

Untersuchungen zur Kinetik der Hydroformylierung mit Phosphit-modifizierten Rhodiumkatalysatoren unter Einsatz der in situ IR-Spektroskopie

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Christoph Kubis

aus Rostock

Rostock, 01. Juni 2012

Gutachter

1. Gutachter:

Prof. Dr. Ralf Ludwig, Institut für Chemie, Universität Rostock

2. Gutachter:

Prof. Dr. Armin Börner, Institut für Chemie, Universität Rostock

3. Gutachter:

Prof. Dr. Robert Franke, Lehrstuhl für Theoretische Chemie,
Ruhr-Universität Bochum

Datum der Abgabe: 01. Juni 2012

Datum der Verteidigung: 13. November 2012

Freundlichkeit ist eine Sprache, die Taube hören und Blinde lesen können.

Samuel Langhorne Clemens (Mark Twain)

Dank

Ich möchte die Gelegenheit nutzen, mich an dieser Stelle bei allen Personen zu bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zu besonderem Dank bin ich meinen beiden Betreuern Prof. Dr. Ralf Ludwig und Dr. Detlef Selent verpflichtet. Prof. Dr. Ralf Ludwig möchte ich dafür danken, dass er mich als Doktorand in seine Arbeitsgruppe aufgenommen und mir dieses spannende Thema überlassen hat. Er hat mich bestens betreut und meine Arbeit in voller Hinsicht unterstützt. Dr. Detlef Selent gebührt mein großer Dank dafür, dass er mich während meiner Promotionszeit wissenschaftlich als auch methodisch angeleitet und betreut, sowie in jeglicher Art unterstützt hat. Er war nicht nur fachlich ein hervorragender Lehrer, sondern auch menschlich. In unzähligen Diskussionen hat er mir mit wertvollen Anregungen und kritischen Hinweisen zur Seite gestanden.

Ich danke Prof. Dr. Armin Börner, in dessen Bereich am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. mein Arbeitsplatz angesiedelt war. Er hat meine Arbeiten im Projekt mit der Evonik Industries AG stets unterstützt und gefördert. Bedanken möchte ich mich bei Dr. Klaus-Diether Wiese, der mich als damaliger Leiter der Abteilung Oxo Research bei der Evonik Industries AG für die Promotion am LIKAT vorschlug und mir damit den Weg in dieses Industrieprojekt ermöglichte. Prof. Dr. Robert Franke und Dr. Dieter Hess von der Evonik Industries AG bin ich für ihre Unterstützung ebenfalls sehr dankbar.

Für die tolle Zusammenarbeit innerhalb der Kooperation zwischen dem LIKAT und dem Institut für Mathematik möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Klaus Neymeyr und Dr. Mathias Sawall bedanken.

In zahlreichen Diskussionen halfen mir Prof. Dr. Detlef Heller und PD Dr. Wolfgang Baumann, aufgrund dessen ich ihnen an dieser Stelle danken möchte.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Frau Marianne Geisendorf, Kerstin Romeike und Maria Meier bedanken für die spitzenmäßige Atmosphäre und die vielen Unterstützungen im Labor. Danken möchte ich auch Axel Block, der mich durch seine gute Arbeit im Labor insbesondere zum Ende meiner Promotionszeit als studentische Hilfskraft entlastet hat.

Ein großes Dankeschön gebührt allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ralf Ludwig: Silke Heckhausen, Enrico Barsch, Andreas Appelhagen, Kai Wittler, Julian Riemenschneider, Dr. Dietmar Paschek, Daniela Kerlé, Eliane Schmidt, Christian Roth, Steffen Fischer und Dr. Koichi Fumino. Die Atmosphäre war stets außergewöhnlich gut und freundlich.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Kira Ludwig, die mir als Rhetorik-Coach bei der Vorbereitung von Vorträgen sehr geholfen hat. Darüber hinaus möchte ich mein Dank für ihr Engagement hinsichtlich der vielen Arbeitsgruppen-Dinners zum Ausdruck bringen.

Vom LIKAT möchte ich insbesondere Susann Buchholz und Dr. Christine Fischer für ihre Dienste bezüglich einiger gaschromatographischer Spezial-Messungen danken. Andreas Koch danke ich für die zahlreichen Hilfestellungen bei Soft- und Hardwareproblemen. Vielen Dank auch an Klaus-Peter Schwemin, Thomas Rall und Gerd Ackermann für die Hilfe bei vielen technischen Fragestel-

lungen. Außerdem möchte ich mich bei Peter Kumm von der Werkstatt des Instituts für Chemie für seine Arbeiten bedanken.

Für die vielen Tips und sonstigen Hilfen danke ich Christian Fischer, Mario Baseda-Krüger und Marcus Uhlemann.

Meiner Familie und meinen Freunden kann ich nicht genug für ihre Unterstützung und ihr Verständnis während dieser Zeit danken.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Hydroformylierung	1
1.1.1 Bedeutung der Hydroformylierung	1
1.1.2 Mechanismus der Hydroformylierung	3
1.2 In situ Spektroskopie in der homogenen Katalyse	5
1.2.1 In situ IR-Spektroskopie	5
1.2.2 In situ NMR-Spektroskopie	6
1.2.3 Andere Techniken, andere Reaktionen	7
1.2.4 Chemometrische Methoden	7
1.2.5 Einsatz von DFT-Rechnungen	8
1.3 Kinetik homogen katalysierter Reaktionen	8
1.4 Kinetik der Hydroformylierung	12
1.5 Zielstellung	14
2 Methodik	16
2.1 Einführung	16
2.2 Aufbau der Versuchsanordnung	16
2.3 Quantifizierung, Mischzeiten und Massentransfer-Test	18
2.4 Faktoranalyse	21
3 Rh-Monophosphit, terminales Olefin	23
3.1 Einführung	23
3.1.1 Herleitung eines kinetischen Modells mit $[H_2]$ als Variable	24
3.2 Kinetische Untersuchungen unter Standardbedingungen	25
3.2.1 Präformierung des Hydridokomplexes	26
3.2.2 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten und kinetische Beschreibung auf Basis des Aldehydkonzentrationsverlaufs	28
3.2.3 Transient-Phase-Kinetik	30
3.2.4 IR-spektroskopische Verfolgung der Katalysatorspezies während der Reaktion	31
3.2.5 Geschwindigkeitskontrolle	34
3.3 Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Kinetik	36
3.3.1 Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Sättigungsgeschwindigkeiten	37
3.3.2 Informationen zum vorgelagerten Gleichgewicht: Die Michaelis-Konstante	40
3.4 Einfluss der Kohlenstoffmonoxidkonzentration auf die Kinetik	41
3.4.1 Herleitung eines kinetischen Modells mit $[CO]$ als Variable	43
3.4.2 Unkompetitive Hemmung	43
3.4.3 Einfluss der CO-Konzentration auf die Michaelis-Konstante	45
3.4.4 Kompetitive Hemmung	47
3.5 Untersuchungen zum Bisligandhydridokomplex	48

3.6	Untersuchungen zur Struktur des Acylkomplexes.....	52
3.6.1	Rhodiumgebundene Acylgruppierung	52
3.6.2	Struktur des Acylkomplexes	54
3.6.3	Ergänzende Untersuchung mittels (HP) in situ NMR-Spektroskopie.....	57
3.7	Zusammenfassung	59
4	Rh-Monophosphit, Cycloolefine.....	61
4.1	Einführung.....	61
4.2	Hydroformylierung von <i>cis</i> -Cycloocten.....	62
4.3	Hydroformylierung von Cyclopenten	65
4.3.1	Hydroformylierung von Cyclopenten bei 70 °C.....	66
4.3.2	Hydroformylierung von Cyclopenten bei 30 °C.....	68
4.4	Zusammenfassung	73
5	Rh-Diphosphit, terminales Olefin.....	74
5.1	Einführung.....	74
5.2	Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten.....	75
5.2.1	Präformierung des Hydridokomplexes	75
5.2.2	Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 70 °C	76
5.2.3	Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C	77
5.3	Nachweis zur Zuordnung des IR-Spektrums zum Acylkomplex.....	81
5.4	Koordination des O-Acyl-Diphosphits im Hydridokomplex	82
5.5	Zusammenfassung	84
6	Rh-Diphosphit, interne Olefine.....	85
6.1	Einführung.....	85
6.2	Ergebnisse zur isomerisierenden Hydroformylierung.....	87
6.2.1	Ligand A.....	87
6.2.2	Ligand B	90
6.2.3	Ligand C.....	91
6.3	„Resting State“ während der Reaktion	93
6.3.1	Ligand A	93
6.3.2	Ligand B	95
6.3.3	Ligand C.....	96
6.4	Zusammenfassung	96
7	Zusammenfassung	98
8	Literaturverzeichnis.....	101
9	Anhang	112
9.1	Experimenteller Teil	112
9.1.1	Versuchsapparatur	112
9.1.2	Allgemeine Arbeitstechniken	113
9.1.3	Durchführung eines typischen Hydroformylierungsversuches.....	114
9.1.4	IR-spektroskopische Messungen	114

9.1.5	Probenahmeexperiment	115
9.1.6	Gaschromatographie	115
9.1.7	(HP) NMR-Spektroskopie	115
9.2	Herleitung der Michaelis-Menten-Gleichung	116
9.3	Formal-kinetische Ableitung bei variablem Wasserstoffpartialdruck	118
9.3.1	Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung	119
9.3.2	Der Zähler	120
9.3.3	Der Nenner	120
9.3.4	Die Christiansen-Matrix	120
9.3.5	Ausdruck für die Produktbildungsgeschwindigkeit	122
9.4	Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das Produktkonzentrationsprofil	124
9.5	Kinetische Simulation des Michaelis-Menten-Mechanismus	125
9.5.1	Simulation auf Basis der Standardbedingungen	125
9.5.2	Simulation bei Verwendung der halben Substratkonzentration	126
9.6	Anteil an Substrat-Komplex aus dem Verhältnis zwischen Momentan- und Sättigungsgeschwindigkeit	128
9.7	Transient-Phase-Kinetik bei 2 bar Wasserstoff	129
9.8	Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das Produktkonzentrationsprofil ($p(\text{H}_2)$ -Variation)	130
9.9	Ergebnisse aus der Faktoranalyse mit PCD ($p(\text{H}_2)$ -Variation)	134
9.10	Formal-kinetische Ableitung bei variablem Kohlenstoffmonoxidpartialdruck	138
9.11	Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das Produktkonzentrationsprofil ($p(\text{CO})$ -Variation)	140
9.12	Ergebnisse aus der Faktoranalyse mit PCD ($p(\text{CO})$ -Variation)	144
9.13	Ergänzende IR-Spektren zur Formierung eines Rh^0 -Dimers	148
9.14	NBO-Analyse	149
9.15	IR-Spektrum des Acylkomplexes bei $[\text{TDTBPP}]/[\text{Rh}] = 100$	151
9.16	Acylkomplex mit Tri(2- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenyl)phosphit als Ligand	153
9.17	Ergänzende Abbildung zum Abschnitt 3.6.3	155
9.18	Ergänzende Abbildungen zum Abschnitt 4.3.2	156
9.19	Ergänzende Abbildung zum Abschnitt 5.2.3	161
9.20	Ergänzende Abbildung zum Abschnitt 6.3.3	162

Abkürzungsverzeichnis

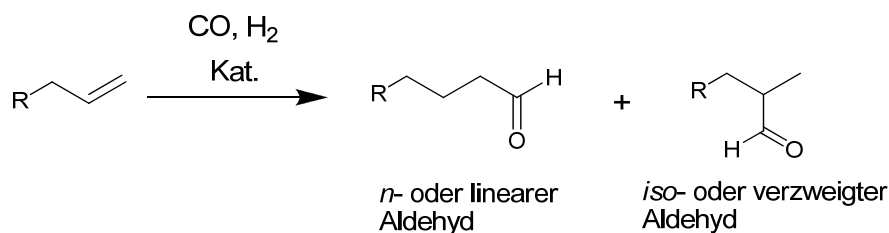
[A]	Konzentrationsangabe
acac	Acetylacetonat-Anion
APA	Automatische Probenahme an Autoklaven
BTEM	Band Target Entropy Minimization
COD	1,5-Cyclooctadien
DFT	Dichtefunktionaltheorie
<i>e,a</i>	äquatorial-axial
<i>e,e</i>	bisäquatorial
exp.	experimentell
HP	High Pressure
Inh	Inhibitor
Kat	Katalysator
KatS	Katalysator-Substrat-Komplex
L	Ligand
M	molar
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride
NBO	Natural Bond Orbital
Ol	Olefin
P	Produkt
PCD	Pure Component Decomposition
PPh ₃	Triphenylphosphan
rpm	rounds per minute
S	Substrat
TDTBPP	Tri(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)phosphit
TOF	Turnover Frequency
VE	Valenzelektronen

1 Einleitung

1.1 Hydroformylierung

1.1.1 Bedeutung der Hydroformylierung

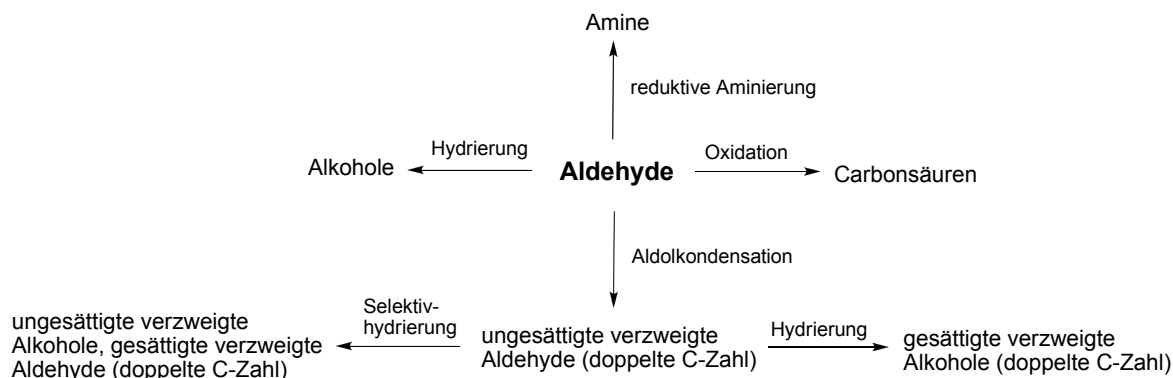
Die Hydroformylierung bezeichnet eine homogen katalysierte Reaktion, bei der Olefine mit Synthesegas, einem equimolaren Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, zu Aldehyden umgesetzt werden, siehe Schema 1.1. Formal entspricht diese Reaktion der Addition eines Wasserstoffatoms und einer Formylgruppe (-CHO) an die olefinische Doppelbindung. Die Formylgruppe kann sich prinzipiell an beiden C-Atomen der Doppelbindung ausbilden, somit entstehen stets, mit der Ausnahme von Ethen als Substrat, Gemische isomerer Aldehyde.



Schema 1.1 Allgemeines Reaktionsschema der Hydroformylierung.

Die Hydroformylierung wurde 1938 von Otto Roelen (Ruhrchemie AG) bei Untersuchungen zur Optimierung der Fischer-Tropsch-Synthese (Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas) entdeckt. Beim Durchleiten von Ethen und Synthesegas über einen heterogenen Cobalt-Thorium-Katalysator sind kleine Mengen an Propanal und Diethylketon gefunden worden. Die Umsetzung verschiedener Olefine wurde schließlich zur technischen Reife gebracht und am 20. September 1938 das erste Schutzrecht angemeldet.^[1,2] Aufgrund der damaligen Annahme, dass neben Aldehyden generell auch Ketone gebildet werden, wurde die Reaktion als „Oxo-Synthese“ bezeichnet. Erst später ist festgestellt worden, dass die Ketonbildung nur bei Ethen von Bedeutung ist und in der Regel nur Aldehyde als Produkte erhalten werden. Ebenso dauerte es eine Zeit, bis das Prinzip der Reaktion als homogen katalysierte Reaktion erkannt wurde.^[2,3]

Die technische Hydroformylierung gehört heute mit einer jährlichen Produktion von Aldehyden und deren Folgeprodukte von mehr als 10×10^6 Tonnen zu den bedeutendsten homogen katalysierten Reaktionen in der Chemischen Industrie.^[4-9] Die Aldehyde stellen wichtige Zwischenprodukte für eine Reihe von Groß- und Spezialchemikalien dar, siehe Schema 1.2. Etwa 73 % der Gesamtkapazität an gebildeten Produkten entstammt der Hydroformylierung von Propen, der Rest teilt sich wie folgt auf: ca. 19 % ($\text{C}_4\text{-C}_{12}$), ca. 6 % ($> \text{C}_{12}$) und ca. 2 % (C_2). Für den Bereich der Großchemikalien ist im Allgemeinen die Herstellung der linearen Produktaldehyde von Interesse. Einer der wichtigsten industriellen Anwendungsbereiche stellt die Herstellung von Weichmacheralkoholen dar. Ungefähr die Hälfte des aus Propen erzeugten Butyraldehyds wird über Aldolkondensation und anschließender Hydrierung zu 2-Ethylhexanol umgesetzt. Das daraus herstellbare Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) wird seit Jahren als PVC-Weichmacher eingesetzt. Ein anderer wichtiger Zweig ist die Erzeugung von Tensidalkoholen.



Schema 1.2 Überblick zum Einsatz von Aldehyden.

Diese wirtschaftliche Situation verursachte die Entwicklung verschiedenster Prozesstechnologien, die sich in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Rohstoffs (Feedstock) sowie anderer wirtschaftlichkeitsrelevanter Faktoren unterscheiden.^[5-9] Dabei ist die Katalysatorabtrennung und dessen Rezyklierung besonders wichtig. Im Bereich der Hydroformylierung von Propen sind insbesondere Verfahren auf Basis von Rhodiumkatalysatoren von Bedeutung. Das sogenannte LPO-Verfahren (LPO = Low Pressure Oxo), welches vor allem durch die Union Carbide Cooperation (UCC) entwickelt wurde, charakterisiert sich durch milde Temperaturen (85-95 °C) und Drücke (15-18 bar). Bei dem Verfahren wird $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ als Katalysator eingesetzt. Die Katalysatorabtrennung erfolgt thermisch über den Gas-Rezyklierungs-Prozess (Katalysator verbleibt im hoch siedenden Lösungsmittel, während leicht siedende Produkte im Synthesegasstrom in einen Flüssigabscheider überführt werden) oder über den Flüssig-Rezyklierungs-Prozess (Abtrennung der Produkte durch Vakuumdestillation). Ein weiteres sehr bedeutendes Verfahren stellt die Zweiphasenhydroformylierung dar, bei dem der wasserlösliche Rhodiumkomplex $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ (TPPTS: Natriumsalz des Triphenylphosphantrisulfonats) als Katalysator zum Einsatz kommt.^[10-12] Die wässrige Phase, die den Katalysator enthält, kann einfach in einem Separator von der organischen Edukt/Produkt-Phase abgetrennt werden. Über diesen Prozess, der als Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren bekannt ist, werden jährlich ca. $8,9 \times 10^5$ Tonnen Aldehyd erzeugt. Verfahren zur Hydroformylierung von langkettigen Olefinen basieren hauptsächlich auf Cobaltkatalysatoren. Beim BASF-Verfahren wird der in situ formierte unmodifizierte Katalysator $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ eingesetzt. Die Prozessbedingungen sind mit Temperaturen zwischen 120-160 °C und Drücken zwischen 270-300 bar recht drastisch. Die Katalysatorabtrennung erfolgt, indem der Katalysator zunächst durch Zufuhr von Luftsauerstoff und Säurezusatz (Ameisensäure, Essigsäure) in Form der entsprechenden Salze in die wässrige Phase überführt wird und diese schließlich in einem Separator vom Produkt abgetrennt wird. Daran schließt sich ein Regenerationsschritt des Katalysators an. Beim Shell-Prozess wird ein Phosphan-modifizierter Cobaltkatalysator verwendet, der unter Anwendung eines Gasmisches $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$ eine starke Hydrieraktivität zeigt und damit direkt der Alkohol erhalten werden kann. Der Prozess wird bei deutlich niedrigeren Drücken (40-80 bar) durchgeführt. Zu verzeichnen ist allerdings auch eine stark verringerte Aktivität (Faktor 4-6) sowie die Bildung von Alkanen als Folge der erhöhten Hydrieraktivität. Die Katalysatorabtrennung erfolgt durch Destillation.

Neben der ökonomischen Bedeutung des Propens als Substrat soll ein weiterer „Feedstock“ petrochemischer Herkunft angesprochen werden, der von wirtschaftlicher Relevanz ist, nämlich das Raf-

finat-2.^[7,8] Raffinat-2 ist ein C₄-Gemisch, das aus dem Crack-C₄ nach Abtrennung von Butadien und Isobuten erhalten wird. Es besteht aus 1-Buten, (*E/Z*)-2-Buten und Butanisomeren. Über die Hydroformylierung werden C₅-Aldehyde erhalten, die nach Aldolkondensation und Hydrierung zu C₁₀-Alkoholen umgesetzt werden können. Solche wiederum können als alternative Weichmacheralkohole zum 2-Ethylhexanol dienen. Infolge der Anforderung nach einer hohen *n*-Regioselektivität sind dazu Katalysatorsysteme erforderlich, die Doppelbindungsisomerisierungen zum endständigen Olefin ermöglichen.^[8,9] Eine solche Tandem-Reaktion aus Isomerisierung und Hydroformylierung ist auch als isomerisierende Hydroformylierung bekannt. Die Entwicklung geeigneter Katalysatoren und das Studium dieser komplexen Reaktion ist Gegenstand aktueller Forschung.^[13-15]

Im Bereich der Spezialchemikalien wird die Hydroformylierung z. B. in der organischen Synthese eingesetzt, um funktionalisierte Olefine umzusetzen.^[16] In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Breit et al. wurde beispielsweise die Hydroformylierung von 2,5-Cyclohexadienyl-1-carbinolen zu bicyclischen Lactonen beschrieben, die interessante „Building Blocks“ darstellen. Der eingesetzte Rh-Katalysator wurde mit einem Phosphinitliganden modifiziert, der kovalent aber reversibel an das Substrat gebunden ist.^[17] Die asymmetrische Hydroformylierung besitzt großes Potenzial für die Herstellung von chiralen Aldehyden als Zwischenstufen in der Wirkstoffsynthese.^[18,19] Die besondere Herausforderung an die Katalysatorsysteme besteht darin, gleichzeitig die Kontrolle der Enantio- und der Regioselektivität zu ermöglichen und zudem eine ausreichende Aktivität zu zeigen. Mit Bezug auf die Regioselektivität ist in diesem Fall eine hohe *iso*-Regioselektivität erwünscht.

Für ein wirtschaftliches Verfahren ist die optimale Verfahrensauslegung hinsichtlich der Stabilität der Katalysatorsysteme [20], ihrer Abtrennung vom Produkt sowie ihrer Rezyklierung enorm wichtig. Hierzu gibt es auch verschiedene Ansätze aus dem Bereich der Heterogenisierung/Immobilisierung von homogenen Katalysatoren.^[21] Ein aktuelles Forschungsinteresse in diesem Zusammenhang erhält die SILP Katalyse (SILP = Supported Ionic Liquid Phase), bei der homogene Hydroformylierungskatalysatoren in einer ionischen Flüssigkeit gelöst sind, welche in den Poren eines festen Trägers adsorbiert ist.^[22] Geeignet ist die SILP Katalyse für die Umsetzung von gasförmigen Substraten und damit interessant für die Hydroformylierung von Propen und Butenen im kontinuierlichen Betrieb. Es konnte kürzlich gezeigt werden, dass mit einem Rh-Diphosphit-SILP System in der Hydroformylierung von Raffinat-1ⁱ eine *n*-Selektivität in Pentanal von > 99 % und einer Raum-Zeit-Ausbeute von 850 kg m⁻³ h⁻¹ erzielt werden konnte.^[23] Die aktuelle volatile und damit schwer vorhersehbare Preisentwicklung für Rhodium induziert auch zunehmend wieder Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der alternativen Metalle im Bereich der Hydroformylierung.^[24] So wurden kürzlich Arbeiten von Beller et al. zur Hydroformylierung mit ligandmodifizierten Iridium- und Palladiumkatalysatoren publiziert.^[25,26]

1.1.2 Mechanismus der Hydroformylierung

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung gehört zu den metallorganischen Komplexbatalysen und es wird in Anlehnung an heutiges etabliertes Wissen ein zusammengesetzter Mechanismus diskutiert.^[27,28] Solche Mechanismen setzen sich aus metallorganischen Elementarschritten zusammen („Multistep-Reaction“) und stellen Zyklenmechanismen dar, die mit externen Reaktionen ge-

ⁱ Technisches C₄-Gemisch aus Isobuten, 1-Buten, (*E/Z*)-2-Buten, Butan und Isobutan.

Aldehyd. Die Rückreaktion wird als β -Wasserstoffeliminierung bezeichnet und führt bei Auftreten zu entsprechenden Olefinisomeren.

Ausgehend von **4** folgt dann die Addition von CO unter Bildung des koordinativ gesättigten 18-VE Alkyrhodium(I)-Komplexes **5**. Daran schließt sich eine migratorische CO-Insertion an, aus welcher der quadratisch-planare 16-VE Acylkomplex **6** (Rh^{I}) resultiert. Dieser steht über die Koordination von CO mit dem entsprechenden koordinativ gesättigten 18-VE Acylkomplex **7** (Rh^{I}) im Gleichgewicht, welches formal als unkompetitive Hemmung mit CO als Inhibitor aufgefasst werden kann.^[29]

Unter bestimmten Bedingungen sind solche 18-VE Acylkomplexe genügend stark populiert, um eine direkte spektroskopische Verfolgung zu erlauben.^[35-39] Der Mechanismus der Wasserstoffaktivierung des ungesättigten Acylkomplexes **6** bleibt, trotz Anwendung moderner und hoch empfindlicher Analysentechniken, wie z. B. die PHIP-NMR-Spektroskopie, ungeklärt.^[40-43] Allgemein akzeptiert scheint die Sequenz aus oxidativer Addition von Diwasserstoff an **6** unter Bildung eines oktaedrischen Dihydridorhodium(III)-Komplexes und einer sich anschließenden reduktiven Eliminierung, die zur Abspaltung des Produktaldehyds sowie Rückbildung des 16-VE Hydridokomplexes **2** führt. Diskutiert wird daneben ein Weg in Anlehnung an eine Sigma-Bindungs-Metathese, ausgehend von einem $\eta^2\text{-H}_2$ -Addukt.^[44-49] An vielen Stellen wird die Aktivierung von Diwasserstoff und die sich anschließende Bildung des Aldehyds unter Rückbildung von **2** als einzelner Schritt formuliert, der als Hydrogenolyse bezeichnet wird.^[35,50]

Es ist zu berücksichtigen, dass unter realen Reaktionsbedingungen bislang nur die 18-VE Komplexe $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ **1** und $[\text{RC}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}]$ **7** spektroskopisch detektiert wurden, welche über die entsprechenden Gleichgewichtsreaktionen aus den eigentlich katalytisch aktiven 16-VE Komplexen gebildet werden. Letztere wurden nur unter „Nicht-Katalysebedingungen“ beobachtet.^[51-54]

1.2 In situ Spektroskopie in der homogenen Katalyse

Wie im vorangegangenen Abschnitt zum Mechanismus der Hydroformylierung deutlich wurde, ist die Kenntnis zur Struktur von Intermediaten, möglichst gekoppelt mit quantitativen Informationen, für das mechanistische Verständnis einer homogen katalysierten Reaktion von sehr hohem Wert.^[55] Genau diese Informationen sind über die Anwendung von spektroskopischen Methoden im Verlauf der Reaktion zugänglich. Die homogene Katalyse bietet für ein solches Studium gute Voraussetzungen, weil die beteiligten Spezies molekulardispers vorliegen und mit einer Reihe von spektroskopischen Methoden charakterisierbar und quantifizierbar sind. In Abhängigkeit von der Struktur und Konzentration der zu untersuchenden Spezies gestaltet sich die Wahl der Spektroskopieart. Bei besonderen Reaktionsbedingungen sind entsprechende apparative Aufbauten erforderlich, wie beispielsweise bei Reaktionen unter erhöhtem Druck. Im Folgenden sollen wichtige spektroskopische Methoden für in situ Studien von homogen katalysierten Reaktionen vorgestellt werden. Außerdem werden moderne chemometrische Methoden sowie der Nutzen von DFT-Rechnungen in Bezug auf die Interpretation von IR-Spektren angesprochen.

1.2.1 In situ IR-Spektroskopie

Eine gegenwärtig sehr häufig angewandte Methode um insbesondere Katalysatorspezies zu untersuchen, die als Carbonylkomplexe vorliegen, wie z. B. in der Hydroformylierung oder anderen Carbonylierungsreaktionen, ist die in situ IR-Spektroskopie.^[56] Der Einsatz speziell in diesem Gebiet

begründet sich auf die Möglichkeit der empfindlichen Detektion metallgebundener Carbonylliganden. Anspruchsvoll ist die Anwendung dieser Spektroskopieart für Reaktionen bei höheren Drücken und Temperaturen; der experimentelle Aufwand unterscheidet sich je nach Design des Reaktors und des Messprinzips.^[56,57] Für Messungen in Transmission bietet sich der Einsatz von druckdichten Transmissionszellen an, durch welche die Reaktionslösung via Pumpensystem gefördert wird. Auch wenn die Zelle außerhalb des Reaktors positioniert ist, kann bei Gewährleistung konstanter Reaktionsbedingungen innerhalb und außerhalb des Reaktors von einer in situ Spektroskopie gesprochen werden.^[58] Eine andere Variante besteht darin, dass eine als Transmissionszelle fungierende Kammer im Reaktor integriert ist.^[59,60] Damit werden periphere Abschnitte so gut wie verhindert. Der Einsatz von Sensoren auf Basis der ATR-Technik (ATR = Attenuated Total Reflection) für die Verfolgung homogen katalysierter Reaktionen erlaubt eine in situ IR-Spektroskopie für weitere Anwendungsbereiche wie z. B. die Untersuchung wässriger Reaktionslösungen.^[61,62] Limitierend ist hier die begrenzte Empfindlichkeit, die eine Detektion von Spezies in sehr kleinen Konzentrationen nicht erlaubt.^[63] Mit modernen ATR-Sonden ist eine Analytik bis in den sub-millimolaren Konzentrationsbereich möglich. Neben der Verfolgung der Katalysatorspezies ist natürlich auch das spektroskopische „Monitoring“ der organischen Edukte und Produkte bzw. Nebenprodukte interessant.^[64]

Mit der IR-Spektroskopie sind prinzipiell Messungen mit hoher Zeitauflösung möglich.^[59,65] Dafür sind jedoch meistens besondere Hardware- und Softwarekomponenten erforderlich. Mit der sogenannten Rapid-Scan-Technik liegt die erreichbare Zeitauflösung bei ca. 100 Spektren/Sekunde. Die Step-Scan Technik erlaubt sogar Messungen bis in den niedrigen Nanosekundenbereich. Interessant sind solche Messungen, um sehr schnelle Reaktionen zu untersuchen. Allerdings erfordert dies auch die Gewährleistung einer schnellen Homogenisierung aller Komponenten nach deren Zugabe. Beispielsweise wird dafür die sogenannte Stopped-Flow-Technik angewendet, bei der spezielle Mischkammern für eine sehr schnelle Durchmischung von Flüssigkeiten eingesetzt werden.^[65-67]

Die 2D IR-Spektroskopie liefert wesentlich mehr strukturelle und dynamische Informationen zu den relevanten zu untersuchenden Verbindungen, als das mit der 1D IR-Technik möglich ist. Sie ist jedoch technisch sehr aufwendig und bisher speziellen Untersuchungen vorbehalten.^[68,69]

1.2.2 In situ NMR-Spektroskopie

Das Anwendungsgebiet der in situ NMR-Spektroskopie für das Studium homogen katalysierter Reaktionen ist aufgrund ihrer diagnostischen Möglichkeiten als „Multinuclear NMR-Spectroscopy“ und der erhältlichen direkten Strukturinformationen sehr breit.^[70-72] Sie eignet sich für die Verfolgung von organischen Substraten und Produkten sowie der beteiligten Katalysatorspezies wahlweise zeitaufgelöst und temperaturabhängig. Die Reaktionsführung unter Druck mit gasförmigen Substraten wie z. B. bei der Hydroformylierung macht den Einsatz von druckfesten NMR-Röhrchen bzw. -Zellen erforderlich. Von großer Wichtigkeit für die mechanistische und kinetische Interpretation der experimentellen Resultate erscheint es einigen Autoren, dass die Reaktionen unter Gewährleistung einer ausreichenden Gassättigung der Lösungen untersucht werden, was wiederum besondere technische Voraussetzungen bedingt.^[73,74] Eine wichtige Einschränkung bei der Anwendung der NMR-Spektroskopie in der homogenen Katalyse ist ihre geringe Empfindlichkeit, so dass in vielen Fällen mit höheren Katalysatorkonzentrationen ($10\text{--}100 \times 10^{-3} \text{ M}$) als unter Realbedingungen ($< 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) gearbeitet werden muss. Spezielle Techniken wie die PHIP-NMR-Spektroskopie

(PHIP = Para Hydrogen Induced Polarization), die eine empfindlichere Detektion von Intermediaten bei Reaktionen unter Einsatz von Wasserstoff ermöglicht, finden auch in der homogenen Katalyse zunehmend Anwendung.^[72]

1.2.3 Andere Techniken, andere Reaktionen

Die *in situ* Raman-Spektroskopie liefert komplementäre Informationen zur entsprechenden IR-Spektroskopie. Insbesondere stellt sie im Kontext der homogenen Komplexkatalyse eine sehr geeignete Methode für die Untersuchung von Mehrkernkomplexen dar.^[75] Im Bereich der *in situ* Raman-Spektroskopie existieren Aufbauten für die Messung in Transmission und für den Einsatz von Ramansonden. Bei Anwendung der Methode ist der Einfluss der verwendeten Laser-Strahlung auf die oft empfindlichen zu untersuchenden Verbindungen zu berücksichtigen.

Die *in situ* UV/VIS-Spektroskopie wird intensiv im Bereich der asymmetrischen Hydrierung angewandt.^[76-78] Dort setzt man sie beispielsweise für die kinetische Untersuchung der Bildung von katalytisch aktiven Solvenskomplexen aus entsprechenden Diolefinpräkatalysatoren ein. Es gibt die Möglichkeit, Optroden einzusetzen, die für eine spektroskopische Untersuchung unter inerten Bedingungen insbesondere geeignet sind. Die UV/VIS-Spektroskopie kann zur kinetischen Untersuchung sehr schneller Reaktionen in Kombination mit der Stopped-Flow-Technik eingesetzt werden.^[79]

Weniger häufig angewandt ist die Massenspektrometrie zur Detektion von Katalysatorspezies in der homogenen Katalyse. Sie bietet sich in bestimmten Fällen an, ausgewählte Aspekte von homogen katalysierten Reaktionen zu untersuchen.^[80] Die EXAFS-Spektroskopie (EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure) kann Informationen zu Anzahl und Art umgebener Atome sowie zu deren Abstände in einem Übergangsmetallkomplex liefern. Sie wird bei bestimmten Fragestellungen in der homogenen Katalyse genutzt.^[81] Kopplungen von mehreren *in situ* Methoden sind in der heterogenen sowie in der homogenen Katalyse erwünscht, um möglichst viele und komplementäre Informationen über das Reaktionssystem zu erhalten.^[82,83] Der technische Aufwand kann enorm sein und der Messaufbau muss ggf. an das zu untersuchende Reaktionssystem angepasst werden.

1.2.4 Chemometrische Methoden

Die Auswertung großer spektraler Datensätze, z. B. aus der zeitaufgelösten spektroskopischen Verfolgung einer homogen katalysierten Reaktion, kann durch den Einsatz von modernen chemometrischen Algorithmen optimiert werden.^[58] Dabei ist es Ziel, bei Gültigkeit des Gesetzes nach *Bouguer-Lambert-Beer*, über eine Faktoranalyse, die gemessene Spektrenserie in ihre Reinkomponenten aufzuschlüsseln, d. h. die Reinkomponentenspektren und deren Konzentrationsprofile zu extrahieren. Die Algorithmen unterscheiden sich grundsätzlich von konventionellen Methoden, wie beispielsweise dem rechnergestützten Vergleich zwischen gemessenen Spektren und Referenzspektren aus Bibliotheken.^[84] Basis obengenannter Algorithmen ist die sogenannte Singulärwertzerlegung. In Bezug auf Anwendungen in der homogenen Katalyse ist insbesondere das Software-Paket BTEM (Band Target Entropy Minimization) zu nennen, das von Garland et al. entwickelt wurde.^[85-91] Neben vielen Beispielen für die *in situ* IR-Spektroskopie sind auch Analysen auf Basis anderer Methoden, wie z. B. der NMR-Spektroskopie, publiziert worden.^[92-94] Die Arbeitsgruppe misst einem systematischen experimentellen Design für eine optimierte chemometrische Analyse durch BTEM

große Bedeutung bei.^[58,95] So ist es ihr durch ihre Methoden gelungen, das in Spuren vorkommende bis dahin hypothetische Molekül Hydridorhodiumtetracarbonyl $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ nachzuweisen.^[88]

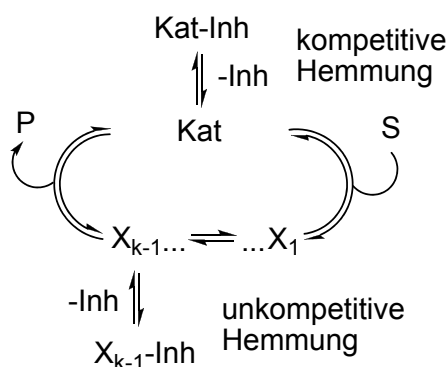
Das Programm PCD (Pure Component Decomposition) von Neymeyr und Sawall wird ebenfalls für die Zerlegung gemessener Spektrenserien verwendet.^[96,97] Beispiele aus der in situ IR- und UV/VIS-Spektroskopie wurden publiziert.^[77,78,98] Alle relevanten Komponentenspektren und Konzentrationsprofile werden simultan pro Rechnung erhalten. Für eine maßgeschneiderte Anwendung bei unterschiedlicher Rohdatenbasis bietet PCD zahlreiche Optionen zur Regularisierung, wie beispielsweise die Berücksichtigung eines kinetischen Modells.^[99]

1.2.5 Einsatz von DFT-Rechnungen

Eine Normalmodenanalyse (Frequenzanalyse) von geometrieoptimierten Strukturen liefert ein entsprechendes Schwingungsspektrum.^[100,101] Solche über DFT-Rechnungen zugänglichen Spektren können für den Vergleich mit experimentellen Spektren genutzt werden und helfen bei deren Interpretation.^[102-108] Dieser Ansatz kann insbesondere für nicht isolierbare Verbindungen eine Spektrinterpretation ermöglichen. Ergänzend dazu sind prinzipiell aus einer Thermochemie-Analyse in Verbindung mit derartigen Frequenzrechnungen Angaben zu Gleichgewichtspopulationen möglich.^[109]

1.3 Kinetik homogen katalysierter Reaktionen

Metallorganische Katalysereaktionen setzen sich aus Elementarschritten zusammen.^[29] In solchen Reaktionssequenzen treten mehrere Intermediate auf, von denen die meisten oftmals nicht detektiert werden können. Das nächste Schema 1.4 zeigt einen allgemeinen Katalysezyklus mit externen Reaktionen. Dabei wird die Bereitstellung der eigentlich katalytisch aktiven Spezies **Kat** durch Dissoziation eines Inhibitors ausgehend von einem Präkatalysator **Kat-Inh** als kompetitive Hemmung bezeichnet, weil der Inhibitor mit dem Substrat **S** um die freie Koordinationsstelle konkurriert. Durch die Reaktion von **Kat** mit **S** wird das Intermediat **X₁** (Katalysator-Substrat-Komplex) gebildet. Dieses unterliegt k-1 Transformationen mit oder ohne Coreaktanten. In diesem Beispiel kann das Intermediat **X_{k-1}** entweder zum Produkt **P** unter Rückbildung des Katalysators **Kat** oder mit **Inh** zu **X_{k-1}-Inh** reagieren. Letztere Reaktion stellt formal eine unkompetitive Hemmung dar.



Schema 1.4 Allgemeines Schema für einen Katalysezyklus mit kompetitiver und unkompetitiver Inhibierung.

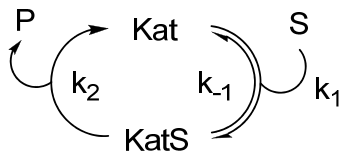
Die kinetische Behandlung solcher Zyklen erfolgt auf Basis der wiederholten Anwendung der Quasi-Stationaritäts-Approximation.^[29,110-113] Die Quasi-Stationaritäts-Approximationⁱ bezüglich der relevanten Intermediate ist bei katalytischen Reaktionen in der Regel anwendbar.^[114,115] Der Katalysator kann auf unterschiedliche Intermediate verteilt sein. Ziel für eine kinetische Beschreibung ist ein Geschwindigkeitsgesetz, welches eine Funktion der Gesamtkatalysatorkonzentration ist, siehe Gleichung 1.1.^{ii[29]} Die Gleichung 1.1 beschreibt den sogenannten Christiansen-Formalismus in kompakter Form.

$$V = \frac{d[P]}{dt} = \frac{\left(\prod_{i=0}^{k-1} \lambda_{i,i+1} - \prod_{i=0}^{k-1} \lambda_{i+1,i} \right) [Kat]_0}{D + D_{00} \frac{[Inh]}{K_{D,k}} + D_{jj} \frac{[Inh]}{K_{D,uk}}} \quad 1.1$$

Dabei sind $\lambda_{i,i+1}$ und $\lambda_{i+1,i}$ die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für Hin- und Rückreaktion; $[Kat]_0$ ist die eingesetzte Katalysatorkonzentration; D bezeichnet die Summe aller Elemente, D_{00} die Summe der Elemente der ersten Zeile und D_{jj} die Summe der Elemente der Zeile $(j+1)$ der sogenannten Christiansen-Matrix; $[Inh]$ ist die Inhibitorkonzentration und $K_{D,k}$ und $K_{D,uk}$ bezeichnen die Dissoziationskonstanten für die Gleichgewichte der kompetitiven und unkompetitiven Hemmung. Die Gleichung 1.1 wird in dieser Arbeit zur kinetischen Beschreibung experimenteller Messdaten im Kapitel 3 verwendet. Ihre Anwendung zur Herleitung eines entsprechenden kinetischen Modells ist ausführlich im Anhang 9.3 beschrieben.

Weitere Annahmen zur Reduktion der Komplexität eines resultierenden Geschwindigkeitsgesetzes sind neben der Quasi-Stationaritäts-Approximation die Annahme eines eingestellten vorgelagerten Gleichgewichts zwischen Intermediaten, die Annahme eines irreversiblen Schrittes, die Einstufung von Intermediaten in die Kategorie „LACS“ (Lowest Abundant Catalytic Species) und „MACS“ (Most Abundant Catalytic Species) sowie die Annahme eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes.^[29,110]

Den einfachsten Fall einer homogenen Komplexbildung beschreibt der aus der Enzymkatalyse bekannte Michaelis-Menten-Mechanismus (Schema 1.5).^[111,117] Zusammengesetzte Reaktionszyklen mit oder ohne externen Reaktionen können unter Erfüllung einiger der oben genannten Annahmen zur Komplexitätsreduktion auf diesen einfachen Mechanismus reduziert werden.^[28,76,118-121]



Schema 1.5 Schema des Michaelis-Menten-Mechanismus.

ⁱ Bei der Quasi-Stationaritäts-Approximation wird angenommen, dass die zeitliche Konzentrationsänderung des Intermediats X_i als praktisch gleich null angenommen werden kann: $d[X_i]/dt \approx 0$.

ⁱⁱ Dieser prinzipielle Aufbau des Geschwindigkeitsgesetzes mit Zähler- und Nennertermen ist typisch für homogen katalysierte Reaktionen.^[29,110,116]

Das Geschwindigkeitsgesetz auf Basis der Anwendung der Quasi-Stationaritäts-Approximation auf das entsprechende Differenzialgleichungssystem für den Michaelis-Menten-Mechanismus ist in Gleichung 1.2 formuliert.ⁱ

$$V = \frac{d[P]}{dt} = \frac{\overbrace{k_2[\text{Kat}]_0[S]}^{=V_{\text{sat}}}}{\underbrace{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}_{=K_m} + [S]} = \frac{V_{\text{sat}}[S]}{K_m + [S]} \quad 1.2$$

In Gleichung 1.2 bedeuten V die Produktbildungsgeschwindigkeit, $[S]$ die Substratkonzentration, $[P]$ die Produktkonzentration, V_{sat} die Produktbildungsgeschwindigkeit bei vollständiger Sättigung des Katalysators mit Substrat und K_m die Michaelis-Konstante.

Charakteristisch für diese sogenannte Michaelis-Menten-Gleichung ist das hyperbolische Verhalten der Produktbildungsgeschwindigkeit als Funktion der Substratkonzentration, siehe Abbildung 1.1. Die Geschwindigkeit strebt bei hohen Substratkonzentrationen (relativ zu K_m , wenn $[S] \gg K_m$) dem Grenzwert V_{sat} entgegen. Unter diesen Bedingungen liegt der Katalysator vollständig in Form des Substrat-Komplexes **KatS** vor. Anders ausgedrückt ist der Katalysator dann vollständig mit Substrat abgesättigt. Deswegen spricht man bei diesem Typ auch von Sättigungskinetik.^[122] Die Reaktionsordnung bezüglich des Substrats ist für diesen Grenzfall null. Der andere häufig vorkommende Grenzfall liegt vor, wenn die Bedingung $[S] \ll K_m$ erfüllt ist. Dann ist eine erste Ordnung bezüglich des Substrats charakteristisch. Für die Situation $[S] = K_m$ entspricht die Produktbildungsgeschwindigkeit der halben Sättigungsgeschwindigkeit und der Anteil an Substrat-Komplex beträgt 50 %. Die Michaelis-Konstante hat also die physikalische Dimension einer Konzentration.

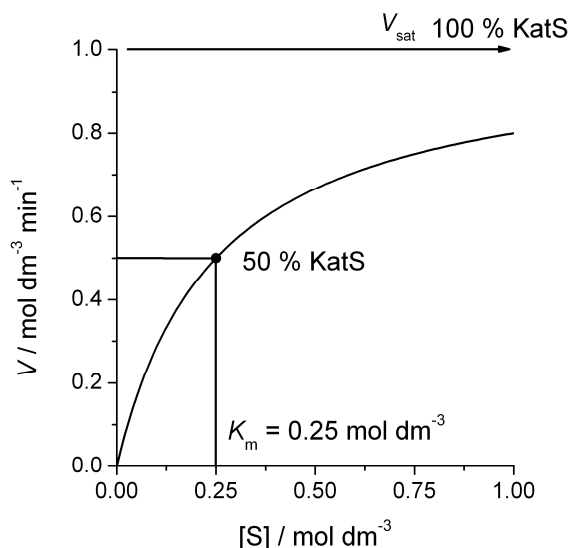


Abbildung 1.1 Michaelis-Menten-Typ-Kinetik (Sättigungskinetik): Hyperbolische Abhängigkeit zwischen Produktbildungsgeschwindigkeit und Substratkonzentration.

Der Begriff Michaelis-Menten-Kinetik ist etabliert und wird verwendet, wenn die Michaelis-Menten-Gleichung für die entsprechende Reaktion angewandt werden kann.^[123] Unterschieden wird

ⁱ Die mathematische Herleitung befindet sich im Anhang 9.2.^[111,117]

weiter hinsichtlich der physikalischen Bedeutung der Michaelis-Konstante. Diese kann unter Anwendung unterschiedlicher Approximationen differieren, siehe Tabelle 1.1.

Tabelle 1.1 Verschiedene physikalische Bedeutungen der Michaelis-Konstante in Abhängigkeit von Näherungsannahmen.

a) Quasi-Stationaritäts-Approximation	$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$
b) Eingestelltes vorgelagertes Gleichgewicht ($k_{-1} \gg k_2$)	$K_m = \frac{k_{-1}}{k_1}$
c) Irreversible Bildung des Substrat-Komplexes ($k_{-1} = 0$)	$K_m = \frac{k_2}{k_1}$

Aufgrund dieser Unterschiede wird in der Literatur darauf hingewiesen, die Michaelis-Konstante nicht ohne genaue Kenntnis zum Reaktionssystem als inverse Komplexbildungskonstante zu interpretieren, was nur im Fall b) gültig wäre.^[76,111]

Im Prinzip können Messdaten zu homogen katalysierten Reaktionen unter der Erfüllung einer der Ungleichungen 1.3a-d und Ausschluss einer Produktinhibierung sowie anderer Sonderfälle über weite Umsatzbereiche nach der Michaelis-Menten-Gleichung ausgewertet werden.^[76,114,115,124] Jeder Umsatzpunkt liefert damit die Information eines Anfangsgeschwindigkeits-Experiments.^[119]

a) $[S]_0 \gg [Kat]_0$; b) $[Kat]_0 \gg [S]_0$; c) $k_{-1} + k_2 \gg k_1[Kat]_0$; d) $k_{-1} + k_2 \gg k_1[S]_0$ **1.3**

Je nach Methodik werden durch ein kinetisches Experiment in Abhängigkeit von der Zeit differenzielle oder integrale Größen gemessen. Differenzielle Größen, wie beispielsweise der Gasfluss bei Gasverbrauchsmessungen, sind direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit während integrale Größen, wie z. B. die Absorption bei IR-spektroskopischen Messungen, linear mit der Analytkonzentration korreliert sind. Aus den integralen Größen lassen sich wiederum durch numerische Verfahren differenzielle Größen erhalten. Letztere können nach der Michaelis-Menten-Gleichung über eine nichtlineare Regression ausgewertet werden. Es bieten sich diesbezüglich verschiedene Linearisierungsverfahren an, um an geeignete Startwerte zu gelangen.^[76,111]

Für die Auswertung integraler Größen kann prinzipiell die integrierte Form der Michaelis-Menten-Gleichung verwendet werden. Es besteht auch die Möglichkeit, eine Kombination aus numerischer Integration und Optimierung anzuwenden, um eine numerisch integrierte Differenzialgleichung, z. B. auf Basis der Michaelis-Menten-Gleichung, an ein Konzentrations-Zeit-Profil anzupassen. Durch ein solches Vorgehen ist es möglich, die Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln.^[125,126] Dies ist insbesondere bei großen gekoppelten Differenzialgleichungssystemen hilfreich.

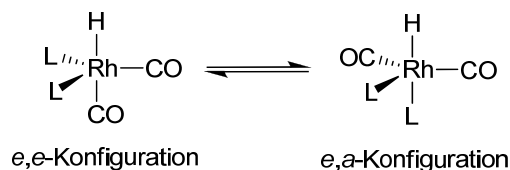
An dieser Stelle soll außerdem auf die Möglichkeit der numerischen Simulation von Differenzialgleichungssystemen hingewiesen werden. Man kann unter Vorgabe entsprechender Geschwindigkeitskonstanten die Differenzialgleichungssysteme kinetischer Modelle numerisch integrieren und damit die interessierenden Konzentrationsprofile berechnen.^[118,126-128]

1.4 Kinetik der Hydroformylierung

Die Kinetik homogen katalysierter Reaktionen hängt stark von den genauen Reaktionsbedingungen ab. So haben die Struktur des Katalysatorsystems, die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Cokatalysatoren (Liganden) sowie die der Edukte starken Einfluss auf das kinetische Verhalten. Im Folgenden sollen Kenntnisse aus der Literatur zur Kinetik der Hydroformylierung unter Einsatz unterschiedlicher Katalysatoren und Substrate zusammengefasst werden. Dabei soll auf häufig beobachtete Zusammenhänge eingegangen werden, ohne einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Van Leeuwen et al. hatten in Originalarbeiten und in Übersichtsartikeln die Kinetik der Hydroformylierung unter Einsatz verschiedener Katalysatorsysteme beschrieben.^[5] Die nachfolgenden Ausführungen liegen im Wesentlichen diesen Arbeiten zugrunde. Die Kinetik der Hydroformylierung von 1-Olefinen unter üblichen katalytischen Bedingungen ($\theta = 70\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{CO}) = 5\text{--}25\text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 5\text{--}25\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 1 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Olefin}] = 0,1\text{--}2\text{ M}$) bei Einsatz von $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ als Katalysator kennzeichnet sich durch folgendes Verhalten, siehe Gleichung 1.4.^[5] Es wird bezüglich der Olefin- sowie der Rhodiumkonzentration eine erste Ordnung gefunden.^[129,130] Die CO- und PPh_3 -Konzentration gehen mit einer negativen Teilordnung in das Geschwindigkeitsgesetz ein. Die Wasserstoffkonzentration weist eine Teilordnung von null auf.

$$V = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{A[\text{Rh}][\text{Olefin}]}{B[\text{CO}] + C[\text{L}]} \quad 1.4$$

Bei hohen PPh_3 -Konzentrationen ist der Komplex $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ dominierend, erst die Dissoziation eines Phosphanliganden liefert den ungesättigten Komplex $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, der zur Olefinaktivierung befähigt ist. Darum wirkt die Erhöhung der Phosphankonzentration inhibierend. Bei niedrigen PPh_3 -Konzentrationen dominiert der Komplex $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ und der vorgelagerte Schritt, um $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ bereitzustellen, ist eine CO-Dissoziation. Die Erhöhung der CO-Konzentration wirkt dieser Dissoziation entgegen und fungiert deshalb als Inhibitor. Während der Katalyse lässt sich spektroskopisch der Komplex $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, welcher in den Konfigurationsisomeren e,e - $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ und e,a - $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ vorliegen kann (Schema 1.6), verfolgen.^[38,131]



Schema 1.6 Gleichgewicht zwischen den Konfigurationsisomeren des Komplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$), e,e = bisäquatoriale Anordnung, e,a = äquatorial-axial Anordnung der Phosphanliganden.

Die aufgeführten kinetischen Befunde (Gleichung 1.4) und die spektroskopische Beobachtung der Hydridokomplexe lassen sich mit einer Geschwindigkeitskontrolle durch die ersten Schritte im Katalysezyklus erklären. Die Geschwindigkeit der CO-Dissoziation ist, wie am Beispiel der Hydroformylierung von 1-Octen/ $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{Diphosphan})]$ gezeigt wurde, wahrscheinlich um mehrere Größenordnungen größer als die der eigentlichen Hydroformylierung.^[132,133] Deshalb scheint die Olefinaddition oder die Olefininsertion geschwindigkeitsbestimmend zu sein. Durch neuere Arbeiten ist festgestellt worden, dass ein einzelner Elementarschritt jedoch nicht als geschwindigkeitsbestimmend ausgemacht werden kann, weil alle drei Elementarschritte zur kritischen Gesamtenergie-

barriere beitragen.^[134] Ein analoges kinetisches Verhalten wird häufig gefunden für Reaktionssysteme mit einem Katalysator vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\cap\text{L})]$ ($\text{L}\cap\text{L}$ = Diphosphit, Diphosphan) und terminalen, zyklischen sowie internen Olefinen als auch für solche mit einem Katalysator des Typs $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = Monophosphit) und zyklischen sowie internen Olefinen, siehe auch Schema 1.7.^[50,135-137]

Bei sehr niedrigen Rhodiumkonzentrationen unter Einsatz von $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ohne weitere Zugabe von PPh_3 kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Monophosphankomplex oder gar partiell ein unmodifizierter Rhodiumkomplex vorliegt. Für eine solche Situation wird ein anderes kinetisches Verhalten erwartet, siehe Gleichung 1.5.^[5]

$$V = \frac{d[P]}{dt} = \frac{D[\text{Rh}][\text{H}_2]}{E + [\text{CO}]} \quad 1.5$$

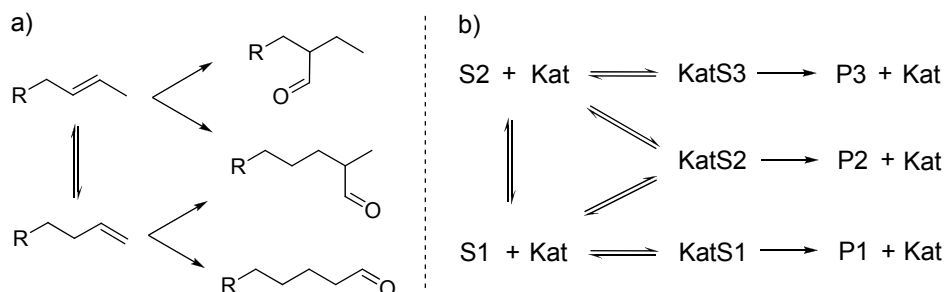
Dabei geht im Unterschied zu Gleichung 1.4 die Substratkonzentration mit der Reaktionsordnung null in das Geschwindigkeitsgesetz ein, die Teilordnung in Bezug auf die Wasserstoffkonzentration ist eins. Dieses Geschwindigkeitsgesetz geht einher mit der spektroskopischen Beobachtung eines entsprechenden Acylkomplexes. Die Geschwindigkeit wird nicht mehr durch die ersten Elementarschritte bestimmt, sondern von der Hydrogenolyse des ungesättigten Acylkomplexes. Für den Katalysator $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ gibt es Ergebnisse von Chaudhari et al. sowie Frediani et al., die mit dem Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung 1.5 erklärt werden können.^[138,139] Das beschriebene Verhalten ist typisch bei Einsatz unmodifizierter Rh-Katalysatoren und wurde vielfach beschrieben.^[35-37,140,141] Auch Katalysatorsysteme mit sterisch anspruchsvollen Monophosphiten wie das Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit zeigen bei hohen Olefinkonzentrationen (terminales Olefin) solch einen Habitus, siehe Schema 1.7.^[50,59,136,142]

Grenzfall 1	<ul style="list-style-type: none"> - Rh/PPh_3 (ecc. PPh_3) / 1-Olefin, Cycloolefine, interne Olefine - Rh/(Diphosphit, Diphosphan) / 1-Olefin, Cycloolefin, interne Olefine - Rh/Monophosphit / Cycloolefin, interne Olefine 	Grenzfall 2	<ul style="list-style-type: none"> - Rh/PPh_3 (kein ecc. PPh_3) / 1-Olefin - Rh (unmod.) / 1-Olefin, Cycloolefin, interne Olefine - Rh/Monophosphit / 1-Olefin
1. Ordnung $\rightarrow [\text{S}]$ 0. Ordnung $\rightarrow [\text{H}_2]$ RS: Hydridokomplex		0. Ordnung $\rightarrow [\text{S}]$ 1. Ordnung $\rightarrow [\text{H}_2]$ RS: Acylkomplex	

Schema 1.7 Häufig auftretendes kinetisches Verhalten in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung, RS: „Resting State“.

Es gibt nur wenige Arbeiten, die sich mit entsprechenden Übergangsformen zwischen Gleichung 1.4 und 1.5 beschäftigen bzw. darüber berichten. Van der Slot et al. zeigten in einer Arbeit zur Hydroformylierung von 1-Hexen/ $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ (L = monodentates Phosphonigsäurediamid), dass die experimentellen Ergebnisse in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen mal ausgeprägter mit Gleichung 1.4 und unter anderen Bedingungen eher mit Gleichung 1.5 interpretiert werden konnten.^[39] Neben den kinetischen Befunden waren spektroskopische Informationen zu den relevanten Intermediaten von großer Wichtigkeit. Man stellte fest, dass Hydridokomplexe bei hohen und Acylkomplexe bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen stärker populiert waren. Chaudhari et al. hatten für die Hydroformylierung von 1-Olefinen/ $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ einen Zusammenhang zwischen der Anfangsgeschwindigkeit und der Olefinkonzentration gefunden, der typisch für eine Sättigungskinetik ist, siehe Abbildung 1.1.^[143-145]

Hydroformylierungen finden bei den meisten Olefinen mit ($C_{n>3}$) aufgrund der Isomerisierungsaktivität vieler Katalysatoren als gekoppelte Reaktionen aus Olefinisomerisierung und Hydroformylierung statt. Formal handelt es sich dabei um gekoppelte Parallelreaktionen.^[29] Die kinetische Beschreibung solcher isomerisierenden Hydroformylierungen ist aufgrund ihres zugrunde liegenden Reaktionsnetzwerkes äußerst schwierig, siehe Schema 1.8.



Schema 1.8 a) Vereinfachtes Reaktionsschema zur isomerisierenden Hydroformylierung für zwei Substratisomere. b) Abstraktion von a) und Erweiterung um den Sachverhalt, dass jede Teilreaktion eine homogen katalysierte Reaktionsfolge darstellt (Substrat-Komplexe für die Umwandlung von S1 und S2 sind der Übersicht wegen nicht dargestellt).

Das kinetische Studium solcher Reaktionen erfordert einen hohen experimentellen Aufwand mit genauer quantitativer Verfolgung der Reaktionsanfangsphase. Zudem sind die Reaktionen bei unterschiedlichen Verhältnissen der Substratisomere durchzuführen. Die Komplexität steigt mit der Anzahl an möglichen Substratisomeren. Erschwerend hinzu kommt die Berücksichtigung der Stereochemie. Als Folge der genannten Schwierigkeiten gibt es nur wenige Arbeiten zur Kinetik der isomerisierenden Hydroformylierung.^[29,146-150]

1.5 Zielstellung

Aufgrund ihrer großen wirtschaftlichen Bedeutung gehört die Hydroformylierung zu den am intensivst untersuchten homogen katalysierten Reaktionen. Der Einsatz von spektroskopischen in situ Methoden (insbesondere die IR- und NMR-Spektroskopie) hat zur Klärung vieler wissenschaftlich und technisch relevanter Fragen geführt.^[58,151] Trotz des enormen Kenntnisstandes zu dieser Reaktion gibt es aufgrund ihrer Komplexität sowie ihrer verschiedenen Anwendungsgebiete bestimmte Aspekte, die in nur geringem Umfang oder überhaupt nicht untersucht werden konnten.

Während beispielsweise im Bereich der unmodifizierten und Phosphan-modifizierten rhodiumkatalysierten Hydroformylierung sehr viele kinetische und mechanistische Untersuchungen durchgeführt wurden, ist die Dichte an entsprechenden Arbeiten auf dem Gebiet der Phosphit-modifizierten Hydroformylierung deutlich geringer. Daneben ist festzustellen, dass für die Hydroformylierung mit unmodifizierten Rhodiumkatalysatoren insbesondere durch die Arbeiten von Garland et al. in vielen Studien detaillierte Kenntnisse über Art und Konzentrations-Zeit-Verhalten der Intermediate während der Katalyse gewonnen wurden. Experimentelle Daten über Konzentrationsverläufe von Katalysatorspezies und ihre kinetische Korrelation mit den organischen Substraten/Produkten sind dagegen im Bereich der ligandmodifizierten Hydroformylierung selten. Die isomerisierende Hydroformylierung ist ein wichtiger industrieller Prozess. Allerdings sind bislang nur wenige Arbeiten zu kinetischen Aspekten veröffentlicht worden.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, kinetisch-mechanistische Aspekte der Phosphit-modifizierten rhodiumkatalysierten Hydroformylierung mit Hilfe der in situ IR-Spektroskopie detailliert zu unter-

suchen und die Ergebnisse in einen Bezug zum aktuellen wissenschaftlichen Stand zu stellen. Eine wesentliche Basis dabei soll neben der Identifizierung der beteiligten Katalysatorspezies die Betrachtung ihrer Konzentrationsverläufe über große Umsatzbereiche unter katalytischen Bedingungen sein. In diesem Zusammenhang besteht ein besonderes Interesse darin, diese Informationen mit den Befunden zur Kinetik der organischen Edukte und Produkte in Beziehung zu setzen. Aufgrund der Möglichkeiten durch chemometrische Methoden bei der Auswertung einer großen Anzahl an Spektren ist es ein Anliegen in dieser Arbeit, chemometrische Software mit einzusetzen. Außerdem sollen zur Unterstützung der Spektreninterpretation DFT-Rechnungen durchgeführt werden. Ergänzend zu den Informationen, die mit Hilfe der IR-Spektroskopie erhalten werden können, wird die Gaschromatographie eine wichtige Methode in dieser Arbeit darstellen, weil sie Auskunft über die Zusammensetzung von organischen Multikomponentenmischungen liefert. Voraussetzung für diese Analytik wird insbesondere bei Langzeitversuchen eine automatische on-line Beprobung sein.

Folgende konkrete Aufgabenstellungen bilden den Rahmen dieser Arbeit:

- Aufbau/Entwicklung einer experimentellen Apparatur für die Untersuchung der Hydroformylierung unter Einsatz der (HP)ⁱ in situ IR-Spektroskopie gekoppelt mit einer on-line Beprobung für die gaschromatographische Analytik.
- Detaillierte kinetische und spektroskopische Untersuchungen zu der Hydroformylierung des nicht zur Isomerisierung befähigten terminalen Olefins 3,3-Dimethyl-1-buten unter Einsatz eines Katalysatorsystems vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = sterisch anspruchsvolles Monophosphit).
- Untersuchungen zu kinetischen und spektroskopischen Aspekten bei der Hydroformylierung von *cis*-Cycloocten und Cyclopenten unter Verwendung des Katalysators $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = sterisch anspruchsvolles Monophosphit).
- Kinetische und spektroskopische Untersuchungen zur Hydroformylierung des 3,3-Dimethyl-1-butens bei Anwendung eines Katalysators vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ ($\text{L}\wedge\text{L}$ = *O*-Acyl-Diphosphit).
- Untersuchungen zur Olefinisomeren- und Produktverteilung bei der isomerisierenden Hydroformylierung eines *n*-Octengemisches und von 2-Penten unter Einsatz von drei unterschiedlichen Rh-Diphosphitsystemen des Typs $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ ($\text{L}\wedge\text{L}$ = Diphosphit).

ⁱ HP = High Pressure

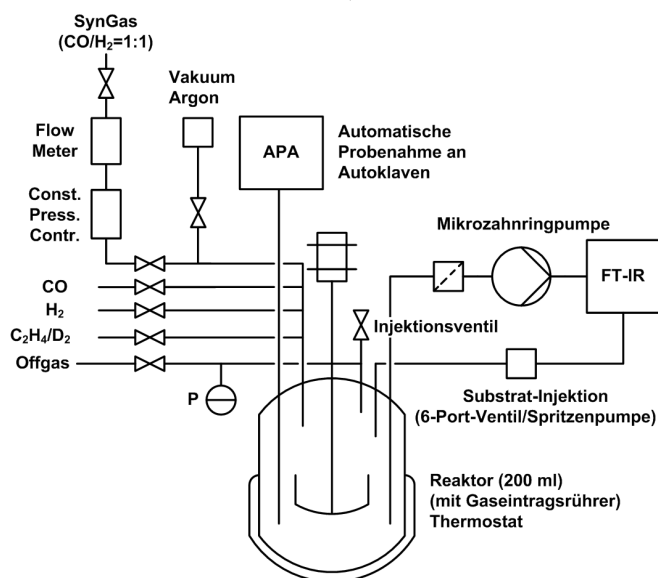
2 Methodik

2.1 Einführung

Zu Beginn der Arbeit war es Aufgabe, eine geeignete Versuchsanordnung aufzubauen. Dabei wurden folgende Zielstellungen verfolgt. Zum einen galt es, die Untersuchung einer entsprechenden Hydroformylierungsreaktion mit Hilfe der (HP) in situ IR-Spektroskopie zu ermöglichen und zum anderen, ein paralleles Beprobungssystem für die chromatographische Analytik in den Messaufbau zu integrieren. Für die IR-spektroskopischen Messungen während der Reaktion wurde ein Aufbau gewählt, bei dem die Reaktionslösung via Pumpensystem durch eine druckfeste Transmissionszelle zurück in den Reaktor transportiert wird.^[58,98] Die Messung in Transmission war wegen ihrer höheren Empfindlichkeit im Vergleich zur ATR-Spektroskopie notwendig und ermöglichte damit eine quantitative Verfolgung der in katalytischen Mengen eingesetzten Metallkomplexe. Für die on-line Beprobung wurde in enger Zusammenarbeit mit der Amplius GmbH aus Rostock ein System entwickelt, das eine automatisierte Probenahme unter inerten Bedingungen ohne Gefahr der Kontamination des Reaktorinhalts mit Spüllösungsmittel gewährleistet. Die errichtete Apparatur wurde speziell für ein Studium homogen katalysierter Reaktionen unter Druck konzipiert und ist in dieser Form kommerziell nicht erhältlich.

2.2 Aufbau der Versuchsanordnung

Das Aufbauschema der Apparatur ist im Schema 2.1 dargestellt; fotografische Abbildungen befinden sich im Anhang 9.1.1. Das verwendete Reaktorsystem bestand aus einem thermostatisierbaren (Ölbad) 200 ml Edelstahl-Autoklav mit Gaseintragsrührer (Premex Reactor AG, Leimen) und einer Konstantdruckregelung mit Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) als nachführendes Gas (Brooks Instrument, Hatfield, PA, USA).



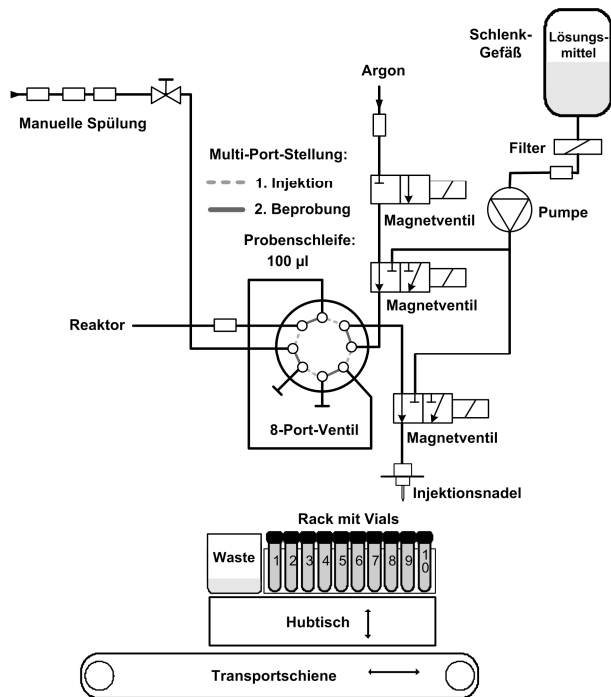
Schema 2.1 Aufbauschema der eingesetzten Apparatur zum Studium von Hydroformylierungsreaktionen mittels in situ IR-Spektroskopie und on-line Beprobung.

Die Verfolgung der physikalischen Parameter Temperatur, Druck und Gasfluss erfolgte über ein Software-Tool basierend auf Labview[®], das von D. Frehse (Berlin) programmiert wurde. Sämtliche Armaturen waren Bauteile der Firma Swagelok (B.E.S.T. Fluidsysteme GmbH, Berlin). Die Appa-

ratur wurde mit separaten Zuleitungen für die Einzelgase Kohlenmonoxid, Wasserstoff sowie zusätzlich Ethen oder optional Deuterium ausgestattet. Zwei Injektionsarten für Flüssigkeiten (z. B. olefinisches Substrat oder Ligandlösung) sind eingerichtet worden, nämlich die Injektion mit Hilfe eines 6-Port-Ventils (Knauer GmbH, Berlin) oder einer Spritzenpumpe (PHD Ultra 4400, Harvard Apparatus GmbH, March-Hugstetten). Das 6-Port-Ventil mit Injektionsschleife eignet sich für die einmalige Dosage von kleineren Volumina; handelsübliche Größen der Injektionsschleifen liegen zwischen 5 und 2000 μl . Die Spritzenpumpe wird für die Injektion größerer Flüssigkeitsmengen (es kamen Edelstahlspritzen in den Größen von 8 ml und 20 ml zum Einsatz) oder bei Vielfachinjektionen definierter Volumina (untere Grenze $< 1 \mu\text{l}$) unter Druck eingesetzt. Die zulässigen Arbeitsdruckbereiche lagen zwischen 100 bar (8 ml Spritze) und 50 bar (20 ml Spritze). Für bestimmte Fälle, z. B. bei einer Semi-Batch-Reaktionsführung, eignet sich auch die Kombination beider Varianten. Wegen der Vergrößerung des peripheren Kapillarweges durch die Injektionsschleife bei Einsatz des 6-Port-Ventils ist letzteres weniger bei höheren Temperaturen geeignet.

