

水溶液中のホルムアルデヒドの還元二量化反応

渡 辺 博 幸
斉 藤 光 高

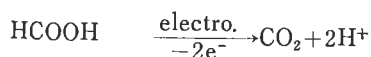
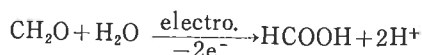
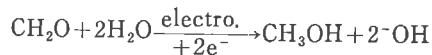
Cathodic Hydrocoupling of Formaldehyde in Aqueous Solution

Hiroyuki WATANABE
Mitsutaka SAITO

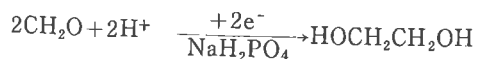
The electrochemical coupling of formaldehyde in aqueous solution on a graphite cathode has been investigated under a variety of conditions. In alkaline media the products of the reaction were ethylene glycol and 1, 2- propanediol, and the current efficiency for the ethylene glycol formation was as high as 83% under the optimum condition, that is, in aqueous potassium hydroxide at 50°C. In acid media no ethylene glycol was formed.

1. はじめに

ホルムアルデヒドの電極反応については、既に多くの報告がある。ホルムアルデヒドは陰極還元によりメタノール¹⁾、陽極酸化によりギ酸、二酸化炭素²⁾へ変化することが知られている。



また、ケトン及びアルデヒド類は、電極還元二量化反応により、対応するピナコールへ変化することはよく知られている³⁾。しかし、ホルムアルデヒドの電極還元二量化反応についてはほとんどその報告はない。わずかに、Tomilov ら⁴⁾が行なっているのみである。彼等は、ホルムアルデヒドの電極反応をリン酸二水素ナトリウム水溶液中、グラファイト電極を用いて行ない、エチレングリコールを電流効率24.9%で得ている。



しかし、この反応は、中性あるいはアルカリ性溶液中では、まったく進行しないと報告している。

今回、著者らは、ホルムアルデヒドの電極反応の温度

効果、PH 及び支持電解質の効果を検討し、Tomilov らと異なった興味ある結果を得たので報告する。

また、併せてこの反応のサイクリックボルタメトリーの測定結果も報告する。

2. 実 験

[1] 試 薬

ホルムアルデヒド水溶液は市販品のホルマリン（純度約36%）をヨード法により、ホルムアルデヒドの純度を確認して用いた。テトラエチルアンモニウム *p*-トルエンスルホナートは、文献記載の方法⁵⁾に従い合成したものをを用いた。それ以外の支持電解質は市販品をそのまま用いた。なお $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以外の塩は全て無水塩を用いた。

[2] 電 解

電解質には約36%ホルムアルデヒド水溶液 25 ml に支持電解質 0.05 mole. を溶かした溶液を用いた。電解は単一セル中両極ともグラファイト電極を用いて、定電流密度 (7.4A/dm²) で 14,400 C の電気量を通じて行なった。電解終了時、電解液の pH は大きく低下した。これはホルムアルデヒドの電解酸化によるギ酸の生成のためと考えられる。

支持電解質として水酸化カリウムを用いて、ホルムア

ルデヒドの電極反応を行なったとき、電槽電圧は 3.8 V で陰極電位は -1.7 V (vs. Ag/AgCl/KCl) であった。

[3] 分析

未反応ホルムアルデヒドは、ヨード法により濃度を測定した。

エチレングリコール及び 1, 2-プロパンジオールは、

標品との質量スペクトル及びガスクロマトグラム (カラム: PEG 20M, 2m, 100°C) の保持時間の一致より構造を確認した。

エチレングリコール及び 1, 2-プロパンジオールは、ガスクロマトグラムにより、1, 3-プロパンジオールを内部標準として定量した。

Table 1 Temperature effect on the constant current electrolysis of formaldehyde

| Temp. °C | Current Efficiency ^a of Formaldehyde | Bath Voltage | | Ethylene glycol | | Propylene glycol |
|-------------|--|--------------|-------|-----------------|-----------------------|------------------|
| | | initial | final | Yield,g | Current Efficiency, % | Yield,g |
| 30 | 71 | 5.2 | 8.0 | 0.8 | 17 | 0.1 |
| 40 | 101 | 5.0 | 5.1 | 2.1 | 46 | 0.4 |
| 50 | 115 | 4.0 | 5.0 | 2.3 | 50 | 0.4 |
| 60 | 123 | 4.0 | 4.0 | 2.2 | 48 | 0.3 |
| 70 | 134 | 4.1 | 4.5 | 2.2 | 48 | 0.2 |
| 90 | 149 | 3.9 | 4.0 | 2.4 | 52 | 0.04 |

Electrolysis conditions: Cell: undivided cell, Electrodes: Graphites.

