

## 리뷰 : 녹색용매로서의 이온성액체 기술동향

### Review : Ionic Liquids as Green Solvent

이 준 웅\*

Junwung LEE

#### ABSTRACT

Ionic liquids(ILs) have been the most investigated chemicals among green solvents including water, glycerol, supercritical carbon dioxide(scCO<sub>2</sub>). ILs are attracting organic as well as inorganic chemicals because most ionic liquids' vapor pressures are very low so that ILs are liquids phase at ambient conditions. ILs are composed of various anions and cations, thus chemists can design functionalized solvents and/or catalysts that can be used in specific synthetic reactions by means of combinations of different ions. Many scientists believe ILs being green materials because of its low vapor pressure as well as the flexibility in controlling the chemical and physical properties. In this review the author describes recent development of ILs focused on imidazolium and pyridinium ILs which are being most investigated presently. In order to apply this materials in industrial level, the toxicity matter must be resolved first. In this regard, the author describes recent research trend regarding environmental effects by ILs as well as some meaningful results as well.

Keywords : Ionic Liquids(이온성액체) Organic Synthesis(유기합성), Inorganic Synthesis(무기합성), Vapor Pressure(증기압), Anion(음이온), Cation(양이온), Toxicity(독성), Green Solvent(녹색용매)

#### 1. 서론

현재 가장 관심의 대상이 되고 있는 녹색용매는 물을 위시해서 초임계이산화탄소, 글리세롤 및 이온성액체(IL : Ionic Liquid) 등을 들 수 있는데, 이 중에서 과학자들의 가장 큰 관심의 대상이 되고 있는 물질은 단연 이온성액체이다. IL은 양이온과 음이온이 조합된

화합물이기 때문에 합성 가능한 IL의 종류가 다양할 뿐만 아니라 상온에서 액체 상태를 유지하고 경우에 따라서는 촉매 역할도 수행하는 IL을 설계할 수 있다는 매력이 있는 물질이다. 동시에 상온에서 액체 상태를 유지한다는 커다란 장점을 응용하면 다양한 IL들을 녹색용매가 될 수 있다는 커다란 매력이 있는 물질이다.

IL은 비교적 최근에 등장한 물질로서 이 분야 연구가 매우 활발하게 진행되고 있는데, 연구자들에 따라서 IL들을 다양하게 명명하고 있어서 독자들에게 혼란을 주고 있다. 따라서 이 보고서에서는 *Imperial College, London*의 Tom Welton 교수가 사용한 방법을 적용하

† 2013년 5월 10일 접수~2013년 8월 16일 게재승인

\* 한국과학기술정보연구원(KISTI)

ReSEAT 프로그램 전문연구위원

책임저자 : 이준웅(dalmaioikr@reseat.re.kr)

었는데, 예로, 1-butyl-3-methyl-imidazolium 양이온은 [bmim]<sup>+</sup> 또는 [C<sub>4</sub>MIM]<sup>+</sup>로도 표기되는데, 이러한 혼란을 피하기 위해서 Welton은 알킬사슬을 알파벳과 숫자가 조합된 alphanumeric 시스템을 사용하여 명명하였다. 따라서 이 리뷰에서는 위에 소개한 [bmim]<sup>+</sup>를 [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]<sup>+</sup>로 표기하는 명명법을 따랐다<sup>[1]</sup>.

이 리뷰의 저자는 녹색화학 분야를 체계적으로 정리하기 위해서 2010년 ‘고체상 수소저장기술 동향’을<sup>[2]</sup> 시작으로 2011년에 ‘녹색화학 기술동향’<sup>[3]</sup>, 2012년에 ‘녹색용매 기술동향’ 리뷰 논문을 발표한 바 있고<sup>[4]</sup>, 이 보고서는 이 시리즈의 일환으로 녹색용매 중 가장 활발하게 연구되고 있는 IL에 관한 최근 기술동향을 작성한 것임을 밝혀둔다.

## 2. IL의 제조 및 특성

### 가. 이온성액체의 제조

대부분 IL 양이온들은 알킬화 아민에 기반을 두지만, 포스포늄(PR<sub>4</sub><sup>+</sup>)과 솔포늄([SR<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) 염들도 이용된다. 따라서 세부적 차이는 있지만, IL 합성에는 공통점이 있다. 즉, 아민/포스핀/황화물의 알킬화반응에 의한 중간 염을 생성한 다음 양이온교환으로 IL을 합성한다<sup>[1]</sup>.

시작물질이 준비되면 알킬화반응을 거치는데, 친핵성 알킬화 반응은 높은 발열반응으로서 폭주반응으로 이어질 수 있고<sup>[5]</sup>, 반응열로 용매가 과열되면 경쟁반응 생성물이 과량으로 생성된다.

Univ. of Kansas의 J. C. Schleicher는 2009년에 10개의 서로 다른 용매 내에서 1-bromohexane과 1-methylimidazole간 반응에 의한 IL 합성과정에 선형 용매화 에너지 상관관계 분석(LSER : Linear Solvation Energy Relationship)을 실시해 본 결과 반응속도는 비수소결합 전자주개 용매 내에서 최대가 된다는 사실을 확인하였다<sup>[6]</sup>.

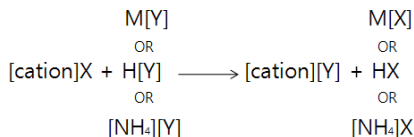


Fig. 1. Typical reaction equation of IL synthesis

중간물질 염들을 재결정 후 에틸아세테이트를 가해 염을 합성한 다음 건조시킨 후 금속, 암모늄 염 또는

기타 음이온 짝산(conjugate acid) 등을 교환시키면 최종적으로 IL이 제조된다.

교환반응을 거친 다음 세척 후 분리한다고 항상 기준에 맞는 IL을 얻을 수 없는데, 염기성이 강한 IL은 이러한 경향이 크기 때문에 이를 피하기 위한 다양한 기술들이 제안되었다. 즉, [(C<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P]OH와 같은 수산화물 염은 산으로 직접 중화시켜 IL을 제조한다<sup>[7]</sup>. Tokyo Univ. of Agriculture and Tech.의 K. Fukumoto는 2005년에 상온에서 수산화물 염과 천연 아미노산으로 IL을 합성하였다<sup>[8]</sup>.

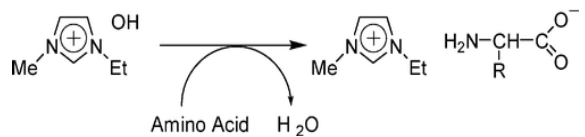


Fig. 2. Amino acid assisted IL synthesis<sup>[15]</sup>

포르투갈 Federal Univ. of Rio Grande de Sul의 C. C. Cassol은 2006년에 알칸술폰산 에스테르를 이미다졸과 반응시켜 중간물질인 [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im]-[CmSO<sub>3</sub>](n=1, 4; m=1, 2, 4) 염을 만든 다음 물속에서 교환반응으로 [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im] X를 합성하였다<sup>[9]</sup>(Tf : trifluoromethanesulfonate 또는 triflate : X=[BF<sub>4</sub>], [PF<sub>6</sub>], [OTf], 또는 [NTf<sub>2</sub>]).

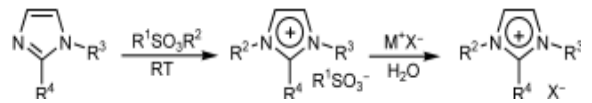


Fig. 3. Synthetic route of Cl<sup>-</sup> free IL<sup>[9]</sup>

휘발성 중간물질을 합성하면 불순물 생성을 피할 수 있다. BASF사 M. Maase는 2006년 특허에 의하면 1,3-dialkylimidazolium 염을 강염기로 처리하면 1,3-dialkylimidazolylidene이 생성되고, 이를 증류시킨 후 HX를 가하면 [C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>im]X IL이 생성된다<sup>[10]</sup>. Fachbereich Chemie der Philipps Univ.의 T. Linder는 2009년에 이 방법으로 trialkylmethylphosphonium과 trialkylimidazolium 염을 합성하였는데<sup>[11]</sup>, 할로겐 불순물 생성은 피할 수 있었지만, IL에 산이 남는다는 문제가 있다<sup>[11]</sup>.

Brønsted 산은 촉매로 사용되는 중요한 물질이다. Univ. of South Alabama의 A. C. Cole는 2002년에 양이온에 -SO<sub>3</sub>H 기능이 결합된 IL을 합성한 다음 이를 용매 겸 촉매로 이용해서 에스테르 전이반응을 성공적으로 진행시켰다<sup>[12]</sup>.

