

# 离子液体两相不对称氢甲酰化催化反应的研究

邓昌晞, 杨 勇, 袁友珠<sup>1)</sup>

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学 化学化工学院 化学系, 福建 厦门 361005)

**摘 要:** 从 (R)-BINAP 出发制备水溶性磺酸钠盐配体 (R)-BINAPS, 采用离子液体 [BMIM]BF<sub>4</sub> 和 [BMIM]PF<sub>6</sub> 为介质, 实现其 Rh 配合物对乙酸乙烯酯的两相不对称氢甲酰化反应. 实验结果表明, 在以 [BMIM]BF<sub>4</sub> 为介质的乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应中, 该催化剂在温和条件下显示出高于相应均相体系的产物 ee 值和异构醛选择性, 并在 6 次循环使用中, 反应产物的 ee 值、选择性和转化率均无明显改变; 在离子液体体系中添加适当的甲苯时, 油性配体 (R)-BINAP 与 Rh 组成的配合物催化剂亦可形成类似的两相反应体系, 但其活性和选择性在重复使用中呈明显下降趋势. 本文还考察了溶剂体系、膦铑比、温度、压力、时间等的影响, 并尝试苯乙烯的两相不对称氢甲酰化反应.

**关 键 词:** 离子液体; (R)-BINAP; 不对称氢甲酰化; 水溶性铑膦配合物; 两相催化; 乙酸乙烯酯

**中图分类号:** O643.32

**文献标识码:** A

在研究烯烃不对称氢甲酰化催化反应的文献中, 已报道了不少出色的手性配体, 尤其如 2005 年 Dow 化学公司科学家们报道的高活性、高区域选择性和高手性选择性的双齿膦烷-铑催化剂体系, 引人瞩目<sup>[1, 2]</sup>. 然而, 由于手性配体的合成路线冗长复杂、价格高昂, 研究和开拓两相手性催化反应体系无疑具有理论和实际意义. 过去 20 余年, 在诸如水-有机、氟溶剂-有机、温控相转移、以及离子液体-有机等两相体系中的包括烯烃氢甲酰化反应在内的催化反应, 随着绿色化学的发展, 已成为研究热点<sup>[3]</sup>, 但对于烯烃两相不对称氢甲酰化催化反应的研究报道, 却明显较少<sup>[4~6]</sup>. 将油性膦配体经磺酸化制成水溶性配体, 并与铑组成配合物用于烯烃两相不对称氢甲酰化催化反应的研究, 成功的例子亦不多见<sup>[6]</sup>.

对于近年来备受关注的离子液体-有机两相催化体系, 不少研究结果认为离子液体有时不仅扮演着溶剂的角色, 可能还兼具催化反应促进剂的功能<sup>[7~10]</sup>. 研究表明, 通过优化金属前驱体、溶剂、压力、温度等, 可改善不对称氢甲酰化 ee 值<sup>[11]</sup>. 本实验室曾报道了离子液体和铑膦配合物的结构对烯烃氢甲酰化反应催化性能的影响和规律, 以及介

孔分子筛负载型离子液体-铑膦配合物催化剂的氢甲酰化反应性能<sup>[12~14]</sup>, 在此基础上, 本文由市售 (R)-BINAP 出发, 通过磺化、中和等反应在其苯基上引入水溶性磺酸钠基团<sup>[15]</sup>, 得到水溶性 (R)-BINAP 磺酸钠盐配体, 在离子液体介质中, 实现以水溶性 (R)-BINAP 磺酸钠盐配位 Rh 配合物催化乙酸乙烯酯和苯乙烯的两相不对称氢甲酰化反应, 并考察溶剂体系、膦铑比、温度、压力、时间等对反应的影响, 研究催化剂的循环使用性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

