

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7629655号
(P7629655)

(45)発行日 令和7年2月14日(2025.2.14)

(24)登録日 令和7年2月5日(2025.2.5)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 7 F 15/00 (2006.01)	C 0 7 F 15/00	A C S P	
B 0 1 J 31/22 (2006.01)	B 0 1 J 31/22	M	
C 2 5 B 1/01 (2021.01)	C 2 5 B 1/01	Z	
C 2 5 B 1/02 (2006.01)	C 2 5 B 1/02		

請求項の数 10 (全21頁)

(21)出願番号	特願2023-524432(P2023-524432)	(73)特許権者	518309666 中南大学 中華人民共和国 4 1 0 0 8 3 湖南省長沙 市麓山南路 9 3 2 号
(86)(22)出願日	令和4年12月15日(2022.12.15)	(74)代理人	100091683 弁理士 吉 川 俊雄
(65)公表番号	特表2024-504897(P2024-504897 A)	(74)代理人	100179316 弁理士 市川 寛奈
(43)公表日	令和6年2月2日(2024.2.2)	(72)発明者	易小藝 中国 4 1 0 0 8 3 湖南省長沙市中南大 学新校区化学化工学院
(86)国際出願番号	PCT/CN2022/139184	(72)発明者	陳果 中国 4 1 0 0 8 3 湖南省長沙市中南大 学新校区化学化工学院
(87)国際公開番号	WO2023/116540	審査官	山本 吾一
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		
審査請求日	令和5年5月11日(2023.5.11)		
(31)優先権主張番号	202111584527.X		
(32)優先日	令和3年12月22日(2021.12.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		

最終頁に続く

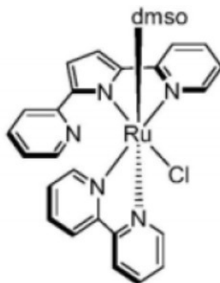
(54)【発明の名称】 ピリジン - ピロール - ルテニウム錯体とその生成方法、及びアンモニア酸化に対し電極触媒作用を発揮してヒドラジンを生成する触媒としての応用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

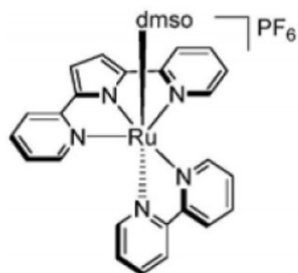
式 1 ~ 式 5 の構造のいずれか 1 つを有することを特徴とするピリジン - ピロール - ルテニウム錯体。

【化 1】



式 1

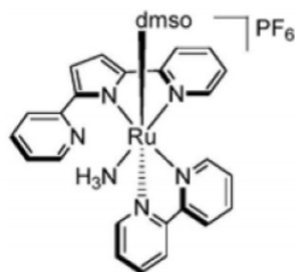
【化 2】



式 2

10

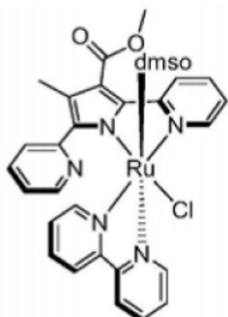
【化 3】



式 3

20

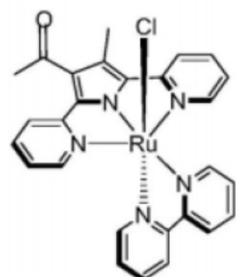
【化 4】



式 4

30

【化 5】



式 5

40

【請求項 2】

1) 2, 5 - ジピリジルピロール、2, 5 - ジピリジル - 3 - メチル - 4 - アセチルピロール、又は 4 - メチル - 2, 5 - ジ(ピリジン - 2 - イル) - 1H - ピロール - 3 - カルボン酸メチルと、シス - ジクロロテトラ(ジメチルスルホキシド)ルテニウム及びピリジン並びにアルカリ化合物を溶媒に溶解させて、加熱還流反応により、式 1、式 4 又は式 5 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を取得し、

2) 式 1 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を溶媒に溶解させ、加熱還流反応させてから、飽和ヘキサフルオロリン酸アンモニウム溶液を加えてイオン交換反応を行わせることで、式 2 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を取得し、

50

3) 式2の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を溶媒に溶解させ、アンモニア含有ガスを導入して反応させることで、式3の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を取得する、

とのステップを含むことを特徴とする請求項1に記載のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の合成方法。

【請求項3】

2, 5 - ジピリジルピロール、2, 5 - ジピリジル - 3 - メチル - 4 - アセチルピロール、又は4 - メチル - 2, 5 - ジ(ピリジン - 2 - イル) - 1H - ピロール - 3 - カルボン酸メチルと、シス - ジクロロテトラ(ジメチルスルホキシド)ルテニウムのモル比は1 : 2 ~ 2 : 1であることを特徴とする請求項2に記載のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の合成方法。

10

【請求項4】

シス - ジクロロテトラ(ジメチルスルホキシド)ルテニウムとピピリジンのモル比は1 : 3 ~ 3 : 1であることを特徴とする請求項2に記載のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の合成方法。

【請求項5】

前記アルカリ化合物は、水素化カルシウム、水素化ナトリウム、トリエチルアミンのうちの少なくとも1つであることを特徴とする請求項2に記載のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の合成方法。

【請求項6】

ステップ1)において、反応の温度は50 ~ 115 であり、時間は8 ~ 12 hであることを特徴とする請求項2に記載のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の合成方法。

20

【請求項7】

ステップ2)において、還流反応の温度は50 ~ 115 であり、時間は2 ~ 6 dであることを特徴とする請求項2に記載のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の合成方法。

【請求項8】

前記アンモニア含有ガス中のアンモニアガス濃度は1%よりも大きいことを特徴とする請求項2に記載のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の合成方法。

【請求項9】

アンモニア酸化に対し電極触媒作用を発揮して N_2H_4 を生成しつつ H_2 を同時生成することを特徴とする請求項1に記載の触媒としてのピリジン - ピロール - ルテニウム錯体。

30

【請求項10】

アンモニア酸化に対し電極触媒作用を発揮して N_2H_4 を生成しつつ H_2 を同時生成し、選択する有機溶媒は、無水テトラヒドロフラン、無水アセトニトリルであることを特徴とする請求項1に記載の触媒としてのピリジン - ピロール - ルテニウム錯体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒材料に関し、具体的には、ピリジン - ピロール - ルテニウム錯体触媒材料に関し、更に、その合成方法と、アンモニア酸化に対し電極触媒作用を発揮してヒドラジンを生成する触媒としての応用に関し、触媒作用の技術分野に属する。

40

【背景技術】

【0002】

水素ガス(H_2)は、誰もが認める化石燃料の最も理想的な代替品の一つである。しかし、水素ガスにおける体積エネルギー密度の極端な低さ、極端な易燃性及び爆発しやすさ、貯蔵・輸送コストの高さ、安全性の低さ等の不利な要因から、水素エネルギーは大規模な直接使用が制限されているため、水素貯蔵技術及び水素貯蔵材料の発展が不可欠である。多くの水素貯蔵材料の中では、液状低分子が水素エネルギーキャリアとして注目されている。アンモニア分子(NH_3)の水素含有量は17.6wt%にも達するため、水素エネルギーキャリアとしての優位性は明らかである。しかし、その開発・利用が一貫して遅

50

々として進まないのは、主にアンモニアの酸化半反応の制約を受けるからである。そこで、低分子金属錯体が、均一系触媒として、温和な条件におけるアンモニア分子の酸化触媒作用について解決策を提供している。

