

別冊化学工業25-6

増補

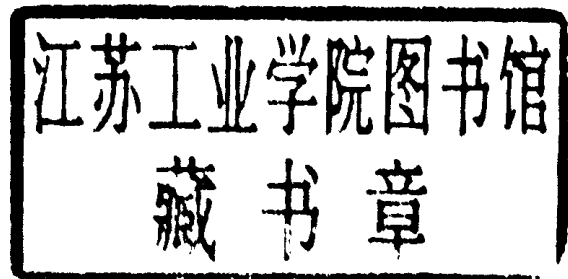
・ファインケミカルズ
の化学と工業(I)



化学工業社

増補・ファインケミカルズ
の 化 学 と 工 業 I

—— その展望と問題点 ——



化 学 工 業 社

別冊化学工業 25—6

補増・ファインケミカルズの化学と工業 I

昭和48年2月1日 発行 昭和56年8月1日 増補発行	編集兼 原 徹 発行人 印刷所 杉田屋印刷(株) 東京都千代田区飯田橋 4—9—5
発行所 株式会社 化学工業社	東京都渋谷区千駄ヶ谷 4—5—9 〒151 電話 03 (405) 9 7 6 7 振替 東京 1 3 0 6 0

は じ め に

一昨年のドルショック以来、大型不況に落ちこんでいた日本経済も、ようやく回復の兆しをみせはじめたというが、エチレン設備の過剰と公害問題を抱える化学工業は、なお楽観を許さず、経営および技術者の格段の努力を必要としている。したがって、わが国化学工業が無公害高収益型産業を志向するモチベーションにはきわめて高いものがあるが、それはけっきょく頭脳集約型産業への指向であることを意味し、それに実現の手段を与えるものがいわゆるファインケミカルズの化学と技術であると考えられる。

これは化学工業技術の開発がいままで以上に、cost-conscious に行なわれる必要があることから、さらに進んで、いっそう market-oriented にならねばならないことを示していて、たとえば、もし、現在、その処理に困っているイオウをグレードの高いセッコウ建材などに安く転換できる技術が完成したとすれば、それはいわば廃棄物または公害物質を逆に有用物とする広大な市場を開発したことになり、そこから莫大な利益を回収しながら社会に寄与することができるようになるであろう。すなわち高価な公害防止装置を設備して、それでも ppm 単位の有害物質の流出を防げず、企業の赤字に寄与するよりも、如上の研究開発こそが化学技術者の本領であると考えたいわけであるが、それはいほど簡単にできるわけのものではなく、ファインな技術の集約によらねばならないという意味で、化学技術はますますファインケミカルズ技術としての本質に磨きをかけるように要求されているとさえ考えられる。

もちろんこのために、生物科学などの学際領域、いわゆるソフトサイエンスにつよくなる必要もあるが、ファインケミカルズの重要性を指摘されてからすでに数年を経たこんにちでは、研究開発部門において、ある程度の地についた実績もまた出はじめている。たとえば、多年このテーマを追いつづけた「化学工業」誌にも各界第一流の執筆者による数多くの報文が寄せられている。いまここにこの貴重な情報を多くの中から集大成して、今後の展望と問題点を理解するための本シリーズ3巻の刊行を可能にしたのも、その経験と蓄積によるものであり、今回の挙に支援を措しきれなかった寄稿者各位のご理解をふかく感謝するとともに、広く化学工業関連読者の書架に、ぜひとも本書を加えられんことを望みたい。

なお、本シリーズは第1巻で総説から染料、微生物利用まで、第2巻で市場、医薬、農薬、食品その他の添加物、触媒等、第3巻で無機材料、電気、光学、画像形成材料についての最近の事情と問題点を探り、広い展望を与えんと編集したもので、2巻以下は逐次刊行の予定である。

昭和48年1月1日

編 集 者 し る す

増補・ファインケミカルズの化学と工業 I

—— その展望と問題点 ——

目 次

I 定 義

ファインケミカルズへのマクロ的アプローチ……………	(東京大学) 永井芳男……………	3
ファインケミカルズの総説……………	(京都大学) 小田良平……………	6
ファインケミカルズの化学……………	(大阪市立大学) 大饗茂……………	10
ファインケミカルズ工業の動向と問題点……………	(住友化学) 小池栄二……………	18
ファインケミカルズとは……………	(三菱瓦斯化学) 黄慶雲……………	24
生物科学とファインケミカルズ工業……………	(野村総研) 松植弘幸 宮村家顕……………	26
生物工学……………	(電子技研) 杉江昇 梶真寿……………	33

