

마이크로웨이브를 이용한 효율적인 탈산소탈수(DODH) 반응: 갈락토스 유래 아디픽산의 합성

신나라 · 권소현 · 김영규[†]

서울대학교 공과대학 화학생명공학부
(2016년 12월 13일 접수, 2017년 1월 22일 심사, 2017년 2월 5일 채택)

Efficient Microwave-assisted Deoxydehydration (DODH) Reactions: Synthesis of Adipic Acid from Galactose

Nara Shin, Sohyun Kwon, and Young Gyu Kim[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea
(Received December 13, 2016; Revised January 22, 2017; Accepted February 5, 2017)

초 록

나일론의 단량체인 아디픽산을 바이오매스인 갈락토스로부터 얻기 위한 효율적인 합성법을 개발하였다. 백금촉매를 이용한 갈락토스의 산화반응을 통해 얻어진 갈락타릭산으로부터 마이크로웨이브를 이용한 탈산소탈수(DODH)반응을 통하여 30 min의 매우 짧은 반응 시간 안에 97%의 높은 수율로 아디픽산의 주요 중간체인 뮤코네이트를 합성하였다. 생성된 뮤코네이트는 팔라듐 촉매를 이용한 수소화 반응 및 가수분해 반응을 통하여 성공적으로 나일론의 단량체인 고순도의 아디픽산으로 전환되었다.

Abstract

An efficient synthetic process for bio-based adipic acid, a monomer for nylon 66, was developed from galactose. Galactaric acid, prepared from a mild oxidation of galactose using a Pt catalyst, was successfully converted to muconate, a key intermediate for adipic acid, by an efficient microwave-assisted DODH (deoxydehydration) reaction. The high efficiency of the microwave-assisted reaction greatly reduced the overall reaction time to 30 min. and resulted in an excellent yield of 97% of muconate. The catalytic hydrogenation of muconate followed by the acidic hydrolysis successfully produced the desired adipic acid in high purity after recrystallization.

Keywords: adipic acid, DODH reaction, MTO catalyst, bioplastics, bio-based nylon 66

1. 서 론

지속적인 인구의 증가와 산업의 발전으로 인해 석유자원은 현재 생산되는 화학제품의 약 95%를 차지할 만큼 인류에게 있어 의존도가 가장 높은 자원임이 분명하다. 그러나 그 매장량의 유한함과 사용상 필연적으로 야기되는 환경적인 문제점에 직면하여 이에 대한 대안 마련이 시급한 상황이다. 따라서 최근 이를 위한 다양한 대체 물질의 연구가 진행되고 왔고 그중에서도 옥수수, 사탕수수, 목질계 식물자원, 팜, 해조류 등과 같이 자연계에서 매년 반복적으로 생산되는 식물자원에서 유래하는 바이오매스는 재생 가능할 뿐 아니라 환경 친화적이라는 장점 때문에 석유자원을 대체할 수 있는 중요한 자원으로 부각되고 있다. 이러한 이유로 다양한 석유화학기반 물질들을 바이오매스로부터

얻으려는 시도가 활발하게 진행되어 왔고, 최근에 들어서는 바이오매스로부터 전처리, 당화 과정을 거쳐 단량체를 제조하여 중합한 바이오 기반 고분자가 개발 및 상용화 단계에 이르렀다. 가장 대표적인 바이오 플라스틱으로는 1860년에 처음으로 연구가 진행되어 2002년에 Cargill Dow사에 의해 상용화 된 polylactic acid (PLA)가 있다. 이와 같이 수요와 공급의 비대칭성 및 환경적인 관점에서 바이오매스를 석유 대체 화학물질, 바이오플라스틱, 바이오연료 등의 생산에 적용하려는 산업바이오 화학기술(White BT, Industrial BT)은 새로운 제3의 물결으로 인식되며 현재 미국 및 유럽을 중심으로 활발하게 연구가 진행되고 있으며, 동일한 맥락에서, 고분자를 비롯한 화학소재 산업의 메가트렌드는 바이오 플라스틱의 개발로 전환되고 있는 실정이다[1-3].

다양한 플라스틱 중에서도, 나일론 66은 내열성, 내마모성, 및 내약품성 등 우수한 물성으로 범용적으로 사용되는 엔지니어링 플라스틱으로 헥사메틸렌디아민(HMDA)과 아디픽산의 탈수중합반응에 의해 제조된다. 단량체로 사용되는 아디픽산은 현재 석유화학물로부터 얻는 사이클로헥사논을 중간체로 하는 화학적 합성공정을 통해 생산되고 있다. 그러나 이는 앞서 언급했듯 유가의 불안정, 독성물질인 벤

[†] Corresponding Author: Seoul National University,
Department of Chemical and Biological Engineering, Seoul 08826, Republic of Korea
Tel: +82-2-880-8347 e-mail: yskim@snu.ac.kr

젠의 사용, NOx를 포함하는 환경 오염 부산물 생성 등의 문제를 야기하고 있어 환경친화적인 기술로의 대체를 필요로 하고 있다. 따라서 바이오매스 유래 나일론 66의 합성 공정 개발은 석유에 대한 원료 의존도 감소와 환경 오염 물질 발생을 저감화하는 효과를 유도할 수 있다[3,4].

