ヨーロッパにおける有機電解合成工業

Fritz Beck*・杉野目 浩**訳

Industrial Electroorganic Synthesis in Europe

Fritz Beck* and Hiroshi SUGINOME**

Industrial electrosynthesis of organics in Europe is comprehensively treated. The products are divided in ten classes. Besides the adiponitrile process in UK, the sebacic acid process in USSR and the benzaldehyde process in Germany, scaled up to at least 1,000 tons per year, numerous small capacity processes are described. Undivided cells are employed with increasing tendency.

Key words : Review; Industrial electroorganic synthesis; European electrochemical industry; Electrochemical cell; Industrial electrochemical products; Electrochemical reduction; Epoxides; Carbonyl compounds; Quinones; Carboxylic acids; Fluorinated compounds.

筆者紹介 1960年 Stuttgart 大学化学科卒。1960年 Stuttgart Max-Planck 研究所で Gerischer 教授の指導で Ph.D. を取得。1960-1978年 BASF 社 Ludwigshafen 研究所で電気化学に関する R&D に従事。1976-1978年 Karlsruhe 大学応用電気化学科で講義。1978年より現職。専門は、有機電解合成、応用電気化学、特に二次電池用の新電極、高分子の電気化学。

1. はじめに

無機電気化学工業が確立してからはほぼ一世紀になるが、以来、生産能力は拡大しつづけてきた。一方、それに比肩しうる規模に有機電解合成工業を発展させようとする試みは成功しなかった。今世紀になり、染料中間体の生産と密接に結びついた工業活動のすべてがその後中止のやむなきに至っている¹⁾。1960年代初期の有機電解合成工業は、ポリマーならびに合成繊維生産用モノマーの大規模合成法の改良を目論んでいた有機化学工業と提携し、ルネッサンスとも言える時期にあった。モンサント社は、アジポニトリルの電解合成を大々的に開始したが²⁾、これにつづく同規模の電解工業プロセスは現れなかった。しかし、この時期に、100を超す中小規模の電解プロセスが開発され、そのうちの50弱のプロセスが

現在も稼動している。有機電解合成工業については、既に、純然たる電解合成に関する総説³⁻⁶⁾、より広い立場からの総説⁷⁻¹⁰⁾があるが、本稿では、ヨーロッパにおける有機電解合成の現状を述べる。電解合成は、反応技術として興味深く、また機構や合成の観点からも学術面で大きな魅力を有する分野である。本稿では、有機化合物を10グループにわけ、産業界が最も関心の大きいと思われる有機工業製品に重点をおいて解説する^{11,12)}。最後に将来の展望と電解槽について簡単に言及したい。

2. 有機電解合成工業の製品

2.1. 炭素-炭素二重結合の選択的水素化に基づく化合物 BASF 社は、2-メチルインドールから2-メチルインドリンならびにテトラヒドロカルバゾールからヘキサヒドロカルバゾールへの還元のような、芳香環を残し二重結合のみを選択的に水素化する電解還元法を開発した(Pb, H₂O-H₂SO₄)^{4,6,7)}。一方、工業的に価値が高いのは、次式に示すベンゼンから1,4-ジヒドロベンゼンの電解合成である。これに関する多数の特許があるが^{7,10)}、筆者は、このプロセスが工業的規模まで開発された例を知らない。主として日本とアメリカでこれに類似の1,4-ジヒドロナフタレンのバーチ型電解合成が開発された

* Duisburg 大学(ドイツ連邦共和国)電気化学科

* Universität Duisburg, Fachbereich 6 Elektrochemie, Dienstgebäude ()

** 北海道大学工学部合成化学工学科 ()

** Organic Synthesis Division, Faculty of Engineering ()

が、Hoechst 社により、 β -テトラロンの工業合成に応用された¹³⁾。1960 年代に Schering 社は、エストラテトラエンからエストラトリエン合成のごときステロイドの部分水素化の電解プロセスを開発したが、その後は継続されていないようである。これらコスト高の製品でのリチウムのコストは問題にならないようである。BASF 社は、二室電解槽を用い、フタル酸の部分水素化 (Pb , H_2O - H_2SO_4)¹⁴⁾ による 1,2-ジヒドロフタル酸の製造を小規模で行っていたが、中間体としての用途が開けず中止した。

ケトンの $\text{C}=\text{O}$ の CH_2 への還元は、カロチノイドや、香料の工業合成の面で注目されている¹⁰⁾。還元は、鉛陰極により酸水溶液中で進行する。

2.2. アルコール類 アセトンは、水溶液中で、陰極還元二量化によりピナコールを生成する。Sorapec 社(フランス, Fontenay)は、既に 4 年間にわたり小規模の設備で年産 24 トンのピナコールを生産している。最近の特許によると、 Cu^{2+} の存在の下で、 Pb 陰極を用い、最高電流効率 78% が達成されている¹⁵⁾。一方、Bayer 社の類似の特許では、 Pb/Cu 合金を陰極に用いている¹⁶⁾。また四級アンモニウム塩を支持塩とし、グラファイトを陰極として優れた結果が得られている¹⁷⁾。アセトン以外のケトンも、相当するピナコールに還元することができ、例えば CIBA 社は、以前にアセチルピリジンの、また Sorapec 社は、パラヒドロキシプロピオフェノンの還元を行った。

フェノール類の合成は、芳香族化合物の陽極アセトキシ化を経由して達成されているが、ベンゼンについては収率が低い。ベンゼンを直接フェノールにする工業プロセスの開発が強く求められている。BASF 社は、ナフタレンの α -アセトキシ化用のパイロットプラントを建設した(年産 20 トン)⁸⁾。

グラファイト-ポリマー電極とキャピラリーギャップセルを用いる α -ナフトールの合成(物質収率 80%, 電流効率 60%)が報告されている¹⁸⁾。このプロセスの特色は、支持電解質として、蒸留できる $\text{NHMe}_3\text{H}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ を用いることで生成物を著しく容易に分離することがで

