

염화알루미늄 · 고분자촉매의 합성과 에스테르화  
반응촉매로서의 효과에 관한 연구

黃圭子 · 李龍根\*

숙명여자대학교 약학대학 제약학과

\*연세대학교 이과대학 화학과

(1978. 3. 8 접수)

Studies on the Synthesis of Aluminum Chloride Polymeric  
Catalysts and Its Catalytic Effect for the Esterification

Kyu Ja Whang and Yong Keun Lee\*

Department of Manufacturing Pharmacy, Sook Myung Women's University,  
Seoul, Korea

\*Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul, Korea

(Received March 8, 1978)

**요 약.** Styrene-divinylbenzene 공중합체를 이황화탄소 용매 속에서 무수염화알루미늄과 반응시켜 염화알루미늄 · 고분자촉매를 합성하여 이들의 형태를 광학현미경, 주사전자현미경으로 조사하고 원자흡광 및 electron microprobe X-선으로 분석하였다.

각종 유기산과 지방족 및 방향족 알코올과의 에스테르화반응에서 염화알루미늄 · 고분자촉매의 효과에 관하여 연구하였다.

**ABSTRACT.** Various aluminum chloride polymeric catalysts have been prepared by the reaction of anhydrous aluminum chloride with styrene-divinylbenzene copolymer bead in the carbon disulfide solvent.

The shapes of aluminum chloride polymeric catalysts have been investigated by the use of optical microscope, scanning electron microscope and analysis of atomic absorption and electron microprobe X-ray.

The catalytic effect of aluminum chloride polymeric catalysts in the process of esterification of various organic acids with several aliphatic and aromatic alcohols have been studied.

1. 서 론

고분자 지지체를 화학반응에 가장 성공적으로 이용한 최초의 연구는 이른바 Merrifield's poly-

mer에 의한 peptide의 고상합성이다.<sup>1</sup>

이것은 Fridkin들에 의하여 더욱 연구되었고,<sup>2</sup> Hayatsu<sup>3</sup>, Letsinger<sup>4</sup>, Köster<sup>5</sup>들의 nucleotide의 합성 Frechet, Guthrie들의 oligosaccharide의

합성<sup>6</sup>, Dickmann 반응 및 diester의 부분적인 acyl 화 및 alkyl 화에 관한 Patchornik<sup>7</sup>, Crowley<sup>8</sup>, Camps<sup>9</sup>들의 연구가 있고 Overberger 등의 총설<sup>10</sup>도 발표된 바 있다.

최근 공업화학에서 취급되는 여러가지 저분자 금속축매를 고분자 지지체로 고정시켜 만든 고분자 금속축매를 이용하여 반응속도의 증대, 기질 및 반응의 선택성, 축매의 활성과 안정도의 향상, 반응생성물 분리의 간이화 등을 목적으로 한 연구가 이루어지고 있다.<sup>11~18</sup>

이 가운데 염화알루미늄에 대하여는 이것을 styrene-divinylbenzene 공중합체와 결합시켜 ether 화, ester 화, acetal 생성반응 등에 이용한 Necker 등의 몇가지 연구가 있다.<sup>16~18</sup>

일반적으로 고분자 금속축매의 형태 및 구조에 관하여는 최근 Grubbs<sup>19</sup>, Magnotta<sup>20</sup>들에 의하여 약간 논의되었을 뿐 분명치 못하다. 즉 축매효과는 저분자 금속축매와는 달리 여러가지 물리적, 화학적 요인이 복합되었을 것이므로 아직 정설이 없다.

저자들은 염화알루미늄이 여러가지 반응에서 Lewis 산으로 행동하며 고분자축매는 공기중에서 오랫동안 안정하고<sup>21</sup>, 그의 형태와 구조의 연구는 반응메카니즘 설정에 대한 좋은 정보의 하나가 될 것이라는 점을 참작하여 염화알루미늄·styrene-divinylbenzene 공중합체를 만들어 광학현미경, 주사(走査)전자현미경등으로 관찰하고 원자흡광분석, electron microprobe X-선 등으로 분석하여 그의 형태를 구명하고자 시도하였다. 또 지방족, 방향족, 지방족고리 일염기성산에 속하는 몇가지 산, 지방족 포화 및 불포화 이염기성산, 방향족 이염기성산들과 콘은사슬 및 결사슬 지방족알코올, 방향족알코올 및 phenol 들과의 에스테르화반응에 이 고분자 금속축매를 이용하여 반응조건 및 화학구조와 관련시켜 검토하여 몇가지 결과를 얻었다.

## 2. 실험

### (1) 시약 및 기기

Styrene-divinylbenzene 공중합체(2%)는 Mitsubishi Kasei 제를, 무수염화알루미늄 및 이황

화 탄소는 Wako 제(특급)를 사용하였다.

그리고 에스테르화반응에 사용한 각종산과 알코올들은 Merck(G. R)제를 사용하였다.

본실험에서 여러가지 화합물의 분석 및 관찰의 목적으로 사용한 기기는 다음과 같다.

