

금속 함유 이온성 액체 촉매상에서의 프로필렌 카보네이트의 합성

문예지 · 지다혜 · 김동우 · 김현국 · 조득희[†]

화학산업고도화센터 한국화학연구원
(2015년 11월 30일 접수, 2015년 12월 29일 심사, 2015년 12월 29일 채택)

Synthesis of Propylene Carbonate over Metal containing Ionic Liquid Catalysts

Ye-Ji Moon, Dahye Ji, Dong-Woo Kim, Hyeon-Gook Kim, and Deug-Hee Cho[†]

Chemical Industry Development Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan 44412, Republic of Korea
(Received November 30, 2015; Revised December 29, 2015; Accepted December 29, 2015)

초 록

본 연구에서는 세 가지 형태의 금속을 함유한 이온성 액체 촉매를 제조하고, 다양한 물리화학적 분석법으로 제조된 촉매의 특성분석을 실시하였다. 프로필렌 옥사이드(PO)와 이산화탄소의 부가반응을 통한 프로필렌 카보네이트(PC)의 합성반응에서 세 가지 촉매의 반응활성을 확인하였고 속도론적 연구를 통해 촉매들의 반응성 차이를 비교하였다. 세 가지 금속이 다른 촉매에 대한 유사 반응속도 상수(K_{app})는 $(MeIm)_2ZnCl_2 > (MeIm)_2FeCl_2 > (MeIm)_2CuCl_2$ 의 순서이며, 이것은 세 가지 촉매의 반응성이 $(MeIm)_2ZnCl_2 > (MeIm)_2FeCl_2 > (MeIm)_2CuCl_2$ 의 순서로 실험결과와 잘 일치하였다.

Abstract

In this study, three different metal-containing ionic liquid catalysts were prepared by metal insertion and characterized by various physicochemical analytic methods. The catalytic performance of the metal containing ionic liquids in the cycloaddition of CO₂ with propylene oxide (PO) to produce propylene carbonate (PC) was investigated under the solvent free condition. The order of approximate rate constants (K_{app}) for the metal containing ionic liquid catalysts was $(MeIm)_2ZnCl_2 > (MeIm)_2FeCl_2 > (MeIm)_2CuCl_2$. These results are in accord with the experimentally obtained activity order of the different metal containing ionic liquid catalysts.

Keywords: carbon dioxide, cycloaddition, propylene carbonate, metal complex, kinetic study

1. 서 론

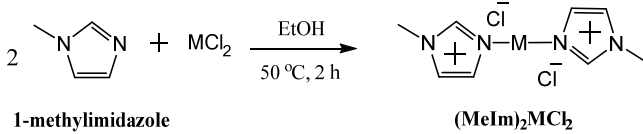
CO₂를 에폭시 화합물과 부가반응 시켜서 5원환 탄산염을 합성하는 것은 이산화탄소를 자원화시키는 기술의 하나로 잘 알려져 있다. 이 5원환 탄산염은 극성, 배위결합 능력, 반응성 등이 아주 강하여 극성 용매나 전해질 등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자 재료의 원료 자원이나 의학 재료의 중간물질 등으로 매우 유용하게 사용된다[1-3]. CO₂와 에폭시 화합물로부터 5원환 탄산염을 합성하는 반응에는 최근 10여 년 동안 여러 종류의 촉매가 연구되었는데, 알칼리 금속염[4], 금속산화물[5,6], 전이금속 착화합물[7-10], 포르피린(porphyrin)[11] 등이 그 예에 해당한다. 그러나 현재까지 개발된 촉매는 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 이온성 액체(ionic liquid)에 대한 관심이 전 세