바이오-나일론 66의 공정 개발에 가장 핵심이 되는 것은 단량체로 사용되는 바이오매스 유래 아디픽산의 합성 공정 개발이다. 따라서 이와 관련하여 옥탄당을 이용하여 아디픽산을 합성하기 위한 생화학적 또는 화학적 공정 개발이 최근 진행된 바 있다. Frost 그룹에서는 글루코오스를 *Escherichia coli*를 이용하여 아디픽산의 중간체가 되는 뮤코닉산으로 전환하는 생화학적 전환 반응을 발표한 바 있고[5], 미국의 Rennovia Inc.에 의해 귀금속 촉매와 할로젠산을 이용하여 수소화반응 조건에서 아디픽산을 합성하는 화학적 전환 반응이 개발된 바 있으나[6-9] 아직까지는 R&D 수준에 머물러 있을 뿐 상업화에는 도달하지 못한 실정이다. 따라서 본 연구는 지속적인 바이오 나일론의 공정 개발을 위한 노력의 일환으로 마이크로웨이브를 이용한 바이오매스 유래 아디픽산의 합성법을 보고하고자 한다.

2. 실험

시약상으로부터 구입한 모든 시약은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였으며, D-galactose (98%), MeReO_3 (Re 71.0-76.0 %)는 씨그마알드리치에서, 백금촉매(platinum on activated carbon, 5 wt%)는 아크로스, 뮤식산(98%)과 팔라듐촉매(palladium on activated carbon, 10 wt%)는 알파에이사, 부탄올(99%)은 대정사에서 각각 구입하였다. 마이크로웨이브 반응기는 CEM사의 Explorer-12 Hybrid Media 모델을 사용했으며, 반응의 진행은 SiO_2 TLC를 통해 UV light (254 nm) 확인 후 phosphomolybdic acid 용액을 통해 확인하였다. 컬럼크로마토그래피는 silicagel 60 (70-230 mesh)로 수행하였다.

^1H NMR은 Bruker 400MHz로 측정하였고, ^{13}C NMR은 Bruker 100 MHz로 측정하였으며 tetramethylsilane이 internal reference로 사용되었다. 용융점은 개방형 모세관 용융점 측정장치로 측정하였고 보정하지 않았다.

갈락타릭산(Galactaric acid) (2) : 유리반응기에 갈락토스(galactose) (1.00 g, 5.60 mmol)와 물 용매(50 mL)를 넣은 다음, KOH (1.25 g, 22.5 mmol)를 넣는다. 추가로 5 wt% Pt/C촉매(500 mg, 0.128 mmol)를 넣은 후 반응기 온도를 50 °C로 유지시킨다. 이 반응혼합물에 튜브를 통해 산소 가스를 지속적으로 불어 넣는다. 4 h 반응 후, 반응이 종결되면 상온으로 식힌다. 이후 얻어진 반응혼합물을 celite로 여과한 후 여과액을 진한 염산 수용액(aqueous conc. HCl)을 사용하여 pH를 3~4 정도로 맞춘 후 농축시킨다. 생성된 혼합물은 혼합용매(EtOH : H_2O = 20 : 1)를 사용 재결정하여 흰색 고체인 갈락타릭산의 포타슘 단일염(galactaric acid monopotassium salt, 982 mg, 71%, 순도 > 95%)을 얻었다. 갈락타릭산의 유리산을 얻기 위해서는, 위의 산화반응에서 얻은 celite 여과액을 동일한 방법으로 pH를 1로 맞춘 후 고체가 석출되는 시점까지 물을 제거한다. 석출된 고체를 모액으로부터 차가운 물로 씻어내며 여과, 건조 후 흰색 고체인 갈락타릭산(galactaric acid, 614 mg, 52%, 순도 > 95%)을 얻었다.

Galactaric acid monopotassium salt; mp 183-4 °C (dec.); ^1H NMR (D_2O) δ 3.89 (s, 2H), 4.29 (s, 2H) ^{13}C NMR δ 71.0, 71.5, 178.4.

Galactaric acid; mp 211 °C (lit.[10] 218 °C); ^1H NMR (DMSO- d_6) δ 3.77 (s, 2H), 4.22 (s, 2H), 4.61 (bs, 4H), 12.40 (bs, 2H) ^{13}C NMR

(DMSO- d_6) δ 70.3, 71.8, 175.7; Anal. calcd for $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$: C, 34.29 H, 4.80; Found : C, 34.38 H, 4.98.

