

HYDROFORMYLACJA W ŚRODOWISKU CIECZY JONOWYCH

HYDROFORMYLATION IN IONIC LIQUIDS MEDIUM

Anna M. Trzeciak

*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: anna.trzeciak@chem.uni.wroc.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Zastosowanie cieczy jonowych w reakcji hydroformylacji
2. Reakcje hydroformylacji w układach typu SILP (ang. *supported ionic liquid phase*)
3. Immobilizowane kompleksy karbenowe

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Anna M. Trzeciak ukończyła studia chemiczne na Uniwersytecie Wrocławskim w 1977 r., w 1981 r. obroniła pracę doktorską, której promotorem był prof. J.J. Ziółkowski. Stopień doktora habilitowanego uzyskała w 1991 r., a tytuł profesora w 2000. Obecnie jest profesorem zwyczajnym na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, kieruje Zakładem Dydaktycznym Chemii Nieorganicznej i Zespołem Badawczym Katalizy Homogenicznej. Jej specjalność naukowa to chemia nieorganiczna, chemia koordynacyjna, kataliza homogeniczna i nanokataliza. Jest autorem lub współautorem

135 publikacji i ponad 160 komunikatów konferencyjnych. Należy do American Chemical Society, Royal Society of Chemistry i PTChem. Od 2005 pełni funkcję Prodziekana Wydziału Chemii UWr. ds. Nauki.

ABSTRACT

The hydroformylation reaction was discovered by Otto Roelen in 1938. He studied the side processes occurring during the Fischer-Tropsch synthesis with a cobalt catalyst and found some amounts of aldehydes formed from the olefin and syngas (H_2/CO) [1].

The hydroformylation found application in the chemical industry, mainly for production of *n*-butanal from propene. Aldehydes obtained by propene hydroformylation are subsequently hydrogenated to alcohols, used as solvents. Butanal can also be condensed to C_8 aldehydes and alcohols, 2-ethylhex-2-enal and 2-ethylhexanol, important components for plasticizers such as dioctylphtalate. The hydroformylation reaction can be applied not only for the synthesis of aldehydes but also for other products. In particular, successful synthesis of quaternary carbon centers by hydroformylation has been reported in which the rhodium catalyst was modified with a ligand that serves as a catalytic directing group by covalently and reversibly binding to both the substrate and the catalyst.

Ionic liquids have been recognized as a novel class of solvents which can be successfully used for homogeneous catalysis [4]. Application of ionic liquids, non-aqueous and non-volatile solvents, has made it possible to construct biphasic systems in order to efficiently separate catalysts from organic products. It is also important that the properties of ionic liquids, such as solubility, acidity, or coordination ability, can be tuned by the use of different cations and anions.

In the ideal case, the ionic liquid is able to dissolve the catalyst and displays partial miscibility with the substrate. If the products have negligible miscibility in the ionic liquid, they can be removed by simple decantation, without extracting the catalyst. If the products are partially or totally miscible in the ionic liquid, separation of the products is more complicated [4e, 4h].

The main problem with catalytic systems for hydroformylation containing ionic liquid phase was a significant leaching of the catalyst out of the ionic liquid phase, which can be overcome by modifying neutral phosphane with ionic groups. Examples of such systems are presented in the article.

It was revealed that *N*-heterocyclic carbenes were formed in the biphasic hydroformylation reactions promoted by Rh complexes in an imidazolium ionic liquid [10]. Consequently, reactivity of the *in situ* formed Rh-carbene complexes can strongly influence on the hydroformylation reaction course [11].

The best methodology to perform the hydroformylation reaction would be a flow system in which the catalyst remains in the reactor and the substrates and products flow continuously into and out of the reactor. For the construction of such a system with soluble rhodium catalysts, ionic liquids could be considered as media used for the immobilization of the catalyst. The first example of continuous flow hydroformylation was reported by Cole-Hamilton [19, 20]. Different Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysts have been examined in hydroformylation [15–17]. Interestingly, the neutral ligand can be applied efficiently in a continuous gas-phase SILP process, while in a typical biphasic system containing ionic liquid and organic solvent it would leach into the product phase.

Keywords: catalysis, hydroformylation, ionic liquids; rhodium, *N*-heterocyclic carbene

Słowa kluczowe: kataliza, hydroformylacja, ciecze jonowe, karbeny *N*-heterocykliczne

mylacji zaczynając od katalizatorów kobaltowych do układu dwufazowego z katalizatorem rodowym rozpuszczalnym w wodzie. Ważnym składnikiem najbardziej aktywnych układów katalitycznych, obok związku kobaltu lub rodu, jest użyty w znacznym nadmiarze ligand fosforowy, który uczestniczy w tworzeniu formy aktywnej katalitycznie [2, 3].

Tabela 1. Przemysłowe układy katalityczne do reakcji hydroformylacji.
Table 1. Industrial systems for hydroformylation process.

Firma	Prekursor i aktywna forma katalizatora	Ligand modyfikujący	T(°C) / p(bar)	n/izo
BASF Ruhrchemie	[Co ₂ (CO) ₈] [HCo(CO) ₄]	–	150–180°C 200–300 bar	2–4
Shell	[Co ₂ (CO) ₈] [HCo(CO) ₃ L]	fosfiny	160–200°C 50–150 bar	7
Ruhrchemie	[Rh ₄ (CO) ₁₂] [HRh(CO) ₄]	–	100–140°C 200–300 bar	ok. 1
Union Carbide Davy Powergass Johnson-Matthey LPO	[(acac)Rh(CO) ₂] [(acac)Rh(CO)PPh ₃]	PPh ₃	60–120°C 10–50 bar	ok. 11,5
Ruhrchemie- Rhone-Poulenc	[RhCl(1,3-cod)] ₂ [HRh(CO)(TPPTS) ₃]	TPPTS	110–130°C 40–60 bar	≥ 19

Obecność liganda fosforowego pozwala zwykle na prowadzenie reakcji hydroformylacji w łagodniejszych warunkach ciśnienia i temperatury w porównaniu z układami niemodyfikowanymi. Ponadto poprawia się selektywność reakcji w kierunku aldehydów liniowych.

