

IONTOVÉ KAPALINY – ÚVAHY O JEJICH VYUŽITÍ V HOMOGENNÍ ASYMETRICKÉ KATALÝZE

IVANA ČERNÁ^a, PETR KLUSOŇ^a, MARTIN DROBEK^a, TOMÁŠ CAJTHAML^b a LUKÁŠ BARTEK^c

^a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Mikrobiologický ústav AV ČR, Videňská 1083, 142 20 Praha 4, ^c School of Chemistry, University of St Andrews, North Haugh, St Andrews, Fife KY 16 9ST, UK

Došlo 29.3.07, přijato 22.6.07.

Klíčová slova: iontové kapaliny, asymetrická katalýza, asymetrická hydrogenace

Obsah

1. Úvod
2. Iontové kapaliny
3. Základní uspořádání
 - 3.1. Reakce v monofázovém systému
 - 3.2. Reakce ve dvoufázovém systému
 - 3.3. Vratně dvoufázové uspořádání
 - 3.4. Kontinuální uspořádání
4. Asymetrické hydrogenace
5. Závěr

1. Úvod

Některé komplexní chirální organokovové sloučeniny přechodných kovů jsou významnými homogenními katalyzátory v asymetrické katalýze vhodné pro získávání opticky čistých látek užitečných např. při syntéze farmaceutických substancí^{1–10}. Omezení širšího praktického uplatnění těchto katalyzátorů představují především jejich relativně vysoká cena, náročnost přípravy, obtížná separace z reakční směsi a tím i problematičnost jejich opakovaného použití. V nedávné minulosti byly popsány^{2,3,6,11} různé postupy umožňující imobilizaci organokovových komplexních katalyzátorů pro asymetrické hydrogenace spojující výhody homogenní reakce (vysoká aktivita, enantioselektivita) s provozními výhodami heterogenních systémů (snadná separace, opakované použití). Předpokladem jejich úspěšné aplikace v praxi je tedy především pevné ukotvení homogenního katalyzátoru při zachování jeho katalytické účinnosti. Takový systém by jistě představoval perspektivní cestu, nicméně v současnosti jsou techniky imobilizace chirálních komplexů považovány z tohoto

pohledu stále za spíše problematické. Katalytická aktivita ukotvených komplexů přechodných kovů a dosahované enantioselektivita jsou nižší než v případě reakcí vedených v homogenní fázi a zároveň samotné ukotvení není tak pevné, aby nedocházelo k uvolňování komplexu do reakční směsi^{6,10–14}.

Navzdory těmto obtížím je zřejmé, že z ekonomických a ekologických důvodů je žádoucí katalytický komplex nejen účinně oddělit od reakční směsi, ale také ho opakovaně použít v reakci. Účinná separace je pak rovněž požadována i s ohledem na kvalitu farmaceutického produktu či intermediátu z hlediska obsahu nežádoucích nečistot. Zajímavou alternativou heterogenizace chirálních komplexů představují vícefázové kapalně reakční systémy založené na využití iontových kapalin^{6,15–21}. Tyto moderní rozpouštědlové systémy vykazují variabilní fázové chování a umožňují tak několik odlišných způsobů uspořádání iontově kapalinových reakčních systémů od homogenních a monofázových, přes dvoufázové až k systémům tzv. vratně dvoufázovým. Iontové kapaliny však nepředstavují jen rozšíření možností syntézy opticky čistých aktivních látek, ale zároveň podporují i vývoj nových postupů směrem k životnímu prostředí šetrnějším technologiím^{22–26} (nízká tenze par, snížení celkového objemu použitého rozpouštědla, nízká toxicita, atd.).

Studiem stereoselektivních reakcí vedoucích k opticky čistým látkám se zabýváme komplexně již řadu let se zvláštní pozorností věnovanou asymetrickým hydrogenacím^{6,12,27–29}. Separátně byly studovány heterogenní katalytické systémy na bázi niklu modifikovaném kyselinou vinnou jako zdrojem chiralit a na bázi platiny modifikované chirálními chininovými alkaloidy (cinchonidin, cinchonin, chinidin a chinin a jejich částečně hydrogenované formy). Dále byly podrobně zkoumány katalytické vlastnosti homogenních a heterogenizovaných komplexů ruthenia obsahujících atropoisomerní difosfinový ligand (2,2'-bis(difenylfosfino)-1,1'-binaftyl) označovaný jako Ru-BINAP. Tyto komplexy reprezentují jeden z řady systémů koordinačních sloučenin schopných vysokého enantiorozlišení při vysokém molárním poměru substrát / katalyzátor. V homogenní fázi byly tyto komplexy shledány jako velmi aktivní, schopné poskytovat opticky čisté látky s vysokým výtěžkem. Po jejich imobilizaci na širokém spektru pevných maticí byly rovněž dosaženy pozitivní výsledky v modelové transformaci α - a β -ketoesterů převyšující např. možnosti heterogenních systémů na bázi platiny nebo niklu, avšak původního enantiorozlišení neukotveného komplexu Ru-BINAP dosaženo nebylo^{6,12,27,30}.

