA/cm^2 , 2.5 F/mol) を行った。反応混合物は前述と同様に処理したところケトン **2b** (93%) が得られた。また、回収したポリ (エチレン-co-アクリル酸) 粒子を用いて同様

Scheme 6 Recycling of *N*-oxyl-immobilized polyethylene and aqueous media.

Table 5 Recycling use of the *N*-oxyl-immobilized polyethylene and the aqueous media.

Entry	PE(mg) ^a	Yield(%) ^b 2b	Rec. (%) ^b 1b
1	468	93	— ^c
2	460	92	— ^c
3	458	94	— ^c
4	450	89	— ^c
5	439	94	— ^c

^aRecovered *N*-oxyl-immobilized polyethylene.

^bDetermined by GLPC. ^cNot detected.

Table 4 Effects of *N*-oxyl and halide salts.

Entry	Polyethylene Particle	NaX	Yield/% ^a		Rec. /% ^a	
			2b	1b		
1	PE- <i>N</i> -Oxyl ^b	NaBr	94 (84) ^c	—		
2	PE ^d	NaBr	45	42		
3	PE- <i>N</i> -Oxyl ^b	NaCl	15	67		
4	PE- <i>N</i> -Oxyl ^b	NaI	—	93		
5	PE- <i>N</i> -Oxyl ^b	—	15	74		

^aDetermined by GLPC. ^b*N*-Oxyl-immobilized polyethylene.

^cIsolated yield. ^dBare polyethylene.

Fig. 2 Illustration of PBZT_{NT} polymer.

の電解を5回繰り返したが、若干の収率の低下が見られるものの86~95%の収率でケトン**2b**が生成した。

3.3 剛直性ポリマー粒子分散—水系電解

以上シリカゲルやポリマー粒子にメディエーター(*N*-Oxyl)を固定化し、これらを水中に分散してアルコール**1**の電解を行い、高収率で相当するケトン体**2**を得ることに成功した。本法の特長の一つはメディエーターを固定化した分散相が容易に回収でき、繰り返し利用できることであり、この特長を遺憾なく発揮するには、繰り返し利用に耐える強固な分散相が望まれる。PBZT_{NT} (poly(*p*-phenylene-co-benzobisthiazole) network polymer) は機械的に強固な剛直性高分子であり、分子鎖の分岐点や末端にメディエーターの固定化の手掛かりとなるカルボキシル基を持つ (Fig. 2)。また、分子内に1~10 nmのホールを持ち空隙率が40%に達することが知られており、水系電解に於ける分散相として非常に興味深く、PBZT_{NT}分散—水系電解についても研究を進めている。

N-Oxyl-固定化PBZT_{NT}はPBZT_{NT}をアセトニトリル中、4-amino-TEMPOとDCCを作用させて調製した。約0.6 mmol/gの*N*-オキシルを固定化したPBZT_{NT}を用いてアルコール**1**の電解を行った。上述と同様の操作を行い*N*-オキシル固定化PBZT_{NT}を回収し繰り返し使用した。20回の電解を繰り返すと収率はやや低下するものの、若干通電量を増加させると高収率でケトン**2b**を与えた。30回を越えると収率は~50%まで低下するが、回収したPBZT_{NT}に*N*-オキシル固定化の処理をおこなうと再び高収率でケトン**2b**を与える。このことは繰り返し電解を行う中で固定化された*N*-オキシルの一部が加水分解等により脱離するもののPBZT_{NT}は十分強固で安定であることを示唆している。因に、60数回の実験に供したPBZT_{NT}は形状もほとんど変化せず現在も使用を続けている。

三種のポリマー粒子分散—水系電解を種々のアルコールの酸化に適用した結果をTable 6にまとめて示す。ポリマーの種類により若干の効率や収率に差があるものの相当するケトン体を与えた。

4 おわりに

シリカゲルあるいはポリマー粒子分散—水系に於ける

Table 6 Electrooxidation of *sec*-alcohols in a polymer particles disperse water system.

