

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0114112 (43) 공개일자 2012년10월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 241/02 (2006.01) C07C 243/10 (2006.01) C01B 21/16 (2006.01) B01D 3/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0031908 (22) 출원일자 2011년04월06일 심사청구일자 2011년04월06일		(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교) (72) 발명자 허남희 서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬) 이병노 경기도 용인시 기흥구 보라동 570 현대 모닝사이드 1차 301동 1604호 (74) 대리인 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **무수 히드라진 또는 그 유도체의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명에서는 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 이산화탄소 흡착제와 반응시키는 것을 포함하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 공정을 이용하면 사용하고자 하는 현장에서 쉽게 무수 히드라진을 사용할 수 있게 되며, 현장에서 사용이 용이하고 안전하므로 그를 통해 경제적인 이익을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 안전한 사용 조건을 확보할 수 있다. 또한 제조된 고순도의 무수 히드라진은 수화된 히드라진에 비하여 정확한량을 사용할 수 있으므로, 연료로 사용 시 사용량이 정확히 조절된 상태에서 안전하게 사용할 수 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

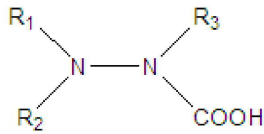
과제고유번호	2010K001050
부처명	교육과학기술부
연구사업명	신기술융합형성장동력사업
연구과제명	방사성의약품 표지 원천 요소 기술 개발
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2009.07.10 ~ 2014.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2008-E-AP-HM-P-01-0000
부처명	지식경제부
연구사업명	에너지자원인력양성사업
연구과제명	재생 가능한 자성 광촉매를 이용한 이산화탄소 변환 연구
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2008.08.01 ~ 2011.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2009-0018937
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	다공성 나노 자성체 재료 개발 연구
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2007.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

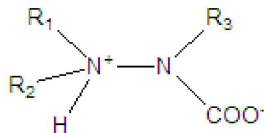
청구항 1

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 이용하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에 있어서, $R_1 \sim R_3$ 은 각각 독립적으로 H 이거나, 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 포함된 지방족 탄화수소이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 방향족이거나, O, S, N 또는 P가 포함된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 80 ~ 120 °C 에서 10 ~ 20 시간 가열하는 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 이산화탄소 흡착제 존재하에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 4

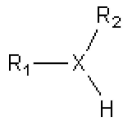
제 1항에 있어서, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체는 모노 메틸 히드라진($CH_3N_2H_3$), 1,1-디 메틸 히드라진($(CH_3)_2N_2H_2$), 1,2-디 메틸 히드라진($(CH_3)HNH(CH_3)$), 페닐 히드라진($C_6H_5N_2H_3$), 메틸 페닐 히드라진($(C_6H_5)(CH_3)N_2H_2$), 1,1-디 페닐 히드라진($(C_6H_5)_2N_2H_2$), 1,2-디 페닐 히드라진($(C_6H_5)HNH(C_6H_5)$) 및 2,4-디-니트로-페닐 히드라진($C_6H_3(NO_2)_2N_2H_3$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는, 하기 화학식 3으로 표시되는 것임을 특징으로 하는 무수 히드라진

또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법:

[화학식 3]

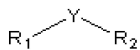


상기 화학식 3에서, X는 N 또는 P이며, R₁, R₂는 각각 독립적으로 H 이거나, 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 포함된 지방족 탄화수소이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 방향족이거나, O, S, N 또는 P가 포함된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이다.

청구항 6

제 3항에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는, 하기 화학식 4로 표시되는 것임을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, Y는 O 또는 S이며, R₁, R₂는 각각 독립적으로 수소 (H) 이거나, 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 포함된 지방족 탄화수소이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 방향족이거나, O, S, N 또는 P가 포함된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이나, 단 H₂O는 아니다.

청구항 7

제 3항에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는, 하기 화학식 5로 표시되는 것임을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법:

[화학식 5]

MO

상기 화학식 5에서, M은 Ba, Sr, Ca, 또는 Mg 이다.

청구항 8

제 3항에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는, 하기 화학식 6으로 표시되는 것임을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법:

[화학식 6]

M'₂O

상기 화학식 6에서, M'은 Cs, Rb, K, Na, 또는 Li 이다.

청구항 9

제 3항에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는, 하기 화학식 7로 표시되는 것임을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법:

[화학식 7]



상기 화학식 7에서, M''은 Al, Ga, 또는 In 이다.

청구항 10

제 3항에 있어서, 상기 히드라진 카르복실레이트 또는 그 유도체와 이산화탄소를 용매 하에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 용매는 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 포함된 지방족 탄화수소이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 방향족이거나, O, S, N 또는 P가 포함된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이다.