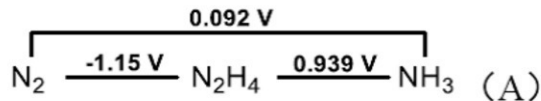
【0003】

ジアザン (N_2H_4 、ヒドラジンとも称する) は、強還元性且つ高エネルギーの化学試薬として、化学工業、航空宇宙、エネルギーの分野で幅広く応用されている。1907年に初めて N_2H_4 の工業化生産が実現されてから、100年余りの発展を経て、現在行われている N_2H_4 の工業生産は依然として従来の、或いは改良されたラシヒ (Raschig) 法に基づいている。即ち、強酸化剤により NH_3 を化学的に酸化させて N_2H_4 を生成しているが、未だ多くのボトルネック問題に直面している。

10

【0004】

【化1】



【0005】

1) 転化率が低く、反応系における生成物濃度が低い。 NH_3 を脱水素により N_2H_4 に転化させることは熱力学的に非常に不利なため

20

$$(E^\circ N_2H_4 / NH_3 = 0.939 \text{ V})$$

((A) に示す通り)、従来のプロセスでは NH_3 から N_2H_4 への転化効率が低い ($< 10\%$)。そこで、 NH_3 / N_2H_4 のモル比を増大させて ($> 40 / 1$) 転化率を向上させることが一般的であり、結果として、反応系における N_2H_4 の生成物濃度が低くなってしま ($< 8\%$)。また、これにより、後続のヒドラジン-水和物 ($N_2H_4 \cdot H_2O$) の抽出及び濃縮の工業プロセスが長くなり、エネルギー消費が高くなる。

【0006】

30

2) 環境汚染、副生成物が多い。従来のラシヒ法では、塩素を含有する強酸化剤を大量に使用する必要があるため、環境汚染の問題が生じる。また、改良されたラシヒ法では、大量の有機副生成物も発生する。

【0007】

3) 無水 N_2H_4 を生成する際のコストが高い。無水 N_2H_4 の付加価値はヒドラジン-水和物 ($N_2H_4 \cdot H_2O$) よりも遥かに高く、無水 N_2H_4 が 45 万人民元 / トンであるのに対し、80% の $N_2H_4 \cdot H_2O$ は 2.5 万人民元 / トンである。ラシヒ法は水溶液中で行われ、通常は最高濃度 80% のヒドラジン-水和物 ($N_2H_4 \cdot H_2O$) しか得られないため、無水 N_2H_4 を取得するには、高コストの脱水プロセスを経なければならない。

【0008】

40

要するに、 NH_3 を脱水素により N_2H_4 に転化させることは熱力学的に非常に不利な科学的挑戦であり、克服は遅々として進んでいない。そのため、従来の N_2H_4 の生成プロセスにおける操作の煩雑さ、収率の低さ、エネルギー消費の高さ等の一連の課題を解決できておらず、 N_2H_4 の価格は高止まりしたままである。従って、無水 N_2H_4 を高効率に生成する新たな方法を開発することは、大変な科学的挑戦であるだけでなく、重要な応用価値も有する。

【0009】

有機溶媒中で NH_3 の酸化に対し電極触媒作用を発揮させれば、2つの高付加価値製品である無水 N_2H_4 及び H_2 のワンステップ同時生成を実現可能となる。このプロセスは、アトムエコノミーが 100% に達し、コストが低く、工業プロセスが短いため、無水 N_2

50

H₄生成の革命的イノベーションにおける技術的道筋となることが期待される。よって、アンモニア酸化に対し電極触媒作用を発揮してヒドラジンを生成する触媒を開発することには重要な理論的意義と応用価値がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来技術に存在する課題を解決するために、本発明の第1の目的は、アンモニア酸化に対する電極触媒作用について高い触媒活性を有するピリジン-ピロール-金属ルテニウム錯体を提供することである。

【0011】

本発明の第2の目的は、操作及びステップがシンプルで、低コストであるピリジン-ピロール-金属ルテニウム錯体を生成する方法を提供することである。

【0012】

本発明の第3の目的は、アンモニア酸化に対し電極触媒作用を発揮する触媒としてのピリジン-ピロール-ルテニウム錯体の応用を提供することである。ピリジン-ピロール-ルテニウム錯体は、アンモニアの電極触媒酸化に対し高い触媒活性を有し、高効率且つ高選択的にアンモニアをH₂、N₂及びN₂H₄に転化可能とする。

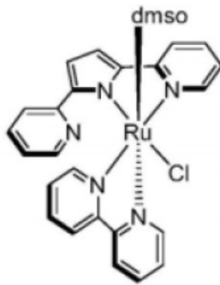
【課題を解決するための手段】

【0013】

上記の技術的目的を実現するために、本発明は、式1～式5の構造のいずれか1つを有するピリジン-ピロール-ルテニウム錯体を提供する。

【0014】

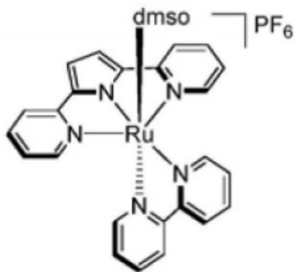
【化2】



式1

【0015】

【化3】



式2

【0016】

10

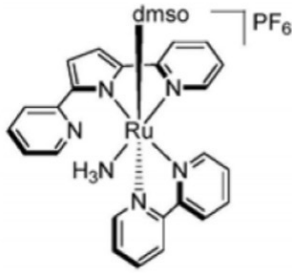
20

30

40

50

【化 4】

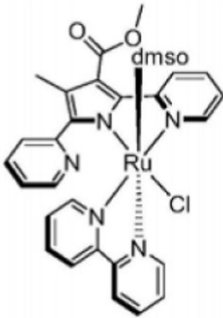


式 3

10

【 0 0 1 7 】

【化 5】

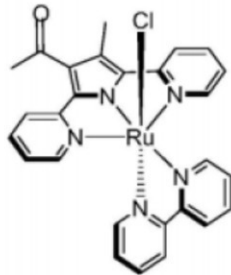


式 4

20

【 0 0 1 8 】

【化 6】



式 5

30

【 0 0 1 9 】

本発明におけるピリジン - ピロール - ルテニウム錯体は、金属ルテニウムを中心金属イオンとし、ピリジン - ピロール化合物を配位子とする。金属ルテニウムは高周期遷移金属に属する。金属ルテニウムは、複数の酸化数（原子価の範囲が - 2 から + 8 ）を有し、高い反応活性を示す。一方、ピリジン - ピロール配位子は、電子供与性 / 吸引性を有し、アンモニア酸化の電位を有効に低下可能とする。また、ピリジン - ピロール配位子のピリジン基とアンモニア分子で形成される分子内水素結合作用によって、アンモニア酸化における脱プロトン化過程を加速させられる。これにより、アンモニア酸化を触媒する際の高活性及び高選択性がピリジン - ピロール - ルテニウム錯体全体に付与される。

40

【 0 0 2 0 】

本発明は、更に、ピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の合成方法を提供する。当該方法は、以下のステップを含む。

【 0 0 2 1 】

1) 2, 5 - ジピリジルピロール、2, 5 - ジピリジル - 3 - メチル - 4 - アセチルピロール、又は 4 - メチル - 2, 5 - ジ(ピリジン - 2 - イル) - 1H - ピロール - 3 - カルボン酸メチルと、シス - ジクロロテトラ(ジメチルスルホキシド)ルテニウム及びピピリジン並びにアルカリ化合物を有機溶媒に溶解させて、加熱還流反応により、式 1、式 4