$\text{R}^1\text{CH(OH)R}^2 \xrightarrow[\text{(Pt)-(Pt), Undivided Cell, 2.5-4.3 F/mol}]{\text{N-Oxyl-immobilized polymer particles, 20 wt\% NaBr - aq. sat. NaHCO}_3} \text{R}^1\text{COR}^2$					
Product polymer particles					
PE- <i>N</i> -Oxyl ^a	84%	84%	91%	83%	90%
PE-PA- <i>N</i> -Oxyl ^b	92%	93%	93%	94%	87%
PRZTNT- <i>N</i> -Oxyl ^c	73%	90%	84%	90%	87%

^aPolyethylene. ^bPoly(ethylene-co-acrylic acid). ^cPoly(*p*-phenylene-co-benzobisthiazole).

N-オキシル (*N*-Oxyl) をメディエーターとするアルコールの電解酸化について紹介した。その多くは現在進行中の研究であり十分詰められたものばかりでないことをお断りしておきたい。シリカゲルあるいはポリマー粒子と水との固/液界面は、非常に多様且つ特異な反応場であり、従来にない新しい有機電気化学の展開が期待される。また、トータルなプロセスが極めて簡便であること、あるいはケミカルズフリーのクローズドシステムが構築できることから、環境負荷“0”の反応プロセスの開発、さらには、自動合成やマイクロリアクターへの展開も視野に入れて研究を進めたいと考えている。

本研究は黒星学講師および多くの学生諸君の協力を得て行ったもので、彼らの熱い情熱と献身的な努力に敬意と感謝の意を表したい。また、ポリマー粒子の調製について、ご指導とご協力を戴いた岡山大学工学部島村薫教授ならびに内田哲也助手に深謝いたします。

文 献

- 1) *Organic Electrochemistry IV* (Eds. H. Lund and O. Hamnerich), Marcel Dekker, New York (2000).
- 2) (a) T. Inokuchi, S. Matsumoto, T. Nishiyama, and S. Torii, *J. Org. Chem.*, **55**, 462 (1990); (b) T. Inokuchi, S. Matsumoto, and S. Torii, *J. Org. Chem.*, **56**, 2416 (1991); (c) M. Kuroboshi, H. Yoshihisa, M. N. Cortona, Y. Kawakami, Z. Gao, and H. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 8131 (2000).
- 3) 最近の報告から: (a) Y. Takeoka, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **438**, 153 (1997); (b) Y. Kodama, M. Imoto, H. Kawamoto, N. Ohta, A. Kitani, and S. Ito, *Chem. Lett.*, **1997**, 337; (c) Y. Kodama, A. Fujiwara, H. Kawamoto, N. Ohta, A. Kitani, and S. Ito, *Chem. Lett.*, **2001**, 240.
- 4) H. Tanaka, Y. Kawakami, K. Goto, and M. Kuroboshi, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 445 (2001).
- 5) H. Tanaka, M. Kuroboshi, and K. Goto, *2000th International Chemical Congress of Pacific Basin Society*, Honolulu (2000) Abstract No. 9-1540.
- 6) (a) L. A. Thompson, *Current Opinion in Chemical Biology*, **4**, 324 (2000); (b) B. Clapham, T. S. Reger, and K. D. Janda, *Tetrahedron*, **57**, 4637 (2001).
- 7) (a) K. Chiba, M. Jinno, R. Kuramoto, and M. Tada, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5527 (1998); (b) K. Chiba, Y. Yamaguchi, and M. Tada, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9035 (1998).
- 8) (a) J. Yoshida, R. Nakai, and N. Kawabata, *J. Org. Chem.*,

- 45, 5269 (1980); (b) J. Yoshida, J. Hashimoto, and N. Kawabata, *J. Org. Chem.*, 47, 3575 (1982).
- 9) 実験化学講座 第7巻「界面化学」3章 p. 63, 丸善.
- 10) H. Tanaka, M. Kuroboshi, J. Kubota, S. Itogawa, T. Ido, T. Uchida, and K. Shimamura, *The 199th Meeting of the Electrochemical Society*, Washington (2001), Abstract No. 959.
- 11) A. Keller and Y. Udagawa, *J. Polymer Science, Part A-2*, 8, 19 (1970).

