

Bálint Heil\*) und László Markó

## Kinetik der Hydroformylierung von Olefinen mit Rhodium-carbonyl-Katalysatoren

Aus dem Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut

„M. Á. F. K. I.“ Veszprém, Ungarn

(Eingegangen am 12. Dezember 1967)

Die Kinetik der Hydroformylierung von Olefinen mit Rhodiumcarbonyl-Katalysatoren wird durch die Gleichung  $\frac{d[\text{Aldehyd}]}{dt} = k \cdot [\text{Olefin}] [\text{Rh}] \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}}}$  beschrieben.

Für die Hydroformylierung von Olefinen wurde an Stelle des seit langem benützten Kobalts in neuerer Zeit öfters auch Rhodium als Katalysator angewendet<sup>1–3)</sup>.

Es wurde dabei wiederholt der gleiche Mechanismus vermutet wie bei der Hydroformylierung mit Kobaltcarbonylen als Katalysatoren, und zwar hauptsächlich deshalb, weil nach Hieber und Lagally<sup>4)</sup> Rhodium zur Bildung von  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  und  $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$  fähig ist, die ähnlich wie  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  als Katalysatoren wirken können. Diese Verallgemeinerung des Mechanismus mit Kobaltcarbonylen ist aber mit Vorsicht zu behandeln, da es bisher nicht gelungen ist, die Existenz von  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  und  $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$  erneut zu beweisen<sup>5,6)</sup>.

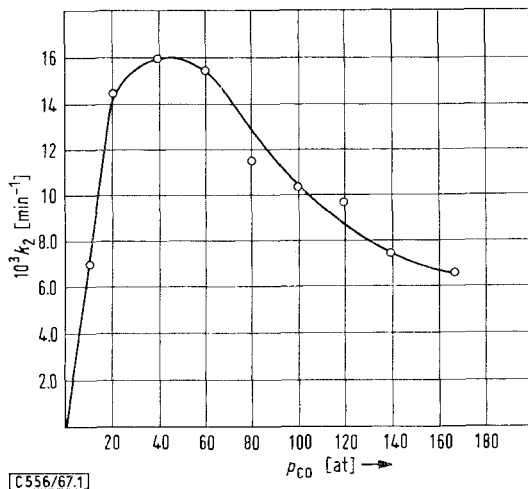
\*) Derzeitige Adresse: Universität für Chemische Industrie, Institut für Organische Chemie, Veszprém, Ungarn.

- 1) *Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen* (Erf. G. Schiller), Dtsch. Bundes-Pat. 953605 (1952), C. A. 53, 11226 g (1959); *Esso Research and Engineering Company*, Engl. Pat. 801734 (1956), C. A. 53, 7014 g (1959); *Esso Research and Engineering Company* (Erf. V. L. Hughes), Amer. Pat. 2880241 (1956), C. A. 53, 14938 b (1959); *Esso Research and Engineering Company* (Erf. J. H. Bartlett und V. L. Hughes), Amer. Pat. 2894038 (1956), C. A. 54, 2216 a (1960).
- 2) H. C. Imjanitov und D. M. Rudkowskij, *Neftechimia* 3, 198 (1963), C. A. 60, 9072 e (1964); H. Wakamatsu, *J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi]* 85, 227 (1964), C. A. 61, 13173 d (1964).
- 3) M. Morikawa, *Bull. chem. Soc. Japan* 37, 379 (1964), C. A. 60, 13134 e (1964); J. Falbe, H. Schulze-Steinen und F. Korte, *Chem. Ber.* 98, 886 (1965); J. Falbe und N. Huppess, *Brennstoff-Chem.* 47, 314 (1966); 48, 46 (1967); J. Falbe, N. Huppess und F. Korte, ebenda 47, 207 (1966).
- 4) W. Hieber und H. Lagally, *Z. anorg. allg. Chem.* 251, 96 (1943).
- 5) B. Heil und L. Markó, *Chem. Ber.* 99, 1086 (1966).
- 6) B. Heil und L. Markó, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 55, 107 (1968).

Zur Klärung des Mechanismus wurde die Kinetik der Hydroformylierung von n-Hepten-(1) mit  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  als Katalysator in Hexan bestimmt. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in Tab. 1–4 zusammengestellt, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Kohlenoxid-Partialdruck gibt die Abbildung auch graphisch wieder. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung. Dementsprechend wurden im weiteren die in den Tabellen 2–4 angegebenen scheinbaren sog. „Brutto“-Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der für Reaktionen erster Ordnung gültigen Gleichung auf Grund der ermittelten  $\text{J}_2\text{-Br}_2$ -Zahlen berechnet.