Für die IR-spektroskopische Verfolgung wurde ein modifiziertes Spektrometer (Dr. Bastian Feinwerktechnik GmbH, Wuppertal) des Typs Tensor27 von Bruker mit MCT-A Detektor eingesetzt, welches mit einer druckfesten (Vakuum - 50 bar) und beheizbaren (25 - 125 °C) Transmissionszelle aus Edelstahl ausgestattet war. Verschiedene Fenstermaterialien sind einsetzbar, verwendet wurden in dieser Arbeit aber ausschließlich ZnS-Fenster (Korth Kristalle GmbH, Kiel), die zwischen einem gekeilten Spacer angebracht waren. Die Keilung des Spacers war notwendig, weil ein optischer Effekt auf Basis von Mehrfachreflexionen (Élton Effekt) im IR-Spektrum sogenannte „Fringes“ erzeugte, die insbesondere die Auswertung der interessierenden schwachen Beiträge der Katalysatorspezies praktisch unmöglich machte.^[152] Die mittlere Schichtdicke betrug ca. 0,48 mm. Mit der zur Verfügung stehenden Spiegelgeschwindigkeit von 40 kHz in Kombination mit spezieller Software (OPUS-Chrom®) waren auch Schnell-Scan-Messungen möglich. Die erreichbare zeitliche Auflösung ist abhängig von der gewählten spektralen Auflösung; bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} beträgt sie 0,12 Sekunden pro Scan. Die Zirkulation der Reaktionslösung durch die IR-Zelle wurde durch eine Mikrozahnringpumpe (mzr-7255, HNP Mikrosysteme GmbH, Parchim) realisiert. Mit der Pumpe können Volumenströme bis 288 ml/min erreicht werden, sie ist bei Betriebsdrücken bis 80 bar und Temperaturen bis 150 °C einsetzbar.

Das System zur automatischen Beprobung (APA = Automatische Probenahme an Autoklaven, Amplus GmbH, Rostock) nutzt den Eigendruck im Reaktor, um die Reaktionslösung in die Proben-schleife eines 8-Port-Ventils zu drücken. Dafür ist der Reaktor über eine Edelstahlkapillare mit dem Beprobungssystem verbunden. Bei Umschalten des 8-Port-Ventils entspannt sich die Lösung und wird mittels Argonstrom durch den Kapillarweg in Richtung Probenfläschchen (Vial) bzw. Waste-behälter transportiert. Um auszuschließen, dass älteres Probenmaterial eine aktuelle Probe kontami-niert, wird der Kapillarweg mit aktuellem Probenmaterial vor der Injektion mehrfach gespült, wobei die Lösung in dem Wastebehälter aufgefangen wird. Nach der Injektion in das Probenvial wird die Probe mit Spüllösungsmittel verdünnt. Das Apparateschema zu diesem Probennahmesystem ist in Schema 2.2 dargestellt. Das Probennahmesystem erlaubt durch ihren Aufbau eine Beprobung unter Schutzgas, dafür ist es jedoch erforderlich, die Probenvials vor dem Gebrauch beispielsweise in der Glovebox zu verschließen und ggf. unter Schutzgas zu lagern.



Schema 2.2 Prinzip des Probenahmesystems für die automatische Beprobung von flüssigen Reaktorinhalten zur chromatographischen Analytik, nach Amplius GmbH, Rostock.

Mit einem Beprobungsexperiment können 10 Proben entnommen werden. Durch eine sequenzielle Durchführung mehrer Beprobungsexperimente kann eine höhere Anzahl an Proben pro Experiment generiert werden. Das zeitliche Mindestintervall zwischen zwei Beprobungen beträgt ca. 60 Sekunden. Für das Experimentdesign ist es wichtig zu berücksichtigen, dass während der Beprobung ca. 0,5 ml Reaktorinhalt entnommen wird.

2.3 Quantifizierung, Mischzeiten und Massentransfer-Test

Weil durch die IR-spektroskopischen Messungen auch insbesondere quantitative Informationen erhalten werden sollen, wurden für die Auswertung ausschließlich Absorptionsspektren verwendet.^[153] Hintergrund ist das Gesetz nach *Bouger-Lambert-Beer*, welches einen linearen Zusammenhang zwischen der Absorption $A_i(\tilde{\nu})$ bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und der Konzentration $[i]$ der Komponente i beschreibt:

$$A_i(\tilde{\nu}) = \varepsilon_i(\tilde{\nu})[i]d \quad 2.1$$

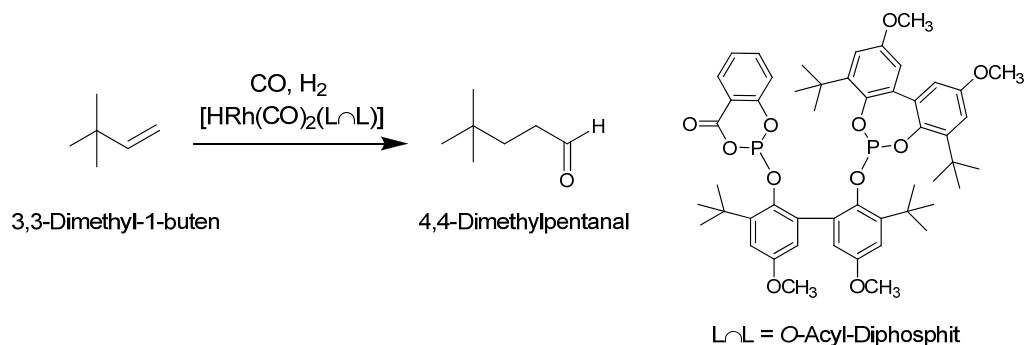
Der Absorptionskoeffizient $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$ ist ein substanzspezifischer Proportionalitätsfaktor und hängt von der Wellenzahl ab. Mit seiner Kenntnis lässt sich die Analytkonzentration aus der gemessenen Absorption und der in der Regel bekannten Schichtdicke d berechnen. Bei Nichtkenntnis des Absorptionskoeffizienten kann bei einfachen Reaktionen unter Reaktionsführung bis zum vollständigen Umsatz eine Normierung der Absorptions-Zeit-Daten durchgeführt werden.ⁱ Dafür sind die Absorptionswerte bei $t = 0$ (A_0) und $t = \infty$ (A_∞) notwendig. Den Wert A_0 erhält man z. B. durch die Anpassung einer geeigneten Funktion an die Messdaten, beispielsweise die integrierte Form des

ⁱ Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die kinetische Auswertung von Absorptionsspektren auch direkt auf der Basis der Absorptions-Zeit-Daten möglich ist.^[154] Der mathematische Aufwand kann bei komplexeren kinetischen Modellen allerdings enorm sein.

Geschwindigkeitsgesetzes einer Reaktion erster Ordnung oder ein geeignetes Polynom. Der Wert für A_{∞} lässt sich ebenfalls auf diese Weise ermitteln, oder man verwendet den Mittelwert der Messwerte im Plateaugebiet bei vollständigem Umsatz. Über die Gleichung 2.2 werden die normierten Absorptions-Zeit-Daten erhalten, die ggf. mit einer Konzentrationsgröße skaliert werden können. Für die beschriebene Vorgehensweise ist es notwendig, konkrete Informationen zur Massenbilanz durch andere Methoden, wie z. B. die chromatographische Analytik zur Quantifizierung organischer Komponenten, zu besitzen.

$$A_{t,norm} = \frac{A_t - A_0}{A_{\infty} - A_0} \quad 2.2$$

Das folgende Beispiel stellt die Ergebnisse zum Konzentrationsverlauf des organischen Produktaldehyds einer Hydroformylierungsreaktion vor, die über Gaschromatographie und IR-Spektroskopie erhalten wurden, letzteres unter Anwendung des beschreibenden Vorgehens, siehe Abbildung 2.1. Bei der Beispielreaktion handelt es sich um die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten mit einem Rh-Diphosphit-Katalysator bei 70 °C und 20 bar Synthesegas, siehe Schema 2.3. Detaillierte Untersuchungen zu diesem Reaktionssystem werden in Kapitel 5 behandelt.



Schema 2.3 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten.

Die Reaktion verläuft vollständig chemo- und regioselektiv, es wird nur der *n*-Aldehyd 4,4-Dimethylpentanal gebildet. Für die Auswertung der Absorptions-Zeit-Werte wurde eine Flanke der Carbonylstreckschwingungsbande des Aldehyds verwendet, für die die Absorption bei vollständigem Umsatz einen Wert von ca. eins annimmt. Dieses Vorgehen ist deshalb notwendig, weil die Bande im Bereich des Bandenmaximums (bei 1733 cm⁻¹) Totalabsorption aufweist und nur Abschnitte, welche Absorptionswerte um eins und darunter aufweisen, auswertbar sind. Es wurde eine entsprechende Anpassung des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung an die Absorptions-Zeit-Werte durchgeführt. Die ermittelten Parameter wurden herangezogen, um eine Normierung vorzunehmen. Wie die Abbildung 2.1 zeigt, werden über die GC- und IR-Analytik sehr gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten.

Aufgrund des Aufbaus der Apparatur ist mit einer signifikanten Mischzeit zu rechnen, also der Zeit, nach der weitestgehend eine vollständige Durchmischung aller Komponenten nach deren Zugabe stattgefunden hat.^[58,155] Die Zeit, die nach der Olefinzugabe benötigt wird, um mit der verwendeten Apparatur IR-Spektren mit konstanter Basislinie zu erhalten, beträgt etwa 2 Minuten. Aus diesem Grund wurden zur kinetischen Analyse nur Spektren nach $t \geq 2$ Minuten verwendet. Dies wurde auch für den Start des Probenahmeexperiments berücksichtigt.

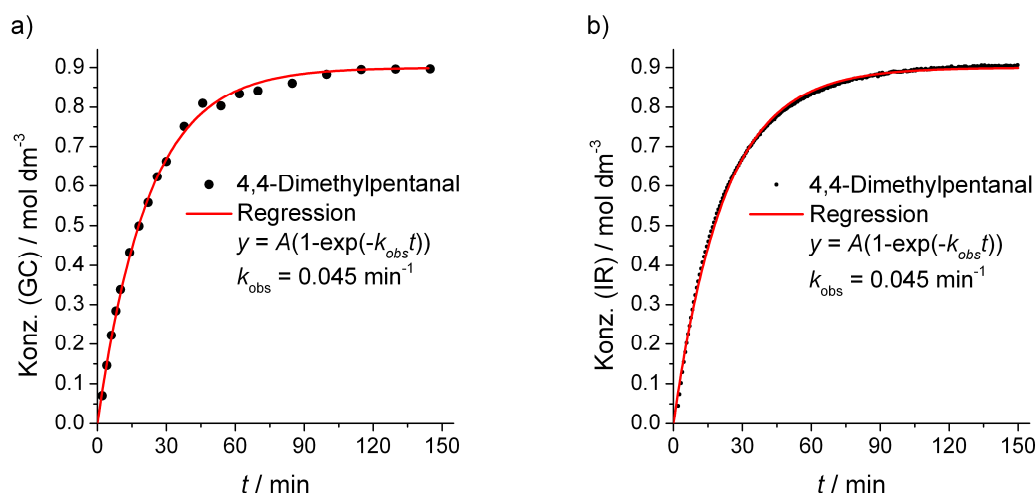


Abbildung 2.1 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 70 °C und 20 bar Synthesegas in Cyclohexan. $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ligand}]/[\text{Rh}] = 4$, $[\text{Olefin}] = 0,9 \text{ M}$. a) Konzentrations-Zeit-Werte via GC-Analytik; b) Konzentrations-Zeit-Werte ermittelt über die IR-Spektroskopie (Referenzwellenzahl: $1762,7 \text{ cm}^{-1}$).

Reaktionen, die sich wie in diesem Beispiel nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich des Substrats beschreiben lassen, eignen sich zum Test auf eine mögliche Massentransfer-Limitierung.^[58,155] Wäre der Gaseintrag (bei konstantem Druck) infolge einer schnell verlaufenden gasverbrauchenden Reaktion geschwindigkeitsbestimmend, würde man bezüglich des Substrats eine nullte Ordnung beobachten. Weil im oben gezeigten Beispiel kein Einfluss einer solchen Diffusionskontrolle festgestellt werden konnte, war es von Interesse, eine schnellere Reaktion zu simulieren. Dazu wurde die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten mit demselben Katalysator bei einer etwa vierfach höheren Rhodiumkonzentration aber ansonsten analogen Reaktionsbedingungen wie in Abbildung 2.1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 2.2 dargestellt.

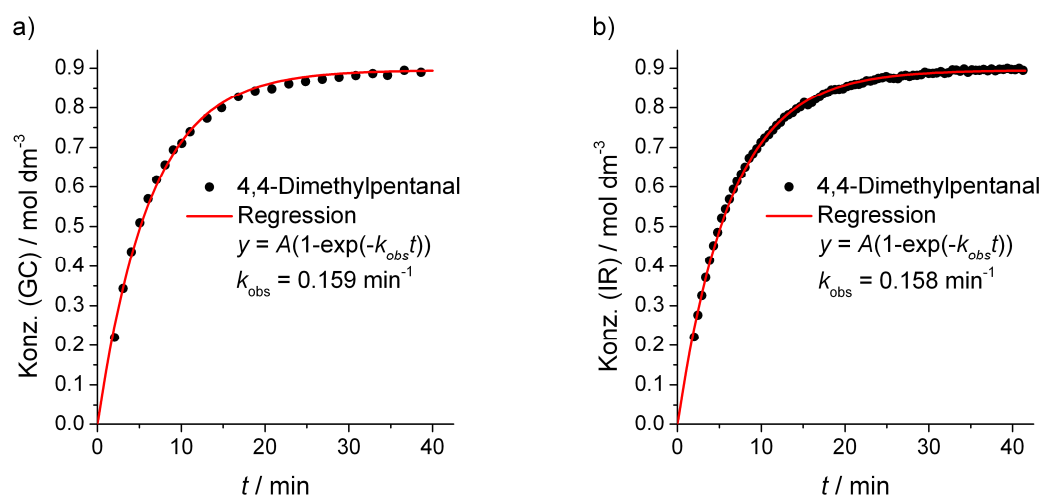


Abbildung 2.2 Test auf Massentransfer-Limitierung: Konzentrations-Zeit-Kurven für die Produktbildung während der Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 70 °C und 20 bar Synthesegas in Cyclohexan. $[\text{Rh}] = 1,11 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ligand}]/[\text{Rh}] = 4$, $[\text{Olefin}] = 0,9 \text{ M}$. a) Messwerte bestimmt über GC-Analytik, b) Konzentrations-Zeit-Werte IR-spektroskopisch ermittelt (Referenzwellenzahl: $1693,6 \text{ cm}^{-1}$).

ⁱ Es gibt auch andere Verfahren, z. B. die Variation der Katalysatorkonzentration bei Reaktionen pseudo-nullter Ordnung und deren Einfluss auf die entsprechende Geschwindigkeitskonstante.^[76]

Auch unter diesen Bedingungen wird eine Reaktionsordnung von eins bezüglich des Olefins gefunden. Es konnte außerdem kein Acylkomplex, dessen Bildung bei Verarmung an Wasserstoff begünstigt ist, im Verlauf der Reaktion detektiert werden. Das lässt den Schluss zu, dass eine Massentransfer-Limitierung unter den gegebenen Bedingungen keine Rolle spielt und das verbrauchte Gas ausreichend schnell nachgeliefert wird. Für Reaktionen, die langsamer als diese Testreaktion verlaufen, kann eine mögliche Massentransfer-Limitierung also ausgeschlossen werden. Ferner wird damit gesichert, dass die Detektion von Acylkomplexen nicht auf eine solche Massentransfer-Limitierung zurückzuführen ist und die Beobachtung der Konzentrationsverläufe jeglicher Intermediate unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen erfolgt.

2.4 Faktoranalyse

In dieser Arbeit wurde das am Institut für Mathematik der Universität Rostock entwickelte Software-Paket PCD (Pure Component Decomposition) eingesetzt um gemessene Spektrenserien aus in situ IR-spektroskopischen Messung über eine Faktoranalyse auszuwerten. Deshalb soll in diesem Abschnitt das Prinzip der Faktoranalyse näher erläutert werden. Die Aufgabe solcher Algorithmen besteht in der Lösung des in Gleichung 2.3 formulierten inversen Problems der in situ Spektroskopie.^[58,96] Dabei möchte man aus einer Spektrenserie (aus in der Regel zeitabhängigen Messungen), die man als Absorptionsmatrix A auffassen kann, die Einzelkomponentenspektren \hat{A} sowie deren Konzentrationsprofile C extrahieren.

$$A \rightarrow \hat{A}, C \quad 2.3$$

Grundlage der Algorithmen ist das Gesetz nach *Bouger-Lambert-Beer* in seiner idealisierten Form unter Vernachlässigung nichtlinearer Anteile und Messstörungen. Es wurde in seiner skalaren Form (Absorption bei einer Wellenzahl) für eine Komponente i in Gleichung 2.1 auf Seite 18 eingeführt. Das Gesetz wird als additiv angenommen, so dass jedes Multikomponentenspektrum mit n Datenkanälen (bzw. gemessenen Wellenzahlen) als lineare Superposition der Absorption aller Einzelkomponenten aufgefasst werden kann. Das *Bouger-Lambert-Beer*'sche Gesetz in seiner Matrixform sieht damit wie folgt ausⁱ:

$$A = C\hat{A} \quad 2.4$$

Die Absorptionsmatrix A hat die Dimension $(k \times n)$ mit k Spektren (aus zeitabhängigen Messungen) und n Datenkanälen. Die Matrix \hat{A} $(s \times n)$ repräsentiert die s Einzelkomponentenspektren und C $(k \times s)$ die Konzentrationsprofile.

Das Faktorisierungsproblem ist wie folgt zu formulieren: Finde für eine gegebene Absorptionsmatrix A $(k \times n)$ eine ganze Zahl $s \leq \min(k, n)$ und die Faktoren C $(k \times s)$ und \hat{A} $(s \times n)$, so dass

$$f(C, \hat{A}) = \|A - C\hat{A}\|_F \quad 2.5$$

ⁱ Für reale Messungen muss berücksichtigt werden, dass zum einen die Schichtdicke in \hat{A} enthalten ist und zum anderen ein additiver Fehlerterm ε hinzu kommt: $A \approx C \underbrace{\hat{A}d}_{=\hat{A}} + \varepsilon$.

minimiert wird.^[96,97] Dabei bezeichnet $\|\cdot\|_F$ die Frobenius-Norm.^[156] Technisch stellt die Singulärwertzerlegung die Basis zur Lösung eines solchen Faktorisierungsproblems dar. Die Singulärwertzerlegung ist ein etablierter numerischer Algorithmus zur Matrixfaktorisierung, bei dem eine beliebige reelle Matrix in das Produkt dreier Matrizen zerlegt wird, siehe Gleichung 2.6.

$$A = U\Sigma V^T \quad 2.6$$

Die Matrizen in Gleichung 2.6 weisen folgende Dimensionen auf: A ($k \times n$), U ($k \times k$), Σ ($k \times n$) und V^T ($n \times n$). Dabei ist Σ eine Diagonalmatrix, die auf der Hauptdiagonalen die sogenannten Singulärwerte enthält, welche nichtnegativ und der Größe nach absteigend geordnet sind. Die Matrizen U und V^T sind orthonormiert, so dass gilt: $UU^T = U^T U = I$ (für V^T analog), wobei I die Einheitsmatrix bezeichnet. Entscheidend ist dabei, dass bereits die ersten s linksseitigen sowie rechtsseitigen Singulärvektoren, also U ($k \times s$) und V^T ($s \times n$), alle relevanten Systemcharakteristiken für eine physikalisch-chemisch sinnvolle Lösung enthalten. Somit bildet deren Produkt eine gute und aussagekräftige Niedrigrangapproximation und die Faktoren liefern eine ausgezeichnete Basis zur Berechnung von C und \hat{A} .

Allerdings liefert die Singulärwertzerlegung lediglich abstrakte Lösungen, die physikalisch nicht sinnvoll sein müssen, beispielsweise können negative Absorptionen und Konzentrationen resultieren. Deswegen bindet man in die Singulärwertzerlegung noch Terme ein, die einer nachfolgenden Optimierung unterliegen. Dazu wird eine Transformationsmatrix T und ihre Inverse T^{-1} bzw. für stark gestörte Daten ihre Pseudoinverse T^+ eingebunden (Gleichung 2.7). Die Bestimmung der Transformationsmatrix T ist das Kernelement von PCD.

$$A = U\Sigma V^T = U\Sigma T^{-1}TV^T \quad 2.7$$

Die gesuchten Matrizen C und \hat{A} werden wie folgt konstruiert: $C = U\Sigma T^{-1}$ und $\hat{A} = TV^T$. Das Faktorisierungsproblem wird neben der Berücksichtigung von Gleichung 2.7 um Straffunktionen erweitert, die an relevante Bedingungen geknüpft sind, wie z. B. die Nichtnegativität der Absorptionsspektren und Konzentrationen oder die Glattheit der Spektren, siehe Gleichung 2.8.^[96,97]

$$f(C, \hat{A}) = \left\| A - \underbrace{U\Sigma T^{-1}}_{=C} \underbrace{TV^T}_{=\hat{A}} \right\|_F + \sum_{i=1}^p \gamma_i g_i(C, \hat{A}) \quad 2.8$$

Dabei sind g_i die Straffunktionen, die mit kleinen regularisierenden Parametern γ_i gewichtet werden. Details zu den Straffunktionen sind in der Literatur beschrieben.^[96,97]

Weiterhin bietet PCD die Möglichkeit, ein kinetisches Modell in Form des entsprechenden Differenzialgleichungssystems für die Faktoranalyse zu berücksichtigen.^[99] Diesbezüglich stellt die zugehörige Straffunktion g_i ein Gütemaß für die Beschreibung der Messdaten durch das angenommene kinetische Modell dar.

Im Rahmen einer Kooperation zwischen dem LIKAT und dem Institut für Mathematik der Universität Rostock wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zur angewandten Faktoranalyse mit Hilfe von PCD durch Herrn Dr. Mathias Sawall erhalten.

3 Rh-Monophosphit, terminales Olefin

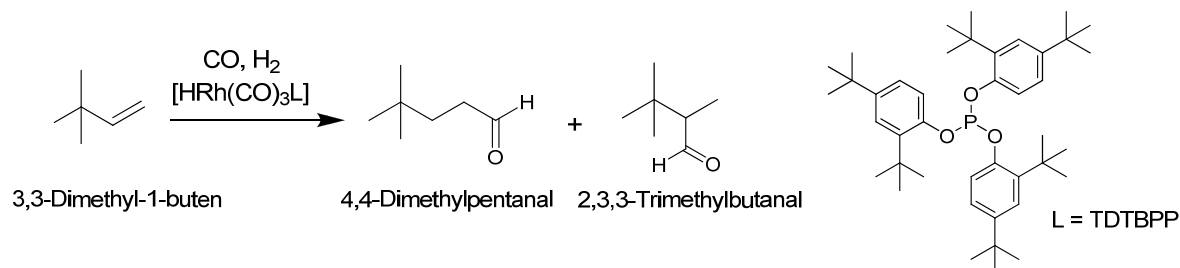
3.1 Einführung

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von Olefinen unter Einsatz sterisch anspruchsvoller Monophosphite spielt in der akademischen Forschung sowie bei industriellen Verfahren eine Rolle.^[5] Entsprechende Katalysatorsysteme eignen sich insbesondere für die Hydroformylierung von weniger reaktiven Olefinen.^[157] Besonderes Interesse erregten Systeme mit solchen Monophosphiten, die einen besonders hohen sterischen Anspruch aufweisen, so dass als dominierender Katalysator ein Hydridokomplex vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ mit nur einem koordinierten Phosphitliganden resultiert.^[50,59,130,135,136] Aufgrund der vergleichsweise definierten Struktur des Katalysatorsystems stellen sie außerdem für kinetisch-mechanistische Studien geeignete Modellsysteme dar. Neuere Forschungsarbeiten von Crous et al. haben gezeigt, dass neben dem Monoligandhydridokomplex zu signifikanten Anteilen auch ein Bisligandhydridokomplex $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ vorliegen kann.^[158]

Die Hydroformylierung von 1-Octen als terminales Olefin unter Einsatz des Katalysators $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{Tri}(2\text{-tert-butyl-4-methylphenyl})\text{phosphit}$) wurde detailliert von van Leeuwen et al. untersucht.^[50,59,130,142] Durch die experimentellen kinetischen Befunde lässt sich das Reaktionssystem dadurch charakterisieren, dass bei geringen Umsätzen eine pseudo-nullte Ordnung bezüglich des Substrats und eine pseudo-erste Ordnung bezüglich Wasserstoff zu beobachten ist. Dies ist gekoppelt an die in situ IR-spektroskopische Beobachtung des 18-VE Acylkomplexes, siehe Mechanismus im Schema 1.3 (Kapitel 1). Damit weist dieses Reaktionssystem die Charakteristiken des im Abschnitt 1.4 diskutierten Grenzfalls 2 auf, siehe Schema 1.7 im genannten Abschnitt. Diese Ergebnisse lassen sich mit der Hydrogenolyse als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erklären. Für die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit vom Kohlenstoffmonoxidpartialdruck wurde eine Teilordnung von minus eins ermittelt. Bei den bisherigen Untersuchungen ist der Bereich bei mittleren und hohen Umsätzen jedoch bisher nicht betrachtet worden und es wurde sich damit auf den diskutierten Grenzfall 2 bei geringen Umsätzen beschränkt. Analoge kinetische Ergebnisse bei Einsatz eines ähnlichen Katalysators wurden auch von Dabawalla et al. publiziert.^[136]

Das Ziel der durchgeführten Untersuchungen, deren Ergebnisse in diesem Kapitel vorgestellt werden, ist die Beschreibung kinetischer Aspekte mit Einbezug des vollständigen Umsatzbereiches und der Berücksichtigung der Konzentrationsverläufe der Katalysatorspezies. Dabei soll neben der Beschreibung des Systems unter definierten Standardbedingungen der Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks sowie des Kohlenstoffmonoxidpartialdrucks auf die Kinetik behandelt werden. Weitere Ziele sind die Quantifizierung des Anteils an Bisligandhydridokomplex in Abhängigkeit vom Kohlenstoffmonoxidpartialdruck und Untersuchungen zur Struktur dieses Komplexes. Abschließend sollen spektroskopische Untersuchungen zum Acylkomplex ergänzende Details zu dessen Struktur liefern. Teile dieser Arbeiten konnten bereits veröffentlicht werden.^[98,121]

Das für diese Untersuchungen ausgewählte Modellsystem ist die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten unter Einsatz eines Carbonylhydridorhodiumkomplexes modifiziert mit $\text{Tri}(2,4\text{-di-tert-butylphenyl})\text{phosphit}$ (TDTBPP) als sterisch anspruchsvoller Phosphitligand, siehe Schema 3.1.



Schema 3.1 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten und Struktur des eingesetzten Phosphitliganden Tri(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit (TDTBPP).

3,3-Dimethyl-1-buten eignet sich als Modellsubstrat, weil es nicht zur Doppelbindungsisomerisierung befähigt ist. Beim Einsatz unsubstituierter terminaler Olefine resultiert häufig eine Substratmischung aus Doppelbindungsisomeren, was ein kinetisches Studium erschwert. Aus diesem Grund ist 3,3-Dimethyl-1-buten vielfach für Grundlagenuntersuchungen in der Hydroformylierung eingesetzt worden.^[35,86,90,159] Der gewählte Phosphitligand TDTBPP sollte mit Blick auf die Arbeiten von van Leeuwen et al., bei denen das strukturähnliche Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit eingesetzt wurde, nach Umsetzung mit [(acac)Rh(CO)₂] (acac = Acetylacetonat-Anion) als Katalysatorvorstufe unter Reaktionsbedingungen als Hauptprodukt den Monoligandhydridokomplex [HRh(CO)₃L] liefern.^[50,59,130,135,136] Unter Berücksichtigung der Arbeit von Crous et al. ist allerdings mit der Bildung gewisser Anteile an Bisligandhydridokomplex [HRh(CO)₂L₂] zu rechnen, wobei der Anteil von den Reaktionsbedingungen abhängen sollte.^[158] Um einen möglichen Abbau des Phosphitliganden durch säurekatalysierte Hydrolyse aufgrund von Wasserspuren auszuschließen, wurde ein basisches Amin (Sebacinsäureester von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol) als Stabilisator eingesetzt.^[160,161]

3.1.1 Herleitung eines kinetischen Modells mit [H₂] als Variable

Ausgangsbasis für die nachfolgende kinetische Analyse der zu untersuchenden Hydroformylierungsreaktion ist der in der Einleitung diskutierte dissoziative Mechanismus im Abschnitt 1.1.2. Dabei setzt sich der Mechanismus aus einem Zyklus und zwei externen Reaktionen zusammen. Letztere wurden formal als kompetitive und unkompetitive Hemmung mit CO als Inhibitor aufgefasst. Die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte kinetische Ableitung des skizzierten Mechanismus nach dem Christiansen-Formalismus lieferte einen Ausdruck für die Produktbildungsgeschwindigkeit, der formal der Michaelis-Menten-Gleichung entspricht, siehe Gleichung 3.1. Die Bedeutung der Terme werden im Abschnitt 1.3 sowie im Anhang 9.3 erläutert.

$$V = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{\left(\prod_{i=0}^{k-1} \lambda_{i,i+1} - \prod_{i=0}^{k-1} \lambda_{i+1,i} \right) [\text{Kat}]_0}{D + D_{00} \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} + D_{jj} \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}} \longrightarrow V = \frac{k_2 [\text{H}_2] [\text{Kat}]_0 [\text{S}]}{\frac{k_{-1} + k_2 [\text{H}_2]}{k_1} + [\text{S}]} \quad 3.1$$

Für diese Ableitung, die sich aufgrund ihres Umfangs im Anhang 9.3 befindet, wurde zunächst ein variabler Wasserstoff- und ein konstanter Kohlenmonoxidpartialdruck bzw. deren Konzentrationen berücksichtigt. Außerdem wurden die Gleichgewichte der kompetitiven und unkompetitiven Hemmung als eingestellt angenommen sowie eine mathematische Berücksichtigung der im Mechanismus auftretenden Komplexe, die experimentell unter Katalysebedingungen nicht detektierbar sind,

vorgenommen. Für den Fall, dass der Wasserstoffpartialdruck bzw. die Wasserstoffkonzentration konstant ist, was bei jedem einzelnen Versuch dieser Untersuchung aufgrund der isobaren Reaktionsführung der Fall gewesen ist, kann eine Pseudogeschwindigkeitskonstante k_2^{obs} eingeführt werden:

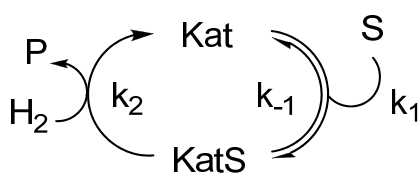
$$k_2^{obs} = k_2[H_2] \quad 3.2$$

Mit den Definitionen für V_{sat} und der Michaelis-Konstante K_m in Gleichung 3.3 erhält man für die Gleichung 3.1 den Ausdruck der Michaelis-Menten-Gleichung, siehe Gleichung 3.4.

$$V_{sat} = k_2^{obs} [Kat]_0, \quad K_m = \frac{k_{-1} + k_2^{obs}}{k_1} \quad 3.3$$

$$V = \frac{V_{sat} [S]}{K_m + [S]} \quad 3.4$$

Dieses Ergebnis stellt formal die Reduktion des Mechanismus der Hydroformylierung auf eine Form dar, die einem einfachen Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus entspricht, bei dem der Einfluss der Wasserstoffkonzentration berücksichtigt ist. Dabei entsprechen (Kat) und (KatS) Pseudokomponenten der 16-VE bzw. 18-VE Hydrido- und Acylkomplexe zwischen denen das Gleichgewicht eingestellt ist.



Schema 3.2 Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus.

Nach dieser Vorbetrachtung auf die Kinetik der Hydroformylierung und das resultierende Geschwindigkeitsgesetz, welches in diesem Kapitel zur kinetischen Auswertung herangezogen wird, werden im nächsten Abschnitt die experimentellen Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen unter den in dieser Arbeit definierten Standardbedingungen vorgestellt.

3.2 Kinetische Untersuchungen unter Standardbedingungen

Lösungen der Katalysatorvorstufe $[(acac)Rh(CO)_2]$ und des Liganden TDTBPP sowie Dodecan als interner Standard für die GC-Analytik sind in den Reaktor überführt worden. Das Gemisch wurde anschließend unter Rühren auf die Reaktionstemperatur thermostatisiert. Parallel dazu wurde die Zirkulation der Lösung zwischen Reaktor und IR-Zelle mittels Mikrozahnringpumpe gestartet. Vor der Zugabe des Olefins ist der Rh-Präkatalysator mit dem Liganden bei eingestelltem Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidpartialdruck zum entsprechenden Hydridokomplex umgesetzt worden; diese Präformierung wurde in situ IR-spektroskopisch verfolgt, siehe Abschnitt 3.2.1. Die in diesem Abschnitt als Standardbedingungen bezeichneten Reaktionsparameter werden in der nachfolgenden Tabelle 3.1 zusammengefasst.

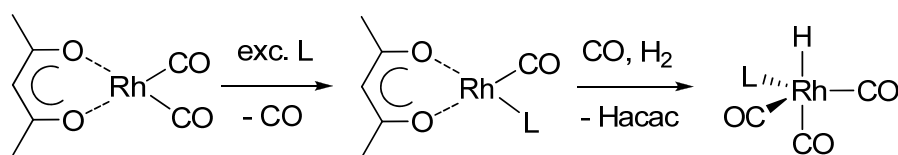
Tabelle 3.1 Standard-Reaktionsparameter.

θ / °C	$p(\text{CO})$ / bar	$p(\text{H}_2)$ / bar	$[\text{OI}]$ / mol dm ⁻³	$[\text{Rh}]$ / mol dm ⁻³	$[\text{L}]$ / mol dm ⁻³
30	10	10	0,9	$0,3 \times 10^{-3}$	6×10^{-3}

Katalysatorvorstufe: [(acac)Rh(CO)₂]
 Lösungsmittel: *n*-Hexan
 Interner GC-Standard: Dodecan (3 ml)
 [L]/[Stabilisator]: 1
 Gesamtvolumen: 56 ml
 Der Gesamtdruck setzte sich aus den Partialdrücken für CO und H₂ zusammen, zuzüglich ca. 1,5 bar aufgrund von Lösungsmitteldampfdruck und Argon.

3.2.1 Präformierung des Hydridokomplexes

Die vollständige Präformierung des aktiven Katalysators aus einer nichtaktiven Vorstufe ist für kinetische Untersuchungen homogen katalysierter Reaktionen von außerordentlicher Bedeutung. Dadurch werden beispielsweise Verfälschungen kinetischer Ergebnisse durch Induktionsperioden vermieden.^[76,78,162] In diesem Abschnitt wird die Vorgehensweise bei der Präformierung des hier relevanten Katalysatorsystems und entsprechende spektroskopische Befunde exemplarisch für die Präformierung unter Standardbedingungen vorgestellt. Eine vereinfachte Darstellung zu dieser weiter unten beschriebenen Präformierung ist in Schema 3.3 dargestellt.



Schema 3.3 Vereinfachtes Schema zur Umsetzung der Katalysatorvorstufe [(acac)Rh(CO)₂] **P1** mit Monophosphit L, Kohlenmonoxid und Wasserstoff zum Hydridokomplex [HRh(CO)₃L] **H1**.

Nach Zugabe der entsprechenden Komponenten in Lösung in den Reaktor und anschließendem Rühren entstand aus der Umsetzung des Präkatalysators [(acac)Rh(CO)₂] **P1** ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2015, 2083 \text{ cm}^{-1}$) mit 20 Äquivalenten TDTBPP spontan der Phosphit-modifizierte Präkatalysator [(acac)Rh(CO)L] **P2** (L = TDTBPP, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2013 \text{ cm}^{-1}$). Nach der Temperierung wurde zuerst Kohlenmonoxid und anschließend Wasserstoff (Equilibrierungszeit: jeweils mind. 2 Minuten) aufgepresst. Durch die Zugabe von CO ist partiell ein Phosphitligand durch CO substituiert worden, wodurch in geringem Umfang der Komplex [(acac)Rh(CO)₂] **P1** zurückgebildet wurde. Mit der Beaufschlagung von Wasserstoff begann die eigentliche Präformierung des Hydridokomplexes [HRh(CO)₃L] **H1** ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2015, 2043, 2093 \text{ cm}^{-1}$). Für diesen Komplex wird eine trigonal-bipyramidale Struktur mit einer Koordination des Phosphitliganden in äquatorialer Position angenommen.^[135] Auf Ergebnisse aus DFT-Rechnungen, die diese Zuordnung stützen, wird im Abschnitt 3.5 eingegangen. Die Abbildung 3.1 zeigt für die Präformierung des Hydridokomplexes unter Standardbedingungen eine Spektrenfolge sowie den zeitlichen Verlauf der Bande bei 2093 cm⁻¹. Diese Befunde decken sich zu großen Teilen mit denen, die in der Literatur mit anderen Monophosphiten bei höheren Temperaturen publiziert wurden.^[50,59,135,136,142]

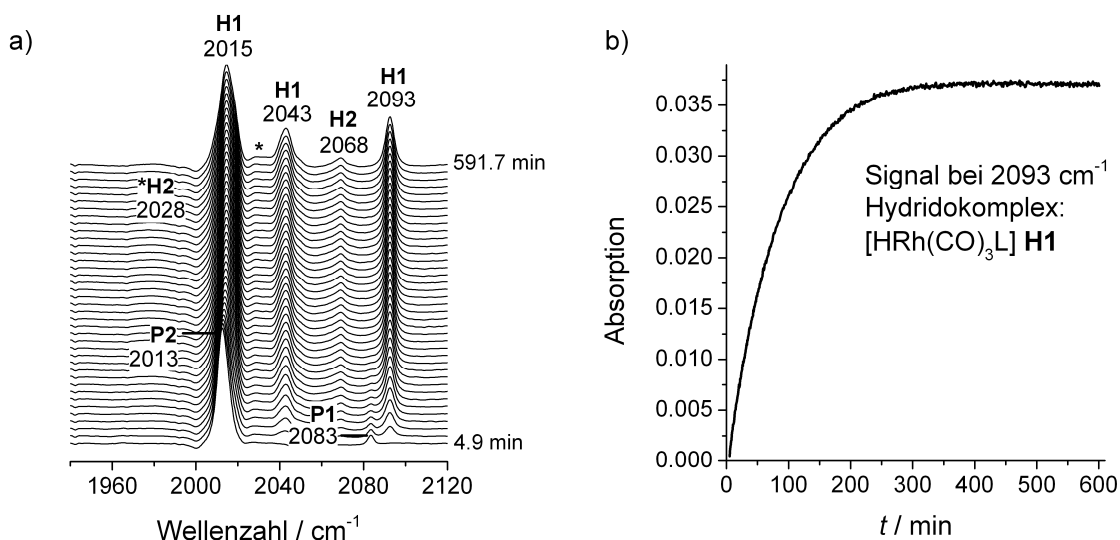


Abbildung 3.1 Präformierung des Hydridokomplexes [HRh(CO)₃L] **H1**. a) Spektrenfolge während der Präformierung. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan und Dodecan unter gleichen Bedingungen. b) Absorptions-Zeit-Profil der Referenzwellenzahl 2093 cm⁻¹. Reaktionsbedingungen: $\theta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,34 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, $p(\text{CO}) = 10\text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

Die Bildung des Hydridokomplexes ist nach ca. 300 Minuten abgeschlossen, wobei anzumerken ist, dass die Dauer der Präformierung sehr sensibel gegenüber der exakten experimentellen Durchführung ist, so dass diese Präformierungszeiten nicht reproduzierbar sind. Deshalb wurde auch von einer weiterführenden kinetischen Betrachtung abgesehen. Die im Zuge der Präformierung erfolgte Bildung des Acetylacetons kann durch die Verfolgung ihrer Bande bei 1734 cm⁻¹ verfolgt werden, die der Übersicht wegen hier nicht dargestellt ist.

In der Abbildung 3.1a sind noch zwei weitere Banden bei 2028 und 2068 cm⁻¹ zu beobachten, die das gleiche kinetische Verhalten aufweisen, wie die Beiträge für den Komplex **H1**. Diese Wellenzahlen ähneln denen, die von Crous et al. einem Bisligandhydridokomplex zugeordnet wurden.^[158] Tatsächlich konnte in dieser Arbeit durch DFT-Rechnungen und weiteren experimentellen Untersuchungen diese Zuordnung bestätigt werden (siehe Abschnitt 3.5). Im weiteren Textverlauf wird der Bisligandhydridokomplex [HRh(CO)₂L₂] mit **H2** abgekürzt. Unter Standardbedingungen wurde ein Anteil des Bisligandhydridokomplexes von ca. 7 % ermittelt. Es liegt damit eine Mischung aus Hydridokomplexen vor und man muss zunächst davon ausgehen, dass sich diese in Bezug auf die Reaktion mit dem Olefin unterschiedlich verhalten. Allerdings können bei der Annahme, dass die Substitutionsreaktionen bezüglich CO und TDTBPP als Ligand viel schneller ablaufen als die Bildung eines entsprechenden Katalysator-Substrat-Komplexes beide Spezies als eine Pseudokomponente aufgefasst werden.^[29,110] Diese Annahme wird für die hier vorgestellten Untersuchungen gemacht. Dadurch behält das skizzierte kinetische Modell im Abschnitt 3.1.1 seine Gültigkeit. Nach der vollständigen Präformierung des Katalysatorsystems kann mit Zugabe des olefinischen Substrats der Reaktionsstart erfolgen. Die experimentellen Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben.

3.2.2 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten und kinetische Beschreibung auf Basis des Aldehydkonzentrationsverlaufs

Als Start der Hydroformylierung wurde die Zugabe des Substrats definiert, die mit dem Start der Analytik (in situ IR-Spektroskopie und Probenahmeexperiment für die anschließende Gaschromatographie) synchronisiert wurde. Das Konzentrationsprofil aus der IR-Messung für den Aldehyd ergab sich nach anschließender Normierung aus einer Flanke der Carbonylvalenzschwingung, die Absorptionswerte von etwa eins aufwies, siehe Abbildung 3.2a. Das Ergebnis aus der IR-Analytik stimmt sehr gut mit dem aus der GC-Analytik überein. Aus letzterer ergab sich, dass die Reaktion zwar vollständig chemoselektiv aber nicht ganz regioselektiv verläuft; die Selektivität für den *n*-Aldehyd betrug 90,1 %, die des *iso*-Aldehyds 9,9 %. Die Auftragung der Ausbeuten gegen die Ausbeutesumme, welche für diesen Fall dem Umsatz entspricht, zeigt, dass für beide Produkte ein linearer Zusammenhang besteht, siehe Abbildung 3.2b. Die Steigungen geben die jeweiligen Selektivitäten an. Aufgrund dieser Tatsache kann die Produktbildung formal als einfache Parallelreaktion aufgefasst werden und damit ist es zur Vereinfachung der kinetischen Beschreibung erlaubt, beide Komponenten zu einer Produktsumme zusammen zu fassen.^[29,163]

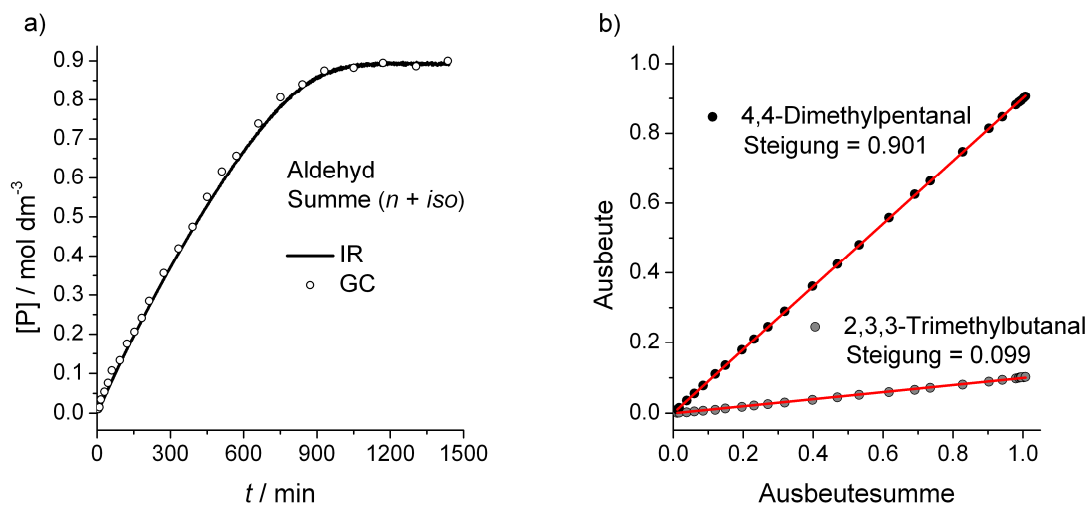


Abbildung 3.2 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten. a) Konzentrationsprofil für die Summe aus *n*- und *iso*-Aldehyd via IR- und GC-Analytik. b) Auftragung der Ausbeute des *n*- bzw. *iso*-Aldehyds gegen die Ausbeutesumme (= Umsatz). Reaktionsbedingungen: $\theta = 30^\circ \text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9 \text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, $p(\text{CO}) = 10 \text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

Das Konzentrationsprofil für die Aldehydsumme zeigt einen ausgeprägten Ordnungsshift, der für eine Michaelis-Menten-Typ-Kinetik typisch ist. Mit dem Begriff Ordnungsshift ist gemeint, dass das Konzentrationsprofil bei geringem Umsatz eher eine pseudo-nullte Ordnung bezüglich des Substrats zeigt (nahezu linearer Verlauf) und bei hohen Umsätzen eher eine pseudo-erste Ordnung bezüglich des Substrats (hyperbolischer Verlauf). Im nächsten Schritt wurde deshalb versucht, das experimentelle Konzentrationsprofil mit Hilfe der Michaelis-Menten-Gleichung zu beschreiben. Für die Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung wurde bei letzterer die Restsubstratkonzentration ($[\text{S}]_0 - [\text{P}]$) verwendet, siehe Gleichung 3.5. Für den Vorgang der Anpassung kam ein numerischer Algorithmus für die simultane Lösung der Differenzialgleichung 3.5 sowie die entsprechende Optimierung zum Einsatz. Optimiert wurden die gesuchten Pseudokonstanten V_{sat} und K_m . Details zum Vorgehen befinden sich im Anhang 9.4.

$$V = \frac{d[P]}{dt} = \frac{V_{sat}[S]}{K_m + [S]} = \frac{V_{sat}([S]_0 - [P])}{K_m + ([S]_0 - [P])} \quad 3.5$$

Die Anpassungskurve, welche das Konzentrationsprofil tatsächlich ausgezeichnet beschreibt, ist in der Abbildung 3.3 gezeigt. Die erhaltenen kinetischen Parameter befinden sich in der Tabelle 3.2.

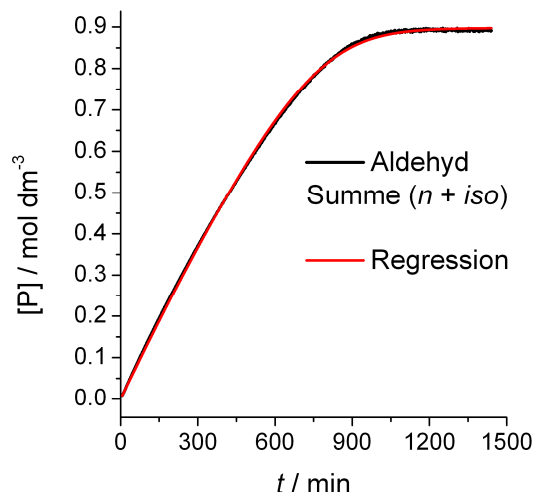


Tabelle 3.2 Erhaltene kinetische Konstanten aus der Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung.

$V_{sat} / \text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$1,52 \times 10^{-3}$
$K_m / \text{mol dm}^{-3}$	0,173

Abbildung 3.3 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten. Ergebnis der Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das experimentelle Konzentrationsprofil der Aldehydsumme. Reaktionsbedingungen: $\theta = 30^\circ \text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9 \text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, $p(\text{CO}) = 10 \text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

Folgende Anmerkungen sollen dieses Vorgehen zur Bestimmung der kinetischen Parameter begründen. Die Eignung der Michaelis-Menten-Gleichung für die Beschreibung des Verlaufes der Produktkonzentration über den gesamten Umsatzbereich ist an folgende Voraussetzungen geknüpft. a) Die Bildung des Substrat-Komplexes muss vor dem ersten Messpunkt, der in die kinetische Auswertung einbezogen wird, abgeschlossen sein. Das ist bei Erfüllung einer der Bedingungen, die in der Publikation [124] von Laidler genannt sind, der Fall. Diese Bedingungen wurden im Abschnitt 1.3 (Gleichung 1.3) aufgelistet. b) Die Quasi-Stationaritätsbedingung muss praktisch erfüllt sein. Dabei kommt es nicht auf eine reale Stationarität der Intermediate an, sondern vielmehr darauf, dass die zeitliche Änderung der Intermediatekonzentrationen viel kleiner ist als die zeitliche Konzentrationsänderung der Edukte und Produkte.^[114,115] c) Eine Produkthemmung muss vernachlässigbar sein.

Im Abschnitt 3.2.3 werden Ergebnisse einer IR-Schnell-Scan-Messung präsentiert, die belegen, dass die Bildung des Acylkomplexes (Substrat-Komplex) vor dem ersten Messpunkt, der in die Auswertung einfließt, abgeschlossen ist und damit für die durchgeführte kinetische Analyse nicht berücksichtigt werden muss. Im Anhang 9.5 wird über eine numerische Simulation des Michaelis-Menten-Mechanismus nach Wahl geeigneter Geschwindigkeitskonstanten verifiziert, dass eine Bestimmung der V_{sat} - und der K_m -Konstante über die Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das Produktkonzentrationsprofil möglich ist, auch wenn der gesamte Umsatzbereich einbezogen wird. Damit ist die Quasi-Stationaritäts-Approximation anwendbar. Die erzielten kinetischen und spektroskopischen Ergebnisse lassen des Weiteren keinen signifikanten Einfluss durch eine Produkthemmung vermuten.

Im Folgenden soll darauf eingegangen werden, wie stark ausgeprägt die Substratsättigung unter den betrachteten Standardbedingungen ist, d. h. wie hoch der Anteil an Substrat-Komplex zu Beginn der Reaktion ist. Dafür bedient man sich eines Zusammenhangs, der den Anteil an Substrat-Komplex dem Verhältnis aus Momentangeschwindigkeit und Sättigungsgeschwindigkeit gleichsetzt. Die ausführliche Herleitung der Gleichung 3.6 befindet sich im Anhang 9.6.

$$\frac{V}{V_{sat}} = \frac{[KatS]}{[KatS] + [Kat]} \quad 3.6$$

Die Anfangsgeschwindigkeit lässt sich mit Hilfe der ermittelten Konstanten einfach über die Michaelis-Menten-Gleichung unter Berücksichtigung der eingesetzten Substratkonzentration berechnen, siehe Gleichung 3.7.

$$V_{ini} = \frac{V_{sat}[S]_{ini}}{K_m + [S]_{ini}} \quad 3.7$$

Die Anfangsgeschwindigkeit unter Verwendung der eingesetzten Substratkonzentration ($[S]_{ini} = 0,9$ M) beträgt $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, mit der sich ein Anteil an Substrat-Komplex von 83,6 % ergibt. Das bedeutet, dass sich bei der gewählten Substratkonzentration das System nicht im vollständigen Sättigungsregime befindet.

Auf die Dauer der Bildung des Substrat-Komplexes (Acylkomplex) nach der Zugabe des Olefins wird im folgenden Abschnitt 3.2.3 eingegangen.

3.2.3 Transient-Phase-Kinetik

Um Aussagen zur Dauer der Bildung des vermeintlichen Substrat-Komplexes zu ermöglichen, sind die ersten Minuten nach der Olefinzugabe, in denen auch der Mischungsprozess abläuft, unter Anwendung der IR-Schnell-Scan-Methode verfolgt worden. Dabei war es nicht Ziel, kinetische Parameter wie z. B. Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen, weil die Komplexbildung und der Mischungsvorgang parallel verlaufen. Für eine genaue Analyse dieser Transient-Phase-Kinetik wäre die Kombination zwischen Stopped-Flow-Technik und IR-Schnell-Scan-Methode notwendig. Nur durch eine solche Kombination lässt sich die erforderliche schnelle Durchmischung gewährleisten.^[118,154] In der nächsten Abbildung 3.4 sind die Spektren in einem Zeitfenster von Reaktionsstart bis 36,5 Sekunden dargestellt.

Der Spektrenfolge ist zu entnehmen, dass die Umsetzung der Hydridokomplexe mit dem Substrat schnell zur Bildung eines anderen Carbonylkomplexes mit folgenden Beiträgen im IR-Spektrum ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1995, 2019, 2072, 2079 \text{ cm}^{-1}$) führt. Der Vergleich dieser Daten mit Befunden aus der Literatur weist auf den vermuteten Acylkomplex $[\text{RC}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}]$ hin, der hier mit **Ac1** abgekürzt wird.ⁱ Eine nähere spektroskopische Charakterisierung, welche im Abschnitt 3.6 beschrieben ist,

ⁱ Streng genommen ist zwischen *n*- und *iso*-Acylkomplex zu unterscheiden. IR-spektroskopisch war eine Differenzierung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. In der Arbeit [140] von Garland et al. wurde für die isomeren Acylkomplexe $[\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_4]$ und $[\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_4]$ gezeigt, dass die Banden der terminalen Carbonylliganden für beide Isomere identisch waren. Eine Unterscheidung ist nur durch die verschiedenen Bandenlagen der rhodiumgebundenen Acylgruppierungen möglich gewesen. Die beiden für diese Arbeit relevanten isomeren Acylkomplexe werden im Folgenden als Pseudokomponente aufgefasst. Dass dies formal zulässig ist, zeigte das kinetische Verhalten der Produktbildung, siehe Abschnitt 3.2.2.

unterstützt diese Zuordnung. Die Bildung des Acylkomplexes ist spätestens nach dieser Zeit abgeschlossen, auch wenn, wie bereits angemerkt, keine genaue kinetische Betrachtung möglich ist. Dieses Zeitfenster von 36,5 Sekunden ist kleiner als das Zeitintervall für die Aufnahme des ersten in die kinetische Auswertung einbezogenen Messpunktes. Deswegen kann die Verwendung der Michaelis-Menten-Gleichung, die dieses Zeitfenster vernachlässigt, legitimiert werden.^[118]

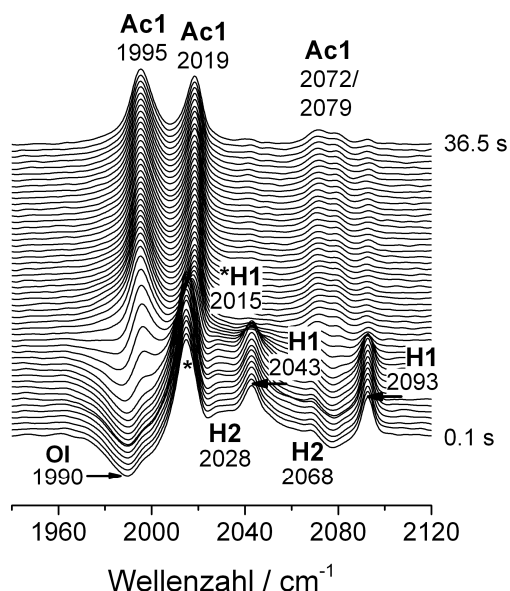


Abbildung 3.4 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten. Die Spektrenfolge nach der Zugabe des Substrats zeigt die Bildung des Acylkomplexes **Ac1** $[\text{RC(O)Rh(CO)}_3\text{L}]$. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan und Olefin unter gleichen Bedingungen. Reaktionsbedingungen: $\theta = 30^\circ\text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9\text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, $p(\text{CO}) = 10\text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

Der negative Beitrag bei 1990 cm^{-1} in der Spektrenfolge gehört zum Olefin und kommt zustande, weil das Hintergrundspektrum auch das Olefin enthielt. Dies war für die korrekte Darstellung des Acylkomplexspektrums notwendig. Aufgrund der Dauer des Mischungsvorganges waren die vorgegebenen Konzentrationsverhältnisse jedoch zu Beginn der Messung noch nicht eingestellt. Es ist außerdem wichtig zu erwähnen, dass neben dem Acylkomplex ein Anteil Hydridokomplex vorliegt, der in 3.2.2 zu 16,4 % bestimmt wurde.

Nachdem gezeigt wurde, dass die Dauer der Bildung des Substrat-Komplexes (Acylkomplex) geringer ist als das Zeitintervall zur Aufnahme des ersten Messwertes und damit die Verwendung der Michaelis-Menten-Gleichung zur kinetischen Beschreibung des Produktkonzentrationsprofils legitimiert ist, wird im nächsten Abschnitt 3.2.4 auf die Konzentrationsprofile der Katalysatorspezies während der Hydroformylierung eingegangen.

3.2.4 IR-spektroskopische Verfolgung der Katalysatorspezies während der Reaktion

Die Spektrenfolge der beobachtbaren Rhodiumspezies während des gesamten Umsatzbereiches der Hydroformylierung ist in Abbildung 3.5a dargestellt. Das erste Spektrum repräsentiert den Monoligandhydridokomplex **H1** nach der Präformierung mit einem Anteil an Bisligandhydridokomplex **H2**. Nach der Olefinzugabe ist der Acylkomplex **Ac1** das dominierende Intermediat bei geringen Umsätzen bzw. hohen Olefinkonzentrationen. Mit steigendem Umsatz und damit geringer werdenden Olefinkonzentrationen nimmt der Anteil an Acylkomplex ab und der Anteil der Hydrido-

komplexe **H1** und **H2** nimmt zu. Die Spektren der Einzelkomponenten in Abbildung 3.5b sind mit PCD extrahiert worden. Aufgrund des eingestellten Gleichgewichts zwischen Mono- und Bisligandhydridokomplex wird für beide Spezies ein überlagertes Spektrum erhalten.

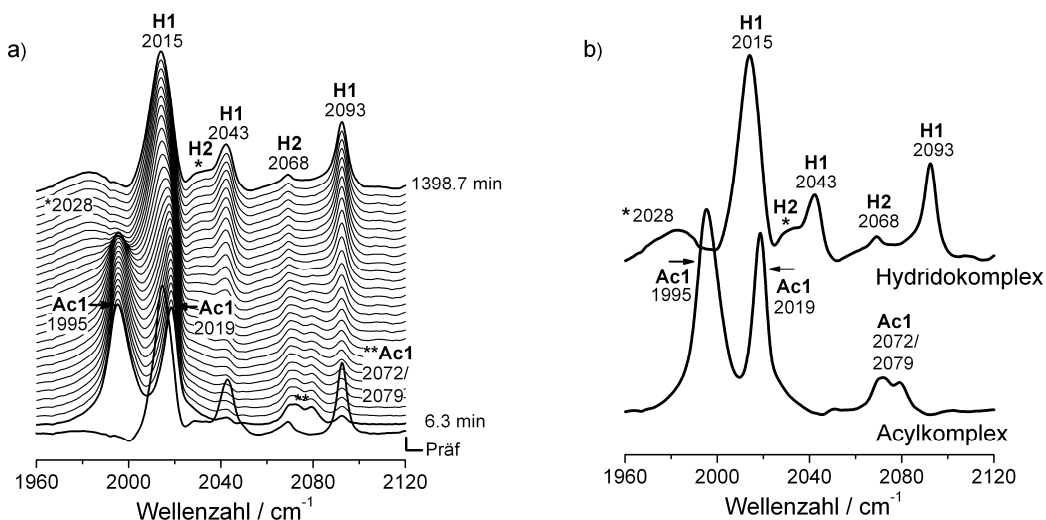


Abbildung 3.5 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten. a) Spektrenfolge während der Reaktion. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan, Olefin (umsatzkorrigiert) unter gleichen Bedingungen. b) Einzelkomponentenspektren nach Anwendung von PCD. Reaktionsbedingungen: $\theta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9\text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, $p(\text{CO}) = 10\text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

Aus kinetischer Sicht sind die Konzentrationsprofile des Acylkomplexes und des Hydridokomplexes sehr interessant sowie ihr kinetischer Zusammenhang mit den Konzentrationsprofilen von Substrat und Produkt. Diese Konzentrationsverläufe der Katalysatorspezies wurden ebenfalls über PCD erhalten. Für diese Rechnung mit PCD wurde aufgrund der guten Beschreibung des Produktkonzentrationsprofils mit der integrierten Michaelis-Menten-Gleichung berücksichtigt, dass sich alle vier Konzentrationsprofile (Olefin, Hydridokomplex, Acylkomplex und Produktaldehyd) nach einer Michaelis-Menten-Typ-Kinetik beschreiben lassen. Dazu sind die über konventionelle Auswertung der IR-Spektren erhaltenen Konzentrationsprofile von Substrat und Produkt mit eingebunden worden. Zur technischen Umsetzung wurde in PCD das Differenzialgleichungssystem, welches formal aus dem Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus (Schema 3.2) resultiert, zur Regularisierung der Faktoranalyse implementiert, siehe Gleichungen 3.8a-d. Die mathematischen Details wurden publiziert.^[99,121]

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = -k_1[\text{S}][\text{Kat}] + k_{-1}[\text{KatS}] \quad 3.8a$$

$$\frac{d[\text{Kat}]}{dt} = -k_1[\text{S}][\text{Kat}] + k_{-1}[\text{KatS}] + k_2^{\text{obs}}[\text{KatS}] \quad 3.8b$$

$$\frac{d[\text{KatS}]}{dt} = k_1[\text{S}][\text{Kat}] - k_{-1}[\text{KatS}] - k_2^{\text{obs}}[\text{KatS}] \quad 3.8c$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2^{\text{obs}}[\text{KatS}] \quad 3.8d$$

Die Abbildung 3.6 zeigt die über PCD erhaltenen Konzentrationsprofile der Katalysatorspezies und die von Substrat und Produkt über die konventionelle Auswertung. Hierzu sei noch einmal ange-

merkt, dass infolge des eingestellten Gleichgewichts zwischen Mono- und Bisligandhydrido-komplex eine Summenkurve für beide Komponenten erhalten wird. Die Abbildung enthält außerdem die angepassten Kurven aus der kinetischen Modellierung, die in PCD implementiert wurde. Es wird eine sehr gute Anpassung des kinetischen Modells an die experimentellen Daten erreicht, was deutlich dafür spricht, dass sich das Reaktionssystem unter Berücksichtigung aller observablen Konzentrationsverläufe mit dem einfachen Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus beschreiben lässt.

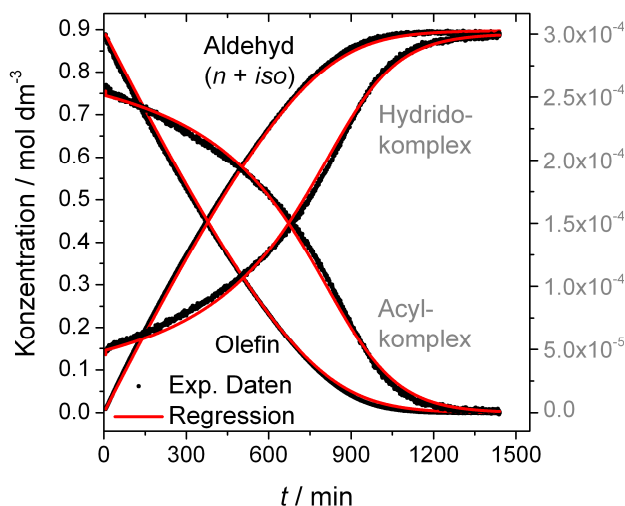


Abbildung 3.6 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten. (—) Konzentrationsprofile des Olefins und Aldehyds (Summe aus *n*- und *iso*) → linke Ordinate, und die des Acyl- und Hydridokomplexes (Summe aus Mono- und Bisligandkomplex) → rechte Ordinate. (—) Konzentrationsverläufe, die über das angepasste kinetische Modell erhalten wurden. Reaktionsbedingungen: $\theta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9\text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, $p(\text{CO}) = 10\text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

Interessant ist, dass die Konzentration des Acylkomplexes selbst bei geringeren Umsätzen nicht konstant ist, was formal mit der Quasi-Stationaritäts-Annahme nicht vereinbar zu sein scheint, die bei der Verwendung der Michaelis-Menten-Gleichung zur Beschreibung des *Produktverlaufs* (Abbildung 3.3) gemacht wird. Auf diesen Punkt ist bereits eingegangen worden, es kommt hierbei nicht auf die reale Stationarität der Substrat-Komplex-Konzentration an, sondern darauf, dass die zeitliche Änderung dieser viel kleiner ist als die zeitliche Änderung der Konzentrationen von Substrat und Produkt.^[114,115]

Prinzipiell lassen sich über diese kinetische Modellierung alle drei observablen Geschwindigkeitskonstanten des Differenzialgleichungssystems (3.8a-d) bestimmen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Konstanten k_1 und k_{-1} numerisch instabil sind und sich nur k_2^{obs} korrekt bestimmen lässt.ⁱ Trotzdem erhält man stets die richtigen aus den drei Geschwindigkeitskonstanten zusammengesetzten K_m -Konstanten (Gleichung 3.3). Eine Gegenüberstellung der ermittelten Konstanten über die Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems an die experimentellen Konzentrationsverläufe aller vier Komponenten (Substrat, Hydridokomplex, Acylkomplex, Pro-

ⁱ Eine mögliche Ursache ist, dass es technisch nicht realisierbar ist, das Zeitfenster der Transient-Phase-Kinetik (Bildung des Acylkomplexes) aufgrund des parallel stattfindenden Mischungsprozesses mit in der Zerlegung durch PCD zu berücksichtigen.^[121]

dukt) und über die Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an den Konzentrationsverlauf des Produkts ist in Tabelle 3.3 zu finden.

Tabelle 3.3 Auf unterschiedliche Regressionsarten bestimmte kinetische Konstanten.

	Differenzialgleichungssystem ^[a] , PCD → [S], [Kat], [KatS], [P]	Michaelis-Menten-Gleichung ^[b] → [P]
$k_2^{obs} / \text{min}^{-1}$	5,00	5,05
$V_{sat} / \text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$1,51 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-3}$
$K_m / \text{mol dm}^{-3}$	0,179	0,173

[a] Ergebnisse aus der Integration/Regression des Differenzialgleichungssystems (Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus, Gleichung 3.8a-d) an die Konzentrationsprofile der vier observablen Komponenten, siehe Abbildung 3.6. [b] Ergebnisse aus der Integration/Regression der Michaelis-Menten-Gleichung 3.5 an das Produktkonzentrationsprofil, siehe Abbildung 3.3.

Diese gute Übereinstimmung zeigt einmal mehr, dass die Bestimmung von V_{sat} und K_m über die Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das Produktkonzentrationsprofil für dieses System über den gesamten Umsatzbereich möglich ist.

Diese kinetischen Befunde lassen nun einige Betrachtungen mit Bezug auf die Geschwindigkeitskontrolle zu, die im folgenden Abschnitt 3.2.5 behandelt werden.

3.2.5 Geschwindigkeitskontrolle

Als ein wesentliches Ergebnis aus dieser Beschreibung aller vier Konzentrationsprofile auf Basis des Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus folgt die Korrelation zwischen der Produktbildungsgeschwindigkeit und der Konzentration an Substrat-Komplex (Acylkomplex). So lautet die letzte Differenzialgleichung des entsprechenden Differenzialgleichungssystems (siehe Gleichung 3.8d):

$$V = \frac{d[P]}{dt} = k_2^{obs} [\text{KatS}] \quad 3.9$$

Diese Differenzialgleichung zeigt, dass die Produktbildungsgeschwindigkeit linear mit der Konzentration des Substrat-Komplexes korreliert ist. Dass dieser Zusammenhang, der auch für die unmodifizierte rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in der Literatur beschrieben ist, für das untersuchte System gilt, ist prinzipiell durch die gelungene Beschreibung der experimentellen Konzentrationsprofile durch Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems (Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus) belegt.^[35,37,140] Der Sachverhalt verdient es jedoch, im Folgenden ausführlicher behandelt zu werden. In der Abbildung 3.7a ist die Produktbildungsgeschwindigkeit, die aus der numerischen ersten Ableitung des Produktkonzentrationsprofils erhalten wurde, als Funktion der Acylkomplexkonzentration dargestellt. Hieraus erhält man wie es die Gleichung 3.9 erwarten lässt, einen linearen Zusammenhang mit der Steigung k_2^{obs} . Diese lineare Beziehung kann auch dargestellt werden, indem man gemeinsam die Produktbildungsgeschwindigkeit sowie das mit k_2^{obs} skalierte Konzentrationsprofil des Acylkomplexes als Funktion der Zeit aufträgt. Daraus resultieren zwei deckungsgleiche Kurvenverläufe, die in der Abbildung 3.7b gezeigt werden.

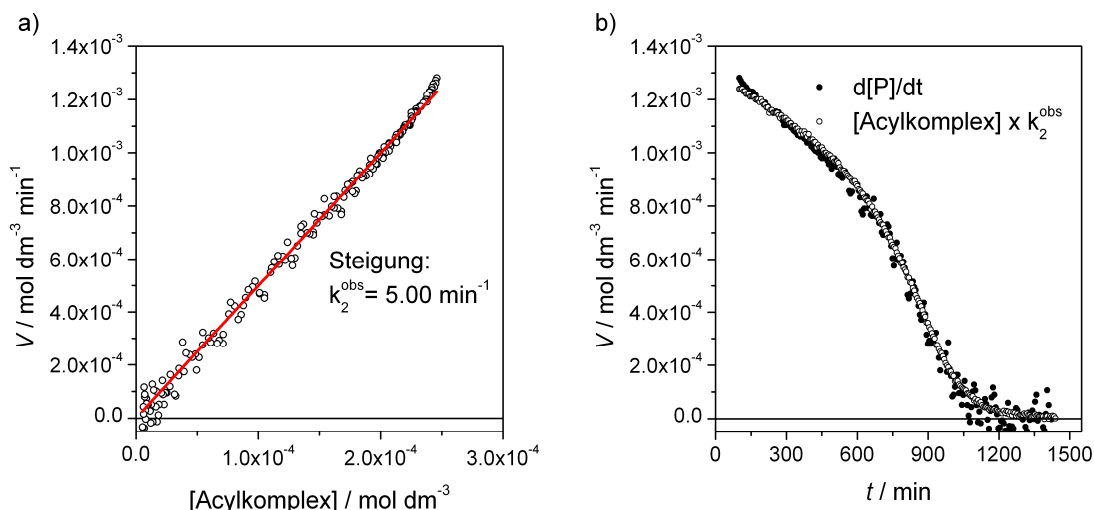


Abbildung 3.7 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten. a) Auftragung der Produktbildungsgeschwindigkeit gegen die Konzentration des Acylkomplexes. b) Andere Darstellung des gleichen Sachverhalts: Geschwindigkeitsprofil über die Zeit (●) und das Konzentrationsprofil des Acylkomplexes skaliert mit k_2^{obs} (○). (Dargestellte Werte repräsentieren einen Umsatzbereich zwischen 15 % und vollständigen Umsatz). Reaktionsbedingungen: $\theta = 30^\circ \text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ol}] = 0,9 \text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, $p(\text{CO}) = 10 \text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

Diese kinetische Beziehung hat die Bedeutung, dass der produktbildende Schritt, in diesem Fall die Hydrogenolyse, der geschwindigkeitslimitierende Schritt über den gesamten Umsatzbereich ist.^[123,164] Das heißt, die Produktbildungsgeschwindigkeit kann nicht größer sein, als das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante k_2^{obs} und der Konzentration an Acylkomplex. Davon zu unterscheiden ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, der laut IUPAC einem Schritt zugeordnet wird, der einen dominierenden Einfluss auf die Gesamtgeschwindigkeit hat.^[123] Als Grundlage zur Diskussion wird nach IUPAC die Geschwindigkeitsgleichung als Funktion der Reaktantkonzentration formuliert, und das ist in diesem Fall die Michaelis-Menten-Gleichung 3.10.^[123,164]

$$V = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{V_{\text{sat}}[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} = \frac{k_2^{\text{obs}}[\text{Kat}]_0[\text{S}]}{\frac{k_{-1} + k_2^{\text{obs}}}{k_1} + [\text{S}]} \quad 3.10$$

Nun lassen sich folgende Fallunterscheidungen betrachten, welche die Grenzfälle der Michaelis-Menten-Gleichung erkennen lassen und zeigen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus von der Substratkonzentration abhängt. Siehe auch Abschnitt 1.3 in der Einleitung.

