

# 에탄올아민과 메틸메타크릴레이트의 에스테르 교환반응에 관한 연구

박근호 · 손병청 · 류철모\*

홍익대학교 화학공학과 · 경기공업개발대학 화학공학과\*

## A Study on the Transesterification Reaction between Ethanolamine and Methyl-methacrylate

Park, Keun-Ho · Sohn, Byoung-Chung · Ryu, Chul-Mo\*

Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

Dept. of Chemical Engineering, Kyung Ki Open University\*

(Received July 30, 1985)

### ABSTRACT

The transesterification reaction between ethanolamine and methyl-methacrylate was kinetically investigated in the presence of various metal acetate catalysts at 110° C.

The transesterification was found to obey first-order kinetics with respect to the concentration of ethanolamine and methyl-methacrylate, respectively.

By the Arrhenius plot, the activation energy has been calculated as 11.9 Kcal with lead acetate catalyst, 14.7 Kcal without catalyst.

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

### I. 서 론

에스테르 교환반응은 향장품 화학공업에<sup>1-4)</sup> 사용되는 아민기를 함유한 에스테르화합물 합성에, 계면활성제로 사용되는 sucrose-고급지방산 에스테르 합성<sup>5-6)</sup>에도 이용되고 있다. 본 연구는 계면활성제로서 분산제, 습윤제, 유화제 등으로 사용될 수 있는 ethanolamine과 methyl-methacrylate와의 에스테르 교환반응에서 무촉매일 때와 아세트산 금속염을 촉매로 첨가하였을 때 촉매량 변화에 따르는 반응속도를 측정하여 아세트산 금속염 촉매에 대한 영향을 조사하였으며, 또 반응온도 변화에 따르는 반응속도와

ethanolamine의 농도 변화에 반응속도를 측정하여 반응기구를 해석함으로써 새로운 촉매의 예측을 위한 금속 화합물의 성질과 촉매 활성과의 관계를 규명하고자 하였다.

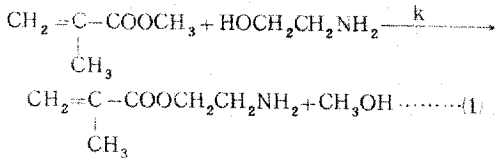
### II. 실험재료 및 방법

#### 1. 시약

Ethanolamine과 methyl-methacrylate는 Shinyo pure chemicals co., Ltd.에서 제조한 1급시약을 그대로 사용하였으며, 아세트산 금속염촉매도 1급시약을 사용하였다.

2. 관계이론

Ethanolamine과 methyl-methacrylate간의 에스테르 교환반응의 결과는 다음과 같이 예상된다.



이 반응에 대한 methyl-methacrylate의 감소속도는

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B \dots\dots(2)$$

가 된다. 전체 반응물의 밀도가 일정하다고 하면 시간변화에 따르는 각 물질의 농도를 식 (2)에 대입하여 직분하면 다음과 같다.

$$\frac{V}{N_{E0}-N_{A0}} \cdot \ln \frac{N_{E0}-N_{A0} \cdot X_A}{N_{E0}(1-X_A)} = kt \dots\dots(3)$$

식 (3)에 전화를  $X_A$ 를 대입하여 좌변을 계산하고, 이를 반응시간 t에 대하여 plot하면 반응속도상수는 일정하므로 graph는 직선을 나타낼 것이며, 이 직선의 기울기로부터 반응속도상수(k)를 구한다.

3. 실험방법

에스테르 교환반응을 시킬 때 반응온도를 일정하게 유지시키기 위하여 자동온도 조절기가 부착된 glycerol 증탕을 사용하였으며, 온도조절감도는  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 였다. 그리고 반응하여 생성된 물질이 methanol임을 확인하기 위하여 사용한 기기는 WATERS company에서 제작한 ALC/GPC 204 Liquid chromatograph로 column은  $\mu$  Bondapak  $C_{18}$ 를 사용하였으며, 또한 shimadzu GC-6A, gas chromatograph로 column 충전물을 Silicone OV-17을 사용하여서 Burdick & Zackson Laboratories inc.에서 제조한 methanol과 비교 확인하였다. 100 ml 증류 플라스크에 아세트산 금속염 촉매를 칭량하여 넣고, ethanolamine 0.835 mole (51.0)g을 가하여 완전히 녹인 후 methylmethacrylate 0.470 mole (47.0)g을 가하고 진탕하여 완전히 용해시킨 다음  $110^\circ\text{C}$ 로 가열된 glycerol 증탕 속에 넣었다. 그 후 20분 간격으로 반응물을 0.5 ml씩 syringe로 채취하여 ethanol에 2.5 ml가 되도록 희석하였으며, 이 용액 0.5  $\mu$ l를 취하여 gas chromatography로 ethanol에 대한 methanol의 면적비를 구하여 반응시간에 따른 methanol의 농도 변화를 구하였다. 이를 위하여 기지의 ethanol에 대한 methanol의 molar ratio에 대하여 gas

chromatography로 분석하고 그 면적을 측정하여 area ratio를 구하였다. 반응물의 농도 측정에 사용한 gas chromatography는 Yanaco G-1800, 운반기체는 Nitrogen, 검출기는 FID를 사용하였으며, column 충전물은 porapak Q를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 촉매량 변화에 따르는 반응속도