Jednym z ważnych problemów związanych z technologią procesu hydroformylacji jest uzyskanie efektywnego rozdziału produktów organicznych (aldehydów) od katalizatora. O ile stosunkowo niskowrzące aldehydy C₄ można oddestylować bez zniszczenia katalizatora, o tyle zadanie jest znacznie trudniejsze w przypadku gdy substratami reakcji są wyższe olefiny. Jak dotąd nie uzyskano zadowolających wyników dla wyższych olefin nawet przy zastosowaniu układów dwufazowych wg technologii Ruhrchemie–Rhone–Poulenc [1].

W świetle najnowszych badań dotyczących właściwości cieczy jonowych wydaje się prawdopodobne, że zastosowanie cieczy jonowej jako fazy w której znajduje się katalizator może być alternatywnym sposobem rozwiązania problemu rozdziału w procesie hydroformylacji [4]. Można tutaj rozważać zarówno układy dwufazowe złożone z fazy cieczy jonowej z rozpuszczonym w niej katalizatorem i fazy organicznej jak i układy heterogenizowane, w których katalizator jest rozpuszczony w cienkim filmie cieczy jonowej pokrywającym powierzchnię nośnika.

1. ZASTOSOWANIE CIECZY JONOWYCH W REAKCJI HYDROFORMYLACJI

W idealnym przypadku katalizator jest dobrze rozpuszczalny w cieczy jonowej, która częściowo miesza się także z substratem, w tym przypadku z olefiną. Jeśli produkty (aldehydy) nie rozpuszczają się znacząco w cieczy jonowej to można je łatwo oddzielić przez prostą dekantację bez konieczności ekstrakcji. Trochę bardziej skomplikowany jest rozdział reagentów w przypadku użycia cieczy jonowej, która dobrze miesza się zarówno z substratami jak i z produktami reakcji [4e, 4h].

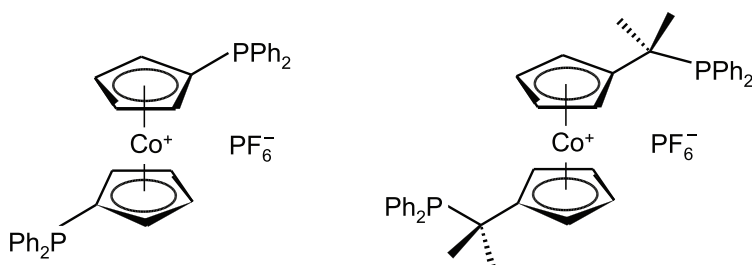
Bogactwo dostępnych cieczy jonowych, których ilość określił Seddon na 10^{14} [4g], wymusza określenie kryteriów, które powinna spełniać ciecz wybrana jako środowisko reakcji hydroformylacji. Jednym z nich może być rozpuszczalność olefiny. Można przewidywać, że olefiny lepiej rozpuszczalne w fazie cieczy jonowej będą w dobrym kontakcie z katalizatorem znajdującym się w tej samej fazie, co powinno ułatwić efektywny przebieg reakcji.

Badania rozpuszczalności 1-heksenu w różnych solach pokazały, że dla ustalonego anionu, np. CF_3CO_2^- , rozpuszczalność wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego znajdującego się w kationie 1,3-dialkiloimidazoliowym [5]. I tak stwierdzono, że 1-heksen rozpuszcza się lepiej w soli 1-heksylo-3-metyloimidazoliowej niż w 1-butylo-3-metyloimidazoliowej. Zauważono także, że ważną rolę odgrywa struktura anionu, przy czym najlepszą rozpuszczalność zanotowano dla soli z fluorowanymi anionami $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ i CF_3COO^- . Obecność grupy metylowej przy atomie węgla C2 w pierścieniu imidazoliowym powodowała spadek rozpuszczalności 1-heksenu, natomiast nie zaobserwowano istotnej różnicy między rozpuszczalnością 1-heksenu w solach imidazoliowych i pirydyniowych. Dla takiego samego kationu, np. 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, rozpuszczalność 1-heksenu wzrastała w zależności od anionu zgodnie z szeregiem: $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{CF}_3\text{CO}_2^- < \text{NTf}_2^-$ (NTf_2^- = bis(trifluorometylo)sulfonamid). Warto zauważyć, że w 1 g cieczy jonowej można rozpuścić od $1 \cdot 10^{-2}$ do $6 \cdot 10^{-2}$ g 1-heksenu [5].

Związek pomiędzy rozpuszczalnością 1-heksenu w cieczy jonowej a szybkością reakcji hydroformylacji pokazano dla katalizatora $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ stosowanego w obecności soli sodowej monosulfonowanej tryfenylofosfiny. Stwierdzono, że im lepsza rozpuszczalność 1-heksenu w cieczy jonowej tym większa szybkość reakcji wyrażona jako TOF (min^{-1}), ($\text{TOF} = [\text{mol aldehydów}]/[(\text{mol Rh})(\text{min})]$). Najefektywniej reakcja hydroformylacji przebiegała w $[\text{bmim}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$, (bmim = kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy) a wymywanie rodu z fazy cieczy jonowej do fazy organicznej określono na mniej niż 2% [5].