Electrolyte: 25 ml formalin (about 30%) containing 0.05 mol sodium hydroxide.

Current density; 7.4 A/dm², Electricity: 14, 400C.

a) It was assumed that formaldehyde was reduced by one electron on the Cathode and oxidized by two electron on the anode.

Table 2 Supporting electrolyte effect on the constant current electrolysis of formaldehyde at 50°C

| Supporting electrolyte | Bath Voltage V | | pH | Current Efficiency of Formaldehyde, % | Ethylene glycol | | Propylene glycol |
|-----------------------------------|-------------------|-------|--------|--|-----------------|--------------------------|------------------|
| | initial | final | | | Yield g | Current Efficiency, % | Yield, g |
| NaH ₂ PO ₄ | 6.1 | 5.3 | 4 → 3 | 59 | 0.9 | 19 | 0.05 |
| KH ₂ PO ₄ | 8.6 | 7.0 | 4 → 3 | 79 | 0.5 | 11 | 0.03 |
| LiCl | 5.0 | 4.8 | 6 → 3 | 71 | 1.7 | 37 | 0.1 |
| NaCl | 4.0 | 3.5 | 6 → 3 | 60 | 0.8 | 17 | 0.1 |
| KCl | 4.0 | 4.0 | 6 → 4 | 65 | 1.1 | 24 | 0.2 |
| LiClO ₄ | 4.2 | 4.0 | 5 → 2 | 47 | 0.3 | 7 | — |
| NaClO ₄ | 4.0 | 3.6 | 5 → 2 | 61 | 0.4 | 9 | — |
| KClO ₄ | 9.6 | 8.0 | 5 → 2 | 53 | 0.8 | 17 | — |
| TsONa ^{*)} | 5.0 | 4.7 | 5 → 3 | 45 | 0.6 | 13 | — |
| TsONET ₄ ^{*)} | 7.0 | 6.5 | 5 → 3 | 52 | 1.2 | 26 | — |
| Na ₂ HPO ₄ | 4.2 | 4.0 | 8 → 6 | 97 | 1.8 | 39 | 0.5 |
| K ₂ HPO ₄ | 3.1 | 5.4 | 8 → 7 | 74 | 2.0 | 43 | 0.04 |
| NaHCO ₃ | 7.0 | 5.0 | 9 → 8 | 96 | 1.7 | 37 | 0.2 |
| KHCO ₃ | 4.9 | 4.5 | 9 → 8 | 94 | 2.0 | 43 | 0.4 |
| Na ₂ CO ₃ | 5.0 | 6.5 | 12 → 7 | 112 | 2.1 | 46 | 0.3 |
| K ₂ CO ₃ | 4.0 | 4.8 | 12 → 9 | 103 | 1.8 | 39 | 0.3 |
| LiOH | 5.0 | 6.5 | 14 → 9 | 87 | 1.5 | 33 | 0.06 |
| NaOH | 4.0 | 5.0 | 14 → 8 | 115 | 2.3 | 50 | 0.4 |
| KOH | 4.0 | 4.0 | 14 → 8 | 120 | 3.8 | 83 | 0.8 |

Electrolysis conditions were the same as **Table 1** except that instead of 0.05 mol sodium hydroxide 0.05 mol supporting electrolyte was used.

^{*)} TsONa: Sodium tosylate, TsONET₄: Tetraethylammonium tosylate

電流効率の算出は、ホルムアルデヒドは陰極で一電子還元、陽極で二電子酸化を受けると仮定し、エチレングリコールは、二電子還元により生成したものと仮定した。

Table 1 に支持電解質を水酸化ナトリウムとして、温度効果を検討した結果を、Table 2 に 50°C で支持電解質及び pH の効果を検討した結果を示す。