계적으로 고조되고 있다. 이온성 액체는 다른 염들이 보통 800 °C 이상 고온에서 녹는 데 비해 상온에서 액체 상태로 존재한다. 이온성 액체는 물처럼 많은 물질을 녹이는 능력을 가지고 있으며 휘발성이 없어서 유기용매에서 흔히 나타나는 나쁜 냄새에 시달리지 않아도 된다. 또한 폭발할 염려도 없고 환경오염도 일으키지 않는다. 예를 들어 기존의 키랄촉매는 값이 비싸 뿐 아니라 독성이 강해 광범위하게 사용할 수 없지만 키랄반응에 사용할 수 있는 이온성 액체는 이용 목적에 따라 양이온과 음이온의 다양한 조합이 가능하므로 이용 범위가 매우 넓다. 이와 같이 이온성 액체는 비휘발성, 비가연성, 400 °C 까지 액체로서의 안정성, 유기물과 무기물에 대한 높은 용해능력, 금속에 대한 비배위결합성, 그리고 높은 전기 전도성 등 독특한 화학적, 물리적, 전기적 특성을 갖고 있는 신개념의 청정매체이다[12-16]. 또한 이를 촉매로 이용한 반응의 예가 많이 보고되고 있다[17].

본 연구에서는 CO₂를 프로필렌 옥사이드와 고리부가반응 시켜서 프로필렌 카보네이트를 합성할 때 촉매로 이온성 액체를 사용하였으며 금속을 부가하여 촉매의 활성을 개선하고자 하였다. 우선 각각 세 가지 금속(Fe, Cu, Zn)을 함유한 이온성 액체 촉매를 제조하여 그 반응성을 비교하였으며, 속도론적 고찰을 통해 계산된 세 가지 촉매의 활성화 에너지와 반응성을 고찰하였다.

[†] Corresponding Author: Chemical Industry Development Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan 44412, Republic of Korea
Tel: +82-52-241-6040 e-mail: dhcho@kriict.re.kr



1-methylimidazole

 $(\text{MeIm})_2\text{MCl}_2$

- M: Fe, Cu, Zn

Scheme 1. Preparation of $(\text{MeIm})_2\text{MCl}_2$.**2. 실험****2.1. 시약**

본 연구에 사용된 1-methylimidazoles, metal halide (iron chloride, copper chloride, zinc chloride), 프로필렌 옥사이드(propylene oxide, PO), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)는 Sigma-Aldrich사에서 고순도(> 99%)의 시약으로 구매하였으며, 시약 및 고순도의 CO_2 는 추가적인 정제 없이 사용하였다.

2.2. 촉매 합성

1-methylimidazoles을 기초로 한 금속이 함유된 이온성 액체 촉매 $(\text{MeIm})_2\text{MCl}_2$ 은 Scheme 1에서 보는 바와 같이 metal insertion 반응으로 합성하였다[18]. $(\text{MeIm})_2\text{MCl}_2$ 를 합성하기 위해, 20 mmol 금속 할로겐화합물(metal halide)을 용해한 에탄올 용액을 40 mmol 1-메틸이미다졸(1-methylimidazole)이 에탄올에 용해된 용액에 첨가하여 촉매를 합성하였다. 혼합물 용액은 먼저 50 °C에서 2 h 동안 교반하고 여과하였다. 여과된 물질을 80 °C 진공에서 24 h 동안 건조한 후 고체 분말을 고체를 얻었으며, 제조된 촉매는 대응하는 금속에 따라 다음과 같이 이름을 명명하였다($(\text{MeIm})_2\text{FeCl}_2$ (FeCl_2 , 1-methylimidazole), $(\text{MeIm})_2\text{CuCl}_2$ (CuCl_2 , 1-methylimidazole), $(\text{MeIm})_2\text{ZnCl}_2$ (ZnCl_2 , 1-methylimidazole)).

2.3. 촉매 특성 분석

^1H nuclear magnetic resonance (NMR)은 Bruker 300 MHz를 이용하여 측정하였고, Fourier transform infrared (FT-IR)은 Thermo Scientific사의 Nicolet 6700을 사용하여 화학적 구조를 확인하였다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)의 분석은 Thermo SCIENTIFIC사의 Theta Probe AR-XPS System 장비를 사용하였으며, X-ray source는 monochromated Al-Ka ($h\nu = 1486.6$ eV)선을 광원으로 사용하였다.