所有合成实验均采用高纯氩气保护并在 Schlenk 操作线上完成. 市售的 (R)-BINAP (Aldrich) 和其他试剂未经说明, 均为直接使用. Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> 的合成参考文献方法<sup>[16]</sup>. 水溶性 (R)-BINAP 磺酸钠盐配体按文献<sup>[15]</sup>的方法进行合成, 反应式如图 1 所示. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (D<sub>2</sub>O): (13.8; <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): 6.69-6.85 (m, 4H), 6.98-7.25 (m, 18H), 7.54-7.61 (d, 2H), 7.83-7.85 (d, 2H), 8.66-8.68 (d, 2H); 元素分析测得 S/P: Na/P: C/Na = 1.8: 1.8: 12.2. 因此, 产物

收稿日期: 2006-03-27; 修回日期: 2006-05-15.

基金项目: 国家自然科学基金(20473065 和 20433030)、973 课题(G2000048008)、高等学校博士点基金(20050384011)

和福建省科技重大专项(2005HZ01-3)资助课题.

作者简介: 邓昌晞, 女, 生于 1980 年, 硕士生.

1) 通讯联系人.

分子式可写为 (R)-BINAP-*n*SO<sub>3</sub>Na (*n* = 3 ~ 4), 简写成 (R)-BINAPS. 本文采用的离子液体 [BMIM]

BF<sub>4</sub>和[BMIM]PF<sub>6</sub>按文献[17 ~ 23]方法合成, 使用前经真空干燥处理.

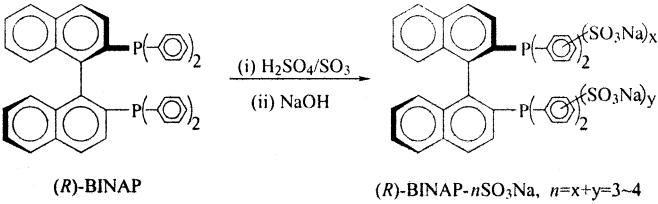


图 1 水溶性手性双齿膦配体 (R)-BINAPS 的合成

Fig. 1 Synthesis of water-soluble chiral ligand (R)-BINAPS

1.2 催化剂表征和催化反应产物分析

NMR 谱测定在 Bruker AVANCE 400 MHz 核磁共振谱仪上进行, 于室温谱. <sup>1</sup>H-NMR 的化学位移以 DSS (4, 4-甲基-4-硅代磺酸钠) 为内标, <sup>31</sup>P<sup>1</sup>H-NMR化学位移以 85% 磷酸水溶液作外标.

不对称氢甲酰反应在 60 mL 不锈钢高压反应釜中进行, 具体操作如下, 在反应釜中放入磁子, 加入定量的 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>、配体、离子液体、烯烃和溶剂(若需要)后封釜, 用 CO/H<sub>2</sub> = 1/1 (molar ratio)的合成气置换 3 次以排净空气, 充压至所需反应压力, 控制电磁搅拌速度, 升温至设定反应温度进行反应. 反应结束后用冰浴降温、释压, 油相组

成未经衍生化, 直接由装配 FID 检测器的手性毛细色谱分析(仪器为 GC122A), 色谱柱为 Supelco β-Dex-225 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm)<sup>[24]</sup>, 进样器 493 K, 检测器 513 K, 程序升温: 初始温度 373 K, 初始时间 5 min, 升温速率 4 K/min, 终止温度 433 K, 终止时间 10 min. 用 CDMC-21 色谱工作站收集数据, 转化率和选择性用修正面积归一化法计算.