3. 結果と考察

[1] 温度効果

Fig. 1 に水酸化ナトリウムを支持電解質とし、種々の温度でホルムアルデヒドの電極反応を行なった結果を示す。

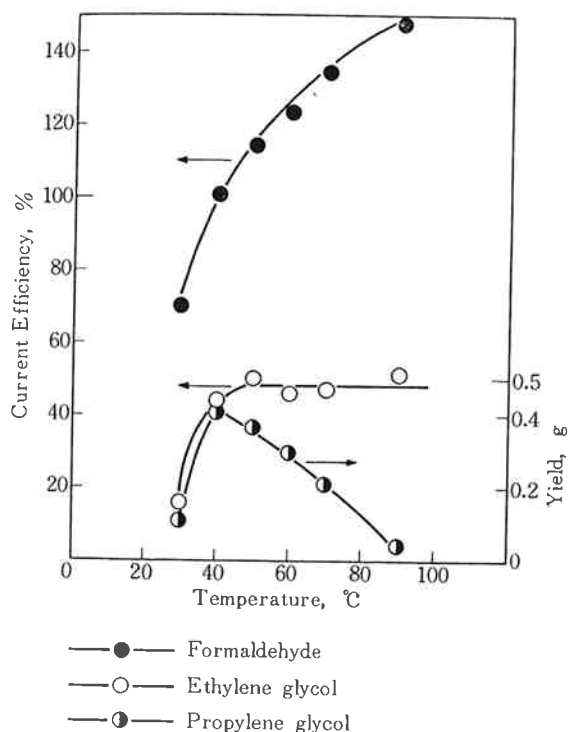


Fig. 1 Temperature effect on the electrolysis of formaldehyde

ホルムアルデヒドの電流効率は、温度上昇と共に増加し、40°C 以上では100%をこえている。これは温度上昇に伴い、熱反応 (Cannizzaro 反応) が同時に進行したためと考えられる。

エチレングリコールの電流効率は、反応温度を 30°C から 40°C へ変化させることにより、著しく増加する。しかし、それ以上反応温度を上昇させても電流効率はほとんど変化しないことが認められる。

実際のこの反応では、30°C においては、陰極表面から激しい水素の発生が認められるが、40°C 以上ではほとんど水素の発生は認められなかった。

1, 2-プロパンジオールの生成については、明らかに温度効果が認められるが、後に述べるようにその生成機構が不明のため現段階では論じない。

さて、一般に、電極反応では温度効果は認められていない。しかし、電解温度を上昇させることにより電解液の電導度の増加、すなわち電圧降下が生じることが認められている³⁾。従ってこの反応で認められた温度効果は、電解電圧の降下であり、それゆえ二電子還元で生成すると考えられているメタノールの生成が抑制されると考えられる。また、温度上昇とともに熱攪拌が活発となり、攪拌効率が上昇しエチレングリコールの生成が増加したと考えられる。

しかし、反応温度 40°C から 90°C の間では、エチレングリコールの電流効率はほとんど変化しない。それゆえ、この反応は本質的には物質移動律速ではなく反応律速の電極反応と推定される。このことは後に述べるサイクリックボルタメトリーの結果からも支持される。

[2] 支持電解質及びpHの効果

Table 2 に種々の支持電解質を用いて、ホルムアルデヒドの電極反応を行なった結果を示す。

Table 2 から、エチレングリコール及びプロピレングリコールの生成は、支持電解質の種類及び pH により大きく左右されることがわかる。すなわち、エチレングリコールは、pH が高い条件下でホルムアルデヒドの電極反応を行なうと好収率で得られている。従って、いずれのアルカリ金属を用いた場合にも、支持電解質として水酸化物を用いた場合に、エチレングリコールの電流効率は最大となっている。またカチオンの影響については、水酸化物について比較した場合、 $Li < Na < K$ の順にエチレングリコールの電流効率が增加していることが認められる。これは、一般的なカルボニル化合物の電解二量化反応について認められる傾向と一致する⁶⁾。

1, 2-プロパンジオールの生成も支持電解質に依存している。過塩素酸及びスルホン酸塩を支持電解質として用いた場合には、1, 2-プロパンジオールの生成は全く認められない。また、1, 2-プロパンジオールの生成も pH の上昇に伴い増加することが認められるが、特にカチオンの種類に大きく左右され、カチオンとしてカリウムを用いたとき、1, 2-プロパンジオールの増加が認められる。