나. IL의 물리적 특성

IL 특성에 관한 탁월한 리뷰들이 발표되었는데, 특히 *Chinese Academy of Sciences*의 S. Zhang 등이 2006년에 정리한 데이터베이스에는 지금까지 알려진 거의 모든 물리적 특성들을 일목요연하게 정리되어 있다<sup>[13]</sup>.

IL 구조로부터 특성을 예측 하는데 Quantitative Structure-Property Relationship(QSPR) 방법이 이용된다. *Université Louis Pasteur*의 A. Varnek는 2007년에 분자 표시자(molecular descriptor)를 사용해서 717종의 분산 염들의 용점을 QSPR 모델링으로 예측하였는데<sup>[14]</sup>, 예측 값과 실험 값 간의 편차가 매우 크다는 사실로부터 QSPR 모델링은 IL의 용점을 정확하게 예측하기 보다는 일반적인 경향을 파악하는데 이용되어야 한다<sup>[11]</sup>.

*Arizona State Univ.*의 C. A. Angell은 2003년과 2007년에 발표한 두 편의 논문에서 양성자성 IL의 비등점은 IL 제조에 사용되는 산과 염기의 산해리상수의 차 ( $\Delta pK_a$ )가 클수록 비등점이 높아진다고 발표하였고<sup>[15]</sup>, *Oak Ridge Nat. Lab.*의 H. Lou는 2009년에 이 개념을 이용해서 열적 안정성이 높은 IL을 설계하였다<sup>[17]</sup>.

IL들이 액체 상태를 유지하는 상한 온도와 열분해 온도 예측 연구도 수행되었다. *Delft Univ. of Tech.*의 M. C. Kroon은 2007년에 열분해 메커니즘과 분해속도를 양자화학계산으로 예측하였는데, 친핵성 음이온이 포함된 IL은 양이온이 음이온에 의해 S<sub>N</sub>2 탈 알킬화를 통해 분해되고, 분해속도상수는 분해온도와 상관관계가 있었다<sup>[18]</sup>.

3. 산업적으로 중요한 유기촉매반응

가. IL 내에서 바이오매스의 전환

바이오매스를 바이오연료와 바이오 화합물로 전환시키는 촉매반응은 산업적으로 중요하다. 바이오매스 주성분인 셀룰로오스는 흔한 신재생 탄소 원료로서 목질섬유소에 35~50%가 포함되어 있고, 매년  $9 \times 10^{10}$  톤이 자연에서 만들어진다<sup>[19]</sup>.

따라서 셀룰로오스로부터 바이오매스를 효과적으로 제조하는 기술은 학계와 산업계 모두에게 큰 관심의 대상이 되고 있는데, 셀룰로오스를 포도당, 과당, 크실로오스와 같이 간단한 당이나 2량체, 3량체 및 기타 올리고머로 분해하는 공정에 초점이 맞춰지고 있다<sup>[20]</sup> (Fig. 4).

1) IL 내 바이오매스의 중합체

바이오매스로부터 바이오연료 및 화합물을 생산하는 프로세스에서 가장 중요한 과정은 촉매를 이용해서 셀룰로오스 고분자를 해체해서 발효가능한 당이나 당알코올로 전환시키는 것이다. 이 중에서 셀룰로오스를 포도당으로 직접 가수분해 시키는 반응이 가장 바람직한데, 그 이유는 산업적으로 개발이 가장 용이하기 때문이다<sup>[21]</sup>.

가수분해반응은 전형적인 산 또는 염기 촉매반응인데, 산 촉매 가수분해반응이 염기 촉매보다 부반응이 적기 때문에 선호된다. 묽은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>나 HCl 용액과<sup>[22]</sup>

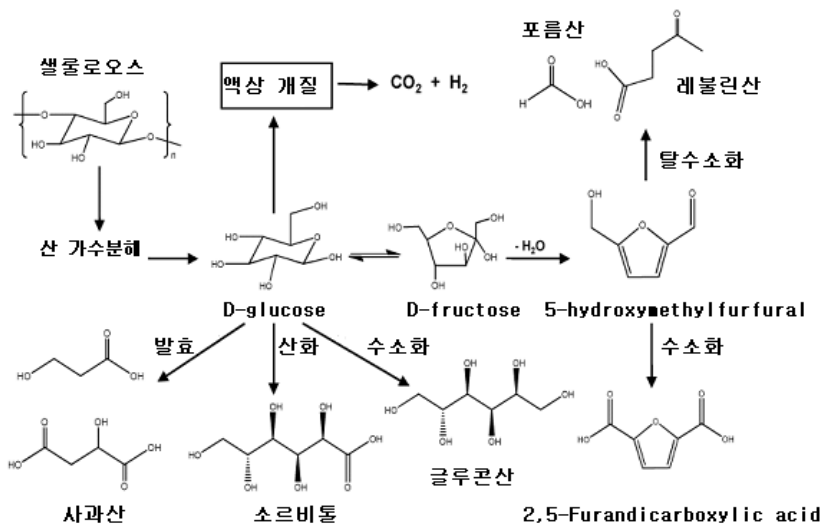


Fig. 4. synthesis of various bio-based chemicals from biomass<sup>[20]</sup>

강산이나  $\text{HNbMo}_6$ 이 포함된 고체 산들은<sup>[23]</sup> 물속에서 셀룰로오스를 가수분해 시키지만, 수율은 매우 낮다. 따라서 온화한 조건에서 셀룰로오스를 포도당으로 전환시키는 효과적인 프로세스를 개발하는 것이 현재의 과제이다.

*Chin. Acad. of Sci.*의 Z. K. Zhao는 2007년에  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ 을 용매로 사용하면 셀룰로오스가 산 촉매에 의해서 효과적으로 가수분해 된다는 사실을 최초로 발표하였고<sup>[24]</sup>, *Queens Univ. Belfast*의 K. R. Seddon 그룹은 2009년에  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  내에서 2당류인 셀로비오스 (cellobiose)로 셀룰로오스의 가수분해 반응역학을 조사해 본 결과 다당류 가수분해와 당의 분해반응이 경쟁하고,  $\text{pKa}=0.5$  정도의 산이 당 환원에 유리하였다<sup>[25]</sup>.

*Chin. Acad. of Sci.*의 L. Chou는 2010년에 산성 IL인 1-(4-sulfonic acid) butyl-3-methyl-imidazolium hydrogen

sulfate에 포함된 소량의  $\text{FeCl}_2$ 는 셀룰로오스 가수분해 반응의 촉매가 된다고 발표하였고<sup>[26]</sup>, 벨기에 *Katholieke Univ.*의 I. A. Ignatyev는 2010년에 고체 산 촉매가 셀룰로오스와 *n*-butanol 간 알코올 분해반응 촉매가 되는지를 조사해 본 결과  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  내에서 셀룰로오스는 산성 수지인 Amberlyst 15 촉매에 의해 butylglucopyranoside(BGP)로 전환되었다<sup>[27]</sup>.

## 2) 바이오매스로부터 5-HMF 전환

산 촉매 하 가수분해에 의해 셀룰로오스가 포도당으로 전환되는 반응은 IL 내에서 증진되지만, 반응 후 극성 단당류들을 분리하는 것은 쉽지 않다. 이를 해결하기 위한 대안으로 포도당에서 반응을 한 단계 더 진행시켜 쉽게 분리되는 물질로 전환시키는 방법이 제안되었다.

