

## 고분자 금속촉매의 합성과 유기합성 반응에의 활용에 관한 연구

黃圭子<sup>†</sup> · 金瑛珠 · 李龍根\*

淑明女子大學校 藥學大學 製藥學科

\*延世大學校 理科學 化學科

(1986. 4. 25 접수)

## Studies on the Synthesis of Polymer Metal Complex and Its Application to Organic Reactions

Kyu Ja Whang<sup>†</sup>, Young Ju Kim, and Yong Keun Lee\*

Department of Manufacturing Pharmacy, Sookmyung Women's University, Seoul 140, Korea

\*Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received April 25, 1986)

**요약.** 각종 무수금속염화물을 양이온 교환수지(PK 212)와 같이 이황화탄소 용매속에서 반응시켜 고분자 금속복합체(Ⓟ-AlCl<sub>3</sub>, Ⓟ-FeCl<sub>3</sub>, Ⓟ-SbCl<sub>5</sub>, Ⓟ-SnCl<sub>4</sub>, Ⓟ-ZnCl<sub>2</sub>)들을 각각 합성하여 이들의 표면과 절단면을 scanning electron probe microanalyzer로 관찰하였다. 합성된 고분자 금속복합체를 각종 이염기성산과 알코올의 에스테르화 반응에 촉매로 이용하여 고분자 금속복합체의 촉매효과를 비교 검토한 결과 이염기성 카르복실산의 에스테르화 반응에 있어서 고분자 금속복합체들은 유용한 촉매임을 확인하였다.

**ABSTRACT.** Various polymer metal complexes have been synthesized from anhydrous AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, SnCl<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub> with cation exchange resin in carbon disulfide solvent. The forms of the surfaces and sectioned beads of these polymer metal complexes have been observed using scanning electron probe microanalyzer. To examine the catalytic activity of polymer metal complexes, the esterification of various dibasic acids with alcohols have been carried out. Polymer metal complexes were found to be the effective catalyst for esterification of dibasic carboxylic acids.

### 1. 서 론

화학공업에 사용되는 저분자 금속촉매를 고분자 지지체에 고정시킨 고분자 금속촉매를 여러 유기합성반응에 활용한 연구가 최근에 활발히 이루어지고 있다<sup>1-7</sup>.

이들 고분자 금속촉매들은 종래의 금속염 촉매에 비하여 발연성, 휘발성, 흡습성이 없고<sup>8</sup> 공기중에 노출되어도 안정<sup>9</sup>하여 화학약품의 유독성을 방지할 수 있으므로 환경위생면에서 매우 유용할뿐 아니라 합성반응에 사용한 후 반응 생성물로 부터 분리 회수<sup>10</sup>할 수 있기 때문에 여러번

재생시켜 반복 사용할 수 있으므로 촉매의 활성화와 안정도의 향상, 반응속도의 증대 등 합성반응의 촉매로서의 효율을 크게 증대시킬 수 있다.

Merrifield<sup>11</sup>가 최초로 고분자 지지체를 화학반응에 성공적으로 이용한 이래, Necker 등은 styrene-divinylbenzene(PSVB) 지지체에 염화알루미늄을 반응시켜 고분자 알루미늄 복합체(Ⓟ-AlCl<sub>3</sub>)를 합성하여 ether<sup>12</sup>, ester<sup>13</sup> 및 acetal<sup>14</sup> 합성반응에 그 촉매 효과를 이용하였다.

저자들<sup>15</sup>도 동일한 방법으로 Ⓟ-AlCl<sub>3</sub>를 조제하여 그 형태를 scanning electron microscope (SEM)로 관찰하고 electron probe microanalyzer

(EPMA)로 검토한 결과 고분자 지지체 표면에 염화알루미늄이 균일하게 존재하는 사실을 알았고 ester 화 반응에 적용하여  $\text{P-AlCl}_3$ 의 촉매효과는 이염기성 산의 ester 화가 일염기성 산의 경우에 비하여 ester 화 수득율이 매우 작다는 사실을 알았다.

