

실리카에 고정화된 이온성액체를 촉매로 이용한 알릴글리시딜에테르와 이산화탄소의 부가반응

심혜림, 이미경, 유정인, 박대원*

부산대학교 화학공학과
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30번지

(2008년 8월 02일 접수; 2008년 9월 10일 수정본 접수; 2008년 9월 11일 채택)

Cycloaddition of Carbon Dioxide to Allyl Glycidyl Ether Using Silica-supported Ionic Liquid as a Catalyst

Hye-Lim Shim, Mi-Kyung Lee, Jeong-In Yu, and Dae-Won Park*

Department of Chemical Engineering, Pusan National University
San 30, Jangjun-dong, Gumjung-gu, Busan 609-735, Korea

(Received for review August 02, 2008; Revision received September 10, 2008; Accepted September 11, 2008)

요 약

본 연구에서는 이미다졸륨계의 이온성액체를 실리카에 고정화시킨 촉매를 제조하고, 알릴글리시딜에테르 (AGE)와 이산화탄소의 부가반응을 통한 이중 5원환 카보네이트의 합성반응에서 이 촉매의 반응특성을 고찰하였다. 고정화된 이온성액체는 chloropropyl 그룹이 도입된 실리카에 이미다졸이 고정화됨으로써 형성되었다. 제조된 촉매는 XRD, BET, ^{29}Si MAS-NMR 그리고 SEM 등 다양한 기기분석을 통하여 특성분석을 수행하였다. ^{29}Si MAS-NMR을 통하여 chloropropyl 그룹이 부과된 실리카 표면에 이온성액체가 잘 형성되어 있었음을 관찰하였다. 고정화된 이온성액체 촉매는 반응온도 80-120°C의 범위에서 AGE의 전환율이 55-67% 이고 생성물의 선택도가 85% 이상으로 우수한 반응성을 나타내었다. 또한 고정화된 이온성액체 촉매는 균일계 촉매인 1-n-butyl-3-methyl imidazolium bromide (BMImBr)보다 더 높은 AGE의 전환율과 생성물의 선택도를 나타내었다.

주제어 : 이산화탄소, 담지촉매, 이온성액체, 알릴글리시딜에테르, 이중 5원환 카보네이트

Abstract : In this study, imidazolium salt ionic liquid on amorphous silica was prepared and its catalytic performance in the cycloaddition of CO_2 with allyl glycidyl ether (AGE) to produce heterocyclic carbonate was investigated. The ionic liquid was generated on chloropropyl functionalized silica through the immobilization of imidazole. The prepared catalyst was characterized using a number of instrumental analysis including XRD, BET, ^{29}Si MAS-NMR and SEM. ^{29}Si MAS-NMR showed that the ionic liquid formed adduct with the chloropropyl groups attached to the silica surface. The immobilized ionic liquid showed very good catalytic activity for the cycloaddition of CO_2 with AGE, showing 55-67% of AGE conversion with over 85% of the carbonate selectivity at 80-120°C. Its AGE conversion and selectivity to the carbonate were even higher than the homogeneous analog, 1-n-butyl-3-methyl imidazolium bromide (BMImBr).

Key words : Carbon dioxide, Immobilized catalyst, Ionic liquid, Allyl glycidyl ether, Heterocyclic carbonate