Die Meßergebnisse können bei Kohlenoxid-Drucken über 40 at durch folgende kinetische Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{d[\text{Aldehyd}]}{dt} = k \cdot [\text{Olefin}] [\text{Rh}] \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}}}$$



Einfluß des Kohlenoxid-Partialdruckes auf die RG der Hydroformylierung

Die Reaktionsgeschwindigkeit weist bei  $p_{\text{CO}} = 40$  at ein Maximum auf. Diese Erscheinung, die bei metallcarbonyl-katalysierten Reaktionen ganz allgemein auftritt<sup>7-9</sup>, wurde auch bei der rhodiumcarbonyl-katalysierten Aldehydhydrierung gefunden<sup>6</sup>. Der eigentliche Katalysator muß also auch in diesem Falle ein mit Kohlenoxid nicht gesättigter Komplex sein.

<sup>7</sup>) A. R. Martin, Chem. and Ind. [London] **1954**, 1536.

<sup>8</sup>) G. Natta, R. Ercoli und S. Castellano, Chim. e Ind. [Milano] **37**, 6 (1955).

<sup>9</sup>) R. Ercoli, M. Avanzi und G. Moretti, Chim. e Ind. [Milano] **37**, 865 (1955); R. Ercoli, G. Signorini und E. Santambrogio, ebenda **42**, 587 (1960); L. Markó, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 67.

Tab. 1. Hydroformylierung des 1-Heptens als Funktion der Reaktionszeit in Hexan bei 75°. Katalysator: 0.094 mMol  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/l$ .  $p_{\text{CO}}$  46 at.  $p_{\text{H}_2}$  44 at

Reaktionszeit (Min.)	Aktuelle Konzentration des 1-Heptens ( $A$ ) [g J <sub>2</sub> /100 g]	$RG$ -Konstante $10^2 \cdot k_1$ (min <sup>-1</sup> )
0	12.3	—
10	7.5	4.94
20	4.5	5.02
30	2.5	5.30
40	1.4	5.41
50	0.9	5.22
60	0.6	5.03

Tab. 2. Hydroformylierung des 1-Heptens als Funktion des Kohlenoxid-Partialdruckes in Hexan bei 75°. Katalysator: 0.030 mMol  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/l$ .  $p_{\text{H}_2}$  40 at. Reaktionszeit 50 Min.

Kohlenoxid- Partialdruck (at)	Konzentration des 1-Heptens beim Start der Reaktion $A_0$ [g J <sub>2</sub> /100 g]	Aktuelle Konzentration des 1-Heptens $A$ [g J <sub>2</sub> /100 g]	$RG$ -Konstante $10^3 \cdot k_2$ (min <sup>-1</sup> )	$10^2 \cdot k_2 \cdot p_{\text{CO}}$
10	13.9	9.7	7.2	7.2
20	11.8	5.7	14.5	29.0
40	12.2	5.5	15.9	63.6
60	13.1	6.0	15.6	93.6
80	12.9	7.3	11.4	91.2
100	12.8	7.6	10.4	104
120	13.3	8.2	9.6	115
140	13.5	9.2	7.6	106
168	13.9	10.6	5.4	90.7

Tab. 3. Hydroformylierung des 1-Heptens als Funktion des Wasserstoff-Partialdruckes in Hexan bei 75°. Katalysator: 0.086 mMol  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/l$ .  $p_{\text{CO}}$  85 at

Wasserstoff- Partialdruck (at)	Reaktions- zeit (Min.)	Konzentration des 1-Heptens beim Start der Reaktion, $A_0$ [g J <sub>2</sub> /100 g]	Aktuelle Kon- zentration des 1-Heptens, $A$ [g J <sub>2</sub> /100 g]	$RG$ -Konstante $10^2 \cdot k_3$ (min <sup>-1</sup> )	$\frac{10^4 \cdot k_3}{p_{\text{H}_2}}$
33.2	45	12.1	3.5	2.75	8.29
49.6	45	12.1	2.0	3.99	8.05
65.2	43	10.8	1.3	4.92	7.54
87.5	20	9.8	2.3	7.24	8.27
115	15	7.8	1.8	9.76	8.49
126	15	9.4	1.8	11.0	8.73

Tab. 4. Hydroformylierung des 1-Heptens als Funktion der Katalysatorkonzentration in Hexan bei 75°.  $p_{CO}$  46 at.  $p_{H_2}$  44 at