II 化学反応

最近の興味ある錯体……………	(大阪大学) 大塚齐之助……………	39
遷移金属錯体による空中窒素固定……………	(東京大学) 御園生晃……………	52
重合触媒としての錯体……………	(徳山曹達) 東敬一……………	57
錯体によるジエンの重合……………	(京都大学) 古川淳二……………	63
金属錯体触媒を用いる水素化反応……………	(大阪大学) 萩原信衛……………	70
金属錯体を用いる有機合成反応……………	(東レ) 辻原二郎 三千雄……………	76
活性分子の化学と応用……………	(東京都立大学) 湊宏……………	83
近未来論と反応制御技術……………	(神戸大学) 門田憲章……………	89
レアアースニクタイトの化学……………	(東京工業試験所) 小野修一郎……………	95
放電化学の進展……………	Y. C. Fu……………	102
プラズマ化学とその利用……………	(京都薬科大) 穂積啓一郎……………	106
製錬および関連分野への熱プラズマの応用……………	(東京大学) 明石和夫……………	111
プラズマ化学と有機合成……………	(埼玉工業大学) 手塚還……………	117
無機材料とプラズマ化学……………	(青山学院大学) 松本修……………	122
プラズマ重合膜コーティング……………	(名城大学) 森田慎三 石橋新太郎……………	126
高分子材料の表面改質……………	(工業技術院) 広津敏博……………	131
プラズマ化学の実験パラメーターと制御 (サムコインターナショナル) 辻理……………		135

プラズマ開始重合とその応用	(茨城大学) 長田 義仁	(早稲田大学) 土田 英俊	141
---------------	--------------	---------------	-----

III 原料中間体

炭化水素の熱分解	(呉羽化学)	鷲見 弘一	153
重質芳香族事情	(三菱瓦斯化学)	黄 慶雲	160
Pd, Ni, Rh錯体触媒を用いる新しい合成反応	(京都大学)	小田 良平	170
アクリル酸エステル	(日本触媒化学)	大原 隆	177
無水トリメリット酸の利用	(三菱瓦斯化学)	黄川村 慶晋	186
DMFの用途開発	(日東化学)	門脇村 秀吉	192

IV 分 析

NMR スペクトル法におけるランタニド錯体による			
常磁性シフトの応用	(塩野義製薬)	通 和 夫	199
有機化合物構造決定の情報処理	(日本電子)	藤岡 一路	212
フッ素イオンセンサーとその応用	(九州大学)	石橋 信彦	221
マイコンによる分析機器の自動化	(大阪大学)	南 茂 夫	226

V 染 料

染料工業における技術開発の諸問題	(スガイ化学)	出原 正孝	231
新しい染料の動向	(大阪市立工研)	山本 宗一	241
無機顔料——陶磁器顔料	(横浜国立大学)	大塚 淳	247
金属表面のオールカラー化	(無機材質研究所)	和田 健二	252
フタロシアニンの発展	(東京大学)	新井 吉衛	257
耐光性黄色有機染顔料の展望	(埼玉大学)	西 久 夫	260
化粧品用色材の化学	(資生堂)	田中 宗男	271
染顔料の光褐色——その動向と新展開	(大阪府立大学)	北尾 悌次郎	278
陶磁器における鉄の呈色	(名古屋工業試験所)	加藤 悦三	282

IV 微生物利用

酵素工業の展望	(味の素)	伊藤 民生	289
発酵法によるグルタミン酸の製造	(協和醗酵)	木下 祝郎	295
アミノ酸と核酸関連物質	(味の素)	竹西 忠男	297
石油タンパク	(協和醗酵)	星合 和夫	303
加工食品における植物性たん白	(味の素)	五味 照雄	309
発酵プロセスのコンピュータシステム	(味の素)	倉谷 隆博	315

I 定 義

ファインケミカルズへの マクロ的アプローチ

永井芳男*

プロローグ

大きな時代の変換期においては必ず他極性現象が起きて事象の解釈に多くの混乱が現われる。思想の変革や価値観の揺動によって人間間のコミュニケーションも十分とは言いがたくなるので、言語の再検討が数年前より叫ばれており、誤解をなくすためには数学表現のような厳正精緻な言語の用法が求められている。迫真的にまた論理的に会話し、論述されている自然科学の領域にさえも多くの不確定な解釈の下にフィーリング的に用いられているものがきわめて多い、「染料」という言葉一つをとって見ても50年前の古びた観念と現代の広範囲にわたる利用価値をもつ活力との間には大きな断絶が感じられるが、人々は歴史の重みの上に常用を迫られている。

ファインケミカルズという言葉は現代に生れた清新な感覚をもつものではあるが、その発生をめぐって多くの不確定事象が随伴してわれわれを困惑せしめている。英語では Fine Chemicals, ドイツ語では die Feinchemikalien, 仏語では des produits chimiques fins で、いずれも fine の情感を表わしている。このような世界的な盛り上りを見せたのはその底流に対抗意識としての高分子があったのではあるまいか。今までに染料、医薬、農薬、各種添加剤などを総称するよい用語はなかったように思う。

精密化学という言葉は時々散見されたが、これは precise という、精密機械を思わせる精密であってその語感には決してよいものではなかったから、わたくしなども「精密化学製品」などという言葉を用いるには相当な抵抗を感じていた。

しかし、ペトロケミカルズやコールケミカルズという道程を経てファインケミカルズが本当にわれわれのものとなったのは、それがきわめてよく意味を表わしており語感もよいからであったのだと思う。

