

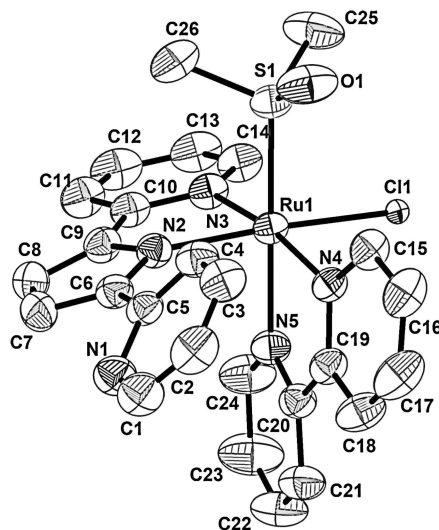
**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)****(11) 공개번호** 10-2023-0119704  
**(43) 공개일자** 2023년08월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 15/00 (2006.01) C25B 1/01 (2021.01)  
C25B 1/02 (2021.01) C25B 1/50 (2021.01)  
C25B 11/085 (2021.01) C25B 3/23 (2021.01)
- (52) CPC특허분류  
C07F 15/0053 (2013.01)  
C25B 1/01 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7024287  
(22) 출원일자(국제) 2022년12월15일  
심사청구일자 2023년07월17일  
(85) 번역문제출일자 2023년07월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/CN2022/139184  
(87) 국제공개번호 WO 2023/116540  
국제공개일자 2023년06월29일
- (30) 우선권주장  
202111584527.X 2021년12월22일 중국(CN)
- (71) 출원인  
센트럴 사우스 유니버시티  
중국, 후난 410083, 창샤, 사우스 루산 로드 넘버 932
- (72) 발명자  
이, 샤오이  
중국, 후난 410083, 센트럴 사우스 유니버시티 창샤, 칼리지오브 케미스트리 앤드 케미컬 엔지니어링  
첸, 구오  
중국, 후난 410083, 센트럴 사우스 유니버시티 창샤, 칼리지오브 케미스트리 앤드 케미컬 엔지니어링
- (74) 대리인  
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 10 항

**(54) 발명의 명칭** 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체, 이의 제조방법 및 암모니아의 전기 촉매 산화에 의한 하이드라진 제조를 위한 촉매제로서의 응용**(57) 요약**

본 발명은 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체, 이의 제조방법 및 암모니아의 전기 촉매 산화에 의한 하이드라진 제조를 위한 촉매제로서의 응용을 공개한다. 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체는 활성이 높은 금속 루테늄을 중심 금속 이온으로 사용하고, 전자 구인성/공여성 능력을 갖는 피리딘 피롤 함유 화합물을 리간드로 사용함으로써, 전체 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체에 더 높은 암모니아 촉매 활성을 부여하게 되는 것으로, 이를 유기 용매에서 암모니아의 전기 촉매 산화에 적용하면 암모니아의 고전환율과 고선택성 전환을 실현할 수 있으며, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 등을 기반으로 하는 제품을 얻을 수 있다.

**대표도**

(52) CPC특허분류

*C25B 1/02* (2021.01)

*C25B 1/50* (2021.01)

*C25B 11/085* (2021.01)

*C25B 3/23* (2022.01)

*C07B 2200/13* (2013.01)

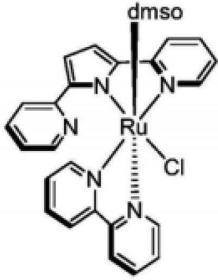
---

명세서

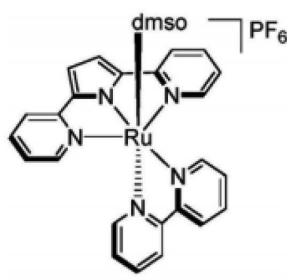
청구범위

청구항 1

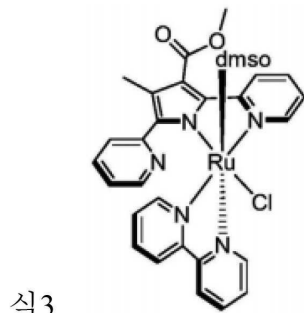
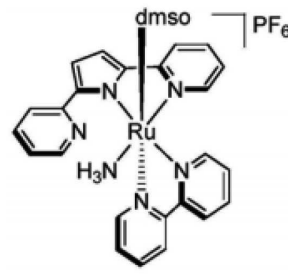
피리딘피롤루테늄 배위결합복합체에 있어서, 하기 식 1 내지 식 5 구조 중 임의의 어느 하나를 갖는 것을 특징으로 하는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체.



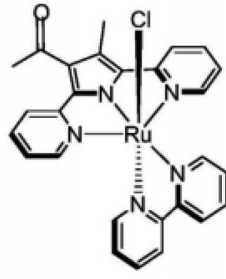
식1,



식2,



식3,



식4,

식5.

청구항 2

제1항에 따른 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 합성방법에 있어서,

1)단계: 2,5-디피리딜피롤, 2,5-디피리딜-3-메틸-4-아세틸피롤 또는 2,5-디피리딜-3-카르복시메틸-4-메틸피롤을 시스-디클로로테트라키스(디메틸설폭사이드)루테늄, 비피리딘 및 염기성 화합물과 함께 유기용매에 용해시킨 후, 가열하여 환류 반응시켜 식 1, 식 4 또는 식 5의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 얻는 단계;

2)단계: 식 1의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 용매에 용해시키고, 가열하여 환류 반응시키고, 포화 헥사플루오로 인산암모늄을 추가하여 이온 교환 반응을 진행하여, 식 2의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 얻는 단계;

3)단계: 식 2의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 용매에 용해시키고, 다시 암모니아 함유 기체를 주입하여 반응시켜, 식 3의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 합성방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 2,5-디피리딜피롤, 2,5-디피리딜-3-메틸-4-아세틸피롤 또는 2,5-디피리딜-3-카르복시메틸-4-메틸피롤과 시스-디클로로테트라키스(디메틸설폭사이드)루테늄의 몰비가 1:2~2:1인 것을 특징으로 하는, 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 합성방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 시스-디클로로테트라키스(디메틸설폭사이드)루테늄과 비피리딘의 몰비가 1:3~3:1인 것을 특징으로 하는, 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 합성방법.

**청구항 5**

제2항에 있어서, 상기 염기성 화합물은 수소화칼슘, 수소화나트륨 및 트리에틸아민 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 합성방법.

**청구항 6**

제2항에 있어서, 단계 1)에서, 반응 온도는 50~115℃이고, 반응 시간은 8~12h인 것을 특징으로 하는, 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 합성방법.

**청구항 7**

제2항에 있어서, 단계 2)에서, 환류 반응 온도는 50~115℃이고, 반응 시간은 2~6d인 것을 특징으로 하는, 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 합성방법.

**청구항 8**

제2항에 있어서, 상기 암모니아 함유 기체의 농도는 1%보다 큰 것을 특징으로 하는, 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 합성방법.

**청구항 9**

제1항에 따른 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 응용에 있어서, 암모니아의 전기 촉매 산화에 의해 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>을 제조하고 H<sub>2</sub>를 공동 생산하기 위한 촉매제로서의 응용을 특징으로 하는 응용.

**청구항 10**

제1항에 따른 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 응용에 있어서, 암모니아의 전기 촉매 산화에 의해 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>을 제조하고 H<sub>2</sub>를 공동 생산하기 위한 촉매제로서의 응용과, 선택되는 유기용매는 무수 테트라히드로퓨란, 무수 아세토니트릴인 것을 특징으로 하는 응용.

**발명의 설명**

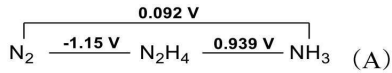
**기술 분야**

[0001] 본 발명은 촉매재료에 관한 것으로, 구체적으로는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체 촉매재료에 관한 것이고, 또한 이의 합성방법 및 암모니아의 전기 촉매 산화에 의한 하이드라진 제조를 위한 촉매제로서의 응용에 관한 것으로, 촉매 기술분야에 속한다.

