Appl. Chem. Eng., Vol. 27, No. 3, June 2016, 239-244
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2016.1031

Review

CO_2 부가반응에 적용된 Silica 담지 이온성 액체 촉매

김동우 · 김현국 · 조득희†

화학산업고도화센터, 한국화학연구원
(2016년 4월 5일 접수, 2016년 4월 25일 심사, 2016년 5월 10일 채택)

Application of Silica-supported Ionic Liquid Catalysts to Cycloaddition of CO_2

Dong-Woo Kim, Hyeon-Gook Kim, and Deug-Hee Cho†

Chemical Industry Development Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 45 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44412, Republic of Korea
(Received April 5, 2016; Revised April 25, 2016; Accepted May 10, 2016)

초 록

본 총설에서는 CO_2와 에폭시 화합물의 부가반응에서 무정형, SBA, MCM 또는 상업적으로 쉽게 이용 가능한 다양한 silica 지지체에 담지된 이온성 액체의 촉매적 적용가능성에 대하여 검토하였다. CO_2 부가반응에 의한 5원환 카보네이트의 합성에 대하여 담지된 이온성 액체의 구조적인 영향과 silica 지지체의 종류에 따른 촉매 활성을 검토한 바, 관능기 또는 금속을 보유한 이온성 액체인 경우에 촉매 성능이 개선됨을 알 수 있었다. 또한 silica에 담지된 이온성 액체(SSIL) 촉매의 재사용성과 반응메커니즘을 조사하여 제시하였다.

Abstract

The catalytic applicability of various ionic liquids immobilized on different silica-supports such as amorphous, SBA, MCM and commercial silica for the cycloaddition of CO_2 and epoxides is reviewed in this work. The effects of different structures of supported ionic liquids and silica supports in the synthesis cyclic carbonate by the cycloaddition of CO_2 have been remarked. The studies revealed that ionic liquids possessing functional groups or metals exhibited increased catalytic performance towards cyclic carbonate synthesis. Moreover, the reusability of SSIL catalyst and mechanism for the cycloaddition of CO_2 were studied.

Keywords: *carbon dioxide, cycloaddition, ionic liquid, immobilization, silica*

1. 서 론

지구의 온도를 적정하게 유지시켜주는 온실가스가 현재는 지구 환경의 최대 문제가 되고 있다. 유엔기후변화협약(UNFCCC)이 규정한 온실가스는 이산화탄소(CO_2)를 비롯해 메탄(CH_4), 이산화질소(NO_2), 과불화탄소(PFCs), 수소불화탄소(HFCs), 육불화황(SF_6)으로 6개 가스이며 이 중에서 CO_2에 의한 온실효과 기여도는 55%로 가장 큰 것으로 알려져 있다[1]. 한편, IPCC (Intergovermental Panel on Climate Change) 3차 보고서에 따르면 현 추세대로라면 2030년에는 지구의 평균 기온이 현재보다 1 ℃, 해수면이 약 20 cm, 2100년대에는 기온이 현재보다 1.4~5.8 ℃, 해수면은 최대 88 cm 상승할 것으로 전망되고 있어서[1-3] 온실가스를 줄이려는 시도가 각국에서 이루어지고 있다.

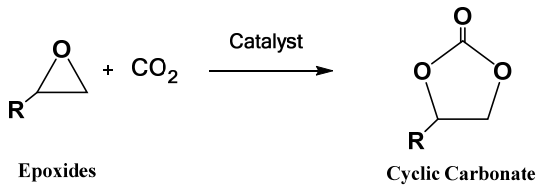
온실가스 CO_2의 저감을 위한 기술은 예측기술, 에너지원 기술, 고효율화 기술, 사후처리 기술, 무공해 산업경제 육성 기술 등이 있으며, 최근에는 사후처리 기술 중 하나인 CO_2를 포집 및 저장하여 자원화하는 CCSU (carbon capture storage and utilization) 연구가 활발히 진행되고 있다[4]. 이 중 CO_2의 자원화는 지구온난화 문제의 해결과 함께 CO_2가 보유하고 있는 풍부하고 값싼 산소와 탄소자원의 재활용 효과를 겸비하고 있어서 범세계적으로 관심이 집중되고 있다. CO_2로부터 얻을 수 있는 화합물로는 메탄올이나 일산화탄소 등의 C_1-C_2 화합물과 카르복실산 및 카보닐산과 그 유도체 등이 있다.