1. 文化体と構造体

その根源的解釈において染料、医薬、農薬、香料、添加剤……は文化体であり、高分子は構造体である。この2つは対立物でありながら相互浸透の関係にあり、また相互扶助的立場にある。繊維と染料、人体と医薬、ウィルスを含む動植物と農薬、女性体と化粧品……を考えて見ればおのずから明らかなと思う。高分子が近代の寵児であり過ぎた結果として常に高分子という座標でものを考えて来たことは決して悪くはないが、高分子以外の総称として非高分子という表現を思わず用いねばならない機会のあったことは残念であった。化学領域の一分野に身を置く者としては、みずからの分野こそ最も価値があり、最も権威的でなければならぬと考えるのは科学人として当然の心情ではなかろうか。それにもかかわらず、他分野名の後塵を拝さねばならないということは、少しでも意気ある化学人ならば心よしとしないのが当然であろう。ここに非高分子という言葉が捨廃されたゆえんがあると思う。

non-benzenoid という言語もいずれは新しい魅力ある言葉に取って変えられるのではあるまいか。ファインケミカルズという言葉の fine とはスペクトル学で用いる fine structure という精詳なという意味とは別に、fine art の fine であらねばならず、まさに文化体としての raison d'etre があると考えたい。このような意味合いよりすれば本シリーズの後章に出てくる感光性樹脂、グラフトカーボン、カーボン繊維、アルミナ触媒などはファインケミカルズと言えるかどうか、この辺に定義をめぐる混乱があるのではなかろうか。

オリゴマーにはさらに深い疑問が横たわっている。一般に高分子とファインケミカルズの学問的な差としては第1に分子量、第2に分子量の分布性、したがって第3に分子構造の単一性と明確性の問題が挙げられる。すなわち、第1の点、高分子は概ね数万の平均分子量をもっているのに反して、ファインケミカルズは概ね数千を出ない。そして、これに物性の問題が関連する。第2の点

* Y. NAGAI 東洋大学・東京理科大学教授、東京大学名誉教授 工学博士
Macro-approaching to the Sense of Fine Chemicals

ではすべての高分子は山型の分布曲線を示しているのに反して、ファインケミカルズは言うなれば机型の、単一な分子量をもつことになる。したがって、第3にファインケミカルズは明確単一な分子構造をもち、したがって全結晶性を有している。高分子は無数の構造の混合物であり、フィルム性をもち、また靱性と弾性をもつ。

ファインケミカルズの高分子との対置はおおむね如上のようではあるまいか。

2. 付加価値体系

この件についても高分子との対比を行なうことができる。すなわち、これまでの高分子とその化学の精髓的因数は何んといっても重合であり、ポリ縮合であった。この場合、不思議なことにモノマーとその化学は余り注目されず、モノマーは *a priori* にあるものとの姿勢が強かった。この視点より見れば高分子は、いわゆる「主流飛躍型」の合成であって品質の点はともかくも、合成は全く（よい意味で）単純なものであった。また、そこには、本格的な精製操作も行なわれてはいない状態にある。これに対してファインケミカルズは1工程ごとに厳密な精製操作を経て後に得られた純粋な化合物を次の反応工程の原料として用いるという、いわゆる「複雑階段型」の合成として捉えることができ、また、原料と生成物の完全な循環系として理解される。

これには次のような十二分の理由が存在する。すなわち、染料を例にとれば、最終的な目的化合物は色を具現するのであるから、その色は吸収波長入にきびしく規制されるので、少しの混成成分（不純分）もその物性すなわち色を左右することになり、その存在は回避されなければならないだろう。また医薬、農業にあっては対象が生物である以上、微量の混成成分も薬効成分を上回って有害成分となることがしばしばであるから、これは完全に除かねばならない。ここに単一明確にして純粋な化合物が要望されるゆえんがあり、また、精製操作の絶対必要性が望まれるのである。これに反して高分子の場合、その精製操作のむずかしさは別に如上のような単一明確にして純粋な物質を特に必要としない理由が存在しているのである。

したがって、複雑階段合成型であるファインケミカルズは必然的に工程数が多くなり、それに従って付加価値も高くなり、いわゆる原料支配の束縛より比較的自由であることとなる。ファインケミカルズの価値はまさにここにあると言わねばならない。

3. 分子量の増加と液相化学

化学製品においてその目方が原料より増えることが製

品目標の1つの条件と言われている。ファインケミカルズのはほとんどすべては原料—生成物の完全なサイクルにおいて、すべては分子量増加のハッキリした傾向をもっている。合成化学そのものが積み上げ式方途でつらぬかれているとすれば、それはまことに当然なことである。

これに反して、高分子の合成にあっては重合において原料量の増減は全く見られず、また、ポリ縮合においてはむしろ離脱成分だけの減少が運命的である。

また、高分子の主流が気相反応であるに反して、ファインケミカルズの主流が液相反応であることも特筆すべきであろう。気相反応と液相反応を比べる時、前者は単純ながら大量生産に適し、後者が精緻な芸当をする比較的小規模の生産に適する区別もすでに周知のことであるように、高分子とファインケミカルズはすべての面で全く対立物として認識することができるだろう。