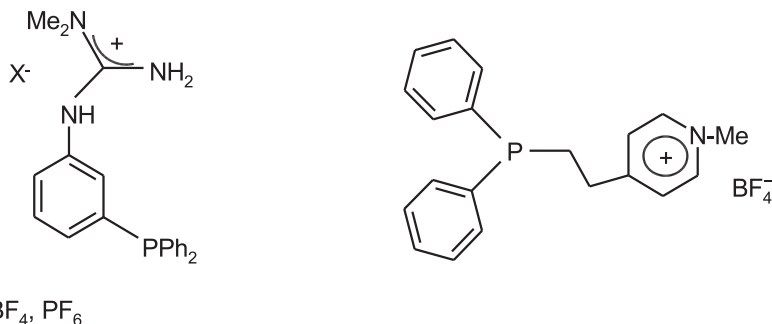
Pierwsze próby przeprowadzenia reakcji hydroformylacji 1-pentenu katalizowanej przez $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ z dodatkiem fosfin w środowisku cieczy jonowych z kationem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym, przedstawił Chauvin w roku 1995 r. [6]. W reakcjach zastosowano różne fosfiny, jednak nie uzyskano takich układów, w których aktywność i selektywność byłyby zadowalające, a równocześnie katalizator pozostawał wyłącznie w fazie cieczy jonowej. Na przykład zastosowanie

PPh_3 powodowało znaczące wymywanie rodu z cieczy jonowej do fazy organicznej. W tym przypadku aktywne formy katalizatora znajdowały się w obu fazach, co utrudniało ocenę wpływu rozpuszczalnika na przebieg reakcji. Pokazano, że reakcje hydroformylacji w cieczach jonowych biegły szybko, ale wadą tych układów były znaczące straty katalizatora spowodowane jego przechodzeniem z fazy cieczy jonowej do fazy organicznej. Rozwiązanie tego problemu, zaproponowane przez Salzera i Wasserscheida, polegało na zastąpieniu obojętnej fosfiny jonową fosfiną [7]. Oczekiwano, że koordynacja jonowej fosfiny do katalizatora spowoduje obniżenie jego rozpuszczalności w niepolarniej fazie organicznej. Zaproponowane fosfiny były pochodnymi kobaltocenu i testowano je w hydroformylacji 1-oktenu (Rys. 2). Co ciekawe, selektywność reakcji wyrażona wartością *n/izo* wynosiła 16,2 dla fosfiny fenylowej, a tylko ok. 3 dla fosfiny z podstawnikami alkilowymi, czyli podobnie jak w obecności chelatowych fosfin diaryloalkilowych, które także umożliwiają otrzymanie stosunkowo niskich selektywności.



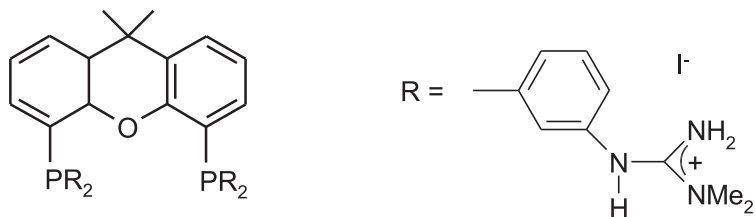
Rysunek 2. Bidentne ligandy z fragmentem kobaltoceniowym.
Figure 2. Bidentate ligands with a cobaltocenium backbone.

Inną próbą rozwiązania problemu wymywania katalizatora z fazy cieczy jonowej była modyfikacja fosfiny grupami guanidyniowymi lub pirydyniowymi [5]. Rzeczywiście przy zastosowaniu fosfiny guanidyniowej ilość rodu stwierdzona w fazie organicznej wynosiła tylko 0,8% początkowej ilości użytej do hydroformylacji w środowisku $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ (Rys. 3).



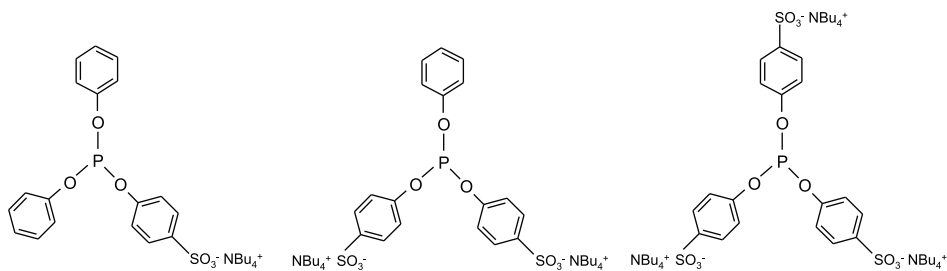
Rysunek 3. Trifenylfosfina modyfikowana grupami guanidyniowymi i pirydyniowymi.
Figure 3. Triphenylphosphine modified with guanidinium and pyridinium groups.

Wydajność tej reakcji wynosiła 74–78%, a *n/izo* było równe ok. 4. Przy użyciu pochodnej pirydynieowej otrzymano 96% aldehydów, ale wymywanie rodu także było większe i wynosiło ok. 2%. Grupę guanidyniową wykorzystano także do modyfikacji difosfinowego liganda Xantphos, zastosowanego następnie wraz z kompleksem rodu do hydroformylacji 1-oktenu [8] (Rys. 4). Reakcję prowadzono w [bmim][PF₆] w 10 kolejnych cyklach uzyskując *n/izo* 19–24, co jest typową wartością dla katalizatora rodowego z fosfinami na bazie ksantenu. Najważniejsze jednak było to, że w produktach nie stwierdzono rodu, co wskazywało na udaną immobilizację katalizatora w cieczy jonowej.



