

Rutheniumhydridonitrosyl 치물을 이용한 불포화 유기화합물의 수소화 반응

朴美暎 · 金永中[†] · 趙旭載[‡] · 李益模

인하대학교 화학과

[†](주)피죤 중앙연구소

[‡]울산화학 연구소

(1996. 2. 6 접수)

Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Organic Compounds by Rutheniumhydridonitrosyl Complexes

Mi-Young Park, Young Joong Kim[†], Ook-Jae Cho[‡], and Ik-Mo Lee

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 000-000, Korea

[†]Central Research Institute, Pigeon Co.

[‡]Ulsan Chemical Co.

(Received February 6, 1996)

요 약. Hydridonitrosyl complex의 촉매 활용 가능성과 반응 mechanism을 조사하기 위하여 RuH(NO)(PPh₃)₃와 RuH(NO)(etp)에 의한 ketone과 aldehyde의 수소화 반응을 연구하였다. 이 촉매들은 ketone과 aldehyde의 수소화 반응에 대하여 촉매 활성을 보이고 있으며, 활성은 기질의 입체장애 및 전자적 요인에 의존하고 있다. 즉, 입체 장애가 적을수록 촉매의 활성이 증가하며, 전자적 요인의 효과는 ketone의 경우 carbonyl carbon의 부분양전하의 양이 증가할수록, aldehyde의 경우는 carbonyl group의 double bond character가 강할수록 반응성이 증대되는 방향으로 나타나고 있다. 이러한 결과는 ketone과 aldehyde의 반응 mechanism이 다름을 반영하고 있다. 한편, RuH(NO)(etp)와 과잉의 PPh₃ 존재下에서 RuH(NO)(PPh₃)₃가 촉매 활성을 보이고 있음은 NO ligand의 결합방식의 변화를 통한 반응경로가 존재함을 확인하고 있다. 과잉의 PPh₃는 촉매와의 몰비가 변함에 따라 작용의 변화(ligand의 해리 방지 → 염기 → ligand)가 나타나며 촉매 활성에 영향을 미치고 있다. 이러한 결과를 이해하기 위하여 각 촉매에 대한 가능한 반응 mechanism을 제시하였다. 한편, 동일한 기질에 있어서 RuH(NO)(etp)의 활성은 항상 RuH(NO)(PPh₃)₃에 비하여 낮았으며 이는 주로 치물의 구조 차이에 기인한 것으로 해석되며, 경쟁반응에 있어서는 olefin의 수소화 반응이 carbonyl group의 수소화 반응보다 선택적으로 진행되고 있다.

ABSTRACT. Catalytic hydrogenation of ketones and aldehydes by RuH(NO)L₃ (L₃: PPh₃, PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂(etp)) was investigated to examine the reaction mechanism and the competence of hydridonitrosyl complexes as catalysts for organic synthesis. RuH(NO)L₃ showed catalytic activity for the hydrogenation and the activities of catalysts were dependent on the steric and electronic factors. The less the steric demands of the substrates become, the more activity the catalysts show. For the electronic effect, the more the partial positive charge on the carbonyl carbon atom in ketones becomes and the more the double bond character of carbonyl group in aldehydes becomes, the more active the catalysts are. These results reflect the difference of reaction mechanisms of two substrates, ketones and aldehydes. Catalytic activities of RuH(NO)(etp) and RuH(NO)(PPh₃)₃ in the presence of extra PPh₃ toward hydrogenation showed the existence of a reaction pathway accompanied with the change of the bonding modes of NO

ligand. The roles of excess PPh_3 change with increase of the mole ratio of PPh_3 to catalysts; prevention of ligand dissociation from complexes \rightarrow bases \rightarrow ligands. The activity of $\text{RuH}(\text{NO})(\text{etp})$ was lower than that of $\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ toward the hydrogenation of the same substrates mainly due to the structural difference. These catalysts showed the selectivity toward olefin hydrogenation over carbonyl groups in the competitive reaction.