청구항 12

제 3항에 있어서, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 이산화탄소 흡착제와 반응시킨 후, 생성된 무수 히드라진 또는 그 유도체를 진공 증류 또는 필터를 통하여 분리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 13

제 10항에 있어서, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 이산화탄소 흡착제와 반응시킨 후, 흡착제-이산화탄소 결합물을 제거하고, 무수 히드라진과 용매를 분리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 14

제 3항에 있어서, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체와 이산화탄소 흡착제의 몰 비율이 1 : 0.01 ~ 10 인 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 15

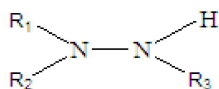
제 3항에 있어서, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체와 이산화탄소 흡착제의 몰 비율이 1 : 0.1 ~ 5인

것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 16

제 1항에 있어서, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체는 하기 화학식 8로 표시되는 히드라진 유도체 및 이산화탄소를 0.5 ~ 100 MPa의 고압조건에서 반응시켜 얻은 것임을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

[화학식 8]



단 상기 화학식 1에서 $R_1 \sim R_3$ 는 각각 독립적으로 H 이거나, 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 포함된 지방족 탄화수소이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 방향족이거나, O, S, N 또는 P가 포함된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이다.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 고압조건은 1 ~ 50 MPa인 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 18

제 16항에 있어서, 상기 고압조건에서의 반응은 무용매 조건 하에서 또는 물, $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콜, $C_1 \sim C_{12}$ 의 에테르, 또는 이들의 혼합 용매 하에서 이루어지는 것임을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 19

제 16항에 있어서, 상기 반응에서의 온도는 $-10 \sim 500$ °C인 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 20

제 16항에 있어서, 상기 화학식 8로 표시되는 히드라진 유도체는 무수(anhydrous) 히드라진 유도체 이거나 또는 이의 수화물인 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 히드라진 유도체 수화물의 수분 함량은 1 ~ 99 중량 %인 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 22

제 16항에 있어서, 상기 고압조건에서의 반응이후에 압력을 0.01 ~ 0.1 MPa로 감압하여 잉여(excess) 이산화탄소를 증발시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 23

제 16항에 있어서, 상기 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 정제과정으로서 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콜, 테트라하이드로퓨란, 에테르류, 디메틸포름아마이드류 또는 이들의 혼합액으로 세척하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고체 히드라진 유도체 분말을 전구체로 사용하여 무수 액체 히드라진 유도체를 생성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 히드라진(N_2H_4)은 암모니아(NH_3) 기체와 비슷한 화학적 성질을 갖고 있지만 상온에서 투명한 액체로서 물과 비슷한 녹는 점, 끓는 점, 밀도를 갖는다. 히드라진 및 치환된 히드라진 유도체들(예로서 메틸 히드라진, 다이메틸 히드라진, 페닐 히드라진, 1-메틸, 1-페닐히드라진 등)은 고분자에 기공을 만드는 발포제(forming agent), 농약이나 의약을 만드는데 필요한 전구체, 보일러 물의 산소 제거제, 연료 전지, 그리고 로켓의 연료 등으로 다양하게 사용되고 있다. 그러나 히드라진 및 치환된 그 유도체들은 대부분 생산 공정에서 필수적으로 물의 생성을 동반하며, 물과 아제오토로프(azeotrope)를 형성하기 때문에 물이 제거된 순수한 히드라진을 만들기가 매우 어렵다. 이러한 히드라진 및 그 유도체들은 많은 경우에 물을 포함하여 사용하기도 하지만, 물이 포함되지 않은 무수 히드라진이 필요한 경우, 예를 들면 로켓의 연료로 사용하거나 물이 없는 환경에서 반응을 진행해야 하는 경우에는 적합하지 않다. 이러한 이유로 하여 히드라진에 포함된 물을 제거한 무수 히드라진을 제조하기 위해서 미국 등록 특허 6,849,161호, 4,804,442호, 및 3,598,546호 등에 보고된 것처럼 매우 많은 연구가 진행되어 왔다. 상기 문제점을 해결하기 위하여, 미국 등록 특허 제3,551,226호 그리고 제2,878,103호에 기재된 바와 같이, 난연성 기체인 이산화탄소를 이용해서 겔 형태의 고체 히드라진 유도체를 먼저 제조하였다. 이 방법은 0 °C 보다 낮은 온도로 냉각한 히드라진 용액에 이산화탄소를 불어 넣어주면서 제조하였는데, 15 시간 이상 기체를 불어 주게 되면 서서히 이산화탄소와 히드라진이 혼합된 끈적끈적한 침전물이 생성된다. 그런데 이 생성물은 내부에 수분을 포함하고 있으며 주로 히드라진 카르복실 산(hydrazinecarboxylic acid) ($HCO_2N_2H_3$)과 히드라진염 카바제이트(hydrazinium carbazate) ($N_2H_5CO_2N_2H_3$)로 구성되어 있어 히드라진과 이산화탄소의 비율이 일정하지 않으며, 매우 끈적끈적한 고체여서 일반적인 건조 방식을 통해서는 분말 형태의 순수한 고체 히드라진만을 분리하는 것이 매우 어려울 뿐만 아니라 이 생성물로부터 무수 히드라진을 분리하는 것은 더욱 어렵다. 또한 상기한 특허들의 발명 내용은, 대기압보다 매우 낮은 압력 (진공 조건)에서 증류하는 방법들이다. 이는 진공 증류 장치 설치 및 유지 등의 많은 비용이 소요되는 복잡한 정제 공정이다.

