

폴리스티렌계 고분자에 고정화된 이온성 액체 촉매의 제조와 알릴글리시딜카보네이트 합성 반응 특성

이미경 · 최혜지 · 박대원[†]

부산대학교 화공생명공학부
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30
(2010년 4월 13일 접수, 2010년 4월 30일 채택)

Preparation, Characterization and Catalytic Performance of Ionic Liquid Immobilized onto Polystyrene-based Polymer for the Synthesis of Allyl Glycidyl Carbonate

Mi-Kyung Lee, Hye-Ji Choi and Dae-Won Park[†]

School of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University, San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
(Received 13 April 2010; accepted 30 April 2010)

요 약

본 연구에서는 이미다졸계의 이온성액체를 폴리스티렌계 고분자에 고정화시킨 촉매를 제조하고, 알릴글리시딜에테르(AGE)와 이산화탄소의 부가반응을 통한 알릴글리시딜카보네이트의 합성반응에서 이 촉매의 반응특성을 고찰하였다. 고정화된 이온성액체는 공중합된 폴리스티렌계 고분자에 이미다졸이 고정화됨으로써 형성되었다. 제조된 촉매에 대해서 EA, FT-IR, TGA 그리고 SEM 등 다양한 기기분석을 통하여 특성분석을 수행하였다. 고정화된 이온성액체 촉매는 반응온도 120 °C, 이산화탄소 압력 1.48 MPa에서 AGE 전환율이 80%이고 생성물의 선택도가 96% 이상으로 우수한 반응성을 나타내었다. 또한 고정화된 이온성액체 촉매는 4회 연속 사용하여도 초기의 활성이 크게 감소하지 않아 안정성이 좋은 것으로 나타났다.

Abstract – In this study, imidazole-based ionic liquid on polystyrene was prepared and its catalytic performance in the cycloaddition of CO₂ with allyl glycidyl ether(AGE) to produce allyl glycidyl carbonate was investigated. The ionic liquid was generated on the polystyrene-based polymer through the immobilization of imidazole. The prepared catalyst was characterized using a number of instrumental analysis including EA, FT-IR, TGA and SEM. The immobilized ionic liquid showed very good catalytic activity for the cycloaddition of CO₂ with AGE, having 80% of AGE conversion with over 96% of the carbonate selectivity at 120 °C under 1.48 MPa CO₂ pressure. The immobilized ionic liquid can be used for the reaction up to four consecutive runs without significant loss of its catalytic activity.

Key words: Carbon Dioxide, Immobilized Catalyst, Ionic Liquid, Allyl Glycidyl Ether, Cyclic Carbonate

1. 서 론

이산화탄소를 에폭시화합물과 부가반응 시켜서 5원환 카보네이트를 합성하는 것은 이산화탄소를 자원화시키는 기술의 하나로 잘 알려져 있다. 이 물질은 극성, 배위결합 능력, 반응성 등이 아주 강하여 극성 용매나 전해질 등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자 재료의 원료 자원이나 의학 재료의 중간물질 등으로 매우 유용하게 사용된다 [1-3]. 이산화탄소와 에폭사이드로부터 5원환 카보네이트를 합성하는 반응에는 최근 10여 년 동안 여러 종류의 촉매가 연구되었는데, 알칼리 금속염[4], 금속산화물[5,6], 전이금속 착화합물[7-10], 포르피린(porphyrin)[11] 등이 그 예에 해당한다. 그러나 현재까지 개발된 촉

매는 대부분 낮은 활성 및 선택도, 낮은 안정성, 공용매(cosolvent)의 필요성, 높은 온도 및 압력 등의 문제점을 가지고 있어서 새로운 촉매계의 개발이 절실히 필요한 상황이다.