촉매량의 변화에 따르는 반응속도의 변화를 알아보기 위하여  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 촉매량을 변화시켜 가면서 반응속도를 측정하였다.

반응 생성물인 methanol의 몰수를 반응시간 t에 대하여 plot 하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

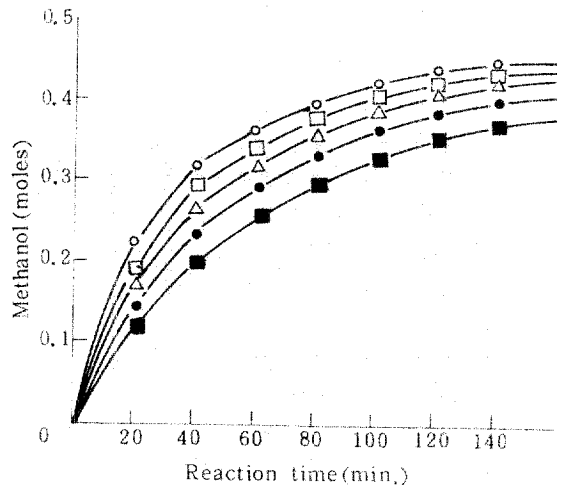


Fig. 1. Relationship between reaction product (methanol) and reaction time on the transesterification reaction of ethanolamine and methyl-methacrylate with manganese acetate as a catalyst, (ethanolamine 0.835 mole, methyl-methacrylate 0.470 mole, reaction temperature  $110^\circ\text{C}$ )

Amount of added manganese(moles)  
 ○:  $2.5 \times 10^{-3}$  □:  $1.75 \times 10^{-3}$  △:  $1.25 \times 10^{-3}$   
 ●:  $7.5 \times 10^{-4}$  ■:  $2.5 \times 10^{-4}$

Fig. 1에서 보는 바와 같이 140분간 반응시켰을 때  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  촉매하에서는 촉매량이  $2.5 \times$

$10^{-4}$  mole에서  $7.5 \times 10^{-4}$  mole로 3배 증가하면 전환율이 78.98%에서 85.26%로 6.28%가 증가하였다. 또 촉매량이  $2.5 \times 10^{-4}$  mole에서  $2.5 \times 10^{-3}$  mole로 10배 증가하면 전환율은 16.24%가 증가하였다.

즉 촉매량이 3배 증가할 때는 methanol의 생성물수가 0.37 mole에서 0.40 mole로 1.08배가 증가하였으며, 촉매량이 10배 증가할 때는 methanol의 생성물수가 0.37 mole에서 0.44 mole로 1.19배 증가함을 볼 수 있었다. 따라서 Fig. 1에서 보는 것과 같이 촉매량이 증가하면 반응속도는 빨라진다. Fig. 1에서의 전환율  $X_A$ 를 식 (3)에 대입하여 전체 반응물 부피  $V$ , 초기 ethanolamine 몰수  $N_{EO}$ , 초기 methyl-methacrylate 몰수  $N_{AO}$  하에서

$$\frac{V}{N_{EO} - N_{AO}} \cdot \ln \frac{N_{EO} - N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO}(1 - X_A)}$$

반응시간  $t$ 에 대하여 plot하여 Fig. 2에 표시하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 직선을 나타내고 있음은 이론부분에서 가정했던 바와 같이 methylmetha-

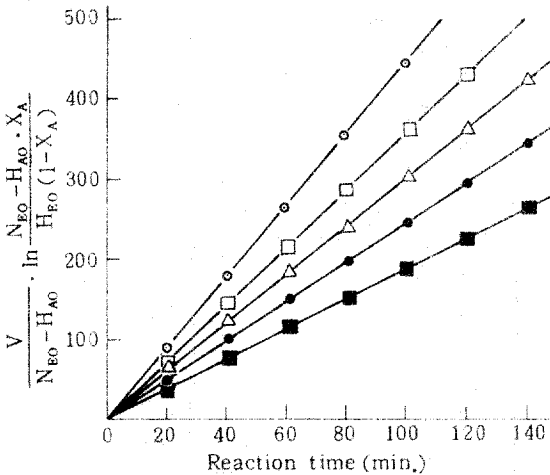


Fig. 2. Relationship between  $(\frac{V}{N_{EO} - N_{AO}} \cdot \ln \frac{N_{EO} - N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO}(1 - X_A)})$  and reaction time on the transesterification reaction of ethanolamine and methyl-methacrylate with manganese acetate as a catalyst.