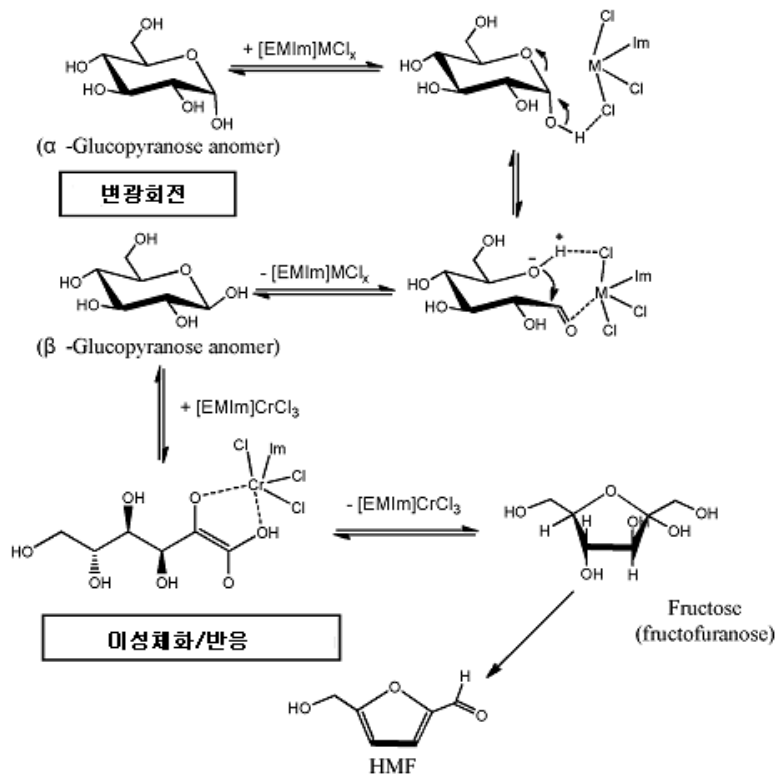


Fig. 5. Interactions between metal halide and glucose in  $[\text{EMIM}]\text{Cl}$  proposed by Zhao : Catalysts  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{CrCl}_2$  promote mutarotation resulting interconversion of  $\alpha$ - and  $\beta$ -glucopyranose anomers.  $\text{CrCl}_2$  leads to the isomerization of glucopyranose to fructofuranose, followed by dehydration to HMF. ( $[\text{EMIM}] = [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]$ )<sup>[28]</sup>

바이오연료의 중간물질인 5-HMF(5-hydroxymethylfurfural)은 IL로부터 쉽게 추출되기 때문에 바이오매스 원료들을 IL 내에서 HMF로 전환시키는 프로세스가 관심의 대상이 되고 있다.

바이오매스를 5-HMF로 전환시키는 프로세스는 2007년 *Pacific Northwest Nat. Lab.*의 H. Zhao가 크게 발전시켰다. Zhao는  $[C_2C_1im]Cl$  내에서 염화크롬(II)을 촉매로 사용해서 포도당을 70% 수율로 5-HMF로 전환시키는 방법을 개발하였는데, 염화 금속 중  $CrCl_2$ 만이 우수한 촉매 성능을 나타내었다. 이는  $[C_2C_1im]Cl$ 과  $CrCl_2$  간 반응으로 생성된  $[CrCl_3]$  중간체가 양성자를 전달해서 과당이 이성체화 된 다음 5-HMF로 전환되기 때문이다<sup>[28]</sup>(Fig. 5).

3) 효소촉매에 의한 셀룰로오스의 가수분해


효소 촉매로도 셀룰로오스 가수분해가 가능하다<sup>[29]</sup>. 셀룰로오스 분해효소인 셀룰라아제는 온화한 조건에서 셀룰로오스를 가수분해 시키지만, 견고한 결정구조와 물에 낮은 용해도로 용액 내 반응속도가 느리다는 단점이 있다<sup>[30]</sup>.

IL로 셀룰로오스를 전처리하면 셀룰로오스 결정은 무정형으로 변환되어 효소와  $\beta$ -glucoside 결합 간 접근이 용이해서 효소에 의한 가수분해가 촉진된다. *Rensselaer Polytech. Inst.*의 이상현은 2009년에  $[C_2C_1im]$

[OAc]를 전 처리 용매로 사용해서 톱밥으로부터 목질 소인 리그닌을 40% 추출·제거함으로써 톱밥 내 90% 이상의 셀룰로오스를 셀룰라아제로 전환시켰다<sup>[31]</sup>.

나. 정밀화학제품의 합성

1) 의약품 중간물질 합성

이종고리화합물 티아졸(thiazole : )은 염증, 암 및 고혈압 치료효과 때문에 여러 약품의 활성성분으로 이용된다. *East China Inst. of Tech.*의 Z.-G. Le는 2006년에 단일반응기에서  $[C_4C_1im][BF_4]$ 와  $[C_4C_1im][Br_3]$ 을 각각 용매와 촉매로 사용하여 티아졸을 합성하였다. Phenyl isothiocyanate와 아민을 시작물질로 사용하는 이 반응은 최적조건에서 2-(propyl-amino)-benzothiazole과 2-(N-piperidino)-benzothiazole을 80% 및 75%의 수율로 얻을 수 있다<sup>[32]</sup>.

2,5-dihydrofuran과 이의 유도체들은 의약품과 감미료에 이용된다. *Dortmund Univ. of Tech.*의 Özge Aksin은 2008년에  $[C_4C_1im][PF_6]$  내에서  $AuBr_3$  촉매 하 9 종류의  $\alpha$ -hydroxyallene을 고리 화 시켜 2,5-dihydrofuran을 합성하였는데, 여기서 사용된  $AuBr_3/IL$  시스템은 공기 중에서 안정성이 유지되어 재순환 효율이 높다<sup>[33]</sup>.

*Chin. Acad. of Sci.*의 Y. L. Gu은 2005년에 새로운 Pechmann 촉매반응을 개발하였는데, 산성의  $[C_1C_4sim][CF_3SO_3]$ 이 우수한 촉매 역할을 하여, IL을 5mol%만

Table 1. Synthesis conditions of 5-HMF from cellulose, glucose, fructose and starch<sup>[20]</sup>

기질	용매	촉매	온도/°C	반응시간/분	HMF 수율/%
셀룰로오스	$[C_2C_1im]Cl$	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	100	2	61
셀룰로오스	$[C_2C_1im]Cl$	$CrCl_2$	180	360	89
셀룰로오스	DMA/LiCl/ $[C_2C_1im]Cl$	$CrCl_2/HCl$	140	120	54
전분	$[C_2C_1im][BF_4]$	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	100	1440	47
과당	$[C_4C_1im]Cl/DMSO$	Amberlyst 15	80	1920	87
과당	$[C_4C_1im]Cl$	$CrCl_2$	80	180	65
포도당	$[C_4C_1im][BF_4]$	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	100	180	60
과당	$[C_2C_1im]Cl$	Amberlyst 15	80	10	83
과당	$[C_2C_1im]Cl/DMSO$	Amberlyst 15	25	360	78
포도당	$[C_2C_1im]Cl$	12 - MPA	120	180	89
과당	$[C_2C_1im]Cl$	WCl	50	240	63
포도당	$[C_2C_1im]Cl$	$Yb(OTf)_3$	140	240	24

사용해도 80°C에서 coumarin을 95%의 수율로 얻을 수 있다. [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>sim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][HSO<sub>4</sub>], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] 및 [HC<sub>1</sub>im]-[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>의 산도를 비교해본 결과 Brønsted 산도가 Pechmann 반응속도를 가속시키는 결정적 역할을 하고, 산도가 가장 강한 [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>sim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]이 가장 우수한 촉매 성능을 나타내었다<sup>[34]</sup>([C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>sim] 내 s는 C<sub>4</sub> 말단에 결합된 SO<sub>3</sub>H 그룹).

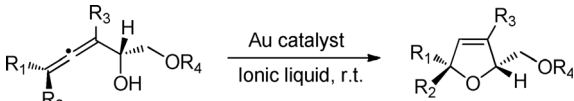



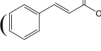
Fig. 6. Synthesis of 2,5-dihydrofuran by cycloisomerization using gold catalyst contained in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>]<sup>[33]</sup>

Coumarin()과 이의 유도체들은 제약, 향료, 농약, 살충제 등에 응용된다. 페놀을 시작물질로 사용하는 Pechmann 반응이 coumarin 합성에 우수한 방법으로 알려져 있지만 수분에 예민한 시약을 사용하고 고온반응이며, 농축 황산을 사용한다는 단점이 있다<sup>[20]</sup>.

2) 살충제 합성

Fenpropimorph은 모르폴린(morpholine) 곰팡이제거제인데, Queen's University(Belfast)의 S. A. Forsyth는 2006년에 fenpropimorph을 합성하는 두 가지 경로를 소개하였다. 우선 [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Pyrr]-[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>와 PdCl<sub>2</sub>를 각각 용매와 촉매로 사용하여 커플링반응에 이은 아미노화 반응을 진행시키면 fenpropimorph가 합성된다. 두 번째로 알돌 응축반응에 이은 수소화/환원성 아미노화 반응을 진행

시켜도 fenpropimorph를 얻는데, Heck 반응, 알돌반응 모두 IL 내에서 진행되지만, 알돌반응에서만 촉매가 재순환된다<sup>[35]</sup>(Fenpropimorph=4-[3-(4-tert-butyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethylmorpholine).