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : dwpark@pusan.ac.kr

1. 서 론

인간의 활동에 의해 발생하는 주요 온실기체로는 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 과불화물(PFCs), 아산화질소(N₂O) 등이 있으며, 이 중에서 이산화탄소에 의한 온실효과 기여도는 55%로 가장 큰 것으로 알려져 있다[1]. 화석 연료의 사용량이 증가함에 따라 이산화탄소의 배출량도 계속 증가하고 있다. 지구온난화 문제의 주요 원인인 대기 중의 이산화탄소 농도 증가를 억제하기 위해서는 이산화탄소의 배출을 감소시키거나, 생성된 이산화탄소를 고정화 또는 유용한 화합물로 전환시키는 기술이 필요하다. 이산화탄소를 자원화시키는 기술의 하나로 이것을 에폭시 화합물과 부가반응시키면 이중 5 원환 카보네이트를 합성할 수 있는데, 이 물질은 극성, 배위결합능력, 반응성 등이 아주 강하여 극성용매, 전해질 등으로 사용되고, 또한 기능성고분자 재료의 원료자원, 그리고 의학 재료의 중간물질과 글리콜(glycols), 카바마이드(carbamates), 피리미딘(pyrimidines) 등 디알킬카보네이트(dialkyl carbonates)와 같이 우수한 화합물질로 매우 유용하게 사용된다[2,3]. 이산화탄소와 에폭사이드로부터 이중 5 원환 카보네이트를 합성하는 반응에는 최근 10 여 년 동안 여러 종류의 촉매가 연구되었는데, 알칼리 금속염[4], 금속산화물[5,6], 전이금속 착화합물[7-10], 포르피린(porphyrin)[11] 등이 그 예에 해당한다. 그러나 현재까지 개발된 촉매는 대부분 낮은 활성 및 선택도, 낮은 안정성, 공용매(cosolvent)의 필요성, 높은 온도 및 압력 등의 문제점을 가지고 있어서 새로운 촉매계의 개발이 절실히 필요한 상황이다.

한편 근래에 들어서 이온성액체(ionic liquid)에 대한 관심이 전 세계적으로 고조되고 있다. 이온성액체는 유기(비금속) 음이온과 유기(금속) 양이온이 결합해 만들어진 염(鹽)이지만 다른 염들이 보통 800°C 이상 고온에서 녹는 데 비해 상온에서 액체 상태로 존재한다. 이온성액체는 물처럼 많은 물질을 녹이는 능력을 가진 것은 물론 휘발성이 없어 유기용매에서 흔히 나타나는 고약한 냄새에 시달리지 않아도 된다. 폭발할 염려도 없고 환경오염도 일으키지 않는다. 기존의 킬촉매는 값이 비쌀 뿐 아니라 독성이 강해 광범위하게 사용할 수 없지만 이온성액체는 이용 목적에 따라 양이온과 음이온의 다양한 조합이 가능하므로 이용 범위도 매우 넓다. 이와 같이 이온성액체는 비휘발성, 비가연성, 400°C까지 액체로서의 안정성, 유기물과 무기물에 대한 높은 용해능력, 금속에 대한 비배위결합성, 그리고 높은 전기전도성 등 독특한 화학적, 물리적, 전기적 특성을 갖고 있는 신개념의 청정매체이다[12-16]. 또한 이를 촉매로 이용한 반응의 예가 많이 보고되고 있다[17].

저자들은 이전에 발표한 연구에서 여러 가지 에폭시화합물과 이산화탄소의 부가 반응에 의한 이중 5 원환 카보네이트의 합성 반응에 이온성액체를 촉매로 사용하였다 [18-20]. 그러나 대부분의 다른 균일계 촉매계에서와 마찬가지로 이온성액체의 분리와 재사용이 여전히 어려운 문제로 남아 있다. 그러므로 본 연구에서는 이미다졸류계의 이온성액체를 실리카에 고정화시킨 촉매를 제조하고 기기분석을 통하여 구조를 확인하고 특성 분석을 실시한 후에 allyl glycidyl ether(AGE)와 이산화탄소의

부가반응에 대한 반응특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

이미다졸(Imidazole, Aldrich) 3.4 g, 3-chloropropyltriethoxysilane (CIPTES, Aldrich) 12 mL, 그리고 톨루엔 50 mL을 플라스크에 넣고 아르곤 대기 하에서 3시간 동안 환류시킨다. 그 후 톨루엔을 제거하면 오일이 함유된 3-(N-imidazolyl)propyltriethoxysilane을 얻게 된다. 여기에 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich) 40 mL과 ethanol 10 mL, 증류수 12 mL을 10분 동안 교반하여 혼합시킨다. 그 후 1-bromobutane (Aldrich) 6.14 mL를 첨가한 후 공기 중에서 24시간 동안 환류시킨다. HCl 5 mL을 첨가시키고, 60°C에서 12시간 동안 활성화시킨다. 최종적으로 80°C 진공 하에서 5시간 건조시키면 실리콘 원자 표면에 1-propyl-3-n-butylimidazolium bromide가 고정화된 촉매를 얻을 수 있다. Scheme 1에 실리카에 고정화된 이미다졸염 촉매의 구조를 나타내었다.