1, 2-プロパンジオールの生成機構として、エチレングリコールの脱水転位生成物のアセトアルデヒドとホルムアルデヒドの交叉電極還元カップリング反応が考えられる。

しかし、アセトアルデヒドとホルムアルデヒドの反応を検討した結果、この反応機構を支持する結果は得られ

なかった。なお、1, 2-プロパンジオール生成が多く認められる反応では、グラファイト電極の激しい損傷が

認められる。このことから、現在1, 2-プロパンジオ

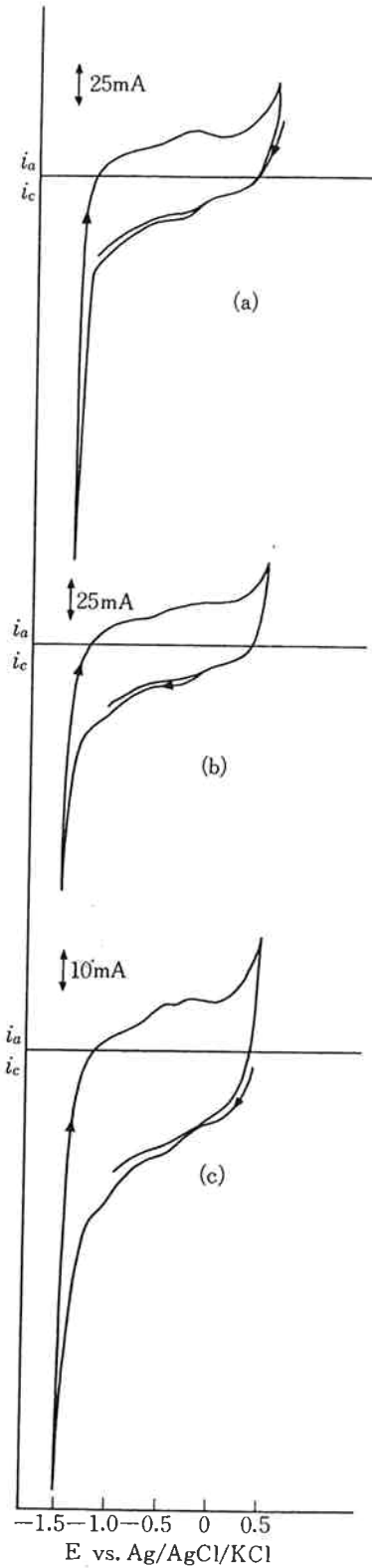


Fig. 2 Cyclic voltammograms for formaldehyde solution (ca. 36%) containing 0.05 mol. potassium hydroxide on graphite electrode at a scan rate of 20mV/s.:(a) at 30°C, (b)at 50°C, (c)at 70°C.

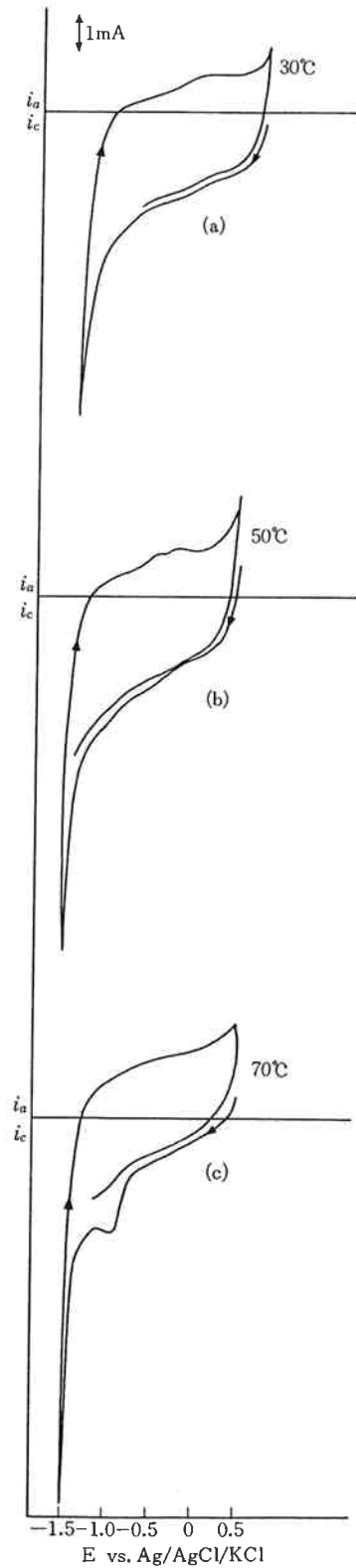


Fig. 3 Cyclic voltammograms for formaldehyde solution (ca. 36%) containing 0.05 mol. supporting electrolyte on graphite electrode at a scan rate of 20 mV/sat 50°C : Supporting electrolyte (a) LiOH, (b) NaOH, (c) KOH.