きることである¹⁹⁾。ただし、製品需要が不透明なため、工業規模までスケールアップされていない。BASF 社は、トルエンならびにその誘導体のメチル基の陽極アセトキシ化によるモノアセトキシ化に関する広汎な研究を行った²⁰⁾。グラファイト陽極、キャピラリーギャップセルを用いて、最高収率 84%, 最高電流効率 70% が達成された。支持電解質として R_4N -バタトルエンスルホン酸、反応温度は 70-75°C、氷酢酸を溶媒に用いている。メトキシ化と異なり、(2.4. 参照)以上の条件の下で置換反応はモノアセトキシ化された段階で止まり、生成物をけん化すると容易にベンジルアルコールが得られる。反応規模のスケールアップについては報告されていない。アルコール類は、カルボニル基、カルボキシ基の電解還元によっても得られるが、Atlas Powder 社(フランス)は、アルドース類の電解還元によってソルビトールならびにマンニトールを生産している。ただし、この還元は、接触水素化によっても行えるものである。その他、例えばリボノラクトンの電解還元による C5-アルドースの一種であるリボースの合成がある。リボースは、ビタミン B_2 の製造に日本とソ連で用いられている。バッファーにホウ酸塩水溶液を用い、陰極材料として最適なのは水銀である²¹⁾。テレフタル酸ジメチルの陰極還元によるパラカルボメトキシベンジルアルコールの工業化が、Hoechst 社によって検討された²²⁾。

2.3. エポキシド類 プロピレンオキシドは、ポリエーテルやプロピレングリコール等の製造の中間体であり、主としてクロロヒドリンを経由して合成されるが、この経路は、食塩水の電解による塩素生成の電解槽外プロセスと考え得る。1970 年代に入ってから、クロロヒドリン経路を電解槽内プロセスに移そうと色々な試みがなされた。例えば、メディエーターとして臭素イオン/臭素を用い、問題を克服するなどである^{4,7,10)}。Jansson²³⁾ は、特殊の電解槽を考案して原料ガス変換の改良をはかった。しかし、電解質中の生成物の濃度が低いことによる分離の困難性、電解質水溶液中の親水性副生成物の蓄積、1,2-ジブロモプロパンの非可逆的生成、という三つの主要な問題は充分に解決されていない。このプロセスは、工業上の将来性が極めて大きく、またよりクリーンなプロセスを求めて努力がなされているにもかかわらず、商業化は、未だしの現状である。British Petrol 社は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を結合したカーボン製のガス拡散式陽極を用いて、ほとんど不溶のガス状出発原料の高効率変換を目論んでおり²⁴⁾、将来、問題のすべては解決されよう。

2.4. アルデヒド類 脂肪族アルデヒドであるアセト

アルデヒドは、ワッカープロセスによって工業的に製造されている。同法において $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}-\text{O}_2$ 系で行われる $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+}$ の再酸化は陽極反応によって促進され得よう。芳香族アルデヒドは、二、三の有機合成における重要な中間体であるが、化学プロセスによる製造は満足されるべきものではなかった。BASF 社は、工業的規模でのベンズアルデヒドならびに誘導体の電解合成法を開発している。これはトルエンとその誘導体をカーボン陽極を用い、少量の水の存在の下で酢酸中電解して相当するベンズアルデヒドを得るものである。例えばパラ三級ブチルトルエンは、87%の収率、67%の電流効率でパラ三級ブチルベンズアルデヒドを生ずる²⁵⁾。2.2節で述べたベンジルアルコール合成との主要な相違は、電解液への水の添加である。上記化合物は、二室電解槽-PbO₂を用い硫酸水溶液中でも生成するが、他の化合物には適用できない。

さらに興味深いのは、トルエン誘導体のメチル基の炭素陽極によるメトキシル化である。1% KF を支持電解質に用い、パラクレゾールでは、フェノール性水酸基を保護して電解する。

このプロセスは BASF 社によって見出されたもので²⁶⁾、パラおよびメタ置換トルエン類について最も良い結果が得られている。トルエン自身はうまく酸化されない。このプロセスによる生産は、1987 年開始され、年産 1,000 トン²⁷⁾まで生長している²⁸⁾。キャピラリーギャップセルとカーボンディスク電極が用いられ、収率 95%、電流効率 70% と報告されている^{29,30)}。電流密度は最高 1 KAm^{-2} 、反応温度は 40°C である。トルエン類からベンズアルデヒドおよびその誘導体への変換は、間接電解によっても達成できる。強い酸性溶液中、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ か、さらに優れた $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ レドックス系を陽極で発生させ、原料を反応させる。Givaudan 社は、このプロセスをさらに発展させた³¹⁾。間接法は取り扱う液容積が大きくなるとの Degner の批判もある¹⁰⁾。最近になって、 MnSO_4 のスラリーを電解する方法が報告され³²⁾、これは電解槽外酸化の現代版で、液容積の問題をある程度解決するもので、同様の方法が、2.6 節で述べるキノ

合成に対しても有効である。

フランは、メタノール中、高効率でマレインジアルデヒドの環状アセタールである 2,5-ジヒドロ-2,5-ジメトキシフランに酸化することができる。この電解合成は現在工業的スケールで行われていると報告されている^{8,10)}。この電解合成でもキャピラリーギャップセルと複極式カーボンディスク電極が用いられ、レドックスメディアーターとして Br_2 、反応温度 10°C 、電流密度 $1-1.5 \text{ KAm}^{-2}$ 、収率 96%、80% の転化率において最高電流効率 90% と報告されている³³⁾。得られた生成物“Gigasept”は、高品位の防腐剤である。2,5-ジメチル-2,5-ジメトキシ-2,5-ジヒドロフランは、さらに効力が高いという³⁴⁾。その他の誘導体も香料やプロスタグランジン合成の中間体として有用である。

2.5. ケトン類 ケトン類は、二級アルコールの陽極酸化によって得られる。しかし、例えば亜クロム酸銅などを触媒に用いる接触脱水素による合成の方がずっと簡単であり、若干の例外が特許として報告はされているが¹⁰⁾、ほとんどが非電気化学的方法を採用している。しかし、陰極での電気化学的水素化により、カルボニル基を有するステロイドやカロチノイドの二重結合、三重結合のみを還元できる。Roche 社によりその一例が報告されている³⁵⁾。