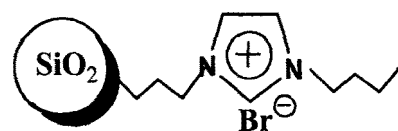
2.2. 촉매의 특성 분석

촉매의 결정구조해석을 위하여 XRD (Philips X'pert PRO MPD)분석을 실시하였으며, BET (Micromeritics ASAP 2010)분석을 통하여 비표면적, 기공 부피, 기공 분포 등을 측정하였다. 실리카에 이미다졸류계 이온성액체가 고정화된 것을 확인하기 위해서는 ²⁹Si-NMR (INOVA-400WB)분석을 수행하였고, 고정화된 양은 원소분석기(EA, Varioel III)를 사용하여 N 을 측정하여 계산할 수 있었다. 한편 촉매의 구조적 형상은 SEM (JEOL JSM-5610) 분석을 통하여 관찰하였다.

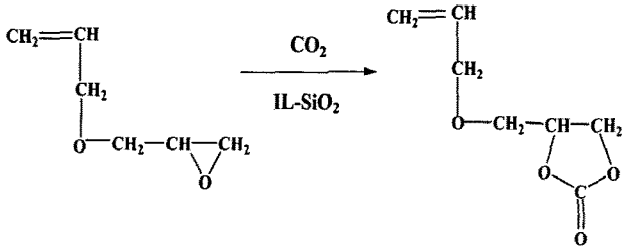
2.3. 반응실험

Allyl Glycidyl Ether(AGE)와 carbon dioxide로부터의 이중 5 원환 카보네이트의 합성 반응식은 다음 Scheme 2와 같다.

상온, 상압에서 제조한 촉매 0.5 g 과 allyl glycidyl ether (AGE) 40 mmol을 용매 없이 반응기에 넣고 CO₂는 정해진 압력에 따라 주입한다. 원하는 온도와 압력이 되면 교반시켜 반응을 시작한다. 반응이 끝나면 냉각시킨 후, 반응 혼합액을 일정량 취하여 분석한다. 이중 5 원환 카보네이트의 합성을 확인하기 위해서 React-IR spectrometer(ASI Model 1000)로 IR 분석을 실시한다. 또한 AGE 의 전환율과 카보네이트의 선택도는 가스스크로마토그래프(HP 6890)를 이용해 결정한다.



Scheme 1. Immobilized imidazolium salt ionic liquid on silica.



Scheme 2. Synthesis of heterocyclic carbonate from AGE and CO₂.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성 분석

XRD 분석 결과 제조된 촉매는 amorphous 형태임을 알 수 있었고, BET 분석에서는 비표면적이 73 m²/g이고, 기공 부피는 0.20 cm³/g이며 평균 기공 크기는 8 nm 이었다. 원소분석 결과 실리카에 고정화된 이미다졸염의 양은 1.92 mmol/g이었다.

Figure 1 은 Solid-state ²⁹Si-NMR분석결과를 나타내고 있는데 Si에 연결된 각각의 구조가 잘 관찰되고 있다: [Q_n = Si(OSi)_n(OH)_{4-n}, n = 2-4; Q₃ at -121 ppm; Q₄ at -130 ppm] and organosiloxane [T_m = RSi(OSi)_m(OH)_{3-m}, m = 1-3; T₃ at -86 ppm; T₂ at -76 ppm].

한편 Figure 2는 제조된 촉매의 SEM 사진인데 스폰지 형태의 amorphous 구조를 가진 입자들이 관찰된다.