Scheme 1과 같이 CO_2를 에폭시 화합물과 부가반응 시켜 5원환 카보네이트를 합성하는 방법은 CO_2를 자원화시키는 기술의 하나로써 잘 알려져 있다. 이 5원환 카보네이트는 극성, 배위결합 능력, 반응활성 등이 아주 강하여 극성 용매나 전해질 등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자재료의 원료자원이나 의학재료의 중간물질 등으로 매우 유용하게 사용된다(Scheme 2)[5-7].

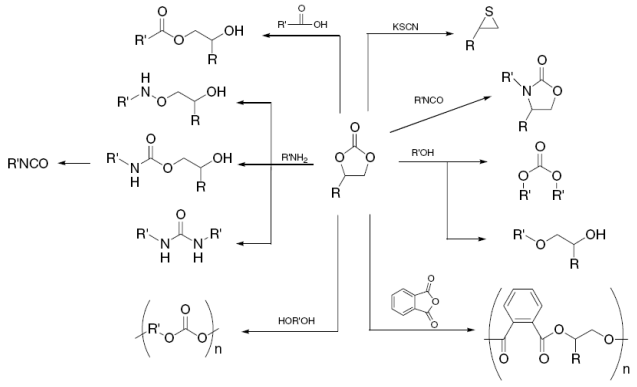
근래에 들어서 이온성 액체(ionic liquid, Figure 1)에 대한 관심이 전세계적으로 고조되고 있다. 이온성 액체는 보통의 염들이 보통 800 ℃ 이상 고온에서 녹는 데 비해 상온에서 액체 상태로 존재하는 염이다. 이온성 액체는 물처럼 많은 물질을 녹이는 능력을 가지고 있으며 휘발성이 없어서 유기용매에서 흔히 나타나는 나쁜 냄새가 나지 않는다.

† Corresponding Author: Chemical Industry Development Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 45 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44412, Republic of Korea
Tel: +82-52-241-6040 e-mail: dhcho@krict.re.kr

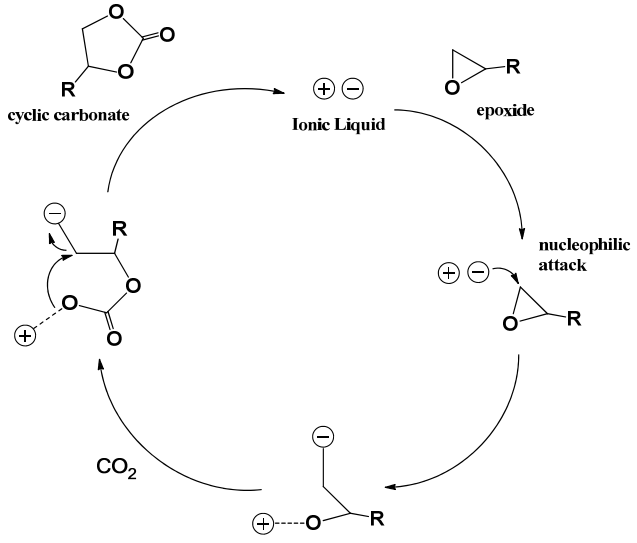
pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2016 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.



Scheme 1. Synthesis of cyclic carbonate from CO_2 and epoxides.



Scheme 2. Applications of cyclic carbonates.



Scheme 3. Common mechanism using IL for the cycloaddition of CO_2 and epoxide.

또한 폭발할 염려도 없고 환경오염도 일으키지 않는다. 이러한 특성을 가진 이온성 액체를 촉매로 이용하려는 시도가 최근 들어 활발해지고 있고, 최근 이슈가 되고 있는 온실가스의 저감차원에서 CO_2 부가반응의 예가 많이 보고되고 있다[8]. 하지만, 이온성 액체 촉매는 균일계 반응 시스템에서 사용되므로 재사용에 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하고자 고분자, silica, 점토광물 등 유무기 지지체에 이온성 액체를 담지 하여 촉매의 재사용 성능을 개선시키려는 연구가 이루어지고 있다[9].