2.4. 이산화탄소와 프로필렌 옥사이드의 고리부기반응

프로필렌 옥사이드(PO)와 CO_2 의 고리부기반응에서 금속을 함유한 이온성 액체를 촉매로 이용하여 프로필렌 카보네이트(PC)의 합성 실험은 자석 교반기가 장착된 50 mL 고압반응기(stainless steel autoclave)에서 수행하였다. 반응 시스템은 회분식 반응으로 구성하였고, 용매 없이 반응기에 50 mmol PO와 1 mol%의 촉매를 넣은 다음 CO_2 를 여러 번 퍼지(purge)를 하였다. 그리고 반응기를 설정한 압력으로 일정하게 유지한 뒤 원하는 반응온도에 도달되었을 때, 600 rpm에서 반응혼합물을 교반함으로 반응을 개시하였다. 반응이 끝나면, 상온에서 식히고 남아있는 CO_2 를 제거한 다음 고리부기반응을 완료하였다. 생성물과 반응물은 모세관 칼럼[HP-5, (5%-phenyl)-methylpolysilosan]과 불꽃이온 검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래프(Bruker 450-GC)를 사용하여 분석하였다. 한계반응물인 PO를 기준으로 내부표준법을 사용하여 PO의 전환율과 PC의 수율을 계산하였다. 내부표준물

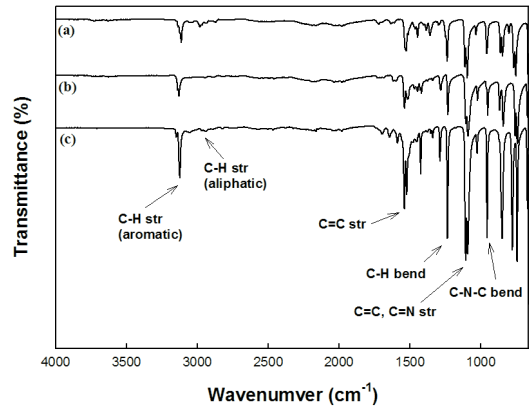


Figure 1. FT-IR Spectra of $(\text{MeIm})_2\text{MCl}_2$: (a) $(\text{MeIm})_2\text{FeCl}_2$, (b) $(\text{MeIm})_2\text{CuCl}_2$, (c) $(\text{MeIm})_2\text{ZnCl}_2$.

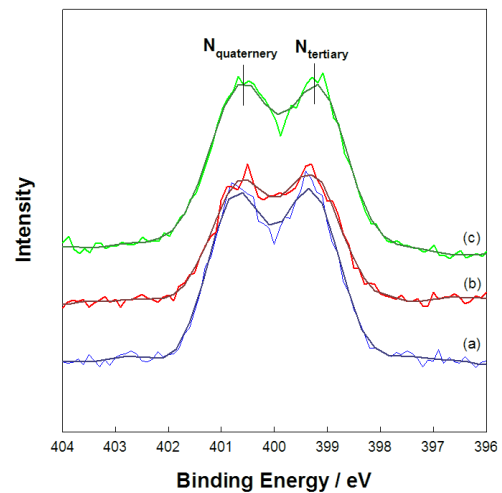


Figure 2. N 1s XPS spectra of $(\text{MeIm})_2\text{MCl}_2$: (a) $(\text{MeIm})_2\text{FeCl}_2$, (b) $(\text{MeIm})_2\text{CuCl}_2$, (c) $(\text{MeIm})_2\text{ZnCl}_2$.

질로는 비스페닐(bisphenyl)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰**3.1. $(\text{MeIm})_2\text{MCl}_2$ 촉매 특성 분석**

금속이 함유된 이온성 액체 촉매를 합성하였고, ^1H -NMR, FT-IR, XPS 분석을 통해 촉매 특성을 확인하였다.