광학현미경 : Leitz 제 Aristophot, Makro-Dia-Einrichtung mit LEICA 15764-540형

주사(走査)전자현미경 : Hitachi 제 scanning electron microscope HSM-2G형

Electromicroprobe X선분석기 : Hitachi 제 probe micro analyzer HM-SAB형

원자흡광분광광도계 : Perkin-Elmer 제 303형

Gas chromatograph : Bendix 제 GC-2300형

### (2) 염화알루미늄·고분자축매의 제조

교반기 냉각기 적하깔매기를 장치한 플라스크에 styrene-divinylbenzene 공중합체(PSVB로 표기) bead 31 g, 이황화탄소 450 ml 및 무수염화알루미늄 7.5 g 을 넣고 물중탕속에서 가열하여 반응시켰다. 일정시간 반응시킨 반응물을 냉각시킨 후 냉수 400 ml 를 가하여 과잉의 염화알루미늄을 가수분해하고 여과하여 물 1 l 로 세척하고 ether, acetone, 더운 iso-propyl alcohol 및 ether 의 순으로 세척하였는데 이때 세척용매의 사용량은 150 ml 씩으로 각각 3회씩 세척하였다. 세척이 끝난 염화알루미늄·고분자축매(Ⓐ-AlCl<sub>3</sub>로 표기) bead 는 진공건조기 속에서 18시간 건조시켰다.

이 실험에서 PSVB는 30~50, 50~70, 70~100, 100~150, 150~200 mesh 의 bead 에 대하여 염화알루미늄을 각각 40, 90, 120, 150 및 180분간 반응시켰는데 각 mesh의 PSVB에 대하여 90분간 반응시켜서 얻은 염화알루미늄·고분자축매를 제조하였다.

### (3) 염화알루미늄·고분자축매의 분석

분석용 시료의 조제. 앞에서 제조한 Ⓐ-AlCl<sub>3</sub> 30 mg 을 50 ml Kjeldahl 분해병에 넣고 과염소산(S. G 1.55)/발연질산(S. G 1.54)/염화수소산(S. G 1.20) [3 : 3 : 4]으로 된 분해시약 3 ml 을 가하여 처음에는 약하게 가열하고 서서히 가열 온도를 올려 약 30분간 가열하여 분해액을 무색 투명하게 하였다. 분해액은 냉각한 다음 물로 물

해서 50 ml로 하여 이것을 알루미늄분석용 시료로 사용하였다.

**알루미늄함량의 측정.** 시료용액중의 알루미늄함량은 원자흡광광도계로 3093 Å에서 흡광도를 읽고 미리 작성된 알루미늄검량선으로부터 알루미늄함량을 측정한다. 다음  $\text{AlCl}_3$ 의 알루미늄함량을 산출하였다.

PSVB 30~50, 50~70, 70~100, 100~150, 150~200 mesh bead에 대하여 90분간 반응시켜 얻은  $\text{AlCl}_3$ (이것을 각각  $\text{Al}-30\sim 50\text{M}$ ,  $\text{Al}-50\sim 70\text{M}$ ,  $\text{Al}-70\sim 100\text{M}$ ,  $\text{Al}-100\sim 150\text{M}$  및  $\text{Al}-150\sim 200\text{M}$ 으로 표기)와 30~50 mesh PSVB에 대하여 40, 90, 120, 150 및 180분간 각각 반응시켜서 얻은  $\text{AlCl}_3$ (이것을 각각  $\text{Al}-40$ ,  $\text{Al}-90$ ,  $\text{Al}-120$ ,  $\text{Al}-150$  및  $\text{Al}-180$ 으로 표기)의 알루미늄함량을 각각 측정하였다.

#### (4) 현미경에 의한 열화알루미늄·고분자축매의 관찰

**광학현미경에 의한 관찰.** 30~50 mesh bead로 제조한  $\text{Al}-40$ ,  $\text{Al}-90$ ,  $\text{Al}-120$ ,  $\text{Al}-150$  및  $\text{Al}-180$ 과 열화알루미늄을 사용하지 않고  $\text{Al}-90$ 을 제조한 같은 조건으로 처리한 bead(이것을  $\text{Al}$ )로 표기) 및 PSVB를 광학현미경에 의하여 50배로 확대하여 관찰하였다.

**주사(走査)전자현미경에 의한 관찰.**  $\text{Al}$  및  $\text{Al}-90$ 을 주사전자현미경으로 관찰하였는데  $\text{Al}$ 에 대하여 25배와 125배로 확대하여 촬영하였고  $\text{Al}-90$ 에 대하여는 50배와 250배로 확대하여 각각 촬영하였다.

**절단면에 대한 관찰.**  $\text{Al}$  및  $\text{Al}-90$ 을 절단하여 electron microprobe X-선 분석으로 양자의 단면의 상태를 비교 검토하였다.

#### (5) 각종 유기산과 알코올의 에스테르화반응

환류냉각기가 붙은 유리반응기에 PSVB 또는  $\text{AlCl}_3$  일정량과 benzene 일정량을 가하여 팽윤시키고 (PSVB 또는  $\text{AlCl}_3$  0.5g에 대하여 benzene 2 ml를 사용) 유기산과 alcohol 또는 phenol을 각각 일정량 가하여 항온조 속에서 일정한 반응온도를 유지하면서 일정시간 반응시켰다.