Rysunek 4. Difosfina ksantenowa modyfikowana grupą guanidyniową.
Figure 4. Guanidine modified xanthene ligand.

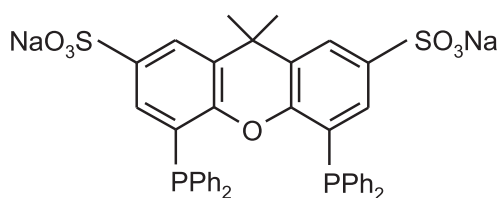
W reakcjach hydroformylacji stosowane są przeważnie ligandy fosfinowe, a znacznie rzadziej fosforany(III), co jest związane z ich większą podatnością na hydrolizę i nietrwałością w obecności aldehydów i alkoholi. W tym kontekście ważnym rezultatem było stwierdzenie, że fosforany(III) z jonowymi podstawnikami w pierścieniu fenylowym nie ulegają rozkładowi w środowisku [bmim][PF₆] [5] (Rys. 5). Dodatkową zaletą zastosowania tak zmodyfikowanych fosforanów była dobra selektywność reakcji hydroformylacji, wyrażona wartością *n/izo* 12,6, czyli znacząco wyższą niż przy użyciu fosfin. Niestety, podczas recyklingu zaobserwowano pewien spadek aktywności katalitycznej, prawdopodobnie związany z częściowym rozkładem katalizatora rodowego.



Rysunek 5. Fosforan tryfenylowy modyfikowany grupami jonowymi.
Figure 5. Triphenylphosphite modified with ionic groups.

Modyfikacje polegające na wprowadzeniu sulfonianowych grup jonowych do ligandów fosforowych w celu uzyskania katalizatora rodowego rozpuszczalnego

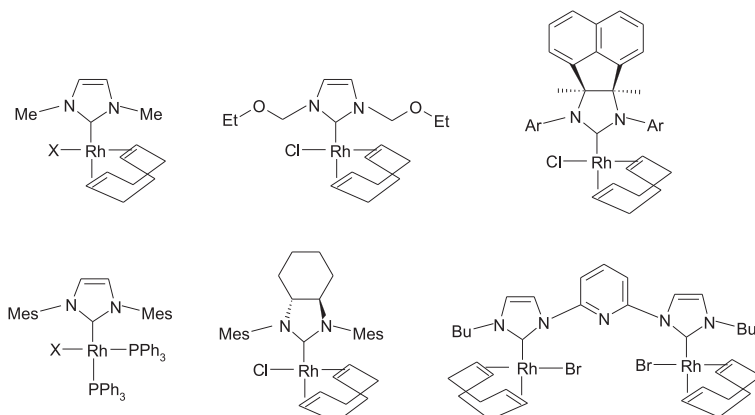
w cieczy jonowej okazały się skuteczne nie tylko w przypadku fosforanu(III), ale także innych fosfin. Ciekawym przykładem było zastosowanie sulfonowanej fosfiny Xantphos, przeznaczonej oryginalnie do konstrukcji układów dwufazowych z wodą jako fazą, w której rozpuszczony jest katalizator. Sulfonowany Xantphos użyto jako ligand modyfikujący katalizator rodowy w reakcji hydroformylacji wyższych olefin, C_8-C_{14} prowadzonej w [bmim][PF₆] [9] (Rys. 6). Uzyskano dobrą selektywność, a *n/izo* wynosiło 13,1. Co ciekawe, selektywność była niższa kiedy użyto hydrofilowej cieczy jonowej [bmim][BF₄]. Także wprowadzenie wody jako drugiego rozpuszczalnika obok [bmim][PF₆] spowodowało obniżenie *n/izo* do wartości 1,7. Tak różne wyniki reakcji katalitycznej można wiązać z różną rozpuszczalnością substratów i produktów, a także z tworzeniem kilku form katalizatora, które wykazują różną aktywność działając z różną szybkością.



Rysunek 6. Sulfonowana difosfina xantphos.

Figure 6. Sulfonated xantphos.

Jedną z form katalizatora rodowego, którą należy tu brać pod uwagę jest kompleks karbenowy, w którym ligandem jest karben *N*-heterocykliczny utworzony w wyniku deprotonacji kationu imidazoliowego (Rys. 7). Rzeczywiście, tworzenie kompleksów karbenowych *in situ* w układzie reakcyjnym potwierdzono metodą IR [10]. W ostatnich latach ukazały się liczne publikacje poświęcone badaniom aktywności kompleksów karbenowych w reakcji hydroformylacji [11].

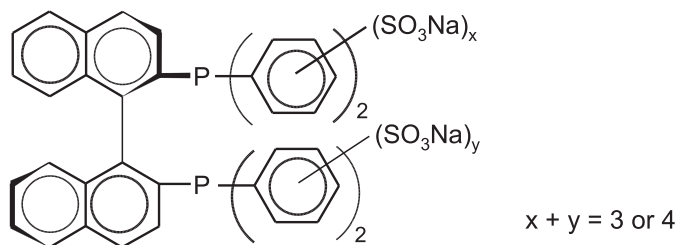


Rysunek 7. Przykłady kompleksów karbenowych Rh(I) zastosowanych jako katalizatory w reakcji hydroformylacji.

Figure 7. Rh(I) – carbene complexes applied as catalysts of hydroformylation.

Sulfonowaną difosfinę Xantphos wykorzystano także w innych reakcjach hydroformylacji, m.in. 1-decenu i 1-oktadecenu uzyskując bardzo wysokie *n/izo* równe odpowiednio 61 i 49 [10].