50

又は式 5 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を取得する。

【 0 0 2 2 】

2) 式 1 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を溶媒に溶解させる。そして、加熱還流反応させてから、飽和ヘキサフルオロリン酸アンモニウムを加えてイオン交換反応を行わせることで、式 2 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を取得する。

【 0 0 2 3 】

3) 式 2 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を溶媒に溶解させ、アンモニア含有ガスを導入して反応させることで、式 3 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を取得する。

【 0 0 2 4 】

好ましい方案として、2, 5 - ジピリジルピロール、2, 5 - ジピリジル - 3 - メチル - 4 - アセチルピロール、又は 4 - メチル - 2, 5 - ジ(ピリジン - 2 - イル) - 1 H - ピロール - 3 - カルボン酸メチルと、シス - ジクロロテトラ(ジメチルスルホキシド)ルテニウムのモル比は 1 : 2 ~ 2 : 1 である。

【 0 0 2 5 】

好ましい方案として、シス - ジクロロテトラ(ジメチルスルホキシド)ルテニウムとピリジンのモル比は 1 : 3 ~ 3 : 1 である。

【 0 0 2 6 】

好ましい方案として、前記アルカリ化合物は、水素化カルシウム、水素化ナトリウム、トリエチルアミンのうちの少なくとも 1 つである。これらのアルカリ化合物は、主に、2, 5 - ジピリジルピロール、4 - メチル - 2, 5 - ジ(ピリジン - 2 - イル) - 1 H - ピロール - 3 - カルボン酸メチルの脱プロトン化反応を促進するために用いられる。ピリジン - ピロール配位子に対するアルカリ化合物の使用量は 1 ~ 8 : 1 である。

【 0 0 2 7 】

好ましい方案として、例えば、ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、ナトリウムメトキシド、水酸化ナトリウムといった脱プロトン化反応を促進可能なアルカリ化合物であれば全て使用可能である。

【 0 0 2 8 】

好ましい方案として、ステップ 1) において、反応の温度は 50 ~ 115 であり、時間は 8 ~ 12 h である。

【 0 0 2 9 】

好ましい方案として、ステップ 1) において、有機溶媒は、ジクロロメタン、トリクロロメタン、アセトニトリル、メタノール、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエンである。

【 0 0 3 0 】

好ましい方案として、ステップ 2) において、還流反応の温度は 50 ~ 115 であり、時間は 2 ~ 6 d である。

【 0 0 3 1 】

好ましい方案として、前記アンモニア含有ガス中のアンモニアガス濃度は 1 % よりも大きい。前記アンモニア含有ガスは、純アンモニアガスとしてもよいし、アンモニアガスと窒素ガス又は希ガスの組み合わせとしてもよい。

【 0 0 3 2 】

本発明は、更に、ピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の応用を提供する。この応用は、アンモニア酸化に対し電極触媒作用を発揮して N_2H_4 を生成しつつ H_2 を同時生成する触媒としての応用である。

【 0 0 3 3 】

本発明で提供するピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の具体的な生成方法は次の通りである。

【 0 0 3 4 】

(1) 窒素ガス雰囲気下で、2, 5 - ジピリジルピロール、2, 5 - ジピリジル - 3 -

10

20

30

40

50

メチル - 4 - アセチルピロール、又は 4 - メチル - 2 , 5 - ジ (ピリジン - 2 - イル) - 1 H - ピロール - 3 - カルボン酸メチル配位子のうちのいずれか 1 つと、ジクロロテトラ (ジメチルスルホキシド) ルテニウム及びビピリジン並びにアルカリ化合物を、トルエン、メタノール又はテトラヒドロフラン等の溶媒に溶解させ、磁力により攪拌して、加熱還流を 8 ~ 12 h 行う。

【 0 0 3 5 】

(2) 反応の完了後、窒素ガス雰囲気下で、トルエン、エチルエーテル又は水等の溶媒をそれぞれ加えて 3 回洗浄する。そして、得られた固体をジクロロメタンに溶解させ、無水硫酸ナトリウムを加えて溶液中の水を除去するとともに、濾液中の溶媒を除去して、式 1、式 4 又は式 5 の構造のルテニウム錯体である赤色の固体を取得する。

10

【 0 0 3 6 】

(3) 窒素ガス雰囲気下で、式 1 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体をトルエン、メタノール又はテトラヒドロフラン等の溶媒に溶解させ、攪拌して、加熱還流反応を 2 ~ 6 日間行う。

【 0 0 3 7 】

(4) 飽和ヘキサフルオロリン酸アンモニウム水溶液を上記の溶液に滴下し、2 h 攪拌したあと、反応液を濾過及び遠心脱水して、式 2 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体である黄色の固体を取得する。

【 0 0 3 8 】

(5) 式 2 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体を、トリクロロメタン、ジクロロメタン又はテトラヒドロフラン、アセトニトリル等の溶媒に溶解させる。そして、濃度 1 ~ 99 . 9 % のアンモニアガスを 30 分以上導入し、少なくとも 2 日間静置及び放置して、式 3 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体である赤色の固体を取得する。

20

【 0 0 3 9 】

本発明の式 1 ~ 式 5 の構造のピリジン - ピロール - ルテニウム錯体は、いずれもアンモニア酸化に対し電極触媒作用を発揮して、 H_2 、 N_2 及び N_2H_4 を生成する触媒としての性質を有する。例えば、アルゴンガス雰囲気下で、 $0.5 V$ vs. $Cp_2Fe^{+ / 0}$ 以上の電位で 0 ~ 72 時間の電気分解を行った場合、 $0 \sim 2500 \mu mol$ の H_2 、 $0 \sim 25 \mu mol$ の N_2 及び $0 \sim 2500 \mu mol$ の N_2H_4 が生成される。 NH_3 から N_2H_4 への転化率は 45 % にも達し得るとともに、電解液中の N_2H_4 の溶解度は $0.032 mol / L$ となる。また、50 ~ 92 % という高いファラデー効率 FE が得られる。

30

【発明の効果】

【 0 0 4 0 】

従来技術と比較して、本発明の技術方案がもたらす有益な技術的效果は以下の通りである。

【 0 0 4 1 】

1) 本発明におけるピリジン - ピロール - ルテニウム錯体は、高活性の金属ルテニウムを中心金属イオンとし、電子吸引力 / 供与性を有するピリジン - ピロール化合物を配位子とする。これにより、アンモニア酸化に対する高い触媒活性がピリジン - ピロール - ルテニウム錯体全体に付与される。本発明におけるピリジン - ピロール - ルテニウム錯体の生成方法の操作及びステップはシンプルであり、低コストのため、大規模生産に有利である。

40

【 0 0 4 2 】

2) 本発明におけるピリジン - ピロール - ルテニウム錯体は、高選択性 ($n_{N_2H_4} / n_{N_2max} 200$)、高触媒効率 ($TOF_{N_2H_4max} 400 h^{-1}$)、高ファラデー効率 ($FE_{max} 92\%$) で NH_3 の酸化に対し電極触媒作用を実現することで、無水 N_2H_4 をワンステップ生成しつつ、 H_2 を同時生成することが可能である。

