

CO₂로부터 5원환 탄산염의 화학적 고정화 반응을 위한 Metal-Organic Frameworks의 촉매적 응용

지훈 · 카나가라지 나빈 · 김동우[†] · 조득희[†]

한국화학연구원 정밀화학융합기술연구센터
(2020년 4월 16일 접수, 2020년 5월 3일 심사, 2020년 5월 13일 채택)

Catalytic Application of Metal-Organic Frameworks for Chemical Fixation of CO₂ into Cyclic Carbonate

Hoon Ji, Kanagaraj Naveen, Dongwoo Kim[†], and Deug-Hee Cho[†]

Center for Advanced Specialty Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology, 45 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44412, Republic of Korea

(Received April 16, 2020; Revised May 3, 2020; Accepted May 13, 2020)

초 록

CO₂로부터 5원환 탄산염의 합성은 지구 온난화를 문제를 해결하고 정밀한 화학 물질을 생산하는 유망한 방법 중 하나이다. 본 총설에서는 CO₂와 에폭시 화합물로부터 5원환 탄산염 합성을 위한 다공성 결정 물질인 metal-organic framework (MOF)의 촉매로써 적용 가능성에 대해 검토하였다. CO₂와 에폭시 화합물의 부가 반응에 대하여 MOF의 구조적 기능과 그에 따른 불균일계 촉매로써의 활성을 조사하였다. 그 결과, 5원환 탄산염 합성에서 MOF 촉매의 산점(acidic site)과 친핵체(nucleophile)의 상승효과(synergistic effect)에 의하여 반응성이 높아지는 것을 확인하였다. 또한 CO₂의 부가반응에서 설계된 MOF의 구조에 대한 영향과 반응메커니즘을 조사하여 제시하였다.

Abstract

The chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates is considered to be one of the most promising way to alleviate global warming and produce fine chemicals. In this work, the catalytic applicability of metal-organic frameworks (MOFs) as porous crystalline materials for the synthesis of five-membered cyclic carbonate from CO₂ and epoxides was reviewed. In addition, we have briefly classified the materials based on their different structural features and compositions. The studies revealed that MOFs exhibited good catalytic performance towards cyclic carbonate synthesis because of the synergistic effect between the acid sites of MOFs and nucleophile. Moreover, the effect of structure of designed MOFs and mechanism for the cycloaddition of CO₂ were suggested.

Keywords: CO₂, Metal-organic framework, Cycloaddition, Synergistic effect

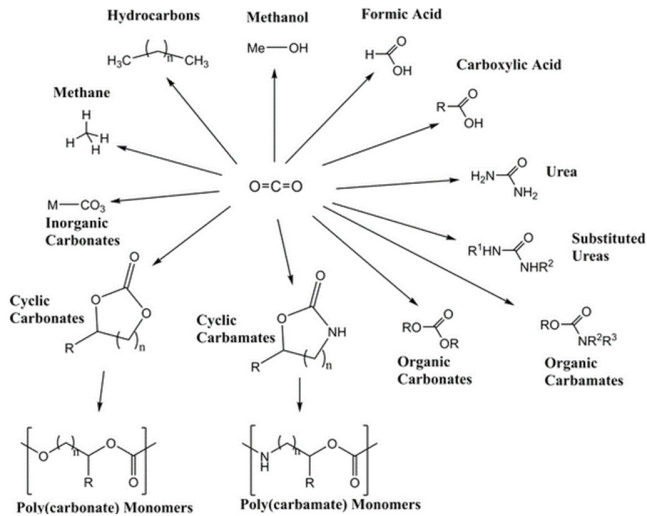
1. 서 론

유엔기후변화협약(United Nations Framework Convention on Climate Change)이 규정한 온실가스는 이산화탄소(CO₂)를 비롯하여 메탄(CH₄), 이산화질소(NO₂), 과불화탄소(PFCs), 수소불화탄소(HFCs), 육불화황(SF₆) 등 6개 가스이다. 이 중에서 CO₂에 의한 온실효과 기여도는 55%로 가장 큰 것으로 알려져 있으며, CO₂의 증가는 지구의 기

후변화가 직면한 최대 문제 중 하나이다[1,2]. CO₂를 저감하기 위하여 화석연료 사용의 대안으로 바이오매스, 풍력, 수력, 지열 및 원자력과 같은 대체 에너지 자원을 찾는데 많은 노력을 기울이는 상황이다. 하지만 발전량의 많은 부분을 차지하는 원자력의 경우, 안전성 유지 및 세계적 탈원전 추세와 같은 문제점이 있으며, 신재생에너지의 경우 상대적으로 적은 발전량, 높은 비용, 그리고 지역에 따른 에너지 수급의 불균형이 있을 수 있다. 이를 고려하면 화석연료를 기반으로 한 에너지 공급을 탈피하기는 쉽지 않다[3].

최근 CO₂의 저감을 위한 기술은 예측 기술, 에너지원 기술, 고효율 화학 기술, 무공해 산업경제 육성 기술 등이 있으며, 사후처리 기술 중 하나인 탄소를 포집 및 저장하여 자원화하는 carbon capture storage and utilization (CCSU) 연구가 활발히 진행되고 있다[4]. 한편, 탄소 포집 및 저장(CCS) 기술은 인위적으로 CO₂ 배출을 줄이는 유망한 경로

[†] Corresponding Author: Korea Research Institute of Chemical Technology, Center for Advanced Specialty Chemicals, 45 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44412, Republic of Korea
Tel: +82-52-241-6040
e-mail: D.-H. Cho: dhcho@kriect.re.kr, D. Kim: dwkimcat@kriect.re.kr

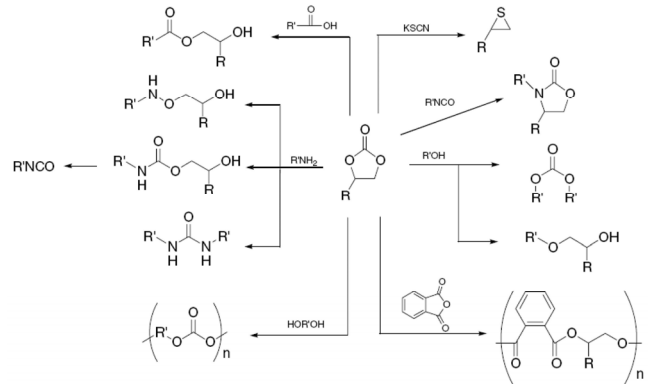
Scheme 1. Organic chemicals using CO₂ as C1 building block[8].Scheme 2. Preparation of cyclic carbonate from CO₂ and epoxides using MOFs.

