

녹색화학 기술동향

Review : Present Status of Green Chemistry

이 준 응*

Junwung Lee

Abstract

Mankind has just begun to recognize that the most crucial factor to achieve the sustainable society in the future is green technology. Most countries support the development of green technology to prevent catastrophes from global warming, mainly in the areas of reducing carbon dioxide from the atmosphere. However, most products we consume in everyday life are produced through chemical processes, and we often oversee the fact that the huge amount of waste and energy during these chemical processes will seriously influence our goal to achieve our future society sustainable. Thus the technologies to minimize the amount of disposed waste and energy consumption during chemical processes may be more important than to reduce the greenhouse gases. In this regard this review introduces the recent status of green chemistry and future prospects in order to help our chemists and engineers establish research projects based on the green chemistry principles.

Keywords : Green Chemistry(녹색화학), Green Chemistry 12 Principles(녹색화학 12원칙), 지속가능 사회(Sustainable Society), Atom Economy(원자경제), Assessment of Greenness(녹색도 평가), Green Solvent(녹색 용매), Nanocatalyst(나노촉매), 환경영향지수(E-factor)

1. 서론

녹색화학(green chemistry)은 분자 규모에서 인류가 지속가능한 사회로 가는데 기여할 수 있는 분야로서 비교적 최근에 등장하였는데, 환경과 경제적 목표를 동시에 만족시킬 수 있도록 화학공정을 조절할 수 있다는 점에서 지난 10여 년간 폭넓은 관심의 대상이 되어 왔다.

녹색화학은 ‘위험하거나 환경을 오염시키는 물질의 사용과 생성을 최소화하면서 화학제품을 생산하는 공정을 설계하는 기술’로 정의된다^[1]. 녹색화학이 1990년대 초반에 등장한 후 세계적으로 수많은 논문들이 발표되었고 각 국 정부의 지원 하에 지속 가능한 설계기술이 급속하게 발전하고 있다.

녹색화학은 분자 규모에서 지속 가능성을 추구하기 때문에 항공, 자동차, 화장품, 전자, 에너지 및 농업분야에 이르는 거의 모든 산업분야에 응용될 수 있다^[2].

녹색화학에서 가장 중요한 점은 설계개념이다. 설계란 인간의 의지가 담겨있기 때문에 우연한 설계란 없고 참신성과 합리적인 계획 및 체계적인 개념이 포함

† 2011년 2월 14일 접수~2011년 3월 25일 게재승인

* 한국과학기술정보연구원(KISTI) ReSEAT 사업팀

책임저자 : 이준웅(dalmaioikr@reseat.re.kr)

되어야 한다. 녹색화학 창시자들은 지속 가능 목표를 달성하는데 도움을 줄 수 있는 설계 규칙인 ‘녹색화학 12원칙’을 정하였다.

이명박 대통령은 2008년 8·15 경축사에서 저탄소 녹색성장을 새로운 경제발전의 비전으로 제시하였고 2010년 4월에 시행된 ‘저탄소 녹색성장 기본법’에서는 녹색성장을 ‘에너지와 자원을 절약하고 효율적으로 사용하여 기후변화와 환경훼손을 줄이며 청정에너지와 녹색기술의 연구·개발을 통하여 새로운 성장 동력을 확보하고 새로운 일자리를 창출해 나가는 등 경제와 환경이 조화를 이루는 성장’이라고 정의함으로써 경제성장과 환경개선을 동시에 추구하는 전략임을 확인하였다^[3].

정부의 녹색성장 전략에서 볼 수 있듯이 일반 대중들은 ‘녹색기술’의 의미를 대부분 화석연료 감축에 의한 지구온난화 방지와 연관하는 경향이 있는데 이 리뷰에서 소개하는 녹색화학은 우리생활 구성구석에서 사용되는 모든 화학제품과 약품들을 환경 친화적으로 생산함으로써 우리사회가 지속 가능한 방향으로 가는데 도움을 줄 수 있는 기술이라는 점에서 개념상의 약간의 차이가 있다.

앞에서 언급한대로 녹색화학은 화합물의 전 순환주기를 통해서 녹색화학 12원칙에 맞도록 기존의 공정을 바꾸거나 새로 개발하는 과정이기 때문에 이 리뷰에서는 녹색화학 12원칙과 함께 이 원칙들의 과학적 의미를 소개한 다음 각각의 원칙들을 어떻게 적용할 수 있는지를 소개하였다.

또한 대표적인 녹색용매로 떠오르고 있는 이온성 액체(ionic liquid)의 합성을 예로 들어서 실제 화학적 공정의 녹색성 평가 방법을 소개한 다음, 독성이 강한 유기용매를 대체할 수 있는 용매로 바이오매스로부터 값싸게 얻을 수 있는 글리세롤을 사용하는 화학반응과 이 방법이 얼마나 녹색화학에 기여하는지를 소개하였다.

나노기술이 20세기 말에 본격적으로 등장한 이래 다양한 종류의 나노물질 합성기술이 발전하고 있는데 나노물질에 촉매를 결합시키면 촉매 활성면적이 엄청나게 증가하기 때문에 마치 균질촉매와 같은 역할을 할 수 있기 때문에 나노촉매 시스템을 사용하면 기존 촉매시스템의 단점들을 개선해서 친환경적인 공정으로 제품을 합성할 수 있다는 점에서 나노촉매를 이용한 녹색화학 기술을 소개하였다

녹색기술은 전 세계가 기술경쟁을 벌이고 있는 첨

단과학으로서 이 기술을 선점하는 나라가 미래 화학 공업을 주도할 것이며 여기서 뒤떨어지면 기술 종속국으로 추락할 수 있는 점에서 우리나라 화학분야에 종사하는 과학자와 기술자들은 녹색화학을 새로운 세계에 적극 적용해야 할 것이다.

2. 녹색화학 12원칙과 이의 응용

가. 녹색화학 12원칙

녹색화학 12원칙은 *Yale University*의 P. Anastas 등이 1998년에 처음 소개하였다. 이 원칙들은 새로운 화합물의 합성 공정을 환경 친화적으로 설계하는 지침으로서 물질들의 변환효율, 안전, 독성 및 생분해성 등을 제품의 전 순환과정에 적용할 수 있도록 권장하고 있다^[4].

녹색화학 12원칙은 다음과 같다.

제 1 원칙 : 폐기물 생성 방지 - 폐기물이 생성된 후 이를 처리하는 것보다 처음부터 이의 생성을 방지해야 한다.

제 2 원칙 : 원자경제(atom economy) - 공정에 사용되는 모든 물질이 최대한 최종제품으로 전환되도록 합성과정을 설계해야 한다.

제 3 원칙 : 위험성이 낮은 합성방법의 설계 - 가능한 한 사람의 건강을 해치지 않는 제품과 공정을 설계해야 한다.

제 4 원칙 : 안전한 화합물의 설계 - 화학제품은 낮은 독성을 가지면서 원하는 기능을 발휘해야 한다.

제 5 원칙 : 보조물질 사용의 최소화 - 가능한 한 용매, 분리제 등과 같이 합성에 사용되는 보조물질들의 사용을 최소화해야 한다.

제 6 원칙 : 고에너지효율의 공정 설계 - 환경 및 비용에 미치는 영향이 최소가 되도록 화학 공정을 설계해야 한다. 가능한 한 합성공정은 상온, 상압에서 진행되어야 한다.

제 7 원칙 : 재생 가능 원료의 사용 - 화학 공정에 사용되는 원료나 기타 물질들은 가능한 한 재생 가능 자원을 사용해야 한다.

제 8 원칙 : 유도체 생성의 억제 - 유도물질의 생성은 추가적인 시약이 소요되고 폐기물이 생성될 수 있기 때문에 중간 유도물질의 생성을 최소화하거나 억제해야 한다.

제 9 원칙 : 선택성이 우수한 촉매 사용 - 선택성

이 우수한 촉매를 사용하면 화학 양론적 시약을 사용할 경우보다 반응효율이 우수하다.

제 10 원칙 : 생분해성 화합물의 설계 - 화합물은 기능이 끝난 후 안전한 물질로 분해되고 환경에 지속적으로 존재하지 않도록 설계되어야 한다.

제 11 원칙 : 공해방지를 위한 실시간 분석 - 공정 중에 발생하는 유해물질을 실시간으로 탐지해서 환경에 노출되는 것을 방지해야 한다.

제 12 원칙 : 사고방지를 위한 안전한 화합물의 사용 - 공정 중에 누출, 폭발 및 화재와 같은 사고 가능성이 낮은 물질을 사용해야 한다.

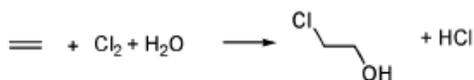
나. 녹색화학 12원칙의 적용

1) 제 1 원칙 : 폐기물 생성 방지

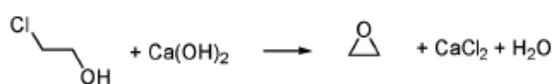
폐기물이란 화학 공정에서 발생하는 가치가 전혀 없거나 에너지를 낭비시키는 물질로서 이의 물리적 특성, 독성, 방출되는 양 및 형태에 따라서 환경에 미치는 효과도 다르게 나타난다^[5].

E-Factor(Environmental Impact Factor : 환경영향인자)는 *Delft University of Technology*의 R. Sheldon이 1992년에 소개한 개념으로서^[6] 1kg의 제품생산에 발생하는 폐기물의 양을 산출함으로써 생산 공정이 환경 측면에서 수용 가능한지를 정량적으로 평가하는 수단이다.

1 단계



2 단계



E-factor = 5



E factor=0.3

Fig. 1. 산화에틸렌의 합성방법에 따른 환경인자 (E-factor) 비교^[6]

산업체들은 그동안 택해 왔던 많은 공정들이 얼마나 비효율적인지를 깨닫게 되었는데, 예를 들면 클로로히드린($\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) 중간체를 거쳐서 산화에틸렌을 합

성하는 공정은 제품 1kg을 생산하는데 5kg의 폐기물이 발생됨으로서 E-Factor는 무려 5가 된다^[5,7]. 그러나 이 공정에서 염소를 산소분자로 대체하면 E-Factor는 0.3으로 딱 떨어진다. 이 새로운 공정은 기존 공정에 비해서 폐기물은 16분의 1 이하로 낮아지고 염소가 포함된 물도 생겨나지 않는다^[8].

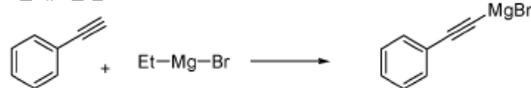
2) 제 2 원칙 : 원자경제

*Stanford University*의 B. Trost는 1991년에 ‘원자경제’(Atom Economy: AE)라고 불리는 합성효율 개념을 소개하였다. 원자경제란 사용된 원료가 최대한 최종 제품에 포함되도록 하는 개념으로서 이상적인 반응은 반응물의 모든 원자들이 최종 생성물에 포함되는 반응이다^[9].

$$AE = \frac{\text{제품의 분자량}}{\text{원료 시약의 분자량}}$$

그리냐르반응은 중요한 유기합성반응이지만 금속 반응물을 당량비로 사용해야 하고 그리냐르시약을 별도로 제조해야 하기 때문에 원자경제가 불리하다^[10]. 아래 Fig. 2는 그리냐르시약을 사용해서 propargylic (HC≡C-CH₂-) amine을 2단계로 합성하는 반응인데, AE가 56%로 원료물질의 반 정도가 손실된다는 것을 의미한다^[11].