[0003] 한편, 순수한 액체 히드라진은 누출이나 기화로 인한 화재 발생 또는 폭발 및 주변 금속 물질과의 급격한 반응으로 환경오염을 야기할 수 있고 또한 완전히 밀폐되어 있지 않으면 수분을 흡수하여 무수 히드라진으로서의 성질이 떨어지게 된다. 이러한 이유 때문에 히드라진의 운반 및 저장 그리고 여러 다른 응용에 많은 제한이 따른다. 액체 히드라진이 가지고 있는 이러한 문제점들을 줄이기 위한 한 방편으로 고체 히드라진 염(hydrazinium salt)을 만들어서 히드라진 대용으로 사용하는 것이 제안되었다. 히드라진 염은 액체 히드라진에 황산이나 염산과 같은 산을 첨가해서 쉽게 만들 수 있다. 일례로 황산 용액을 액체 히드라진에 넣으면 침전이 곧 생기면서 히드라진 설페이트(hydrazinium sulfate)로 변환된다. 이러한 고체 히드라진 유도체들은 상온에서 안정한 고체의 형태를 갖고 있고 용액에서 다른 화합물과 반응할 때는 액체 히드라진과 유사한 특성을 가질 수 있다는 장점이 있다. 하지만 이들 히드라진 염들은 반응 시 용매가 필요하고 염을 형성하면서

첨가된 불필요한 물질들 때문에 반응 후 용매 분리를 위한 추가 공정이 필요하고, 또한 잔류하는 불필요한 물질들을 제거해야 하는 단점이 있다. 또한, 히드라진 염들은 용액에서 히드라지늄 양이온(hydrazinium cation)으로 존재하기 때문에 반응성이나 수소를 발생할 수 있는 분해 능력이 히드라진 자체로 존재하는 경우에 비해서 현저하게 떨어진다. 이러한 단점들로 인해서 상온 상압에서 매우 안정한 고체 히드라진 염들은 그 종류가 다양하게 많이 개발되었음에도 불구하고 응용 연구가 매우 제한적으로 이루어지고 있다.

발명의 내용

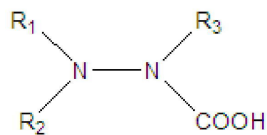
해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 고체화된 매우 안정한 히드라진 카르복실 산(hydrazine carboxylic acid, 카르바즈산 유도체 또는 히드라지늄 카르복실레이트) 또는 그 유도체로부터 액상의 무수 히드라진 유도체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

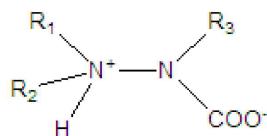
[0005] 본 발명에서는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 이용하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법을 제공한다.

화학식 1



[0006]

화학식 2



[0007]

[0008] 상기 화학식 1 및 화학식 2에 있어서, $R_1 \sim R_3$ 은 각각 독립적으로 H 이거나, 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄화수소이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 방향족 고리 중의 하나이다.

발명의 효과

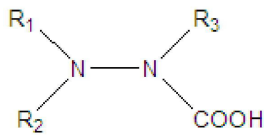
[0009] 본 발명의 공정을 이용하면 사용하고자 하는 현장에서 쉽게 무수 히드라진을 사용할 수 있게 되며, 현장에서 사용이 용이하고 안전하므로 그를 통해 경제적인 이익을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 안전한 사용 조건을 확보할 수 있다. 또한 제조된 고순도의 무수 히드라진은 수화된 히드라진에 비하여 정확한 양을 사용할 수 있으므로, 연료로 사용 시 사용량이 정확히 조절된 상태에서 안전하게 사용할 수 있다.

