

## Homogene Katalyse

DOI: 10.1002/ange.200602386

**Wässrige Zweiphasenhydroformylierung von 1-Octen: Styrol-Latices als Phasentransfermittler\*\****Katharina Kunna, Christian Müller, Joachim Loos und Dieter Vogt\**

Die Co- und Rh-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen zu Aldehyden ist eines der wichtigsten technischen Verfahren der Homogenkatalyse. Allerdings ist die Rückgewinnung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch noch immer ein großes Problem. Eine technische Lösung wurde 1984 mit dem RCH/RP-Prozess implementiert<sup>[1]</sup> – eine wässrige Zweiphasenkatalyse, bei der Propen in Gegenwart von  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{tppts})_3]$  (tppts siehe Schema 3) in *n*-Butyraldehyd ( $\approx 0.8 \text{ Mt a}^{-1}$ ) und Isobutyraldehyd umgewandelt wird. Der modifizierte Rhodiumkatalysator ist in der wässrigen Phase gelöst, während Propen eine signifikante Löslichkeit in Wasser aufweist. Auf diese Weise kann der Katalysator ohne nennenswerte Verluste durch Trennung der organischen Produktphase von der wässrigen Phase zurückgewonnen werden. Allerdings ist dieser Prozess auf Olefine mit relativ kurzen Alkylketten beschränkt, da die Löslichkeit von Ole-

[\*] Dipl.-Chem. K. Kunna, Dr. C. Müller, Prof. Dr. D. Vogt  
Schuit Institute for Inorganic Chemistry and Catalysis  
Eindhoven University of Technology  
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven (Niederlande)  
Fax: (+31) 40-2455054  
E-Mail: d.vogt@tue.nl

Dr. J. Loos  
Laboratory of Polymer Technology and  
Material and Interface Chemistry  
Eindhoven University of Technology  
5600 MB Eindhoven (Niederlande)

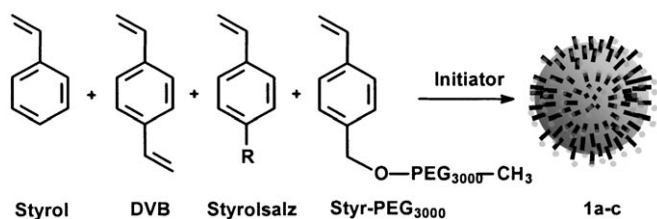
[\*\*] Die Autoren danken Prof. Dr. A. van Herk (TU/e) für hilfreiche Diskussionen, A. J. P. M. Staring für technische Unterstützung und Umicore für die großzügige Bereitstellung von  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ . Der Dutch National Research School Combination Catalysis (NRSCC) wird für finanzielle Unterstützung gedankt.

finen in Wasser mit zunehmender Zahl von Kohlenstoffatomen deutlich abnimmt. Dadurch wird die Hydroformylierung durch den Stofftransport begrenzt, und höhere Olefine ( $> C_6$ ) sind für den RCH/RP-Prozess nicht geeignet.

Für die Hydroformylierung von höheren Olefinen wurden mehrere Ansätze in der Literatur beschrieben, z. B. das Verankern von Rhodiumkatalysatoren an Harze, Polymerträger oder Dendrimere,<sup>[1a,2]</sup> die Verwendung von Liganden mit amphiphilen Eigenschaften<sup>[3]</sup> oder die Reaktionsführung in Gegenwart von Cyclodextrinen,<sup>[4]</sup> Calix[4]arenen,<sup>[4]</sup> zusätzlichen Lösungsmitteln,<sup>[5]</sup> (CTAB-)Micellen<sup>[6]</sup> oder in ionischen Flüssigkeiten.<sup>[7]</sup>

Wir berichten hier über den Einsatz von Mikrosuspensionen (auch Mikroemulsionen genannt) als Phasentransfermittler in der Hydroformylierung von 1-Octen. Mikrosuspensionen oder Latices sind thermodynamisch stabile Dispersionen von Submikrometerpartikeln in Wasser. Latices werden durch Mikroemulsionspolymerisation von Monomeren oder Mischungen von Monomeren in Gegenwart eines Tensids in Wasser hergestellt. Herkömmliche Latices bestehen aus einem lipophilen Kern aus organischen Polymeren und einem hydrophilen Tensid, das eine Ladungsstabilisierung der Kolloiddispersion bewirkt. Die Größe der Partikel variiert zwischen 4 und 100  $\mu\text{m}$ . Ihre Form hängt von der Zusammensetzung und der Art des Tensids ab; möglich sind sphärische, stäbchenförmige oder scheibenartige Strukturen. Während die Latexpartikel in Wasser durch das hydrophile Tensid stabilisiert werden, kann der lipophile Kern organische Verbindungen in seinem Innern aufnehmen.

