

## Katalysatorentwicklung

VIP

### Langzeitstabile und hoch regioselektive „Supported-Ionic-Liquid-Phase(SILP)“-Katalysatoren: Kontinuierliche Hydroformylierung von Propen im Festbettreaktor\*\*

Anders Riisager,\* Rasmus Fehrmann, Stephan Flicker,  
Roy van Hal, Marco Haumann und Peter Wasserscheid\*

In den letzten Jahren ist die Anwendung ionischer Flüssigkeiten auf dem Gebiet der Katalyse<sup>[1]</sup> ins Blickfeld der akademischen und industriellen Forschung gerückt.<sup>[2]</sup> Ein wesentlicher Grund dafür liegt im erfolgreichen Einsatz ionischer Flüssigkeiten als alternative Lösungsmittel für viele Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen.<sup>[3]</sup> Da die ionische Katalysatorphase einerseits ionische Katalysatorkomplexe oft hervorragend immobilisiert und andererseits nur wenig mit den organischen Produkten mischbar ist, wurden besonders Flüssig-flüssig-Zweiphasenreaktionen mit organischer Produktphase intensiv bearbeitet.

Allerdings scheitert die industrielle Umsetzung solcher katalytischer Verfahren häufig noch daran, dass für die

Mehrphasenkonzepte große Mengen an ionischer Flüssigkeit benötigt werden. Ionische Flüssigkeiten sind zwar mittlerweile kommerziell erhältlich,<sup>[4]</sup> im Vergleich zu herkömmlichen Lösungsmitteln sind sie jedoch noch relativ teuer.

Oft wird zudem bei der Flüssig-flüssig-Mehrphasenkatalyse nur ein kleiner Teil der ionischen Flüssigkeit und des darin gelösten Katalysators genutzt. Im Falle einer schnellen chemischen Reaktion und eines langsamen Stofftransports (hervorgerufen durch die hohe Viskosität der ionischen Flüssigkeit) kommt es zu einer Verarmung der ionischen Katalysatorphase an Reaktant, und die Reaktion findet vorrangig an der Phasengrenze oder in der Diffusionsgrenzschicht statt. Ein ideales System würde daher aus einer Katalysatorphase bestehen, deren Ausmaße der Diffusionsgrenzschicht entsprechen, sodass der gelöste Katalysatorkomplex und die ionische Flüssigkeit vollständig nutzbar gemacht würden. Außerdem ist der Einsatz eines festen Katalysators aus Gründen der einfachen Produktabtrennung und der problemlosen Durchführung von kontinuierlichen Verfahren im Festbettreaktor technisch von Vorteil.

Kürzlich wurde von uns und anderen Forschungsgruppen mit der „Supported Ionic Liquid-Phase(SILP)“-Katalyse eine heterogenisierte Variante der homogenen Katalyse in ionischen Flüssigkeiten vorgestellt. Anwendungen dieses Konzepts für Hydroformylierungen<sup>[5–7]</sup> (Rh-katalysiert), Hydrierungen<sup>[8]</sup> (Rh-katalysiert), Heck-Reaktionen<sup>[9]</sup> (Pd-katalysiert) sowie Hydroaminierungen<sup>[10]</sup> (Rh-, Pd- und Zn-katalysiert) wurden bereits beschrieben.