1) $[\text{S}] \gg K_m$

$$V = V_{\text{sat}} = k_2^{\text{obs}}[\text{Kat}]_0 \quad 3.11$$

Wenn die Substratkonzentration viel größer ist als die Michaelis-Konstante, dann ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Hydrogenolyse. Unter diesen Bedingungen fallen demnach geschwindigkeitsbestimmender und -limitierender Schritt zusammen. Der Katalysator liegt in diesem Grenzfall vollständig als Substrat-Komplex vor, es gilt $[\text{KatS}] = [\text{Kat}]_0$ (siehe auch Abbildung 1.1 im Abschnitt 1.3).

$$2) [S] \ll K_m$$

$$V = \frac{k_1 k_2^{obs}}{k_{-1} + k_2^{obs}} [Kat]_0 [S] \quad 3.12$$

Ist die Substratkonzentration viel kleiner als die K_m -Konstante ist prinzipiell kein Schritt geschwindigkeitsbestimmend. Das gilt insbesondere, wenn k_{-1} und k_2^{obs} in der gleichen Größenordnung liegen. Bei Gültigkeit der Bedingung 2 lassen sich in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen k_{-1} und k_2^{obs} noch weitere Aussagen treffen.^[164]

$$2.1) k_{-1} \gg k_2^{obs} \text{ (eingestelltes vorgelagertes Gleichgewicht)}$$

$$V = k_2^{obs} \frac{k_1}{k_{-1}} [Kat]_0 [S] \quad 3.13$$

In diesem Fall ist die Hydrogenolyse geschwindigkeitsbestimmend, weil unter diesen Bedingungen gilt $k_1 / k_{-1} [Kat]_0 [S] \approx [KatS]$ und geschwindigkeitsbestimmender und -limitierender Schritt wieder zusammen fallen.

$$2.2) k_{-1} \ll k_2^{obs}$$

$$V = k_1 [Kat]_0 [S] \quad 3.14$$

Unter diesen Voraussetzungen bestimmt der Schritt zur Bildung des Substrat-Komplexes die beobachtete Produktbildungsgeschwindigkeit.

Im Verlauf des nächsten Kapitels wird gezeigt, dass bei niedrigen Substratkonzentrationen tatsächlich der Fall 2) für dieses Reaktionssystem zutrifft, da k_{-1} und k_2^{obs} in der gleichen Größenordnung liegen. Das Studium zum Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Kinetik wird es erlauben, die Konstanten k_1 und k_{-1} abzuschätzen.

3.3 Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Kinetik

Wichtige Zusatzinformationen bezüglich der bisherigen kinetischen Diskussion liefert die Untersuchung des Einflusses des Wasserstoffpartialdrucks bzw. der Wasserstoffkonzentration auf die Sättigungsgeschwindigkeit und die Michaelis-Konstante. Die Michaelis-Menten-Gleichung lautet mit der Berücksichtigung der Wasserstoffkonzentration über $k_2^{obs} = k_2 [H_2]$:

$$V = \frac{V_{sat} [S]}{K_m + [S]} = \frac{k_2 [H_2] [Kat]_0 [S]}{\left(\frac{k_{-1} + k_2 [H_2]}{k_1} \right) + [S]} \quad 3.15$$

Die Sättigungsgeschwindigkeit V_{sat} sowie die Michaelis-Konstante K_m ist, wie in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.4 ausgeführt, experimentell zugänglich. In einer Reihe von Experimenten wurde der Wasserstoffpartialdruck zwischen 2 und 38 bar variiert. Alle anderen Reaktionsparameter sind konstant gehalten worden und somit fanden die Reaktionen bei einem Kohlenstoffmonoxidpartialdruck von 10 bar statt. Molare Wasserstoffkonzentrationen bei 30 °C wurden über literaturbekannte Wasserstofflöslichkeiten in *n*-Hexan berechnet.^[165] Die Werte für V_{sat} und K_m wurden über die Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an die Produktkonzentrationsprofile,

wie in 3.2.2 beschrieben, erhalten.ⁱ Alle Werte für die Wasserstoffpartialdrücke bzw. -konzentrationen sowie die kinetischen Parameter mit den zugehörigen Regressionskurven zur Beschreibung der Produktkonzentrationsprofile befinden sich im Anhang 9.8.

3.3.1 Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Sättigungsgeschwindigkeiten

Die Hydrogenolyse als Umsetzung des ungesättigten Acylkomplexes mit Wasserstoff unter Produktfreisetzung (letzter irreversibler Schritt) lässt einen linearen Zusammenhang zwischen der Sättigungsgeschwindigkeit V_{sat} und der Wasserstoffkonzentration erwarten (Gleichung 3.16). Anders ausgedrückt erwartet man eine Teilordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration von eins auf Basis der Sättigungsgeschwindigkeiten. Im Folgenden wird die aus V_{sat} und der eingesetzten Katalysatorkonzentration abgeleitete Größe k_2^{obs} betrachtet (Gleichung 3.17).

$$V_{sat} = k_2^{obs} [\text{Kat}]_0 = k_2 [\text{H}_2] [\text{Kat}]_0 \quad 3.16$$

$$k_2^{obs} = \frac{V_{sat}}{[\text{Kat}]_0} = k_2 [\text{H}_2] \quad 3.17$$

In der Abbildung 3.8a sind die k_2^{obs} -Konstanten gegen die Wasserstoffkonzentration aufgetragen. Der erwartete lineare Zusammenhang (Ursprungsgerade) wird eindeutig bestätigt. Die Steigung $d(k_2^{obs})/d[\text{H}_2] = k_2$, welche diesen Zusammenhang charakterisiert, beträgt $89,1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Die Teilordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration wurde über die Geradensteigung aus der Auftragung von $\ln(k_2^{obs})$ gegen $\ln(\text{H}_2)$ ermittelt und bestätigt mit 1,05 das Ergebnis, siehe Abbildung 3.8b. Wiederholungsversuche bei 2 und 38 bar (○) zeigen, dass die Ergebnisse reproduzierbar sind. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass sich die k_2^{obs} -Werte auf den Grenzfall beziehen, bei dem der Katalysator vollständig als Substrat-Komplexes vorliegt. Dieser charakteristische Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf den produktfreisetzenden Schritt steht also im Einklang mit dem verwendeten kinetischen Modell. Solche linearen Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Produktfreisetzung und der Wasserstoffkonzentration wurden ebenfalls in der unmodifizierten Hydroformylierung mit Rhodium von Garland et al. gefunden.^[35,36,140]

ⁱ Bei der Experimentreihe unter Variation des Wasserstoffpartialdrucks wurde für 2 bar Wasserstoff während der Präformierung der Hydridokomplexe die Bildung eines Rh^0 -Dimers beobachtet. Es ist bekannt, dass die Bildung von Dimeren bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken begünstigt wird.^[34,51,166,167] Im Anhang 9.7 wird gezeigt, dass die Bildung des Acylkomplexes nach Olefinzugabe trotzdem noch vor Aufnahme des ersten für die Auswertung berücksichtigten Messpunktes abgeschlossen ist und kein Dimer daneben mehr vorliegt. Damit ist die Verwendbarkeit der Michaelis-Menten-Gleichung auch bei 2 bar Wasserstoff nicht beeinträchtigt.

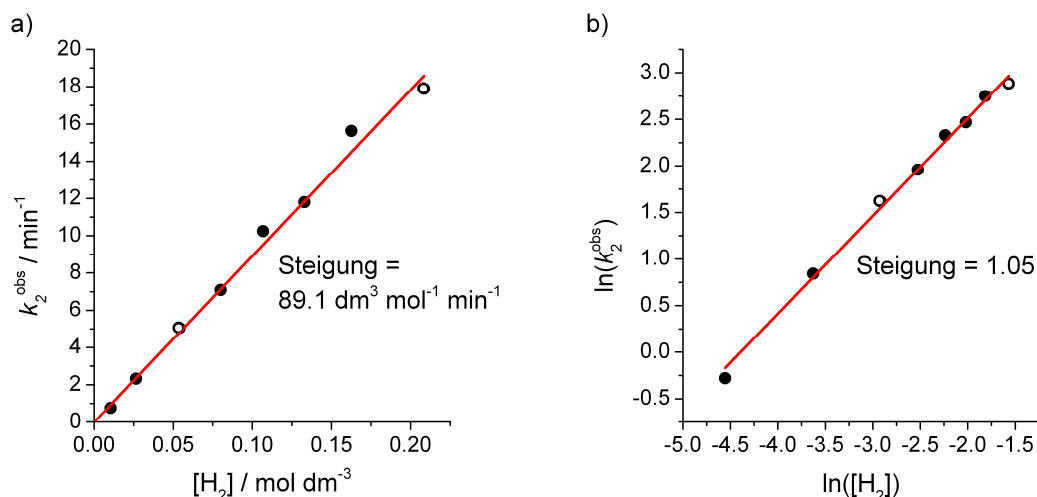


Abbildung 3.8 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten. a) Auftragung der experimentell bestimmten k_2^{obs} -Werte gegen die Wasserstoffkonzentration. b) Bestimmung der Geradensteigung für die entsprechenden logarithmierten Wertepaare aus a).

(○) Werte aus Wiederholungsversuchen. Reaktionsbedingungen: $\theta = 30^\circ \text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9 \text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, $p(\text{CO}) = 10 \text{ bar}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

Für alle Versuche dieser Experimentreihe mit variierendem Wasserstoffpartialdruck ist die Berechnung der Konzentrationsprofile der Katalysatorspezies mit gekoppelter kinetischer Analyse über PCD vorgenommen worden, vergleiche mit Abschnitt 3.2.4. Die Ergebnisse aus der PCD-Analyse befinden sich im Anhang 9.9. Die ermittelten kinetischen Konstanten sind mit denen aus der Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an die Produktaldehydkonzentration gut vergleichbar, siehe dazu Tabelle 9.3 im Anhang 9.9. Es wurde für alle Versuche der erwartete lineare Zusammenhang zwischen der Produktbildungsgeschwindigkeit und der Acylkomplexkonzentration gefunden, siehe Abbildung 3.9. Aus der Auftragung der ermittelten k_2^{obs} -Werte gegen die Wasserstoffkonzentration wurde ein Wert für k_2 von $93,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ermittelt, der mit dem vorherigen Wert von $89,1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ auf Basis der Auswertung des Produktkonzentrationsprofils gut übereinstimmt.

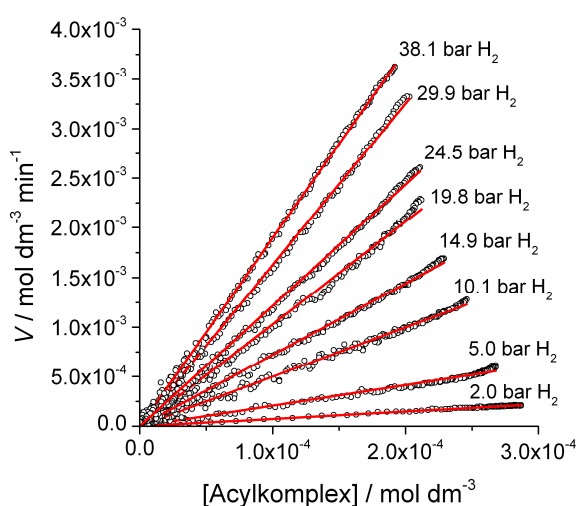


Abbildung 3.9 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten. Die Produktbildungsgeschwindigkeit aufgetragen gegen die mit PCD ermittelte Acylkomplexkonzentration gibt für alle Versuche aus der Experimentreihe den erwarteten linearen Zusammenhang mit den k_2^{obs} -Werten als Steigung (die Werte befinden sich in Tabelle 9.3 im Anhang 9.9).

Der lineare Zusammenhang zwischen der Produktbildungsgeschwindigkeit und der Wasserstoffkonzentration gilt formal, abgesehen von den weiter unten aufgeführten Ausnahmen, nur für die Sättigungsgeschwindigkeiten bzw. k_2^{obs} -Konstanten und nicht für Anfangsgeschwindigkeiten. Das ist damit zu begründen, dass die Wasserstoffkonzentration auch in der K_m -Konstante enthalten und damit ein Beitrag im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung ist, siehe Gleichung 3.15. Bei Verwendung von Anfangsgeschwindigkeiten findet man die lineare Beziehung nur dann, wenn das vorgelagerte Gleichgewicht eingestellt ist, siehe Gleichung 3.13 im Abschnitt 3.2.5, oder wenn sich die Anfangsgeschwindigkeiten auf Anfangssubstratkonzentrationen beziehen, die schon signifikant größer sind als die Michaelis-Konstante, siehe Gleichung 3.11.

Für das hier untersuchte Reaktionssystem sind beide Bedingungen nicht erfüllt, siehe auch die Diskussion zum vorgelagerten Gleichgewicht in 3.3.2. Um diesen Sachverhalt zu veranschaulichen, wurden mit den bestimmten k_2^{obs} - und K_m -Konstanten und einer Katalysatorkonzentration von $0,3 \times 10^{-3}$ M die Anfangsgeschwindigkeiten V_{ini} über Gleichung 3.7 für willkürlich gewählte Anfangssubstratkonzentrationen zwischen 0,01 und 1,8 M berechnet und die Teilordnungen bezüglich der Wasserstoffkonzentration ermittelt, siehe Abbildung 3.10. Letzteres geschah durch lineare Regression auf Basis der Auftragung von $\ln(V_{ini})$ gegen $\ln([H_2])$, dabei entsprach die Geradensteigung der Teilordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration.

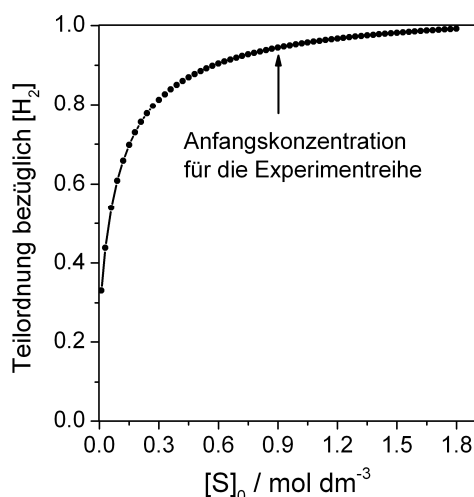


Abbildung 3.10 Teilordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Anfangssubstratkonzentration ermittelt aus berechneten Anfangsgeschwindigkeiten.

Die Abbildung 3.10 zeigt deutlich, dass unter Verwendung der Anfangsgeschwindigkeiten gebrochene Ordnungen bezüglich der Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Anfangssubstratkonzentration resultieren. Für die in der Experimentreihe eingesetzte Anfangskonzentration an olefinischem Substrat beträgt die Teilordnung etwa 0,94. Solche gebrochenen Teilordnungen bezüglich der Wasserstoffkonzentration basierend auf den Anfangsgeschwindigkeiten sind in der Literatur beschrieben worden.^[39] Wie bereits angesprochen, trifft dies für Reaktionssysteme zu, bei denen das vorgelagerte Gleichgewicht nicht eingestellt ist oder deren Anfangssubstratkonzentration nicht signifikant größer ist als die Michaelis-Konstante. Der Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Michaelis-Konstante bewirkt letztendlich die gebrochene Teilordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration auf Basis der Anfangsgeschwindigkeiten. Deshalb wird dieser Einfluss ausführlich im nächsten Abschnitt behandelt.

3.3.2 Informationen zum vorgelagerten Gleichgewicht: Die Michaelis-Konstante

Ausgehend von der Definition der Michaelis-Konstante (Gleichung 3.18) sind über die Variation der Wasserstoffkonzentration Aussagen zum vorgelagerten Gleichgewicht möglich. Dabei wird sich auf das Gleichgewicht im Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus (Schema 3.2) bezogen.

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2^{obs}}{k_1} = \frac{k_{-1} + k_2[H_2]}{k_1} \quad 3.18$$

Für den Fall, dass das vorgelagerte Gleichgewicht eingestellt ist, gilt: $k_{-1} \gg k_2[H_2]$ und die Michaelis-Konstante würde der inversen Gleichgewichtskonstante entsprechen, siehe Gleichung 3.19. Unter diesen Bedingungen wäre die Michaelis-Konstante unabhängig von der Wasserstoffkonzentration.

$$K_m = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{1}{K} \quad 3.19$$

Für den Fall, dass das vorgelagerte Gleichgewicht nicht eingestellt ist, besteht wie in Gleichung 3.20 gezeigt ein linearer Zusammenhang mit der Wasserstoffkonzentration, der es sogar ermöglichen sollte, mit Hilfe der Steigung und des Achsenabschnitts Werte für k_1 und k_{-1} abzuschätzen.

$$K_m = \frac{k_{-1}}{k_1} + \frac{1}{k_1} k_2[H_2] \quad 3.20$$

Aufgrund der eleganteren Auswertung des Zusammenhangs unter Verwendung der k_2^{obs} -Werte, sind in der nächsten Abbildung 3.11 die ermittelten Michaelis-Konstanten gegen $k_2^{obs} = k_2[H_2]$ aufgetragen. Es zeigt sich in der Tat ein linearer Zusammenhang und dieser Befund bestätigt, dass das vorgelagerte Gleichgewicht nicht eingestellt ist.

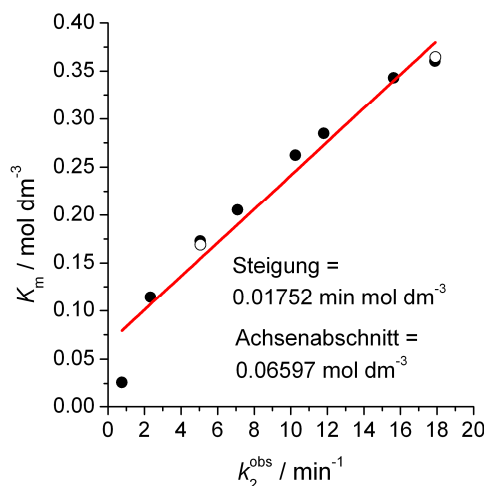


Abbildung 3.11 Der lineare Zusammenhang zwischen der Michaelis-Konstante und den k_2^{obs} -Werten zeigt, dass das vorgelagerte Gleichgewicht nicht eingestellt ist. Die K_m - und k_2^{obs} -Werte wurden über Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an die Produktkonzentrationsprofile erhalten. (○) Werte aus Wiederholungsversuchen. Die numerischen Werte sind in Tabelle 9.2 im Anhang 9.8 tabelliert.

Der erste Datenpunkt weicht deutlich von der Regressionsgeraden ab, wurde aber in die Auswertung mit einbezogen. Dieser Datenpunkt resultiert aus dem Experiment bei 2 bar Wasserstoff und es ist in der Regel so, dass kleine Michaelis-Konstanten schwer zu bestimmen sind. Der Grund liegt

darin, dass die benötigte Kurvenkrümmung im Konzentrationsprofil nicht ausgeprägt genug ist, um eine verlässliche Auswertung vorzunehmen.^[111]

Aus dem Achsenabschnitt und der Geradensteigung lassen sich $k_1 = 57,1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ und $k_{-1} = 3,8 \text{ min}^{-1}$ berechnen. Der Vergleich zwischen k_{-1} und k_2^{obs} (siehe Abbildung 3.8a) zeigt, dass beide etwa in der gleichen Größenordnung liegen, was mit dem Befund des nicht eingestellten vorgelagerten Gleichgewichts im Einklang steht.

Dieses Ergebnis führt zu der wichtigen Schlussfolgerung, dass für dieses Reaktionssystem unter den gegebenen Bedingungen die Quasi-Stationaritäts-Approximation in der Tat die geeignete Näherung darstellt und nicht etwa die Annahme eines eingestellten vorgelagerten Gleichgewichts. Das schließt ein, dass die Michaelis-Konstante nicht als inverse Gleichgewichtskonstante interpretiert werden kann, siehe auch Tabelle 1.1 im Abschnitt 1.3.^[76,111]

3.4 Einfluss der Kohlenstoffmonoxidkonzentration auf die Kinetik

In der Einleitung im Abschnitt 1.1.2 ist darauf eingegangen worden, dass sich der Mechanismus der Hydroformylierung aus einem Zyklus und zwei externen Reaktionen zusammensetzt. Die externen Reaktionen lassen sich formal als kompetitive und unkompetitive Hemmung mit CO als Inhibitor auffassen. Studiert man die Kinetik der Reaktion bei variablem CO-Partialdruck, ist neben den Hemmungen außerdem der Einfluss von CO als Cosubstrat im Schritt (4 → 5) innerhalb des Zyklus zu berücksichtigen.

In der Literatur wird für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von terminalen Olefinen unter Einsatz Monophosphit-modifizierter Katalysatoren oft eine Ordnung bezüglich des CO-Partialdrucks von minus eins diskutiert.^[50,136,142] In diesen Arbeiten werden Anfangsgeschwindigkeiten als Datenbasis verwendet, die untere Grenze des untersuchten CO-Partialdruckbereiches liegt bei 10 bar. Außerdem wird der Grenzfall, dass das Sättigungsregime erreicht wurde, angenommen. Auch für die Hydrogenolyse der unmodifizierten Hydroformylierung findet man diese inverse Teilordnung.^[35,36,140] Es gibt allerdings auch Arbeiten zu verschiedenen Reaktionssystemen, durch die ein positiver Einfluss von CO auf die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich wird.^[144,145,168,169] So wurde insbesondere bei geringen CO-Konzentrationen eine positive Teilordnung gefunden. Die entsprechenden Anfangsgeschwindigkeiten durchlaufen im weiteren Verlauf ein Maximum und weisen bei weiter steigender CO-Konzentration schließlich eine inverse Abhängigkeit auf („Volcano“-Beziehung). Allerdings ist es schwierig in den Einzelfällen zu beurteilen, ob dieser positive Einfluss auf der Wirkung des CO als Cosubstrat beruht oder ob eine zunehmende Bereitstellung des aktiven Katalysators die Ursache dafür ist.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Beschreibung des Einflusses von Kohlenmonoxid auf die Kinetik der Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten unter Verwendung eines kinetischen Modells, welches neben den Hemmungstermen zur kompetitiven und unkompetitiven Hemmung die Wirkung des Kohlenmonoxids als Cosubstrat berücksichtigt. Basis dieser Beschreibung ist eine Geschwindigkeitsgleichung, die über den Christiansen-Formalismus im Rahmen dieser Arbeit hergeleitet wurde. Aufgrund des Umfangs der Herleitung befindet sich diese im Anhang 9.10. Infolge der isobaren Reaktionsführung kann jedes einzelne Experiment in dieser Experimentreihe nach der Michaelis-Menten-Gleichung ausgewertet werden. Das Studium zum Einfluss von Koh-

lenmonoxid auf die Kinetik erfolgt dann über die Betrachtung der Sättigungsgeschwindigkeit V_{sat}^{obs} und der Michaelis-Konstante K_m^{obs} als Funktion der Kohlenmonoxidkonzentration.

In der Experimentreihe wurde auf Basis der Standard-Reaktionsparameter (siehe Tabelle 3.1) der CO-Partialdruck im Bereich von 2 bis 38,3 bar variiert, der Wasserstoffpartialdruck blieb konstant und betrug stets 10 bar. Die untere Grenze des CO-Partialdruckbereiches von 2 bar wurde bewusst gewählt, um die Wirkung von CO als Cosubstrat besser studieren zu können. Die eingesetzte Olefinkonzentration betrug in dieser Versuchsreihe 0,45 M, also die Hälfte derer unter Standardbedingungen. Damit wurde beabsichtigt, die Reaktionszeiten zu vermindern. Dass bei Verwendung von 0,45 M Substrat die gleiche kinetische Analyse auf Basis der Michaelis-Menten-Gleichung anwendbar ist und die korrekten Parameter erhalten werden, wird in einer Simulation im Anhang 9.5.2 gezeigt.

Die verwendeten V_{sat}^{obs} -Werte und K_m^{obs} -Konstanten resultieren aus den Anpassungen der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an die Konzentrationsprofile des Produktaldehyds (Summe aus *n* und *iso*). Die numerischen Werte sind im Anhang 9.11 aufgelistet und die Produktkonzentrationsprofile sind mit den angepassten Kurven ebenfalls im Anhang 9.11 dargestellt. Kohlenmonoxidkonzentrationen wurden unter Verwendung von publizierten Daten zur Löslichkeit von CO im hier verwendeten Lösungsmittel *n*-Hexan berechnet.^[170]

Alle Experimente dieser Reihe sind außerdem mittels PCD ausgewertet worden, mit dem Ergebnis, dass sich die Konzentrationsprofile von Substrat, Produkt, Acyl- und Hydridokomplex nach dem Michaelis-Menten-Mechanismus beschreiben lassen. Die Ergebnisse hierzu befinden sich im Anhang 9.12. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass für die gesamte Experimentreihe der lineare Zusammenhang zwischen Produktbildungsgeschwindigkeit und Acylkomplekonzentration beobachtet wurde, siehe Abbildung 3.12. Man achte auf den Einfluss durch CO auf die Steigung.

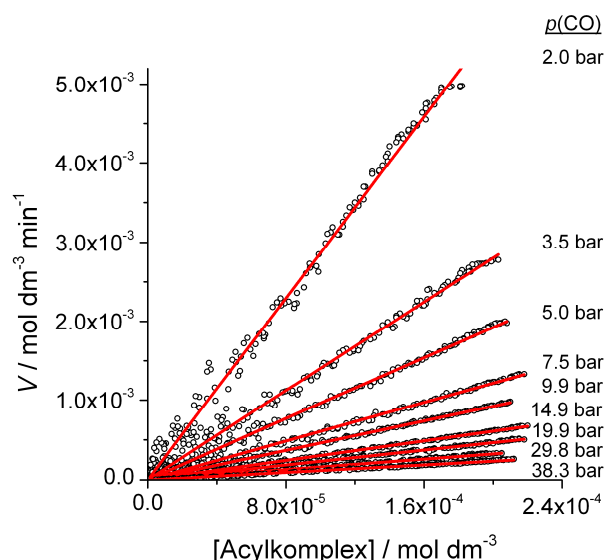


Abbildung 3.12 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten. Linearer Zusammenhang zwischen der Produktbildungsgeschwindigkeit und der Konzentration des Acylkomplexes für die Variation des Kohlenstoffmonoxidpartialdrucks. $\theta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9\text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

3.4.1 Herleitung eines kinetischen Modells mit [CO] als Variable

Wie bereits weiter oben erwähnt, wurde im Anhang 9.10 auf Basis des dissoziativen Mechanismus der Hydroformylierung ein Ausdruck für die Produktbildungsgeschwindigkeit mit der CO-Konzentration als Variable über den Christiansen-Formalismus erhalten:

$$V = \frac{k_{obs}[\text{Kat}]_0[\text{S}]}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right) \left(K_m + \frac{J}{[\text{CO}]}\right) + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right) [\text{S}]} \quad 3.21$$

Dabei bedeuten k_{obs} die Pseudogeschwindigkeitskonstante der irreversiblen Hydrogenolyse; $K_{D,k}$ und $K_{D,uk}$ entsprechen den Dissoziationskonstanten für die kompetitive bzw. unkompetitive Hemmung und J resultiert aus der Funktion von CO als Cosubstrat. Wie sich die experimentell bestimmbaren Sättigungsgeschwindigkeiten (V_{sat}^{obs}) und Michaelis-Konstanten (K_m^{obs}) zusammensetzen, lässt sich deutlicher aus der umgeformten Gleichung 3.22 erkennen.

$$V = \frac{\overbrace{\frac{k_{obs}[\text{Kat}]_0}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right)} [\text{S}]}^{=V_{sat}^{obs}}}{\underbrace{\frac{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right) \left(K_m + \frac{J}{[\text{CO}]}\right)}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right)} + [\text{S}]}_{=K_m^{obs}}} \quad 3.22$$

Im Folgenden wird der Einfluss der CO-Konzentration auf die scheinbare Sättigungsgeschwindigkeit V_{sat}^{obs} und auf die scheinbare Michaelis-Konstante K_m^{obs} im Detail betrachtet.

3.4.2 Unkompetitive Hemmung

Durch die nachstehende Betrachtung wird zunächst gezeigt, wie mit Hilfe der experimentell bestimmten Werte für V_{sat}^{obs} prinzipiell eine Abschätzung für die Geschwindigkeitskonstante der Hydrogenolyse und für die Dissoziationskonstante der unkompetitiven Hemmung vorgenommen werden kann. Die Grenzfallbetrachtung $[\text{S}] \gg K_m^{obs}$ (bezogen auf Gleichung 3.22) führt zu dem Ausdruck 3.23.

$$V = V_{sat}^{obs} = \frac{k_{obs}[\text{Kat}]_0}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right)} \quad 3.23$$

Über die Größe V_{sat}^{obs} erhält man mit Hilfe der bekannten Rhodiumkonzentration $[\text{Kat}]_0$ einen Wert k'_{obs} , siehe Gleichung 3.24. Letztere macht den erwarteten funktionellen Zusammenhang zwischen der bestimmbaren Konstante k'_{obs} und der CO-Konzentration deutlich.

$$\frac{V_{sat}^{obs}}{[Kat]_0} = \frac{k_{obs}}{\left(1 + \frac{[CO]}{K_{D,uk}}\right)} = k'_{obs} \quad 3.24$$

Über die experimentellen Werte von k'_{obs} bei verschiedenen CO-Konzentrationen sollte eine Abschätzung von k_{obs} und $K_{D,uk}$ bzw. $1/K_{D,uk} = K_{Inh,uk}$ prinzipiell möglich sein. Dazu bietet sich neben der Gleichung 3.24 die entsprechende linearisierte Form an (Gleichung 3.25).

$$\frac{1}{k'_{obs}} = \frac{1}{k_{obs}} + \frac{1}{k_{obs}K_{D,uk}}[CO] \quad 3.25$$

Die Abbildung 3.13a zeigt die Auftragung der $1/k'_{obs}$ -Werte gegen die CO-Konzentration. Es wird tatsächlich ein linearer Zusammenhang erhalten, allerdings handelt es sich dabei um eine Ursprungsgerade.

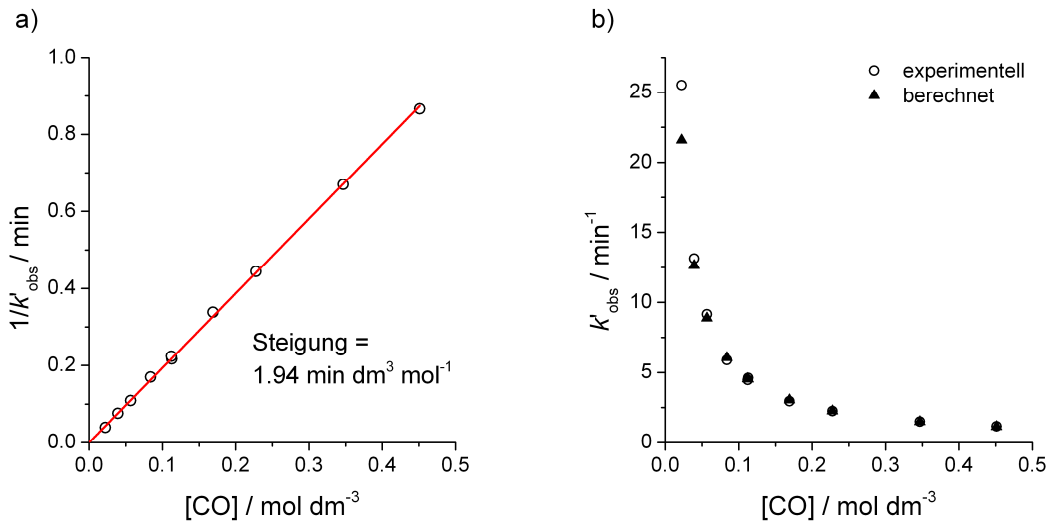


Abbildung 3.13 a) Lineare Regression der Wertepaare aus reziproker scheinbarer Geschwindigkeitskonstante und CO-Konzentration. b) Vergleich zwischen experimentell bestimmten und mit Hilfe des Quotienten $K_{Inh,uk} / k_{obs}$ berechneten scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten. Ein Wiederholungswert bei 0,11 mol dm⁻³ (entsprechend 10 bar CO) bestätigt eine gute Reproduzierbarkeit.

Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, dass die numerischen Werte für k_{obs} und $K_{Inh,uk}$ nicht separat angegeben werden können, da sich der Achsenabschnitt nicht signifikant von null unterscheidet. Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante k'_{obs} strebt für kleine CO-Konzentrationen gegen einen sehr großen Wert. Dies indiziert wiederum, dass der Wert für $K_{Inh,uk}$ sehr groß sein muss und schon bei geringen CO-Konzentrationen die Ungleichung 3.26 gilt.

$$\frac{1}{K_{D,uk}}[CO] = K_{Inh,uk}[CO] \gg 1 \quad 3.26$$

Damit geht Gleichung 3.24 in 3.27 über, mit ihrer linearisierten Form 3.28.

$$k'_{obs} = \frac{K_{D,uk}k_{obs}}{[CO]} = \frac{k_{obs}}{K_{Inh,uk}[CO]} \quad 3.27$$

$$\frac{1}{k'_{obs}} = \frac{K_{Inh,uk}}{k_{obs}} [\text{CO}] \quad 3.28$$

Man erhält also mit der Steigung der Regressionsgeraden in Abbildung 3.13a lediglich den Quotienten $K_{Inh,uk}/k_{obs}$. Unter diesen Bedingungen lautet die Teilordnung bezüglich der Kohlenstoffmonoxidkonzentration minus eins. Ein Vergleich der mit Hilfe dieses Quotienten zurückgerechneten Werte für k'_{obs} mit den experimentell bestimmten ist in Abbildung 3.13b gezeigt. Die Beobachtung, dass die $K_{Inh,uk}$ -Konstante einen großen Wert aufweist, wird zusätzlich durch die ausschließliche spektroskopische Beobachtung des 18-VE Acylkomplexes gestützt.

3.4.3 Einfluss der CO-Konzentration auf die Michaelis-Konstante

Die andere experimentell zugängliche Größe ist die K_m^{obs} -Konstante, die einen Term enthält, der die Wirkung von CO als Cosubstrat berücksichtigt. Sie setzt sich wie folgt zusammen:

$$K_m^{obs} = \frac{\underbrace{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right)}_{=\alpha} \left(\underbrace{K_m + \frac{J}{[\text{CO}]}}_{=\beta} \right)}{\underbrace{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right)}_{=\alpha'}} \quad 3.29$$

Der Faktor α bezieht sich auf die kompetitive Hemmung, α' auf die unkompetitive Hemmung und der Term β auf die Wirkung von CO als Cosubstrat.

Mit Hinblick darauf, die in Gleichung 3.29 dargestellte Abhängigkeit der scheinbaren Michaelis-Konstante K_m^{obs} von der CO-Konzentration zu beschreiben, wird eine ausmultiplizierte Form gewählt, siehe Gleichung 3.30. Dafür wurde angenommen, dass gilt: $[\text{CO}]/K_{D,uk} \gg 1$ und $[\text{CO}]/K_{D,k} \gg 1$. Die erste Annahme wurde im Abschnitt 3.4.2 bei der Behandlung der unkompetitiven Hemmung nachgewiesen, die zweite ist ebenfalls sehr wahrscheinlich, insbesondere deshalb, weil auch hier spektroskopisch nur der 18-VE Hydridokomplex unter den relevanten katalytischen Bedingungen nachgewiesen werden kann.

$$K_m^{obs} = \underbrace{K_m \frac{K_{D,uk}}{K_{D,k}}}_{=A} + \underbrace{\frac{K_{D,uk}}{K_{D,k}} J}_{=B} \frac{1}{[\text{CO}]} \quad 3.30$$

Nach Gleichung 3.30 würde man mit den gemachten Annahmen für die Abhängigkeit der scheinbaren Michaelis-Konstante von der CO-Konzentration erwarten, dass letztere mit steigender CO-Konzentration abnimmt und schließlich einem Grenzwert entgegen strebt. Der genaue Verlauf hängt natürlich von den Konstanten A und B ab.

In der Abbildung 3.14 ist die experimentell gefundene Abhängigkeit sowie ein entsprechendes Regressionsergebnis basierend auf der Verwendung von Gleichung 3.30 dargestellt. Durch die experimentellen Ergebnisse wird der in Gleichung 3.30 hergeleitete Zusammenhang durchaus bestätigt.

Die scheinbaren K_m^{obs} -Werte nehmen mit zunehmender CO-Konzentration ab, bleiben im untersuchten Druckbereich dann aber praktisch konstant.

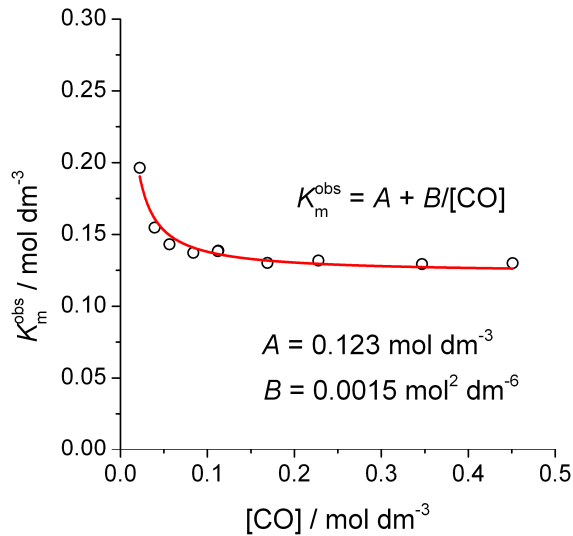


Abbildung 3.14 Die scheinbare Michaelis-Konstante in Abhängigkeit von der CO-Konzentration weist einen $(A + B/x)$ -Zusammenhang auf. Ein Wiederholungswert bei $0,11 \text{ mol dm}^{-3}$ (entsprechend 10 bar CO) bestätigt eine gute Reproduzierbarkeit.

Dieses Ergebnis lässt sich wie folgt interpretieren. Die Tatsache, dass nach Erreichen der Bedingung $[\text{CO}] \gg B$ zwischen der scheinbaren K_m^{obs} -Konstante und der CO-Konzentration keine Abhängigkeit mehr besteht, zeigt, dass sich kompetitive Hemmung und unkompetitive Hemmung in ihrer Wirkung auf K_m^{obs} kompensieren. Denn beide Effekte sollten ja mit steigender CO-Konzentration zunehmen. Damit wird das Vorhandensein einer kompetitiven Hemmung in diesem Reaktionssystem indirekt bestätigt. Anschaulich wird dies, wenn man den Zwischenschritt von Gleichung 3.29 zu 3.30 unter Berücksichtigung der Annahmen $[\text{CO}]/K_{D,uk} \gg 1$ und $[\text{CO}]/K_{D,k} \gg 1$ durch ausmultiplizieren noch einmal hinschreibt (Gleichung 3.31).

$$K_m^{obs} = \frac{\left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) \left(K_m + \frac{J}{[\text{CO}]} \right)}{\left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}} \right)} = \left(\frac{K_{D,uk}}{K_{D,k}} \underbrace{\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}]}}_{\text{Kompensation}} \right) \left(K_m + \frac{J}{[\text{CO}]} \right) \quad 3.31$$

Die Wirkung von CO als Cosubstrat bis zu einer praktischen Grenzkonzentration wird in Abbildung 3.14 anschaulich gezeigt. Es liegt bei dieser Wirkung in analoger Weise zum Olefin als Substrat eine Art „Cosubstratsättigung“ vor. Bei einer CO-Konzentration von $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, bei der bereits das Sättigungsregime praktisch erreicht ist, liegt bezogen auf der Einsatzkonzentration von Rhodium mit $0,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ein Verhältnis $[\text{CO}]/[\text{Rh}]_0$ von 667 vor. Eine weiter steigende CO-Konzentration führt zu keiner weiteren Abnahme der scheinbaren Michaelis-Konstante. Mit dem Ziel, die prinzipielle Ähnlichkeit des Zusammenhanges, wie er in Gleichung 3.30 ausgedrückt wird, mit dem einer Substratsättigung vom Michaelis-Menten-Typ anschaulich zu machen, wird Gleichung 3.30 wie folgt umgeformt:

$$\frac{1}{K_m^{obs}} = \frac{[CO]}{B + A[CO]} = \frac{(1/A)[CO]}{(B/A) + [CO]} \quad 3.32$$

Der Zusammenhang in Gleichung 3.32 ist von seiner Struktur her mit der Struktur der Michaelis-Menten-Gleichung identisch und damit ebenfalls hyperbolisch. Betrachtet wurde hierbei der Kehrwert $1/K_m^{obs}$.

3.4.4 Kompetitive Hemmung

Aus den Betrachtungen im vorigen Abschnitt wurde das Vorhandensein einer kompetitiven Hemmung indirekt bestätigt. In diesem Abschnitt soll aufgezeigt werden, dass bei dem hier untersuchten Reaktionssystem tatsächlich eine kompetitive Hemmung wirksam ist, jedoch keine quantitativen Informationen zu $K_{Inh,k}$ zugänglich sind.

Durch Verhältnisbildung von $V_{sat}^{obs} / K_m^{obs}$ lässt sich der Einfluss der unkompetitiven Hemmung eliminieren, um eine isolierte Betrachtung der kompetitiven Hemmung zu ermöglichen.^[111] Für die folgenden Schritte wurden statt der V_{sat}^{obs} -Werte die k'_{obs} -Konstanten verwendet. Die entsprechende Verhältnisbildung führt zur Gleichung 3.33, in der sich die α' -Werte für die unkompetitive Hemmung herauskürzen.

$$\frac{k'_{obs}}{K_m^{obs}} = \frac{\frac{k_{obs}}{\alpha'}}{\frac{\alpha(K_m + \beta)}{\alpha'}} = \frac{k_{obs}}{\alpha(K_m + \beta)} = \frac{k_{obs}}{\left(1 + \frac{[CO]}{K_{D,k}}\right) \left(K_m + \frac{J}{[CO]}\right)} \quad 3.33$$

$$\text{Mit: } \alpha = \left(1 + \frac{[CO]}{K_{D,k}}\right); \alpha' = \left(1 + \frac{[CO]}{K_{D,uk}}\right); \beta = \frac{J}{[CO]}$$

Über die Definition $1/K_{D,k} = K_{Inh,k}$ und der Annahme, dass $K_{Inh,k}[CO] \gg 1$ folgt:

$$\frac{k'_{obs}}{K_m^{obs}} = \frac{k_{obs}}{(K_{Inh,k}[CO]) \left(K_m + \frac{J}{[CO]}\right)} = \frac{k_{obs}}{K_m K_{Inh,k}[CO] + K_{Inh,k}J} \quad 3.34$$

Durch Kehrwertbildung kommt man dann zu der linearisierten Form (Gleichung 3.35).

$$\frac{K_m^{obs}}{k'_{obs}} = \underbrace{\frac{K_m K_{Inh,k}}{k_{obs}}}_{=C} [CO] + \underbrace{\frac{K_{Inh,k}J}{k_{obs}}}_{=D} \quad 3.35$$

In der nächsten Abbildung 3.15 ist dieser Quotient gegen die CO-Konzentration aufgetragen und es wird in der Tat ein linearer Zusammenhang erhalten. Auch aufgrund dieser guten Übereinstimmung scheint die Annahme, dass $K_{Inh,k}[CO] \gg 1$, zuzutreffen.

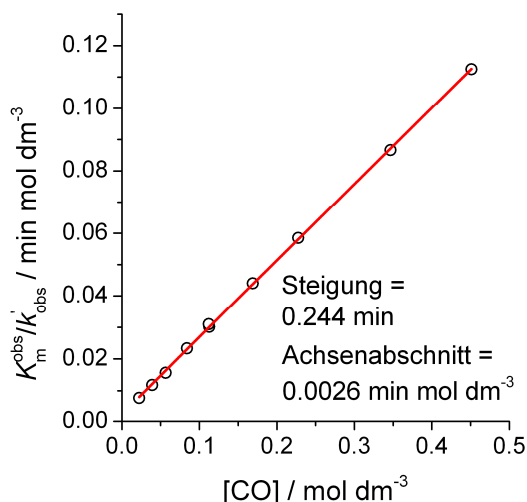
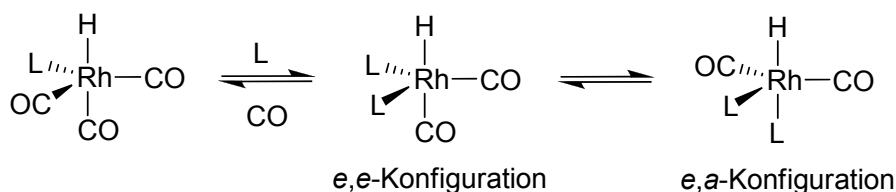


Abbildung 3.15 Die Auftragung des Quotienten K_m^{obs} / k'_{obs} gegen die CO-Konzentration zeigt einen linearen Zusammenhang.

Es lässt sich aus diesem Befund konstatieren, dass eine kompetitive Hemmung wirksam ist. Es ist aber nicht möglich, aufgrund der intrinsischen Gegebenheiten Werte für die einzelnen Parameter in Gleichung 3.35 anzugeben. Es werden zusammengesetzte Größen erhalten.

3.5 Untersuchungen zum Bisligandhydridokomplex

Seit den Arbeiten von Crous et al. ist bekannt, dass bei Verwendung von im Überschuss eingesetzten sterisch anspruchsvollen Monophosphiten zur Formierung hydroformylierungsaktiver Katalysatoren vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ durchaus ein signifikanter Anteil des Rhodiums in Form eines Bisligandhydridokomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ vorliegen kann.^[158] In der vorliegenden Arbeit konnte ebenfalls festgestellt werden, dass unter den angewandten Bedingungen ein solcher Komplex spektroskopisch detektierbar ist. Dessen Anteil hängt von der Ligandkonzentration und von der Konzentration an gelöstem Kohlenmonoxid ab, siehe Schema 3.4.



Schema 3.4 Gleichgewicht zwischen Mono- und Bisligandhydridokomplex und zwischen den konfigurationsisomeren Bisligandhydridokomplexen, L = TDTBPP.

Für den Fall einer konstanten Ligandkonzentration, wie es bei den durchgeführten Experimenten der Fall war, ist es möglich, durch ein Experiment, in welchem der CO-Partialdruck über einen großen Bereich variiert wird, eine gute Abschätzung des Anteils an Bisligandhydridokomplex zu erreichen. Ziel dieses Abschnitts soll es zum einen sein, den Anteil des Bisligandkomplexes über einen weiten Konzentrationsbereich an CO zu bestimmen und zum anderen der Frage nachzugehen, wie die beiden Liganden im Komplex koordiniert sind.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde folgendes Experiment durchgeführt. Eine Lösung von $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ wurde bei 32 bar CO und 10 bar H_2 zu den Hydridokomplexen $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ und $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ umgesetzt, ansonsten galten die Standard-Reaktionsbedingungen (Tabelle 3.1). Dar-

an schloss sich eine Variation des CO-Partialdrucks an, indem die Apparatur druckentlastet wurde und wieder genau so viel Wasserstoff zudosiert wurde, dass dessen Partialdruck unverändert blieb. Dies wurde so oft wiederholt, bis nur noch das Spektrum des Bisligandhydridokomplexes IR-spektroskopisch beobachtet werden konnte (bei ca. 0,01 bar CO). Die Abbildung 3.16a zeigt oben das IR-Spektrum des Bisligandhydridokomplexes sowie unten das Spektrum des Monoligandhydridokomplexes bei 10 bar CO mit dem unbekannten Anteil an Bisligandhydridokomplex.

Die Flächen der Banden bei 2068 cm^{-1} vom Bisligandhydridokomplex und bei 1740 cm^{-1} vom Stabilisator (Referenz) wurden für eine Quantifizierung herangezogen. Dafür ist das Flächenverhältnis beim geringsten CO-Partialdruck gleich eins gesetzt worden. Zur Auswertung der Abhängigkeit des Anteils an Bisligandhydridokomplex vom CO-Partialdruck bzw. der CO-Konzentration (Abbildung 3.16b) wurde ein Ausdruck herangezogen, welcher auf der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes beruht und nach einfacher Umformung desselben erhalten wurde (Gleichungen 3.36 und 3.37).

$$K = \frac{[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2][\text{CO}]}{[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}][\text{L}]} = \frac{[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2][\text{CO}]}{([\text{Rh}]_0 - [\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2][\text{L}]} \quad 3.36$$

$$\rightarrow \frac{[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]}{[\text{Rh}]_0} = \frac{\overbrace{K[\text{L}]}^{=A}}{\underbrace{K[\text{L}]}_{=A} + \underbrace{[\text{CO}]}_{=x}} \quad 3.37$$

Die im Experiment gefundene Abhängigkeit des Anteils an Bisligandhydridokomplex vom CO-Partialdruck bzw. von der CO-Konzentration konnte mit dem in Gleichung 3.37 notierten inversen Zusammenhang gut beschrieben werden, siehe Abbildung 3.16b.

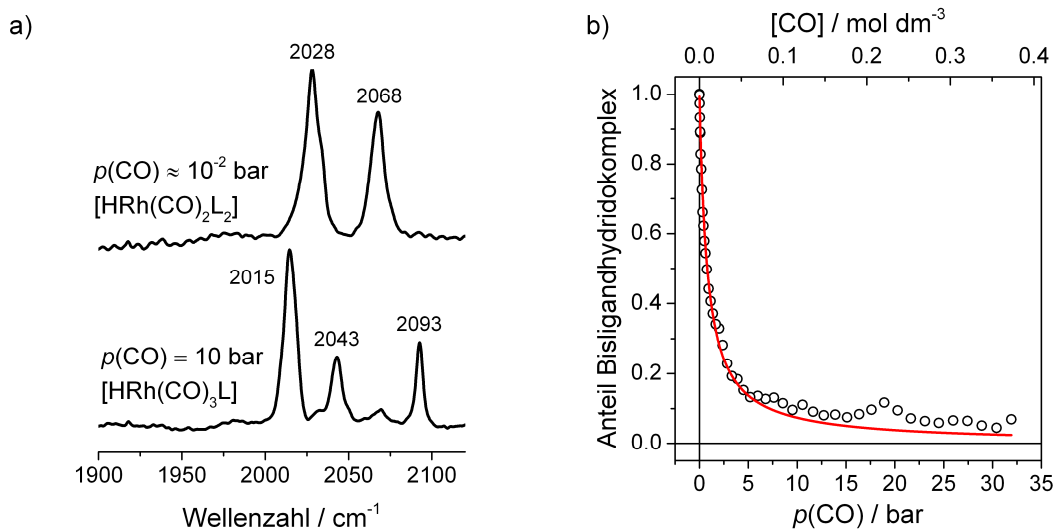


Abbildung 3.16 a) IR-Spektrum des Bisligandhydridokomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ bei ca. 0,01 bar CO und jenes vom Monoligandhydridokomplex $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ mit einem Anteil an Bisligandhydridokomplex bei 10 bar CO. b) Die Abhängigkeit des Anteils an Bisligandhydridokomplex vom CO-Partialdruck weist einen $y = A/(A+x)$ -Zusammenhang auf, mit $A = 0,00891\text{ mol dm}^{-3}$.

Mit Hilfe des über die nichtlineare Regression bestimmten Parameters A sowie den anderen bekannten Größen wurde eine Gleichgewichtskonstante von 1,7 berechnet. Für einen CO-Partialdruck von 10 bar ergibt sich ein Anteil an Bisligandhydridokomplex von etwa 7 %. Die Abweichungen bei

höheren CO-Partialdrücken können mit der zunehmenden Schwierigkeit, eine saubere Hintergrundsubtraktion bei hohen CO-Partialdrücken vorzunehmen erklärt werden. Diese Schwierigkeiten bei der Hintergrundsubtraktion nehmen Einfluss auf die ohnehin relativ schwachen Signale der Bande bei 2068 cm^{-1} des Bisligandhydridokomplexes. Für den Zweck einer Abschätzung aber sind die vorliegenden Daten ausreichend. Auf den Einfluss des Anteils an Bisligandhydridokomplex auf die Kinetik während der Hydroformylierung wurde bereits im Abschnitt 3.2.4 eingegangen. Dort wurde bei der Annahme eines eingestellten Gleichgewichts zwischen beiden Hydridokomplexen sowie der Annahme, dass die Dissoziation eines Phosphit- oder CO-Liganden viel schneller ist als die Bildung des Substrat-Komplexes begründet, dass beide Komplexe kinetisch als eine Pseudokomponente aufzufassen sind.

Da über die Variationsreihe des CO-Partialdrucks ein experimentelles Spektrum des Bisligandhydridokomplexes gewonnen werden konnte, und es ein weiteres Ziel in diesem Abschnitt war, die Frage nach der Koordination der Liganden im Komplex zu klären, wurde mittels DFT-Rechnungen eine Frequenzanalyse für die beiden möglichen konfigurationsisomeren Komplexe e,e -[HRh(CO)₂L₂] und e,a -[HRh(CO)₂L₂] (vgl. Schema 3.4) nach der Geometrieoptimierung durchgeführt. Außerdem wurde das Schwingungsspektrum des Monoligandhydridokomplexes e -[HRh(CO)₃L] berechnet, für den die Position des Phosphitliganden bekannt ist, um die Anwendbarkeit der Methode und des Basissatzes zu prüfen. Es ist anzumerken, dass bei allen Rechnungen die Struktur des Tri(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphits als Phosphitligand verwendet wurde und keine in der Größe reduzierten Modellliganden.

Die Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen wurden unter Einsatz der Programmpakete GAUSSIAN 03 und GAUSSIAN 09 durchgeführt.^[171,172] Für alle Rechnungen wurde das PBE Austauschdichtefunktional, das PBE gradientenkorierte Korrelationsdichtefunktional und der DGDZVP Basissatz verwendet.^[173-176] Es sind keine negativen Frequenzen gefunden worden, was indiziert, dass die optimierten Strukturen zumindest lokale Minimumstrukturen auf der Energiehyperfläche darstellten. Die Methode und der Basissatz sind bereits erfolgreich zur Berechnung von Schwingungsspektren unmodifizierter Rhodiumcarbonylkomplexe eingesetzt worden.^[102,103]

Aufgrund der Größe des Phosphit-Liganden existieren viele mögliche konformationsisomere Komplexe, die sich nur geringfügig in ihrer Energie unterscheiden. Aus diesem Grund kann aber eine Analyse der Gleichgewichtspopulation verschiedener Konfigurationsisomere auf Basis berechneter freier Enthalpien, welche aus einer Thermochemie-Analyse erhalten werden können, nicht aussagekräftig sein. Eine solche Analyse wird deshalb im Folgenden nicht berücksichtigt.^[109]

Für die Darstellung der Spektren ist keine Skalierung vorgenommen worden, d. h. die Frequenzlagen der berechneten und experimentellen Spektren sind nicht direkt vergleichbar. Allerdings wurden für dieselbe Methode und verwandte Basissätze Skalierungsfaktoren von größer eins publiziert.^[177,178] Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit, siehe weiter unten. Das wesentliche Kriterium beim Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Schwingungsspektren ist das durch die relativen Frequenzlagen und Intensitäten charakterisierte Spektrenmuster.^[102,103]

In der Abbildung 3.17 sind die relevanten experimentellen und berechneten Spektren dargestellt. Zunächst zeigt der Vergleich des berechneten IR-Spektrums für den Monoligandhydridokomplex

e -[HRh(CO)₃L] mit dem experimentellen Spektrum eine gute Übereinstimmung, so dass die Anwendbarkeit der Methode und des Basissatzes für derartige Komplexe angenommen werden konnte.

Mit Bezug auf die Struktur des Bisligandhydridokomplexes ist festzustellen, dass das Spektrum für den Komplex mit e,e -Konfiguration besser mit dem experimentellen Spektrum vergleichbar ist. Insbesondere die Berücksichtigung der relativen Peakpositionen zwischen Mono- und Bisligandhydridokomplex unterstützt diese Annahme. So verhalten sich die beiden experimentellen Spektren zu einander sehr ähnlich wie die der berechneten, wenn man sich auf den e,e -[HRh(CO)₂L₂]-Komplex bezieht. Allerdings wird der kleine Beitrag bei 1945 cm⁻¹ im berechneten Spektrum für die e,e -Struktur im Experiment nicht beobachtet. Wahrscheinlich führen Wechselwirkungen mit der Umgebung, die in der Rechnung nicht berücksichtigt wurden, zur Abschwächung der Intensität.

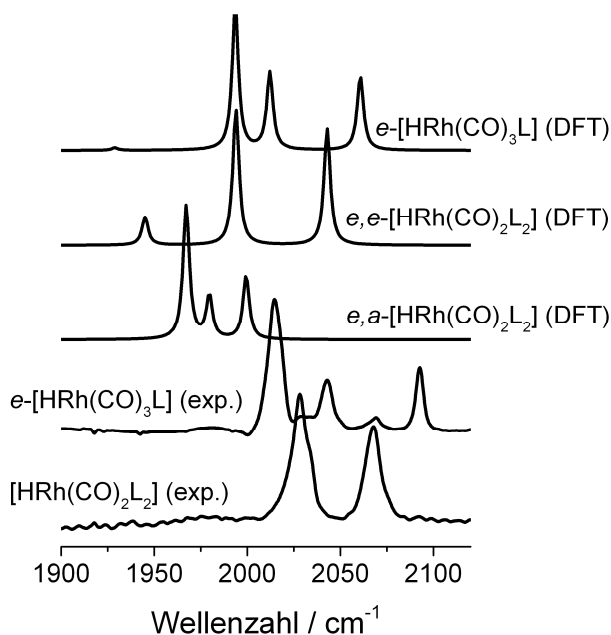


Abbildung 3.17 Über DFT-Rechnung erhaltene Schwingungsspektren für den Monoligandhydridokomplex e -[HRh(CO)₃L] und die beiden möglichen isomeren Bisligandhydridokomplexe e,e -[HRh(CO)₂L₂] und e,a -[HRh(CO)₂L₂]. Experimentelle IR-Spektren für den Monoligandhydridokomplex e -[HRh(CO)₃L] und den Bisligandhydridokomplex [HRh(CO)₂L₂].

Unterstützt werden kann diese Zuordnung des experimentellen IR-Spektrums zum Bisligandkomplex mit e,e -Konfiguration durch ein Deuterierungsexperiment.^[179-181] Nach DFT-Rechnung sollten die Positionen der Carbonylschwingungsbanden für den Deuteridokomplex e,e -[DRh(CO)₂L₂] im Vergleich zum Hydridokomplex signifikant zu kleineren Wellenzahlen verschoben werden. Für das Isomer e,a -[DRh(CO)₂L₂] bleiben die Positionen im Vergleich zum entsprechenden Hydridokomplex dagegen praktisch lagestabil. Diese Unterschiede kommen durch die Kopplungen der verschiedenen Schwingungen durch die Liganden im Komplex zustande. Dabei wirkt sich ein H/D-Austausch bei einem e,e -Komplex viel stärker auf die Schwingungsbeiträge der Carbonylliganden aus, weil der Hydrid- bzw. Deuteridligand *trans* zu einem CO-Liganden angeordnet ist. Hingegen ist der Einfluss dieses Austausches im e,a -Komplex deutlich schwächer, weil der Hydrid- bzw. Deuteridligand *cis* zu den Carbonylliganden steht. Die Ergebnisse für den H/D-Austausch aus den DFT-Rechnungen sowie aus dem Experiment werden in der Abbildung 3.18 präsentiert.

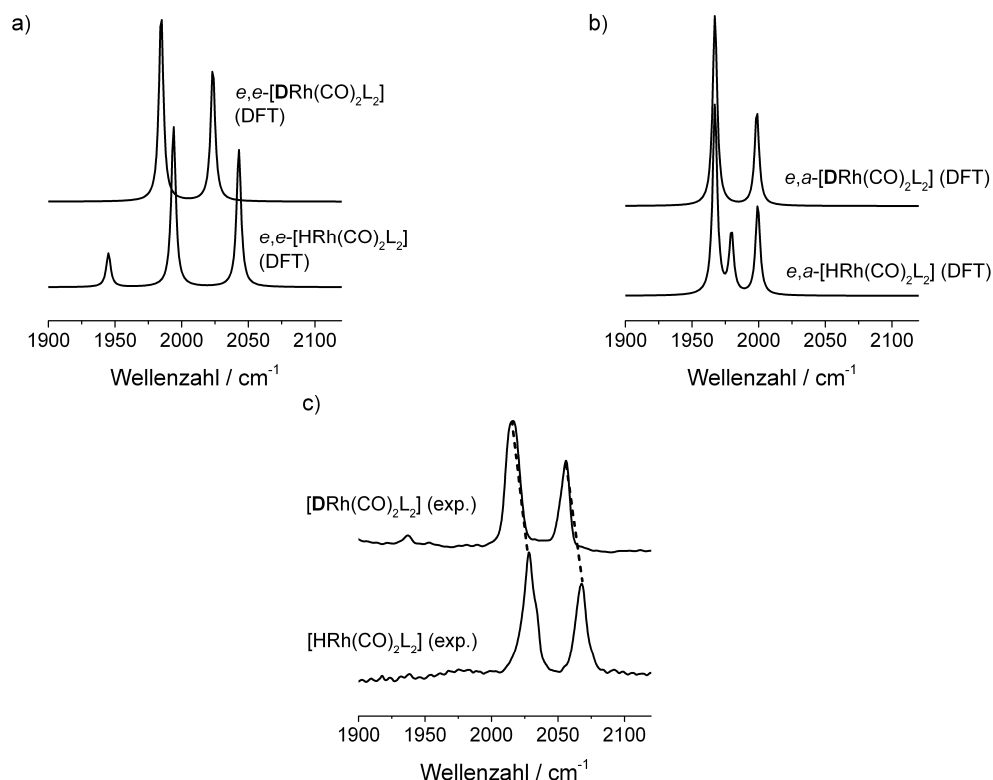


Abbildung 3.18 Einfluss des H/D-Austausches auf die Schwingungsspektren im Spektralbereich terminaler CO-Liganden für den Bisligandhydridokomplex [HRh(CO)₂L₂]. a) Gerechnete Schwingungsspektren für den e,e -Komplex. b) Gerechnete Schwingungsspektren für den e,a -Komplex. c) Experimentelle Spektren.

Die oben angesprochenen Auswirkungen des H/D-Austausches auf die gerechneten Spektren werden gefunden: nur für die e,e -Struktur beobachtet man eine Verschiebung der Wellenzahlen zu kleineren Energien. Der H/D-Austausch im Experiment zeigt ebenfalls eine signifikante Verschiebung der Bandenlagen zu niedrigeren Wellenzahlen, ([DRh(CO)₂L₂] $\tilde{\nu}$ (CO) = 2016, 2056 cm⁻¹). Dieses Ergebnis unterstützt die getroffene Zuordnung auf Basis des qualitativen Spektrenvergleichs in Abbildung 3.17. Damit liegt der Komplex [HRh(CO)₂L₂] als e,e -Isomer vor.

3.6 Untersuchungen zur Struktur des Acylkomplexes

Ein wichtiger Aspekt in Bezug auf die kinetische Beschreibung der in diesem Kapitel 3 dargestellten experimentellen Daten ist die Struktur des angenommenen 18-VE Acylkomplexes. Um andere Komplexe auszuschließen, die ebenfalls mit den gefundenen kinetischen Ergebnissen in Einklang zu bringen sind und um detailliertere Informationen zur Struktur des Acylkomplexes zu erhalten, wurden erweiterte in situ IR- und NMR-Untersuchungen durchgeführt. Ergänzend dazu sind über DFT-Rechnungen Schwingungsspektren relevanter Komplexe für einen Vergleich mit dem experimentellen Spektrum berechnet worden.

3.6.1 Rhodiumgebundene Acylgruppierung

Die bisherige Zuordnung des IR-Spektrums mit den Schwingungsbeiträgen der terminalen Carboxylliganden ($\tilde{\nu}$ (CO) = 1995, 2019, 2072, 2079 cm⁻¹) zu dem vermeintlichen Acylkomplex [RC(O)Rh(CO)₃L] (L = TDTBPP) basierte im Wesentlichen auf den Arbeiten von van Rooy et al. zur Hydroformylierung von 1-Octen unter dem Einsatz des Hydridokomplexes [HRh(CO)₃L] (L =

Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit) als Katalysator.^[50,59,60] Es wurden nahezu identische Bandenlagen für die Carbonylliganden gefunden. Außerdem war es ihnen gelungen, über eine Schnell-Scan-Messung eine weitere Bande bei 1690 cm⁻¹ zu identifizieren, welche durch die Valenzschwingung der rhodiumgebundenen Acylgruppierung hervorgerufen wird. Garland et al. haben Schwingungsbeiträge für Acylreste in derselben Region im IR-Spektrum publiziert.^[35-37] Dieser Beitrag wird in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen oft schnell durch die intensive Bande der Carbonylvalenzschwingung des Aldehyds (1710-1740 cm⁻¹) überlagert. Erschwerend kommt die Notwendigkeit einer gelungenen Hintergrundsubtraktion hinzu, weil die Schwingungsbande des Acylrestes weniger intensiv ist, als die Banden der terminalen Carbonylliganden.

In dieser Arbeit war die Detektion der Bande der Acylgruppierung bei den eingesetzten geringen Rhodiumkonzentrationen schwierig. Der Schwingungsbeitrag konnte auch durch Anwendung der Schnell-Scan-Methode nicht eindeutig beobachtet werden. Erst durch Einsatz einer höheren Rhodiumkonzentration ($1,24 \times 10^{-3}$ M) und durch eine starke Populierung des Acylkomplexes bei niedrigem Wasserstoffpartialdruck (2 bar) war es möglich, diese Bande gut zu identifizieren. In einem entsprechenden Experiment wurde [(acac)Rh(CO)₂] mit 20 Äquivalenten TDTBPP unter 2 bar Wasserstoff und 46,5 bar Kohlenmonoxid zunächst umgesetzt. Dabei war neben der Formierung der Hydridokomplexe [HRh(CO)₃L] und [HRh(CO)₂L₂] auch die Bildung eines weiteren Carbonylkomplexes zu beobachten mit neuen Banden im Bereich μ -verbrückender Carbonylliganden bei $\tilde{\nu}(\mu\text{-CO}) = 1815$ und 1834 cm⁻¹ und im Bereich terminaler Carbonylliganden bei $\tilde{\nu}(\sigma\text{-CO}) = 2032$ und 2050 cm⁻¹. Für eine Spektrenfolge siehe Anhang 9.13. Auch wenn keine weitere Charakterisierung vorgenommen wurde, scheint eine Zuordnung zu einem Rh⁰-Dimer plausibel. Die Formierung von Rh⁰-Dimeren bei hohen Rhodiumkonzentrationen und niedrigen Wasserstoffpartialdrücken ist hinlänglich bekannt.^[34,51,166,167] Nach der Zugabe von 3,3-Dimethyl-1-buten wurden zunächst die Hydridokomplexe zum Acylkomplex umgesetzt, anschließend nahm aber auch die Konzentration des Rh⁰-Dimers zugunsten der Bildung des Acylkomplexes ab. Diese Umsetzung war nach ca. 10 Minuten vollständig abgeschlossen. Die nächste Abbildung 3.19 zeigt das experimentelle IR-Spektrum des vermeintlichen Acylkomplexes unter den modifizierten Reaktionsbedingungen.

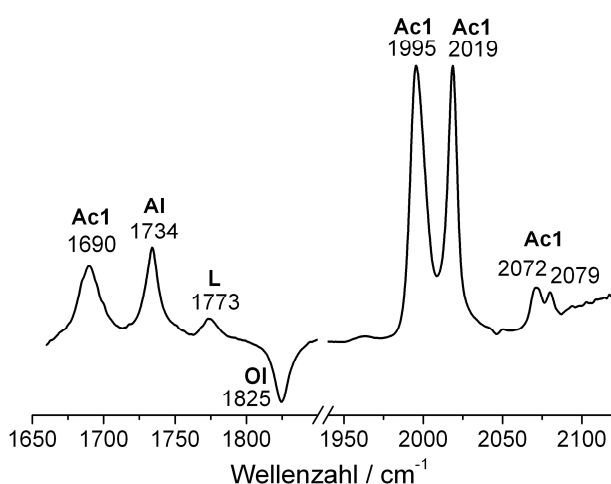


Abbildung 3.19 IR-Spektrum des Acylkomplexes **Ac1** bei 30 °C, 2 bar Wasserstoff und 46,5 bar Kohlenmonoxid. Weitere Bedingungen: [Rh] = $1,24 \times 10^{-3}$ M, [Ol] = 0,9 M, [L]/[Rh] = 20, es wurde kein Stabilisator eingesetzt. Abkürzungen: (Al: Aldehyd), (Ol: Olefin, negative Bande durch Hintergrundsubtraktion) und (L: TDTBPP). Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan und 3,3-Dimethyl-1-buten unter gleichen Bedingungen.

Die Valenzschwingungsbande des rhodiumgebundenen Acylrestes bei 1690 cm^{-1} ist eindeutig zu identifizieren. Aufgrund der Unterdrückung der Aldehydbildung (geringe Temperatur, geringer Wasserstoffpartialdruck) ist die Bande gut von der Bande der Aldehydgruppe separiert. Diese Ergebnisse stützen die bisherige Annahme, dass es sich bei der beobachteten Komponente um den 18-VE Acylkomplex handelt. So sind die drei erwarteten Banden im Bereich für terminale Carbonylliganden zu beobachten, wobei die Bande bei hohen Wellenzahlen in zwei Beiträge bei 2072 und 2079 cm^{-1} aufgespalten ist. Auf diesen Aspekt wird gesondert im Abschnitt 3.6.2 eingegangen.

3.6.2 Struktur des Acylkomplexes

Das hier beobachtete IR-Spektrum des Acylkomplexes entspricht hinsichtlich des Spektrenmusters, wie bereits erwähnt, prinzipiell dem des in der Literatur veröffentlichten Spektrums zum Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit-modifizierten Acylkomplex.^[50,59,60] Bezüglich der Struktur ist interpretiert worden, dass das IR-Spektrum des Acylkomplexes dem des Hydridokomplexes $e\text{-[HRh(CO)}_3\text{L]}$ ähnelt. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass der Phosphitligand im Acylkomplex wahrscheinlich äquatorial koordiniert ist.

IR-Spektren Triphenylphosphan-modifizierter Acylkomplexe des Rhodiums und Cobalts aus der Literatur zeigten auch sehr ähnliche Spektrenmuster, wurden jedoch einem Komplex mit axial koordiniertem Phosphanliganden zugeordnet.^[182-186] Diese unterschiedlichen Interpretationen regten dazu an, die Schwingungsspektren relevanter Komplexe per DFT-Rechnung zu berechnen und mit dem experimentellen Spektrum zu vergleichen, siehe Abbildung 3.20. Dazu wurde die gleiche Methode und der gleiche Basissatz wie für die Hydridokomplexe im Abschnitt 3.5 verwendet. Die Ligandstruktur entsprach wieder der des experimentell eingesetzten TDTBPP-Liganden. Als Acylgruppe diente der $((\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O}))$ -Rest.

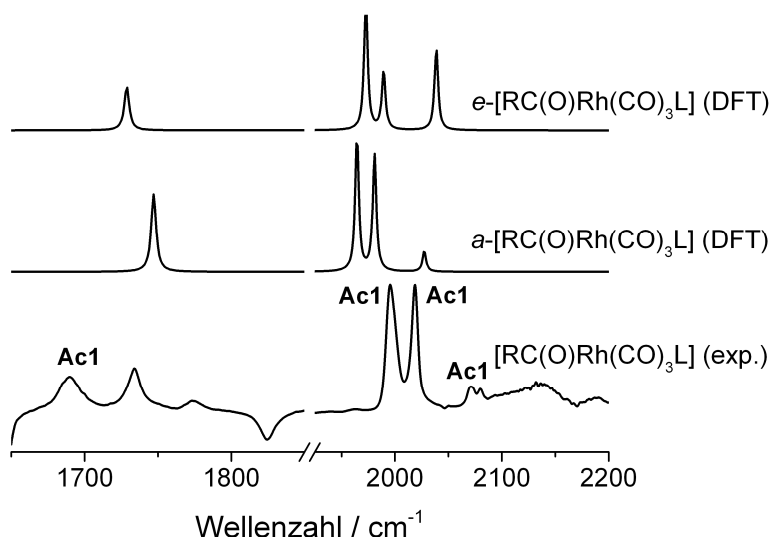


Abbildung 3.20 Experimentelles IR-Spektrum des Acylkomplexes im Vergleich zu den berechneten Spektren der isomeren Acylkomplexe $e\text{-[RC(O)Rh(CO)}_3\text{L]}$ und $a\text{-[RC(O)Rh(CO)}_3\text{L]}$.