금속이 함유된 이온성 액체 촉매 $(\text{MeIm})_2\text{MCl}_2$ 의 NMR 분석 결과는 다음과 같다. : **Bis(1-methylimidazolium)zinc chloride $[(\text{MeIm})_2\text{FeCl}_2]$** ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 3.74$ (s, NCH_3 , 3H), 7.03 (s, CH, 1H), 7.37 (s, CH, 1H), 8.06 (s, CH, 1H). **Bis(1-methylimidazolium)zinc chloride $[(\text{MeIm})_2\text{CuCl}_2]$** ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 3.74$ (s, NCH_3 , 3H), 7.03 (s, CH, 1H), 7.37 (s, CH, 1H), 8.06 (s, CH, 1H). **Bis(1-methylimidazolium)zinc chloride $[(\text{MeIm})_2\text{ZnCl}_2]$** ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 3.74$ (s, NCH_3 , 3H), 7.03 (s, CH, 1H), 7.37 (s, CH, 1H), 8.06 (s, CH, 1H).

Figure 1은 $(\text{MeIm})_2\text{MCl}_2$ 의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. 1-methylimidazoles의 고리에 있는 질소에 결합된 methyl group과 관련된 흡수 밴드는 3110 cm^{-1} (C-H stretching)에서 특성피크가 나타났으며, 1-methylimidazole 고리를 의미하는 여러 가지 특성피크들이

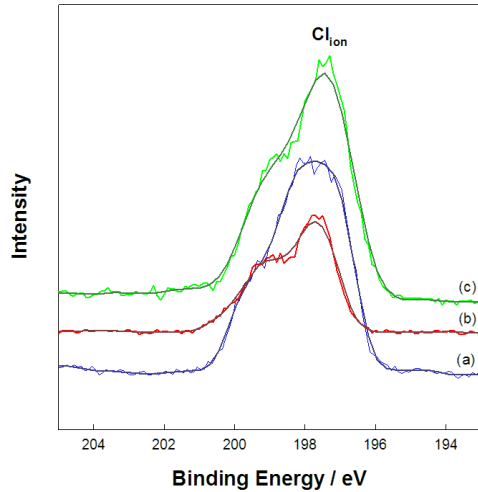
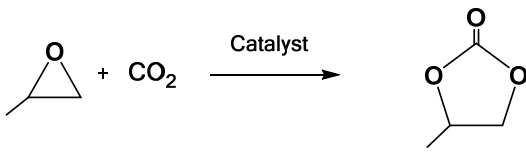


Figure 3. Cl 2p XPS Spectra of (MeIm)₂MCl₂ : (a) (MeIm)₂FeCl₂, (b) (MeIm)₂CuCl₂, (c) (MeIm)₂ZnCl₂.



Propylene Oxide (PO) Propylene Carbonate (PC)
 Scheme 2. Synthesis of propylene carbonate from propylene oxide and CO₂.

600~1600 cm⁻¹ 범위에서 관찰되었다[18,19].

XPS 분석은 제조된 촉매의 음이온과 양이온의 존재 및 형태의 여부를 확인하기 위해 실시하였다. Figure 2의 N 1s spectra 분석결과에서 금속이 함유된 이온성 액체 촉매는 1-methylimidazole의 두 개의 질소원자가 399.3 eV와 400.7 eV 부근에서 각각 나타나고 있다. 여기서, 399.3 eV에서 나타난 질소원자의 특성피크는 methyl group이 부착된 1-methylimidazolium의 3차 아민을 나타내는 것이며, 400.7 eV 부근에서 나타난 특성피크는 1-methylimidazolium의 4차 암모늄으로 양이온을 의미하는 것으로 해석할 수 있다[20-23]. 또한 Figure 3의 Cl 2p spectra 분석결과 197.5 eV 근처에서 chloride 음이온의 특성피크가 관찰되고 있다. 이는 chloride와 금속 간의 공유결합이 아닌 1-methylimidazolium의 4차 암모늄과 이온 형태로 존재한다[18].