**배경 기술**

[0002] 수소(H<sub>2</sub>)는 화석연료의 가장 이상적인 대체품 중 하나로 인식되고 있다. 그러나 극히 낮은 체적 에너지 밀도, 극히 높은 인화성 및 폭발성, 높은 저장 및 운송 비용, 낮은 안정성 등의 불리한 요인으로 인해, 수소의 대규모 직접적인 사용은 제한을 받고 있는 실정이므로, 수소저장기술 및 수소저장소재의 개발은 필수적이다. 수소를 저장할 수 있는 수많은 재료 중에서, 수소 에너지 운반체로 액체 소분자가 많은 주목을 받고 있다. 암모니아 분자(NH<sub>3</sub>)는 17.6wt%에 이르는 높은 수소 함량을 지니므로, 수소 에너지 운반체로서의 그 장점이 분명하지만, 주로 암모산화의 반쪽 반응의 제약으로 인해 그에 대한 개발 및 이용은 매우 더디다. 균질 촉매로서의 소분자 금속 배위결합복합체는 온화한 조건에서 암모니아 분자의 촉매 산화를 위해 솔루션을 제공하였다.

[0003] 히드라진(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 하이드라진이라고도 함)은 강력한 환원성 및 고에너지를 갖는 화학 시약으로써 화학 산업, 항공 우주 및 에너지 분야에서 널리 응용되고 있다. 1907년 처음으로 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>에 대한 산업화 생산이 실현된 이래, 100여 년의 발전을 거쳤으나, 현재의 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 산업화 생산은 여전히 전통 또는 개량형 Raschig 방법, 즉 강력한 산화제를 이용하여 NH<sub>3</sub>를 화학적으로 산화시켜 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>를 제조하는 방법에 의존하고 있으므로, 여전히 많은 병목 현상에 직면하고 있다.



[0004]

[0005]

1) 전환율이 낮고, 반응계의 생성물 농도가 낮다. NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>로의 탈수소화는 열역학적으로 매우 불리하기 때문에 (E°N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> = 0.939 V)((A)에 도시), 기존 공정에서 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>로의 낮은 전환율을 초래하게 되었다 (<10%). 따라서, 전환율을 향상시키기 위해 NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 몰비(> 40/1)를 높이는 방법이 자주 채택되었는데, 이는 반응계의 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 생성물의 농도를 떨어뜨려(< 8%), 후속의 하이드라진 수화물(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)의 추출 및 농축 공정이 길어지고, 에너지 소모가 높았다.

[0006]

2) 환경오염을 초래하고 부산물이 많다. 전통적인 Raschig법은 염소를 함유한 대량의 강산화제를 사용해야 하므로 환경오염 문제가 있고, 개량형 Raschig법은 게다가 대량의 유기부산물을 발생시킨다.

[0007]

3) 무수 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 제조비용이 높다. 무수 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 부가가치는 하이드라진 수화물(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)보다 훨씬 높으며, 무수 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>는 450,000위안/톤이고, 80% N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O는 25,000위안/톤이다. 수용액에서 진행되는 Raschig법은 일반적으로 최고농도가 80%인 하이드라진 수화물(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)만 얻을 수 있다. 따라서 무수 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>를 얻기 위해서는 고비용의 탈수 공정이 필요하다.

[0008]

요컨대, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>로의 NH<sub>3</sub> 탈수소화는 열역학적으로 매우 불리한 과학적 도전으로써 오랫동안 극복하지 못했다. 기존 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 제조 공정에 있어서의 복잡한 작업, 낮은 수율 및 높은 에너지 소비와 같은 일련의 문제가 해결되지 않음으로 인해, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 가격은 여전히 고공행진하고 있다. 따라서 무수 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 효율적인 제조를 위한 새로운 방법을 개발하는 것은 과학적 도전일 뿐만 아니라 중요한 응용 가치를 갖는다.

[0009]

유기용매에서 NH<sub>3</sub>의 전기 촉매 산화는 무수 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>의 두 가지 고부가가치 제품을 윈스텝으로 공동 생산하는 것을 실현할 수 있다. 해당 공정의 원자 경제성은 100%로 높고, 비용이 저렴하며, 산업 공정이 짧아, 무수 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 제조에 있어서 획기적인 혁신기술이 될 것으로 예상된다. 따라서, 암모니아의 전기 촉매 산화에 의한 하이드라진 제조를 위한 촉매제의 개발은 중요한 이론적 의의 및 응용적 가치를 갖는다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0010]

종래기술에 존재하는 문제를 해결하기 위하여, 본 발명은 암모니아의 전기 촉매 산화에 대해 높은 촉매 활성을 갖는 피리딘 피롤 금속 루테튬 배위결합복합체를 제공하는 것을 첫 번째 목표로 한다.

[0011]

본 발명은 조작 및 절차가 간단하고, 비용이 낮은 피리딘 피롤 금속 루테튬 배위결합복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 두 번째 목표로 한다.

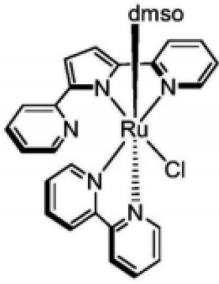
[0012]

본 발명은 암모니아의 전기 촉매 산화에 대해 갖는 피리딘피롤루테튬 배위결합복합체의 높은 촉매 활성이 암모니아를 높은 효율과 선택성으로 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>로 전환시킬 수 있는, 피리딘피롤루테튬 배위결합복합체를 암모니아의 전기 촉매 산화 촉매제로서의 응용을 제공하는 것을 세 번째 목표로 한다.

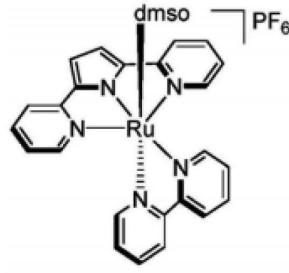
#### 과제의 해결 수단

[0013]

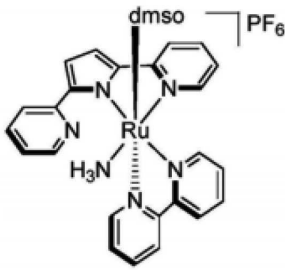
상술한 기술적 목표를 실현하기 위하여, 본 발명은 피리딘피롤루테튬 배위결합복합체를 제공하는 것으로, 이는 식 1 내지 식 5 구조 중 임의의 어느 하나를 갖는다.



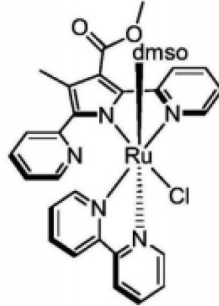
식 1,



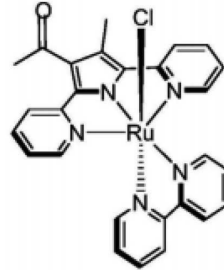
식 2,



식 3,



식 4,



식 5.

[0014]

[0015]

본 발명의 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체는 금속 루테늄을 중심 금속 이온으로 사용하고, 피리딘 피롤 화합물을 리간드로 사용하며, 금속 루테늄은 고주기 전이금속에 속하는 것으로 다중 산화 상태(원자가 상태 범위 -2 내지 +8)를 갖지며 비교적 높은 반응 활성을 나타내며, 피리딘 피롤 리간드는 전자 공여성/구인성을 가지므로 암모니아 산화 전위를 효과적으로 낮출 수 있으며, 동시에 피리딘 피롤 리간드의 피리딘기와 암모니아 분자에 의해 형성된 내부 수소결합 작용은 암모니아의 탈양성자화 과정을 가속화시킬 수 있으므로, 이로써 전체 피리딘 피롤루테늄 배위결합복합체에 고활성 및 고선택성 암모니아화 활성을 부여하게 된다.