Cinnamic acid()는 협심증 치료를 위한 혈관확장제로 사용되는 segontin 합성에 중요한 중간물질인데, Zhejiang Univ.의 J. Y. Weng은 2006년에 다양한 IL을 촉매/용매로 사용해서 1,1,1,3-tetrachlorophenylpropane을 가수분해시켜 cinnamic acid를 합성한 후 IL은 분리해서 재사용하였는데, 4차 암모늄 IL 중 [Et<sub>3</sub>NH][HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>가 가장 우수한 촉매 활성을 보였다<sup>[77]</sup>[Segontin=N-(1-methyl-2-phenylethyl)-3,3-diphenylpropan-1-amine].

이소시아나산(R-N=C=O)은 폴리우레탄 원료로서 산업적으로는 아민을 포스젠(COCl<sub>2</sub>)과 반응시켜 생산하지만, 포스젠은 독성이 높고 부산물인 염산은 부식성이 강하기 때문에 이 방법을 대체할 수 있는 새로운 녹색 프로세스 개발이 시급하게 요구되고 있다.

Chin. Acad. of Sci.의 Y. Q. Deng은 2011년에 IL 존재 하 카르바메이트로부터 이소시아나산 생산 특허를 획득하였는데, N-치환 카르바메이트 열분해로 이소시아나산이 합성되고, 부산물인 알코올은 저압에서 신속하게 제거되며, 190°C 미만에서 반응이 진행되는데, 기존 반응온도인 260°C와 비교하면 매우 유리한 조건이다<sup>[37]</sup>.

다. Friedel-Crafts 알킬화반응

Trimethylpentane은 가솔린 옥탄가를 높이는데 사용되는 첨가제이기 때문에 이소부탄 알킬화에 의한 부탄 생성 반응은 석유화학의 중요한 프로세스이다<sup>[38]</sup>.

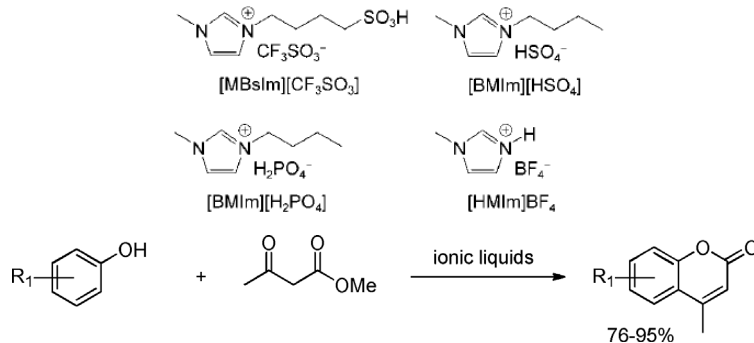


Fig. 7. Structures of acidic ILs used by Y. L. Gu(above) and synthetic reaction of coumarin derivative in these ILs(below).([MBSim]=[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>sim]; [BMLm]=[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]; [HMLm]=[HC<sub>1</sub>im])<sup>[34]</sup>

석유산업에서는 이 프로세스를 농축 황산이나 불화수소를 촉매로 사용하지만, 이 프로세스는 독성과 부식성이 강하고, 환경오염을 유발하며, 높은 운전비용 및 안전 등 많은 문제가 있기 때문에<sup>[39]</sup> 친환경적 촉매를 사용하는 새로운 알킬화반응 개발이 시급한 실정이다.

$Al_2Cl_7$ 와  $Al_3Cl_{11}O$ 는 루이스산도가 강하기 때문에 chloroaluminate( $-AlCl_4$ ) IL은 기존 촉매를 대체할 수 있는 유망한 후보물질이다. 미 공군사관학교 J. A. Boon은 1986년에 1,3-dialkyl-imidazolium chloride와 염화알루미늄 혼합물이 Friedel-Crafts 반응에 촉매활성이 있다는 사실을 밝혀낸 바 있다<sup>[40]</sup>.

Univ. of Petroleum(중국의 C. Huang은 2004년에 저렴한 IL인  $[Et_3NHCl][AlCl_3]$ 을 촉매로 사용한  $C_4$  알킬화반응을 개발하였다. 이 촉매는 기존 산 촉매보다 활성은 낮지만, 1가 염화구리( $CuCl$ )를 첨가해주면 복합촉매 효율이 개선되어 이소옥탄 선택성이 75%에 달했고, 이소옥탄 내 trimethylpentane(TMP) 대 dimethylhexane(DMH)의 비는 6.5에 달해서 짙은 황산을 촉매로 사용할 때와 유사한 결과를 얻을 수 있었다<sup>[41]</sup>.

현재 산업적으로 이용되는 올레핀에 의한 벤젠의 알킬화반응도 낮은 반응선택성, 제품의 회수, 정제, 부식 및 안전 등의 문제 때문에 새로운 녹색 촉매 프로세스가 요구되는데, Chin. Acad. of Sci.의 Y. Deng은 2001년에 HCl이 포함된 chloroaluminate를 촉매 겸 용매로 사용해서 dodecene( $CH_3(CH_2)_9CH=CH_2$ )에 의한 벤젠의 알킬화 반응을 성공시킴으로서 IL을 벤젠/올레핀 알킬화반응에 사용하면 반응속도, 수율 및 선택성을 증진시킨다는 사실을 확인하였다<sup>[42]</sup>.

Universität Erlangen-Nürnberg의 V. Ladnak는 2007년에  $[양이온][(CF_3SO_2)_2N]/AlCl_3$  타입의 산성 IL을 촉매로 사용해서 톨루엔의 이소프로필렌 화 반응을 진행시켰다. 루이스산을 IL에 고정시키면 높은 반응선택성과 효과적인 제품의 분리가 가능하였다. 이 새로운 촉매 시스템은 앞으로 연속식 액-액 2상 Friedel-Crafts 알킬화반응에 유용하게 응용될 수 있을 것으로 보인다<sup>[43]</sup>.

#### 4. IL을 이용한 무기화합물 합성

##### 가. 개요

특정 반응에 사용하는 IL들은 조심스럽게 선택해야 한다. 우선 IL들은 반응 개시물질들에 비활성이면서 충분한 용해도를 가져야만 한다. 새롭게 합성되는 대

부분의 무기화합물들의 특성분석은 주로 단결정 구조 분석을 이용하기 때문에 단결정들이 IL 내에서 성장할 수 있어야 한다.

IL의 열적 안정성은 무기합성에 이상적이지만, 실제로 200°C 이상에서 장시간 안정성을 유지하는 IL은 드물다. 또한 IL에 물과 같은 불순물이 소량 존재하면 열적·화학적 안정성이 훼손된다. 설혹 IL 내에서 결정이 생성된다 하더라도 점도가 높은 IL로부터 결정을 분리하는 것도 어렵다.

$[BF_4]$ ,  $[PF_6]$  및  $[SiF_6]_2$ 와 같은 과불소화 음이온에 금속 양이온들이 용해되면 루이스 산-염기 반응으로 IL이 분해되어 자유  $BF_3$ ,  $PF_5$  및  $SiF_4$ 가 생성되어 이러한 IL들은 열적·화학적으로 불안정하다. 또한 IL 양이온이 이미다졸과 같은 방향족 골격을 가지면 이종고리 내  $\alpha$ - 또는  $\beta$ - 위치에서 C-H 산성을 나타내어 열적·화학적 안정성이 감소되지만, IL 양이온에 긴 알킬 치환체가 결합되면 안정성은 제고된다<sup>[44]</sup>.

특정한 에틸, 프로필 또는 부틸그룹이 포함된 4차 암모늄 양이온과  $[CF_3SO_3]$ ,  $[N(SO_2CF_3)_2]$ ,  $[N(PO_2C_2F_5)_2]$  음이온이 조합된 IL들은 열적·화학적 안정성이 높다<sup>[45]</sup>. 또한  $[AlCl_4]$ ,  $[Al_2Cl_7]$ 나 이와 유사한 음이온을 갖는 전통적 루이스산 IL들은 Ga, In, Sn, Bi 및 캘코겐 원소들에 대한 용해도가 매우 높다. 결론적으로 위에 소개한 IL들의 특성을 감안해 볼 때 현재는 소수의 IL들만이 무기화합물 합성반응에 이용될 수 있다<sup>[44]</sup>.

##### 나. 금속-금속 결합 및 금속클러스터 합성

IL의 열적 안정성, 극성 간 상호작용, 구성 성분들의 약한 배위결합 및 금속 할로겐 화합물 존재 하에 금속 원소의 높은 용해도는 금속-금속 결합이나 금속 클러스터를 제조하는데 이상적인 용매특성이다<sup>[44]</sup>.