한편 근래에 들어서 이온성액체(ionic liquid)에 대한 관심이 전 세계적으로 고조되고 있다. 이온성액체는 다른 염들이 보통 800 °C 이상 고온에서 녹는 데 비해 상온에서 액체 상태로 존재한다. 이온성액체는 물처럼 많은 물질을 녹이는 능력을 가진 것으로 물론 휘발성이 없어 유기용매에서 흔히 나타나는 고약한 냄새에 시달리지 않아도 된다. 폭발할 염려도 없고 환경오염도 일으키지 않는다. 기존의 킬촉매는 값이 비싸 뿐 아니라 독성이 강해 광범위하게 사용할 수 없지만 이온성액체는 이용 목적에 따라 양이온과 음이온의 다양한 조합이 가능하므로 이용 범위도 매우 넓다. 이와 같이 이온성액체는 비휘발성, 비가연성, 400 °C까지 액체로서의 안정성, 유기물과 무기물에 대한 높은 용해능력, 금속에 대한 비배위결합성, 그리고 높은

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dwpark@pusan.ac.kr

[‡]이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

전기전도성 등 독특한 화학적, 물리적, 전기적 특성을 갖고 있는 신 개념의 청정매체이다[12-16]. 또한 이를 촉매로 이용한 반응의 예가 많이 보고되고 있다[17].

저자들은 이전에 발표한 연구에서 여러 가지 에폭시화합물과 이산화탄소의 부가 반응에 의한 5원환 카보네이트의 합성 반응에 이온성액체를 촉매로 사용하였다[18-23]. 그러나 대부분의 다른 균일계 촉매계에서와 마찬가지로 이온성액체의 분리와 재사용이 여전히 어려운 문제로 남아 있다. 그러므로 본 연구에서는 이미다졸류계의 이온성액체를 폴리스티렌계 고분자에 고정화시킨 촉매를 제조하여 구조를 확인하고 특성분석을 실시한 후에 allyl glycidyl ether(AGE)와 이산화탄소의 부가반응에 대한 촉매특성을 고찰하였다.

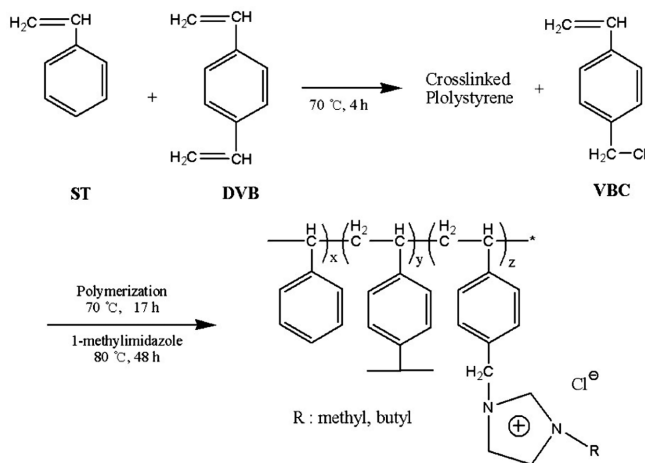
2. 실험

2-1. 촉매의 제조

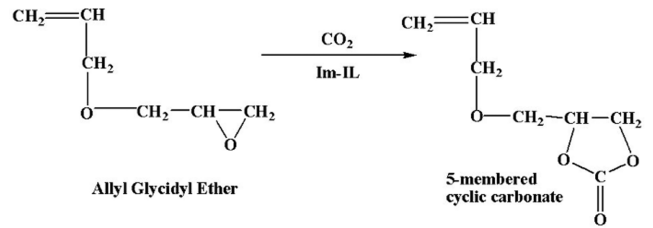
폴리스티렌계 담체에 고정화시킨 이온성액체 촉매는 Scheme 1과 같은 방법으로 제조하였다[24]. 500 mL의 4구 반응기에 물 100 g, 메틸렌블루(methylene blue) 0.1% 0.6 mL, 젤라틴(gelatin) 1.6 g 혼합용액을 주입시킨 후 스티렌(styrene, ST) 14.6 g과 디비닐벤젠(divinylbenzene, DVB) 0.4 g, 개시제인 2,2-azobis(isobutyronitrile) 0.1 g을 반응기내에 소량씩 방울로 주입시킨 다음 상온에서 약 400 rpm의 교반속도로 30 분간 분산상을 안정화 시킨다. 분산상이 안정화된 후 70 °C에서 4 시간 동안 부분적으로 유화중합시킨 다음 비닐벤질클로라이드(vinylbenzylchloride, VBC) 5 g을 500 rpm 하에서 천천히 방울로 주입하고 17 시간 동안 반응시켰다. 반응 후 생성된 고분자 지지체는 거름종이로 걸러 건조시키고 메탄올로 고분자를 여러 번 세척한 후, 80 °C에서 48 시간 동안 3급 아민이나 이미다졸과 반응시켜 이온성 액체를 고정화시킨다. 반응 후 반응 혼합액을 메탄올로 3 번 세척한 후 50 °C의 진공 오븐에서 건조하였다.