Der Vergleich zwischen den Schwingungsspektren für die berechneten Isomere $e\text{-[RC(O)Rh(CO)}_3\text{L]}$ und $a\text{-[RC(O)Rh(CO)}_3\text{L]}$ und dem experimentellen Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen letzterem und dem des Acylkomplexes mit axial koordiniertem Phosphitligand. Damit entsprechen die Ergebnisse aus den DFT-Rechnungen zum hier vorliegenden

Phosphitkomplex den experimentellen Arbeiten zu Triphenylphosphan-modifizierten Acylkomplexen.^[182-186]

Die Frequenzanalyse durch GAUSSIAN zeigte, dass beide intensiven Beiträge bei 1995 und 2019 cm^{-1} asymmetrische Streckschwingungen repräsentieren. Durch die Acylgruppe wird die C_{3v} -Symmetrie des Komplexes gebrochen und es resultiert diese Bandenaufspaltung. Aus einer NBO-Analyse^[187-189] (NBO = Natural Bond Orbital) ging hervor, dass die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs von den terminalen Carbonylgruppen Ladung in unterschiedlichem Maße in das antibindende Orbital der Rh-C(O) Bindung eintragen. Daraus resultiert eine Aufweitung der Rh-C(O) Bindung um ca. 0,025 Å sowie eine Verkürzung der entsprechenden C-O Bindung (0,005 Å) für den CO-Liganden, der zur Carbonyleinheit des Acylrestes benachbart angeordnet ist. Als Folge resultiert eine schwächere Kopplung der Carbonylliganden für einen asymmetrischen Schwingungsmodus. Die Entartung beider asymmetrischen Schwingungsmodi ist aufgehoben und eine Schwingung wird laut Rechnung um ca. 16 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. In dieser NBO-Analyse wurde das hypothetische Molekül α -[HRh(CO)₃(TDTBPP)] und α -[RC(O)Rh(CO)₃(TDTBPP)] vergleichend betrachtet. Eine ausführliche Beschreibung zu den Ergebnissen aus der NBO-Analyse ist im Anhang 9.14 enthalten.

Bisher ungeklärt bleibt die Beobachtung, dass die dritte Bande bei 2075 cm^{-1} im experimentellen Spektrum des Acylkomplexes, die laut DFT-Rechnung einer symmetrischen Streckschwingung aller drei Carbonylliganden zugeordnet werden kann, entweder eine Aufspaltung zeigt oder eine der beiden Banden (2072, 2079 cm^{-1}) zu einem weiteren Komplex gehört. Für die erste Möglichkeit gibt es derzeit keine Erklärung, die Rechnung zeigt für die dritte Bande keine Aufspaltung. Für die zweite Möglichkeit kommen als weitere Komplexe prinzipiell mehrere in Frage. Die Anwesenheit von höheren Rhodiumclustern kann dabei ausgeschlossen werden, die Formierung solcher Komplexe hätte man während der Präformierungsphase beobachten müssen. Zudem wirkt die Anwesenheit des Olefinüberschusses gegen eine Clusterformierung. Die Existenz des *iso*-Acylkomplexes mit einem Anteil von etwa 10 % als Ursache ist unwahrscheinlich, weil ein solcher Einfluss durch die *iso*-Acylgruppe auf die Bandenlagen im Streckschwingungsbereich terminaler CO-Liganden nicht zu erwarten ist.^[140] Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre, dass ein Anteil des Rhodiums in Form des Acylkomplexes mit äquatorial koordiniertem Phosphitliganden vorliegt. Experimentelle Befunde diesbezüglich gibt es jedoch nicht und die Betrachtung der Gleichgewichtspopulation auf Basis von DFT-Rechnungen konnte aufgrund der in 3.5 genannten Gründe in dieser Arbeit nicht erfolgen. Eine andere Möglichkeit wäre das Vorhandensein eines Bisligandacylkomplexes. Der Anteil eines solchen Komplexes sollte eine Abhängigkeit vom CO-Partialdruck und von der Ligandkonzentration aufweisen. Aufgrund der Kenntnis über die Existenz eines Bisligandhydridokomplexes wurde der letzte Fall ausführlicher untersucht.

In einem Experiment wurde auf Basis der Standard-Reaktionsbedingungen (Tabelle 3.1) mit 2 bar Wasserstoff der Acylkomplex generiert und der CO-Partialdruck zwischen 2 und 46,5 bar variiert. Dabei konnte jedoch keine signifikante Abhängigkeit dieser beiden Banden vom CO-Partialdruck festgestellt werden, siehe Abbildung 3.21a.

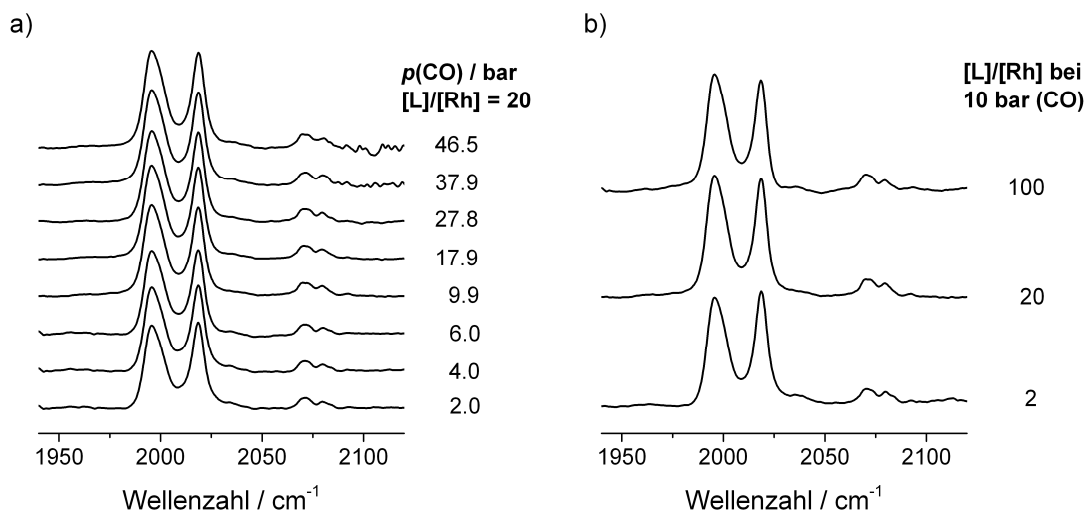
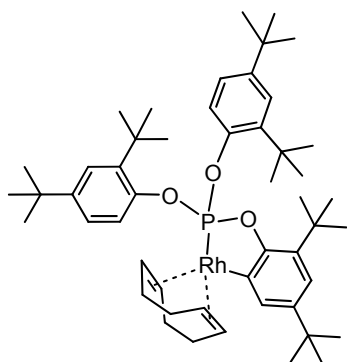


Abbildung 3.21 a) IR-Spektren des Acylkomplexes bei verschiedenen CO-Partialdrücken. b) Einfluss des Verhältnisses $[\text{L}]/[\text{Rh}]$ auf das IR-Spektrum des Acylkomplexes. Reaktionsbedingungen: $\theta = 30^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 2$ bar, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}$ M, $[\text{OL}] = 0,9$ M. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan und 3,3-Dimethyl-1-buten unter gleichen Bedingungen.

Im nächsten Schritt wurde der Acylkomplex bei einem Ligand/Rhodium-Verhältnis von 100 formiert, siehe Abbildung 3.21b. Auch hier konnte kein Einfluss auf eine der beiden Banden beobachtet werden.ⁱ Ein weiteres Experiment mit einem Ligand/Rhodium-Verhältnis von 2 erfolgte unter Verwendung eines Orthometallierungsproduktes (Schema 3.5) des verwendeten Phosphits TDTBPP als Präkatalysator.^[190] Dieser Komplex stellt ein Äquivalent Phosphit in Bezug aufs Rhodium bereit.



Schema 3.5 Präkatalysator zur Formierung des Acylkomplexes mit einem $[\text{L}]/[\text{Rh}]$ -Verhältnis von 2.

Dieser Präkatalysator wurde unter Reaktionsbedingungen mit dem Olefin und einem weiteren Äquivalent Monophosphit umgesetzt. So war es möglich, ein Ligand/Rhodium-Verhältnis von 2 einzustellen.ⁱⁱ Eine analoge Vorgehensweise mit $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ als Katalysatorvorstufe zeigte sich bei Vorversuchen schwierig. Dabei wurde innerhalb von > 15 h keine signifikante Umsetzung festgestellt, aufgrund dessen eine Auswertung nicht möglich war. Sollte eine der beiden Banden tat-

ⁱ Für die im Zuge dieses Experiments durchgeführte Variation des CO-Partialdrucks, siehe Anhang 9.15.

ⁱⁱ Prinzipiell eignet sich auch $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ als Ausgangsstoff, der mit dem Olefin zum unmodifizierten Acylkomplex $[\text{RC}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_4]$ umgesetzt werden kann. Durch anschließende Titration einer Ligandlösung ließe sich ein gewünschtes Verhältnis $[\text{TDTBPP}]/[\text{Rh}]$ einstellen. Vorversuche zeigten jedoch, dass die Umsetzung bei 30°C nicht vollständig erfolgt und eine intensive Bande des $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ bei 2074 cm^{-1} die Auswertung der Banden bei 2072 und 2079 cm^{-1} erschwert.

sächlich von einem Bisligandacylkomplex stammen, müsste diese bei dem für die Bildung des Komplexes ungünstigeren Verhältnis $[L]/[Rh] = 2$ an Intensität verlieren. Wie in Abbildung 3.21b unten zu sehen ist, ist dies nicht der Fall. Das IR-Spektrum des Acylkomplexes wird somit durch eine um den Faktor 50 geänderte Ligandkonzentration nicht beeinflusst.

Um weiterhin auszuschließen, dass ein spezifisches Phänomen unter Verwendung des Liganden TDTBPP vorliegt, wurde die Variation des CO-Partialdrucks auch mit dem Acylkomplex bei Einsatz des strukturell verwandten Liganden Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit durchgeführt. Interessanterweise zeigt dieser Komplex ebenfalls eine vom CO-Partialdruck unabhängige Aufspaltung der höchstfrequenten Carbonylbande. Damit kann es sich bei dieser Aufspaltung um eine intrinsische Eigenschaft des untersuchten Komplextyps handeln. Die IR-Spektren aus diesem Experiment können im Anhang 9.16 angesehen werden.

Die Ergebnisse der hier vorgestellten Experimente zeigen deutlich, dass die Existenz eines Bisligandacylkomplexes als Ursache für das Auftreten des Zwei-Banden-Musters mit den Banden 1972 und 1979 cm^{-1} ausgeschlossen werden kann.

3.6.3 Ergänzende Untersuchung mittels (HP) in situ NMR-Spektroskopie

Um Zusatzinformationen zu gewinnen, welche die Existenz des Acylkomplexes $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}]$ als die dominierende und beobachtbare Spezies neben den relevanten Hydridokomplexen stützen, wurde ein (HP) in situ NMR-Experiment durchgeführt. Zur Charakterisierung von Rhodiumacylkomplexen im Umfeld der Hydroformylierung durch die NMR-Spektroskopie ist vergleichsweise wenig publiziert worden. In einer Arbeit von Brown et al. wurden beispielsweise Acylkomplexe in der Triphenylphosphan-modifizierten Katalyse untersucht.^[38] Dabei konnte nach Markierung mit ^{13}CO das C-Atom der Acylgruppe bei 234-235 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert werden. Van der Slot et al. fanden ein Signal bei 230 ppm für das Acylkohlenstoffatom des Komplexes $[\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_5^{13}\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ bei einer Untersuchung zur Hydroformylierung unter Einsatz monodentater Phosphonigsäurediamid-Liganden.^[39]

In der (HP) NMR-Untersuchung für diese Arbeit wurde ein modifiziertes 10 mm NMR-Saphir-Röhrchen in Kombination mit einer Druckapparatur eingesetzt. Diese Druckapparatur ermöglichte eine Reaktionsführung unter konstantem Druck bei gleichzeitiger Gewährleistung einer vollständigen Gassättigung der Lösung durch Gaseintrag via Kapillare und Gasrückführung.^[74] Ausgegangen wurde vom Präkatalysator $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ ($[\text{Rh}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, in *n*-Hexan- D_{14}), der in Anwesenheit von 20 Äquivalenten TDTBPP und 360 Äquivalenten 3,3-Dimethyl-1-buten sowie 2,5 bar Wasserstoff und 37,5 bar Kohlenmonoxid bei 301 K zum Acylkomplex umgesetzt wurde. Die gewählten Partialdruckverhältnisse begünstigen eine hohe Population an Acylkomplex durch Herabsetzung der Hydrogenolysegeschwindigkeit.

Der unter Argon vorliegende Komplex $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})\text{L}]$ zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett bei 118,4 ppm ($J_{\text{PRh}} = 293 \text{ Hz}$), der freie Phosphitligand hat ein Signal bei 130,6 ppm, siehe Abbildung 3.22a. Nach Beaufschlagung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff kam es zur Signalverbreiterung, was auf einen Austauschprozess zwischen koordiniertem und freiem Phosphitliganden hinweist (Abbildung 3.22b).

Nach ca. zwei Stunden konnten im ^{13}C -NMR-Spektrum, neben dem Signal für gelöstes Kohlenmonoxid (184,8 ppm), Signale für Acetylaceton (190,4 ppm) und den isomeren Aldehyden 4,4-Dimethylpentanal (198,3 ppm) und 2,3,3-Trimethylbutanal (210,9 ppm) detektiert werden, was den erfolgten Start der Hydroformylierung indizierte. Das Verhältnis zwischen *n*- und *iso*-Aldehyd betrug 9:1. Im ^{31}P -NMR-Spektrum entstand ein neues Signal bei 134,1 ppm (d, $J_{\text{PRh}} = 137$ Hz), siehe Abbildung 3.22c. Bei Abkühlen auf 271 K kam es zunächst zu einer Signalverbreiterung mit zusätzlicher Signalverschiebung (Abbildung 3.22d). Bei weiterer Abkühlung auf 241 K wurde das Signal jedoch schärfer (d, $J_{\text{PRh}} = 125,4$ Hz) und zeigte eine weitere leichte Verschiebung zu 135,5 ppm (Abbildung 3.22e). Das Verhältnis zwischen dem Signalanteil dieser Komponente und dem des freien Liganden betrug 5:95 (1:19), was darauf hinweist, dass nur ein Phosphitligand koordiniert war. Im ^1H -NMR-Spektrum sind während der Umsetzung von 47 % Olefin bei 301 K keine Signale für Hydridokomplexe detektiert worden.

Ein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum für das Kohlenstoffatom der Acyleinheit ist im Bereich zwischen 230-235 ppm zu erwarten, dies wird aber aufgrund der Spin-Spin-Kopplung zu den Kernen ^{103}Rh und ^{31}P und aufgrund des fehlenden NOE eine geringe Signalintensität zeigen. Deshalb ist eine Markierung mit ^{13}CO hilfreich, konnte aber leider in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Trotz der Akkumulation von ^{13}C -Spektren über einen längeren Zeitraum, Aufnahmen von INEPT ^{13}C - und HMBC ^{13}C - ^1H -NMR-Spektren konnten keine Signale für an das Rhodium koordinierte Carboxylliganden (Erwartungsbereich 191-195 ppm) bzw. die Acylgruppierung im Temperaturbereich zwischen 301 und 241 K detektiert werden. Es ist jedoch ein neues Signal (breites Triplett bei 2,69 ppm) im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten gewesen, dessen Erscheinen mit der Bildung des Signals bei 134,1 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum synchronisiert ist. Interessanterweise konnte über ein HMBC ^{13}C - ^1H -NMR-Spektrum eine Korrelation zwischen diesem Protonensignal und einem schwachen Kohlenstoffsignal bei 38,8 ppm festgestellt werden, siehe Abbildung 9.34 im Anhang 9.17. Das Protonensignal bei 2,69 ppm lässt sich den α -Methylen-Protonen der Acylgruppierung zuordnen.^[191]

Beide Signale, bei 2,69 ppm im ^1H - und bei 134,1 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum, nehmen nach einem Olefinumsatz von ca. 90 % an Intensität ab, während parallel dazu die Signale der Hydridokomplexe $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$, 136,7 ppm (d, $J_{\text{PRh}} = 250$ Hz), und $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$, 134,3 ppm (d, $J_{\text{PRh}} = 226$ Hz), zu detektieren sind (Abbildung 3.22f) und in ihrer Intensität mit zunehmendem Olefinumsatz ansteigen, (siehe Abbildung 3.22g für 95 % Olefinumsatz). Ein vollständiger Umsatz wurde nach vier Tagen erreicht, das Signalverhältnis für beide Hydridokomplexe betrug etwa 1:1 (Abbildung 3.22h). Nach Druckentlastung und anschließendem Spülen mit Argon verblieb als dominierender Rhodiumkomplex der Bisligandhydridokomplex, (Abbildung 3.22i).

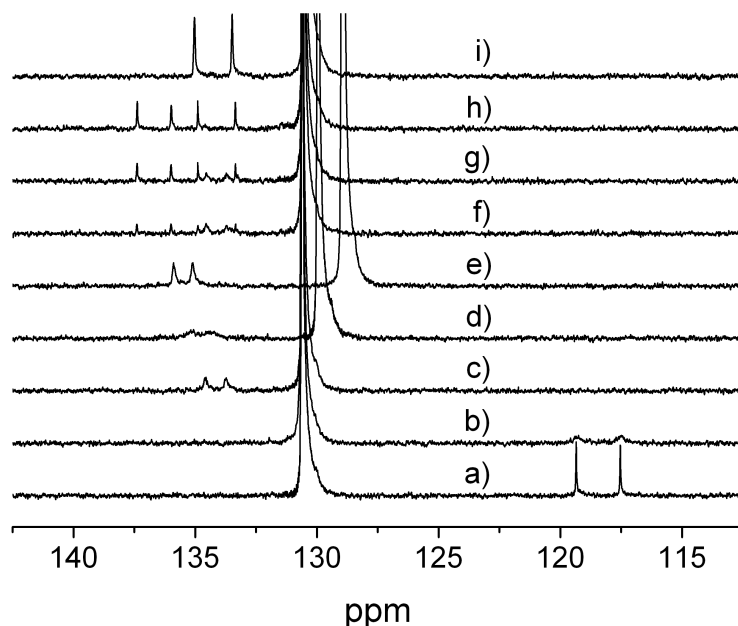


Abbildung 3.22 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren während der Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten mit dem Katalysator $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$).

Unter Berücksichtigung des Ergebnisses aus dem HMBC ^{13}C - ^1H -NMR-Spektrum, der zeitlichen Korrelation zwischen den Signalen 2,69 ppm im ^1H -NMR-Spektrum und 134,1 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum und dem qualitativ ähnlichen Verhalten mit Bezug auf die Konzentrationsverläufe der organischen Komponenten und der Katalysatorspezies im Vergleich zu den Ergebnissen aus den IR-Experimenten kann geschlussfolgert werden, dass das Signal bei 2,69 ppm im ^1H -NMR-Spektrum zum Acylkomplex gehört. Weiterhin wird dies gestützt durch die Tatsache, dass diese Spezies durch Unterbrechung der Gaszirkulation und damit Unterdrückung der Acylhydrogenolyse auch bei Olefinumsätzen von 80 % noch höher populierte werden konnte.

3.7 Zusammenfassung

Die Hydroformylierung des terminalen nicht zur Isomerisierung befähigten Olefins 3,3-Dimethyl-1-buten mit dem Monophosphit-modifizierten Rhodiumkatalysator $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$) wurde hinsichtlich kinetisch-mechanistischer Aspekte untersucht. Die Basis der erhaltenen Ergebnisse bildeten die Konzentrationsverläufe für die organischen Komponenten (olefinisches Substrat und Produktaldehyde) sowie die der beobachtbaren Katalysatorspezies (Hydridokomplex und Acylkomplex) über den gesamten Umsatzbereich. Zur Aufnahme der entsprechenden Konzentrationsprofile diente die in situ IR-Spektroskopie unterstützt durch eine chemometrische Auswertung unter Einsatz des Software-Pakets PCD.

Mit Hilfe eines kinetischen Formalismus (Christiansen-Formalismus) wurde auf Grundlage des dissoziativen Mechanismus der Hydroformylierung ein Michaelis-Menten-Typ-Modell für die kinetische Beschreibung hergeleitet. Unter Anwendung dieses Modells konnten die Größen V_{sat} bzw. k_2^{obs} und die Michaelis-Konstante K_m zur Charakterisierung der experimentellen Daten bestimmt werden.

Der Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Kinetik der Reaktion wurde studiert. Die angenommene Teilordnung von eins bezüglich der Wasserstoffkonzentration auf Basis der k_2^{obs} -Werte

ist bestätigt worden. Mit Hilfe der Michaelis-Konstanten konnte ausgesagt werden, dass das vorgelagerte Gleichgewicht mit Bezug auf den Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus nicht eingestellt ist. Es war zudem möglich, eine Abschätzung der Konstanten k_1 und k_{-1} vorzunehmen.

Durch eine Experimentreihe unter Variation des Kohlenstoffmonoxidpartialdrucks konnte die Wirkung von CO als unkompetitiver Inhibitor, als Cosubstrat und als kompetitiver Inhibitor untersucht werden. Es wurde auf Basis der k'_{obs} -Werte eine Teilordnung von minus eins bezüglich der CO-Konzentration gefunden. Die Auswertung der Michaelis-Konstanten diente zur Charakterisierung des Einflusses von CO als Cosubstrat. Die Existenz einer Wirkung des CO als kompetitiver Inhibitor wurde durch die gefundene Beziehung zwischen dem Quotienten K_m^{obs} / k'_{obs} und der CO-Konzentration nachgewiesen.

Die Bestimmung des Anteils an Bisligandhydridokomplex unter den angewandten Standardbedingungen gelang durch eine systematische Variation des Kohlenstoffmonoxidpartialdrucks. Durch die Untersuchung zum Einfluss eines H/D-Austausches auf die Schwingungsspektren unterstützt durch DFT-Rechnungen wurde gefunden, dass die beiden Phosphitliganden im Komplex bisäquatorial koordiniert sind.

Es erfolgten detaillierte spektroskopische Untersuchungen zum Acylkomplex. Dabei konnte der Schwingungsbeitrag der rhodiumgebundenen Acylgruppierung bei 1690 cm^{-1} im IR-Spektrum unter besonderen Reaktionsbedingungen beobachtet werden. DFT-Rechnungen gestützt durch Literaturkenntnisse ergaben, dass der Ligand im Acylkomplex axial koordiniert ist. Ergebnisse aus der in situ NMR-Spektroskopie unterstützten die Annahme der Existenz eines Acylkomplexes als dominierendes Intermediat bei hohen Olefinkonzentrationen. Eine NBO-Analyse half bei der Erklärung der Aufspaltung beider Banden der asymmetrischen Streckschwingungen. In Bezug auf das Auftreten zweier Banden im Bereich der symmetrischen Streckschwingung konnte die Existenz eines Bisligandacylkomplexes als Ursache ausgeschlossen werden.

4 Rh-Monophosphit, Cycloolefine

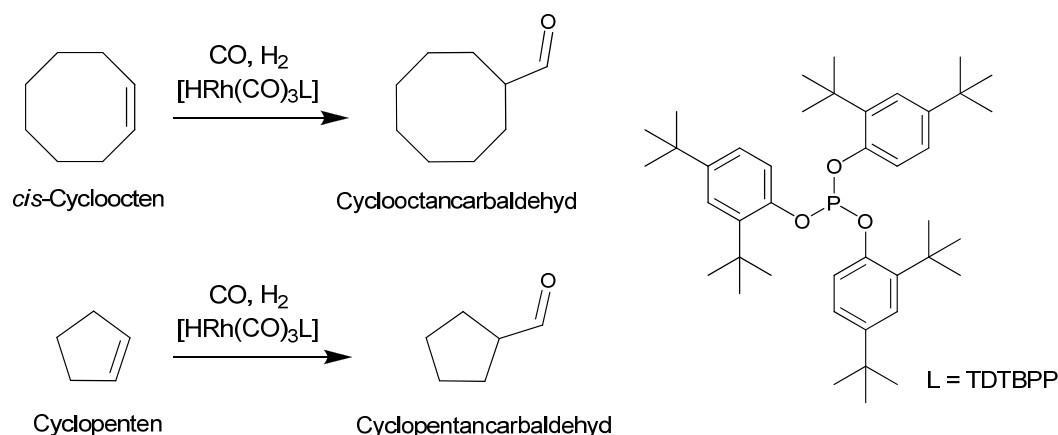
4.1 Einführung

Im vorigen Kapitel 3 wurde das kinetische Verhalten für die Hydroformylierung des terminalen Olefins 3,3-Dimethyl-1-buten bei Einsatz eines Katalysatorsystems vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = Monophosphit) untersucht. Als Modellsubstrat für ein terminales Olefin zur kinetischen Analyse der Hydroformylierung eignete es sich insbesondere aufgrund der fehlenden Fähigkeit zur Doppelbindungsisomerisierung. Interne Olefine als Bestandteil technischer Olefingemische sind als Rohstoff für die industrielle Hydroformylierung von großem Interesse, siehe Einleitung 1.1.1.^[8,13-15] Das Studium zur Hydroformylierung von offenkettigen internen Olefinen ist aufgrund der Isomerisierungsaktivität vieler Katalysatorsysteme schwierig. Cycloolefine stellen spezielle interne Olefine dar, die zwar zur Doppelbindungsisomerisierung befähigt sind, dabei aber wieder das Ausgangssubstrat entsteht und nur die Bildung eines Hydroformylierungsproduktes erfolgt. Sie eignen sich wegen dieser Eigenschaft für kinetische Untersuchungen und erlauben dabei eine von der Isomerisierung isolierte Betrachtung der Hydroformylierungsreaktion interner Doppelbindungen.

Für den Vergleich zwischen den Resultaten zur Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten und den in diesem Kapitel diskutierten Ergebnissen zur Hydroformylierung zyklischer Olefine sollen an dieser Stelle noch einmal die wesentlichen kinetischen Befunde für die Reaktion mit 3,3-Dimethyl-1-buten wiederholt werden. Die Reaktion konnte durch eine Michaelis-Menten-Typ-Kinetik beschrieben werden, wobei eine Umsatzabhängigkeit der Reaktionsordnung bezüglich des Substrats gefunden wurde, die einherging mit einem sich ändernden Anteil an Acyl- und Hydridokomplex. Ebenfalls umsatzabhängig war die Teilordnung bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks auf Basis der Anfangsgeschwindigkeiten.

In vorangegangenen Arbeiten zur Hydroformylierung von Cycloolefinen bei Einsatz ähnlicher Katalysatorsysteme wurde ein anderes Verhalten beobachtet. Es wurde eine erste Ordnung bezüglich des Olefins gefunden und man beobachtete den Hydridokomplex als einzigen „Resting State“ während des gesamten Umsatzbereiches. Bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks fand man eine nahezu nullte Teilordnung.^[50,135,136] Analoge kinetische Befunde wurden übrigens für die Hydroformylierung von terminalen Olefinen mit Diphosphit-modifizierten Rhodiumkatalysatoren gefunden, siehe Einleitung 1.4 und Kapitel 5.^[137] Das beschriebene kinetische Verhalten steht im Einklang mit einer Geschwindigkeitskontrolle durch die ersten Schritte im Katalysezyklus. Auf Basis der Kenntnis, dass die CO-Dissoziation wahrscheinlich um Größenordnungen schneller ist als die Hydroformylierung selbst, scheint die Olefinaddition oder die Olefininsertion geschwindigkeitsbestimmend zu sein.^[132-134] In einer Arbeit von Zuidema et al. wurde festgestellt, dass ein einzelner Elementarschritt jedoch nicht als geschwindigkeitsbestimmend identifiziert werden kann, weil jeder der drei genannten Elementarschritte zur kritischen Gesamtenergiebarriere beiträgt.^[134]

Für diese Arbeit soll das kinetische Verhalten vergleichend von *cis*-Cycloocten und Cyclopenten in der Hydroformylierung unter Einsatz des Modellkatalysatorsystems $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$, L = TDTBPP untersucht werden, siehe Schema 4.1.



Schema 4.1 Hydroformylierung von *cis*-Cycloocten und Cyclopenten unter Einsatz des Hydridokomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = TDTBPP) als Katalysator.

Für das *cis*-Cycloocten ist zu erwarten, die oben angesprochenen kinetische Befunde (erste Ordnung bezüglich des Olefins, Hydridodkomplex als einziger „Resting State“ und eine niedrige gebrochene Ordnung bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks) zu finden, da es hier partielle Informationen aus der Literatur gibt.^[135,192] Mit Einsatz des sterisch weniger anspruchsvollen Olefins Cyclopenten sollte der Frage nachgegangen werden, ob man ähnlich wie beim 3,3-Dimethyl-1-buten, ein Zwischenregime einer zugrunde liegenden Sättigungskinetik beobachten kann.

Die Versuche wurden analog wie im Kapitel 3 auf Basis der Standardbedingungen durchgeführt mit einzelnen Änderungen in den Parametern, die an den entsprechenden Stellen genannt sind.

4.2 Hydroformylierung von *cis*-Cycloocten

Die Präformierung des Hydridokomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = TDTBPP) aus $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ und 20 Äquivalenten TDTBPP bei 70 °C und $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20$ bar war innerhalb von 15 Minuten abgeschlossen. Anschließend erfolgte die Zugabe von *cis*-Cycloocten. Die Ergebnisse aus der Verfolgung mittels GC-Analytik und der in situ IR-Spektroskopie sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Reaktion verlief chemoselektiv, es wurden keine signifikanten Anteile der möglichen Hydrierprodukte Cyclooctan oder Cyclooctylalkohol gebildet. Aus den Konzentrations-Zeit-Daten lässt sich über die Anpassung eines entsprechenden integrierten Zeitgesetzes eine erste Ordnung bezüglich des Substrats bestimmen. Während der gesamten Reaktion ist der Hydridokomplex $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ mit einem nicht weiter bestimmten Anteil an $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ die einzige spektroskopisch zu beobachtende Rhodiumspezies gewesen. Diese Ergebnisse stimmen mit denen überein, die mit ähnlichen Reaktionssystemen erhalten wurden.^[50,135,136] Van Rooy et al. fanden z. B. für Cyclohexen bei Einsatz des Katalysatorsystems $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit) ebenfalls eine erste Ordnung bezüglich des Substrats. IR-Spektren während der Hydroformylierung wurden nicht gezeigt; es wurde aber berichtet, dass der Hydridokomplex die dominierende Spezies während der Katalyse ist.^[50]

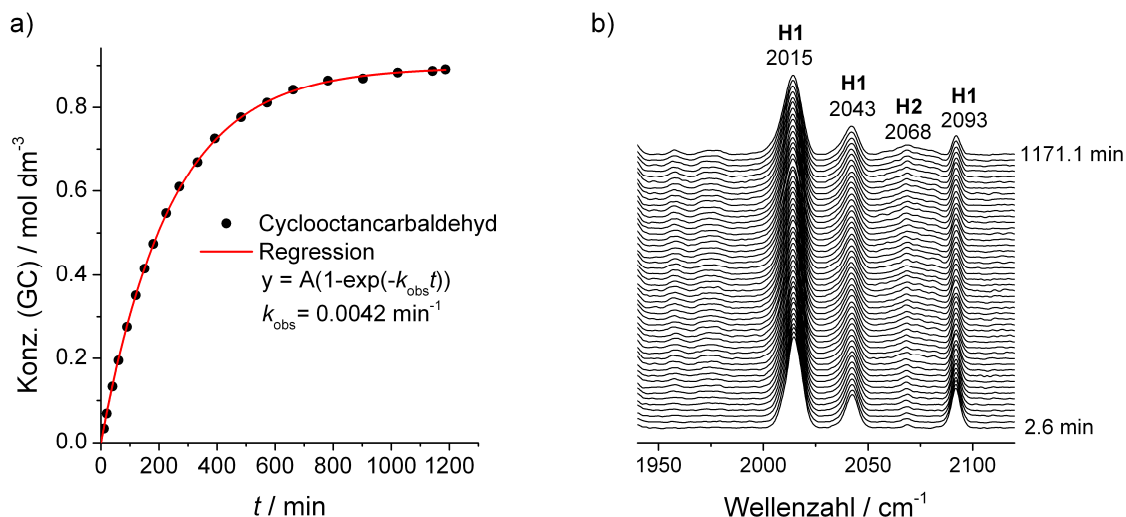


Abbildung 4.1 Hydroformylierung von *cis*-Cycloocten unter Verwendung des Hydridokomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$) als Katalysator. Reaktionsbedingungen: $\theta = 70^\circ\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9 \text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, Lösungsmittel: *n*-Hexan. a) Konzentrationsprofil für Cyclooctancarbaldehyd per GC-Analytik. b) IR-Spektren während der Reaktion. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan und *cis*-Cycloocten unter den gleichen Bedingungen.

Für die Bestimmung der Teilordnung bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks wurde dieser zwischen 5 und 38,5 bar bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen variiert. Aus dieser Experimentreihe wurde eine Teilordnung bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks von 0,4 ermittelt, siehe Abbildung 4.2.

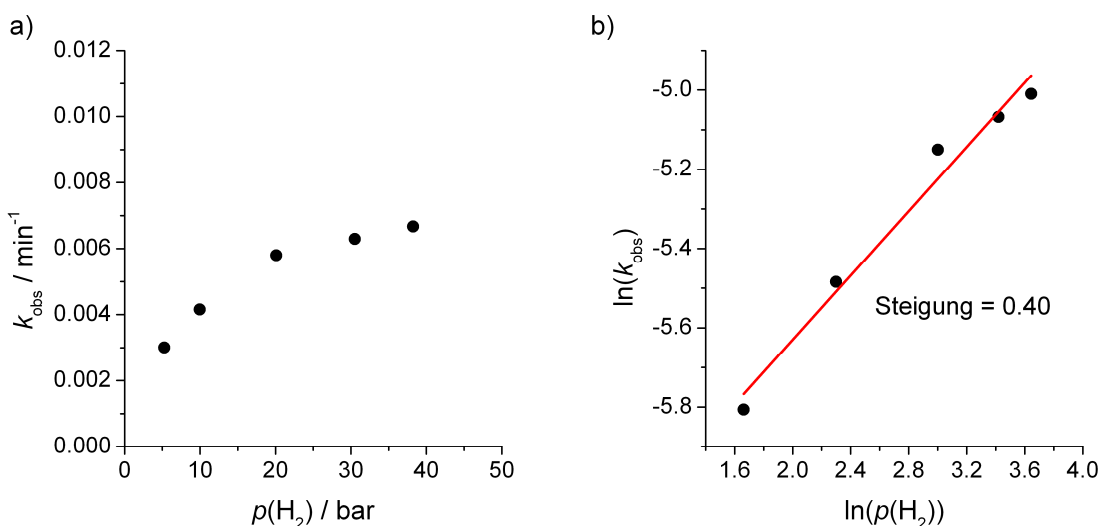


Abbildung 4.2 Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von *cis*-Cycloocten bei 70°C . a) Auftragung der Pseudogeswindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen den Wasserstoffpartialdruck. b) Bestimmung der Teilordnung bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks mit Hilfe der Geradensteigung für die Auftragung der entsprechenden logarithmierten Größen.

Die niedrige Teilordnung bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks steht ebenfalls in Übereinstimmung mit den veröffentlichten Ergebnissen ähnlicher Reaktionssysteme.^[50,136] Van Rooy et al. fanden beispielsweise für die Hydroformylierung von Cyclohexen eine Teilordnung von 0,2. Bei der

Interpretation dieser Befunde lässt sich zusätzlich zur Diskussion des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (siehe Einführung dieses Kapitels) in Anlehnung an die Beschreibung der Kinetik der Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten in Kapitel 3 auf die Konzepte der Michaelis-Menten-Typ-Kinetik zurückgreifen.^[76] Die experimentell gefundene erste Ordnung bezüglich des Substrats wird im Sinne der Michaelis-Menten-Kinetik für den Fall beobachtet, bei dem gilt $K_m \gg [S]$, wie im Folgenden gezeigt wird. Die Ausgangsgleichung ist die Michaelis-Menten-Gleichung (4.1):

$$V = \frac{V_{sat}[S]}{K_m + [S]} \quad 4.1$$

Für den hier diskutierten Fall $K_m \gg [S]$ resultiert:

$$V = \frac{V_{sat}}{K_m} [S] = \frac{k_2[H_2]}{k_{-1} + k_2[H_2]} [Kat]_0 [S] \quad 4.2$$

Nun lassen sich folgende Grenzfälle unterscheiden:

Fall 1) Für $k_2[H_2] \gg k_{-1}$ erhält man die Gleichung 4.3.

$$V = k_1[Kat]_0[S] \quad 4.3$$

Für diesen Fall würde eine Teilordnung von null bezüglich der Wasserstoffkonzentration resultieren, und die ermittelte Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung würde der Konstante k_1 entsprechen. Da in der Praxis meist k_{obs} mit $k_{obs} = k_1[Kat]_0$ bestimmt wird, müsste man die Katalysatorkonzentration berücksichtigen.

Fall 2) Für $k_2[H_2] \ll k_{-1}$ folgt:

$$V = k_2[H_2] \frac{k_1}{k_{-1}} [Kat]_0 [S] \quad 4.4$$

Für diesen Fall wäre das vorgelagerte Gleichgewicht (im Kontext des Michaelis-Menten-Typ-Mechanismus) eingestellt und man würde eine Teilordnung von eins bezüglich der Wasserstoffkonzentration beobachten.

Mit der experimentell bestimmten Teilordnung von 0,4 bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks lässt sich der Fall 2 ausschließen. Das vorgelagerte Gleichgewicht ist damit nicht eingestellt. Der gleiche Befund wurde für das Reaktionssystem ($[HRh(CO)_3L]$, 3,3-Dimethyl-1-buten) in Kapitel 3 erhalten und verdeutlicht die Ungültigkeit der Verwendung einer Näherung, die auf einem eingestellten vorgelagerten Gleichgewicht beruht. Das vorliegende experimentelle Ergebnis deutet eher auf die Gültigkeit der Gleichung 4.2 hin mit einem großen Wert für das Produkt $k_2[H_2]$, der jedoch nicht so groß ist, dass tatsächlich die Ungleichung $k_2[H_2] \gg k_{-1}$ und damit Gleichung 4.3 gelten würde.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine positive Reaktionsordnung in Bezug auf den Wasserstoffpartialdruck auch durch dessen Einfluss auf die Bildung des aktiven Katalysators zustande kommen kann. So muss ein Mindestpartialdruck an Wasserstoff vorhanden sein, um beispielsweise eine vollständige Präformierung des Katalysators zu gewährleisten und eine Bildung von Mehr-

kernkomplexen zu unterdrücken. Für die Hydroformylierung von 1-Hexen mit dem zweizähligen Liganden DPPE wurde gezeigt, dass bis ca. 3 bar Wasserstoff ein linearer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit und der Wasserstoffkonzentration bestand, bei höheren Werten wurde aber eine Teilordnung von null beobachtet.^[169] Für ein Katalysatorsystem mit dem bidentaten DBP-xantphos-Liganden wurde festgestellt, dass unter Katalysebedingungen ein großer Anteil des Rhodiums in Form eines Rh^0 -Dimers vorliegt. Ein höherer Wasserstoffpartialdruck führte auch hier zu einer deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit.^[132] Für die in dieser Arbeit gefundenen kleinen Teilordnung kann ein solcher Grund ausgeschlossen werden, weil spektroskopisch ausschließlich der Hydridokomplex beobachtet wurde.

Die Bedingung $K_m \gg [S]$ wirkt sich natürlich auch auf den Anteil an Substrat-Komplex aus, wie die folgende Gleichung 4.5 zeigt. Die zugehörige Herleitung befindet sich im Anhang 9.6.

$$\frac{[S]}{K_m + [S]} = \frac{[\text{KatS}]}{[\text{KatS}] + [\text{Kat}]} \quad 4.5$$

Die Gleichung macht deutlich, dass je größer die Michaelis-Konstante im Vergleich zur Substratkonzentration ist, der Anteil an Substrat-Komplex entsprechend gering ist. Damit lässt sich der experimentelle Befund erklären, warum ausschließlich der Hydridokomplex vorliegt.

Die kinetischen und spektroskopischen Ergebnisse zur Hydroformylierung von *cis*-Cycloocten entsprechen im Wesentlichen denen, die mit Cyclohexen unter Einsatz ähnlicher Katalysatorsysteme gefunden wurden.^[50,136] Die partiellen Ergebnisse in anderen Arbeiten zur Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens wurden bestätigt und teilweise vervollständigt.^[135,192] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Hydridokomplex als einziger „Resting State“ über den gesamten Umsatzbereich spektroskopisch verfolgt. Die experimentellen Ergebnisse konnten schlüssig auf Basis einer Michaelis-Menten-Typ-Kinetik interpretiert werden.

4.3 Hydroformylierung von Cyclopenten

Interessant ist der Vergleich des *cis*-Cyclooctens mit anderen zyklischen Olefinen. Cyclohexen wurde als potenzielles Vergleichssubstrat nicht berücksichtigt, weil aus den Ergebnissen von van Rooy et al. hervorging, dass Cyclohexen ein analoges kinetisches Verhalten zum *cis*-Cycloocten zeigt.^[50] Ein besonderes Verhalten könnte Cyclopenten aufgrund seines geringeren sterischen Anspruchs zeigen. Denkbar wäre der Eintritt in das Zwischenregime einer Sättigungskinetik mit den Konsequenzen eines Ordnungsshifts von einer eher nullten Ordnung bei geringen Umsätzen zu einer ersten Ordnung bei höheren Umsätzen bezüglich des Substrats sowie eine Populationsänderung von Acyl- und Hydridokomplex in Abhängigkeit vom Umsatzgrad. In der Literatur gibt es mehrere Arbeiten zur Hydroformylierung von Cyclopenten bei Einsatz unmodifizierter, z. T. auch bimetallischer Katalysatorsysteme.^[37,104,193-195] Im Bereich der ligandmodifizierten Hydroformylierung sind allerdings kaum Arbeiten publiziert worden. Trzeciak et al. untersuchten die Hydroformylierung von Cyclopenten mit einem Katalysator des Typs $[\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$) und fanden im Vergleich zum Cyclohexen und Cycloocten eine signifikant höhere Aktivität.^[196] Kinetische Untersuchungen zu den Reaktionen wurden nicht durchgeführt.

4.3.1 Hydroformylierung von Cyclopenten bei 70 °C

Nach der Präformierung des Katalysatorsystems $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ **H1** ($\text{L} = \text{TDTBPP}$) mit einem Anteil an Bisligandhydridokomplex wurde die Umsetzung von Cyclopenten zum Cyclopentancarbaldehyd durch Zugabe des Olefins gestartet. In den ersten Minuten ist eine Schnell-Scan-Messung durchgeführt worden. Die nachfolgende Abbildung 4.3 zeigt das Zeitfenster von Reaktionsstart bis 101,6 Sekunden.

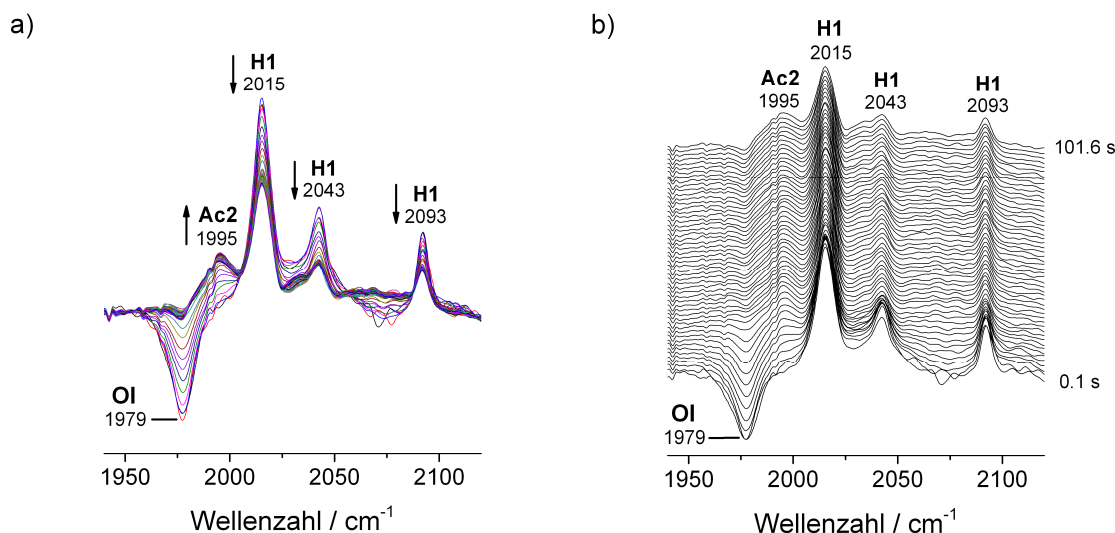


Abbildung 4.3 Hydroformylierung von Cyclopenten bei 70 °C. Reaktionsbedingungen: $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20$ bar, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}$ M, $[\text{OI}] = 0,9$ M, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, Lösungsmittel: *n*-Hexan, Katalysatorsystem: $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$). a) Überlagerte IR-Spektren zwischen Reaktionsstart und 101,6 Sekunden über Schnell-Scan-Technik. b) Darstellung der Spektren mit Versatz. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan und Cyclopenten unter identischen Bedingungen.

Aus den Spektren in der Abbildung 4.3 ist ersichtlich, dass möglicherweise tatsächlich ein gewisser Anteil an Acylkomplex **Ac2** in diesem Zeitfenster gebildet wurde. Allerdings bleibt der Hydridokomplex **H1** die dominierende Spezies (ein geringer Anteil an Bisligandhydridokomplex **H2** wird wahrscheinlich vorgelegen haben, dessen Banden sind jedoch visuell nicht deutlich in den Spektren sichtbar). Vom angenommenen Acylkomplex ist nur die Bande bei 1995 cm^{-1} zu sehen. Die anderen Streckschwingungsbeiträge der terminalen Carbonylliganden sind vermutlich die gleichen, wie die für den Acylkomplex aus 3,3-Dimethyl-1-buten bei 2019 und $(2072, 2079)\text{ cm}^{-1}$, denn es ist aus Arbeiten zu unmodifizierten Acylkomplexen bei Einsatz terminaler und zyklischer Olefine bekannt, dass die Struktur des Acylrestes wenig Einfluss auf diese Bandenlagen hat.^[37] Die erste Bande bei 2019 cm^{-1} wird wahrscheinlich durch den Beitrag vom Hydridokomplex bei 2015 cm^{-1} überlagert, und die anderen beiden sind anscheinend aufgrund ihrer geringen Intensität nicht zu beobachten. Der negative Beitrag bei 1979 cm^{-1} stammt von der Hintergrundsubtraktion. Das im Hintergrundspektrum enthaltene Olefin ist kurz nach Zugabe desselben in den Reaktor aufgrund des Mischvorganges noch nicht ausreichend hoch konzentriert. Das Konzentrationsprofil des Produktaldehyds und die IR-Spektren für die vollständige Reaktion sind in der nächsten Abbildung 4.4 dargestellt.

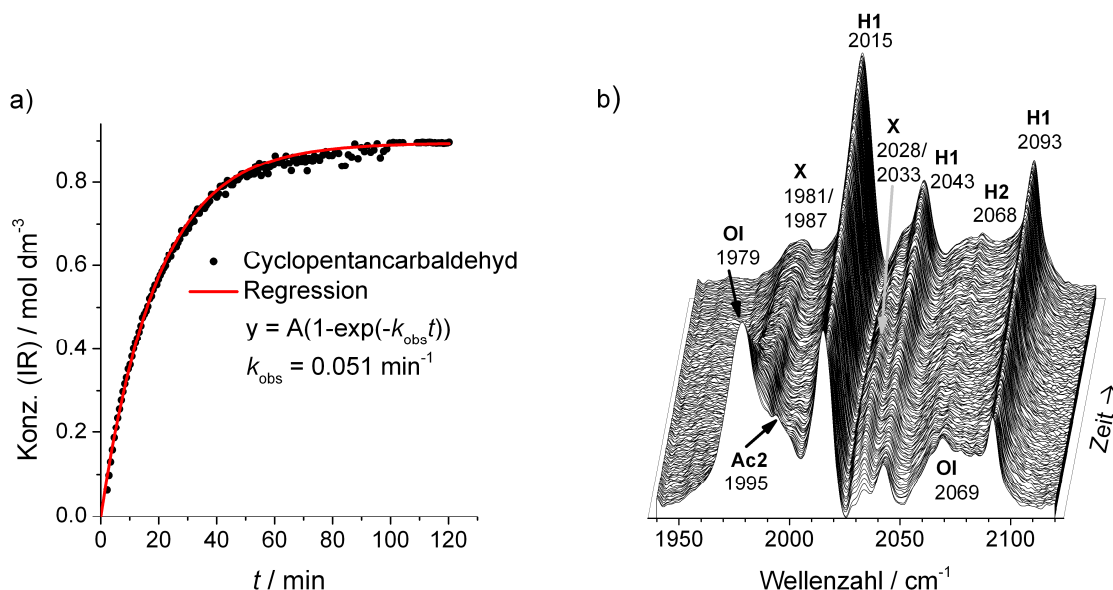


Abbildung 4.4 Hydroformylierung von Cyclopenten. Reaktionsbedingungen: $\theta = 70^\circ \text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9 \text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, Katalysator: $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$), Lösungsmittel: *n*-Hexan. a) Konzentrations-Zeit-Profil für Cyclopentancarbaldehyd. b) IR-Spektren im Verlauf der gesamten Reaktion. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan und Dodecan unter gleichen Bedingungen.

Das Konzentrationsprofil von Cyclopentancarbaldehyd lässt sich nach einem integrierten Zeitgesetz erster Ordnung bezüglich des Olefins auswerten, siehe Abbildung 4.4a. Aus den IR-Spektren in Abbildung 4.4b lässt sich entnehmen, dass der geringe Anteil an vermeintlichem Acylkomplex in seiner Konzentration relativ schnell abnimmt, und sich interessanterweise eine unbekannte Spezies (mit X indiziert) mit Beiträgen bei $1981/1987$ und $2028/2033 \text{ cm}^{-1}$ bildet. Diese Beiträge treten in Form von zwei Doppelbanden auf. Mit zunehmendem Umsatz nimmt die Konzentration dieses Carbonylkomplexes zugunsten der Rückbildung des Hydridokomplexes wieder ab. Allerdings liegt ein gewisser Anteil auch dann noch vor, wenn der Umsatz nach GC-Analytik praktisch vollständig ist. Eine Zerlegung durch PCD war schwierig u. a. wegen der geringen Konzentration an Acylkomplex. Für eine detailliertere Untersuchung dieses Verhaltens wurde der Versuch bei 30°C wiederholt.

4.3.2 Hydroformylierung von Cyclopenten bei 30 °C

Nach abgeschlossener Präformierung des Hydridokomplexes wurden erneut innerhalb eines kurzen Zeitfensters nach Reaktionsstart mittels Schnell-Scan-Technik IR-Spektren aufgenommen, siehe Abbildung 4.5.

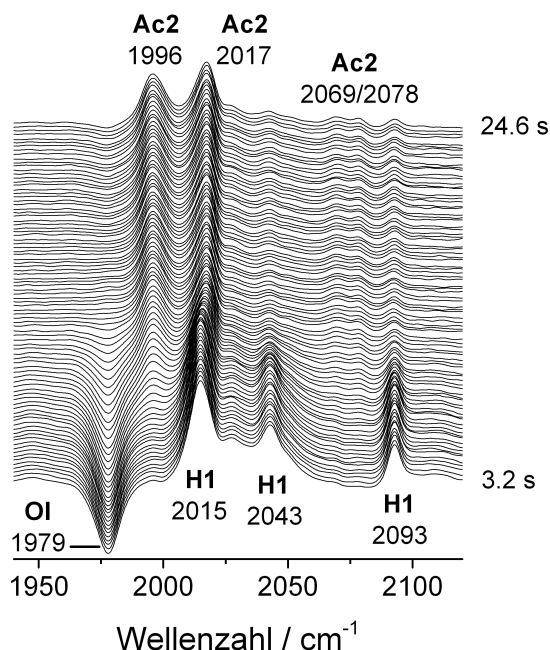


Abbildung 4.5 Hydroformylierung von Cyclopenten. IR-Spektren zwischen 3,2 und 24,6 Sekunden nach Reaktionsstart mittels Schnell-Scan-Technik. Reaktionsbedingungen: $\theta = 30\text{ °C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Ol}] = 0,9\text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, Lösungsmittel: *n*-Hexan, Katalysator: $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$). Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan und Cyclopenten unter identischen Bedingungen.

In der Tat scheint die Bildung des Acylkomplexes **Ac2** bei dieser Reaktionstemperatur begünstigt zu sein. Dieser ist die dominierende Spezies nach diesem Zeitfenster, vergleiche mit Abbildung 4.3 für 70 °C. Es wird damit die Vermutung bestätigt, dass es sich um den Acylkomplex handelt. Außerdem trifft die in 4.3.1 geäußerte Annahme, dass die CO-Schwingungsbeiträge des Komplexes **Ac2** ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1996, 2017, 2069, 2078\text{ cm}^{-1}$) nahezu identisch sein sollten wie derer des Komplexes **Ac1** (Olefin: 3,3-Dimethyl-1-buten, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1995, 2019, 2072, 2079\text{ cm}^{-1}$) zu. In der Abbildung 4.6 ist das Konzentrationsprofil des chemoselektiv gebildeten Produkts Cyclopentan-carbaldehyd und die zugehörigen IR-Spektren zwischen 1940 und 2120 cm^{-1} während der gesamten Reaktion gezeigt. Bei Betrachtung des Konzentrationsprofils deutet der Verlauf eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Olefins an. Weiter unten wird ausgeführt, dass dies nicht zutrifft. Der Spektrenserie in Abbildung 4.6b kann entnommen werden, dass das Verhalten der Katalysatorspezies im Vergleich zur Reaktion bei 70 °C qualitativ analog ist. Der Acylkomplex nimmt in seiner Konzentration rasch ab, es bildet sich die unbekannte Spezies **X** und erst bei relativ hohen Umsätzen nimmt die Konzentration an **X** bei gleichzeitiger Rückbildung des Hydridokomplexes ab. Trotz des nach GC-Analytik erfolgten vollständigen Umsatzes, liegt die Spezies **X** noch zu gewissen Anteilen vor.

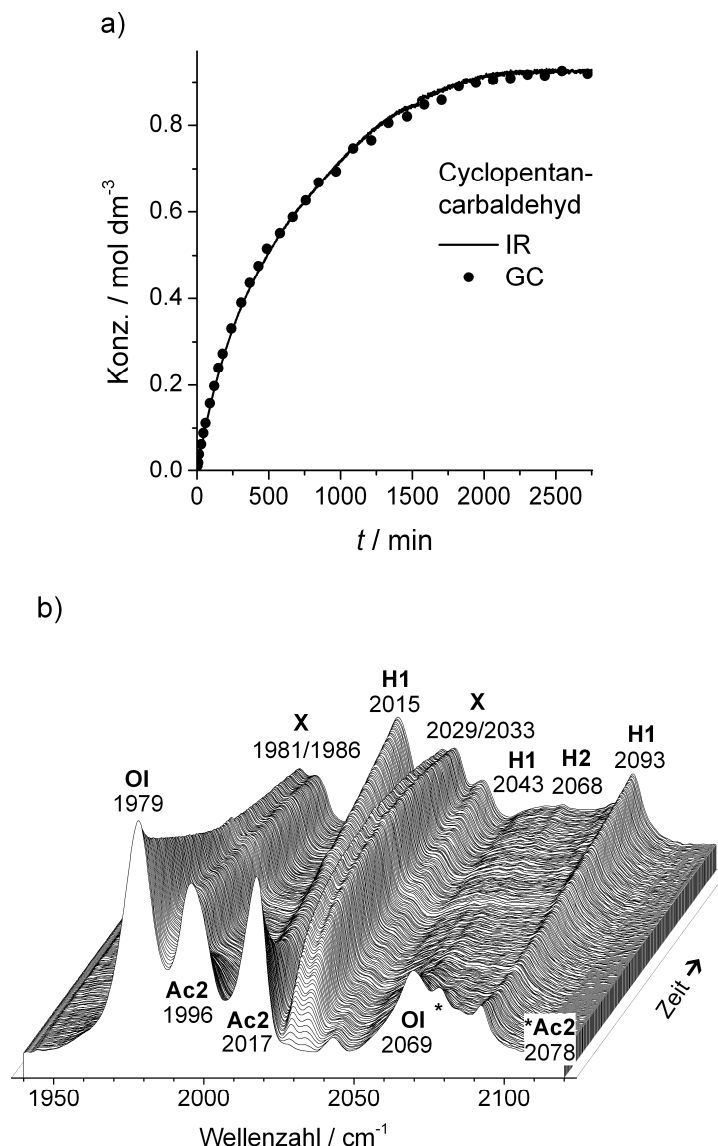


Abbildung 4.6 Hydroformylierung von Cyclopenten bei 30 °C. Reaktionsbedingungen: $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20$ bar, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}$ M, $[\text{OI}] = 0,9$ M, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, Lösungsmittel: *n*-Hexan, Katalysator: $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$). a) Konzentrationsprofil für Cyclopentancarbaldehyd mittels GC- und IR-Analytik. b) IR-Spektren im Verlauf der Reaktion. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan unter identischen Bedingungen.

Die Spektrenserie aus Abbildung 4.6b wurde mit dem Software-Paket PCD in die Komponentenspektren und Konzentrationsprofile zerlegt. Das Ergebnis dieser Zerlegung ist in der nachfolgenden Abbildung 4.7 gezeigt. Neben den bekannten Spektren für den Hydrido- und Acylkomplex wurde das Spektrum für das Olefin und jenes für die unbekannte Spezies extrahiert. Interessant ist das Vorliegen der bereits erwähnten zwei Doppelbanden bei 1981/1986 und 2029/2033 cm^{-1} für das Spektrum der Spezies X. Die Konzentrationsprofile der Komponenten unterstützen die obige Beschreibung. Mit der raschen Abnahme der Acylkomplexkonzentration wächst die Konzentration an X, welche dann langsam abnimmt. Der Hydridokomplex liegt neben beiden Komplexen vor. Seine Konzentration nimmt ebenfalls während der Bildung der Komponente X ab und steigt im Zuge der Abnahme an [X] erneut an.

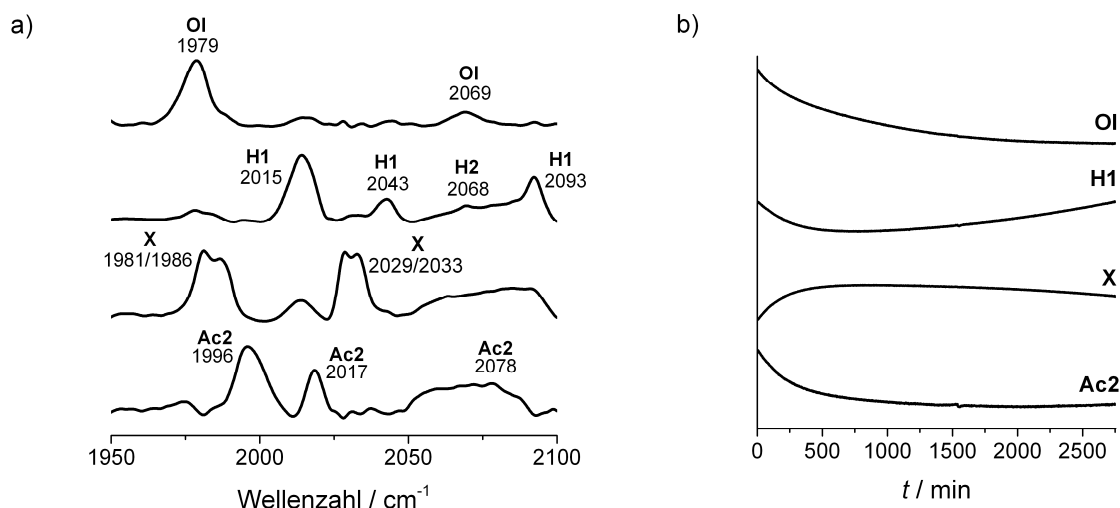


Abbildung 4.7 Hydroformylierung von Cyclopenten bei 30 °C unter Einsatz des Katalysatorsystems $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$). a) Komponentenspektren aus der PCD-Analyse von der entsprechenden Spektrenserie. Artefakt im Spektrum von **X** bei 2015 cm^{-1} von **H1**. b) Qualitative Konzentrationsprofile der extrahierten Komponenten.

Bei der Suche nach Infrarot-Spektren mit ähnlicher Charakteristik des Spektrums für die unbekannte Spezies wurden Parallelen zu Spektren von Dicarboxylkomplexen des Molybdäns mit η^3 -Enylliganden gefunden.^[197] Die Isomerie, die durch einen hypothetischen Cyclopentenylliganden hervorgerufen werden kann, könnte ein solches Spektrum mit zwei Doppelbanden erklären. Natürlich ist diese Vermutung hoch spekulativ, erfordert doch die Bildung eines Cyclopentenylkomplexes eine Dehydrierung in Gegenwart von Wasserstoff. Es wurde durch eine Variation des Wasserstoffpartialdrucks auch kein signifikanter Einfluss auf den Anteil der unbekannten Spezies festgestellt. Die Spektrenfolgen zu dieser Versuchsreihe sind im Anhang 9.18 abgebildet. So kann nur die Charakterisierung dieser Spezies durch andere Experimente und Methoden bei der Frage zur Struktur dieser Spezies weiterhelfen. Dazu böte sich theoretisch die Umsetzung des Hydridokomplexes mit Cyclopentadien an, welche direkt einen Cyclopentenylkomplex liefern sollte. In anderen Arbeiten wurde aber festgestellt, dass relativ schnell aus Cyclopentadien Dicyclopentadien entsteht, und letzteres ausschließlich hydroformyliert wird.^[196,198] Spektroskopische Daten gibt es dazu leider nicht. Andere spektroskopische Methoden und darunter insbesondere die NMR-Spektroskopie sollten ergänzende Information zu dieser Spezies liefern können.

Es wird im Folgenden gezeigt, wie sich die für die Intermediate gefundenen Besonderheiten auf die Kinetik auswirken. Das Konzentrationsprofil für das Produkt Cyclopentancarbaldehyd aus der Messung bei Standardbedingungen lässt sich weder nach einem einfachen integrierten Zeitgesetz für eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Substrats noch nach der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung auswerten. Die Abbildung 4.8a zeigt beispielhaft die entsprechende Anpassungskurve für das Modell einer ersten Ordnung. Es ist ersichtlich, dass nur eine bedingte Übereinstimmung mit dem experimentellen Verlauf gegeben ist. Das Ergebnis für das Modell einer Michaelis-Menten-Kinetik zeigt eine nahezu identische Anpassungskurve wie sie für das Modell einer ersten Ordnung gefunden wurde. Das ist möglich, weil die Michaelis-Menten-Gleichung in ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung übergeht, wenn $K_m \gg [\text{S}]$. Die bestimmte K_m -Konstante beträgt 1,5 mol dm^{-3} und ist damit zur Startkonzentration an Substrat mit 0,9 mol dm^{-3} zwar nicht

deutlich größer, aber mit steigendem Umsatzgrad wird die Bedingung zunehmend erfüllt. Die Anpassungskurve auf Basis der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung kann in der Abbildung 9.39a im Anhang 9.18 angesehen werden. Die schwachen aber charakteristischen Abweichungen zwischen den Messdaten und den angepassten Kurven lassen sich auch durch den Vergleich der Geschwindigkeitsprofile (über die ersten Ableitungen) darstellen, siehe Abbildung 4.8b. Für das Geschwindigkeitsprofil unter Verwendung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung siehe Abbildung 9.39b im Anhang 9.18.

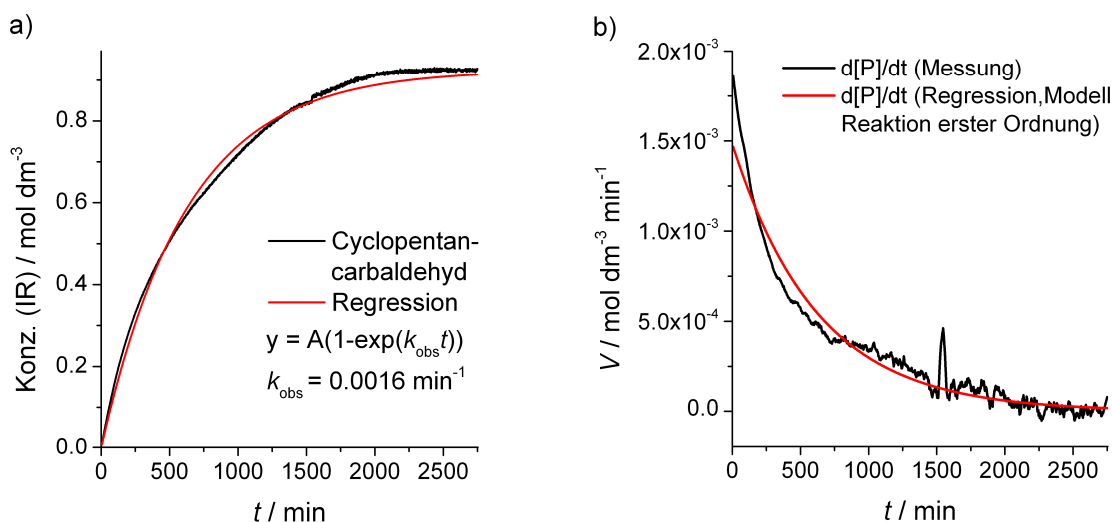


Abbildung 4.8 a) Vergleich zwischen gemessenem Konzentrationsprofil von Cyclopentancarbaldehyd und dem Regressionsergebnis unter Anwendung des integrierten Zeitgesetzes einer ersten Ordnung. b) Geschwindigkeitsprofile aufgetragen gegen die Zeit: Vergleich zwischen Messung und Regression (integriertes Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung). Die Bildung der ersten Ableitung für die Mess- und Regressionsdaten erfolgte nach numerischer Interpolation.

Eine weitere Möglichkeit, die Abweichung zu den diskutierten kinetischen Modellen graphisch darzulegen, ist die Auftragung der Produktbildungsgeschwindigkeit gegen die Restsubstratkonzentration. Für eine erste Ordnung sollte eine lineare Beziehung zwischen beiden Größen resultieren. Für einen Zusammenhang, der durch die Michaelis-Menten-Gleichung ausgedrückt wird, erwartet man einen hyperbolischen Verlauf, siehe Abbildung 1.1 im Abschnitt 1.3. Der Abbildung 4.9 kann entnommen werden, dass ein untypischer Zusammenhang zwischen der Produktbildungsgeschwindigkeit und der Restsubstratkonzentration existiert. Die Produktbildungsgeschwindigkeit steigt nichtlinear mit der Substratkonzentration an. Dieses Verhalten bestätigt, dass das Auftreten der unbekannten Spezies einen Einfluss auf die Kinetik der Produktbildung hat.

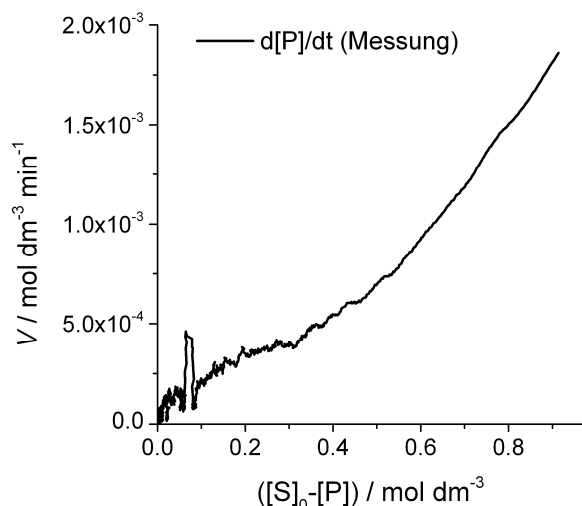


Abbildung 4.9 Produktbildungsgeschwindigkeit aufgetragen gegen die Restsubstratkonzentration für die Hydroformylierung von Cyclopenten bei 30 °C in *n*-Hexan.

Als weitere Einflussgröße auf die Kinetik wurde der Wasserstoffpartialdruck untersucht. Bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen wurde dieser zwischen 5 und 38,5 bar variiert. Wie in Abbildung 4.10 gezeigt, ist eine signifikante Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck gefunden worden. Die bestimmte Teilordnung betrug 0,73.

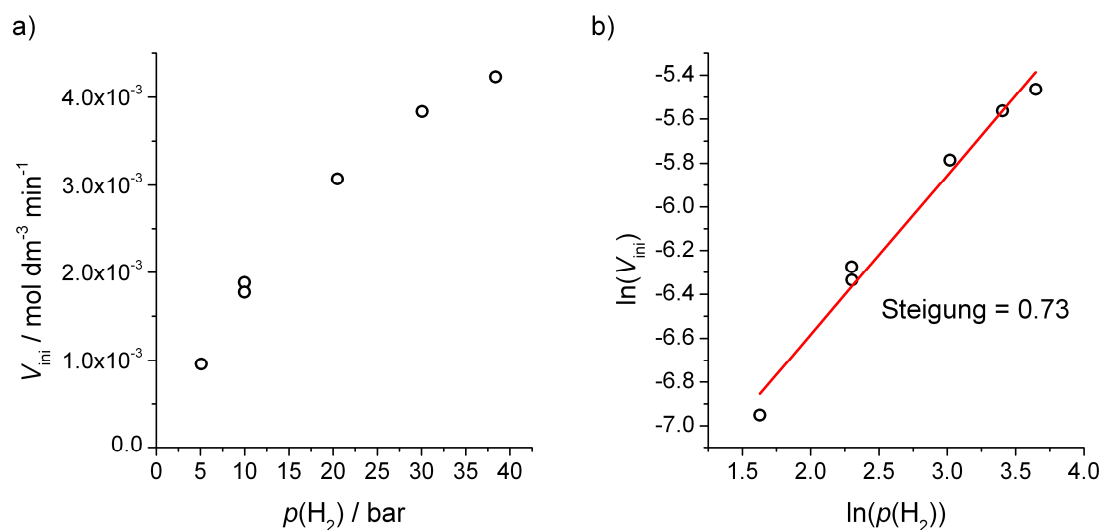


Abbildung 4.10 Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Anfangsgeschwindigkeit für die Hydroformylierung von Cyclopenten bei 30 °C in *n*-Hexan. a) Auftragung der ermittelten Anfangsgeschwindigkeiten gegen den Wasserstoffpartialdruck. b) Bestimmung der Teilordnung bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks. (Für $p(\text{H}_2) = 10$ bar wurde ein Wiederholungsversuch durchgeführt).

Die gefundenen Ergebnisse zur Hydroformylierung des Cyclopentens unterscheiden sich deutlich zum kinetischen Verhalten des *cis*-Cyclooctens bei Einsatz des gleichen Katalysatorsystems [$\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}$] ($\text{L} = \text{TDTBPP}$). Zunächst ist die größere Reaktivität zu erwähnen, für die Reaktions-temperatur 70 °C weist Cyclopenten im Vergleich zum Cycloocten eine etwa 12-fach höhere Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung auf. Die Besonderheiten bezüglich der Intermediate konnten bei 30 °C gut studiert werden; sie wurden auch bei 70 °C beobachtet, allerdings in weniger ausgeprägter Form. Anfänglich bildete sich zu signifikanten Anteilen der Acylkomplex, was isoliert

betrachtet für ein Zwischenregime einer Sättigungskinetik sprechen würde. Auch die Teilordnung von 0,73 bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks auf Basis der Anfangsgeschwindigkeiten indiziert, dass die Hydrogenolyse in der effektiven Geschwindigkeitskontrolle einen signifikanten Anteil hat.ⁱ Allerdings modifiziert die Bildung des unbekannten Intermediats die Kinetik und eine entsprechende Einordnung zu einem Kinetik-Typ ist nicht möglich. Insbesondere die gefundene nichtlineare Beziehung zwischen der Produktbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Substratkonzentration zeigt, dass ein komplexes Verhalten vorliegt. Dies erfordert zunächst eine genaue Charakterisierung der neuen Spezies als Ausgangspunkt für eine kinetische Beschreibung.

4.4 Zusammenfassung

Die Hydroformylierung von *cis*-Cycloocten und Cyclopenten wurde vergleichend unter Verwendung eines Monophosphit-modifizierten Carbonylhydridrhodiumkomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$) als Katalysator untersucht. Solche Cycloolefine erlauben das Studium der Hydroformylierung von internen Doppelbindungen.

Das kinetische Verhalten von *cis*-Cycloocten kennzeichnet sich durch eine Teilordnung von eins bezüglich des Substrats, begleitet durch die spektroskopische Beobachtung des Hydridokomplexes als einzigem „Resting State“ während der gesamten Reaktion. Bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks wurde eine Teilordnung von 0,4 gefunden. Diese Befunde stimmen mit denen aus vergleichbaren Arbeiten zur Hydroformylierung von Cyclohexen überein.^[50,136] Auf Basis dieser Resultate wurde ein Bezug zur Michaelis-Menten-Typ-Kinetik hergestellt. Dabei ist der Grenzfall betrachtet worden, für den die Michaelis-Konstante viel größer ist als die Substratkonzentration. Die Teilordnung von 0,4 bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks ist ein Beleg dafür, dass das vorgelagerte Gleichgewicht zum Substrat-Komplex nicht eingestellt ist.