2 结果与讨论

2.1 配体的影响

表 1 示出了以 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>为前驱体, 配体对乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的影响. 从表 1

表 1 配体对乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的影响

Table 1 The effect of ligand on the asymmetric hydroformylation of vinyl acetate

| Entry | Ligand               | Solvent system |                            | Temp.<br>(℃) | Conv.<br>(%) | ee<br>(%) | iso<br>(%) | Phase |
|-------|----------------------|----------------|----------------------------|--------------|--------------|-----------|------------|-------|
|       |                      | Toluene (mL)   | [BMIM]BF <sub>4</sub> (mL) |              |              |           |            |       |
| 1     | BINAP <sup>a)</sup>  | 0              | 2                          | 24           | 41.6         | 43.3      | 99.6       | One   |
| 2     | BINAP <sup>a)</sup>  | 5              | 0                          | 24           | 18.9         | 55.9      | 93.0       | One   |
| 3     | BINAP <sup>a)</sup>  | 2              | 2                          | 24           | 38.3         | 54.0      | 97.8       | Two   |
| 4     | BINAP <sup>a)</sup>  | 1              | 2                          | 24           | 48.2         | 55.7      | 99.5       | Two   |
| 5     | BINAPS <sup>a)</sup> | 2              | 2 mL H <sub>2</sub> O      | 24           | 1.1          | 50.3      | 98.8       | Two   |
| 6     | BINAPS <sup>a)</sup> | 0              | 2                          | 24           | 22.4         | 59.8      | 99.8       | Two   |
| 7     | BINAPS <sup>a)</sup> | 2              | 1                          | 24           | 8.2          | 53.8      | 99.6       | Two   |
| 8     | BINAPS <sup>a)</sup> | 2              | 2                          | 24           | 13.6         | 53.5      | 99.7       | Two   |
| 9     | BINAPS <sup>a)</sup> | 1              | 2                          | 24           | 24.5         | 55.1      | 99.8       | Two   |
| 10    | BINAPS <sup>a)</sup> | 1              | 2                          | 48           | 53.2         | 53.6      | 99.8       | Two   |
| 11    | BINAPS <sup>b)</sup> | 1              | 2                          | 24           | 28.2         | 55.2      | 99.8       | Two   |
| 12    | BINAPS <sup>b)</sup> | 1              | 2 mL [BMIM]PF <sub>6</sub> | 24           | 32.7         | 3.3       | 99.2       | Two   |

Reaction conditions: Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> = 0.02 mmol, olefin/Rh = 300 (molar ratio), CO/H<sub>2</sub> = 1 (molar ratio), T = 333 K, agitation speed = 800 rpm    a) L/Rh = 3 (molar ratio), P (CO/H<sub>2</sub>) = 2.0 MPa

b) L/Rh = 1.5 (molar ratio), P (CO/H<sub>2</sub>) = 1.0 MPa

可见，对于(R)-BINAP-Rh 催化剂，在[BMIM]BF<sub>4</sub> 介质中，体系呈均相，对乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应产物的 ee 值略低，但转化率较高（Entry 1）。当加入适量的甲苯溶剂，转化率基本不变，但 ee 值提高（Entries 3 ~ 4），反应结束后体系呈两相，油层显淡黄色，可通过相分离将含催化剂的离子液体下层与含产物的有机相上层进行分离。

以(R)-BINAPS 为配体的铑配合物催化剂在水-有机两相反应体系中，虽产物的 ee 值为50.3%，异构醛的选择性大于98.8%，但转化率非常低，为1.1%（Entry 5）。然而，在[BMIM]BF<sub>4</sub>为介质时，该催化剂可获得59.8%的 ee 值和22.4%的转化率，异构醛的选择性（iso %）大于99%（Entry 6），其选择性高于对应的均相体系，且转化率可通过延长反应时间得以进一步提高（Entry 10）。这说明或许离子液体[BMIM]BF<sub>4</sub>介质有益于改善乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的选择性。反应结束后，含催化剂的离子液体相与含反应物的有机相可形成离子液体-有机两相体系，并催化剂与产物自动分层，油层无色透明，经简单操作即可分离催化剂和产物，从而实现催化剂的循环使用。加入适量的甲苯溶剂，将使 ee 值稍有下降（Entries 7 ~ 9），但反应物与催化剂层的相分离更加彻底，减少催化剂流失，更加有利于考察催化剂循环使用情况的研究。采用较低的合成气压力，反应转化率略有增加，但不影响 ee 值（Entry 11）。表1的结果还指出，以[BMIM]PF<sub>6</sub>为介质时，产物的 ee 值很低（Entry 12），其原因可能和该离子液体与亲水性的 BINAPS 不大相容有关。