4. 公害化学よりの視座

すでに1.で触れたようにファインケミカルズは文化体であり、高分子は構造体であるとすれば、その公害への作用もまたそれぞれの特徴がある。前者の公害はもっぱら微視的、かつ不可視的なものとして捉えられ、後者のは巨視的かつ可視的なものとして解釈されている。したがってその対策への姿勢も前者においてはエコロジーを含めてより深い洞察が必要であるのに反して、後者のそれは大量生産という状態の社会への変換がまさに問題となるのであろう。

また、ファインケミカルズと高分子を含めての「文化」という解放が、公害問題を契機として「文明」という統合におき換えられつつあることもいよいよ明らかになりつつある。われわれは従来の工業化学を2つにわけ、1つは従来のような視座に立つ、言うなれば無制限条件下の生産化学、他の1つは公害化学という制限条件下の新しいジャンル（化学教育、18、昭45、No.5、429）を一刻も早く創生しなければならないだろう。特にファインケミカルズの領域においては、100%化学（The 100% Chemistry、化学と工業、24、昭46、5月号、57）というものをただちに始める必要がある。

5. ファインケミカルズの将来と Fine-Chemicalist の実力

まず、ファインケミカルズの研究者、技術者を総称して何と言うかを決めねばならないが、それは Fine-Chemicalist よく、また、der Feinchemikaliener とすることとしよう。すでに述べたように、合成化学の本義は階段合成型にあるのであって、重合、ポリ縮合とい

う飛躍合成型の方式はたまたま見出された特殊の分野であると考えるのが妥当のように思う。階段合成型は多工程式、多項的反応であるから、その順列、組み合わせも無数に昇り、主流飛躍型の比ではないところにファインケミカルズの無限の発展性が秘められている。公害化学を踏まえた崩壊性高分子の問題にしても、高分子の骨組みがモノマーの繰返し構造であるとすれば、その鍵を握るモノマーは、たとえばファインケミカルズの範疇に入ると言っても過言ではない。

生体高分子への道は目下、自然の模倣の段階であるが、それが高分子である限りはモノマーへの帰趨となるのである。染料も医薬も農薬も、すべては本来的な作用効果のほかに、それらの名前を止揚した染料物質、医薬物質、農薬物質という視座から広汎な応用面が期待されており、応用研究の進むにつれて構造明確なファインケミカルズは今までに埋もれた *Praparate* も含めて無限の宝庫を提供していると言えようではないか。

エピローグ

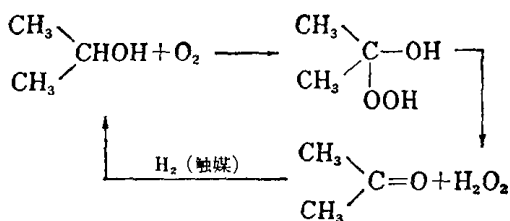
ファインケミカルズを論ずる場合、その対立物を石油化学におくか、高分子におくかで、その論途も違うと思うが、帰するところは同じであると思う。

この論巧においては高分子を意識して話しを進めて来た。わたくしはファインケミカルズの定義として液相反応製品、複雑階段型合成品、確定構造型純品という3つ

の座標をもつものを言うのがよいのではないかと思うのである。石川延男博士の論述（有機合成化学協会誌，29 昭46，3月号 202）にあるアメリカのS社のように 800 円/kg 以上を *fine*，200円/kg 以下を *heavy*，その中間を *speciality* とする定義づけや、ドイツのH社のように医薬品と同意語であると決めつけることには余り賛成はできにくい。熱，電気，光などのエネルギーの使用差と原料の変動により，また反応の選択，化学工学的進歩などにより価格は個別的に常に動く点からも，さらには数学的論理による 800，200 という数学の合理性ならびにそれらの周辺数字の意味付けと基点確定の操作の合理性に，はなはだ不満な点が見出されるからである。また別にわれわれの周囲には化成品(*dyestuffs & chemicals*)という言葉が定着しており，化成品工業協会という歴史の長い団体も厳存し活躍している。化成品という語のレパートリーはまさに医薬を除いたファインケミカルズに該当しているのである。

したがって，わが国におけるファインケミカルズという言葉の対処は学問的座標で見るのがよろしく，業界的センスより見るならば，従来の化成品に医薬を加えた解釈がよいこととなる。フランスにおける新語への対処法は常に権威的機関で慎重に討議された後に輸入され，また，定義付けもされている。この企画は大変に時宜を得たものであり，言語に対する敬虔な姿勢であり，文明に対する大きな理解でもあるのだと思う。

(f)



この H_2O_2 の製法、アントラヒドロキノン類を用いる方法も含めて広義の共酸化と言える。

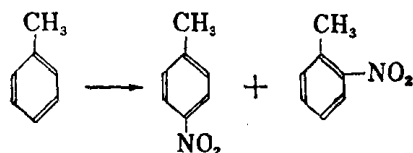
さて、このような共酸化についてはファインケミカルズを考えて見るに、ハルコン法のように約 50 円/kg と言われるスチレンを年間 22 万 t と約 90 円/kg と言われるプロピレンオキシドを年間 9 万 t 製造する手段は確かに非ファインケミカルズである。