1 단계 반응



2 단계 반응

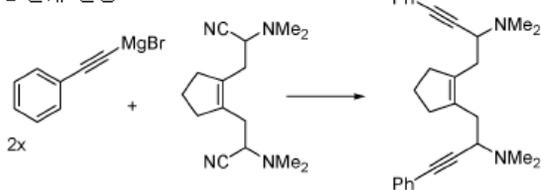


Fig. 2. 그리냐르반응을 이용한 propargylic amine의 2 단계 합성 경로^[11](AE = 56.1%)

*Tulane University*의 C. M. Wei 등은 2002년에 알킬, 알데히드 및 아민이 관련된 소위 A3 커플링을 통해서 propargylic amine 합성의 원자경제를 제고할 수 있는 방법을 소개하였다. 2단계 대신 1단계로 이루어지는

다중성분 결합반응은 합성효율이 클 뿐만 아니라 사용된 원자들 중 92%가 최종 제품에 남기 때문에 원자 경제적으로 효율이 높은 녹색 화학반응이다^[12].

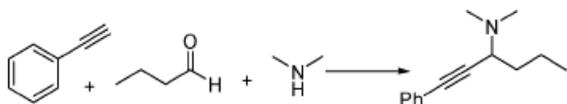


Fig. 3. A3 결합을 이용한 propargylic amine의 녹색합성 반응(AE = 92%)^[12]

3) 제 3 원칙 : 위험성이 낮은 합성방법의 설계

근 100여 년 간 이용되던 많은 유기합성반응들이 녹색반응으로 전환되었는데 고리침가반응, 재배치, 다중성분 결합반응 등이 효과적으로 원자경제를 달성할 수 있는 반응으로 정착되었고, 연속(cascade) 및 직렬(tandem)반응, C-H 활성화, 상호교환(metathesis) 및 효소반응도 청정한 방법으로 합성할 수 있는 녹색화학으로 등장하고 있다^[13].

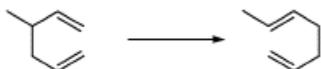


Fig. 4. 전형적인 재배치 반응 : Cope 재배치^[13]

C-H 활성화와 관련된 두 편의 유명한 논문이 발표되었는데, 하나는 *Osaka University*의 S. Murai가 1993년에 루테늄 촉매를 사용해서 acetophenone과 2-methylstyrene을 결합시킴으로서 C-H 활성화 분야를 개척하였고^[14], 또 하나는 *University of Ottawa*의 D. R. Stuart가 2007년에 활성화 또는 지향성 그룹을 사용하지 않고 두 개의 방향족 화합물을 선택적으로 결합시킴으로서 C-H 활성화가 녹색화학 발전에 기여할 수 있음을 입증하였다^[15].

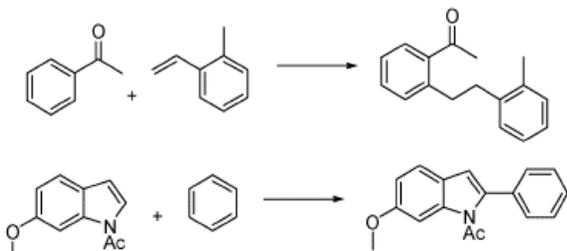


Fig. 5. Murai의 C-H 활성화 반응(위)^[14] Stuart의 C-H 활성화 반응(아래) 예^[15]

4) 제 4 원칙 : 안전한 분자 설계

*University of Nijmegen*의 E. J. Ariënds와 미국 환경청의 S. C. DeVito는 각각 1984년과 1996년에 안전한 화합물 설계가 녹색화학을 발전시키는데 반드시 필요할 뿐만 아니라 이의 실현이 가능하다는 사실을 제창하였다^[16,17].

지난 수십 년 동안 독성학은 단순한 서술적 학문으로부터 독성 메커니즘을 규명하는 학문으로 발전하였고 최근에 컴퓨터 시뮬레이션이 중요한 분야로 등장하면서 분자들의 구조, 특성 및 기능과 관련된 상관관계, 방정식 및 모델들이 개발되어 더 안전한 분자를 전략적으로 설계할 수 있게 되었다^[18].

5) 제 5 원칙 : 안전한 용매와 보조물질의 사용

용매는 녹색화학 과학자들이 가장 활발하게 연구하는 분야로서^[19] 합성이나 여러 화학적 공정에서 다량으로 폐기된다는 점에서 녹색화학에서 가장 중요한 과제가 되고 있다^[20]. 대부분의 기존 용매들은 독성이 강하고 발연성이 높을 뿐만 아니라 부식성이 있는 것도 있다.

산업체에서 폐기하는 물질의 상당량이 용매라는 문제를 해결하기 위해서 과학자들은 용매를 사용하지 않는 시스템을 개발하고 있는데 용매를 사용하지 않고 원하는 물질을 합성하기 위해서는 전혀 새로운 합성경로를 찾아야만 한다^[21].

‘우주의 자비로운 용매’라고 지칭되는 물은 지구에서 가장 흔한 분자이기 때문에 물속에서 반응을 진행시킬 수 있으면 이상적이다. 물속에서 반응하는 물질이 유기물인 경우 이의 소수성 효과를 이용하면 반응속도를 증가시키거나 물에 녹지 않는 특성을 이용해서 유기물을 쉽게 분리할 수 있다^[13].

초임계유체(SCF : Supercritical Fluid)가 기존의 유기용매를 대체할 수 있는 또 하나의 대안으로 등장하고 있는데, 임계상태의 CO₂(scCO₂)는 다양한 물질을 녹일 수 있을 뿐만 아니라 안전하고 취급이 용이해서 scCO₂를 용매로 사용해 보려는 연구가 활발하게 진행되고 있다^[22].

또 하나의 녹색용매로 이온성 액체를 들 수 있는데 이 분야는 *The Queen's University of Belfast*의 K. R. Seddon 등이 개척하였다^[23]. 이온성 액체란 상온에서 액체 상태로 존재하는 염으로서 증기압이 영에 가깝고 인화성도 거의 없다.

6) 제 6 원칙 : 고에너지효율의 공정 설계

에너지를 과도하게 소비하지 않는 화학반응이나 공정을 설계하는 것이 바람직하다. 화학반응을 설계할 때 반응 에너지 장벽을 낮추거나 적절한 반응 개시물들을 선정하여 화학적 변환이 상온에서 일어나게 함으로서 에너지 수요를 줄이는 것도 화학자들의 임무 중 하나이다.

에너지효율 제고와 함께 대체에너지를 사용하는 것도 중요하다. 신재생에너지로는 바이오연료, 태양열, 풍력, 수력, 지열 등을 들 수 있다.

Texas A&M University의 Y. Darensbourg는 2005년에 수소화 효소(hydrogenase enzyme)에 의해 수소가 산화되는 자연현상을 모방해서 수소화 효소를 연료전지의 촉매로 사용하면 백금보다 우수한 촉매가 될 수 있다고 주장한 바 있다^[24].

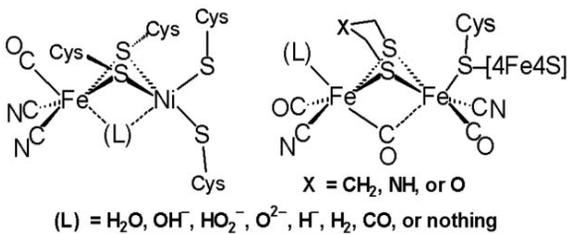


Fig. 6. 유황이 가교역할을 하는 수소화 효소의 구조^[24]

7) 제 7 원칙 : 재생 가능 원료의 사용

석유로부터는 엄청난 종류의 제품들이 만들어지기 때문에 석유가 고갈되면 경제에 큰 충격을 줄 것이다. 따라서 사용하는 물질이나 에너지를 재생 가능 원료로부터 얻는 기술이 요구되는데 재생 가능 물질로는 셀룰로오스, 리그닌, 코르크질, 젯산, 키틴질(chitin), 전분, 글리세롤 등이 포함된다.

리그닌은 펄프산업의 주 폐기물로서 주로 연료로 사용되었지만, 최근에 분산제나 첨가제로 사용되거나 알데히드나 에테르와 같은 기능기를 갖는 vanillin, dimethyl sulfoxide[(CH₃)₂SO] 및 휴민산(humic acid)을 생산하는 원료로 사용된다^[13].

키틴질은 해산물의 주요 부산물로서 탈아세틸화 로 키토산으로 변형시켜 물의 정제 및 바이오의학 등 다양한 분야에 응용되고 있다^[25,26]. 따라서 바이오산업에서 나오는 방대한 양의 바이오매스를 재사용하면 석유에 의존하던 막대한 양의 원료를 대체할 수 있을 것이다.

8) 제 8 원칙 : 유도체 생성 억제

공유결합에 의한 유도체 생성(derivatization)은 유기합성에 널리 이용되는데 University of Massachusetts의 L. D. Taylor는 1993년에 공유결합 대신 분자 간 상호작용에 의존하는 새로운 유도체화 개념을 소개하였다^[27].

공유결합 대신 비 공유결합을 이용하여 필름에 사용되는 히드로퀴논의 용해도를 조절할 수 있다. 폴라로이드 연구원들은 1993년에 히드로퀴논의 불안정한 그룹을 공유결합으로 보호하는 대신 비 공유결합으로 형성되는 공동결정을 보호제로 이용하는 방법을 개발하여 대량생산에 적용함으로써 녹색기술의 대표적인 예가 되었다^[28].

9) 제9 원칙 : 선택성이 우수한 촉매 사용

촉매가 화학반응에 어떻게 기여하는지는 산화-환원 반응에서 볼 수 있다. 서강대학교의 경영수는 1985년에 diisobutylaluminum hydride(DIBAL-H)를 수소 주개로 사용하는 유기물의 환원반응을 소개하였는데^[29], 이 방법은 환원제를 당량비로 가하기 때문에 많은 양의 폐기물이 생성된다. 반면에 Nagoya University의 R. Noyor가 1987년에 소개한 촉매반응은 당량비로 환원제를 첨가할 필요가 없기 때문에 환원제와 폐기물의 양을 감소시킬 수 있다는 장점이 있다^[30].