3.2. (MeIm)₂MX₂ 촉매의 활성 및 속도론적 고찰

CO₂를 PO에 고리부가반응은 Scheme 2와 같으며 본 연구에서는 고압 회분식 반응기에서 용매의 사용 없이 실험을 수행하였다. Table 1은 120 °C, 이산화탄소 압력 5 bar에서 세 가지 다른 금속을 함유한 이온성 액체 촉매를 사용하여 4 h 동안 실험한 결과의 PO의 전환율과 PC의 수율을 나타낸다. 그 결과 CO₂의 고리부가반응에서 (MeIm)₂ZnCl₂ > (MeIm)₂FeCl₂ > (MeIm)₂CuCl₂ 순서로 촉매의 활성을 보였다. 한편, PO와 CO₂로부터 PC 합성에서 세 가지 촉매 (MeIm)₂ZnCl₂, (MeIm)₂FeCl₂ 및 (MeIm)₂CuCl₂의 활성 차이를 고찰하기 위해 속도론적 연구를 수행하였다. 따라서 본 연구에서는 속도론적 연구를 통해 얻어진 각 촉매의 유사 활성화 에너지(E_{app}) 및 유사 반응속도상수(K_{app})와 세 가지 촉매의 성능을 비교하였다.

CO₂의 고리부가반응에 의한 PC 합성경로는 다음과 같이 기본 반응

Table 1. Reactivity of Three Different Metal Containing Ionic Liquid Catalysts

Catalyst	X _{PO} (%)	S _{PC} (%)	Y _{PC} (%)
(MeIm) ₂ ZnCl ₂	78.1	92.1	71.9
(MeIm) ₂ FeCl ₂	67.4	89.7	60.5
(MeIm) ₂ CuCl ₂	41.2	91.5	37.8

Reaction conditions: PO = 50 mmol, cat. = 0.5 mmol, Temperature = 120 °C, Reaction time = 4 h, initial pressure of CO₂ = 5 bar

단계로 잘 알려져 있다[24].



첫 번째 반응은 평형 반응이고, 두 번째 반응은 속도 결정 단계라고 가정하면 각 반응의 속도는 다음과 같이 표현된다.

$$r_1 = k_1 C_{PO} C_{cat} = k_2 C_I = 0 \quad (3)$$

$$r_2 = k_3 C_I C_{CO_2} = \frac{dC_{PC}}{dt} \quad (4)$$

여기서 MX = cat 금속을 함유한 이온성 액체 촉매이며 POMX = I 중간 생성물이다. 또한 각 물질의 농도를 PO의 전환율(X_{PO})로 나타내면 다음과 같다.

$$C_{CO_2} = C_{CO_2} (1 - X_{PO}) \quad (5)$$

$$C_{PO} = C_{PO_0} (1 - X_{PO}) \quad (6)$$

$$C_{PC} = C_{PO_0} X_{PO} \quad (7)$$

$$C_I = \frac{k_1}{k_2} C_{PO_0} C_{cat_0} (1 - X_{PO}) \quad (8)$$

$$C_{cat} = C_{cat_0} \quad (9)$$

중간물질 POMX의 양은 매우 적으므로 촉매의 농도는 일정하다고 가정할 수 있다. 여기서 식 (4)에 식 (5)-(9)을 정리하여 나타내었다.

$$r_2 = k_3 \frac{k_1}{k_2} C_{CO_2} C_{cat_0} C_{PO_0} (1 - X_{PO})^2 = \frac{C_{PO_0} dX_{PO}}{dt} \quad (10)$$

식 (10)을 t = 0에서 t = t까지 적분하면 다음과 같이 식을 정리할 수 있다.

Table 2. The Values of Approximate Reaction Rate Constants and Activation Energies

Temperature (°C)	Rate constant, K_{app} (molh ⁻¹ g ⁻¹)		
	(MeIm) ₂ ZnCl ₂	(MeIm) ₂ FeCl ₂	(MeIm) ₂ CuCl ₂
80	0.2339 ± 0.005	0.1153 ± 0.014	0.0313 ± 0.001
100	1.0405 ± 0.096	0.2765 ± 0.024	0.161 ± 0.009
120	1.8755 ± 0.104	1.0232 ± 0.0214	0.3455 ± 0.014
E_{app} (kJ/mol)	60.6 ± 1.3	62.8 ± 1.2	69.8 ± 1.2