Silica는 지구상의 무기물 중 가장 풍부한 물질이기 때문에 가격이 매우 저렴하여 상업적으로 많이 사용되고 있는 물질이다. Han[10-12]과 Wang[13,14] 등 여러 연구자들에 의해 이미다졸염 또는 4급암모늄염계 이온성 액체를 silica에 담지 시켜 SSIL (Silica-supported Ionic

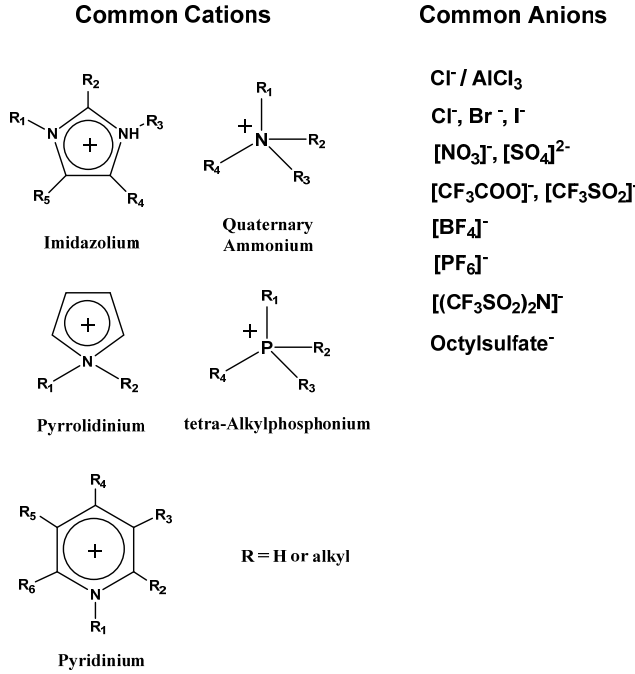


Figure 1. Commercial ionic liquids.

Liquid) 촉매를 제조하고 이를 에폭시 화합물과 CO_2의 부가반응에 적용하는 연구가 활발히 수행되고 있다. 한편, 반응메커니즘으로는 일반적으로 Scheme 3에서와 같이 이온성 액체에 의한 CO_2와 에폭시 화합물의 부가반응은 친핵성을 가지는 음이온에 의해 에폭시 화합물의 고리열림(ring opening)의 시작으로 반응이 진행되는 메커니즘이 잘 알려져 있다[15,16].

본고에서는 최근 10년 동안의 연구를 중심으로 하여 여러 가지 이온성 액체를 silica에 고정하고 이를 CO_2와 에폭시 화합물의 부가반응에 촉매로 사용하는 예에 대하여 살펴보았으며, 구조에 따른 영향, 재사용 능력 및 반응메커니즘 등을 약술하였다.

2. CO_2의 부가반응에 대한 SSIL 촉매의 영향

Wang 연구진은 4급암모늄염[13]과 이미다졸염[14] 이온성 액체를 상업적으로 쉽게 이용이 가능한 silica gel에 담지 시켜 CO_2와 PO(propylene oxide)의 부가반응에 촉매로 사용하였으며 Table 1에 그 결과를 정리하였다. Table 1에서 구조적인 영향은 먼저 silica에 담지된 이미다졸염 촉매의 음이온 영향은 전환율이 $F^- < Cl^- < Br^- \approx I^-$ 의 순서로 일반적인 할로겐의 친핵성 순서와 비슷하게 나타났다. 4급암모늄염의 경우 음이온에 따른 영향은 $[PF_6]^- < [Br]^- < [BF_4]^-$의 순서로 CO_2의 흡수능력과 일치하였다[17]. 촉매의 양이온 구조에 따른 영향은 이미다졸염의 경우 알킬기의 길이가 methyl에서 butyl로 변하여도 촉매의 활성이 일정하였다. 그리고 Wang 연구진은 주요 부반응을 Scheme 4와 같이 제시하였는데, 이성화에 의한 알데히드 및 케톤과 물에 의한 2가 알코올의 생성을 보고하였다.