라고 제안되었다[4,5]. CO₂를 포집 및 저장하기 위해서는 값비싼 흡착제, 지역적 한계 및 복잡한 인프라와 같은 다양한 문제를 갖고 있어 효율적인 측면에서 여전히 갈 길이 멀다.

여기서, CCU 기술은 에너지와 재화를 생산할 때에 화석연료를 투입 요소로 사용하는 기존의 생산공정이 아니라, 대표적 온실가스인 CO₂를 투입 요소로 이용하는 생산공정으로서, CCU 기술은 산업의 생산 구조에 변화를 가져와서 탄소자원의 선순환을 형성하는 기술이다. 따라서 CO₂의 자원화는 지구온난화 문제의 해결과 함께 CO₂가 보유하고 있는 풍부하고 저렴한 탄소자원의 재활용 효과를 겸비하고 있어서 세계적인 관심이 집중되고 있다[6-8]. 대표적인 CO₂를 화학적 고정 방법은 CO₂의 개질(reforming)을 통해 일산화탄소(CO)로 전환하여 메탄, 메탄올, 포름산 및 카복실산과 같은 화합물질을 합성하는 경로이다(Scheme 1). 하지만 CO로 개질을 위한 CO₂의 환원은 +805 kJ/mol의 C=O 결합 엔탈피(enthalpy) 장벽을 넘어야 하며, 이를 위해선 높은 에너지가 요구되어 경제적으로 비효율적이다[9].

Scheme 2와 같이 CO₂를 에폭시 화합물과 반응시켜 5원환 탄산염의 합성은 CO₂를 정밀화학 물질로 고정시키는 가장 효율적인 반응 중 하나이며, 5원환 탄산염은 극성, 배위결합 능력, 반응 활성 등이 아주 강하여 극성 용매나 전해질 등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자 재료의 원료자원이나 의학 재료의 중간물질 등으로 매우 유용하게 사용된다(Scheme 3)[10-12].

이러한 CO₂를 이용한 5원환 탄산염 합성은 이온성 액체, 전이금속 착물 및 유기 촉매와 같은 균일계 촉매에서 큰 발전을 이뤘으나, 분리와 촉매 회수 및 재사용이 어려운 단점이 있었다[13-15]. 이러한 단점을 극복하고자 고분자, 점토, 규산염, 실리카 등 다종의 유·무기 및 다공성 지지체에 이온성 액체를 담지 하여, 불균일계 촉매로써 재사



Scheme 3. Applications of five-membered cyclic carbonates[10-12].

용 성능을 개선시키려는 연구가 이루어지고 있다[16]. 최근 CO₂의 전환 반응에서 다공성 결정구조의 물질인 metal-organic framework (MOF)가 활성이 우수하고 반응혼합물로부터 분리가 쉬운 불균일계 촉매 후보군으로써 주목받고 있다. MOF는 골격을 이루는 다종의 유기 리간드와 이를 상호 연결하는 금속이온 혹은 금속클러스터의 배위결합을 통해 자가조립(self-assembly)하여 결정구조화된 물질이다. 이러한 MOF의 구조는 배위구조에 따른 2차합성단위(secondary building unit, SBU)와 리간드의 모양 및 크기에 따라 다양한 조합이 가능하며, 규칙적인 위상관계(topology)를 통해 크기 조절이 가능한 나노 세공 혹은 나노채널과 넓은 내부 표면적을 갖고 있다[17,18]. 이 같은 특징을 지닌 MOF는 내부가 노출된 열린 구조와 활용 가능한 표면의 화학적 특성들을 적절하게 설계할 수 있으며, 이를 바탕으로 다양한 분야에 적용이 가능한 장점이 있다.

본 총설에서는 최근 10년 동안의 연구를 중심으로 MOF 촉매의 구조적 기능과 설계에 초점을 맞추고 MOF를 촉매로 사용하여 에폭시 화합물로부터 CO₂ 부가반응에 의한 5원환 탄산염 합성에서 MOF의 구조에 따른 영향과 반응메커니즘 등을 요약하였다.

2. CO₂로부터 5원환 탄산염 합성에 대한 MOF 촉매의 영향

MOF의 구조적 특징을 결정하는 금속이온 또는 금속클러스터로 구성된 무기마디(inorganic node)와 기능화가 가능한 리간드는 서로간의 특징에 따라 다양한 촉매반응의 활성점(active site)으로 활용이 가능하다. 예를 들어, MOF의 무기마디 구성에 대해 coordinatively unsaturated sites (CUS)와 그의 유도체에 따라 Lewis 또는 Brønsted acids의 산-촉매로 적용이 가능하며, 아민과 같은 작용기를 유기 리간드에 도입하여 염기-촉매로써 사용할 수 있다[19]. 이러한 MOF를 촉매로 사용한 몇 가지 반응들의 예들을 Table 1에 나타내었다[20-26].

한편, Scheme 4에서와 같이 일반적으로 에폭시 화합물의 CO₂ 부가반응은 이온성 액체의 친핵성을 갖는 음이온에 의한 에폭시 화합물의 고리 열림(ring opening)으로 반응이 시작된다[27,28]. 최근 연구에서는 특수한 산성과 염기성 관능기를 동시에 보유하는 촉매를 통해, CO₂로부터 5원환 탄산염의 합성에 있어 상승효과(synergistic effect)로 높은 활성을 보이는 촉매 설계에 관한 연구들을 보고되고 있다[16,17]. 이러한 CO₂와 에폭시 화합물을 이용한 5원환 탄산염 합성에서 MOF를 촉매로 사용함에 대하여, MOF의 무기마디와 친핵성 조촉매를 함께 사용하는 경우, MOF 자체의 구조적 특징에 기인한 촉매적