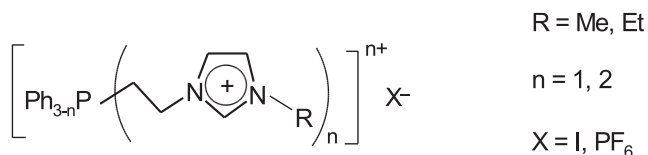
Sulfonowana difosfina zawierająca fragment binaftyłowy znalazła zastosowanie w asymetrycznej hydroformylacji octanu winylu w cieczy jonowej [bmim][BF₄] [12] (Rys. 8). Nadmiar enancjomeryczny (ee) uzyskany w tej reakcji zależał od ilości użytej fosfiny i wynosił 20% przy stosunku fosfiny do rodu poniżej 1 i wzrastał do 59,8 kiedy użyto fosfinę w 3-krotnym nadmiarze. Katalizator rozpuszczony w [bmim][BF₄] odzyskiwano 6-krotnie i nie zaobserwowano znaczącej zmiany aktywności katalitycznej.



Rysunek 8. Sulfonowany (R)-2,2,-bis(difenylofosfino)-1,1,-binaftył.
Figure 8. Sulfonated (R)-2,2,-bis(diphenylphosphino)-1,1,-binaphthyl.

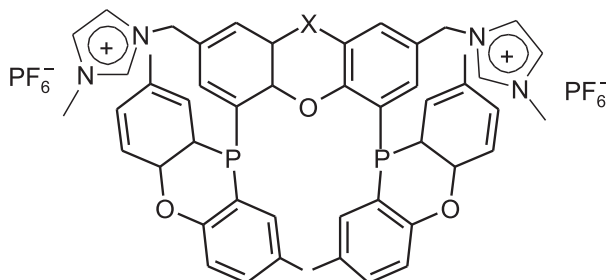
Inną metodą prowadzącą do ligandów fosforowych rozpuszczalnych w cieczach jonowych jest wprowadzenie podstawnika imidazoliowego. Uzyskane w ten sposób fosfiny są związkami jonowymi a tworzone przez nie kompleksy rodu mają charakter soli i powinny dobrze rozpuszczać się w cieczach jonowych.

Difenylofosfina z grupą 1-butylo-3-metyloimidazoliową została zastosowana w hydroformylacji 1-oktenu z prekursorem Rh(acac)(CO)₂ (Rys. 9). W reakcji prowadzonej w [bmim][PF₆] uzyskano *n/izo* 2,8 i co ważne, nie zauważono znaczącego wymywania rodu do fazy organicznej [13].



Rysunek 9. Fosfina modyfikowana grupą imidazoliową.
Figure 9. Phosphine modified with imidazolium function.

Ciekawą modyfikację liganda Xantphos zaproponował van Leeuwen, który wprowadził dwie grupy imidazoliowe w pozycjach 2 i 7 szkieletu ksantenowego [14] (Rys. 10). Oczekiwano, że obecność podstawników w tych peryferyjnych miejscach nie powinna wpłynąć na selektywność reakcji, a tylko na rozpuszczalność liganda a w konsekwencji także katalizatora w cieczy jonowej.



Rysunek 10. Difosfina typu xantphos z grupami imidazoliowymi.

Figure 10. Xantphos substituted with imidazolium groups.

Te przewidywania okazały się słuszne i w reakcji hydroformylacji 1-oktenu otrzymano wartość *n/izo* na poziomie 38–55 w siedmiu kolejnych cyklach katalitycznych przeprowadzonych w [bmim][PF₆]. Ponadto, analiza ICP nie wykazała obecności ani rodu ani fosforu we frakcjach aldehydowych. Szczegółowe badania doprowadziły do określenia optymalnych warunków tej reakcji, przy czym okazało się, że korzystne jest niskie stężenie katalizatora, 1,7 mM, a najlepszą cieczą jonową jest [bmim][PF₆] [14]. W tym miejscu warto zauważyć, że do projektowania ligandów fosforowych przeznaczonych do reakcji hydroformylacji w środowisku cieczy jonowych często wykorzystuje się wcześniejsze wnioski wynikające z badań hydroformylacji w rozpuszczalnikach organicznych. Szczególnie obiecujące są tutaj fosfiny zawierające fragment ksantenowy, szeroko badane szczególnie z zespołu prof. van Leewena, które użyte wraz z prekursorem rodowym pozwalają na otrzymanie selektywności *n/izo* nawet powyżej 50. Nic więc dziwnego, że poszukując ligandów do reakcji hydroformylacji w cieczach jonowych próbuje się wykorzystać te najlepsze ligandy wprowadzając do nich podstawniki jonowe. Spośród możliwych grup jonowych logicznym wyborem są z kolei grupy imidazoliowe, które powinny ułatwiać rozpuszczenie fosfiny w cieczach jonowych.