【 0 0 4 3 】

3) 本発明におけるピリジン - ピロール - ルテニウム錯体は、純有機溶媒中で N_2H_4 のワンステップ生成を実現可能なため、分離・精製に都合がよい。

【 0 0 4 4 】

50

4) これまで、 N_2H_4 の合成は、従来のラシヒ法及び非触媒酸化経路によるものであったが、当該経路には、プロセス経路が煩雑であり、収率が低く、エネルギー消費が大きく、汚染が深刻であるとの課題が存在していた。これに対し、本発明のピリジン-ピロール-ルテニウム錯体は、常温・常圧の電極触媒酸化のみを反応場面として、極めて価値のある2つの製品をワンステップ合成するものである。且つ、分離ステップも極めてシンプルなため、その後の無水 N_2H_4 の工業化生産に対し革命的イノベーション技術を完全に提供可能である。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】図1は、錯体1 $[Ru(K^2-N, N'-dpp)(bpy)(S-dmsO)(Cl)]$ の単結晶回折パターンである。 10

【図2】図2は、錯体2 $[Ru(K^3-N, N'N''-dpp)(bpy)(S-dmsO)] \cdot PF_6$ の単結晶回折パターンである。

【図3】図3は、錯体3 $[Ru(K^2-N, N'-dpp)(bpy)(S-dmsO)(NH_3)] \cdot PF_6$ の単結晶回折パターンである。

【図4】図4は、錯体4 $[Ru(K^2-N, N'-mdpc)(bpy)(S-dmsO)(Cl)]$ の単結晶回折パターンである。

【図5】図5は、錯体5 $[Ru(K^3-N, N'N''-mdpe)(bpy)(Cl)]$ の単結晶回折パターンである。

【図6】図6は、水素ガス及び窒素ガスのガスクロマトグラフィー標準曲線である。 20

【図7】図7は、0.01mMの錯体1、2及び3によるアンモニア酸化に対する電極触媒作用の反応過程におけるガス組成図である。

【図8】図8は、反応時間別の0.01mM錯体3によるアンモニア酸化に対する電極触媒作用の反応過程におけるガス組成図である。

【図9】図9は、反応時間別の0.01mM錯体5によるアンモニア酸化に対する電極触媒作用の反応過程におけるガス組成図である。

【図10】図10は、紫外可視スペクトル吸収強度とヒドラジン濃度の標準曲線である。

【図11】図11は、錯体1、2、3電解液とp-C₉H₁₁NOを1h反応させたあとの紫外可視吸収スペクトルである。

【発明を実施するための形態】 30

【0046】

本発明を理解しやすいよう、以下では、好ましい実施例を組み合わせ、本発明につきより全面的且つ詳細に述べるが、本発明の保護の範囲は以下の具体的実施例に限らない。

【0047】

以下の実施例で言及する基質原料及び溶媒等は、いずれも市販の商用製品（ARグレード試薬）である。使用する試薬は、いずれも、精製、乾燥及び脱酸素前処理が施されており、関連する合成及び処理過程では、標準的な無水・無酸素処理技術を使用する。また、¹H NMR、³¹P NMR、¹⁹F NMRは、CDCl₃を溶媒とし、TMSを内部標準とする。

【0048】 40

多重度は、s（一重線）、d（二重線）、t（三重線）、q（四重線）及びm（多重線）と定義する。また、吸収強度は、s（強吸収）、m（中程度の吸収）、w（弱吸収）と定義する。

【0049】

別途定義しない限り、以下で使用する全ての専門用語は当業者が一般的に理解する意味と同義である。また、本文中で使用する専門用語は、具体的実施例の記載を目的としているにすぎず、全てが本発明の保護の範囲というわけではない。

【実施例1】

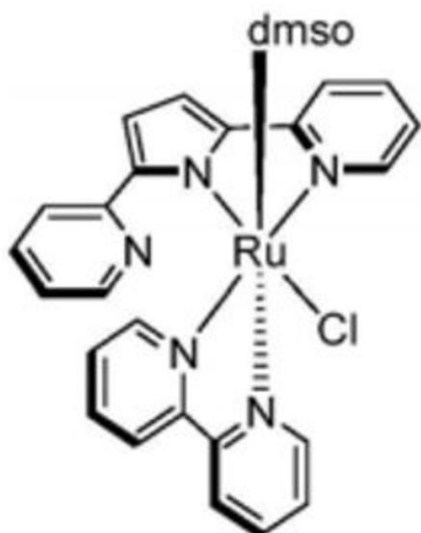
【0050】

1. 錯体1 $[Ru(K^2-N, N'-dpp)(bpy)(S-dmsO)(Cl)]$ の 50

生成

【0051】

【化7】



10

【0052】

(1) 窒素ガス雰囲気下で、シス - ジクロロテトラ (ジメチルスルホキシド) ルテニウム (1.088 g, 2.248 mmol)、2,5 - ジピリジルピロール (0.566 g, 2.248 mmol)、ピピリジン (0.351 g, 2.247 mmol) 及びトリエチルアミンを有機溶媒 (50 mL) に溶解させ、磁力により攪拌するとともに、105 まで加熱して 10 h 反応させた。

20

【0053】

(2) 反応の完了後、窒素ガス雰囲気下で、トルエン、エチルエーテル及び水をそれぞれ加えて 3 回洗浄した。そして、得られた固体をジクロロメタンに溶解させ、無水硫酸ナトリウムを加えて溶液中の水を除去するとともに、濾液中の溶媒を除去して、赤色の固体を取得した。

30

【0054】

(3) 取得した赤色の固体を液相拡散法によりジクロロメタンに溶解させた。そして、エチルエーテル及び n - ヘキサンを順に加え、2 週間静置したあと、赤色の針状結晶固体 1 を取得した。

【0055】

収率：32%。

【0056】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 10.171 - 10.186 (d, 1H), 9.399 - 9.413 (d, 1H), 8.125 - 8.137 (d, 1H), 7.914 - 7.934 (d, 1H), 7.644 - 7.731 (m, 3H), 7.573 - 7.607 (t, 2H), 7.472 - 7.510 (m, 1H), 7.099 - 7.169 (m, 4H), 6.963 - 6.995 (m, 1H), 6.829 - 6.838 (d, 1H), 6.676 - 6.710 (m, 1H), 6.299 - 6.309 (d, 1H), 3.165 (s, 3H), 2.401 (s, 3H) ppm.

40

【0057】

IR (KBr, cm^{-1}): 1589 (s), 1522 (s), 1433 (s), 1323 (s), 1279 (w), 1152 (w), 1074 (s), 1014 (s), 961 (w), 919 (w), 789 (m), 766 (s), 724 (m), 686 (m), 435 (m).

【0058】

50

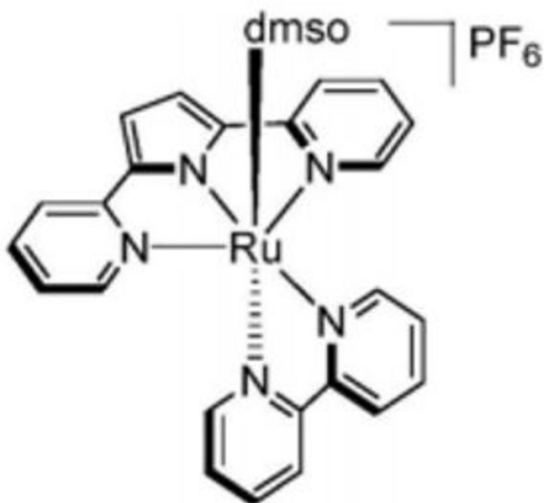
2. 錯体 2 [Ru (K³ - N , N ' N ' ' - d p p) (b p y) (S - d m s o)] · P F₆
の生成

【 0 0 5 9 】

目標生成物

【 0 0 6 0 】

【 化 8 】



10

20

【 0 0 6 1 】

(4) 窒素ガス雰囲気下で、錯体 1 を有機溶媒に溶解させ、溶液を攪拌するとともに、60 まで加熱し、4 日間反応させたあと、溶液を回転させつつ 3 m L まで蒸発させた。