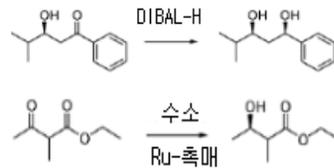


Fig. 7. DIBAL-H를 사용한 유기물의 환원 반응(좌)과 Ru과 수소분자를 사용한 환원반응

촉매를 이용하면 반응효율을 증가시키는 것 외에도 불가능하던 반응도 가능하다. California Institute of Technology의 R. H. Grubbs는 2004년에 루테튬 촉매를 사용한 올레핀의 치환반응을 개발하였는데, 이 방법은 불포화 화합물의 친환경적 합성방법이라는 평가를 받고 있다^[31].

바이오촉매는 천연효소를 생체 모방한다는 점에서 녹색화학이다. 효소도 직접 촉매로 사용할 수 있는데 효소반응은 상온, 상압 하에서 물속에서 이루어지기 때문에 반응조건이 까다롭지 않고 효소들의 화학적 선택성은 물론 위치 및 입체적 선택성이 우수하다.

10) 제 10 원칙 : 생분해성 화합물의 설계

1950년대 세제로 시판된 TPPS(tetrapropylene alkylbenzene sulfonate : $C_{44}H_{30}N_4O_{12}S_4 \cdot xH_2O$)가 분해되지 않고 하수로 빠져나가면서 식수원을 오염시켰는데 심지어는 수도물을 틀면 거품이 생기는 경우도 있었다^[32].

사태가 심각해지자 화학산업계는 해결책 모색에 나서서 결국 TPPS의 가지형 메틸기 사슬을 선형의 alkylbenzene sulfonate 사슬(LAS)로 치환하여 빠르게 생분해를 진행시킬 수 있었다^[13].

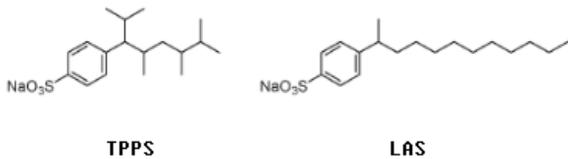


Fig. 8. 세제로 사용되던 TPPS(좌)와 TPPS의 탄화수소 가지를 선형으로 변형시킨 LAS의 구조^[13]

화합물은 자연을 지속적으로 오염시키기 때문에 생분해성 물질을 설계하는 것이 중요하다. 지난 수십 년간의 데이터를 수집해 분석해 본 결과 할로겐 성분, 가지형 사슬, 4차 구조 내 탄소, 3차 구조 내 아민 및 특정 이중 고리(heterocyclic) 화합물이 분해되지 않고 자연에 오래 남는다는 사실이 확인되었기 때문에 화합물 설계에서 가급적 이들 성분들을 배제시켜야 한다.

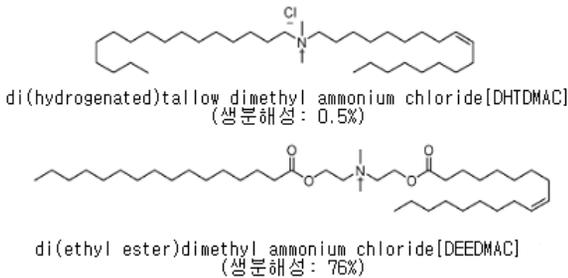


Fig. 9. DHTDMAC(위)와 DEEDMAC의 구조식 및 생분해성 비교^[13]

효소와 작용하는 에스테르나 아미드를 이용하면 자연에서 쉽게 분해되는 제품을 설계할 수 있다. 1990년대에 4차 암모늄염을 함유 연화제로 시판하면서 DHTDMAC $[(C_{10}H_{21})_2(CH_3)_2NCl]$ 와 같은 긴 사슬의 암모늄염이 환경에 대량으로 방출되었다. 이 물질이 생분

해속도가 느리고 독성을 나타낸다는 사실이 밝혀지면서 가수분해가 가능한 아미드를 첨가하여 DHTDMAC를 di(ethyl-ester)dimethyl ammonium chloride(DEEDMAC)로 대체하여 생분해성을 70% 증가시킬 수 있었다^[13].

11) 제 11 원칙 : 공해 방지를 위한 실시간 분석

녹색 분석화학의 목표는 분석과정에서 적은 양의 폐기물을 생성하고 사람의 건강과 환경에 안전하게 분석하는 것이다^[33]. 어떤 상황에 신속하게 대처할 수 있는 능력이 있으면 사고예방, 에너지 절약 및 부산물 생성을 방지해서 추가적인 정제과정을 생략할 수 있기 때문에 분석과정을 실시간으로 모니터링 할 수 있는 기술은 녹색화학의 유리한 수단이 된다.

화학분석 작업은 시료의 전처리와 분석신호를 획득하는 두 단계를 거치는데 전처리단계에서 많은 양의 용매를 사용하기 때문에 이 과정이 녹색화학자들의 관심사가 되고 있다. 만일 추출단계에서 용매의 사용이 불가피하다면 가속용매 추출이나 초임계유체 추출과 같은 환경 친화적인 대안을 강구해야만 한다.

12) 제 12 원칙 : 사고예방

사고예방은 위험성을 인식하고 이를 평가하는데서 출발한다. 화합물과 이의 합성 공정을 설계할 경우 인도 Bhopal의 유독가스 유출사고나 나이가가라 인근 Love Canal 사고와 같은 대형 사고를 미연에 방지하기 위해서 독성, 폭발성, 인화성 등과 같은 모든 위험도를 고려해야만 한다.

3. 녹색도 평가기법 : 이온성 액체의 실험실 합성에

가. 개요

거의 모든 화학반응은 독성, 휘발성 및 가연성이 높은 유기용매를 사용하고, 합성이 완료되면 이를 분리해서 재사용하지만 경우에 따라서는 폐기하는데 유기용매의 폐기는 처리비용이 들어간다. 따라서 녹색화학 12원칙에도 유기용매 사용의 최소화, 무 용매 공정 및 초임계유체와 같은 무독성의 재생 가능 용매의 사용을 강력하게 권유하고 있다.

유기용매를 대체하는 다양한 물질 중에서 이온성 액체(ionic liquid)가 유망한 물질로 떠오르고 있다. 이온성 액체는 증기압이 낮아서 상온에서 액체 상태를 유지하기 때문에 이 물질을 용매로 사용하면 고온반

응을 진행시키는데 유리할 뿐만 아니라 반응 후의 분리도 용이해서 녹색반응을 구현하는데 알맞은 물질로 인정받고 있다.

이온성 액체 설계자들은 이온성 액체의 독성, 폭발성 및 생분해성의 조절만으로 이온성 액체의 녹색도를 조절할 수 있는 것으로 간주하는 경향이 있으나 합성과정에서 유해한 유기용매를 사용한다면 녹색이라고 볼 수 없다. 이온성 액체 자체는 물론 이를 제조하는 과정이 녹색일 경우에만 이온성 액체가 녹색이라고 할 수 있다^[34].

용매로 이용는 다양한 이온성 액체가 존재하기 때문에 1-alkyl-3-methylimidazolium 양이온 $[C_n\text{mim}^+]$ 이 포함된 이온성 액체 합성 과정의 녹색도 평가 기법을 소개하였다^[35].

여기서 소개하는 평가기법은 모든 화학 공정에 적용할 수 있기 때문에 합성 화학자 및 공정 기술자들은 이 방법을 이용해서 자신들이 개발하는 공정이 친환경적인지를 스스로 평가할 수 있을 것이다.

나. 이온성 액체 제조 공정의 녹색도 평가

1) 녹색도 평가방법 개요

이온성 액체 합성의 녹색도를 평가하는 데는 합성 규모가 중요한데 그 이유는 실험실 규모와 공업적 규

모에서 이온성 액체를 합성하는 과정의 녹색도를 결정하는 인자들이 서로 다르기 때문이다. 공업적 규모에서는 과량의 1-haloalkane을 전부 재사용하지만 실험실에서는 통상 폐기한다.

녹색화학 12원칙 중 제 4, 7, 9 및 10원칙은 제조과정보다는 이온성 액체 제품 자체나 촉매에 관한 것이기 때문에 실험실 규모의 이온성 액체제조와 관련이 없다. 제 8, 11 및 12원칙은 모든 이온성 액체합성에 적용되기 때문에 이온성 액체합성 과정의 녹색도를 평가하는 데는 제 1, 2, 3, 5, 6, 8, 11 및 12원칙 등 여덟 개의 원칙들이 고려 대상이다.

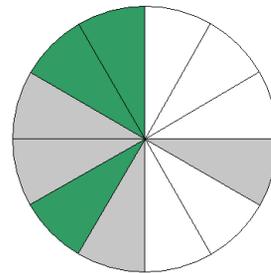


Fig. 10. 녹색도 평가도표의 예^[35]
(파이 안의 12개 조각은 시계 방향으로 녹색화학 12원칙을 나타낸다)

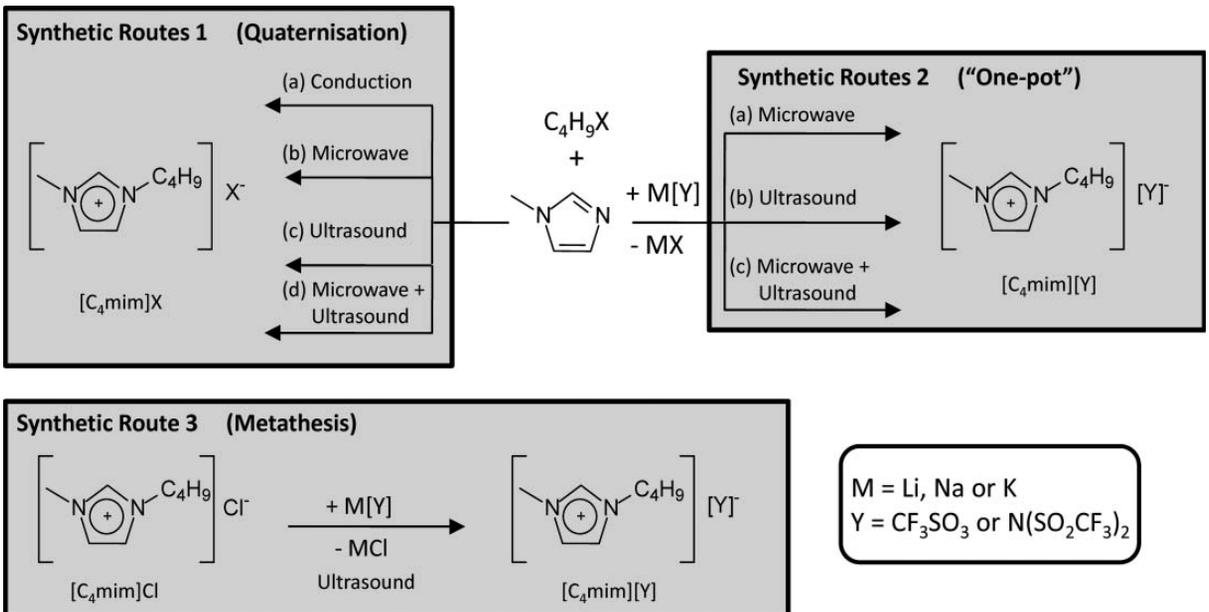


Fig. 11. $[C_n\text{mim}]^+$ 염이 포함된 이온성 액체의 전형적인 합성 경로^[36]

