

부틸글리시딜에테르와 이산화탄소의 부가반응에 대한 이온성 액체의 촉매 성능 고찰

주혜영·이미경·박대원[†]

부산대학교 공과대학 응용화학공학부, 부산시 금정구 장전동, 산30
(2008년 7월 24일 접수 ; 2008년 12월 10일 채택)

Catalytic Performance of Ionic Liquids for the Cycloaddition of Carbon Dioxide and Butyl Glycidyl Ether

Hye-Young Ju · Mi-Kyung Lee · Dae-Won Park[†]

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
(Received July 24, 2008 ; Accepted December 10, 2008)

Abstract : The synthesis of cyclic carbonate from butyl glycidyl ether (BGE) and carbon dioxide was performed in the presence of three different types of ionic liquid : quarternary ammonium salt, alkyl pyridinium salt, and alkylimidazolium salt. Ionic liquids of different alkyl groups (C₃, C₄, C₆ and C₈) and anions (Cl⁻, Br⁻ and I⁻) were used for the reaction which was carried out in a batch autoclave reactor at 60~120 °C. The catalytic activity was increased with increasing alkyl chain length in the order of C₃ < C₄ < C₆. But the ionic liquid with longer alkyl chain length (C₈) decreased the conversion of BGE because it is too bulky to form an intermediate with BGE. For the counter anion of the ionic liquid catalysts, the BGE conversion decreased in the order Cl⁻ > Br⁻ > I⁻.

Keywords : ionic liquid, carbon dioxide, butyl glycidyl ether, cyclic carbonate.

1. 서론

온실효과를 유발하는 기체의 하나인 CO₂ 제거를 위한 노력으로 CO₂를 여러 가지 에폭사이드와 부가반응을 시키면 5원환 카보네이트를 합성할 수 있는데[1] 이 물질은 극성, 배위결합 능력, 반응성 등이 아주 강하여 극성용매, 전해질 등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자 재료의 원료자원[2-4], 그리고 의약품의 중간물질

과 글리콜(glycols), 카바마이드(carbamates), 피리미딘(pyrimidines)등 디알킬 카보네이트(dialkyl carbonates)와 같이 우수한 화학물질로 전환되어 매우 유용하게 사용된다. 이산화탄소와 에폭사이드로부터 5원환 카보네이트를 합성하는 반응은 몇 년 전까지만 해도 주로 고압의 CO₂가 필요한 것으로 인식되어 왔다[5]. 1980년도 이후부터 여러 가지 에폭사이드와 이산화탄소를 반응시켜 5원환 카보네이트를 합성한 연구결과를 발표한 바 있는데 5~50 기압의 고압하에서 주로 알칼리 금속염을 촉매로 사용하였다[6-9].

[†] 주저자 (e-mail: dwpark@pusan.ac.kr)

비교적 근래에 들어서는 4급암모늄염 촉매를 이용하여 낮은 압력하에서 5원환 카보네이트를 합성하는 연구도 수행되었으며[10], 본 연구진도 여러가지 에폭사이드와 이산화탄소의 부가 반응에 대해서 4급 암모늄염 촉매를 균일계 촉매나 고분자 지지체에 담지시킨 형태로 사용하였다 [11-13].

이온성 액체는 유기 양이온과 음이온의 이온결합으로 이루어진 100 °C 이하에서 액체로 존재하는 이온성 물질이다. 이온성 액체는 낮은 증기압과 높은 열적 안정성 및 높은 이온 전도도를 갖는 독특한 특징이 있어서 ‘Green solvent’라 불리는데, 21세기의 패러다임인 환경 친화적인 공정의 개발이라는 관점에서 친환경 용매로 최근 들어 많은 관심을 받고 있다[14-17]. 또한 이온성 액체는 용해도, 점도, 밀도, 소수성 등 물리화학적 성질들을 수많은 양이온과 음이온의 결합을 통해 쉽게 조절할 수 있어서 ‘Designer solvent’로 불리며, 쉽게 합성이 가능하고 용매로서의 다양성으로 인해 최근 들어 매우 각광을 받고 있는 물질이다. 이온성 액체는 유기 양이온과 음이온으로 구성되어 있으며

양이온으로는 디알킬이미다졸륨[18], 알킬피리디늄[19], 4급암모늄[20], 4급포스포늄[21] 등이 있으며 음이온으로는 NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- [22], AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , AcO^- , TfO^- (trifluoromethanesulfonate), Tf_2N^- (trifluoromethanesulfonylamide, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$) [23,24], $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ (L-lactate) 등이 있다 [25-27].