【 0 0 6 2 】

(5) 飽和ヘキサフルオロリン酸アンモニウム水溶液を上記の溶液に滴下し、2 h 攪拌したあと、反応液を濾過及び遠心脱水して黄色の固体を取得した。

【 0 0 6 3 】

(6) 取得した赤色の固体を液相拡散法によりジクロロメタンに溶解させた。そして、エチルエーテル及び n - ヘキサンを順に加え、2 週間静置したあと、赤色の針状結晶錯体 2 を取得した。

30

【 0 0 6 4 】

収率：93%。

【 0 0 6 5 】

¹H NMR (4 0 0 M H z , C D C l₃) : 1 0 . 3 1 5 - 1 0 . 3 0 1 (d , 1 H) , 8 . 5 8 3 - 8 . 5 6 3 (d , 1 H) , 8 . 4 4 2 - 8 . 4 2 2 (d , 1 H) , 8 . 1 7 7 - 8 . 1 3 8 (t , 1 H) , 7 . 9 2 4 - 7 . 8 8 4 (t , 1 H) , 7 . 7 6 3 - 7 . 7 3 0 (t , 1 H) , 7 . 5 5 0 - 7 . 5 1 1 (m , 2 H) , 7 . 4 1 8 - 7 . 3 9 9 (d , 2 H) , 7 . 3 2 8 - 7 . 3 1 5 (d , 2 H) , 7 . 2 3 1 - 7 . 1 9 7 (t , 1 H) , 6 . 9 0 9 (s , 2 H) , 6 . 8 2 3 - 6 . 8 0 9 (d , 1 H) , 6 . 7 4 8 - 6 . 7 1 5 (m , 2 H) , 2 . 5 8 2 (s , 6 H) p p m .

40

【 0 0 6 6 】

³¹P NMR (1 6 2 M H z , C D C l₃) : - 1 3 5 . 6 0 , - 1 4 0 . 0 1 , - 1 4 4 . 4 0 , - 1 4 8 . 8 0 , - 1 5 3 . 2 0 p p m .

【 0 0 6 7 】

¹⁹F NMR (3 8 0 M H z , C D C l₃) : - 7 2 . 3 6 , - 7 4 . 2 5 p p m .

【 0 0 6 8 】

I R (K B r , c m⁻¹) : 1 5 9 8 (s) , 1 4 8 6 (s) , 1 3 9 6 (m) , 1 2 9 8 (s) , 1 2 6 3 (w) , 1 1 5 6 (w) , 1 0 8 7 (m) , 1 0 4 2 (w) , 1 0 0 8 (m) , 8 4 0 (s) , 7 6 0 (s) , 5 5 7 (s) , 4 3 1 (m) .

50

【 0 0 6 9 】

【 表 1 】

錯体 2 の結晶データ

Compound	錯体 2
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₄ F ₆ N ₅ OPRuS
Formula weight	700.60
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	9.52761(19)
<i>b</i> /Å	26.2603(5)
<i>c</i> /Å	12.0967(2)
<i>a</i> /°	
<i>b</i> /°	101.4548(16)
<i>g</i> /°	
<i>V</i> [Å ³]	2966.28(10)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.569
μ [mm ⁻¹]	0.719
<i>F</i> (000)	1408.0
<i>R</i> _{int}	0.0384
^a GooF	1.024
^b <i>R</i> ₁ , ^c <i>wR</i> ₂ [I>2σ(<i>I</i>)]	0.0406/ 0.0898
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [all data]	0.0615/ 0.0968

10

20

30

$$^a\text{GooF} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}.$$

$$^bR_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, ^c wR_2 = [(\sum w(|F_o| - |F_c|)^2) / \sum w^2 |F_o|^2]^{1/2}.$$

【 0 0 7 0 】

40

50

【表 2】

錯体 2 の一部結合長及び結合角のデータ

Bond Distances(Å)			
Ru(1)-N(1)	2.1371(19)	Ru(1)-N(5)	2.1002(19)
Ru(1)-N(2)	1.9368(17)	Ru(1)-S(1)	2.2310(6)
Ru(1)-N(3)	2.1341(17)	S(1)-O(1)	1.4823(17)
Ru(1)-N(4)	2.1037(17)		
Bond Angles (°)			
N(1)-Ru(1)-N(2)	76.22(7)	N(3)-Ru(1)-N(5)	84.61(7)
N(1)-Ru(1)-N(3)	152.48(7)	N(4)-Ru(1)-N(5)	77.58(7)
N(1)-Ru(1)-N(4)	102.97(7)	S(1)-Ru(1)-N(1)	91.80(5)
N(1)-Ru(1)-N(5)	92.43(7)	S(1)-Ru(1)-N(2)	92.53(6)
N(2)-Ru(1)-N(3)	76.55(7)	S(1)-Ru(1)-N(3)	93.28(5)
N(2)-Ru(1)-N(4)	169.54(8)	S(1)-Ru(1)-N(4)	97.93(6)
N(2)-Ru(1)-N(5)	92.00(8)	S(1)-Ru(1)-N(5)	174.42(5)
N(3)-Ru(1)-N(4)	103.07(7)	O(1)-S(1)-Ru(1)	118.20(8)

10

20

【0071】

3. 錯体 3 [Ru (K² - N , N' - d p p) (b p y) (S - d m s o) (N H₃)]
 ・ P F₆ の生成

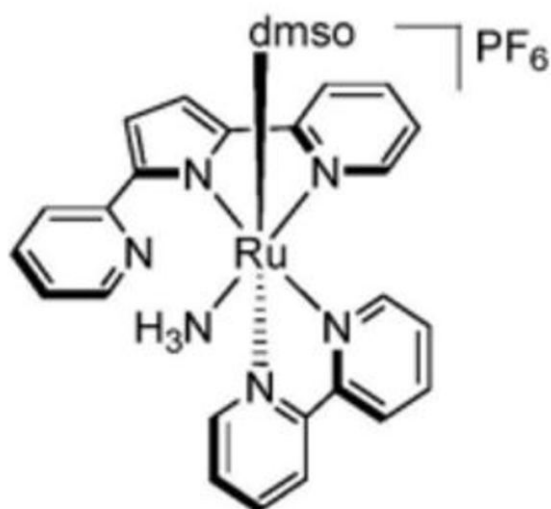
【0072】

目標生成物

【0073】

【化 9】

30



40

【0074】

(1) 錯体 2 (35 mg , 0.050 mmol) をトリクロロメタンに溶解させたあと、2%のアンモニアガス(キャリアガスは窒素ガス)を30分間導入し、1h静置した。これを3回繰り返し、2週間放置した。最後に、室温で溶液を濃縮し、エチルエーテル及びn-ヘキサンを順に加えて、液相拡散法により赤色の板状結晶錯体3を取得した。

50

【0075】

収率：98%。

【0076】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 9.871 - 9.858 (d, 1H), 8.412 - 8.401 (d, 1H), 8.313 - 8.293 (d, 1H), 8.251 - 8.231 (d, 1H), 7.714 - 7.675 (t, 1H), 7.646 - 7.612 (t, 1H), 7.517 - 7.503 (d, 1H), 7.463 - 7.402 (m, 2H), 7.328 - 7.315 (d, 2H), 7.189 - 7.175 (d, 1H), 7.095 - 7.175 (d, 1H), 7.095 - 7.064 (m, 1H), 7.029 - 7.019 (d, 1H), 6.981 - 6.952 (t, 1H), 6.617 - 6.586 (t, 1H), 3.160 (s, 3H), 3.110 (s, 3H), 2.534 (s, 3H) ppm.