3.2. 반응 실험 결과

AGE와 이산화탄소의 부가반응 특성 고찰을 위하여 40 mmol의 AGE와 2 mmol의 고정화된 이온성액체 촉매를 사용하여 이산화탄소 압력 하에서 회분식반응기에서 반응을 수행하였다. Figure 3 은 110℃, 1.76 MPa 의 이산화탄소 압력에서 반응시

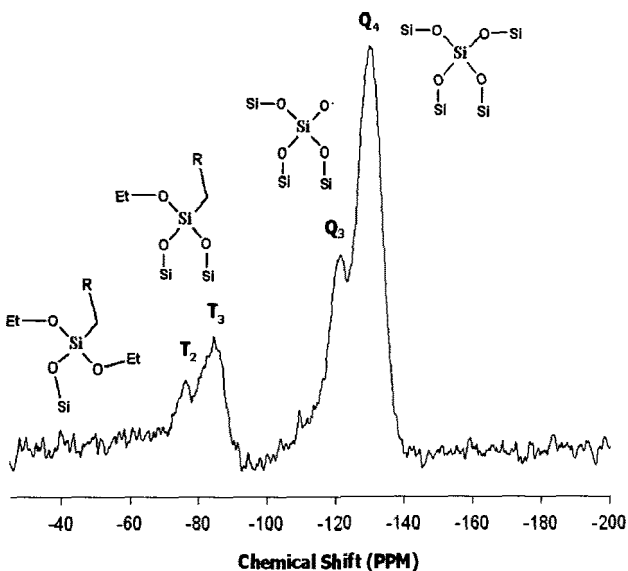


Figure 1. ²⁹Si MAS NMR spectra of IL-SiO₂ catalyst.

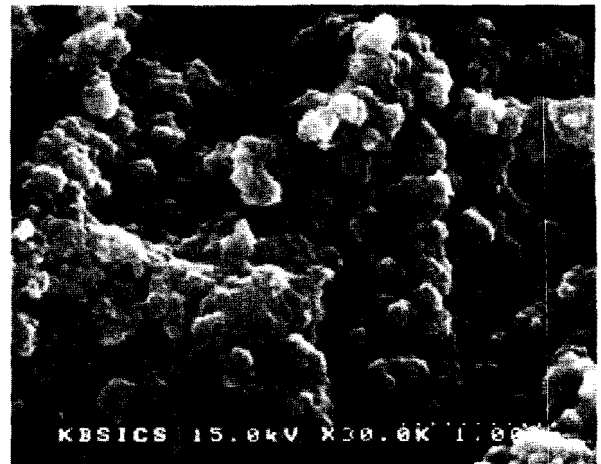


Figure 2. The SEM morphology of IL-SiO₂ catalyst.

간에 따른 AGE의 전환율과 생성된 이중 5 원환 카보네이트인 allyl glycidyl carbonate(AGC)의 선택도를 관찰한 것이다. 반응생성물로는 반응 초기나 반응 중간 모두에서 AGC 가 90% 이상의 높은 선택도를 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 반응이 진행되어 6시간에는 거의 100%의 AGE 전환율을 나타내다가 12시간에는 오히려 전환율이 감소하였는데 이것은 생성된 AGC 가 AGE 와 이산화탄소로 분해되기 때문인 것으로 판단된다.

Table 1 에는 이산화탄소 압력 0.86 MPa 에서 6시간 동안 반응시킨 결과로서 80-140℃ 의 온도 변화에 따른 AGE 전환율과 선택도를 나타내었다. 반응 온도가 80℃에서 120℃까지 증가하면 AGE 전환율과 AGC 선택도가 증가함을 알 수 있다. 그러나 140℃에서는 전환율과 선택도가 크게 감소하였는데, 이것은 고온에서 오랜 시간 동안 반응시키면 AGC의 분해가 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

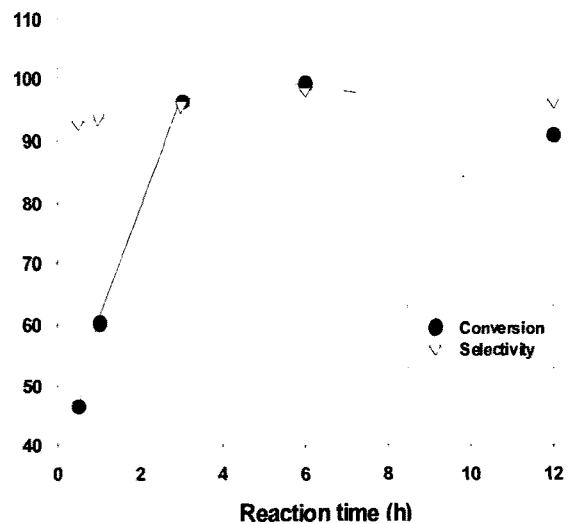


Figure 3. Variation of AGE conversion and heterocyclic carbonate selectivity vs. time on stream with IL-SiO₂ catalyst at 110℃ and 1.76 MPa.