●著者プロフィール

氏名：田中 秀雄 Hideo TANAKA
 所属：岡山大学工学部
 役職：助教授
 趣味：囲碁、相撲・アメフト観戦

③ 隔膜電解セルを用いた気相電解合成

大塚 潔*, 山中 一郎

1 はじめに

有機電解合成法は、一般的な有機合成法と比較して、特別な酸化剤や還元剤を用いることなく、電気化学ポテンシャルを掛けるだけで容易に酸化還元反応を進行させることができ、またポテンシャルの高低により反応速度と場合によっては目的生成物への選択率を任意に制御できる利点がある。一方、安価な酸素や水素を用いて触媒反応で行う酸化あるいは還元反応プロセスは、比較的高温高压で稼働している場合が多いが、これに対して有機電解合成法は常温常圧の穏和な条件で行える利点がある。これら利点があるにも関わらず、実際の化学工業で有機電解合成法が余り採用されない理由は、単に電力が高価なエネルギーであるだけではない。有機電解合成法で目的反応が選択的に収率よく穏和な条件で進行したとしても、有機溶媒を使用しなければならないことが多く、反応溶液から目的生成物を分離する際に膨大なエネルギーを必要とする。環境への負荷回避の立場から、溶媒は100%回収して再利用することが要求される。従って、化学プロセスとして評価した場合、多くの有機電解合成法は、エネルギーコストあるいは環境負荷の立場から、他の反応法に比較して有利ではない。

近年、有機合成の分野においても有機溶媒使用量を少なくする方向性として、均一系液相反応から不均一系反応（固体触媒反応）へ変換することの重要性、あるいは水溶液中で進行する反応系の開発が指摘されている。反応条件が比較的厳しいにも関わらず、固体触媒を用いた気相接触反応が化学プロセスの大部分で採用されているのは、溶媒を必要とせず、連続的に合成反応が行えるからである。また、触媒から反応物および生成物が自動的に分離されるため、反応終了後の分離操作を簡略化でき、触媒の再生が容易であるなど、全体のエネルギーコストを低く押さえることができるからである。

有機電解合成法の場合にも、電極自体は固体であり、液相不均一系反応である。しかし、実際は反応物と支持電解質、あるいはメディエータを均一に溶解させる溶媒が必要となる。支持電解質は界面活性剤としても作用してしまうため、反応終了後の分離プロセスを考えた場合、分離操作の複雑化とエネルギーコストの増大が予想される。もし、有機溶媒を用いずに気相/固相不均一系のまま電解合成を行うことができ

ば、固体触媒反応プロセスと同様な大きな利点が考えられる。

本解説では、我々が開発した通常的气体流通系と気相電解セルを組み合わせた隔膜型電解反応系を用いて、溶媒を使用せずに反応ガスを直接電極に吹き付けて電解を行い、生成物を連続的に反応系外に取り出す電解合成法を紹介する。

2 ワッカー酸化と燃料電池

2.1 コンセプト

アセトアルデヒドは、全世界で年産300万トン製造されている化学工業の基幹原料である。現在、アセトアルデヒドは、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ 触媒を用いて、塩酸水溶液中に吹き込んだエチレンを O_2 で酸化するワッカー酸化法により製造されている。Fig. 1-aにワッカー酸化における $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ 触媒の作用機構を示した。 Pd^{2+} がエチレンと水を酸化して CH_3CHO と2個のプロトンを生じ、 Pd^{2+} は Pd^0 に還元される。この Pd^0 は Cu^{2+} により酸化され、 Pd^{2+} に再生される。一方、 Cu^+ は O_2 とプロトンにより酸化され、水の生成を伴いながら Cu^{2+} に再酸化される。このように、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ と $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ のレドックス対により触媒される¹⁾。我々はFig. 1-aのワッカー酸化反応が進行する際のプロトンと電子の流れに注目した。このプロトンと電子の流れを見ると、エ

Fig. 1 (a) Diagram of the Wacker oxidation mechanism, (b) conversion of the Wacker oxidation system into fuel cell system.