2.6. キノン類 特許によれば、Union Rheinische Braunkohlen 社は、1970 年代の初期に、二室電解槽でのベンゼンの陽極酸化によるパラベンゾキノンの合成をパイロットプラント段階まで開発した³⁶⁾。Pb/PbO₂を陽極とし、ベンゼンを電解液中でエマルジョンの状態とし、選択率 80%、電流効率は 40% に達した。Electricity Council では、一室電解槽を用い、過剰のベンゼンによってキノンを連続的に抽出する改良法を開発した³⁷⁾。別のステップとして SO₂ の水溶液で再抽出するとヒドロキノンが得られる。年産 10,000 トンのプラントが計画された³⁸⁾。問題なのは、ベンゼンの転化率が低いことであるが、さらに、次の二つの理由により、これらプロセスの工業化は 1970 年代後半、中止されるに至った。即ち大量の製品に対するマーケットが充分ではないこと、製品であるキノンは主として、ブタジエンとの反応によるアントラキノン合成に用いられるが、化学合成によるアントラキノン生産が容易となったため電気化学的方法の魅力がうすれたことである。

Hoechst 社は、上述のごとき直接合成と対照的な間接電解合成法を開発した^{39,40)}。この方法は、ベンゼンを $\text{KF}(\text{Me}_4\text{NF})$ の存在の下でメタノール中電解するものである。最適の陽極材料はグラッシーカーボンで、一室電

解槽を用い次式のごとくキノンのメチルケタールが単一生成物として得られる。選択性、電流効率は、水溶液の

場合とほぼ同じであるが、化学プロセス(Hock, H_2O_2 酸化)と同様、キノンを得るのに2段階を要するのが欠点である。類似の電解合成として、硫酸水溶液中ならびにメタノール中でのトリメチルキノンの合成も開発されている⁴¹⁾、ヒドロキノン、ビタミンE合成に用途がある。2-メチルナフタレンを陽極酸化すると、ビタミンK生産の中間体である2-メチルナフトキノンを生ずる。アセトンまたはアセトニトリルを加えた H_2O - H_2SO_4 を溶媒とした場合、生成物の選択性はわずか20%であるが、Ugine Kuhlmann 社⁴²⁾、ICI 社^{43,44)} は、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ レドックス系による間接酸化で著しく高い収率を達成している。 Ag^+ 、 Co^{2+} 等が補助触媒として用いられ、セリウム塩のスラリーの使用によって液容積を減ずることができる。

2.7. カルボン酸類 一群の重要なカルボン酸誘導体が工業的規模で合成されている。アルカリ性電解液中、活性化したニッケル陽極を用い、ジアセトン-L-ソルボースを陽極酸化することによりジアセトン-2-ケト-L-グルオン酸(DGA)が得られる。この化合物は、ビタミンCのライヒスチン合成の中間体として用いられている。この酸化で、保護されていない CH_2OH 基は、 CO_2H 基に酸化される。ソ連では長期計画にもとずく開発が行われ⁴⁵⁾、モスコウのビタミン研究所による工業プロセスが、1984年に生産をはじめている⁴⁶⁾。一生産ラインで年産1,500トンのDGA水和物の製造能力を有する。この電解では、活性化酸化ニッケル陽極を用いており、電流密度は比較的高い(1-1.5 $\text{KA}\cdot\text{m}^{-2}$)。ポーランドのクラコーにある触媒研究所の報告によれば⁴⁷⁾、ここでもこのプロセスがパイロットプラントの段階まで進められた。この場合も、電流密度は0.2 $\text{KA}\cdot\text{m}^{-2}$ と比較的高い。Hoffmann La Roche 社もこのプロセスに関し、独自のいわゆるスイス回転式セルを用いる開発を行っている。これは、30 m^2 という大面積を有するセルで、らせん形にデザインされた Ni/NiO_x 箔電極に電解液を軸方向に流す。本電解では低速の $\text{RCH}_2\text{OH} + 4\text{NiOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{RCOONa} + 4\text{Ni}(\text{OH})_2$ のステップと $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の再酸化の

ステップとを調和させるために、0.02-0.001 $\text{KA}\cdot\text{m}^{-2}$ という低い電流密度で電解する^{48,49)}。電流を、陽極で発生する酸素に反応するモニターによって制御する。パイロットプラントでは、グラスファイバーで強化されたポリエステル製のシリンダー中におさまられた工業規模の電解槽の移動に成功している。通常の方法である過塩素酸酸化によって製造されている日産40トンのビタミンC製造プラントを、この電解槽三槽を一組としたものの二十組をカスケード式に配置して電解する方法により置き換えることが計画された。しかし、スコットランドにおける新しいRocheの子会社では、未だ時期が熟していないとの理由で実施に至っていない。一方、Merck 社でも同様の開発が行われており^{50,51)}、このほうは、工業電解酸化が進められるものと思われる。

BASF 社は、プロパルギルアルコール→プロピオール酸、ブチンジオール→アセチレンジカルボン酸のごとき $\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCOOH}$ 型の別の酸化反応につき、工業化をある程度進めた⁸⁾。電気化学的ノーマウ(PbO_2 陽極、希硫酸)はすでに特許によって既知のものである。

グルコースをレドックスメディエーターとして2 Br^-/Br_2 を用いて陽極酸化するとホルミル基も酸化され、グルコン酸(GA)を生ずる。生成物は、カルシウム塩として分離される。年産1,000トンの生産能力を有するSandoz社のプラントが、1930年頃より現在まで稼動しており⁵²⁾、このプラントは、全有機電解工業におけるメトセラ(聖書の969才の長命者)、と言えよう。ライプツヒのVeb Galvanotechnik 社では、年間200トンのGAが陽極酸化によって生産されている。この生産量は、主として接触水素添加によって生産されているGAの4%に過ぎない。

同じ $\text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH}$ 型の電解酸化は、 Ag^+ または Cu^{2+} の存在の下での1 MHCl 中での白金または炭素陽極を用いるグリオキサルのグリオキシル酸(GYA)への陽極酸化においても実施されている。このプロセスはHoechst France 社によって開発されたが⁵³⁾、原料グリオキサルのアセトアルデヒドの硝酸酸化にもとづく新しい生産体制の確立(BASF 社)によって大量かつ安価に供給されるようになったので注目に値する。この酸化では同時にGYAも生成するが、量的に不充分である。以上のような新しい状況の下でシュウ酸の部分還元法による従来のGYAの製造(Rhone Poulenc 社)は、経済性が失われた。シュウ酸を非プロトン性溶媒中で、 CO_2 の陰極還元によって電気化学的に生産する試みも同様経済性の面でひきあわなかった。