그러나 PSVB 지지체로  $\text{P-AlCl}_3$ 를 합성할 때 반응 생성물이 엉킬뿐 아니라 지지체의 손실이 커서  $\text{P-AlCl}_3$ 의 수득율이 감소되는 단점이 있었으므로 양이온 교환기를 가진 styrene 계 이온 교환 수지로 지지체를 바꾸어  $\text{P-AlCl}_3$ 와 염화제 2철의 고분자 콤플렉스( $\text{P-FeCl}_3$ )를 다시 합성하여 각각 SEM와 EPMA로 그 형태를 관찰하고 ester 화 반응의 촉매효과를 검토한 결과 양이온 교환수지로 합성한 고분자 금속 콤플렉스인 경우는 지지체의 손실이 적고 취급이 용이하였으며 금속들이 지지체의 표면뿐 아니라 내부에도 존재함을 알았고 ester의 수득율이 향상되며, 특히  $\text{P-AlCl}_3$ 를 촉매로 썼을 때의 촉매효과가 우수한 사실을 알 수 있었다<sup>7</sup>.

본 실험에서는 여러 금속염의 촉매효과를 검토할 목적으로 강산성 양이온 교환수지 지지체에 여러 금속염을 반응시켜 보다 간편하게 고분자 금속콤플렉스를 합성하여 그 형태를 관찰하고 완만한 조건하에서 ester 반응에 응용하여 금속별 고분자 콤플렉스의 촉매효과를 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 장치

**시약.** 고분자 금속콤플렉스를 합성하기 위한 각종 금속(Al, Fe, Sb, Sn, Zn) 염화물은 일급 및 특급시약의 무수물을, 고분자 물질은 Mitsubishi Kasei 계의 Styrene-divinylbenzene 계 강산성 porous 형 양이온 교환수지(DIAION PK212, 30~50 mesh, PK212로 약기)를 사용하였다.

또한 ester 화 반응에 사용한 각종 유기산과 알코올들 및 이외의 시약은 모두 특급 및 일급시약을 썼다.

**장치.** 고분자 금속콤플렉스의 분석과 형태 관찰 및 ester 정량에 사용한 기기 및 장치는 다음

과 같다.

Atomic absorption spectrophotometer: Shimadzu AA-670

Inductively coupled plasma emission spectrometer: Labtest Equipment Co., Plasmasan 710

Ion sputter: JEOL JFC-1100

Ultra microtome: Dupont Instruments MT2-B

Scanning electron probe microanalyzer: JEOL JCSA-733

Gas chromatograph: Shimadzu GC-9A SPL-G9 system

### 2.2. 고분자 금속콤플렉스의 합성

각종 무수 금속염화물을 PK212와 같이 이황화탄소( $\text{CS}_2$ ) 용매속에서 반응시켜 고분자 금속콤플렉스( $\text{P-MeCl}_n$ 로 약기)를 합성하였다.

자석교반기와 환류냉각기를 장치한 플라스크에 PK212 10g을 취한다음 액상 무수금속염화물( $\text{SbCl}_5$  및  $\text{SnCl}_4$ )은 0.02 mole과  $\text{CS}_2$  150 ml을 차례로 가하고, 고상 무수금속염화물( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  및  $\text{ZnCl}_2$ )은  $\text{CS}_2$  포화용액 150 ml을 가하여 물중탕 속에서 60 분동안 반응시킨 후 여과하고 ether 10 ml를 2회로 나누어 세척한 다음 감압 건조기( $80^\circ\text{C}$ )속에서 항량이 되도록 18시간 건조시켜 각각의  $\text{P-MeCl}_n$ ( $\text{P-AlCl}_3$ ,  $\text{P-FeCl}_3$ ,  $\text{P-SbCl}_5$ ,  $\text{P-SnCl}_4$  및  $\text{P-ZnCl}_2$ )를 합성하였다.

### 2.3. 고분자 금속콤플렉스의 금속함량 분석

2.2.에서 합성한  $\text{P-MeCl}_n$ 를 전보<sup>15</sup>에 따라 금속분석용 시료액을 조제하고 원자흡광 광도법과 ICP 분광법으로 각 금속함량을 측정한다. 다음  $\text{P-MeCl}_n$ 의 금속함량을 산출하였다.

### 2.4. 고분자 금속콤플렉스의 형태 관찰

**표면관찰.** PK212와  $\text{P-MeCl}_n$ 를 Ion sputter로 600 Å 두께의 Au 코팅하여 JEOL JCSA-733으로 주사 전자현미경 사진을 480배와 4000배로 촬영하였다.

**절단면 관찰.** Microtome로 절단된 PK212와  $\text{P-MeCl}_n$  표면의 주사 현미경 사진을 JEOL JCSA-733으로 100배, 480배로 촬영하고 가속전압 15 kV, beam diameter 1  $\mu\text{m}$ , 시료전류  $1 \times 10^{-7}\text{A}$ 의 조건에서 scanning electron probe mi-

Croanalyzer 로 이들의 electron microprobe X-ray profile 을 측정하였다.