Die Ergebnisse für Cyclopenten lassen auf ein komplexes kinetisches Verhalten schließen. Mit Bezug auf die Frage, ob für das bekanntermaßen reaktivere Cyclopenten sogar ein Zwischenregime einer Sättigungskinetik nachweisbar ist, konnte zwar festgestellt werden, dass eine Formierung des entsprechenden Acylkomplexes bei geringen Umsätzen zu signifikanten Anteilen erfolgt, doch die Bildung eines unbekannten Intermediats beeinflusst die Kinetik derart, dass keine weiteren Schlussfolgerungen gezogen werden können. Erst die vollständige Charakterisierung dieser Spezies bildet die Basis für eine sinnvolle kinetische Modellierung.

ⁱ Das Geschriebene setzt voraus, dass der geringe Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Population des unbekannten Intermediats nicht den positiven Effekt auf die Geschwindigkeit verursacht.

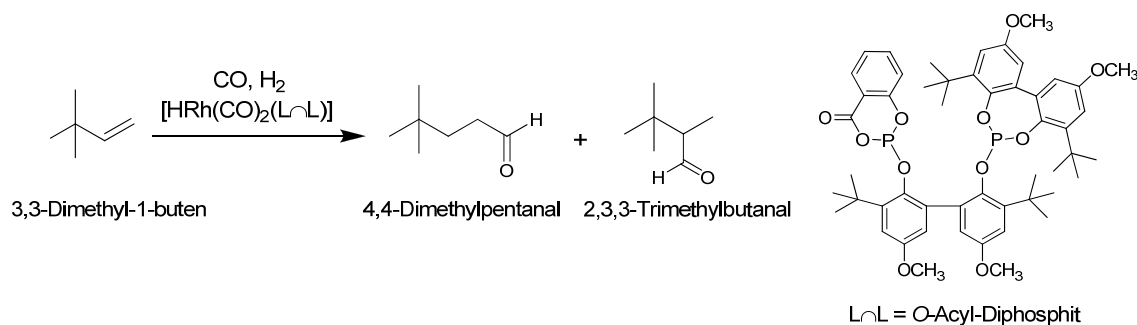
5 Rh-Diphosphit, terminales Olefin

5.1 Einführung

Ein großer Vorteil bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Monophosphite in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung im Vergleich zum Triphenylphosphan ist das Erreichen höherer Reaktionsgeschwindigkeiten.^[50,130,142] Allerdings werden in der Regel auch niedrigere *n*-Selektivitäten erzielt. Mit den Arbeiten von Bryant et al. Ende der achtziger Jahre wurden Diphosphite als neue Ligandklasse für die Hydroformylierung eingeführt, deren Katalysatoren in vielen Fällen sehr hohe Selektivitäten zum linearen Produkt liefern und trotzdem aktiver sind als Triphenylphosphan-modifizierte Systeme.^[137,199-201] Der Einsatz von Diphosphiten in der industriellen Hydroformylierung besitzt wirtschaftliche Relevanz.^[7,8]

In bisherigen Untersuchungen zur Kinetik der Hydroformylierung terminaler Olefine mit Katalysatorsystemen vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ ($\text{L}\wedge\text{L}$ = Diphosphit) wurde für typische Reaktionsbedingungen meist folgendes kinetisches Verhalten beobachtet.^[137] Bezüglich des Substrats fand man eine erste Ordnung, die einherging mit der spektroskopischen Beobachtung des Hydridokomplexes als einzigem „Resting State“. Bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks wurde eine niedrige gebrochene Reaktionsordnung von gefunden. Damit deckt sich dieses Verhalten mit dem, welches im vorigen Kapitel 4 für *cis*-Cycloocten mit $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = TDTBPP) und für vergleichbare Reaktionssysteme gefunden wurde.^[50,136] In der Einleitung ist dieser Typus als Grenzfall 1 bezeichnet worden, vergleiche mit Schema 1.7 im Abschnitt 1.3. Interpretieren lassen sich diese Befunde mit der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die ersten Schritte im Katalysezyklus bestimmt wird. Wie bereits im Kapitel 4 erläutert, wurde in der Literatur für die Hydroformylierung von 1-Octen mit einem Katalysator $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ ($\text{L}\wedge\text{L}$ = Diphosphan) gezeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht lokalisierbar bezogen auf einen Elementarschritt ist, sondern dass dieser die CO-Dissoziation und die Olefinkoordination einschließt und in der Olefininsertion mündet. Jeder der drei Einzelschritte trägt zur kritischen Gesamtenergiebarriere bei.^[134]

Das Ziel der Untersuchungen, deren Ergebnisse nachfolgend präsentiert werden, ist es, kinetische Aspekte in Ergänzung zu bisherigen Ergebnissen bezüglich der Hydroformylierung von terminalen Olefinen unter Verwendung von Hydridokomplexen mit koordinierten Diphosphiten zu betrachten. Dabei soll ein Bezug zur Michaelis-Menten-Typ-Kinetik hergestellt und die Abhängigkeit der Produktbildungsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration untersucht werden. Teile dieser Arbeit konnten bereits publiziert werden.^[98] Untersuchungsgegenstand für dieses Kapitel ist die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten mit einem Katalysatorsystem vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ wobei $\text{L}\wedge\text{L}$ ein literaturbekanntes *O*-Acyl-Diphosphit ist, siehe Schema 5.1.^[202,203]



Schema 5.1 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten und Struktur des *O*-Acyl-Diphosphits.

Die angewandten Reaktionsparameter, der in diesem Kapitel vorgestellten Versuche, basieren auf den in Kapitel 3 eingeführten Standardbedingungen (Tabelle 3.1). Abweichungen von diesen sind an den relevanten Stellen genannt.

5.2 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten

5.2.1 Präformierung des Hydridokomplexes

Die Umsetzung des in Lösung befindlichen Präkatalysators $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ **P1** mit vier Äquivalenten *O*-Acyl-Diphosphit ergab spontan $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{L-L})]$. Nach Temperierung auf 70 °C und anschließender Beaufschlagung mit Synthesegas $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20$ bar erhielt man **P1** ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2015, 2083 \text{ cm}^{-1}$) zu signifikanten Anteilen zurück, siehe Abbildung 5.1. Anschließend erfolgte die Umsetzung zum pentakoordinierten Hydridokomplex $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L-L})]$ **H3** ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2004, 2042 \text{ cm}^{-1}$) innerhalb von ca. 15 Minuten.

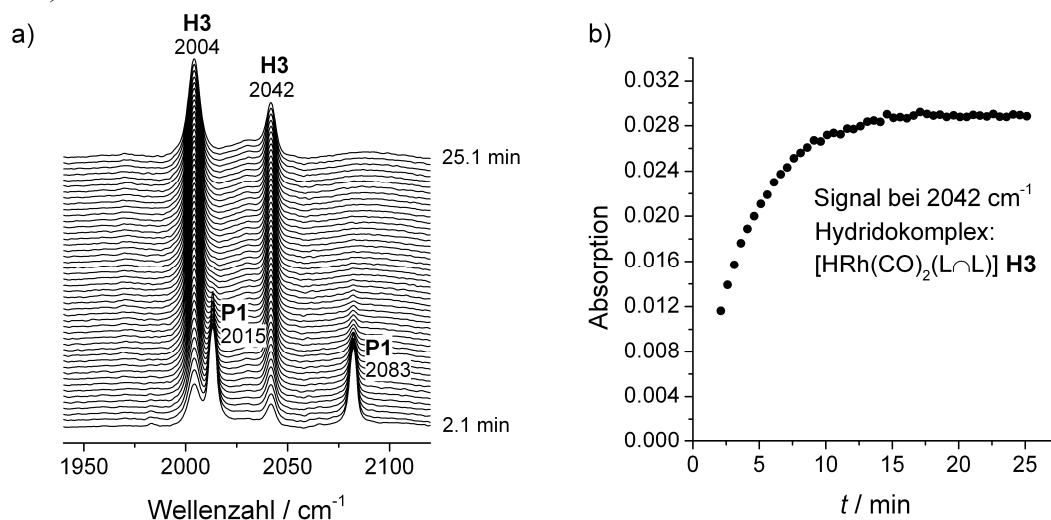


Abbildung 5.1 Präformierung des Hydridokomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L-L})]$ **H3** ausgehend von einer Lösung aus $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ **P1** und (L-L) in Cyclohexan bei 70 °C und $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20$ bar. Hintergrundspektrum: Cyclohexan und Isooctan als GC-Standard bei identischen Bedingungen. a) Spektrenfolge während der Präformierungsphase. b) Zeitlicher Verlauf der Absorption bei 2042 cm^{-1} als Referenzwellenzahl von **H3**.

Untersuchungen zur Koordination des Liganden im Hydridokomplex **H3** wurden bereits von Selent et al. via in situ NMR-Spektroskopie durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass der Ligand äquatorial-axial koordiniert und die Acyleinheit des Liganden in äquatorialer Position angeordnet ist.^[203] Des Weiteren stehen die IR-spektroskopischen Befunde und damit die Zuordnung des IR-Spektrums zum *e,a*-Komplex im Einklang mit publizierten Bandenlagen von Carbonylschwingungen anderer

Komplexe des Typs e,a -[HRh(CO)₂(Diphosphit)], die bei 1990 und 2030 cm⁻¹ liegen.^[137,180,181] Der Shift zu höheren Wellenzahlen zwischen 12 und 14 cm⁻¹ kann durch die geringere σ -Basizität des Liganden aufgrund der enthaltenen *O*-Acyl-Gruppierung hervorgerufen werden. Dafür sprechen Untersuchungen an Komplexen vom Typ [(acac)Rh(CO)L] mit L = TDTBPP und einem *O*-Acyl-Phosphit, bei denen ein Shift von 12 cm⁻¹ beobachtet wurde.^[203] Wie im Abschnitt 3.5 gezeigt wurde, können Deuterierungsexperimente und DFT-Rechnungen bei der Zuordnung der Koordination eines bidentat koordinierten Liganden helfen. Darauf wird für diesen Komplex im Abschnitt 5.4 eingegangen. Es sei darauf hingewiesen, dass aufgrund der drei Chiralitätszentren im Liganden Diastereomere erhalten werden. Der Einsatz solcher Ligandmischungen führt zur Bildung diastereomerer Hydridokomplexe, für die man man prinzipiell ein unterschiedliches katalytisches Verhalten erwartet.^[204,205] Für den hier eingesetzten Liganden war eine Diastereomerentrennung nicht möglich. Damit wurden bei den hier vorgestellten Untersuchungen summarische Effekte gemessen.

5.2.2 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 70 °C

Die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten ist unter den angewandten Bedingungen praktisch vollständig regioselektiv zugunsten des linearen Produkts 4,4-Dimethylpentanal. Außerdem fand keine signifikante Hydrierung zum 2,2-Dimethylbutan oder zum 4,4-Dimethylpentanol statt. Die Reaktionsordnung bezüglich des Substrats ist eins, dieses Ergebnis wurde durch die Anpassung des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes einer ersten Ordnung an die Konzentrations-Zeit-Daten bestimmt, siehe Abbildung 5.2a. Im Einklang dazu wird als einziger „Resting State“ der Hydridokomplex spektroskopisch über den gesamten Umsatzbereich beobachtet, siehe Abbildung 5.2b.

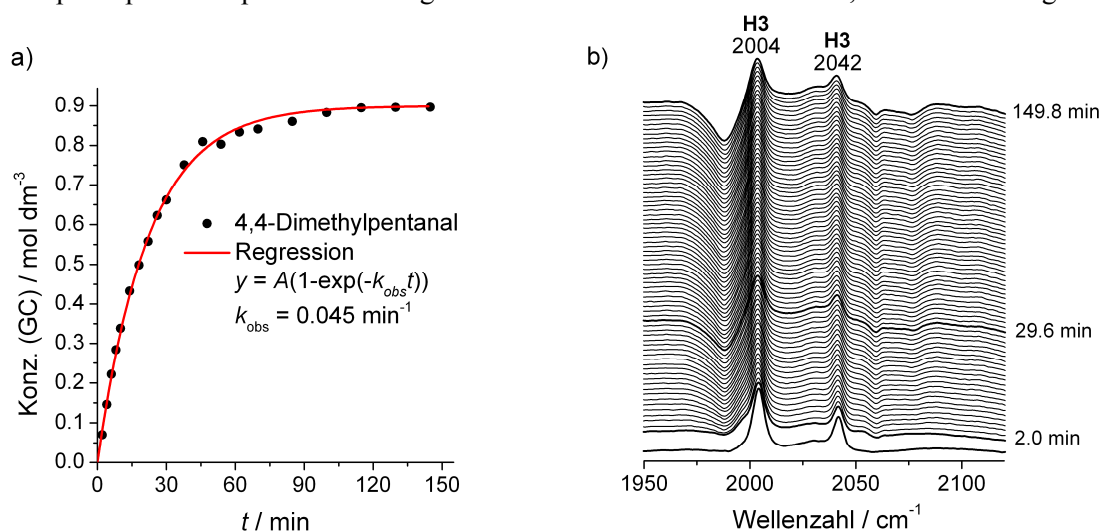


Abbildung 5.2 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten mit [HRh(CO)₂(L∧L)] als Katalysator in Cyclohexan. Reaktionsbedingungen: $\theta = 70 \text{ °C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{L}\wedge\text{L}]/[\text{Rh}] = 4$, $[\text{OI}] = 0,9 \text{ M}$. a) Konzentrations-Zeit-Daten des Produktaldehyds und Regressionsergebnis. b) Serie von IR-Spektren während der gesamten Reaktion; erstes Spektrum: nach der Präformierung. Hintergrundspektrum: Cyclohexan, Isooctan und 3,3-Dimethyl-1-buten.

Zur Bestimmung der Teilordnung in Bezug auf den Wasserstoffpartialdruck wurde dieser zwischen 5 und 38,5 bar variiert. Die für die einzelnen Experimente ermittelten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung sind in der nachfolgenden Abbildung 5.3a in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck dargestellt. Über die Auftragung der logarithmierten Größen und anschließender

linearer Regression konnte für dieses Reaktionssystem eine Teilordnung von 0,12 bestimmt werden, siehe Abbildung 5.3b.

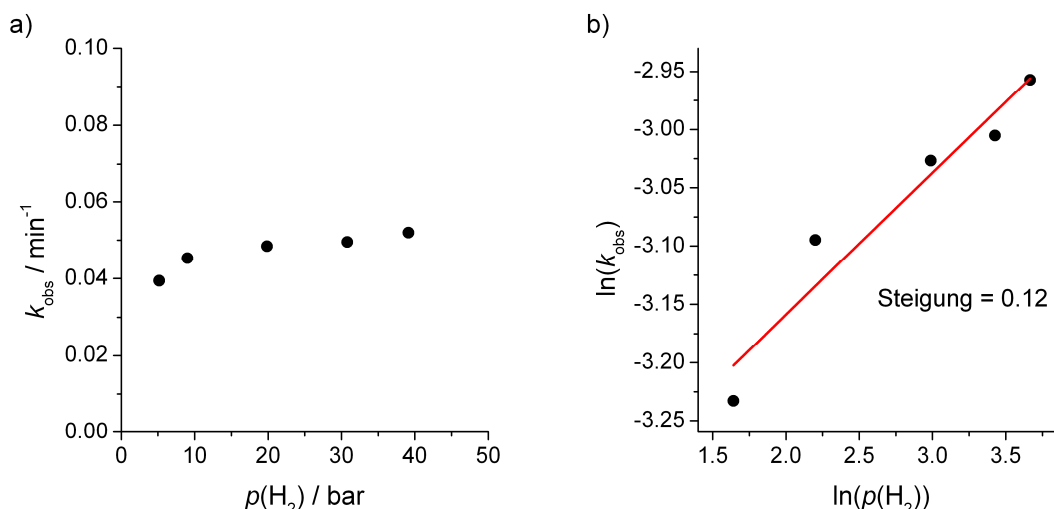


Abbildung 5.3 Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Pseudogeschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten unter Einsatz von $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\cap\text{L})]$ als Katalysator. a) Pseudogeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung versus den Wasserstoffpartialdruck. b) Bestimmung der Teilordnung bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks über die Geradensteigung nach Auftragung der logarithmierten Werte.

Diese Befunde bestätigen die publizierten Ergebnisse für vergleichbare Reaktionssysteme und entsprechen denen, die in dieser Arbeit (Kapitel 4) für die Hydroformylierung von *cis*-Cycloocten mit dem Katalysator $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$) gefunden wurden.^[137] Im Abschnitt 4.2 wurde bereits ausführlich auf Basis einer Michaelis-Menten-Typ-Kinetik gezeigt, dass die hier diskutierten kinetischen Befunde im Einklang stehen mit dem Fall, für den gilt $K_m \gg [\text{S}]$, siehe Gleichung 5.1.

$$V = \frac{V_{\text{sat}}[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \rightarrow \frac{V_{\text{sat}}}{K_m}[\text{S}] = \frac{k_2[\text{H}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2]}[\text{Kat}]_0[\text{S}] \quad 5.1$$

Die erste Ordnung bezüglich des Substrats ist nach Gleichung 5.1 offensichtlich. Die gefundene sehr niedrige Teilordnung bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks lässt sich mit einem großen Wert für $k_2[\text{H}_2]$ im Vergleich zu k_{-1} erklären. Im Grenzfall $k_2[\text{H}_2] \gg k_{-1}$ würde eine Teilordnung von null resultieren. Das experimentelle Ergebnis ist ein klarer Beleg dafür, dass das vorgelagerte Gleichgewicht im Sinne der Michaelis-Menten-Typ-Kinetik nicht eingestellt ist. Denn dafür müsste $k_2[\text{H}_2] \ll k_{-1}$ gelten mit der Folge, dass man experimentell eine Teilordnung von eins in Bezug auf den Wasserstoffpartialdruck finden müsste. Man beachte, dass auch bei der Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten und *cis*-Cycloocten unter Einsatz des Monophosphit-modifizierten Katalysators das vorgelagerte Gleichgewicht nicht eingestellt war. Die Beobachtung des Hydridokomplexes als einzigem „Resting State“ ist ebenfalls durch die Bedingung $K_m \gg [\text{S}]$ erklärbar, siehe hierzu die Ausführungen im Abschnitt 4.2.

5.2.3 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C

Auf Basis der im vorigen Abschnitt 5.2 erhaltenen Ergebnisse mit dem Bezug zur Michaelis-Menten-Typ-Kinetik bestand die Frage, ob man für dieses Reaktionssystem, das durch eine erste

Ordnung bezüglich des Substrats verbunden mit der spektroskopischen Beobachtung des Hydridokomplexes kennzeichnet ist, einen Zwischenbereich einer Sättigungskinetik beobachten kann. Damit wäre auch eine Detektion des entsprechenden Acylkomplexes verknüpft. Als nächster Schritt wurde deshalb ein Experiment unter Standardbedingungen bei 30 °C durchgeführt mit der Frage, ob die Hydrogenolyse möglicherweise stärker temperaturabhängig ist, als die vorgelagerten reversiblen Elementarschritte, so dass eine höhere Population an Acylkomplex resultiert. Letzterer wäre dann möglicherweise spektroskopisch detektierbar. Eine niedrigere Reaktionstemperatur könnte auch eine Olefinkoordination begünstigen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

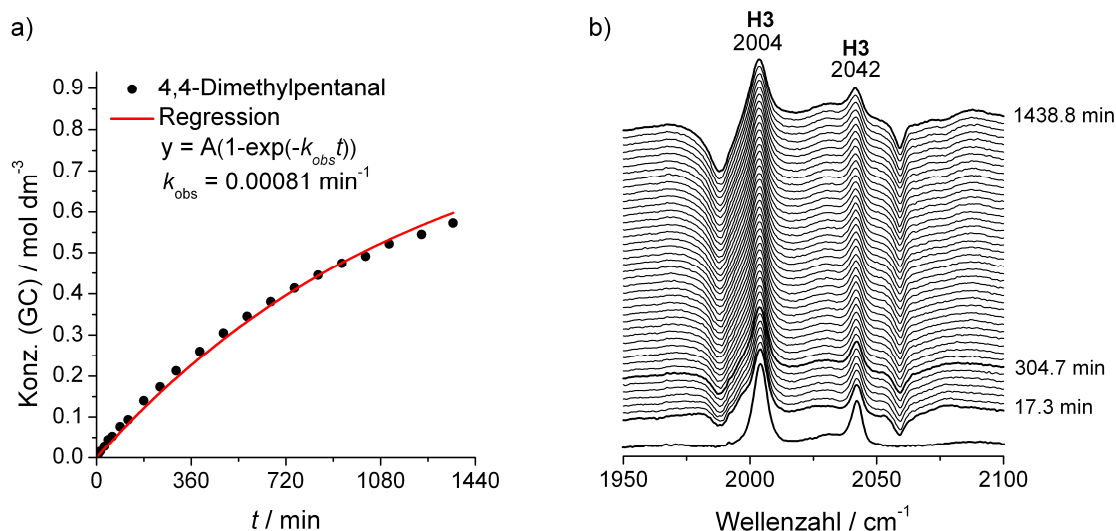


Abbildung 5.4 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C unter Einsatz von $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\text{L})]$. Reaktionsbedingungen: $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20$ bar, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}$ M, $[\text{OI}] = 0,9$ M, $[\text{L}\text{L}]/[\text{Rh}] = 4$, Lösungsmittel: Cyclohexan. a) Konzentrationsprofil des Produktaldehyds und Regressionsergebnis. b) IR-Spektren im Verlauf der Reaktion. Hintergrundspektrum: Cyclohexan, Isooctan und 3,3-Dimethyl-1-buten. Negative Beiträge bei 1988 und 2059 cm^{-1} durch Hintergrundsabstraktion.

Eine Änderung im kinetischen Verhalten ist nicht aufgetreten. Es wird eine erste Ordnung bezüglich des Substrats beobachtet, sowie erneut der Hydridokomplex als einziger „Resting State“ detektiert.

Mit Blick auf die Michaelis-Menten-Gleichung $V = V_{\text{sat}}[\text{S}]/(K_m + [\text{S}])$ ist offensichtlich, dass die Substratkonzentration die Variable darstellt, welche das System in ein Sättigungsregime überführt. Der Effekt sollte bei möglichst hoher Substratkonzentration am ausgeprägtesten sein, weshalb als nächster Schritt ein Experiment mit einem möglichst hohen Verhältnis $[\text{S}]/[\text{Kat}]_0$ geplant wurde. Das wird durch eine Reaktionsführung in reinem Olefin erreicht, also ohne Verwendung eines weiteren Lösungsmittels. Bei der praktischen Umsetzung tritt allerdings das Problem der nicht ausreichend schnellen Präformierung des Hydridokomplexes ausgehend vom Präkatalysator $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ auf. Bei der Reaktionsführung in reinem Olefin laufen die Präformierung, die etwa 30 Minuten in Anspruch nimmt, und die Hydroformylierung parallel ab. Dadurch würde das kinetische Ergebnis beeinflusst werden. Um dieses Problem zu umgehen, wurde als Präkatalysator ein Rh^0 -Dimer vom Typ $[\mu-(\text{CO})\text{Rh}(\text{L}\text{L})]_2$ eingesetzt. Es war aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen bekannt, dass die Präformierung des entsprechenden Hydridokomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\text{L})]$ vom Rh^0 -Dimer ausgehend innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist und sich dieser Präkatalysator damit für die Untersuchung der Hydroformylierung in reinem Olefin eignet. Dieser Befund wurde mittels der in situ IR-Spektroskopie noch einmal bestätigt. Die nächste

Abbildung 5.5 zeigt die Bildung des Hydridokomplexes aus der Umsetzung des Dimers mit 20 bar Synthesegas und drei weiteren Äquivalenten Diphosphitligand pro Rhodium.

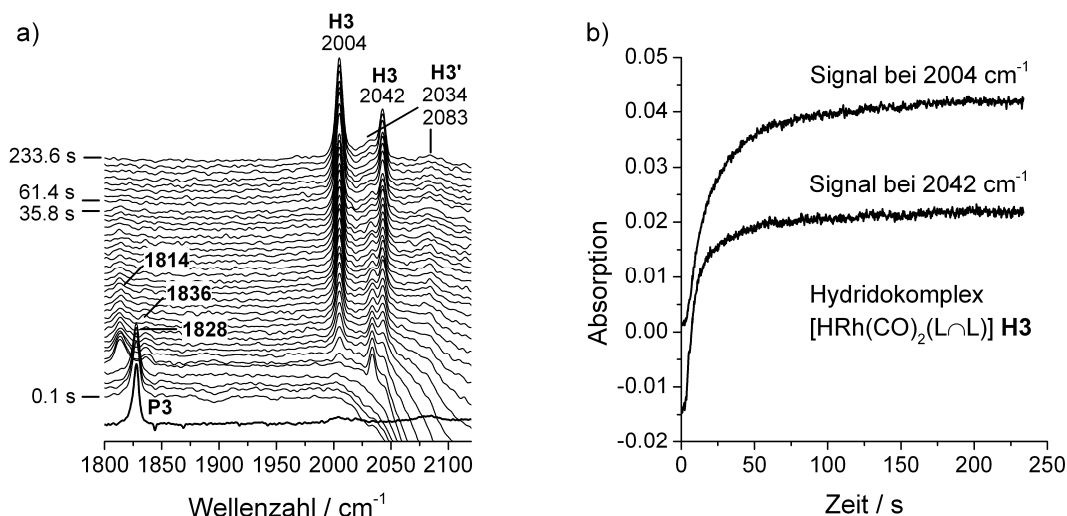


Abbildung 5.5 Präformierung von $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\cap\text{L})]$ **H3** aus $[\mu-(\text{CO})\text{Rh}(\text{L}\cap\text{L})]_2$ **P3** bei 30 °C in *n*-Hexan. a) Spektrenserie zwischen Reaktionsstart und 233,6 s mittels Schnell-Scan-Messung. b) Zeitliche Verläufe der Absorptionswerte bei 2004 und 2042 cm^{-1} für **H3**. $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20$ bar, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}$ M, $[\text{L}\cap\text{L}]/[\text{Rh}] = 4$.

Das erste Spektrum in Abbildung 5.5a zeigt den Schwingungsbeitrag von $[\mu-(\text{CO})\text{Rh}(\text{L}\cap\text{L})]_2$ **P3** bei 1828 cm^{-1} vor der Beaufschlagung mit Synthesegas. Danach entsteht zunächst ein Komplex mit $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1814, 1836$ und 2034 cm^{-1} , der zugunsten der Bildung des Hydridokomplexes **H3** mit $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2004, 2042 \text{ cm}^{-1}$ abreagiert. Daneben werden zwei Banden bei 2034 und 2083 cm^{-1} beobachtet (**H3'**), die wahrscheinlich dem Konfigurationsisomer mit *e,e*-Konfiguration des Diphosphits zugeordnet werden können.^{i[206]} Eine andere Darstellung der Daten (siehe Abbildung 9.40 im Anhang 9.19) zeigt die Bande bei 2083 cm^{-1} deutlicher. Die Bildung des Hydridokomplexes ist nach spätestens 75 Sekunden abgeschlossen, siehe Abbildung 5.5b, und ist damit im Vergleich zur Kinetik der Hydroformylierung unter den entsprechenden Bedingungen vernachlässigbar.

Für das Experiment in reinem Olefin wurde eine etwa achtfache Olefinkonzentration von 7,05 mol dm^{-3} erreicht und damit ein Substrat/Rhodium-Verhältnis von etwa 23000. Das Produktkonzentrations-Zeit-Profil lässt nun tatsächlich auf einen Zwischenbereich einer Sättigungskinetik schließen, da der Bereich geringeren Umsatzes eher auf einen linearen Verlauf hindeutet, siehe Abbildung 5.6a. Bei höheren Umsätzen geht das Konzentrations-Zeit-Profil dann in einen hyperbolischen Verlauf über. Es wurde eine durchschnittliche Produktbildungsgeschwindigkeit im Umsatzbereich zwischen Reaktionsstart und 22,6 % (eher linearer Bereich) von $5,34 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ermittelt. Im Bereich geringer Olefinumsätze konnte ein neuer Carbonylkomplex detektiert werden (Abbildung 5.6b). Die Carbonylbanden der beobachteten Spezies bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1997$ und 2054 cm^{-1} unterscheiden sich signifikant von denen des Hydridokomplexes **H3** mit $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1999$ (2004) und 2039 (2042) cm^{-1} . Die Wellenzahlen in Klammern entsprechen denen für die Reaktion in Cyclohexan.

ⁱ Diese Vermutung basiert auf Ergebnissen aus DFT-Rechnungen, die weiter unten vorgestellt werden und auf spektroskopischen Daten aus der Arbeit [206] von van der Veen et al. zu Diphosphan-modifizierten Hydridokomplexen, in der die Anteile an *e,e*- und *e,a*-Isomer systematisch variiert werden konnten. Die relativen Lagen der Carbonylbanden für die beiden isomeren Komplexe verhalten sich sehr ähnlich wie in diesem Fall.

Der Shift in den Wellenzahlen kann der unterschiedlichen Lösungsumgebung zugeordnet werden.^[207] Diese neue Komponente scheint bei geringen Umsätzen zu dominieren, die Banden des Hydridokomplexes sind allerdings daneben detektierbar. Mit fortschreitendem Umsatz nehmen die Banden der neuen Komponente ab, während die des Hydridokomplexes zunehmen. Dieses Verhalten ist mit den Änderungen im Produktkonzentrationsprofil gut korrelierbar. Nach ca. 24 h ist der Hydridokomplex die dominierende Spezies. Wie weiter unten bestätigt wird, handelt es sich bei der neuen Komponente tatsächlich um den entsprechenden Acylkomplex. Die Hintergrundsubtraktion war in diesem Fall durch die starken Änderungen in den Konzentrationsverhältnissen bezüglich Olefin und Aldehyd besonders schwierig. Eine detaillierte Auswertung mittels PCD war deshalb, ebenso wie die quantitative Auswertung der IR-Spektren mit Ziel der Beschreibung der Konzentrationsprofile der organischen Komponenten nicht möglich.

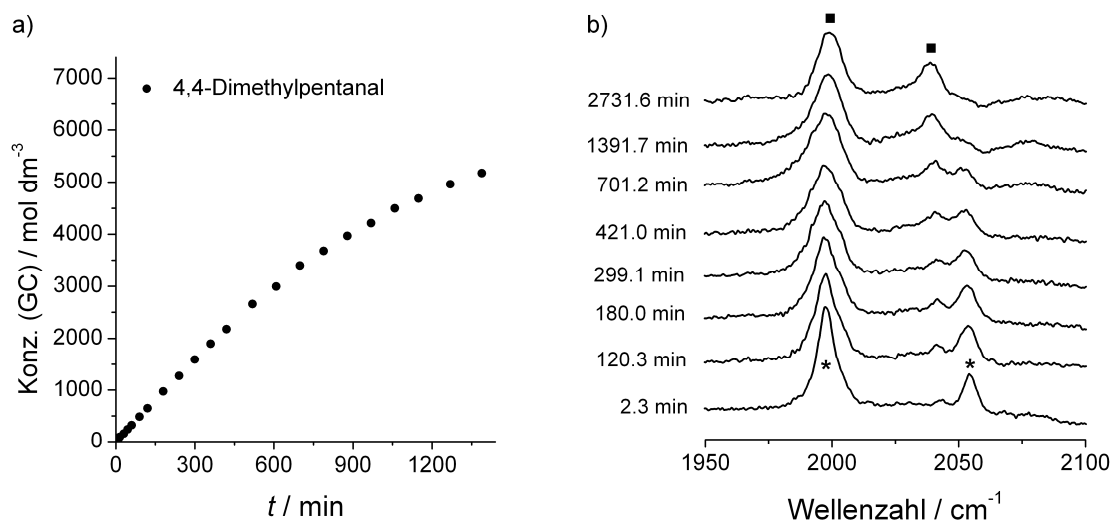


Abbildung 5.6 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten ohne weiteres Lösungsmittel bei 30 °C in Gegenwart des Hydridokomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\text{L})]$. Reaktionsbedingungen: $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20$ bar, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}$ M, $[\text{OI}] = 7,05$ M, $[\text{L}\text{L}]/[\text{Rh}] = 4$, GC-Standard: Isooctan. a) Konzentrationsprofil via GC-Analytik. b) IR-Spektren während der Reaktion * = Acylkomplex $[(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}\text{L})]$ $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1997, 2054 \text{ cm}^{-1}$ und ■ = Hydridokomplex $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\text{L})]$ $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1999, 2039 \text{ cm}^{-1}$.

Diese experimentellen Ergebnisse lassen sich am besten damit erklären, dass der Einsatz der höheren Substratkonzentration das Reaktionssystem in ein Zwischenregime einer Sättigungskinetik führt, resultierend in einer Erhöhung der Population an Acylkomplex und dem gezeigten kinetischen Verhalten. In diesem Zusammenhang ist folgende Grenzwertbetrachtung mit Bezug auf die Geschwindigkeitskontrolle interessant. Im Abschnitt 5.2.2 wurde gezeigt, dass für das untersuchte Reaktionssystem unter der Bedingung $K_m \gg [\text{S}]$ die Geschwindigkeit nahezu durch die Geschwindigkeitskonstante k_1 bestimmt wird, weil angenommen werden muss, dass $k_2[\text{H}_2]$ im Vergleich zu k_{-1} groß ist. Es gilt aber für alle Reaktionssysteme, die eine Michaelis-Menten-Kinetik aufweisen, dass unter der Bedingung $K_m \ll [\text{S}]$ Gleichung 5.2 gilt.

$$V = k_2[\text{H}_2][\text{Kat}]_0$$

5.2

Dabei wird die Geschwindigkeit durch k_2 bestimmt. Aus dieser Betrachtung folgt, dass es für solche Fälle zu einem Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes kommt.^[164]

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich zwischen den Sättigungsgeschwindigkeiten für die in dieser Arbeit untersuchte Monophosphit- und *O*-Acyl-Diphosphit-modifizierte Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten interessant. Für die Katalyse mit TDTBPP wurde im Kapitel 3 bei Standardbedingungen eine Sättigungsgeschwindigkeit von $1,52 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ermittelt. Bei Einsatz des *O*-Acyl-Diphosphits betrug die Anfangsgeschwindigkeit bei Reaktionsführung in reinem Olefin $5,34 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Da sich dieser Wert auf ein Zwischenregime der Sättigungskinetik bezieht, wird die Sättigungsgeschwindigkeit noch höher liegen. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Hydrogenolyse bei der Hydroformylierung mit dem Diphosphit-modifizierten Rhodiumkatalysator schneller ist als mit dem Monophosphit-modifizierten Katalysator.^[98]

5.3 Nachweis zur Zuordnung des IR-Spektrums zum Acylkomplex

Eine Möglichkeit zu zeigen, dass das in Abbildung 5.6b gezeigte IR-Spektrum mit $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1997$ und 2054 cm^{-1} einem entsprechenden Acylkomplex $[(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ zugeordnet werden kann, ist die Umsetzung des Hydridokomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ mit dem reaktiveren Ethen.^[208] Dazu wurde der Hydridokomplex aus $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ mit $[\text{Rh}] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ M}$ und einem Äquivalent *O*-Acyl-Diphosphit bei 30°C unter $p(\text{CO}) = 20 \text{ bar}$ und $p(\text{H}_2) = 2 \text{ bar}$ formiert. Anschließend wurde das System mit 26,5 bar Ethen beaufschlagt. Das Ergebnis aus der durchgeführten Schnell-Scan-Messung, die parallel zur Zugabe von Ethen gestartet wurde, ist in der Abbildung 5.7 gezeigt.

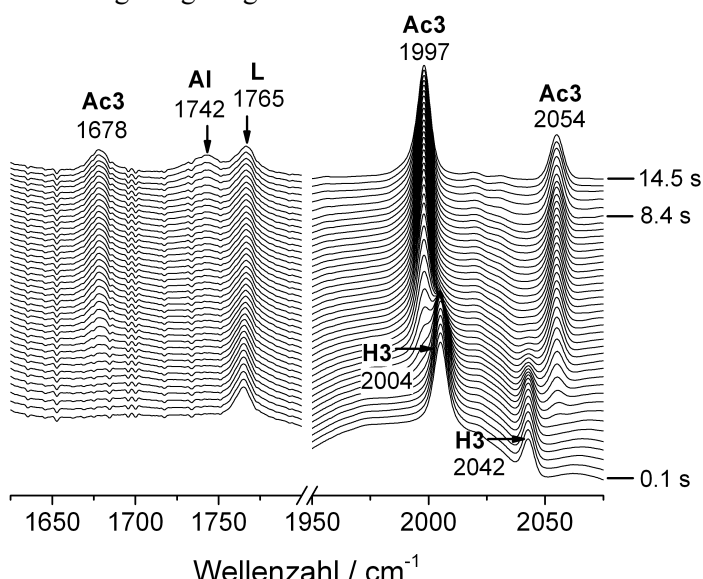


Abbildung 5.7 IR-Spektren mittels Schnell-Scan-Technik während der Umsetzung von $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ **H3** mit Ethen. $\theta = 30^\circ \text{C}$, $p(\text{CO}) = 20 \text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 2 \text{ bar}$, $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 26,5 \text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{L}\wedge\text{L}]/[\text{Rh}] = 1$, Lösungsmittel: *n*-Hexan. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan unter identischen Bedingungen. Der Beitrag bei 1765 cm^{-1} stammt von der *O*-Acyl-Einheit im Liganden; Al = Aldehyd.

Nach der Umsetzung des Hydridokomplexes **H3** mit Ethen wird auch ein Spektrum mit den Banden $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1997$ und 2054 cm^{-1} erhalten, wie es bei geringen Umsätzen für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten beobachtet wurde. Die Verwendung der höheren Rhodiumkonzentration ermöglichte neben der Detektion der Banden für terminale CO-Liganden auch die des Beitrags der an das Rhodium gebundenen Acylgruppierung bei 1678 cm^{-1} . Durch diesen Schwingungsbeitrag wird die Zuordnung zum Acylkomplex gesichert. Die Artefakte in der Grundlinie der ersten Spekt-

ren zwischen 1950 und 2075 cm^{-1} kommen zustande, weil der Vorgang des Aufpressens von Ethen mit verfolgt wurde und mit dem verwendeten Hintergrundspektrum somit keine gute Hintergrundsubtraktion erreichbar war.

5.4 Koordination des *O*-Acyl-Diphosphits im Hydridokomplex

Im Abschnitt 5.2.1 wurde bereits auf die Koordination des *O*-Acyl-Diphosphits im Hydridokomplex $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\backslash\text{L})]$ eingegangen. Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde geschlossen, dass eine äquatorial-axial Koordination vorliegt mit der Acyleinheit im Phosphitliganden in äquatorialer Position.^[203] In diesem Abschnitt soll dieser Befund mithilfe der IR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen gestützt werden.

Das experimentelle Spektrum des Hydridokomplexes und die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Schwingungsspektren der möglichen isomeren Strukturen sind in der Abbildung 5.8 gezeigt. Für die DFT-Rechnungen ist dieselbe Methode und der gleiche Basissatz wie im Abschnitt 3.5 eingesetzt worden.

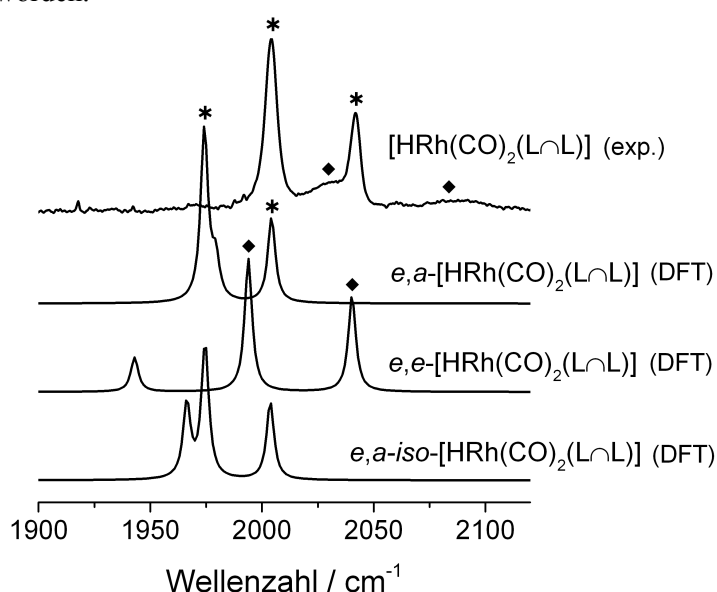


Abbildung 5.8 Vergleich zwischen experimentellem IR-Spektrum des Hydridokomplexes $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\backslash\text{L})]$ und den berechneten Spektren isomerer Strukturen mittels DFT-Rechnung. Die Wellenzahlen der berechneten Spektren wurden nicht skaliert.

Der Vergleich bestätigt eine bessere Übereinstimmung zwischen experimentellem Spektrum und dem berechneten Spektrum für das Isomer *e,a*- $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\backslash\text{L})]$ mit der Acyleinheit in äquatorialer Position (*e,a-iso*- $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\backslash\text{L})]$ bezeichnet das Isomer mit der Acyleinheit in axialer Position). Es sei darauf hingewiesen, dass die schwachintensive Schwingung des *e,e*- $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\backslash\text{L})]$ -Komplexes nicht zwingend im experimentellen Spektrum detektierbar sein muss, wie im Abschnitt 3.5 für den ähnlichen Komplex *e,e*- $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ (L = TDTBPP) angemerkt wurde. Die Betrachtung der relativen Lagen der Carbonylbanden für die gerechneten Strukturen *e,a*- $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\backslash\text{L})]$ (DFT) und *e,e*- $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\backslash\text{L})]$ (DFT) sind noch interessant. Die intensivere niederfrequente Bande des *e,e*-Isomers liegt zwischen beiden Banden des *e,a*-Isomers. Im experimentellen Spektrum wird bei 2034 cm^{-1} auch ein schwacher breiter Beitrag zwischen den beiden Hauptsignalen beobachtet. Mit der Schnell-Scan-Messung während der Formierung des Komplexes aus dem Rh^0 -Dimer $[\mu\text{-(CO)Rh}(\text{L}\backslash\text{L})]_2$ konnte diese Bande in den ersten Sekunden gut beobachtet werden, siehe

Abbildung 5.5a. Dazu wurde sogar eine höherfrequente Bande bei 2083 cm^{-1} detektiert, welche der Bande des *e,e*-Komplexes bei höheren Wellenzahlen entsprechen könnte, siehe Abbildung 9.40 im Anhang 9.19. Wie bereits erwähnt, ist dieses Muster auch für nebeneinander vorliegende isomere Hydridokomplexe mit koordinierten Diphosphanliganden beobachtet worden.^[206]

Um die Zuordnung zu stützen, wurde der Einfluss eines H/D-Austausches auf das experimentelle sowie auf die gerechneten Spektren untersucht. Zur Aufnahme des experimentellen Spektrums von $[\text{DRh}(\text{CO})_2(\text{L}\cap\text{L})]$ bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ wurde $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ bei einer Konzentration von $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$ mit 4 Äquivalenten *O*-Acyl-Diphosphit und $p(\text{CO}) = 10\text{ bar}$ sowie $p(\text{D}_2) = 10\text{ bar}$ umgesetzt. Die nächste Abbildung 5.9 zeigt die jeweiligen Spektren im Vergleich.

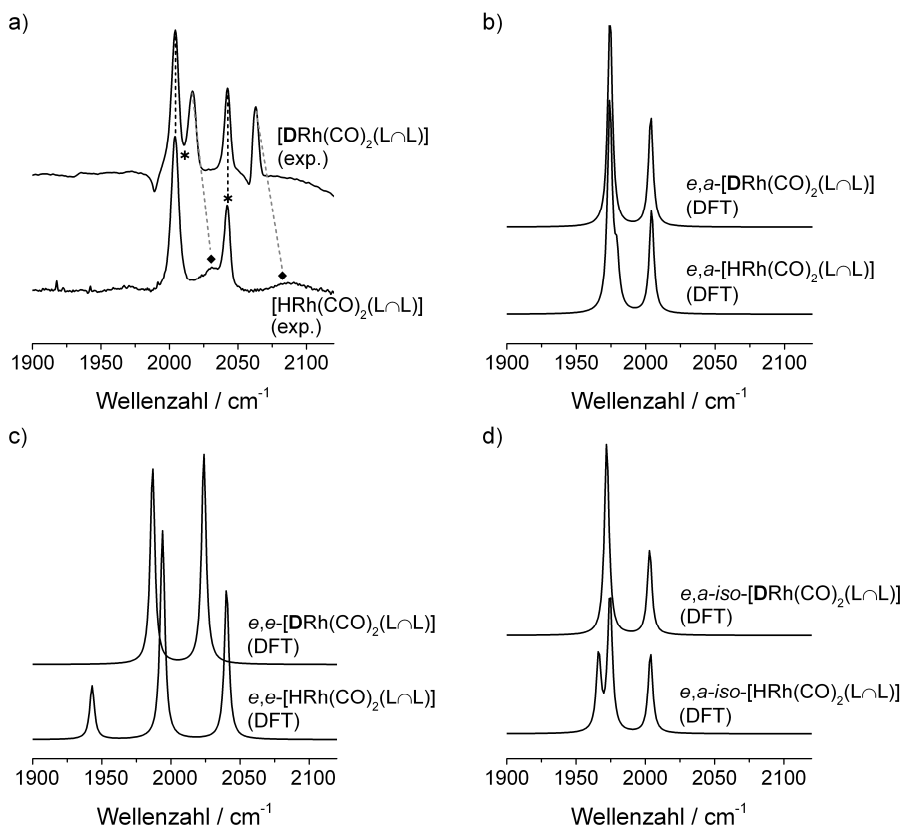


Abbildung 5.9 Einfluss des Austausches des Hydridliganden durch einen Deuteridliganden auf das experimentelle Spektrum unter Standardbedingungen (a) sowie auf die berechneten Spektren für unterschiedliche isomere Komplexe (b-d) mittels DFT-Rechnung.

Aus den DFT-Rechnungen geht hervor, dass für den Komplex mit *e,a*-Koordination keine wesentliche Änderung im Spektralbereich terminaler Carbonylliganden zu erwarten ist. Für die *e,e*-Koordination hingegen resultiert eine Änderung in der Bandenlage sowie im Intensitätsverhältnis. Im experimentellen Spektrum sind bei Verwendung von Deuterium insgesamt vier Beiträge zu beobachten, siehe Abbildung 5.9a. Zwei Beiträge davon liegen genau auf den Positionen der Beiträge des Hydridokomplexes, nämlich $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2004$ und 2042 cm^{-1} . Damit wird bestätigt, dass der Diphosphitligand im Hydridokomplex äquatorial-axial koordiniert ist. Die anderen beiden Beiträge liegen bei 2017 und 2063 cm^{-1} . Mit der Annahme, dass der H/D-Austausch im Vergleich zu den Hydridokomplexen die Population zwischen *e,a*- $[\text{DRh}(\text{CO})_2(\text{L}\cap\text{L})]$ und *e,e*- $[\text{DRh}(\text{CO})_2(\text{L}\cap\text{L})]$ zugunsten des letzteren verändert hat, könnten die unbekannten Beiträge wie folgt erklärt werden. Es liegen Indizien vor, dass der Komplex *e,e*- $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\cap\text{L})]$ die Schwingungsbeiträge $\tilde{\nu}(\text{CO})$

= 2034 und 2083 cm^{-1} besitzt, siehe Abbildung 5.5a. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der H/D-Austausch für die *e,e*-Konfiguration eine Abnahme der Schwingungsfrequenzen beider Beiträge hervorruft, was mit den Ergebnissen aus der DFT-Rechnung im Einklang steht (siehe Abbildung 5.9c), wäre es denkbar, dass die Beiträge bei 2017 und 2063 cm^{-1} dem Deuteridkomplex *e,e*-[DRh(CO)₂(L∧L)] zugeordnet werden können. Diese Annahme ist jedoch spekulativ, weil man prinzipiell keine Veränderung der Population zwischen beiden Isomeren durch einen H/D-Austausch erwartet.^[179-181]

5.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zur Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten unter Einsatz des Hydridokomplexes [HRh(CO)₂(L∧L)] (L∧L = *O*-Acyl-Diphosphit) als Katalysator bestätigen unter Standardbedingungen das erwartete kinetische Verhalten, nämlich eine erste Ordnung bezüglich des Substrats, die spektroskopische Beobachtung des Hydridokomplexes als einzigem „Resting State“ über den gesamten Umsatzbereich sowie eine niedrige Teilordnung von etwa 0,1 bezüglich des Wasserstoffpartialdrucks. Im Kontext der Michaelis-Menten-Typ-Kinetik handelt es sich um ein Reaktionssystem mit großer Michaelis-Konstante, bei dem das vorgelagerte Gleichgewicht nicht eingestellt ist.

Die Diskussion im Zusammenhang der Michaelis-Menten-Typ-Kinetik wurde bekräftigt durch Ergebnisse aus der Reaktionsführung mit einer deutlich höheren Anfangskonzentration an olefinischem Substrat. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Reaktionssystem ein Zwischenregime einer Michaelis-Menten-Typ-Kinetik aufweist, was sich durch einen nahezu linearen Konzentrations-Zeit-Verlauf bezüglich der Produktbildung und eine Detektion des Acylkomplexes bei niedrigen Umsätzen kennzeichnet. In Beziehung dazu wurde festgestellt, dass die Hydrogenolysegeschwindigkeit für die *O*-Acyl-Diphosphit-modifizierte Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten größer ist als die mit dem TDTBPP-modifizierten Katalysatorsystem.

Die Zuordnung des experimentellen IR-Spektrums mit den Beiträgen bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1997$ und 2054 cm^{-1} zum Acylkomplex $[(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ wurde durch die Umsetzung des Hydridokomplexes mit Ethen verifiziert. Gesichert werden konnte diese Zuordnung durch die Detektion des Schwingungsbeitrags für die rhodiumgebundene Acylgruppierung bei 1678 cm^{-1} .

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen und der IR-spektroskopischen Auswertung eines Deuterierungsexperiments konnte die in der Literatur zuvor getroffene Zuordnung mittels NMR-Spektroskopie hinsichtlich der Koordination des *O*-Acyl-Diphosphits im Hydridokomplex bestätigt werden. Die Resultate sprechen für eine äquatorial-axial Koordination mit der Acyleinheit (im *O*-Acyl-Phosphit) in äquatorialer Position.

6 Rh-Diphosphit, interne Olefine

6.1 Einführung

Die Hydroformylierung von preiswerten und gut verfügbaren technischen Gemischen aus internen und terminalen Olefinen, wie z. B. das Raffinat-2, als Rohstoff zur Herstellung linearer Aldehyde besitzt industrielle Bedeutung.^[7,8] Die selektive Hydroformylierung interner Olefine zu den linearen Produkten stellt an den Katalysator die hohe Anforderung zum einen, die Isomerisierung der internen Doppelbindungen an die terminale Position zu ermöglichen und zum anderen, mit hoher *n*-Selektivität zu hydroformylieren. Die Entwicklung geeigneter Katalysatorsysteme für eine solche selektive isomerisierende Hydroformylierung ist deshalb ein aktuelles Forschungsgebiet.

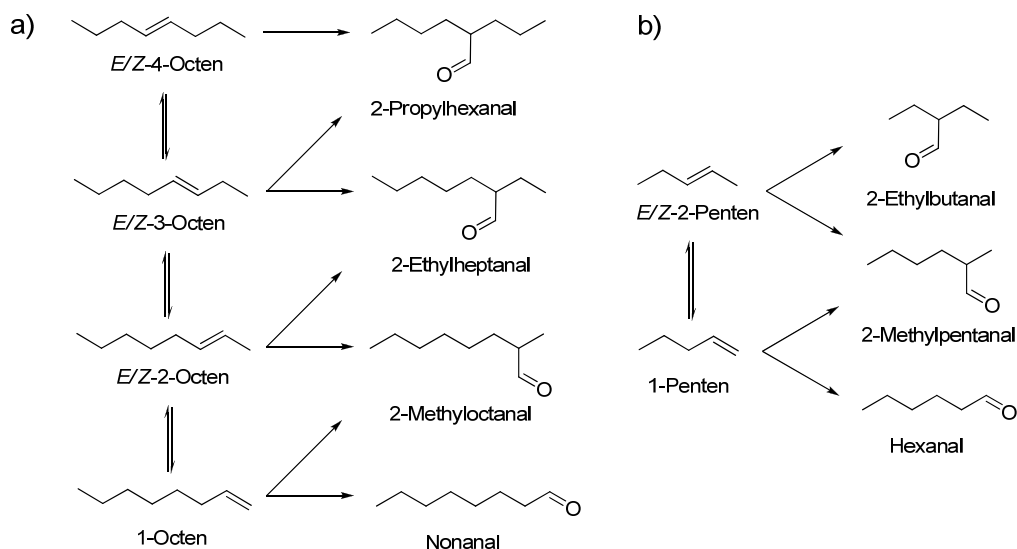
Monophosphit-modifizierte Rhodiumkatalysatoren sind für die isomerisierende Hydroformylierung interner Olefine geeignet, sind jedoch oft nicht sehr regioselektiv.^[50] Allerdings gibt es Beispiele mit monodentaten Fluoralkylphosphiten, in denen gute *n*-Selektivitäten erhalten wurden.^[157,209] Gute Ergebnisse sind mit Katalysatorsystemen unter Einsatz von Diphosphanen und Phosponiten erzielt worden.^[210-214] Ein Katalysator mit einem *O*-Acyl-Diphosphit als Ligand zeigte bei der isomerisierenden Hydroformylierung eines *n*-Octengemisches besonders hohe Aktivitäten (TOF > 4000 h⁻¹).^{i[202]} Mit Katalysatorsystemen unter Verwendung von multidentaten phosphororganischen Liganden konnten sehr hohe *n*-Selektivitäten (> 99 %) für die Hydroformylierung von 2-Hexen und 2-Octen erreicht werden.^[215,216] Kürzlich wurde die Anwendung eines neuen Diphosphit-modifizierten Katalysators in der SILP-Katalyse beschrieben.ⁱⁱ Dabei wurde mit Raffinat-1 als Ausgangsmaterial eine Selektivität in *n*-Pentanal von > 99 % bei einer sehr guten Raum-Zeit-Ausbeute erzielt.^[23]

Neben der Entwicklung von Katalysatoren ist das Studium kinetischer Aspekte dieser Tandem-Reaktion von Interesse. Allerdings gibt es auf diesem Gebiet nur wenige Arbeiten. Aspekte zur Kinetik der isomerisierenden Hydroformylierung von *E*-4-Octen unter Einsatz des Rh-BIPHEPHOS Systems wurden von Behr et al. untersucht.^[146,147] Sehr ausführliche Arbeiten zur Reaktivität stellungsisomerer *n*-Dodecene bei Einsatz von [HRh(CO)(PPh₃)₃] sind von Cornely et al. publiziert worden.^[148,149] Auf die Komplexität dieser Reaktion wurde in der Einleitung bereits eingegangen, siehe Abschnitt 1.4.

In diesem Kapitel sollen für ausgewählte Katalysatorsysteme und Substrate Vergleiche zwischen den Verteilungen der molaren Anteile von Edukten und Produkten während der isomerisierenden Hydroformylierung herangezogen werden, um charakterisierende Aussagen zu den Katalysatorsystemen vorzunehmen. Dabei ist es nicht Ziel, eine kinetische Beschreibung der experimentellen Ergebnisse durchzuführen, weil ein solches Modelling nur mit umfangreich angelegten Experimenten möglich ist und im Rahmen dieser Arbeit nicht eingeschlossen werden konnte. Als Substrate dienten die *n*-Octene und 2-Penten, siehe Schema 6.1. Teile dieser Arbeiten wurden bereits publiziert.^[13]

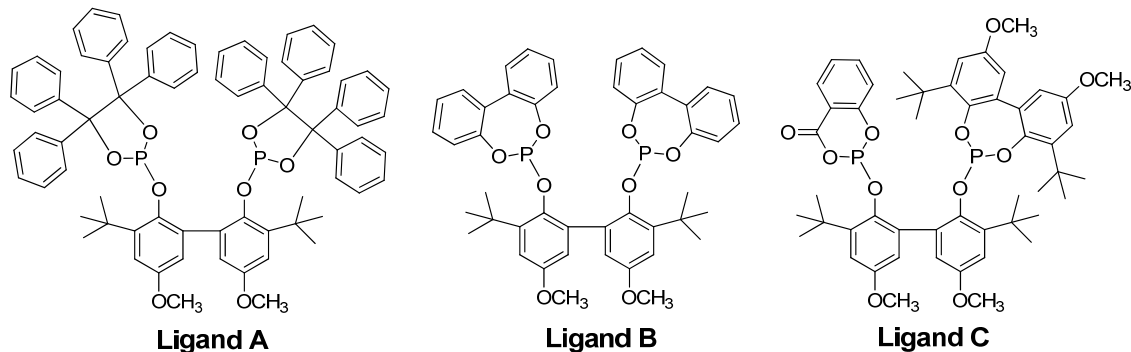
ⁱ Das genannte System wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Untersuchungen zum Kapitel 5 und zu diesem Kapitel 6 eingesetzt.

ⁱⁱ Dieses System wurde auch für Untersuchungen zum Kapitel 6 eingesetzt.



Schema 6.1 Isomerisierende Hydroformylierung der a) *n*-Octene und b) von 2-Penten. Die Reaktionspartner CO und H₂ und die Anwesenheit eines Katalysators wurden im Reaktionsschema der Übersicht wegen weggelassen.

Die Strukturen der ausgewählten Phosphitliganden, welche für die Untersuchungen zu diesem Kapitel eingesetzt wurden, sind im nächsten Schema 6.2 dargestellt.



Schema 6.2 Eingesetzte Phosphitliganden für die Untersuchungen zur isomerisierenden Hydroformylierung der *n*-Octene sowie von 2-Penten.

Zur Reaktionsdurchführung sind nachfolgend die relevanten Schritte beschrieben. Als Lösungsmittel wurde Toluol eingesetzt. Die Rhodiumkonzentration betrug $0,75 \times 10^{-3}$ M unter Einsatz des Präkatalysators [(*acac*)Rh(COD)], das Ligand/Rhodium-Verhältnis betrug 2. Für die *n*-Octene wurde eine Olefinkonzentration von 1,62 M, für das 2-Penten eine von 2,35 M gewählt. Die Präformierung der entsprechenden Hydridokomplexe erfolgte durch Zugabe von 12 bar Synthesegas (CO/H₂ = 1/1) und Temperierung auf 120 °C. Danach wurde das Substrat mit Hilfe der Spritzenpumpe in das System injiziert, zeitgleich wurden Probenahmeexperiment und die in situ IR-spektroskopische Verfolgung gestartet. Mit Synthesegas wurde ein Gesamtdruck von 20 bar eingestellt und mit Hilfe des Druckreglers konstant gehalten.

Die Kenntnis über die Ausgangszusammensetzung der Edukte ist für die folgende Beschreibung der Ergebnisse wichtig. 2-Penten setzt sich zusammen aus: 70,0 % *E*-2-Penten, 29,6 % *Z*-2-Penten und 0,4 % 1-Penten. Die Zusammensetzung der *n*-Octene lautet: 3,3 % 1-Octen, 48,4 % *E/Z*-2-Octen, 29,2 % *E/Z*-3-Octen, 16,4 % *E/Z*-4-Octen, 2,1 % Olefinisomere (C₈) und 0,6 % *n*-Octan.

6.2 Ergebnisse zur isomerisierenden Hydroformylierung

Die nachfolgende Tabelle 6.1 stellt die „Performance“ der unterschiedlichen Katalysatorsysteme gegenüber. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich, wenn nicht anderes angemerkt, auf die Reaktionszeit von vier Stunden, d. h. es handelt sich um Endergebnisse, wie sie aus gewöhnlichen Batch-Experimenten erhalten werden. Sie stellen innerhalb dieser Messreihe ein Maß für die Aktivität dar.

Weil der Fokus dieser Arbeiten auf der Betrachtung der zeitabhängigen Verteilung der molaren Anteile an Substraten und Produkten liegt, soll mit Bezug auf die Tabelle 6.1 nur kurz auf einige Besonderheiten hingewiesen werden. Mit dem System Rh-A wurde für 2-Penten eine exzellente *n*-Selektivität erreicht bei gleichzeitig niedriger Aktivität. Das Katalysatorsystem Rh-C weist sich für beide Substrate durch eine sehr hohe Aktivität aus, allerdings mit vergleichsweise niedrigen *n*-Selektivitäten.

Tabelle 6.1 Ergebnisse zur isomerisierenden Hydroformylierung der *n*-Octene sowie von 2-Penten.^a

Ligand	Ausbeute an Nonanal/ <i>n</i> -Selektivität <i>n</i> -Octene	Ausbeute an Hexanal/ <i>n</i> -Selektivität 2-Penten
A	39 / 69,8	14 / 99,0
B	80 / 77,5	80 / 96,0
C	98 / 62,5	> 99 (60 Min.) ^b / 70,0

a) Reaktionsbedingungen: $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,75 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[n\text{-Octene}] = 1,62\text{ M}$, $[2\text{-Penten}] = 2,35\text{ M}$, $[\text{L}\cap\text{L}]/[\text{Rh}] = 2$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, Lösungsmittel: Toluol. b) Die Reaktion war nach 60 Minuten abgeschlossen.

Im Folgenden werden für die einzelnen Liganden die über den Reaktionsverlauf erhaltenen Ergebnisse zu den Isomerenverteilungen der Olefinmischungen sowie der Produktaldehyde vorgestellt und diskutiert.

6.2.1 Ligand A

Die Ausbeute an Gesamtaldehyd, die Zusammensetzung der Substratmischung und die Produktverteilung während der isomerisierenden Hydroformylierung der *n*-Octene mit dem Rh-A Katalysator sind in der Abbildung 6.1 gezeigt. In Abbildung 6.1b,c sind die molaren Anteile der jeweiligen Komponenten bezogen auf die Gesamtstoffmenge an Restolefin bzw. Aldehyd pro Umsatzpunkt dargestellt. Für die Edukte sind die Summen der *E/Z*-Isomere für jedes Doppelbindungsisomer angegeben, weil die angewandte chromatographische Trennmethode nicht alle Stereoisomere zu trennen vermochte. Innerhalb der untersuchten Reaktionszeit von 4 Stunden wurde eine Gesamtausbeute an Aldehyd von ca. 39 % erreicht.

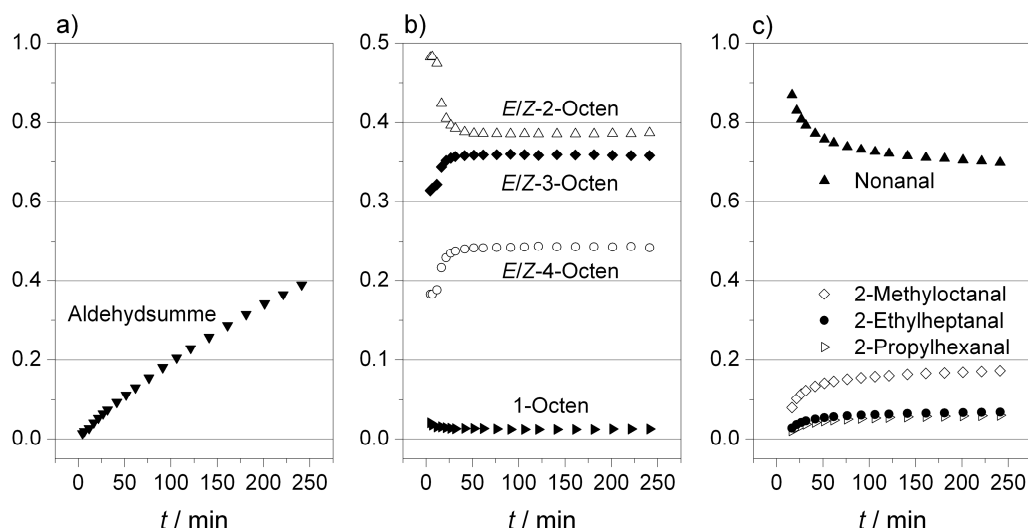


Abbildung 6.1 Isomerisierende Hydroformylierung der *n*-Octene unter Einsatz des Rh-A Katalysatorsystems. a) Ausbeute der Aldehydsumme aufgetragen gegen die Zeit; b) Zusammensetzung der Substratmischung in Bezug auf die Restolefinstoffmenge; c) molare Anteile der einzelnen Produktaldehyde. $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,75 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{A}]/[\text{Rh}] = 2$, $[\text{Ol}] = 1,62\text{ M}$, Lösungsmittel: Toluol.

Die Zusammensetzung der Olefine (Abbildung 6.1b) ändert sich innerhalb der ersten 50 Minuten signifikant und bleibt danach praktisch konstant. Im Folgenden werden die sich einstellenden Anteile der Einzelolefine mit der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung verglichen.^[217] Der Anteil an *E/Z*-2-Octen nimmt ab auf 0,38 (Gleichgewicht: 0,45), während die Anteile an *E/Z*-3-Octen auf 0,36 (Gleichgewicht: 0,32) und *E/Z*-4-Octen auf 0,24 (Gleichgewicht: 0,22) zunehmen. Der Anteil an 1-Octen beträgt ca. 0,01 (Gleichgewicht: 0,01). Die Olefinzusammensetzung entspricht somit für keines der internen Olefine der Gleichgewichtszusammensetzung, woraus geschlossen werden kann, dass die Isomerisierung im Vergleich zur Hydroformylierung nicht schnell genug ist, damit sich die Gleichgewichtszusammensetzung einstellen kann. Allerdings wird ein stationärer Zustand für die Anteile der Olefinisomere erreicht, was durch die Kopplung zwischen Isomerisierung und Hydroformylierung bedingt wird. Die starke Abnahme des Anteils an *E/Z*-2-Octen zeigt, dass dieses Olefin bevorzugt umgesetzt wird. Die beobachtete *n*-Selektivität von ca. 70 % ergibt sich kinetisch kontrolliert über eine wahrscheinlich schnellere Reaktion des über die Isomerisierung nachgelieferten 1-Octens. Die Änderung der *n*-Selektivität wird offenbar durch die anfängliche Verschiebung in der Substratzusammensetzung verursacht.

Beim 2-Penten steht nur ein Stellungsisomer im Gleichgewicht mit dem terminalen Olefin 1-Penten. Weil die angewandte gaschromatographische Methode die Trennung der *E/Z*-Isomere des 2-Pentens erlaubte, war es möglich, den Einfluss des Isomerisierungsprozesses auf die molaren Anteile der Stereoisomere zu untersuchen. Die zeitlichen Profile der Gesamtausbeute an Aldehyd, der molaren Anteile der Olefinisomere sowie jene der Einzelprodukte bei der isomerisierenden Hydroformylierung vom 2-Penten mit dem Katalysatorsystem Rh-A sind in der Abbildung 6.2 dargestellt. Die Ausbeute an Aldehyd betrug ca. 14 %.

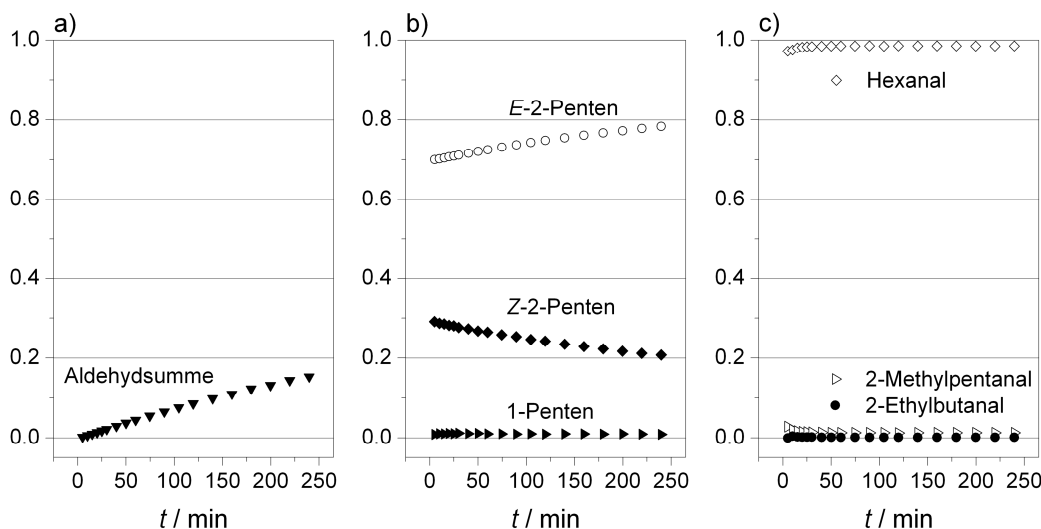
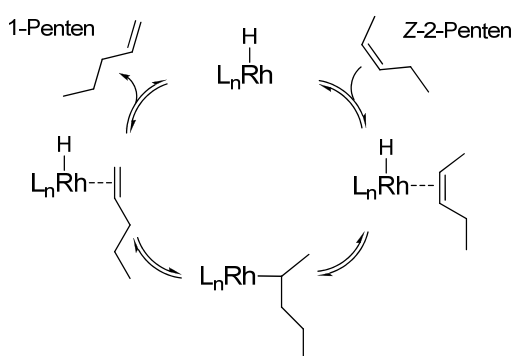


Abbildung 6.2 Isomerisierende Hydroformylierung von 2-Penten unter Einsatz von Rh-A. a) Verlauf der Aldehydausbeute; b) Verteilung der molaren Anteile der Olefinisomere bezogen auf die Gesamtstoffmenge an Restolefin; c) Verteilung der molaren Anteile der Aldehydisomere bezogen auf die Aldehydsumme. $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,75 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{A}]/[\text{Rh}] = 2$, $[\text{OI}] = 2,35\text{ M}$, Lösungsmittel: Toluol.

Die Substratzusammensetzung ändert sich im Verlauf der Reaktion mit einer Abnahme des molaren Anteils an Z-2-Penten auf 0,21 (Gleichgewicht: 0,28) und einer Zunahme an E-2-Penten auf 0,78 (Gleichgewicht: 0,69). Der molare Anteil an 1-Penten bleibt nahezu konstant bei 0,01 (Gleichgewicht: 0,03). Damit entspricht die Substratmischung während der Reaktion ebenfalls nicht der Gleichgewichtszusammensetzung. Die Abnahme des Anteils an Z-2-Penten ist durch seine höhere Reaktivität im Vergleich zum E-2-Penten zu erklären.^[218] Die *n*-Selektivität beträgt 99,0 % und ist praktisch über die gesamte Reaktion konstant. Die Ergebnisse belegen, dass die Bildung von Hexanal über eine gekoppelte Parallelreaktion erfolgt. Die hohe *n*-Selektivität kann mit einer starken Tendenz der aus dem 2-Penten gebildeten Isopentylintermediate zur β -Hydrideliminierung (Schema 6.3) sowie mit einer hohen Neigung zur Koordination von 1-Penten erklärt werden.^[219-221]



Schema 6.3 Insertion von Z-2-Penten und β -Wasserstoffeliminierung unter Bildung von 1-Penten.

Auf die beobachtete höhere Aktivität bezüglich der Isomerisierung bei den *n*-Octenen im Vergleich zum 2-Penten sei an dieser Stelle hingewiesen. In einer kürzlich erschienenen Publikation von Shaik et al. wurde mit Hilfe theoretischer Methoden eine solche Kettenlängenabhängigkeit der Isomerisierungsaktivität untersucht.^[222] Beim verwendeten Modellsystem war die Isomerisierungsaktivität bei 1-Octen tatsächlich größer als bei 1-Buten. Die vergleichsweise niedrige *n*-Selektivität bei Einsatz des *n*-Octengemisches erfordert weiterführende Untersuchungen zur Kinetik.

6.2.2 Ligand B

Das System Rh-**B** ist ein prominenter Katalysator, der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist.^[159,199-201,223,224] Die isomerisierende Hydroformylierung der *n*-Octene unter Verwendung des Rh-**B** Katalysators erreicht unter den angegebenen Bedingungen eine Gesamtausbeute an Aldehyd von 80 % (Abbildung 6.3a). Die Reaktion charakterisiert sich ebenfalls durch eine anfängliche Änderung der Substratzusammensetzung, siehe Abbildung 6.3b. Die Anteile der einzelnen Olefinisomere (bezogen auf die Gesamtstoffmenge an Restolefin) unterscheiden sich im Vergleich zum Versuch mit dem Rh-A System geringfügig von den dort beobachteten Anteilen.