2-2. 촉매의 특성 분석

폴리스티렌계 고분자에 이미다졸류계 이온성액체가 고정화된 것을 확인하기 위해서는 FT-IR(ASI Model 1000) 분석을 수행하였고, 고정화된 양은 원소분석기(EA, Vario EL)를 사용하여 N을 측정하여 계산할 수 있었다. 한편, 촉매의 구조적 형상은 SEM(JEOL JSM-



Scheme 1. Preparation steps for the immobilized ionic liquid onto polystyrene-based polymer.



Scheme 2. Synthesis of allyl glycidyl carbonate from allyl glycidyl ether and CO₂.

5610) 분석을 통하여 관찰하였고, 열적 안정성은 TGA(Shimadzu TGA-50) 분석을 통하여 조사하였다.

2-3. 반응실험

Allyl glycidyl ether(AGE)와 이산화탄소로부터의 5원환 카보네이트의 합성 반응식은 Scheme 2와 같다.

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

3. 결과 및 고찰

3-1. Allyl glycidyl carbonate(AGC)의 합성

이산화탄소와 AGE로부터 AGC의 합성 반응은 촉매로 사용한 폴리스티렌 고분자에 부착된 이온성 액체의 음이온이 옥시란(oxirane) 고리를 친핵성 공격하여 CH₂-O나 CH-O 결합이 깨어져서 알콜레이트(alcoholate) 형의 착화합물이 형성된다. 이 착화합물은 용매에 용해된 CO₂와 반응하여 카보네이트형 착화합물이 생성되고, 최종적으로 디옥소란(dioxolane) 고리가 형성되어 5원환 카보네이트인 AGC가 생성되며 촉매는 다시 순환된다[25].

생성된 AGC의 구조확인을 위한 FT-IR 분석결과에서 5원환 카보네이트에 존재하는 C=O(1800 cm⁻¹)와 C-O-C(910 cm⁻¹)를 확인할 수 있었다. ¹H-NMR 분석에서 4.6 ppm(1H, OCH₂CHCH₂), 4.1~4.4 ppm(2H, OCH₂CHCH₂; 2H, OCH₂CHCH₂)의 피크를 확인할 수 있으며, ¹³C-NMR 분석에서는 160 ppm에서의 5원환 카보네이트 C=O를 확인할 수 있으므로 AGC가 합성되었음을 알 수 있었다.

3-2. 부분 유화 중합법에 의해 제조된 촉매의 특성 분석

부분 유화 중합법에 의해 제조된 촉매는 poly(ST/DVB)가 담지체의 중앙부를 형성하고 VBC 분자들이 이 고분자의 표면에 그래프트 결합이 되어 있는 형상을 지니게 된다[26]. 고정화된 이온성액체는 활성점 부분과 소수성을 띠는 PS 담지체 부분의 존재로 인해 부분 중합 시간, DVB 및 VBC의 양, 이온성 액체 양이온의 종류 등에 따라 촉매 활성에 중요한 영향을 미칠 수 있다[26]. 부분 중합시간이 너무 짧으면 대부분의 VBC 그룹이 고분자 담지체 내부에 존재하게 되고, 이미다졸을 이용하여 이온성액체를 고정화시킬 때 활성점이 주로 내부에 존재하므로 AGE의 물질 전달이 어렵다. 한편 부분 중합을 너

Table 1. Amount of immobilized amine or imidazole onto polystyrene support

Amine/Imidazole	CHN from Elemental Analysis			Amount of amine/ imidazole (mmol/g)
	N (Wt.%)	C (Wt.%)	H (Wt.%)	
Triethylamine	0.87	85.25	5.26	0.62
Tributylamine	0.66	78.43	4.53	0.47
1-Methylimidazole	5.10	65.14	4.49	1.82
1-Butylimidazole	3.95	73.1	4.45	1.41

무 오랫동안 실시하면 고분자 지지체 외부에 그래프트된 poly(VBC)의 농도가 지나치게 크므로 시술간의 입체 장애로 인하여 AGE의 확산에 방해가 받는 것으로 판단된다. 또한 활성점의 기계적 마모도 더 심하기 때문에 AGE의 전환율이 낮게 나타날 수 있다. VBC 양의 증가에 대해서도 활성점의 양의 증가와 입체 장애 현상의 증가라는 상반된 결과를 초래하므로 최적의 양을 사용해야 하며 DVB의 양도 비슷한 개념으로 인해 적절한 범위의 값을 사용해야 한다. 따라서 고정화된 이온성액체 촉매를 제조하기 위해서 담체 제조의 최적 조건으로 부분중합 시간 3 시간, VBC의 함량 20 mol%, 가교제 DVB의 함량 10 mol%를 선정하였다.