[0010] 본 발명을 통해서 개발한 액체 무수 히드라진 유도체들은 고체 히드라진 카르복실레이트 분말을 원료로 사용함으로써 기존에 보고되었던 미국 공개 특허 6,849,161호, 4,804,442호, 및 3,598,546호 등에서 사용한 액체 무수 히드라진 제조 방법에 비해 아래와 같은 장점을 가지고 있다. 상온에서 안정한 고체 분말로 이루어진 히드라진 카르복실레이트 유도체를 전구체로 사용하므로 1) 복잡한 공정을 거치지 않아 장치의 설치가 필요 없고, 2) 상기 공정 운용을 위한 비용이 불필요하며, 3) 사용 현장에서 무수 히드라진을 제조해서 바로 쓸 수 있어서 안전하고, 4) 질량 측정 시 현장에서 발생하는 수분 오염의 문제가 없으며, 5) 반응 시 이산화탄소를 쉽게 제거할 수 있어서 순수한 무수 액체 히드라진의 뛰어난 반응성을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

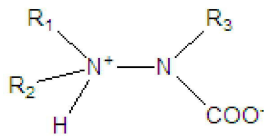
[0011] 본 발명에서는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 이용하는 무수 히드라진 또는 무수 히드라진 유도체의 제조 방법을 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] [화학식 2]



[0015]

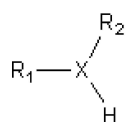
[0016] 상기 화학식 1 및 화학식 2에 있어서, $R_1 \sim R_3$ 은 각각 독립적으로 H 이거나, 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 0, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄화수소이거나, 0, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, 0, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, 0, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 방향족이거나, 0, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이다.

[0017] 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체는 예를 들어 모노 메틸 히드라진($CH_3N_2H_3$), 1,1-디 메틸 히드라진($(CH_3)_2N_2H_2$), 1,2-디 메틸 히드라진($(CH_3)HNHNH(CH_3)$), 페닐 히드라진($C_6H_5N_2H_3$) 메틸 페닐 히드라진($(C_6H_5)(CH_3)N_2H_2$), 1,1-디 페닐 히드라진($(C_6H_5)_2N_2H_2$), 1,2-디 페닐 히드라진($(C_6H_5)HNHNH(C_6H_5)$) 및 2,4-디-니트로-페닐 히드라진($C_6H_3(NO_2)_2N_2H_3$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 될 수 있다.

[0018] 상기한 무수 히드라진 및 그 유도체들은 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체들을 닫힌 용기에서 가열함으로써 얻어질 수 있다. 즉, 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 질소, 아르곤 등의 기체 존재 하에서 밀폐된 용기에 넣고, 온도를 80 ~ 120 °C 에서 10 ~ 20 시간 가열하면, 무수 히드라진 및 그 유도체들을 얻을 수 있다.

[0019] 한편, 상기한 무수 히드라진 및 그 유도체들은 이산화탄소 흡착제(또는 이산화탄소 제거제)를 사용하여서도 얻을 수 있다. 즉, 하기의 이산화탄소 흡착제를 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체와 반응 시키면, 가열 과정 없이도 얻을 수 있다. 이산화탄소 흡착제는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 사용할 수 있다.

화학식 3



[0020]

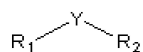
[0021]

상기 화학식 3에서, X는 N 또는 P이며, R₁과 R₂는 각각 독립적으로 수소(H) 이거나, 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄화수소이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이다.

[0022]

상기 이산화탄소 흡착제는, 하기 화학식 4로 표시되는 것을 사용할 수도 있다.

화학식 4



[0023]

[0024]

상기 화학식 4에서, Y는 O 또는 S이며, R₁, R₂는 각각 독립적으로 수소(H) 이거나, 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄화수소이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이나, 단 상기 화학식 4는 H₂O가 아니다.

[0025]

상기 이산화탄소 흡착제는, 하기 화학식 5로 표시되는 것을 사용할 수도 있다.

화학식 5



[0026]

[0027]

상기 화학식 5에서, M은 Ba, Sr, Ca, 또는 Mg 이다.

[0028]

상기 이산화탄소 흡착제는, 하기 화학식 6으로 표시되는 것을 사용할 수도 있다.

화학식 6



[0029]

[0030]

상기 화학식 6에서, M'은 Cs, Rb, K, Na, 또는 Li 이다.

[0031]

상기 이산화탄소 흡착제는, 하기 화학식 7로 표시되는 것을 사용할 수도 있다.

화학식 7



[0032]

[0033]

M''은 Al, Ga, 또는 In 이다.

[0034]

상기 히드라진 카르복실레이트 또는 그 유도체와 이산화탄소를 무용매 조건에서도 반응시킬 수 있으나 용매 하에서도 반응시킬 수 있다. 상기 용매는 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄화수소이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 방향족이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이다.