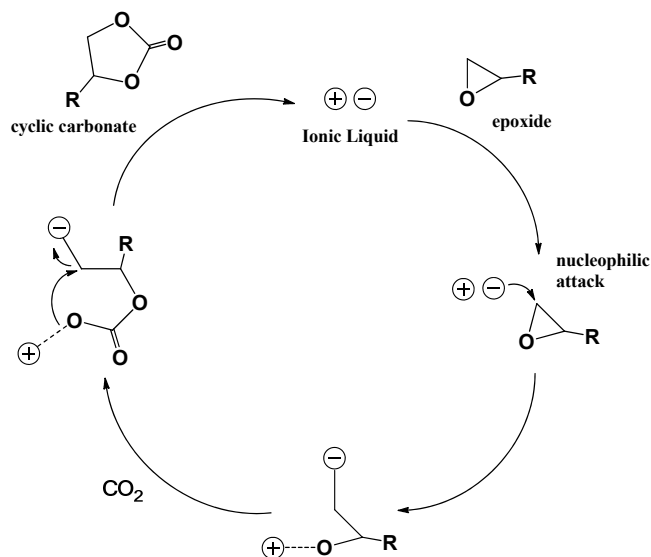
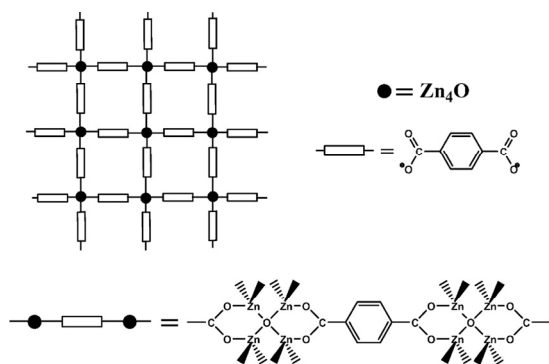
Table 1. Catalytic Reactions of MOFs

Reactions	MOFs	Refs.
Epoxidation of olefin	Co(sal)(H ₂ O)(py) ₃	20
Cyanosilylation of aldehyde	[Cd(bpy) ₂](NO ₃) ₂	21
Friedel-Craft benzylation	MIL-100(Fe)	22
Knoevenagel condensation	MIL-101(Cr)	23
Isomerization	Cu ₃ (btc) ₂	24
Cycloaddition of citronella	UiO-66	25
Michael addition	Ni ₂ DHTP	26
Transesterification reaction	IRMOF-1, IRMOF-10	26

Table 2. Cycloaddition of CO₂ with Propylene Oxide Using MOF-5 Catalyst[29]^a

Entry	Catalyst	Ammonium salts	Yield ^c (%)
1	MOF-5	None	0.1
2	MOF-5	Me ₄ NCl	0.1
3	MOF-5	Me ₄ NBr	0.25
4	MOF-5	Et ₄ NBr	27.1
5	MOF-5	<i>n</i> -Pr ₄ NBr	60.2
6	MOF-5	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	97.6
7	None	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	7.2
8	BDC ^b	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	6.5
9	ZnCl ₂ ^b	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	95.2
10	MOF-5 (2 nd)	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	96.0
11	MOF-5 (3 rd)	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	96.0

^a PO (20 mmol), ammonium salts (2.5 mol%), 0.1 g MOF-5, 6 MPa, 50 °C, 4 h.
^b The amount of BDC and ZnCl₂ was 0.1 g. ^c Determined by GC with an internal standard.

Scheme 4. Common mechanism using IL for the cycloaddition of CO₂ and epoxide[27,28].

Scheme 5. Structure of the MOF-5 framework[29].

활성, MOF 내부 촉매의 고정화, 그리고 MOF의 합성 후 기능화(post-synthetic functionalization)하여 상승효과(synergistic effect)를 갖는 촉매 설계에 관한 연구들이 활발히 이루어지고 있다.

2.1. MOF와 조촉매를 이용한 5원환 탄산염 합성에 대한 촉매 반응

Scheme 5와 같이 1999년 Yaghi 연구진들에 의해 소개된 MOF-5는, Zn₄O 클러스터의 무기마디로 구성된 카복실레이트화 아연(zinc car-

boxylate)화합물로서, 구조적 명료성과 간결성으로 인해 지난 20여 년 간 대표 MOF로 잘 알려져 왔다. Han 연구진[29]은 MOF-5를 촉매와 4급 암모늄 염[quaternary ammonium salts, Me₄NCl, R₄NBr (R = Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu)] 계열의 이온성 액체를 조촉매로 사용하여 CO₂와 propylene oxide (PO)의 부가 반응에 의해 propylene carbonate (PC) 합성을 시도했으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2와 같이 CO₂와 PO로부터 PC 합성에서 MOF-5를 촉매로 단독 사용하였을 경우에는 반응성이 없다(Entry 1). 하지만 조촉매 4급 암모늄 염을 함께 사용하였을 경우 반응성이 증가함을 알 수 있다. CO₂와 PO로부터 PC 합성에 4급 암모늄 염의 구조에 따라 촉매의 활성이 달랐으며(Entry 2-6), 특히 4급 암모늄 염의 양이온 알킬기의 길이가 methyl에서 butyl로 길어질수록 PC의 수율이 증가한다. 이는 양이온의 알킬기의 길이가 길어질수록 입체 장애(steric hindrance)에 의해 PO의 고리 열림을 촉진하는 음이온(Br⁻)이 양이온으로부터 더 자유롭게 움직이기 때문에 촉매의 활성이 증가하는 것이다. 한편, CO₂와 PO로부터의 PC 합성에서 MOF-5와 *n*-Bu₄NBr를 조촉매로 사용하였을 경우 반응메커니즘을 규명하기 위하여, 조촉매 *n*-Bu₄NBr를 단독으로 또는 benzene-1,4-dicarboxylic acid (BDC)를 함께 PC 합성에서 촉매로 사용하였다. 그 결과 촉매 *n*-Bu₄NBr를 단독으로 사용하거나 BDC를 함께 촉매로 사용한 경우에는 PC의 수율이 각각 7.2% (Entries 7) 및 6.5% (Entries 8)으로 매우 낮은 반면, ZnCl₂/*n*-Bu₄NBr (Entries 9)의 경우에는 활성이 MOF-5/*n*-Bu₄NBr (Entries 6)의 활성과 유사했다. 이는 PO의 고리 열림을 촉진하기 위하여 4급 암모늄 염의 친핵성 음이온 이외에 MOF-5의 Zn₄O 금속 클러스터와 같은 Lewis acid가 필요함을 의미하며, 이를 바탕으로 제시된 MOF-5/*n*-Bu₄NBr를 촉매로 사용한 CO₂와 PO로부터 PC 합성의 메커니즘은 Scheme 6에 나타난 바와 같다. 한편 MOF-5의 재사용은 실험(Entries 10, 11)에 의하면 3번 연속적으로 사용이 가능한 것으로 확인되었다.