부분 중합법을 통해 담체를 제조하고 VBC의 CI 위치에서 3차 알킬아민이나 알킬이미다졸을 부가하여 제조한 고정화된 이온성액체의 양을 EA 분석을 통하여 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다.

이미다졸의 경우가 아민보다 더 많은 양이 고정화됨을 알 수 있는데, 이것은 4급 암모늄염의 형태의 이온성액체가 이미다졸염 형태보다 구조가 더 크기 때문에 입체 장애 현상이 더 심하여 활성점이 고분자 담체에 적게 형성되기 때문이다. 4급염의 경우 크기가 작은 트리에틸아민(triethylamine)이 더 큰 트리부틸아민(tributylamine)보다 적게 고정화되고, 이미다졸염에 있어서도 양이온의 크기가 작은 메틸이미다졸(methylimidazole)이 부틸이미다졸(butylimidazole)보다 더 많이 고정화되는 것으로 나타났는데, 이것도 같은 이유 때문으로 판단된다. 따라서 추후의 연구는 이미다졸염 형태의 이온성 액체를 고정화시킨 촉매에 대해서 실시하였다.

Fig. 1은 메틸이미다졸(1-methyl-imidazole)과 MIm-PS의 FT-IR 결과이다. 메틸이미다졸의 이미다졸 고리의 특성 피크가 907 cm⁻¹, 1,108 cm⁻¹, 1,230 cm⁻¹, 1,516 cm⁻¹에서 관찰되고 있다. 메틸이미다

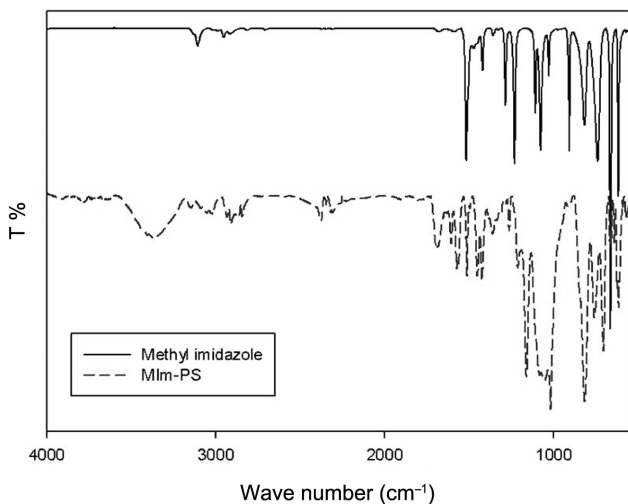
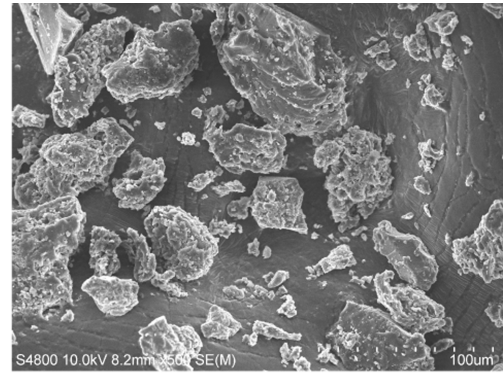
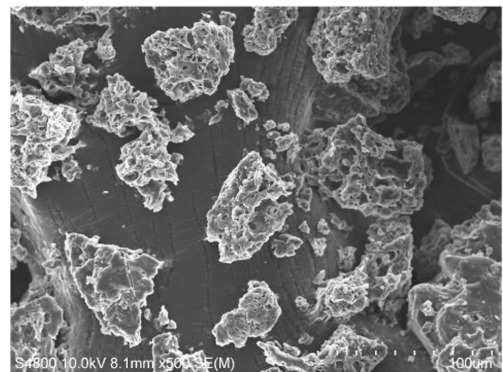


Fig. 1. FT-IR spectra of methylimidazole and MIm-PS.