서 론

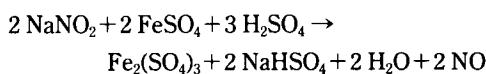
전이금속착물의 유기반응 촉매로서의 응용 가능성 연구와 촉매 반응 mechanism의 이해는 유기금속화학의 주요 연구 분야의 하나이다. 특히, 촉매반응 중 수소화반응(hydrogenation)은 지금까지 가장 많이 연구되고 활용되고 있는 분야 중 하나이다. Alkene의 수소화 반응에서는 많은 hydrido complex, 특히 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 를 포함한 다양한 전이금속착물이 사용되었으며, 이들의 반응 mechanism은 비교적 잘 이해되고 있으며 비대칭 수소화반응(asymmetric hydrogenation)과 같은 반응을 통하여 고부가가치 물질의 합성에 응용하고 있으나 carbonylated organic compound(ketone, aldehyde 등)의 수소화 반응은 상대적으로 잘 연구되고 있지는 않은 실정이다.¹ 보고된 문헌에 따르면 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{L}_2]\text{ClO}_4$ ($\text{L}=\text{PEt}_3$ or peralkylated diphosphine),² $[\text{Co}(\text{dmgh}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + \text{amine}$,³ $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$,⁴ $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}] \pm \text{PPh}_3 + \text{NEt}_3$,⁵ $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{NEt}_3$,⁶ $[\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3]$,⁷ $[\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3]$,⁷ cis-RuCl₂(PTA)⁸ 등의 mononuclear complex와 Rh, Pt cluster complex⁹가 aldehyde 또는 ketone의 수소화반응의 촉매로 유용하며 이들의 반응 mechanism이 조사되었다. 사용된 다양한 전이금속착물들은 대부분 phosphine 배위자를 가지고 있는데 이는 alkyl group의 변화를 통하여 전자적(electronic), 입체적(steric) 성질의 미세변화가 가능하여 착물의 활성에 대한 이들의 영향을 이해하기가 쉬우며, 배위 및 해리가 가역적으로 진행되어 기질(substrate)의 배위가 가능한 불포화된 착물의 생성이 용이하고 반응 후 생성물 해리의 유도가 가능하기 때문에 해석되고 있다. 한편, NO 배위자를 가지고 있는 전이금속착물의 경우, 가변적 배위방식의 변화(linear \leftrightarrow bent)를 통하여 불포화착물의 생성이 가능하기 때문에 phosphine을 가지는 착물과는 다른 경로를 통하여 촉매작용을 할 수 있는 가능성이 있기 때문에 오래전부터 주목을 받아 왔으며 실제로 몇몇

착물은 촉매작용을 보여주고 있다.¹⁰ 그러나 기대와는 달리 상업화가 가능한 촉매의 개발은 지연되고 있는 실정이다. 또한 고리화(chelating) triphosphine ligand를 가지는 착물의 경우, ligand의 해리 가능성성이 적고 분자내 교환반응속도(intramolecular exchange rate) 및 재배열에 대한 타당한 경로의 수를 제한할 수 있는 특성과 고리화 triphosphine의 고리 크기(ring size)가 착물의 미세한 구조적 변화를 유도할 수 있음을 이용¹¹하여 일련의 $\text{RuH}(\text{NO})\text{P}_3(\text{P}_3:$ 고리화 triphosphine)을 합성하여 NO의 결합방식과 구조의 변화에 미치는 배위자의 영향을 보고하였다.¹² 이러한 고리화 phosphine을 가지는 경우에는 해리 가능한 monophosphine을 가지는 착물과는 다른 반응 mechanism이 예상되며 Bianchini 등¹³은 기질의 배위를 도모하기 위하여 쉽게 해리 가능한 H_2 또는 N_2 를 배위자로 갖는 착물의 수소화반응을 연구하였다. 한편, Osborn 등¹⁴은 $\text{RuH}(\text{NO})\text{L}_3(\text{L}: \text{monophosphine})$ 을 합성하고 구조를 확인하였으며 olefin 이성화반응(isomerization)과 수소화 촉매반응에 활성이 있음을 보고하고 있다. 그러나 다른 불포화 화합물의 촉매반응의 체계적 연구 및 반응 mechanism의 연구가 결여되어 있다. 따라서 본 연구에서는 가변적 결합이 가능한 NO 배위자를 가지는 전이금속착물, 특히 hydridonitrosyl complex의 수소화반응 촉매 가능성과 반응 mechanism을 조사하기 위하여 $\text{RuH}(\text{NO})\text{P}_3(\text{P}_3 = \text{PPh}_3, \text{PPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{PPh}_2(\text{etp}: \text{bis}(\text{diphenylphosphinoethyl})\text{phenylphosphine}))$ 를 이용한 불포화 유기화합물의 수소화 반응을 연구하였다.