2.2 压力的影响

在1.0 ~ 4.0 MPa 范围内，(R)-BINAPS-Rh 催化剂在[BMIM]BF<sub>4</sub>-甲苯介质中催化乙酸乙烯酯不

对称氢甲酰化反应的影响如表 2 所示。结果表明，

表 2 压力对乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的影响

Table 2 The effect of pressure on the asymmetric hydroformylation of vinyl acetate

| Entry | P (MPa) | Conv. (%) | ee (%) | iso (%) |
|-------|---------|-----------|--------|---------|
| 1     | 1.0     | 27.9      | 54.1   | 99.8    |
| 2     | 2.0     | 24.5      | 55.1   | 99.8    |
| 3     | 3.0     | 13.5      | 52.4   | 99.0    |
| 4     | 4.0     | 8.0       | 52.1   | 99.1    |

Reaction conditions: Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> = 0.02 mmol, olefin/Rh = 300 (molar ratio), L[(R)-BINAPS]/Rh = 3 (molar ratio), [BMIM]BF<sub>4</sub> = 2 mL, Toluene = 1 mL, CO/H<sub>2</sub> = 1 (molar ratio), T = 333 K, time = 24 h, agitation speed = 800 rpm

随着压力从1.0 MPa 增大到4.0 MPa，产物的 ee 值和异构醛的选择性基本保持不变，但转化率呈下降趋势。这与 Hoegaerts 等报道的以(R)-BINAP-Rh 配合物催化乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化的反应结果类似<sup>[11]</sup>，合成气压力升高，CO 分压相应升高，进而更多地与铑配位，造成反应转化率下降。随着合成气压力变化，产物 ee 值和 iso 值基本保持不变的实验结果说明，在反应条件下，尽管可能因 CO 分压变化而产生若干不同结构的活性物种，但双膦配体与铑的配位作用却相对比较稳定<sup>[25, 26]</sup>。

2.3 膦铑比的影响

以(R)-BINAPS 为配体的 Rh 催化剂，随膦铑比变化对乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的影响如表 3 所示。当 L/Rh 比低于1.0 时，产物的 ee 值低于20%，这可能与铑未能完全和手性双齿膦配位有关；当 L/Rh 比高于1.5 时，产物的 ee 值趋于稳定，但过高的L/Rh比将不利于反应转化率的提高，这

表 3 L/Rh 比对乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的影响

Table 3 The effect of molar ratio of ligand to rhodium on the asymmetric hydroformylation of vinyl acetate

| Entry | L[(R)-BINAPS]/Rh (molar ratio) | Conv. (%) | ee (%) | Iso (%) |
|-------|--------------------------------|-----------|--------|---------|
| 1     | 3.0                            | 27.9      | 54.1   | 99.8    |
| 2     | 2.0                            | 25.8      | 55.6   | 99.8    |
| 3     | 1.5                            | 28.2      | 55.2   | 99.8    |
| 4     | 1.0                            | 15.5      | 19.5   | 98.8    |
| 5     | 0.5                            | 54.8      | 0.7    | 99.3    |

Reaction conditions: P(CO/H<sub>2</sub>) = 1.0 MPa, others are the same as in Table 2

与非离子液体体系的不对称氢甲酰化结果相似<sup>[5]</sup>.