これに対し、もっと、こじんまりした組み合わせで製造できる 2 種の酸化生成物が、kg 当りの単価がずっと高くしかも有用であり、そのかわり年間何万 t も必要でないが、年間の製造金額がスチレンの 22 万 t、PO の 9 万 t にも匹敵する共酸化の組み合わせがあるはずである。この種の仕事をファインケミカルズと呼ぶべきである。

ファインケミカルズのことを精密化学と呼ぶ傾向が出てきているようであるが、わたくしはこれに反対である。ポリエチレンやポリプロピレンやテトロン、ナイロンを製造する事業が精密でない雑な荒い仕事をするように思われるからである。これは間違いであって、精密でない化学工業の仕事はないわけであり、この意味でファインケミカルズを精密化学ということは不都合である。すなわち、まずファインケミカルズということは年間生産量は多くないが、付加価値の大きいものを指すことは誰しも同じ意見であろう。

B. 次に目的物への選択性が高いことがファインケミカルズの 1 つの要素であることを主張する。

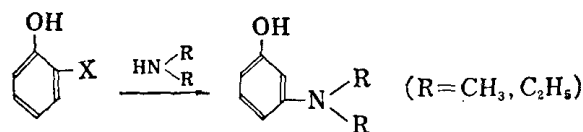
目的物への選択性が高いということは、わかりやすい一例を示すと、トルエンをニトロ化するとオルソニトロトルエンとパラニトロトルエンが (63 : 35) の比で生成する。



このようなオルソおよびパラ体の混合物を製造して分離するのは非ファインケミカルズ的である。p-ニトロトルエンのみをニトロ化で 100% に近い選択性(率)、すなわちオルソニトロトルエンはほとんどないしは全く生成しないというような合成法がファインケミカルズ的である。

フェノールのハロゲン化についても、オルソおよびパラハロゲノフェノールが混合して生成するのが普通であるが、これをハロゲン化で、100% の選択性でオルソハロゲノフェノールのみを合成するような仕事をファインケミカルズ的とわたしは呼びたい。以上のトルエンのニトロ化、フェノールのハロゲン化でそれぞれパラニトロトルエンのみ、オルソハロゲノフェノールおよびパラクロルフェノールのみを合成する手段はすでに開発されているが、オルソニトロトルエンのみを選択的に合成する手段はまだ開発されていない。

オルソハロゲノフェノールが 100% の選択率でできると、また 100% の選択率で (ベンザイン経由) メタジアルキルアミノフェノールが合成できることも開発されてきている。



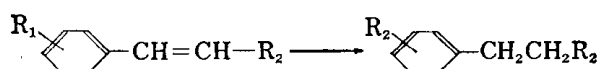
このようなモノ置換ベンゼン類のオルソ、メタ、パラの 3 つの位置にそれぞれ 100% に近い選択性をもって、第 2 の置換基を導入することはなかなかむずかしいことで、思うようにならない場合が多いが、それでも近年になっていろいろの新しい手段が開発されつつある状態である。しかし、なお高価につく薬品を使用したり、極低温で反応を施行しなければならないようなことが多く、工業的に実施するという程度にはまだほど遠い手段が多い。この点から見ればファインケミカルズはまだまだこれから問題であると言える。

100% 選択率と言うのは何もモノ置換ベンゼンへ第 2 の置換基を導入する場合に限ったことではない。諸々の工程において、希望しない副産物ができて、そのために目的物の製造コストが高くなり、また、その副産物が公害的悪影響を及ぼしている例がきわめて多いが、一々の具体的事例をあげることは省略する。

なお、高い選択率で目的物を製造するという点については特殊な触媒を用いることによって成功する場合が多い。そして、今まで不可能であった製法が可能になってくる例が相当多く見られる。触媒にはいろいろあって一概に言えないし、1つの化学反応に対して特定の触媒のみが限定的に有効であるということについて、その作用機構をよく理解することはなかなかむずかしい問題である。特に遷移金属の錯体触媒、Pt, Pd, Rhなどの貴金属触媒がきわめて重要になってきている。ここでこれらの多種の触媒について詳しいことを述べることは不可能であるが、Wilkinson 触媒と呼ばれる $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ なる触媒についてのみ最近の傾向を示すことにする。

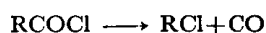
(a) 水素添加用。例, R.E. Harmon, *J.O.C.*, **34**, 3684 (1969).

ベンゼン or エタノール中, 40~60°C, H_2 4~7 気圧で次の結果が得られる。

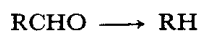


R_1	R_2	Y(%)
H	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	93 (ニトロ基は還元されない)
4- NO_2	CO_2	60
H	CN	86 (アルデヒド基は還元されない)
H	CHO	60

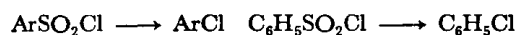
(b) 脱カルボニル反応。J. Tsuji, *Synthesis*, **1969**, 12月号, 157頁



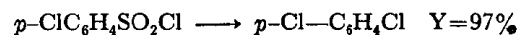
(この CO は $[(C_6H_5)_3P]_2Rh(CO)Cl$ となる)



(c) J. Blum, *J.O.C.*, **35**, 1895 (1970), *Tetrah. L.* 3041 (1966).