녹색화학 12원칙과 더불어서 원자경제와^[37] E-factor를^[38] 사용해서 녹색도 평가를 보완할 수 있다. 경제지수는 화학반응의 녹색도가 가장 클 때 영에 접근하는데 생성되는 모든 폐기물을 고려하는 경제지수가 원자경제지수보다는 화학반응의 녹색도를 더 명확하게 반영한다. 경제지수는 ‘화학반응은 공정에 사용되는 모든 물질들이 최종제품으로 최대한 전환되도록 설계되어야 한다.’고 정의된 녹색화학 제 2원칙을 이상적으로 반영하고 있다.

$$E-factor = \frac{\text{반응에서 생성되는 폐기물의 양}}{\text{반응에서 생성되는 제품의 양}}$$

녹색화학 12원칙, 원자경제 및 경제지수 등을 적용해서 이온성 액체의 합성과 정제과정의 녹색도를 동시에 평가하기 위해서 ‘SWOT 분석’이 실시되는데 SWOT란 공정의 장점(strengths), 단점(weaknesses), 개선 가능성(opportunities) 및 위험요소(threats)를 도표로 나타낸 것이다.^[35]

SWOT 분석은 공정의 목표를 설정한 다음 이 목표를 달성하는데 영향을 미치는 내외부적 인자들을 확인하는 작업이기 때문에 SWOT 분석을 실시하면 공정의 상대적 장·단점들을 파악할 수 있기 때문에 공정들의 장·단점들 간의 균형을 맞추는 수단으로 이용될 수 있다.

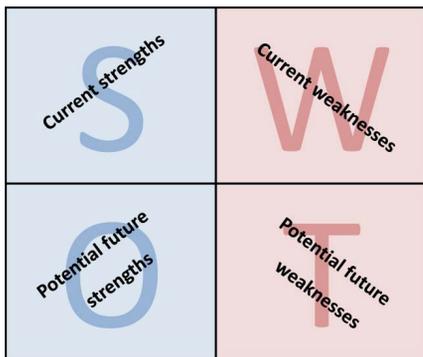


Fig. 12. SWOT 분석도표의 예^[35]

다. 1-alkyl-3-methylimidazolium halide 염((C_nmim⁺)X) 합성의 녹색도 평가

(C_nmim⁺)X는 University of Mississippi의 J. S. Wilkes가 1982년에 1-methylimidazole과 과량의 1-haloalkane을 반응시키는 방법(Fig. 11. 루트 1-a)을 개발하였는데, 이

방법은 지금까지 그대로 사용되고 있다^[39]. 그러나 녹색화학 측면에서 볼 때 (C_nmim⁺)X의 합성방법을 개선할 수 있는 여지가 많은데 특히 효율적인 에너지원의 사용과 합성 및 정제과정에 사용되는 유기용매의 사용을 줄이거나 아예 생략해서 녹색도를 증가시킬 수 있다.

(C_nmim⁺)X을 적절한 반응속도로 반응을 완결시키기 위해서는 1-haloalkane을 과량으로 사용해하기 때문에 경제지수가 대단히 높아서 녹색화학 제 2원칙에 부합되지 않고, 가급적 용매를 사용하지 않아야 하고 만일 사용할 경우 재사용이 가능한 녹색용매의 사용을 권하는 제 5원칙에도 위배된다. 따라서 (C_nmim⁺)X의 제조과정이 제 1, 2 및 5원칙에 부합되고 낮은 경제지표를 갖기 위해서는 과량의 1-haloalkane나 유기용매를 사용해서는 안 된다.

(C_nmim⁺)X의 제조는 열효율이 낮은 전도성 가열을 주로 사용하기 때문에 제 6원칙에도 부합되지 않는다. 이와는 대조적으로 마이크로파는 반응물의 열전도도와는 무관하게 반응물로 직접 열을 전달하기 때문에 열효율이 높다. 이러한 부정적인 요소들을 감안하면 오직 제 8, 11 및 12원칙만을 만족시킨다. 그러나 용매 사용을 최소화하고 이를 재사용하면 경제지수는 중간정도이나 SWOT 분석에 의하면 기존의 전도 가열방법은 개선되어야만 한다.

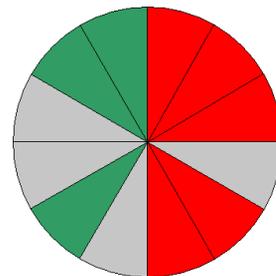


Fig. 13. (C_nmim⁺)X 합성방법의 녹색도 평가도표(양호 : 청색, 보통 : 회색 부적합 : 적색)^[35]

라. [C₄mim]X 제조 및 정제 공정의 SWOT 분석
[C₄mim]X의 합성과 정제에는 주로 전도방법으로 반응물을 가열한다. 이러한 공정의 SWOT 분석결과는 매우 부정적이지만 기본시설이 갖춰진 실험실에서는 kg 단위까지 제조가 가능하고 원자 경제지수가 100%에 달한다는 장점도 있다. 반면에 과량으로 사용된 1-haloalkane을 제거하는 정제과정에서 대량의 용매를

폐기물로 생성하기 때문에 [C₄mim]X의 제조와 정제과정은 경제지수가 높다.

현재 장점 - 합성 방법 정립 - 단일반응기 - 실 규모에 - 원자경제 높음	현재 단점 - 긴 합성 시간 - 용매의 과다 사용 - 대량생산 고압용 - 정제과정 복잡 - 대용량의 폐용매
미래 가능성 - 녹색 프로세스 - 용매 사용량 감소 - 단일반응기 사용 - 폐용매 재활용	해결 과제 - 원유제강화 - 규제 강화 - 상용화

Fig. 14. 전도성 가열에 의한 [C₄mim]X 합성 공정의 SWOT 분석^[35]

마. 마이크로파를 이용한 [C₄mim]X 제조 공정의 녹색도 평가

[C₄mim]X 합성과정에서 마이크로파를 가하면 이온성 액체는 쌍극자 회전 메커니즘에 의해서 마이크로파를 흡수할 뿐만 아니라 반응물에 존재하는 자유 이온의 운동을 유도해서 이온이 진동하면 주위의 이온이나 분자들과의 충돌로 열을 발생하여 결국 반응이 촉진되어 이온성 액체가 증가할수록 반응은 더욱 빨라진다^[40].

마이크로파를 이용해서 이온성 액체를 합성한 초기 논문들은 주로 4급화 반응(四級化 反應 : quaternization)에 초점이 맞춰져 있었으나 2002년 이후 미국 환경청의 R. S. Varma를 위시한 여러 연구 팀들이 단일반응기 합성(one pot process)이 가능하다는 연구 결과들을 발표하였다^[41,42].

마이크로파로 가열할 경우 기존의 400mol%까지 과량으로 사용되던 1-haloalkane을 ~1% 정도만 추가해도 되기 때문에^[43] 이 방법은 녹색기술 제 1원칙에 부합될 뿐만 아니라 경제지수 역시 대단히 낮아진다.

단일반응기 내에서 마이크로파로 이온성 액체를 합성할 경우 NaCl과 같은 MX 폐기물이 화학 당량만큼 생성되지만 이러한 염들은 1-haloalkane 용매에 비해서 독성이 훨씬 낮고 폐기하기도 간단해서 녹색기술 제 1원칙에 잘 부합된다. 결론적으로 마이크로파를 이용해서 [C₄mim]X를 합성하는 방법은 녹색기술 12개의 원칙 중 1, 2, 5, 6, 8, 11 및 12원칙 등 모두 일곱 개

의 원칙에 부합되는 반면 유기용매를 사용하지 않고 단일반응기에서 마이크로파를 이용해서 합성하면 1, 5, 6, 8, 11 및 12원칙에 부합된다.

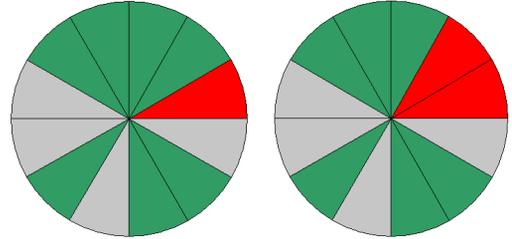


Fig. 15. 마이크로파를 이용한 C₄mim 합성(좌)과 단일반응기 합성 공정의 녹색도 비교^[35]

4. 글리세롤 : 지속가능한 녹색용매로서의 가능성

가. 개요

물은 독성이 없고 가격이 저렴하며 풍부할 뿐만 아니라 재생 가능한 용매이고, 이온성 액체는 높은 비등점, 낮은 증기압, 초임계상태의 탄산가스에 낮은 용해도를 나타내는 반면, 바이오디젤 산업의 폐기물인인 글리세롤은 이 두 용매의 장점들을 모두 갖고 있다.

지난 10년간 물^[44], 이온성 액체^[45], 폴리에틸렌글리콜^[46], 초임계유체^[47] 및 퍼플루오르화 용매(perfluorinated solvent)^[48] 등이 기존의 용매를 대체할 수 있는 물질로 등장하고 있으나 초임계 유체는 관련 장비가 고가이고, 이온성 액체는 고가일 뿐만 아니라 독성과 바이오 적합성 관련 데이터가 부족하다^[49]. 따라서 현재로서는 만능의 녹색용매가 존재하지 않기 때문에 화학 공정에 널리 이용할 수 있는 새로운 지속 가능한 매체를 찾아야만 한다.

현재 사용되는 대부분의 용매들은 화석연료로부터 만드는데 화석연료는 고갈될 것이기 때문에 바이오매스로부터 용매를 제조하는 기술이 관심을 끌고 있다. 현재까지 콩으로부터 추출한 메틸에스테르^[50], 젯산에스테르^[51], D-리보넨^[52] 및 polyhydroxyalkanoate^[53] 등이 촉매, 유기반응에 안전하게 이용될 수 있다는 연구결과들이 발표되고 있다.

글리세롤을 용매로 이용해 보려는 시도는 바이오디젤이 등장하면서 시작되었다. 글리세롤은 식물성기름 제조의 주부산물인데 이 천연 폴리올을 새로운 분야에 응용해 보려는 연구가 활발하게 진행되고 있는데

주로 부가가치가 높은 화합물로 전환시키는 연구와 함께 용매합성의 전구물질로 이용해 보려는 연구도 상당한 성과를 거두고 있다^[54].

나. 글리세롤의 용매 특성

1) 유기반응 용매

유기반응에 사용되는 휘발성 유기용매를 새로운 환경 친화적 매체로 대체하면 휘발성 유기화합물 생성을 최소화하는 효과가 있다^[55]. 글리세롤이 2,000년대 중반 이후부터 용매로 사용되기는 했지만 많은 연구자들은 이 물질을 꼭 필요한 용매로 여기지는 않고 있었는데^[56] 이는 (i) 글리세롤의 점도가 높기 때문에 물질전달과 취급상의 문제가 있고, (ii) 가격이 비싸기 때문이었다.