2. REAKCJE HYDROFORMYLACJI W UKŁADACH TYPU SILP (ANG. SUPPORTED IONIC LIQUID PHASE)

W 2002 r. Mehnert zaproponował nową koncepcję prowadzenia reakcji hydroformylacji nazwaną SILC (ang. *supported ionic liquid catalysis*) [15]. Sposób ten, przedstawiony schematycznie na Rysunku 11 polega na użyciu zmodyfikowanego nośnika pokrytego monowarstwą związanych kowalencyjnie fragmentów cieczy jonowej. Jeśli taki nośnik zostanie następnie potraktowany cieczą jonową kolejne cząsteczki układają się na powierzchni tworząc warstwę, w której może się rozpuścić katalizator homogeniczny. Mimo, że w reakcji katalitycznej bierze udział nośnik, katalizator rozpuszczony w warstwie cieczy jonowej ma właściwości katalizatora homogenicznego.

cechą katalizatorów tego typu jest obecność cieczy jonowej o dużej polarności i niskiej lotności, co jest istotną różnicą w stosunku do układów SAP (ang. *supported aqueous phase*) [16]. Ponadto, dobra dyspersja cieczy jonowej jako i katalizatora, sprzyja efektywnemu wykorzystaniu cieczy jonowej jako i katalizatora, który jest zwykle dość kosztownym związkiem. Mimo licznych zalet układy typu SILP mogą być stosowane przede wszystkim do reakcji w fazie gazowej. Jest to związane z wymywaniem katalizatora w reakcjach prowadzonych w fazie ciekłej, gdzie nawet niewielka rozpuszczalność cieczy jonowej w fazie substratów i reagentów może spowodować usunięcie katalizatora z nośnika.

Rodowe katalizatory typu SILP z ligandami fosforowymi immobilizowano na różnych nośnikach, np. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o powierzchniach właściwych od 100 do 309 m^2/g [16]. Najlepsze wyniki w hydroformylacji propenu uzyskano z katalizatorem naniesionym na TiO_2 o największej powierzchni właściwej, który nie ulegał dezaktywacji w ciągu 55 h. Te badania pozwoliły zauważyć, że nośniki o małej objętości porów i małej powierzchni właściwej, np. Al_2O_3 czy ZrO_2 , umożliwiają otrzymanie mniej aktywnych katalizatorów. Kolejną ważną obserwacją dotyczyła wpływu fosfiny, który badano dla serii katalizatorów SILP naniesionych na SiO_2 . Zbadano trzy ligandy, mono- i difosfinowe i otrzymano 47–74% aldehydu liniowego przy zastosowaniu monofosfin i aż 94–96% kiedy użyto sulfonowaną difosfinę Xantphos. Zwiększanie stężenia fosfiny powodowało obniżenie aktywności i wzrost selektywności wyrażonej jako *n/izo*. Optymalny nadmiar liganda w stosunku do rodu określono na $L/\text{Rh} = 10$. Wraz ze wzrostem stężenia cieczy jonowej ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$), aktywność katalityczna obniżała się, co można skorelować ze zmniejszaniem objętości porów nośnika przy zwiększaniu ilości cieczy jonowej. Natomiast rodzaj cieczy nie wpływał znacząco na wyniki katalityczne i podobne wydajności reakcji uzyskano z $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ oraz z $[\text{bmim}][\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{O-SO}_3]$. W efekcie przeprowadzonych badań wykazano, że katalizator rodowy z fosfiną sulfonowaną Xantphos naniesiony na krzemionkę jest trwały i może być stosowany do hydroformylacji propenu w czasie ponad 200 h bez straty aktywności [16].

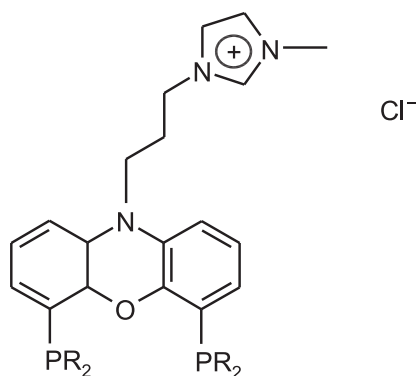
W dalszych badaniach pokazano, że ten sam katalizator można zastosować w procesie ciągłym hydroformylacji 1-butenu, przy czym wyniki były nawet lepsze niż w hydroformylacji propenu [17].

W procesie ciągłej hydroformylacji mieszaniny olefin C_4 zastosowano podstawiony ligand di-fosforanowy z katalizatorem rodowym typu SILP zawierającym ciecz jonową $[\text{emim}][\text{NTf}_2]$ (emim = kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy). Dodatkowo układ katalityczny zmodyfikowano dodatkiem związku wychytującego ślady wody (BTPS), (BTPS = bis(2,2,6,6-tetrametylo-4-piperydylo)sebacynian) co pozwoliło utrzymać stałą aktywność katalizatora w ciągu ponad 30 dni [18].

Ciągły proces hydroformylacji 1-oktenu został przedstawiony przez Cole-Hamiltona. W układzie tym zastosowano katalizator typu SILP w kombinacji z nadkrytycznym CO_2 (scCO_2), użytym do transportu gazów reakcyjnych [19]. Katalizator był zbudowany z $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ i cieczy jonowych $[\text{prmmim}][\text{Ph}_2\text{P}(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$

(prnim = kation 1-propylo-3-metyloimidazoliowy) oraz [octmim][NTf₂] (octmim = kation 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy) naniesionych na krzemionkę. Typowa wartość *n/izo* wynosiła ok. 3. Co ciekawe, wyniki katalityczne nie zależały praktycznie od ilości cieczy jonowej naniesionej na nośnik i blisko 100% konwersję uzyskano w obecności zarówno 14 jak i 44% cieczy jonowej. Głównym czynnikiem wpływającym na szybkość reakcji okazała się szybkość przepływu substratów. Katalizator był stabilny przez 40 h, zachowując stałą aktywność TOF 500 h⁻¹. Co ważne, scCO₂ spełniał w tym układzie bardzo pozytywną rolę, ponieważ umożliwiał oddzielenie od katalizatora wszystkich produktów reakcji, także produktów kondensacji aldolowej.

Udoskonalenie tego układu tak, aby uzyskać wyższą selektywność *n/izo*, czyli zwiększyć wydajność *n*-aldehydu, było przedmiotem dalszych badań [20]. Pozytywny efekt, czyli wzrost wartości *n/izo* do ok. 40, uzyskano w wyniku zastosowania liganda typu Nixantphos, podstawionego grupą imidazoliową (Rys. 13).