본 연구에서는 이산화탄소와 부틸글리시딜에테르 (Butyl Glycidyl Ether, BGE)의 부가반응에 대해서 대표적인 이온성액체에 해당되는 4급암모늄염, 알킬피리디늄염, 그리고 알킬이미다졸륨의 세가지 촉매를 선정하여 이들의 구조 변화에 따른 반응 특성을 비교하여 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 촉매로 사용한 4급암모늄염, 피리디늄염, 그리고 이미다졸륨은 Aldrich, Fluka, Tokyo Chemical Industry(TCI)에서 시약으로 판매되는 것을 구입하여 사용하기 전에 100 °C

Table 1. List of Used Ionic Liquids

Reagent	Purity	Company
Tetrapropylammonium chloride (TPACl)	98 %	Aldrich
Tetrabutylammonium chloride (TBACl)	98 %	Fluka
Tetrahexylammonium chloride (THACl)	96 %	Aldrich
Tetraoctylammonium chloride (TOACl)	97 %	Fluka
Tetrabutylammonium bromide (TBABr)	99 %	Aldrich
Tetrabutylammonium iodide (TBAI)	98 %	Fluka
1-Ethylpyridinium chloride (EPyCl)	97 %	TCI
1-Propylpyridinium chloride (PPyCl)	97 %	TCI
1-Butylpyridinium chloride (BPyCl)	98 %	TCI
1-Hexylpyridinium chloride (HPyCl)	97 %	TCI
1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMImCl)	98.5 %	Fluka
1-Butyl-3-methylimidazolium chloride (BMImCl)	97 %	Fluka
1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride (HMImCl)	97 %	Fluka
1-Octyl-3-methylimidazolium chloride (OMImCl)	96 %	Fluka

에서 4시간 동안 진공 상태에서 수분을 증발시켰다. Table 1에 실험에 사용한 이온성 액체 촉매를 정리하였다. 이산화탄소와 BGE의 부가 반응은 자석교반기가 부착된 50 mL의 회분식 반응기(autoclave)를 사용하여 수행되었다. BGE 40 mmol과 촉매 2 mmol을 용매 없이 반응기에 넣어 CO₂로 몇 차례 흘려보낸 후 25 °C에서 실험에 결정한 압력까지 CO₂를 채운다. 반응기를 oil bath에 넣고 반응 온도에 이르면 교반기를 작동시켜 반응을 시작한다. 반응이 끝나면 반응기를 냉각수조에 담구어서 반응을 중지시키고, 반응기의 온도를 실온까지 냉각한 후 반응기를 열어 반응물을 채취하였다. 채취된 반응물을 GC(HP 6890)로 분석하여 전환율을 측정하였고, React IR(ASI Model 1000)을 사용하여 생성된 5원환 카보네이트의 구조를 확인하였다.

사용되었고, 음이온으로는 Cl⁻, Br⁻, I⁻가 사용되었다.

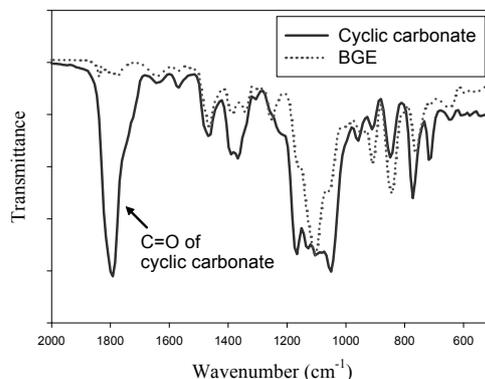


Fig. 1. FT-IR spectra of BGE and cyclic carbonate produced.