실 험

실험에 사용한 용매는 문헌¹⁵에 따라 정제하여 사용하였고, $\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$,¹⁶ $\text{RuH}(\text{NO})(\text{etp})$ ¹⁷는 문헌의 방법에 따라 vacuum line을 이용한 Schlenk technique을 이용하여 합성하였다. 이 경우에 있어 NO/NO_2 기체를 얻기 위하여는 아래와 같은 방법¹⁸을

사용하였다.



사용한 유기반응물, PPh_3 , $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, etp 등의 시약은 Aldrich Chemical Co.의 GR급 시약을 구입하여 특별한 언급이 없는 경우를 제외하고는 정제 없이 그대로 사용하였다. 합성된 전이금속착물은 ^1H , ^{31}P { ^1H } NMR(Bruker AM-250 FT NMR spectrometer, TMS와 85% H_3PO_4 를 각각 기준으로 사용)과 IR spectroscopy(Nicolet MX-IE, KBr pellet)를 이용하여 확인하였다.

수소화 반응. 200 mL sus316 재질의 고압반응기에 THF 20 mL와 적당량의 aldehyde 또는 ketone을 촉매(몰비는 500 : 1)와 함께 glove box에서 충진하고 수소를 이용하여 적당한 압력(4, 6, 8기압)으로 하고 oil bath를 이용하여 온도(50, 80, 100, 120 °C)를 유지하면서 magnetic stirrer를 이용하여 교반하면서 반응을 진행시켰다. 반응이 진행되는 도중에 일정시간 간격으로 시료를 취하여 Gas Chromatograph(YoungIn 680D, FID detector)로 분석하였다. Column은 OV-101, carbowax-20, porapak Q 등을 사용하였고, 기질들의 retention time과 ^1H NMR로 생성물을 확인하였다. 반응물과 생성물의

relative weight % 차이가 큰 경우에는 각각의 GC Respond Factor(R_i)를 구하고, 이 값을 생성물과 반응물의 GC yield에 보정하여 반응의 진행 정도를 확인하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 아래의 수소화 반응에 대한 촉매 ($\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuH}(\text{NO})(\text{etp})$)의 활성에 미치는 요인과 반응 mechanism을 조사하였다.

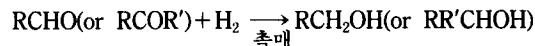


Fig. 1과 2에서는 $\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ 와 acetaldehyde를 사용하여 수소화 촉매반응에 대한 온도와 수소압력의 영향을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 수소압력의 의존성은 크지 않지만 온도가 증가하면 반응성은 급격히 증가하고 있다. 따라서 적당한 양의 수소가 존재하는 경우에는 촉매활성은 온도에 상당히 의존하고 있음을 알 수 있다. Table 1, 2에서는 $\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ 와 $\text{RuH}(\text{NO})(\text{etp})$ 를 사용하여 각종 aldehyde와 ketone를 일정시간(5시간) 동안 수소화 반응한 후의 alcohol로의 전환율을 나타내었다. 이 표들에서 알 수 있듯이 대체로 aldehyde가 ketone에 비하여 반응성이 크며, $\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ 가 $\text{RuH}(\text{NO})$

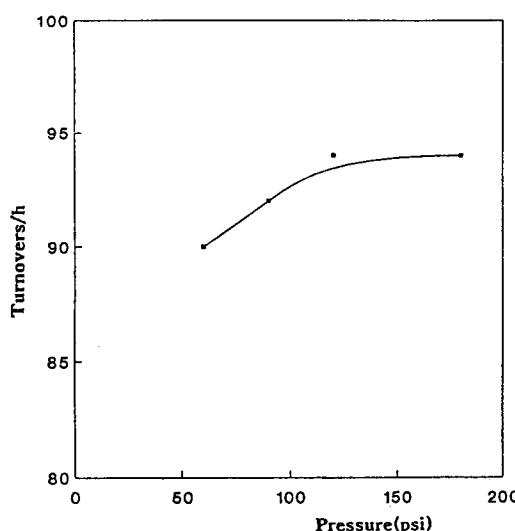


Fig. 1. Dependence of the hydrogenation of acetaldehyde catalyzed by $\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ on pressure.