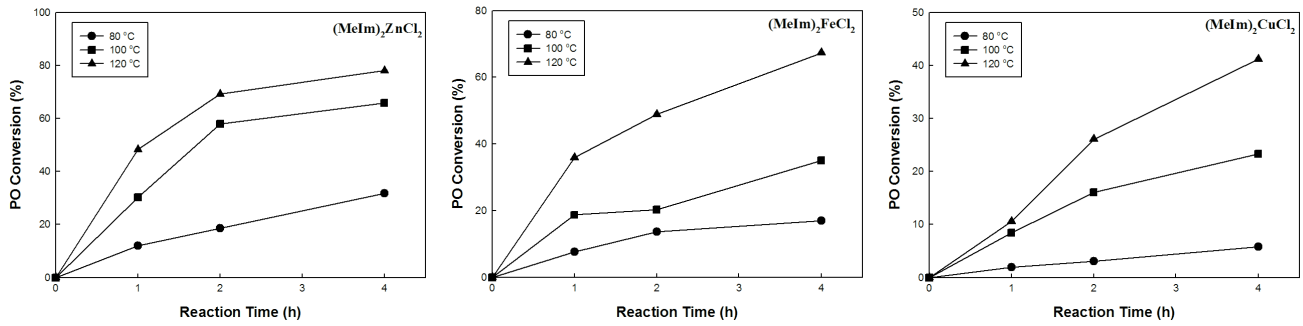


Figure 4. Variation of PO conversion with time at different temperature.

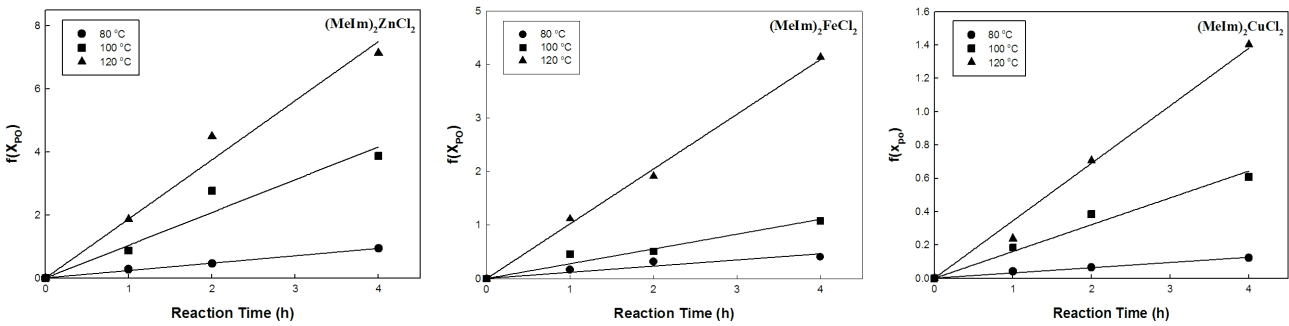


Figure 5. Linear plot of XPO versus time at different temperatures.

$$K_{app}t = \frac{1}{C_{cat_0}} \left(\frac{1}{1-X_{PO}} - 1 \right) = f(X_{PO}) \quad (11)$$

따라서 이 식의 우변 $f(X_{PO})$ 를 시간 t 에 대해 도시하면 직선 관계가 얻어지며, 기울기로부터 유사 속도 상수(K_{app})를 구할 수 있다. 여기서

$$K_{app} = k_3 \frac{k_1}{k_2} C_{CO_2} \text{이다.}$$

50 mmol의 PO를 사용하고 0.5 mmol의 (MeIm)₂MCl₂ 촉매와 함께 사용한 CO₂로부터 PC 합성 실험은 80, 100, 120 °C에서 수행하였으며 시간에 따른 PO의 전환율을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. Figure 5에서는 세 가지 온도에서 시간에 대한 $f(X_{PO})$ 의 변화 단계로부터 세 가지 촉매 모두 직선 관계가 잘 만족함을 보이고 있어 상기의 속도식은 잘 모사된 것으로 판단된다.

앞에서 실시한 세 가지 온도에서의 실험 결과를 바탕으로 유사 반응속도 상수 값(K_{app})을 계산하여 Table 2에 정리하였으며, 세 촉매 모두 온도가 증가할수록 모든 유사 반응속도 상수의 값이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 계산된 유사 반응속도 상수(K_{app})의 온도의존성을 아래의 Arrhenius식에 적용하여 도시한 결과를 Figure 6과 세 가지 금속이 다른 촉매의 유사 활성화 에너지 값(E_{app})을 Table 2에 나타내었다.