3. 결과 및 고찰

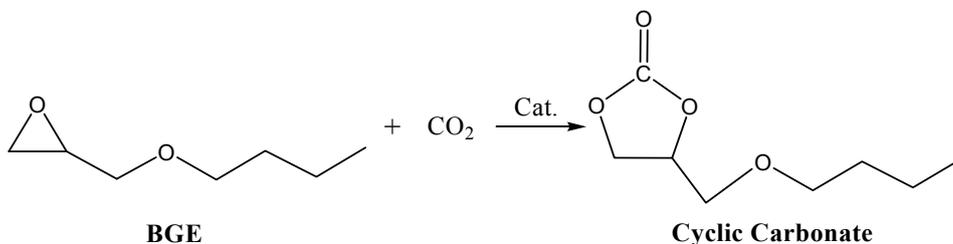
BGE와 CO₂로부터 5원환 카보네이트인 부틸글리시딜카보네이트(butylglycidyl carbonate, BGC)의 생성 반응은 Scheme 1에 나타내었다.

Fig. 1은 반응물인 BGE와 생성물인 5원환 카보네이트의 IR 분석결과를 보여주고 있다. BGE와 CO₂의 부가반응에 의해 생성되는 폴리카보네이트와 5원환 카보네이트의 특성 피크는 각각 1750 cm⁻¹ (linear carbonate)과 1800 cm⁻¹ (cyclic carbonate)의 위치에 관찰되는데, 이들을 비교한 결과 본 연구에서 합성된 생성물은 대부분 5원환 카보네이트이었으며 폴리카보네이트의 선택도는 모든 실험에서 2% 미만이었다.

Fig. 2에는 본 실험에 사용한 세가지 종류의 이온성 액체의 대표적 구조를 나타내었다. 양이온으로는 4급암모늄, 피리디늄, 이미다졸륨이

Cations	Anions
	<p>[Cl]⁻, [Br]⁻, [I]⁻</p>

Fig. 2. Structure of typical ionic liquids.



Scheme 1. Synthesis of cyclic carbonate from butyl glycidyl ether (BGE).

이와 같이 다른 구조를 갖는 이온성 액체 촉매의 반응 특성을 비교하기 위하여 TBACl (tetrabutylammonium chloride), BPyCl (butylpyridinium chloride), BMImCl (butylmethylimidazolium chloride) 의 세 가지 촉매를 각각 2 mmol 에 해당하는 0.60 g, 0.372 g, 0.353 g 씩을 사용하여 60~140 °C 의 온도 범위에서 BGE와 CO₂의 부가반응 실험을 수행한 결과를 Table 2 에 나타내었다. 4급 암모늄염인 TBACl 의 경우 양이온의 구조가 BPyCl 이나 BMImCl 보다 더 커서 음이온이 BGE의 에폭사이드 고리를 공격하기가 쉬울 것으로 예측된다. 이에 따라 60, 80, 100 °C 의 비교적 낮은 온도에서는 세가지 촉매 중에서 TBACl 이 가장 높은 BGE 전환율을 나타내고 있다. 그러나 TBACl 촉매를 사용한 경우에도 120 °C 이상에서는 BGE 전환율이 오히려 감소함을 보이는데, 이것은 4급 암모늄염 촉매가 120 °C 이상의 고온에서는 일부 분해하는 현상이 있다는 보고와 일치하는 결과이다[28].

피리디늄염 이온성 액체인 BPyCl 의 경우 낮은 온도에서의 BGE 전환율은 다른 두가지 촉매에 비해 낮지만, 60 °C에서 140 °C 로 온도가

증가할수록 전환율이 35.5%에서 74.3%로 계속하여 증가하는 경향을 보였다. 또한 BMImCl 도 고온에서 안정한 이온성 액체로 알려져 있는데 120 °C 에서 90%정도의 가장 높은 BGE 전환율을 나타내었다. 이미다졸염 형태의 이온성 액체는 현재까지 촉매나 용매로서 가장 많이 사용되고 있는 실정이다.