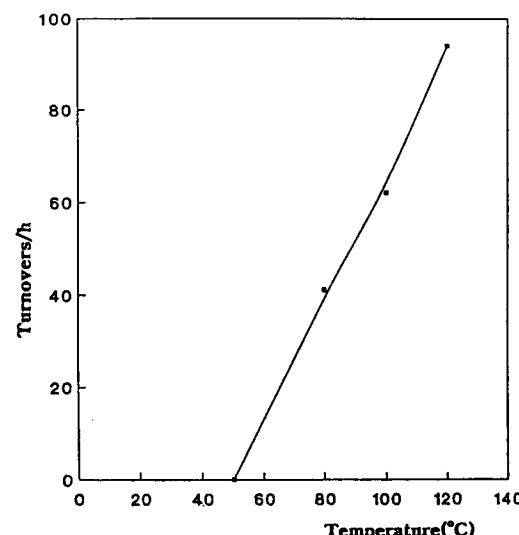


Fig. 2. Dependence of the hydrogenation of acetaldehyde catalyzed by $\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ on temperature.

Table 1. Reduction of various aldehydes with RuH(NO)P₃

Catalyst	: 0.054 mmole
Substrate	: 0.027 mole
Reaction temperature.	: 120 °C
Reaction time	: 5 hr
Hydrogen pressure	: 8 atm
THF	: 20 mL

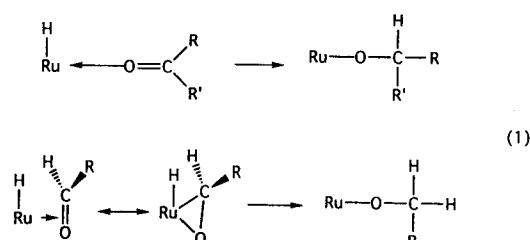
Catalyst	Conversion (%)	
	RuH(NO)(PPh ₃) ₃	RuH(NO)(etp)
PhCHO	79.48	52.54
p-O ₂ NC ₆ H ₄ CHO	—	—
p-MeC ₆ H ₄ CHO	40.09	55.16
MeCHO	93.03	55.30
MeNCO _{Me}	—	—
MeNCOH	—	—
MeNCOPh	—	—

(etp)보다 촉매 활성이 높은 경향을 보이고 있다. Ketone의 낮은 반응성은 근본적으로 입체적 장애요인(steric factor)에 기인하는 것으로 보인다. 즉, ketone은 carbonyl group 주위에 alkyl group이 2개 있는데 비하여 aldehyde의 경우는 하나만 있어 metal center에의 배위가 보다 쉬울 것이며 따라서 반응속도도 증가할 것으로 예상된다. 이러한 경향은 aldehyde의 경우 benzaldehyde의 반응성이 acetaldehyde보다 낮아지고 있으며, ketone의 경우에 있어서 반응성이 한쪽의 alkyl만이 bulky하여지는 경우 우가 양쪽 모두 bulky하여지는 경우에 비하여 커지고 있으며(methylpropylketone 대 diethylketone) 치환기가 커질수록 반응성이 감소하는 경향성과 일치하고 있다고 하겠다(methyl alkylketone: methyl>propyl>i-butyl>phenyl, ethyl alkyl ketone: ethyl>n-butyl). 한편, cyclohexanone의 경우에는 acyclic alkyl ketone에 비하여 매우 낮은 반응성을 보여주고 있는데 이는 cyclic ketone의 경우 metal center 주위의 steric demand에 적응할 수 있는 유연성이 상대적으로 감소함에 있는 것으로 추정된다. 즉, cyclic ketone의 경우는 ring strain 때문에 치환기의 자유회전(free rotation)이 제한되므로 적응 유연성이 감소하며 따라서 metal center에의 배위가 어려워질 것이다. 한편, 반응성에 미치는 electronic effect를

Table 2. Reduction of various ketones with RuH(NO)P₃

Substrate	Catalyst		Conversion (%)
	RuH(NO)(PPh ₃) ₃	RuH(NO)(etp)	
MeCOMe	32.60	25.40	
n-PrCOMe	29.41	28.93	
i-BuCOMe	25.22	10.31	
PhCOMe	21.22	4.04	
p-O ₂ NC ₆ H ₄ COMe	75.99 ^a	67.36	
m-O ₂ NC ₆ H ₄ COMe	62.33	11.33	
p-MeC ₆ H ₄ COMe	19.03	5.24	
m-MeOC ₆ H ₄ COMe	5.42	1.50	
p-MeOC ₆ H ₄ COMe	3.51	—	
EtCOEt	19.78	3.59	
n-BuCOEt	7.64	4.33	
Cyclohexanone	2.14	—	