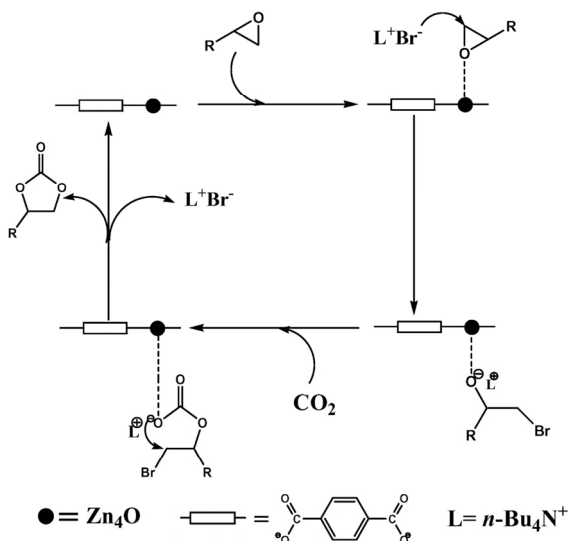
2.2. MOF의 구조적 특징을 이용한 5원환 탄산염 합성에 대한 촉매 반응

MOF의 특성 중 하나인 금속이온과 유기리간드 간의 배위결합으로 이루어진 구조는, 리간드에 대한 금속 이온의 친화력에 따라 배위구

Table 3. Cycloaddition of CO₂ with Styrene Oxide Using Mg-MOF-74(S) Catalyst[30]^a

Entry	Solvent	Catalyst (mg)	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield ^b (%)
1	Chlorobenzene	20	2.0	60	4	42
2	Chlorobenzene	20	2.0	80	4	79
3	Chlorobenzene	10	2.0	100	4	65
4	Chlorobenzene	20	2.0	100	4	95
5	Chlorobenzene	30	2.0	100	4	96
6	Chlorobenzene ^c	20	2.0	100	4	96
7	Chlorobenzene ^d	20	2.0	100	4	95
7	Chlorobenzene ^e	20	2.0	100	4	95
8	Chlorobenzene	20	1.0	100	4	52
9	Chlorobenzene	20	2.0	100	1	59
10	DMF	20	2.0	100	1	65
11	None	20	2.0	100	1	50
12	Chlorobenzene ^c	0	2.0	100	4	0

^a SO (5 mmol), solvent (30 mL), ^b Determined by GC, ^c Mg-MOF-74(C), ^d 1st recycle, ^e 2nd recycle, ^f without catalyst.



Scheme 6. Plausible reaction mechanism for the cycloaddition of CO₂ with epoxides catalyzed by MOF and *n*-Bu₄NBr[29].rom CO₂ and epoxides using MOFs.

조적 변화의 평형을 변화시킬 수 있다. 이러한 손님 분자(guest molecule) 혹은 반응물의 리간드로써의 역할은 MOF 구조에 있어 일시적인 또는 부분적 변화를 통해 촉매반응의 추가적인 반응경로를 제공하는 수단이 될 수 있다. 예를 들어, Ahn 연구진[30]은 MOF의 합성 시간을 매우 빠르게 단축시킬 수 있는 음파화학(sonochemical) 합성법으로 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O와 유기 리간드로 2,5-dihydroxybenzene carboxylic acid를 사용하여 Mg-MOF-74(S) 제조하고, 용매열(solvothermal) 합성법으로 제조된 Mg-MOF-74(C)를 CO₂와 styrene oxide (SO)로부터 styrene carbonate (SC) 합성을 수행하여 촉매 활성을 비교하였다. Table 3에서 Mg-MOF-74(S)와 Mg-MOF-74(C)를 촉매로 사용한 경우 SC의 수율이 각각 95% (Entry 4) 및 96% (Table 3, Entry 6)으로 유사한 결과를 보여주었다. 특히, Mg-MOF-74는 CO₂와 SO로부터 SC 합성에서 조촉매 사용 없이 높은 활성을 보여주는 장점이 있다. 이러한

Table 4. Cycloaddition of CO₂ with Epoxides Using Various ZIFs Catalysts

Entry	Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)	Refs.
1 ^a	ZIF-8	98.2	33.4	33
2 ^a	F-ZIF-8	100.0	49.1	34
3 ^a	ZIF-67	63.5	> 99	32
4 ^b	ZIF-68	50.0	100	35
5 ^b	ZIF-67	87.0	> 99	32
6 ^c	ZIF-90	64.8	61.8	36
7 ^c	F-ZIF-90	76.9	94.6	36
8 ^c	ZIF-67	69.0	> 99	32

^a ECH, 100 °C, 4 h, 7 bar, ZIF catalyst (0.7 mol%), ^b SO, 120 °C, 6 h, 10 bar, ZIF-68 (100 mg), ZIF-67 (50 mg), ^c AGE, 120 °C, 6 h, 12 bar, ZIF catalysts (0.18 mol%).

현상은 Mg-MOF-74의 Mg²⁺ 금속이온에 결합된 유기 리간드의 5개의 산소원자가 보유한 염기성이 4급 암모늄 염의 친핵성 음이온과 같이 친핵체로 작용함과 동시에 Mg²⁺의 열린금속자리가 Lewis acid로써 작용하여 조촉매 없이도 높은 활성을 나타내는 것으로 보여진다. 또한 Mg-MOF-74(S)를 촉매로 사용하여 온도, 시간 및 CO₂의 압력과 같은 반응 변수 실험을 수행하였을 때, 온도, 시간과 CO₂의 압력이 증가할수록 SC의 수율도 증가하는 현상을 관찰하였다(Table 3).

또한, 금속-이미다졸-금속(M-Im-M)의 145°의 결합각을 통해 전형적인 zeolite의 구조와 유사한 zeolitic imidazolate framework (ZIF)가 연구되고 있다[31]. ZIF는 높은 구조적 및 수분 안정성과 상대적으로 저렴한 가격으로 인해 CO₂와 에폭시 화합물로부터 5원환 탄산염 합성을 위한 촉매의 좋은 후보군이다. 특히 Park 연구진[32]은 Co(NO₃)₂ · 6H₂O와 2-methylimidazole을 사용하여 ZIF-67을 용매열(solvothermal) 방법이 아닌 중류수를 이용하여 상온에서 직접혼합법으로 제조했다. 그리고 ZIF-67을 촉매로써 이용해, CO₂와 여러 가지 에폭시 화합물의 부가 반응 및 다양한 ZIF 촉매들의 활성(Table 4)과 재사용 능력(Figure 1)을 비교하였다[33-35]. 특히 ZIF-67의 구조적 특성상 금속이온의 배위결합이 포화된 구조(saturated framework)를 지님에도 불구하고,