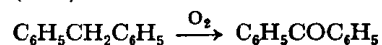


Y=88%



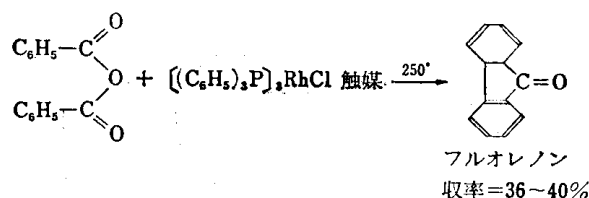
(d) autoxidation の catalyser

L.W. Fine, *J. Organometallic Chem.*, **22**(1), 219 (1970).



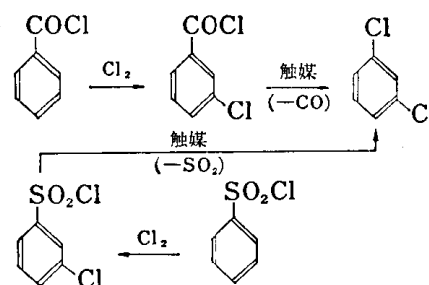
(e) Oxo- 反応の catalyser

J. Blum, *J. Org. Chem.*, **34**, 3076 (1969); **35**, 3233 (1970).



(f) イギリス特許 1206166, C.A., **74**, 1月4日, *org. chem. section*, p. 268 (1971). オレフィンの O_2 によるエポキシ化触媒に Wilkinson 触媒が用いられる。

このように Wilkinson 触媒は実にいろいろの反応に万能的に、かつ高い選択性をもって反応を起こさせ得る触媒であることは注目すべき事柄であり、ファインケミカルズの真随がうかがえるところがある。なお、(b), (c)の反応から従来合成がむずかしいとされていたメタジクロルベンゼンが容易に得られることも指摘しておく。



C. 次にはなはだ勝手な言いかたで反対意見の方も多と思うが、ファインケミカルズの第3の要素として独創的であることを主張する。他人の模倣はファインケミカルズの中には含めないと言いたい。もちろん、化学工業のプロセスであるから100%独創的ということはある得ないであろう。そのプロセスの中に独創的改良手段が加えられて、したがってその点は完全に特許で保護されて、他人の模倣を許さないというようなものでなければならない。そしてその独創的改良手段によって、現用の品物よりいっそう性質のすぐれた製品が得られるという要素を含んでいてファインケミカルズの仲間入りができるということではなければならない。あるいはその独創的改良手段によって、製造工程が短縮されたり、あるいは収率が従来よりずっと向上すると言うような内容のもでもよいと思う。もちろん100%独創的で、従来は全くなかった、新しいすぐれた性能の製品が製造されるというのであればさらに結構である。

他社あるいは他国の特許切れを待って始められるよう

な製造工程（合成高分子や、医薬や染料や農薬の分野に多い）や、古くから公知で誰でも特許の制約を受けないで製造できる品物、したがって市場で同じ製品と競争をしなければならないような製品はファインケミカルズの中には当然入らない。

全く常識の域を出ないが、耐光安定性、耐酸化安定性のよいポリプロピレンやポリアミドの創製、色調美麗で堅ろうでしかも染色の容易な染料の創製、本来の効能が卓越していてしかも副作用、公害的悪影響の無い医薬、農薬の創製などはファインケミカルズの手本となるであろう。

D. 次にファインケミカルズの第4の要素として、その行なう化学反応なり、操作がデリケートなものであるという必要がある。デリケートであるということは、あたかも巧みな御者が駿馬をうまく乗りこなすのと同じ意味であって、平凡な(A)、(B)2成分を混合しただけの製品や、(A)に(B)を混しただけで誰でも制御できる化学反応が起こって製品になるというようなものはファインケミカルズの中には入らない。このデリケートであるということは考え方によればBの項で述べた触媒を巧みに用いる操作と同じ内容になるかも知れない。選択性のよい触媒は言わば駿馬のようなもので、巧みな御者がこれをあやつればすぐれた効果を呈するが、下手な御者が乗ればぜんぜん駿馬たる働きをしない誠にデリケートなものであるから、B項と同じことをここで述べているかも知れないが、しかし、デリケートということは触媒のみに限ったことではなく、反応条件なり、操作を誤まれば目的物はほとんど生成しない。それを熟練した化学技術者が注意深く操作して初めて目的物がよく得られることをここでデリケートと呼ぶのである。

すなわち、いろいろデリケートな製品を合成するさいに、また、これを実用するときにも、最適条件というものがあって、それから外れるとかえって逆効果が現われる例が多い。

たとえば酸化防止剤とその相剋効果剤とを併用して、プラスチックの耐酸化安定性の向上をめざすときに、両相の配合比ならびにその使用量を誤ると耐酸化安定性は全く達せられずに逆に酸化速進効果が現われることがあり、また、水中浮遊物を沈降させる沈降速進剤を合成