BASF 社は、無水フタル酸を興味深い中間体であるフ

タル酸アンモニウムをへる電解還元によって合成するパイロットプラントを開発した^{54,55)}。しかし、接触水素添加による方法が、芳香族環の部分水素化されることを妨ぐ新触媒の開発によって改良されたので、電気化学プロセスの経済性は失われた。

DSM 社は、2,3-ルチジンの2,3-ピリジンジカルボン酸への陽極酸化をパイロットプラントの段階まで推進した⁵⁶⁾。

不飽和系またはハロゲン化物に対する非プロトン性溶媒／電解液中での CO₂ の陰極付加は、実験室で用いられる方法と考えられていた。パリにある SNPE (Société Nationale des Poudres et Explosifs) において、最近、このプロセスの工業的利用への道を開くと思われる進展があった。そのカギとなる技術は、図1のごとき Al または Mg の消耗性陽極を用いた円筒／円錐式一室電解槽の開発である^{57,58)}。陰極はステンレス鋼で、溶媒／電解質系は、DMF／4級アンモニウム塩または THF/LiClO₄ である。この技術は、グリニャール反応を

Fig. 1 Design of the pencil sharpener cell^{57,58)}, schematically.

CCYA = Consumable cylindrical anode (Mg, Al). NCCOC = non consumable conical cathode. The arrows indicate entrance (1) and outlet (2) of electrolyte flow and the slow sinking (10 cm per week (3)) of the sacrificial anode.

大規模に一段階で実施するのに安全な方法で、Mg²⁺ の存在は、重要な因子と考えられる。図1に示したセルは、鉛筆削り型セルと呼ばれている。

通常の有機合成では6段階で得られるパラトリフルオロメチル安息香酸がパラトリフルオロメチルクロロベンゼンから一段階で直接得られる^{59,60)}。この電解合成は、図1に示した 600 A の電解槽で連続的に実施され、消耗

性陽極は、自己制御機構にしたがって溶解する。電流密度は約 0.5 KAm⁻²、陽極は一週間に 10 cm 沈下する。温度は 10°C で 600 A の電解槽によって、上記カルボン酸が年間 20 トン生産される。上記の電解槽を有するパイロットプラントがフランスの Phitivier にある Isotherm 社のプラントにおける SNPE の手で稼働している。今後類似の合成が工業的重要性を増すと考えられる。次式に例をあげる。

これはグリニャール反応に依っている。その他 4-イソブチルアセトフェノンからの反応も報告されている⁶³⁾。最後の例としてアジピン酸の新規合成を紹介する。即ち、ブタジエンと CO₂ は、鉄錯体の存在の下で、二量体を生成せず高選択的に C₆-ジカルボン酸⁶⁴⁾を生じ、物質収率は 75%、電流効率は 76% である。

数年前までは、この興味ある反応は、工業的応用は難しいと考えられていたのである。

L-システインは、天然シスチンから電気化学的に年間全生産量 1,000 トンの規模で、アメリカをのぞく日本と

ヨーロッパの各地の工場で生産されている。この反応は、S-S結合の加水素分解にもとづく陰極加水素単量化反応である。

この電解では、イオン交換膜を有する二室電解槽が使用され、酸電解液中で、約 300 Am^{-2} という中程度の電流密度でアミノ酸塩が生成する。アミノ酸自身は、電気泳動により物質収率ならびに電流効率 90-99% で得られる。表 1 にヨーロッパにおける生産状況を示す。

Table 1 Production facilities for cysteine in Europe.

Facility	Cathode	Capacity (ton/yr)
ISOCHEM (France)	Stainless Steel	100 (80)
ELECTRICITY COUNCIL	Titanium	?
DIAMALT (Germany)	Steel	?
DEGUSSA (Germany)	Carbon	100
Romania	?	?

最近の、アメリカにおける新しい動きとして^{65,66)}、アンモニア水中、グラファイトフェルト電極を用いる還元がある。このプロセスの有利な点は、最高 $3,000 \text{ Am}^{-2}$ の高電流密度でアミノ酸が直接得られる点である。

最後に、システインの場合と同様、COOH 基をすでに有する原料をコルベ合成により、陽極で二量化する反応例を紹介する。最も重要なのは、アジピン酸モノエステルからセバシン酸エステルへのコルベ合成である。

この電解合成は、有機電気化学の歴史における最初にしてまた真に有用な合成反応である⁶⁷⁾。ほぼ 100 年間にわたって、この反応は、科学、工業両面の関心を集めてきた。セバシン酸ジメチルエステル(DMS, $\text{R}=\text{CH}_3$)の最初の工業合成プラントは、1942 年 LEUNA につくられた。1960 年代の BASF 社の生産活動は活発で⁷⁾、メタノールを溶媒とし、モノエステルは、5-10% 中和したものが用いられ、電流効率 60%、物質収率 80% が標準値であった。最大の関心はナイロン 610 の合成に対し、

当時ひまし油から製造されていたセバシン酸(SA)を電解製品に置き換えることであった。白金電極の消耗が、比較的大きいことから、ソ連では、特殊な炭素陽極が開発され、これは極めて有効であった。現在、このプロセスを工業的に利用しているのは、ソ連のみで、生産能力は、年間 2,000 トンである^{68,69)}。エチル、ヘキシルエステル合成について BASF 社で多少の進展が見られるが^{7,70)}、その他の多くの合成上の魅力を有するコルベ反応—例えばオメガ置換カルボン酸^{70,71)}やフェロモン合成に対する異種脂肪酸間コルベ反応⁷²⁾などの工業化は行われていない。非コルベ型反応についても同様である⁷²⁾。