### 2.5. 고분자 금속복합체의 촉매효과 실험

Ⓟ-MeCl<sub>n</sub>의 촉매효과를 실험하기 위하여 전보<sup>15</sup>의 유기산과 알코올의 ester 화 반응과 같은 조건으로 실험하되 다만 반응조건을 100°C에서 3시간으로 설정하여 생성된 ester의 수득율을 촉매를 사용하지 않은 바탕 시험값과 비교하여 촉매효과를 관찰 하였다.

### 2.6. 에스테르의 분석

Ester 화 반응의 생성물은 내부 표준물을 첨가하여 gas chromatography로 정량하였다.

사용한 GC column은 CBP-1(nonpolar methyl silicone)가 충전된 capillary column(50m)을 사용하여 FID 검출기로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 고분자 복합체의 합성

styrene-divinylbenzene(2%) copolymer bead를 matrix로 사용한 Necker<sup>12</sup>와 전보<sup>15</sup>의 Ⓟ-AlCl<sub>3</sub> 합성과 양이온 교환수지(PK212)를 matrix로 쓴 전보<sup>7</sup>의 Ⓟ-AlCl<sub>3</sub>, Ⓟ-FeCl<sub>3</sub>의 합성에서는 반응후 처리과정에서 과량의 냉수를 가하여 반응 혼합물중의 여분의 AlCl<sub>3</sub>(또는 FeCl<sub>3</sub>)를 가수분해하고 여과하여 다시 순수한 여러 유기용매로 세척하는 번거로움이 있는 동시에 Ⓟ-MeCl<sub>n</sub>의 수득율도 현저하게 감소되었다.

본 실험에서는 이와같은 번거로움과 단점을 보완하기 위하여 2.2. (고분자 금속복합체의 합성)의 조작에 따라 Ⓟ-MeCl<sub>n</sub>을 합성한 결과 반응 생성물중의 여분의 금속염화물의 가수분해 과정이 생략되고 소량의 ether 만으로 세척하므로

서 후 처리 과정이 훨씬 간편할 뿐 아니라 Ⓟ-MeCl<sub>n</sub>의 수득율이 현저하게 향상되었다.

### 3.2. 고분자 금속복합체의 금속 함량

본 실험에서 합성된 Ⓟ-MeCl<sub>n</sub>중의 금속함량을 2.3(고분자 금속복합체의 금속함량 분석)의 조작에 따라 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다.

종래의 Ⓟ-MeCl<sub>n</sub> 합성법의 번거로움과 단점을 보완한 본 합성법으로 얻은 Al/Ⓟ-AlCl<sub>3</sub>와 Fe/Ⓟ-FeCl<sub>3</sub>의 함량은 Table 1에서와 같이 종래의 합성법으로 얻은 Ⓟ-MeCl<sub>n</sub>중의 금속함량(Al : 0.19, Fe : 0.80mg g<sup>-1</sup>)과 거의 같은 값을 얻을 수 있었다.

Ⓟ-MeCl<sub>n</sub>중 특히 Sb/Ⓟ-SbCl<sub>5</sub>와 Sn/Ⓟ-SnCl<sub>4</sub> 함량이 높은 이유는 고체 무수 금속염화물의 경우에는 CS<sub>2</sub> 용매에 대한 용해도가 매우 낮으므로 CS<sub>2</sub> 포화용액으로 Ⓟ-MeCl<sub>n</sub>를 합성하는데 비하여 Sb와 Sn의 염화물은 액상 상태로 Ⓟ-MeCl<sub>n</sub> 합성에 사용되므로, CS<sub>2</sub> 용액중에서의 Sb와 Sn의 함량이 고체 금속염화물로 존재하는 그들 금속(Al, Fe, Zn)의 함량보다 높았던 원인에 기인되었다고 생각된다.