[0016]

본 발명은 또한 다음 단계를 포함하는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 합성방법을 제공한다.

[0017]

1)단계: 2,5-디피리딜피롤, 2,5-디피리딜-3-메틸-4-아세틸피롤 또는 2,5-디피리딜-3-카르복시메틸-4-메틸피롤을 시스-디클로로테트라키스(디메틸설폭사이드)루테늄, 비피리딘 및 염기성 화합물과 함께 유기용매에 용해시킨 후, 가열하여 환류 반응시켜 식 1, 식 4 또는 식 5의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 얻는 단계;

[0018]

2)단계: 식 1의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 용매에 용해시키고, 가열하여 환류 반응시킨 후, 포화 헥사플루오로 인산암모늄을 추가하여 이온 교환 반응을 진행시켜 식 2의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 얻는 단계;

[0019]

3)단계: 식 2의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 용매에 용해시키고, 다시 암모니아 함유 기체를 주입하여 반응시켜 식 3의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 얻는 단계.

[0020]

바람직한 실시예에서, 2,5-디피리딜피롤, 2,5-디피리딜-3-메틸-4-아세틸피롤 또는 2,5-디피리딜-3-카르복시메틸-4-메틸피롤과 시스-디클로로테트라키스(디메틸설폭사이드)루테늄의 몰비는 1:2~2:1이다.

[0021]

바람직한 실시예에서, 시스-디클로로테트라키스(디메틸설폭사이드)루테늄과 비피리딘의 몰비는 1:3~3:1이다.

[0022]

바람직한 실시예에서, 상기 염기성 화합물은 수소화칼슘, 수소화나트륨 및 트리에틸아민 중 적어도 하나이다. 이와 같은 염기성 화합물은 주로 2,5-디피리딜피롤, 2,5-디피리딜-3-메틸-4-아세틸피롤 또는 2,5-디피리딜-3-카르복시메틸-4-메틸피롤의 탈양성자화 반응에 사용된다. 피리딘 피롤 리간드에 대한 염기성 화합물의 용량은 1~8:1이다.

[0023]

바람직한 실시예에서, 탈양성자화 반응을 촉진할 수 있는 염기성 화합물 예를 들어 나트륨, 중탄산나트륨, 탄산나트륨, 메틸산나트륨, 수산화나트륨은 모두 사용 가능하다.

[0024]

바람직한 실시예에서, 단계 1)에서, 반응 온도는 50~115℃이고, 반응 시간은 8~12h이다.

[0025]

바람직한 실시예에서, 단계 1)에서 유기 용매는 디클로로메탄, 클로로포름, 아세트ونی트릴, 메탄올, 테트라히드

로퓨란, 벤젠, 톨루엔이다.

- [0026] 바람직한 실시예에서, 단계 2)에서, 환류 반응 온도는 50~115℃이고, 반응 시간은 2~6d이다.
- [0027] 바람직한 실시예에서, 상기 암모니아 함유 기체의 농도는 1%보다 크다. 상기 암모니아 함유 기체는 순수한 암모니아 기체일 수도 있고 암모니아 기체와 질소 기체 또는 불활성 기체의 조합일 수도 있다.
- [0028] 본 발명은 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 응용을 제공하는 것으로, 이는 암모니아의 전기 촉매 산화에 의한  $N_2H_4$  제조와 함께  $H_2$ 를 공동 생산하기 위한 촉매제로서의 응용을 제공한다.
- [0029] 본 발명에서 제공하는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 구체적인 제조방법은 다음과 같다.
- [0030] (1) 질소 분위기 하에서 2,5-디피리딜피롤, 2,5-디피리딜-3-메틸-4-아세틸피롤 또는 2,5-디피리딜-3-카르복시메틸 4-메틸피롤 리간드 중 임의의 하나, 및 디클로로테트라키스(디메틸설폭사이드)루테늄, 및 비피리딘 및 염기성 화합물을 톨루엔, 메탄올, 테트라히드로퓨란 등의 용매에 용해시키고, 자력교반하여 8~12h 동안 가열환류한다.
- [0031] (2) 반응 종료 후, 질소 분위기 하에서 톨루엔, 에틸에테르 또는 물 등의 용매를 각각 첨가하여 3회 세척하고, 이어서 수득한 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 무수황산나트륨을 첨가하여 용액 중의 물을 제거하고, 여과액 중의 용매를 제거하면, 적색 고체, 즉 식 1, 식 4 또는 식 5의 구조를 갖는 루테늄 배위결합복합체를 얻는다.
- [0032] (3) 질소 분위기 하에서 식 1의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 톨루엔, 메탄올 또는 테트라히드로퓨란 등의 용매에 용해시키고 교반한 후 2~6일간 가열 환류시킨다.
- [0033] (4) 상기 용액에 포화 헥사플루오로 인산암모늄 수용액을 드롭방식으로 첨가하고, 2시간 동안 교반한 후, 반응액을 여과하여 회전 건조시키면, 노란색 고체, 즉 식 2의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 얻는다.
- [0034] (7) 식 2의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 클로로포름, 디클로로메탄 또는 테트라히드로퓨란, 아세트니트릴 등의 용매에 용해시킨 후, 이어서 1%~99.9% 농도의 암모니아 기체를 30분 이상 주입한 후, 적어도 2일 동안 방치하면 적색 고체, 즉 식 3의 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체를 얻는다.
- [0035] 본 발명의 식 1 내지 식 5 구조를 갖는 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체는 모두 암모니아의 전기 촉매 산화에 의해  $H_2$ ,  $N_2$  및  $N_2H_4$ 를 생성하는 촉매 특성을 갖는다. 예컨대, 아르곤 분위기 하에서는 0.5 V vs.  $Cp_2Fe^{+/0}$  이상의 전위에서 0~72시간 동안 전기 분해하면, 0~2500  $\mu\text{mol}$ 의  $H_2$ , 0~25  $\mu\text{mol}$ 의  $N_2$ , 및 0~2500  $\mu\text{mol}$ 의  $N_2H_4$ 이 생성된다.  $NH_3$ 의  $N_2H_4$ 로의 전환율은 45%까지 달할 수 있고,  $N_2H_4$ 의 전해질에서의 용해도는 0.032 mol/L에 이르며, 높은 패러데이 효율 FE는 50~92%이다.

**발명의 효과**

- [0036] 종래기술과 비교하면, 본 발명의 기술방안은 다음의 유의한 기술적 효과를 갖는다.
- [0037] 1) 본 발명의 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체는 활성이 높은 금속 루테늄을 중심 금속 이온으로 사용하고, 전자 구인성/공여성 능력을 갖는 피리딘피롤 화합물을 리간드로 사용함으로써, 전체 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체에 높은 암모니아 촉매 활성을 부여하게 된다. 본 발명의 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체의 제조방법은 조작 및 절차가 간단하고, 비용이 저렴하므로 대량생산에 유리하다.
- [0038] 2) 본 발명의 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체는 고선택성( $n_{N_2H_4}/n_{N_2\text{max}}$  200), 고촉매효율( $TOF_{N_2H_4\text{max}}$  400  $h^{-1}$ ), 고 패러데이 효율( $FE_{\text{max}}$  92%)로  $NH_3$ 의 전기촉매 산화로 무수  $N_2H_4$ 를 윈스텝 방법으로 제조하는 동시에  $H_2$ 를 공동 생산할 수 있다.
- [0039] 3) 본 발명의 피리딘피롤루테늄 배위결합복합체는 순수 유기용매에서  $N_2H_4$ 를 윈스텝 방식으로 제조할 수 있으므로, 분리 및 정제가 용이하다.
- [0040] 4) 현재에 이르기까지,  $N_2H_4$  합성은 여전히 전통적인 Rschig법 및 비촉매 산화 경로로 진행되는데, 이와 같은 경로는 생산라인이 복잡하고 수율이 낮으며, 에너지소모가 크고, 오염이 심각하다는 문제가 있다. 본 발명의 피리

딘피롤루테늄 배위결합복합체는 상온 및 상압에서의 전기 촉매 산화 반응만으로, 원스텝 방식으로 가치 있는 두 가지 제품을 합성하며, 그 분리 단계 또한 매우 간단하므로, 후속 단계인 무수  $N_2H_4$  산업화 생산에 획기적인 혁신 기술을 제공할 수 있다.