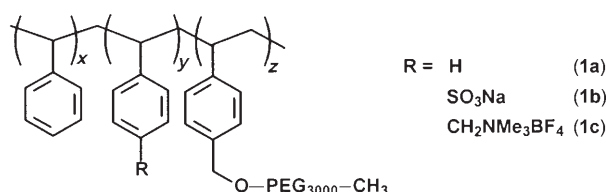
Wir erwarten daher, dass diese amphiphilen Eigenschaften die Möglichkeit bieten, Latexpartikel als Phasentransfermittler in der Zweiphasenhydroformylierung von höheren Olefinen unter Verwendung des wasserlöslichen Katalysators  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{tppts})_3]$  zu verwenden. Zu diesem Zweck wurden die auf Polystyrol basierenden Latices **1a–c**<sup>[8]</sup> durch radikalische Polymerisation hergestellt (Schema 1).



**Schema 1.** Synthese der Polystyrol-Latices **1a** ( $R = \text{H}$ ), **1b** ( $R = \text{SO}_3\text{Na}$ ) und **1c** ( $R = \text{CH}_2\text{NMe}_3\text{BF}_4$ ).

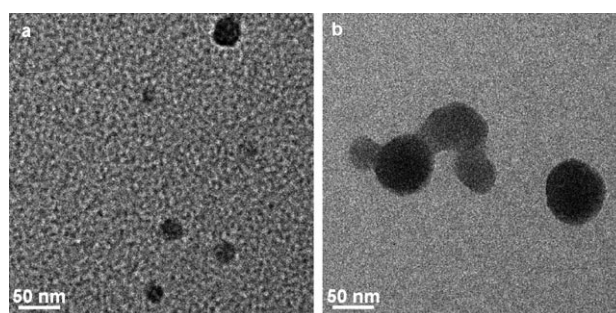
Alle Latices sind aus dem amphiphilen Makromonomer Styryl-PEG<sub>3000</sub> (Polyethylenglycol) und dem Vernetzer DVB (Divinylbenzol) als Stabilisierungsagens aufgebaut (Schema 2). Damit bestehen sie aus einem lipophilen Kern und einer hydrophilen Schale und unterscheiden sich lediglich in ihrem Substituenten R am Styrol. Es wird erwartet, dass diese spezifischen Strukturen als Phasentransfermittler wirksam sind und das wasserunlösliche Olefin in die Wasserphase transportieren.

Der hydrodynamische Durchmesser ( $D_h$ ) der Latexpartikel wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie



**Schema 2.** Strukturformel der nichtionischen (**1a**), anionischen (**1b**) und kationischen Latex (**1c**) (DVB-Teil der Übersicht halber weggelassen).

(TEM) (Abbildung 1)<sup>[9]</sup> und durch dynamische Lichtstreuung (DLS) ermittelt.<sup>[10]</sup> Die durch TEM ermittelten Partikelgrößen sind dabei kleiner als die aus DLS-Messungen erhaltenen Werte,<sup>[11]</sup> was möglicherweise auf eine Schrumpfung der Partikel während der Propenpräparation zurückzuführen ist (Tabelle 1).



**Abbildung 1.** TEM-Aufnahmen der Latices **1a** (a) und **1b** (b).

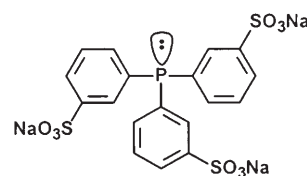
**Tabelle 1:** Durchmesser der Latexpartikel **1a–c**.

Probe	$D_h$ [nm] (TEM)	$D_h$ [nm] (DLS) <sup>[a]</sup>
<b>1a</b>	$25 \pm 3$	302
<b>1b</b>	$78 \pm 2$	273
<b>1c</b>	$43 \pm 5$	218