Table 3 에는 세 가지 형태의 이온성 액체에서 양이온의 알킬기의 길이 변화에 따른 BGE 전환율을 정리하여 나타내었다. 4급암모늄염 촉매의 알킬기가 C₃ (TPACl), C₄ (TBACl), C₆ (THACl) 로 길어질수록 BGE 전환율이 78.5%에서 81.4%로 증가하였다. BGE와 CO₂의 부가반응에서 이온성 액체의 촉매 역할은 다음의 Scheme 2와 같이 설명될 수 있다. 음이온의 친핵공격에 의하여 에폭사이드 고리가 열리게 되어 oxy anion이 생성되고 이것이 CO₂와 반응하여 5원환 카보네이트가 생성되는 과정을 표현하고 있다. 에폭사이드와 이산화탄소의 부가반응의 속도 결정 단계는 4급염 촉매의 음이온이 에폭사이드를 친핵 공격하는 단계인 것으로 보고되었다[10]. 따라서 4급암모늄염의 크기가 클수록 음이온이 양이온 중심으로부터 멀리 떨어

Table 2. Conversion of BGE for Three Different Ionic Liquids at 60~140 °C

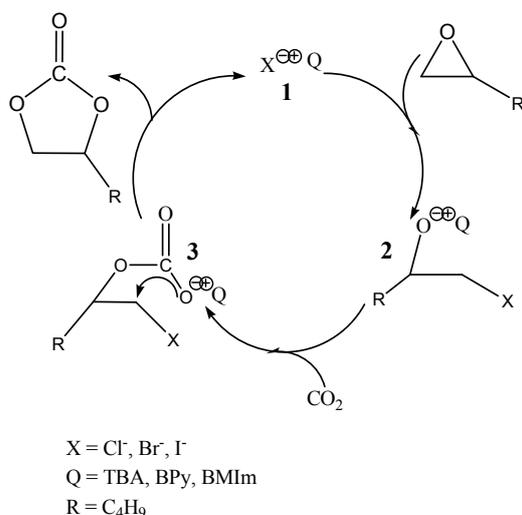
Catalyst	Temp. (°C)	P _{CO2} (psig)	BGE Conv. (%)
TBACl	60	120	59.4
TBACl	80	120	74.0
TBACl	100	120	77.5
TBACl	120	120	64.4
TBACl	140	120	56.1
BPyCl	60	120	35.5
BPyCl	80	120	49.7
BPyCl	100	120	54.3
BPyCl	120	120	72.0
BPyCl	140	120	74.3
BImBr	60	120	41.0
BImBr	80	120	57.2
BImBr	100	120	74.7
BImBr	120	120	89.6
BImBr	140	120	89.1

Reaction condition : BGE = 40 mmol, catalyst = 2 mmol, time = 6 h.

Table 3. Effect of Cation of Ionic Liquid on the Conversion of BGE

Catalyst	Temp. (°C)	P _{CO2} (psig)	BGE Conv. (%)
TPACl	100	130	78.5
TBACl	100	130	79.6
THACl	100	130	81.4
TOACl	100	130	77.9
EPyCl	100	120	68.2
PPyCl	100	120	78.6
BPyCl	100	120	79.7
HPyCl	100	120	79.9
EImBr	100	150	78.0
BImBr	100	150	79.1
HImBr	100	150	81.1
OImBr	100	150	60.3

Reaction condition : BGE = 40 mmol, catalyst = 2 mmol, T = 100 °C, time = 6 h.



Scheme 2. Reaction steps for cyclic carbonate synthesis from BGE and CO₂.

저 있게 되어 반응성과 친핵성이 증가하여 BGE의 전환율이 증가한 것으로 판단된다.