ールの生成にはグラファイト電極が関与しているものと考えているが詳細は明らかではない。

[3] サイクリックボルタメトリー

ホルムアルデヒドのサイクリックボルタメトリーを種々の条件下で測定した結果を Fig. 2, 3, 4 に示す。

Fig. 2 は温度変化, Fig. 3 はアルカリ金属の影響を示

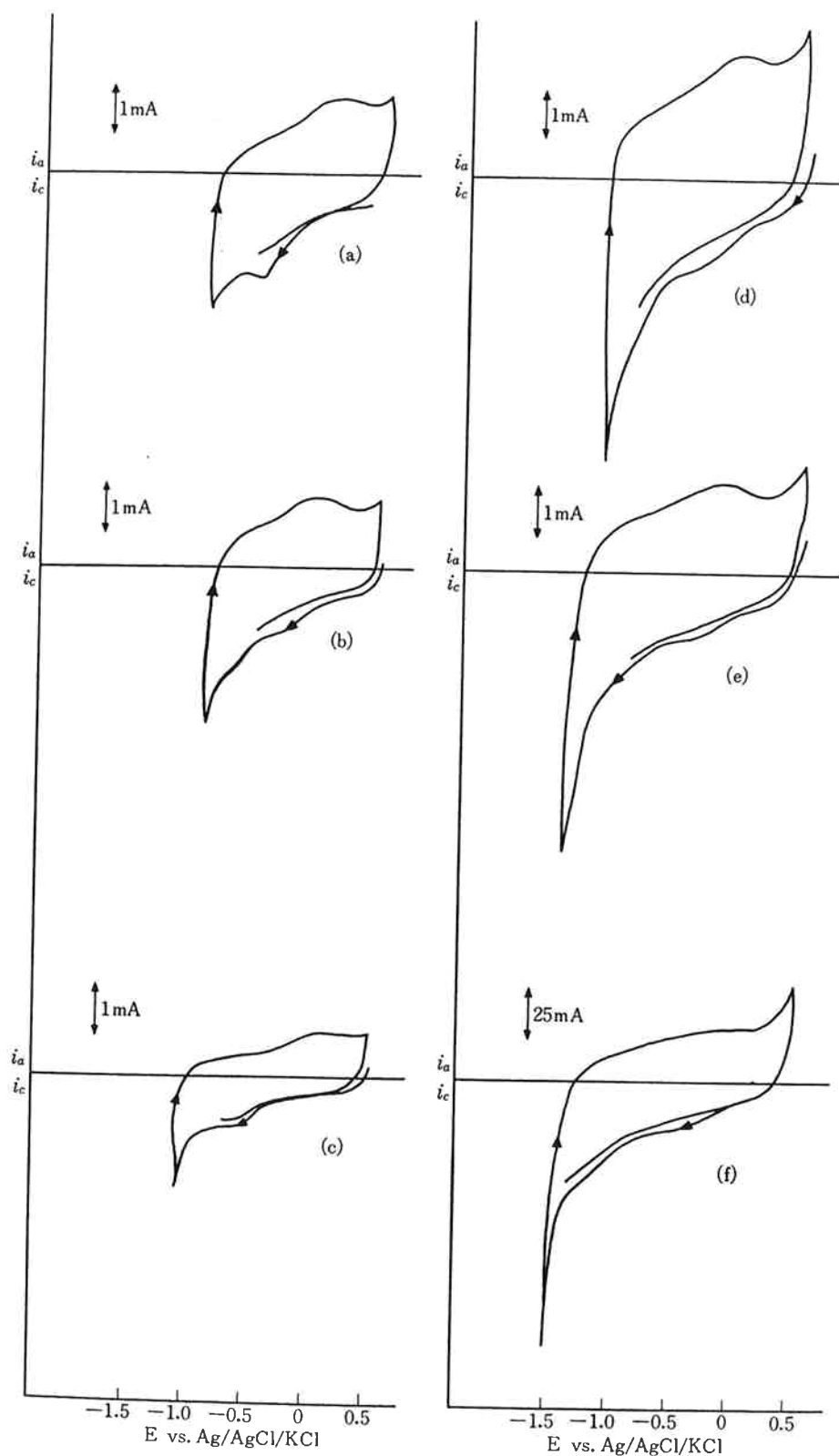


Fig. 4 Cyclic voltammograms for formaldehyde solution (ca. 36%) containing 0.05 mol. supporting electrolyte on graphite electrode at a scan rate of 20mV/s at 50°C.: Supporting electrolyte (a) NaH_2PO_4 , (b) NaCl , (c) Na_2HPO_4 , (d) NaHCO_3 , (e) Na_2CO_3 , (f) NaOH .