한편, Park 연구진은 다양한 silica와 여러 가지 이온성 액체를 담지하여 촉매를 제조하고 CO_2 전환반응에 사용하였다. Park과 Udayakumar [18-20] 연구진은 CO_2와 AGE (allyl glycidyl ether)의 부가반응에 의한 AGC (allyl glycidyl carbonate)의 합성에서 결정성 구조 또는 무정형 silica를 합성하여 이온성 액체의 지지체로 사용하였으며 결정성 구

Table 1. Performance of Commercial Silica-supported IL Catalysts

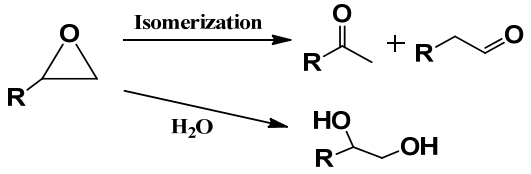
Catalyst name	Catalyst mol%	Temp. (℃)	Time (h)	Pressure (MPa)	X_{PO}[a] (%)	S_{PC}[b] (%)	Y_{PC} (%)	Year	Ref.
n-Bu_4NF/SiO_2					98	86	84		
n-Bu_4NCl/SiO_2					99	90	90		
n-Bu_4NBr/SiO_2					99	98	97		
n-Bu_4NI/SiO_2	1	150	10	8	98	98	96	2006	13
Me_4NBr/SiO_2					98	98	96		
Et_4NBr/SiO_2					98	98	96		
n-Pr_4NBr/SiO_2					99	97	97		
$[C_4\text{-mim}]^+$ $[BF_4]^-/SiO_2$					97	99	96		
$[C_4\text{-mim}]^+$ $[PF_6]^-/SiO_2$	1.8	160	4	8	95	98	93	2007	14
$[C_4\text{-mim}]^+$ Br^-/SiO_2					98	97	95		

[a]PO : propylene oxide.
[b]PC : propylene carbonate.

Table 2. Performance of MCM41 Supported IL Catalysts

Catalyst name	Catalyst amount (g)	Temp. (℃)	Time (h)	Pressure (MPa)	X_{AGE}[a] (%)	S_{AGC}[b] (%)	Y_{AGC} (%)	Year	Ref.
TEA-MS41(6)					35.4	91.2	32.3		
THA-MS41(6)	0.5	110	6	0.76	9.3	95.3	8.9	2008	18
TEAA-MS41(6)					5.1	78.2	4.0		
n-EImBr-MS41					98.9	90.4	89.4		
n-PImBr-MS41	0.5	110	6	1.65	99.1	97.9	97.0	2009	19
n-BImBr-MS41					99.3	98.2	97.5		

[a]AGE : allyl glycidyl ether.
[b]AGC : allyl glycidyl carbonate.



Scheme 4. Possible side reactions.

조를 가지는 MCM41 (Mobil Composition of Matter No. 41)에 담지한 이온성 액체 촉매의 구조에 따른 반응활성을 정리하여 Table 2에 나타내었다.

MCM41에 담지된 4급암모늄염의 구조변화에 따른 촉매활성은 TEA-MS41(6)가 가장 높은 반응활성을 나타냈다. 이러한 성능차이는 담지된 4급암모늄염 양의 영향으로 (0.39 mmol/g) TEA-MS41(6) >> (0.10 mmol/g) THA-MS41(6) > (0.03 mmol/g) TEAA-MS41(6)와 같이 담지된 양의 순서와 촉매활성 순서가 일치하였다. Table 2에서 이미다졸염이 고정화된 경우 4급암모늄염의 경우보다 매우 높은 활성을 나타내고 있는데 담지된 이미다졸염의 양이 (2.77 mmol/g) n-EImBr-MS41, (2.66 mmol/g) n-PImBr-MS41 및 (2.93 mmol/g) n-BImBr-MS41으로 4급암모늄염 보다 높기 때문이며 이러한 결과는 CO_2와 AGE의 부가반응에서 담지된 이온성 액체 양의 중요성을 보여준다. 한편, MCM41에 담지된 이미다졸염의 양이온 알킬기의 길이가 ethyl에서 butyl로 길어질수록 AGC의 수율이 증가하였다. 이러한 현상은 양이온의 알킬기의 길이가 길어질수록 유도효과(+inductive effect)에 의한 N^+ 원자의 전자밀도의 증가와 입체장애에 의해 에폭시 화합물의 고리 열림을 촉진하는 음이온이 양이온으로부터 더 자유롭게 움직이기 때문에 촉매의 활성이 증가하는 것으로 판단된다.