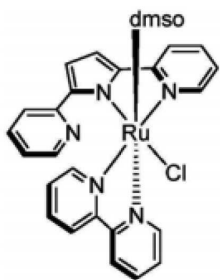
### 도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 배위결합복합체  $1[Ru(K^{2-N,N'}-dpp)(bpy)(S-dmsO)(Cl)]$ 에 대한 단결정 회절도이다.
- 도 2는 배위결합복합체  $2[Ru(K^{3-N,N''}-dpp)(bpy)(S-dmsO)] \cdot PF_6$ 에 대한 단결정 회절도이다.
- 도 3은 배위결합복합체  $3[Ru(K^{2-N,N'}-dpp)(bpy)(S-dmsO)(NH_3)] \cdot PF_6$ 에 대한 단결정 회절도이다.
- 도 4는 배위결합복합체  $4[Ru(K^{2-N,N'}-mdpc)(bpy)(S-dmsO)(Cl)]$ 에 대한 단결정 회절도이다.
- 도 5는 배위결합복합체  $5[Ru(K^{3-N,N''}-mdpe)(bpy)(Cl)]$ 에 대한 단결정 회절도이다.
- 도 6은 수소 기체 및 질소 기체 크로마토그래피 표준 그래프이다.
- 도 7은 0.01 mM 배위결합복합체 **1**, **2** 및 **3**의 암모니아의 전기 촉매 산화반응 과정에서의 기체 성분도이다.
- 도 8은 서로 다른 반응 시간 조건에서, 0.01 mM 배위결합복합체 **3**의 암모니아의 전기 촉매 산화반응 과정에서의 기체 성분도이다.
- 도 9은 서로 다른 반응 시간 조건에서, 0.01 mM 배위결합복합체 **5**의 암모니아의 전기 촉매 산화반응 과정에서의 기체 성분도이다.
- 도 10은 자외선 가시광선 스펙트럼 흡수강도 및 하이드라진의 농도 표준 그래프이다.
- 도 11은 배위결합복합체 **1**, **2**, **3** 전해질을 p-C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO에 1시간 동안 반응시킨 후의 자외선 가시광선 흡수 스펙트럼이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 본 발명을 더욱 쉽게 이해하도록 하기 위하여, 이하에서 비교적 바람직한 실시예를 결합하여 본 발명을 보다 완전하고 상세하게 설명할 것이며, 단 본 발명의 청구 범위는 이하 구체적인 실시예를 포함하나 이에 한정되지는 않는다.
- [0043] 이하 실시예에서 언급되는 기질 원료 및 용매 등은 모두 시판되는 제품(분석용 순수 시약)이며, 사용되는 시약은 모두 정제, 건조 및 산소 제거 전처리를 거쳤으며, 관련되는 합성 및 처리 공정에서는 표준 무수 무산소 처리 기술을 사용한다. <sup>1</sup>H NMR, <sup>31</sup>P NMR, <sup>19</sup>F NMR은 CDCl<sub>3</sub>을 용매로 사용하고, TMS를 내부 표준물질로 한다.
- [0044] 다중성은 s(단일선), d(이중선), t(삼중선), q(사중선) 및 m(다중선)과 같이 정의된다. 흡수 강도는 s(강한 흡수), m(보통의 흡수), w(약한 흡수)와 같이 정의된다.
- [0045] 별도의 정의가 없는 한, 이하에서 사용되는 모든 기술 용어는 당업자가 통상적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 사용되는 기술 용어는 단지 구체적인 실시예를 설명하기 위해 사용되는 것으로, 본 발명의 청구 범위를 목적으로 하는 것은 아니다.
- [0046] 실시예1

[0047] 1. 배위결합복합체 1[Ru(K<sup>2</sup>-N,N'-dpp)(bpy)(S-dmsO)(Cl)]의 제조



[0048]

[0049] (1) 질소 분위기 하에서, 시스-디클로로테트라(디메틸설폭사이드)루테늄(1.088 g, 2.248 mmol), 2,5-디피리딜피롤(0.566 g, 2.248 mmol), 비피리딘(0.351 g, 2.247 mmol) 및 트리에틸아민을 유기 용매(50 mL)에 용해시켜서 자기 교반하고 105°C로 가열하여 10시간 동안 반응시킨다.

[0050] (2) 반응 종료 후, 질소 분위기 하에서 톨루엔, 에틸에테르 및 물을 각각 추가하여 3회 세척한다. 이어서, 수득한 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 무수황산나트륨을 첨가하여 용액 중의 물을 제거하고, 여과액 중의 용매를 제거하여, 적색 고체를 얻는다.

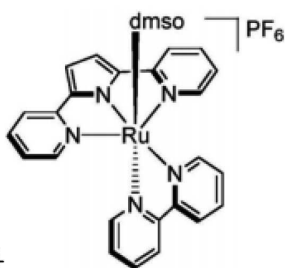
[0051] (3) 수득한 적색 고체를 액상 확산법으로 디클로로메탄에 용해시키고, 에틸에테르 및 n-헥산을 순차적으로 추가하여 2주간 정지하면, 적색의 침상형 결정체 배위결합복합체 1을 얻는다.

[0052] 수율: 32%

[0053] <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.171-10.186(d, 1H), δ 9.399-9.413(d, 1H), δ 8.125-8.137(d, 1H), δ 7.914-7.934(d, 1H), δ 7.644-7.731(m, 3H), δ 7.573-7.607(t, 2H), δ 7.472-7.510(m, 1H), δ 7.099-7.169(m, 4H), δ 6.963-6.995(m, 1H), δ 6.829-6.838(d, 1H), δ 6.676-6.710(m, 1H), δ 6.299-6.309(d, 1H), δ 3.165(s, 3H), δ 2.401(s, 3H)ppm.

[0054] IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 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).

[0055] 2. 배위결합복합체 2[Ru(K<sup>3</sup>-N,N',N''-dpp)(bpy)(S-dmsO)] · PF<sub>6</sub>의 제조



[0056] 목표 산물 ;

[0057] (4) 질소 분위기 하에서, 배위결합복합체 1을 유기용매에 용해시키고, 용액을 교반하여 60°C로 가열하여, 4일 동안 반응시킨 후, 이어서 용액을 3 mL까지 회전 증발시킨다.

[0058] (5) 상기 용액에 포화 헥사플루오로 인산암모늄 수용액을 드롭방식으로 첨가하고, 2시간 동안 교반한 후, 반응액을 여과하고 회전 건조시키면, 노란색 고체를 얻는다.

[0059] (6) 수득한 적색 고체를 액상 확산법으로 디클로로메탄에 용해시키고, 에틸에테르 및 n-헥산을 순차적으로 추가하여 2주간 정지하면, 적색의 침상형 결정체 배위결합복합체 2를 얻는다.

[0060] 수율: 93%

[0061] <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.315-10.301(d, 1H), δ 8.583-8.563(d, 1H), δ 8.442-8.422(d, 1H), δ 8.177-

8.138(t, 1H), δ 7.924-7.884(t, 1H), δ 7.763-7.730(t, 1H), δ 7.550-7.511(m, 2H), δ 7.418-7.399(d, 2H), δ 7.328-7.315(d, 2H), δ 7.231-7.197(t, 1H), δ 6.909(s, 2H), δ 6.823-6.809(d, 1H), δ 6.748-6.715(m, 2H), δ 2.582(s, 6H)ppm.