본 실험에서 에스테르화반응의 촉매로서 최적

조건을 갖춘  $\text{AlCl}_3$ 을 찾기 위하여 30~50 mesh PSVB로 제조된 각종  $\text{AlCl}_3$  일정량에 benzene 일정량을 가하고 ( $\text{AlCl}_3$  0.5g에 대하여 benzene 2 ml) benzoic acid와 ethyl alcohol을 120°C에서 5시간 화학량론적으로 반응시켜 생성하는 ethylbenzoate의 수득률을 구하여 비교 검토하였다.

또 각종  $\text{AlCl}_3$ 를 사용하여 benzoic acid와 ethyl alcohol의 mole ratio를 1:10, 1:5, 1:2, 1:1 등으로 변화시키고 각각 100, 110 및 120°C에서 5시간 반응시켜서 얻어지는 ethylbenzoate의 비율을 구하여 비교 검토하였다.

여러가지 산과 alcohol 및 phenol들에 대하여  $\text{Al}-90$  존재하 120°C에서 일정시간 에스테르화반응을 시켰고 또  $\text{Al}-90$  대신 PSVB 존재하 동일한 조건에서 에스테르화시켜 에스테르의 수득률을 비교 검토하였다.

#### (6) 에스테르화반응 생성물의 분석

에스테르화반응의 결과 생성한 화합물은 gas chromatography에 의하여 분리 정량하였다. 이때 column은 80~100 mesh diethylene glycol succinate polyester (15%)를 충전시킨 column으로 FID 검출기에 의하여 에스테르화 반응생성물 속의 각 성분을 분리 정량하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### (1) 열화알루미늄·고분자축매의 제조 및 분석 결과

Table 1에서 보는 바와 같이 PSVB의 mesh수의 증가에 따라 알루미늄함량은 증가하는 경향이 있으며  $\text{AlCl}_3$ 의 수득률은 반대로 감소하는 경향이 있다.

또한 알루미늄함량은 적다 할지라도 수득률이 높은 30~50 mesh PSVB에 대하여 동일한 방법으로 열화알루미늄을 각각 40, 90, 120, 150 및 180분간 반응시켜 얻은  $\text{Al}-40$ ,  $\text{Al}-90$ ,  $\text{Al}-120$ ,  $\text{Al}-150$  및  $\text{Al}-180$ 의 수득률과 알루미늄함량을 분석한 결과는 Table 2와 같다.

여러가지 반응시간으로 제조된  $\text{AlCl}_3$ 의 알루미늄함량은  $\text{Al}-40$ 에서는 적었으나 90분 이상 반응시켜 제조한  $\text{Al}-90$ ,  $\text{Al}-120$ ,  $\text{Al}-150$  및  $\text{Al}-$

Table 1. Yield and aluminum content of aluminum chloride-styrene-divinylbenzene copolymer complex of the various particle size.

Mesh number of copolymer (PSVB)	Symbol	Al content (%)	Yield of aluminum copolymer complex (%)
30~50	Ⓢ-30~50M	0.96	56.2
50~70	Ⓢ-50~70M	0.98	54.9
70~100	Ⓢ-70~100M	1.10	52.0
100~150	Ⓢ-100~150M	1.30	33.0
150~200	Ⓢ-150~200M	1.36	27.0

Aluminum were determined by atomic absorption spectrophotometer. Reaction time of copolymer (PSVB) with AlCl<sub>3</sub>: 90min. Ⓢ is styrene-divinylbenzene copolymer backbone.

Table 2. Yield and aluminum content in aluminum chloride chloride, styrene-divinylbenzene copolymer complex according to the various reaction times.

Reaction time (min)	Symbol	Al content (%)	Yield of aluminum copolymer complex (%)
40	Ⓢ-40	0.68	97.0
90	Ⓢ-90	0.97	56.2
120	Ⓢ-120	0.98	53.4
150	Ⓢ-150	0.98	47.1
180	Ⓢ-180	0.98	41.9

Aluminum were determined by atomic absorption spectrophotometer. Ⓢ is 30~50 mesh styrene-divinylbenzene copolymer backbone.