CO_2와 AGE의 부가반응에 의한 AGC의 합성에서 무정형 silica에 담지된 이미다졸염 촉매의 활성을 Table 3에 나타내었다. 특정한 결정구조를 가지는 MCM41과 같은 silica의 합성은 계면활성제(surfactants) 등 값비싼 시약을 사용하기 때문에 무정형 silica의 합성은 경제적인 측면에서 장점이 있다. 무정형 silica에 담지된 이온성 액체 촉매는 이온성 액체가 기능화된 유기실란(ionic liquid-functionalized organosilane, IFMS)과 silica원으로 TEOS (tetraethyl orthosilcate)의 탈수반응에 의해 합성된다. Table 3에서는 IFMS와 TEOS의 비에 따른 촉매의 활성비교를 나타내었다. 반응활성은 91.7% (4.5) > 86.3% (6.0) > 81.2% (7.5)의 순서로 IFMS/TEOS의 비가 낮을수록 높은 활성을 보여주고 있는데 이것은 촉매의 합성에서 IFMS의 사용량이 적을수록 친수성을 가지는 실란올기(silanol group)가 적어서 부반응을 야기하는 H_2O의 물리적 흡착 양을 줄이기 때문이다.

Park과 Han[12-14] 연구진은 이미다졸염과 특수한 관능기 또는 금속을 가지고 있는 이미다졸염을 상업적으로 쉽게 이용이 가능한 silica에 담지하여 AGE와 CO_2의 부가반응에 촉매로 사용하였다. 먼저 silica에 담지된 이미다졸염 이온성 액체(IMISs) 촉매의 구조적인 영향은 음이온의 경우 친핵성이 클수록, 양이온의 경우 알킬기의 길이가 ethyl에서 butyl로 길수록 반응활성은 증가하였으며, propyl기를 가지는 IMIS4가 가장 높은 TON을 나타내었다(Table 4). 한편, Han 연구진은

Table 3. Performance of Amorphous Silica-supported IL Catalysts[20]

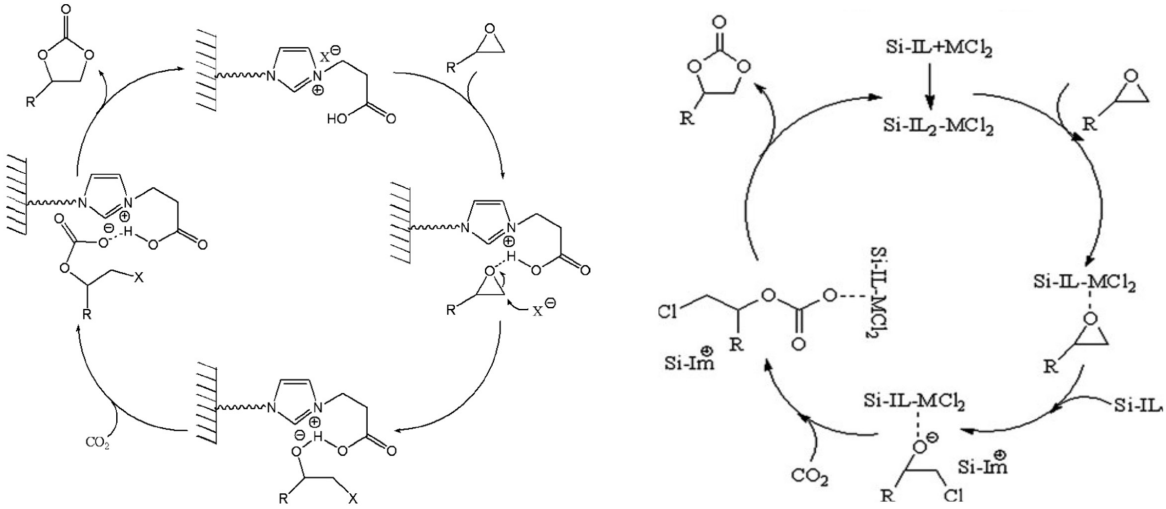
Catalyst name	IFMS[a]/TEOS[b]	Catalyst amount (g)	Temp. (℃)	Time (h)	Pressure (MPa)	X_{AGE}[c] (%)	S_{AGC}[d] (%)	Y_{AGC} (%)	Year
	4.5					99.1	92.5	91.7	
BImBr-SO_2	6.0	0.5	110	6	3.55	98.9	87.3	86.3	2009
	7.5					91.7	88.5	81.2	

[a]IFMS : ionic liquid-functionalized organosilane.
[b]TEOS : tetraethyl orthosilicate.
[c]AGE : allyl glycidyl ether.
[d]AGC : allyl glycidyl carbonate.