살펴보기 위하여 para-substituted acetophenone 또는 benzaldehyde를 이용하였다. 이 결과 ketone의 경우 electron withdrawing 능력이 커질수록 반응성이 증가하고 meta-substituted acetophenone의 반응성이 para isomer에 비하여 nitro 화합물은 감소, methoxy 화합물은 증가하고 있다. 반면에 aldehyde의 경우는 치환기의 성질에 상관없이 benzaldehyde에 비하여 반응성이 감소하지만 electron withdrawing 능력이 클수록 반응성의 감소 정도가 커지고 있다. 이러한 결과는 ketone과 aldehyde의 경우가 반응 mechanism이 다를 가능성을 시사하고 있다. 즉, 기질의 배위에 있어서 ketone은 η^1 type으로, aldehyde는 η^2 type으로 각각 다르게 배위됨을 시사하고 있다.



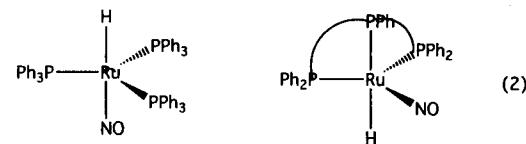
이러한 추정은 위에서 언급한 steric factor를 고려하여도 일관성이 있다. Ketone의 경우, para 위치의 electron withdrawing group은 resonance에 의하여 carbonyl group의 carbon atom과 인접한 phenyl carbon의 partial positive charge(δ^+)를 증가하고 따라서 carbonyl group의 carbon atom의 partial positive charge(δ^+)의 증가를 유도하여 metal로부터의 hydride transfer를 촉진하게 되며, methyl 또는 methoxy group의 경우에는 반대의 반응성이 나타나게 됨을 설명할 수 있다. 또한 meta 위치의 nitro 화합물의 반응성 저하와 methoxy 화합물의 반응성 증가 경향을 같은 방법으로 설명 가능하다. 반면 aldehyde의 경우에는 어떠한 경우에도 carbonyl group의 double bond character를 감소시켜 배위를 어렵게 함으로써 반응성을 감소시키는 것으로 해석할 수 있다. RuH(NO)(etp)를 사용하는 경우에도 위의 경향성은 대체로 유지되고 있으나 RuH(NO)(PPh₃)₃의 경우보다는 반응성이 감소하고 있다. 이러한 반응성은 2가지로 해석이 가능하다. 하나의 관점은 monophosphine의 경우 phosphine의 해리에 의한 기질의 배위가 보다 용이하기 때문이며, 또 다른 관점은 두 화합물의 구조차이에 의한 본질적 반응성의 차이에 기인하기 때문으로 추정된다. 이러한

Table 3. Effect of extra phosphines on the catalytic activity

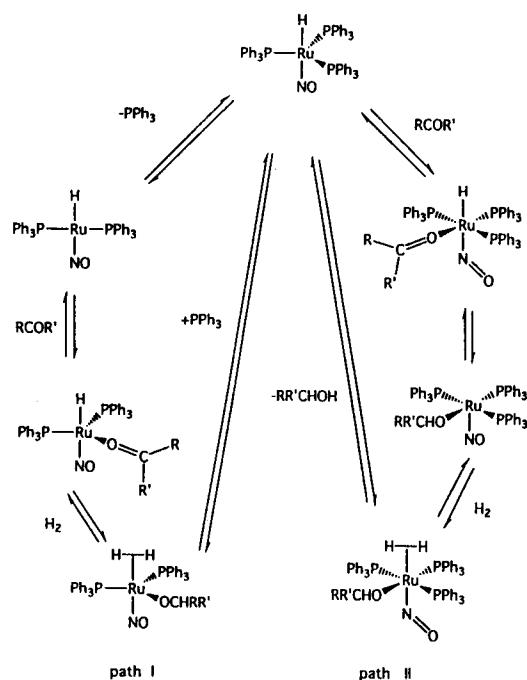
Catalyst		: 0.054 mmole		
Substrate		: 0.027 mole		
Reaction temperature		: 120 °C		
Reaction time		: 5 hr		
Hydrogen pressure		: 8 atm		
THF		: 20 mL		
Mole ratio		Conversion (%)		
(PPh ₃ /RuH (NO)(PPh ₃) ₃)	PhCHO	MeCHO	PhCOMe	n-PrCOMe
0	79.4	93.0	21.2	29.4
3	56.6	98.9 ^a	4.9	4.6
6	87.8	100 ^b	34.2	8.4
12	100	100	10.8	4.8
24	98.5	95.4	9.6	4.3
RuH(NO)(etp)	52.5	55.3	4.0	28.9
PPh ₃ only	7.0	8.9	—	—

^aMole ratio=4, ^b4.5 hr.