(ethanolamine 0.835 mole, methyl-methacrylate 0.470 mole, reaction temperature  $110^\circ\text{C}$ )

- Amount of added manganese acetate (moles).  
 ○ :  $2.5 \times 10^{-3}$    □ :  $1.75 \times 10^{-3}$    △ :  $1.25 \times 10^{-3}$   
 ● :  $7.5 \times 10^{-4}$    ■ :  $2.5 \times 10^{-4}$

crylate와 ethanolamine의 몰비가 1.8일 때 ethanolamine의 농도와 methyl-methacrylate의 농도에 대하여 각각 1차 반응임을 알 수 있으며 총괄차수는 2차반응이다.

Fig. 2로부터 직선의 경사를 구하여 각 촉매의 몰수에 대하여 plot한 것이 Fig. 3이다.

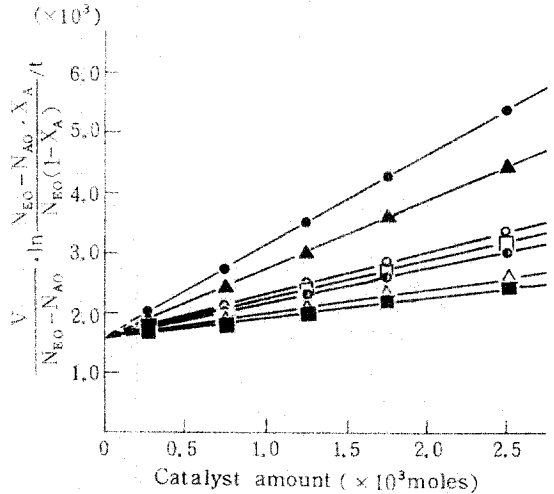


Fig. 3. Relationship between  $(\frac{V}{N_{EO} - N_{AO}} \cdot \ln \frac{N_{EO} - N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO}(1 - X_A)})/t$  and catalyst moles.

(ethanolamine 0.835 mole, methyl-methacrylate 0.470 mole, reaction temperature  $110^\circ\text{C}$ )

Added metal acetates

- :  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- △ :  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- :  $\text{CH}_3\text{COOK}$
- :  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- :  $\text{CH}_3\text{COONa}$
- :  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- ▲ :  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Table 1.  $k'$  Values

Catalyst	$k'(\text{ml}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{COOK}$	337
$\text{CH}_3\text{COONa}$	631
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	412
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	571
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	689
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,131

Fig. 3의 직선 기울기와 반응속도상수의 관계는  $k = k'N_k + b$ 가 된다. 여기서  $b$ 는 무촉매일 때 속도상수이며,  $N_k$ 는 촉매몰수이다. 그래서  $k'$  값을 Table 1에 나타내었다.

2. 반응온도 변화에 따르는 반응속도

반응온도의 변화에 따른 반응속도를 알기 위하여 ethanoleamine 0.835 mole (51.0g)과 methylmethacrylate 0.470 mole (47.0g)을 혼합한 반응물을 촉매를 사용하지 않았을 때와 촉매로 아세트산 납  $1.25 \times 10^{-3}$  mole (0.4742g)을 첨가하였을 때의 반응을 100°C, 110°C, 120°C의 온도하에서 각각 반응시켜 생성된 methanol 몰수를 반응시간  $t$ 에 대하여 plot 하였으며, 그 결과를 Fig. 4, 5에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 것과 같이 촉매를 사용하지 않았을 때는 온도가 100°C에서 110°C로 증가할 때 60분에서 생성된 methanol 몰수는 0.18 mole에서 0.23 mole로 1.27배 증가하며, 110°C에서 120°C로 증가할 때는 0.23 mole로서 0.32 mole로 1.39배 증가함을 알 수 있다. Fig. 5의 아세트산 납 촉매하에서 생성된 methanol 몰수는 100°C에서 110°C로 증가할 때 60분에서 0.25 mole에서 0.32 mole로 1.28배 증가하며, 110°C에서 120°C로 증가할 때는 0.32 mole에서 0.36 mole로 1.13배 증가함을 알 수 있다.