Table 1. Effect of reaction temperature on the synthesis of heterocyclic carbonate from AGE and CO₂ using IL-SiO₂ catalyst.

Temp. (°C)	P (MPa)	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)
80	0.86	6	55.4	85.4
100	0.86	6	61.0	87.9
110	0.86	6	65.0	88.3
120	0.86	6	67.1	92.5
140	0.86	6	42.0	79.5

Reaction conditions: AGE = 40 mmol, Catalyst = 0.5 g

Table 2. Effect of catalyst on the synthesis of heterocyclic carbonate from AGE and CO₂.

Catalyst	Temp. (°C)	P (MPa)	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)
IL-SiO ₂	100	0.86	6	63.9	88.1
BMImBr	100	0.86	6	41.0	68.5

Reaction conditions : AGE = 40mmol, Catalyst = 2 mmol

한편 실리카에 고정화시킨 이미다졸염 촉매와 균일계 촉매의 반응성을 비교하기 위하여 butyl methyl imidazolium bromide (BMImBr)와 같은 몰수의 이미다졸이 고정화된 촉매를 사용하여 실험한 결과를 Table 2 에 나타내었다. 실리카에 고정화된 이온성액체 촉매가 BMImBr 보다 높은 AGE 전환율과 선택도를 보여주었다. 이것은 고정화된 촉매가 BMImBr 보다 음이온의 활성화가 더 촉진되었기 때문이거나 친유성의 증가에 의해 반응물과 활성점 부근에 있는 물에 의한 oxirane 의 cleavage 현상을 억제한 결과로 판단된다. 균일계 촉매인 BMImBr 이 반응물과의 접촉은 불균일계보다 훨씬 더 잘 일어나지만 고정화된 이온성액체 촉매는 활성점이 반응이 일어나는 주위에 아주 잘 분포되어 있기 때문에 더 높은 활성을 나타낸 것으로 추측된다. 이와 같은 현상은 MCM-41 에 4 급 암모늄염 형태의 촉매를 고정화시켜 균일계 촉매와 반응특성을 비교한 이전의 연구에서도 관찰된 바 있다[21].

4. 결론

실리카에 고정화된 이미다졸염 형태의 고정화된 이온성액체 촉매를 솔-겔 법으로 성공적으로 제조하였고, 이 불균일계 촉매는 AGE 와 이산화탄소의 부가반응에 의한 이중 5원환 카보네이트의 제조에 균일계 촉매인 BMImBr 보다 20% 가까이 더 높은 AGE 전환율을 나타내었다. 110°C, 1.76 MPa 에서 반응시간이 30분에서 6시간으로 길어짐에 따라 AGE 의 전환율이 거의 100%에 도달하였다. 또한 80°C에서 120°C로 반응온도가 증가할수록 반응활성과 선택도가 증가하였으나, 140°C

의 고온에서나 12시간의 장시간 반응시킬 경우에는 AGC 의 분해에 의해 AGE 전환율이 10% 이상 감소하였다.

감사

이 논문은 한국과학재단 (R-01-2007-000-10183-0)의 연구비 지원에 의하여 작성되었으며, 장학금을 주신 Brain Korea 21 사업단에도 감사드립니다.