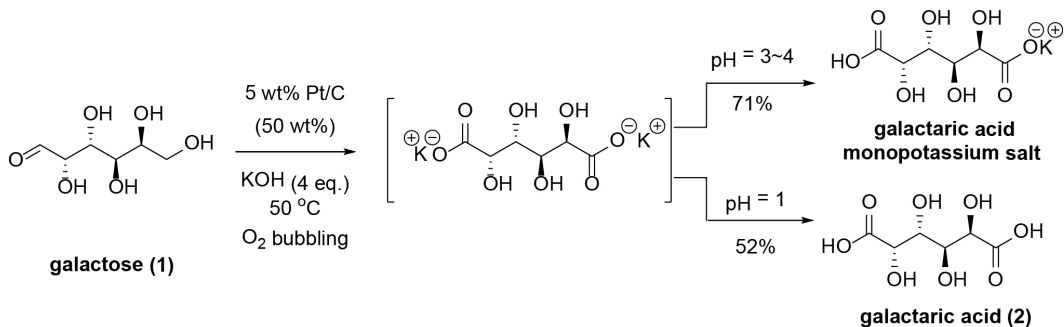
다이헵틸 뮤코네이트(Diheptyl muconate) (3) : 마이크로웨이브용 반응 용기에 1-heptanol (10 mL)을 넣은 후 galactaric acid (105 mg, 0.500 mmol)와 MTO (methyltrioxorhenium) 촉매(6.0 mg, 0.013 mmol) 및 pT₂SOH · H_2O (6.0 mg, 0.013 mmol)를 투입한다. 반응 용기를 마이크로웨이브 반응기에 위치시킨 후 200 W, 250 °C에서 30 min간 반응 후 상온으로 식힌다. 혼합용액은 농축 후 컬럼크로마토그래피(Hex : EtOAc = 25 : 1)로 정제하여 흰색의 반짝이는 고체상의 diheptyl muconate (164 mg, 97%, 순도 > 95%)를 얻었다 : mp 66-67 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.35-7.30 (m, 2H), 6.24-6.16 (m, 2H), 4.17 (t, J = 6.8, 4H), 1.69-1.64 (m, 4H), 1.34 -1.28 (m, 16H), 0.91-0.87 (m, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 166.0, 140.8, 128.4, 65.1, 31.7, 28.9, 28.7, 25.9, 22.6, 14.1; Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_4$: C, 70.97 H, 10.13; Found : C, 70.47 H, 10.40.

다이헵틸 아디페이트(Diheptyl adipate) (4) 및 아디픽산(adipic acid) (5) : Diheptyl adipate (535 mg, 1.58 mmol)를 에틸아세테이트 20 mL에 녹인 후 10 wt% Pd/C 촉매(54 mg, 0.05 mmol)를 투입하고, 수소 가스로 채워진 풍선을 반응기에 연결한 후 상압에서 3 h 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 반응혼합물을 celite로 여과한 후 농축시켜 얻은 노랑색을 띠는 투명한 액체상의 diheptyl adipate (4)를 얻었다 : ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.06 (t, J = 6.6, 4H), 2.32-2.31 (m, 4H), 1.67-1.60 (m, 8H), 1.32-1.28 (m, 16H) 0.90-0.87 (m, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 173.4, 64.5, 34.0, 31.7, 28.9, 28.6, 25.9, 24.5, 22.6, 14.0.

얻어진 diheptyl adipate는 진한 염산 수용액(aqueous conc. HCl) (30 mL)과 12 h 동안 환류 반응한다. 반응이 끝나면 상온으로 식히고, ethyl acetate로 씻어낸 후 농축한다. 농축된 황갈색의 고체를 MeCN에서 재결정하여 반투명한 결정상의 adipic acid (199 mg, 87%, 순도 > 95%)를 얻었다 : mp 152~153 °C (lit.[11] 152~153 °C); ^1H NMR (DMSO- d_6) δ 12.0 (bs, 2H), 2.23-2.19 (m, 4H), 1.52-1.48 (m, 4H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ 174.2, 33.2, 23.9; Anal. calcd for $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$: C, 49.31 H, 6.90; Found : C, 49.41 H, 7.13.