[0035]

이산화탄소 흡착제를 사용한 상태에서, 용매가 없는 (무용매) 조건에서 반응시키는 경우에는, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 이산화탄소 흡착제와 반응시킨 후, 생성된 무수 히드라진 또는 그 유도체를 진공 증류 또는 필터를 통하여 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 한편, 상기와 같은 용매를 사용하는 경우에는, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 이산화탄소 흡착제와 반응시킨 후, 흡착제-이산화탄소 결합물을 제거하고, 무수 히드라진과 용매를 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0036]

상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체와 이산화탄소 흡착제의 물 비율이 1 : 0.01 ~ 10인 것이 바람직하다. 1 : 0.01 미만일 시, 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체로부터 이산화탄소의 분리가 원활히 이루어지지 않을 수 있으며, 1 : 10을 초과할 시 과량의 이산화탄소 흡착제로 인하여 무수 히드라진의 분리가 원활치 않을 수 있다. 더욱 바람직하게는 1 : 0.1 ~ 5가 될 수 있다.

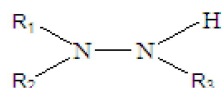
[0037]

이하로부터는 상기 사용되는 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체에 대해 기술하겠다.

[0038]

상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체는 하기 화학식 8로 표시되는 히드라진 유도체 및 이산화탄소를 0.5 ~ 100 MPa의 고압조건에서 반응시켜 얻은 것을 사용할 수 있다.

화학식 8



[0039]

[0040]

단, 상기 화학식 8에서 R₁ ~ R₃는 각각 독립적으로 H 이거나, 탄소 수 1 ~ 30의, 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 또는 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, 탄소 수 1 ~ 30의 치환된 지방족 탄화수소, 치환된 지방족 탄소 고리, 치환된 지방족 헤테로 고리, 치환된 방향족, 치환된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄화수소이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 탄소 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 헤테로 고리이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 방향족이거나, O, S, N 또는 P가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족 고리 중의 하나이다.

[0041]

상기 반응에서의 압력은 0.5 ~ 100 MPa 인 것이 바람직한데, 압력을 0.5 MPa 미만으로 조절할 시, 이산화탄소와 액상의 히드라진 유도체와의 반응이 발생은 하지만, 겔(gel) 형태의 끈적끈적한 침전물이 서서히 생기며, 분말로는 생성되지 아니한다. 상기 겔 형태의 침전물은 알코올로 여러 번 세척하고 진공에서 건조해도 끈적끈적한 성질이 그대로 남아있게 된다. 더욱 바람직하게 반응시의 압력은 1 ~ 50 MPa가 될 수 있다.

[0042]

상기 고압조건에서의 반응은 무용매 조건 하에서 또는 물, C₁ ~ C₁₂의 알콜, C₁ ~ C₁₂의 에테르, 또는 이들의 혼

합 용매 하에서 이루어질 수 있다. 특히 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콜 용매 하에서 반응이 이루어질 시 보다 고순도의 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체의 수득이 가능하다.

[0043] 상기 고압조건의 반응에서 온도는 $-10 \sim 500$ °C로 조절될 수 있다. -10 °C 미만의 온도에서는 반응이 원활히 이루어지지 않는 문제가 생길 수 있으며, 500 °C를 초과하더라도 큰 반응속도의 향상은 이룰 수 없기 때문이다. 더욱 바람직하게는 $0 \sim 300$ °C가 될 수 있다.

[0044] 상기 화학식 8로 표시되는 히드라진 유도체는 이산화탄소와의 반응으로 인하여, 상기 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체를 생성할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 아니하나, 히드라진(N_2H_4), 모노-메틸 히드라진($CH_3N_2H_3$), 디메틸 히드라진($(CH_3)_2N_2H_2$), 페닐히드라진($C_6H_5N_2H_3$) 또는 2,4-디-니트로-페닐 히드라진($C_6H_3(NO_2)_2N_2H_3$)을 사용할 수 있다.

[0045] 상기 화학식 8로 표시되는 히드라진 유도체는 무수(anhydrous) 히드라진 유도체이거나 또는 이의 수화물이 될 수 있다.

[0046] 상기 히드라진 유도체 수화물의 수분 함량은 $1 \sim 99$ 중량% 이 될 수 있다. 더욱 바람직하게는 $30 \sim 90$ 중량%가 될 수 있다.

[0047] 상기 고압조건에서의 반응 후에 압력을 $0.01 \sim 0.1$ MPa 수준으로 감압하여 잉여(excess) 이산화탄소를 증발시키는 단계를 추가할 수 있다.

[0048] 상기와 같은 방법으로 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체 분말을 제조하더라도 잔류 분말에 물 등의 성분이 잔존할 수 있는데, 이는 물과 혼합 가능한 용매로 세척함으로써 제거 가능하다. 예를 들면 알콜류, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 에테르류(ethers), 디메틸포름아마이드류(DMFs) 등의 용매를 각각 이용하거나, 이들을 혼합하여 세척함으로써 제거 가능하다. 즉, 상기 고체 카르바즈 산 유도체 분말의 정제과정으로서, $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콜, 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 에테르류(ethers), 디메틸포름아마이드류(DMFs) 또는 이들의 혼합액으로 세척하는 단계를 추가로 포함시킬 수 있다.