V současné době se zabýváme posouzením možnosti využití speciálních reakčních médií, jako jsou iontové kapaliny a nadkritické tekutiny ve stereoselektivních reakcích, které by na základě svých specifických vlastností

umožnily spojení výhod homogenního a heterogenního reakčního uspořádání. V centru našeho zájmu jsou určité typy iontových kapalin, jejichž zajímavé fázové chování je především předmětem tohoto sdělení.

2. Iontové kapaliny

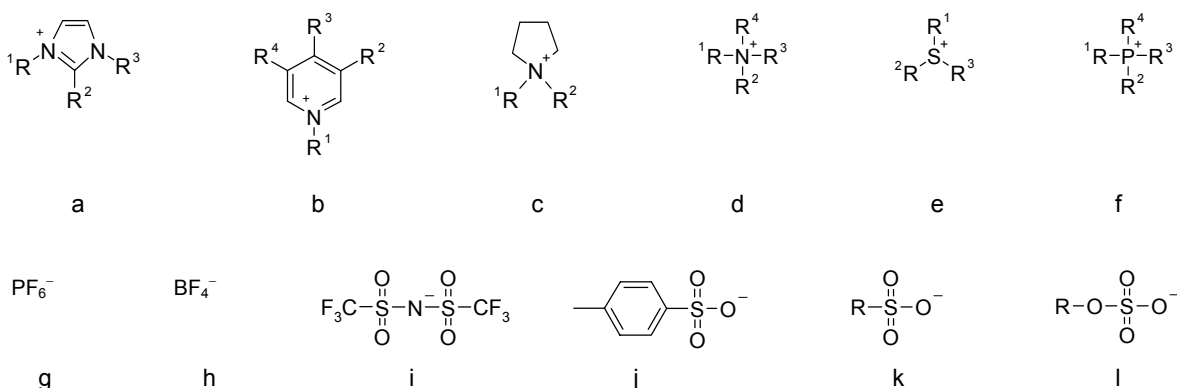
V posledních letech se setkáváme s rostoucím zájmem o iontové kapaliny a jejich praktické aplikace v mnoha odvětvích chemie^{15–22}. Jejich použití umožňuje vedení reakcí za homogenních podmínek při snadné separaci katalyzátoru z reakční směsi např. extrakcí nebo oddestilováním produktu. Iontové kapaliny jsou vysoce viskózní, většinou bezbarvé transparentní látky, s minimální tenzí par a stabilitou do 300–400 °C. Jejich bod tání se většinou pohybuje okolo 20 °C, avšak mnohé z nich mají bod tání hluboko pod 0 °C. Iontové kapaliny se skládají z organického často asymetrického kationtu a organického nebo anorganického aniontu. Obecně se dělí především podle charakteru jejich kationtu na imidazoliové, pyridiniové, pyrrolidiniové, alkylamoniové, alkylsulfoniové a alkylfosfoniové soli^{15–22,31–37}. Některé základní typy struktur jejich kationtových a aniontových částí jsou uvedeny na obr. 1. Tyto látky jsou účinnými rozpouštědly širokého spektra organických, anorganických i organokovových sloučenin a dokonce i kovových oxidů. Vhodnou volbou^{15,16,22} páru kation – anion, případně zásahem do jejich chemické struktury, např. změnou (prodloužením) postranního řetězce, případně tím, zda je kation odvozen od terciárního acyklického aminu nebo od dusíkatého heterocyklu (obráz. 2), můžeme zásadně ovlivnit bod tání, rozpouštěcí vlastnosti i jejich fázové chování^{15–22,31–41}.

Publikace, ve kterých byly iontové kapaliny zmíněny jako možná reakční média, se objevily již v 80. letech 20. století. V průběhu 90. let se objevily další základní práce⁴³, mezi nimiž, v kontextu tohoto sdělení, za zmínku stojí především první popsání asymetrické hydrogenace kataly-

zovaná komplexu rhodia vedená v iontové kapalině. Při této reakci ve dvoufázovém systému [bmim][SbF₆] (bmim = 1-butyl-3-methylimidazonium) / propan-2-ol (3 : 8) katalyzované komplexem [Rh/(cod){(-)-diop}][PF₆] (cod = 1,5-cyklooktadien, (-)-diop = (-)-2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(difenylfosfino)butan), byl získán (*S*)-*N*-acetylphenylalanin s optickým výtěžkem 65 %. Produkt byl snadno a kvantitativně separovatelný a iontová kapalina obsahující katalyticky aktivní komplex úspěšně recyklována. Další významnou prací⁴⁴ v tomto ohledu pak je hydrogenace cinamaldehydu (3-fenyl-2-propenal) v iontových kapalinách na heterogenním katalyzátoru Pd/C.

Důsledkem silných coulombických interakcí působících mezi molekulami iontové kapaliny jsou především již zmíněná nízká tenze par a vysoká tepelná stabilita. Jak bylo uvedeno, iontové kapaliny účinně rozpouštějí některé homogenní katalyzátory na bázi přechodných kovů, např. komplexy Ru-BINAP, bez předchozí modifikace a změn v jejich struktuře. Navíc je možné fyzikálními podmínkami v reakčním prostředí zásadním způsobem ovlivnit jejich fázové chování^{7,9,15–19,22,33,45–48}. Při řešení jinak komplikovaného úkolu separace homogenního katalyzátoru je možné s výhodou využít právě tohoto jejich specifického chování.