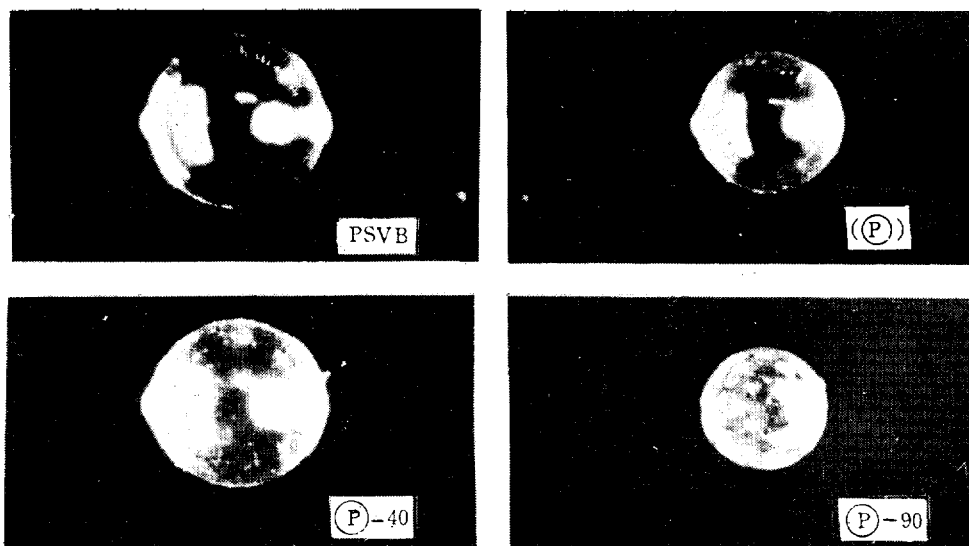


Fig. 1. Optical micrographs of 30~50 mesh styrene-divinylbenzene copolymer beads prepared from AlCl<sub>3</sub> at various reaction times (50X): (PSVB); styrene-divinylbenzene copolymer, (Ⓢ); treated without AlCl<sub>3</sub>, (Ⓢ-40); 40 min, (Ⓢ-90); 90min.

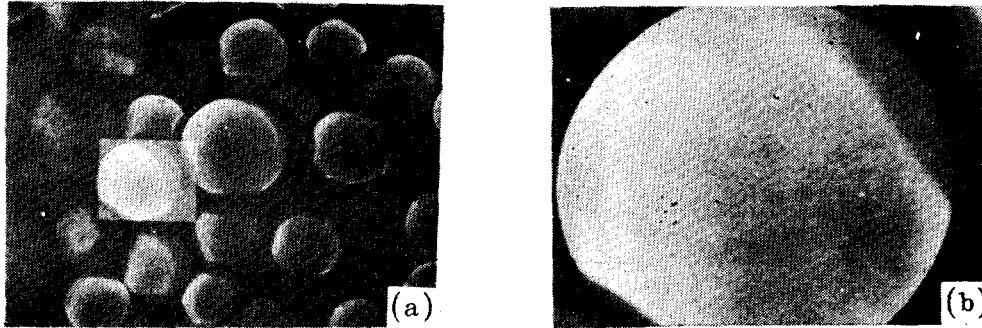


Fig. 2. Scanning electron micrographs of styrene-divinylbenzene copolymer beads (30~50 mesh) at two kinds of magnifications: (a); 25X, (b); 125X.

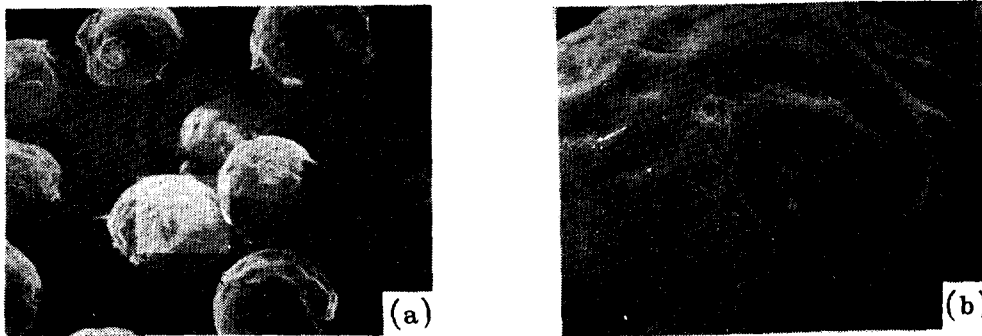


Fig. 3. Scanning electron micrographs of styrene-divinylbenzene copolymer beads (Ⓢ-30~50M) prepared from  $AlCl_3$  at two kinds of magnifications: (a); 50X, (b); 250X.

180등에서의 알루미늄함량은 거의 비슷한 큰 값을 나타냈다.

따라서 에스테르화반응의 촉매로 ⑨-90을 선정하여 실험하였다.

## (2) 염화알루미늄 · 고분자촉매의 형태

여러가지 형태의 ⑨- $AlCl_3$ 를 광학현미경 및 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 다음과 같다.

PSVB, ⑨, ⑨-40, ⑨-90, ⑨-120, ⑨-150 및 ⑨-180등을 50배로 확대한 광학현미경사진 (Fig. 1)에서는 PSVB자신은 매우 투명하였으나 ⑨의 상태는 약간 불투명하였고 ⑨-90, ⑨-120, ⑨-150 및 ⑨-180들은 ⑨-40보다 훨씬 많은 양의 염화알루미늄으로 인한 더욱 불투명한 상태로 관찰되었다.

또한 ⑨의 bead를 25배 및 125배로 확대하

고 ⑨-90의 bead를 50배 및 250배로 확대한 주사전자현미경사진 (Fig. 2, 3)에서는 ⑨ bead의 표면 (Fig. 2)은 매우 균일한 상태인 것으로 관찰되었으며, ⑨-90 bead 표면 (Fig. 3)은 불균일한 상태인 것으로 관찰되어 ⑨ 및 ⑨-90의 bead 표면 상태가 더욱 확실히 구별됨을 알 수 있었다. 이들의 electron microprobe X-선 분석의 결과는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 ⑨의 표면에는 알루미늄의 electron에 의한 signal intensity가 나타나지 않으나 ⑨-90에서는 X-선에 의한 알루미늄의 electron이 방출되어서 그 결과로 signal이 background (Bgd) 보다 강하게 나타났다.