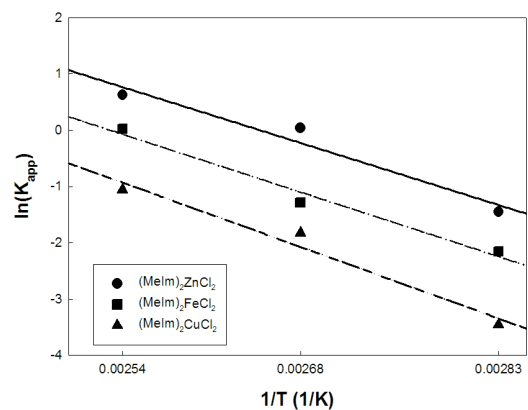


Figure 6. Arrhenius plot of MIL catalyst.

$$K_{app} = A \exp(-E_{app}/RT) \quad (12)$$

$$\ln K_{app} = -\frac{E_{app}}{RT} + \ln A \quad (13)$$

세 가지 금속이 다른 촉매에 대한 유사 활성화 에너지 값(E_{app})은

(60.6 kJ/mol) $(\text{MeIm})_2\text{ZnCl}_2$, < (62.8 kJ/mol) $(\text{MeIm})_2\text{FeCl}_2$ < (69.7 kJ/mol) $(\text{MeIm})_2\text{CuCl}_2$ 의 순서이며, 이 것은 세 가지 촉매의 반응성이 $(\text{MeIm})_2\text{ZnCl}_2 > (\text{MeIm})_2\text{FeCl}_2 > (\text{MeIm})_2\text{CuCl}_2$ 의 순서로써 활성화 에너지가 낮을수록 촉매의 활성이 높아지는 이론과 실험결과가 잘 일치한다.

4. 결 론

이산화탄소의 자원화를 위해 PO와 이산화탄소의 고리부가반응으로 PC를 합성하였다. 본 반응에 사용한 촉매는 금속을 함유한 이온성 액체 촉매로써, Fe, Cu, Zn의 세 가지 다른 금속을 사용하여 촉매를 제조하였다. 제조된 $(\text{MeIm})_2\text{MCl}_2$ 촉매는 $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, XPS 분석을 실시하여 금속을 함유한 이온성 액체 촉매가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. 세 촉매 반응성은 $(\text{MeIm})_2\text{ZnCl}_2 > (\text{MeIm})_2\text{FeCl}_2 > (\text{MeIm})_2\text{CuCl}_2$ 순서였으며 속도론적 고찰을 통해 얻어진 활성화 에너지는 (60.6 kJ/mol) $(\text{MeIm})_2\text{ZnCl}_2$, < (62.8 kJ/mol) $(\text{MeIm})_2\text{FeCl}_2$ < (69.7 kJ/mol) $(\text{MeIm})_2\text{CuCl}_2$ 순서로 활성화 에너지가 낮을수록 촉매의 활성이 높아지는 이론과 실험결과가 잘 일치하였다.

감 사

본 연구는 한국화학연구원에서 지원하는 주요사업(과제번호 : S11510)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