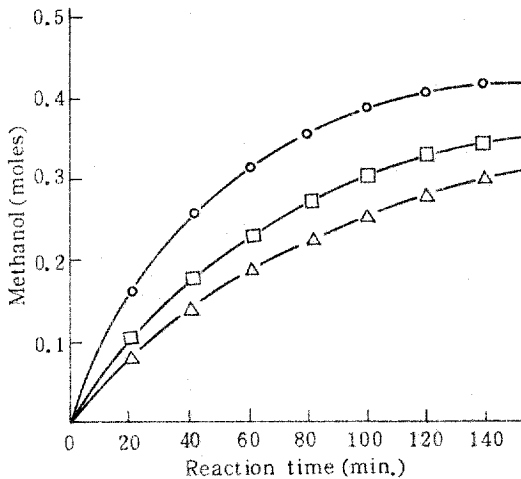


Fig. 4. Relationship between reaction product (methanol) and reaction time on the transesterification reaction of ethanoleamine and methyl-methacrylate. (ethanoleamine 0.835 mole, methyl-methacrylate 0.470 mole, noncatalyst)  
Reaction temperature  
○ : 120°C □ : 110°C △ : 100°C

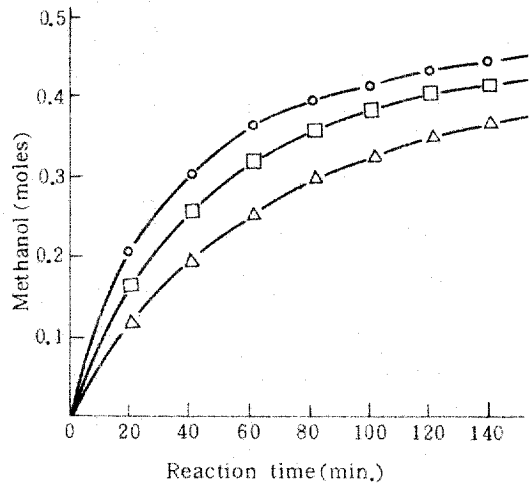


Fig. 5. Relationship between reaction product (methanol) and reaction time on the transesterification reaction of ethanoleamine and methyl-methacrylate with lead acetate as a catalyst. (ethanoleamine 0.835 mole, methyl-methacrylate 0.470 mole, catalyst  $1.25 \times 10^{-3}$  mole)  
Reaction temperature  
○ : 120°C □ : 110°C △ : 100°C

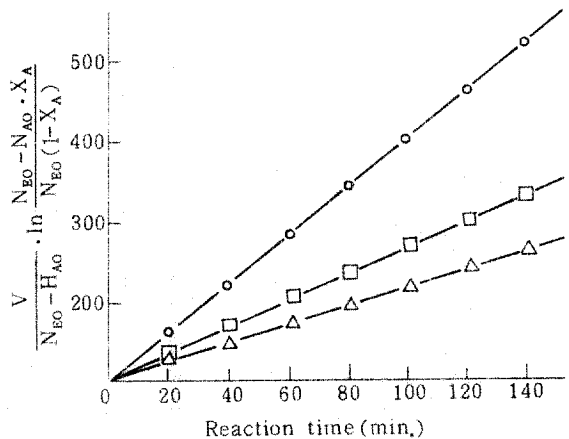


Fig. 6. Relationship between  $\frac{V}{N_{EO} - N_{AO}}$  and  $\ln \frac{N_{EO} - N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO} (1 - X_A)}$  and reaction time on the transesterification reaction of ethanoleamine and methyl-methacrylate. (ethanoleamine 0.835 mole, methyl-methacrylate 0.470 mole, noncatalyst)  
Reaction temperature.  
○ : 120°C □ : 110°C △ : 100°C

전환율  $X_A$ 를 식 (3)에 대입하여

$$\frac{V}{N_{EO}-N_{AO}} \cdot \ln \frac{N_{EO}-N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO}(1-X_A)}$$

의 값을 구하여 반응 시간  $t$ 에 대하여 plot 한 것을 Fig. 6, 7에 나타내었다.

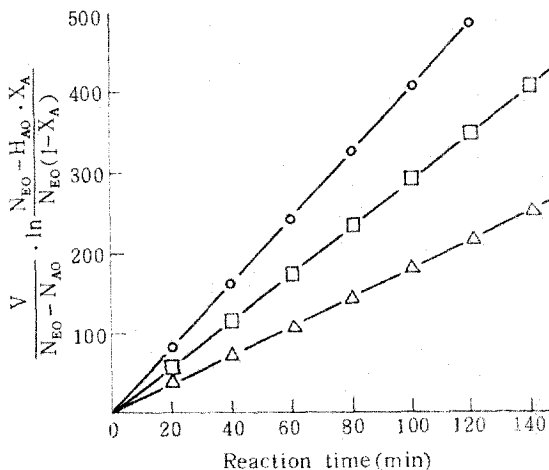


Fig. 7. Relationship between  $\left(\frac{V}{N_{EO}-N_{AO}} \cdot \ln \frac{N_{EO}-N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO}(1-X_A)}\right)$  and reaction time on the transesterification reaction of ethanolamine and methyl-methacrylate with lead acetate as a catalyst. (ethanolamine 0.835 mole, methyl-methacrylate 0.470 mole, catalyst  $1.25 \times 10^{-3}$  mole)  
Reaction temperature  
○: 120°C    □: 110°C    △: 100°C

Fig. 6, 7에서 보는 바와 같이 반응속도는 조성이 일정한 경우에는 반응온도함에 의존하므로

$$\frac{V}{N_{EO}-N_{AO}} \cdot \ln \frac{N_{EO}-N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO}(1-X_A)}$$

에 대한 반응시간  $t$ 의 관계로부터 각 반응온도에서의 반응속도 상수를 계산하였으며, 이를 Table 2에 표시하였다.