(a)



(b)

Fig. 2. SEM image of (a) MIm-PS, (b) BIm-PS.

졸이 PS에 고정화된 경우에도 유사한 피크들이 관찰되었으나 피크 위치가 918 cm⁻¹, 1,170 cm⁻¹, 1,250 cm⁻¹, 1,511 cm⁻¹으로 이동하였는데 이것은 메틸이미다졸이 PS 담체에 잘 고정화되어 상호 작용이 존재하기 때문에 나타나는 현상이다.

Fig. 2는 MIm-PS와 BIm-PS 입자에 대한 SEM 사진을 보여주고 있는데 담지된 촉매는 기공이 존재하지 않고 무정형 형태를 가짐을 알 수 있다. 이들의 평균 입자 크기는 50-60 µm 정도로 나타나 Tang 등[27]이 제조한 poly[1-(p-vinylbenzyl)-3-butyl-imidazolium tetra-fluoroborate]와 유사한 형태를 가지고 평균 크기는 이 촉매의 100 µm보다는 다소 작음을 알 수 있다.

한편 Fig. 3에 나타난 TGA 분석결과에서는 MIm-PS가 280 °C 까

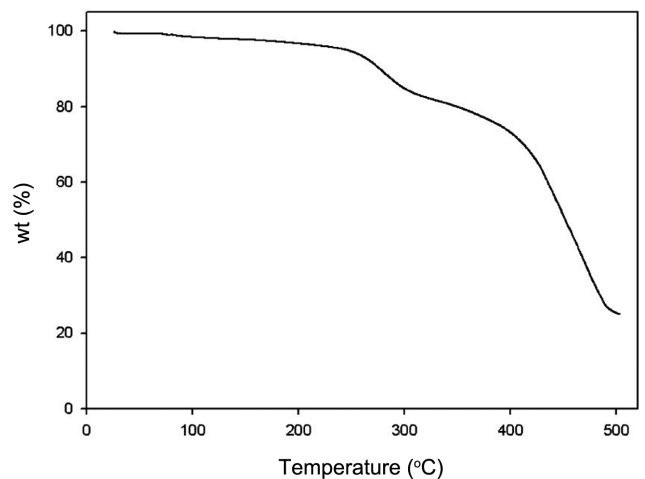


Fig. 3. TGA curve of MIm-PS.

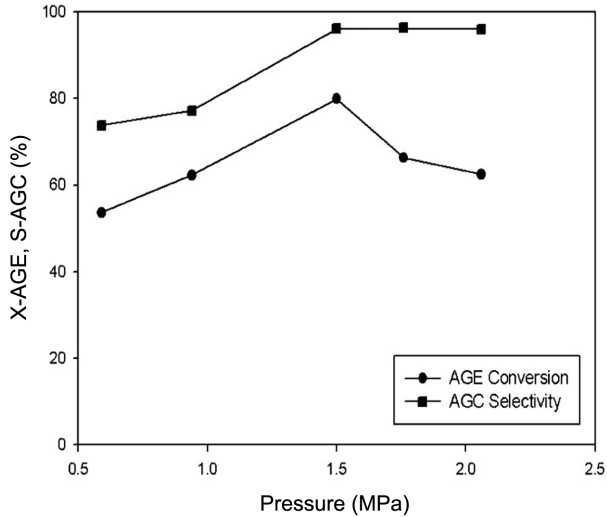


Fig. 4. Effect of pressure on AGE conversion and AGC selectivity with MIm-PS at 120 °C after 6 h of reaction.

지는 아주 소량의 무게 감소만 관찰되어 아주 안정함을 알 수 있고, 본격적인 분해 현상은 400 °C 이상에서만 나타나 이 촉매의 열적 안정성이 우수한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 이산화탄소의 압력이 AGE 전회율과 AGC의 선택도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 이산화탄소 압력이 1.50 MPa일 때까지는 AGE 전회율이 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이산화탄소와 AGE는 두 개의 상(phase)을 형성하는데 상부는 CO₂가 풍부한 상이고 아래층은 AGE가 풍부한 상이다. 이산화탄소의 압력이 증가하면 하부에 있는 CO₂의 용해도가 증가하여 반응물인 CO₂ 농도가 상승하게 되어 전회율이 증가하게 된다. 반면에 압력이 증가하면 하부의 AGE의 농도는 희석효과에 의해 감소하게 되어 전회율이 감소하게 된다. 게다가 높은 압력에서는 더 많은 AGE가 상부의 CO₂가 풍부한 상으로 추출되어 반응 속도를 저하시키는 것도 원인이 될 수 있다[28]. 이와 같은 두 가지 상반되는 효과로 인하여 압력과 AGE의 전회율 관계에는 최적값이 존재한다고 판단된다.