4급염 촉매의 알킬기의 증가에 따른 이산화탄소 부가반응의 활성 증가는 본 연구진이 이전에 수행한 감광성 고분자의 제조에서도 관찰

되었다[29]. 한편 Starks 등[28]도 구조가 큰 4급암모늄이 양이온과 음이온의 간격이 크기 때문에 음이온 활성화 능력이 더 크다고 보고하였다. 예를 들면 (C₄H₉)N⁺Br⁻의 양이온-음이온 간격은 62.8 nm로서 Na⁺Br⁻의 간격인 28.5 nm에 비해 큰 차이는 없지만 이들의 반응성은 수 만배까지 차이가 난다고 보고하였다[28]. 그러나 TOACl의 경우 알킬 사슬이 너무 길기 때문에 입체 장애를 유발하여 음이온 활성화의 증가에도 불구하고 오히려 BGE와의 반응중간체 형성이 어렵게 되어 BGE 전환율이 77.9%로 감소하였다. 이러한 현상은 다른 연구자들의 연구 결과에서도 관찰되었다[10].

이미다졸염과 피리디늄염의 이온성 액체에 대해서도 양이온의 알킬기의 증가에 따른 BGE 전환율의 변화를 고찰한 결과 4급 암모늄염과 같이 알킬기가 C₃에서 C₆로 증가할수록 전환율이 증가하는 현상이 관찰되었다. 또한 OImBr의 경우 TOACl과 마찬가지로 알킬 사슬이 길어서 구조가 너무 크기 때문에 입체 장애 현상을 유발하여 HImBr 일때 81.1%이었던 BGE 전환율이 60.3%로 크게 감소하였다. Table 4에는 4급염 촉매와 피리디늄염 촉매에 대해서 짝음이온의 종류를 변화시켜 BGE의 전환율을 관찰한 결과를 나타내었다. 4급 암모늄

Table 4. Effect of Anion of Ionic Liquid on the Conversion of BGE

Catalyst	Temp. (°C)	P _{CO2} (psig)	BGE Conv. (%)
TBACl	100	130	79.6
TBABr	100	130	62.3
TBAI	100	130	56.2
BPyCl	100	120	79.7
BPyBr	100	120	73.5

Reaction condition : BGE = 40 mmol, catalyst = 2 mmol, T = 100 °C, time = 6 h.

염 촉매의 음이온의 반응성을 비교한 결과 BGE의 전화율이 $I^- < Br^- < Cl^-$ 의 순으로 증가하였다. 음이온의 친핵성과 입체장애 (steric hindrance)는 $I^- > Br^- > Cl^-$ 의 순으로 감소하는 것으로 보고되었다[30]. 이 두 가지 상충되는 효과에 의해서 반응성이 영향을 받게 되는데 본 연구의 경우 입체장애가 적을수록 BGE 전화율이 증가한 것으로 나타났다. 피리디늄염 이온성 액체의 경우에도 BGE의 전화율이 BPyCl > BPyBr로 나타나 4급염 촉매와 마찬가지로 입체 장애 현상이 적은 Cl^- 가 더 높은 활성을 가지는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

BGE와 이산화탄소의 부가 반응에 의한 5원 환 카보네이트인 BGC의 제조 반응에 4급암모늄염, 피리디늄염, 이미다졸늄염 이온성 액체를 촉매로 사용한 결과 80~140 °C, 120~150 psi의 비교적 온화한 조건에서 50~90%의 BGC 수율을 얻을 수 있었다. 이온성 액체의 양이온의 길이와 음이온의 종류를 변화시켜 BGE와 이산화탄소의 부가 반응을 수행한 결과, 양이온의 길이에 따른 변화에서는 알킬 사슬이 길어질수록 BGE의 전화율이 좋아짐을 알 수 있었다. 하지만 알킬 사슬이 너무 길어지면 입체장애로 인해 반응성이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 음이온의 변화에서는 입체 장애 현상이 적은 Cl^- 의 음이온을 가진 이온성 액체 촉매가 이산화탄소 부가 반응성이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었으며, 장학금을 지원해 준 Brain Korea 21 사업단에 대해서도 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Inoue and N. Yamazaki, *Organic and Bioorganic Chemistry of Carbon dioxide*, Kodansha Ltd., Tokyo (1981).
2. S. Inoue, T. Tsuruta and H. Koinuma, Copolymerization of carbon dioxide and epoxide, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **7**, 287(1969).
3. A. Rokicki, Poly(alkylene carbonates) with controlled molecular weight, US Patent 4,943, 677 (1990).
4. T. Aida, M. Ishikawa and S. Inoue, Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide catalyzed by the aluminum porphyrin-quaternary organic salt orthriphenylphosphine system. Synthesis of polycarbonate with well-controlled molecular weight, *Macromolecules*, **19**, 8 (1986).
5. R. Nomura, A. Ninagawa and H. Matsuda, Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides in the presence of organoantimony compounds as novel catalysts, *J. Org. Chem.*, **45**, 3735