Table 2. Rate constant  $k$

Temperature(°C)	lead acetate (ml mole <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	noncatalyst (ml mole <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )
100	1.82	1.12
110	2.91	1.62
120	4.12	2.96

무촉매와 아세트산 남 촉매하에서 ethanolamine과 methyl-methacrylate간의 에스테르 교환반응에 대

한 반응속도의 온도 의존성을 알아보기 위하여 반응 속도상수와 반응온도 사이의 관계를 Fig. 8, 9에 나타내었다.

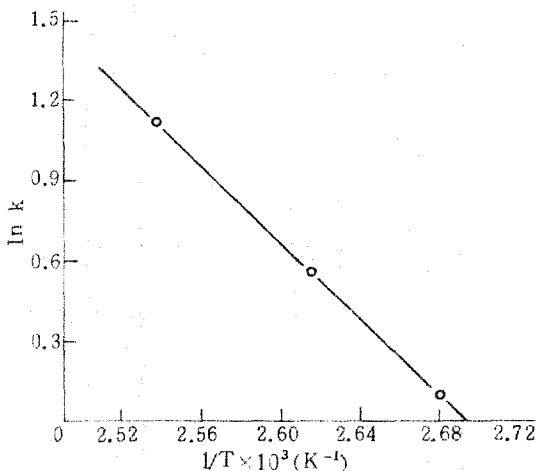


Fig. 8 Relationship between rate constant  $k$  and reciprocal absolute temperature on the transesterification reaction between ethanolamine and methyl-methacrylate. (ethanolamine 0.835 mole, methyl-methacrylate 0.470 mole, noncatalyst).

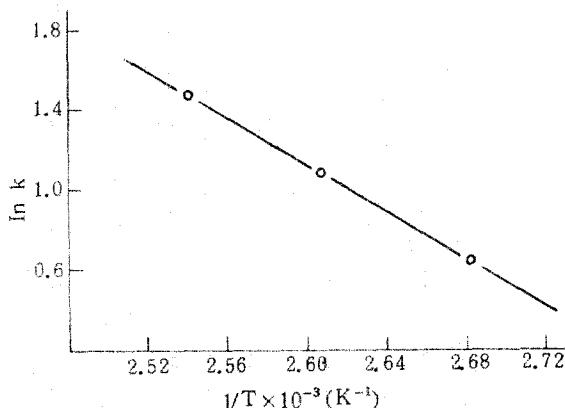


Fig. 9. Relationship between rate constant  $k$  and reciprocal absolute temperature on the transesterification reaction between ethanolamine and methyl-methacrylate with lead acetate. (ethanolamine 0.835 mole, methyl-methacrylate 0.470 mole, catalyst  $1.25 \times 10^{-3}$  mole).

Fig. 8, 9에서 반응속도상수는 반응온도에 따라 직선적으로 변하고 있으므로 Arrhenius식이 적용됨을 알 수 있으며, Fig. 8, 9의 직선의 경사로부터 활성

화에너지를 구하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Activation energy

	activation energy
non catalyst	14.2 kcal/mole
lead acetate	11.9 kcal/mole

Table 3에서 보는 바와 같이 무촉매하에서 보다 아세트산 납 촉매 존재하에서 활성화에너지가 약 2.3 kcal/mole이 적은 것을 알 수 있다.

이것은 ethanolamine과 dimethylphthalate 사이에서의 에스테르교환반응에<sup>7)</sup> 대한 경우와 비교하면 무촉매하에서의 활성화에너지 12.30 kcal/mole 보다는 약 1.9kcal/mole이 크며, 촉매로 아세트산 카드뮴을 사용한 경우의 10kcal/mole 보다는 약 1.9kcal/mole이 더 큼을 알 수 있다.