2.8. 含フッ素化合物 有機化合物の塩素化は、塩素が食塩の電解によって容易に得られるコモディティケミカルであるので、電気化学的ではなく、化学的に行われている。しかし、フッ素化合物の場合は、電解プロセスによって生産される場合が多い。最も古くからのプロセスは、液体 HF 中、ニッケル陽極による電解である。シモンズプロセスは 1940 年代 3M 社で開発されたパーフルオロ化合物を得るプロセスであるが、電流効率、物質収率はともに低い。パーフルオロオクタンは代表的な製品であるが、表面活性剤やオレオフォビックとしての用途をもつ。このプロセスは、Bayer 社やイタリアの Rimar 社で稼働している⁷³⁾。気体原料である飽和炭化水素、オレフィン類は、Phillip 社の開発した $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ 溶融塩中での多孔性カーボン陽極によって部分フッ素化される⁷⁴⁾。その反応温度(100°C)と電流密度($1\sim 3 \text{ KAm}^{-2}$)は、工業化に適したものである。ICI 社ならびに Kali Chemie 社は、フッ素生産に対する電解装置を開発した⁷⁵⁾。

第 3 のカテゴリーに入るものとして、フッ化トリエチルアンモニウム^{76,77)}またはフッ化 4 級アンモニウム⁷⁾の存在の下でのアセトニトリル中での有機化合物の選択的陽極フッ素化があるが、スケールアップは現在まで行われていない。

Hoechst 社は年産 40,000 トンの能力を有する CHClF_2 の熱分解生成物を原料とする系統的開発をすすめた。この熱分解(次式)の主生成物は PTFE のモノマーである。もともと副生成物であるヘキサフルオロプロペンを、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$ 中での PbO_2 陽極による酸化で 90% の選択率で相当するエポキシドとする⁷⁸⁻⁸⁰⁾。1985

年には、このプロセスによる完全な商業生産に入った。エポキシドは、 F^- を触媒とするオリゴマー化に用いられる。パーフルオロポリエーテルは、末端に $COOH$ 基を有し、次にコルベ反応によって二量化される(陽極: 0.1 mm 厚の白金でおおったグラファイト, メタノール, $2 KAm^{-2}$, 70% 電流効率, 95% 物質収率), 最終生成物である純パーフルオロポリエーテルは、パイロットプラントで年間 50 トン生産されている⁸¹⁾。

テトラフルオロエチレンは化学的に生産されているが PTFE 生産のほか、次式のごとく、ヨウ化物との反応による化学的テロマー化によるパーフルオロオクタン酸の製造に用いられることが多くなっている。このプロセスは、先述のシモンズプロセスの強力なライバルである。テロマーは、次式のヨウ化パーフルオロエチルである (Hoechst 社)。

Hoechst 社は、さらに電気化学的テロマー化のプロセスも開発した。テロマーは、次式のごとくフッ化スルホン酸のグラッシーカーボン電極による陽極酸化によって得られるジフルオロペルオキシジスルフルルを経由して生産されている^{81,82)}。

電解槽中における C_2F_4 のテロマー化によって興味あるパーフルオロジカルボン酸を生成する。

ジクロロ酢酸を陰極脱塩素化により選択的にモノクロロ酢酸にする方法が、従来の塩素化による合成の効率の改良をめざし、Hoechst 社によって開発された⁸³⁾。この反応において二室電解槽内の電解液に対し 20 ppm の Cu^{2+} または Pb^{2+} を添加することによりカーボン陰極における電流密度を $1 KAm^{-2}$ から $8 KAm^{-2}$ へと著しく増大させることができる。

最近になり、2-ジクロロ-1-フルオロアクリル酸を脱塩素化して 1-フルオロアクリル酸を合成する類似のプロセスが開発された⁸¹⁾。この化合物は、高性能光ファイバーの製造に用いられる特殊ポリマー製造用のモノマーである。

2.9. 含窒素化合物 芳香族ニトロ化合物の陰極還元は、19 世紀の終わりから今世紀にかけすでに注目され

ていた。しかし今日、還元生成物であるアニリンとその誘導体は、ずっと経済的な、接触水素添加によって製造されている。電気エネルギーの消費が、10% 以下ですむからである⁸⁴⁾。しかし、電解による選択的水素化による生成物の中には興味を引くものがあり、次式のフェニルヒドロキシルアミンは、その一例である。TiO₂ セラ

ミック薄膜触媒で被覆した Ti 陰極を用いることにより、pH 5 で定量的に上記生成物を得ることができる。触媒のターンオーバー数は、 10^6 以上であり⁸⁵⁾、表面に、Ti-III 状態が生成することが証明されている⁸⁶⁾。

その他、メタニトロベンゼンスルホン酸→メタアニリン酸 (BASF 社)、ニトロフェノール→パラアミノフェノール (Bayer 社) などの電解還元が工業化されている。

ジアゾミノベンゼンの N-N 結合の陰極加水素分解によるフェニルヒドラジンの合成プロセスの工業化が Hoechst 社で検討された^{4,87,88)}。しかし、古くからの亜硫酸水素塩による還元製造法の惰性によるため未だ電解による、生産プラントは建設されていない。これと同じタイプである 4-ヒドロキシ-3-カルボキシアゾベンゼンの陰極還元による 4-ヒドロキシ-3-カルボキシアニリンの製造はコペンハーゲンの Ferring 社によって行われている⁶⁾。

今日までの最大規模の工業有機電解プロセスは、アクリロニトリルの陰極二量化による 66 ナイロン製造用のアジポニトリル合成である。このプロセスは、当時 Monsanto 社の Manuel Baizer によって発明され⁸⁹⁻⁹¹⁾、D.E. Danly の指導の下で工業化とスケールアップが行われた^{2,92-94)}。アラバマ州の Decatur で、1965 年、工業プラントが生産を開始した。有機物の陽極酸化が妨げられないように、陽イオン交換膜付フレームとプレート式電解槽が用いられた。操業開始当時その生産能力は年産 15,000 トンであった。しかし、その後、各地で開発が進み、一室電解槽で充分であることが明らかになった。物質収率 90%、電流効率 85% の効率は変わらないこともわかり、その後、プラントの拡張に際しては一室電解槽が採用され、BASF 社も開発にあたりこれを採用した^{95,96)}。Monsanto 社の一室電解槽の特色は、鉄陽極とカドミウム陰極よりなる複極式電極の両極が制御下に徐々に溶解するのを許容しつつ電解する。これで両極共に一定の最適過電圧が保たれる。一室電解槽を採用することによりエネルギーコストを当初の 30% まで、電解槽に対する投資額を 10% まで引き下げることができた