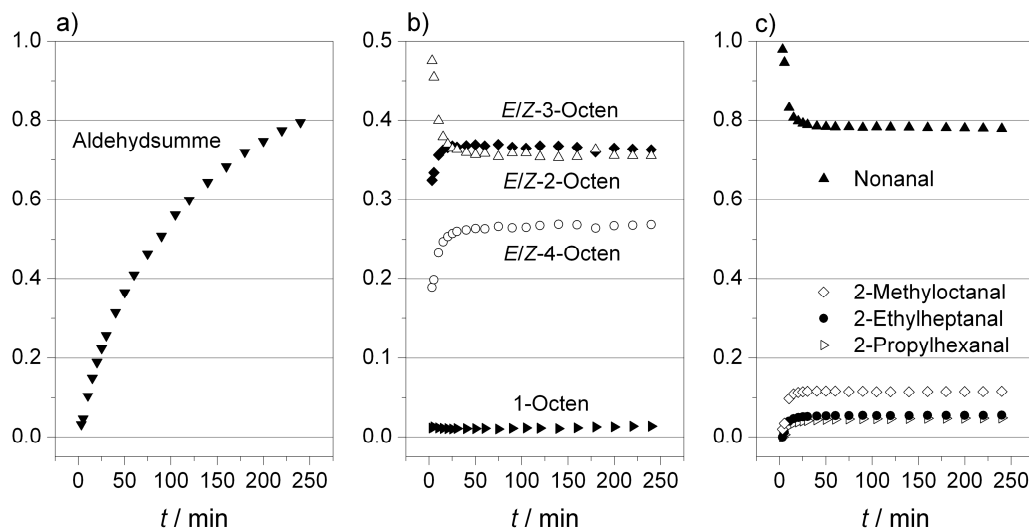


Abbildung 6.3 Isomerisierende Hydroformylierung der *n*-Octene unter Einsatz von Rh-**B**. a) Verlauf der Gesamtaldehydausbeute; b) Stoffmengenanteile der Olefinisomere bezogen auf die Gesamtstoffmenge Restolefin pro Umsatzpunkt; c) Stoffmengenanteil der Produktaldehyde bezogen auf die Gesamtstoffmenge Aldehyd pro Umsatzpunkt. $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,75 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{B}]/[\text{Rh}] = 2$, $[\text{OI}] = 1,63\text{ M}$, Lösungsmittel: Toluol.

Der Stoffmengenanteil von *E/Z*-2-Octen beträgt nach etwa 50 Minuten 0,35 (Gleichgewicht: 0,45), der von *E/Z*-3-Octen 0,37 (Gleichgewicht: 0,32), von *E/Z*-4-Octen 0,27 (Gleichgewicht: 0,22) und von 1-Octen 0,01 (Gleichgewicht: 0,01). Auch in diesem Fall entspricht die nach ca. 50 Minuten erreichte nahezu konstante Substratzusammensetzung nicht der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung. Die Ergebnisse zeigen, dass auch in diesem Fall *E/Z*-2-Octen bevorzugt gegenüber den anderen internen Olefinisomeren umgesetzt wird und dass die Änderungen für die Produktselektivitäten mit der Änderung in der Zusammensetzung der Substratmischung einhergehen. Eine anfänglich sehr hohe *n*-Selektivität von ca. 98 % fällt auf 77,5 % in Korrelation mit der Änderung der Substratzusammensetzung.

Die Ergebnisse der Untersuchung mit 2-Penten als Substrat sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Mit dem Katalysator Rh-**B** wird eine Gesamtausbeute von ca. 80 % nach den vier Stunden Reaktionszeit erhalten (Abbildung 6.4a). Damit existiert zwischen den beiden Substraten kein wesentlicher Unterschied hinsichtlich der Gesamtaktivität. Die molaren Anteile der *E/Z*-Isomere des 2-Pentens verändern sich innerhalb der ersten 50 Minuten. Danach betragen die Stoffmengenanteile bezogen auf die Gesamtstoffmenge an Restolefin pro Umsatzpunkt 0,78 für *E*-2-Penten (Gleichgewicht: 0,69), 0,20

für Z-2-Penten (Gleichgewicht: 0,28) und 0,02 für 1-Penten (Gleichgewicht: 0,03). Die Selektivität für das Hexanal von ca. 96 % ist über den untersuchten Umsatzbereich praktisch konstant.

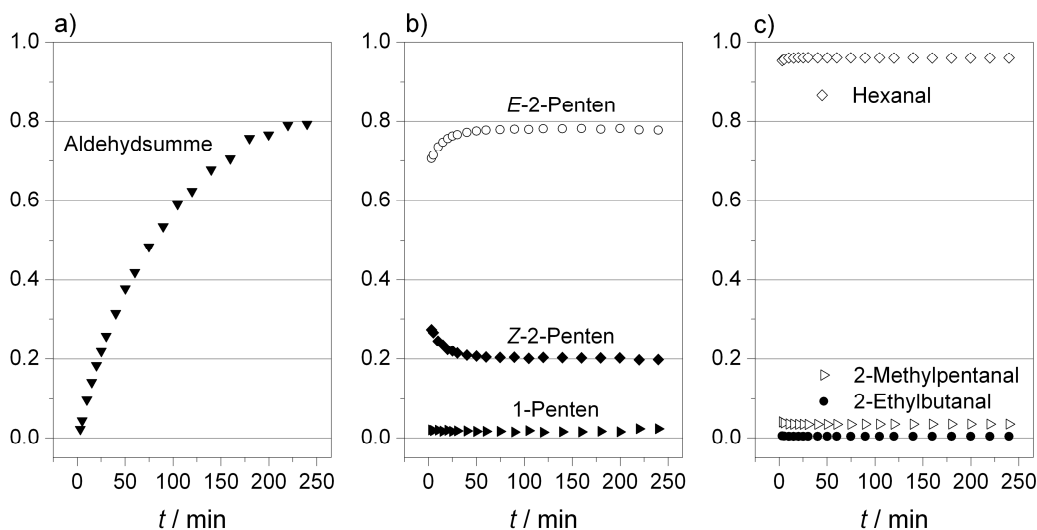


Abbildung 6.4 Isomerisierende Hydroformylierung von 2-Penten unter Verwendung von Rh-B.
 a) Zeitlicher Verlauf der Aldehydausbeute; Auftragung der Stoffmengenanteile der Olefinisomere bezogen auf die Restolefinstoffmenge pro Umsatzpunkt. b) Stoffmengenanteile bezogen auf die Stoffmengensumme für die Produktaldehyde pro Umsatzpunkt.
 $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,75 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{B}]/[\text{Rh}] = 2$, $[\text{OI}] = 2,35\text{ M}$, Lösungsmittel: Toluol.

Die Zusammensetzung der Substratmischung entspricht nach der anfänglichen Änderung nahezu derjenigen, die zum Ende des untersuchten Zeitfensters mit Rh-A erreicht wurde (Abbildung 6.2b), allerdings schon nach etwa 50 Minuten. Sie weicht damit ebenfalls von der Gleichgewichtszusammensetzung ab. Die Aussagen bezüglich der höheren Reaktivität von Z-2-Penten im Vergleich zum E-2-Penten gelten hier analog.

6.2.3 Ligand C

Das Katalysatorsystem Rh-C hat sich in vorigen Arbeiten zur isomerisierenden Hydroformylierung durch sehr hohe Aktivitäten ausgezeichnet.^[202,203] Unter den angewandten Bedingungen wurde mit dem *n*-Octengemisch als Substrat eine Ausbeute an Gesamtaldehyd von 98 % erzielt, siehe Abbildung 6.5a. Aus dem in der Abbildung 6.5b gezeigten Verlauf der Substratzusammensetzung lassen sich folgende Stoffmengenanteile zwischen 60 und 161 Minuten entnehmen: E/Z-2-Octen 0,32 (Gleichgewicht: 0,45), E/Z-3-Octen 0,36 (Gleichgewicht: 0,32), E/Z-4-Octen 0,31 (Gleichgewicht: 0,22) und 1-Octen 0,01 (Gleichgewicht: 0,01). Damit gilt auch hier, dass die Isomerisierung nicht schnell genug im Vergleich zur Hydroformylierung ist, damit sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellen kann. Die anfänglich bestimmte *n*-Selektivität von etwa 70 % nimmt infolge der Änderung in der Substratzusammensetzung auf 62,5 % ab.

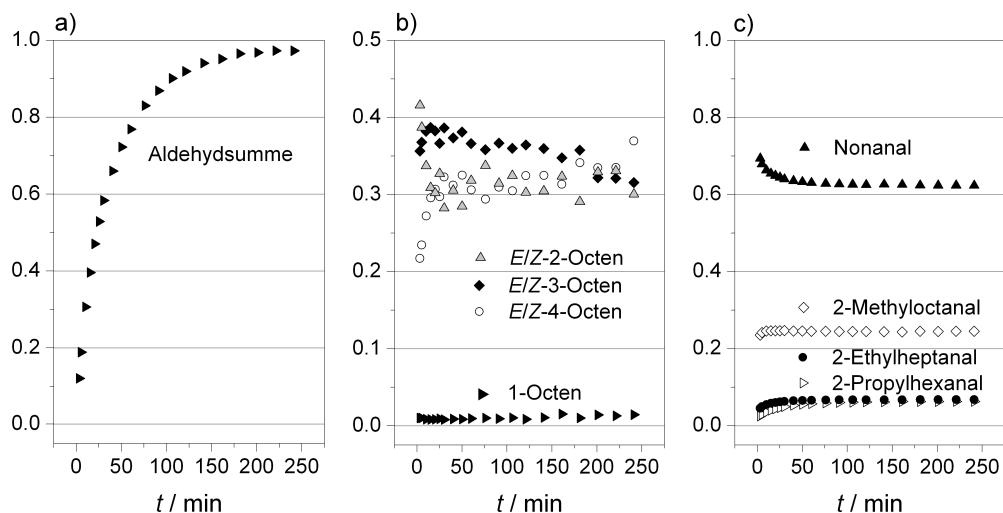


Abbildung 6.5 Isomerisierende Hydroformylierung der *n*-Octene mit Katalysator Rh-C. a) Gesamtaldehydausbeute vs. Zeit; b) Anteile der Einzelolefine bezogen auf die Stoffmenge an Restolefin; c) Stoffmengenanteile der Produktaldehyde bezogen auf die Stoffmengensumme der Produktaldehyde. $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,75 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{C}]/[\text{Rh}] = 2$, $[\text{Ol}] = 1,62\text{ M}$, Lösungsmittel: Toluol.

Die isomerisierende Hydroformylierung von 2-Penten bei Einsatz des Rh-C Katalysators ist nach ungefähr 60 Minuten abgeschlossen (Abbildung 6.6a). Nach ca. 30 Minuten ergibt sich eine Substratmischung von 0,78 *E*-2-Penten (Gleichgewicht: 0,69), 0,19 *Z*-2-Penten (Gleichgewicht: 0,28) und 0,03 1-Penten (Gleichgewicht: 0,03), siehe Abbildung 6.6b. Die *n*-Selektivität beträgt 70 % und ist über den gesamten Umsatzbereich konstant (Abbildung 6.6c). Vergleicht man die Substratzusammensetzung mit denen für die Systeme Rh-A und Rh-B fällt auf, dass diese praktisch identisch sind. Unterschiede treten allerdings in den erhaltenen *n*-Selektivitäten auf. Die für dieses System Rh-C gefundene niedrige *n*-Selektivität lässt sich damit erklären, dass die gebildeten Isoalkylkomplexe eine geringere Präferenz zur β -Hydrideliminierung besitzen und damit die Bildung verzweigter Aldehyde mit größerem Anteil stattfindet.

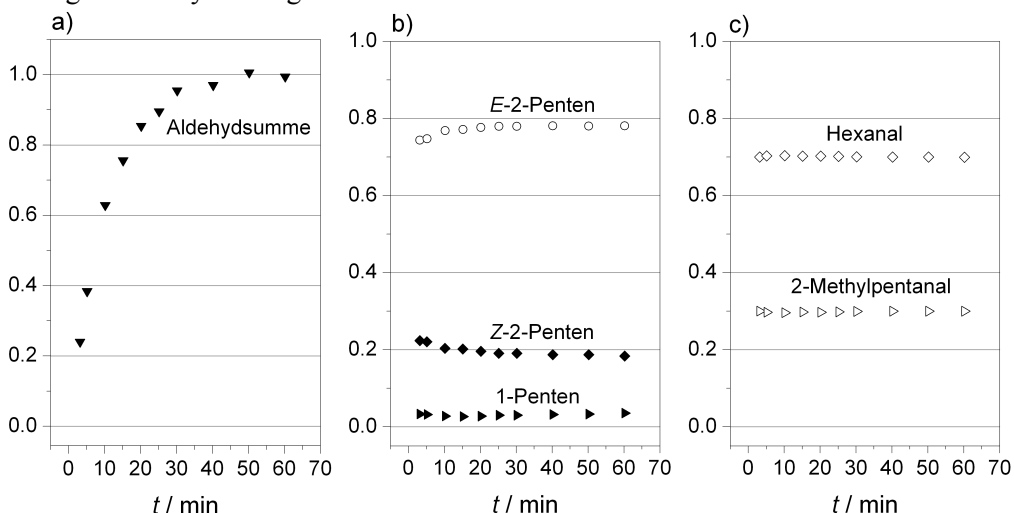


Abbildung 6.6 Isomerisierende Hydroformylierung von 2-Penten bei Einsatz von Rh-C. a) Zeitlicher Verlauf der Gesamtaldehydausbeute; b) Stoffmengenanteile der Olefine bezogen auf die Stoffmenge an Restolefin; c) Stoffmengenanteile der Produktaldehyde bezogen auf die Gesamtstoffmenge an Aldehyd. $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,75 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{C}]/[\text{Rh}] = 2$, $[\text{Ol}] = 2,35\text{ M}$, Lösungsmittel: Toluol.

6.3 „Resting State“ während der Reaktion

In diesem Abschnitt 6.3 werden die IR-Spektren, die im Verlauf der im vorigen Abschnitt 6.2 vorgestellten Reaktionen aufgenommen wurden, gezeigt. Zuordnungen der Spektren zu den entsprechenden Strukturen werden vorgenommen und diskutiert.

6.3.1 Ligand A

Die IR-Spektren, welche im Verlauf der isomerisierenden Hydroformylierung der *n*-Octene und 2-Penten unter Einsatz des Katalysatorsystems Rh-A aufgenommen wurden, zeigen, dass als „Resting State“ der Hydridokomplex **H4** [HRh(CO)₂A] vorliegt.^[13] Die Spektren nach der Präformierung und während der Reaktion sind identisch, siehe Abbildung 6.7.

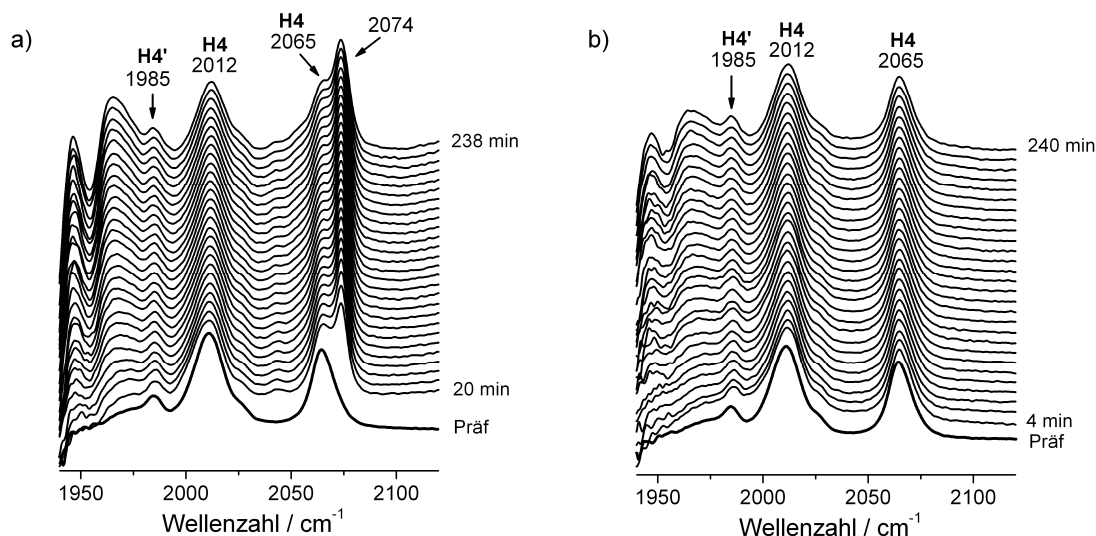


Abbildung 6.7 IR-Spektren während der Reaktion. a) *n*-Octene; b) 2-Penten. Erstes Spektrum: nach der Präformierung. Die Bande bei 2074 cm⁻¹ in (a) stammt von der Hintergrundsubtraktion: die Substratzusammensetzung verändert sich anfänglich, das verwendete Hintergrundspektrum setzte sich aber aus Toluol, Dodecan und der Ausgangsolefinmischung unter Reaktionsbedingungen zusammen.ⁱ $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,75 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{A}]/[\text{Rh}] = 2$, Lösungsmittel: Toluol.

Der Abbildung 6.7 kann entnommen werden, dass neben dem dominierenden Komplex mit den Beiträgen bei 2012 und 2065 cm⁻¹ ein weiterer Komplex vorliegt, von dem eine Bande bei 1985 cm⁻¹ sichtbar ist. Die Zuordnung des dominierenden Komplexes zu einem Hydridokomplex mit bisäquatorialer Ligandkoordination (*e,e*-[HRh(CO)₂A]) liegt nahe, weil für solche Komplexe Absorptionsbanden im Bereich von 2020 und 2070 cm⁻¹ gefunden wurden.^[137,166,180,181,225] Dies wurde mit Hilfe von in situ NMR- und IR-Untersuchungen sowie durch DFT-Rechnungen belegt.^[13] Die Bande bei 1985 cm⁻¹ ist möglicherweise eine Bande des *e,a*-[HRh(CO)₂A]-Komplexes. Über die NMR-spektroskopische Untersuchung konnte aber leider keine direkte Differenzierung beider isomerer Komplexe bei Raumtemperatur erreicht werden.

ⁱ Die Artefakte im Bereich zwischen 1940 und 1960 cm⁻¹ werden durch die starke Absorption von Toluol bei 1940 cm⁻¹ verursacht. Das Anwachsen der Bande bei 1964 cm⁻¹ kann der Aldehydbildung zugeschrieben werden. Der negative Beitrag bei 1954 cm⁻¹ resultiert ebenfalls aus der Änderung der Substratmischung, weil das verwendete Hintergrundspektrum aus der Ausgangszusammensetzung bestand. Die gleiche Vorgehensweise der Hintergrundsubtraktion wurde bei (b) durchgeführt.

Eine weitere Unterstützung der getroffenen Zuordnung hinsichtlich des dominierenden Komplexes e,e -[HRh(CO)₂A] kann durch den Einfluss eines H/D-Austausches auf die Lage der Schwingungsbeiträge der terminalen CO-Liganden erfolgen. Diese Vorgehensweise war bereits bei der Klärung der Frage nach der Koordination der/des Liganden in entsprechenden Hydridokomplexen in den Abschnitten 3.5 und 5.4 dienlich. Für die DFT-Rechnungen zu diesem Abschnitt kamen die gleiche Methode und derselbe Basissatz zum Einsatz. Die Ergebnisse für das hier diskutierte Katalysatorsystem sind in Abbildung 6.8 dargestellt.

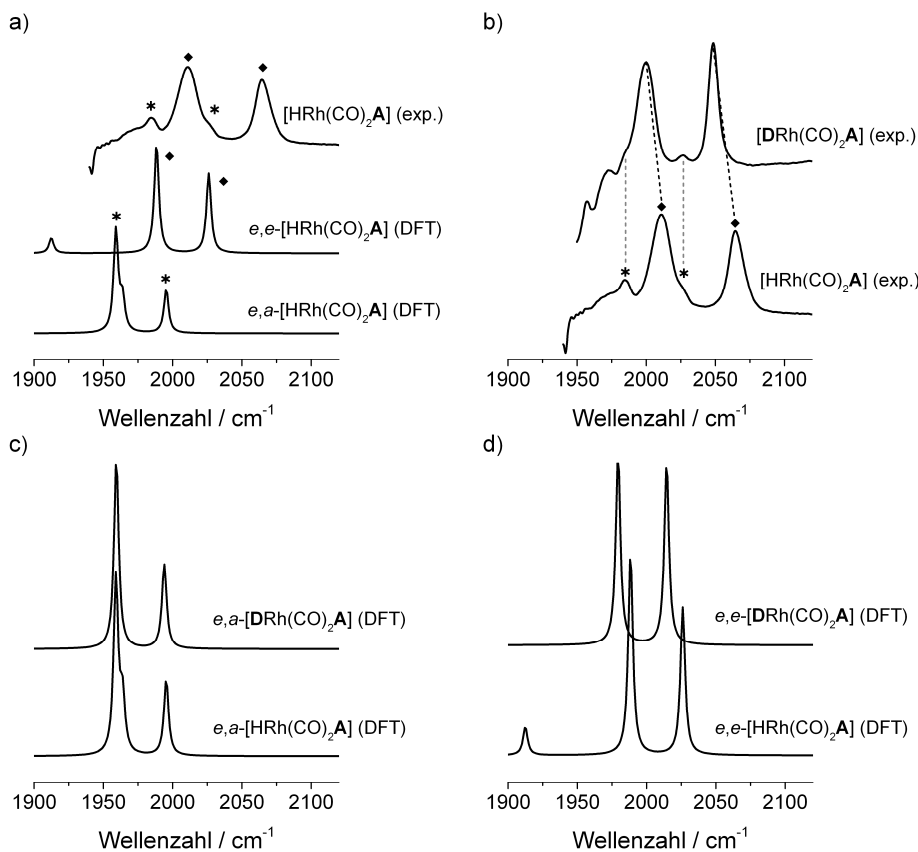


Abbildung 6.8 a) Vergleich zwischen experimentellem IR-Spektrum für den Hydridokomplex [HRh(CO)₂A] und den beiden gerechneten Spektren für die entsprechenden Konfigurationsisomere mittels DFT-Rechnung. b) Einfluss des H/D-Austausches auf das experimentelle Spektrum. c,d) Einfluss des H/D-Austausches auf die berechneten Schwingungsspektren der isomeren Komplexe mittels DFT-Rechnung.

Der Vergleich zwischen experimentellem IR-Spektrum des Hydridokomplexes [HRh(CO)₂A] und den Spektren der Konfigurationsisomere e,e -[HRh(CO)₂A] und e,a -[HRh(CO)₂A] aus der DFT-Rechnung zeigt eine bessere Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum für den Komplex e,e -[HRh(CO)₂A], siehe Abbildung 6.8a. Insbesondere die Zusatzinformation über den kleinen Beitrag bei 1985 cm⁻¹ (Experiment), der oben dem e,a -Komplex zugeordnet wurde, unterstützt das Ergebnis. Denn überlagert man beide gerechneten Spektren, so liegt die Bande bei kleineren Wellenzahlen des e,a -Komplexes (DFT) im niederfrequenten Bereich und die Bande bei höheren Wellenzahlen des e,a -Komplexes liegt zwischen beiden Banden des e,e -Komplexes (DFT). Letztere könnte durchaus Ursache für die kleine Schulter der Bande bei 2012 sein. Der H/D-Austausch bewirkt im Experiment eine Verschiebung der Banden der terminalen Carbonylliganden zu tieferen Wellenzahlen ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2000, 2048 \text{ cm}^{-1}$), siehe Abbildung 6.8b. Dieses Resultat deckt sich, wie in Abbildung 6.8c,d zu sehen, mit den Ergebnissen aus den DFT-Rechnungen. Eine signifikante Ver-

schiebung der Bandenlagen zu tieferen Wellenzahlen tritt nur für den Komplex mit bisäquatorialer Koordination des Diphosphitliganden auf.

6.3.2 Ligand B

Bei Verwendung des Liganden **B** wurde ebenfalls der entsprechende Hydridokomplex **H5** $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{B}]$ als „Resting State“ während des gesamten untersuchten Zeitfensters der isomerisierenden Hydroformylierung der *n*-Octene sowie von 2-Penten beobachtet, siehe Abbildung 6.9.

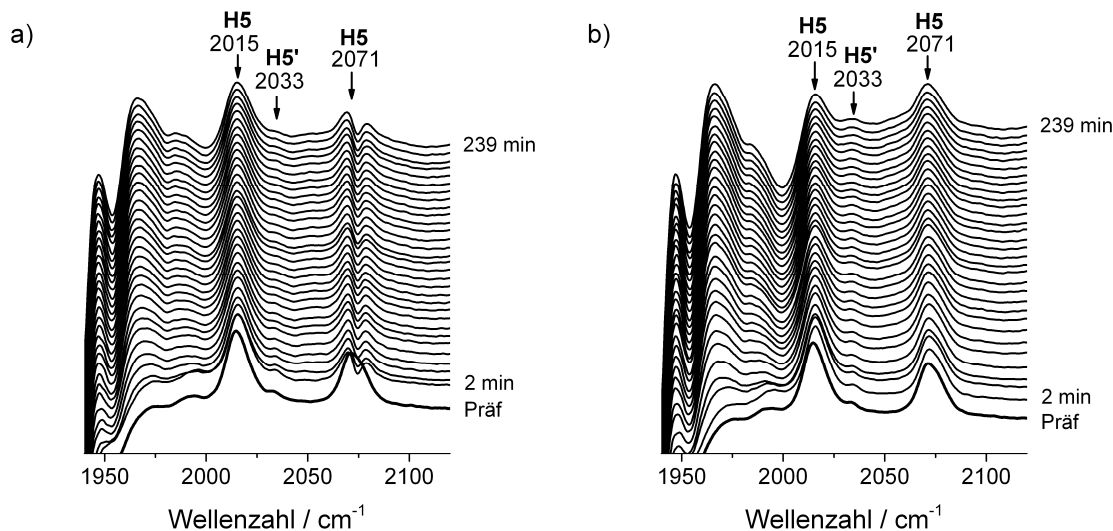


Abbildung 6.9 IR-Spektren während der Reaktion. a) *n*-Octene; b) 2-Penten. Erstes Spektrum: nach der Präformierung. Neben den ausgeprägten Beiträgen bei 2015 und 2071 cm^{-1} kann der dritte Schwingungsbeitrag bei 2033 cm^{-1} eine Bande eines isomeren Hydridokomplexes sein. Die Aufspaltung der Bande bei 2071 cm^{-1} in a) resultiert aus der Hintergrundsubtraktion infolge der Änderung der Olefinzusammensetzung während der Katalyse. Hintergrundspektrum: Toluol, Dodecan, Ausgangsolefinmischung unter identischen Bedingungen. $\theta = 120^\circ\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,75 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{B}]/[\text{Rh}] = 2$, Lösungsmittel: Toluol.

Die Schwingungsbeiträge bei 2015 und 2071 cm^{-1} weisen auf einen Hydridokomplex vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{B}]$ mit *e,e*-Koordination des Diphosphits hin. Diese Zuordnung stimmt mit den Literaturinformationen überein.^[159] Zur weiteren Stützung wurden die Schwingungsspektren der isomeren Komplexe *e,e*- $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{B}]$ und *e,a*- $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{B}]$ mittels DFT-Rechnung berechnet und mit dem experimentellen Spektrum verglichen, siehe Abbildung 6.10a. Die verwendete Methode und der Basissatz entsprachen denen aus Abschnitt 3.5. Aus dem Vergleich geht hervor, dass das experimentelle Spektrum mit dem berechneten für den Komplex mit bisäquatorialer Koordination des Diphosphits besser übereinstimmt, was die bisherige Zuordnung bestätigt. Ergänzend dazu soll der Einfluss des H/D-Austausches auf die Schwingungsspektren herangezogen werden. Für das experimentelle Spektrum beobachtet man eine Verschiebung der Beiträge der terminalen Carbonylliganden zu kleineren Wellenzahlen ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2006, 2056\text{ cm}^{-1}$), siehe Abbildung 6.10b. Dieses Verhalten wird entsprechend der DFT-Rechnungen nur für das Isomer *e,e*- $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{B}]$ gefunden, vergleiche Abbildung 6.10c,d. Betrachtet man beide berechneten Spektren übereinandergelegt, so könnte der schwache Beitrag bei 2033 cm^{-1} und die Schulter bei 1993 cm^{-1} im experimentellen Spektrum tatsächlich vom *e,a*-Isomer stammen (Abbildung 6.10a,b).

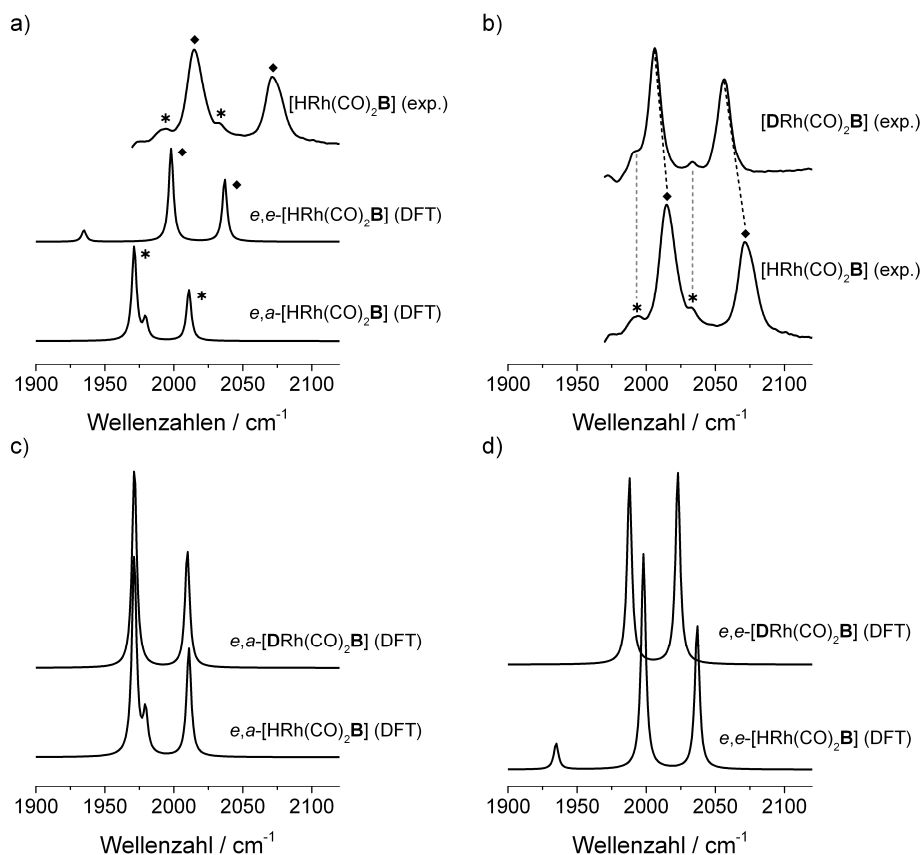


Abbildung 6.10 a) Experimentelles IR-Spektrum von $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{B}]$ im Vergleich zu berechneten Spektren beider Konfigurationsisomere. b) Gegenüberstellung der experimentellen IR-Spektren von $[\text{DRh}(\text{CO})_2\text{B}]$ und $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{B}]$. c,d) Wirkung eines H/D-Austausches auf die berechneten Schwingungsspektren der relevanten isomeren Komplexe mittels DFT-Rechnung.

6.3.3 Ligand C

Die dominierende Rhodiumspezies während der durchgeführten Katalysen unter Einsatz des Liganden **C** ist der entsprechende Hydridokomplex **H3** $e,a\text{-}[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{C}]$, siehe Abbildung 9.41 im Anhang 9.20. Es werden keine anderen Intermediate beobachtet. Das IR-Spektrum in Toluol bei 120 °C ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2001, 2039 \text{ cm}^{-1}$) ist bis auf eine kleine Verschiebung zu tieferen Wellenzahlen im Vergleich zu dem in Cyclohexan bei 30 °C ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2004, 2042 \text{ cm}^{-1}$) identisch. Die Frage nach der Koordination des Diphosphits **C** im Hydridokomplex wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen und eines Deuterierungsexperiments bereits im Abschnitt 5.4 behandelt.

6.4 Zusammenfassung

Die isomerisierende Hydroformylierung ist eine wichtige Reaktion zur Herstellung linearer Aldehyde aus internen Olefinen. In diesem Kapitel wurde die isomerisierende Hydroformylierung eines *n*-Octengemisches und von 2-Penten unter Einsatz von drei Diphosphit-modifizierten Katalysatorsystemen vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\text{L})]$ (LL = Diphosphit) untersucht. Dabei sind die zeitlichen Verläufe der molaren Anteile der Olefinisomere sowie die der Produktaldehyde herangezogen worden, um die Systeme miteinander zu vergleichen.

Die Ergebnisse zu den *n*-Octenen ergaben, dass sich die Substratzusammensetzung im Verlauf der Reaktion verglichen mit der eingesetzten Zusammensetzung stark verändert und sich nach einer

gewissen Zeitspanne ein stationärer Zustand einstellt. Die resultierende Substratmischung entspricht dabei nicht der thermodynamischen Gleichgewichtsmischung für die angewandte Reaktionstemperatur. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Isomerisierung im Vergleich zur Hydroformylierung nicht schnell genug ist, damit sich das Gleichgewicht einstellen kann. Die Änderungen in den Anteilen der einzelnen Olefine sind für die verschiedenen Systeme unterschiedlich gewesen. Gemein war, dass *E/Z*-2-Octen gegenüber den anderen internen Olefinisomeren bevorzugt reagiert. Die Veränderung der Substratzusammensetzung ging mit einer Verschiebung der Regioselektivitäten einher. Dabei verringerten sich die *n*-Selektivitäten mit der Abnahme des Anteils von *E/Z*-2-Octen. Der Anteil von 1-Octen betrug bei den drei Reaktionssystemen ca. 1 % und war innerhalb der Messungen praktisch konstant. Da Nonanal ausschließlich aus 1-Octen entstehen kann, lassen sich die hohen *n*-Selektivitäten nur durch einen Reaktionspfad erklären, der durch Isomerisierung der internen Olefine 1-Octen bildet, welches dann bevorzugt hydroformyliert wird (im Sinne einer gekoppelten Parallelreaktion).

Bei den Untersuchungen mit 2-Penten als Substrat konnten die Anteile der Stereoisomere *E*- und *Z*-2-Penten verfolgt werden. Interessanterweise waren die Substratzusammensetzungen nach der unterschiedlich langen Phase ihrer anfänglichen Änderung im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung für alle Systeme nahezu identisch. Auch diese entsprachen nicht der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung. Die Untersuchungen zeigten, dass *Z*-2-Penten im Vergleich zum *E*-Isomer bevorzugt reagiert. Aus den zum Teil gefundenen hohen *n*-Selektivitäten, wie im Fall für das System Rh-A, lässt sich auch hier folgern, dass im Hauptreaktionsweg im Sinne einer gekoppelten Parallelreaktion 1-Penten aus den 2-Pentenisomeren gebildet werden muss. Dies ließe sich begründen mit einer starken Neigung der Isopentylintermediate zur β -Hydrideliminierung mit gleichzeitig starker Neigung zur Koordination von 1-Penten.

Für eine Erklärung der unterschiedlichen *n*-Selektivitäten und Aktivitäten wären weiterführende Untersuchungen mit Ziel auf die getrennte Betrachtung von Isomerisierung und Hydroformylierung notwendig.^[148-150]

Für die drei untersuchten Reaktionssysteme wurde mittels der durchgeführten in situ IR-spektroskopischen Messungen gezeigt, dass die entsprechenden Hydridokomplexe vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\cap\text{L})]$ ($\text{L}\cap\text{L} = \text{A}, \text{B}, \text{C}$) als die dominierenden Katalysatorspezies über den gesamten verfolgten Umsatzbereich auftreten. Mit Hilfe von H/D-Austauschexperimenten in Kombination mit DFT-Rechnungen sind die aus der Literatur bekannten Befunde zur Koordinationsisomerie der zweizähligen Liganden in den Hydridokomplexen verifiziert worden. Im Vergleich zum Hydridokomplex $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{C}]$, für den eine *e,a*-Anordnung des Diphosphits nachgewiesen werden konnte, weisen **A** und **B** im Komplex eine *e,e*-Konfiguration auf.

7 Zusammenfassung

Die Hydroformylierung zählt heute zu den bedeutendsten homogen katalysierten Reaktionen in der Chemischen Industrie. Sie wird genutzt, um aus Olefinen und Synthesegas Aldehyde herzustellen, die wichtige chemische Zwischenstufen darstellen. Die als Folgeprodukte besonders wichtigen Alkohole dienen als Grundchemikalien oder werden in Form von Estern als Weichmacher in der Polymerindustrie eingesetzt. Ihre wirtschaftliche Bedeutung induzierte große Anstrengungen in der industriellen und akademischen Forschung. Trotz der Tatsache, dass die Hydroformylierung zu den am intensivst untersuchten Reaktionen in der homogenen Katalyse gehört, gibt es aufgrund ihrer Komplexität immer noch eine Reihe von Aspekten, die im Detail nicht ausreichend untersucht bzw. verstanden sind.

In dieser Promotionsarbeit wurden Untersuchungen zu kinetisch-mechanistischen Aspekten der Phosphit-modifizierten rhodiumkatalysierten Hydroformylierung unter Einsatz der (HP) in situ IR-Spektroskopie vorgestellt. Eine wesentliche Basis für diese Untersuchungen war die zeitliche Verfolgung der Konzentrationen von organischen Edukten und Produkten sowie die der beobachtbaren Katalysatorspezies.

Eine Aufgabe dieser Arbeit war der Aufbau einer Druckversuchsanlage mit einer Durchflusszelle für die IR-spektroskopische Messung in Transmission zur Verfolgung der Katalysatorspezies im ppm-Bereich sowie einem automatischen Probenahmesystem für die Kontrolle der organischen Komponenten über die gaschromatographische Analytik. Ein Algorithmus zur Darstellung der Spektren und Konzentrationsprofile von Einzelkomponenten aus Spektrenfolgen wurde in Kooperation erfolgreich weiterentwickelt und getestet.

Am Beispiel der Hydroformylierung des nicht zur Isomerisierung befähigten Modellsubstrats 3,3-Dimethyl-1-buten unter Einsatz eines Hydridokomplexes vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{Tri}(2,4\text{-di-tert-butylphenyl})\text{phosphit}$, TDTBPP) als Katalysator konnten die Konzentrationsprofile der organischen Edukte und Produkte sowie der beobachtbaren Rhodiumspezies (Hydridokomplex und Acylkomplex) über den gesamten Umsatzbereich mit einer einfachen Michaelis-Menten-Typ-Kinetik beschrieben werden. Die Gültigkeit dieses Modells wurde mit Hilfe des Christiansen-Formalismus verifiziert. Die für eine solche Kinetik typische lineare Beziehung zwischen der Produktbildungsgeschwindigkeit und der Konzentration an Substrat-Komplex (Acylkomplex) ist gegeben. Die experimentell zugänglichen Parameter V_{sat} (Sättigungsgeschwindigkeit) und K_m (Michaelis-Konstante) dienten zur Quantifizierung der experimentellen Ergebnisse.

Die kinetische Analyse ist durch das Studium zum Einfluss der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration auf die Reaktionskinetik ausgeweitet worden. Dafür ließen sich entsprechende kinetische Modelle mit Hilfe des Christiansen-Formalismus herleiten. Die experimentellen Ergebnisse konnten unter Anwendung dieser kinetischen Modelle beschrieben und interpretiert werden. So wurde für die Situation der vollständigen Katalysatorsättigung mit olefinischem Substrat für die Reaktionsgeschwindigkeit die angenommene Teilordnung von eins bezüglich der Wasserstoffkonzentration gefunden. Für Substratkonzentrationen, die in der Größenordnung von K_m liegen oder kleiner sind, werden jedoch gebrochene Ordnungen unter Verwendung der Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt. Erklärt werden kann dieser Befund durch eine in dieser Arbeit bestätigte lineare Ab-

hängigkeit der K_m -Konstanten von der Wasserstoffkonzentration. Diese gilt als Beleg dafür, dass das vorgelagerte Gleichgewicht im Sinne des Michaelis-Menten-Mechanismus nicht eingestellt ist. Aus diesem Zusammenhang können sogar die numerischen Werte für die Konstanten k_1 und k_{-1} abgeschätzt werden. Durch die Betrachtung der Sättigungsgeschwindigkeiten bzw. daraus abgeleitete Größen in Abhängigkeit der CO-Konzentration ist die unkompetitive Hemmung untersucht worden. Dabei konnten die Gleichgewichtskonstante und die Geschwindigkeitskonstante der Hydrogenolyse nicht separat bestimmt werden, weil das Gleichgewicht zwischen dem 16-VE und 18-VE Acylkomplex sehr stark auf der Seite des letzteren liegt. Der gefundene Einfluss der CO-Konzentration auf die Michaelis-Konstante bestätigt die Funktion des Kohlenmonoxids als Cosubstrat. Der zugrunde liegende Zusammenhang ist eine typische Substratsättigung analog zur Michaelis-Menten-Gleichung. Die Existenz der kompetitiven Inhibition durch CO lässt sich für dieses Reaktionssystem durch die Untersuchung des Quotienten aus Michaelis-Konstante und der auf die eingesetzte Katalysatorkonzentration normierten Sättigungsgeschwindigkeit als Funktion der CO-Konzentration belegen.

Eine Charakterisierung des Gleichgewichts zwischen den Hydridokomplexen $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ und $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$) ist durch systematische Variation des CO-Partialdrucks erfolgt. Neben der Quantifizierung des Anteils an Bisligandhydridokomplex in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck konnte ein IR-Spektrum von diesem Komplex erhalten werden. Der Vergleich mit berechneten Spektren über DFT-Rechnungen und die Berücksichtigung des Einflusses durch einen H/D-Austausch auf das IR-Spektrum zeigten, dass beide Phosphitliganden äquatorial angeordnet sind. Durch eine detaillierte IR-spektroskopische Charakterisierung des Acylkomplexes konnte die Streckschwingung bei 1690 cm^{-1} der rhodiumgebundenen Acylgruppierung bei niedrigem Wasserstoffpartialdruck und hoher Rhodiumkonzentration nachgewiesen werden. Die Frage nach der Koordination des Monophosphits im Acylkomplex ist mit Hilfe von DFT-Rechnungen mit dem Ergebnis geklärt worden, dass der Phosphitligand axial angeordnet ist, so wie es für ähnliche PPh_3 -modifizierte Acylkomplexe des Rhodiums und Cobalts der Fall ist. Auf Basis zahlreicher experimenteller Fakten kann die gefundene Aufspaltung der höchstfrequenten Bande im IR-Spektrum des Acylkomplexes in die Beiträge bei 2072 und 2079 cm^{-1} nicht der Existenz eines Bisligandacylkomplexes zugeordnet werden.

Als Modellsubstrate für das Studium der Hydroformylierung interner Doppelbindungen bei Einsatz des Katalysators $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$) wurden *cis*-Cycloocten und Cyclopenten eingesetzt. Die Hydroformylierung von *cis*-Cycloocten charakterisiert sich durch eine erste Ordnung bezüglich des Substrats, durch die spektroskopische Beobachtung des Hydridokomplexes als einzigem „Resting State“ während des gesamten Umsatzbereiches und durch eine niedrige Teilordnung von 0,4 in Bezug auf den Wasserstoffpartialdruck. Diese Befunde lassen sich damit erklären, dass die Geschwindigkeit unter den angewandten Bedingungen durch die ersten Elementarschritte im Katalysezyklus bestimmt wird. Dies wiederum steht im Einklang mit einer Michaelis-Menten-Typ-Kinetik, für welche die Ungleichung $K_m \gg [\text{S}]$ gilt, und zusätzlich die Bedingung, dass $k_2[\text{H}_2]$ größer als k_{-1} ist, Gültigkeit hat. Auch für diese Reaktion ist das Gleichgewicht im Sinne des Michaelis-Menten-Mechanismus nicht eingestellt. Mit dem Einsatz des sterisch weniger anspruchsvollen Cyclopenten ist das Ziel verfolgt worden, ein Zwischenregime einer Sättigungskinetik experimentell nachzuweisen. Die Hydroformylierung von Cyclopenten zeigte jedoch interessanterweise

ein komplexeres Verhalten. Die Bildung signifikanter Anteile an Acylkomplex bei geringen Umsätzen findet zwar statt, allerdings wird die weitere Reaktion durch das Auftreten einer neuen bisher nicht charakterisierten Spezies modifiziert.

Die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei Einsatz des Hydridokomplexes vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ ($\text{L}\wedge\text{L}$ = *O*-Acyl-Diphosphit) als Katalysator zeigt ein qualitativ analoges Verhalten zur Kinetik der Hydroformylierung von *cis*-Cycloocten. Unter Reaktionsführung in reinem Olefin (ohne Lösungsmittel) konnte aber ein Ordnungsshift von einer eher nullten Ordnung bei niedrigen Olefinumsätzen zu einem Bereich eher erster Ordnung bei hohen Umsätzen beobachtet werden. Bei hohen Olefinkonzentrationen ist der entsprechende Acylkomplex $[(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ zu signifikanten Anteilen nachweisbar. Die Ergebnisse können am besten damit erklärt werden, dass die Substratkonzentration im Sinne einer Michaelis-Menten-Typ-Kinetik die Population an Acylkomplex bestimmt und damit das Reaktionssystem bei der maximalen Substratkonzentration in ein Zwischenregime einer Sättigungskinetik gebracht wurde. Der eindeutige Nachweis des Acylkomplexes lässt sich durch die Umsetzung des Hydridokomplexes mit Ethen erbringen. Dieser zeigt einen Beitrag des rhodiumgebundenen Acylrestes bei 1678 cm^{-1} .

Ein weiterer Untersuchungsgegenstand war die isomerisierende Hydroformylierung eines *n*-Octengemisches und von 2-Penten unter Einsatz von drei Diphosphit-modifizierten Hydridokomplexen. Für alle Reaktionssysteme wurde eine anfängliche teils starke Änderung der eingesetzten Substratzusammensetzung beobachtet, die nach einer Zeit quasi-stationär bleibt, jedoch nicht der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung entspricht. Demnach ist die Isomerisierung im Vergleich zur Hydroformylierung nicht ausreichend schnell, damit die Gleichgewichtseinstellung erfolgen kann. Die Zusammensetzung der Doppelbindungsisomere beim *n*-Octengemisch unterscheiden sich für die jeweiligen Katalysatorsysteme. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Änderung in der Substratzusammensetzung eine Verschiebung in den Regioselektivitäten bewirkt. Im quasi-stationären Bereich ist die Verteilung von *Z*-2-Penten und *E*-2-Penten für die drei Katalysatoren praktisch identisch. Als dominierende Rhodiumspezies während der Reaktion lassen sich in allen Versuchen die entsprechenden Hydridokomplexe beobachten.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte des Weiteren eine Charakterisierung der drei Hydridokomplexe vom Typ $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\wedge\text{L})]$ ($\text{L}\wedge\text{L}$ = Diphosphit) hinsichtlich der Koordination des Diphosphits im Komplex. Dafür wurde erneut der Einfluss eines H/D-Austausches auf das Schwingungsspektrum untersucht und DFT-Rechnungen genutzt. Für das *O*-Acyl-Diphosphit findet man eine *e,a*-Anordnung des Phosphitliganden im Komplex. In den anderen untersuchten Hydridokomplexen koordiniert das Diphosphit bisäquatorial.

8 Literaturverzeichnis

- [1] O. Roelen, DE 849548, (**1938/1952**).
- [2] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2144-2163.
- [3] H. Adkins, G. Krsek, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 383-386.
- [4] B. Cornils in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Ed. J. Falbe), Springer-Verlag, Berlin, **1980**.
- [5] *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Eds. P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [6] H.-W. Bohnen, B. Cornils, *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 1-64.
- [7] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, H.-W. Bohnen in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed., (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [8] K.-D. Wiese, D. Obst, in *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 18 (Ed. M. Beller), Springer, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [9] G. Protzmann, K.-D. Wiese, *Erdöl, Erdgas, Kohle* **2001**, *117*, 235-240.
- [10] B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 177-186.
- [11] B. Cornils, E. G. Kuntz in *Multiphase Homogeneous Catalysis* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann et al.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, pp. 148-152.
- [12] D. Selent in *Modern Carbonylation Methods* (Ed. L. Kollár), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 115-134.
- [13] D. Selent, R. Franke, C. Kubis, A. Spannenberg, W. Baumann, B. Kreidler, A. Börner, *Organometallics* **2011**, *30*, 4509-4514.
- [14] C. Cai, S. Yu, G. Liu, X. Zhang, X. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2665-2670.
- [15] G. Liu, K. Huang, B. Cao, M. Chang, S. Li, S. Yu, L. Zhou, W. Wu, X. Zhang, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 102-105.
- [16] B. Breit, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *297*, 139-172.
- [17] I. Usui, K. Nomura, B. Breit, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 612-615.
- [18] A. Gual, C. Godard, S. Castellón, C. Claver, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1135-1146.
- [19] X. Wang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19080-19083.

- [20] P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. Chadwick, *Homogeneous Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, pp. 213-278.
- [21] V. A. Likholobov, B. L. Moroz in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Ed. G. Ertl), 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 3663-3684.
- [22] M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474-1497.
- [23] M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4492-4495.
- [24] Preisentwicklung für Rhodium: www.kitco.com/charts/rhodium.html
- [25] R. Jennerjahn, I. Piras, R. Jackstell, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6383-6388.
- [26] I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, A. Spannenberg, R. Franke, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 280-284.
- [27] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [28] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis - Understanding the Art*, Kluwer, **2004**.
- [29] F. G. Helfferich, *Kinetics of Multistep Reactions*, 2nd ed., in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 40, (Ed.: N. J. B. Green), Elsevier Science, Amsterdam, **2004**.
- [30] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023-4027.
- [31] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2499-2502.
- [32] R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 10-16.
- [33] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133-3142.
- [34] C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2753-2764.
- [35] M. Garland, P. Pino, *Organometallics* **1991**, *10*, 1693-1704.
- [36] C. Fyhr, M. Garland, *Organometallics* **1993**, *12*, 1753-1764.
- [37] G. Liu, R. Volken, M. Garland, *Organometallics* **1999**, *18*, 3429-3436.
- [38] J. M. Brown, A. G. Kent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 1597-1607.
- [39] S. C. van der Slot, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Iggo, B. T. Heaton, *Organometallics* **2001**, *20*, 430-441.
- [40] C. Godard, S. B. Duckett, S. Polas, R. Tooze, A. C. Whitwood, *Dalton Trans.* **2009**, 2496-2509.
- [41] C. Godard, S. B. Duckett, S. Polas, R. Tooze, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4994-4995.

- [42] L. Damoense, M. Datt, M. Green, C. Steenkamp, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2393-2407.
- [43] C. Godard, S. B. Duckett, C. Henry, S. Polas, R. Tooze, A. C. Whitwood, *Chem. Commun.* **2004**, 1826-1827.
- [44] A. B. Permin, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12406-12407.
- [45] P. P. Deutsch, R. Eisenberg, *Organometallics* **1990**, *9*, 709-718.
- [46] L. Versluis, T. Ziegler, *Organometallics* **1990**, *9*, 2985-2992.
- [47] M. Solà, T. Ziegler, *Organometallics* **1996**, *15*, 2611-2618.
- [48] T. Matsubara, N. Koga, Y. Ding, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1997**, *16*, 1065-1078.
- [49] M. Torrent, M. Solà, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439-493.
- [50] A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 34-43.
- [51] D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2660-2665.
- [52] R. V. Kastrup, J. S. Merola, A. A. Oswald, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, No. 196, Chapter 3.
- [53] M. A. Freeman, D. A. Young, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1556-1560.
- [54] G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1392-1401.
- [55] *Mechanisms in Homogeneous Catalysis* (Ed.: B. Heaton), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [56] A. Haynes in *Mechanisms in Homogeneous Catalysis* (Ed.: B. Heaton), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, pp. 107-150.
- [57] R. Whyman in *Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy* (Eds.: H. A. Willis, J. H. van der Maas, R. G. J. Miller), Wiley, New York, **1987**.
- [58] M. Garland in *Mechanisms in Homogeneous Catalysis* (Ed.: B. Heaton), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, pp. 151-193.
- [59] P. C. J. Kamer, A. van Rooy, G. C. Schoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2409-2424.
- [60] A. van Rooy, Ph.D.-Thesis, University of Amsterdam, **1995**.
- [61] W. R. Moser, C. J. Papile, D. A. Brannon, R. A. Duwell, S. J. Weininger, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 271-292.
- [62] W. R. Moser, C. J. Papile, S. J. Weininger, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 293-302.
- [63] R. C. Matthews, D. K. Howell, W.-J. Peng, S. G. Train, W. D. Treleaven, G. G. Stanley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2253-2256.

- [64] A. L. Watkins, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10306-10317.
- [65] Application Note AN # 74, Bruker Optics, **2008**.
- [66] H. Strehlow, *Rapid Reactions in Solution*, Wiley-VCH, Weinheim, **1992**.
- [67] K. Thumanu, J. Cha, J. F. Fischer, R. Perrins, S. Mobashery, C. Wharton, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 10630-10635.
- [68] J. Bredenbeck, J. Helbig, C. Kolano, P. Hamm, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1747-1756.
- [69] M. Khalil, N. Demirdöven, A. Tokmakoff, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5258-5279.
- [70] E. M. Viviente, P. S. Pregosin, D. Schott in *Mechanisms in Homogeneous Catalysis* (Ed.: B. Heaton), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, pp. 1-80.
- [71] G. Laurenczy, L. Helm in *Mechanisms in Homogeneous Catalysis* (Ed.: B. Heaton), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, pp. 81-106.
- [72] *In situ NMR Methods in Homogeneous Catalysis* (Eds.: J. Bargon, L. T. Kuhn) Springer-Verlag, Heidelberg Berlin, **2007**.
- [73] J. A. Iggo, D. Shirley, N. C. Tong, *New J. Chem.* **1998**, 1043-1045.
- [74] D. Selent, W. Baumann, A. Börner, DE 10333143, **2003**.
- [75] A. D. Allian, E. Widjaja, M. Garland, *Dalton Trans.* **2006**, 4211-4217.
- [76] H.-J. Drexler, A. Preetz, T. Schmidt, D. Heller in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Eds.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 257-293.
- [77] C. Fischer, T. Beweries, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, S. Peitz, U. Rosenthal, D. Heller, *Catal. Today* **2010**, *155*, 282-288.
- [78] C. Fischer, S. Schulz, H.-J. Drexler, C. Selle, M. Lotz, M. Sawall, K. Neymeyr, D. Heller, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 81-88.
- [79] T. Beweries, C. Fischer, S. Peitz, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4463-4469.
- [80] C. H. Beierlein, B. Breit, R. A. Paz Schmidt, D. A. Plattner, *Organometallics* **2010**, *29*, 2521-2532.
- [81] M. Bauer, C. Gastl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5575-5584.
- [82] A. Brückner, *Chem. Commun.* **2005**, 1761-1763.
- [83] L. R. Knöpke, S. Reimann, A. Spannenberg, P. Langer, A. Brückner, U. Bentrup, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1459-1468.
- [84] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

- [85] W. Chew, E. Widjaja, M. Garland, *Organometallics* **2002**, *21*, 1982-1990.
- [86] E. Widjaja, C. Li, M. Garland, *Organometallics* **2002**, *21*, 1991-1997.
- [87] E. Widjaja, C. Li, W. Chew, M. Garland, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4499-4507.
- [88] C. Li, E. Widjaja, W. Chew, M. Garland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3785-3789.
- [89] C. Li, E. Widjaja, M. Garland, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5540-5548.
- [90] C. Li, E. Widjaja, M. Garland, *J. Catal.* **2003**, *213*, 126-134.
- [91] C. Li, L. Chen, M. Garland, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13327-13334.
- [92] L. Gou, P. Sprenger, M. Garland, *Anal. Chim. Acta* **2008**, *608*, 48-55.
- [93] S. Cheng, F. Gao, K. I. Krummel, M. Garland, *Talanta* **2008**, *74*, 1132-1140.
- [94] H. Zhang, M. Garland, Y. Zeng, P. Wu, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 1295-1305.
- [95] M. Garland, *Catal. Today* **2010**, *155*, 266-270.
- [96] K. Neymeyr, M. Sawall, D. Hess, *J. Chemometrics* **2010**, *24*, 67-74.
- [97] M. Sawall, Dissertation **2011**, Universität Rostock.
- [98] C. Kubis, R. Ludwig, M. Sawall, K. Neymeyr, A. Börner, K.-D. Wiese, D. Hess, R. Franke, D. Selent, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 287-295.
- [99] M. Sawall, A. Börner, C. Kubis, R. Ludwig, D. Selent, K. Neymeyr, *J. Chemometrics* **2012**, submitted.
- [100] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1996**.
- [101] J. W. Ochterski, *Vibrational Analysis in Gaussian*, **1999**, www.gaussian.com.
- [102] A. D. Allian, Y. Wang, M. Saeys, G. M. Kuramshina, M. Garland, *Vibrational Spectroscopy* **2006**, *41*, 101-111.
- [103] A. D. Allian, M. Tjahjono, M. Garland, *Organometallics* **2006**, *25*, 2182-2188.
- [104] C. Li, S. Cheng, M. Tjahjono, M. Schreyer, M. Garland, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4589-4599.
- [105] A. Christiansen, C. Li, M. Garland, D. Selent, R. Ludwig, R. Franke, A. Börner, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1278-1285.
- [106] A. Christiansen, C. Li, M. Garland, D. Selent, R. Ludwig, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke, A. Börner, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2733-2741.
- [107] A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924-8934.

- [108] F. Gärtner, A. Boddien, E. Barsch, K. Fumino, S. Losse, H. Junge, D. Hollmann, A. Brückner, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6425-6436.
- [109] J. W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, **2000**, www.gaussian.com.
- [110] D. Murzin, T. Salmi, *Catalytic Kinetics*, Elsevier Science, Amsterdam, **2005**.
- [111] A. Cornish-Bowden, *Fundamentals of Enzyme Kinetics*, 3rd ed., Portland Press, London, **2004**.
- [112] J. A. Christiansen, *Adv. Catal.* **1953**, *5*, 311-353.
- [113] E. L. King, C. Altman, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1375-1378.
- [114] P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077-1184.
- [115] G. Svehla, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2291-2298.
- [116] R. V. Chaudhari, A. Seayad, S. Jayasree, *Catal. Today* **2001**, *66*, 371-380.
- [117] H. Bisswanger, *Enzyme Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [118] J. H. Espenson in *Encyclopedia of Catalysis*, Vol. 4 (Ed.: I. T. Horváth), Wiley, Hoboken, **2003**, pp. 490-508.
- [119] D. G. Blackmond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4302-4320.
- [120] C. Bergounhou, D. Neibecker, R. Mathieu, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 167-182.
- [121] C. Kubis, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, K. Neymeyr, W. Baumann, R. Franke, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2012**, DOI: 10.1002/chem.201200603.
- [122] *Catalysis from A to Z* (Ed.: B. Cornils, W. A. Herrmann) Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [123] K. J. Laidler, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 149-192.
- [124] K. J. Laidler, *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 1614-1624.
- [125] C. T. Zimmerle, C. Frieden, *Biochem. J.* **1989**, *258*, 381-387.
- [126] C. Frieden, *Methods Enzymol.* **1994**, *240*, 311-322.
- [127] J. H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, **1995**.
- [128] M. Maeder, Y.-M. Neuhold, *Practical Data Analysis in Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [129] W. Strohmeier, M. Michel, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1981**, *124*, 23-31.
- [130] A. van Rooy, J. N. H. de Bruijn, K. F. Roobek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 69-73.
- [131] M. Diéguez, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, A. Ruiz, P. W. N. M. van Leeuwen, G. C. Schoemaker, *Organometallics* **1999**, *18*, 2107-2115.

- [132] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1999**, *18*, 4765-4777.
- [133] L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2000**, *19*, 872-883.
- [134] E. Zuidema, L. Escorihuela, T. Eichelsheim, J. J. Carbó, C. Bo, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1843-1853.
- [135] T. Jongsma, G. Challa, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 121-128.
- [136] A. A. Dabbawala, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *302*, 97-106.
- [137] A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 835-847.
- [138] V. S. Nair, S. P. Mathew, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *143*, 99-110.
- [139] M. Caporali, P. Frediani, A. Salvini, G. Laurenczy, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4537-4543.
- [140] J. Feng, M. Garland, *Organometallics* **1999**, *18*, 417-427.
- [141] G. Csontos, B. Heil, L. Markó, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1974**, *239*, 47-54.
- [142] A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, F. van den Aardweg, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1096-1097.
- [143] R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1996-2002.
- [144] S. S. Divekar, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *Catalysis Letters* **1993**, *21*, 191-200.
- [145] B. M. Bhanage, S. S. Divekar, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *115*, 247-257.
- [146] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *206*, 179-184.
- [147] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 904-910.
- [148] W. Cornely, Dissertation **1979**, RWTH Aachen.
- [149] W. Cornely, B. Fell, *Chem. Z.* **1981**, *105*, 317-321.
- [150] E. N. Frankel, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1971**, *48*, 248-253.
- [151] P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. W. N. M. van Leeuwen in *Mechanism in Homogeneous Catalysis* (Ed.: B. Heaton), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, pp. 231-269.
- [152] A. M. A. Pistorius, W. J. DeGrip, *Vibrational Spectroscopy* **2004**, *36*, 89-95.
- [153] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley, Hoboken, **2007**.

- [154] J. Polster, *Reaktionskinetische Auswertung spektroskopischer Meßdaten*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1995**.
- [155] M. Garland in *Encyclopedia of Catalysis*, Vol. 6 (Ed.: I. T. Horváth), Wiley, Hoboken, **2003**, pp. 550-580.
- [156] G. H. Golub, C. F. van Loan, *Matrix Computations*, 3rd ed., Johns Hopkins Univ. Press, Baltimore, **1996**.
- [157] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 343-350.
- [158] R. Crous, M. Datt, D. Foster, L. Bennie, C. Steenkamp, J. Huyser, L. Kirsten, G. Steyl, A. Roodt, *Dalton Trans.* **2005**, 1108-1116.
- [159] B. Moasser, W. L. Gladfelter, D. C. Roe, *Organometallics* **1995**, 14, 3832-3838.
- [160] D. Hess, D. Ortmann, O. Moeller, K.-D. Wiese, D. Fridag, W. Bueschken, (Oxeno GmbH) DE 102005042464, **2007**.
- [161] I. Bauer, S. Koerner, B. Pawelke, S. Al-Malaika, W. D. Habicher, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 62, 175-186.
- [162] A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1445-1451.
- [163] K. A. Connors, *Chemical Kinetics*, VCH, New York, **1990**.
- [164] K. J. Laidler, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 250-254.
- [165] E. Brunner, *J. Chem. Eng. Data* **1985**, 30, 269-273.
- [166] A. Castellanos-Páez, S. Castellón, C. Claver, P. W. N. M. van Leeuwen, W. G. J. de Lange, *Organometallics* **1998**, 17, 2543-2552.
- [167] E. Fernandez, A. Ruiz, C. Claver, S. Castillon, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2, 283-287.
- [168] B. Heil, L. Markó, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2209-2214.
- [169] M. Rosales, A. González, Y. Guerrero, I. Pacheco, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal. A* **2007**, 270, 241-249.
- [170] R. Koelliker, H. Thies, *J. Chem. Eng. Data* **1993**, 38, 437-440.
- [171] M. J. Frisch et al. *Gaussian 03*, revision D.01; Gaussian Inc.: Wallingford CT, **2004**.
- [172] M. J. Frisch et al. *Gaussian 09*, revision A.1; Gaussian Inc.: Wallingford CT, **2009**.
- [173] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
- [174] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.
- [175] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 560-571.

- [176] C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6630-6636.
- [177] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2872-2887.
- [178] I. M. Alecu, unveröffentlicht **2011**. Siehe:
<http://comp.chem.umn.edu/freqscale/version3b2.htm>
- [179] L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4100-4101.
- [180] G. J. H. Buisman, E. J. Vos, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 409-417.
- [181] G. J. H. Buisman, L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1997**, *16*, 5681-5687.
- [182] J. Zhang, M. Poliakoff, M. W. George, *Organometallics* **2003**, *22*, 1612-1618.
- [183] P. C. Ford, S. Massick, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 39-49.
- [184] S. M. Massick, J. G. Rabor, S. Elbers, J. Marhenke, S. Bernhard, J. R. Schoonover, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3098-3106.
- [185] J. Somalyai-Haász, F. Haász, V. Galamb, A. Benedetti, C. Zucci, G. Pályi, T. Krümming, B. Happ, T. Bartik, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 205-217.
- [186] I. Kovács, F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *161*, 1-32.
- [187] NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.
- [188] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [189] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
- [190] D. Selent, A. Spannenberg, A. Börner, *Acta Cryst.* (2012) E68, m215.
- [191] In der Verbindung $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ir}(\text{dppe})(\text{CO})]$ zeigen die Methylenprotonen im Propionylrest ein Signal bei 2,83 ppm, siehe Referenz [45].
- [192] H. Postleb, Dissertation **2010**, Universität Rostock.
- [193] B. Heil, L. Markó, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2238-2240.
- [194] C. Li, E. Widjaja, M. Garland, *Organometallics* **2004**, *23*, 4131-4138.
- [195] C. Li, F. Gao, S. Cheng, M. Tjahjono, M. van Meurs, B. Y. Tay, C. Jacob, L. Guo, M. Garland, *Organometallics* **2011**, *30*, 4292-4296.
- [196] A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 213-216.
- [197] K. Nist, Dissertation **1984**, Universität Kaiserslautern.
- [198] P. W. N. M. van Leuuwen, C. F. Roobeek, *J. Mol. Catal.* **1985**, *31*, 345-353.

- [199] E. Billig, A. G. Abatjoglu, D. R. Bryant, US Patent 4668651, **1987**, (UCC).
- [200] E. Billig, A. G. Abatjoglu, D. R. Bryant, US Patent 4769498, **1988**, (UCC).
- [201] G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2066-2068.
- [202] D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1696-1698.
- [203] D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, A. Börner in *Catalysis of Organic Reactions* (Ed.: J. R. Sowa), Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**, pp. 459-469.
- [204] D. Selent, W. Baumann, K.-D. Wiese, A. Börner *Chem. Commun.* **2008**, 6203-6205.
- [205] J. R. Briggs, G. T. Whiteker, *Chem. Commun.* **2001**, 2174-2175.
- [206] L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616-11626.
- [207] A. Perjéssy, J. B. F. N. Engberts, *Monatsh. Chem.* **1995**, *126*, 871-888.
- [208] C. Li, L. Guo, M. Garland, *Organometallics* **2004**, *23*, 2201-2204.
- [209] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeck, Brit. Patent 2068377, **1980**.
- [210] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 336-338.
- [211] H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3408-3411.
- [212] A. Seayad, M. Ahmed, H. Klein, R. Jackstell, T. Gross, M. Beller, *Science* **2002**, *297*, 1676-1678.
- [213] H. Klein, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Commun.* **2005**, 2283-2285.
- [214] D. Selent, K.-D. Wiese, D. Röttger, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1639-1641.
- [215] Y. Yan, X. Zhang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16058-16061.
- [216] S. Yu, Y. Chie, Z. Guan, X. Zhang, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3469-3472.
- [217] R. A. Alberty, C. A. Gehrig, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, 803-820.
- [218] K. F. Mulwijk, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, *74*, 223-228.
- [219] C. P. Casey, L. M. Petrovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6007-6014.
- [220] R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2272-2282.
- [221] A. Stefani, G. Consiglio, C. Botteghi, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1058-1063.

- [222] M. À. Carvajal, S. Kozuch, S. Shaik, *Organometallics* **2009**, *28*, 3656-3665.
- [223] M. Haumann, M. Jakuttis, R. Franke, A. Schönweiz, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1822-1827.
- [224] A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. N. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 201-207.
- [225] G. J. H. Buisman, L. A. van der Veen, A. Klootwijk, W. G. J. de Lange, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, D. Vogt, *Organometallics* **1997**, *16*, 2929-2939.

9 Anhang

9.1 Experimenteller Teil

9.1.1 Versuchsapparatur

In Ergänzung zu den Beschreibungen der Versuchsapparatur im Abschnitt 2.2 werden im Folgenden Fotos der Apparatur mit Indizierungen der wichtigsten Komponenten gezeigt, siehe Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2.

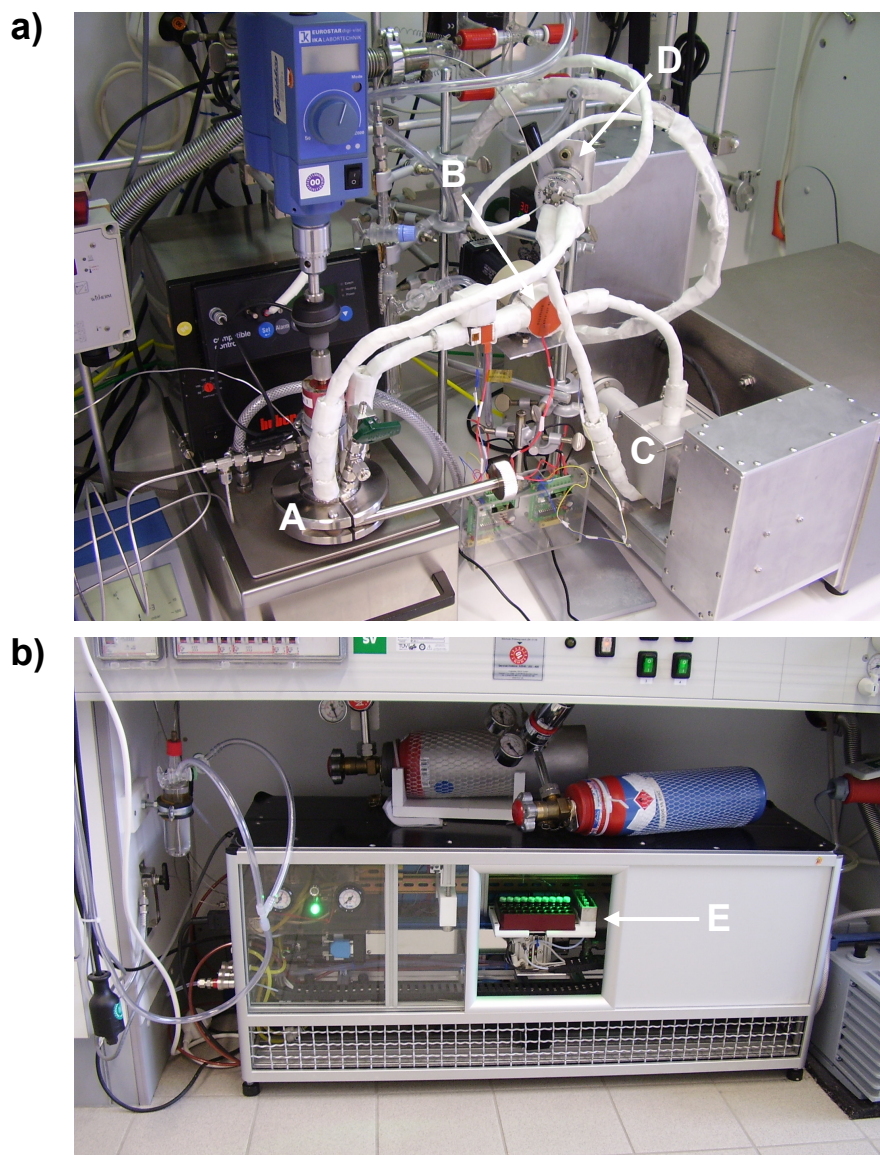


Abbildung 9.1 a) Versuchsapparatur, Frontansicht. b) Automatisches Probennahmesystem. A: Reaktor im Ölbadthermostaten. B: Mikrozahnringpumpe über thermoisierte Edelstahlkapillaren mit Reaktor verbunden. C: Druckfeste und beheizbare Transmissionszelle im Strahlengang des modifizierten Tensor27 Spektrometers (Bruker). D: 6-Port-Ventil zur Injektion definierter Volumina. E: Hubtisch mit Probenrack.

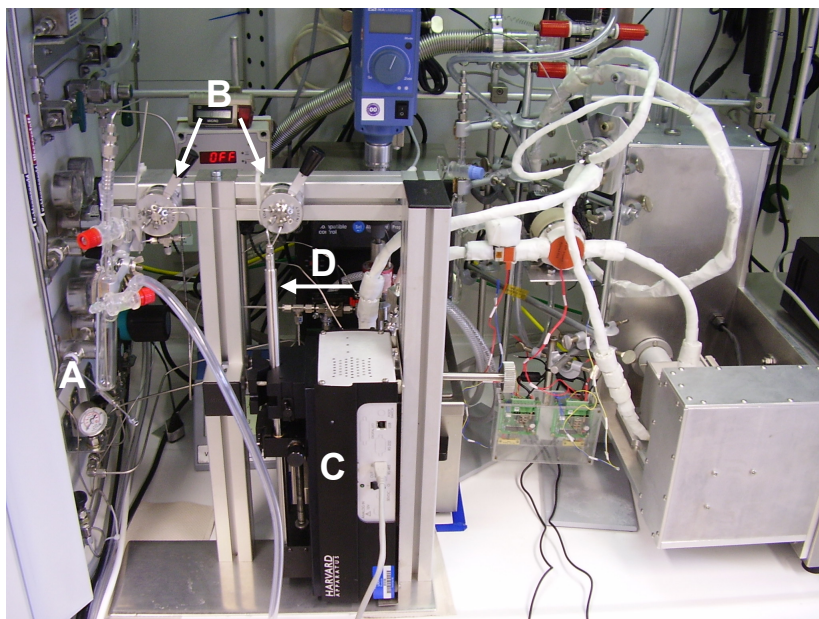


Abbildung 9.2 Versuchsanordnung (Frontansicht) bei Verwendung der Spritzenpumpe. A: Schlenkgefäß für die zu injizierende Flüssigkeit. B: 6-Port-Ventile für die Auswahl der Kapillarwege. C: Spritzenpumpe. D: Edelstahlspritze (hier 8 ml).