따라서 각종 ⑨- $AlCl_3$  bead 표면에는 염화알루미늄이 존재하는 상태라 추측된다.

한편 ⑨-90 bead 100 mg에 물 5 ml를 가하고

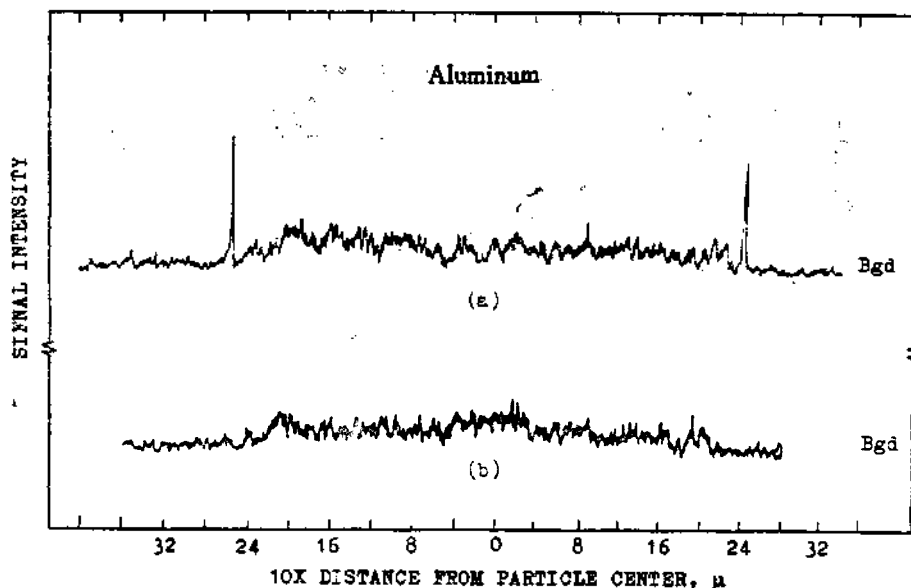


Fig. 4. Electron microprobe profiles of a sectioned spherical beads of styrene-divinylbenzene copolymer (30~50 mesh): (a); prepared from  $AlCl_3$  for 90 min, (b); treated without  $AlCl_3$ .

1 시간 동안 몹시 혼든 다음 여과하여 거름액 속의 알루미늄을 분석한 결과 전혀 검출되지 않았으므로 ①- $AlCl_3$ 의 염화알루미늄은 물에 불용성인 것이 판명되었다.

유리상태의 염화알루미늄은 공기중의 수분과 반응하여 촉매로서의 활성이 쉽게 없어나 이와 같은 고분자촉매가 이루어지면 물에 안전한 상태가 되고 편리한 Lewis 산 촉매가 될 수 있을 것이다.

(3) 각종 유기산과 알코올의 에스테르화반응 촉매의 선정. 30~50 mesh PSVB로 제조된 각종 ①- $AlCl_3$ 를 촉매로 사용한 benzoic acid와 ethyl alcohol을 화학량론적으로 섞어  $120^\circ C$ 에서 5시간 에스테르화시킨 결과는 Table 3과 같다.

Ethyl benzoate의 수득률은 ①- $AlCl_3$ 를 사용하므로서 크게 증대되고 ①-90을 사용하면 ①-40을 사용한 경우보다 수득률이 약 2배로 증가한다. ①-180을 사용한 경우에도 수득률은 약간의 차는 있으나 ①-90인 경우와 거의 같다.

이와 같은 결과를 고려하여 ①-90을 사용하여 benzoic acid와 ethyl alcohol의 mole ratio를

Table 3. Yield of esterification of benzoic acid with ethyl alcohol when various aluminum chloride. styrene-divinylbenzene copolymer complex was used.

Aluminum polymer complex	Yield (%)
①	0.47
①-40	10.72
①-90	21.92
①-180	22.11

All reactions were conducted with 50 m mole benzoic acid, 50 m mole ethyl alcohol and 0.5 g of ①-30~50M for 5 hrs at  $120 \pm 1^\circ C$ .

Ethyl benzoate were determined by gas chromatography.

① is treated without  $AlCl_3$ .

러가지로 변화시켜 100, 110 및  $120^\circ C$  등의 반응온도에서 각각 5시간 반응시켰는데 이때의 ethyl benzoate의 수득률은 Table 4와 같다.

산과 alcohol의 mole ratio를 1:10으로 하여  $100^\circ C$ 에서 5시간 반응시키면 에스테르의 수득률은 작으나  $110^\circ C$ 에서 반응시키면 수득률이 거의 2배로 증가되었고  $120^\circ C$ 에서는 더욱 증가되었다.

Table 4. Yield of esterification of benzoic acid with ethyl alcohol according to reaction time and mole ratio of the acid and alcohols.