2.4 反应温度的影响

表 4 示出了反应温度对乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的影响. 在 [BMIM]BF<sub>4</sub>-甲苯介质中, 随着反应温度升高, (R)-BINAPS-Rh 催化剂对乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的转化率呈上升趋势, 但异构醛的选择性变化不大, 而产物的 ee 值却呈先

表 4 温度对乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的影响

Table 4 The effect of temperature on the asymmetric hydroformylation of vinyl acetate

| Entry | Temp. (K) | Conv. (%) | ee (%) | Iso (%) |
|-------|-----------|-----------|--------|---------|
| 1     | 313       | 2.8       | 49.6   | 99.8    |
| 2     | 333       | 28.2      | 55.2   | 99.8    |
| 3     | 353       | 44.7      | 27.9   | 99.8    |
| 4     | 373       | 43.9      | 24.6   | 99.6    |

Reaction conditions: L [(R)-BINAPS]/Rh = 1.5 (molar ratio), others are the same as in Table 3

表 5 苯乙烯不对称氢甲酰化的反应结果

Table 5 The results of asymmetric hydroformylation of styrene

| Entry | Ligand     | Solvent system (1 mL/2 mL)    | Conv. (%) | ee (%) | Iso (%) |
|-------|------------|-------------------------------|-----------|--------|---------|
| 1     | (R)-BINAPS | Toluene/[BMIM]PF <sub>6</sub> | 61.6      | 8.0    | 89.5    |
| 2     | (R)-BNIAPS | Toluene/[BMIM]BF <sub>4</sub> | 56.3      | 8.1    | 94.2    |
| 3     | (R)-BINAP  | Toluene/[BMIM]PF <sub>6</sub> | 64.1      | 6.0    | 94.0    |
| 4     | (R)-BINAP  | Toluene/[BMIM]BF <sub>4</sub> | 79.0      | 21.6   | 96.0    |

Reaction conditions are the same as in Table 4

2.6 循环使用结果

前文已述, 在 [BMIM]BF<sub>4</sub>-甲苯介质中, 反应

升后降的变化趋势, 并以 333 K 时的 ee 值最高. 实验发现, 当反应温度高于 353 K 时, 反应后含有催化剂的离子液体相其颜色由原来的淡黄色变为红褐色. 这或许暗示催化剂的结构发生了某种变化所致, 但需作进一步的深入研究.

2.5 苯乙烯的不对称氢甲酰化反应

表 5 示出了 (R)-BINAPS 和 (R)-BINAP 与铑组成配合物在 [BMIM]BF<sub>4</sub> 和 [BMIM]PF<sub>6</sub>-甲苯介质中对苯乙烯的不对称氢甲酰化反应结果. 采用 (R)-BINAPS-Rh 为催化剂时, 在 [BMIM]BF<sub>4</sub>-甲苯或 [BMIM]PF<sub>6</sub>-甲苯介质中, 所得产物的 ee 值比相应的均相体系低许多<sup>[5]</sup>, 也不如 (R)-BINAP-Rh 在 [BMIM]BF<sub>4</sub>-甲苯体系的结果. 这些结果表明, 离子液体介质中的以 (R)-BINAPS 为配体的铑配合物催化剂体系或许不适于苯乙烯的不对称氢甲酰化反应.

结束后, 水溶性 (R)-BINAPS 和油溶性 (R)-BINAP 与铑组成的配合物可在乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化

