

## 온실달팽이구제약 메타알데히드의 합성

봉철웅, 김미영

메타알데히드는 농업 및 원예부문에서 알달팽이와 같은 연체동물을 구제하는데 널리 이용되고있다.[1, 3]

초산알데히드를 출발원료로 하여 산축매중합법으로 메타알데히드를 합성할 때 많은 량의 파라알데히드가 동시에 형성된다.[2, 4, 5]



이 반응계에서 반응온도가 낮으면 메타알데히드가 생기는데 유리하고 높으면 파라알데히드가 생기는데 유리하다. 따라서 메타알데히드의 거둬들음을 높이자면 반드시 반응온도를 낮게 하여야 한다. 그러나 온도를 지나치게 낮추면 파라알데히드의 녹음점이  $-12.5^\circ\text{C}$ 이므로 메타알데히드의 중합이 끝나기 전에 파라알데히드가 고체상태로 되며 따라서 두 물질을 분리하기 힘들다.

한편 파라알데히드를 분리하려면 온도를  $-12.5^\circ\text{C}$ 이상으로 올려야 하는데 이때 메타알데히드의 결정이 미세하여 려과분리하기 어려우므로 메타알데히드의 거둬들음이 낮아진다. 따라서 적당한 축매를 선택하여 반응평형을 메타알데히드가 생기는쪽으로 이동시켜야 한다.

우리는 염산복합축매와 파라알데히드를 리용하여 초산알데히드로부터 메타알데히드를 합성하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

시약으로는 초산알데히드(순), 파라알데히드(순), 피리딘(순), 염산(25%), 브롬화나트륨(순), 류산(90%), 에틸에테르(순)를, 기구로는 3구플라스크(500mL), 항온건조기(《PC-20B》), 교반기, 압축기, 원심분리기, 온도계, 적하깔때기를 리용하였다.

축매제조 브롬화나트륨을 질은 염산의 20질량% 되게 취하여 질은 염산에 용해시키고 교반랭각시킨다. 온도를  $5\sim 15^\circ\text{C}$ 에서 조절하면서 여기에 염산질량의 25%에 해당하는 피리딘을 적하하고 에틸에테르를 넣어  $2\sim 3\text{h}$ 동안 교반시켰다.

메타알데히드의 합성 교반기, 온도계와 축매공급을 위한 적하깔때기가 설치된 3구플라스크(항온건조기에 설치함.)에 초산알데히드, 에틸에테르, 파라알데히드를 각각 질량비가 90 : 6 : 4로 되게 넣고  $-15^\circ\text{C}$ 에서 교반랭각시켰다.

이때 반응열에 의한 급격한 온도상승을 피하기 위하여 축매를 천천히 적하하였다. 중합반응온도가  $0^\circ\text{C}$ 를 넘지 않게 하며 축매를 넣은 후  $-5\sim 5^\circ\text{C}$ 에서 4h동안 교반시켰다.

생성물분리 및 후처리 생성물을 원심력파하고 고체물질을 5°C이하의 탈이온수로 세척한 다음 건조시켜 메타알데히드결정을 얻었다.

려과액속에 들어있는 파라알데히드는 려과액을 반응기에 넣고 촉매로 짚은 류산을 첨가한 다음 가열하여 초산알데히드로 해중합하였다.

중류한 초산알데히드와 에틸에테르는 분리하지 않고 다시 리용하였다.

메타알데히드분석 얻어진 흰색의 메타알데히드결정을 100°C에서 항량이 될 때까지 건조시킨 다음 적외선흡수스펙트르분석하여 생성물을 확인하였다.

중합과정에 생성된 파라알데히드의 거둬물은 미반응초산알데히드를 염산히드록실아민법[6]으로 분석한 값과 얻어진 메타알데히드량으로부터 결정하였다.