### 3.3. 고분자 금속복합체의 형태 및 확인

각종 Ⓟ-MeCl<sub>n</sub> bead의 표면과 microtome로 절단한 bead 표면을 주사 전자현미경으로 촬영한 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

480 배로 확대된 사진에서는 CS<sub>2</sub> 용매만으로 처리된 양이온 교환수지 bead(Ⓟ-PK212, Fig. 1의 1-a)와 금속염화물의 CS<sub>2</sub> 용액으로 합성된 bead(Ⓟ-SbCl<sub>5</sub>와 Ⓟ-SnCl<sub>4</sub>, Fig. 1의 4-a와 5-a)의 표면은 외관상 아무 변화없이 동일하게 관찰되었다.

Table 1. Metal contents in polymer metal complex

Content, mg g <sup>-1</sup>				
*Al/Ⓟ-AlCl <sub>3</sub>	Fe/Ⓟ-FeCl <sub>3</sub>	*Sb/Ⓟ-SbCl <sub>5</sub>	Sn/Ⓟ-SnCl <sub>4</sub>	Zn/Ⓟ-ZnCl <sub>2</sub>
0.20	0.73	4.09	3.68	0.67
0.19†	0.80†	—	—	—

\* Aluminium and antimony contents were determined by ICP spectrometer. Other metal contents were determined by atomic absorption spectrophotometer. † Data from ref. 7.

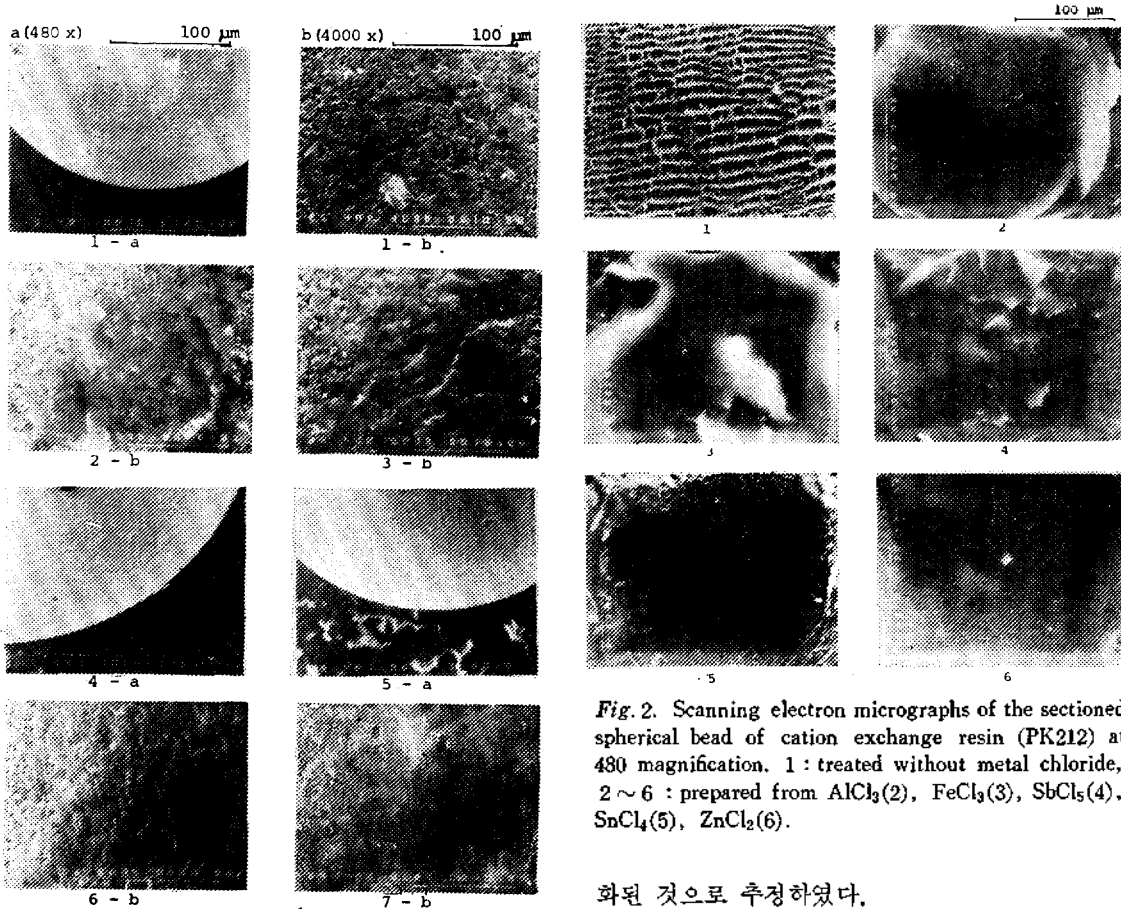


Fig. 1. Scanning electron micrographs of cation exchange resin (PK212) bead at two kinds of magnification. a: 480x, b: 4000x, 1: treated without metal chloride, 2~6: prepared from  $\text{AlCl}_3$ (2),  $\text{FeCl}_3$ (3),  $\text{SbCl}_5$ (4),  $\text{SnCl}_4$ (5),  $\text{ZnCl}_2$ (6), 7: resynthesized from recycled  $\text{SbCl}_5$ .