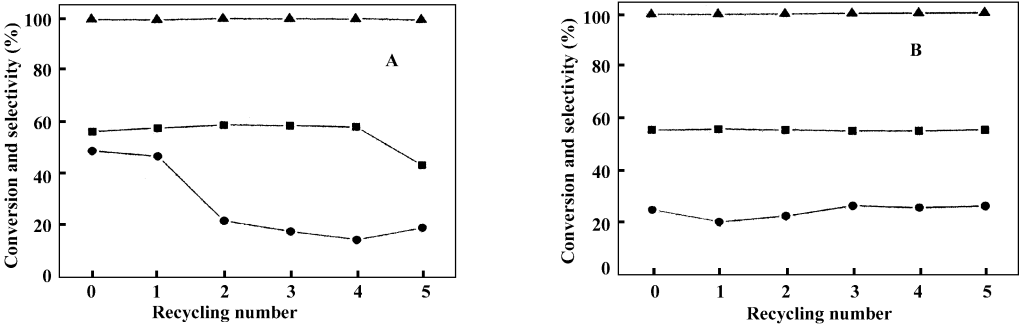


图 2 (R)-BINAP-和 (R)-BINAPS-铑配合物催化乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的循环使用结果  
Fig. 2 The recycling of rhodium complexes with (R)-BINAP and (R)-BINAPS as ligands in [BMIM]BF<sub>4</sub> for the asymmetric hydroformylation of vinyl acetate

Reaction conditions: P (CO/H<sub>2</sub>) = 2.0 MPa, others are the same as in Table 2

(A) rhodium complex with (R)-BINAP; (B) rhodium complex with (R)-BINAPS

(■) Enantiomeric excess (ee), (▲) Selectivity of iso-aldehyde, (●) Conversion

反应中实现催化剂层和反应物层的相分离,从而使研究催化剂的循环使用情况成为可能. 图2示出了(R)-BINAP-和(R)-BINAPS-铑配合物催化乙酸乙烯酯不对称氢甲酰化反应的循环使用结果. 图2A示出,(R)-BINAP-铑配合物催化剂在前5次使用中,虽产物的ee值变化较小,但转化率却呈下降趋势,在第6次使用时,ee值也开始下降. 与此相比,从图2B可见,(R)-BINAPS-铑配合物催化剂在6次重复使用过程中,产物的ee值和异构醛选择性以及反应转化率均未发生明显变化,显示出较好的催化性能稳定性.

### 3 结 论

以水溶性(R)-BINAPS为配体的Rh配合物催化剂,可在离子液体介质中实现乙酸乙烯酯的两相不对称氢甲酰化反应,反应结束后,含催化剂的离子液体层与含产物的有机层自动分相. 在[BMIM]BF<sub>4</sub>为介质的体系中,表现出较高的ee值、iso选择性和转化率,催化剂重复使用6次,未观察到产物ee值、iso选择性和转化率有明显的变化. 采用压力1.0 MPa和温度333 K的温和反应条件,有利于获得较高的产物ee值和转化率. 当L/Rh比高于1.5时,产物的ee值趋于稳定. 当以油溶性配合物(R)-BINAP-Rh为催化剂时,在相同条件下的复用实验中,产物ee值和转化率则呈下降趋势. 在[BMIM]PF<sub>6</sub>为介质的体系中,获得较低的产物ee值和转化率. 离子液体介质中采用(R)-BINAPS为配体的铑配合物催化剂体系,对苯乙烯不对称氢甲酰化反应表现出较差的产物ee值.