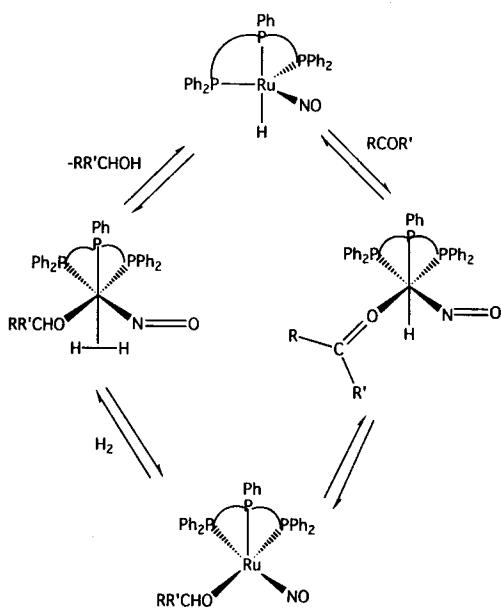
해석 중에서 상대적 중요성을 확인하기 위하여 RuH(NO)(PPh₃)₃에 free PPh₃를 가입하여 반응성의 변화를 조사하였다(Table 3). Propylmethylketone의 경우를 제외하고는 반응성이 감소하다가 증가하고 다시 감소하는 경향을 보여주고 있다. 과잉의 free PPh₃ 존재는 치물의 PPh₃ 해리를 억제하므로 RuH(NO)(etp)의 반응성과 유사할 것으로 예상되지만 실제의 경우 이러한 예상과 일치하지 않음은 본질적 구조 차이에 기인한 것으로 밖에 해석할 수 없다. 실제로 이 두 화합물의 구조는 Eisenberg¹⁹와 Lee 등¹⁸에 의하여 차이가 있음을 보여주고 있으며(식 (2)), Osborn 등¹⁴은 RuH(NO)(etp)의 구조와 유사한 RuH(NO)(PPh₂Me)₃가 olefin 이성화 반응 및 수소화 반응에 대하여 촉매의 활성이 없음을 지적하고 있다.



한편, RuH(NO)(etp) 및 과잉의 PPh₃ 존재하에서의 RuH(NO)(PPh₃)₃가 수소화 반응에 대하여 촉매 활성을 보이는 것은 NO ligand의 결합방식 변화(linear → bent)를 수반한 반응경로가 존재함을 증명하고 있다(Scheme 1, 2). 이 때 반응계에 존재하는 free PPh₃ 양의 변화에 따른 촉매 활성 변화의 가능한 해석 중의 하나는 다음과 같다. 처음의 반응성 감소는 NO ligand 결합방식의 변화를 수반하는 반응경로(path II)의 효율이 PPh₃ 해리가 동반되는 반응경로(path I)보다 떨어지는 것(ligand 해리 방지 역할)으로 해석되며, 그 이후의 활성증가는 PPh₃에 의한 H₂ ligand로부터의 deprotonation(식 (3))에 따른 음전하의 중간체 생성과 reductive elimination 반응에 의한 이 중간체로부터의 alcohol 생성이 용이(전기적으로 중성인 H₂ 중간체에 비하여 음이온이 되면 전자밀도가 풍부하여 reductive elimination이 용이)함에 기인(염기로 작용)하고 그 이상의 PPh₃가 존재하면 경쟁적으로 metal에 배위하여 기질의 배위 자리를 없앰에 기인(ligand로 작용)하는 것으로 추정된다. H₂ ligand의 acidic character²⁰는 이미 잘 알려진 사실이며, Fe(CO)₅ 등이 amine 존재하에서 수소화 반응이 진행되는 과정에서 deprotonation과



Scheme 1.



Scheme 2.