3. 결과 및 고찰

최근 다수의 수산화기를 가지고 있는 바이오매스를 탄화수소인 석유화학 대체물질로 전환하려는 노력의 일환으로, 레늄 촉매를 이용한 탈산소탈수화(deoxydehydration, DODH) 반응이 활발하게 연구되어 왔다[12-19]. 반응 기질에 상관 없이 좋은 반응성을 보인다는 점에서 충분한 공정 적용 가능성이 있으나, 대체적으로 12 h 이상의 긴 반응 시간에서 오는 낮은 에너지 효율 및 주로 사용되는 레늄 촉매의 비교적 높은 가격 등은 DODH의 공정 적용을 위해 개선되어야만 하는 점이다. 따라서 본 연구에서는 이를 위한 노력의 일환으로 긴 반응시간을 개선하기 위해 마이크로웨이브를 이용한 반응방법을 도입하였다. 환류와 같은 종래의 일반적인 간접적 가열방식과는 다르게 마이크로웨이브반응은 직접적으로 반응물에 에너지를 전달하기 때문에, 화학 반응속도를 촉진하고, 수율 및 반응의 선택성을 향상시킨다고 알려져 있어 다양한 합성화학분야에서 널리 응용되어 왔다[30-33]. 또한 산업 전반의 화학반응으로 야기되는 환경문제를 반응 효율을 높임으로써 줄일 수 있다는 점에서 녹색화학(green chemistry) 분야에서도 역시 수년간 주목받아왔다. 일례로, 대표적인 바이오 플라스틱인 PLA의 합성에 응용된 바 있다[33]. 본 연구에서는 종래의 대표적인 열 전달 방식



Scheme 1. Oxidation of D-galactose to D-galactaric acid.

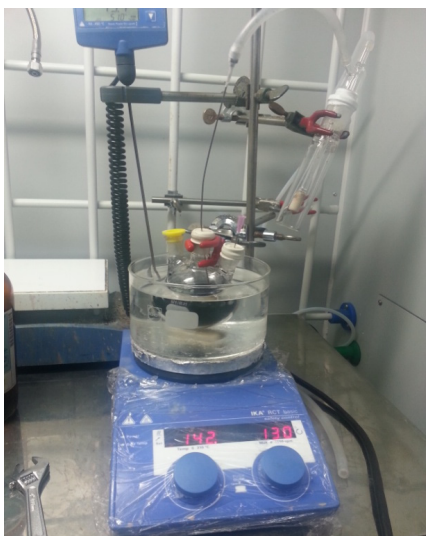


Figure 1. An apparatus for the catalytic oxidation of galactose.

인 외부가열기를 이용한 가열 방법을 탈피하여 마이크로웨이브를 새로운 가열원으로 도입함으로써 보다 향상된 효율로 아디픽산의 주요 중간체인 뮤코네이트를 합성하고자 하였다.

갈락토스를 아디픽산으로 전환하기 위해서는 먼저, 갈락토스의 존재하는 양 말단의 알데하이드기와 일차 알코올을 카복실산으로 전환하는 산화반응이 전제되어야 한다. 기존의 질산을 이용한 산화 반응은 반응 효율이 좋기는 하나, 고위험군 대기 오염물질이며 강산인 질산을 사용하는 가혹한 반응 조건이 단점임으로, 이를 보완하고자 다양한 반응 조건을 탐색하였다. 그중에서, 기존에 글루코오스 산화 반응에 적용된 바 있던 물과 백금을 사용하는 보다 친환경적이고 온화한 반응 조건을 갈락토스에 새로이 적용하여 갈락타릭산을 합성하는데 성공하였다(Scheme 1, 반응장치는 Figure 1 참조)[30-33]. 수용액 상에서 갈락토스를 백금 촉매 존재 하 상압조건에서 산소에 지속적으로 노출시키면, 이차 알코올인 두 쌍의 다이올을 제외한 양 말단의 일차 알코올 및 알데하이드 작용기만 선택적으로 산화반응하여 갈락타릭산이 생성되었다. 생성된 갈락타릭산은 염기성 반응 수용액 상에서 복염 형태로 존재하게 되며, 이후 pH조절에 따라 단일염 형태 혹은 유리산(free acid) 형태로 얻어질 수 있다. pH를 3~4 정도로 조절하여 단일염 형태로 분리하면 재결정 후 71%의 수율로 얻을 수 있었고, pH를 1로 조절하여 유리산 형태로 분리하면 52%의 낮은 수율로 얻어졌는데, 이는 유리산 형태의 갈락타릭산이 결정화 및 정제 과정 중에서 손실되어 수율이 낮아진 것으로 판단되며, 이러한 차이는 갈락타릭산

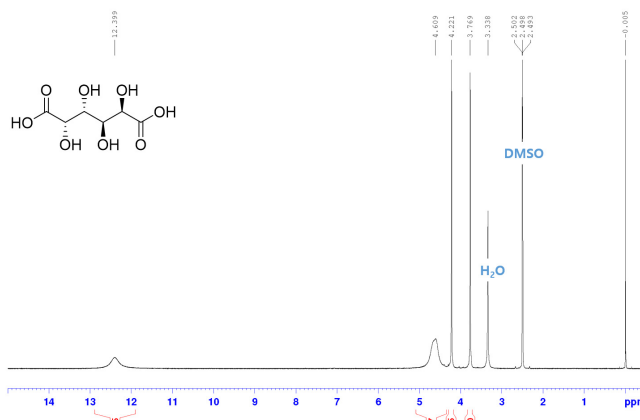


Figure 2. ¹H NMR spectrum of galactaric acid (2) (in DMSO-d₆).