그러나 4000 배 크기의 사진에서는  $\text{P-PK 212}$  (Fig. 1의 1-b)에 비하여  $\text{P-MeCl}_n$  (Fig. 1의 2-b, 3-b 및 6-b)의 표면은 불균일한 표면상태인 것으로 미루어 보아 bead 표면에 금속염화물의 부착으로 인한 현상이라고 관찰되었다.

한편,  $\text{P-SbCl}_5$ 을 ester화 반응에서 촉매로서 사용한 후 회수하여 최초로 합성한 동일한 방법 (2.2 조작)으로 재합성한  $\text{P-SbCl}_5$ 의 4000 배 표면사진 (Fig. 1의 7-b)은 비교적 평탄하며 작은 구멍이 많이 관찰된 것으로 미루어 재합성으로 인한 2 회 CS<sub>2</sub> 용매처리 때문에 bead 표면이 열

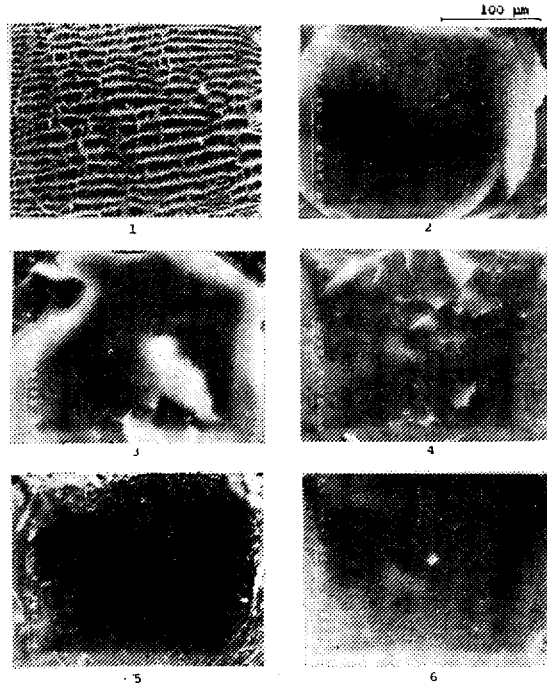


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the sectioned spherical bead of cation exchange resin (PK212) at 480 magnification. 1: treated without metal chloride, 2~6: prepared from  $\text{AlCl}_3$ (2),  $\text{FeCl}_3$ (3),  $\text{SbCl}_5$ (4),  $\text{SnCl}_4$ (5),  $\text{ZnCl}_2$ (6).

화된 것으로 추정하였다.

또한 절단 bead의 주사 전자현미경 사진에서 CS<sub>2</sub> 용매만으로 처리된  $\text{P-PK 212}$  (Fig. 2의 1)의 경우에는 bead 내부가 뚜렷한 망상구조인데 비하여 금속염화물의 CS<sub>2</sub> 용액으로 합성된  $\text{P-MeCl}_n$ 의 bead 내부 구조는  $\text{P-PK 212}$ 의 망상 내부가 완전히 채워진 상태로 관찰되었다. 이 현상으로 미루어  $\text{P-MeCl}_n$  bead의 내부는 금속원자로 치환된 상태인 것이 확인되었다.

절단된  $\text{P-MeCl}_n$  bead의 electron microprobe X선 분석 결과는 Fig. 3에서와 같이 각 금속의 K<sub>α</sub>선에 의한 각 금속의 signal intensity가 bead 내부 절단면 전면에 걸쳐 뚜렷하게 나타났으므로 본 법에서 사용한 강산성 양이온 교환수지로 합성된  $\text{P-MeCl}_n$ 들은 모두 bead 내부에까지 금속이 치환된 상태인 것이 재확인 되었다.