Table 4. Performance of Commercial Silica-supported IL and Functionalized IL Catalysts

Catalyst name (structure)	Temp. (℃)	Time (h)	Pressure (MPa)	X_{AGE}[a] (%)	S_{AGC}[b] (%)	TON[c]	Year	Ref.
IMIS2 (butyl, Cl^-)				20.6	100	17.7		
IMIS3 (butyl, Br^-)				76.6	96.5	45.5		
IMIS4 (propyl, Br^-)		3	0.76	74.6	98.0	55.1	2009	10
IMIS5 (ethyl, Br^-)	110			67.5	95.2	41.1		
IMIS6 (butyl, I^-)				77.8	100	48.2		
IMIS2 (butyl, Cl^-)		6	0.76	36.4	100	31.3		
CILCl-Si (carboxyl group, Cl^-)		6	0.86	71.0	93.0	143	2011	11
Si-IL-Zn (methyl, Cl^-)		6	0.86	74.7	96	99	2011	12

[a]AGE : allyl glycidyl ether.
[b]AGC : allyl glycidyl carbonate.
[c]TON : Turnover number = number of moles of product / mole of immobilized IL.



Scheme 5. Proposed mechanism for the cycloaddition of CO_2 and epoxide : (a) CILCl-Si and (b) Si-IL-M catalyst.

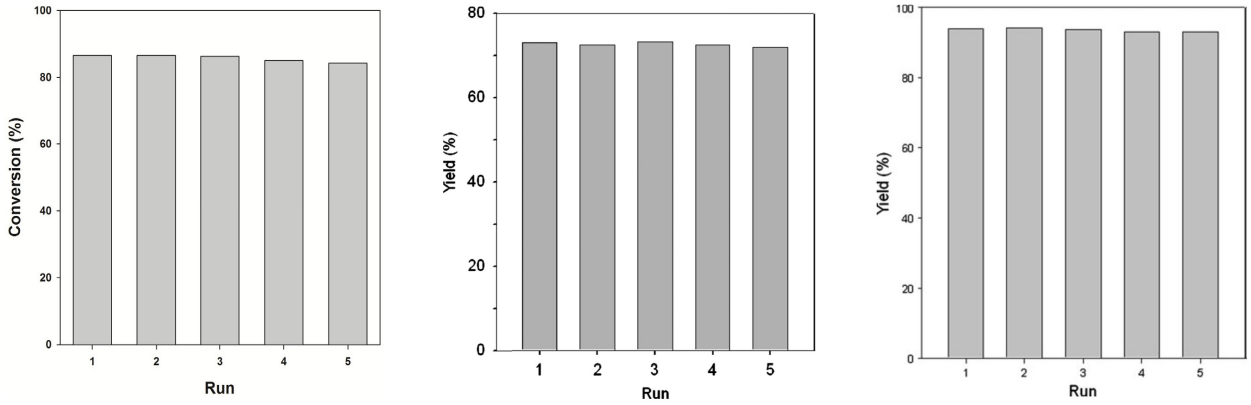
이온성 액체가 보유한 관능기 또는 금속에 따라 촉매활성의 증가를 시도하였다. Table 4에서 carboxyl기를 보유한 CILCl-Si 촉매(conversion of AGE = 71.0%, TON = 143)와 Zn 금속을 보유한 Si-IL-Zn 촉매(conversion of AGE = 74.7%, TON = 99)가 같은 음이온을 가지는 IMIS2 촉매(conversion of AGE = 36.4%, TON = 31.3)의 반응활성에 비해 2배 이상 높은 것을 알 수 있다. 이러한 촉매의 활성 증가는 CILCl-Si (Scheme 5 (a)) 촉매가 보유한 carboxyl기의 수산기(-OH) 또는 Si-IL-Zn (Scheme 5 (b)) 촉매가 보유한 Zn 금속이 에폭시 화합물의 O원자를 공격하고 음이온이 에폭시 화합물의 고리열림(ring opening)을 동시에 진행하는 상승효과(synergy effect)에 의한 반응메커니즘으로 설명이 가능하였다. 또한 각 촉매의 재사용 결과를 Figure 2 (IMIS3), 3 (CILBr-Si) 및 4 (Si-IL-Zn)에 나타내었는데 5번의 연속적인 촉매 재사용에도 촉매활성은 크게 변하지 않았다.