과거에는 지방유 공급이 풍부하지 못해서 글리세롤은 주로 프로필렌으로부터 합성되었기 때문에 고가였으나 1996년 이후에 식물성 기름이 식품 외의 상품으로 응용되기 시작하면서 글리세롤 생산이 획기적으로 증가하여 2010년 가격은 시약 급이 kg당 0.5유로(약 700원)로 내려감으로서 글리세롤은 새로운 녹색 용매로 떠오르고 있다.

Sami Shamoon College of Engineering의 A. Wolfson이 2006년에 최초로 글리세롤을 녹색용매로 사용한 이래^[57] 글리세롤을 촉매 및 유기화학 반응의 지속가능 용매로 사용할 수 있다는 연구결과들이 매년 쏟아져 나오고 있다.

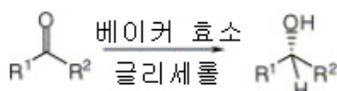


Fig. 16. 글리세롤을 용매로 사용한 유기 반응^[57]

2) 유기합성의 반응성 증진

어떤 화합물이 유기합성의 녹색용매로 사용할 수 있는지를 확인하기 위해서는 (i) 녹색도, (ii) 획득의 용이성 및 가격, (iii) 용매로서의 사용 가능성, 및 (iv) 용매로 사용해야 할 필요성 등을 검토해야 한다. 글리세롤의 녹색성, 획득 용이성 및 가격은 이미 앞에서 언급하였기 때문에 남은 문제는 글리세롤이 녹색용매로서 사용 가능한지와 필요성을 입증해야 한다.

그동안 과학자들은 글리세롤을 유기용매로 사용할 수 있다는 사실을 입증하는데 주력해 왔지만 Wolfson은 글리세롤을 용매로 사용하면 Heck 반응, Suzuki 반

응 및 수소화 반응 등 여러 유기반응들이 잘 진행될 뿐만 아니라 수율도 높다는 사실을 확인함으로써 글리세롤이 휘발성 유기용매를 대체할 수 있다는 사실을 입증하였다^[58].

Wolfson의 연구결과는 글리세롤을 용매로 사용할 수 있다는 가능성을 최초로 입증함으로써 좀 더 안전한 용매를 찾는 새로운 길을 연 중요한 업적으로 평가된다.

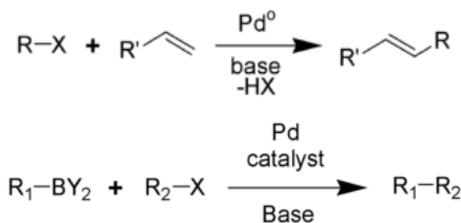


Fig. 17. Heck 반응(위) 및 Suzuki 반응^[59]

Université de Poitiers의 F. Jérôme은 2008년에 글리세롤을 유일한 용매로 사용해서 p-anisidine(1)과 n-butyl acrylate(2) 간의 aza-Michael 반응을 촉매 없이 진행시킬 수 있었다. 반응에 사용된 글리세롤이 공업용이든 시약 급이든 상관없이 80% 이상의 높은 수율을 얻었는데 DMF와 같은 유기용매들은 효과가 없었다^[60].

위와 유사한 반응은 indole(4)에 nitrostyrene(5)을 첨가하는 Michael 반응에서도 관찰된다. 이 반응은 오직 글리세롤을 용매로 사용할 경우에만 촉매 없이 반응시켜도 80%의 수율을 얻을 수 있는데 반응이 완료된 후 ethyl acetate를 이용한 액-액 추출에 의해서 글리세롤을 회수하여 재사용하는 것이 가능하다^[60].

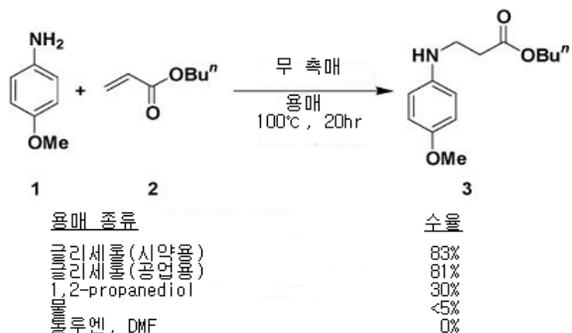


Fig. 18. p-anisidine의 aza-Michael 반응과 용매에 따른 수율 비교^[60]

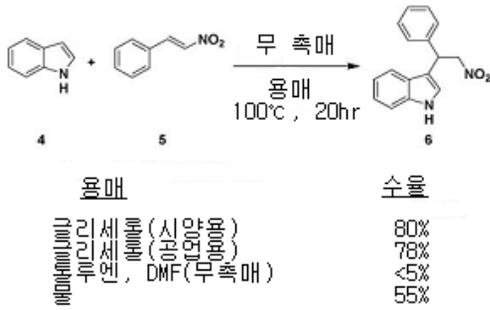


Fig. 19. Indole의 Michael 반응과 용매 종류에 따른 수율^[60]

Huazhong Univ. Sci. & Technol.(HUST)의 P. He는 글리세롤을 용매로 사용하면 1,3-cyclohexanedione이나 Indole 등의 방향족 알데히드를 친전자성으로 활성화시킬 수 있다는 사실을 2009년에 발표하였다. 산성촉매 하에서 글리세롤을 용매로 사용하면 4-nitrobenzaldehyde(7)와 2-methylindole(8)로부터 촉매 없이 95%의 수율을 얻을 수 있으나 톨루엔 등 다른 용매를 사용하면 생성물의 수율이 현저하게 낮아졌다^[61].

Fig. 20의 반응 생성물들은 글리세롤에 불용이기 때문에 여과로 간단히 분리된다. 이 반응에 글리세롤을 사용할 경우 (i) 산성촉매를 사용할 필요가 없어서 반응이 간단하고 폐기물도 최소화할 수 있으며 (ii) 반응 생성물을 쉽게 회수할 수 있으며, (iii) 휘발성 유기용매를 사용할 필요 없다는 장점이 있다.

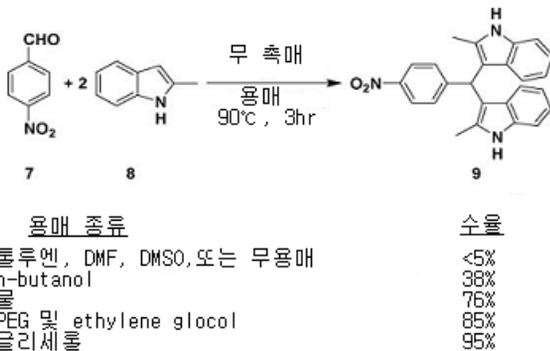


Fig. 20. 4-nitrobenzaldehyde과 2-methylindole의 반응과 용매 종류에 따른 수율 비교^[24]

3) 글리세롤에 의한 반응 선택성 제고

용매는 반응속도를 증진시킬 뿐만 아니라 반응 선택성에도 영향을 미친다. 용매가 반응 선택성에 미치

는 영향은 용매를 선택할 때 고려해야 할 또 하나의 중요한 요소인데 글리세롤은 몇 종류 반응에 우수한 선택성을 나타낸다.

styrene oxide(10)을 이용한 p-anisidine(1)의 고리열림 반응(Fig. 21)에는 루이스산 또는 Brønsted 산을 촉매로 사용하는데 같은 반응이 물이나 글리세롤 내에서는 촉매 없이도 반응이 진행되고 글리세롤은 물보다 위치 선택성이 더 높다. 아직 이러한 선택성의 명확한 메커니즘을 설명하지는 못하고 있지만, 글리세롤이 반응 선택성에 영향을 미친다는 사실만은 확실하다^[60].

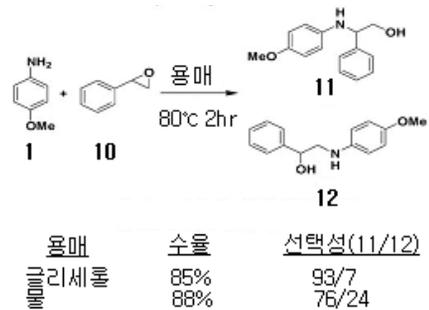


Fig. 21. p-anisidine에 의한 styrene oxide의 고리 열림 반응과 용매 종류에 따른 선택성 비교^[60]

Huazhong University of Science and Technology.의 Y. Gu는 2010년에 paraformaldehyde 스티렌과 dimedone을 반응시킬 경우 글리세롤이 반응 선택성을 조절하는 핵심적 역할을 한다는 사실을 확인하였다^[62].

이 반응은 Knoevenagel 반응에 이은 hetero Diels Alder 반응이 순차적으로 일어나는 탠덤반응인데 물, 톨루엔 또는 무 용매 조건 하에서는 선택성이 결여되어 수율이 낮고 부산물이 생기지만 이 반응을 글리세롤 내에서 진행시키면 반응 선택성이 극적으로 향상되어 원하는 제품을 높은 수율로 얻을 수 있다.

HUST의 J.-N. Tan 등은 2010년에 단일반응기 내에서 arylhydrazines, β-ketone esters, formaldehyde 및 styrenes 등이 관여하는 2단계 반응에 글리세롤을 용매로 사용하는 방법을 개발하였다. Tan은 같은 논문에서 글리세롤을 용매로 사용한 단일반응기 내에서 indoles, arylhydrazine, paraformaldehyde 및 β-ketone esters 등이 관여하는 반응도 소개하였다^[63].

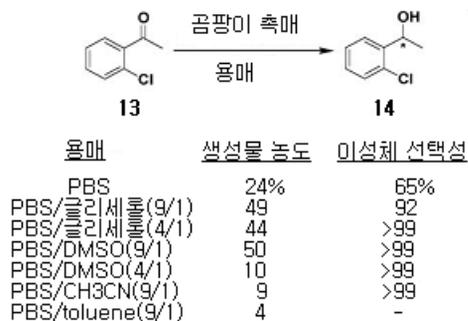
Universidade Federal de Pelotas의 E. J. Lenardão 등은 2009년에 공업용 글리세롤 내에서 thiophenol과 a, b-불포화 화합물 간의 반응에서 thiophenol의 1,4- 및

1,2-첨가반응으로 citral을 얻었는데 촉매 종류에 따라서 반응의 선택성을 조절할 수 있었다. 즉 염기성 촉매인 KF/Al_2O_3 을 사용하면 주로 1,4-첨가반응이 일어나고 황산과 같은 산성촉매를 사용하면 1,2-첨가반응만이 일어난다^[64].