[0062] <sup>31</sup>P NMR(162MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -135.60, δ -140.01, δ -144.40, δ -148.80, δ -153.20ppm.

[0063] <sup>19</sup>F NMR(380MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -72.36, δ -74.25ppm.

[0064] IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 1598(s), 1486(s), 1396(m), 1298(s), 1263(w), 1156(w), 1087(m), 1042(w), 1008(m), 840(s), 760(s), 557(s), 431(m).

표 1 배위결합복합체 2의 결정체 데이터

Compound	배위결합복합체 2
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> N <sub>5</sub> OPRuS
Formula weight	700.60
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /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 <sup>3</sup> ]	2966.28(10)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calcd}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.569
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.719
<i>F</i> (000)	1408.0
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0384
<sup>a</sup> Goof	1.024
<sup>b</sup> <i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>c</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> [I>2σ ( <i>I</i> )]	0.0406/ 0.0898
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0615/ 0.0968

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

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

[0065]

표 2 배위결합복합체 2의 부분 결합 길이 결합 각도 데이터

**Bond Distances(Å)**

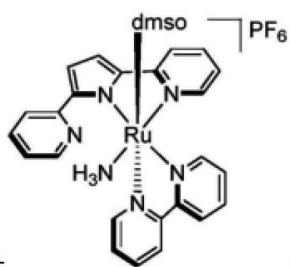
Ru(1)-N(1)	2.1371(19)	Ru(1)-N(5)	2.1002(19)
Ru(1)-N(2)	1.9368(17)	Ru(1)-S(1)	2.2310(6)
Ru(1)-N(3)	2.1341(17)	S(1)-O(1)	1.4823(17)
Ru(1)-N(4)	2.1037(17)		

**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)

[0066]

[0067] 3. 배위결합복합체 3[Ru(K<sup>2</sup>-N,N'-dpp)(bpy)(S-dmsO)(NH<sub>3</sub>)] · PF<sub>6</sub>의 제조



[0068]

목표 산물 ;

[0069]

(1) 배위결합복합체 2(35 mg, 0.050 mmol)를 클로로포름에 용해시킨 후, 이어서 30분 동안 2% 암모니아 기체(운반 가스는 질소)를 주입시키고, 1시간 동안 방치하고, 이를 3회 반복하고, 2주 동안 방치한 후, 마지막으로 실온에서 용액을 농축시키고, 에틸에테르와 n-헥산을 차례로 첨가하여, 액상 확산법으로 적색 편상 결정체 배위결합복합체 3을 얻는다.

[0070]

수율: 98%

[0071]

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.871-9.858(d, 1H), δ 8.412-8.401(d, 1H), δ 8.313-8.293(d, 1H), δ 8.251-8.231(d, 1H), δ 7.714-7.675(t, 1H), δ 7.646-7.612(t, 1H), δ 7.517-7.503(d, 1H), δ 7.463-7.402(m, 2H), δ 7.328-7.315(d, 2H), δ 7.189-7.175(d, 1H), δ 7.095-7.175(d, 1H), δ 7.095-7.064(m, 1H), δ 7.029-7.019(d, 1H), δ 6.981-6.952(t, 1H), δ 6.617-6.586(t, 1H), δ 3.160(s, 3H), δ 3.110(s, 3H), δ 2.534(s, 3H)ppm.

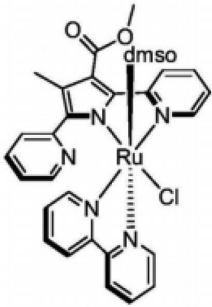
[0072]

<sup>31</sup>P NMR(162MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -135.92, δ -140.28, δ -144.64, δ -149.00, δ -153.36ppm.

[0073]  $^{19}\text{F}$  NMR(380MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -72.02,  $\delta$  -73.89ppm.

[0074] IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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).

[0075] 4. 배위결합복합체 4[Ru( $\text{K}^2\text{-N,N}'\text{-mdpc}$ )(bpy)(S-dmsO)(Cl)] 목표산물 제조



[0076] ;

[0077] (1) 질소 분위기 하에서, 디클로로테트라(디메틸설폭사이드)루테늄(1.088 g, 2.248 mmol), 2,5-디피리딜-3-카르복시메틸 4-메틸피롤 리간드(0.659 g, 2.248 mmol), 비피리딘(0.351 g, 2.247 mmol) 및 트리에틸아민을 용매(50 mL)에 용해시켜서 교반하고 105°C로 가열하여 9시간 동안 반응시킨다.

[0078] (2) 반응 종료 후, 질소 분위기 하에서 에틸에테르 및 물을 각각 첨가하여 3회 세척하고, 이어서 수득한 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 무수황산나트륨을 첨가하여 용액 중의 물을 제거하고, 여과액 중의 용매를 제거하면, 적색 고체를 얻는다.

[0079] (3) 적색 고체를 크로마토그래피 실리카겔 컬럼을 이용하여 컬럼크로마토그래피 분리하면, 적색 고체 산물을 얻는다.

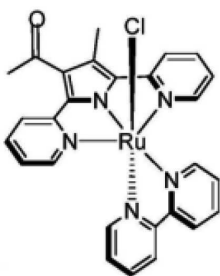
[0080] (4) 수득한 적색 고체를 액상 확산법으로 디클로로메탄에 용해시키고, 에틸에테르 및 n-헥산을 순차적으로 추가하여 2주간 정치하면, 적색의 침상형 결정체 배위결합복합체 4를 얻는다.

[0081] 수율: 25%

[0082]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.677-9.689(d, 1H),  $\delta$  9.552-9.565(d, 1H),  $\delta$  8.045-8.091(t, 2H),  $\delta$  7.847-7.868(d, 2H),  $\delta$  7.738-7.796(m, 2H),  $\delta$  7.485-7.528(m, 1H),  $\delta$  7.430-7.442(d, 1H),  $\delta$  7.132-7.178(m, 2H),  $\delta$  7.026-7.062(m, 1H),  $\delta$  6.892-6.928(m, 1H),  $\delta$  6.779-6.813(m, 1H),  $\delta$  6.724(s, 1H),  $\delta$  3.290(s, 3H),  $\delta$  3.019(s, 3H)ppm,  $\delta$  2.744(s, 3H)ppm,  $\delta$  2.460(s, 3H)ppm.

[0083] IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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).

[0084] 5. 배위결합복합체 5[Ru( $\text{K}^3\text{-N,N}'\text{N}''\text{-mdpe}$ )(bpy)(Cl)] 목표산물 제조



[0085]

[0086] (1) 질소 분위기 하에서, cis-[Ru(dmsO)<sub>4</sub>(Cl)<sub>2</sub>](1.088 g, 2.248 mmol), 2,5-디피리딜-3-메틸-4-아세틸피롤