Park과 Dharman[21] 연구진은 이미다졸염계 이온성 액체를 네 가지 다른 상업용 silica (commercial silica, CS), 무정형 silica (amorphous silica, AS), SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) 및 MCM-41을 지지

Table 5. The Textural Property and Catalytic Activities of Immobilized IL on Different Supports[21]

Catalyst name (silica source)	S_{BET}[a] (m^2/g)	D_p[b] (nm)	Time (min)	Pressure (MPa)	X_{PGE}[c] (%)	S_{PGC}[d] (%)	Year
CS-BImBr (commercial)	101	7.9			73.6	100	
AS-BImBr (amorphous)	477	4.2	15	0.97	80.0	100	2011
SBA-BImBr (SBA-15)	856	4.7			77.3	100	
MCM-BImBr (MCM-41)	614	2.2	30		9.5	77.1	

[a]BET surface area.
[b]Average pore diameter measured by N_2 adsorption using BJH method.
[c]AGE : phenyl glycidyl ether.
[d]AGC : phenyl glycidyl carbonate.



(a) (b) (c)

Figure 2. Recycling test of (a) IMIS3 at 110 ℃ under 0.76 MPa for 3 h (b) CILBr-Si at 110 ℃ under 0.86 MPa for 6 h and (c) Si-IL-Zn at 110 ℃ under 0.86 MPa for 6 h.

체로 사용하여 담지 촉매를 제조하고 microwave 반응기를 이용한 CO_2와 에폭시 화합물의 부가반응에서 네 가지 다른 담지 촉매의 성능을 비교하였다. Table 5에서는 CS-BImBr, AS-BImBr과 SBA-BImBr 촉매가 MCM-BImBr 보다 매우 높은 PGE (phenyl glycidyl ether)의 전환율을 나타내고 있다. 이것은 촉매의 표면적 영향보다는 기공의 직경이 클수록 PGC (phenyl glycidyl carbonate)에 대한 기하학적 선택성(geometry-based selectivity)이 커지기 때문이다.

3. 결 론

CO_2와 에폭시 화합물과 부가반응에 의한 5원환 카보네이트를 합성 기술은 지구온난화의 주범인 CO_2를 자원화하는 방법 중 하나로써 지구온난화 문제의 해결과 함께 CO_2가 보유하고 있는 풍부하고 값싼 산소와 탄소자원의 재활용 효과의 장점을 가지고 있다. 친환경 물질인 이온성 액체를 촉매로 이용한 CO_2 부가반응의 예가 많이 보고되고 있지만 재사용에 어려움이 있다. 본 총설에서는 이러한 이온성 액체의 단점을 극복하기 위해 불균일계 촉매 시스템 방법 중 하나인 silica에 담지된 이온성 액체 촉매에 대하여 알아보았으며 CO_2 부가반응의 메커니즘을 조사하였다. 특히 담지된 이온성 액체의 구조와 지지체인 silica의 종류에 따라 촉매성능에 미치는 영향을 확인하였으며 CO_2의 부가반응에서 silica에 담지된 이온성 액체 촉매는 불균일 촉매처럼 재사용이 가능한 점을 제시하였다.