### 3.4. 각종 유기이염성 산류와 알코올류의 에스테르화 반응

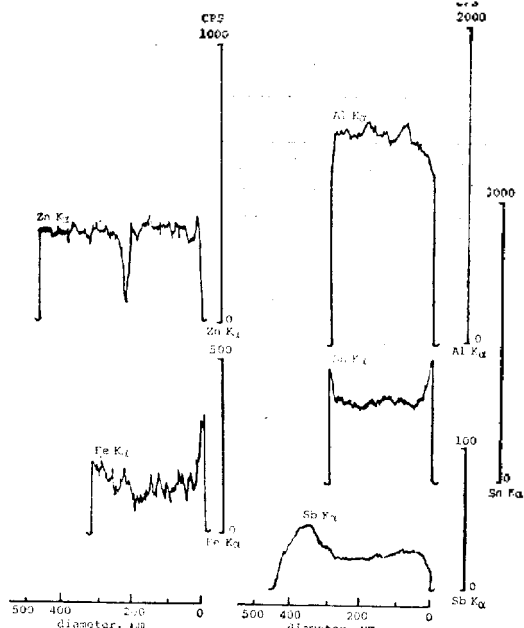


Fig. 3. Electron microprobe X-ray (Metal- $K_{\alpha}$ ) profiles of a sectioned spherical bead of polymer metal complex.

각종 고분자 수지의 촉매 효과. 실험에 사용한 styrene divinylbenzene 계 고분자 수지의 촉매 효과를 검토하기 위하여 porous 형 수지 중 강산성 양이온 교환수지 (PK212), 약산성 양이온 교환수지 (WK11), 강염기성 음이온 교환수지 (PA312), 와 약염기성 음이온 교환수지 (WA21) 와 이온교환기가 없는 styrene divinylbenzene 공중합체 (2%) 를 선택하여 일정량 (0.5 g) 을 succinic acid 와 ethanol 의 ester 화 반응에 촉매로 반응시켜 Table 2 에 그 결과를 나타내었다.

강산성 양이온 교환수지 PK212 를 촉매로 사용했을 때만 ester 화 촉매효과를 나타내며 그 이외의 이온교환수지 matrix 자체에서는 전혀 촉매효과를 관찰할 수 없었다. 즉, 약산성 양이온 교환수지의  $-COOH$  기나, 염기성 음이온 교환수지들은 모두 촉매작용을 할 수 없으나, 강산성 양이온 교환수지의  $-SO_3H$  기가 Lewis 산으로 작용하여 에스테르화 반응에 촉매 역할을 한다는 사실을 알 수 있었으며, 또한 전보<sup>7</sup>에서와 같이 강산성 양이온 교환수지 단독으로도 ester 화 반응촉매 효과가 있는 사실을 본 실험을 통하여

Table 2. Yield of Esterification of Succinic Acid with Ethyl Alcohol to Various Matrix

Matrix	Yield, %
PK212 (strong acid cation exchange resin)	54.53
WK11 (weak acid cation exchange resin)	0
PA312 (strong base anion exchange resin)	0
WA21 (weak base anion exchange resin)	0
PSVB (styrene-divinylbenzene copolymer)	0

All reactions were carried out at  $100^{\circ}C$  for 3h using 0.5 g polymer matrix.

확인할 수 있었다.

이와 같이 양이온 교환수지들은 고분자 촉매의 한 예로서 일찌기 알려져 있었으며<sup>16</sup> 여러 연구에서 온화한 고분자 산촉매로서 이용된 바 있다.<sup>17-19</sup>

또한 Table 2 와 같은 실험결과는 Yoshida 들<sup>20</sup> 이  $-SO_3H$  기를 가진 강산성 양이온 교환수지는 acetal 반응이나 ester 반응에서 매우 효과적인 촉매인데 반하여  $-COOH$  기를 가진 약산성 양이온 교환수지는 거의 촉매효과가 없다고 지적한 사실과 일치되는 현상이다.

고분자 금속комплек스의 촉매 효과. 각종 고분자 금속комплек스의 촉매효과를 관찰하기 위하여 유기산류와 알코올류를 ester 화 반응시킨 결과를 Table 3 에 나타내었다.

유기이염기성산중 지방족 포화 이염기성산인 malonic acid, succinic acid, adipic acid 와 ethyl alcohol 과의 반응에서 methylene 기가 증가함에 따라 ester 생성물이 감소하는 경향을 나타내며, 특히 4 개의 methylene 를 가진 adipic acid 의 경우에는 ester 생성이 급격히 감소되었다. 이와같이 지방족 포화이염기성산의 methylene 기가 증가할수록 ester 수득율이 감소된 methylene 기의 탄소가 활성탄소로서 carboxyl 기의 ester 화 반응에 방해인자가 될 수 있는 사실에 기인된다.