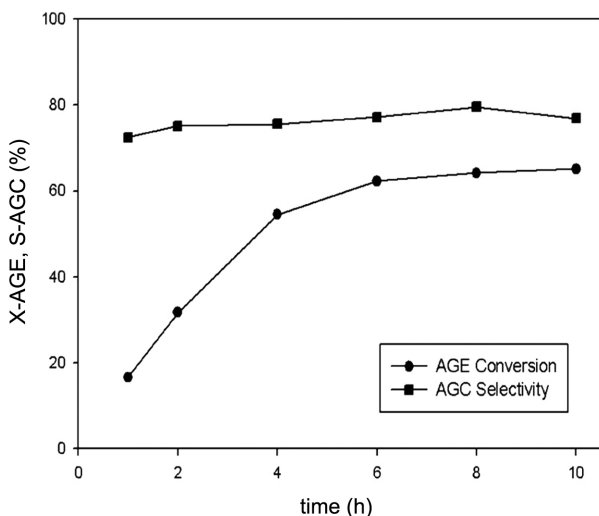


Fig. 5. Variation of AGE conversion and AGC selectivity vs. time on stream with MIm-PS at 120 °C and 0.94 MPa CO₂.

Table 2. Effect of temperature on AGE conversion and AGC selectivity after 6 h at 0.94 MPa CO₂

Catalyst	Temp. (°C)	X-AGE (%)	S-AGC (%)
MIm-PS	80	31.4	76.0
	100	49.6	76.2
	120	62.3	77.2
	140	65.5	76.8
	160	63.9	76.5
BIm-PS	120	10.2	42.6

Table 3. Recycle test of MIm-PS after 6 h at 120 °C and 0.94 MPa CO₂

Run	X-AGE (%)	S-AGC (%)
Fresh	62.3	77.2
2nd	61.4	76.2
3rd	59.8	76.5
4th	58.0	76.3

Fig. 5에는 시간에 따른 AGE 전회율과 AGC 선택도를 나타내었다. 반응시간 6 시간까지 AGE 전회율이 계속 증가하다가 그 이후에는 아주 조금씩 증가하는 경향을 나타내었다. AGC의 선택도는 반응 초기부터 70% 이상으로 비교적 높게 유지되었고 8 시간에는 79.5%로 조금씩 증가하는 경향을 보여 주었으며 10 시간에서는 다시 약간 감소하였는데 이것은 AGC의 분해나 AGC의 일부가 중합반응을 일으킨 것으로 판단된다.

Table 2는 반응온도가 AGC 합성 반응에 미치는 영향을 보여주고 있다. MIm-PS 촉매를 사용한 실험에서 반응 온도가 80 °C일 때 31.4%이던 AGC 전회율이 140 °C에서는 65.5%로 크게 증가하였다. 그러나 160 °C에서는 AGE 전회율이 63.9%로 다소 감소하는 경향을 나타내었는데, 이와 같은 결과는 다른 연구자들의 CO₂ 부가 반응 연구에서 관찰되는 것과 일치하는 현상이다[28,29]. Sun 등[29]의 프로필렌카보네이트 제조 반응에 대한 연구 결과에 의하면 고온에서 프로필렌카보네이트의 수율이 약간 감소하는 것은 프로필렌옥사이드의 중합반응이나 이성화 반응에 의한 것으로 설명하였다.

한편 알킬기의 길이가 부틸로 메틸보다 더 긴 BIm-PS의 경우 120 °C의 같은 온도에서 AGE 전회율이 10.2%로 MIm-PS의 62.3%에 비해 훨씬 낮았는데, 이것은 고분자에 담지된 큰 구조의 이온성 액체가 반응물인 AGE의 접근에 큰 입체 장애를 유발하기 때문으로 판단된다.