- (1980).
6. A. Rokicki and W. J. Kuran, The application of carbon dioxide as a direct material for polymer syntheses in polymerization and polycondensation reactions, *J. Makromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C21**, 135 (1981).
 7. M. S. Super and E. J. Beckman, Copolymerizations involving carbon dioxide: the use of CO₂ as a monomer, *Trends Polym. Sci.*, **5(7)**, 236 (1997).
 8. D. J. Darensbourg and M. W. Holtcamp, Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide, *Coord. Chem. Rev.*, **153**, 155 (1996).
 9. G. Rokicki, W. Kuran and B. P. Marciniak, *Monatsh. Chem.*, **115**, 205 (1984).
 10. N. Kihara and T. Endo, *Makromol. Chem.*, **193**, 1482 (1992).
 11. D. W. Park, B. S. Yu, E. S. Jeong, I. Kim, M. I. Kim, K. J. Oh and S. W. Park, *Catal. Today*, **98**, 499 (2004).
 12. B. S. Yu, E. S. Jeong, K. H. Kim, D. W. Park, S. W. Park and J. W. Lee, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **84**, 175 (2005).
 13. C. E. Song, W. H. Shim, E. J. Roh and J. H. Choi, 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 (2000).
 14. J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Clean Prod. Process.*, **1**, 223 (1999).
 15. P. Wasserscheid and W. Keim, Ionic liquids - new solutions for transition metal catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**, 3772 (2000).
 16. R. Hagiwara and Y. Ito, Room temperature ionic liquids of alkyl imidazolium cations and fluoroanions, *J. Fluorine Chem.*, **105**, 221 (2000).
 17. M. Freemantle, Peter Debye award in physical chemistry, *Chem. Eng. News*, **78**, 120 (2000).
 18. H. Olivier-Bourbigou and L. Magna, Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **182**, 419 (2002).
 19. F. H. Hurley and T. P. Weir, Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203 (1951).
 20. D. R. Bond, G. E. Jackson, H. C. Joao, M. N. Hofmeyr, T. A. Modro and L. R. Nassimbeni, Liquid clathrates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1910 (1989).
 21. J. A. King, Extractive method for the preparation of quaternary salts with perfluorinated anions, US Patent 5,705,696 (1998).
 22. L. A. Dominey, V. R. Koch and T. J. Blakley, Thermally stable lithium salts for polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*, **37**, 1551 (1992).
 23. D. R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin and M. Forsyth, High conductivity molten salts based on the imide ion, *Electrochim. Acta*, **45**, 1271 (2000).
 24. H. Matsumoto, H. Kageyama and Y. Miyazaki, Room temperature molten salts based on tetraalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Chem. Lett.*, 182 (2001).
 25. A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham and C. A. Reed, Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7264 (2000).
 26. C. A. Reed and A. S. Larsen, Abstract Paper of 221st American Chemical Society National Meeting, IEC (2001).
 27. D. Mac Farlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth and G. B. Deacon, Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion, *Chem. Commun.*, 1430 (2001).
 28. C. M. Starks, C. L. Littoa and M. Halpern, Phase Transfer Catalysis, Chapman and Hall, New York, 11 (1994).
 29. D. W. Lee, J. H. Hur, B. K. Kim, S. W.

- Park and D. W. Park, Synthesis of photopolymers bearing pendant cinnamic ester and cyclic carbonate groups, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 513 (2003).
30. J. Sun, S. I. Fujita, F. Zhao and M. Arai, A highly efficient catalyst system of $ZnBr_2/n-Bu_4NI$ for the synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and supercritical carbon dioxide, *Appl. Catal. A. Gen.*, **287**, 221 (2005).