[a] Gemessen bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

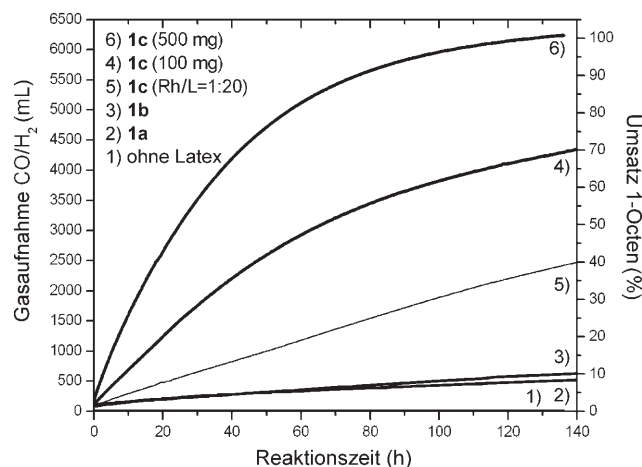
Die Fähigkeit, als Phasentransfermittler zu fungieren, wurde durch Verteilungsexperimente untersucht. In allen Fällen wurde eine erhebliche Löslichkeit der organischen Verbindungen in der Mikrosuspension beobachtet. Außerdem wurde beobachtet, dass die Latices bevorzugt mit 1-Octen gegenüber Nonanal wechselwirken (Faktor 2.5).<sup>[12]</sup>

Die wässrigen Zweiphasenhydroformylierungen wurden mit dem wasserlöslichen Katalysatorsystem  $\text{tppts}/[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  (Schema 3;  $\text{acac} = \text{Acetylacetonat}$ ) und den Latices **1a–c** als Phasentransfermittler ausgeführt. Um



**Schema 3.** Struktur des tppts-Liganden.

Einblicke in den Reaktionsverlauf der Hydroformylierung zu bekommen, wurden die Gasaufnahmen an  $\text{CO}/\text{H}_2$  während der Reaktion gemessen und aufgezeichnet (Abbildung 2). Hierbei ist anzumerken, dass die Gasaufnahmen tatsächlich



**Abbildung 2.** Gasaufnahme an  $\text{CO}/\text{H}_2$  [mL] und Umsatz von 1-Octen [%] in der  $\text{Rh}(\text{tppts})$ -katalysierten wässrigen Zweiphasenhydroformylierung von 1-Octen.

den Umsatz von 1-Octen zu Aldehyden repräsentieren, da keine Hydrierungsprodukte (Octan, Alkohole) als Nebenprodukte beobachtet wurden. Aus den Gasaufnahmekurven wird ersichtlich, dass in Gegenwart von Latexpartikeln in allen Fällen Katalyseaktivität auftritt, dass aber der Substituent R am Styrol einen drastischen Einfluss auf den Umsatz von 1-Octen hat.

Die erhaltenen organischen Phasen wurden gaschromatographisch untersucht. Die auf diese Weise ermittelten Ausbeuten an Aldehyden sind geringer als die theoretisch erwarteten, da auch die Aldehyde eine gewisse Löslichkeit in der Mikrosuspension aufweisen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Ohne Latexpartikel wurde bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1:1) und  $\text{tppts}/[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  in Wasser bei  $80^\circ\text{C}$  und 20 bar Synthesegase kein Umsatz beobachtet (Tabelle 2, Eintrag 1). Bei

Zusatz von **1a** zum Reaktionsgemisch erhöhte sich der Umsatz von 1-Octen während 140 h Reaktionsdauer auf 9 % (Eintrag 2) und bei Zusatz von **1b** auf 11 % (Eintrag 3). Mit **1c** als Phasentransfermittler erhöht sich der Umsatz unter den gleichen Reaktionsbedingungen interessanterweise auf 70 % (Eintrag 4). Mit einer höheren Latexkonzentration konnte der Umsatz von 1-Octen sogar auf 100 % gesteigert werden, wobei die Wechselzahl  $150\text{ h}^{-1}$  beträgt (Eintrag 6). Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der Stofftransport der begrenzende Faktor bei der wässrigen Zweiphasenhydroformylierung ist.

Die auffallend bessere Katalysatoraktivität der Ammoniumsalz-modifizierten Latexpartikel **1c** kann durch eine bevorzugte Anordnung der sulfonierten Katalysatoren an die Ammoniumgruppen der Partikel erklärt werden, wodurch eine Orientierung des Katalysators an den Phasentransfermittler erfolgt.<sup>[6]</sup> Diese Anordnung kann als eine Kombination aus elektrostatischen, Van-der-Waals- und hydrophoben Wechselwirkungen angesehen werden. Tatsächlich sind bemerkenswert stabile Komplexe aus kationischen Ammonium-Substraten und polysulfonierten Gastmolekülen bekannt und in der Literatur beschrieben worden.<sup>[13]</sup>

Weitere Untersuchungen des Produktgemischs ergaben ein Verhältnis von linearem zu verzweigtem Produkt (l/b) von etwa 2, wie es für ein  $\text{PR}_3/\text{Rh}$ -Katalysatorsystem bestehend aus einem einzähnigen Liganden erwartet wird. Um die Konzentration des linearen Produktes zu erhöhen, wurde deshalb das L/Rh-Verhältnis von 6:1 auf 20:1 erhöht. In diesem Fall resultierte ein l/b-Verhältnis von etwa 5, was aber mit einer geringeren Katalysatoraktivität und einem verminderten Umsatz von 1-Octen auf 44 % einherging (Tabelle 2, Eintrag 5).