4) 바이오촉매 반응의 용매로서의 글리세롤

글리세롤은 낮은 독성과 친수성 화합물에 대한 높은 친화력 때문에 바이오촉매 반응의 용매로 사용할 수 있다. Wolfson은 2006년에 Baker 효모가 글리세롤 내에서 케톤을 쉽게 환원시킨다고 발표하였고^[70] University of São Paulo의 L. H. Andrade는 2009년에 글리세롤을 공동 용매로 사용하면 2'-chloroacetophenone(**13**)의 바이오 환원반응의 수율이 현저하게 증가한다는 사실을 관찰하였다^[65].

Fig. 22에서 볼 수 있듯이 수용액 또는 유기용매와 비교해 볼 때 글리세롤이 포함된 공동 용매를 사용하면 거울 이성체 선택성(enantio-selectivity)을 유지하면서 수율을 증가시킨다는 것을 알 수 있다.



PBS: Phosphate 완충용액

Fig. 22. 2'-chloroacetophenone(**32**)의 바이오 환원반응에서 글리세롤이 포함된 공동 용매의 영향^[65]

5) 글리세롤을 이용한 반응 생성물의 분리

글리세롤은 물이나 대부분의 이온성 액체와 마찬가지로 여러 종류의 극성 유기화합물을 녹이는 반면 비극성 용매에는 녹지 않는다. 글리세롤은 물보다도 더 많은 종류의 소수성 기질들을 녹일 수 있기 때문에 반응생성물을 분리하는데 이용할 수 있다. 즉, 반응생성물들은 비극성 용매를 이용한 액-액상 추출과^[60] 소량의 물을 첨가해서 반응생성물이 침전되면 이를 여과해서 쉽게 분리할 수 있다^[61].

다. 재료화학에서 글리세롤의 역할

글리세롤은 재료합성의 녹색용매로서 다음 두 가지 조건을 만족시킨다. (i) 이온성 액체와 같이 글리세롤도 비등점이 높고 증기압이 낮기 때문에 고온합성이 가능하고, (ii) 여러 종류의 무기물과 극성유기물 전구 물질들을 녹일 수 있다.

재료 분야에서는 금속 나노입자 제조가 중요한 과제인데 폴리올(polyol) 합성이 가장 우수한 합성방법으로 인정받고 있다. 즉, 적절한 무기/유기 금속염들을 폴리올 내에서 가열하여 금속 나노입자를 제조하는데 폴리올은 용매와 환원제 역할을 동시에 하고 주로 에틸렌글리콜이나 디에틸렌글리콜과 같이 비등점이 높은 폴리올들이 사용된다.

글리세롤에는 한 개의 2차 히드록시와 두 개의 1차 히드록시 그룹을 포함하기 때문에 글리세롤 역시 몇 종류의 금속염을 환원시킬 수 있다고 예측하는 것은 합리적이다. 글리세롤의 비등점(290°C)은 에틸렌글리콜(197°C)보다 높기 때문에 에틸렌글리콜보다 높은 온도에서 반응을 진행시킬 수 있다.

Bhabha Atomic Research Center(인도)의 A. Sinha는 2002년에 글리세롤 내에서 금속입자를 최초로 합성하였다^[66]. Sinha는 글리세롤 내에서 $Cu(OH)_2$, CuO 및 $Cu(OAc)_2$ 를 대기압, 240°C에서 가열하여 99% 이상의 순도를 갖는 구리입자를 얻는데 성공하였고, 2008년에는 같은 방법으로 은 입자도 제조하였다^[67].

University of Delaware의 B. Wei 그룹은 2008년에 글리세롤을 사용해서 $KMnO_4$ 로부터 MnO_2 나노입자를 합성하였으나 이 경우 사용된 용매는 물이고 글리세롤은 환원제 역할만을 하였다^[68].

5. 나노촉매를 이용한 녹색화학의 구현

가. 개요

촉매는 화학반응의 꽃이다. 의약품, 정밀화학 제품, 폴리머, 섬유, 연료, 페인트 등 우리 생활에 필요불가결한 제품들은 촉매 없이는 존재하지 못한다.

화학자들은 일반적으로 반응물과 동일한 상을 유지하는 균질촉매(homogeneous catalyst)를 선호하는데, 이는 대부분의 균질촉매가 용매에 녹는 금속 착물이기 때문에 촉매 활성장소에 접근이 용이하기 때문이다. 그러나 이 시스템은 최종 제품으로부터 분리가 까다롭기 때문에 상업적으로 응용하는 데는 한계가 있다.

균질촉매의 대안으로 표면적이 큰 물질에 촉매를 지지시킨 비균질촉매(heterogeneous catalyst)가 이용된다^[69]. 대부분의 비균질촉매는 촉매가 실리카에 지지된 구조를 갖는데 이는 실리카가 화학적, 열적으로 안정하고 저렴하며 표면적이 큰 다공성 물질로서 촉매를 강하게 고정시킬 수 있기 때문이다^[70].

나노입자는 견고하고 표면적이 크다는 점에서 기존 촉매시스템을 대체할 수 있는 수단으로 등장하고 있다. 나노입자에 촉매를 지지하면 촉매의 노출 면적이 커져서 반응물들과 촉매 간의 접촉이 증진되어 균질촉매와 유사한 기능을 수행할 수 있다. 또한 나노입자는 용매에 용해되지 않기 때문에 반응혼합물로부터 쉽게 분리할 수 있고 나노입자의 크기, 형상, 조성과 같은 물리·화학적 특성들을 인위적으로 변화시켜 나노촉매의 활성이나 선택성을 조절하는 것도 가능하다^[71].

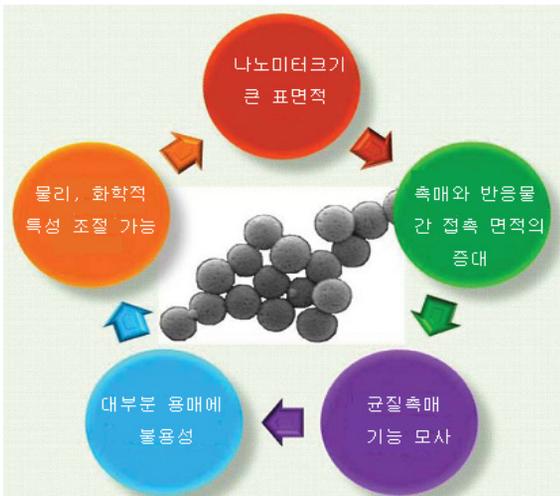


Fig. 23. 나노입자를 촉매에 응용할 경우의 장점^[72]

나. 나노촉매를 이용한 녹색반응

1) 나노촉매 발전 현황

Lawrence Berkeley National Laboratory의 주상훈은 2009년에 백금코어에 실리카를 코팅한 Pt/실리카 나노입자를 합성하였는데,^[73] 이 나노입자는 열적 안정성이 우수하고 백금과 반응물 간의 접촉면이 커져서 촉매활성이 증대되어 에틸렌 수소화 반응이나 일산화탄소의 산화반응 등의 고온 촉매반응에 사용할 수 있다.

Chinese Academy of Sciences의 W. Shen은 2009년에 CO₂O₄ 나노막대가 촉매활성 위치가 잘 노출되어 -77℃에서도 CO 산화반응의 촉매활성이 높다는 사실을

입증하였고^[74] 같은 해 University of California의 I. Lee는 백금의 (111) 결정면을 이용해서 *trans*-올레핀이 열역학적으로 선호되지 않는 *cis*-올레핀으로 변환되는 선택적 이성체화 반응을 유도하였다^[75].

텐드리머로 둘러싸인 2급속 나노입자도 우수한 촉매활성을 나타낸다. Trinity University의 B. D. Chandler는 2006년에 백금 나노입자를 polyamidoamine(텐드리머)으로 코팅한 다음 실리카에 적층시켜 만든 Pt/SiO₂ 시스템이 CO 산화와 수소화 반응에 촉매활성이 있다고 발표하였고^[76] 2008년에는 Pt/TiO₂ 시스템이 CO의 산화와 톨루엔의 수소화 반응에 촉매활성이 있다는 사실도 확인하였다^[77].

금 나노입자는 질소화합물의 선택적 수소화 반응에 촉매활성을 보인다. Universidad Politécnica de Valencia의 A. Cormas는 2008년에 금 나노입자가 TiO₂와 산화세륨에 지지된 촉매 시스템을 이용해서 방향족 아닐린을 산화시켜 방향족 아조화합물을 높은 수율로 얻은 바 있다^[78].

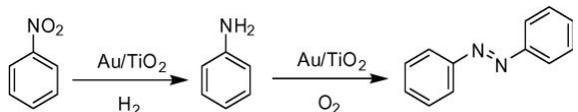


Fig. 24. 단일 반응기 내에서 Au/TiO₂ 촉매에 의한 azobenzene의 합성^[95]

Université de Lyon의 J.-M. Basset는 2004년에 *n*-octylsilane을 안정제로 사용해서 2~3nm의 루테늄(Ru) 나노입자 콜로이드를 합성하였고^[79] 2009년에는 같은 방법으로 Pt 나노입자 표면에 다공성 실리카를 성장시켜서 단분산 나노입자 촉매 시스템을 합성하였는데 이것이 가능한 것은 나노입자가 계면활성제 미셀(micelle)을 손상시키지 않고 소수성 미셀 내로 삼입될 수 있기 때문이다^[80].

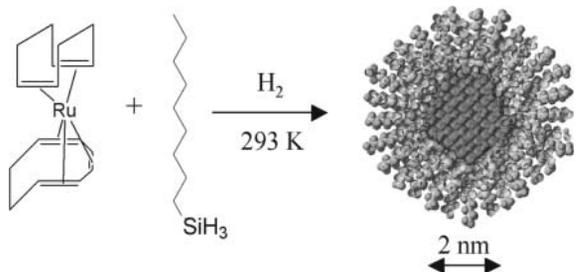


Fig. 25. Ru 나노입자의 합성^[79]

다. 녹색합성에 이용되는 나노촉매

수소화 반응 촉매로 사용되는 팔라듐, 로듐 및 루테튬 등은 고가일 뿐만 아니라 독성이 있기 때문에 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 있는 금속촉매의 개발이 필요하다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 프랑스 CNRS의 J. G. de Vries는 2009년에 FeCl₃을 EtMgCl로 환원시켜 저렴하고 독성이 없는 철 기반 나노촉매를 개발하여 이를 다양한 알켄 및 알킨의 수소화 반응 촉매로 사용하였다^[81].

Chinese Academy of Sciences의 C. Li는 2009년에 10 nm 이하의 MoS₂ 나노입자에 가시광선을 조사하면 전이금속 착물로부터 수소를 분리하는 촉매가 된다고 발표하였는데, MoS₂ 나노입자가 기존의 MoS₂/Al₂O₃ 촉매에 비해서 더 효과적으로 양성자를 환원시킨다는 사실을 확인하였다^[82].