3. 농도변화에 따르는 반응속도

농도 변화에 따른 반응속도를 알기 위하여 ethanolamine 0.835 mole (51g), 0.601 mole (36.72g), 1.049 mole (64.06g)에 대하여 methyl-methacrylate 0.470 mole (47.0g), 0.601(60.16g), 0.349 mole

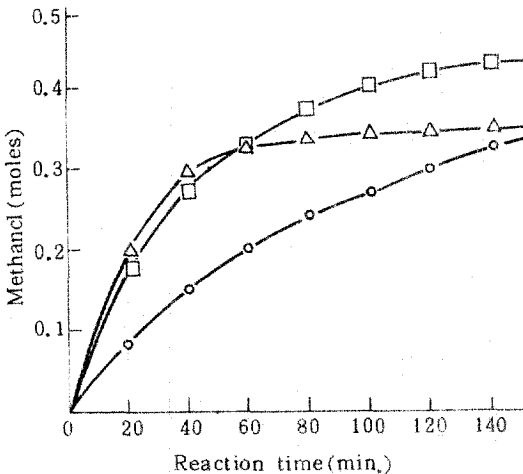


Fig. 10. Relationship between reaction product (methanol) and reaction time on the transesterification reaction of ethanolamine and methyl-methacrylate with lead acetate as a catalyst. (reaction temperature 120°C, catalyst  $1.25 \times 10^{-3}$  mole).

Mole ratio of methyl-methacrylate vs. ethanolamine

○ : 1:1   □ : 1:1.8   △ : 1:3

(34.97g)을 각각 아세트산 납  $1.25 \times 10^{-3}$  mole(0.474 g) 촉매하에서 120°C로 반응시켰다.

반응생성물인 methanol 물수를 반응시간 t에 대하여 plot 한 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 보는 바와 같이 methyl-methacrylate와 ethanolamine의 농도비가 1:1일 경우와 1:1.8로 증가시켰을 때의 생성된 methanol 물수는 반응시간 40분에서 보면 0.15mole에서 0.28mole로 1.87배 증가하였으며, 1:1.8에서 1:3으로 증가시켰을 때는 0.28mole에서 0.30mole로 1.07배 증가함을 알 수 있다. 전화율  $X_A$ 를 식 (3)의

$$\frac{V}{N_{EO} - N_{AO}} \cdot \ln \frac{N_{EO} - N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO}(1 - X_A)}$$

에 대입하의 구한 값

을 반응시간 t에 대하여 plot 한 것을 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 11에 나타난 것과 같이 ethanolamine의 농도가 증가함에 따라

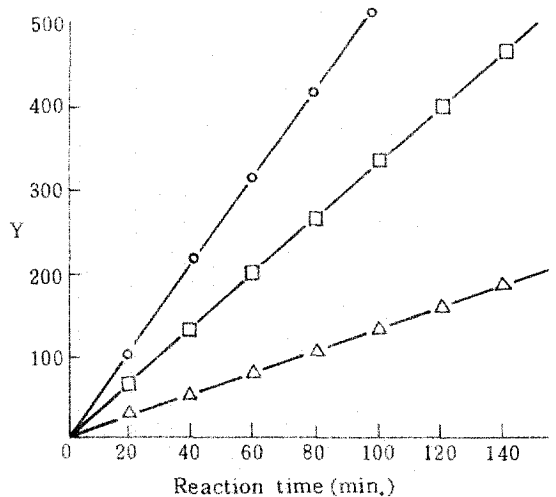


Fig. 11. Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of ethanolamine and methyl-methacrylate with lead acetate as a catalyst. (reaction temperature 120°C, catalyst  $1.25 \times 10^{-3}$  mole).

where, ○, □, △;  $Y = \frac{V}{N_{EO} - N_{AO}} \cdot \ln \frac{N_{EO} - N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO}(1 - X_A)}$

△;  $Y = \frac{V}{N_{AO}} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}$

Mole ratio of methyl-methacrylate vs. ethanolamine,

△ : 1:1   □ : 1:1.8   ○ : 1:3

$\frac{V}{N_{EO}-N_{AO}} \cdot \ln \frac{N_{EO}-N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO}(1-X_A)}$ 의 값이 증가함을 볼 수 있으며, 또한 이것은 반응시간에 따라 직선을 나타내므로 ethanolamine의 농도와 methyl-methacrylate의 농도에 대하여 1차반응임을 알 수 있으며 총괄차수는 역시 2차반응임을 알 수 있다.