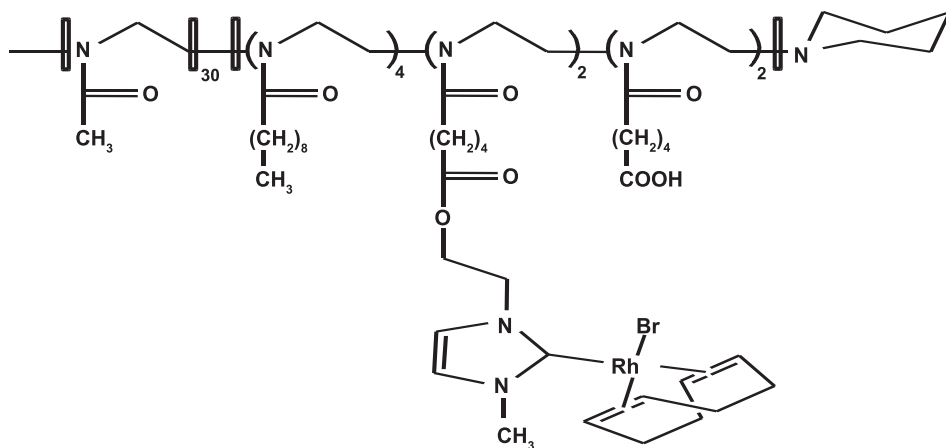
Rysunek 13. Ligand typu nixantphos z grupą imidazoliową.
Figure 13. Nixantphos ligand with imidazolium tag.

W trakcie badań zaobserwowano obniżenie aktywności układu wskutek działania śladów tlenu, jednak dodatek fosfiny w formie cieczy jonowej, [prnim][TPPMS] (TPPMS = monosulfonowana tryfenylofosfina) znakomicie przedłużył trwałość katalizatora. Wprawdzie w obecności obu fosfin selektywność *n/izo* wynosiła ok. 16, ale układ był trwały i aktywny przez 30 h. Ze względu na trwałość a także selektywność i aktywność przedstawiony układ może być atrakcyjny do zastosowania przemysłowego w hydroformylacji wyższych olefin.

3. IMMOBILIZOWANE KOMPLEKSY KARBENOWE

Oprócz katalizatorów typu SILP w reakcji hydroformylacji zastosowano także katalizatory immobilizowane na funkcjonalizowanych nośnikach polimerowych.

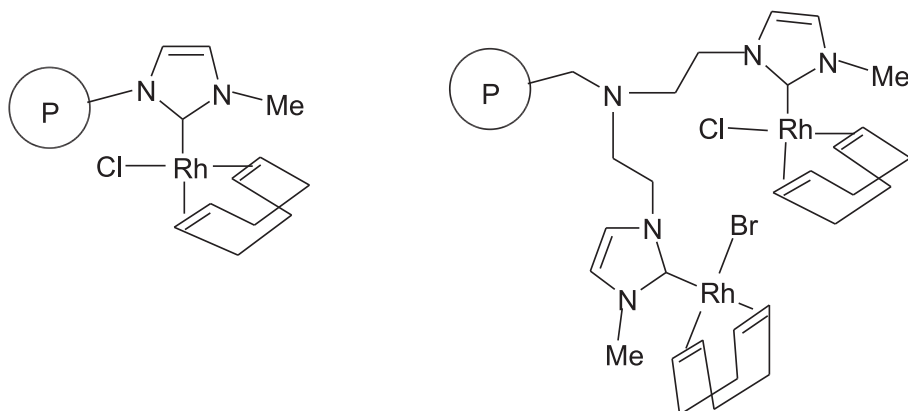
Kompleks rodu immobilizowano na rozpuszczalnym w wodzie polimerze funkcjonalizowanym grupami karboksylowymi [21]. Do wiązania z nośnikiem wykorzystano reakcję estryfikacji grup karboksylowych grupami hydroksylowymi w ligandzie karbenowym (Rys. 14). Tak otrzymany katalizator użyto do hydroformylacji 1-oktenu w układzie dwufazowym, z wodą jako fazą zawierającą katalizator. Po zakończeniu reakcji fazę organiczną oddzielono przez dekantację, a katalizator użyto ponownie z nową porcją 1-oktenu. Reakcję powtórzono czterokrotnie uzyskując maksymalną wartość TOF 2360 h⁻¹. Straty rodu podczas recyklingu oszacowano na ok. 2,7%.



Rysunek 14. Katalizator związany polimerem rozpuszczalnym w wodzie.

Figure 14. Rhodium catalysts bonded to the water soluble polymer.

Karbenowe kompleksy rodu immobilizowane na żywicy Merrifielda zastosowano w hydroformylacji 1-heksenu bez rozpuszczalnika [22] (Rys. 15). Najlepsze wyniki uzyskano kiedy katalizatory te stosowano z dodatkiem P(OPh)₃ lub P(OCH₂CF₃)₃. Selektyność *n/izo* wynosiła wtedy ponad 7, a TOF do 1400 h⁻¹. Katalizatory były trwałe i można było je stosować kilkakrotnie, chociaż dla zachowania wysokiej aktywności i selektywności konieczne było dodawanie w każdym cyklu nowej porcji liganda fosforowego.



Rysunek 15. Karbenowe katalizatory rodowe immobilizowane na polimerach.
Figure 15. Rh(I) – carbene catalysts immobilized on polymers.

