

디에탄올아민과 디메틸프탈레이트와의 에스테르 교환반응에 관한 연구

박 근 호

홍익대학교 화학공학과

A Study on the transesterification reaction between diethanolamine and dimethylphthalate

Park, Keun-Ho

Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

(Received July 9, 1985)

ABSTRACT

The transesterification reaction between diethanolamine and dimethylphthalate was kinetically investigated in the presence of various metal acetate catalysts at 130°C.

The reaction was followed by the measurement of distilled methanol from the reaction vessel.

The transesterification was found to obey first-order kinetics with respect to the concentration of diethanolamine and dimethylphthalate and catalyst, respectively.

The reactivities has highest value where the electronegativity and instability constant (Kij) values for the metal acetate catalysts are about 1.6.

대하여 촉매의 금속염 중 금속원소의 전기음성도^{7,8)}
와 불안정도 상수가 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

I. 서 론

에스테르 교환반응은 도료용 알키드수지를 합성할 때 품질을 향상시키기 위해 아민유와 같은 전성유를 첨가하여 유연성 알키드수지를 제조¹⁾할 경우나 계면활성제로 사용되는 sucrose-고급지방산 에스테르 합성^{2,3)}에도 이용되고 있다.

본 연구는 계면활성제로서 습윤제, 기포제, 유화제 등으로 사용될 수 있는 diethanolamine과 향료의 보유제 등으로 사용되는 dimethylphthalate의 에스테르 교환반응에 많은 연구자들에^{4~6)} 의해 촉매로서 좋은 점들이 알려지고 있는 아세트산 금속염을 촉매로 첨가하여 촉매량 변화에 따르는 반응속도를 측정하여 그 영향을 조사하였다. 또 에스테르 교환반응 기구에

II. 실험재료 및 방법

1. 시 약

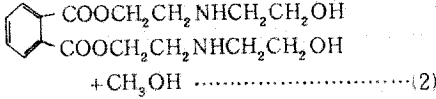
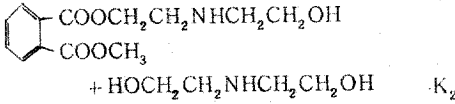
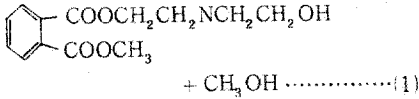
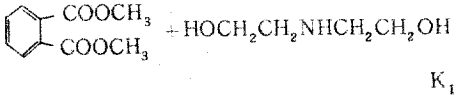
본 실험에서 사용한 시약은 diethanolamine은 Junsei chemical Co. 제 1급, dimethylphthalate는 Kokusan chemical works, Ltd. 제 1급 시약을 사용하였다. 촉매는 wako pure chemical industries Ltd. 제 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2. 관계이론

diethanolamine과 dimethylphthalate 사이의 에스테르 교환반응에서 diethanolamine의 농도가 dimethylphthalate의 농도보다 클 경우 다음과 같은 결과

2 박 근 호

가 예상된다.



이 반응에 대한 dimethylphthalate의 감소 속도는 촉매 농도를 고려하면,

$$-r_D = -\frac{1}{v} \frac{dN_D}{dt} = K_1 C_D C_A C_C \dots\dots\dots(3)$$

로 쓸 수 있다. 또한, 시간변화에 따른 각 물질의 농도를 식(3)에 대입하여 적분하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 & u \cdot M + \frac{(V_0 - 2u \cdot N_{D0})^2}{N_{A0} - 2N_{D0}} \cdot \ln \frac{2u \cdot N_{D0}}{2u \cdot N_{D0} - M} + \\
 & \frac{(V_0 - u \cdot N_{A0})^2}{N_{A0} - 2N_{D0}} \cdot \ln \frac{u \cdot N_{A0} - M}{u \cdot N_{A0}} = K \cdot N_K \cdot t = Y \dots\dots(4)
 \end{aligned}$$

식(4)에 증류된 methanol량 M을 대입하여 Y를 계산하고, 이를 반응 시간 t에 대하여 plot 하면 반응 속도 상수(k)와 촉매 mole 수(N_K)는 일정하므로 Y대 t의 graph는 직선을 나타낼 것이며, 이 직선의 기울기로부터 반응 속도 상수를 구한다.