Reaction		Yield (%) Mole ratio(acid:alcohol)			
Temp. (°C)	Time (hr)	1 : 10	1 : 5	1 : 2	1 : 1
100	5	5.52	—	—	—
110	5	10.74	—	—	—
120	5	12.02	15.96	17.95	21.54

All experiments were conducted with  $\text{D-30}\sim\text{50M-90}$ .

Table 5. Yield of esterification of the various acid and alcohols.

Acid	Alcohol	Mole ratio (acid:alcohol)	Time (hr)	Yield (%)	
				PSVB	$\text{D-AICl}_3$
<i>n</i> -Butyric	Ethyl	1 : 1	10	15.31	41.98
		1 : 2	5	0	15.15
		1 : 2	10	0	21.34
Propionic	<i>n</i> -Butyl	1 : 1	5	15.66	69.20
		1 : 2	5	0	70.03
		1 : 2	10	0	100.00
<i>iso</i> -Valeric	<i>iso</i> -Butyl	1 : 2	10	0	16.92
		1 : 2	20	0	25.50
Malonic	Ethyl	1 : 1	5	17.60	19.59
1 : 1		10	37.36	42.60	
Maleic	Ethyl	1 : 1	5	1.90	5.67
1 : 1		10	28.83	33.50	
1 : 1		10	0	11.80	
Cyclohexane carboxylic	<i>iso</i> -Propyl	1 : 1	5	0	15.00
1 : 1		10	0	0	
Acetic	Phenyl	1 : 1	20	0	0
Propionic	Benzyl	1 : 1	5	9.43	12.68
		1 : 1	10	21.99	30.39
Benzoic	Benzyl	1 : 1	5	28.06	29.58
Benzoic	Ethyl	1 : 1	5	0.47	21.54
Benzoic	<i>iso</i> -Propyl	1 : 1	10	0.77	12.55
<i>p</i> -Hydroxybenzoic	<i>n</i> -Butyl	1 : 1	20	0	0
Phthalic	<i>n</i> -Butyl	1 : 2	5	27.54	33.99
		1 : 1	10	38.38	51.22
		1 : 1	10	0	0
Acetic	$\alpha$ -Naphthol	1 : 8	20	0	0
		1 : 8	10	0	0
Acetic	$\beta$ -Naphthol	1 : 8	10	0	0

All reactions were carried out with  $\text{D-30}\sim\text{50M-90}$  at  $120\pm 1^\circ\text{C}$ . Ester were determined by gas chromatography.

또 산과 alcohol의 mole ratio를 1 : 5, 1 : 2, 1 : 1 등으로 변화시켜  $120^\circ\text{C}$ 에서 5시간 반응시킨 결과 mole ratio의 감소는 수득률을 증대시

켜준다는 사실도 관찰되었다.

따라서 본 실험에서는 30~50 mesh PSVB로 제조한  $\text{D-90}$ 에 해당하는 bead를 사용하여 에스테르

화시켜 Table 5에 일괄하여 표시한 바와 같은 결과를 얻었다.

**지방족일염기성산의 에스테르화반응.** Propionic acid와 *n*-butyl alcohol과 같은 곁은 사슬 산과 곁은 사슬 alcohol의 에스테르화 반응은 PSVB 존재하에서는 산과 alcohol의 mole ratio를 1:1로 하여 5시간 반응시켰을 때 약간 (15.66%)의 에스테르를 얻을 수 있었으나 원료의 mole ratio를 1:2로 하면 10시간 반응시켰다 할지라도 에스테르를 얻지 못했다. 그러나  $\text{D-AlCl}_3$  존재하에서는 매우 좋은 수득률로 에스테르를 얻을 수 있었고 특히 10시간 반응시킨 결과 에스테르화가 진행된 것이 관찰되었다. 그리고 *n*-butyric acid와 ethyl alcohol과 같은 곁은 사슬 산과 간단한 alcohol과의 에스테르화반응도 이와 거의 같은 경향을 나타냈으나 동일한 반응시간 내의 수득률을 비교하면 매우 나쁘다.

또 *iso*-valeric acid와 *iso*-butyl alcohol과 같이 곁사슬 산과 곁사슬 alcohol의 에스테르화반응은 PSVB 존재하에서는 반응이 전혀 일어나지 아니하고  $\text{D-AlCl}_3$  존재하에서도 수득률이 좋지 못하며  $\text{D-AlCl}_3$ 의 사용량을 2배로 노력 20시간 반응시켰다 할지라도 수득률의 증가는 매우 작았다.

이와 같은 결과는 곁사슬 화합물을 곁은사슬 화합물과 비교하여 에스테르화반응이 일어나기 어렵다는 Hinshelwood의 연구결과<sup>22</sup>와 일치되는 것이다.

**이염기성산의 에스테르화반응.** 지방족 포화 이염기성산 가운데 malonic acid와 ethyl alcohol과의 에스테르화반응에서 산과 alcohol의 mole ratio를 4:1 및 2:1로 하여 5시간 반응시켰을 경우에는 반응생성물에서 에스테르를 검출할 수 없었으나 mole ratio를 1:1로 반응시켰을 때는 얻을 수 있었다. 그리고  $\text{D-AlCl}_3$ 을 사용하면 수득률의 증가를 보였으나 일염기성산인 경우와 비교하면 증가율이 매우 작다는 사실이 관찰되었다. 지방족 불포화이염기성산 가운데 maleic acid와 ethyl alcohol과의 에스테르화반응에서도 동일한 경향을 보였으나 malonic acid의 에스테르화인 경우보다 수득률이 작고 이 반

응에서는 다른 경우와 비교하여 반응시간이 수득률에 크게 영향을 끼친다는 사실이 관찰되었다.