칼륨과 같은 금속들은 크라운 에테르 착화에 의해 IL에 용해시켜 환원제로 사용한다. Karlsruhe Universität의 C. Feldmann은 2007년에  $[Bu_3MeN][NTf_2]$  내에서 [18]-크라운-6 존재 하 칼륨을  $WCl_6$ 과 반응시켜  $[Bu_3MeN]_2-[(W^V OCl_4)_2C_4H_8O_2]$ 를 합성하였는데, 놀랍게도 반응성이 높은 칼륨이 IL 대신 크라운 에테르를 분해시킨다는 사실이 확인되었다<sup>[46]</sup>( $Bu_3MeN$ =tributylmethylammonium).

Texas A&M Univ.의 T. Hughbanks는 2000년에 IL 내에서 6개의 핵을 가진 할로젠화 지르코늄 클러스터 추출에 이은 결정화 프로세스를 소개하였다. 즉, 전통적 고온 고체상 반응으로 합성된  $KZr_6Cl_{15}$ ,  $Li_2Zr_6MnCl_{15}$ , 및  $Rb_5Zr_6BCl_{18}$  등을  $\sim 120^\circ C$ 의  $[C_2C_{11}im][AlCl_4]$ 에 녹인

후 상온으로 냉각시켜  $[C_2C_{1im}]_4[Zr_6CCl_{18}]$ ,  $[C_2C_{1im}]_5[Zr_6MnCl_{18}]$  및  $[C_2C_{1im}]_4[Zr_6BCl_{18}]$  결정을 얻었는데, 지르코늄 클러스터를 얻기가 매우 어렵다는 점에서 안정성과 용해 특성이 우수한 IL을 합성했다는 것은 중요한 의미가 있다<sup>[47]</sup>.

Kanagawa Univ.의 T. Saito는 2006년에  $[C_2C_{1im}]$   $[AlBr_4]$ 와  $[Re_3(\mu_3-S)(\mu-S)_2Cl_6]Cl$ 를 반응시켜 9개 붕소 터미널을 갖는 3핵 황화레늄 클러스터인  $[C_2C_{1im}]_3[Re_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3Br_9]Br$ 을 합성하였고<sup>[48]</sup>, Technische Univ. Dresden의 M. Ruck은 2009년에 루이스 산성 IL인  $[C_4C_{1im}]Cl/AlCl_3$  내에서 낮은 원자가의 비스무트 클러스터를 최초로 합성하여 이의 열적 특성을 규명하였다<sup>[49]</sup>.

Univ. of Houston의 A. M. Guloy는 2009년에  $K_4Ge_9$ 를 시작물질로 사용해서 무정형을 만든 다음 370°C로 열처리하여  $K_{8.4}Ge_{136}$ 을 합성하였는데, Ge 원자 4면체 구조가 포함된 게르마늄 3차원 네트워크는  $Ge_{20}$ 과  $Ge_{28}$  케이지를 형성하고, 이 케이지들은 6각형 격자를 공유하며, 케이지 중앙에는 칼륨이 부분적으로 채워져 있다<sup>[50]</sup>.

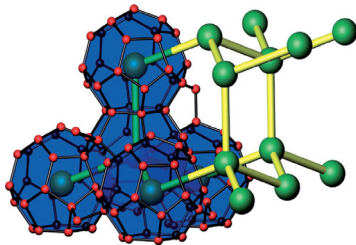


Fig. 8.  $K_{8.4}Ge_{136}$  with  $Ge_{20}$  and  $Ge_{28}$  cages that are linked by shared hexagonal surfaces<sup>[50]</sup>

#### 다. 캘코겐 및 할로젠 화합물

몇몇 IL들은 강한 환원제는 물론 강한 산성 조건에서도 안정적인데, 4차 암모늄, 이미다졸 염 양이온과  $X^-$ ,  $[AlX_4]^-$ ,  $[NTf_2]^-$ 로 구성된 IL이 여기에 속한다. IL 내 S, Se 및 Te 등 캘코겐 원소들의 용해도는 매우 높는데, IL의 이러한 특성과 열적 안정성 및 산화 안정성을 조합하면 캘코겐 화학에 우수한 용매가 될 것으로 보인다<sup>[51]</sup>.

위와 같은 특성을 갖는 IL 내에서 유향을 중성 리간드로 사용한 금속 착물이 합성되었다<sup>[52]</sup>. 일반적으로 응축 상에서는 열역학적으로 금속 폴리 황화물 생성이 선호되기 때문에 위 타입의 배위결합 화합물들은 존재

하지 않지만, Nat. Univ. of Singapore의 M. W. Wong은 2005년에 양자역학계산으로 유향이 응축 상 내 중성 리간드로 존재할 수 있다고 예측하였다<sup>[53]</sup>. Wong의 예측을 바탕으로 Albert-Ludwigs Universität Freiburg의 G. Santiso-Quiñones는 2009년에 WCA(Weakly Coordinating Anion) 존재 하 구리와 은이 중앙에 배치된 다양한 금속-유향 착물을 합성하였다<sup>[54]</sup>.

무거운 캘코겐 원소도 IL 내에서 반응을 진행시킬 수 있다. 예로, 상온 IL 내에서  $[Te_4]_2^{+}$ 나  $[Te_6]_2^{+}$ 와 같은 텔루르 양이온을 얻을 수 있는데, 보통 기체상 반응이 250~500°C에서 일어난다는 점을 감안해 볼 때 위 반응은 매우 이채롭다<sup>[55]</sup>.

IL 내에서 할로젠 원소들의 반응도 연구되고 있다.  $[Bu_4N]F$ 와 같은 알킬 암모늄 불소화물은 유용한 화합물이지만 반응과정에서 원하지 않는 부반응이 수반되는 경우가 잦다. 인하대학교의 지대운 팀은 2002년에 물, 염화칼륨 및 다양한 이미다졸 염 기반 IL을 사용해서 불소화알칸을 효과적으로 합성하는 방법을 소개하였다. 이 반응은 90% 이상의 수율로 생성물을 얻을 수 있기 때문에 부산물 농도를 획기적으로 줄일 수 있다<sup>[56]</sup>.

C. Feldmann은 2010년에 IL 내 금속할로젠화물의 용해도와 활성을 조사하여 IL이 용해력이 높고 산화 안정성이 우수하다는 사실을 입증함으로써 IL은 할로젠이 풍부한 화합물 합성에 용매로 등장할 전망이다<sup>[57]</sup>. Feldmann은 2011년에 적색 단결정인  $[C_{10}C_1Pyr]_2[Br_{20}]$ 을 합성하였는데, 이 화합물은 수분과 온도에 민감하다<sup>[58]</sup>.

#### 라. 제올라이트와 금속유기물골격구조의 합성

IL은 금속-유기물골격(MOF : Metal-Organic Framework) 합성에 이용할 수 있다. 제올라이트는 적절한 기질을 이용해서 수열 또는 고온·고압 용매열(solvothermal) 방법으로 합성해 왔으나<sup>[59]</sup>, 영국 Univ. of St Andrews의 R. E. Morris 그룹은 2004년에 IL 내에서 4차 암모늄양이온과 이미다졸 양이온이 기관 역할을 하는 '이온열합성'(ionothermal synthesis) 기술을 개발하였다<sup>[60]</sup>.

이온열 합성으로 다양한 종류의 MOF를 합성할 수 있다. 예를 들면, 포항과학기술연구원 김기문은 2004년에  $[C_4C_{1im}][BF_4]$  내에서  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 와 TPT를 반응시켜 MOF 구조의  $[Cu_5(TPT)_4](BF_4)_3 \cdot (TPT)_{2/3} \cdot 5H_2O$ 를 최초로 합성하였다. 이 반응에 수화질산구리가 존재하면 결정화가 가속된다<sup>[61]</sup>(TPT=2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine).



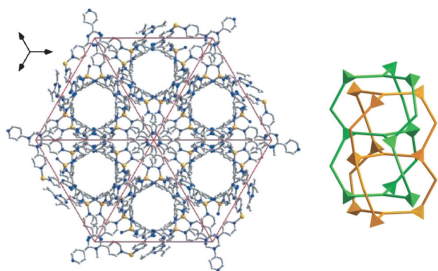


Fig. 9. 3D network in  $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{BF}_4)_3 \cdot (\text{TPT})_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (left) and the interpenetrating networks (right). Copper atoms are shown with tetrahedral coordination, TPT ligands as rods<sup>[61]</sup>

Rutgers Univ.의 K. Jin은 2002년에 용매열 방법으로  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  내에서 1,3-bis(4-pyridyl)-propane(bpp)과  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 반응시켜 오렌지색 결정인  $[\text{Cu}(\text{bpp})][\text{BF}_4]$ 를 합성하였다. 이 결정은 구조상  $\text{Cu}^I$  양이온들이 bpp 리간드의 질소 원자와 배위되어 굴곡진  $[\text{Cu}(\text{bpp})]$  사슬을 형성하고, 구리원자도 인근 구리 원자들과  $d^{10}$ - $d^{10}$  상호작용으로 2차원 네트워크 구조를 형성한다<sup>[62]</sup>.