4. 반응속도상수와 전기음성도 및 불안정도 상수와의 관계

ethanolamine과 methyl-methacrylate와의 에스테르 교환반응은 촉매로 사용할 금속이온의 전기음성도가<sup>8)</sup> 반응속도상수와 밀접한 관계가<sup>9-10)</sup> 있다. 촉매몰수가 변하면 반응속도상수도 변하므로 Fig. 12는 촉매몰수가 1 mole 일 때를 나타내었다. Fig. 12에서 보면 반응속도 상수와 전기음성도와의 관계는 산형을 이루며 전기음성도가 1.6정도일 때 촉매 활성이 가장 큰 것을 알 수 있다. 따라서 이는 금속 양이온이 반응을 촉진시킨다고 보는 유리이온기구 보다는 배위결합기구를 고려하는 것이 더 적합한 것으로 생각되므로<sup>11)</sup> 배위결합의 절단 용이성과 함께 배위형성 용이성의 척도로서 중심 금속이온의 전자친화력을<sup>12-13)</sup> 보면 Na<sup>+</sup>는 0eV, K<sup>+</sup>는 -7.89eV, Cu<sup>2+</sup>는 -8.89eV, Cd<sup>2+</sup>는 -8.354eV, Pb<sup>2+</sup>는 -5.908eV, Mn<sup>2+</sup>는 -7.656eV이다.

따라서 전자친화력이 크면 배위형성은 용이하나 결합 절단이 어려울 것이고, 전자친화력이 작으면 배위결합의 절단은 용이하나 배위형성이 어려울 것임

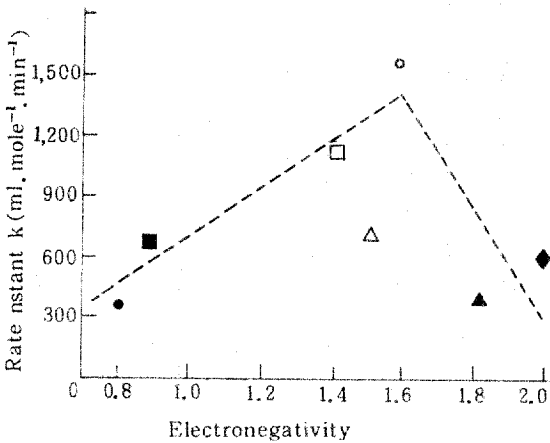


Fig. 12. Relationship between rate constant k and electronegativity of cation of catalyst.

- ; Na<sup>+</sup>      ◆; Cu<sup>2+</sup>      ●; K<sup>+</sup>
- ; Mn<sup>2+</sup>    △; Cd<sup>2+</sup>      ○; Pb<sup>2+</sup>
- ▲; Ni<sup>2+</sup>

로 K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>는 보다 덜 활성을 나타내는 것으로 생각된다.

정량적인 고찰을 위해서는 배위결합의 안전성 또는 반응성에 관한 입체장해를 고려한 결합론에 의거해야 할 필요가 있다.

Misono 등은<sup>14-16)</sup> 착체의 안정도를 정량적으로 표현하는 2원 parameter-중심금속에 대하여 X, Y, 배위자에 대하여는 α<sub>1</sub>, β<sub>1</sub>를 제안하였다. 즉 X는 σ배위력을 나타내며, Y는 역공여 P, 결합능력을 나타낸다. 이에 따르면 어떤 착체의 불안정도상수 K<sub>ij</sub>는

$$pK_{ij} = -\log K_{ij} = \alpha_1 X_i + \beta_1 Y_i + r_i \dots \dots \dots (4)$$

로 나타낼 수 있으며, 이로부터 착체의 전자상태와 착체 중의 금속-배위자간의 결합상태 등을 추정할 수 있다고 하였다. 그래서 아세트산 금속염의 불안정도상수와 촉매몰수가 1 mole 일 때의 반응속도상수의 관계를 Fig. 13에 나타내었다.

Fig. 13에서 보는 바와 같이 반응속도상수와 불안정도상수가 1.6정도일 때 촉매활성이 가장 큰 것을 볼 수 있으며, Fig. 12에서처럼 산형을 이룬다. 이와같은 현상은 아세트산 금속염이 반응액 중에서 반응물과 새로운 착체를 만들고, 이 착체가 에스테르 교환반응에 활성화 물질로 거동하는 것이라고 생각된다.

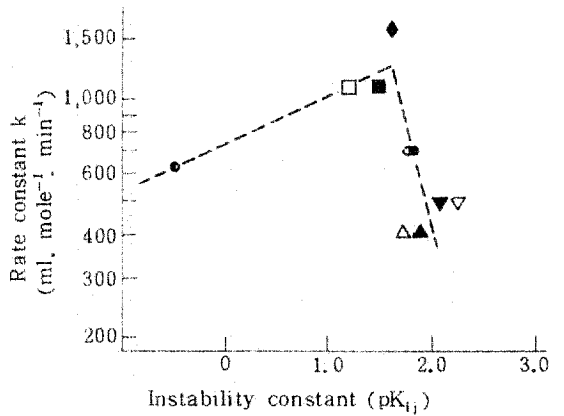


Fig. 13. Relationship between rate constant k and instability constant (K<sub>ij</sub>).