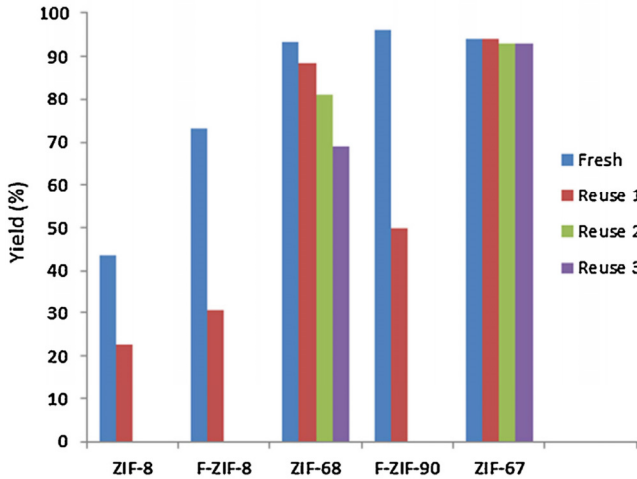
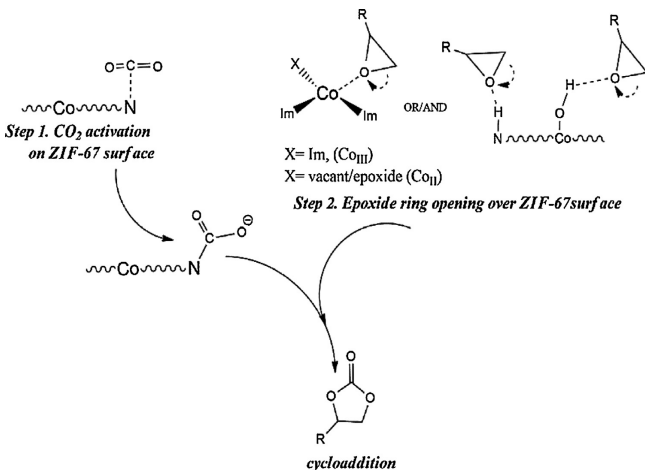


Figure 1. Yields of cyclic carbonate after reuse for ZIFs, ZIF-8 and F-ZIF-8 (ECH, 80 °C)[33], ZIF-68[34] (SO, 120 °C), ZIF-90[35] and ZIF-67[32] (AGE, 120 °C).

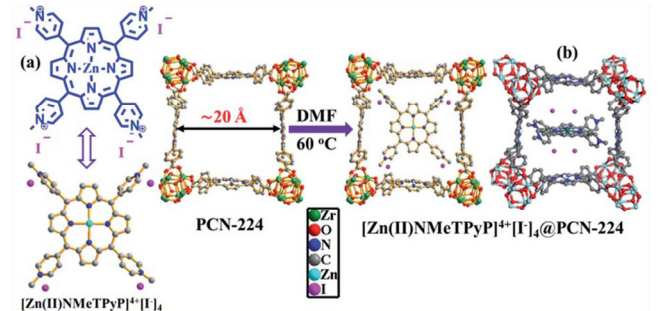


Scheme 7. Plausible reaction mechanism of CO₂-epoxide cycloaddition catalyzed on the ZIF-67 surface[32].

외부표면(external surface)이나 결함(defect)에 존재하는 acido-basic site의 촉매로써 사용가능성에 대해 제시했다. 이는 acido-basic site를 통해, 리간드 내 질소원자의 CO₂의 활성화, 손님분자로써의 물분자와 코발트 원자 및 질소원자로 인해 유도된 N-H 및 Co-OH의 작용이 에폭시 분자를 활성화시키고 동시에, 손님분자로써의 물분자가 촉매적 반응을 가속시킴을 보였다(Scheme 7).

2.3. MOF 내부 촉매 고정을 이용한 5원환 탄산염 합성에 대한 촉매 반응

MOF의 반복 구조의 세공과 골격은 추가적인 기능을 부여할 수 있는 좋은 수단이 된다. 특히 분자 확산에 영향을 주는 체(sieve)의 역할 뿐만 아니라, 이미 들어간 물질을 가두는 우리(cage)의 역할을 수행할 수 있다. Nagaraja 연구진[36]은 Scheme 8과 같이 이온성 액체 형태의 금속-유기 복합체([Zn(II)NMeTPyP]⁴⁺[I]₄)를 MOF (PCN-224)의 우리 내부에 고정화 시킨 hybrid-MOF를 제조하여 CO₂로부터 5원환 탄산염 합성의 촉매로 사용하였다. Table 5에는 다양한 에폭시 화합물과 CO₂의 부가반응에서 [Zn(II)NMeTPyP]⁴⁺[I]₄@PCN-224 촉매의 활성 비교



Scheme 8. (a) Schematic illustration for the synthesis of [Zn(II)NMeTPyP]⁴⁺[I]₄@PCN-224, (b) DFT optimized geometry of [Zn(II)NMeTPyP]⁴⁺[I]₄@PCN-224 (H atoms are omitted for clarity) [36].

가 나타나고 있으며, 에폭시 화합물에 보유한 알킬기의 길이나 크기가 클수록 활성이 낮게 확인되었다. 이는 PCN-224의 구조가 1D channel 되어 있어 에폭시 화합물의 알킬기의 길이나 크기가 클수록 촉매점에 확산되기가 어렵기 때문이다. Scheme 9에서와 같이 CO₂와 에폭시 화합물로부터 5원환 탄산염 합성에 [Zn(II)NMeTPyP]⁴⁺[I]₄@PCN-224를 촉매로 사용한 반응 메커니즘을 제시하였다. 이는 [Zn(II)NMeTPyP]⁴⁺[I]₄의 Zn 금속이온에 의한 에폭시 화합물의 O원자의 활성화 후, 친핵성 음이온(I⁻)에 에폭시 화합물의 고리 열림(ring opening)을 동시에 촉진하는 상승효과를 제안하였으며, 동시에 PCN-224의 리간드의 염기성 N-H로 인한 CO₂ 분극화로 인해 imidoalkoxide에 CO₂를 삽입(insertion)을 촉진시킴으로써, 추가적인 이온성 액체와 같은 조촉매 및 용매의 사용 없이 높은 활성으로 5원환 탄산염합성이 가능함을 유추할 수 있다.