したものであるが、いずれの場合も、そのサイクリックボルタノグラムに著しい差は認められなかった。

また、ホルムアルデヒドに起因する還元及び酸化ピークも認められなかった。それゆえ、この反応は物質移動律速反応ではなく、反応律速反応と推定される。

Fig. 4は pH の影響を示したものであるが、この場合も Nernst の式から予測される水素還元電位ピークの貴電位側への移動が認められたのみである。

実験結果及びサイクリックボルタメトリーの結果からホルムアルデヒドの還元電位は -1.8 V (Ag/AgCl/KCl) 程度と考えられるが、現在のところ確証はない。

4. 結 論

ホルムアルデヒドの電極反応を単一セル中グラファイト電極を用いて行ない、ホルムアルデヒドの還元二量化体エチレングリコールが生成する条件について種々検討を行なった。

同時に用いる支持電解質の種類により、今迄報告のない、1, 2-プロパンジオールが少量生成することを示した。

エチレングリコールの電流効率は、支持電解質として水酸化カリウムを用いたとき最大で83%に達した。

この反応では、著しい温度効果が認められ、 40°C 以下では、ホルムアルデヒドの還元二量化反応はあまり進行しないが、 40°C 以上では効率よくホルムアルデヒドの還元二量化が進行することを示した。

また、支持電解質及び pH 効果についても検討を行ない、pH が高い程ホルムアルデヒドの還元二量化反応が進行しやすいことを示した。

一般にケトン及びアルデヒドの電極還元二量化は、酸性溶液中で効率よく進行し、アルカリ及び中性溶液中では、アルコールへの還元反応が起こり易いといわれている⁷⁾。ホルムアルデヒドの電極還元二量化反応について Tomilov ら⁴⁾も同様な結論を得ている。しかし、著者らの得た結果は Tomilov らの結果と全く逆のものであり、カルボニル化合物の還元二量化反応としては例外的なものである。一方、このように電極還元二量化反応がアル

カリ条件下で容易に進行する例は、ベンズアルデヒド類の場合に多く認められている³⁾。

このように、カルボニルの α 水素を持たないベンズアルデヒド類やここで示したホルムアルデヒドがアルカリ性条件下で電極還元二量化反応が容易に進行することから、ベンズアルデヒド及びホルムアルデヒドの電極還元反応は、 α 位に水素をもつアルデヒド及びケトンそのものとその反応性は全く異なるものと考えられる。

この反応を、グラファイト電極以外の白金、鉛電極で検討したがエチレングリコールの生成は全く認められなかった。

謝辞 実験を行なうに当り、有益な御教示を下された山口大学工学部 松田好晴教授に感謝いたします。

また実験遂行に協力された企画研究所天満浩章君へ感謝いたします。

文 献

- 1) K. Vesely, R. Brdicka; *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **12**, 313(1947). R. Bieber, G. Trümpler; *Helv. Chim. Acta*; **30**, 706, 1109(1947).
- 2) H. Binder, A. Kohling, W. Kuhn, G. Sandstands; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **8**, 757
V. S. Bagotzkii, Y. B. Vasil' ev; *Electrochim. Acta*, **9**, 869(1964).
- 3) M. R. Rifi; *Electrochemical reduction of Organic Compounds, Technique of electroorganic synthesis (N. L. Weinberg ed.)*, Part 11, John Wiley & Sons, **83**(1975).
- 4) A. P. Tomilov, B. L. Klyuev, V. D. Nechepurnoi; *Zh. Obshch. Khim.*, **43**, 2792(1973), *C. A.* **80**, 7720d (1974).
- 5) M. M. Baizer; *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 215(1964).
- 6) M. M. Baizer, J. P. Petrovich; *Progr. Phys. Org. Chem.*, **7**, 189(1970).
- 7) M. R. Rifi, F. H. Covitz; *Introduction to Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., N. Y. (1974).