9.1.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Lösungsmittel, Kohlenwasserstoffe als GC-Standardsubstanzen und Olefine

Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Durchleiten von Argon über Sicapent[®], P₂O₅ auf inertem Träger, (*n*-Hexan, Cyclohexan) bzw. Benzophenon/Na (Toluol) am Rückfluss gekocht und vor Verwendung frisch destilliert. 2,2,4-Trimethylpentan und Dodecan dienen als interne GC-Standardsubstanzen. 2,2,4-Trimethylpentan wurde nach Durchleiten eines Argonstroms über Sicapent[®] destilliert; Dodecan wurde eine Woche über Sicapent[®] gelagert und nach der Filtration unter Vakuum destilliert. Die eingesetzten Olefine wurden nach Durchleiten von Argon über Na destilliert. Die Herkunft der genannten Chemikalien sind in der Tabelle 9.1 aufgelistet.

Tabelle 9.1 Eingesetzte Lösungsmittel, GC-Standardsubstanzen und Olefine.

Chemikalie	Herkunft
<i>n</i> -Hexan	Sigma-Aldrich, > 99 %
Cyclohexan	Sigma-Aldrich, > 99,5 %
Toluol	Sigma-Aldrich, > 99,7 %
2,2,4-Trimethylpentan	Sigma-Aldrich, > 99,8 %
Dodecan	Sigma-Aldrich, ≥ 99 %
3,3-Dimethyl-1-buten	Sigma-Aldrich, > 95 %
<i>cis</i> -Cycloocten	Sigma-Aldrich, > 95 %
Cyclopenten	ABCR, > 98 %
2-Penten	Sigma-Aldrich, 99 %
<i>n</i> -Octengemisch	Evonik Industries AG
Sicapent [®]	Merck

Phosphitliganden und Katalysatorvorstufen

Das Tri(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit (TDTBPP) wurde von Sigma-Aldrich bezogen. Die Diphosphite **A**, **B**, **C** (Kapitel 5 und 6), Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit, $[\mu-(\text{CO})\text{RhA}]_2$ und das Orthometallierungsprodukt $[\text{Rh}(\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_3\text{P})(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ (Kapitel 3) wurden von Dr. Selent (Leibniz-Institut für Katalyse e. V.) bereitgestellt. Die Katalysatorvorstufen $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (Umicore) und $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{COD})]$ (Umicore) wurden in der erhaltenen Form eingesetzt. Der Stabilisator Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat wurde von Ciba bezogen und ohne Modifizierung eingesetzt.

Gase

Folgende Gase kamen zum Einsatz: Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$, Linde, CO : 99,997 %, H_2 : 99,999 %), Kohlenmonoxid (Linde, 99,997 %), Wasserstoff (Linde, 99,9993 %), Deuterium (Linde, 99,9 %), Ethen (Linde, 99,9 %) und Argon (Linde, 99,999 %).

9.1.3 Durchführung eines typischen Hydroformylierungsversuches

Zur Herstellung von Stammlösungen wurden die Feststoffe an der Luft abgewogen und im Schlenkgefäß an der Argon/Vakuuminlinie sekuriert. Alle weiteren Arbeitsgänge wurden unter Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt.

Der Reaktor wurde mit Lösungen der Katalysatorvorstufe bzw. des Phosphitliganden/Stabilisators sowie dem GC-Standard befüllt. Unter Rühren (Drehzahl: 1500 rpm) und Zirkulation (Fluss: 112 ml/min) durch die IR-Zelle wurde die Lösung auf die Reaktionstemperatur thermostatisiert. Anschließend wurde zunächst Kohlenmonoxid aufgepresst. Nach einer Equilibrierungsphase von etwa zwei Minuten wurde Wasserstoff dosiert und damit die Präformierung des Katalysators gestartet. Bei Versuchen, die bei einer Reaktionstemperatur von $> 70^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden, wurde das System bei Raumtemperatur mit den Gasen beaufschlagt, die Thermostatisierung erfolgte anschließend. Die Präformierung wurde stets IR-spektroskopisch verfolgt, nach der vollständigen Katalysatorformierung ist die eigentliche Hydroformylierungsreaktion gestartet worden.

Die Injektion des Substrats in das Reaktorsystem erfolgte entweder durch Einsatz des 6-Port-Ventils oder der Spritzenpumpe. Die Substratinjektion wurde als Reaktionsstart definiert, parallel dazu wurde die in situ IR-Messung als auch das Probenahmeexperiment gestartet.

9.1.4 IR-spektroskopische Messungen

Während der Versuche wurden in den ersten 120 Minuten alle 37 Sekunden ein IR-Spektrum aufgenommen, anschließend alle 67 Sekunden. Für die Aufnahme eines Spektrums wurden 10 Scans verwendet; die spektrale Auflösung betrug dabei 2 cm^{-1} . Für die Spektrenaufnahme ist die Spiegelgeschwindigkeit auf 40 kHz gesetzt worden und beim Aquisitionsmodus wurde folgende Einstellung gewählt: Double Sided, Forward/Backward.

Für die Schnell-Scan-Messungen wurde nur ein Scan verwendet bei einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} . Im Aquisitionsmodus ist die Einstellung Single Sided gewählt worden.

9.1.5 Probenahmeexperiment

In Ergänzung zu den Ausführungen im Abschnitt 2.2 sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei Experimenten mit Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdrücken, die sich in ihrem Verhältnis von 1:1 unterschieden, die automatische Probenahme nur an ausgewählten Umsatzpunkten eingesetzt wurde. Der Hintergrund liegt darin, dass bei jeder Probe ca. 0,5 ml Reaktorinhalt entnommen wurde und der resultierende Druckabfall im Reaktor bei Reaktionsführung unter Konstantdruckhaltung (nachlieferndes Gas: Synthesegas $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) zu einer sukzessiven Änderung der Gaszusammensetzung geführt hätte.

9.1.6 Gaschromatographie

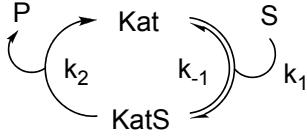
Für die gaschromatographischen Analysen wurde ein 7890 A GC-System von Agilent Technologies verwendet, das mit zwei Injektoren ausgestattet war, um die hohe Anzahl an Proben in akzeptabler Zeit zu vermessen. Als Säule kam eine Petrocol[®] DH 150 (Supelco, Inc.) zum Einsatz. Für die Analytik der *n*-Octene wurde eine CP-Squalan[®] (Varian) eingesetzt.

9.1.7 (HP) NMR-Spektroskopie

Die Durchführung des (HP) in situ NMR-Experiments erfolgte an einem Bruker Avance 400 Spektrometer. Die eingesetzte Hochdruck-Gasfluss-Zelle aus Saphir war mit einem Gaszirkulationssystem verbunden, welches eine kontinuierliche Gasnachlieferung und die Kontrolle von Gasfluss und -druck ermöglichte.^[74]

9.2 Herleitung der Michaelis-Menten-Gleichung

Ausgangspunkt ist das Differenzialgleichungssystem (9.1a-d), welches formal aus dem Michaelis-Menten-Mechanismus (Schema 9.1) resultiert.



Schema 9.1 Schema des Michaelis-Menten-Mechanismus.

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1[S][Kat] + k_{-1}[KatS] \quad 9.1a$$

$$\frac{d[Kat]}{dt} = -k_1[S][Kat] + k_{-1}[KatS] + k_2[KatS] \quad 9.1b$$

$$\frac{d[KatS]}{dt} = k_1[S][Kat] - k_{-1}[KatS] - k_2[KatS] \quad 9.1c$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[KatS] \quad 9.1d$$

Die Anwendung der Quasi-Stationaritäts-Approximation auf die Differenzialgleichung 9.1c und die Berücksichtigung der Massenbilanz (Gleichung 9.2) führt schließlich zu einem Ausdruck für die Konzentration $[KatS]$, siehe Gleichung 9.8.

Massenbilanz:

$$[Kat]_0 = [Kat] + [KatS] \rightarrow [Kat] = [Kat]_0 - [KatS] \quad 9.2$$

Anwendung der Quasi-Stationaritäts-Approximation und Berücksichtigung der Massenbilanz:

$$\frac{d[KatS]}{dt} = k_1[S][Kat] - k_{-1}[KatS] - k_2[KatS] = 0 \quad 9.3$$

$$k_1[S]([Kat]_0 - [KatS]) - (k_{-1} + k_2)[KatS] = 0 \quad 9.4$$

$$[S]([Kat]_0 - [KatS]) - (k_{-1} + k_2)/k_1[KatS] = 0 \quad 9.5$$

$$[S][Kat]_0 - [S][KatS] - (k_{-1} + k_2)/k_1[KatS] = 0 \quad 9.6$$

$$((k_{-1} + k_2)/k_1 + [S])[KatS] = [S][Kat]_0 \quad 9.7$$

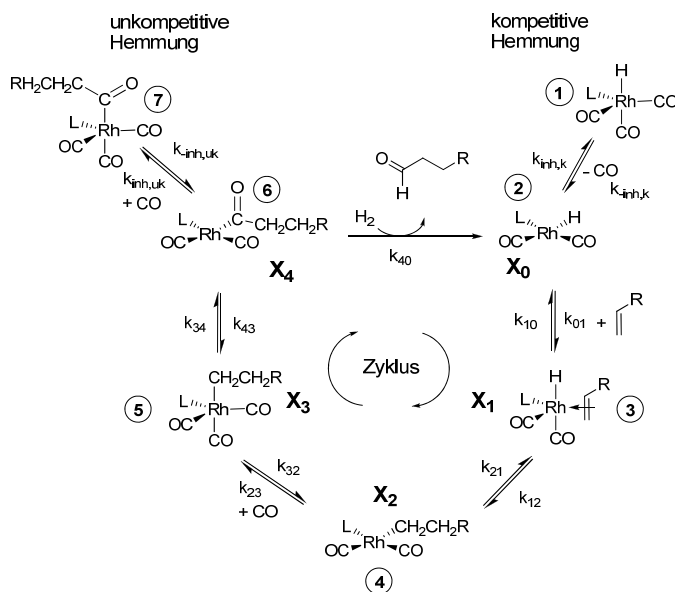
$$[KatS] = \frac{[S][Kat]_0}{(k_{-1} + k_2)/k_1 + [S]} \quad 9.8$$

Dieser letzte Ausdruck wird in die letzte Differenzialgleichung 9.1d des Differenzialgleichungssystems eingesetzt und mit Berücksichtigung der Definition von V_{sat} und K_m erhält man den Ausdruck, der als Michaelis-Menten-Gleichung bekannt ist:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{\overbrace{k_2[\text{Kat}]_0}^{=V_{sat}}[S]}{\underbrace{k_{-1} + k_2}_{=K_m} + [S]} = \frac{V_{sat}[S]}{K_m + [S]}$$

9.3 Formal-kinetische Ableitung bei variablem Wasserstoffpartialdruck

Der hier berücksichtigte dissoziative Mechanismus der Hydroformylierung setzt sich aus einem Zyklus und zwei externen Reaktionen zusammen, siehe Schema 9.2. Der Zyklus selbst beginnt mit dem 16-VE Hydridokomplex **2** (X_0) und endet beim 16-VE Acylkomplex **6** (X_4). Die erste externe Reaktion kann als kompetitive Hemmung mit CO als Inhibitor aufgefasst werden, denn das CO-Molekül konkurriert mit dem olefinischen Substrat um die freie Koordinationsstelle am Metallzentrum. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass Kohlenmonoxid und Wasserstoff ebenfalls als Substrate fungieren; bei dieser Einteilung wird jedoch das Olefin als Bezugssubstrat aufgefasst. Die zweite externe Reaktion entspricht formal einer unkompetitiven Hemmung mit CO als Inhibitor, weil die Hemmung an einem Substrat-Komplex (in diesem Fall **6**) stattfindet.



Schema 9.2 Vereinfachter Mechanismus der ligandmodifizierten (L = sterisch anspruchsvolles Monophosphit) rhodiumkatalysierten Hydroformylierung angelehnt an den allgemein akzeptierten dissoziativen Mechanismus von Wilkinson et al. unterteilt in einen Zyklus und zwei externe Reaktionen. Nur der Reaktionspfad zum linearen Aldehyd ist gezeigt.

Der allgemeine Ausdruck für die Produktbildungsgeschwindigkeit eines solchen Zyklus mit kompetitiver und unkompetitiver Hemmung ist in Gleichung 9.9 gezeigt. Diese beschreibt in kompakter Weise den Christiansen-Formalismus.^[29] Die Grundlage dieses Ansatzes besteht in der Quasi-Stationaritäts-Approximation für die Intermediate sowie in der Annahme, dass die Gleichgewichte der kompetitiven und unkompetitiven Hemmung eingestellt sind.

$$V = \frac{d[P]}{dt} = \frac{\left(\prod_{i=0}^{k-1} \lambda_{i,i+1} - \prod_{i=0}^{k-1} \lambda_{i+1,i} \right) [Kat]_0}{D + D_{00} \frac{[Inh]}{K_{D,k}} + D_{jj} \frac{[Inh]}{K_{D,uk}}}$$

9.9

Die verwendeten Terme und ihre Bedeutung sind nachfolgend aufgeführt:

$\prod_{i=0}^{k-1} \lambda_{i,i+1}, \prod_{i=0}^{k-1} \lambda_{i+1,i}$	Produkt der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für Hin- und Rückreaktion: $\lambda_{i,i+1}$ und $\lambda_{i+1,i}$. Für dieses System gilt $k = 5$.
$[\text{Kat}]_0$	Anfangskonzentration an Katalysator.
D	Summe aller Elemente der Christiansen-Matrix.
D_{00}	Summe der Elemente der ersten Zeile der Christiansen-Matrix.
D_{jj}	Summe der Elemente der Zeile $(j+1)$ der Christiansen-Matrix. Für dieses System gilt $j = 4$.
$[\text{Inh}]$	Inhibitorkonzentration, in diesem Fall gilt: $[\text{Inh}] = [\text{CO}]$.
$K_{D,k}$	Dissoziationskonstante für das Gleichgewicht der kompetitiven Hemmung: $K_{D,k} = \frac{k_{-inh,k}}{k_{inh,k}}$
$K_{D,uk}$	Dissoziationskonstante für das Gleichgewicht der unkompetitiven Hemmung: $K_{D,uk} = \frac{k_{-inh,uk}}{k_{inh,uk}}$

9.3.1 Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung

Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung sind definiert als das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten für den Schritt $i \rightarrow i+1$ bzw. $i+1 \rightarrow i$ multipliziert mit der entsprechenden Reaktantkonzentration.^[29] Ist bei einem bestimmten Schritt kein Reaktant beteiligt, so entspricht die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung der jeweiligen Geschwindigkeitskonstante. Für den hier betrachteten Zyklus ergeben sich die folgenden Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung:

$$\begin{array}{ll}
 \lambda_{01} = k_{01}[\text{S}] & \lambda_{10} = k_{10} \\
 \lambda_{12} = k_{12} & \lambda_{21} = k_{21} \\
 \lambda_{23} = k_{23}[\text{CO}] & \lambda_{32} = k_{32} \\
 \lambda_{34} = k_{34} & \lambda_{43} = k_{43} \\
 \lambda_{40} = k_{40}[\text{H}_2] & \lambda_{04} = k_{04}[\text{P}] = 0
 \end{array}$$

Die Konzentration $[\text{S}]$ bezeichnet die Konzentration des olefinischen Substrats. Die Gleichsetzung von λ_{04} mit Null beruht auf der Annahme, dass der letzte Reaktionsschritt irreversibel ist.

9.3.2 Der Zähler

Der Ausdruck für den Zähler in Gleichung 9.9 ergibt sich in folgender Weiseⁱ:

$$\prod_{i=0}^{k-1} \lambda_{i,i+1} = \lambda_{01} \lambda_{12} \lambda_{23} \lambda_{34} \lambda_{40} = k_{01} [S] k_{12} k_{23} [CO] k_{34} k_{40} [H_2] = k_{01} k_{12} k_{23} k_{34} k_{40} [CO] [H_2] [S]$$

$$\prod_{i=0}^{k-1} \lambda_{i+1,i} = \lambda_{10} \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{43} \underbrace{\lambda_{04}}_{=0} = 0$$

Wird der Zähler in die Gleichung 9.9 eingesetzt, erhält man somit:

$$V = \frac{k_{01} k_{12} k_{23} k_{34} k_{40} [CO] [H_2] [Kat]_0 [S]}{D + D_{00} \frac{[CO]}{K_{D,k}} + D_{jj} \frac{[CO]}{K_{D,uk}}} \quad 9.10$$

9.3.3 Der Nenner

Der Nenner enthält die folgenden Terme: D für den Zyklus, $D_{00}[CO]/K_{D,k}$ berücksichtigt die kompetitive Hemmung und $D_{jj}[CO]/K_{D,uk}$ berücksichtigt die unkompetitive Hemmung. Der Term D ist die Summe aller Elemente der Christiansen-Matrix, der Term D_{00} entspricht der Summe der Elemente der ersten Zeile der Christiansen-Matrix und D_{jj} ist die Summe der Elemente der Zeile $(j+1)$ der Christiansen-Matrix. Für dieses System gilt $j = 4$ und D_{jj} repräsentiert die Summe der Elemente der fünften Zeile. Wie im Folgenden beschrieben wird, existiert ein Zusammenhang zwischen den Zeilen der Christiansen-Matrix und den Konzentrationen der beteiligten Intermediate.

9.3.4 Die Christiansen-Matrix

Die Christiansen-Matrix für dieses Reaktionssystem wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgestellt, siehe Ausdruck 9.11. Die genaue Vorgehensweise hierzu ist in der Literatur beschrieben.^[29]

$$\begin{pmatrix} \lambda_{12} \lambda_{23} \lambda_{34} \lambda_{40} & \lambda_{10} \lambda_{23} \lambda_{34} \lambda_{40} & \lambda_{10} \lambda_{21} \lambda_{34} \lambda_{40} & \lambda_{10} \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{40} & \lambda_{10} \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{43} \\ \lambda_{23} \lambda_{34} \lambda_{40} \lambda_{01} & \lambda_{21} \lambda_{34} \lambda_{40} \lambda_{01} & \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{40} \lambda_{01} & \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{01} & \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{04} \\ \lambda_{34} \lambda_{40} \lambda_{01} \lambda_{12} & \lambda_{32} \lambda_{40} \lambda_{01} \lambda_{12} & \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{01} \lambda_{12} & \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{04} \lambda_{12} & \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{04} \lambda_{10} \\ \lambda_{40} \lambda_{01} \lambda_{12} \lambda_{23} & \lambda_{43} \lambda_{01} \lambda_{12} \lambda_{23} & \lambda_{43} \lambda_{04} \lambda_{12} \lambda_{23} & \lambda_{43} \lambda_{04} \lambda_{10} \lambda_{23} & \lambda_{43} \lambda_{04} \lambda_{10} \lambda_{21} \\ \lambda_{01} \lambda_{12} \lambda_{23} \lambda_{34} & \lambda_{04} \lambda_{12} \lambda_{23} \lambda_{34} & \lambda_{04} \lambda_{10} \lambda_{23} \lambda_{34} & \lambda_{04} \lambda_{10} \lambda_{21} \lambda_{34} & \lambda_{04} \lambda_{10} \lambda_{21} \lambda_{32} \end{pmatrix} \quad 9.11$$

ⁱ Es gilt für dieses Reaktionssystem $k = 5$. Die Indizes 0 und k beziehen sich auf den freien Katalysator, deshalb wird in den Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Index 5 durch 0 ersetzt.

Drückt man die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung durch die Geschwindigkeitskonstanten und die Reaktantkonzentrationen aus, erhält man die folgende Matrix:

$$\begin{pmatrix} k_{12}k_{23}k_{34}k_{40}[\text{CO}][\text{H}_2] & k_{10}k_{23}k_{34}k_{40}[\text{CO}][\text{H}_2] & k_{10}k_{21}k_{34}k_{40}[\text{H}_2] & k_{10}k_{21}k_{32}k_{40}[\text{H}_2] & k_{10}k_{21}k_{32}k_{43} \\ k_{23}k_{34}k_{40}k_{01}[\text{CO}][\text{H}_2][\text{S}] & k_{21}k_{34}k_{40}k_{01}[\text{H}_2][\text{S}] & k_{21}k_{32}k_{40}k_{01}[\text{H}_2][\text{S}] & k_{21}k_{32}k_{43}k_{01}[\text{S}] & k_{21}k_{32}k_{43}k_{04}[\text{P}] \\ k_{34}k_{40}k_{01}k_{12}[\text{H}_2][\text{S}] & k_{32}k_{40}k_{01}k_{12}[\text{H}_2][\text{S}] & k_{32}k_{43}k_{01}k_{12}[\text{S}] & k_{32}k_{43}k_{04}k_{12}[\text{P}] & k_{32}k_{43}k_{04}k_{10}[\text{P}] \\ k_{40}k_{01}k_{12}k_{23}[\text{CO}][\text{H}_2][\text{S}] & k_{43}k_{01}k_{12}k_{23}[\text{CO}][\text{S}] & k_{43}k_{04}k_{12}k_{23}[\text{CO}][\text{P}] & k_{43}k_{04}k_{10}k_{23}[\text{CO}][\text{P}] & k_{43}k_{04}k_{10}k_{21}[\text{P}] \\ k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}][\text{S}] & k_{04}k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}][\text{P}] & k_{04}k_{10}k_{23}k_{34}[\text{CO}][\text{P}] & k_{04}k_{10}k_{21}k_{34}[\text{P}] & k_{04}k_{10}k_{21}k_{32}[\text{P}] \end{pmatrix}$$

Die Summe der Elemente der Zeilen korreliert mit den Konzentrationen der Intermediate des Reaktionszyklus.^[29] Die folgenden Beziehungen existieren:

- Summe der Elemente der ersten Zeile → Freier Katalysator X_0
- Summe der Elemente der zweiten Zeile → Intermediat X_1
- ...
- Summe der Elemente der letzten Zeile → Intermediat X_4

Die Christiansen-Matrix lässt sich unter folgenden Annahmen^[29] reduzieren:

1. Alle Elemente, die die Geschwindigkeitskonstante k_{04} enthalten, können gleich null gesetzt werden.
2. Alle Zeilen, die mit solchen Intermediaten korreliert sind, die in nicht detektierbaren Konzentrationen vorliegen, können gestrichen werden. Hierbei sind die Zeilen für den freien Katalysator und das für die Produktbildung kritische Intermediat ausgenommen. In dem hier aufgeführten Fall sind also nur die erste und die letzte Zeile relevant, die mit den Intermediaten **2** (X_0) und **6** (X_4) in Beziehung stehen.

Folgende Elemente der Christiansen-Matrix können also gestrichen werden:

$$\begin{pmatrix} k_{12}k_{23}k_{34}k_{40}[\text{CO}][\text{H}_2] & k_{10}k_{23}k_{34}k_{40}[\text{CO}][\text{H}_2] & k_{10}k_{21}k_{34}k_{40}[\text{H}_2] & k_{10}k_{21}k_{32}k_{40}[\text{H}_2] & k_{10}k_{21}k_{32}k_{43} \\ k_{23}k_{34}k_{40}k_{01}[\text{CO}][\text{H}_2][\text{S}] & k_{21}k_{34}k_{40}k_{01}[\text{H}_2][\text{S}] & k_{21}k_{32}k_{40}k_{01}[\text{H}_2][\text{S}] & k_{21}k_{32}k_{43}k_{01}[\text{S}] & k_{21}k_{32}k_{43}k_{04}[\text{P}] \\ k_{34}k_{40}k_{01}k_{12}[\text{H}_2][\text{S}] & k_{32}k_{40}k_{01}k_{12}[\text{H}_2][\text{S}] & k_{32}k_{43}k_{01}k_{12}[\text{S}] & k_{32}k_{43}k_{04}k_{12}[\text{P}] & k_{32}k_{43}k_{04}k_{10}[\text{P}] \\ k_{40}k_{01}k_{12}k_{23}[\text{CO}][\text{H}_2][\text{S}] & k_{43}k_{01}k_{12}k_{23}[\text{CO}][\text{S}] & k_{43}k_{04}k_{12}k_{23}[\text{CO}][\text{P}] & k_{43}k_{04}k_{10}k_{23}[\text{CO}][\text{P}] & k_{43}k_{04}k_{10}k_{21}[\text{P}] \\ k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}][\text{S}] & k_{04}k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}][\text{P}] & k_{04}k_{10}k_{23}k_{34}[\text{CO}][\text{P}] & k_{04}k_{10}k_{21}k_{34}[\text{P}] & k_{04}k_{10}k_{21}k_{32}[\text{P}] \end{pmatrix}$$

9.3.5 Ausdruck für die Produktbildungsgeschwindigkeit

Unter Einbezug des Zählerterms sowie des Nennerterms wird der Ausdruck 9.12 für die Produktbildungsgeschwindigkeit erhalten.

$$V = \frac{k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}]k_{40}[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}{k_{12}k_{23}k_{34}k_{40}[\text{CO}][\text{H}_2] + k_{10}k_{23}k_{34}k_{40}[\text{CO}][\text{H}_2] + k_{10}k_{21}k_{34}k_{40}[\text{H}_2] + k_{10}k_{21}k_{32}k_{40}[\text{H}_2] + k_{10}k_{21}k_{32}k_{43} + (k_{12}k_{23}k_{34}k_{40}[\text{CO}][\text{H}_2] + k_{10}k_{23}k_{34}k_{40}[\text{CO}][\text{H}_2] + k_{10}k_{21}k_{34}k_{40}[\text{H}_2] + k_{10}k_{21}k_{32}k_{40}[\text{H}_2] + k_{10}k_{21}k_{32}k_{43})\left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right) + k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}][\text{S}] + k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}][\text{S}]\left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right)} \quad 9.12$$

Im nächsten Schritt wird berücksichtigt, dass die CO-Konzentration konstant, während die Wasserstoffkonzentration variabel ist. Um den Ausdruck der Produktbildungsgeschwindigkeit soweit wie möglich zu vereinfachen, werden ausgewählte Geschwindigkeitskonstanten, die CO-Konzentration und die Dissoziationskonstanten wie nachfolgend gezeigt zusammengefasst.

$$\begin{aligned} V &= \frac{\overbrace{k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}]k_{40}[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}^{\approx A}}{\underbrace{k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}]k_{40}[\text{H}_2]}_{\approx B} + \underbrace{k_{10}k_{23}k_{34}[\text{CO}]k_{40}[\text{H}_2]}_{\approx C} + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{34}k_{40}[\text{H}_2]}_{\approx D} + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{32}k_{40}[\text{H}_2]}_{\approx E} + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{32}k_{43}}_{\approx F} + \left(\underbrace{k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}]k_{40}[\text{H}_2]}_{\approx B} + \underbrace{k_{10}k_{23}k_{34}[\text{CO}]k_{40}[\text{H}_2]}_{\approx C} + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{34}k_{40}[\text{H}_2]}_{\approx D} + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{32}k_{40}[\text{H}_2]}_{\approx E} + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{32}k_{43}}_{\approx F} \right) \left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) + \underbrace{k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}][\text{S}]}_{\approx A} + \underbrace{k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}[\text{CO}][\text{S}]}_{\approx A} \left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}} \right)} \\ &= \frac{Ak_{40}[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}{(B + C + D + E)k_{40}[\text{H}_2] + (B + C + D + E)k_{40}[\text{H}_2]\left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right) + F + F\left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right) + A[\text{S}] + A[\text{S}]\left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right)} \\ &= \frac{Ak_{40}[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right)(B + C + D + E)k_{40}[\text{H}_2] + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right)F + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right)A[\text{S}]} \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck lässt sich durch weiteres Umformen vereinfachen. Die Schritte dazu sind nachfolgend aufgezeigt.

$$\begin{aligned}
V &= \frac{Ak_{40}[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right)(B + C + D + E)k_{40}[\text{H}_2] + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right)F + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right)A[\text{S}]} \frac{1/A}{1/A} \\
&= \frac{k_{40}[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}{\underbrace{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right)}_{=G} \underbrace{\left(\frac{B + C + D + E}{A}\right)}_{=H} k_{40}[\text{H}_2] + \underbrace{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right)}_{=G} \underbrace{\left(\frac{F}{A}\right)}_{=I} + \underbrace{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right)}_{=J} [\text{S}]} \\
&= \frac{k_{40}[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}{GHk_{40}[\text{H}_2] + GI + J[\text{S}]} \frac{1/J}{1/J} \\
&= \frac{(k_{40}/J)[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}{GH(k_{40}/J)[\text{H}_2] + GI/J + [\text{S}]} \\
&= \frac{(k_{40}/J)[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}{(GH(k_{40}/J)[\text{H}_2] + GI/J) \frac{1/GH}{1/GH} + [\text{S}]} \\
&= \frac{\overbrace{(k_{40}/J)[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}^{=k_2}}{\underbrace{\overbrace{(k_{40}/J)[\text{H}_2]}^{=k_2} + \overbrace{I/(JH)}^{=k_{-1}}}_{\underbrace{1/(GH)}_{=k_1}} + [\text{S}]} \\
&= \frac{k_2[\text{H}_2][\text{Kat}]_0[\text{S}]}{\frac{k_2[\text{H}_2] + k_{-1}}{k_1} + [\text{S}]}
\end{aligned}$$

9.13

Die letzte Gleichung 9.13 ist identisch mit der Michaelis-Menten-Gleichung 9.14, wenn man schließlich die nachstehenden Definitionen (Gleichung 9.15a-c) berücksichtigt. Die Gültigkeit besteht für jedes Experiment unter isobaren Bedingungen.

$$V = \frac{V_{\max}[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad 9.14$$

$$\text{a) } k_2^{obs} = k_2[\text{H}_2]; \text{ b) } V_{sat} = k_2^{obs}[\text{Kat}]_0; \text{ c) } K_m = \frac{k_2^{obs} + k_{-1}}{k_1} \quad 9.15$$

9.4 Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das Produktkonzentrationsprofil

Das Institut für Mathematik der Universität Rostock (Dr. Sawall, Prof. Neymeyr) hat für die Integration/Optimierung einer Differenzialgleichung bzw. eines Differenzialgleichungssystems zur Beschreibung integraler Messgrößen (in diesem Fall Konzentrationen) ein Software-Tool bereitgestellt. Das Prinzip der Anwendung ist in der folgenden Abbildung 9.3 gezeigt.

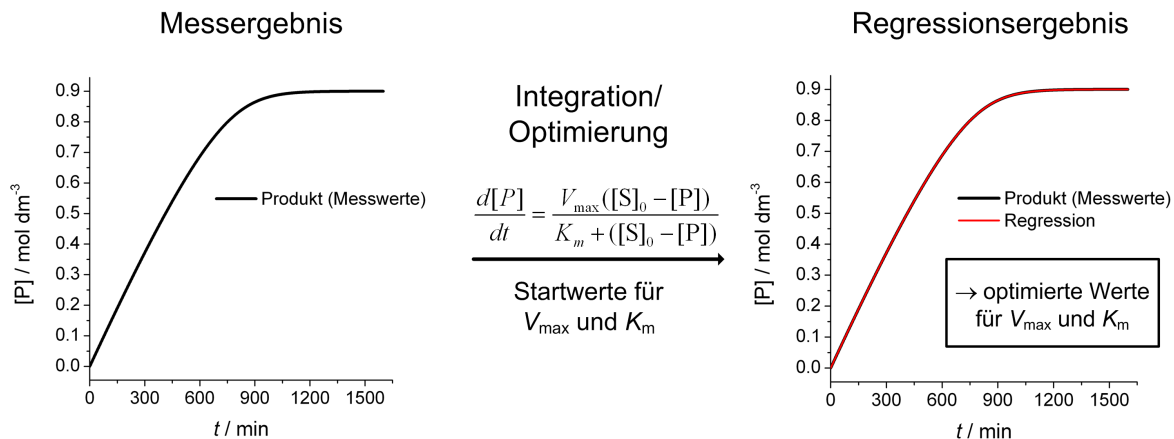


Abbildung 9.3 Illustration zum Einsatz des numerischen Tools zur Integration/Optimierung einer Differenzialgleichung bzw. eines Differenzialgleichungssystems mit dem Ziel der Beschreibung von Konzentrationsprofilen.

Für die Integration einer Differenzialgleichung bzw. eines Differenzialgleichungssystems wurde ein Runge-Kutta-Radau-Algorithmus eingesetzt. Für die Optimierung fand ein Gauß-Newton-Algorithmus Anwendung. Als Startwerte wurden die V_{sat} - und K_m -Werte verwendet, die aus einer Linearisierung auf Basis der Produktbildungsgeschwindigkeit und der Restsubstratkonzentration nach Hanes ermittelt wurden.^[76,111] Die Produktbildungsgeschwindigkeiten wurden aus der numerischen Differenziation der Konzentrations-Zeit-Daten erhalten.

Die Anwendbarkeit dieses Tools wurde geprüft, hierfür wurden simulierte Konzentrationsverläufe verwendet. Ein konkretes Beispiel dazu findet sich im nächsten Abschnitt 9.5.

9.5 Kinetische Simulation des Michaelis-Menten-Mechanismus

9.5.1 Simulation auf Basis der Standardbedingungen

Die folgende Simulation durch numerische Integration des Differenzialgleichungssystems, das sich aus dem Michaelis-Menten-Mechanismus ergibt, soll bei Einsatz geeigneter Geschwindigkeitskonstanten zeigen, dass die bestimmten Werte für V_{sat} und K_m über die Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das Konzentrationsprofil des Produkts (siehe vorigen Abschnitt 9.4) korrekt sind. Das ist in diesem Fall insbesondere von Interesse, weil der Konzentrationsverlauf des Substrat-Komplexes deutlich nicht-stationär ist, was man bei Anwendung der Quasi-Stationaritäts-Approximation formal voraussetzt. Allerdings ist in der Literatur beschrieben, dass die Anwendbarkeit der Quasi-Stationaritäts-Approximation nicht an eine reale Stationarität der Intermediatkonzentration gebunden ist. Vielmehr ist dafür entscheidend, dass die zeitliche Konzentrationsänderung der Intermediate viel kleiner sein muss als die der Edukte und Produkte, was bei der in dieser Arbeit untersuchten Reaktion durchaus angenommen werden kann.^[114,115] Trotzdem wurde sich dafür entschieden, den Sachverhalt über die Simulation zu prüfen.

Für die numerische Integration ist das Matlab®-Programmpaket eingesetzt worden. Dabei wurde sich bei der Vorgehensweise an Literaturbeispielen von Maeder und Neuhold orientiert.^[128] Als numerischer Algorithmus kam ode15 zum Einsatz, weil hier ein sogenanntes steifes Differenzialgleichungssystem vorliegt. Das relevante Differenzialgleichungssystem ist in Gleichung 9.16 notiert.

$$\begin{aligned}\frac{d[S]}{dt} &= -k_1[S][Kat] + k_{-1}[KatS] \\ \frac{d[Kat]}{dt} &= -k_1[S][Kat] + k_{-1}[KatS] + k_2^{obs}[KatS] \\ \frac{d[KatS]}{dt} &= k_1[S][Kat] - k_{-1}[KatS] - k_2^{obs}[KatS] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_2^{obs}[KatS]\end{aligned}\tag{9.16}$$

Die gewählten Geschwindigkeitskonstanten lauten $k_1 = 57,1 \text{ min dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $k_{-1} = 3,76 \text{ min}^{-1}$ und $k_2^{obs} = 5,05 \text{ min}^{-1}$. Diese numerischen Werte sind aus folgenden Gründen verwendet worden. Die Werte für k_1 und k_{-1} konnten durch die Analyse der K_m -Werte als Funktion der Wasserstoffkonzentration ermittelt werden (Abschnitt 3.3.2) und k_2^{obs} war Ergebnis der Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung für die Reaktion unter Standardbedingungen. In Anlehnung an die Standardbedingungen sind folgende Anfangskonzentrationen für die Simulation gewählt worden: $[S]_0 = 0,9 \text{ mol dm}^{-3}$, $[Kat]_0 = 0,0003 \text{ mol dm}^{-3}$, $[KatS]_0 = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ und $[P]_0 = 0 \text{ mol dm}^{-3}$. Mit den vorgegebenen Geschwindigkeitskonstanten berechnet man über $V_{sat} = k_2^{obs}[Kat]_0$ und $K_m = (k_2^{obs} + k_{-1})/k_1$ einen V_{sat} -Wert von $1,51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ und einen K_m -Wert von $0,154 \text{ mol dm}^{-3}$.

Die Abbildung 9.4a zeigt das Ergebnis der Simulation in Form der Konzentrationsprofile für die vier Komponenten Substrat (S), freier Katalysator (Kat), Substrat-Komplex (KatS) und Produkt

(P). Man beachte, dass die Konzentration des Katalysator-Substrat-Komplexes in keinem Bereich stationär ist.

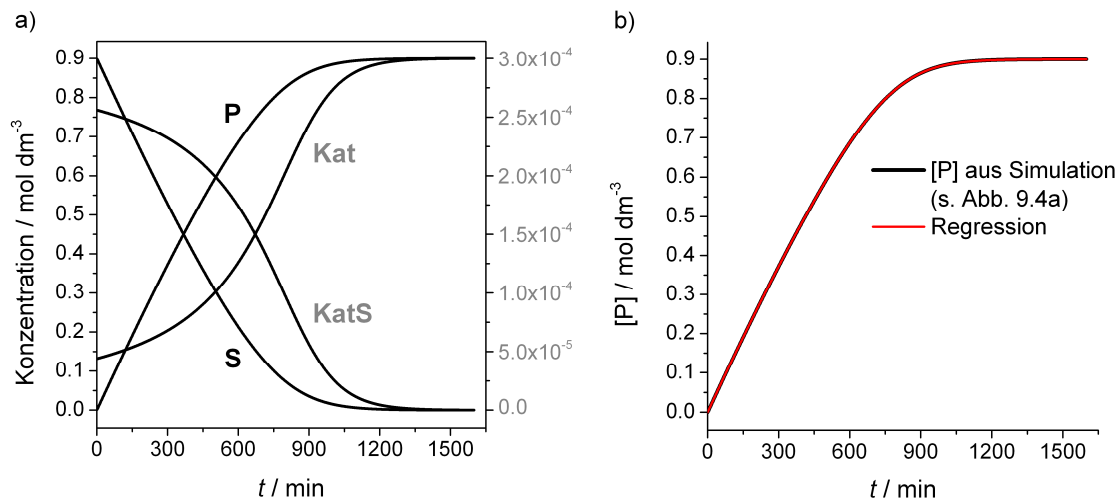


Abbildung 9.4 a) Berechnete Konzentrationsprofile für Substrat (S), freier Katalysator (Kat), Substrat-Komplex (KatS) und Produkt (P) über numerische Integration des Differenzialgleichungssystems für den Michaelis-Menten-Mechanismus. b) Ergebnis der Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das aus a) entnommene Produktkonzentrationsprofil.

Das Konzentrationsprofil für das Produkt P (Abbildung 9.4a) wurde für die Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung unter Einsatz des im vorigen Abschnitt 9.4 beschriebene Software-Tools verwendet, siehe Abbildung 9.4b. Der aus dieser Anpassung ermittelte V_{sat} -Wert betrug $1,51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ und der K_m -Wert betrug $0,154 \text{ mol dm}^{-3}$. Damit sind genau die erwarteten Werte bestimmt worden, Abweichungen treten erst in den späteren Dezimalstellen auf. Mit diesen Ergebnissen wurde eindeutig bestätigt, dass die Verwendung der Michaelis-Menten-Gleichung auf Basis der Quasi-Stationaritäts-Approximation für dieses Reaktionssystem mit einem nicht-stationären Konzentrationsprofil des Substrat-Komplexes die Bestimmung korrekter Werte für V_{sat} und K_m erlaubt.

9.5.2 Simulation bei Verwendung der halben Substratkonzentration

Um zu prüfen, ob die korrekte Bestimmung von V_{sat} und K_m ebenfalls bei Einsatz der halben Substratanfangskonzentration möglich ist, wurde eine weitere kinetische Simulation durchgeführt. In Anlehnung an das Vorgehen im Abschnitt 9.5.1 wurde die Simulation mit ansonsten identischen Parametern unter Verwendung der halben Substratanfangskonzentration ($0,45 \text{ M}$) wiederholt, siehe Abbildung 9.5. Die Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das Produktkonzentrationsprofil lieferte erneut die Werte $1,51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ für V_{sat} und $0,154 \text{ mol dm}^{-3}$ für K_m , was die Eignung der Michaelis-Menten-Gleichung zur Bestimmung dieser Konstanten auch bei Verwendung der halben Substratanfangskonzentration bestätigt.

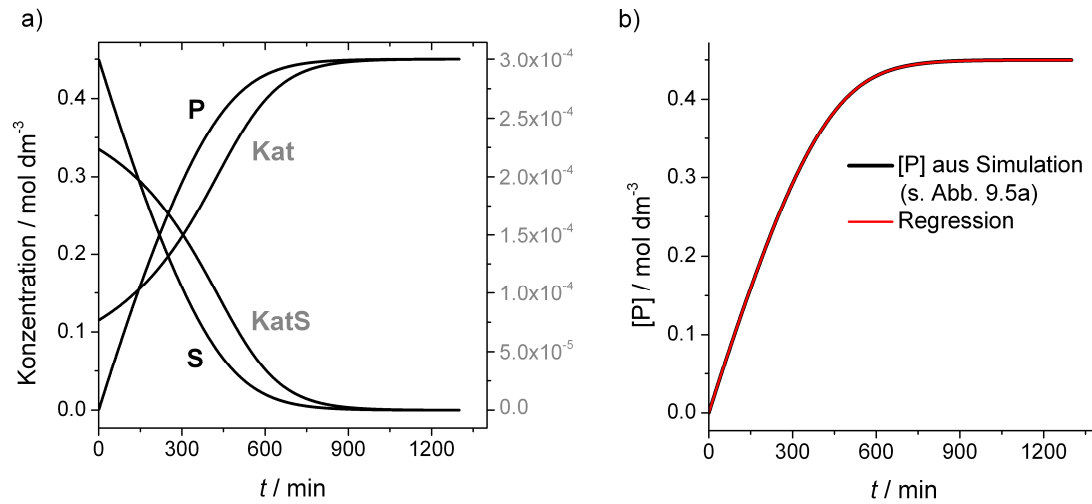


Abbildung 9.5 Wiederholung der Simulation mit halber Anfangskonzentration an Substrat. a) Konzentrationsprofile für die vier Komponenten Substrat (**S**), freier Katalysator (**Kat**), Substrat-Komplex (**KatS**) und Produkt (**P**) mittels numerischer Integration des Differenzialgleichungssystems für den Michaelis-Menten-Mechanismus. b) Anpassungsergebnis der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das aus a) entnommene Konzentrationsprofil des Produkts.

9.6 Anteil an Substrat-Komplex aus dem Verhältnis zwischen Momentan- und Sättigungsgeschwindigkeit

Ausgangspunkt ist die Differenzialgleichung 9.1c des Differenzialgleichungssystems, welches aus dem Michaelis-Menten-Mechanismus resultiert (Verweis auf Anhang 9.2). Mit der Anwendung der Quasi-Stationaritäts-Approximation (Gleichung 9.17) gelangt man über eine einfache Umformung zu einem Ausdruck für die Michaelis-Konstante (Gleichung 9.19).

$$\frac{d[\text{KatS}]}{dt} = k_1[\text{S}][\text{Kat}] - (k_{-1} + k_2)[\text{KatS}] = 0 \quad 9.17$$

$$k_1[\text{S}][\text{Kat}] = (k_{-1} + k_2)[\text{KatS}] \quad 9.18$$

$$\frac{[\text{S}][\text{Kat}]}{[\text{KatS}]} = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} = K_m \quad 9.19$$

Im nächsten Schritt erhält man aus der Michaelis-Menten-Gleichung 9.20 nach Division mit V_{sat} einen Ausdruck für das Verhältnis zwischen Momentangeschwindigkeit und Sättigungsgeschwindigkeit (Gleichung 9.21).

$$V = \frac{V_{sat}[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad 9.20$$

$$\frac{V}{V_{sat}} = \frac{[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad 9.21$$

Den linken Teil des Ausdrucks 9.19 setzt man nun für die Michaelis-Konstante in den Ausdruck 9.21 ein und erhält nach einfacher Umformung schließlich die gesuchte Beziehung zwischen dem Verhältnis V/V_{sat} und dem Anteil an Substrat-Komplex, siehe Gleichungen 9.22 und 9.23.

$$\frac{V}{V_{sat}} = \frac{[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} = \frac{[\text{S}]}{\frac{[\text{Kat}][\text{S}]}{[\text{KatS}]} + [\text{S}]} = \frac{[\text{S}]}{\left(\frac{[\text{Kat}]}{[\text{KatS}]} + 1\right)[\text{S}]} = \frac{1}{\frac{[\text{Kat}]}{[\text{KatS}]} + 1} \quad 9.22$$

$$\frac{V}{V_{sat}} = \frac{1}{\frac{[\text{Kat}]}{[\text{KatS}]} + 1} = \frac{\frac{[\text{KatS}]}{[\text{KatS}]}}{\frac{[\text{Kat}]}{[\text{KatS}]} + \frac{[\text{KatS}]}{[\text{KatS}]}} = \frac{[\text{KatS}]}{[\text{Kat}] + [\text{KatS}]} \frac{1/[\text{KatS}]}{1/[\text{KatS}]} = \frac{[\text{KatS}]}{[\text{Kat}] + [\text{KatS}]} \quad 9.23$$

9.7 Transient-Phase-Kinetik bei 2 bar Wasserstoff

Bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken und hohen Rhodiumkonzentrationen ist die Bildung von Rh^0 -Dimeren begünstigt.^[34,51,166,167] Um zu zeigen, dass die Formierungsphase des Acylkomplexes im Versuch bei 2 bar Wasserstoff auch bei parallel zur Präformierung der Hydridokomplexe erfolgten Bildung eines nicht weiter charakterisierten Rh^0 -Dimers keinen Einfluss auf die Anwendbarkeit der Michaelis-Menten-Gleichung hat, wird in der nächsten Abbildung der Anfangsbereich nach Zugabe des Olefins dargestellt. Die Messung erfolgte unter Anwendung der Schnell-Scan-Technik. Das Dimer zeigt Beiträge im Spektralbereich μ -verbrückender Carbonylliganden bei 1815 und 1834 cm^{-1} sowie im Bereich terminaler Carbonylliganden bei 2032 und 2050 cm^{-1} . Diese Bandenzuordnung basiert auf einen Versuch bei $1,41 \times 10^{-3}$ M Rhodium, weil die Beiträge bei der hier eingesetzten Konzentration von $0,3 \times 10^{-3}$ M recht schwach intensiv sind, siehe Anhang 9.13.

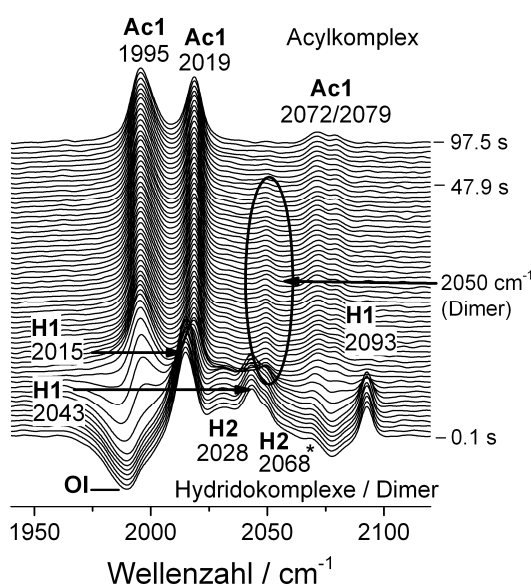


Abbildung 9.6 Spektrenserie innerhalb der ersten 97,5 Sekunden nach erfolgter Zugabe von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 2 bar Wasserstoff und 10 bar Kohlenmonoxid. Weitere Bedingungen: $\theta = 30^\circ\text{C}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}$ M, $[\text{OI}] = 0,9$ M, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, Lösungsmittel: *n*-Hexan. Verwendetes Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan und 3,3-Dimethyl-1-buten unter identischen Bedingungen.

Aus der Spektrenserie geht hervor, dass zunächst die Beiträge der Hydridokomplexe **H1** und **H2** abnehmen und der Acylkomplex gebildet wird. Danach nehmen die Beiträge des Rh^0 -Dimers mit der Bande bei 2050 cm^{-1} als Referenz ebenfalls ab. Das Dimer ist nach etwa 100 Sekunden vollständig abreagiert, womit die gesamte Formierungsdauer des Acylkomplexes ebenfalls diesem Intervall entspricht. Weil das Zeitintervall für den ersten Messpunkt unter Berücksichtigung der Mischzeit von mindestens 120 Sekunden über dieser Formierungsphase liegt, wird die Anwendbarkeit der Michaelis-Menten-Gleichung nicht beeinträchtigt.

9.8 Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das Produktkonzentrationsprofil ($p(\text{H}_2)$ -Variation)

Für die Experimentreihe der Wasserstoffpartialdruckvariation waren die Selektivitäten bezüglich beider isomerer Aldehyde (n und iso) praktisch identisch, siehe Tabelle 9.2. Sie sind über den gesamten Umsatzbereich konstant gewesen, so dass die Bildung der Produktsumme für den Zweck der kinetischen Beschreibung zulässig ist.

Die in der Tabelle 9.2 aufgelisteten V_{sat} -, k_2^{obs} - und K_m -Werte wurden über die Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an die Konzentrationsprofile des Produktaldehyds (Summe aus n und iso) erhalten. Das Vorgehen wurde im Anhang 9.4 beschrieben. An die Tabelle schließen sich die Abbildungen zu den angepassten Konzentrationsprofilen an die experimentellen Daten an.

Tabelle 9.2 Ermittelte kinetische Konstanten für die Experimentreihe der Wasserstoffpartialdruckvariation durch Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an die Produktkonzentrationsprofile (Summe aus n und iso -Aldehydkonzentration).

$p(\text{H}_2)$ / bar	$[\text{H}_2]$ / mol dm^{-3}	Selektivität n/iso	V_{sat} / $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	k_2^{obs} / min^{-1}	K_m / mol dm^{-3}
2,0	0,011	0,900 / 0,100	$2,2 \times 10^{-4}$	0,76	0,026
5,0	0,027	0,899 / 0,101	$6,8 \times 10^{-4}$	2,32	0,114
10,1	0,054	0,901 / 0,099	$1,52 \times 10^{-3}$	5,05	0,173
10,0	0,053	0,901 / 0,099	$1,51 \times 10^{-3}$	5,07	0,169
14,9	0,080	0,899 / 0,101	$2,10 \times 10^{-3}$	7,09	0,205
19,8	0,107	0,900 / 0,100	$3,01 \times 10^{-3}$	10,25	0,262
24,5	0,133	0,900 / 0,100	$3,51 \times 10^{-3}$	11,80	0,285
29,9	0,163	0,900 / 0,100	$4,78 \times 10^{-3}$	15,63	0,343
38,1	0,209	0,901 / 0,099	$5,30 \times 10^{-3}$	17,89	0,360
38,1	0,208	0,901 / 0,099	$5,28 \times 10^{-3}$	17,91	0,364

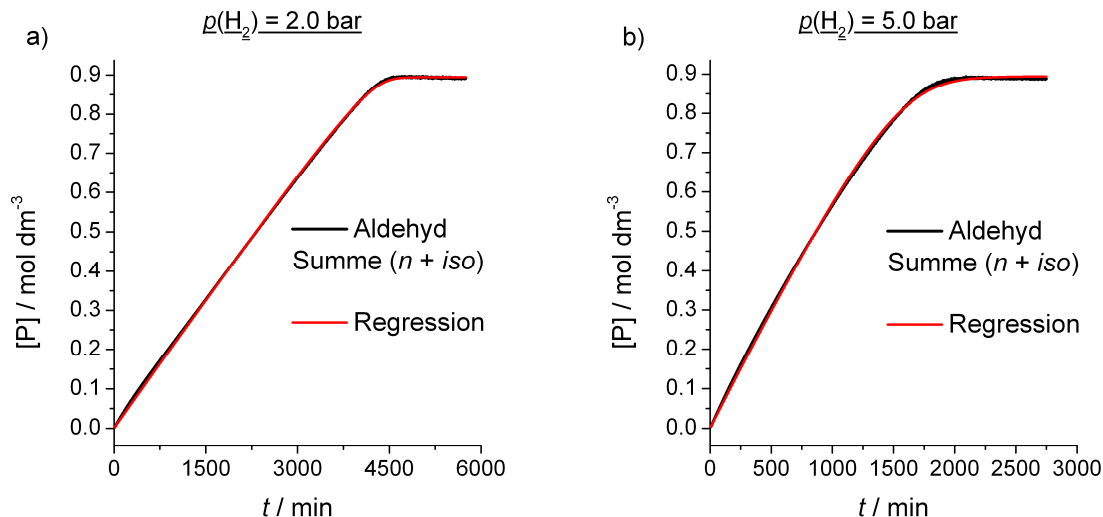


Abbildung 9.7 Vergleich zwischen den gemessenen Konzentrationsprofilen des Produktaldehyds (Summe aus $n + iso$) und den jeweiligen angepassten numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichungen für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in n -Hexan. Dargestellt sind die Ergebnisse für a) 2,0 bar H_2 und b) 5,0 bar H_2 .

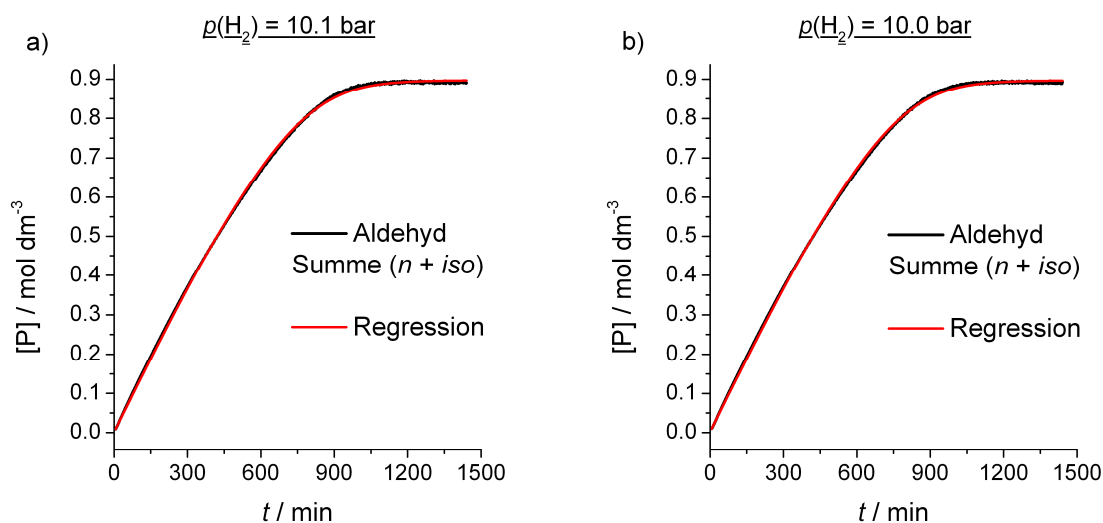


Abbildung 9.8 Vergleich zwischen den gemessenen Konzentrationsprofilen des Produktaldehyds (Summe aus $n + iso$) und den jeweiligen angepassten numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichungen für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in n -Hexan. Dargestellt sind die Ergebnisse für a) 10,1 bar H_2 und b) 10,0 bar H_2 .

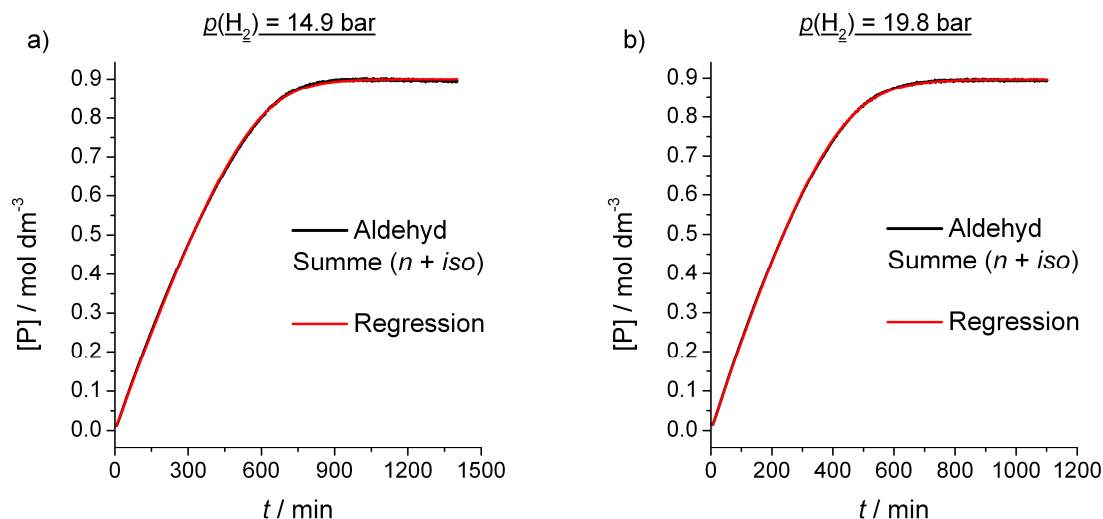


Abbildung 9.9 Vergleich zwischen den gemessenen Konzentrationsprofilen des Produktaldehyds (Summe aus $n + iso$) und den jeweiligen angepassten numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichungen für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in n -Hexan. Dargestellt sind die Ergebnisse für a) 14,9 bar H_2 und b) 19,8 bar H_2 .

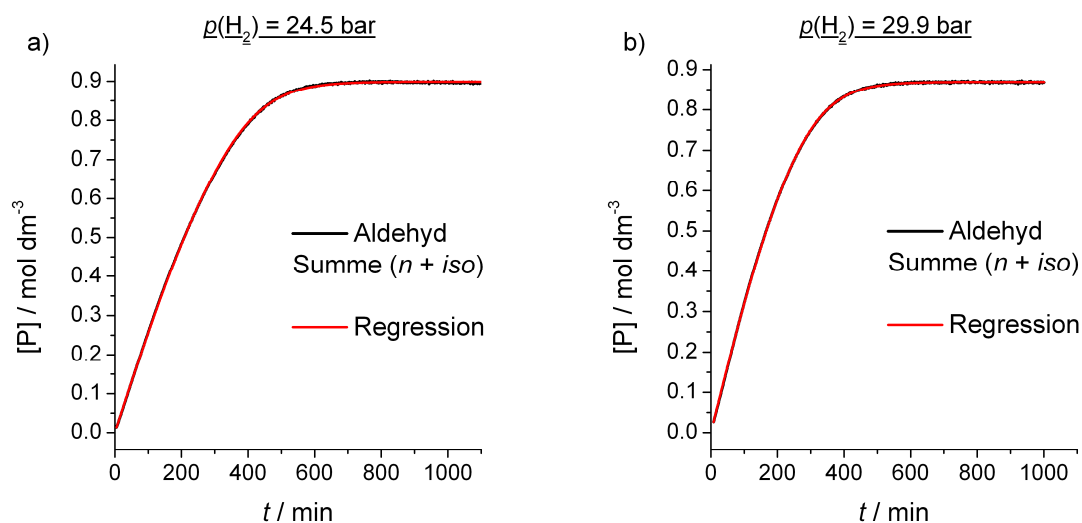


Abbildung 9.10 Vergleich zwischen den gemessenen Konzentrationsprofilen des Produktaldehyds (Summe aus $n + iso$) und den jeweiligen angepassten numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichungen für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in n -Hexan. Dargestellt sind die Ergebnisse für a) 24,5 bar H_2 und b) 29,9 bar H_2 .

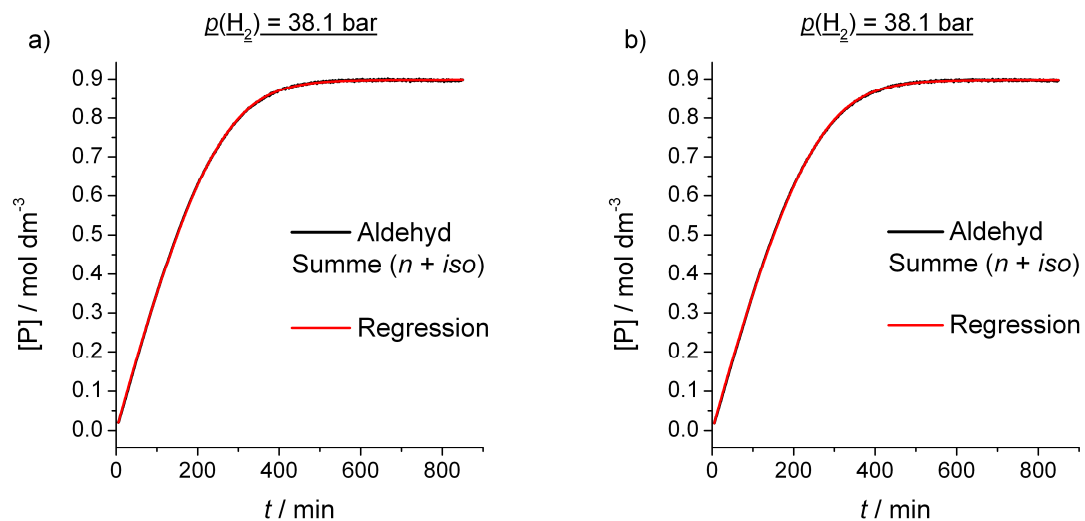


Abbildung 9.11 Vergleich zwischen den gemessenen Konzentrationsprofilen des Produktaldehyds (Summe aus $n + iso$) und den jeweiligen angepassten numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichungen für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in n -Hexan. Dargestellt sind die Ergebnisse für a) 38,1 bar H_2 und b) 38,1 bar H_2 .

9.9 Ergebnisse aus der Faktoranalyse mit PCD ($p(\text{H}_2)$ -Variation)

In diesem Abschnitt werden die Werte für V_{sat} , k_2^{obs} und K_m aus der PCD-Zerlegung mit simultaner Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus an die Konzentrationsprofile von Substrat, Produkt, Acyl- und Hydridokomplex aufgelistet, siehe Tabelle 9.3. Die über PCD ermittelten Konzentrationsprofile der Katalysatorspezies, die konventionell bestimmten Profile für Substrat und Produkt sowie das Anpassungsergebnis der in PCD implementierten kinetischen Modellierung werden zusammen auf den nächsten Seiten graphisch dargestellt.

Tabelle 9.3 Über PCD bestimmte kinetische Konstanten für die Experimentreihe der Wasserstoffpartialdruckvariation durch Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems für den Michaelis-Menten-Mechanismus an die Konzentrationsprofile von Substrat, Produkt, Acyl- und Hydridokomplex.

$p(\text{H}_2)$ / bar	$[\text{H}_2]$ / mol dm^{-3}	V_{sat} / $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	k_2^{obs} / min^{-1}	K_m / mol dm^{-3}
2,0	0,011	$2,2 \times 10^{-4}$	0,75	0,021
5,0	0,027	$6,3 \times 10^{-4}$	2,13	0,070
10,1	0,054	$1,51 \times 10^{-3}$	5,00	0,179
10,0	0,053	$1,49 \times 10^{-3}$	4,99	0,160
14,9	0,080	$2,12 \times 10^{-3}$	7,17	0,216
19,8	0,107	$3,03 \times 10^{-3}$	10,33	0,266
24,5	0,133	$3,60 \times 10^{-3}$	12,10	0,295
29,9	0,163	$4,91 \times 10^{-3}$	16,05	0,356
38,1	0,209	$5,55 \times 10^{-3}$	18,74	0,390
38,1	0,208	$5,58 \times 10^{-3}$	18,91	0,401

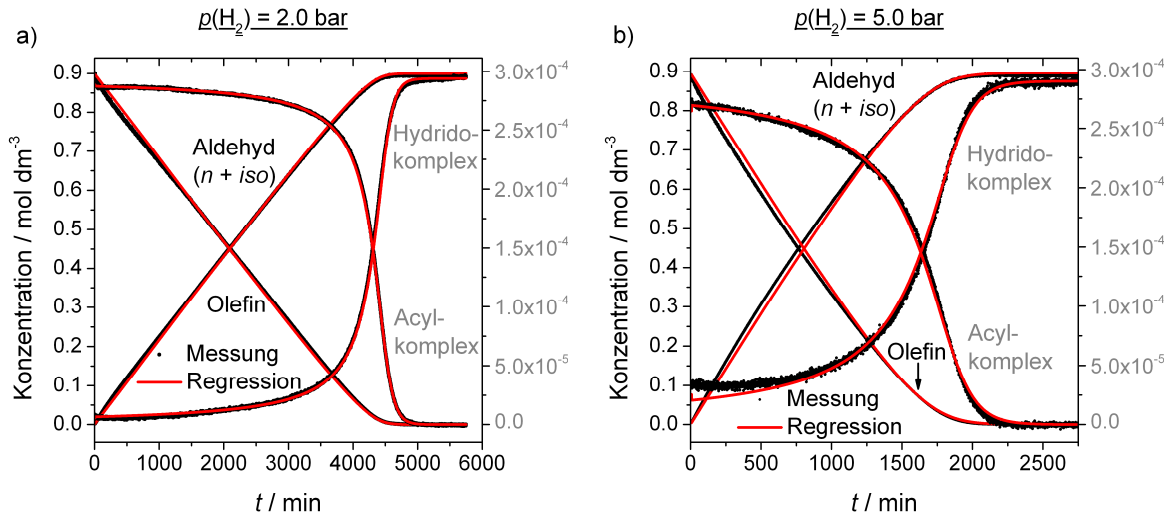


Abbildung 9.12 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in *n*-Hexan, 10 bar CO und a) 2,0 bar H₂ und b) 5,0 bar H₂: Ergebnis der Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus an die Konzentrationsprofile für Olefin, Produktaldehyd (Summe aus *n* und *iso*), Acyl- und Hydrido-komplex.

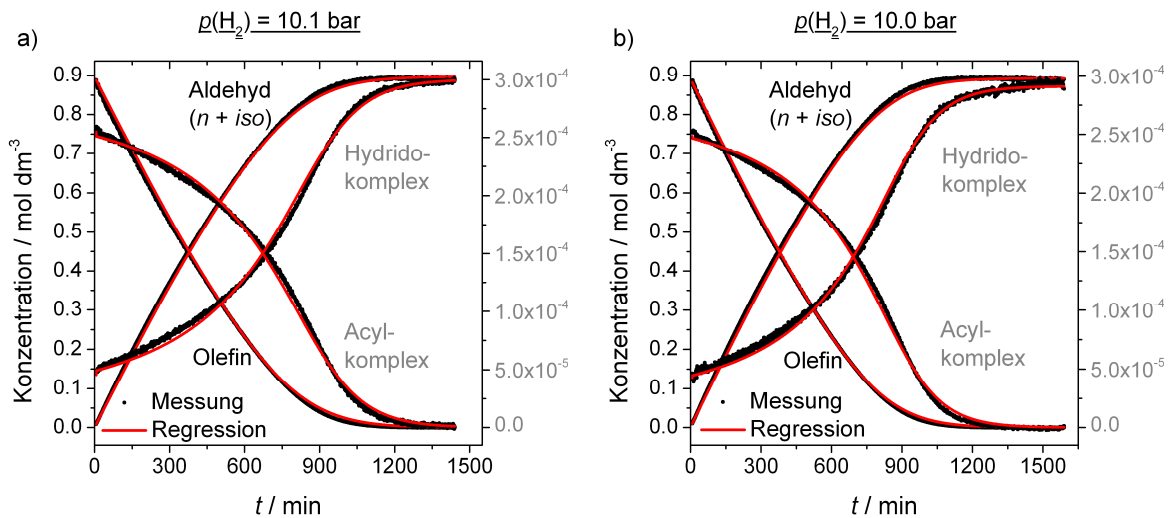


Abbildung 9.13 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in *n*-Hexan, 10 bar CO und a) 10,1 bar H₂ und b) 10,0 bar H₂: Ergebnis der Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus an die Konzentrationsprofile für Olefin, Produktaldehyd (Summe aus *n* und *iso*), Acyl- und Hydrido-komplex.

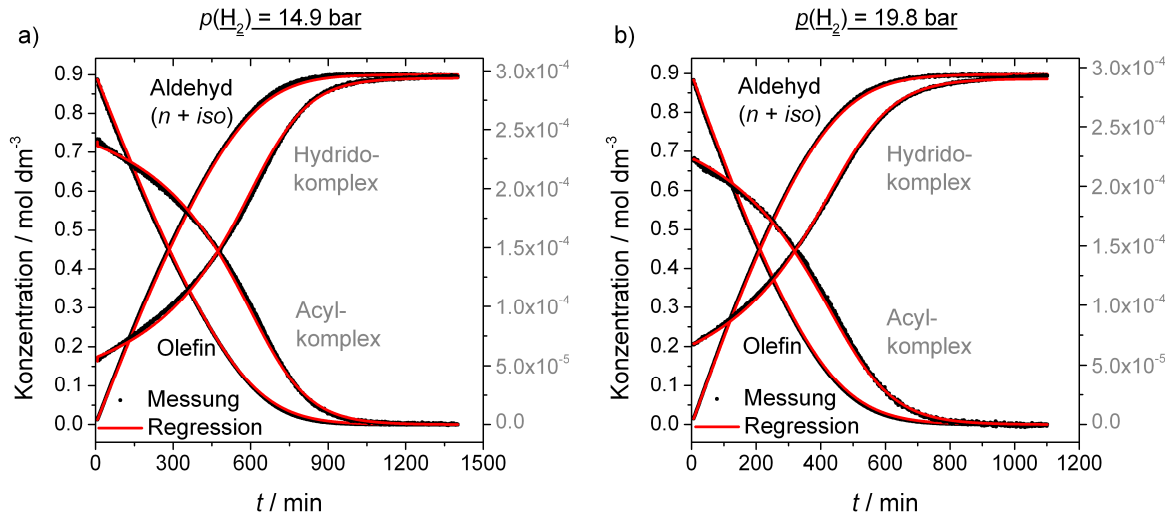


Abbildung 9.14 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in *n*-Hexan, 10 bar CO und a) 14,9 bar H₂ und b) 19,8 bar H₂: Ergebnis der Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus an die Konzentrationsprofile für Olefin, Produktaldehyd (Summe aus *n* und *iso*), Acyl- und Hydrido-komplex.

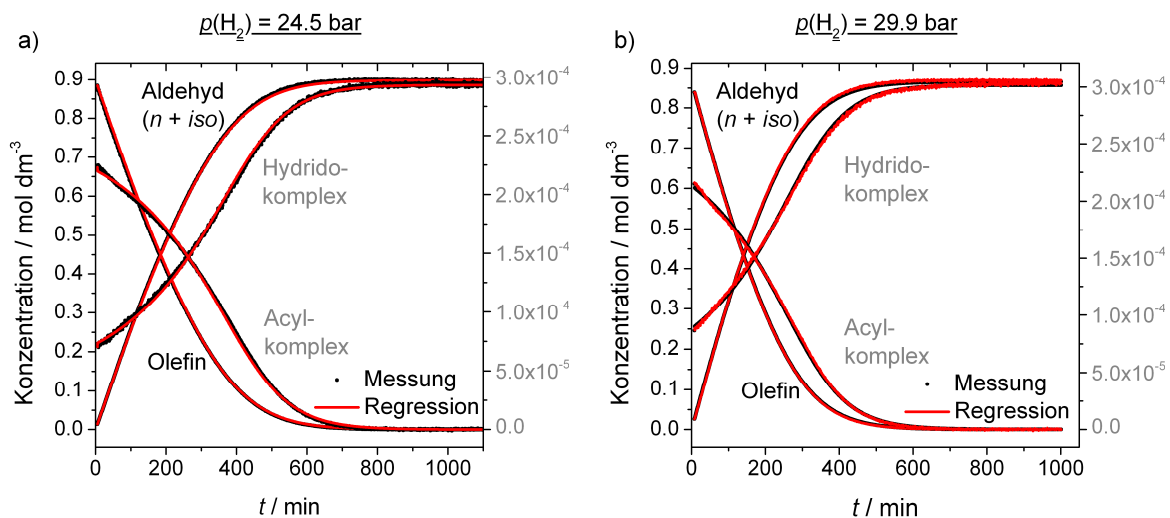


Abbildung 9.15 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in *n*-Hexan, 10 bar CO und a) 24,5 bar H₂ und b) 29,9 bar H₂: Ergebnis der Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus an die Konzentrationsprofile für Olefin, Produktaldehyd (Summe aus *n* und *iso*), Acyl- und Hydrido-komplex.