Komplexy přechodných kovů zmíněného typu (Ru-BINAP) mohou být vysoce citlivé na působení vzduchu, a proto veškerou manipulaci s nimi, včetně všech kroků přípravy, je doporučeno provádět v inertní atmosféře^{2,3,6,10–14}. Z důvodu nízké rozpustnosti kyslíku v prostředí iontové kapaliny není použití inertního prostředí nutné, aniž by se tato skutečnost odrazila na snížení parametru enantioselektivity, jak je tomu v případě komplexů vystavených i krátkodobému působení vzduchu ve standardním homogenním uspořádání. Za zmínku stojí i jistě zajímavá možnost kombinace iontových kapalin jako rozpouštědel a nadkritického média, nejčastěji oxidu uhličitého, pro extrakci opticky čistého reakčního produktu²².



Obr. 1. **Strukturní typy kationtů a aniontů iontových kapalin;** a) imidazolium, b) pyridinium, c) pyrrolidinium, d) amonium, e) sulfonium, f) fosfonium, g) hexafluorofosfát, h) tetrafluoroborát, i) bis(trifluormethylsulfonyl)imid, j) tosylát, k) alkylsulfonát, l) alkylsulfát

a



b



c



Obr. 2. **Příklady strukturních obměn iontových kapalin;** a) změna aniontu, b) změna délky postranního řetězce, c) záměna kationtu odvozeného z acyklické sloučeniny dusíku za kationt odvozený od dusíkatého heterocyklu

3. Základní uspořádání

Mnoho homogenně katalyzovaných procesů je vedeno vsádkově. Při oddělování homogenního katalyzátoru může být využíváno rozdílné rozpustnosti produktu a katalyzátoru v reakční směsi. Doposud nejčastěji uváděné návrhy řešení problematiky separace homogenních katalyzátorů pomocí vícefázových reakčních systémů jsou založeny na dvoufázových systémech organická fáze – voda^{7,9,16,17,47–51}. Katalytický komplex je v tomto případě – po předchozí modifikaci – rozpustný ve vodě, zatímco produkt reakce se rozpouští pouze v organické fázi. Pokud jsou i reaktanty rozpustné ve vodě, reakce může probíhat ve vodné fázi a přechod produktu do organické fáze kladně ovlivňuje rovnováhu reakce. Ve skutečnosti má většina substrátů i produktů podobnou rozpustnost a budou se tedy vyskytovat v jedné fázi; v případě organických látek bude substrát i produkt ve fázi organické. Potom ovšem reakce neprobíhá v jedné fázi, ale především na mezifázovém rozhraní, které v případě dvoufázového systému organické rozpouštědlo – voda není velké, protože řada běžných organických rozpouštědel se s vodou nemísí nebo je mísitelná jen omezeně. Jedním z důvodů, proč mohou být za perspektivní řešení považovány právě iontové kapaliny, je skutečnost, že kromě obdobných dvoufázových systémů umožňují vést reakce v jedné fázi – to znamená bez vlivu mezifázového rozhraní kapalina – kapalina, prostřednictvím systémů monofázových nebo systémů vratně dvoufázových (obr. 3a–d).

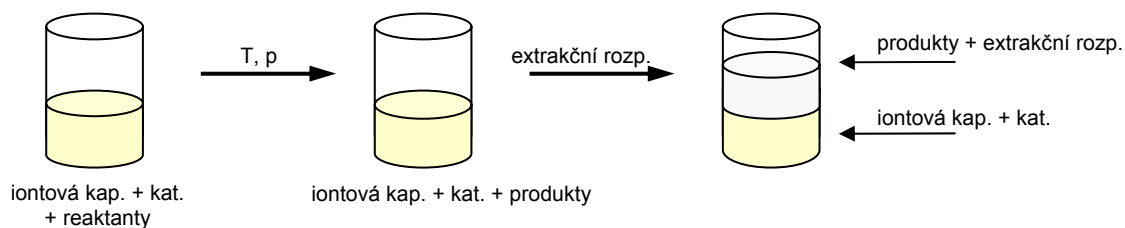
Je třeba zdůraznit, že nečistoty přítomné v iontových kapalinách mohou zcela zásadním způsobem ovlivnit průběh reakce. Homogenní katalytické komplexy jsou citlivé

zejména na nezreagovaný amin, např. v imidazoliových iontových kapalinách je typickou nečistotou 1-methylimidazol, a na stopy halogenidů pocházejících z přípravy iontových rozpouštědel. Je tedy nezbytně nutné i komerčně získané produkty deklarované jako vysoce čisté podrobit čistící operaci. Tato problematika je v současnosti intenzivně studována a bude předmětem připravovaného odborného sdělení.