한편, 지방족 불포화 이염기성산에서는 maleic acid 인 경우가 fumaric acid 보다 ester 화 수득율이 높았으며 이는 cis 형이 trans 형 보다 반응이 용이하리라고 예상되는 것과 일치되었다.

또한 방향족 및 지방족 이염기성산의 ester 화

Table 3. Yield of esterification of the various acid and alcohols

Acid	Alcohol	Mole ratio (acid : alcohol)	Yield, %					
			no catalyst	Catalyst				
				⊕-AlCl <sub>3</sub>	⊕-FeCl <sub>3</sub>	⊕-SbCl <sub>5</sub>	⊕-SnCl <sub>4</sub>	⊕-ZnCl <sub>2</sub>
malonic	ethyl	1 : 2	10.25	64.55	65.23	64.97	64.52	65.98
succinic	ethyl	1 : 2	8.0	60.94	60.31	61.36	59.85	59.13
adipic	ethyl	1 : 2	0	21.64	20.98	22.30	19.99	19.69
maleic	ethyl	1 : 2	2.32	39.68	40.80	40.68	41.84	41.00
fumaric	ethyl	1 : 2	0	34.87	35.33	35.56	35.10	35.56
phthalic*	methyl	1 : 4	0	13.50	12.22	11.74	14.42	12.47
1,2-cyclohexane dicarboxylic*	ethyl	1 : 2	0	12.54	9.82	9.12	12.45	10.52

All reactions were carried out at 100°C for 3h using 0.5 g polymer metal catalyst respectively. \*Reaction time : 5 h. ⊕ is cation exchange resin matrix(PK 212). Ester were determined by gas chromatography.

Table 4. Esterification of succinic acid with ethyl alcohol and antimony content in various ⊕-SbCl<sub>5</sub>

⊕-SbCl <sub>5</sub>	Yield, %	Content, mg g <sup>-1</sup>
		Sb/⊕-SbCl <sub>5</sub>
Original	61.36	4.09
Recycled	55.14	2.46
Resynthesized	61.82	4.12

Reactions were conducted with mole ratio of alcohol to acid 2 : 1 and 0.5 g of polymer metal catalyst for 3 h at 100°C.

반응에서도 ester 화 수득율이 각종 ⊕-MeCl<sub>n</sub> 사이에서 큰 차이는 없었으나 촉매를 사용하지 않은 경우에 비하여 대부분 10% 이상의 ester 수득율을 얻을 수 있었다.

이와같이 고분자 금속복합체는 polymer matrix에 금속염이 결합되어 Lewis 산으로서의 촉매 효과뿐 아니라 polymer가 ester 화 반응에서 물을 탈취하는 역할을<sup>14</sup> 하기 때문에 고분자 금속복합체는 ester 화 반응을 촉진하는 촉매효과를 나타낸다.

### 3.5. 고분자 복합체의 회수실험과 재합성

⊕-MeCl<sub>n</sub>의 촉매로서의 활성과 재활용성을 검토하였다. succinic acid와 ethanol의 ester 반응에 ⊕-SbCl<sub>5</sub>를 촉매로서 반복사용하였을 때와 ester 반응에 촉매로 사용한 다음 재합성하였을 때의 촉매효과를 최초 합성된 ⊕-SbCl<sub>5</sub>의 촉매

효과와 비교 실험한 결과를 Table 4에 나타내었다.

촉매로 사용한 ⊕-SbCl<sub>5</sub>는 여과 분리하여 전량회수할 수 있었다. 반복촉매로 사용했을 때의 ester 수득율(55.14%)은 최초의 수득율(61.36%)에 비하여 10%정도 감소되며 Sb 함량도 급격히 감소되었으나, 회수된 ⊕-SbCl<sub>5</sub>로 재합성한 ⊕-SbCl<sub>5</sub>를 ester 반응에 다시 촉매로 활용했을 때는 최초의 수득율과 거의 동일한 ester 수득율(61.82%)을 나타내었다.

따라서 ⊕-MeCl<sub>n</sub>는 ester 반응의 촉매로 사용한 다음, 회수하여 재합성하므로써 촉매기능이 완전히 재생되므로 반복 사용할 수 있는 잇점이 있다.