Nat. Chung Cheng Univ.의 J.-H. Liao는 2006년에 IL 내에서  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Cd}(\text{btc})]$ 를 합성하였는데,  $[\text{Cd}(\text{btc})]^+$  음이온 유닛에 포함된 카드뮴 원자는 btc 리간드 내 산소 원자들에 의해서 8면체 형상으로 둘러싸여 있다<sup>[63]</sup> (btc=1,3,5-benzene-tricarboxylate).

성균관대학교 권영욱은 2009년에  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]\text{X}(\text{C}_n = \text{ethyl, n-propyl, n-butyl; X} = \text{Cl, Br, I})$  내에서 MOF인  $[\text{Ni}(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_3\text{btc}$  합성에 IL 타입이 MOF 조성에 미치는 영향을 조사해 본 결과 양이온 알킬사슬과 음이온에 따라서 다섯 종류의  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]_2[\text{Ni}_3(\text{btc})_2(\text{Ac})_2](n=2, 3, 4)$  화학식을 갖는 유기금속 네트워크가 생성되었다<sup>[64]</sup> (OAc=acetate;  $\text{H}_3\text{btc}=1,3,5$ -benzenetricarboxylic acid).

유기-무기 네트워크 화합물인 유기인산염은 가스저장에서 약물치료에 이르는 다양한 분야에 응용되는데, Univ. of St. Andrews의 R. E. Morris 팀은 2009년에  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ 과 HF를 각각 용매와 광화제로 사용해서  $\text{Al}_5\text{F}(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)_2$ 와  $\text{Ga}_4\text{F}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_5 \cdot (\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_{11})$  등 두 종류의 새로운 유기인산염을 합성하였다<sup>[65]</sup>.

Chin. Acad. of Sci.의 Z. Tian은 2010년에 IL 내에서 특이한 구조와 특성을 갖는 알루미늄인산염 분자체를 합성하였다. 이 분자체는 8원자와 20원자 고리를 갖는 독립된 3차원 통로를 갖고, AIOH와 POH 그룹이 통로

를 기능화 시킨다.  $[(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18})_{104}(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{11})_{80}(\text{H}_2\text{O})_{910}][\text{Al}_{768}\text{P}_{768}\text{O}_{2976}(\text{OH})_{192}\text{F}_{288}]$  화학식을 갖는 이 화합물은  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$  내에서 합성되는데, 촉매, 가스저장 및 가스 분리 막에 응용될 가능성이 매우 높다<sup>[66]</sup>.

아직 IL이 무기물 합성에 본격적으로 실용화되지는 못하고 있지만, 앞으로 IL이 이 분야에 큰 역할을 할 것이 분명하다. 열적·화학적 안정성, 공간을 채우는 양이온과 음이온, 배위적 불활성, 극성 비양자성 및 낮은 증기압 특성을 갖는 IL은 무기물합성에 유망한 용매로 등장해서 깜짝 놀란 만한 많은 수의 화합물들이 출현할 것이다.

## 5. IL의 환경영향 평가

### 가. 개요

생명체 5대 왕국으로 분류되는 세균, 곰팡이, 갑각류, 조류, 식물 및 포유류를 대상으로 IL이 생태계에 미치는 독성이 평가되고 있다. 각 왕국 내 유기체들은 다세포, 단세포 및 세포막 유무 등 일련의 특징들을 갖고 있고, 이 특징들은 IL 존재 하에 확연히 다른 반응을 나타낸다.

환경에서 IL의 운명은 미지의 미생물 및 생물학적 인자들이 관여하기 때문에 IL 구조에 기반을 둔 연구가 필수적인데, 2007년 베를린과 2009년 프랑크푸르트에서 개최된 BATIL(Bio-degradability and Toxicity of IL) 회의 결과와<sup>[67]</sup> 온라인상에서 얻을 수 있는 IL의 생물학적 효과에 관한 UFT/Merck 데이터베이스는<sup>[68]</sup> 학제 간 데이터 교환과 합리적 연구전략을 수립하는데 귀중한 기여를 하고 있다.

### 나. IL의 독성

Univ. of S. Alabama의 J. H. Davis는 1998년에 생물활성을 갖는 miconazole( $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{C}_{14}\text{N}_2\text{O}$ )를 합성해서 이의 특성을 규명한 연구는 이 분야에 선구적 업적을 남겼고<sup>[69]</sup>, Poznan Univ. of Tech.의 J. Pernak은 1-alkoxymethyl-(3-nicotinylamino-methyl)benzimidazolium chloride를 합성하여 이의 항균특성 관찰은 IL이 생태계에 미치는 영향을 체계적으로 수행한 최초의 연구였다<sup>[70]</sup>.

IL의 세포독성은 IL의 친지질성(lipophilicity)과 연관이 있다. 그램양성균은 소수성의 두꺼운 세포벽을 갖고, 펩티드글리칸(다당류와 펩티드 사슬로 구성된

폴리머) 함량이 높은 반면, 그래프성균의 세포벽은 화학적으로 복잡하고 친지질성 다당류로 구성된 여분의 외막을 갖는다<sup>[71]</sup>.

미생물은 항생제 내성을 제거하기 위해서 보호 기능이 있는 폴리머 바이오필름을 생성하는데, *Wuhan Univ. of Sci. & Tech.*의 Z.-H. Yang은 2009년에 효모인 *Saccharomyces cerevisiae*의  $[C_n\text{mim}][PF_6]$ 에 대한 내성을 실험해 본 결과 바이오필름이 효모의 내성을 증가시키지만, 긴 알킬 사슬들( $n = 4, 5, 6, 8$ )의 독성이 강해서 바이오 필름이 IL의 독성 모드를 바꾸지는 못하였다<sup>[72]</sup>.

곰팡이는 모든 환경에 존재하고 종류가 다양하며 탄소 사이클의 중심역할을 하는 폭 넓은 효소활성을 나타내며, 균사(mycelium)로 불리는 긴 겉가지 섬유상 세포들이 사방에 편재하기 때문에 세포 표면적이 대단히 커서 토양 내 오염물질을 생분해시키는 결정적 역할을 하는데, IL이 곰팡이에 미치는 연구는 다수 소개되었지만, 섬유상 곰팡이에 관한 연구는 2009년 K. Seddon 그룹이 최초로 발표하였다<sup>[73]</sup>.

OECD의 충고에 따라 새로운 화합물들은 세포증식 및 생존성과 연관된 효소활성을 측정해서 화합물의 세포독성이 평가된다<sup>[74]</sup>. J. Ranke는 2004년과 2006년에 발표한 두 편의 논문에서 생쥐의 백혈병 세포주 (IPC-81)를 사용해서 IL의 세포독성을 최초로 평가하여 IL이 세포막 표면에 흡착된 후 세포 내 이입은 투여량과 무관하다고 주장하였고<sup>[75,76]</sup>, 전북대학교의 윤영상은 2008년에  $[PF_6]^-$ ,  $[BF_4]^-$  및  $[SbF_6]^-$  등이 포함된 IL들의 가수분해속도가 각각 0, 중간 및 극히 높은 순서를 나타낸다고 발표함으로써 위의 가정을 확인시켜주었다<sup>[77]</sup>.

물속 환경 내 IL의 생태학적 독성평가는 수생 광합성 유기체인 조류(algae)를 대상으로 실시된다. 여러 연구그룹들은 2000년대 초에 이미다졸 IL들이 녹조에 미치는 영향을 체계적으로 연구했는데, 특히 겉가지 사슬의 길이와 치환체 및 음이온에 초점을 맞추어서 다양한 종류의 녹조에 대한 독성을 조사하였다<sup>[71]</sup>.

겉가지가 긴 이미다졸 IL은 생체막과 상호작용하여 이를 파괴하는 프로세스로 세포독성을 발휘하는데, S. Stolte 등 여러 그룹은 친전자성  $C_{14} \sim C_{15}$  알킬사슬이 조류와 수생박테리아에 미치는 독성을 분석해 본 결과 사슬 길이에 따른 독성 증가에는 한계가 있다는 사실을 확인하였다. 이는 양이온 사슬이 길어지면 입체장애로 세포와의 상호작용이 느려지기 때문이다<sup>[78~80]</sup>.