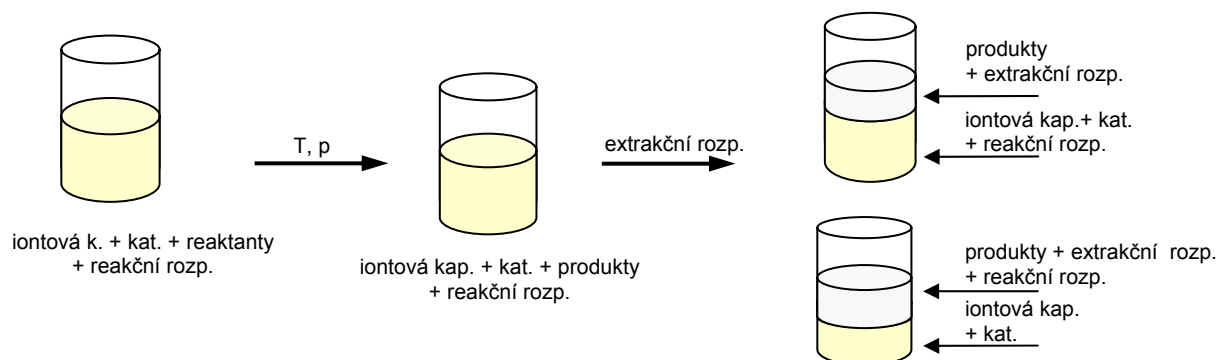
3.1. Reakce v monofázovém systému

Homogenní uspořádání procesu (obr. 3a) není vhodné v případě, kdy jedním z reaktantů je plyn, např. vodík při hydrogenacích, protože takovéto látky vykazují ve vysoce viskózních a polárních iontových kapalinách nízkou rozpustnost^{16,22,34,38,45,46}. Z tohoto důvodu je třeba vést reakci v přítomnosti dalšího „reakčního“ rozpouštědla, které zlepší rozpustnost plynu v reakční směsi. Řada iontových kapalin se s mnohými organickými rozpouštědly mísí velmi dobře za vzniku monofázového systému (obr. 3b). Díky tomu je možné vytvořit reakční prostředí, ve kterém bude zajištěna dostatečná rozpustnost i plynných nepolárních reaktantů^{37,38}. Pokud by se i produkt reakce rozpouštěl v tomto monofázovém systému, bylo by možné jej oddělovat od reakční směsi stejně jako v případě homogenního uspořádání extrakcí (případně destilací) do vhodně zvoleného extrakčního rozpouštědla. Výsledek extrakce, na rozdíl od homogenního uspořádání, může být různý v závislosti na volbě extrakčního činidla a fázovém chování reakčního rozpouštědla. Do extraktu může přecházet pouze produkt nebo do něho přechází zároveň s produktem i reakční rozpouštědlo. Druhý případ je výhodný z hlediska výtěžku produktu. Pokud by totiž přecházel do

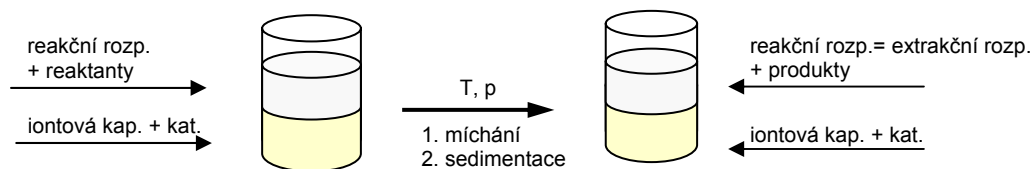
a



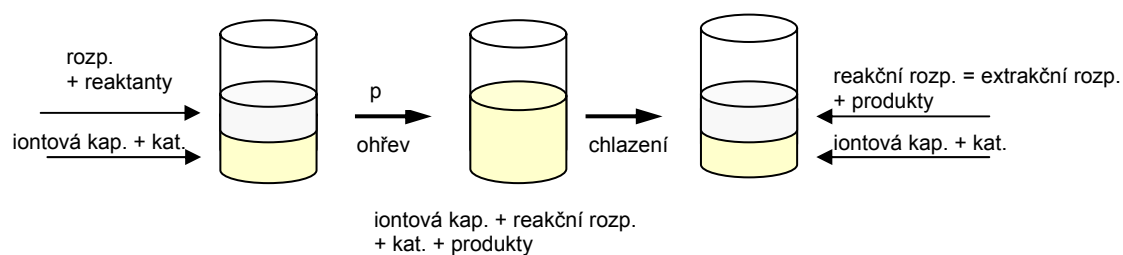
b



c



d



Obr. 3. a) Homogenní uspořádání procesu; b) monofázové uspořádání procesu s následnou separací produktu extrakcí, A – do extraktu přechází jen produkt, B – do extraktu přechází s produktem i reakční rozpouštědlo; c) dvoufázové uspořádání procesu; d) reversibilně fázové uspořádání procesu

extraktu pouze produkt, nemusel by být výtěžek kompletní a závisel by na rozdělovacím koeficientu produktu mezi reakční a extrakční rozpouštědlo. Na druhé straně může extrakce reakčního rozpouštědla způsobovat ztráty části iontové kapaliny a tím i katalytického komplexu, což je dáno vzájemnou mísitelností iontové kapaliny a reakčního rozpouštědla.