### 실험결과 및 해석

촉매량의 영향 중합온도 -5~5°C, 중합시간 4h의 조건에서 염산복합촉매의 량에 따르는 생성물의 거둬물변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 메타알데히드의 거둬물은 촉매량 0.1~0.2%에서 최대로 되며 그 이상에서는 낮아진다. 반대로 파라알데히드의 거둬물은 촉매량이 많아질수록 낮아지다가 0.2%에서 최소로 되며 그 이상에서는 높아진다.

중합온도의 영향 촉매량 0.15%, 중합시간 4h의 조건에서 중합온도에 따르는 생성물의 거둬물변화는 그림 2와 같다.

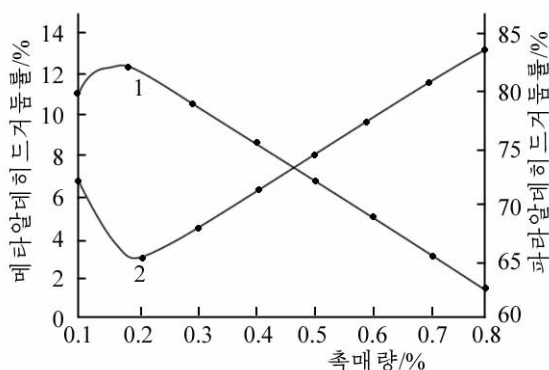


그림 1. 촉매량에 따르는 생성물의 거둬물변화  
1-메타알데히드, 2-파라알데히드

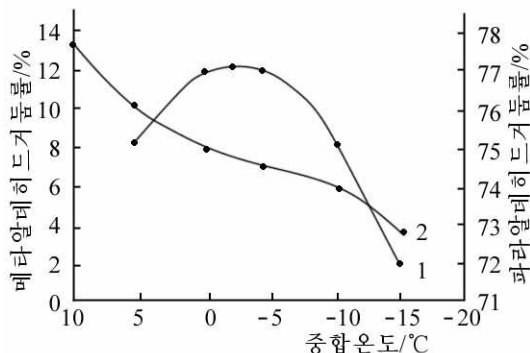


그림 2. 중합온도에 따르는 생성물의 거둬물변화  
1-메타알데히드, 2-파라알데히드

그림 2에서 보는바와 같이 중합온도가 높아짐에 따라 메타알데히드의 거둬물은 높아지다가 -5~0°C에서는 최대로 되며 그 이상에서는 다시 낮아진다. 한편 중합온도가 높아짐에 따라 파라알데히드의 거둬물은 높아진다.

중합시간의 영향 촉매량 0.15%, 중합온도 -5~5°C의 조건에서 중합시간에 따르는 생성물의 거둬물변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 중합시간이 길어짐에 따라 중합체들의 거둬물은 모두 증가하는데 메타알데히드의 거둬물(12.5%)은 4h, 파라알데히드의 거둬물(83%)은 6.5h에서부터 변화가 거의 없다.

초산알데히드농도(물의 함량)의 영향 촉매량 0.15%, 중합온도  $-5\sim5^{\circ}\text{C}$ , 중합시간 4h의 조건에서 초산알데히드의 농도 즉 물의 함량에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 4와 같다.