윤영상은  $[C_4C_{1im}]^+$ 를 여러 음이온들과 결합시킨 후 독성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였는데, 음이온들의 화학적 다양성 때문에 이들의 독성을 직접 비교하기는 어렵지만, 불소화합물과 같은 가수분해에 취약한 화합물들이 독성에 중요한 역할을 한다는 점은 분명하였다<sup>[77]</sup>.

독성물질은 유전체에 유해한 작용을 해서 유전체 보존에 영향을 미치고 자연적 레벨 이상의 돌연변이 횟수를 증가시켜 돌연변이를 유발한다. *Univ. of Bremen*의 B. Jastorff가 2005년 실시한 실험에 의하면  $[C_4C_{1im}][BF_4]$ 는 20mM까지도 유전독성이 탐지되지 않은 반면,  $[C_{10}C_{1im}][BF_4]$ 는 마이크로 몰 단위에서도 독성이 나타났다<sup>[81]</sup>.

이미다졸 IL과 마찬가지로 피리디늄 양이온 내 akkoxy methyl 기도 독성에 중추적인 역할을 한다.  $C_3 \sim C_8$  알콕시 사슬 길이가 독성에 주요 기능을 발휘하는데, 이는 친 지질성이 높을수록 나타나는 정형적인 추세이다. 피리딘 고리 내  $R_3$  위치에 다양한 물질을 치환하면 독성이 변하는데, 예를 들면, 히드록시와 브롬화물이 치환되면 각각 최저와 최고의 항생활성을 나타낸다<sup>[82,83]</sup>.

음이온도 독성에 영향을 미친다. 포르투갈 *Univ. Nova Lisboa*의 M. Petkovic는 2009년에 섬유상 곰팡이 (*Penicillium sp.*)를 진핵세포 유기체 모델로 사용해서 독성실험을 실시해 본 결과  $[C_4py]Cl$ ,  $[C_2py][O_2CMe]$  및  $[C_2py][lactate]$  등 IL들은 곰팡이 성장을 각각 30, 20 및 0% 억제하였고<sup>[73]</sup>,  $[C_4py]^+$ 가  $Cl^-$ ,  $Br^-$  등과 결합하면 박테리아에 대한 독성을 나타내었다<sup>[84]</sup>.

S. Stolte는 2007년에 양이온들이 박테리아(*V. fischeri*), 식물(*L. minor*) 및 조류(*S. vacuolatus*)에 미치는 세포독성을 체계적으로 조사해 본 결과 이미다졸과 피리디늄 고리가 포함된 방향족 양이온은 4차 암모늄 양이온이나 morpholinium, piperidinium, pyrrolidinium 고리가 포함된 지방족고리화합물보다 독성이 높다는 사실을 입증함으로써 IL 내 머릿그룹이 유기체 세포독성에 미치는 영향이 명확하게 정립되었다<sup>[78]</sup>.

#### 다. IL의 생분해성과 독성모드

IL이 환경에 미치는 영향을 평가에는 이의 생분해성이 중요한 역할을 하지만, 생분해성 실험은 대부분 실험실에서 이루어지기 때문에 현실성이 없고, 실제 환경에서 일어나는 다양한 생물학적 프로세스들을 재현하지 못한다. OECD 지침에 의하면 생분해성이란

화합물이 신속하고도 완전하게 광물화 되는 프로세스를 의미한다<sup>[71]</sup>.

초기단계이기는 하지만, 토양 내 IL의 거동에 관심이 커지고는 있고, 현재의 대부분 연구는 이미다졸 계열에 초점이 맞추어지고 있다. IL의 토양 내 흡착과 탈착 프로세스가 보고되었지만<sup>[85]</sup>, IL의 친지질도, 결사슬의 길이, 쿨롱 상호작용 등과 같이 IL 이동에 영향을 미치는 중요한 인자들은 아직 규명되지 못하고 있다<sup>[86]</sup>.

화합물 독성이란 특정 대사과정을 교란시키는 것을 의미한다. 활성 독성모드에는 막의 파괴가 포함되는데, 막이 파괴되면 단백질의 막 이동, 효소작용 억제 및 DNA 손상을 야기한다. 화합물과 생물학적 막 사이의 소수성 상호작용이 일어나면 기준 독성(baseline toxicity) 또는 마취(narcosis)라고 불리는 비 특이성 독성효과가 나타난다<sup>[71]</sup>.

IL 독성모드에 핵심역할을 하는 몇 가지 프로세스들이 제안되었으나, 살아 있는 유기체의 엄청난 복잡성과 다양한 물리·화학적 프로세스들이 동시에 일어난다는 점을 고려해야 한다. 그러한 의미에서 Petkovic가 2009년에 곰팡이를 친수성 IL의 서브 치사량 농도에 노출시킨 후 이의 대사과정 변화를 관찰한 연구는 IL의 독성모드를 규명하는 계기를 마련한 것으로 평가된다<sup>[73]</sup>.

#### 라. QSPR 모델링에 의한 IL의 독성 예측

최근 컴퓨터모델링 방법으로 IL 독성을 예측하는 연구가 활발해지면서 생태독성 데이터들이 쌓여가고, 컴퓨터모델링 예측방법도 발전하고 있다.

University of Notre Dame의 D. J. Couling은 2005년에 QSPR 모델링으로 이미다졸, 피리디늄, tetraalkylammonium 양이온이 포함된 25 종류 IL의 수생 독성을 예측해 본 결과 일반화된 독성특성 예측이 가능하다는 사실을 확인하였다.

모델에 의하면 독성은 비방향족 양이온보다는 방향족 양이온이 주도하고, 치환된 알킬사슬이 길어질수록 독성은 높아진다. 또한 방향족 고리 내 질소 원자의 수가 증가하면 독성도 높아지는 반면, 여기에 메틸화가 이루어지면 독성은 감소하는 것으로 예측되었다<sup>[87]</sup>.

J. Ranke는 2010년에 양이온 및 음이온의 극성 전하 분포와 세포독성을 연관시킨 COSMO-RS(Conductor like Screening Model for Realistic Solvents) 모델링으로 96종의 IL들이 백혈병 세포에 미치는 독성을 예측해 본

결과 IL 독성은 단순히 양이온과 음이온의 고유한 독성을 합해서 나타나지 않는다는 중요한 결론을 얻었다<sup>[88,89]</sup>.

## 6. 결론

IL을 용매 겸 촉매로 이용해서 화합물 합성에 응용하는 분야가 놀라운 속도로 발전하면서 IL이 분자 용매보다 효율적이라는 새로운 사실들이 속속 확인되고 있다. IL의 촉매, 용매 또는 이 두 가지 기능을 모두 이용하면 녹색화학을 구현할 수 있는 녹색촉매로 발전할 수 있을 것이다.

IL을 녹색용매로 사용해서 군사용으로 에너지화 IL<sup>[90~96]</sup> 합성을 포함한 다양한 유기화학반응에 응용해 보려는 시도가 활발하게 전개되고는 있으나, 아직 상업적으로 응용 가능한 수준에 이르지 못하고 있다. 그렇다 하더라도 현재의 발전 속도를 감안해 볼 때 앞으로 수 년 내 특정 유기합성 반응에 적합하게 설계된 IL이 저렴한 가격으로 생산되어 실용화 될 것이다.

무기물 합성에도 IL이 앞으로 큰 역할을 할 것이다. 열적·화학적 안정성, 공간을 채우는 양이온과 음이온, 배위결합의 불활성, 극성 비양자성 특성 및 낮은 증기압 등을 조합하면 IL은 무기물 합성에 고유한 특성을 갖는 용매가 될 것이다.

다양한 IL들을 합성할 수 있다는 것은 이를 상업적으로 실용화할 수 있는 기회가 많다는 것을 의미하지만, 이는 독성 및 환경평가가 충분히 고려된 후에 가능하다. IL에 관한 대부분의 독성 연구는 주로 이미다졸 IL에 초점이 맞춰져 왔기 때문에 앞으로는 좀 더 다양한 종류의 IL들의 환경영향평가가 이루어져야 할 것이다.

이 리뷰는 한국과학기술정보연구원(KISTI)이 교육과학기술부 과학기술진흥기금으로 수행하는 「ReSEAT 프로그램」에 의해 수행되었습니다.

## References

- [1] Jason P. Hallett and Tom Welton, Chem. Rev., 111, 3508, 2011.
- [2] 이준웅, 한국군사과학기술학회지, 13, 1153, 2010.
- [3] 이준웅, 한국군사과학기술학회지, 14, 246, 2011.