감 사

본 연구는 한국화학연구원에서 지원하는 주요사업(과제번호 : SI1510)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

1. D. G. Gavin and C. J. Bower, Options for reducing greenhouse gases in the global environment, Proc. of the JAPAN-EC, Japan (1991).
2. S. Inoue, T. Tsuruta, and H. Koinuma, Copolymerzation of carbon dioxide and epoxide, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **7**(4), 287-292 (1969).
3. S. Inoue and N. Yamazaki, *Organic and Bioorganic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodansha Ltd., Tokyo (1981).
4. S. H. Cho, B. C. Bai, H. R. Yu, and Y. S. Lee, Carbon capture and CO_2/CH_4 separation technique using porous carbon materials, *Appl. Chem. Eng.*, **22**(5), 343-347 (2011).
5. U. Romano, Dimethyl carbonate and its production technology, *Chim. Ind.*, **75**, 303-306 (1993).
6. A. A. G. Shaikh and S. Sivaram, Organic carbonates, *Chem. Rev.*, **96**(3), 951-976 (1996).
7. K. Weissermel and H. J. Arpe, *Industral Organic Chemestry*, 3rd ed., Wiley-VCH, New York (1997).
8. C. E. Song, W. H. Shim, E. J. Roh, and J. H. Choi, Scandium (III) triflate immobilized in ionic liquids: A novel and recyclable cata-

lytic system for Friedel-Crafts alkylation of aromatic compounds with alkenes, *Chem. Commun.*, **17**, 1695-1696 (2000).
9. D. W. Kim, R. Roshan, J. Tharun, K. A. Cherian, and D. W. Park, Catalytic applications of immobilized ionic liquids for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides, *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(11), 1973-1984 (2013).
10. L. Han, S. W. Park, and D. W. Park, Silica grafted imidazolium-based ionic liquids: efficient heterogeneous catalysts for chemical fixation of CO_2 to a cyclic carbonate, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 1286-1292 (2009).
11. L. Han, H. J. Choi, S. J. Choi, B. Liub, and D. W. Park, Ionic liquids containing carboxyl acid moieties grafted onto silica: Synthesis and application as heterogeneous catalysts for cycloaddition reactions of epoxide and carbon dioxide, *Green Chem.*, **13**, 1023-1028 (2011).
12. L. Han, M. S. Park, S. J. Choi, Y. J. Kim, S. M. Lee, and D. W. Park, Incorporation of metal ions into silica-grafted imidazolium-based ionic liquids to efficiently catalyze cycloaddition reactions of CO_2 and epoxides, *Catal. Lett.*, **142**, 259-266 (2012).
13. J. Q. Wang, D. L. Kong, J. Y. Chen, F. Cai, and L. N. He, Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under supercritical conditions, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **249**, 143-148 (2006).
14. J. Q. Wang, X. D. Yue, F. Cai, and L. N. He, Solventless synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides catalyzed by silica-supported ionic liquids under supercritical conditions, *Catal. Commun.*, **8**, 167-172 (2007).
15. Y. Kishimoto and I. Ogawa, Amine-catalyzed, one-pot coproduction of dialkyl carbonates and 1,2-Diols from epoxides, alcohols, and carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 8155- 8162 (2004).
16. J. W. Huang and M. Shi, Chemical fixation of carbon dioxide by $NaI/PPh_3/PhOH$, *J. Org. Chem.*, **68**, 6705-6709 (2003).
17. H. Kawanami, A. Sasaki, K. Matsui, and Y. Ikushima, A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO_2-ionic liquid system, *Chem. Commun.*, **7**, 896-897 (2003).
18. S. Udayakumar, S. W. Park, D. W. Park, and B. S. Choi, Immobilization of ionic liquid on hybrid MCM-41 system for the chemical fixation of carbon dioxide on cyclic carbonate, *Catal. Commun.*, **9**, 1563-1570 (2008).
19. S. Udayakumar, M. K. Lee, H. L. Shim, S. W. Park, and D. W. Park, Imidazolium derivatives functionalized MCM-41 for catalytic conversion of carbon dioxide to cyclic carbonate, *Catal. Commun.*, **10**, 659-664 (2009).
20. S. Udayakumar, V. Raman, H. L. Shim, and D. W. Park, Cycloaddition of carbon dioxide for commercially-imperative cyclic carbonates using ionic liquid-functionalized porous amorphous silica, *Appl. Catal. A: Gen.*, **368**, 97-104 (2009).
21. M. M. Dharman, H. J. Choi, D. W. Kim, and D. W. Park, Synthesis of cyclic carbonate through microwave irradiation using silica-supported ionic liquids: Effect of variation in the silica support, *Catal. Today*, **164**, 544-547 (2011).