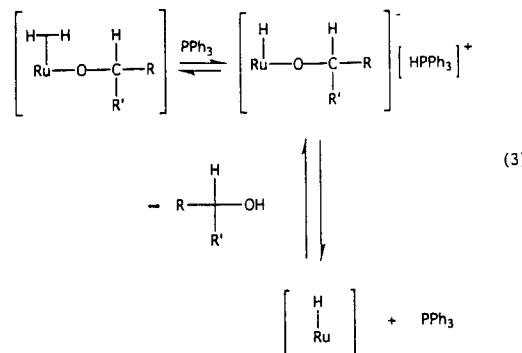
계속된 기질과의 반응에 의한 수소화가 진행되고 있을 가능성을 보고하고 있다.⁶ 반응중간체를 확인하기 위하여 NMR을 이용하는 경우, 수소를 포함한

Table 4. Competitive hydrogenation of mesityl oxide with RuH(NO)(PPh₃)₃

Catalyst	: 0.054 mmole		
Substrate	: 0.027 mole		
Reaction temperature	: 120 °C		
Reaction time	: 5 hr		
Hydrogen pressure	: 8 atm		
THF	: 20 mL		
Products	Conversion(%)		
Time(hr)	Me ₂ C=CHCOMe	Me ₂ CHCH ₂ -COMe	Me ₂ CHCH ₂ -CH(OH)Me
3	34.3	64.7	1.0
4	11.7	86.8	1.5
5	7.0	90.9	2.1
6	4.0	93.4	2.6

^aMole ratio = 4, ^b4.5 hr.

NMR tube의 sealing에 있어 문제가 있으므로 이러한 해석은 증명하기가 쉽지는 않지만 path II의 효율저하보다는 deprotonation에 의한 반응성 증가가 훨씬 크다는 가정하에서 본 연구의 결과가 성립함은 반드시 지적하여야 할 것이다. 그러나 각 경우에 있어서 Ir 촉매 전구체와 phosphine의 존재하에서 이들의 물비에 따라 서로 다른 반응중간체가 제안²¹ 되고 있듯이 별개의 반응 중간체가 참여할 가능성을 완전히 배제하기는 어려운 실정이다.



한편, amide의 경우는 전혀 반응성을 보이지 않고 있는데 이는 우선적으로 질소원자를 통한 배위가 진행되고 질소원자로의 hydride transfer가 어렵기 때문이라고 해석된다. 이러한 경향성은 Rh 촉매를 이용하여 cinnamic acid 유도체의 반응성을 조사하는 과정에서도 보고되고 있다.²² Table 4는 olefin과

carbonyl group을 동시에 가지는 경우 상대적 반응성을 조사한 결과를 수록하였으며 olefin의 선택적 hydrogenation이 진행되고 있음을 알 수 있다. 이는 RuH(NO)(PPh₃)₃가 Ru(0) 카탈리스트로 전자가 풍부하여 π-acceptor인 olefin이 π-donor인 ketone보다 쉽게 배위될 수 있는 경향성에 기인하고 있다고 해석할 수 있을 것이다. 이러한 선택성은 Rh 촉매계에서도 동일하게 나타나지만²² Ir 촉매계²¹와 Ru 촉매계⁸에서는 경우에 따라 carbonyl group의 수소화반응이 선택적으로 나타나기도 한다.²¹

결 론

RuH(NO)(PPh₃)₃와 RuH(NO)(etp)는 ketone과 aldehyde의 수소화 반응에 대하여 촉매 활성을 보이고 있으며, 이들 촉매의 활성을 결정함에 있어서는 기질의 입체장애 및 전자적 요인의 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 즉, 입체 장애가 적을수록, 동일한 입체장애가 작용하는 경우에는 ketone은 carbonyl carbon의 부분 양전하의 양을 증가시킬수록, aldehyde는 carbonyl group의 double bond character가 강할수록 반응성이 증대되고 있다. 이러한 결과는 ketone과 aldehyde의 반응 mechanism이 다름을 알 수 있으며, RhH(NO)(etp)와 과잉의 PPh₃ 존재하에서 RuH(NO)(PPh₃)₃가 촉매 활성을 보이고 있음은 NO ligand의 결합방식의 변화를 통한 반응경로의 존재를 확인하고 있다. 과잉의 PPh₃는 촉매와의 몰비가 변함에 따라 작용의 변화(ligand의 해리 방지 → 염기 → ligand)가 나타나며 촉매 활성에 영향을 미치고 있다. 이러한 결과를 이해하기 위하여 각 촉매에 대한 가능한 반응 mechanism을 제시하였다. 한편, 동일한 기질에 있어서 RuH(NO)(etp)의 활성은 항상 RuH(NO)(PPh₃)₃에 비하여 낮았으며 이는 주로 카탈리스트 구조 차이에 기인한 것으로 해석되며, 경쟁 반응에 있어서는 olefin의 수소화반응이 carbonyl group의 수소화반응보다 선택적으로 진행되고 있음을 보여주고 있다.