3.2. Reakce ve dvoufázovém systému

Dvoufázové systémy iontových kapalin s organickými nebo anorganickými rozpouštědly^{7,15–17,19,22,26,47,49,51–53} jsou zajímavou alternativou ke dvoufázovým systémům organická fáze – voda, oproti nim však mají některé výhody (obr. 3c). V předchozím odstavci byla zmíněna malá rozpustnost nepolárních molekul plynů v iontových kapalinách. Tato skutečnost je nepříznivá pro průběh reakce, ale výhodná z hlediska ochrany a uchovávání homogenních katalyzátorů. Většina katalytických komplexů je totiž citlivá na vzdušný kyslík, který rozrušuje vazby mezi centrálním atomem kovu a reaktivními ligandy, čímž dochází ke ztrátě jejich původních katalytických účinků. Vzdušný kyslík se však rozpouští v iontové kapalině málo, a proto je katalyzátor v iontové kapalinové fázi chráněn. Tato skutečnost může přispět k prodloužení jeho životnosti v případě opakovaného používání. Další významnou předností některých dvoufázových systémů iontových kapalin je větší míra vzájemné mísitelnosti obou rozpouštědel při zachování dvoufázového charakteru systému. K oddělování produktu by v těchto systémech docházelo již během reakce přechodem do reakčního rozpouštědla, které je v tomto případě zároveň extrakčním rozpouštědlem.

Nezávisle na volbě reakční soustavy je ve dvoufázových systémech často dosahováno nižšího výtěžku než v odpovídajících homogenních systémech. Příčinou je především přítomnost fázového rozhraní kapalina – kapalina, které je určující pro rychlost reakce. Dalším důvodem je i nižší koncentrace reaktantů ve fázi s katalyzátorem, ve které reakce probíhá. Zanedbat nelze ani horší přenos hmoty ve vysoce viskózní iontové kapalině. V případě, že se organické rozpouštědlo aktivně účastní katalytického cyklu, je příčinou nižší aktivity i jeho nízká koncentrace či přímo jeho absence v reakční fázi.

3.3. Vratně dvoufázové uspořádání

Vedle systémů mono- a dvoufázových je možné uplatnit i takové rozpouštědlové soustavy^{7,9,15–17,19,22,47,49,51–53}, které vykazují výraznou teplotní závislost fázového chování. Jedná se o systémy tzv. vratně dvoufázové, které se při nižší teplotě chovají dvoufázově a při následném zahřívání se zvyšuje vzájemná mísitelnost fází, až se při určité teplotě vytvoří monofázový systém (obr. 3d). Tato alternativa je zajímavá především tím, že jedno rozpouštědlo může být zároveň reakčním i extrakčním médiem. Toto uspořádání je výhodné zejména pro reakční soustavy vyžadující přítomnost neiontového organického rozpouštědla už během reakce. Pokud je možné reakci bez větších obtíží provést při teplotě odpovídající monofázovému chování, může

reakce probíhat za skutečně homogenních podmínek bez vlivu fázového rozhraní kapalina – kapalina. K oddělení produktu dochází samovolně po zchlazení reakční směsi obnovením dvoufázového systému.