[0049] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기한 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여야만 할 것이다.

[0050] 제조예 1

[0051] 히드라진의 무게 비율이 약 64%인 히드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate) 용액 2.2 g (44.0 mmol)을 반응기에 넣고 이산화탄소의 압력과 반응기의 온도를 조정해서 고체 히드라진 유도체 분말을 제조하였다. 이산화탄소의 압력이 3 MPa 정도이고 온도는 실온에서 약 15 시간 반응시켰다. 반응 후, 감압하여 잔류 이산화탄소는 제거하고 남은 고체를 10 mL의 메탄올로 5회 세척하고, 진공에서 3 시간 건조시켜서 고체 히드라진 유도체 분말을 얻었다.

[0052] 이 분말은 원소 분석 결과 화학식으로는 히드라진 카르복실 산(hydrazine carboxylic acid) 또는 카르바즈 산(carbazic acid) ($HCO_2N_2H_3$) 또는 히드라지늄 카르복실레이트(hydrazinium carboxylate) ($H_3N^+HCO_2^-$)로 표현되는 화합물이었다. 사용한 히드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate)을 기준으로 얻은 $HCO_2N_2H_3$ 의 수율은 96 % (3.2 g) 이상이었다. 생성물인 $HCO_2N_2H_3$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과는

[0053] 원소(계산치, 실험치): C(15.79 , 15.73), H(5.30 , 5.32), N(36.84 , 36.80)

[0054] 제조예 2

[0055] 상기 제조예 1과 동일하게 실시하되, 히드라진 하이드레이트 대신 1-페닐 히드라진 2.2 g 을 사용하였다.

[0056] 이 분말은 원소 분석 결과 화학식으로는 2-페닐 히드라진 카르복실 산(2-phenyl hydrazine carboxylic acid,

$H(C_6H_5)N-NHCO_2H$ 또는 2-페닐 히드라지늄 카르복실레이트 (2-phenyl hydrazinium carboxylate, $H_2(C_6H_5)N^+NHCO_2^-$)로 표현되는 화합물이었다. 사용한 1-페닐 히드라진 하이드레이트를 기준으로 얻은 수율은 92 % (2.9 g) 이상이었다. 생성물인 $H(C_6H_5)N-NHCO_2H$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과는

[0057] 원소(계산치, 실험치): C(55.25, 55.32), H(5.30, 5.34), N(18.42, 18.31).

[0058] ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 27 °C) δ = 7.25 (m, 2 H, phenyl), 6.83 (m, 3 H, phenyl). 5.21 (br s, 1H, -NH-C), 3.58 (br s, 2H, NH_2)

[0059] 제조예 3

[0060] 상기 제조예 1과 동일하게 실시하되, 히드라진 하이드레이트 대신 1-메틸, 1-페닐 히드라진 2.6 g을 사용하였다.

[0061] 이 분말은 원소 분석 결과 화학식으로는 2-메틸-2-페닐 히드라진 카르복실 산 (2-methyl-2-phenyl hydrazine carboxylic acid, $(CH_3)(C_6H_5)N-NHCO_2H$) 또는 히드라지늄 카르복실레이트 (2-methyl-2-phenyl hydrazinium carboxylate, $H(CH_3)(C_6H_5)N^+NHCO_2^-$)로 표현되는 화합물이었다. 사용한 1-메틸-1-페닐 히드라진을 기준으로 얻은 $(CH_3)(C_6H_5)N-NHCO_2H$ 의 수율은 93 % (3.22 g) 이상이었다. 생성물인 $(CH_3)(C_6H_5)N-NHCO_2H$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과는

[0062] 원소(계산치, 실험치): C(57.82, 58.01), H(6.07, 6.01), N(16.86, 16.79)

[0063] ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 27 °C) δ = 7.23 (m, 2 H, phenyl), 6.81 (m, 3 H, phenyl). 5.01 (br s, 1H, -NH-C), 3.58 (br s, 1H, -N+H), 2.81 (br s, 3H, CH_3)

[0064] 제조예 4

[0065] 상기 제조예 1과 동일하게 실시하되, 히드라진 하이드레이트 대신 1, 1-디메틸 히드라진 1.22 g을 사용하였다.