부분 중합하여 얻은 고분자 담지 촉매의 안정성은 동일한 실험의 반복 수행을 통하여 고찰하였다. 사용한 촉매를 회수하여 아세톤으로 여러 번 세척한 후 건조하여 동일한 실험에 다시 사용한 결과를 Table 3에 나타내었다. 담지 촉매를 4회를 연속하여 사용하여도 그 반응 활성이 크게 감소하지 않음을 알 수 있었다. EDS 분석결과에서도 4회 사용된 촉매는 폴리스티렌 담체에 결합되어 있는 염소 피크가 그대로 유지된 것으로 나타나 이 촉매가 비교적 안정성이 좋다고 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 스티렌, 비닐벤질클로라이드, 디비닐벤젠을 사용한 부분유화중합법에 의해 폴리스티렌계 고분자 담체를 제조한 다음 이 미다졸을 반응시켜 이온성액체를 폴리스티렌계 고분자에 고정화시

킨 촉매를 성공적으로 제조하였다. 제조된 촉매는 EA, FT-IR, ^{13}C MAS-NMR 그리고 SEM 등 다양한 기기분석을 통하여 조성과 구조를 확인하였다. 알릴글리시딜에테르(AGE)와 이산화탄소의 부가반응을 통한 알릴글리시딜카보네이트의 합성반응에서 이 촉매의 반응 특성을 고찰한 결과 우수한 촉매 성능을 가지는 것을 알 수 있었다. 또한 고정화된 이온성액체 촉매는 4회 연속 사용하여도 활성이 잘 유지되어 안정성이 좋은 촉매임을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 한국연구재단(R01-2009-0053022)의 연구비 지원에 의하여 작성되었으며, 장학금을 주신 Brain Korea 21 사업단에도 감사드립니다.