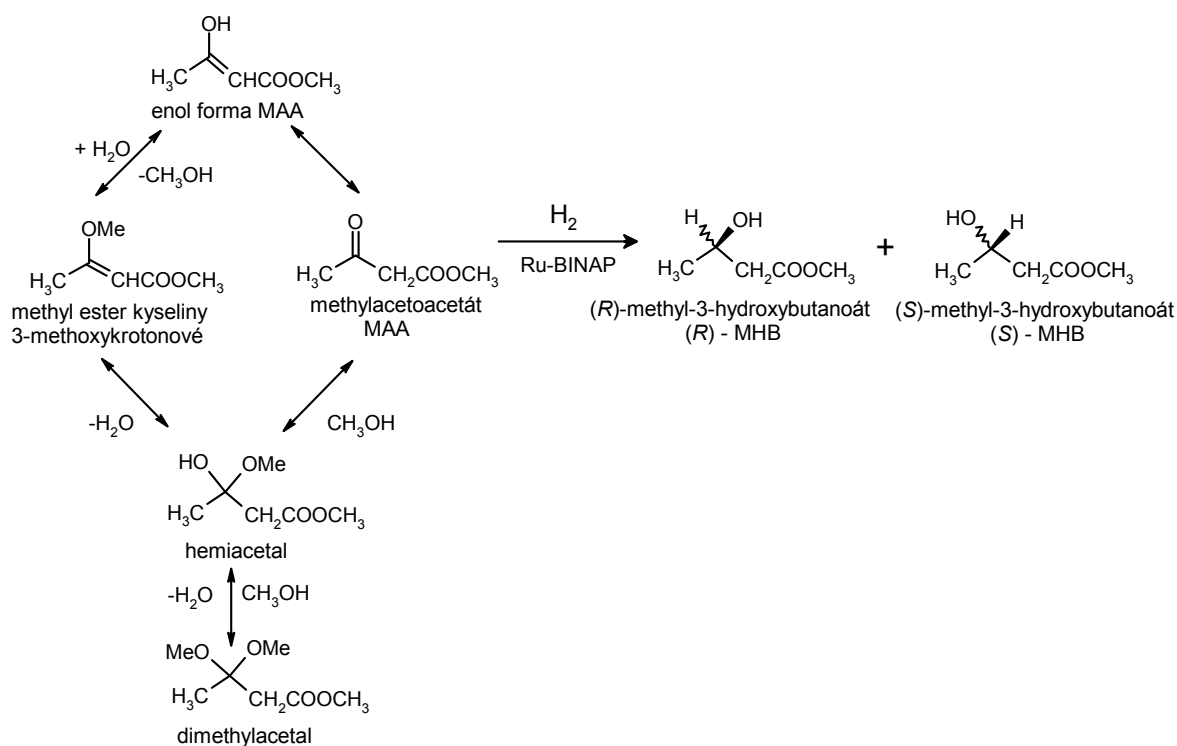
3.4. Kontinuální uspořádání

Pro úplnost je třeba doplnit, že pro reakční systémy iontových kapalin by bylo možné vedle reaktorů pracujících periodicky (vsádkové systémy) navrhnout i zařízení pracující kontinuálně^{7,15–19,21}. Rozpuštěný katalytický komplex v iontové kapalině může být např. dispergován do reakční směsi, se kterou se nemísí. Dostatečné mezifázové rozhraní je zajišťováno důkladnou distribucí ve formě mikrokapiček. V důsledku větší hustoty iontové kapaliny tyto kapky klesají a postupují tak reakční směsí do spodní části reaktoru. Odtud je iontová kapalina spolu s rozpuštěným katalyzátorem přečerpávána zpět do distributoru iontové kapaliny. V protiproudu k iontové kapalině je přiváděna reakční směs takovou rychlostí, aby kapičky iontové kapaliny mohly klesat do spodní části a nedocházelo k výraznému strhávání iontové kapaliny proudem reakční směsi. Rychlost proudění je třeba nastavit tak, aby nebylo dosaženo tzv. prahu úletu a fluidačního prahu, kdy by byly kapičky buď strhávány proudem nebo zůstávaly ve vznosu a neklesaly do spodní části reaktoru. Tato omezení jsou však společná i pro standardní reakční uspořádání tohoto typu bez přítomnosti iontové kapaliny. Proudění iontové kapaliny s katalyzátorem i reakční směsí by se mělo blížit pístovému toku. Potom by totiž docházelo k rovnoměrnému využívání všech katalyticky aktivních center a zároveň bychom mohli získávat produkt stejné kvality. Tento charakter proudění by také napomáhal udržet dostatečný stupeň dispergace, čímž by bylo docíleno velkého mezifázového rozhraní mezi iontovou kapalinou a reakční směsí, které je v tomto případě určující pro míru dosaženého reakčního stupně.

4. Asymetrické hydrogenace

V současné době probíhá řada studií, jejichž cílem je ověřit možnost použití iontových kapalin jako alternativních medií, u kterých se zároveň předpokládá kladný vliv na aktivitu katalyzátoru a selektivitu reakce^{15–19,22,35,46,54–56}. Mezi testované systémy patří hydroformylace alkenů a také enantioselektivní reakce významné pro mnoho procesů v oblasti speciálních chemikálií. Především jde o stereoselektivní hydrogenace^{57,58} karbonylových sloučenin a enamidů, které slouží k získání opticky čistých hydroxyderivátů a derivátů α -aminokyselin. Také u enzymově katalyzovaných reakcí^{59,60} v prostředí iontových kapalin byl pozorován vysoký enantiomerní nadbytek. Ten je stejně jako ve většině ostatních případů často vysvětlován působením mezi iontovou kapalinou a použitým katalyzátorem.

Příkladem^{15,16,35,46,53–56} konkrétního reakčního systému, na který lze účinně aplikovat téměř všechny zmíněné



Obr. 4. Reakční schéma enantioselektivní hydrogenace methylacetoacetátu

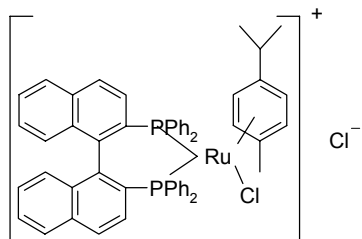
vícefázové systémy, je enantioselektivní hydrogenace methylacetoacetátu (MAA) (obr. 4) na příslušné optické isomery pomocí homogenního katalytického komplexu Ru-BINAP (obr. 5). Pro tuto reakci jsou testovány zejména iontové kapaliny tzv. imidazoliového typu – $bmimPF_6$ a $bmimBF_4$. Samotný homogenní systém není příliš vhodný, protože jedním z reaktantů je plyný vodík, avšak může být aplikován již např. monofázový systém s methanolem. Ten tvoří obě uvedené iontové kapaliny. Produkt je pak z reakční směsi izolován extrakcí do diethyletheru a spolu s produktem přechází v tomto případě do extrakční fáze i reakční rozpouštědlo (methanol). Účinně lze využít i reversibilně fázových systémů, jež tvoří $bmimPF_6$ a ethanol nebo $bmimBF_4$ a propan-2-ol. Obě rozpouštědlové soustavy vykazují při teplotě 20 °C dvoufázové chování, při teplotě 60 °C však monofázové chování. Reakce může být tedy vedena při 60 °C za zcela ho-