[0066] 이 분말은 원소 분석 결과 화학식으로는 2,2-디메틸 히드라진 카르복실 산(2,2-dimethylhydrazine carboxylic acid, $(CH_3)_2HN-NHCO_2H$) 또는 2,2-디메틸 히드라지늄 카르복실레이트 (hydrazinium carboxylate, $(CH_3)_2HN^+NHCO_2^-$)로 표현되는 화합물이었다. 사용한 1-메틸 히드라진을 기준으로 얻은 $(CH_3)_2N-NHCO_2H$ 의 수율은 94 % (1.94 g) 이상이었다. 생성물인 $(CH_3)_2HN-NHCO_2H$ 에 대한 원소분석 (단위 %) 결과는

[0067] 원소(계산치, 실험치): C(34.61, 34.56), H(7.75, 7.78), N(26.91, 26.79)

[0068] ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD , 27 °C) δ = 4.921 (br s, 2H, -NH & -N+H), 2.47 (s, 6H, CH_3)

[0069] 제조예 5

[0070] 상기 제조예 1과 동일하게 실시하되, 히드라진 하이드레이트 대신 1-메틸 히드라진 1.90 g을 사용하였다.

[0071] 이 분말은 원소 분석 결과 화학식으로는 2-메틸 히드라진 카르복실 산(2-methyl hydrazine carboxylic acid, $(CH_3)HN-NHCO_2H$) 또는 2-메틸 히드라지늄 카르복실레이트 (2-methyl hydrazinium carboxylate, $(CH_3)H_2N^+NHCO_2^-$)로 표현되는 화합물이었다. 사용한 1-메틸 히드라진을 기준으로 얻은 $(CH_3)HN-NHCO_2H$ 의 수율은 94 % (3.43g) 이상이었다. 생성물인 $(CH_3)HN-NHCO_2H$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과는

[0072] 원소(계산치, 실험치): C(26.66, 26.57), H(6.71, 6.76), N(31.10, 30.96)

[0073] ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD , 27 °C) δ = 4.96 (br s, 2H, -NH & -N+H), 2.68 (br s, 3H, CH_3)

[0074] **실시예 1**

[0075] 제조예 1에서 제조한 히드라진 카르복실 산($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 또는 $\text{H}_3\text{N}^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$) 고체 3.0 g (39.5 mmol)을 밀폐 가능한 용기에 넣고, 1기압 질소를 내부에 충전시킨 후, 온도를 100 °C로 가열하였다. 12 시간 후 반응 용기에서 기체를 제거하고, 1.12 g의 액상 화합물을 얻었으며, 이 화합물은 GC/MS, ^1H NMR 및 ^{13}C NMR을 통하여 확인 결과 무수 히드라진 (N_2H_4)이었다. 사용한 히드라진 카르복실 산을 기준으로 수율은 87% 였다.

[0076] 질량 분석 N_2H_4 , MS (EI+) m/z = 32[M]+, 31, 29, 17, 15

[0077]

[0078] **실시예 2**

[0079] 제조예 1에서 제조한 히드라진 카르복실 산($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 또는 $\text{H}_3\text{N}^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$) 고체 1 g (13.2 mmol)을 100 mL 플라스크 용기에 넣고, 펜탄 50 mL와 메탄올 5 mL를 가한 후, 12 시간 동안 환류하였다. 반응 후 감압 증류하여 액상의 화합물 0.35 g을 얻었다. 이 화합물은 GC/MS, ^1H NMR 및 ^{13}C NMR을 통하여 확인하였으며, 분석 결과 무수 히드라진 (N_2H_4)이었고, 수율은 82% 였다.

[0080] 질량 분석 N_2H_4 , MS (EI+) m/z = 32[M]+, 31, 29, 17, 15

[0081]

[0082] **실시예 3**

[0083] 제조예 1에서 제조한 히드라진 카르복실 산($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ 또는 $\text{H}_3\text{N}^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$) 3 g (39.5 mmol)을 1,4-(bis-aminopropyl)piperazine 12.0 g (60.0 mmol)와 용매 없이 반응시켰다. 72 시간 반응 후 고체와 액상의 혼합물을 감압 증류하여 무수 히드라진 1.16 g (36.2 mmol, 92 %)을 얻었다. 사용한 히드라진 카르복실 산($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)을 기준으로 한 수율은 92 % 였다. 이 화합물은 GC/MS를 통하여 확인하였으며, 수분은 검출되지 않았다.

[0084] 질량 분석 MS (EI+) m/z = 32[M]+, 31, 29, 17, 15

[0085] **실시예 4**

[0086] 실시예 3과 동일하게 실시하되, 이산화탄소 흡착제로 BaO 6.5g (42.5 mmol)을 펜탄 용매 10 mL에서 반응시켰다. 120 시간 반응 후 고체와 액상의 혼합물을 감압 증류하여 무수 히드라진 (0.66 g, 20.5 mmol)을 얻었다. 사용한 히드라진 카르복실 산 ($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)을 기준으로 한 수율은 52 % 였다. 이 화합물은 GC/MS를 통하여 확인하였으며, 수분은 검출되지 않았다.