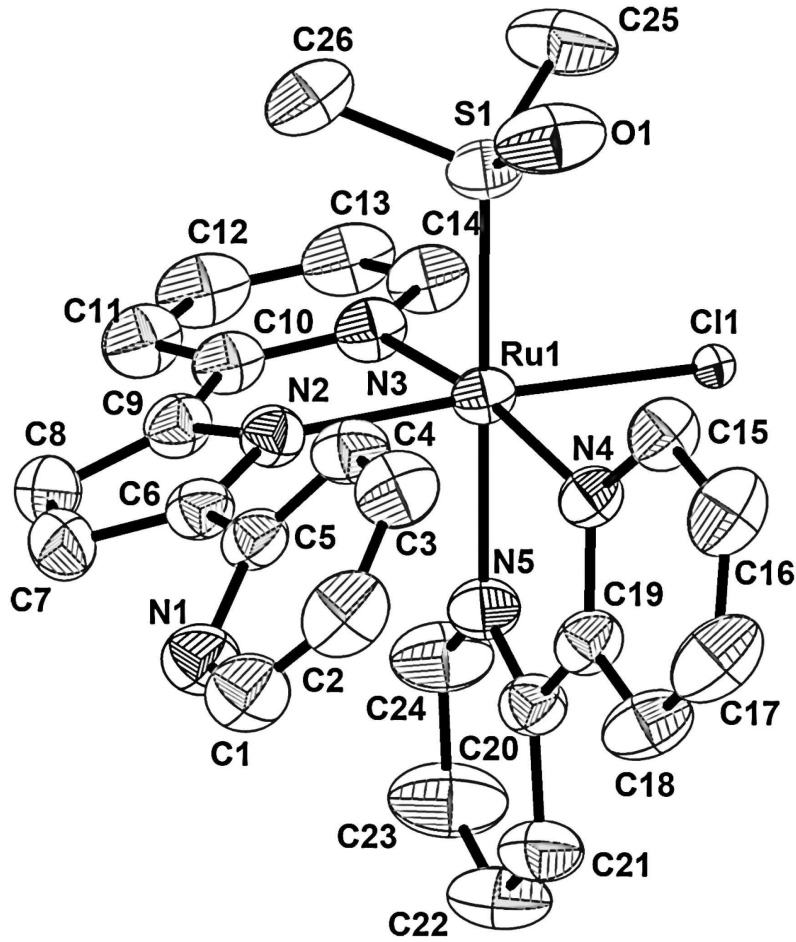
(0.623 g, 2.248 mmol), 비피리딘(0.351 g, 2.247 mmol) 및 염기를 유기 용매(50 mL)에 용해시키고, 교반하고, 100°C로 가열하여 12시간 동안 반응시킨다.

- [0087] (2) 반응 종료 후, 질소 분위기 하에서 톨루엔, 에틸에테르 및 물을 각각 첨가하여 3회 세척하고, 이어서 수득한 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 무수황산나트륨을 첨가하여 용액 중의 물을 제거하고, 여과액 중의 용매를 제거하면, 적색 고체를 얻는다.
- [0088] (3) 수득한 적색 고체를 액상 확산법으로 디클로로메탄에 용해시키고, 에틸에테르 및 n-헥산을 순차적으로 추가하여 2주간 정치하면, 적색의 침상형 결정체 배위결합복합체 5를 얻는다.
- [0089] 수율: 30%
- [0090]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.443-10.457(d, 1H),  $\delta$  8.906-8.927(d, 1H),  $\delta$  8.159-8.179(d, 1H),  $\delta$  7.913-7.932(d, 1H),  $\delta$  7.787-7.826(t, 1H),  $\delta$  7.709-7.722(d, 1H),  $\delta$  7.612-7.645(t, 1H),  $\delta$  7.454-7.505(t, 1H),  $\delta$  7.249-7.351(m, 2H),  $\delta$  7.087-7.110(t, 2H),  $\delta$  6.847-6.886(m, 2H),  $\delta$  6.406-6.475(m, 2H),  $\delta$  2.794(s, 3H),  $\delta$  2.603(s, 3H).
- [0091] IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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).
- [0092] 6. 기체 크로마토그래피 실험:
- [0093] (1) 기체 크로마토그래피로 반응 과정에서의 기체 조성을 측정하는 시험 조건: 0.5 V vs  $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$  이상 전위 하에서, 전해질은 0~0.1 mM 배위결합복합체 1, 2, 3, 4 또는 5, 0.1 M  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ , 및 0~2.5 M  $\text{NH}_3$  유기 용액이다.
- [0094] (2) 전기 분해의 서로 다른 시간 단계에서 가스타이트 시린지를 사용하여 100  $\mu\text{L}$ 의 상층 기체를 취하여, 기체 크로마토그래프에 주입하여 전해질 셀의 기체 조성 및 함량을 얻는다.
- [0095] 시험 결과는 다음과 같다: 24시간 동안 전기분해 후, 배위결합복합체 1은 375.4  $\mu\text{mol}$ 의  $\text{H}_2$  및 7.4  $\mu\text{mol}$ 의  $\text{N}_2$ 를 생성하고, 배위결합복합체 2는 459.5  $\mu\text{mol}$ 의  $\text{H}_2$  및 6.32  $\mu\text{mol}$ 의  $\text{N}_2$ 를 생성하고, 배위결합복합체 3은 1458.35  $\mu\text{mol}$ 의  $\text{H}_2$  및 10.55  $\mu\text{mol}$ 의  $\text{N}_2$ 를 생성한다. 48시간 동안의 전기분해 후, 배위결합복합체 5는 86.08  $\mu\text{mol}$ 의  $\text{H}_2$ 와 5.85  $\mu\text{mol}$ 의  $\text{N}_2$ 를 생성한다. 기체 크로마토그래피 실험을 통해,  $\text{H}_2$ 와 시스템 내  $\text{N}_2$ 의 비율이 10:1~200:1 범위인 것으로, 이는 암모니아 분자의 수소 원소와 질소 원소의 비율(3:1)보다 훨씬 높다는 것을 알 수 있다. 전기 분해 과정에서,  $\text{N}_2$ 를 제외한 나머지 양극 산물은  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  등 산물의 생성 없이 모두  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ 이다.
- [0096] 7. 자외선 가시광선 스펙트럼
- [0097] (1) 10 mL 큐벳에 전해질 용액 0.4 mL,  $\text{HCl}$ (0.6 mol/L) 용액 0.5 mL 및  $p\text{-C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ 의 에탄올 용액 0.5 mL를 추가하고, 물을 넣어 10 mL로 희석하고 1시간 동안 반응시킨다.
- [0098] (2) 반응액 0.5 mL를 취하여 10 mL 큐벳에서 10 mL로 희석하고, 자외가시광선 분광계로 455 nm에서의 흡광도를 구하여,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  농도와 455 nm 흡광도의 표준 곡선을 비교하여, 전해질에서의  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  함량을 구한다.
- [0099] 테스트 결과는 다음과 같다. 24시간 동안 전기분해한 후, 배위결합복합체 1, 2 및 3은 각각 341.2  $\mu\text{mol}$ , 423.0  $\mu\text{mol}$  및 1380.04  $\mu\text{mol}$ 의  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ 를 생성하였다.
- [0100] 이상에서는 본 발명의 배위결합복합체 1, 2, 3, 4, 5를 제조하는 주요 방법 및 전기촉매 암모산화 특성을 표시 및 기술하였다.
- [0101] 당업자는 본 발명이 상술한 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것을 이해해야 하며, 상술한 실시예 및 설명에 기술된 것은 단지 본 발명의 원리 및 방법 과정을 설명하기 위한 것일 뿐으로, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않는 전체 하에서, 본 발명은 여러가지 변경 및 개선이 있을 수 있으며, 이와 같은 변경 및 개선은 모두 청

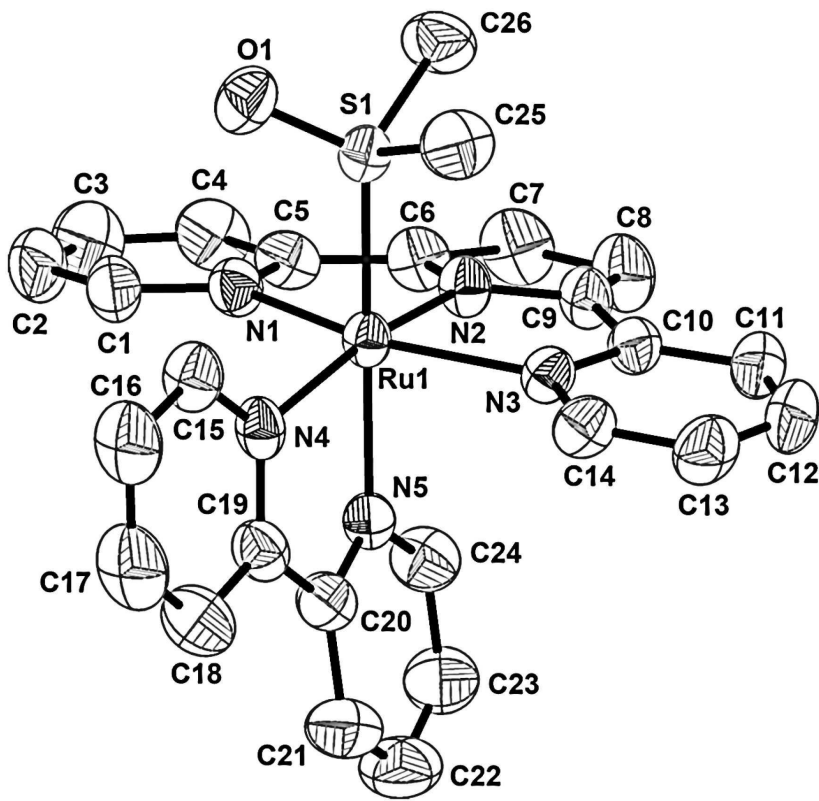
구하고자 하는 본 발명의 범위 내에 속한다. 본 발명의 보호 범위는 첨부된 청구범위 및 그 등가물에 의해 정의된다.