10

【0077】

$^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): -135.92, -140.28, -144.64, -149.00, -153.36 ppm.

【0078】

$^{19}\text{F NMR}$ (380 MHz, CDCl_3): -72.02, -73.89 ppm.

【0079】

IR (KBr, cm^{-1}): 3371 (w), 1604 (m), 1529 (m), 1454 (w), 1421 (m), 1325 (m), 1161 (w), 1080 (m), 1018 (m), 843 (s), 764 (m), 685 (w), 557 (m), 430 (m).

20

【0080】

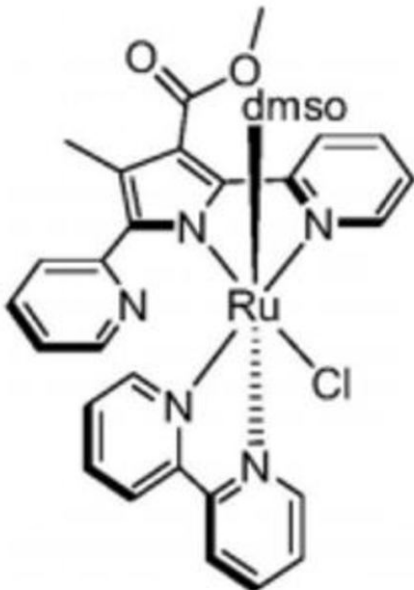
4. 錯体4 [Ru($\text{K}^2\text{-N,N' - mdpc}$)(bpy)(S-dmsO)(Cl)]の生成

【0081】

目標生成物

【0082】

【化10】



30

【0083】

(1) 窒素ガス雰囲気下で、ジクロロテトラ(ジメチルスルホキシド)ルテニウム(1.088 g, 2.248 mmol)、4-メチル-2,5-ジ(ピリジン-2-イル)-1H-ピロール-3-カルボン酸メチル配位子(0.659 g, 2.248 mmol)、ピピリジン(0.351 g, 2.247 mmol)及びトリエチルアミンを有機溶媒(5

50

0 mL) に溶解させ、攪拌するとともに、105 °C まで加熱して 9 h 反応させた。

【0084】

(2) 反応の完了後、窒素ガス雰囲気下で、エチルエーテル及び水をそれぞれ加えて 3 回洗浄した。そして、得られた固体をジクロロメタンに溶解させ、無水硫酸ナトリウムを加えて溶液中の水を除去するとともに、濾液中の溶媒を除去して、赤色の固体を取得した。

【0085】

(3) クロマトグラフィー用シリカカラムを用い、赤色の固体についてカラムクロマトグラフィー分離を行って、赤色の固体生成物を取得した。

【0086】

(4) 取得した赤色の固体を液相拡散法によりジクロロメタンに溶解させた。そして、エチルエーテル及び n - ヘキサンを順に加え、2 週間静置したあと、赤色の針状結晶錯体 4 を取得した。

10

【0087】

収率：25%。

【0088】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 9.677 - 9.689 (d, 1H), 9.552 - 9.565 (d, 1H), 8.045 - 8.091 (t, 2H), 7.847 - 7.868 (d, 2H), 7.738 - 7.796 (m, 2H), 7.485 - 7.528 (m, 1H), 7.430 - 7.442 (d, 1H), 7.132 - 7.178 (m, 2H), 7.026 - 7.062 (m, 1H), 6.892 - 6.928 (m, 1H), 6.779 - 6.813 (m, 1H), 6.724 (s, 1H), 3.290 (s, 3H), 3.019 (s, 3H) ppm, 2.744 (s, 3H) ppm, 2.460 (s, 3H) ppm.

20

【0089】

IR (KBr, cm^{-1}): 3603 (m), 2916 (s), 2497 (m), 1682 (s), 1589 (m), 1521 (w), 1444 (s), 1414 (w), 1323 (w), 1261 (w), 1198 (w), 1153 (w), 1078 (s), 1012 (w), 766 (s), 729 (w), 679 (w), 430 (m).

【0090】

5. 錯体 5 [Ru(K³-N, N'N''-mdpe)(bpy)(Cl)] の生成

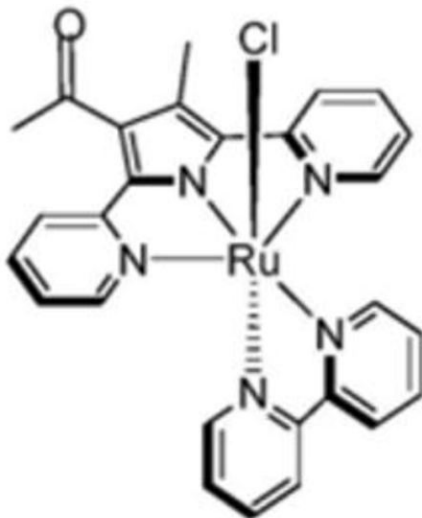
30

【0091】

目標生成物

【0092】

【化11】



40

【0093】

50

(1) 窒素ガス雰囲気下で、 $cis - [Ru(dmsO)_4(Cl)_2]$ (1.088 g, 2.248 mmol)、2,5-ジピリジル-3-メチル-4-アセチルピロール (0.623 g, 2.248 mmol)、ピピリジン (0.351 g, 2.247 mmol) 及び塩基を有機溶媒 (50 mL) に溶解させて、攪拌するとともに、100 まで加熱して12 h 反応させた。

【0094】

(2) 反応の完了後、窒素ガス雰囲気下で、トルエン、エチルエーテル及び水をそれぞれ加えて3回洗浄した。そして、得られた固体をジクロロメタンに溶解させ、無水硫酸ナトリウムを加えて溶液中の水を除去するとともに、濾液中の溶媒を除去して、赤色の固体を取得した。

【0095】

(3) 取得した赤色の固体を液相拡散法によりジクロロメタンに溶解させた。そして、エチルエーテル及びn-ヘキサンを順に加え、2週間静置したあと、赤色の針状結晶錯体5を取得した。

【0096】

収率：30%。

【0097】

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 10.443 - 10.457 (d, 1H), 8.906 - 8.927 (d, 1H), 8.159 - 8.179 (d, 1H), 7.913 - 7.932 (d, 1H), 7.787 - 7.826 (t, 1H), 7.709 - 7.722 (d, 1H), 7.612 - 7.645 (t, 1H), 7.454 - 7.505 (t, 1H), 7.249 - 7.351 (m, 2H), 7.087 - 7.110 (t, 2H), 6.847 - 6.886 (m, 2H), 6.406 - 6.475 (m, 2H), 2.794 (s, 3H), 2.603 (s, 3H).

【0098】

IR (KBr, cm^{-1}): 3095 (w), 3059 (m), 1631 (m), 1589 (s), 1460 (s), 1417 (m), 1354 (w), 1340 (w), 1242 (w), 1136 (s), 1020 (w), 982 (w), 945 (w), 754 (m), 619 (w).