- [4] 이준웅, 한국군사과학기술학회지, 15, 475, 2012.
- [5] Burrel, A. K. et al., *Green Chem.*, 9, 449, 2007.
- [6] Scurto, A. M. and Schleicher, J. C., *Green Chem.* 11, 694, 2009.
- [7] Kagimoto, J. et al., *Chem. Lett.*, 37, 1026, 2008.
- [8] Fukumoto, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2398, 2005.
- [9] Cassol, C. C. et al., *Adv. Synth. Catal.*, 348, 243, 2006.
- [10] Maase, M. and Massonne, K., U.S. Pat. US 2006/0149074 A1.
- [11] Linder, T. and Sundermeyer, J., *Chem. Commun.* 2914, 2009.
- [12] Cole, A. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5962, 2002.
- [13] Zhang, S. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35, 1475, 2006.
- [14] Varnek, A. et al., *Chem. Inf. Model*, 47, 1111, 2007.
- [15] Yoshizawa, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 15411, 2003.
- [16] Belieres, J.-P. et al., *J. Phys. Chem. B*, 111, 4926, 2007.
- [17] Luo, H. et al., *J. Phys., Chem. B*, 113, 4181, 2009.
- [18] Luo, H. et al., *J. Phys., Chem. B*, 113, 4181, 2009.
- [19] Rinaldi R. and Schüth, F., *Energy Environ. Sci.*, 2, 610, 2009.
- [20] Zhang, Q. et al., *Green Chem.*, 13, 2619, 2011.
- [21] Rinaldi, R. and Schüth, F., *ChemSusChem*, 2, 1096, 2009.
- [22] Xiang, Q. et al., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 107, 505, 2003.
- [23] Suganuma, S. K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12787, 2008.
- [24] Li C. and Zhao, Z. K., *Adv. Synth. Catal.*, 349, 1847, 2007.
- [25] Vanoye, L. et al., *Green Chem.*, 11, 390, 2009.
- [26] Tao, F. et al., *ChemSusChem*, 3, 1298, 2010.
- [27] Ignatyev, I. A. et al., *Green Chem.*, 12, 1790, 2010.
- [28] Zhao, H. et al., *Science*, 316, 1597, 2007.
- [29] Kamiya, N. et al., *Biotechnol. Lett.*, 30, 1037, 2008.
- [30] Lynd, L. R., *Biotechnol. Bioeng.*, 105, 1, 2010.
- [31] Lee, S. H. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, 102, 1368, 2009.
- [32] Le, Z. G. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, 43, 1123, 2006.
- [33] Aksin O. and Krause, N., *Adv. Synth. Catal.*, 350, 1106, 2008.
- [34] Gu, Y. L. et al., *Adv. Synth. Catal.*, 347, 512, 2005.
- [35] Forsyth, S. A. et al., *Org. Process Res. Dev.*, 10, 94, 2006.
- [36] Weng, J. Y. et al., *Green Chem.*, 8, 96, 2006.
- [37] Deng, Y. Q. et al., US Patent, No. US-2011-0021810-A1, 2011.
- [38] Weitkamp J. and Traa, Y., *Catal. Today*, 49, 193, 1999.
- [39] Ignatyev, I. A. et al., *ChemSusChem*, 3, 91, 2010.
- [40] Boon, J. A. et al., *J. Org. Chem.*, 51, 480, 1986.
- [41] Huang, C. et al., *Appl. Catal., A*, 277, 41, 2004.
- [42] Song, C. et al., *Chem. Commun.*, 1695, 2000.
- [43] Ladnak, V. et al., *Adv. Synth. Catal.*, 349, 719, 2007.
- [44] Freudenmann, D. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 11050, 2011.
- [45] Shamsipur, M. et al., *J. Mol. Liq.* 157, 43, 2010.
- [46] Okrut, A. C. and Feldmann, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 633, 2144, 2007.
- [47] Sun, D. and Hughbanks, T., *Inorg. Chem.* 39, 1964, 2000.
- [48] Sakamoto, H. et al., *Inorg. Chem.* 45, 4578, 2006.
- [49] Ahmed, E. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635, 297, 2009.
- [50] Guloy, A. M. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2455, 2009.
- [51] Boros, E. et al., *Chem. Commun.* 46, 716, 2010.
- [52] Cameron, T. S. et al., *Chem. Eur. J.* 8, 3386, 2002.
- [53] Wong, M. W. et al., *Inorg. Chem.*, 44, 8908, 2005.
- [54] G. Santiso-QuiCones, G. et., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 1133, 2009.
- [55] Ahmed, E. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636, 2602, 2010.
- [56] Kim, D. W., C. E. Song and Chi, D. Y., *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10278, 2002.
- [57] Wolff, M. and Feldmann, C., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636, 1787, 2010.
- [58] M. Wolff, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 4970,

- 2011.
- [59] Lu, J. Y., *Coord. Chem. Rev.* 246, 327, 2003.
- [60] Cooper, E. R. et al., *Nature*, 430, 1012, 2004.
- [61] Dybtsev, D. et al., *Chem. Commun.*, 1594, 2004.
- [62] Jin, K. et al., *Chem. Commun.*, 2872, 2002.
- [63] Liao, J. H. et al., *Cryst. Growth Des.*, 6, 1062, 2006.
- [64] Xu, L. et al., *Chem. Commun.*, 3431, 2009.
- [65] Byrne, P. J., *Dalton Trans.* 795, 2005.
- [66] Wei, Y. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 5367, 2010.
- [67] <http://events.dechema.de/batil2.html>; BATIL2, 2010  
[http://www.rsc.org/Publishing/Journals/gc/News/2010/BATIL2\\_2009.asp](http://www.rsc.org/Publishing/Journals/gc/News/2010/BATIL2_2009.asp).
- [68] <http://www.il-eco.uft.uni-bremen.de>.
- [69] Davis, J. H. et al., *Tetrahedron Lett.*, 39, 8955, 1998.
- [70] Pernak, J. et al., *Eur. J. Med. Chem.*, 36, 313, 2001.
- [71] Petkovic, M., et al., *Chem. Soc. Rev.*, 40, 1383, 2011.
- [72] Yang, Z. H. *Food Technol. Biotechnol.*, 47, 62, 2009.
- [73] Petkovic, M. et al., *Green Chem.*, 11, 889, 2009.
- [74] Ignatyev, I. A. et al., *ChemSusChem*, 3, 91, 2010.
- [75] Fayet C. and Gelas, J., *Carbohydr. Res.*, 122, 59, 1983.
- [76] Lansalot-Matras C. et al., *Catal. Commun.*, 4, 517, 2003.
- [77] Cho, C. W. et al., *Green Chem.*, 10, 67, 2008.
- [78] Stolte, S. et al., *Green Chem.*, 9, 1170, 2007.
- [79] Pernak, J. *Green Chem.*, 5, 52, 2003.
- [80] Wells, A. S. and Coombe, V. T., *Org. Process Res. Dev.*, 10, 794, 2006.
- [81] Jastorff, B. et al., *Green Chem.*, 7, 362, 2005.
- [82] Pernak J. and Branicka, M., *J. Surfactants Deterg.*, 6, 119, 2003.
- [83] Hough-Troutman, W. L. et al., *New J. Chem.*, 33, 26, 2009.
- [84] Docherty K. M. and Kulpa, C. F., *Green Chem.*, 7, 185, 2005.
- [85] Matzke, M. et al., *Chemosphere*, 74, 568, 2009.
- [86] Mroczik, W. et al., *J. Soils Sediments*, 9, 237, 2009.
- [87] Couling, D. J. et al., *Green Chem.*, 8, 82, 2006.
- [88] Torrecilla, J. S. et al., *Green Chem.*, 12, 123, 2010.
- [89] Palomar, J. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 1991, 2010.
- [90] Gao, H. et al. *Chem. Rev.* 111, 7377, 2011.
- [91] Schmidt, M. W. et al. *J. Phys. Chem. A.*, 109, 7285, 2005.
- [92] Wang, R. et al., *Inorg. Chem.* 46, 932, 2007.
- [93] Jiang, W. et al., *J. Phys. Chem. B*, 112, 3121, 2008.
- [94] Fox, D. M. et al., *Ind. Eng. Res.*, 47, 6327, 2008.
- [95] Carlson, P. J. et al., *J. Phys. Chem. B.*, 116, 503, 2012.
- [96] Pogodina, N. V. et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 2571, 2011.