도면

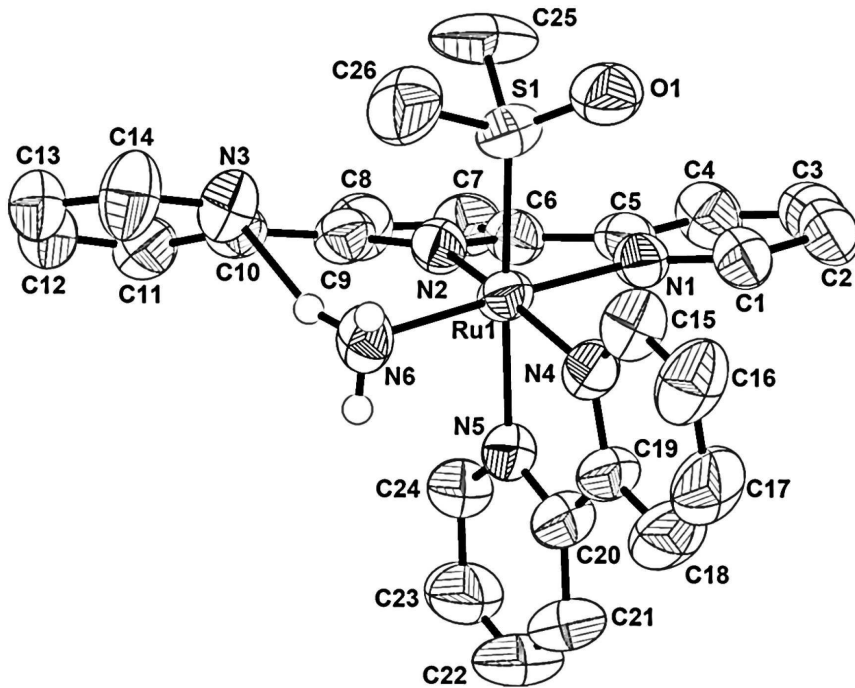
도면1



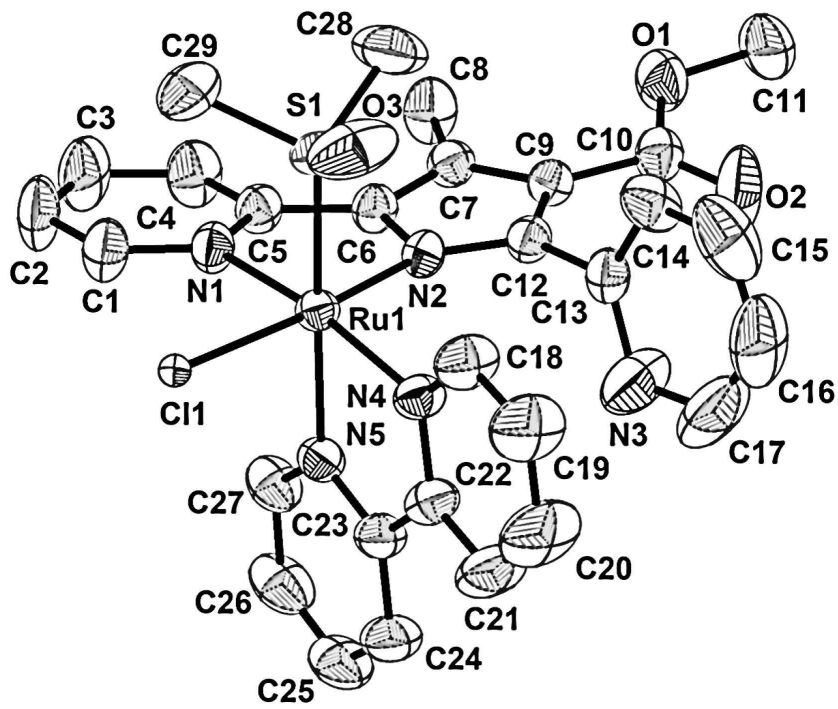
도면2



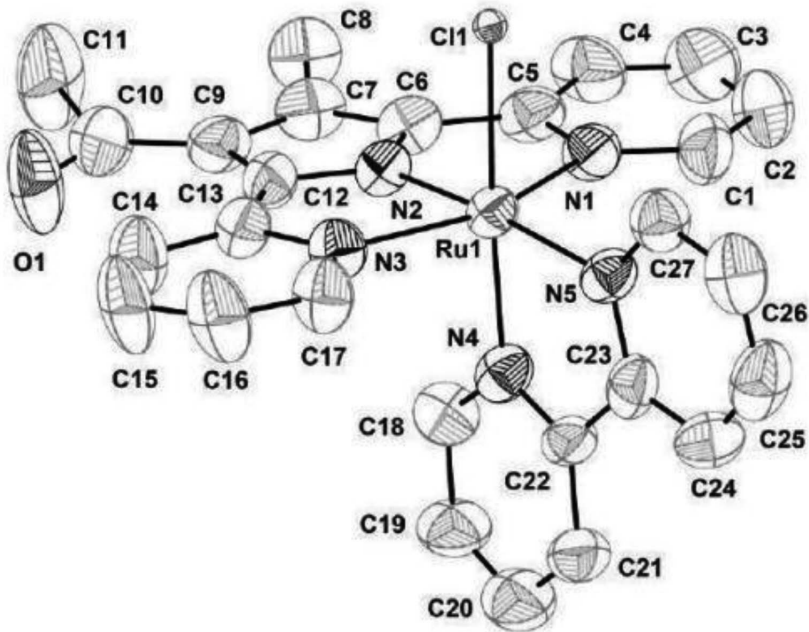
도면3



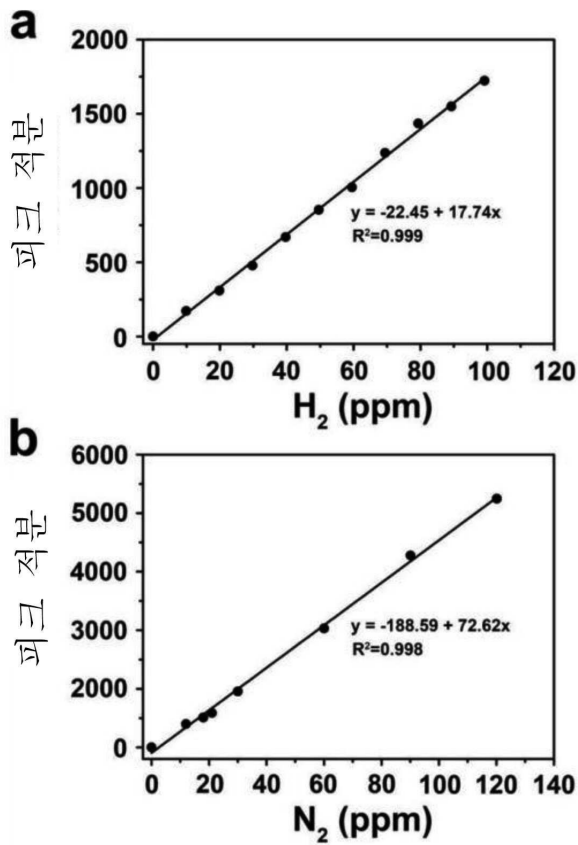
도면4