## 4. 결 론

중질의 번거로운 고분자 금속복합체의 합성법을 간소화 하고 강산성 양이온 교환수지(PK 212)를 matrix로 사용하여 여러 금속 염화물의 무수물과 이황화탄소 용매로부터 각종 고분자 금속복합체 ⊕-AlCl<sub>3</sub>, ⊕-FeCl<sub>3</sub>, ⊕-SbCl<sub>5</sub>, ⊕-SnCl<sub>4</sub> 및 ⊕-ZnCl<sub>2</sub>를 합성하였다.

이들 고분자 금속복합체의 표면과 절단면을 전자현미경 사진으로 관찰하고 electron microprobe X-ray profile로 polymer matrix 내부의 각 금속의 존재를 확인하였으며, 원자흡광광도법과 ICP 분광법으로 각 금속의 함량을 정량하

였다.

이와같이 합성한 각종 고분자 금속복합체의 촉매효과를 검토하기 위하여 지방족 및 방향족이 염기성산들과 알코올의 ester 화 반응에 적용한 결과 양호한 ester 수득율을 얻으므로 고분자-금속복합체의 촉매효과를 확인하였다. 그러나, 금속별 각종 고분자 금속복합체 촉매 상호간의 촉매효과의 현저한 차이는 관찰할 수 없었다.

촉매로서 반복 사용된 고분자 금속복합체는 촉매활성이 저하되나, 쉽게 전량 회수하여 재합성하므로서 촉매효과를 완전히 활성화시킬 수 있으므로 ester 반응의 촉매로서 재 사용이 가능하였다.

본 실험에서 고분자 금속복합체 합성에 사용한 강산성 양이온 교환수지 자체도 ester 화 반응에 대하여 큰 촉매효과를 관찰할 수 있었으나 고분자-금속복합체 보다는 그 효과가 적었다.

한편, 약산성 양이온 교환수지나 음이온 교환수지는 ester 화 반응의 촉매효과가 전혀 없음이 확인되었다.

본연구는 1985년도 문교부 학술 연구 조성비에 의해 이루어졌으며 당국과 고분자물질 제공에 협조해준 삼양사에 사의를 표합니다.

### 인 용 문 헌

1. C. Simionescu, C. Vasiliu-Oprea and C. Negulianu, *Makromol. Chem.*, **181**, 1579(1980).
2. K. Kaneda, H. Kurosaki, M. Terasawa, T. Imanaka and S. Teranishi, *J. Org. Chem.*, **46**, 2356(1981).
3. C. Carlini and G. Sbrana, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A16**(1), 323(1981).
4. S. Bhaduri, H. Khwaja and V. Khanwalkar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 445(1982).
5. F. R. Hartley, S. G. Murray and P. N. Nicholson, *J. Mol. Catal.*, **16**, 363(1982).
6. F. Joo and M. T. Beck, *ibid.*, **24**, 135(1984).
7. K. J. Whang, K. I. Lee and Y. K. Lee, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2341(1984).
8. N. M. Weinschenker, G. A. Crosby and J. Y. Wong, *J. Org. Chem.*, **40**, 1966(1975).
9. M. Capka, P. Svoboda, M. Cerny and J. Hettleje, *Tetrahedron Lett.*, 4787(1971).
10. D. C. Neckers, *J. Chem. Educ.*, **52**, 695(1975).
11. R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2149(1963).
12. D. C. Neckers, D. A. Kooistra and G. W. Green, *ibid.*, **94**, 9284(1972).
13. E. C. Blosssey, L. M. Turner and D. C. Neckers, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1823(1973).
14. E. C. Blosssey, L. M. Turner and D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **40**, 959(1975).
15. K. J. Whang and Y. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 184(1974).
16. T. Matsumoto, *J. Pharm. Soc.*, **68**, 235(1948).  
K. Tsuda and T. Matsumoto, *J. Pharm. Soc.*, **69**, 192(1949).
17. R. Kunin, E. Meitzner and N. Bortnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 305(1962).
18. G. F. Vesley and V. I. Stenberg, *J. Org. Chem.*, **36**, 2548(1971).
19. V. I. Stenberg, G. F. Vesley and D. Kubik, *ibid.*, **36**, 2550(1971).
20. J. Yoshida, J. Hashimoto and N. Kawabata, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **54**, 309(1981).