のである⁹²⁾。この素晴らしい展開に関する詳細は、ようやく 1981 年になって明らかにされた⁹¹⁻⁹⁵⁾。1978 年英国の Seal Sands において生産を開始したプラントにも一室電解槽が採用されていて、詳しい報告がなされている^{94,98)}。電極の間隔は、1-2 mm である。Seal Sands のプラントは、その後、BASF 社によって買収された⁹⁸⁾。おもしろいことに、他の多くのアクリル酸系化合物の電解反応については^{7,99,100,101)}、現在まで工業化の試みはなされていない。ICI は従来ナトリウム合金による還元によって製造されてきた除草剤であるジピリジルを *N*-メチルピリジニウム塩の陰極二量化によって製造しているようである。

下図に示すように *N*-アルキルホルムアミドを原料としてウレタンをへるイソシアネートの酸化電解合成が BASF 社によって報告されている¹⁰²⁾。このプロセスは、

Fig. 2 Chemical (C) and electrochemical (E) routes from CO to isocyanates. After Degner¹⁰²⁾.

第一段階で NMC トンあたり 0.4 トンの HCl, 第二段階で NMC トンあたり 0.35 トンの NaCl が同時生成する従来の方法に比し多くの有利な点をもっている。メタノールはリサイクルでき、グラファイト電極とキャピラリーギャップセルを用いて 80-90% の選択性が達成されている。

その他の工業陽極プロセスとしては、低速で回転するドラム式陽極によるピロールの薄膜生成電解重合がある^{103,104)}。この反応では、下式のごとくドーピングと同

時に導電性ポリマーが生成する。この反応の支持電解質として BASF 社はベンゼンスルホン酸トリブチルアンモニウム^{103,104)}、Cookson 社は、パラトルエンスルホン酸ナトリウムを用いている¹⁰⁵⁾。

2.10. 有機金属化合物 エタノール中低速で回転する鉄ディスクを有する電解槽で電解することにより、鉄エトキシドを連続的に合成することができる。陰極において、水素と鉄エトキシドが生成する^{106,107)}。鉄エトキシドは、シクロペンタジエンとの反応によりフェロセン

Fig. 3 Design of two undivided cells, the capillary gap cell, circular round, horizontal, bipolar electrodes (a), and the Monsanto cell, rectangular, vertical, bipolar electrodes (b).

を生成する。このプロセスは、100 A の電解槽から 5,000 A の電解槽までのスケールアップが行われている。年産 300 トンのプラントが Wanne-Eikel にある Veba 社において建設されつつある。

3. おわりに

官能基の還元(これが主である)と酸化に対する化学レドックス試剤の役割を有機電解で行おうと考えた初期の時代から、ヨーロッパの工業有機電解合成は、飛躍的な進歩をとげたといえよう。その合成化学における将来性は、今日、有機化学において広く認められている。海外からヨーロッパに新しい技術上の刺激がもたらされた 1960 年代に比し、今日、ヨーロッパの化学工業は独自の道を開拓することに成功している。その指導的役割は、“有機電解合成に関し、世界最大規模の生産能力をもつ” Ludwigshafen と Seal Sands における BASF 社が演じてきたのである²⁰⁾。この発展に電気化学エンジニアリングが重要な役割を荷ったことも強調しておきたい。生成物の生成における選択性、後処理の容易さとともに最適な電解槽の設計、高電流密度、マクロな速度論等¹⁰⁸⁾が要求される。これら技術上の必要性に合致した新しい電解槽が考案された。標準的な 2 室電解槽は、プレートとイオン交換膜付のフレームからなる電解槽であり、標準的な一室電解槽は、キャピラリーギャップセル^{95,109,110)}やモンサントセル^{94,95,97,98,99)}のごとく電極間距離を最短にするようデザインされた電解槽である(図 3)。いずれの電解槽も 1 m² までのスケールアップが可能である。最大の生産能力を発揮するのは、一室電解槽である。もう一つのカギとなる因子は電極であり、重要なのは、長期にわたる安定性と高選択性である。電極は、理想的には、均一溶解または不均一分散レドックス系^{111~113)}の役割を果たし得ると考えられ、化学的なレドックス反応の電解槽内プロセスへの変換が可能となろう。

謝辞 終りに、本論文に関し、終始ご援助賜った Wermeckes 博士ならびに Jansen 学士に感謝の意を表する。

(平成 3 年 5 月 7 日受理)

文 献

- 1) K. Elbs, *Z. Elektrochem.*, **3**, 81 (1897); M. Buchner, *ibid.*, **9**, 728 (1903)
- 2) Anonym, *Chem. Engng.*, **72**, 238 (1965)
- 3) M.M. Baizer, *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 285 (1980)
- 4) F. Beck, *DECHEMA-Monographs*, **94**, 55 (1983)
- 5) R. Jansson, *Chem. Engng. News*, **62**, 43 (1984)
- 6) F. Beck, in “Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Vol. 9A, pp. 235-249, Verlag Chemie, Weinheim (1987)
- 7) F. Beck, “Elektroorganische Chemie”, Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- 8) D. Degner, in “Technique of Electroorganic Synthesis”, Part III, Ed. N.L. Weinberg and B.V. Tilak, John Wiley, New York (1982)
- 9) J.H. Wagenknecht, *J. Chem. Educ.*, **60**, 271 (1983)
- 10) D. Degner, *Top. Curr. Chem.*, **148**, 1 (1988)
- 11) F. Beck, *NATO Advanced Research Workshop on Organic Electrosynthesis*, Wadham College, Oxford, September 1984
- 12) F. Beck, in “Advances in Electrochemical Science and Technology”, pp. 323-333, Oxford IBH Publishers, New Delhi (1988)
- 13) Hoechst; D.H. Skaletz, *GP* 2,618,276 (1976)
- 14) H. Nohe, *Chem.-Ing.-Techn.*, **46**, 594 (1974)
- 15) Diamond Shamrock; T.T. Sugano, B.A. Schenker, J.A. Walborg, N. Shuster *USP* 3,992,269 (1975)
- 16) BAYER; *GP* 310,023 (1916/1920)
- 17) BASF; F. Beck, H. Nohe, *GP* 2,343,054 (1973)
- 18) BASF; K. Boehlke, D. Degner, W. Treptow, *GP* 2,659,148 (1976)
- 19) BASF; D. Degner, J. Haufe, C. Rentzea, *GP* 2,434,845 (1974)
- 20) D. Hermeling, paper presented at “Electrosynthesis 1990”, Southampton, July 9-11th, 1990
- 21) Moscow Mendeleev Chem.; M. Ya Fioshin et al., *SUP* 318,563 (1970)
- 22) Hoechst; L. Horner, D.H. Skaletz, H. Hönl, *GP* 2,428,878 (1974)
- 23) R.E.W. Jansson, *DECHEMA Monographs*, **94**, 33 (1983)
- 24) British Petrol. Co.; K.G. Ellis, M.N. Mahmood, *EP* 136,176 (1983)
- 25) BASF; D. Degner, H. Roos, H. Hannebaum, *GP* 3,132,726 (1983)
- 26) BASF; D. Degner, M. Barl, H. Hannebaum, *GP* 2,848,397 (1978)
- 27) D. Pletcher, F.C. Walsh, “Industrial Electrochemistry”, 2nd edition, Chapman and Hall, London (1990)
- 28) D. Degner, paper presented at the EUCHEM conference “Organic Electrochemistry” in Assisi (1989)
- 29) BASF; M. Barl, D. Degner, H. Siegel, W. Hofmann, *GP* 2,935,398 (1979)
- 30) BASF; D. Degner, H. Hannebaum, H. Siegel, W. Gramlich, *EP* 129,795 (1983)
- 31) Givaudan; C. Comninellis, E. Plattner, *WO* 8,402,522 (1983)
- 32) C. Comninellis, paper presented at “Electrosynthe-