mogenních podmínkách a pouhým zchlazením na laboratorní teplotu lze separovat produkt reakce do zvoleného organického rozpouštědla, které je v tomto případě zároveň rozpouštědlem reakčním i extrakčním. Obdobným způsobem mohou být aplikovány i dvoufázové systémy, které imidazoliové iontové kapaliny tvoří s mnoha rozpouštědly. V těchto systémech je dosahováno nejlepších výsledků z hlediska dosaženého reakčního stupně při použití polárnějších organických rozpouštědel nebo vody. Důvodem je lepší mísitelnost polárních rozpouštědel s iontovými kapalinami při zachování dvoufázového chování. Následně je dosahováno lepšího promíchávání v těchto téměř emulzních systémech. Tato skutečnost působí pozitivně především na reakční rychlost.

Z porovnání experimentálních výsledků obdržení testováním všech uvedených typů rozpouštědlových soustav je možné považovat za zvláště zajímavé provedení vratně dvoufázové. Tyto systémy totiž umožňují dosažení dostatečného výtěžku při významném omezení použití těkavých organických rozpouštědel oproti monofázovým soustavám s extrakcí do diethyletheru.

5. Závěr

Iontové kapaliny lze bez nadsázky označit za mimořádně „zdatné“ a variabilní rozpouštědlové systémy. Jejich uplatnění ve stereoselektivních reakcích nabízí řadu předností ve srovnání s klasicky uspořádaným homogenním experimentem. Cílem tohoto sdělení bylo upozornit čtená-

Obr. 5. Katalytický komplex $[RuCl[(R)\text{-BINAP}](p\text{-cymen})]Cl$

ře Chemických listů právě na tyto mimořádné vlastnosti, prezentované zde na příkladu reakcí poskytujících opticky čisté látky, avšak v principu využitelné i v mnoha dalších praktických chemických transformacích.

Tento text vznikl v rámci projektu podporovaného Grantovou agenturou ČR – grant č. 104/06/0684. Martin Drobek dále děkuje Grantové agentuře ČR za částečnou finanční podporu jeho doktorského studia – doktorský projekt č. 203/03/H140. Práce byla dále podporována z VZ č. AVOZ50200510.