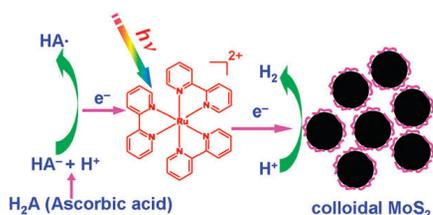


Fig. 26. 광촉매를 이용한 Ru(bpy)₃²⁺ - MoS₂ - H₂A 3성분 계로부터 H₂ 생성 메커니즘^[82]

자성 나노입자는 견고하고 합성이 용이하며 표면적이 큰 비균질 촉매 지지물이라는 점에서 기존의 지지물을 대체할 수 있는 유망한 녹색 나노물질이다. 자성 나노입자는 용매에 용해되지 않고 상자성 특성을 갖기 때문에 외부 자기장을 이용해서 반응혼합물로부터 나노촉매를 쉽게 분리할 수 있기 때문에 촉매를 여과시키는 과정도 생략할 수 있다.

Georgia Institute of Technology의 C. W. Jones는 2006년에 기능성 자성 나노입자를 단일반응기 내에서 다단 촉매반응에 사용하였고^[102] 같은 해에 University of Ottawa의 H. Alper는 실리카 코팅 페라이트 나노입자 표면에 덴드리머를 성장시킨 후 포스포산염과 로듐 착물을 결합시켜 알켄으로부터 알데히드를 합성하는 히드로포르밀화(hydroformylation) 반응 촉매로 사용하였다^[83].

University of Dublin의 S. J. Connon은 2007년에 자성 나노입자에 4-N,N-dimethylaminopyridine(DMAP)을 지지시키면 촉매활성이 우수할 뿐만 아니라 30회까지

회수와 재사용이 용이하다고 발표하였고^[84] 2009년에는 비슷한 방법으로 키랄 DMAP 촉매를 자성 나노입자에 지지시켜 거울체상 선택성을 갖는 아실화 반응(acylation) 촉매로도 사용하였다^[85].

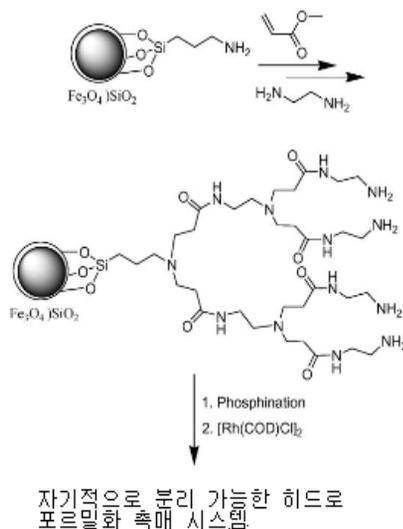


Fig. 27. 히드로포르밀화 반응의 자기적 분리가 가능한 촉매 시스템 합성^[83]

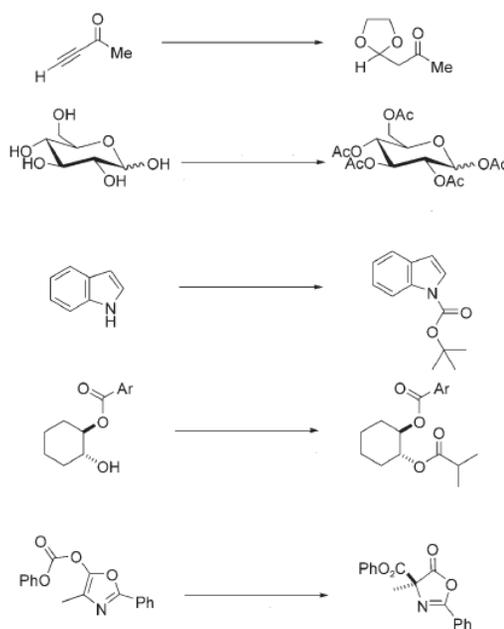


Fig. 28. Connon 촉매를 사용해서 합성할 수 있는 반응 예^[84]

라. 나노촉매반응에 마이크로파 응용

기존의 합성 공정들이 너무 느리다는 문제를 해결하기 위해서 조합화학 및 자동화 공정이 등장하였지만 이 방법들은 대부분 다량의 폐기물을 생성시키기 때문에 화학자들은 공정이 빠르면서 동시에 환경 친화적인 새로운 녹색방법을 개발해야한다는 압박을 받고 있다.

한 가지 대안으로 마이크로파(MW)에 의한 가열과 나노촉매를 결합하는 방법이 있다. MW 가열방법을 효과적으로 이용하면 수일 걸리는 반응도 수분 내로 단축시킬 수 있기 때문에 정밀화학 제품이나 나노물질 시제품을 생산하는데 중요한 공정으로 등장할 가능성이 있다^[86].

수용성 매질에 MW를 가하면 반응시간이 단축되고 균일하게 가열되며 수율과 선택성이 좋아진다^[87]. 마이크로파를 사용하면 열적효과 외에 물과 같은 극성 분자들에 대한 선택적 가열^[86], 크롬 촉매에 의한 알코올의 산화반응이나^[88], Mo나 Pd 촉매에 의한 알킬화 반응을 촉진하고^[89], MW에 둔감한 물질에 열을 전달하는 감수성이 높다는 장점 등이 있다^[90].

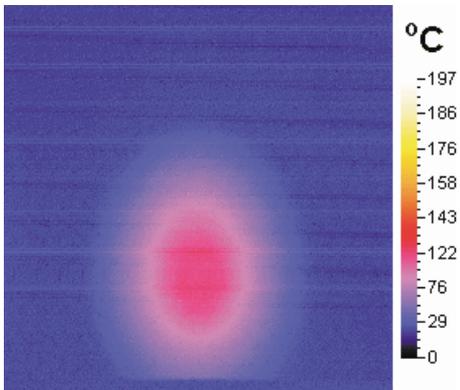


Fig. 29. 2분간 마이크로파를 조사한 후 톨루엔 용액 내 크롬 촉매(MagtrieveTM)의 온도 분포^[88]

제약 산업에 중요한 아미드는 강산이나 염기성 촉매를 사용해서 니트릴(R-C≡N)의 수화반응으로 합성되는데 강한 시약 및 촉매를 사용하고 반응조건이 까다롭기 때문에 니트릴분자에 포함된 기능성 그룹들이 손상되기 쉽다.

Universidad de Oviedo의 J. Gimeno그룹은 2008년에 물속에서 반응조건과 생성물의 수율이 우수한 수화반응 경로를 발견하였으나 고가의 루테튬 착물을 촉매

로 이용할 뿐만 아니라 결국 최종 생성물을 회수하기 위해서 독성이 강한 유기용매를 사용한다는 단점이 있다^[91].

Gimeno와는 달리 Varma는 2009년에 두 단계 반응으로 Ru(OH)_x 나노촉매를 합성하여 이를 니트릴의 수화반응 촉매로 성공적으로 이용함으로써 이 촉매 시스템이 녹색촉매라는 사실을 입증하였다. Ru(OH)_x 나노촉매는 물속에서 활성, 비활성 및 이중 고리 등 다양한 니트릴화합물들의 수화반응에 높은 촉매활성을 나타낸다^[92].

Ru(OH)_x 촉매의 장점은 외부 자기장을 이용해서 촉매의 회수와 재사용이 가능하고, 촉매반응에 MW를 조사하면 나노입자가 균질촉매 특성을 가짐으로서 반응수율이 높을 뿐만 아니라 재사용 횟수도 늘어난다는 점이다.

이중 고리분자는 생물학적 시스템에 선택적으로 활성을 줄 수 있는 중요한 화합물이다. 생체모방과 약물 특이분자 역할을 하는 이중 고리 핵은 다양한 의약품의 핵심요소로서 엄청난 기여를 하고 있다. 현재 과학자들은 이중 고리분자를 환경 친화적으로 손쉽게 합성할 수 있는 방법을 찾고 있다.

R. S. Varma는 2010년에 물속에서 MW 가열과 트리펩티드인 글루타티온 기반 나노 유기촉매를 사용해서 이중 고리화합물을 합성함으로써 글루타티온 기반 촉매가 지속 가능한 녹색촉매가 될 수 있다는 사실을 입증하였다^[93]. Varma는 글루타티온의 티올 그룹을 페라이트입자 표면의 히드록실 라디칼에 결합시켜 만든 페라이트-글루타티온 나노촉매를 사용한 Paal-Knorr 반응으로 일련의 피롤(pyrrole) 이중 고리화합물들을 효과적으로 합성하였다^[94].

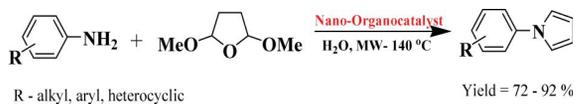


Fig. 30. 나노 유기촉매를 사용한 Paal - Knorr 반응^[93,94]

피롤 외에 피라졸(C₃H₄N₂) 유도체도 약학 분야의 중요한 물질인데 Varma는 위의 방법으로 히드라진(hydrazine : N₂H₄), 히드라지드[(R₁=O)R₂-N-N-R₃R₄] 및 1,3-diketone을 반응시킬 때 MW를 조사하면 20분 이내에 피라졸을 합성할 수 있다고 발표하였다^[93,94].

물속에서 나노촉매를 사용하는 화학반응은 지속 가능한 녹색화학 공정을 구현할 수 있는 가장 이상적인

해결책이다. 비극성 반응물들을 물과 같은 극성용매에 용해시키는 데는 본질적으로 한계가 있지만 MW를 이용하면 어느 정도 극복할 수 있다. 결국 무해한 물을 용매로 사용하고 MW 가열과 함께 나노결정 촉매 시스템을 융합하는 방법이 차세대 합성 공정을 녹색화학으로 전환하는 획기적인 수단이 될 것이다.

6. 녹색화학의 성과, 문제점 및 전망

녹색화학은 산업에 큰 기여를 하고 있다. 미국은 매년 녹색화학에 성공적으로 기여한 기업과 과학자들에게 ‘녹색화학 대통령상’을 수여하고 있다. 예를 들면, Eastman사는 2009년에 효소를 이용한 에스테르화 반응을 개발한 공로로 녹색화학상을 수상하였는데 바이오촉매를 사용하는 이 공정은 기존의 합성방법에 비해 반응조건이 온화하고 사용되는 용매와 부산물이 줄어들 뿐만 아니라 에너지가 절약되어 합성효율을 획기적으로 향상시킬 수 있었다^[2].

전 세계의 대학교, 산업체 및 연구소 과학자들의 노력으로 녹색화학이 이룩한 업적은 대단히 크지만 이러한 업적은 이 분야가 앞으로 해결해야 할 엄청난 난제들의 서막에 불과하다.

화학 공정을 개발하는 과정에서 녹색화학의 12 개의 원칙을 개별적으로 적용하는 것은 의미가 없고 12 개가 융합된 시스템을 개발해야하며, 지금까지는 한 가지 기능만을 발휘하던 촉매 시스템 대신 다 단계 반응에 모두 작용할 수 있는 다중 기능성 촉매를 개발해야 한다.