するときに、その沈降速進剤の分子中にイオン性基をどの程度の密度で導入したらよいか、さらにはこれを実際に使用するとき、汚水に対してどの程度使用したらよいかということになると、デリケートな注意すべき点があって、これらを誤ると全く効果がないか、逆に再分散してしまっただけでかえって悪い結果となることがある。またビニルモノマーのラジカル重合や、イオンの重合反応においても正確にその重合条件を定めないと良いポリマーが得られない。

ファインケミカルズは知識集約的操作によって成り立つものと言うことがよく言われるが、正にその通りであって、その達成のためには、企業、会社の一団の1人1人のメンバーの知識が、相剋効果に集約される必要がある。そのためにはさらに各メンバーの知識のレパートリーができるだけ広く、深く豊富であることが必要であり、特にそれらの知識の相剋効果ということを力説したい。

以上、ファインケミカルズについてわたくしはA、B、C、Dの四要素を提唱した。Aの要素について最後に一言つけ加えておきたい。

近年、化学会社のみならず多くの製造会社からの製品が市場で販売される価格に対し、公正取引委員会や、一般大衆、特に主婦連から、その価格が高すぎるという声が大きいが、わたくしは上に定義した内容のファインケミカルズの分野ではある程度の高額の利益は認められるべきであると考え。たとえば次の数字は当を得ていないかも知れないが、ファインケミカルズの製品に対しては、
1/3 原料費、1/3 人件費その他の諸経費、残り 1/3 純利益

この程度のことが許されてよいのでないかと思う。1/3の純利益は上述の意味のファインケミカルズを生み出すための研究者の努力に対し当然むくいられるべき比率であろう。これによって、さらに研究者は研究意欲が盛になり、さらに独創的開発研究がなされ、そのために人類の幸福への貢献がなされる次第であるので、ファインケミカルズの製品に対しては、公正取引委員や、一般消費者も、暴利でない範囲のかなりの高率の利益をその会社が獲得することを理解的に認めるべきであるとわたくしは考える。

ファインケミカルズの化学

—有機イオウ化合物を中心に—

大 饗 茂*

はじめに

まず、ファインケミカルズというものの定義づけをしておかねばなるまい。アメリカの誰れかが言い出したものに違いないが恐らく heavy chemicals, つまり硫酸や尿素やポリエチレンやカプロラクタムのような重化学製品に対応して、もっと量的に少なく、少し手のこんだ経済的には価値の高いもの、つまり fine なものということでファインケミカルズという呼称を始めたものであろう。辞書を見ると fine という意味に excellent, perfect などのほかに、not heavy とか of delicate composition という意味が書いてあり、fine chemicals という場合は正に後者の意味から来たもので fine という語のもつ perfect とか hamsom というもう1つの意味をからませたところはうまい造語である。

さて、その内容は要するに fine である chemicals はすべてあてはまるわけで、極端に言えば手を加えて純粋にしたり合成された化学薬品はすべて fine chemicals ということになる。ところが、実際の化学工業で使われているのはやはり少し手のこんだ少量でしかも経済的に付価値の高い薬品が総称されファインケミカルズと呼ばれているわけで、昔から染料、医薬、農薬、香料などファインケミカルズという造語のない前からそのようなものはあったわけである。

さて、重化学工業が進展し原料も昔の石炭から石油に転換され、量、質ともに目ざましい飛躍をしてくると同

時に、最終生成物や中間物の量や種がふえるばかりでなく、副生物の種類やそれらの量も馬鹿にならぬ程増大して来たわけで、今では何とかそれらに新しい付価値を見出して行かねば主生成品のコストダウンもできぬほどウエイトを占めて来ている。もともと自然から頂いてくる原料なのだから何とか工夫すれば役に立たぬものはないはずで、1つも無駄をしないで副生物までうまく利用できるはずであり、またしなくてはならぬわけである。そうすることによって公害という人類の見えざる敵を亡ぼすことも可能になってくるわけである。

原料が石炭から石油に代わって昨今大きな問題になって来ているものとして石油中に含まれているイオウ分がある。イオウ含有量の少ない原油は産出量が少なく、多量に産出する油田からの原油は概してイオウの含有量が高い。ことにわが国が90%以上の供給を受けている中近東からの原油は、大体2.5~3%程度のイオウを含有していて、もしそのまま燃料にすれば莫大な量のSO₂による大気汚染がおこる。さて、このイオウを回収するとたちまちイオウはだぶついて来て、安全貯蔵などの問題をふくめているような困難な問題がおころう。何かイオウの有効利用はないものかということが探索されてくるのは当然で、海の向うのアメリカではもうずい分前からSulfur Instituteという財団が結成されて、何とかイオウを付価値の高いfine chemicalsや最終製品にする方法はないものかと、学会活動や研究の支援などに積極的に働きかけている。世界中のイオウの化学をやる学者を集めてもうすでに5回の国際学会も開かれていて有機イオウ化合物の化学の進歩に寄与しており、その進歩の中には今後の指針になるような命題やテーマが見出されて来て