- □ ◇ △ ; measured value
- ■ ◆ ▲ ▼ ; calculated value from equation,
- $pK_{ij} = \alpha_1 X_i + \beta_1 Y_i + r_i$
- ; Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O
- ▽ ; Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O
- ; Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O
- ◇ ; Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O
- △ ; Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O
- ; CH<sub>3</sub>COONa

불안정도상수가 1.6정도 이상으로 점점 증가하는 경우는 금속 착체 자체가 점점 더 안정하게 될 것이므로 촉매 활성은 감소될 것이며, 반응은 ethanolamine의 강염기에 의한 것만 진행될 것이므로 반응 속도는 점점 감소될 것으로 생각된다. 따라서 에스테르 교환반응에서 전기음성도와 불안정도상수가 1.4~1.8 정도의 것이 촉매로서 적합할 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

ethanolamine과 methyl-methacrylate 간의 에스테르 교환반응을 시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ethanolamine과 methyl-methacrylate 간의 에스테르 교환반응에서 methyl-methacrylate의 농도와 ethanolamine 농도에 대하여 각각 1차반응이고 총괄차수는 2차반응이었다.

2. 무촉매하에서의 활성화에너지는 14.2kcal 였으며, 아세트산 납 촉매일 때의 활성화에너지는 11.9 kcal이었다.

3. 금속이온의 전기음성도와 아세트산염의 불안정도상수가 각각 1.6정도일 때 촉매활성이 가장 큼을 볼 수 있다.

4. 반응기구는 촉매를 사용할 경우에는 착체의 배위자 교환에 의해 진행되는 배위결합기구도 추정되고, 촉매를 사용하지 않았을 경우는 ethanolamine의 강염기에 의한 반응으로 볼 수 있다.

#### NOMENCLATURE

$C_A$ : ( $N_A/V$ ): t시간 후의 methyl-methacrylate 농도 (mole · ml<sup>-1</sup>)

$C_B$ : ( $N_B/V$ ): t시간 후의 ethanolamine 농도 (mole · ml<sup>-1</sup>)

K: 반응속도상수 (ml<sup>2</sup> · mole<sup>-2</sup> · min<sup>-1</sup>, ml · mole<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>)

$N_A$ : methyl-methacrylate의 몰수 (mole)

$N_B$ : ethanolamine의 몰수 (mole)

$N_{AO}$ : methyl-methacrylate의 반응초기 몰수 (mole)

$N_{BO}$ : ethanolamine의 반응초기 몰수 (mole)

t: 반응시간 (min.)

V: 반응물 전체 부피 (ml)

$$Y: \frac{V}{N_{EO}-N_{AO}} \cdot \ln \frac{N_{EO}-N_{AO} \cdot X_A}{N_{EO}(1-X_A)} \cdot \frac{V}{N_{AO}} \cdot \frac{X_A}{1-X_A}$$

$X_A$ : methyl-methacrylate의 전화율

#### 문 헌

1. Nishi, I., Imai, T. and Kasai, M.: *Handbook of surface active agents*, Sangyo Tosho Publishing Co., Tokyo, p. 598-621 (1966).
2. 日本油化學協會編: 油脂化學便覽, 丸善株式會社, 東京, p. 54-576 (1958).
3. 小田良平, 寺村一廣: 界面活性劑의 合成及其應用, 橫書店, 東京, p. 292-297 (1975).
4. 奥田治, 西郷宗之助, 藤藤修二, 竹中英雄: 最新香粧品化學, 廣川書店, 東京, p. 248-255 (1967).
5. Lemieux, R.U. and McInnes, A.G.: *Can. J. Chem.*, **40**, 2376 (1962).
6. Sohn, B.C. and Park, K.H.: *Hong Dai Non Chong*, **12**, 561 (1980).
7. Sohn, B.C. and Jeong, S.W.: *M.S. Dissertation*, Hong-ik Univ., Seoul, Korea (1983).
8. Gordy, W. and Thomas, W.J.O.: *J. Chem. Phys.*, **24**(2), 439 (1956).
9. Sohn, B.C. and Kim, D.H.: *M.S. Dissertation*, Hong-ik Univ., Seoul, Korea (1982).
10. Kubo, S., Suzuki, K. and Ishizuka, O.: *Ind. Chem. Japan*, **73**, 195 (1970).
11. Sangen, O. and Yamamoto, Y.: *J. Japan, Chem. Soc.*, **5**, 753 (1978).
12. 安積宏: 量子化學, 改訂版, 培風館, 東京, p. 69, 111-112 (1960).
13. 日本化學會編: 化學便覽基礎編II, 改訂2版, 丸善株式會社, 東京, 1273-1274 (1975).
14. Misono, M., Ochiai, E. and Yoneda, Y.: *Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2885 (1967).
15. 小田良平, 牧島象二, 井本稔, 坂井渡.
16. 岩倉義男: 近代工業化學, vol. 8, 朝倉書店, 東京, 104-106 (1971).