또한 화학적 합성에 주도적 역할을 하는 공유결합 대신 비 공유결합이나 반데르발스 결합력과 같은 약한 상호작용 힘을 이용하는 기술이 개발되면 강력한 공유결합의 절단이나 결합형성에 소요되는 에너지와 생성되는 폐기물을 최소화 할 수 있어서 분자 규모에서 지속 가능성에 도달할 수 있는 가능성이 높아질 것이다.

여러 세대에 걸쳐서 분자 과학자들은 새로운 분자와 소재를 발명하고 이 물질들을 사회 친화적이면서 경제적으로 제조할 수 있는 공정을 개발하였다. 녹색화학은 화학분야의 창의적 능력을 발휘해서 인류 및 나아가서 지구환경에 도움이 될 수 있는 방법들을 개발하기 위한 학문으로 자리 잡고 있다.

화학 산업체들은 녹색화학에 바탕을 둔 창의적인

방법들을 개발함으로써 경제적으로 더 많은 이익을 창출하는 동시에 환경에도 도움을 줄 수 있다는 사실을 입증하고 있다.

우리 일상에 사용되는 모든 물질들의 제조과정에는 어떤 형태로든 화학적 공정이 관여된다. 녹색기술의 중심에 있는 이산화탄소도 화석연료의 산화반응에 의해서 발생하는 물질이다. 다만, 대기 중 이산화탄소의 증가로 인한 기후변화가 피부로 느껴지면서 이를 줄이는 기술이 녹색기술을 대표하는 것으로 인식되고 있지만 녹색기술의 근본은 역시 녹색화학이다.

이명박 대통령이 2008년 8·15 경축사에서 저탄소 녹색성장을 새로운 경제발전의 비전으로 제시한 이후 우리나라도 녹색성장에 관한 관심이 커지고 있는데 여기에서 의미하는 소위 ‘저탄소 녹색기술’의 범위를 넘어서서 이 리뷰에서 소개한 녹색기술이 포함된 광의의 녹색성장 정책이 수립되어야만 할 것이다.

Reference

- [1] Horvath, I. and Anastas, P. T., Chem. Rev., 107, 2167, 2007.
- [2] Office of Pollution Prevention and Toxics, The Presidential Green Chemistry Challenge, Award Recipients, http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/docs/award_recipients_1996_2010.pdf
- [3] 조선일보, B5, 2010년 10월 22일 판.
- [4] Anastas, P. and Warner, J. C., “Green Chemistry : Theory and Practice”, Oxford University Press, New York, 1998.
- [5] Sheldon, R. A., Chem. Commun. 3352, 2008.
- [6] Sheldon, R. A., Green Chem. 9, 1273, 2007.
- [7] McCleian, P. P., Ind. Eng. Chem., 42, 2402, 1950.
- [8] Kilty, P. A. and Sachtler, W. M. H., Catal. Rev., 10, 1, 1974.
- [9] Trost, B. M., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 259, 1995.
- [10] Smith, M. B. and March, J., “Advanced organic Chemistry : Reactions Mechanisms and Structure”, Wiley & Sons Inc., New York, 5th Ed., pp. 1205 ~1209, 2001.
- [11] Epsztein, R. and Le Goff, N., Tetrahedron, 41, 5347, 1985.

- [12] Mei, C. M. and Li, C. J., *Synlett.*, 1472, 2004.
- [13] Anastas, P. and Eghali, N., *Chem. Soc. Rev.*, 39, 301, 2010.
- [14] Murai, S. et al., *Nature*, 366, 529, 1993.
- [15] Stuart, D. R. and Fagnou, K., *Science*, 316, 1172, 2007.
- [16] Ariëns, E. J., *Drug Metab. Rev.*, 15, 425, 1984.
- [17] DeVito, S. C. et al., "Designing Safer Chemicals : Green Chemistry for Pollution Prevention", ACS Symposium Series, vol. 640, 1996.
- [18] Dearden, J. C., *J. Comput. Aided Mol. Des.*, 17, 119, 2003.
- [19] Li C.-J. et al., *PNAS, USA.*, 105, 13197, 2008.
- [20] Constable, D. J. C. et al., *Green Chem.*, 4, 521, 2002.
- [21] Cave, G. W. V. et al., *Chem. Commun.*, 2159, 2001.
- [22] Jessop, P. G. et al., *Chem. Rev.*, 107, 2666, 2007.
- [23] Seddon, K. R., *Nat. Mater.*, 2, 363, 2003.
- [24] Tye, J. W. et al., *PNAS, USA.*, 102, 16911, 2005.
- [25] Pillai, C. K. S. et al., *Prog. Polym. Sci.*, 34, 641, 2009.
- [26] Renault, F. et al., *Eur. Polym. J.*, 45, 1337, 2009.
- [27] Taylor, L. D. et al., *US Pat.*, 5177262, 1993.
- [28] Trakhtenberg, S. et al., *Chem. Rev.*, 107, 2174, 2007.
- [29] Yoon, N. M. et al., *J. Org. Chem.*, 50, 2443, 1985.
- [30] Noyori, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5856, 1987.
- [31] Grubbs, R. H., *Tetrahedron*, 60, 7117, 2004.
- [32] Boethling, R. S. et al., *Chem. Rev.*, 107, 2207, 2007.
- [33] Keith, L. H. et al., *Chem. Rev.*, 107, 2695, 2007.
- [34] Anastas, P. T. and Kirchhoff, M. M., *Acc. Chem. Res.*, 35, 686, 2002.
- [35] Deetlefs, M. and Seddon, K. R., *Green Chem.*, 12, 17, 2010.
- [36] Seddon, K. R. et al., *Pure Appl. Chem.*, 72, 2275, 2000.
- [37] Trost, B. M., *Science*, 254, 1471, 1991.
- [38] Sheldon, R. A., *Green Chem.* 9, 1273, 2007.
- [39] Fannin, A. A. et al., *J. Phys. Chem.*, 88, 2614, 1984.
- [40] Deetlefs, M. and Seddon, K. R., *Green Chem.*, 5, 181, 2003.
- [41] Namboodiri, V. V. and Varma, R. S., *Tetrahedron Lett.*, 43, 5381, 2002.
- [42] Xu, D. Q., et al., *Synthesis*, 2626, 2003.
- [43] Smith, G. P., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 525, 1989.
- [44] Li, C.-J. and Chen, L., *Chem. Soc. Rev.*, 35, 68, 2006.
- [45] Plechkova, N. V. and Seddon, K. R., *Chem. Soc. Rev.*, 37, 123, 2008.
- [46] Chen, J. et al., *Green Chem.*, 7, 64, 2005.
- [47] Brennecke, J. F., *Chem. Ind.*, 831, 1996.
- [48] Eckert, A. et al., *Nature*, 383, 313, 1996.
- [49] Coleman, D. and Gathergood, N., *Chem. Soc. Rev.*, 39, 600, 2010.
- [50] Salehpour, S. and Dube, M. A., *Green Chem.*, 10, 321, 2008.
- [51] Aparicio, S. and Alcalde, R., *Green Chem.*, 11, 65, 2009.
- [52] Virost, M. et al., *J. Chromatogr., A*, 1196 - 1197, 147, 2008.
- [53] K. Reddy, C. S. et al., *Bioresour. Technol.*, 87, 137, 2003.
- [55] Leitner, W., *Green Chem.*, 11, 603, 2009.
- [56] Clark, L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 177, 6191, 1955.
- [57] Wolfson, A. et al., *Tetrahedron : Asymmetry*, 17, 2043, 2006.
- [58] Wolfson, A. and Dlugy, C., *Chem. Pap.*, 61, 228, 2007.
- [59] Gu, Y. and Jérôme, F., *Green Chem.*, 12, 1127, 2010.
- [60] Gu, Y., et al., *Adv. Synth. Catal.*, 350, 2007, 2008.
- [61] He, F. et al., *Green Chem.*, 11, 1767, 2009.
- [62] Li, M. et al., *Adv. Synth. Catal.*, 352, 519, 2010.
- [63] Tan, J.-N. et al., *Green Chem.*, 12, 908, 2010.
- [64] Lenardão, E. J. et al., *J. Braz. Chem. Soc.*, 20, 2009.
- [65] Andrade, L. H. et al., *Tetrahedron: Asymmetry*, 20, 1521, 2009.
- [66] Sinha, A. and Sharma, B. P., *Mater. Res. Bull.*, 37, 407, 2002.
- [67] Sinha, A. and Sharma, B. P., *Bull. Mater. Sci.*, 28,

- 213, 2005.
- [68] Subramanian, V. et al., Chem. Phys. Lett., 453, 242, 2008.
- [69] Coperet, C. et al., Angew. Chem., Int. Ed., 42, 156, 2003.
- [70] Polshettiwar, V. et al., Coord. Chem. Rev., 253, 2599, 2009.
- [71] Polshettiwar, V. et al., Green Chem. 11, 127, 2009.
- [72] Polshettiwar, V. and Varma, R. S., Green Chem. 12, 743, 2010.
- [73] Joo, S. H. et al., Nat. Mater., 8, 126, 2009.
- [74] Xie, X. et al., Nature, 458, 746, 2009.
- [75] Lee, I. et al., Nat. Mater., 8, 132, 2009.
- [76] Chandler, B. D. and Gilbertson, J. D., Top. Organomet. Chem., 20, 97, 2006.
- [77] Crump, C. J. et al., Top. Catal., 49, 233, 2008.
- [78] Grirrane, A. et al., Science, 322, 1661, 2008.
- [80] Pelzer, K. et al., Chem. Mater., 16, 4937, 2004.
- [80] Boualleg, M. et al., Chem. Mater., 21, 775, 2009.
- [81] Phua, P. - H. et al., Chem. Commun., 3747, 2009.
- [82] Zong, X. et al., Chem. Commun., 4536, 2009.
- [83] Abu-Reziq, R. et al., J. Am. Chem. Soc., 128, 5279, 2006.
- [84] Dalaigh, C. O. et al., Angew. Chem., Int. Ed., 46, 4329, 2007.
- [85] Gleeson, O. et al., Chem. - Eur. J., 15, 5669, 2009.
- [86] Strauss, C. R. and Varma, R. S., Top. Curr. Chem., 266, 199, 2006.
- [87] Polshettiwar, V. and Varma, R. S., Chem. Soc. Rev., 37, 1546, 2008.
- [88] Bogdal, D. et al., Tetrahedron, 59, 649, 2003.
- [89] Kaiser, N. F. K. et al., Angew. Chem., Int. Ed., 39, 3595, 2000.
- [90] Razzaq, T. et al., J. Org. Chem., 73, 6321, 2008.
- [91] Cadierno, V. et al., Chem. - Eur. J., 14, 6601, 2008.
- [92] Polshettiwar, V. and Varma, R. S. Chem. - Eur. J., 15, 1582, 2009.
- [93] Polshettiwar, V. and Varma, R. S., Tetrahedron, 66, 1091, 2010.
- [94] Polshettiwar, V. et al., Chem. Commun., 1837, 2009.