- sis 1990", Southampton, July 9-11th, 1990
- 33) BASF; D. Degner, H. Hannebaum, H. Nohe, *GP* 2, 710,420 (1977)
- 34) Henkel; W. Gerhardt, R. Lehmann, K.-H. Disch, F.W. Kohlmann, D. Degner, *GP* 3,143,048 (1983)
- 35) Hoffmann-La Roche; H. Grass, R. Zell, *EP* 85,765 (1982)
- 36) M. Fremery, H. Höver, G. Schwarzlose, *Chem.-Ing.-Techn.*, 46, 635 (1974)
- 37) J.P. Millington, *Chem. Ind.*, 1975, 780
- 38) D. Danly in "Emerging Opportunities for Electroorganic Processes" Marcel Dekker, New York (1984) p.289 etc.
- 39) Hoechst; R. Pistorius, H. Millauer, *GP* 2,547,463 (1975)
- 40) Hoechst; R. Pistorius, H. Millauer, *GP* 2,547,386 (1975)
- 41) BASF; D. Degner, M. Barl, *EP* 53,261 (1980)
- 42) Uguine Kuhlmann, M. Jaccaud, *FP* 2,490,683 (1980)
- 43) ICI, R.A.C. Rennie, *GP* 1,804,727 (1967)
- 44) ICI, R.A.C. Rennie, *GP* 2,301,803 (1971)
- 45) I.A. Avrutskaja, M. Ya Fioshin, T.B. Mulina, *Elektrokhimija*, 9, 897 (1973)
- 46) V.G. Mairanovsky, I.G. Gitlin, S.A. Rosanov, E.I. Vedernikov, V.M. Gurevitch, A.E. Kukushkina, Extended Abstract No.606 of the Electrochemical Society Meeting in Montreal, 5/90
- 47) M. Czerwenka, J. Haber, Paper presented at "Electrosynthesis 1990", Southampton, July 9-11th (1990)
- 48) P. Seiler, P.M. Robertson, *Chimia*, 36, 305 (1985)
- 49) P.M. Robertson, P. Berg, H. Reimann, K. Schleich, P. Seiler, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 591 (1983)
- 50) Merck; E. Hechler, I. Sandner, *GP* 2,460,156 (1974)
- 51) Merck; R. Wittmann, *GP* 2,505,911 (1975)
- 52) Neue Züricher Zeitung, 31.12. 1985
- 53) Hoechst, France; G. Pierre, M.El Kordi, G. Cauquis, *EP* 179,676 (1984)
- 54) BASF; F. Beck, E. Schefczik, F.P. Woerner, *GP* 2,144,419 (1971)
- 55) BASF; H. Nohe H. Hannebaum, *GP* 2,630,927 (1976)
- 56) F. van den Brink, R. van Hardeveld, R. Wijshoff, J. Haenen, ISE Meeting, Maastricht (1987), Ext. Abstr. No.8.64
- 57) SNPE; J. Chaussard, *EP* 219,367 (1984)
- 58) Information brochure SNPE/ISOICHEM, 1990
- 59) J. Chaussard, paper presented at "Electrosynthesis 1990", Southampton July 9-11th (1990)
- 60) SNPE; J. Perichon, O. Sock, M. Troupel, *GP* 3,522,304 (1984)
- 61) CGE; J.F. Fauvarque, A. Juda, C. Chevrot, F. Pfluger, M. Troupel, *FP* 2,530,266 (1982)
- 62) Agency of Ind. Sci. Techn., *JP* 60,100,536 (1983)
- 63) Consiglio Nazionale delli Ricerche; G. Filardo, G. Silvestri, S. Gambino, *EP* 189,120 (1984)
- 64) SNPE; I. Tkatchenko, D. Ballivet-Tkatchenko, N. El Murr, J. Tanji, J.D. Payne, *FP* 2,542,764 (1983)
- 65) J.D. Genders, N.L. Weinberg, C. Zawodzinski, Extended Abstracts Electrochem. Society Meeting, Montreal 5/90
- 66) J.D. Genders, paper presented at "Electrosynthesis 1990", Southampton, July 9-11th (1990)
- 67) A.C. Brown, J. Walker, *Liebigs Ann. Chem.*, 261, 107 (1891); 274, 41 (1893)
- 68) G.N. Freidlin, E.P. Kosman, A.A. Adamow, M.S. Tumlina, B.N. Tschetschenko in "Electrosynthese Monomerow", Ed. L.G. Feoktistow, Nauka, Moscow (1980), p.28 ff
- 69) Y.B. Vassiliev, E.P. Kovsman, G.N. Freidlin, *Electrochim. Acta*, 27, 937, 953 (1982)
- 70) BASF; J. Haufe, F. Beck, *GP* 1,950,283 (1969)
- 71) J. Haufe, F. Beck, *Chem.-Ing.-Techn.*, 48, 170 (1970)
- 72) H.J. Schäfer, *Topics in Curr. Chem.*, 152, 91 (1990)
- 73) J.C. Davis, *Chem. Engng.*, 82, 44 (1975)
- 74) W.V. Childs, in "Techniques of Electroorganic Synthesis", N.L. Weinberg and B.V. Tilak, Eds., J. Wiley, New York (1982)
- 75) W.V. Childs, Extended Abstracts ECS Meeting No.621, Montreal 5/90
- 76) BASF; F. Beck, *G. Offen.* 2,516,355 (1975)
- 77) E. Laurent, H. Lefranc, R. Tardivel, *Nouv. J. Chem.*, 8, 345 (1984)
- 78) Hoechst; H. Millauer, W. Lindner, *GP* 2, 658, 382 (1976)
- 79) H. Millauer, *Chem.-Ing.-Techn.*, 52, 53 (1980)
- 80) S. Dapperheld, H. Millauer "The Third Forum on Electrolysis", D. Genders and D. Mazur, Eds., The Electrosynthesis Co., (1990)
- 81) H. Millauer, paper presented at "Electrosynthesis 1990", Southampton, July 9-11th (1990)
- 82) H. Millauer, *DECHEMA-Monographs*, 112, 429 (1988)
- 83) S. Dapperheld, *ibid.*, 112, 317 (1988)
- 84) T.R. Beck (Ed.), Argonne Nat. Lab. Report ANL/OEPM-79-5 (1979)
- 85) F. Beck, W. Gabriel, H. Schulz, *DECHEMA-Monographs*, 102, 339 (1986)
- 86) F. Beck, W. Gabriel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 24, 771 (1985)