【0099】

6. ガスクロマトグラフィー実験:

【0100】

(1) ガスクロマトグラフィーで、反応過程におけるガスの組成を測定した。実験条件: 電位は0.5 V vs $Cp_2Fe^{+/0}$ 以上とした。また、電解質は、0 ~ 0.1 mMの錯体1、2、3、4又は5と、0.1 Mの $[NBu_4][PF_6]$ と、0 ~ 2.5 Mの NH_3 を含む有機溶液とした。

【0101】

(2) 電気分解の時間帯別に、気密シリンジを用いて100 μ Lの上層ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーに注入することで、電解槽中のガスの組成及び含有量を取得した。

【0102】

測定結果: 24 hの電気分解後、錯体1は375.4 μ molの H_2 及び7.4 μ molの N_2 を生成し、錯体2は459.5 μ molの H_2 及び6.32 μ molの N_2 を生成し、錯体3は1458.35 μ molの H_2 及び10.55 μ molの N_2 を生成した。また、48 hの電気分解後、錯体5は86.08 μ molの H_2 及び5.85 μ molの N_2 を生成した。ガスクロマトグラフィー実験の結果、 H_2 及び系内の N_2 の比率は10 : 1 ~ 200 : 1の範囲であることが分かった。これは、アンモニア分子中の水素元素と窒素元素の比率(3 : 1)よりも遥かに高かった。電気分解の過程では、 N_2 を除く残りの陽極生成物はいずれも NH_2NH_2 であり、 NO_2^- や NO_3^- 等の生成物は何ら生成されなかった。

【0103】

10

20

30

40

50

7. 紫外可視スペクトル実験：

【0104】

(1) 10 mLのキュベットに、0.4 mLの電解液と、0.5 mLのHCl (0.6 mol/L) 溶液及び0.5 mLのp-C₉H₁₁NOのエタノール溶液を加えた。そして、水を加えて10 mLまで希釈し、1 h 反応させた。

【0105】

(2) 0.5 mLの反応液を10 mLのキュベットに取って10 mLまで希釈した。そして、紫外可視分光器により455 nmの吸収強度を収集し、NH₂NH₂濃度と455 nmの吸光度の標準曲線と比較して、電解液中のNH₂NH₂の含有量を取得した。

【0106】

測定結果：24 hの電気分解後、錯体1、2及び3は、それぞれ、341.2 μmol、423.0 μmol及び1380.04 μmolのNH₂NH₂を生成した。

【0107】

以上では、本発明における錯体1、2、3、4、5の主な生成方法と、アンモニア酸化に対する電極触媒作用の特性について提示及び記載した。

【0108】

当業者であれば、本発明は上記実施例に制限されないことを理解すべきである。上記の実施例及び明細書の記載は本発明の原理及び方法を説明する過程にすぎず、本発明の精神及び範囲を逸脱しないことを前提に、本発明は更に各種の変形及び改良を有し得る。また、これらの変形及び改良はいずれも保護を請求する本発明の範囲に含まれる。本発明が保護を請求する範囲は、添付の特許請求の範囲及びその等価物により規定される。

