

## ZnCl<sub>2</sub>촉매를 리용한 초산알데히드로부터 파라 및 메타알데히드의 합성

리용철, 김준혁

Al(OR)<sub>3</sub>형촉매를 리용하여 초산알데히드로부터 초산에틸을 합성하기 위한 기초연구는 오래전부터 진행되었다.

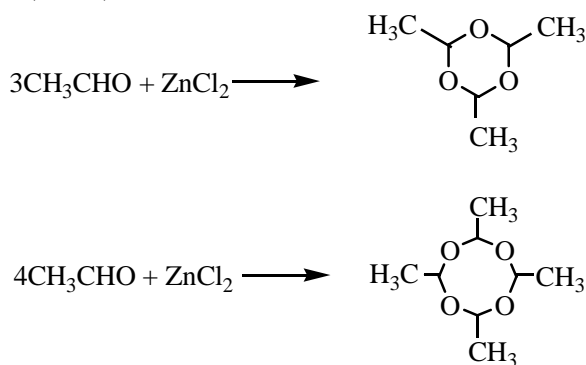
그러나 촉매로 Al(OR)<sub>3</sub>형의 촉매를 쓰면 초산알데히드의 2분자중합에 의하여 초산에틸이 주생성물로 얻어진다는것을 밝혔지만[2-4] 촉매속에 존재하는 ZnCl<sub>2</sub>이 부생성물인 파라 및 메타알데히드를 형성하는 기본인자라는것을 밝힌 자료는 알려져있지 않다.

우리는 ZnCl<sub>2</sub>을 초산알데히드에 작용시킬 때 얻어지는 주생성물인 파라알데히드와 메타알데히드의 합성조건에 대하여 고찰하였다.

### 실험 방법

ZnCl<sub>2</sub>은 무수물로서 순도가 99.9%인것을 리용하였다. 초산알데히드는 끓음점 20~21°C (20.7°C[1])이고 수분과 에타놀, 초산의 함량이 각각 0.02, 0.01, 0.002%인것을 리용하였다.

합성반응식은 다음과 같다.



합성방법은 다음과 같다.

랭각기와 온도계, 밀폐식교반기가 설치된 300mL들이 3구플라스크에 초산알데히드 100mL를 첨가하고 교반하면서 온도를 10°C로 보장한다. 다음 여기에 ZnCl<sub>2</sub> 3g을 1h동안 조금씩 첨가하면서 반응온도가 30~35°C를 넘지 않도록 한다. ZnCl<sub>2</sub>을 첨가한 후 온도를 유지하면서 1h동안 교반한다.

다음 진공증류(2.6kPa)하여 60°C에서 나오는 파라알데히드를 분리하고 증류잔사는 90% 에타놀로 3차 재결정화하여 녹음점을 측정하였다.

이때 파라알데히드의 거름률은 32%, 메타알데히드의 거름률은 21%이다.

## 실험결과 및 고찰

녹음점측정 생성물들의 녹음점을 측정한 결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 파라알데히드와 메타알데히드의 녹음점이 선행연구결과와 일치하였으며 혼용점도 역시 변화가 없었다.

표 1. 녹음점측정결과

물질	녹음점	혼용점
파라알데히드/°C	12~13(12[1])	12~13
메타알데히드/°C	246~247(246.2[1])	246~247

얇은층크로마토그래프분석 얇은층크로마토그래프법을 리용하여 생성물들을 분석한 결과는 그림과 같다.

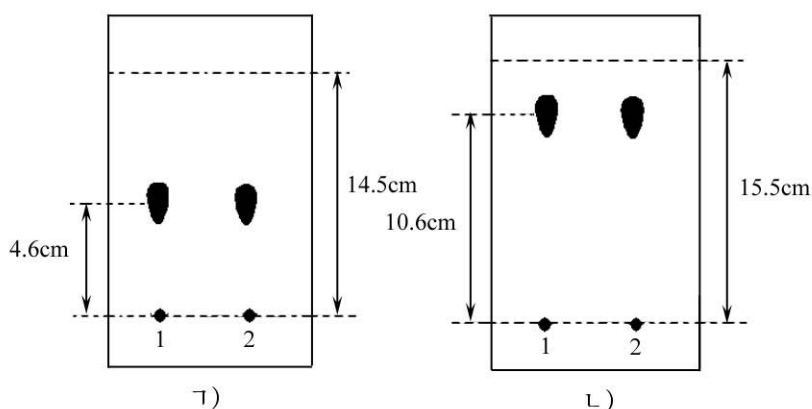


그림. 메타알데히드(A)와 파라알데히드(B)의 얇은층크로마토그래프분석결과

1—표품, 2—생성물, 현색제 요드, 전개액 석유에테르 : 초산에틸=9 : 1

그림에서 보는바와 같이 현색제로 요드, 전개액으로 석유에테르 : 초산에틸=9 : 1을 리용할 때 파라 및 메타알데히드의 이동률이 표품과 잘 일치하였다.

기체크로마토그래프분석 상등액을 분리하여 표품과 대비하여 기체크로마토그래프(《GC-9APTF》)로 분석한 결과는 표 2와 같다. 분석조건은 다음과 같다.

표 2. 기체크로마토그래프분석결과

물질	함량/%	유지시간/min
파라알데히드	65.45	4.78
메타알데히드	24.42	6.67
초산에틸	2.06	1.56
기타	8.07	—

분리탑 PEG-6000

높이 2m

내경 3mm

주입온도 270°C

수송가스 N<sub>2</sub>

이동속도 40mL/min

표 2에서 보는바와 같이 ZnCl<sub>2</sub>을 촉매로 리용하면 Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>을 촉매로 리용할 때와는 반대로 초산에틸이 부생성물로 생기고 주생성물로 메타알데히드와 파라알데히드가 생긴다는것을 알수 있다.

## 맺는말

초산알데히드에 촉매로  $\text{ZnCl}_2$ 을 작용시켜 메타알데히드와 파라알데히드를 합성하였다. 이 반응에서 메타알데히드와 파라알데히드의 거둬들은 각각 32, 21%이다.

## 참고문헌

- [1] W. George et al.; Dean's Handbook of Organic Chemistry, McGraw-Hill, 125~150, 2003.
- [2] 葛洪玉 等; 化工矿物与加工, 6, 10, 2005.
- [3] 赖宜天 等; 波谱学杂志, 2, 231, 2007.
- [4] 郭岚香 等; 长春工业大学学报(自然科学版), 2, 174, 2006.

주체103(2014)년 4월 5일 원고접수

### Synthesis of Para- and Meta-Aldehyde from Acetaldehyde using $\text{ZnCl}_2$ Catalyst

*Ri Yong Chol, Kim Jun Hyok*

We synthesized meta-aldehyde and para-aldehyde by attacking acetaldehyde with  $\text{ZnCl}_2$  as catalyst. In this reaction the yields of meta-aldehyde and para-aldehyde are 32, 21%.

Key words: para-aldehyde, meta-aldehyde