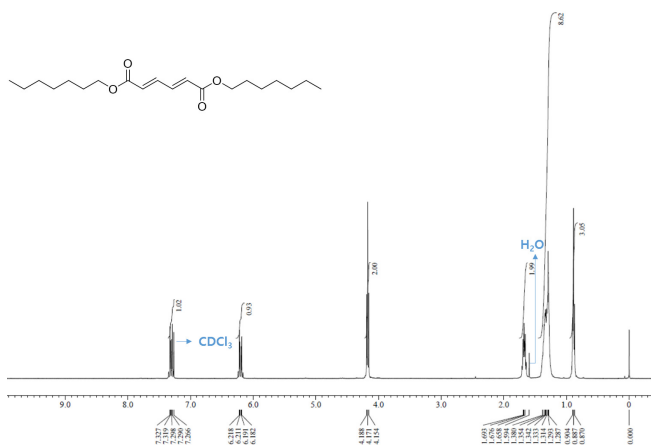
의 단일염 형태와 유리산 형태의 다소 다른 결정성 및 용해성 차이가 기인한다고 추정된다. 합성된 유리산 형태의 갈락타릭산은 Figure 2에서 제시하는 바와 같이 ¹H NMR 스펙트럼을 기반으로 구조 및 순도를 확인하였다. 수율면에서는 갈락타릭산을 단일염 형태로 분리하는 것이 유리하나, 다음 반응을 위해서는 유리산 형태가 바람직하기 때문에 본 연구에서는 유리산 형태로 분리하여 다음 반응에 사용하였다.

얻어진 유리산 형태의 갈락타릭산은 DODH 반응을 통하여 아디픽산의 핵심 중간체인 뮤코네이트로 전환되었다(Table 1). DODH 반응은 일반적으로 methyltrioxorhenium (MTO), rhenium oxide (Re₂O₇) 등의 레늄화합물을 촉매로 사용하며, 환원제로서는 셀파이트, 수소, 트라이페닐포스핀(PPh₃), 또는 알코올 등이 사용된다[12-29]. 셀파이트나 수소를 환원제로 사용하는 경우 단가가 낮은 장점이 있지만 불균일 반응이므로 그 효율이 좋지 않은 단점이 있고, 트라이페닐포스핀의 경우는 균일반응이기는 하나 단가가 높고 부산물로 생성되는 phosphine-oxide의 제거가 어려운 단점을 가지므로 본 반응에서는 알코올을 환원제 겸 용매로 사용하였다. 가장 좋은 효율을 보이는 알코올을 선정하기 위해 에탄올, 아이소프로판올, 사이클로헥산올, 헵탄올 등 다양한 일차 혹은 이차 알코올군들을 적용해 보았으나, 긴 알킬기로 인해 끓는점이 높아 열에너지를 효율적으로 전달할 수 있으면서도 산화가 잘 되어 환원력이 좋을 것이라 예측했던 1-heptanol이 마이크로웨이브를 이용한 DODH 반응에서 좋은 효율을 보였다. 따라서 가장 좋은 효율을 보이는 1-heptanol을 환원제 겸 용매로 선정하고 이를 이용하여 다양한 반응 조건을 적용해 보았다. 먼저 일반적인 가열 조건인 가열기 (heating plate)에 의한 용매의 환류조건에서 갈락타릭산을 MTO 레늄 촉매로 DODH 반응을 하였을 경우 12 h 반응 시 84%의 수율로 뮤코

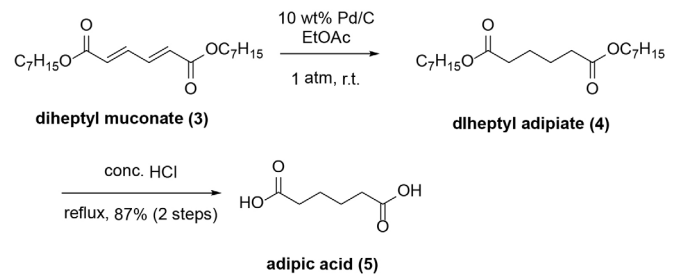
Table 1. Microwave-assisted DODH Reactions of Galactaric Acid

Entry	alcohol (mL)	temp (°C)	time (h)	yield (%)	
1*	1-hentanol	20 mL	150	12	84
2	1-heptanol	10 mL	150	0.5	77
3**	1-heptanol	10 mL	150	0.5	72
4	1-heptanol	10 mL	200	0.5	88
5	1-heptanol	10 mL	250	0.5	97
6	1-heptanol	10 mL	250	0.25	82

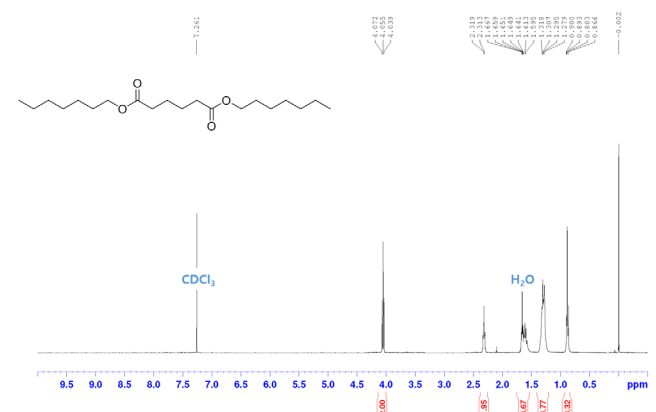
*conventional heating condition, 12 h / **pTsOH · H₂O (0.1 eq.)