PODSUMOWANIE

Badania nad wykorzystaniem cieczy jonowych w reakcji hydroformylacji doprowadziły do opracowania układów, które spełniają wymagania stawiane procesom przemysłowym. Szczególnie obiecujące wydaje się połączenie w tych układach cieczy jonowych jako fazy zawierającej katalizator z scCO_2 jako fazą transportującą substraty i produkty organiczne. W tej wersji proces może znaleźć zastosowanie do hydroformylacji zarówno krótszych jak i dłuższych olefin. Dotychczasowe technologie, w tym technologia Ruhrchemie-Rhone-Poulenc, nie są stosowane w instalacjach przemysłowych dla olefin dłuższych niż C_4 . Ciecze jonowe są atrakcyjne przede wszystkim ze względu na znikomą lotność, co sprawia, że nie powodują zanieczyszczenia atmosfery w odróżnieniu od większości rozpuszczalników organicznych. Problemem pozostaje opracowanie wydajnych i bezpiecznych sposobów wytwarzania cieczy jonowych a także poznania ich ewentualnej toksyczności w środowisku. Zagadnienia te są przedmiotem intensywnych badań w wielu zespołach na świecie i można oczekiwać, że wkrótce ewentualne zagrożenia związane z cieczami jonowymi będą dobrze poznane.

Warto także zwrócić uwagę na fakt, że ciecze jonowe nie są obojętnymi rozpuszczalnikami, a wręcz przeciwnie, mogą reagować ze składnikami układu katalizacyjnego, w tym także z katalizatorem. Najbardziej reaktywne są sole imidazoliowe, które w reakcji ze związkami metali mogą tworzyć kompleksy karbenowe. Reaktywność kompleksów metali z karbenami *N*-heterocyklicznymi jest przedmiotem intensywnych badań w ostatnich latach, co już zaowocowało odkryciem nowych, aktywnych i selektywnych katalizatorów, także dla reakcji hydroformylacji.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] a) *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Two Volumes*, B. Cornils, W.A. Herrmann Eds. Vol. 1, p. 27, VCH Weinheim, 1996; b) B. Cornils [w:] *New Syntheses with Carbon Monoxide*, J. Falbe Ed., Springer Berlin, 1980; c) *Rhodium Catalysed Hydroformylation*, P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver Eds. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2000; d) I. Thatchenko [w:] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, A.G.F. Stone, W.E. Abel, Eds., Pergamon Oxford, 1982; e) W.G. Parshall, S.D. Ittel, *Homogenous Catalysis: The Application and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1992; f) *Metal Catalysis in Industrial Organic Processes*, Ed. G.P. Chiusoli, P.M. Maitlis, PSC Publishing, 2006; g) *Homogeneous Catalysis. Mechanisms and Industrial Application*, S. Bhaduri, D. Mukesh, Wiley-Interscience, 2000; h) *Transition Metals for Organic Synthesis. Building Blocks and Fine Chemicals*, Ed.: M. Beller, C. Bolm, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004; i) M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **104**, 17; j) A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190-192**, 883; k) B. Breit, W. Seiche, *Synthesis*, 2001, 1.
- [2] F. Hebrard, P. Kalck, *Chem. Rev.*, 2008, **109**, 4272.
- [3] a) D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 3133; b) D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 2660; c) C.K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 2753.
- [4] a) M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1474; b) S. Lee, *Chem. Commun.*, 2006, 1049; c) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **182**, 419; d) P. Wasserscheid, T. Welton Eds., *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & co. KGaA, Weinheim, 2003; e) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 3772; f) S. Chowdhury, R.S. Mohan, J.L. Scott, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 2263; g) N.V. Plechhova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123; h) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morran, *Appl. Catal. A: General*, 2010, **373**, 1.
- [5] F. Favre, H. Olivier-Bourbigou, D. Commereuc, L. Saussine, *Chem. Commun.*, 2001, 1360.
- [6] a) Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech*, 1995, **25**, 26; b) Y. Chauvin, L. Musmann, H. Olivier-Bourbigou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2698.
- [7] C.C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Organometallics*, 2000, **19**, 3818.
- [8] P. Dierkes, S. Ramdeehul, L. Barloy, A. De Cian, J. Fischer, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 3116.
- [9] J. Dupont, S.M. Silva, R.F. de Souza, *Catal. Lett.*, 2001, **77**, 131.
- [10] J.D. Scholten, J. Dupont, *Organometallics*, 2008, **27**, 4439.
- [11] a) J.M. Praetorius, C.M. Crudden, *Dalton Trans.*, 2008, 4079; b) S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S.P. Nolan, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3612; c) A.S. Veige, *Polyhedron*, 2008, **27**, 3177; d) W. Gil, A.M. Trzeciak, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 473.
- [12] C. Deng, G. Ou, J. She, Y. Yuan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **270**, 76.
- [13] K.W. Kottsieper, O. Stelzer, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **175**, 285.
- [14] R.P.J. Bronger, S.M. Silva, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Dalton Trans.*, 2004, 1590.
- [15] C.P. Mehnert, R.A. Cook, N.C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12932.
- [16] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Chem.*, 2006, 695.
- [17] M. Haumann, K. Dentler, J. Joni, A. Riisager, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 425.
- [18] M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 4492.

- [19] U. Hintermair, G. Zhao, C.C. Santini, M.J. Muldoon, D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.*, 2007, 1462.
- [20] T.E. Kunene, P.B. Webb, D.J. Cole-Hamilton, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1476.
- [21] M.T. Zarka, M. Bortenschlager, K. Wurst, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Organometallics*, 2004, **23**, 4817.
- [22] W. Gil, K. Boczoń, A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, E. Garia-Verdugo, S.V. Luis, V. Sans, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **309**, 131.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 października 2011