3. 방법

에스테르 교환 반응을 할 때 반응 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 온도 조절장치가 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 인 자동 온도 조절기를 부착한 glycerol 증탕을 사용하였다.

실험은 100ml 증류 플라스크에 아세트산 금속염 촉매를 칭량하여 넣고, diethanolamine 0.2520 mole (26.50 g)과 dimethylphthalate 0.1545 mole을 가하고 진탕하여 촉매를 완전히 용해시킨 후 130°C 로 가열된 glycerol 증탕 속에 넣었다. 생성된 methanol은 냉각기를 통해서 0.05 ml 눈금으로 된 10 ml micromesscylinder에 수집하였으며, 응축된 methanol의 액적이 냉각기 하단에 생길 때를 반응 개시 시간으로 하였고, 그 후 10분 간격으로 수집된 methanol 양을 측정하였다.

그리고 증류되어 생성한 물질이 methanol임을 확인하기 위하여 Waters company에서 제작한 ALC/GPC 204 Liquid chromatograph로 column은 μ Bandapak C_{18} 을 사용하였다. 또 shimadzu GC-6A, gas chromatograph로 column 충전물을 silicone OV-17을 사용하여 Burdick & zackson Laboratories inc.에서 제조한 methanol과 비교확인하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 촉매량 변화에 따르는 반응속도

촉매량의 변화에 따르는 반응속도의 변화를 측정하기 위하여 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CH_3COONa 의 촉매량을 변화시켜 가면서 반응속도를 측정하였다.

반응생성물인 증류된 methanol량을 측정하여 반응 시간 t에 대하여 plot 하였으며, 그 결과는 Fig. 1과 같다.

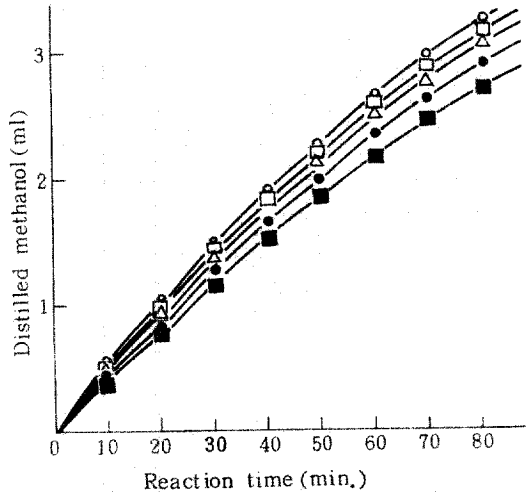


Fig. 1. Relationship between distilled methanol and reaction time on the transesterification reaction of diethanolamine and dimethylphthalate with magnesium acetate as a catalyst. (diethanolamine 0.2520 mole, dimethylphthalate 0.1545 mole, reaction temperature 130°C).

Amount of added magnesium acetate (moles).

- ; 24.64×10^{-4} □ ; 19.70×10^{-4}
- △ ; 14.78×10^{-4} ● ; 7.38×10^{-4}
- ; 2.46×10^{-4}

Fig. 1에서 보는 바와 같이 80분간 반응시켰을 때 Magnesium acetate 촉매 하에서는 촉매량이 2.46×10^{-4} mole에서 7.38×10^{-4} mole로 3배 증가하면 증류된 methanol량이 2.7 ml에서 2.9 ml로 1.05배 증가함을 볼 수 있다. 따라서, 촉매량이 증가하면 반응 속도는 빨라진다. Fig. 1에서 증류된 methanol 량 M을 식 (4)에 대입하여 초기 반응물 부피 V_0 , 초기 dimethylphthalate 몰수 N_{DO} , methanol의 몰 비율 v 하에서 Y를 계산하여 이 값을 반응시간 t에 대하여 plot 하여 그 결과를 Fig. 2에 표시하였다.