인 용 문 헌

- (a) Masters, C. *Homogeneous Transition-metal Catalysis*; Chapman and Hall: London, U. K., 1981.

- (b) Parshall, G. W.; Ittel, S. D. *Homogeneous Catalysis*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1992. (c) Moser, W. R.; Slocum, Jr., D. W. *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions*; American Chemical Society, Advances in Chemistry Series 230, 1992; Chapter 8 and 9.
- (a) Fujitsu, H.; Matsumura, E.; Takeshita, K.; Mochida, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1981**, 1, 2650. (b) Tani, K.; Tanigawa, E.; Tatsumo, Y.; Otsuka, S. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 87.
- Kucharska, M. M.; Tyrluk, S. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1980**, 15, 137.
- Sanchez-Delgado, R. A.; Andriollo, A.; De Ochoa, O. L.; Suarez, T.; Valencia, N. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, 77.
- (a) Toros, S.; Kollar, L.; Heil, B.; Marko, L. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 375. (b) Toros, S.; Kollar, L.; Heil, B.; Marko, L. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 377.
- Marko, L.; Palagyi, J. *Transition Met. Chem.* **1983**, 8, 207.
- Linn, Jr., D. E.; Halpern, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2969.
- Darensbourg, D. J.; Joo, F.; Kannisto, M.; Katho, A.; Reibenspies, J. H.; Daigle, D. J. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 200.
- (a) Cho, B. R.; Laine, R. M. *J. Mol. Catal.* **1982**, 15, 383. (b) Bhaduri, S.; Sharma, K. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 727.
- (a) Collman, J. P.; Hoffman, N. W.; Morris, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 89, 1856. (b) Candlin, J. P.; James, W. H. *J. Chem. Soc.* **1968**, 1856. (c) Hendriksen, D. E.; Meyer, C. D.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 970. (d) Johnson, B. F. G.; Bhaduri, S. *Chem. Commun.* **1973**, 650. (e) Haymore, B. L.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3325. (f) Bhaduri, S.; Johnson, B. F. G. *Trans. Met. Chem.* **1978**, 3, 156. (g) Reed, J.; Eisenberg, R. *Science* **1976**, 184, 568. (h) Hendriksen, D. E.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4642. (i) Butler, J. D.; Davis, D. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2249.
- (a) Dubois, D. L.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3076. (b) Meek, D. W.; Mazanec, T. J. *Acc., Chem. Res.* **1981**, 14, 266.
- Lee, I. M. Ph. D. Dissertation, the Ohio State University, 1989.
- Bianchini, C.; Perez, P. J.; Peruzzini, M.; Zanobini,

- F.; Vacca, A. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 279.
14. Wilson, S. T.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3068.
15. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon, New York, 1988.
16. Bradley, J. S.; Wilkinson, G. *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 73.
17. Lee, I. M.; Meek, D. W.; Gallucci, J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, *13*, 491.
18. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed.; John Wiley & Sons: 1988; Chapter 10.
19. Pierpont, C. G.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1094.
20. (a) Jia, G.; Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 875. (b) Chinn, M. S.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5865. (c) Chinn, M. S.; Heinekey, D. M.; Payne, N. G.; Sofield, C. D. *Organometallics* **1989**, *8*, 1824. (d) Chinn, M. S.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5166. (e) Albeniz, A. C.; Heinekey, D. M.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3632.
21. (a) Farnetti, E.; Pesce, M.; Kaspar, J.; Spogliarich, R.; Graziani, M. *J. Mol. Catal.* **1987**, *43*, 35. (b) Farnetti, E.; Kaspar, J.; Spogliarich, R.; Graziani, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 947.
22. Lin, I. J. B.; Zahalka, H. A.; Alper, H. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1759.