참고문헌

- Romano, U., "Dimethyl Carbonate and its Production Technology," *Chim. Ind.*, **75**, 303-306(1993).
- Shaikh, A.-A. G. and Sivaram, S., "Organic Carbonates," *Chem. Rev.*, **96**(3), 951-976(1996).
- Weissermel, K. and Arpe, H. J., *Industrial Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, New York(1997).
- Kihara, N., Hara, N. and Endo, T., "Catalytic Activity of Various Salts in the Reaction of 2,3-Epoxypropyl Phenyl Ether and Carbon Dioxide under Atmospheric Pressure," *J. Org. Chem.*, **58**(23), 6198-6202(1993).
- Yano, T., Matsui, H., Koike, T., Ishiguro, H., Rujihara, H., Yoshihara, M. and Maeshima, T., "Magnesium Oxide-Catalyzed Reaction of Carbon Dioxide with an Epoxide with Retention of Stereochemistry," *Chem. Commun.*, **12**, 1129-1130(1997).
- Yamaguchi, K., Yoshida, K. T., Yoshida, H. and Kaneda, K., "Mg-Al Mixed Oxides as Highly Active Acid-Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides," *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(18), 4526-4527(1999).
- Paddock, R. L. and Nguyen, S. T., "Chemical CO₂ Fixation: Cr(III) Salen Complexes as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of CO₂ and Epoxides," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(46), 11498-11499(2001).
- Shen, Y. M., Duan, W. L. and Shi, M., "Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes," *J. Org. Chem.*, **68**(4), 1559-1562(2003).
- Kim, H. S., Kim, J. J., Lee, B. G., Jung, O. S., Jang, H. G. and Kang, S. O., "Isolation of a Pyridinium Alkoxy Ion Bridged Dimeric Zinc Complex for the Coupling Reactions of CO₂ and Epoxides," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**(22), 4096-4098(2000).
- Li, F. W., Xia, C. G., Xu, L. W., Sun, W. and Chen, G. X., "A Novel and Effective Ni Complex Catalyst System for the Coupling Reactions of Carbon Dioxide and Epoxides," *Chem. Commun.*, 2042-2043(2003).
- Aida, T. and Inoue, S., "Activation of Carbon Dioxide with Aluminum Porphyrin and Reaction with Epoxide. Studies on(tetraphenylporphinato)Aluminum Alkoxide having a Long Oxyalkylene Chain as the Alkoxide Group," *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(5), 1304-1309(1983).
- Sheldon, R., "Catalytic Reactions in Ionic Liquids," *Chem. Commun.*, 2399-2407(2001).
- Zhao, D.-B., Wu, M., Kou, Y. and Min, E.-Z., "Ionic Liquids: Applications in Catalysis," *Catal. Today*, **74**, 157-189(2002).
- Wasserscheid, P. and Keim, W., "Ionic Liquids - New "Solutions" for Transition Metal Catalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(21), 3772-3789(2000).
- Jairton, D., Roberto, F. D. S. and Paulo, A. Z. S., "Ionic Liquid (molten salt) Phase Organometallic Catalysis," *Chem. Rev.*, **102**(10), 3667-3692(2002).
- Marsh, K. N., Deev, A., Wu, A. C. T., Tran, E. and Klamt, A., "Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents - a Review," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(3), 357-362(2002).
- Song, C. E., Shim, W. H., Roh, E. J. and Choi, J. H., "Scandium(III) Triflate Immobilized in Ionic Liquids: a Novel and Recyclable Catalytic System for Friedel-Crafts Alkylation of Aromatic Compounds with Alkenes," *Chem. Commun.*, 1695-1696(2000).
- Mun, N. Y., Kim, K. H., Park, D. W., Choe, Y. and Kim, I., "Copolymerization of Phenyl Glycidyl Ether with Carbon Dioxide Catalyzed by Ionic Liquids," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 556-559(2005).
- Lee, E. H., Cha, S. W., Manju, M. D., Choe, Y., Ahn, J. Y. and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epichlorohydrin Using Ionic Liquid as a Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 547-550(2007).
- Manju, M. D., Ahn, J. Y., Lee, M. K., Shim, H. L., Kim, K. H., Kim, I. and Park, D. W., "Moderate Route for the Utilization of CO₂ - Microwave Induced Copolymerization with Cyclohexene Oxide using Highly Efficient Double Metal Cyanide Complex Catalysts Based on Zn₃[Co(CN)₆]," *Green Chem.*, **10**(6), 678-684(2008).
- Udayakumar, S., Raman, V., Shim, H. L. and Park, D. W., "Cycloaddition of Carbon Dioxide for Commercially Imperative Cyclic Carbonates Using Ionic Liquid Functionalized Porous Amorphous Silica," *Appl. Catal. A. Gen.*, **368**, 97-104(2009).
- Udayakumar, S., Lee, M. K., Shim, H. L. and Park, D. W., "Functionalization of Organic Ions on Hybrid MCM-41 for Cycloaddition Reaction: The Effective Conversion of Carbon Dioxide," *Appl. Catal. A. Gen.*, **365**, 88-95(2009).
- Shim, H. L., Udayakumar, S., Yu, J. I. and Park, D. W., "Synthesis of Cyclic Carbonate from Allyl Glycidyl Ether and Carbon Dioxide Using Ionic Liquid Functionalized Amorphous Silica," *Catal. Today*, **148**, 350-354(2009).
- Park, D. W., Yu, B. S., Jeong, E. S., Kim, I., Kim, M. I., Oh, K. J. and Park, S. W., "Comparative Studies on the Performance on Immobilized Quaternary Ammonium Salt Catalysts for the Addition of Carbon Dioxide to Glycidyl Methacrylate," *Catal. Today*, **98**, 499-504(2004).
- Udayakumar, S., Park, S.W., Park, D. W. and Choi, B. S., "Immobilization of Ionic Liquid on Hybrid MCM-41 System for the Chemical Fixation of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonate," *Chem. Commun.*, **3**, 1563-1570(2008).
- Park, J. Y., Kim, J. J., Moon, J. Y. and Park, D. W., "Addition Reaction of Phenyl Glycidyl Ether with Carbon Dioxide Using Polystyrene-supported Quaternary Ammonium Salt Catalysts," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(4), 382-287(2001).
- Tang, J., Tang, H., Sun, W., Radosz, M. and Shen, Y., "Poly(ionic

- liquid)s a New Material for CO₂ Absorption," *J. Polym. Chem.*, **43**, 5477-5489(2007).
28. Xie, Y., Zhang, Z., He, J., Han, B., Wu, T. and Ding, K., "CO₂ Cycloaddition Reactions Catalyzed by An Ionic Liquid Grafted Onto a Highly Cross-linked Polymer Matrix," *Angew. Chem. Int. pEd.*, **46**, 7255-7258(2007).
29. Sun, J., Cheng, W., Fan, W., Wang, Y., Meng, Z. and Zhang, S., "Reusable and Efficient Polymer-supported Task-specific Ionic Liquid Catalyst for Cycloaddition of Epoxide and CO₂," *Catal. Today*, **148**, 361-367(2009).