10

20

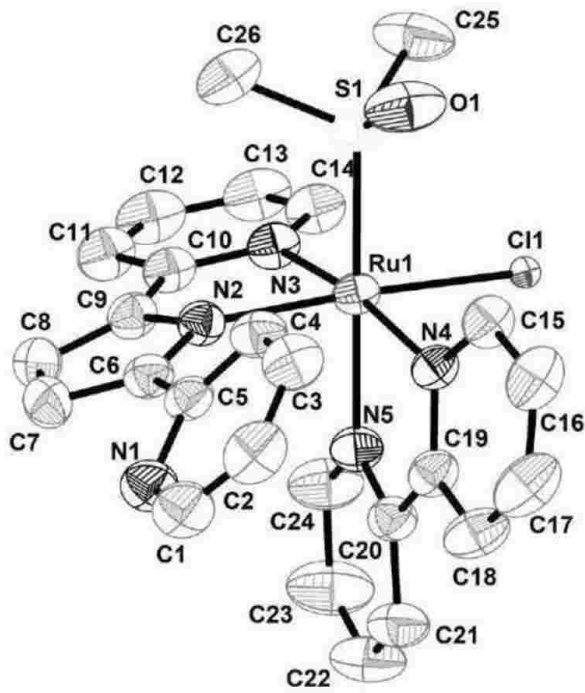
30

40

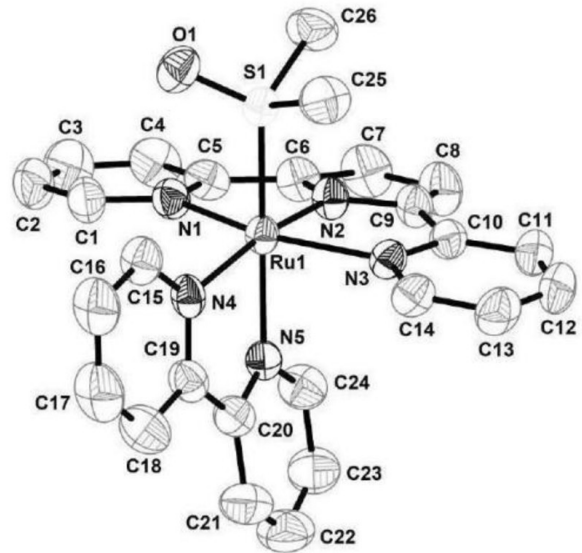
50

【 図面 】

【 図 1 】



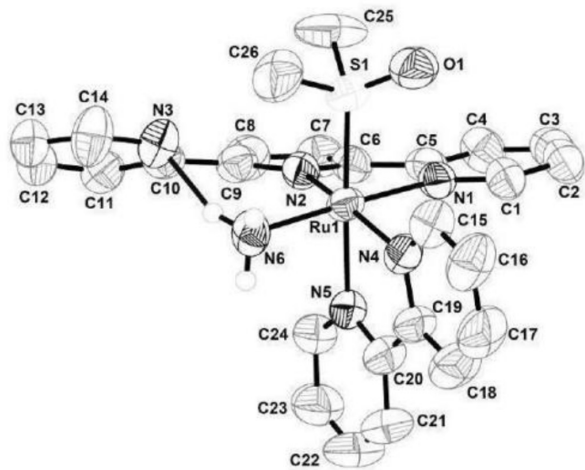
【 図 2 】



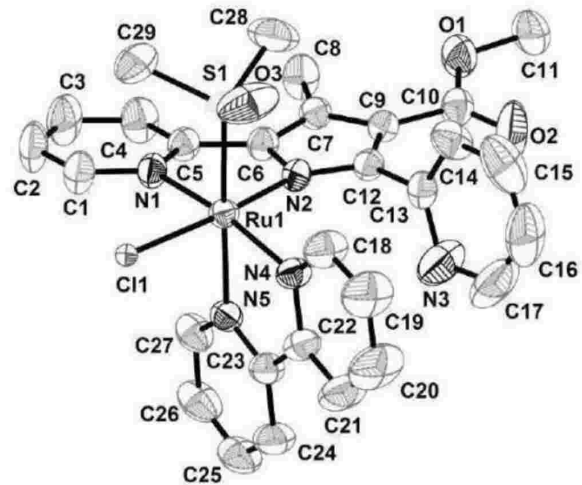
10

20

【 図 3 】



【 図 4 】

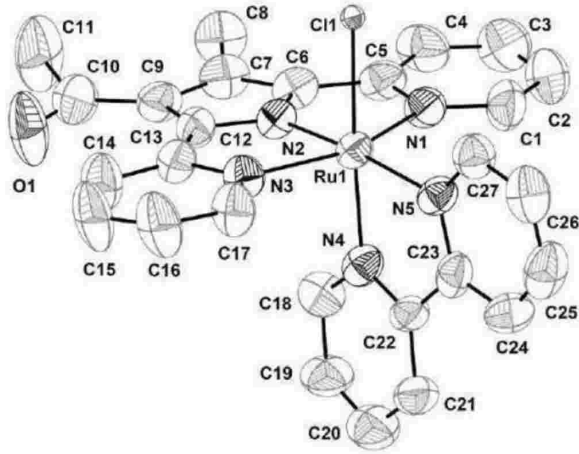


30

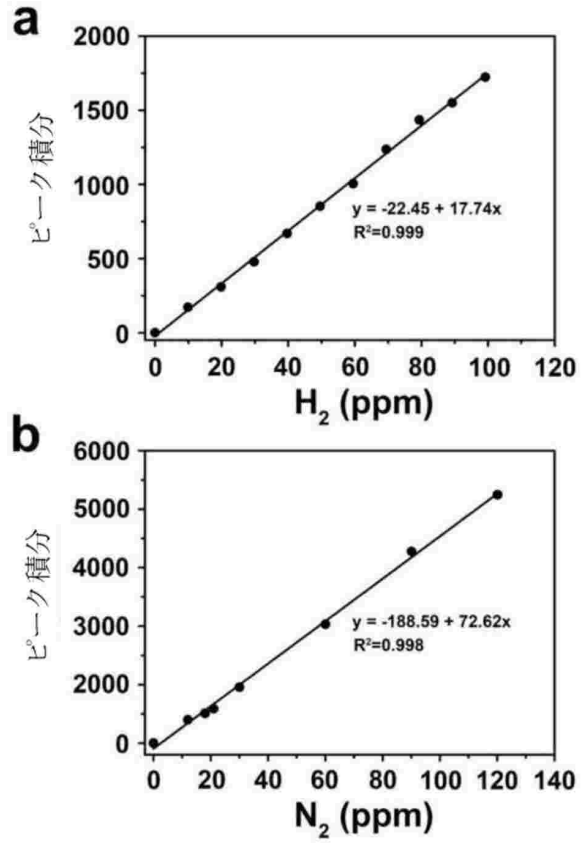
40

50

【 図 5 】



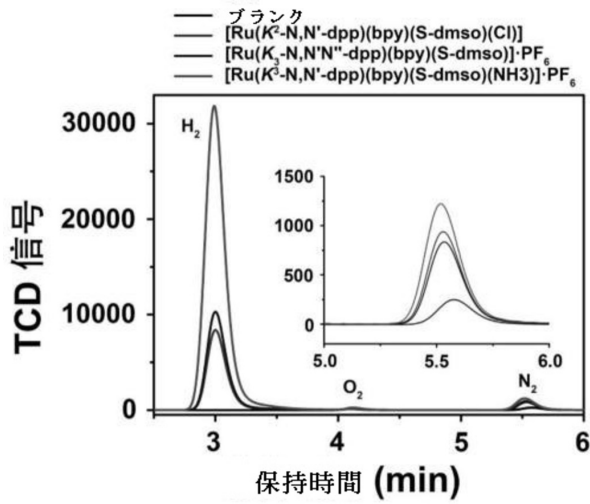
【 図 6 】



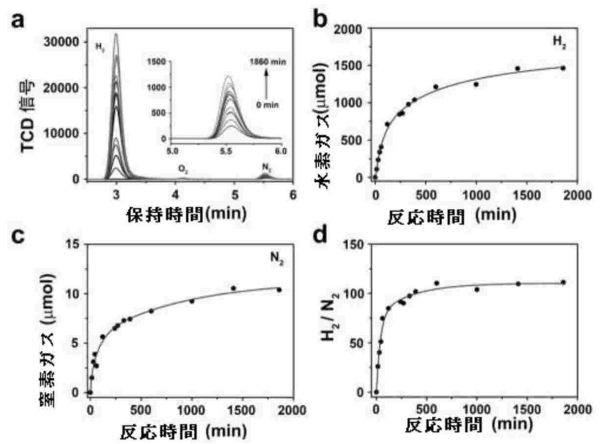
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】

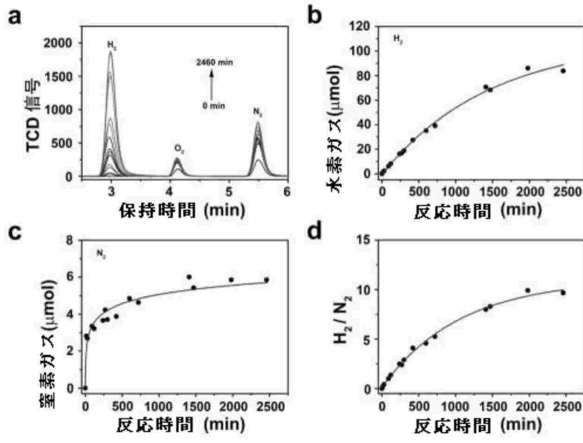


30

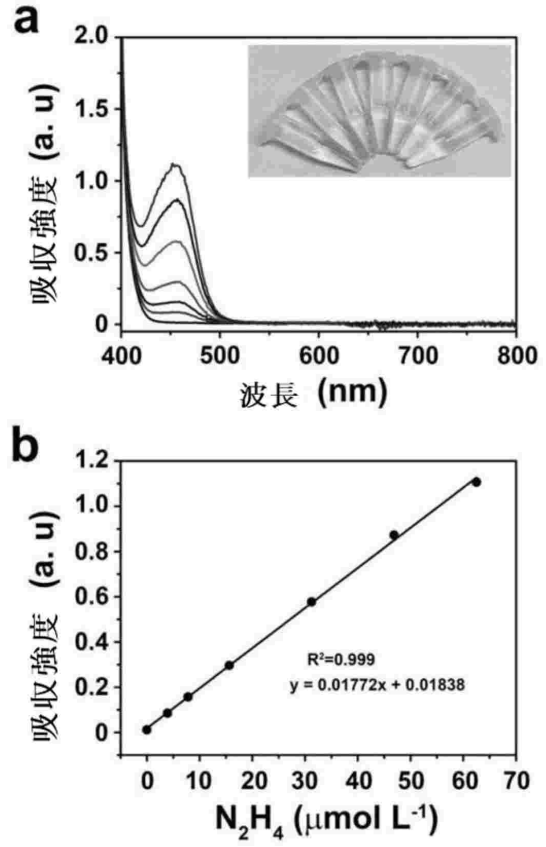
40

50

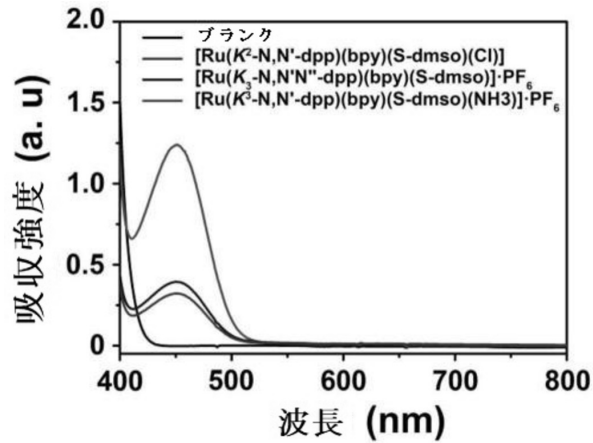
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 8 9 9 7 4 3 5 (C N , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 0 7 3 1 4 3 (U S , A 1)
Alex MCSKIMMING et al. , “ An Easy One Pot Synthesis of Diverse 2,5 Di(2 pyridyl)pyrroles: A Versatile Entry Point to Metal Complexes of Functionalised, Meridial and Tridentate 2,5 Di(2 pyridyl)pyrrolato Ligands ” , Chemistry - A European Journal , 2014年07月23日 , Vol. 20, No. 36 , p.11445-11456 , DOI: 10.1002/chem.201402157
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 F
B 0 1 J
C 2 5 B
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)