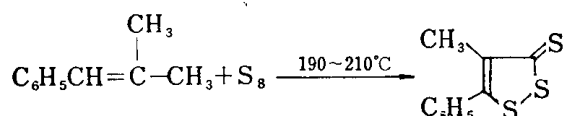
* S. OAE 大阪市立大学工学部 教授 理学博士
“Chemistry of Fine Chemicals”
—mainly with Organosulfur Compounds—

いる。

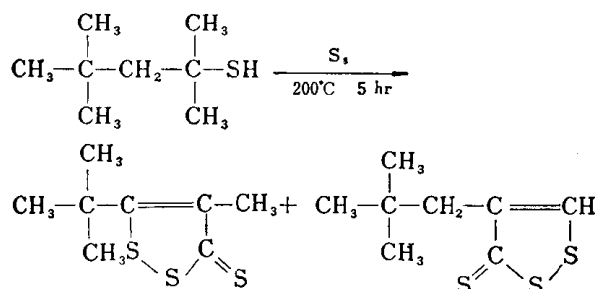
未だ膨大な量の回収イオウをすべて利用するような heavy chemicals やその工学プロセスは見出されないが、ファインケミカルズへの道は遅いが堅実に開かれて来ているように見える。そこでどんな展開が最近なされて来ているかをながめてみよう。

1. 単体イオウを用いる反応

ゴムの加硫などにすでにかなり用いられているのであるが、ファインケミカルズの直接の原料として用いられるとなると限られている。まだほとんど研究されていないからである。次のようなオレフィンとイオウを熱するとトリチオン誘導体が収率よく生成する¹⁾。1-ナフチルプロペンなどからも²⁾

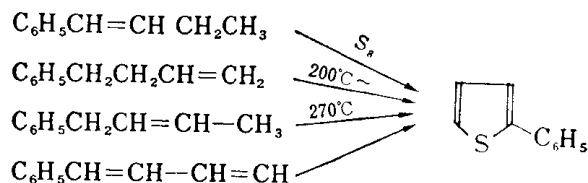


同じくトリチオン誘導体が収率よく得られるし、次のようなメルカプタンから出発する例もある³⁾。

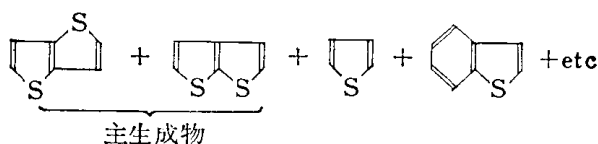
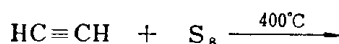
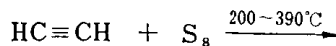
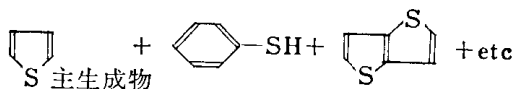


このようにして生成するトリチオンはチオフエンと同じように、6 π 電子系のヘテロ芳香族化合物で、チオフエンと同じくらい大きな共鳴エネルギーをもっていて安定である。プロピレンのユニットをもつ3炭素原子以上のオレフィンをを用いればトリチオンは容易に得られるわけで、十分合成原料になり得るわけで、加硫促進剤や農薬や潤滑油添加剤のみならず、いろんな用途が開発されてくるに違いない。

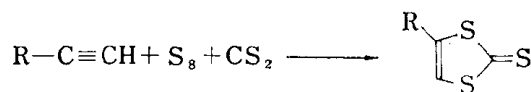
炭素原子が4つ以上のオレフィンを熱するとチオフエン誘導体が容易に得られる。その一例をあげておく⁴⁾。チオフエン誘導体もこれからいろいろの用途が見出されてくるであろう。



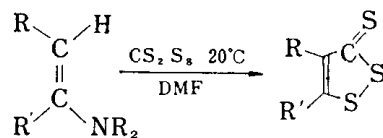
アセチレンをイオウと熱するとおもしろい化合物がいろいろ生成するが、主な生成物はチオフテン、チオフエンなどである⁵⁾。チオフテンにはナフタリンのようにおもしろい利用が考えられそうである。



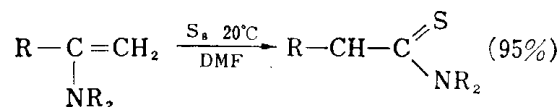
アセチレン類とイオウとCS₂からはイソトリチオン誘導体が得られる⁶⁾。



エナミンはCS₂とS₈をDMF中で20℃に保つだけでも反応する。



CS₂を用いないと次のように Willgerodt 反応と同じくチオン酸アミドを与える⁷⁾。



このプロセスは実際の Willgerodt 反応にも起っているものらしい。Schiff の塩基を用いてもそれがいったんプロトトロピーをおこして転位すればエナミンになるはずだから、恐らく同じようにイオウとDMFやモルホリン中では容易に反応して Willgerodt 反応の生成物を与えるで