또한 Jiang 연구진[37]은 이온성 단량체(1-Vinyl-3-ethylimidazolium Bromide, VEIMBr) 및 가교제(ortho-divinylbenzene)를 MOF (MIL-101) 내부에 흡착시킨 후(monomers@MIL-101), 열중합반응을 통해 이온성 고분자가 고정된 MOF (polyILs@MIL-101)를 5원환 탄산염 합성에서 촉매로 사용하였다(Scheme 10). Figure 2에서 나타난 바와 같이, Lewis base sites (Br)만 지닌 이온성 단량체나 벌크중합된 polyIL를 사용한 경우 5원환 탄산염에 대한 상대적으로 낮은 수율을 확인할 수 있으며, MOF만을 사용한 경우도 동일하게 낮은 수율을 보여주었다. 반면, 이온성 화합물과 MOF를 동시에 사용한 경우 높은 수율을 보임을 확인하였다. 이는 VEIMBr 단량체의 Lewis base sites와 MIL-101의 Lewis acid sites의 상승효과와 중요성을 보여준다. 또한 polyILs@MIL-101과 VEIMBr의 저압의 CO₂ (1.5~0.5 bar)에서의 5원환 탄산염 전환 반응 결과는 polyILs@MIL-101에서 우수한 결과를 나타내었다(Figure 3). 이는 polyILs@MIL-101의 경우 높은 CO₂ 흡착 능력으로 인해, 기공 내부 촉매 활성점을 중심으로 CO₂를 농축시키고 이러한 높은 CO₂ 흡착 능력이 촉매의 활성을 증대시키는 중요한 역할로써 제시되었다.

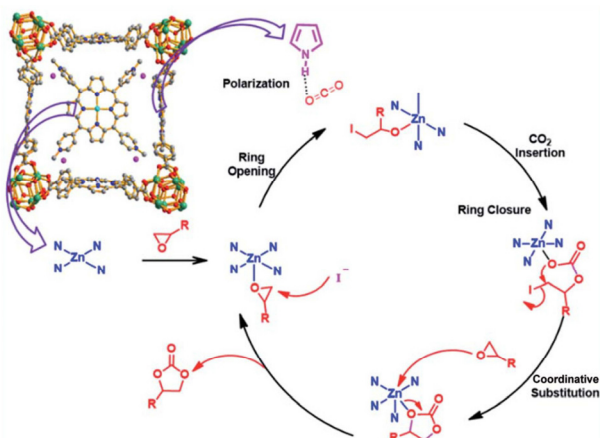
2.4. MOF의 합성 후 기능화를 이용한 5원환 탄산염 합성에 대한 촉매 반응

컨트롤 가능한 금속 혹은 리간드는 MOF의 합성 후에도 추가의 기능적 요소를 부여할 수 있는 가능성을 제시한다[38]. 특히 구조체 합성에 쓰이는 유기리간드 중간에 금속이온과 잘 반응하지 않는 작용기를 도입하여 구조체를 합성 후, 그 리간드의 작용기를 유기화학적 방법을 통해 다른 작용그룹과 반응시키는 방식은 대표적인 합성 후 변환법(post-synthetic modification) 중 하나이다. 예를 들어, Cao 연구진[39]은 imidazole 작용기 도입된 BDC 리간드[2-(imidazol-1-yl)-terephthalic

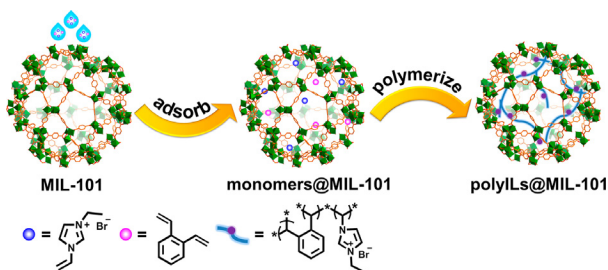
Table 5. Cycloaddition of CO₂ with Various Epoxides Using [Zn(II)NMeTPyP]⁴⁺ [I]₄@PCN-224 Catalyst[36]^a

Entry	Epoxide	Cyclic carbonate	Conversion ^b (%)
1			> 99
3			> 99
4			95.2
5			61.7
6 ^b			43.5
7			68.9

^a Epoxide (10 mmol), 90 °C, catalyst (50 mg, 0.012 mmol), 24 h, ^b Determined by ¹H-NMR spectroscopy.



Scheme 9. Plausible reaction mechanism for the cycloaddition of CO₂ with epoxides catalyzed by [Zn(II)NMeTPyP]⁴⁺[I]₄@PCN-224[36].



Scheme 10. Schematic Illustration Showing the Preparation of polyILs@MIL-101[37].

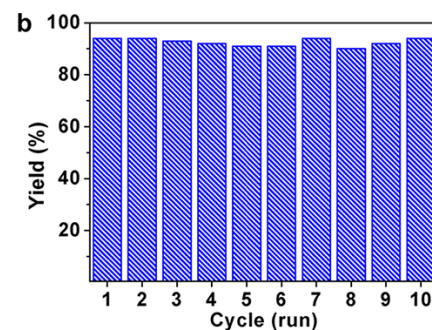
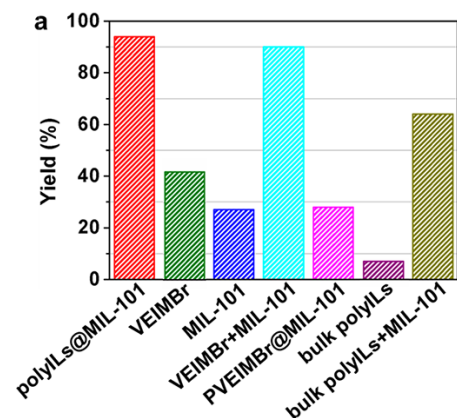


Figure 2. (a) Catalytic conversion of CO₂ cycloaddition with epichlorohydrin over different catalysts. (b) Recycling performance of polyILs@MIL-101 in ten consecutive runs of CO₂ cycloaddition[37].

Table 6. Cycloaddition of CO₂ with Epoxides Using (I)Meim-UiO-66 Catalyst[39]^a

Entry	Substrate	Product	Conversion ^b (%)	Selectivity ^b (%)
1			100	93
2			92	81
3			76	92
4			46	71
5			77	62
6			61	38
7			38	34

^a epoxide (10 mmol), catalyst (50 mg, 0.052 mmol), 120 °C, 24 h, 0.1 MPa, ^b Determined by GC-MS.