LITERATURA

1. Baiker A.: J. Mol. Catal., A 163, 205 (2000).
2. Akutagawa S.: Appl. Catal., A 128, 171 (1995).
3. Blaser H. U., Spindler F., Studer A.: Appl. Catal., A 221, 119 (2001).
4. Noyori R.: Adv. Synth. Catal. 345, 15 (2003).
5. Sandoval C. A., Ohkuma T., Muniz K., Noyori R.: J. Am. Chem. Soc. 125, 13490 (2003).
6. Bartek L., Klusoň P., Červený L.: Chem. Listy 99, 157 (2005).
7. Driessen-Holscher B.: Adv. Catal. 42, 473 (1998).
8. Hamashima Y.: Chem. Pharm. Bull. 54, 1351 (2006).
9. Chaudhari R. V., Bhanage B. M., Deshpande R. M., Delmas H.: Nature 373, 501 (1995).
10. Saluzzo C., Lemaire M.: Adv. Synth. Catal. 344, 915 (2002).
11. Augustine R. L., Tanielyan S. K., Mahata N., Gao Y., Zsigmond A., Yang H.: Appl. Catal., A 256, 69 (2003).
12. Bartek L., Drobek M., Kuzma M., Klusoň P., Červený L.: Catal. Commun. 6, 61 (2005).
13. Wolfson A., Vankelecom I. F. J., Geresh S., Jacobs P. A.: J. Mol. Catal., A 198, 39 (2003).
14. Wolfson A., Vankelecom I. F. J., Jacobs P. A.: Tetrahedron Lett. 44, 1195 (2003).
15. Welton T.: Coord. Chem. Rev. 248, 2459 (2004).
16. Sheldon R.: Chem. Commun. 23, 2399 (2001).
17. Gordon C. M.: Appl. Catal., A 222, 101 (2001).
18. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E.: Catal. Today 74, 157 (2002).
19. Welton T.: Chem. Rev. 99, 2071 (1999).
20. Takahashi K., Nakano H., Fujita R.: Chem. Commun. 2007, 263.
21. Webb P. B., Sellin M. F., Kunene T. E., Williamson S., Slawin A. M. Z., Cole-Hamilton D. J.: J. Am. Chem. Soc. 125, 15577 (2003).
22. Brown R., Pollet P., McKoon E., Eckert C. A., Liotta C. L., Jessop P. G.: J. Am. Chem. Soc. 123, 1254 (2001).
23. Park J. K., Sreekanth P., Kim B. M.: Adv. Synth. Catal. 346, 49 (2004).
24. Seddon K. R.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 68, 351 (1997).
25. Curzons A. D., Mortimer D. N., Constable D. J. C., Cunningham V. L.: Green Chem. 3, 1 (2001).
26. Wasserscheid P., Gordon C. M., Hilgers C., Muldoon M. J., Dunkin I. R.: Chem. Commun. 2001, 1186.
27. Bartek L., Klusoň P., Červený L.: Collect. Czech. Chem. Commun. 70, 1642 (2005).
28. Kukula P., Červený L.: Appl. Catal., A 210, 237 (2001).
29. Kukula P., Červený L.: Chem. Listy 93, 500 (1999).
30. Bartek L., Klusoň P., Červený L.: Mater. Struct. 12, 192 (2005).
31. Crosthwaite J. M., Muldoon M. J., Dixon J. K., Anderson J. L., Brennecke J. F.: J. Chem. Thermodyn. 37, 559 (2005).
32. Hagiwara R., Ito Y.: J. Fluorine Chem. 105, 221 (2000).
33. Song C. E.: Chem. Commun. 2004, 1033.
34. Olivier-Bourbigou H., Magna L.: J. Mol. Catal., A 182, 419 (2002).
35. Guernik S., Wolfson A., Herskowitz M., Greenspoon N., Geresh S.: Chem. Commun. 22, 2314 (2001).
36. Wesley A. H., Young V. G., Fox D., De Longe H., Trulove P. C.: Chem. Commun. 2006, 3708.
37. Crosthwaite J. M., Muldoon M. J., Aki S. N. V. K., Maginn E. J., Brennecke J. F.: J. Phys. Chem., B 110, 9354 (2006).
38. McLean A. J., Muldoon M. J., Gordon C. M., Dunkin I. R.: Chem. Commun. 2002, 1880.
39. Sun J., Forsyth M., MacFarlane D. R.: J. Phys. Chem., B 102, 8858 (1998).
40. Sun J., Forsyth M., MacFarlane D. R.: Ionics 3, 356 (1997).
41. Sun J., Forsyth M., MacFarlane D. R.: Molten Salt Forum 5, 585 (1998).
42. Chauvin Y., Sandra E., Helene O.: Ind. Chem. Res.: 34, 1149 (1995).
43. Eisen M., Weitz P., Shtelzer S., Blum J., Schumann H., Gorella B., Gorlitz F. H.: Inorg. Chim. Acta 188, 167 (1991).
44. Anderson K., Goodrich P., Hardacre Ch., Rooney D. W.: Green Chem. 5, 448 (2003).
45. Anthony J. L., Maginn E. J., Brennecke J. F.: J. Phys. Chem., B 106, 7315 (2002).
46. Berger A., De Souza R. F., Delgado M. R., Dupont J.: Tetrahedron: Asymmetry 12, 1825 (2001).
47. Horvath I., Rabai J.: Science 266, 72 (1994).
48. Cammarata L., Kazarian S. G., Salter P. A., Welton T.: Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 5192 (2001).
49. Wolfson A.: J. Organomet. Chem. 690, 3558 (2005).
50. Wolfson A.: Tetrahedron Lett. 46, 2513 (2005).
51. Nockemann P., Thijs B., Pittois S., Thoen J., Glorieux Ch., Van Hecke K., Van Meervelt L., Kirchner B., Binnemans B.: J. Phys. Chem., B 110, 20978 (2006).
52. Welton T.: Chem. Rev. 99, 2071 (1999).
53. Paulo A., Suarez Z., Dullius J., Enflot S., De Souza R., Dupont J.: Polyhedron 15, 1217 (1996).
54. Wagner M.: Chim. Oggi 22, 17 (2004).
55. Berthod M., Joerger J. M., Mignani G., Vaultier M.,

- Lemaire M.: *Tetrahedron: Asymmetry* 15, 2219 (2004).
56. Kalberg C. S., Lipsky E. B.: Abstracts of Papers. *231st ACS National Meeting, Atlanta, March 26–30, 2006*.
57. Xiong W., Lin Q., Ma H., Zheng H., Chen H., Li X.: *Tetrahedron: Asymmetry* 16, 959 (2005).
58. Ngo H. L., Hu A., Lin W.: *Chem. Commun.* 2003, 1912.
59. Moon Y. H., Lee S. M., Ha S. H., Koo Y.-M.: *Korean J. Chem. Eng.* 23(2), 247 (2006).
60. Hinckley G., Mozhaev V. V., Budde C., Khmelnitsky Y. L.: *Biotechnol Lett.* 24, 2083 (2002).

I. Černá^a, P. Klusoň^a, M. Drobek^a, T. Cajthaml^b, and L. Bartek^c (^a*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague* ^b*Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague* ^c*School of Chemistry, University of St Andrews, Fife, UK*): **Ionic Liquids – Some Reflections on Their Use in Asymmetric Homogeneous Catalysis**

Purpose of Review

The purpose of this review is to demonstrate the possible impact of application of ionic liquids in stereoselective catalytic reactions providing optically pure isomers, in comparison with standard homogeneous methods. Their effective action consists in their chemical structure, which is briefly discussed here, but mainly in their unusual multiphase behaviour.

Findings

An interesting and promising alternative to immobilized chiral complexes used as stereoselective catalysts is based on utilisation of ionic liquids as reaction solvents. These modern and environmental-friendly solvents allow to carry out the reaction in several phase configurations varying from monophasic and biphasic to reversibly biphasic systems.

Conclusions

Ionic liquids are suitable solvents for homogeneous or heterogeneous catalytic processes catalysed by chiral transition metal complexes.