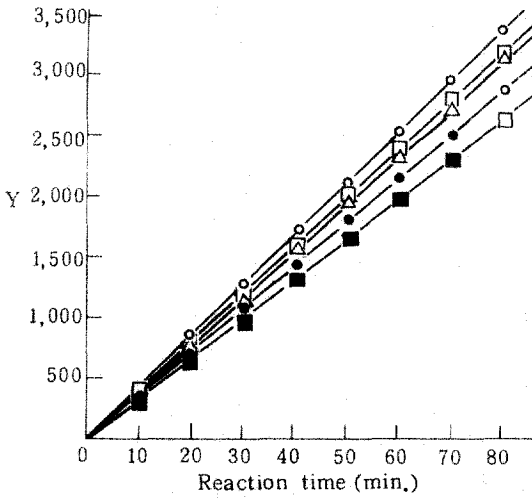


Fig. 2. Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of diethanolamine and dimethylphthalate with magnesium acetate as a catalyst. (diethanolamine 0.2520 mole, dimethylphthalate 0.1545 mole, reaction temperature 130°C).

$$Y = v \cdot M + \frac{(V_0 - 2v \cdot N_{DO})^2}{N_{AO} - 2N_{DO}} \cdot \ln \frac{2v \cdot N_{DO}}{2v \cdot N_{DO} - M} + \frac{(V_0 - v \cdot N_{DO})^2}{N_{AO} - 2N_{DO}} \cdot \ln \frac{v \cdot N_{AO} - M}{v \cdot N_{AO}}$$

Amount of added magnesium acetate (moles)

- ; 24.64×10^{-4} □ ; 19.70×10^{-4}
- △ ; 14.78×10^{-4} ● ; 7.38×10^{-4}
- ; 2.46×10^{-4}

Fig. 2에서 보는 바와 같이 직선을 나타내고 있음은 이론 부분에서 가정했던 바와 같이 dimethylphthalate와 diethanolamine의 몰비가 1.63일 때 dimethylphthalate와 촉매와 diethanolamine 농도에 대하

여 각각 1차 반응임을 알 수 있으며, 총괄차수는 3차 반응이었다.

직선의 경사를 촉매의 몰수에 대하여 plot 한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3의 직선 기울기로부터 반응 속도 상수 K를 구하였으며, 이것을 Table 1에 나타내었다.

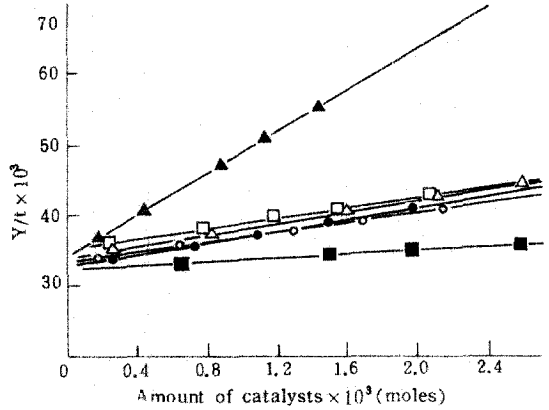


Fig. 3. Relationship between Y/t and catalyst moles.

(diethanolamine 0.2520 mole, dimethylphthalate 0.1545 mole, reaction temperature 130°C).

$$Y = v \cdot M + \frac{(V_0 - 2v \cdot N_{DO})^2}{N_{AO} - 2N_{DO}} \cdot \ln \frac{2v \cdot N_{DO}}{2v \cdot N_{DO} - M} + \frac{(V_0 - v \cdot N_{DO})^2}{N_{AO} - 2N_{DO}} \cdot \ln \frac{v \cdot N_{AO} - M}{v \cdot N_{AO}}$$

Added metal acetates

- ; Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O
- ; Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O
- △ ; Cu(CH₃COO)₂ · H₂O
- ; Mg(CH₃COO)₂ · 4H₂O
- ; NaCH₃COO
- ▲ ; Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O

Table 1. Rate constant K.