참고문헌

- Gavin, D., and Bower, C., "Options for Reducing Greenhouse Gases in the Global Environment," Proc. of the JAPAN-EC, Japan, 1991.
- Shaikh, A. -A. G., and Sivaram, S., "Organic Carbonates," *Chem. Rev.*, **96**(3), 951-976 (1996).
- Weissmehl, K., and Arpe, H. J., *Industrial Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, New York, 1997, pp. 162-163.
- Kihara, N., Hara, N., and Endo, T., "Catalytic Activity of Various Salts in the Reaction of 2,3-Epoxypropyl Phenyl Ether and Carbon Dioxide under Atmospheric Pressure," *J. Org. Chem.*, **58**(23), 6198-6202 (1993).
- Yano, T., Matsui, H., Koike, T., Ishiguro, H., Rujihara, H., Yoshihara, M., and Maeshima, T., "Magnesium Oxide-Catalyzed Reaction of Carbon Dioxide with an Epoxide with Retention of Stereochemistry," *Chem. Commun.*, **12**, 1129-1130 (1997).
- Yamaguchi, K., Yoshida, K. T., Yoshida, H., and Kaneda, K., "Mg-Al Mixed Oxides as Highly Active Acid-Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides," *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(18), 4526-4527 (1999).
- Paddock, R. L., and Nguyen, S. T., "Chemical CO₂ Fixation: Cr(III) Salen Complexes as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of CO₂ and Epoxides," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(46), 11498-11499 (2001).
- Shen, Y. M., Duan, W. L., and Shi, M., "Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes," *J. Org. Chem.*, **68**(4), 1559-1562 (2003).
- Kim, H. S., Kim, J. J., Lee, B. G., Jung, O. S., Jang, H. G., and Kang, S. O., "Isolation of a Pyridinium Alkoxy Ion Bridged Dimeric Zinc Complex for the Coupling Reactions of CO₂ and Epoxides," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**(22), 4096-4098 (2000).
- Li, F. W., Xia, C. G., Xu, L. W., Sun, W., and Chen, G. X., "A Novel and Effective Ni Complex Catalyst System for the Coupling Reactions of Carbon Dioxide and Epoxides," *Chem. Commun.*, 2042-2043 (2003).

11. Aida, T., and Inoue, S., "Activation of Carbon Dioxide with Aluminum Porphyrin and Reaction with Epoxide. Studies on (tetraphenylporphinato)Aluminum Alkoxide having a Long Oxyalkylene Chain as the Alkoxide Group," *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(5), 1304-1309 (1983).
12. Sheldon, R., "Catalytic Reactions in Ionic Liquids," *Chem. Commun.*, 2399-2407 (2001).
13. Zhao, D. -B., Wu, M., Kou, Y., and Min, E. -Z., "Ionic Liquids : Applications in Catalysis," *Catal. Today*, **74**, 157-189 (2002).
14. Wasserscheid, P., and Keim, W., "Ionic Liquids - New "Solutions" for Transition Metal Catalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(21), 3772-3789 (2000).
15. Jairton, D., Roberto, F. D. S., and Paulo, A. Z. S., "Ionic Liquid (molten salt) Phase Organometallic Catalysis," *Chem. Rev.*, **102**(10), 3667-3692 (2002).
16. Marsh, K. N., Deev, A., Wu, A. C. T., Tran, E., and Klamt, A., "Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents - a Review," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(3), 357-362 (2002).
17. Song, C. E., Shim, W. H., Roh, E. J., and Choi, J. H., "Scandium(III) Triflate Immobilised in Ionic Liquids: a Novel and Recyclable Catalytic System for Friedel-Crafts Alkylation of Aromatic Compounds with Alkenes," *Chem. Commun.*, 1695-1696 (2000).
18. Mun, N. Y., Kim, K. H., Park, D. W., Choe, Y., and Kim, I., "Copolymerization of Phenyl Glycidyl Ether with Carbon Dioxide Catalyzed by Ionic Liquids," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 556-559 (2005).
19. Lee, E. H., Cha, S. W., Manju, M. D., Choe, Y., Ahn, J. Y., and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epichlorohydrin Using Ionic Liquid as a Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 547-550 (2007).
20. Manju, M. D., Ahn, J. Y., Lee, M. K., Shim, H. L., Kim, K. H., Kim, I., and Park, D. W., "Moderate Route for the Utilization of CO₂-Microwave Induced Copolymerization with Cyclohexene Oxide using Highly Efficient Double Metal Cyanide Complex Catalysts Based on Zn₃[Co(CN)₆]," *Green Chem.*, **10**(6), 678-684 (2008).
21. Udayakumar, S., Son, Y. S., Lee, M. K., Park, S. W., and Park, D. W., "The Synthesis of Chloropropylated MCM-41 through Co-Condensation Technique: the Path Finding Process," *Appl. Catal. A. Gen.*, **347**(2), 192-199 (2008).