Figure 3. ¹H NMR spectrum of diheptyl muconate (3) (in CDCl₃).

네이트가 생성되었다(Table 1, entry 1). 반면에 동일한 온도조건에서 마이크로웨이브를 이용하여 DODH 반응하였을 경우 단지 30 min만에 77%의 수율로 뮤코네이트를 얻을 수 있었다(Table 1, entry 2). 약간의 수율 저하가 관찰되기는 하였으나, 반응시간이 획기적으로 단축된 것을 감안하면 마이크로웨이브를 이용한 열 전달 방식이 반응 효율을 매우 높인다는 것을 위 두 결과의 비교를 통해 확인할 수 있었다. 이를 기반으로 닫힌 시스템에서 단시간 안에 좋은 효율로 열을 전달할 수 있는 마이크로웨이브 반응기의 장점을 활용하여 본격적인 수율 향상을 위해 다양한 온도를 적용해 보았다. 그 결과 더 높은 온도를 가할수록 동일한 반응시간 내에 뮤코네이트의 수율이 증가하는 것을 관찰할 수 있었고(Table 1, entries 2, 4, 5), 반응 온도가 250 °C인 경우 97%의 가장 높은 수율로 뮤코네이트가 생성되는 것을 확인하였다(Table 1, entry 5). 더 좋은 반응 효율을 위해, 최대 수율을 보였던 온도(250 °C)에서 반응 시간을 15 min으로 단축해 보았으나 이 경우에는 약간의 수율 저하가 관찰되었다(Table 1, entry 6). 하지만 기존의 환류 조건과 거의 동일한 수율인 82%의 수율로 뮤코네이트가 합성되는 것을 확인할 수 있었다(entry 6). 위 실험 결과로부터 마이크로웨이브를 가열원으로 도입하는 경우 반응시간은 12 h에서 30 min으로 매우 단축되었음에도 불구하고, 반응 수율은 최대 97%로 상승하여 전반적인 반응 효율이 증가함을 확인하였다.



Scheme 2. Synthesis of adipic acid (5) from muconate (3).

Figure 4. ¹H NMR spectrum of crude diheptyl adipate (4) (in CDCl₃).

합성된 뮤코네이트(3)는 Figure 3에 제시된 바와 같이 ¹H NMR 스펙트럼을 기반으로 구조와 순도를 확인하였으며, 이후 팔라듐 촉매하에 수소화반응을 통하여 다이헵틸 아디페이트(4)로 전환하였다.

얻어진 다이헵틸 아디페이트(4)는 별도의 분리 및 정제 과정을 거치지 않았으나 ¹H NMR분석에 기반하여 볼 때 비교적 고순도로 생성되는 것을 확인하였으며(Figure 4), 이후 진한 염산 수용액(aqueous conc. HCl)을 이용한 가수분해 반응을 통하여 효과적으로 최종 반응 산물인 아디픽산(5)으로 전환되었다(Scheme 2). 좋은 물성의 바이오 나일론을 위해서는 아디픽산의 높은 순도가 중요하기 때문에 얻어진 아디픽산을 정제하기 위한 다양한 조건을 탐색하였고, 그 결과 아세트나이트릴을 이용한 재결정 조건을 적용하여 87%의 수율로 고순도(> 95%)

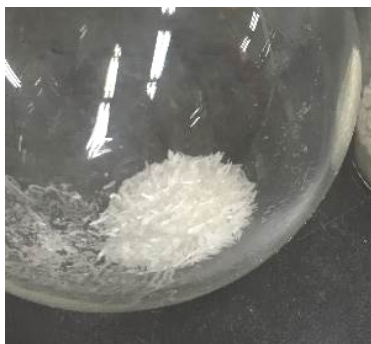


Figure 5. Synthesized pure adipic acid (5) after recrystallization.