또 이염기성산의 에스테르화반응은  $\text{D-AlCl}_3$ 를 사용함으로써 수득률이 증가되었으나, 일염기성산인 경우와 비교하여 증가의 율이 매우 작았다.

이와 같은 결과는 에스테르화반응에서 단지 염화알루미늄이 Lewis 산으로 행동하여 반응에 관여할 것이라는 Datta 등의 메카니즘<sup>23</sup>만으로는 설명할 수 없고 polymer complex  $\text{D-AlCl}_3$ 가 직접 Lewis 산으로 행동하여 Blossey 등의 철이상태<sup>17</sup>를 거칠 것이라는 생각을 도입하여 검토한다면 이염기성산의 carboxyl기가 가진 철이상태의 입체적 환경은 필연 carbanion의 생성을 억제할 것이라 생각된다.

이와 같이 polymer 자체도 에스테르화 반응에 카니즘에 관여할 것이라는 생각은 이염기성산의 에스테르화반응에서 PSVB 공중합체 및  $\text{D-AlCl}_3$  존재하의 에스테르 수득률에 큰 차를 보이지 아니한다는 사실도 어느 정도 설명할 수 있게 해준다.

Maleic acid와 ethyl alcohol은 PSVB 존재하에서는 5시간 반응시켰을 때 에스테르의 수득률은 매우 작고  $\text{D-AlCl}_3$  존재한다 할지라도 수득률은 매우 나쁘다.

그러나 반응시간을 길게하여 10시간 반응시키면 수득률이 크게 증가되나  $\text{D-AlCl}_3$ 의 사용은 수득률이 크게 증가시키지 못하고 다른 산에 비하여 수득률은 반응시간에 크게 영향을 받는다.

일반적으로 기하이성질체는 가열하면 이성질화된다. 이들의 이성화에너지장벽은 40~50 kcal이지만 maleic acid가 이성질화되는 활성화에너지는 다른 경우보다 작아서 25 kcal<sup>24, 25</sup>이다.

더구나 산 또는 염기는  $\alpha, \beta$ -불포화카르보닐 화합물의 이성질화를 촉진시키며 diethyl maleate에 대하여는 이성질화 메카니즘도 알려져 있다.<sup>26, 27</sup> 그럼에도 불구하고 여기서 얻은 에스테르화반응생성물은 gas chromatography 분석의 결과 diethyl maleate라는 것이 확인되었다.

이와 같이 고분자 콤플렉스의 이용으로 입체



배치를 보존하는 입체특이성 반응을 기대할 수 있다는 사실이 관찰되었는데 이 결과는 *trans*-4-*t*-butylcyclohexanol의 acetyl화에서  $\text{D-AlCl}_3$ 는 conformation을 보존해 준다는 Blossey 등의 연구결과<sup>17</sup>와 잘 일치된다.

**지방족고리산의 에스테르화반응.** Cyclohexane carboxylic acid와 같은 지방족고리산과 *iso*-propyl alcohol의 에스테르화반응은 PSVB 존재하에서는 10시간을 반응시켰다 할지라도 에스테르를 검출하지 못했으나  $\text{D-AlCl}_3$  존재하에서는 약간의 에스테르를 얻을 수 있었고 지방족 이염기성산의 에스테르화반응보다 수득률이 적고 이것에 미치는 반응시간의 영향이 매우 작다.

이와 같은 결과는 polymer 존재하의 에스테르화반응이 Blossey 등의 천이상태를 거친다면 cyclohexane 고리가 결합된 천이상태의 입체적 환경은 이염기성산인 경우보다 오히려 장애가 클 것으로 예측되기 때문에 에스테르화반응은 지방족 일염기성산이나 이염기성산보다 힘들 것이며 반응시간이 수득률에 대하여 크게 관련되지 아니할 것이라는 것도 이해할 수 있겠다.

**방향족일염기성산의 에스테르화반응.** Benzoic acid와 같은 방향족일염기성산과 ethyl alcohol과의 에스테르화반응은  $\text{D-AlCl}_3$ 의 존재로 수득률을 크게 증가시킬 수 있었고, *iso*-propyl alcohol과의 에스테르화반응에서는 benzyl alcohol 같은 방향족 alcohol과의 반응보다 매우 수득률이 나쁘고  $\text{D-AlCl}_3$ 의 존재는 수득률을 크게 증가시켜 준다.