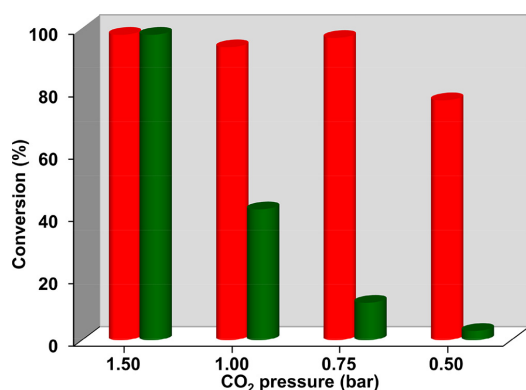
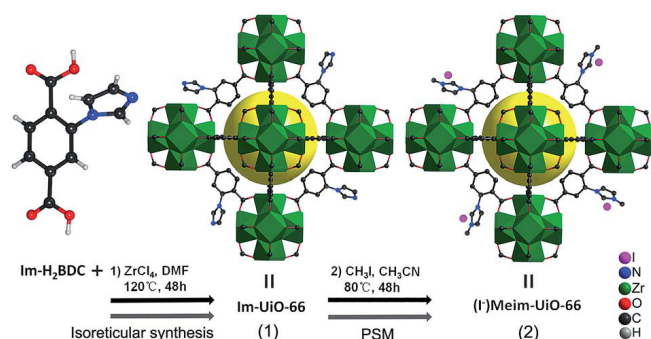


Figure 3. Catalytic conversion of CO₂ cycloaddition with epichlorohydrin over polyILs@MIL-101 (red column) and VEIMBr (olive green column) under different CO₂ pressures[37].



Scheme 11. Syntheses of Im-UiO-66 (1) and (I)MeIm-UiO-66 (2) via reticular chemistry and by a PSM method, respectively. Green polyhedra: Zr₆ clusters. Yellow ball: micropores. Only part of the linkers are shown for clarity[39].

acid, Im-BDC]와 Zr⁴⁺ 전구체를 사용하여 imidazole 작용기가 도입된 MOF (Im-UiO-66)를 합성하였다. 그 후, 제조된 MOF에 존재하는

Table 7. Cycloaddition of CO₂ with Epichlorohydrin Using Ionic and Pristine UiO-66 MOF Catalysts[39]^a

Entry	Catalyst	Conversion (%)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	(I)Meim-UiO-66	100	93.6	93.6
2 ^b	(I)Meim-UiO-66 (NS)	66	59	90
3	UiO-66	Trace	Trace	n.d
4	NH ₂ -UiO-66	11	6.4	57
5	H ₂ BDC	0	0	n.d
6	Im-H ₂ BDC + ZrCl ₄	100	38.5	38.5

^a Epichlorohydrin (10 mmol), catalyst (50 mg), 120 °C, 24 h, 0.1 MPa, components each. Determined by GC-MS, ^b H₂BDC: terephthalic acid and NS: Nanosphere.

N-heterocyclic groups과 methyl iodide간의 반응을 통해 imidazolium과 친핵성 음이온(I)이 도입된 (I)Meim-UiO-66을 제조하였다(Scheme 11). 이는 Tables 6과 7에서 나타낸 바와 같이 (I)Meim-UiO-66은 1 atm의 저압의 CO₂ 분위기에서도 다종의 에폭시 화합물 및 epichlorohydrin을 5원환 탄산염으로 전환시키는 우수한 전환율(100%)을 보였으나, 염기성 작용기가 존재하는 NH₂-UiO-66 (11%)는 동일 조건에서 상대적으로 낮은 전환율을 보였다. 또한 MOF 전구체만(Im-BDC+ZrCl₄)을 이용한 경우도 상대적으로 낮은 전환율(38.5%)을 보였다. 이는 MOF의 넓은 비표면적과 동시에 접근가능한 다량의 활성점의 중요성을 시사하며, 친핵성 음이온과 MOF의 산점(Bronsted-acid site)의 상승효과가 촉매반응의 핵심 요소임을 보여준다.

3. 결 론

CO₂와 에폭시 화합물과 고리 열림 반응에 의한 5원환 탄산염을 합성하는 기술은 대표 온실가스인 CO₂를 자원화 하는 방법 중 하나로써 지구온난화 문제의 해결과 함께 CO₂가 보유하고 있는 풍부하고 효율적인 탄소 자원화 및 재활용의 장점을 갖고 있다. 최근 CO₂의 전환반응에서는 고체의 결정물질로써 나노 크기의 기공, 다양한 위상관계와