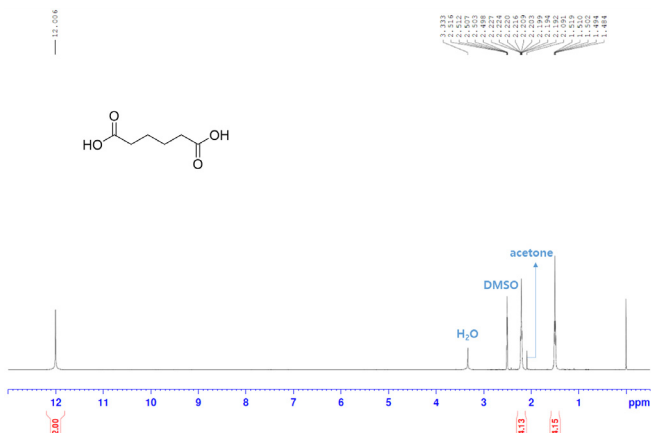


Figure 6. ¹H NMR spectrum of adipic acid (5) (in DMSO-d₆).

의 아디픽산을 얻을 수 있었다(Figure 5). 합성된 고순도의 아디픽산의 ¹H NMR 분석 결과는 Figure 6에 제시하였다.

4. 결 론

바이오매스인 갈락토스로부터 백금 촉매를 이용한 수용액 상의 친 환경적인 산화 반응, 개선된 DODH반응, 수소화 반응 및 가수분해 반응을 이용하여 바이오 아디픽산을 효율적으로 합성하였다. 특히, DODH반응에 일반적으로 적용되었던 열 전달방식을 용매 환류 조건에서 마이크로웨이브 가열 조건(200 W, 250 °C)으로 변경함으로써, 12 h의 긴 반응시간을 30 min으로 매우 효율적으로 단축하면서도 97% (순도 > 95%)의 보다 향상된 수율로 아디픽산의 주요 중간체인 뮤코네이트를 갈락타릭산으로부터 합성하였다. 얻어진 뮤코네이트는 팔라듐촉매를 이용한 상온·상압의 온화한조건인 수소화 반응, 염산을 이용한 가수분해반응 후 아세트나이트릴을 이용한 재결정 과정을 통해 최종 산물인 고순도(> 95%)의 아디픽산을 87%의 높은 효율로 얻을 수 있었다. 개발된 고순도의 바이오 아디픽산의 친환경적이고 효율적인 합성법은 범용 플라스틱으로 그 수요가 많은 나일론 66을 바이오 기반으로 대체하기 위한 주요 기반 기술로 활용할 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 BK21플러스 사업과 현대엔지비(주)의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 또한 연구 수행에 도움을 주신 국방부, 삼성전기, 지

식경제부에도 감사의 말씀 전하며, 더불어 마이크로웨이브 반응기 제공으로 연구수행에 도움을 주신 서울대학교 화학생물공학부 이윤식 교수님 이하 유기합성연구실에도 감사의 말씀 전합니다.

References

1. M. H. Jung, *Bioplastics*, 1-152, Research and Policy Center for Chemical Technology, KRICT, Korea (2010).
2. J. Jegal, K. M. Cho, and B. K. Song, Research trends of biomass based polymeric materials, *Polym. Sci. Technol.*, **19**, 307-317 (2008).
3. C. -H. Hong, B. U. Nam, and D. -S. Han, The present situation and prediction of biomass-based nylon, *Polym. Sci. Technol.*, **21**, 321-325 (2010).
4. M. T. Musser, Adipic acid, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000).
5. W. Niu, M. Draths, and J. W. Frost, Benzene-free synthesis of adipic acid, *Biotechnol. Prog.*, **18**, 201-211 (2002).
6. T. R. Boussie, E. L. Dias, Z. M. Fresco, U. J. Murphy, V. J. Shoemaker, R. Archer, and H. Jiang, Production of adipic acid and derivatives from carbohydrate-containing materials, *US Patent 0317823 A1* (2010).
7. T. R. Boussie, E. L. Dias, Z. M. Fresco, and U. J. Murphy, Production of glutaric acid and derivatives from carbohydrate-containing materials, *US Patent 0317825 A1* (2010).
8. T. R. Boussie, E. L. Dias, Z. M. Fresco, U. J. Murphy, V. J. Shoemaker, R. Archer, and H. Jiang, Composition of matter, *US Patent 0218318 A1* (2011).
9. T. R. Boussie, E. L. Dias, Z. M. Fresco, U. J. Murphy, V. J. Shoemaker, R. Archer, and H. Jiang, Adipic acid composition, *WO 2011/108051 A1* (2011).
10. A. M. Unrau, Constitution of a galactomannoglycan from the seed of *Leucaena glauca*, *J. Org. Chem.*, **24**, 3097-3263 (1961).
11. H. Howell and G. S. Fisher, The dissociation constants of some of the terpene acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6316-6319 (1958).
12. S. Qu, Y. Dang, M. Wen, and Z. Wang, Mechanism of the methyltrioxorhenium-catalyzed deoxydehydration of polyols: A new pathway revealed, *Chem. Eur. J.*, **19**, 3827-3832 (2013).
13. P. Liu and K. M. Nicholas, Mechanism of sulfite-driven, MeReO₃ catalyzed deoxydehydration of glycols, *Organometallics*, **32**, 1821-1831 (2013).
14. S. Liu, A. Senocak, J. L. Smeltz, L. Yang, B. Wegenhart, J. Yi, H. I. Kentamaa, E. A. Ison, and M. M. Abu-Omar, Mechanism of MTO-catalyzed deoxydehydration of diols to alkenes using sacrificial alcohols, *Organometallics*, **32**, 3210-3219 (2013).
15. S. Vlitiri, G. Chapman, I. Ahmad, and K. M. Nicolas, Rhenium-catalyzed deoxydehydration of glycols by sulfite, *Inorg. Chem.*, **49**, 4744-4746 (2010).
16. I. Ahmad, G. Chanpmann, and K. M. Nicholas, Sulfite-driven, oxorhenium-catalyzed deoxydehydration of glycols, *Organometallics*, **30**, 2810-2818 (2011).
17. G. K. Cook and M. A. Andrews, Toward nonoxidative routes to oxygenated organics: stereospecific deoxydehydration of diols and polyols to alkenes and allylic alcohols catalyzed by the metal oxo complex (C₃Me₅)ReO₃, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9448-9449 (1996).
18. J. E. Ziegler, M. J. Zdilla, A. J. Evans, and M. M. Abu-Omar, H₂-driven deoxygenation of epoxides and diols to alkenes cata-