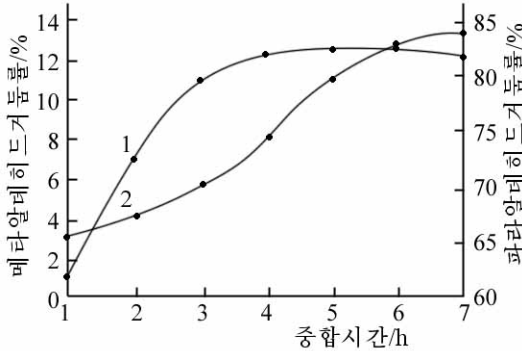


그림 3. 중합시간에 따르는 생성물의 거둬들변화  
1-메타알데히드, 2-파라알데히드

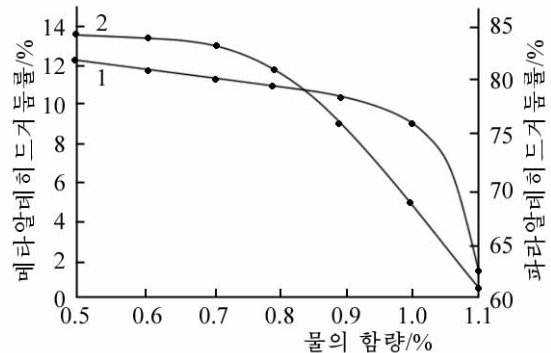


그림 4. 물의 함량에 따르는 생성물의 거둬들변화  
1-메타알데히드, 2-파라알데히드

그림 4에서 보는바와 같이 초산알데히드에서 물의 함량이 많아짐에 따라 중합체들의 거둬들은 모두 낮아진다. 메타알데히드의 경우에는 1%이상에서, 파라알데히드의 경우에는 0.8% 이상에서 급격히 낮아진다.

메타알데히드분석 얻어진 흰색의 메타알데히드결정을  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 항량이 될 때까지 건조시킨 다음 적외선 흡수스펙트럼분석하여 생성물을 확인하였다.

메타알데히드의 적외선 흡수스펙트럼자료는 표 1과 같다.

표 1. 메타알데히드의 적외선흡수스펙트럼

진동 유형	$\nu_{\text{CH}_3}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\delta_{\text{CH}_3}$
파수/ $\text{cm}^{-1}$	2 851~2 905 (봉우리수 3개)	1 376 (봉우리수 1개)	842~972 (봉우리수 2개)

표 1의 결과로부터 메타알데히드가 정확히 합성되었다는 것을 알 수 있다.

안정제종류에 따르는 메타알데히드의 안정효과 ( $60\pm2^{\circ}\text{C}$ 에서 96h동안 안정제종류에 따르는 메타알데히드의 질량감소율을 결정하여 안정효과를 평가한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 안정제종류에 따르는 안정효과

안정제	질량감소율/%	안정제	질량감소율/%
노소	33.6	2-메틸피리딘	4.2
피리딘	6.2	니코틴아미드	1.0
우로트로핀	11.3	키놀린	1.6

표 2에서 보는바와 같이 니코틴아미드의 경우 메타알데히드의 질량 감소율이 제일 낮았다. 4일동안의 질량감소율이 3.5%이하일 때 제품을 2년이상 안전하게 보관할 수 있다.

## 맺 는 말

염산복합촉매를 리용한 초산알데히드로부터 메타알데히드의 합성조건은 촉매량 0.1~0.2 질량%, 중합온도  $-5\sim0^{\circ}\text{C}$ , 중합시간 4h, 초산알데히드에서 물의 함량 1%이하이다.

메타알데히드에 1%의 니코틴아미드를 안정제로 첨가하면 달팽이구제약의 약효기일을 2년이상 보장할 수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] Я. С. Щапи́ро; Защ. раст., 6, 58, 2000.
- [2] Demuth Wilfried et al.; DD232047, 1986.
- [3] S. P. Naude et al.; AgcHem. Formulating for Tomorrow, 6, 12, 2012.
- [4] Ziga Laznik et al.; Acta Agriculturae Slovenica, 95, 129, 2010.
- [5] 沈新安 等; 化工进展, 12, 1419, 2005.
- [6] 沈新安 等; 分析化学, 10, 1313, 2000.

주체104(2015)년 5월 5일 원고접수

### Synthesis of Metaldehyde as Snail Killer used in a Greenhouse

*Pong Chol Ung, Kim Mi Yong*

The optimum synthetic conditions of metaldehyde from acetaldehyde in the presence of hydrochloric acid complex catalyst are as follows: amount of catalyst(about acetaldehyde) is 0.1~0.2wt%, polymerization temperature is  $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ , polymerization time is 4h, content of water in acetaldehyde is below 1%.

We proved that metaldehyde can be safely preserved for more than 2 years if 1% of nicotinamide, as stabilizer is added in it.

Key words: metaldehyde, snail, stabilizer