- U. Romano, Dimethyl Carbonate and its Production Technology, *Chim. Ind.*, **75**, 303-306 (1993).
- A. -A. G. Shaikh and S. Sivaram, Organic Carbonates, *Chem. Rev.*, **96**(3), 951-976 (1996).
- K. Weissmerl and H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, New York (1997).
- N. Kihara, N. Hara, and T. Endo, Catalytic Activity of Various Salts in the Reaction of 2,3-Epoxypropyl Phenyl Ether and CarbonDioxide under Atmospheric Pressure, *J. Org. Chem.*, **58**(23), 6198-6202 (1993).
- T. Yano, H. Matsui, T. Koike, H. Ishiguro, H. Rujihara, M. Yoshihara, and T. Maeshima, Magnesium Oxide-Catalyzed Reaction of Carbon Dioxide with an Epoxide with Retention of Stereochemistry, *Chem. Commun.*, **12**, 1129-1130 (1997).
- K. Yamaguchi, K. T. Yoshida, H. Yoshida, and K. Kaneda, 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).
- R. L. Paddock and S. T. Nguyen, 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).
- Y. M. Shen, W. L. Duan, and M. Shi, Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyl diamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes, *J. Org. Chem.*, **68**(4), 1559-1562 (2003).
- H. S. Kim, J. J. Kim, B. G. Lee, O. S. Jung, H. G. Jang, and S. O. Kang, 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).
- F. W. Li, C. G. Xia, L. W. Xu, W. Sun, and G. X. Chen, A Novel and Effective Ni Complex Catalyst System for the Coupling Reactions of Carbon Dioxide and Epoxides, *Chem. Commun.*, **16**, 2042-2043 (2003).
- T. Aida and S. Inoue, 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).
- R. Sheldon, Catalytic Reactions in Ionic Liquids, *Chem. Commun.*, **23**, 2399-2407 (2001).
- D.-B. Zhao, M. Wu, Y. Kou, and E.-Z. Min, Ionic Liquids: Applications in Catalysis, *Catal. Today*, **74**, 157-189 (2002).
- P. Wasserscheid and W. Keim, Ionic Liquids - New "Solutions" for Transition Metal Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(21), 3772-3789 (2000).
- D. Jairton, F. D. S. Roberto, and A. Z. S. Paulo, Ionic Liquid (molten salt) Phase Organometallic Catalysis, *Chem. Rev.*, **102**(10), 3667-3692 (2002).
- K. N. Marsh, A. Deev, A. C. T. Wu, E. Tran, and A. Klamt, Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents - a Review, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(3), 357-362 (2002).
- C. E. Song, W. H. Shim, E. J. Roh, and J. H. Choi, Scandium (III) Triflate Immobilized in Ionic Liquids: a Novel and Recyclable Catalytic System for Friedel-Crafts Alkylation of Aromatic Compounds with Alkenes, *Chem. Commun.*, **17**, 1695-1696 (2000).
- D. W. Kim and D. W. Park, Organic-Inorganic Hybrids of Imidazole Complexes of Zinc (II) for Catalysts in the Glycerolysis of Urea, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**(6), 4632-4638 (2014).
- A. Chowdhury and S. T. Thynell, Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of imidazolium-based ionic liquids, *Thermochim. Acta.*, **443**, 159-172 (2006).
- R. Roshan, Y. S. Hwang, R. Roshan, S. H. Ahn, A. C. Kathalikkattil, and D. W. Park, A novel approach of utilizing quaternized chitosan as a catalyst for the eco-friendly cycloaddition of epoxides with CO₂, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 1674-1680 (2012).
- A. C. Kathalikkattil, J. Tharun, R. Roshan, H. G. Soek, and D. W. Park, Efficient route for oxazolidinone synthesis using heterogeneous biopolymer catalysts from unactivated alkyl aziridine and CO₂ under mild conditions, *Appl. Catal. A. Gen.*, **447**, 107-114 (2012).
- N. Vallapa, O. Wiarachai, N. Thongchul, J. Pan, V. Tangpasuthadol, S. Kiatkamjornwong, and V. P. Hoven, Enhancing antibacterial activity of chitosan surface by heterogeneous quaternization, *Carbohydr. Polym.*, **83**, 868-8875 (2011).
- I. Niedermaier, C. Kolbeck, N. Taccardi, P. S. Schulz, J. Li, T. Drewello, P. Wasserscheid, H. P. Steinruck, and F. Maier, Organic Reactions in Ionic Liquids Studied by in Situ XPS, *Chem. Phys. Chem.*, **13**, 1725-1735 (2012).
- D. W. Park, B. S. Yu, E. S. Jeong, I. Kim, M. I. Kim, K. J. Oh, and S. W. Park, Comparative studies on the performance of immobilized quaternary ammonium salt catalysts for the addition of carbon dioxide to glycidyl methacrylate, *Catal. Today*, **98**, 499-504 (2004).