- lyzed by methyltrioxorhenium, *Inorg. Chem.*, **48**, 9998-10000 (2009).
19. E. Arceo, J. A. Eiiiman, and R. G. Bergman, Rhenium-catalyzed didehydroxylation of vicinal diols to alkenes using a simple alcohol as a reducing agent, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11408-11409 (2010).
 20. J. O. Metzger, Catalytic deoxygenation of carbohydrate renewable resources, *ChemCatChem*, **5**, 680-682 (2013).
 21. M. Shiramizu and F. D. Toste, Expanding the scope of biomass-derived chemicals through tandem reactions based on oxorhenium-catalyzed deoxydehydration, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 12905-12909 (2013).
 22. X. Li, D. Wu, T. Lu, G. Yi, H. Su, and Y. Zhang, Highly efficient chemical process to convert mucic acid into adipic acid and DFT studies of the mechanism of the rhenium-catalyzed deoxydehydration, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1-6 (2014).
 23. V. Canale, L. Tonucci, M. Bressan, and N. d'Alessandro, Deoxydehydration of glycerol to allyl alcohol catalyzed by rhenium derivatives, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 3697-3704 (2014).
 24. G. Chapman Jr. and K. M. Nicholas, Vanadium-catalyzed deoxydehydration of glycols, *Chem. Commun.*, **49**, 8199-8201 (2013).
 25. L. Hills, R. Moyano, F. Montilla, A. Pastor, A. Galindo, E. Alvarez, F. Marchetti, and C. Pettinari, Dioxomolybdenum (VI) complexes with acylpyrazolonate ligands: Synthesis, structures, and catalytic properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **19**, 3352-3361 (2013).
 26. J. R. Dethlesen, D. Lupp, B. Oh, and P. Fristrup, Molybdenum-catalyzed deoxydehydration of vicinal diols, *ChemSusChem*, **7**, 425-428 (2014).
 27. S. Li and Y. Zhang, Highly efficient process for the conversion of glycerol to acrylic acid via gas phase catalytic oxidation of an allyl alcohol intermediate, *ACS Catal.*, **6**, 143-150 (2016).
 28. J. R. Dethlefsen and P. Fristrup, Rhenium-catalyzed deoxydehydration of diols and polyols, *ChemSusChem*, **8**, 767-775 (2015).
 29. S. Raju, M. Moret, and R. J. M. K. Gebbink, Rhenium-catalyzed dehydration and deoxydehydration of alcohols and polyols: Opportunities for the formation of olefins from biomass, *ACS Catal.*, **5**, 281-300 (2015).
 30. S. C. Ameta, P. B. Punjabi, R. Ameta, and C. Ameta, *Microwave-assisted Organic Synthesis: A Green Chemical Approach*, Apple Academic Press, Oakville, Canada (2015).
 31. P. Lidstrom, J. Tierney, B. Wathey, and J. Westman, Microwave assisted organic synthesis-a review, *Tetrahedron*, **57**, 9225-9233 (2001).
 32. J. Jacob, Microwave assisted reactions in organic chemistry: A review of recent advances, *Int. J. Chem.*, **4**, 29-43 (2012).
 33. Y. M. Zhang, P. Wang, N. Han, and H. F. Lei, Microwave irradiation: A novel method for rapid synthesis of D, L-Lactide, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 417-421 (2007).
 34. J. M. H. Dirx and H. S. van der Vaan, The oxidation of glucose with platinum on carbon as catalyst, *J. Catal.*, **67**, 1-13 (1981).
 35. J. M. H. Dirx and H. S. van der Vaan, The oxidation of gluconic acid with platinum on carbon as catalyst, *J. Catal.*, **67**, 14-20 (1981).