Zusammenfassend wurde die Möglichkeit untersucht, Polystyrol-basierte Latexpartikel als Phasentransfermittler in der wässrigen Zweiphasenhydroformylierung von 1-Octen zu verwenden. Dabei wurde beobachtet, dass der Substituent R des Styrols einen deutlichen Einfluss auf den Umsatz von 1-Octen hat. Diese katalytischen Systeme bieten neue Möglichkeiten in der wässrigen Organometallkatalyse mit kontinuierlicher Reaktionsführung. Weitere Studien zur Anwendung auf höhere Olefine ( $> \text{C}_8$ ) und zur Variation der Liganden- und Partikelstruktur sind zurzeit im Gange.

**Tabelle 2:** Rhodium-katalysierte wässrige Zweiphasenhydroformylierung von 1-Octen.<sup>[a]</sup>

Nr.	Ligand + Zusatz	Umsatz [%] <sup>[b]</sup>	Ausb. [%] <sup>[c]</sup>	l/b <sup>[d]</sup>
1	tppts	–	–	–
2	tppts + <b>1a</b>	9.0	4.5	1.9
3	tppts + <b>1b</b>	11	7.38	2.0
4	tppts + <b>1c</b>	70	49	3.4
5	tppts + <b>1c</b> <sup>[e]</sup>	44	35	5.1
6	tppts + <b>1c</b> <sup>[f]</sup>	99	90	2.9

[a] Reaktionsbedingungen: 1-Octen (150 mmol), tppts (0.21 mmol),  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  (0.035 mmol), Wasser/organische Phase 1:2.3, S/P/Rh 5000:6:1, Latex (100 mg Trockenmasse), externer Standard Dodecan (15 mmol),  $\text{CO}/\text{H}_2$  1:1,  $p=20$  bar,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $t=140$  h, Rührgeschwindigkeit 600 rpm. [b] Durch Gasaufnahme bestimmt (siehe auch Abbildung 2). [c] Durch GC-Analyse bestimmt; entspricht Ausbeute Aldehyd in der organischen Phase. [d] Verhältnis lineares/verzweigtes Produkt. [e] tppts (0.71 mmol), Rh/L 1:20. [f] Latex (500 mg Trockenmasse).

## Experimentelles

tppts und 1-Octen wurden von Aldrich bezogen; letzteres wurde durch Flash-Chromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gereinigt, über  $\text{CaH}_2$  getrocknet, destilliert und entgast.  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  wurde von Umicore zur Verfügung gestellt. Die Polystyrol-basierten Latices wurden durch Emulsionspolymerisation von Styrol hergestellt (siehe unten).

Allgemeines Protokoll zur Synthese der Polystyrol-basierten Latices **1a–c**:<sup>[8]</sup> Ein mit einem mechanischen Rührer ausgestatteter Autoklav wurde mit einer Lösung des internen Styrolsalzes<sup>[14]</sup> (12 mmol) in entgastem und entionisiertem Wasser (80 mL) befüllt. Die Lösung wurde auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt und mit 100 rpm gerührt. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht war, wurden Styrol (49 mmol), Divinylbenzol (1.85 mmol) und der Initiator<sup>[15]</sup> (0.48 mmol) hinzugegeben. Danach wurde die Rührgeschwindigkeit auf 300 rpm erhöht. Nach 10 min wurde die Mischung milchig-trüb, was die Bildung der Mikrosuspension anzeigt. Anschließend wurde das mit einem Makromonomer funktionalisierte  $\text{PEG}_{3000}$ <sup>[16]</sup>

(1.23 mmol) in Wasser (20 mL) hinzugegeben, und die Suspension wurde 4 h gerührt. Hierbei wurden mehrere Proben entnommen, um die Trockenmasse und damit den Umsatz zu bestimmen. Anschließend wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt und bei 4 °C aufbewahrt. Die Latices wurden durch drei- bis viertägige Dialyse gereinigt (Porengröße der Membran: 25–30 Å) oder im Falle größerer Partikel durch Zentrifugieren. Die Partikel wurden mit TEM und DLS charakterisiert.