Katalysator- konzentration, $C$ [mMol $Rh_4(CO)_{12} \cdot 10^3/l$ ]	Reaktions- zeit (Min.)	Konzentration des 1-Heptens beim Start der Reaktion, $A_0$ [g $J_2/100$ g]	Aktuelle Konzentration des 1-Heptens $A$ [g $J_2/100$ g]	$RG$ -Konstante $10^3 \cdot k_4$ ( $min^{-1}$ )	$\frac{k_4}{C}$
—	120	13.9	13.9	—	—
3.52	120	13.8	11.0	1.9	0.540
17.7	50	13.2	7.5	11.3	0.638
34.4	30	12.7	7.2	18.9	0.549
94.9	50	12.3	0.9	52.2	0.550
160	20	13.1	2.2	89.1	0.557
254	9	12.1	3.3	144	0.567

Tab. 5. Hydroformylierung des 1-Heptens als Funktion der Temperatur in Hexan. Katalysator: 0.061 mMol  $Rh_4(CO)_{12}/l$ .  $p_{H_2}$  40 at.  $p_{CO}$  85 at

Temperatur	Konzentration des 1-Heptens beim Start der Reaktion $A_0$ [g $J_2/100$ g]	Aktuelle Konzentration des 1-Heptens $A$ [g $J_2/100$ g]	Reaktions- zeit (Min.)	$RG$ -Konstante $10^3 \cdot k_5$ ( $min^{-1}$ )	$k_{Rh}^*$ [ $l \cdot min^{-1} \cdot$ $mMol^{-1}$ ]
66°	11.65	8.21	60	5.83	0.203
78°	12.0	4.77	40	23.0	0.801
90°	7.85	1.98	15	91.6	3.19

\*) Die Werte von  $k_{Rh}$  wurden auf Grund der gefundenen kinetischen Gleichung aus den entsprechenden Werten von  $k_5$  berechnet und stellen die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten bei  $p_{CO}$ ,  $p_{H_2}$  und  $[Rh] = 1$  dar.

Die Aktivierungsenergie der Reaktion wurde zwischen 66 und 90° zu 27.8 kcal/Mol bestimmt (Tab. 5). Dieses Ergebnis ermöglicht auch den Vergleich der Aktivität der Rhodium- und Kobaltcarbonyle in der Hydroformylierungs-Reaktion. Zum Vergleich bieten sich die von Wender et al.<sup>10)</sup> bei 110° für Kobalt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten an. Der aus den Meßergebnissen von Wender et al. ähnlicherweise berechnete Wert von  $k_{Co}$  (scheinbare Geschwindigkeitskonstante mit der gleichen Dimension wie  $k_{Rh}$  in Tab. 5) für 1-Hepten ergibt sich zu  $11.0 \cdot 10^{-4}$  [ $l \cdot min^{-1} \cdot mMol^{-1}$ ].  $k_{Rh}$  auf 110° extrapolierend, erhält man den Wert  $26.3$  [ $l \cdot min^{-1} \cdot mMol^{-1}$ ]. Zieht man in Betracht, daß es sich bei Kobalt um einen zwei-, bei Rhodium um einen vierkernigen Komplex handelt, ergibt sich das Aktivitätsverhältnis der zwei Metalle zu ungefähr

$$Rh : Co = 12000 : 1$$

Dieser Wert ist wesentlich größer, als bisher angenommen<sup>2)</sup>.

<sup>10)</sup> I. Wender, S. Metlin, S. Ergun, H. W. Sternberg und H. Greenfield, J. Amer. chem. Soc. 78, 5401 (1956).

Die kinetische Gleichung der rhodium-katalysierten Hydroformylierung ist der für die Hydroformylierung von Olefinen mit Kobaltcarbonyl-Katalysatoren gefundenen ähnlich<sup>7)</sup> bzw. mit jener identisch<sup>8)</sup>. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem weitaus höheren  $p_{CO}$  auftritt als im Falle von Kobalt<sup>8)</sup>, obwohl die Temperatur bei den Versuchen mit Rhodium um ungefähr 40° niedriger lag. Das läßt darauf schließen, daß die Bildung der koordinativ gesättigten, katalytisch inaktiven Rhodiumcarbonyl-Komplexe – verglichen mit den entsprechenden Kobaltkomplexen – höhere Kohlenoxid-Partialdrucke erfordert. Dieser charakteristische Unterschied zwischen analogen Rhodium- und Kobaltcarbonylen wurde schon früher beobachtet und ausführlich beschrieben<sup>6)</sup>.