Catalyst	K (ml ² · mole ⁻² · min ⁻¹)
Ni(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	3040
Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	3880
Cu(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	3080
Mg(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	4020
CH ₃ COONa	1360
Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3H ₂ O	11220

2. 반응속도상수와 전기음성도와의 관계

diethanolamine과 dimethylphthalate와의 에스테르 교환반응에서 촉매로 사용한 금속 이온의 전기음

성도⁹⁾가 반응속도상수와 밀접한 관계를^{7,10,11)} 나타내 고 있어 그 결과를 Fig. 4에 표시하였다.

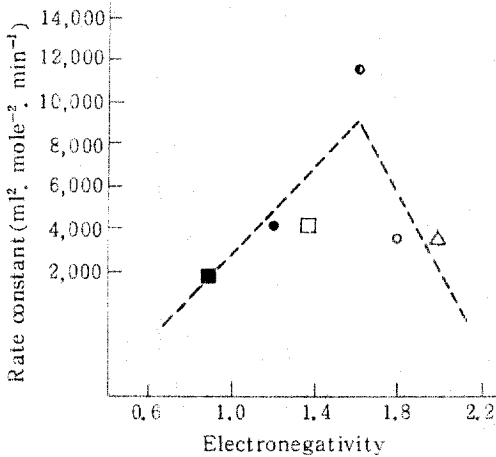


Fig. 4. Relationship between rate constant and electronegativity of cation of catalyst.
○; Ni²⁺ □; Mn²⁺ △; Cu²⁺
●; Mg²⁺ ■; Na⁺ ●; Pb²⁺

Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응속도상수와 전기음성도와의 관계는 일반적인 산형을 나타내고 있었다.

전기음성도가 1.6 정도일 때 촉매 활성이 가장 큼을 알 수 있다. 또한, Cu²⁺, Ni²⁺는 dimethylphthalate와 ethyleneglycol의 에스테르 교환반응^{7,10)}에서는 비활성임을 볼 수 있으나, Fig. 4에서 보는 바와 같이 상당히 촉매 활성이 큼을 볼 수 있다.

따라서, 금속 양이온이 반응을 촉진시킨다고 보는 유리이온기구 보다는 배위결합기구를 고려하는 것이 더 적합할 것으로 생각된다^{12,13)}. 그러므로 배위결합의 절단 용이성과 함께 배위 형성 용이성의 척도로서 중심 금속 이온의 전자친화력^{14,15)}을 보면 Na⁺는 0.0 eV, Mg²⁺는 -8.191 eV, Mn²⁺는 -7.656 eV, Ni²⁺는 -7.89 eV, Cu²⁺는 -8.89 eV이다. 전자친화력이 크면 배위형성은 용이하나 결합 절단이 어려울 것이고, 전자친화력이 작으면 배위결합의 절단은 용이하나 배위형성이 어려울 것이다.

3. 반응속도상수와 불안정도상수와의 관계

정량적인 고찰을 위해서는 배위결합의 안정성 또는 반응성에 관한 입체 장해를 고려한 결합론에 의거해야 할 필요가 있다. Misono 등은^{16,17)} 착체의 안정도를 정량적으로 표현하는 2원 parameter - 중심금속에 대하여 X, Y, 배자위에 대하여는 α_j, β_j를 제안하였다. 즉 X는 σ 배위력을 나타내며 Y는 역공여 P_i

결합 능력을 나타낸다. 이에 따르면 어떤 착체의 불안정도상수(K_{ij})는

$$-pK_{ij} = -\log K_{ij} = \alpha_j X_i + \beta_j Y_i + \tau_j \dots\dots\dots(5)$$

로 표현할 수 있으며, 이로부터 착체의 전자상태 착체중의 금속-배위자 간의 결합상태 등을 추정할 수 있다고 하였다. 그래서 아세트산 금속염의 불안정도상수와 반응속도상수와의 관계를 그림 5에 나타내었다.