넓은 비표면적, 그리고 기능적 요소를 추가할 수 있는 MOF와 같이 반응성이 우수하고 분리가 쉬운 불균일계 촉매로서 주목받고 있다. 본 총설에서는 최근의 연구를 중심으로 하여 여러 가지 MOF의 촉매의 구조적 기능과 설계 방법들을 살펴보았으며, 에폭시 화합물로부터 CO₂ 부가 반응에 의한 5원환 탄산염 합성에서 촉매의 구성 및 MOF의 구조와 그에 따른 영향 및 반응메커니즘을 확인하였다. 또한 에폭시 화합물과 CO₂의 부가반응에서 산점과 염기점 및 친핵체 등과 같은 다중 촉매점으로 구성된 MOF를 촉매로 사용 시 효과적인 반응을 이끌어낼 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국전력공사 기술기획처에서 지원하는 Open R&D (KEPCO-R17XH03)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, Copolymerization of carbon dioxide and epoxide, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **7**(4), 287-292 (1969).
3. C. A. Trickett, A. Helal, B. A. Al-Maythaly, Z. H. Yamani, K. E. Cordova, and O. M. Yaghi, The chemistry of metal-organic frameworks for CO₂ capture, regeneration and conversion, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 17045 (2017).
4. S. H. Cho, B. C. Bai, H. R. Yu, and Y. S. Lee, Carbon capture and CO₂/CH₄ separation technique using porous carbon materials, *Appl. Chem. Eng.*, **22**(5), 343-347 (2011).
5. S. Chu, Carbon capture and sequestration, *Science*, **325**(5948), 1599 (2009).
6. T. Sakakura, J. C. Choi, and H. Yasuda, Transformation of carbon dioxide, *Chem. Rev.*, **107**(6), 2365-2387 (2007).
7. C. Maeda, Y. Miyazaki, and T. Ema, Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 1482-1497 (2014).
8. F. K. Jintu, R. Yadagiri, A. S. Palakkal, R. S. Pilla, Y. Gu, Y. Choe, and D. W. Park, Water-tolerant DUT-series metal-organic frameworks: A theoretical-experimental study for the chemical fixation of CO₂ and catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 41458-41471 (2019).
9. C. Federsel, R. Jackstell, and M. Beller, State-of-the-art catalysts for hydrogenation of carbon dioxide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6254-6257 (2010).
10. U. Romano, Dimethyl carbonate and its production technology, *Chim. Ind.*, **75**, 303-306 (1993).
11. A. A. G. Shaikh and S. Sivaram, Organic carbonates, *Chem. Rev.*, **96**(3), 951-976 (1996).
12. K. Weissermel and H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, New York (1997).
13. S. Zhang, J. Sun, X. Zhang, J. Xun, Q. Miao, and J. Wang, Ionic liquid-based green processes for energy production, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7838-7869 (2014).
14. M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, and F. E. Kühn, Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: A molecular solution to a global challenge?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8510-8537 (2011).
15. G. Fiorani, W. Guo, and A. W. Kleij, Sustainable conversion of carbon dioxide: The advent of organocatalysis, *Green Chem.*, **17**, 1375-1389 (2015).
16. 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).
17. Y. G. Chung, J. Camp, M. Haranczyk, B. J. Sikora, W. Bury, V. Krungleviciute, T. Yildirim, O. K. Farha, D. S. Sholl, and R. Q. Snurr, Computation-Ready, Experimental metal-organic frameworks: A tool to enable high-throughput screening of nanoporous crystals, *Chem. Mater.*, **26**(21), 6185-6192 (2014).
18. P. Z. Moghadam, A. Li, S. B. Wiggin, A. Tao, A. G. P. Maloney, P. A. Wood, S. C. Ward, and D. Fairen-Jimenez, Development of a cambridge structural database subset: A collection of metal-organic frameworks for past, present, and future, *Chem. Mater.*, **29**(7), 2618-2625 (2017).
19. J. Liang, Y. B. Huang, and R. Cao, Metal-organic frameworks and porous organic polymers for sustainable fixation of carbon dioxide into cyclic carbonates, *Coord. Chem. Rev.*, **378**, 32-65 (2019).
20. A. Pramanik, S. Abbina, and G. Das, Molecular, supramolecular structure and catalytic activity of transition metal complexes of phenoxy acetic acid derivatives, *Polyhedron*, **26**, 5225-5234 (2007).
21. D. Dang, P. Wu, C. He, Z. Xie, and C. Duan, Homochiral metal-organic frameworks for heterogeneous asymmetric catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14321-14323 (2010).
22. P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D. Y. Hong, Y. K. Seo, J. S. Chang, J. M. Greneche, I. Margiolaki, and G. Férey, Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores, *Chem. Commun.*, **27**, 2820-2822 (2007).
23. A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, and S. Kaskel, Catalytic properties of MIL-101, *Chem. Commun.*, **35**, 4192-4194 (2008).
24. K. Schlichte, T. Kratzke, and S. Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂, *Micro. Meso. Mater.*, **73**, 81-88 (2004).
25. F. Vermoortele, M. Vandichel, B. V. Voorde, R. Ameloot, M. Waroquier, V. V. Speybroeck, and D. E. Vos, Electronic effects of linker substitution on Lewis acid catalysis with metal-organic frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 4887-4890 (2012).
26. A. Dhakshinamoorthy, Z. Li, and H. Garcia, Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 8134-8172 (2018).
27. 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).
28. J. W. Huang and M. Shi, Chemical fixation of carbon dioxide by NaI/PPh₃/PhOH, *J. Org. Chem.*, **68**, 6705-6709 (2003).
29. J. Song, Z. Zhang, S. Hu, T. Wu, T. Jiang, and B. Han, MOF-5/*n*-Bu₄NBr: An efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ under mild conditions, *Green Chem.*, **11**, 1031-1036 (2009).
30. D. A. Yang, H. Y. Cho, J. Kim, S. T. Yang, and W. S. Ahn, CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6465-6473 (2012).
31. B. Chen, Z. Yang, Y. Zhua, and Y. Xia, Zeolitic imidazolate frame-

- work materials: Recent progress in synthesis and applications, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 16811-16831 (2014).
32. R. Roshith, J. Tharun, B. Robin, G. Y. Hwang, C. K. A. Cherian, D. W. Kim, and D. W. Park, A room temperature synthesizable and environmental friendly heterogeneous ZIF-67 catalyst for the solvent less and co-catalyst free synthesis of cyclic carbonates, *Appl. Catal. B: Environ.*, **182**, 562-569 (2016).
 33. C. M. Miralda, E. E. Macias, M. Zhu, P. Ratnasamy, and M. A. Carreon, Zeolitic imidazole framework-8 catalysts in the conversion of CO₂ to chloropropene carbonate, *ACS Catal.*, **2**, 180-183 (2012).
 34. L. Yang, L. Yu, G. Diao, M. Sun, G. Cheng, and S. Chen, Zeolitic imidazolate framework-68 as an efficient heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide, *J. Mol. Catal. A*, **392**, 278-283 (2014).
 35. T. Jose, Y. Hwang, D. W. Kim, M. I. Kim, and D. W. Park, Functionalized zeolitic imidazolate framework F-ZIF-90 as efficient catalyst for the cycloaddition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether, *Catal. Today*, **245**, 61-67 (2015).
 36. N. Sharma, S. S. Dhankhar, and C. M. Nagaraja, Environment-friendly, co-catalyst- and solvent free fixation of CO₂ using an ionic zinc(II)-porphyrin complex immobilized in porous metal-organic frameworks, *Sustain. Energ. Fuels*, **3**, 2977-2982 (2019).
 37. M. Ding and H. Jiang, Incorporation of imidazolium-based poly(ionic liquid)s into a metal-organic framework for CO₂ capture and conversion, *ACS Catal.*, **8**, 3194-3201 (2018).
 38. Z. Wang and S. M. Cohen, Postsynthetic modification of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1315-1329 (2009).
 39. J. Liang, R. P. Chen, X. Y. Wang, T. T. Liu, X. S. Wang, Y. B. Huang, and R. Cao, Postsynthetic ionization of an imidazole-containing metal-organic framework for the cycloaddition of carbon dioxide and epoxides, *Chem. Sci.*, **8**, 1570-1575 (2017).

Authors

Hoon Ji; M.S., Researcher, Center for Advanced Specialty Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan 44412, Republic of Korea; hoonji@kRICT.re.kr

Kanagaraj Naveen; Ph.D, Post-Doc, Center for Advanced Specialty Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan 44412, Republic of Korea; naveen@kRICT.re.kr

Dongwoo Kim; Ph.D, Senior Researcher, Center for Advanced Specialty Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan 44412, Republic of Korea; dwkimcat@kRICT.re.kr

Deug-Hee Cho; Ph.D, Principal Researcher, Center for Advanced Specialty Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan 44412, Republic of Korea; dhcho@kRICT.re.kr