Die kinetische Ähnlichkeit der beiden Hydroformylierungs-Reaktionen unterstützt die einleitend erwähnte Annahme, daß die durch Kobalt- bzw. Rhodiumcarbonyle katalysierten Reaktionen ähnliche Mechanismen aufweisen. Trotz zahlreicher Versuche ist es aber bisher nicht gelungen, im Reaktionsgemisch der Hydroformylierung mit Rhodiumcarbonylen IR-spektroskopisch  $HRh(CO)_4$ ,  $Rh_2(CO)_8$  oder die bisher nicht bekannten Acylrhodium-tetracarbonyle  $[RCORh(CO)_4]$  nachzuweisen, diejenigen Komplextypen also, deren Existenz in den entsprechenden kobalthaltigen Reaktionslösungen eindeutig bewiesen werden konnte<sup>11)</sup>. Stattdessen zeigten die spektroskopischen Untersuchungen die Gegenwart von  $Rh_4(CO)_{12}$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$  und mehrerer, bisher nicht identifizierter Rhodiumcarbonyle, die aber auf Grund der Lage ihrer Absorptionsbanden mit Sicherheit nicht  $HRh(CO)_4$ ,  $Rh_2(CO)_8$  oder Acylrhodium-tetracarbonyle waren.

Die Ergebnisse unserer kinetischen Messungen sind also mit einem „kobalt-ähnlichen“ Mechanismus nicht in Widerspruch. Versuche zur befriedigenden Klärung der noch offenen Fragen sind im Gange.

Wir danken Herrn Dr. G. Bor für wertvolle Diskussionen und Hilfe bei der Auswertung der IR-Spektren sowie Herrn J. Laky für kollegiale Zusammenarbeit.

## Beschreibung der Versuche

$Rh_4(CO)_{12}$  wurde aus  $RhCl_3 \cdot xH_2O$  (Handelsware mit 39,0% Rh-Gehalt) nach der in der Literatur beschriebenen Methode<sup>3)</sup> hergestellt. Die Reinheit des Carbonyls wurde IR-spektroskopisch und analytisch durch Bestimmung des Rhodium-Gehaltes kontrolliert.

### Hydroformylierung von *n*-Hepten-(1)

Die Reaktion wurde in einem 600-ccm-Autoklaven aus CrNi 18 8-Stahl durchgeführt. 263 ccm einer 0,361 *m n*-Hepten-(1)-Lösung (enthält 9,3 g = 95 mMol *n*-Hepten-(1)) und anschließend  $Rh_4(CO)_{12}$  wurden eingewogen, der Autoklav mit Stickstoff gespült, ein  $CO + H_2$ -Gasgemisch der gewünschten Zusammensetzung zu einem berechneten Druck aufgepreßt und unter Druck auf 75° erhitzt.

Nach Erreichen dieser Temp. wurde dem Autoklaven eine Probe entnommen. Die Konzentration des 1-Heptens in dieser Probe wurde als  $A_0$  betrachtet (Tab. 2–5). Die dadurch entstandene Druckabnahme wurde durch Nachpressen des Ausgangs-Gasgemisches ergänzt.

<sup>11)</sup> L. Markó, G. Bor, G. Almásy und P. Szabó, Brennstoff-Chem. **44**, 184 (1963).

Im weiteren wurde das durch die Hydroformylierung verbrauchte Gas durch Nachpressen eines  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Gasgemisches (1:1), die durch eventuelle weitere Probenahmen (Versuch in Tab. 1) verursachten Druckabnahmen durch das Ausgangs-Gasgemisch ergänzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde erneut eine Probe entnommen und deren Olefingehalt bestimmt (aktuelle Konzentration  $A$ , Tab. 2–5). Die Temp. wurde auf  $\pm 1^\circ$ , der Druck auf  $\pm 3$  at konstant gehalten.

Nach Ablauf der Reaktion wurde der Autoklav abgekühlt und die Zusammensetzung des Endgases kontrolliert. Versuche, bei denen  $p_{\text{H}_2}$  und  $p_{\text{CO}}$  nicht auf  $\pm 4$  at konstant waren, wurden nicht in Betracht gezogen. Regelmäßig wurde der Verlauf der Reaktion durch Bestimmung der  $\text{J}_2\text{-Br}_2$ -Zahl mit Hilfe der Kaufmann-Methode verfolgt, die quantitative Zusammensetzung der Proben wurde aber zeitweise auch gaschromatographisch kontrolliert. Diese Kontrolle zeigte, daß in der Reaktion nur Aldehyd entsteht, Nebenprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

Die in den Reaktionsprodukten vorhandenen Rhodiumcarbonyle wurden IR-spektroskopisch mit einem Doppelstrahlspektrometer UR-10 der Fa. Carl Zeiss, Jena, nachgewiesen, die gaschromatographischen Messungen mit einem Apparat des Typs ATC/f der Fa. Carlo Erba ausgeführt.

[556/67]