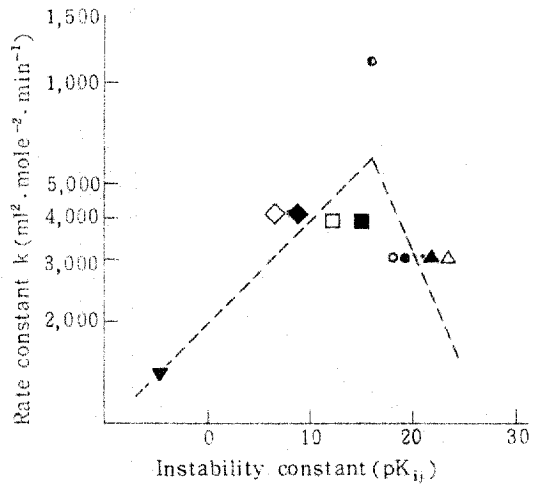
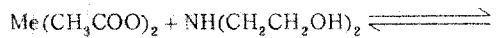


Fig. 5. Relationship between rate constant and instability constant (K_{ij}).

- ◇△ : Measured value
- ◆▲●▽; Calculated value from equation $pK_{ij} = \alpha_j X_i + \beta_j Y_i + \tau_j$
- ▽; CH₃COONa
- ◇; Mg(CH₃COO)₂ · 4H₂O
- ; Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O
- ; Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O
- △; Cu(CH₃COO)₂ · H₂O
- ; Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O

Fig. 5에서 보는바와 같이 반응속도상수와 불안정도상수와의 관계를 보면 전기음성도와의 관계에서처럼 산형을 이루는 것을 볼 수 있으며, 불안정도상수가 1.6 정도일 때 촉매 활성이 가장 큼을 볼 수 있다. 이와같은 현상은 아세트산 금속염이 반응액 중에서 반응물과 새로운 착체를 만들고 이 착체가 에스테르 교환반응에 활성화 물질로 거동하는 것이라고 생각된다.

따라서, 아세트산 금속염은 diethanolamine과 반응하여



- pan, 22(247), 734(1965).
5. Tomita, K. and Ida, H.: Polymer, 16, 185 (1975).
 6. Tadeusz, K. and Wieslaw, S.: Polska Pat., 86552(1976), to Politechnika slaska.
 7. Yoda, K., Kimoto, K. and Toda, T.: Kogyo Kagaku Zasshi, (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.) 67(6), 909(1964).
 8. Sohn, B.C. and Jeong, S.W.: M.S. Dissertation, Hongik Univ., Seoul, Korea, (1983).
 9. Gordy, W. and Thomas, W.J.O.: J. Chem. Phys., 24(2), 439(1956).
 10. Kubo, S., Suzuki, K. and Ishizuka, O.: Ind. Chem. Japan, 73, 195(1970).
 11. Sohn, B.C. and Kim, D.H.: M.S. Dissertation, Hongik Univ., Seoul, Korea, (1982).
 12. Sangen, O. and Yamamoto, Y.: J. Japan, Chem. Soc., 5, 753(1978).
 13. Yoda, K.: Die Makromolekulare chemie., 136, 311(1970).
 14. 安積宏: 量子化學, 改訂版, 培風館, 東京, p.69, 111-112(1960).
 15. 日本化學會編: 化學便覽基礎編II, 改訂版, 丸善株式會社, 東京, p.1273-1274(1975).
 16. 小田良平, 牧島象二, 井本稔, 坂井渡, 岩倉義男: 近代工業化學, Vol. 8, 朝倉書店, 東京, p. 104-106(1971).
 17. Misono, M., Ochiai, E. and Yoneda, Y.: J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2685(1967).