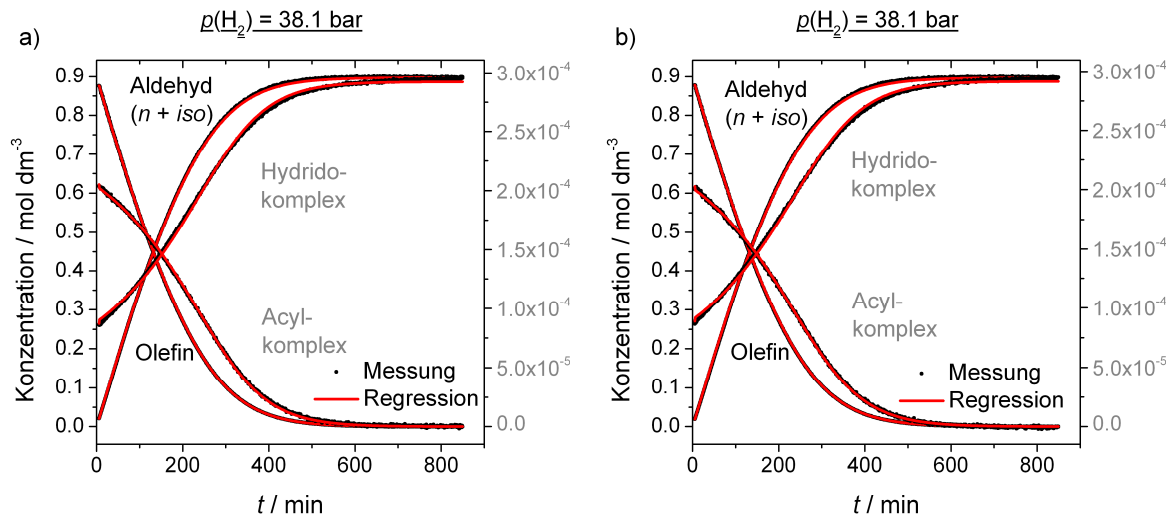


Abbildung 9.16 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in *n*-Hexan, 10 bar CO und a) 38,1 bar H_2 und b) 38,1 bar H_2 : Ergebnis der Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus an die Konzentrationsprofile für Olefin, Produktaldehyd (Summe aus *n* und *iso*), Acyl- und Hydrido-komplex.

9.10 Formal-kinetische Ableitung bei variablem Kohlenstoffmonoxidpartialdruck

Nachfolgend wird ein Ausdruck für die Produktbildungsgeschwindigkeit für den Fall hergeleitet, dass die Wasserstoffkonzentration konstant ist, die CO-Konzentration aber variabel. Ausgegangen wird von dem Ausdruck 9.12, der mit Hilfe des Christiansen-Formalismus für den Mechanismus der Hydroformylierung im Anhang 9.3 hergeleitet wurde. Nun ist es das Ziel, durch geeignete Umformung eine reduzierte Geschwindigkeitsgleichung zu erhalten, in der die CO-Konzentration als Variable auftritt.

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{\overbrace{k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}k_{40}}^{=A} \overbrace{k_{40}}^{=k_{obs}} [\text{H}_2] [\text{CO}] [\text{Kat}]_0 [\text{S}]}{\underbrace{k_{12}k_{23}k_{34}k_{40} [\text{H}_2]}_{=B} [\text{CO}] + \underbrace{k_{10}k_{23}k_{34}k_{40} [\text{H}_2]}_{=C} [\text{CO}] + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{34}k_{40} [\text{H}_2]}_{=D} + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{32}k_{40} [\text{H}_2]}_{=E} + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{32}k_{43}}_{=F} +} \\
 &\quad \left(\underbrace{k_{12}k_{23}k_{34}k_{40} [\text{H}_2]}_{=B} [\text{CO}] + \underbrace{k_{10}k_{23}k_{34}k_{40} [\text{H}_2]}_{=C} [\text{CO}] + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{34}k_{40} [\text{H}_2]}_{=D} + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{32}k_{40} [\text{H}_2]}_{=E} + \underbrace{k_{10}k_{21}k_{32}k_{43}}_{=F} \right) \left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) + \\
 &\quad \underbrace{k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}}_{=A} [\text{CO}] [\text{S}] + \underbrace{k_{01}k_{12}k_{23}k_{34}}_{=A} [\text{CO}] [\text{S}] \left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}} \right) \\
 &= \frac{Ak_{obs} [\text{CO}] [\text{Kat}]_0 [\text{S}]}{(B+C)[\text{CO}] + (B+C)[\text{CO}] \left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) + (D+E+F) + (D+E+F) \left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) + A[\text{CO}][\text{S}] + A[\text{CO}][\text{S}] \left(\frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}} \right)} \\
 &= \frac{Ak_{obs} [\text{CO}] [\text{Kat}]_0 [\text{S}]}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) \underbrace{(B+C)[\text{CO}]}_{=B'}} + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) \underbrace{(D+E+F)}_{=C'} + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}} \right) A[\text{CO}][\text{S}] \\
 &= \frac{Ak_{obs} [\text{CO}] [\text{Kat}]_0 [\text{S}]}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) B'[\text{CO}] + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) C' + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}} \right) A[\text{CO}][\text{S}]} \\
 &= \frac{Ak_{obs} [\text{CO}] [\text{Kat}]_0 [\text{S}]}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) (B'[\text{CO}] + C') + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}} \right) A[\text{CO}][\text{S}]} \frac{1/[\text{CO}]}{1/[\text{CO}]} \\
 &= \frac{Ak_{obs} [\text{Kat}]_0 [\text{S}]}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}} \right) (B'[\text{CO}] + C')(1/[\text{CO}]) + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}} \right) A[\text{S}]}
 \end{aligned}
 \tag{9.12}$$

Fortsetzung folgt auf der nächsten Seite.

$$= \frac{Ak_{obs}[\text{Kat}]_0[\text{S}]}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right) \left(B' + \frac{C'}{[\text{CO}]}\right) + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right) A[\text{S}]} \frac{1/A}{1/A}$$

$$= \frac{k_{obs}[\text{Kat}]_0[\text{S}]}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right) \left(\frac{B'}{A} + \frac{C'/A}{[\text{CO}]}\right) + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right) [\text{S}]}$$

$$= \frac{k_{obs}[\text{Kat}]_0[\text{S}]}{\left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,k}}\right) \left(K_m + \frac{J}{[\text{CO}]}\right) + \left(1 + \frac{[\text{CO}]}{K_{D,uk}}\right) [\text{S}]}$$

9.24

Der letzte Ausdruck 9.24 entspricht nun der gesuchten Geschwindigkeitsgleichung mit Termen zur Berücksichtigung kompetitiver und unkompetitiver Hemmung und der Funktion von CO als Co-substrat.

9.11 Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an das Produktkonzentrationsprofil ($p(\text{CO})$ -Variation)

Auch unter Variation des CO-Partialdrucks blieben die Selektivitäten der beiden Produktaldehyde (n und iso) über den gesamten Umsatzverlauf konstant, so dass die Summenbildung beider Produkte zur Vereinfachung der kinetischen Beschreibung erlaubt ist. Die n -Selektivität zeigte eine schwache Abhängigkeit vom CO-Partialdruck, siehe Tabelle 9.4.

Die aus der Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an die Konzentrationsprofile des Produktaldehyds (Summe aus n und iso) erhaltenen Sättigungsgeschwindigkeiten V_{sat}^{obs} , den daraus berechneten k'_{obs} -Konstanten und Michaelis-Konstanten K_m^{obs} sind in der Tabelle 9.4 aufgelistet. Darunter befinden sich die Abbildungen, welche die Anpassungskurven an die experimentellen Daten zu jedem Experiment zeigen.

Tabelle 9.4 Ergebnisse aus der Anpassung der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung an die Profile der Produktaldehydkonzentration (Summe aus n und iso).

$p(\text{CO}) /$ bar	$[\text{CO}] /$ mol dm^{-3}	Selektivität n/iso	$V_{sat}^{obs} /$ $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$k'_{obs} /$ min^{-1}	$K_m^{obs} /$ mol dm^{-3}
2,0	0,022	0,948 / 0,052	$7,59 \times 10^{-3}$	25,5	0,196
3,5	0,039	0,927 / 0,073	$3,89 \times 10^{-3}$	13,1	0,155
5,0	0,057	0,915 / 0,085	$2,69 \times 10^{-3}$	9,2	0,143
7,5	0,084	0,905 / 0,095	$1,79 \times 10^{-3}$	5,9	0,137
10,0	0,113	0,901 / 0,099	$1,39 \times 10^{-3}$	4,6	0,139
9,9	0,112	0,900 / 0,100	$1,31 \times 10^{-3}$	4,5	0,138
14,9	0,169	0,892 / 0,108	$0,89 \times 10^{-3}$	3,0	0,130
19,9	0,228	0,883 / 0,117	$0,67 \times 10^{-3}$	2,3	0,132
29,8	0,347	0,884 / 0,116	$0,44 \times 10^{-3}$	1,5	0,129
38,3	0,451	0,883 / 0,117	$0,34 \times 10^{-3}$	1,2	0,130

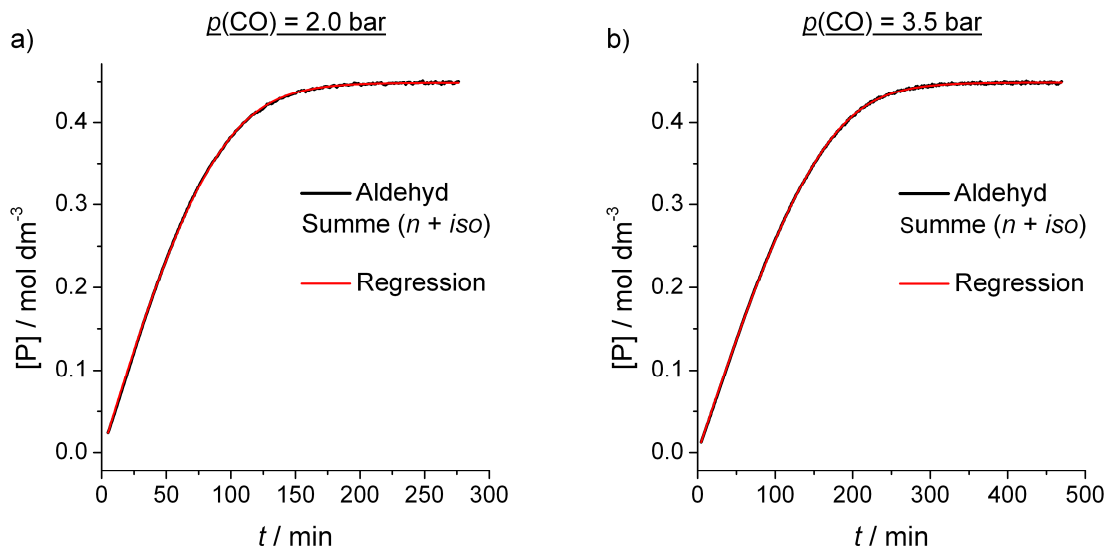


Abbildung 9.17 Vergleich zwischen den Konzentrationsprofilen des Produktaldehyds (Summe aus $n + iso$) für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in n -Hexan, 10 bar H_2 und a) 2,0 bar CO und b) 3,5 bar CO und den jeweiligen angepassten numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichungen.

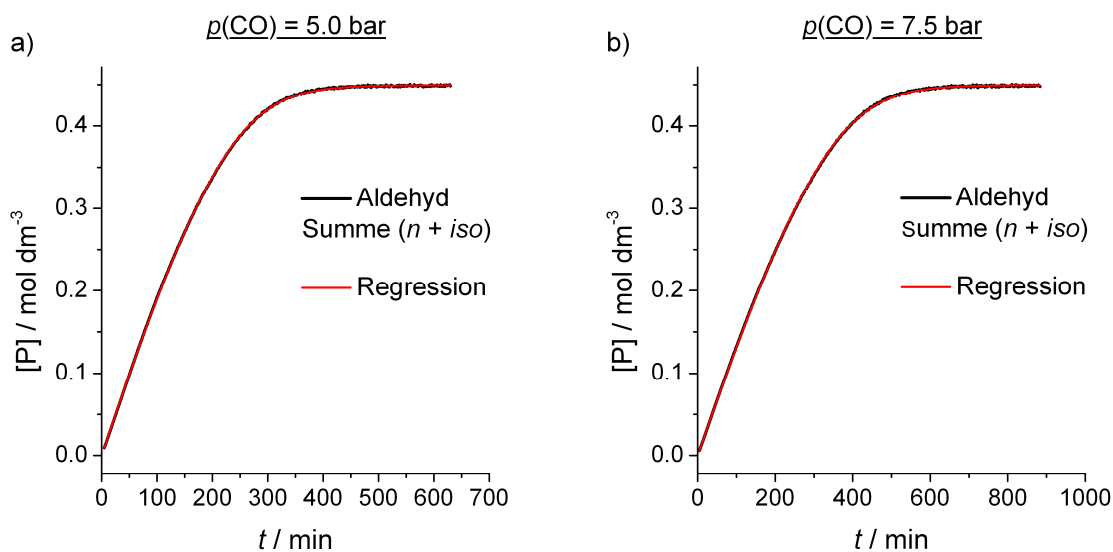


Abbildung 9.18 Vergleich zwischen den Konzentrationsprofilen des Produktaldehyds (Summe aus $n + iso$) für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in n -Hexan, 10 bar H_2 und a) 5,0 bar CO und b) 7,5 bar CO und den jeweiligen angepassten numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichungen.

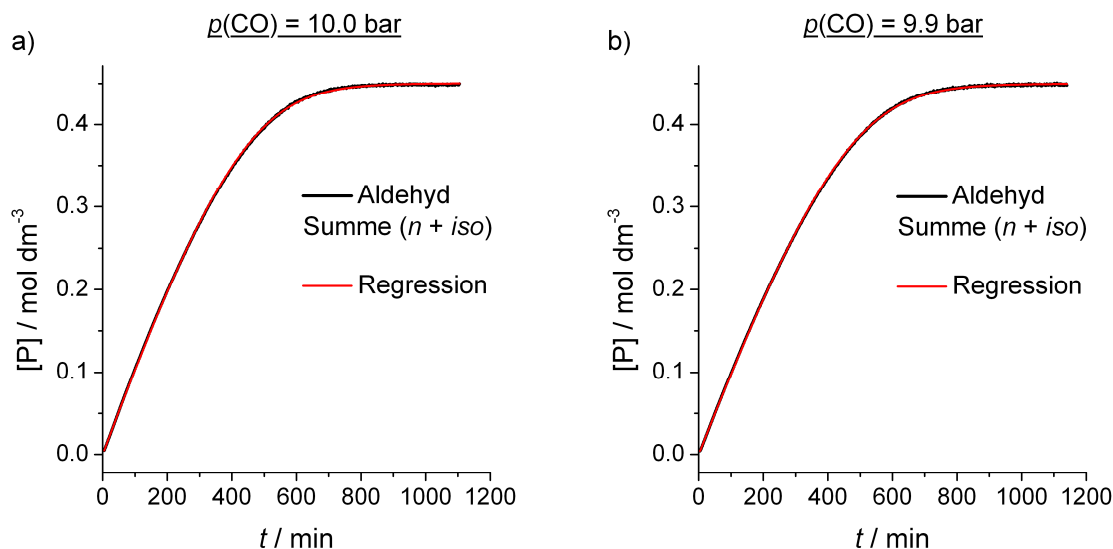


Abbildung 9.19 Vergleich zwischen den Konzentrationsprofilen des Produktaldehyds (Summe aus n + iso) für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in n -Hexan, 10 bar H₂ und a) 10,0 bar CO und b) 9,9 bar CO und den jeweiligen angepassten numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichungen.

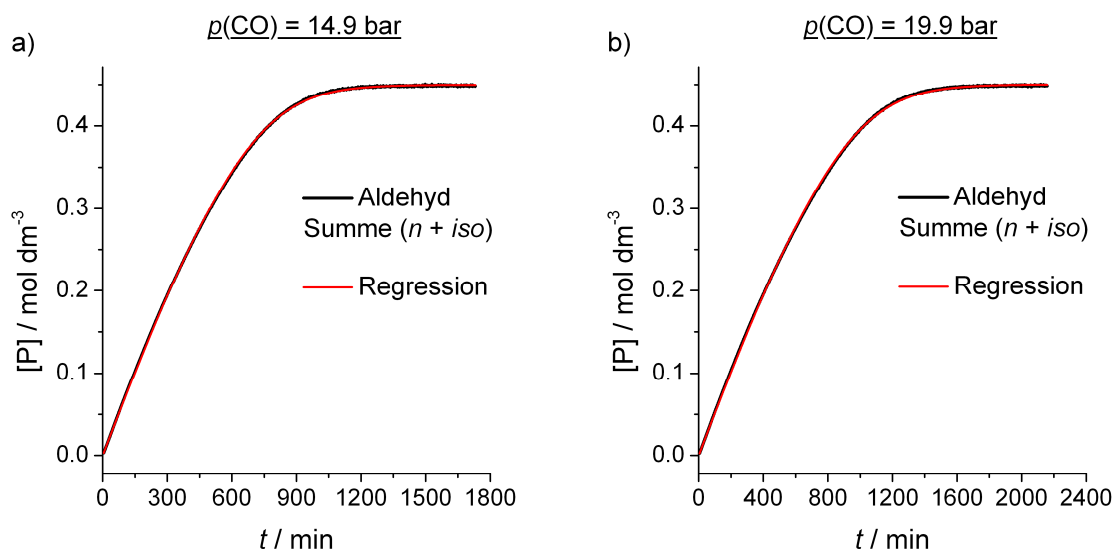


Abbildung 9.20 Vergleich zwischen den Konzentrationsprofilen des Produktaldehyds (Summe aus n + iso) für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in n -Hexan, 10 bar H₂ und a) 14,9 bar CO und b) 19,9 bar CO und den jeweiligen angepassten numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichungen.

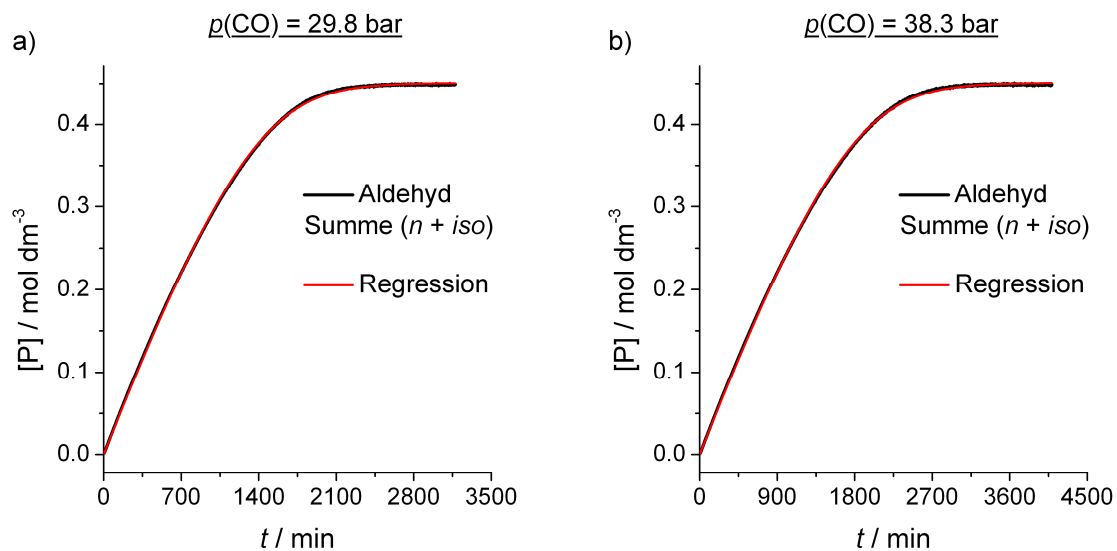


Abbildung 9.21 Vergleich zwischen den Konzentrationsprofilen des Produktaldehyds (Summe aus $n + iso$) für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 30 °C in n -Hexan, 10 bar H_2 und a) 29,8 bar CO und b) 38,3 bar CO und den jeweiligen angepassten numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichungen.

9.12 Ergebnisse aus der Faktoranalyse mit PCD ($p(\text{CO})$ -Variation)

In der nachfolgenden Tabelle 9.5 sind die $V_{\text{sat}}^{\text{obs}}$ -, k'_{obs} - und K_m^{obs} -Werte aufgelistet, die aus der PCD-Zerlegung mit simultaner Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems (Michaelis-Menten-Mechanismus) an die Konzentrationsprofile von Substrat, Produkt, Acyl- und Hydridokomplex erhalten wurden. Daran schließen sich Abbildungen an, welche die konventionell (Olefin, Aldehyd) bzw. über PCD (Acyl- und Hydridokomplex) bestimmten experimentellen Konzentrationsprofile mit denen über die Anpassung ermittelten vergleichend darstellen.

Tabelle 9.5 Kinetische Konstanten mittels PCD durch Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems für den Michaelis-Menten-Mechanismus an die Konzentrationsprofile von Substrat, Produkt, Acyl- und Hydridokomplex (Variation des CO-Partialdrucks).

$p(\text{CO}) /$ bar	$[\text{CO}] /$ mol dm^{-3}	$V_{\text{sat}}^{\text{obs}} /$ $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$k'_{\text{obs}} /$ min^{-1}	$K_m^{\text{obs}} /$ mol dm^{-3}
2,0	0,022	$8,27 \times 10^{-3}$	27,8	0,243
3,5	0,039	$4,08 \times 10^{-3}$	13,8	0,180
5,0	0,057	$2,77 \times 10^{-3}$	9,4	0,161
7,5	0,084	$1,82 \times 10^{-3}$	6,0	0,150
10,0	0,113	$1,43 \times 10^{-3}$	4,7	0,157
9,9	0,112	$1,33 \times 10^{-3}$	4,5	0,152
14,9	0,169	$0,90 \times 10^{-3}$	3,0	0,144
19,9	0,228	$0,68 \times 10^{-3}$	2,3	0,146
29,8	0,347	$0,46 \times 10^{-3}$	1,6	0,163
38,3	0,451	$0,33 \times 10^{-3}$	1,1	0,140

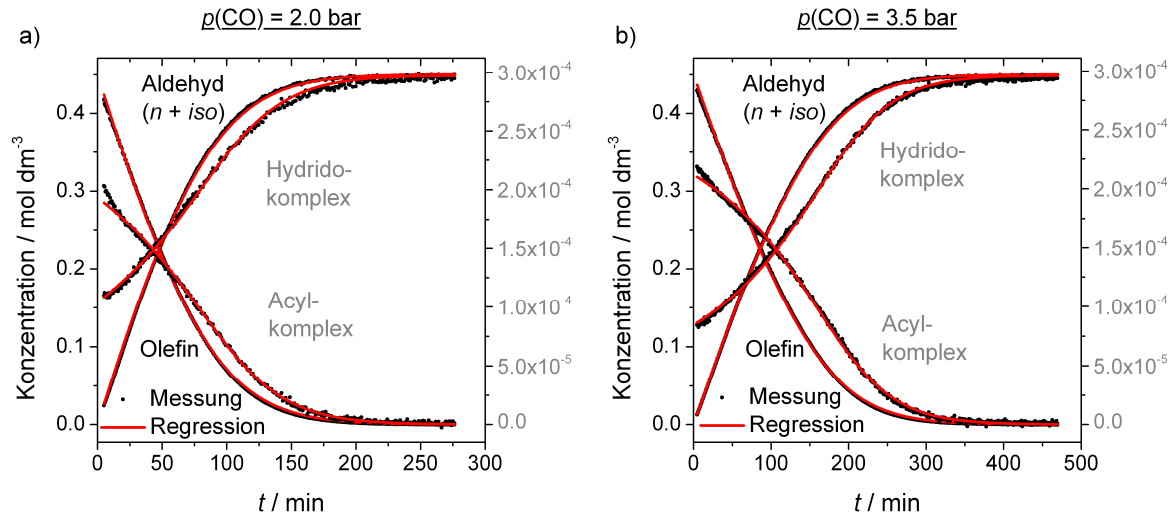


Abbildung 9.22 Ergebnisse aus der PCD-Auswertung für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten in n -Hexan bei 30 °C, 10 bar H_2 sowie a) 2,0 bar CO und b) 3,5 bar CO: Vergleichende Darstellung der experimentellen Konzentrationsprofile für Olefin, Produktaldehyd (Summe aus n und iso), Acyl- und Hydridokomplex und derer mittels Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus.

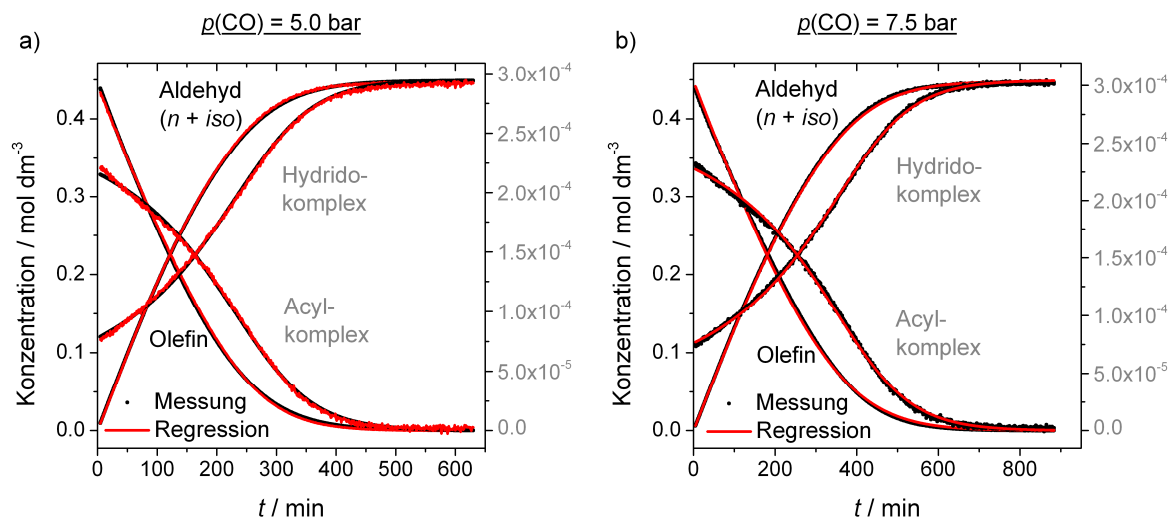


Abbildung 9.23 Ergebnisse aus der PCD-Auswertung für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten in n -Hexan bei 30 °C, 10 bar H_2 sowie a) 5,0 bar CO und b) 7,5 bar CO: Vergleichende Darstellung der experimentellen Konzentrationsprofile für Olefin, Produktaldehyd (Summe aus n und iso), Acyl- und Hydridokomplex und derer mittels Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus.

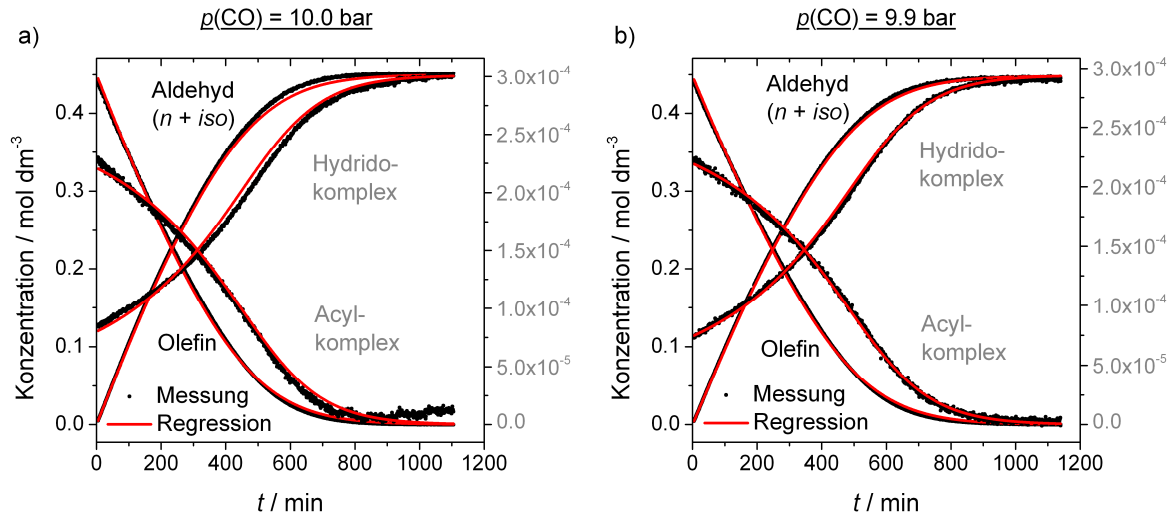


Abbildung 9.24 Ergebnisse aus der PCD-Auswertung für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten in *n*-Hexan bei 30 °C, 10 bar H₂ sowie a) 10,0 bar CO und b) 9,9 bar CO: Vergleichende Darstellung der experimentellen Konzentrationsprofile für Olefin, Produktaldehyd (Summe aus *n* und *iso*), Acyl- und Hydridokomplex und derer mittels Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus.

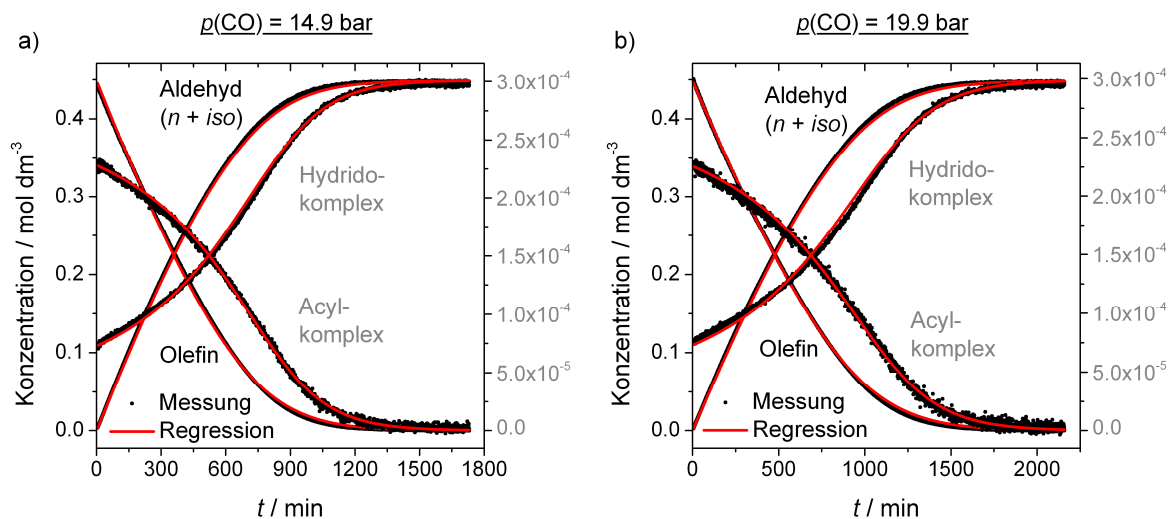


Abbildung 9.25 Ergebnisse aus der PCD-Auswertung für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten in *n*-Hexan bei 30 °C, 10 bar H₂ sowie a) 14,9 bar CO und b) 19,9 bar CO: Vergleichende Darstellung der experimentellen Konzentrationsprofile für Olefin, Produktaldehyd (Summe aus *n* und *iso*), Acyl- und Hydridokomplex und derer mittels Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus.

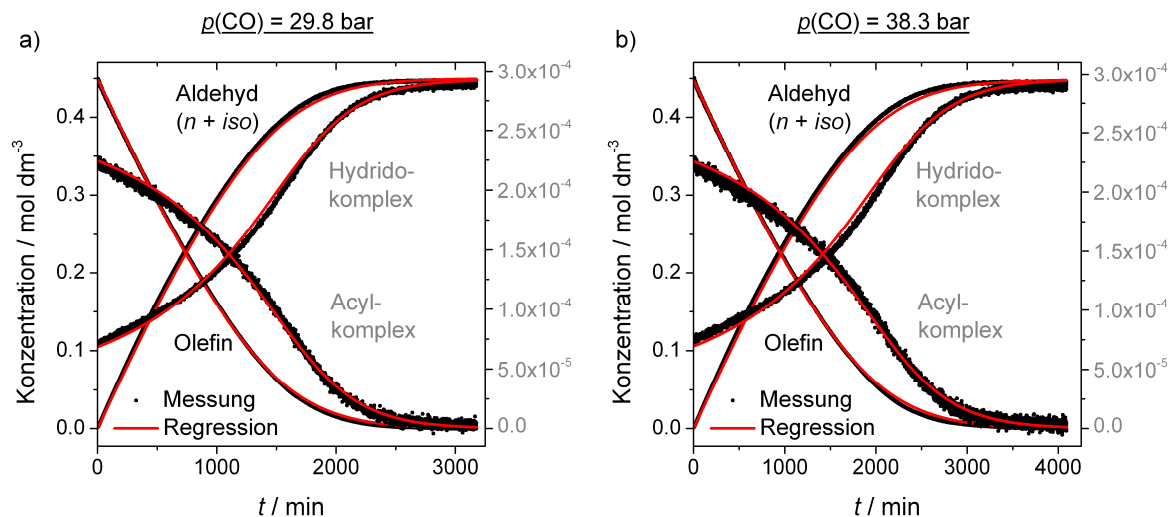


Abbildung 9.26 Ergebnisse aus der PCD-Auswertung für die Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten in *n*-Hexan bei 30 °C, 10 bar H₂ sowie a) 29,9 bar CO und b) 38,3 bar CO: Vergleichende Darstellung der experimentellen Konzentrationsprofile für Olefin, Produktaldehyd (Summe aus *n* und *iso*), Acyl- und Hydridokomplex und derer mittels Anpassung des numerisch integrierten Differenzialgleichungssystems des Michaelis-Menten-Mechanismus.

9.13 Ergänzende IR-Spektren zur Formierung eines Rh⁰-Dimers

In Ergänzung zu den Beschreibungen in 3.6.1 und 9.7 zur Bildung eines Rh⁰-Dimers bei höheren Rhodiumkonzentrationen und niedrigen Wasserstoffpartialdrücken werden in diesem Abschnitt Spektren während der Umsetzung von [(acac)Rh(CO)₂] ([Rh] = 1,41 × 10⁻³ M) mit 20 Äquivalenten TDTBPP unter 2 bar Wasserstoff und 46,5 bar Kohlenmonoxid dargestellt, die zu einer IR-spektroskopischen Charakterisierung herangezogen werden können, siehe Abbildung 9.27.

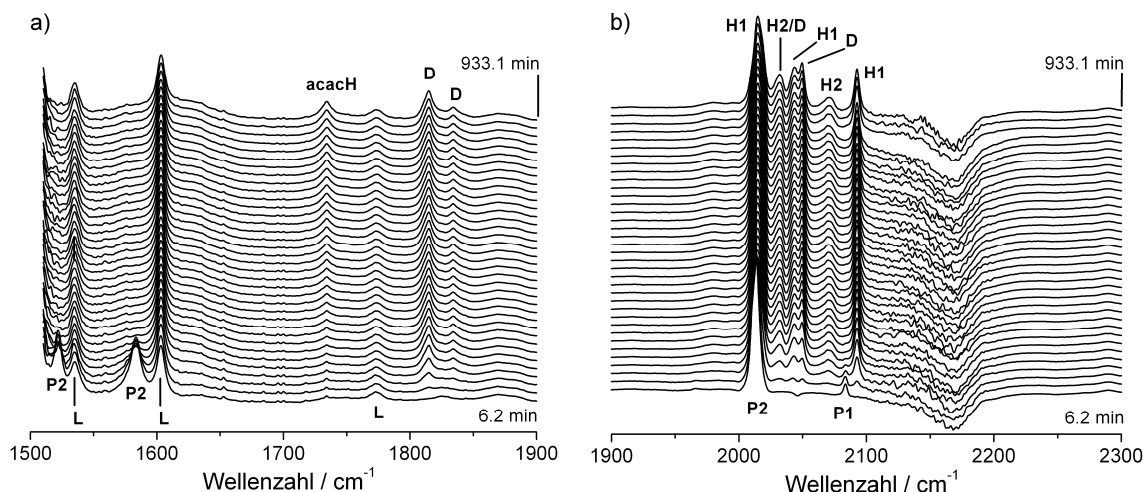


Abbildung 9.27 Spektrenserie während der Umsetzung von [(acac)Rh(CO)₂] mit 20 Äquivalenten TDTBPP unter 2 bar Wasserstoff und 46,5 bar Kohlenmonoxid bei 30 °C in *n*-Hexan. Die Rhodiumkonzentration betrug 1,41 × 10⁻³ M. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan und Dodecan unter identischen Bedingungen.

Die folgende Tabelle weist die Symbole den jeweiligen Spezies zu und gibt die zugehörigen Bandenpositionen an.

Tabelle 9.6 Auflistung der zu den Symbolen gehörigen Bandenpositionen im IR-Spektrum und Verbindungen.

	Wellenzahl / cm ⁻¹	Komplex / Verbindung
P1	2015, 2083, 1583, 1522	[(acac)Rh(CO) ₂]
P2	2013, 1583, 1522	[(acac)Rh(CO)L]
H1	2015, 2043, 2093	[HRh(CO) ₃ L]
H2	2028, 2068	[HRh(CO) ₂ L ₂]
D	1815, 1834, 2032, 2050	Dimer
L	1535, 1603, 1773	TDTBPP
acacH	1734	Acetylaceton

9.14 NBO-Analyse

Die Aufspaltung der asymmetrischen Streckschwingungsmodi der terminalen CO-Liganden im Acylkomplex $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{TDTBPP})]$ (**b**) wurde mit Hilfe der NBO-Analyse untersucht. Hierzu wurde die Situation im hypothetischen Hydridokomplex $a\text{-}[\text{HRh}(\text{CO})_3(\text{TDTBPP})]$ (**a**) vergleichend betrachtet, siehe Abbildung 9.28.

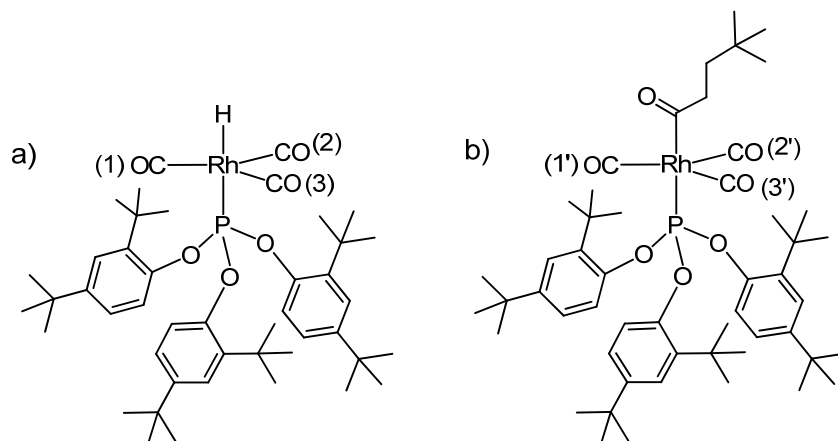


Abbildung 9.28 a) $a\text{-}[\text{HRh}(\text{CO})_3(\text{TDTBPP})]$, b) $a\text{-}[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{TDTBPP})]$

a) $a\text{-}[\text{HRh}(\text{CO})_3(\text{TDTBPP})]$

Im Hydridokomplex $a\text{-}[\text{HRh}(\text{CO})_3(\text{TDTBPP})]$ sind die Bindungslängen $\text{Rh-C}(\text{O})$ und $(\text{Rh})\text{C-O}$ für alle Carbonylliganden gleich. Die Wechselwirkung $n_{(\text{C})\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Rh-C}(\text{O})}$ führt zu einer energetischen Stabilisierung ($\Delta E^{(2)}_{n_{(\text{C})\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Rh-C}(\text{O})}}$), welche aus störungstheoretischen Berechnungen abgeschätzt werden kann. In dem Hydridokomplex (**a**) ist diese Stabilisierungsenergie für alle CO-Liganden gleich, was zu gleichen Bindungslängen der $\text{Rh-C}(\text{O})$ und $(\text{Rh})\text{C-O}$ Bindungen führt. Es findet keine Aufspaltung der asymmetrischen Schwingungsmodi statt, siehe Tabelle 9.7.

Tabelle 9.7 Eigenschaften aus der DFT-Rechnung und der NBO-Analyse für das hypothetische Molekül $a\text{-}[\text{HRh}(\text{CO})_3(\text{TDTBPP})]$.

	Rh-(CO)1	Rh-(CO)2	Rh-(CO)3
r (Rh-C(O)) / Å	1,9700	1,9704	1,9700
r ((Rh)C-O) / Å	1,16704	1,16710	1,16714
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	1983	1983	1983
$n_{(\text{C})\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Rh-C}(\text{O})} / \text{kcal mol}^{-1}$	3,81	3,82	3,82

b) α -[C₆H₁₃C(O)Rh(CO)₃(TDTBPP)]

In dem Acylkomplex α -[C₆H₁₃C(O)Rh(CO)₃(TDTBPP)] ist die Bindung Rh-C(O)1' aufgeweitet (0,025 Å) und die Bindung (Rh)C-O1' ist kürzer (0,005 Å) im Vergleich zu den Bindungen der anderen CO Liganden, siehe Tabelle 9.8. Dieser Effekt kann der Anwesenheit der Acylgruppe in Nachbarschaft zum Rh-(CO)1' zugeschrieben werden. Die unterschiedlichen Bindungsstärken verursachen die Aufspaltung der asymmetrischen Schwingungsmodi mit einer Differenz von 16 cm⁻¹. Die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen eines Schwingungsmodus zu 1964 cm⁻¹ hängt mit der längeren Rh-C(O)1' Bindung zusammen und wird verursacht durch eine geringere Stabilisierungsenergie $\Delta E^{(2)}_{n_{(C)O} \rightarrow \sigma^*_{Rh-C(O)}}$ für diese Bindung. Es konnte für H-Brücken-Systeme gezeigt werden, dass Stabilisierungsenergien von ca. 0,3 kcal mol⁻¹ Änderungen in Geometrie und Frequenzshifts in der beobachteten Größenordnung verursachen. Für ein Konturdiagramm, das die diskutierte Orbitalwechselwirkung illustriert, siehe Abbildung 9.29.

Tabelle 9.8 Eigenschaften aus der DFT-Rechnung und der NBO-Analyse für den Acylkomplex α -[C₆H₁₃C(O)Rh(CO)₃(TDTBPP)].

	Rh-(CO)1'	Rh-(CO)2'	Rh-(CO)3'
r (Rh-C(O)) / Å	2,003	1,9767	1,9741
r ((Rh)C-O) / Å	1,1643	1,1686	1,1695
$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹	1964	1980	1980
$n_{(C)O} \rightarrow \sigma^*_{Rh-C(O)}$ / kcal mol⁻¹	3,72	4,03	4,00

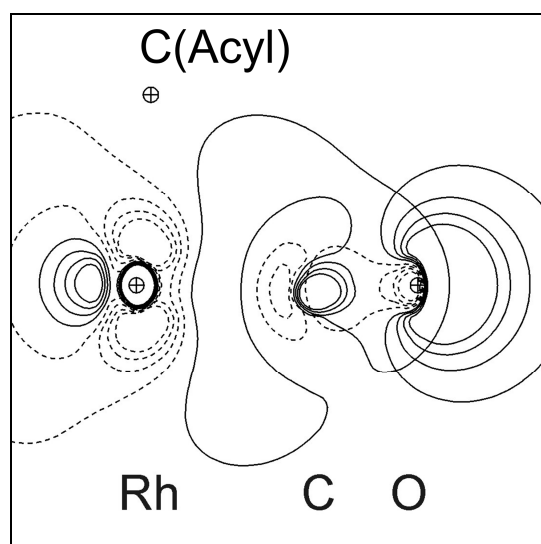


Abbildung 9.29 Konturdiagramm für Überlappung zwischen dem Orbital des freien Elektronenpaares des Sauerstoffs $n_{(C)O}$ und dem antibindenden Orbital der Rh-C(O) Bindung ($\sigma^*_{Rh-C(O)}$).

9.15 IR-Spektrum des Acylkomplexes bei $[TDTBPP]/[Rh] = 100$

Zugunsten einer besseren Einschätzbarkeit für den Einfluss des Einsatzes von 100 Äquivalenten TDTBPP ist in der Abbildung 9.30 das IR-Spektrum nach der Präformierung bei 10 bar H_2 und 10 bar CO dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Intensitäten der Banden bei 2028 und 2068 cm^{-1} , die dem Bisligandhydridokomplex zuzuordnen sind, im Vergleich zum Versuch mit 20 Äquivalenten deutlich größer sind.

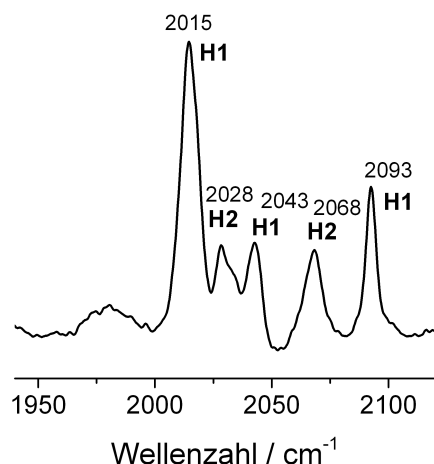


Abbildung 9.30 IR-Spektrum nach der Präformierung bei $[TDTBPP]/[Rh] = 100$, Monoligandhydridokomplex: (**H1**), Bisligandhydridokomplex: (**H2**). $\theta = 30\text{ }^{\circ}C$, $p(H_2) = 10\text{ bar}$, $p(CO) = 10\text{ bar}$, $[Rh] = 0,34 \times 10^{-3}\text{ M}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan und 3,3-Dimethyl-1-buten unter gleichen Bedingungen.

In der nächsten Abbildung sind die IR-Spektren des Acylkomplexes nach erfolgter Zugabe von 3,3-Dimethyl-1-buten bei 2 bar Wasserstoff unter Variation des CO-Partialdrucks dargestellt.

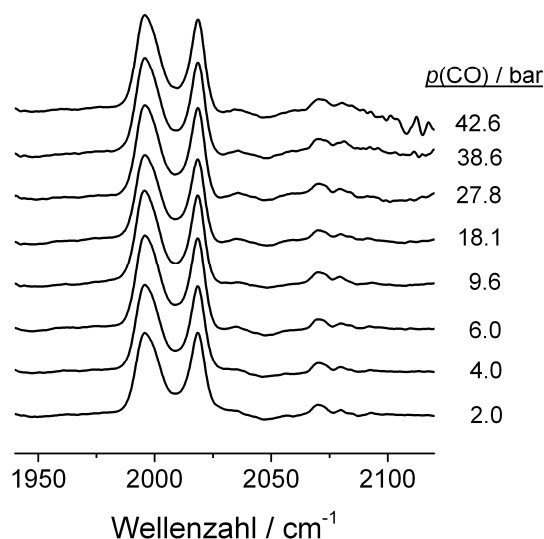


Abbildung 9.31 IR-Spektren des Acylkomplexes bei $[TDTBPP]/[Rh] = 100$ unter Variation des CO-Partialdrucks. $\theta = 30\text{ }^{\circ}C$, $p(H_2) = 2\text{ bar}$, $[Rh] = 0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[OI] = 0,9\text{ M}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan. Hintergrundspektren: aus *n*-Hexan, Dodecan und 3,3-Dimethyl-1-buten unter jeweils identischen Bedingungen.

Man erkennt im Vergleich zum Versuch mit 20 Äquivalenten TDTBPP bei 10 bar CO keine signifikante Zunahme der Banden bei 2072 und 2079 cm^{-1} durch den fünfmal höheren Überschuss an TDTBPP. Auch für diese Variationsreihe lässt sich kein ausgeprägter Einfluss des CO-Partialdrucks auf die Intensitäten der beiden Banden erkennen.

9.16 Acylkomplex mit Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit als Ligand

In den Arbeiten von van Leeuwen et al. wurde Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit als Modellligand für sterisch anspruchsvolle Monophosphite eingesetzt. Auch wenn die Struktur des TDTBPP sehr ähnlich ist und man analoge spektroskopische Befunde erwartet, wurde die Variationsreihe mit 20 Äquivalenten dieses Liganden wiederholt. Zunächst wird wieder das IR-Spektrum nach der Präformierung bei Standardbedingungen dargestellt, siehe Abbildung 9.32.

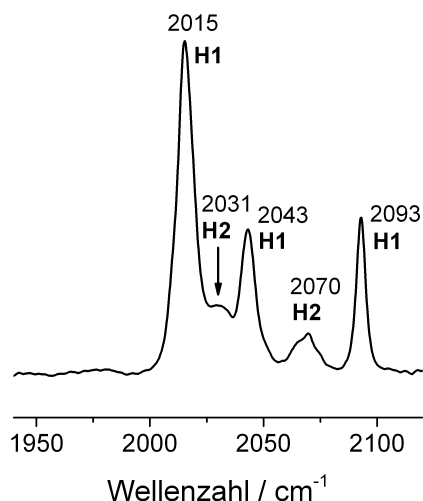


Abbildung 9.32 IR-Spektrum bei 30 °C nach der Umsetzung des Präkatalysators [(acac)Rh(CO)₂] mit 20 Äquivalenten Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit unter 10 bar Wasserstoff und 10 bar Kohlenmonoxid in *n*-Hexan; Monoligandhydridokomplex: (**H1**), Bisligandhydridokomplex: (**H2**). Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan unter den gleichen Bedingungen.

Das Spektrum ist tatsächlich nahezu identisch mit dem für TDTBPP, bis auf die geringfügig höhere Lage in den Wellenzahlen der Schwingungsbanden des Bisligandhydridokomplexes.

Der Acylkomplex wurde bei einem Wasserstoffpartialdruck von 2 bar durch Zugabe von 3,3-Dimethyl-1-buten generiert. Analog zu den anderen Experimenten ist anschließend eine Variation des CO-Partialdrucks vorgenommen worden. Die IR-Spektren aus dieser Reihe sind in Abbildung 9.33 gezeigt.

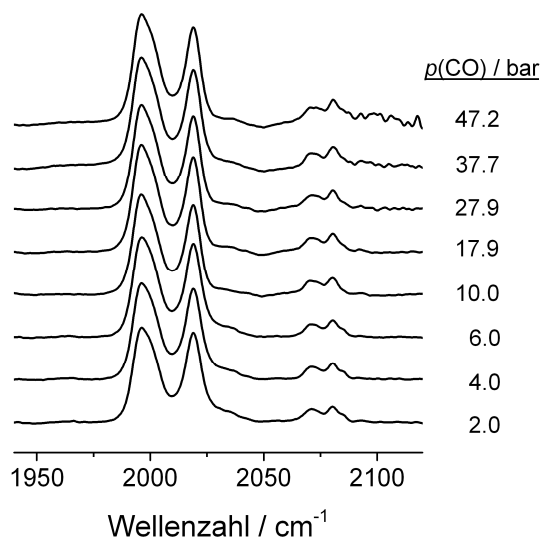


Abbildung 9.33 Einfluss des CO-Partialdrucks auf das IR-Spektrum des Acylkomplexes mit Tri(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit als Phosphitligand. $\theta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 2\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9\text{ M}$, Lösungsmittel: *n*-Hexan. Hintergrundspektren: *n*-Hexan, Dodecan und 3,3-Dimethyl-1-buten unter jeweils identischen Bedingungen.

Die Banden des Acylkomplexes liegen im Vergleich zum Acylkomplex mit TDTBPP als Phosphitligand prinzipiell an den gleichen Positionen im IR-Spektrum: 1996, 2019, 2070 und 2080 cm^{-1} . Das Verhalten der Banden bei 2070 und 2080 cm^{-1} gegenüber der Variation des CO-Partialdrucks ist ebenfalls identisch, es ist kein Einfluss des CO-Partialdrucks auf die Intensitäten beobachtbar.

9.17 Ergänzende Abbildung zum Abschnitt 3.6.3

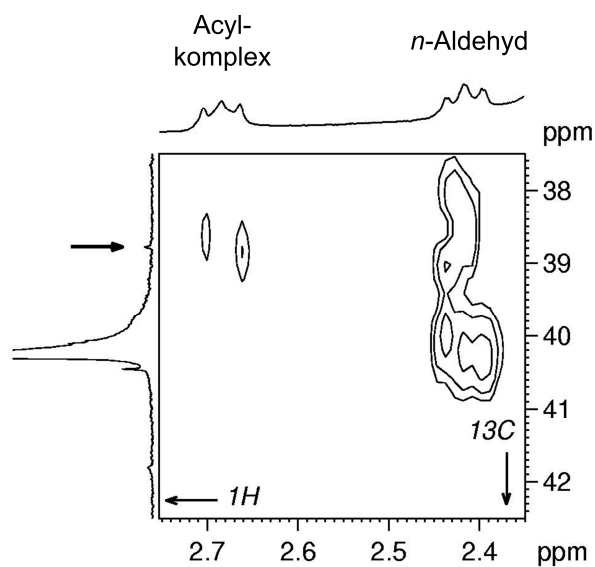


Abbildung 9.34 Hydroformylierung von 3,3-Dimethyl-1-buten mit dem Katalysator $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$). ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit hohem Anteil an Acylkomplex (für entsprechendes ^{31}P -NMR-Spektrum: siehe Abbildung 3.22c im Abschnitt 3.6.3).

9.18 Ergänzende Abbildungen zum Abschnitt 4.3.2

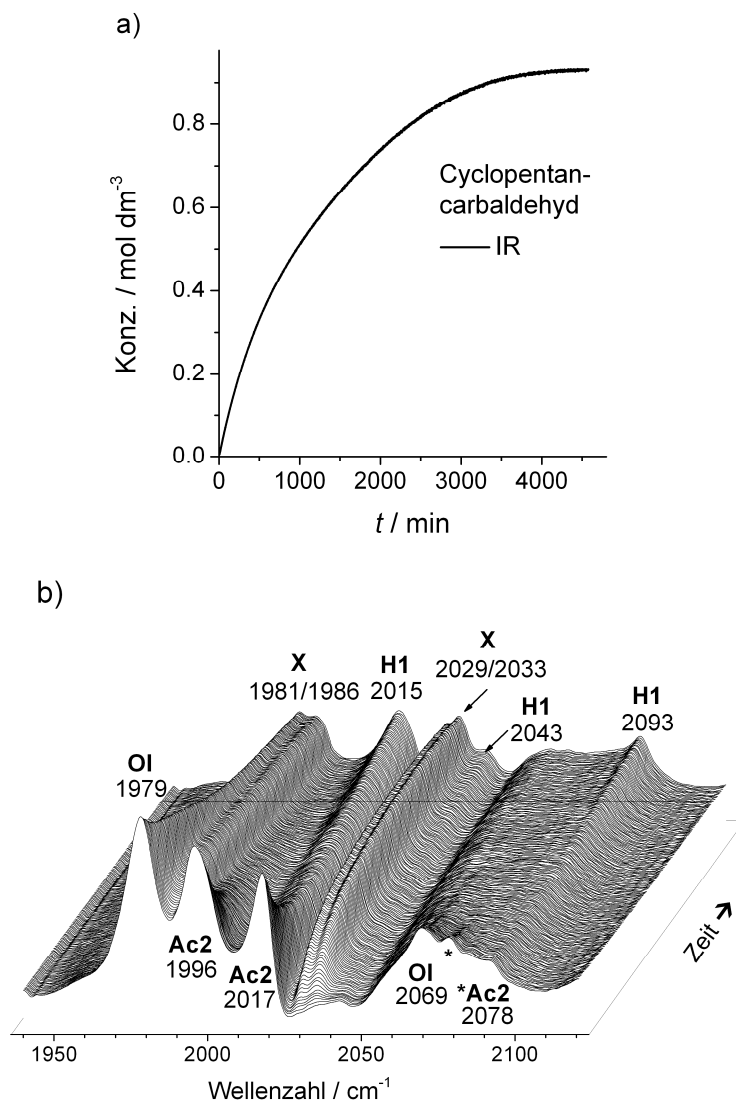


Abbildung 9.35 Ergebnis für die Hydroformylierung von Cyclopenten bei 30 °C. Reaktionsbedingungen: $p(\text{H}_2) = 5 \text{ bar}$, $p(\text{CO}) = 10 \text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9 \text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, Lösungsmittel: *n*-Hexan, Katalysator: $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$). a) Konzentrationsprofil für Cyclopentancarbaldehyd mittels IR-Analytik. b) IR-Spektren im Verlauf der Reaktion. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan unter identischen Bedingungen.

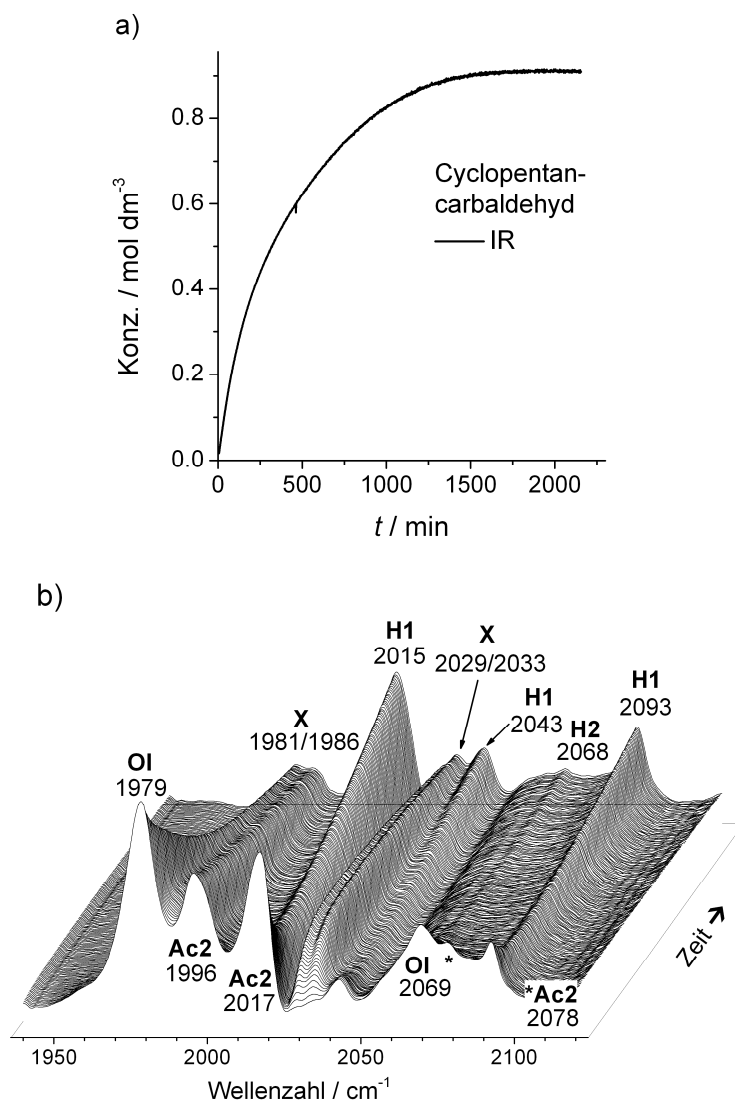


Abbildung 9.36 Ergebnis für die Hydroformylierung von Cyclopenten bei 30 °C. Reaktionsbedingungen: $p(\text{H}_2) = 20,5 \text{ bar}$, $p(\text{CO}) = 10 \text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9 \text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, Lösungsmittel: *n*-Hexan, Katalysator: $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$). a) Konzentrationsprofil für Cyclopentancarbaldehyd mittels IR-Analytik. b) IR-Spektren im Verlauf der Reaktion. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan unter identischen Bedingungen.

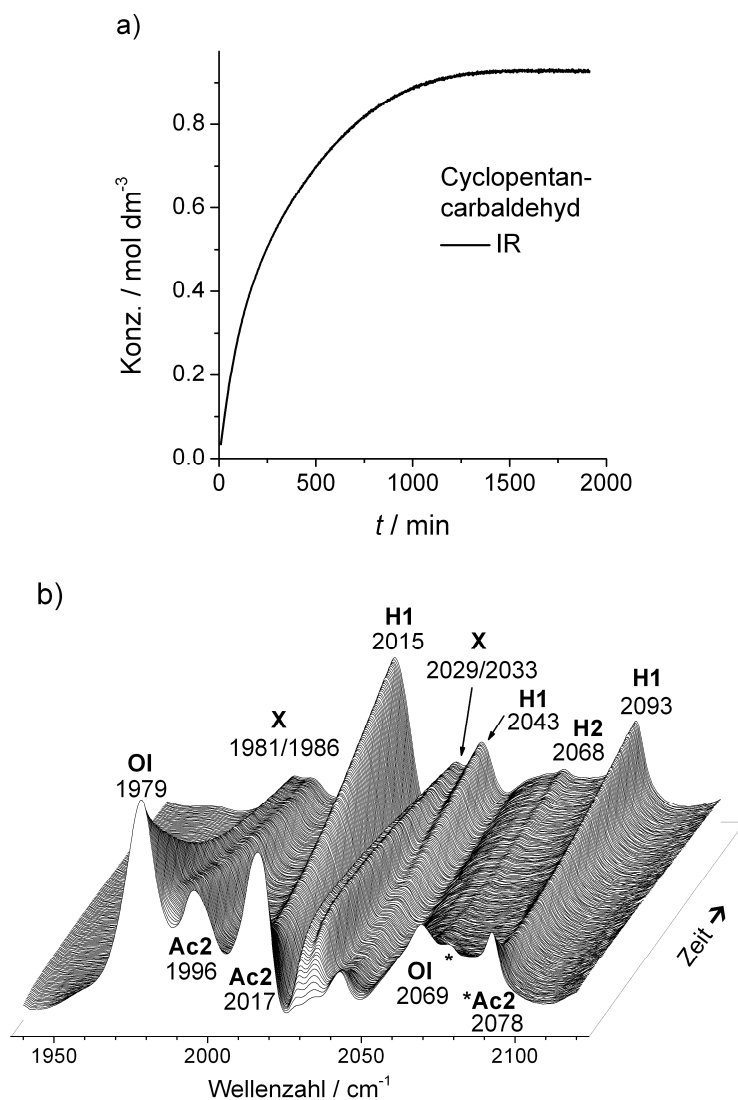


Abbildung 9.37 Ergebnis für die Hydroformylierung von Cyclopenten bei 30 °C. Reaktionsbedingungen: $p(\text{H}_2) = 30,1 \text{ bar}$, $p(\text{CO}) = 10 \text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9 \text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, Lösungsmittel: *n*-Hexan, Katalysator: $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$). a) Konzentrationsprofil für Cyclopentancarbaldehyd mittels IR-Analytik. b) IR-Spektren im Verlauf der Reaktion. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan unter identischen Bedingungen.

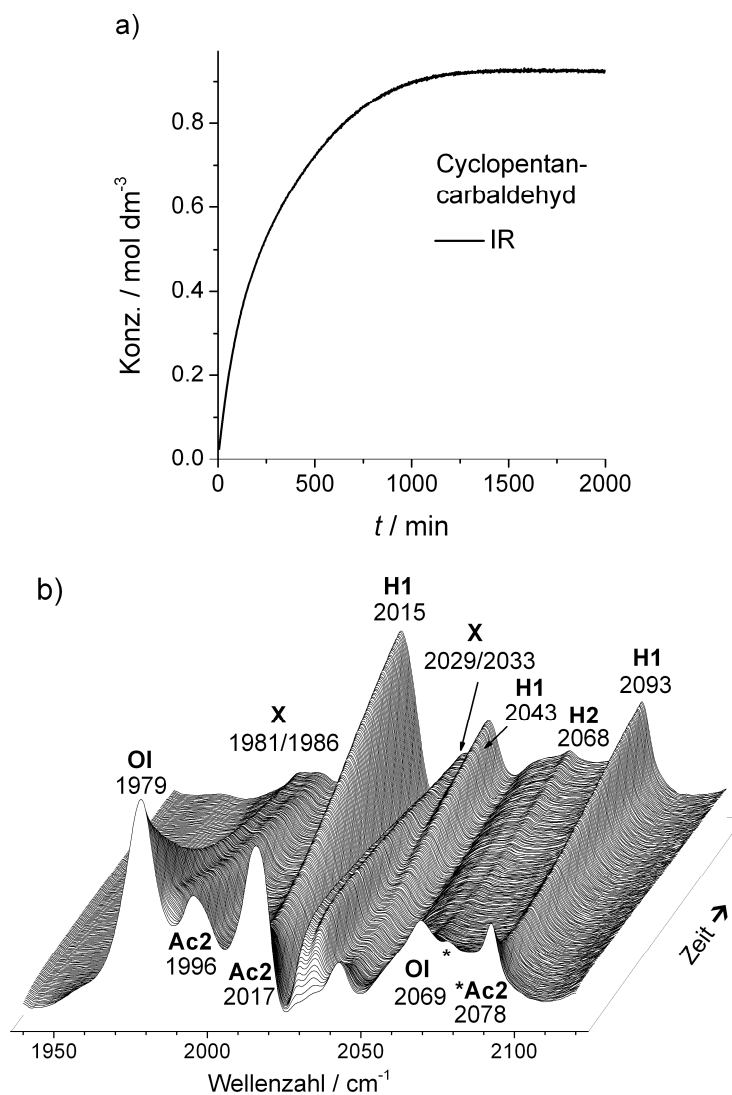


Abbildung 9.38 Ergebnis für die Hydroformylierung von Cyclopenten bei 30 °C. Reaktionsbedingungen: $p(\text{H}_2) = 38,4 \text{ bar}$, $p(\text{CO}) = 10 \text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OI}] = 0,9 \text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 20$, Lösungsmittel: *n*-Hexan, Katalysator: $[\text{HRh}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{TDTBPP}$). a) Konzentrationsprofil für Cyclopentancarbaldehyd mittels IR-Analytik. b) IR-Spektren im Verlauf der Reaktion. Hintergrundspektrum: *n*-Hexan, Dodecan unter identischen Bedingungen.

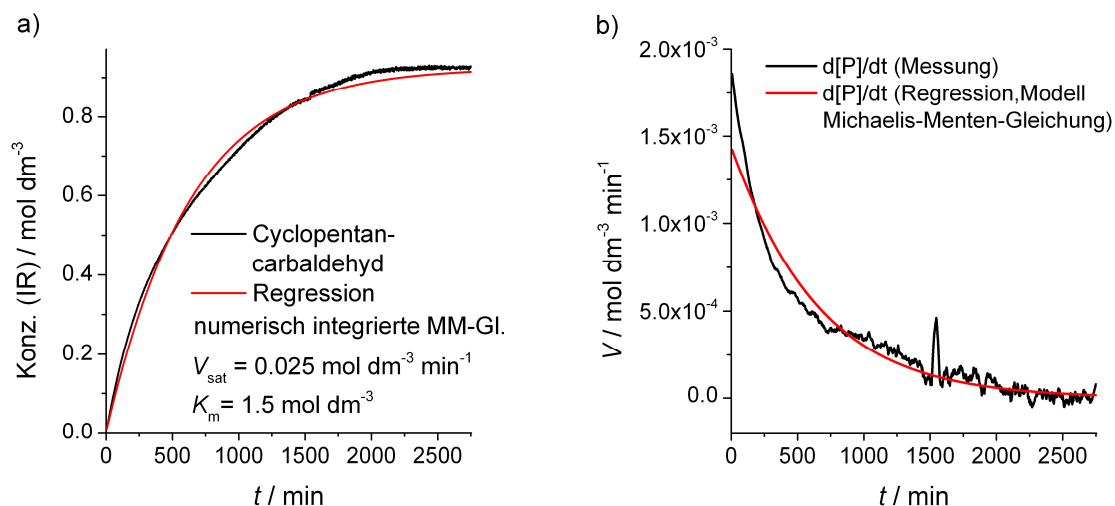


Abbildung 9.39 a) Vergleich zwischen dem Konzentrationsprofil von Cyclopentancarbaldehyd aus der Messung und dem Regressionsergebnis auf Basis der numerisch integrierten Michaelis-Menten-Gleichung. b) Produktbildungsgeschwindigkeit vs. Zeit: Vergleich zwischen Messung und Regression (numerisch integrierte Michaelis-Menten-Gleichung). Die Bildung der ersten Ableitung für die Mess- und Regressionsdaten erfolgte nach numerischer Interpolation.

9.19 Ergänzende Abbildung zum Abschnitt 5.2.3

Weil die Schwingungsbande bei 2083 cm^{-1} des Komplexes **H3'** in Abbildung 5.5 (Abschnitt 5.2.3) nur schwach zu erkennen ist, wurde für die folgende Abbildung 9.40 ein kürzeres Zeitintervall (Reaktionsstart bis 24,2 Sekunden) und eine andere Darstellung gewählt. Dadurch ist die Bande deutlicher zu erkennen.

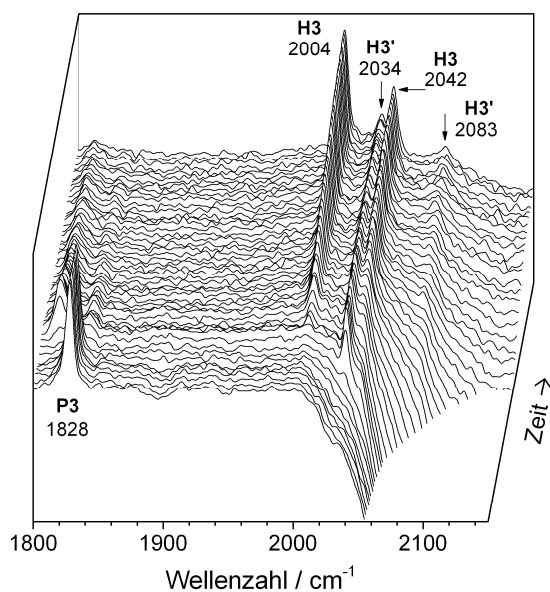


Abbildung 9.40 IR-Spektren während Präformierung von $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{L}\cap\text{L})]$ **H3** ($\text{L}\cap\text{L} = O\text{-Acyl-Diphosphit}$) aus $[\mu\text{-(CO)Rh}(\text{L}\cap\text{L})_2]$ **P3** bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ mittels Schnell-Scan-Technik. $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 4$, Lösungsmittel: *n*-Hexan.

9.20 Ergänzende Abbildung zum Abschnitt 6.3.3

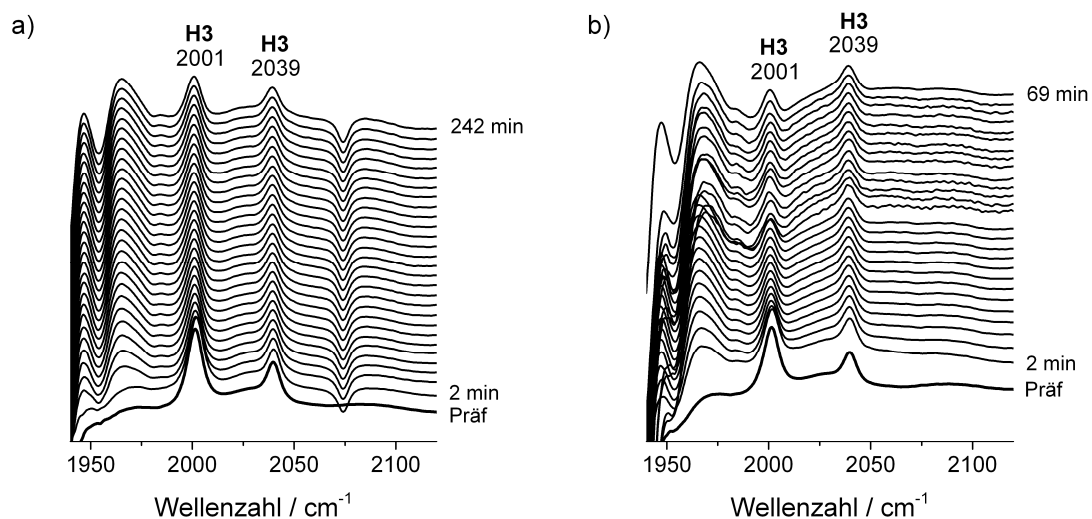


Abbildung 9.41 IR-Spektren während der Reaktion. a) *n*-Octene; b) 2-Penten. Erstes Spektrum: nach der Präformierung. $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $[\text{Rh}] = 0,75 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{C}]/[\text{Rh}] = 2$, Lösungsmittel: Toluol. Hintergrundspektrum: Toluol, Dodecan, Ausgangsolefinmischung unter identischen Bedingungen. Die Unregelmäßigkeiten in der Grundlinie resultieren aus Beiträgen mit Totalabsorption von Toluol sowie durch Änderungen in der Substratzusammensetzung.