[0087] 질량 분석 MS (EI+) m/z = 32[M]+, 31, 29, 17, 15

[0088] **실시예 5**

[0089] 실시예 3과 동일하게 실시하되, 이산화탄소 흡착제로 CaO 2.24 g (40. mmol)을 펜탄 용매 10 mL에서 반응시켰다. 반응 후 고체와 액상의 혼합물을 감압 증류하여 무수 히드라진 (0.38 g, 11.8 mmol)을 얻었다. 사용한 히드라진 카르복실 산 ($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)을 기준으로 한 수율은 30 % 였다. 이 화합물은 GC/MS를 통하여 확인하였으며, 수분은 검출되지 않았다.

[0090] 질량 분석 MS (EI+) $m/z = 32[M]^+$, 31, 29, 17, 15

[0091] **실시예 6**

[0092] 실시예 3과 동일하게 실시하되, 이산화탄소 흡착제로 MgO 1.62 g (40. mmol)을 펜탄 용매 10 mL에서 반응시켰다. 반응 후 고체와 액상의 혼합물을 감압 증류하여 무수 히드라진 (0.52 g, 16.2 mmol) 을 얻었다. 사용한 히드라진 카르복실 산 ($HCO_2N_2H_3$)을 기준으로 한 수율은 46 % 였다. 이 화합물은 GC/MS를 통하여 확인하였으며, 수분은 검출되지 않았다.

[0093] 질량 분석 MS (EI+) $m/z = 32[M]^+$, 31, 29, 17, 15

[0094] **실시예 7**

[0095] 실시예 3과 동일하게 실시하되, 용매로 펜탄 20 g 를 사용하였다. 반응 후 혼합물을 감압 증류하여 무수 히드라진을 포함한 펜탄 용액을 21.1 g 을 얻었다. 사용한 히드라진 카르복실 산 ($HCO_2N_2H_3$)을 기준으로 한 수율은 90 % 이상으로 추정되었다. 이 화합물은 GC/MS를 통하여 확인하였으며, 수분은 검출되지 않았다.

[0096] 질량 분석 MS (EI+) $m/z = 32[M]^+$, 31, 29, 17, 15

[0097] **실시예 8**

[0098] 실시예 3과 동일하게 실시하되, 제조예 2에서 제조한 2-phenylhydrazine carboxylic acid ($H(C_6H_5)N-NHCO_2H$ 또는 $H_2(C_6H_5)N^+NHCO_2^-$) 3.05 g (20.0 mmol)를 전구체로 사용하였다. 반응 후 고체와 액상의 혼합물을 감압 증류하여 무수 페닐히드라진 1.82 g (16.8 mmol) 을 얻었다. 사용한 2-phenylhydrazinecarboxylic acid를 기준으로 한 수율은 84 % 였다. GC 측정 결과 순도는 99 % 이상이었다

[0099] **실시예 9**

[0100] 실시예 3과 동일하게 실시하되, 제조예 3에서 제조한 2-methyl-2-phenylhydrazine carboxylic acid ($((CH_3)(C_6H_5)N-NHCO_2H$ 또는 $H_2(C_6H_5)N^+NHCO_2^-$) 3.32 g (20.0 mmol)를 전구체로 사용하였다. 반응 후 고체와 액상의 혼합물을 감압 증류하여 무수 1-메틸-1-페닐히드라진 2.22 g (18.1 mmol) 을 얻었다. 사용한 2-methyl-2-phenylhydrazinecarboxylic acid를 기준으로 한 수율은 91 % 였다. GC 측정 결과 순도는 99 % 이상이었다.

[0101] **실시예 10: 무수 1,1-다이메틸 히드라진의 제조**

[0102] 실시예 3과 동일하게 실시하되, 제조예 4에서 제조한 2,2-dimethylhydrazine carboxylic acid ($((CH_3)_2N-NHCO_2H$ 또는 $(CH_3)_2HN^+NHCO_2^-$) 2.08 g (20.0 mmol)를 전구체로 사용하였다. 반응 후 고체와 액상의 혼합물을 감압 증류하여 무수 페닐히드라진 1.09 g (18.1 mmol) 을 얻었다. 사용한 2,2-dimethylhydrazine carboxylic acid를 기준으로 한 수율은 91 % 였다. GC 측정 결과 순도는 99 % 이상이었다.

[0103] **실시예 11: 무수 메틸 히드라진의 제조**

[0104] 실시예 3과 동일하게 실시하되, 제조예 5에서 제조한 2-methylhydrazinecarboxylic acid ($((CH_3)HN-NHCO_2H$ 또는 $(CH_3)H_2N^+NHCO_2^-$) 2.52 g (28.0 mmol) 을 사용하였다. 반응 후 고체와 액상의 혼합물을 감압 증류하여 무수 메틸 히드라진 1.16 g (25.2 mmol) 을 얻었다. 사용한 2-methylhydrazinecarboxylic acid를 기준으로 한

수율은 90 % 였다. GC 측정 결과 순도는 99 % 이상이였다.