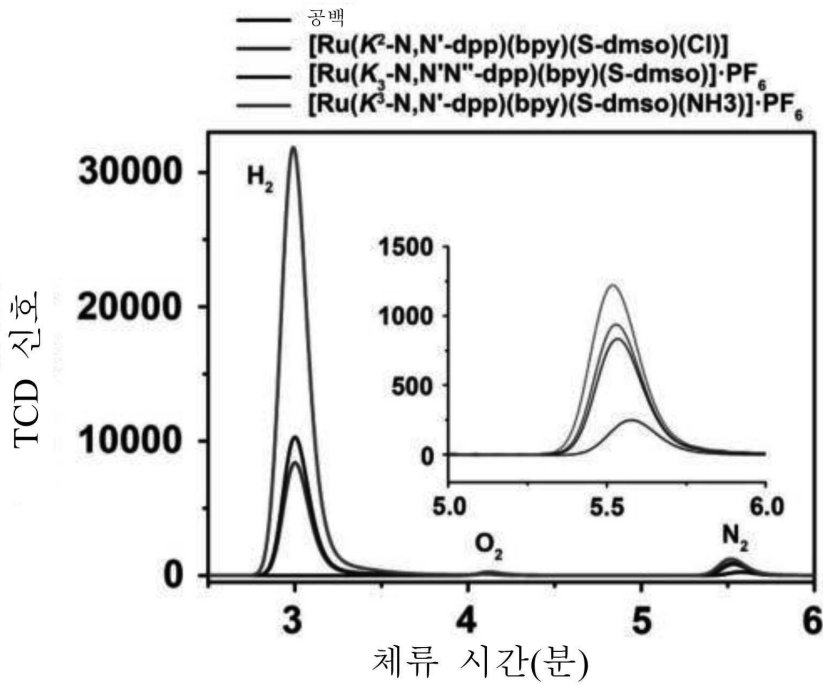
도면5



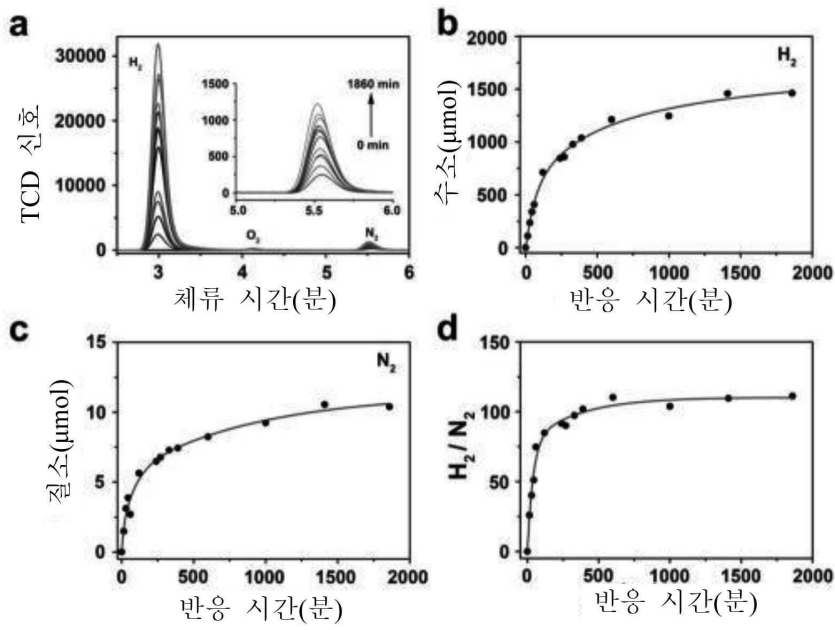
도면6



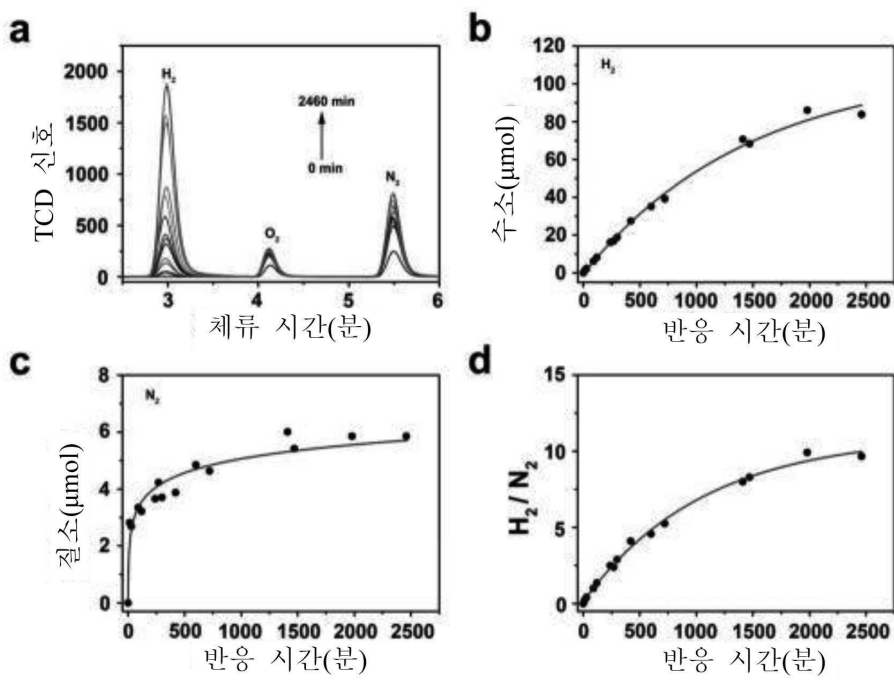
도면7



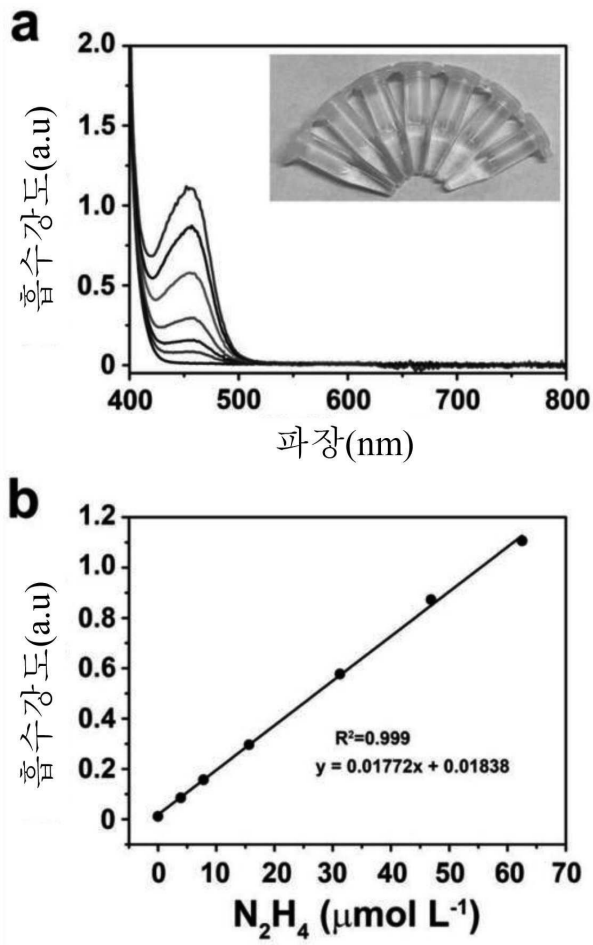
도면8



도면9



도면10



도면11