### 参考文献:

- [1] Clark T P, Landis C R, Freed S L, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**: 5 040 ~ 5 042
- [2] Axtell A T, Cobley C J, Klosin J, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2005, **44**: 5 834 ~ 5 838
- [3] Jin Z L (金子林), Wei L (魏 莉), Jiang J Y (蒋景阳). *Petrochem. Technol.* (石油化工) [J], 2004, **33**: 393 ~ 401
- [4] Rampf F A, Spiegler M, Herrmann W A. *J. Organomet. Chem.* [J], 1999, **582**: 204 ~ 210
- [5] Köckritz A, Bischoff S, Kant M, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2001, **174**: 119 ~ 126
- [6] Aghmiz A, Orej n A, Di guez M, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2003, **195**: 113 ~ 124
- [7] Bauequin C, Baudoux J, Levillain J, *et al.* *Tetrahedron: Asymmetry* [J], 2003, **14**: 3 081 ~ 3 093
- [8] Handy S T. *Chem. Eur. J.* [J], 2003, **9**: 2 938 ~ 2 944
- [9] Shi F, Deng Y Q, SiMa T L, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2003, **42**: 3 257 ~ 3 260
- [10] Dupont J, Souza R F de, Suarez P A Z. *Chem. Rev.* [J], 2002, **102**: 3 667 ~ 3 692
- [11] Hoegaerts D, Jacobs P A. *Tetrahedron: Asymmetry* [J], 1999, **10**: 3 039 ~ 3 043
- [12] Peng Q R (彭庆蓉), Wang Y (王 宇), Deng C X (邓昌晞), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(5): 376 ~ 380
- [13] Yang Y, Lin H Q, Deng C X, *et al.* *Chem. Lett.* [J], 2005, **34**(2): 220 ~ 221
- [14] Yang Y, Deng C X, Yuan Y Z. *J. Catal.* [J], 2005, **232**: 108 ~ 116
- [15] Wan K T, Davis M E. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* [J], 1993, 1 262 ~ 1 264
- [16] Kranenburg M, Burgt vander Y E M, Kamer P C J, *et al.* *Organomet.* [J], 1995, **14**: 3 081 ~ 3 089
- [17] Bronger R P J, Silva S M, Kamer P C J, *et al.* *Chem. Commun.* [J], 2002, 3 044 ~ 3 045
- [18] Wasserscheid P, Waffenschmidt H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2000, **164**: 61 ~ 67
- [19] Wasserscheid P, Hal R V, Bosmann A. *Green Chem.* [J], 2002, **4**: 400 ~ 404
- [20] Paulo A Z S, Jeane E L D, Sandra E. *Inorg. Chim. Acta.* [J], 1997, **255**: 207 ~ 209
- [21] Branco L C, Rosa J N, Ramos J J M, *et al.* *Chem. Eur. J.* [J], 2002, **16**: 3 671 ~ 3 677
- [22] Paulo A Z Z, Jeane E L D, Sandra E. *Polyhedron* [J], 1996, **7**: 1 217 ~ 1 219
- [23] Brendan K S, Dennis G P. *Electrochem. Comm.* [J], 2001, **3**: 712 ~ 715
- [24] Cobley C J, Klosin J, Qin C, *et al.* *Org. Lett.* [J], 2004, **6**: 3 277 ~ 3 280
- [25] Gladiali S, Bayon J C. *Tetrahedron: Asymmetry* [J], 1995, **6**: 1 453 ~ 1 474
- [26] Agbossou F, Carpentier J F, Mortreux A. *Chem. Rev.* [J], 1995, **95**: 2 485 ~ 2 506

## A Study of Asymmetric Hydroformylation in Ionic Liquid Biphasic System

DENG Chang-xi, YANG Yong, YUAN You-zhu<sup>1)</sup>

(*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

**Abstract:** A biphasic catalysis system composed of ionic liquids (ILs) and water-soluble chiral rhodium complex of (R)-BINAPS which was prepared by sulfonation of (R)-BINAP has been developed for the asymmetric hydroformylation of vinyl acetate under mild conditions. The catalyst system with [BMIM]BF<sub>4</sub> showed higher ee value and iso-aldehyde selectivity as compared with the homogeneous counterpart without IL. The biphasic catalysis system could be reused at least six times without reducing activity, enantioselectivity and regioselectivity. Analogous biphasic catalysis system might be formed when using the chiral rhodium complex of (R)-BINAP dissolved in ILs and an additional solvent of toluene. But such system showed significant decreases in activity and enantioselectivity during the recycling use. The effects of molar ratio of ligand to rhodium, temperature, pressure and reaction time have been discussed. An attempt for the asymmetric hydroformylation of styrene with the biphasic catalysis system has also been made in the paper.

**Key words:** Ionic liquid; (R)-BINAP; Asymmetric hydroformylation; Water-soluble phosphine-rhodium complex; Biphasic catalysis; Vinyl acetate