그러나 *p*-hydroxybenzoic acid와 butyl alcohol과의 에스테르화반응은  $\text{D-AlCl}_3$  존재하에 20시간 반응시켰더라도 반응생성물에서 에스테르를 검출하지 못했다. *p*-치환벤조산의 산촉매하의 에스테르화반응은 일반적으로 전자끄는기의 존재로 느리고 전자주는기의 존재로 쉽게 일어난다.<sup>28</sup>

이 사실로 *p*-nitrobenzoic acid와 *n*-butyl alcohol과의 에스테르화반응이 힘들다는 Blossey 등의 연구결과<sup>17</sup>를 충분히 설명할 수 있고 *p*-hydroxybenzoic acid에서는 이것의 hydroxyl기는 산소가 가진 lone pair에 기인한 mesomeric effect

로 말미암아 카르보닐탄소의 전자밀도가 커져서 결국 에스테르화반응이 일어나기 힘들 것으로 생각된다.

**Phenol 류와의 에스테르화반응.** Phenol,  $\alpha$ -naphthol,  $\beta$ -naphthol 등의 acetic acid에 의한 아세틸화반응은  $\text{D-AlCl}_3$ 를 사용한다 할지라도 상법에 의한 phenol 류의 에스테르화반응과 같이 진행시키지 못한다는 사실이 관찰되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. styrene-divinylbenene 공중합체는 이황화탄소 용매 속에서 무수염화알루미늄과 반응하여 염화알루미늄·고분자축매를 생성하며 이것의 형태를 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하고 electron microprobe X-선 분석의 결과에 의하여 검토하면 염화알루미늄은 고분자 표면에 비교적 균일하게 존재하는 상태라 추측된다.

2. 염화알루미늄·고분자축매의 알루미늄함량은 반응시간이 길 수록 많고, styrene-divinylbenene 공중합체의 입자가 작을 수록 많다. 그러나 여러가지 실용적 가치를 고려하여 30~50 mesh 공중합체에 대하여 90분간 반응시켜서 얻은 고분자축매가 축매의 목적으로 사용하기에 가장 적합하다는 것을 알았다.

3. 염화알루미늄·고분자축매는 각종 유기산류와 alcohol 및 phenol 류의 에스테르화반응에서 촉매로 사용하면 생성하는 에스테르의 수득률은 반응물질의 화학구조와 관련되어 다르지만 어느 경우에도 수득률의 증가를 보인다.

4. 염화알루미늄·고분자축매를 사용하면 이염기성산의 에스테르화반응이 원활히 이루어지고 특히 maleic acid의 에스테르화반응에서는 입체배치를 보존해 주는 입체특성이 있다는 사실을 알았다.

5. 이러한 고분자축매를 에스테르화반응에 사용하면 반응후 여과하므로써 축매를 쉽게 제거할 수 있는 장점이 있으며 또한 이를 회수하여 재활용할 수 있는 가능성도 있을 것이다.

인 용 문 헌

1. R. B. Merrifield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2149 (1963).
2. M. Fridkin, A. Patchornik and E. Katchalski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3154 (1966); **90**, 2953 (1968).
3. H. Hayatsu and H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3182 (1966).
4. R. L. Letsinger and V. Mahadevan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5319 (1966).
5. H. Köster, *Tetrahedron Letters*, 1527, 1531, 1535 (1972).
6. J. M. Frechet and C. Schuerch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 492 (1971).
7. A. Patchornik and M. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 7587 (1970); **93**, 7325 (1971).
8. J. I. Crowley and H. Rapoport, *J. Amer. Chem.*, **92**, 6363 (1970).
9. F. Camps, J. Castell, M. J. Ferrando and J. Font, *Tetrahedron Letters*, 1713 (1971).
10. C. G. Overberger and K. N. Sannes, *Angew. Chem. internat. Ed.*, **13**, 99 (1974).
11. R. H. Grubbs and L. C. Kroll, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3062 (1971).
12. R. H. Grubbs, C. Gibbons, L. C. Kroll, W. D. Bond and C. H. Brubaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2373 (1973).
13. C. U. Pittman, B. T. Kim and W. M. Douglas, *J. Org. Chem.*, **40**, 590 (1975).
14. C. U. Pittman and L. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 341 (1975).
15. C. U. Pittman and R. M. Hanes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 5402 (1976).
16. D. C. Neckers, D. A. Kooistra and G. W. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 9284 (1972).
17. E. C. Blosssey, L. M. Turner and D. C. Neckers, *Tetrahedron Letters*, 1823 (1973).
18. E. C. Blosssey, L. M. Turner and D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **40**, 959 (1975).
19. R. H. Grubbs, E. M. Sweet, *Macromolecules*, **8**, 241 (1975).
20. V. L. Magnotta and B. C. Gates, *J. Poly. Sci.*, **15**, 1341 (1977).
21. M. Capka, P. Svoboda, M. 'Cerny and J. Hetfejs', *Tetrahedron Letters*, 4787 (1973).
22. C. N. Hinshelwood and A. R. Legard, *J. Chem. Soc.*, 1588 (1935).
23. S. C. Datta, J. N. E. Day and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 838 (1939).
24. S. W. Benson, "Foundation of Chemical Kinetics", P. 254~257, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, U. S. A., 1960.
25. G. B. Kistiakowsky and W. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 269 (1935).
26. C. C. Price and M. Meister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1595 (1939).
27. M. S. Kharasch, J. V. Mansfield and F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1155 (1937).
28. R. J. Hartman and A. M. Borders, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2107 (1937).