- 87) H. Alt, J. Cramer, *Chem.-Ing.-Techn.*, **52**, 58 (1980)
- 88) Hoechst; H. Alt, J. Cramer, *GP* **2**, 305,574 (1972)
- 89) M.M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 215 (1964)
- 90) Monsanto; M.M. Baizer, *USP* **3**, 193,480+81 (1962)
- 91) Organic Electrochemistry, Manuel Baizer Memorial, D.A. Little, Ed., Marcel Dekker, New York 1990
- 92) D.E. Danly, *Hydrocarbon Processing*, **60**, 161 (1981)
- 93) D.E. Danly and C.R. Campbell, in "Technique of Electroorganic Synthesis" Part III, Ed. N.L. Weinberg and B.V. Tilak, John Wiley, New York (1982)
- 94) D.E. Danly, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 435C (1984)
- 95) BASF; F. Beck, H. Leitner, *GP* **1**, 804,809 (1968)
- 96) F. Beck, *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 59 (1972)
- 97) Monsanto; Ch.R. Campbell, D.E. Danly, W.H. Mueller, *USP* **3**, 830,712 (8/72)
- 98) Frankfurter Allgemeine Zeitung (1985)
- 99) F. Beck, Erdöl, *Kohle-Erdgas-Petrochemie*, **41**, 287 (1988)
- 100) M.M. Baizer, J.D. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 223 (1964); *J. Org. Chem.*, **30**, 1348 (1965)
- 101) M.M. Baizer, H. Lund, Eds. "Organic Electrochemistry", Marcel Dekker, New York (1983)
- 102) D. Degner, *DECHEMA-Monographs*, **112**, 375 (1988)
- 103) H. Naarmann, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **8**, 1 (1987)
- 104) BASF; H. Naarmann, G. Köhler, J. Schlag, *USP* **4**, 468,291 (1982)
- 105) P. Kathirgamanathan, paper presented at "Electro-synthesis 1990", Southampton, July 9-11th (1990)
- 106) W. Eisenbach, *Chem.-Ing.-Techn.*, **46**, 965 (1974)
- 107) W. Eisenbach, H. Lehmkuhl, *ibid.*, **54**, 690 (1982)
- 108) R.E.W. Jansson, *DECHEMA-Monographs*, **112**, 211 (1988)
- 109) BASF; F. Beck, D. Francke, H. Hannebaum, H. Nohe, M. Stroetzel, *GP* **2**, 502,167 (1975)
- 110) F. Beck, *DECHEMA-Monographs*, **97**, 241 (1984)
- 111) F. Beck, H. Schulz, *Electrochim. Acta*, **29**, 1569 (1984)
- 112) F. Beck, B. Wermeckes, E. Zimmer, *DECHEMA-Monographs*, **112**, 257 (1988)
- 113) F. Beck, Chemische Industrie (1990), in press

書 評

リパーゼ —その基礎と応用—

岩井美枝子 著

幸書房 発行

362 ページ; 定価 7,200 円

近年、有機合成化学における生体触媒の利用が盛んになっている。その中でも脂肪分解酵素であるリパーゼは、入手・取り扱いが容易であることから、位置・立体選択的な精密有機合成の手法として有用である。その成果は本誌においても昨年の「新しい試薬」特集号に取り上げられ、さらに本年の秋田・大石の総合論文にもくわしい。このような状況のもと、リパーゼの生化学的研究に関する成書が切望されてきたが、まことに時宜を得て本著が出版された。著者は、大阪市立工業研究所在職時代の1962年、糸状菌の一種 *Aspergillus niger* 由来のリパーゼを世界で初めて結晶としてとり出すことに成功し、さらに起源の異なるリパーゼは基質特異性・反応性が大幅に

異なるという事実を次々と明らかにした、いわばリパーゼの酵素化学的研究のパイオニアである。本著においては、基礎から応用にわたる広範な研究が取り上げられ、有機合成化学者にとって、極めて興味深い内容である。著者がまえがきで指摘している通り、有機化学者にはとくに生体触媒に対する配慮や知識に欠けるところがある。本著は、基礎的な生化学的アプローチと有機合成化学的応用研究との溝を埋め、さらに研究の進め方に対するヒントを得るためにも、必ずや役立つであろうと確信する次第である。研究室にぜひ備えたい一冊としてお勧めする。

(須貝 威)