Allgemeines Protokoll der wässrigen Zweiphasenhydroformylierung von 1-Octen: Der Reaktor wurde mit Wasser (11 mL), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] (0.0356 mmol), tppts (0.21 mmol)<sup>[17]</sup> und Latex (100 mg, 2 mL) beschickt (Verhältnis Rhodium/tppts 1:6). Anschließend wurde bei 80 °C und 20 bar CO/H<sub>2</sub> bei einer Rührgeschwindigkeit von 600 rpm der Katalysator 3 h präformiert. Danach wurde das Substrat 1-Octen (150 mmol, Rh/S 1:5000) durch einen Trichter unter Druck zugefügt und der Umsatz über die Gasaufnahme an CO/H<sub>2</sub> automatisch gemessen und aufgezeichnet.<sup>[18]</sup> Nach einer Reaktionsdauer von 140 h wurde die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur und Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Die organische Phase wurde durch Gaschromatographie analysiert (PONA-Säule, Länge 50 m, *d* = 0.2 mm, Film 0.5 µm, J&W Scientific).

Eingegangen am 14. Juni 2006

Online veröffentlicht am 9. Oktober 2006

**Stichwörter:** Hydroformylierungen · Latices · Mikroemulsionen · Polystyrol · Zweiphasenreaktionen

- [14] **1a:** kein Styrolsalz, **1b:** Natrium-4-vinylbenzylsulfonat, **1c:** 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumtetrafluoroborat.
- [15] **1a:** VA-086 (2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)]propionamid); **1b,c:** V-50 (2,2'-Azobis(2-methylpropionamid)dihydrochlorid).
- [16] 4-Vinylbenzylstyrol-PEG<sub>3000</sub> wurde nach Literaturangaben synthetisiert: K. Ito, S. Yokoyama, F. Arakawa, Y. Yukawa, T. Iwashita, Y. Yamasaki, *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 337–344.
- [17] 0.71 mmol tppts wurden in Eintrag 5, Tabelle 2 verwendet.
- [18] Die Gasaufnahme an CO/H<sub>2</sub> [mL] wurde durch Hydroformylierung von 1-Octen mit Sixantphos/[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] in Toluol kalibriert.

- [1] a) *Multiphase Homogeneous Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Hermann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 166; b) P. W. N. M. van Leeuwen in *Homogeneous Catalysis—Understanding the Art* (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen), Kluwer, Amsterdam, **2004**; c) C. Claver, P. W. N. M. van Leeuwen in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer, Amsterdam, **2000**.
- [2] T. Jongsma, H. Van Aert, M. Fossen, G. Challa, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal.* **1993**, *83*, 37–50.
- [3] a) B. E. Hanson, H. Ding, C. W. Kohlpaintner, *Catal. Today* **1998**, *42*, 421–429; b) B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 143–154.
- [4] S. Shimizu, S. Shirakawa, Y. Sasaki, C. Hirai, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1313–1315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1256–1259.
- [5] P. Purwanto, H. Delmas, *Catal. Today* **1995**, *24*, 135–140.
- [6] A. Rijsager, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *189*, 195–202.
- [7] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945; *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [8] R. Sablong, J. I. van der Vlugt, R. Thomann, S. Mecking, D. Vogt, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 633–636.
- [9] Die TEM-Bilder wurden auf einem Fei Tecnai 20 nach Aufbringen und Trocknen der Latexdispersion auf einem kohlenstoffbeschichteten Kupfergitter aufgenommen.
- [10] Die DLS-Messungen wurden auf einem Malvern 4700 DLS Particle Size Analyzer durchgeführt.
- [11] C. Yi, Z. Zu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 824–828.
- [12] Die wässrige Latexsuspension wurde unter Hydroformylierungsbedingungen mit 1-Octen und *n*-Nonanal versetzt und die Verteilung zwischen den Phasen durch Gaschromatographie bestimmt (externer Standard: Dodecan). Die Stabilität der Mikrosuspensionen wurde bei unterschiedlichen Temperaturen und Rührgeschwindigkeiten untersucht. Als optimale Bedingungen ohne signifikante Koagulation der Partikel wurden 80 °C und 600 rpm gefunden.
- [13] Siehe z. B.: C. Bonal, Y. Israëli, J. Morel, N. Morel-Desrosiers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1075–1078.