In diesen Systemen besteht der Katalysator aus einem Übergangsmetallkomplex, der, gelöst in einem dünnen Film ionischer Flüssigkeit, auf einem porösen Träger mit großer Oberfläche aufgebracht ist. Die ionische Flüssigkeit wird entweder durch Physisorption oder kovalente Anbindung an der Oberfläche fixiert. Das SILP-Katalysekonzept führt zu einer sehr effizienten Nutzung der ionischen Flüssigkeit und bietet, verglichen mit herkömmlichen Zweiphasensystemen mit ionischer Katalysatorphase, kurze Diffusionswege der Reaktanten. Darüber hinaus ist aufgrund des vernachlässigbar geringen Dampfdrucks, des breiten Flüssigkeitsbereichs und der hohen thermischen Stabilität der ionischen Flüssigkeit sichergestellt, dass das Lösungsmittel auch unter erhöhter Temperatur in flüssiger Form auf dem Träger verbleibt. Daher ist das SILP-Katalysekonzept besonders viel versprechend für eine kontinuierliche Reaktionsführung. Außerdem lassen sich die Lösungseigenschaften der ionischen Flüssigkeit durch die Wahl der Kation-Anion-Kombinationen gezielt einstellen. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang auch die Möglichkeiten, feuchtigkeitsempfindliche Katalysatorkomplexe einzusetzen oder durch Wechselwirkungen zwischen Katalysator und ionischer Flüssigkeit eine Aktivierung des Katalysatorkomplexes zu erzielen.<sup>[11]</sup>

Die rhodiumkatalysierte diskontinuierliche Hydroformylierung von 1-Hexen in der Flüssigphase mit schwach selektiven SILP-Katalysatorsystemen (*n/iso*-Verhältnis zwischen 0.4 und 2.4) wurde von Mehnert und Mitarbeitern untersucht.<sup>[7]</sup> Die mit Monophosphanen ( $\text{PPh}_3$  oder TPPTS) modifizierten Katalysatoren waren dabei in  $[\text{bmim}]X$  ( $\text{bmim} = 1-n\text{-Butyl-3-methylimidazolium}$ ,  $X = \text{PF}_6^-$  oder  $\text{BF}_4^-$ ) gelöst und auf einem mit 1-*n*-Butyl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imid-

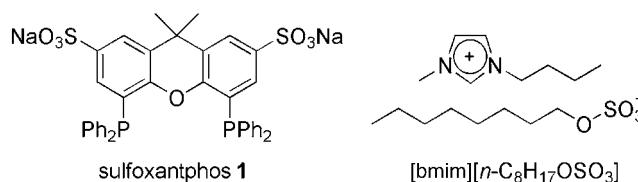
[\*] Dr. A. Riisager, Prof. R. Fehrmann, Dr. S. Flicker  
Institut für Chemie und  
Interdisciplinary Research Center for Catalysis (ICAT)  
Technische Universität Dänemark  
Gebäude 207, 2800 Kgs. Lyngby (Dänemark)  
Fax: (+45) 4525-2235  
E-mail: ar@kemi.dtu.dk  
Dipl.-Chem. R. van Hal, Dr. M. Haumann, Prof. P. Wasserscheid  
Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-852-7421  
E-mail: wasserscheid@crt.cbi.uni-erlangen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen des ConNeCat-Projekts „Smart ligands – smart solvents“ durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert. Die Autoren danken für finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (M.H.) und die Bereitstellung der FT-IR-Ausstattung durch die Foundation of Technical Chemistry, Technische Universität Dänemark. Die Autoren danken ferner Dr. A. Kustov (Institut für Chemie, DTU) und Prof. O. B. Lapina (Boreskov Institut für Katalyse, Novosibirsk, Russland).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

azolium modifizierten Siliciumoxidträger aufgebracht (im Mittel 0.4 Imidazolium-Fragmente pro nm<sup>2</sup> Oberfläche, was einem Anteil von 35% der Silanolgruppen des Trägers entspricht). Diese Katalysatoren zeigten höhere Aktivitäten als vergleichbare Zweiphasensysteme, allerdings kam es bei hohen Umsätzen zu einem merklichen Auswaschen des Metalls in die Produktphase (Rhodiumverluste bis zu 2.1 Mol-%), da die ionische Flüssigkeit teilweise vom Träger gewaschen wurde. Vor allem wurde auch bei geringeren Umsätzen eine Desaktivierung des Katalysators bei der Wiederverwendung festgestellt, die unabhängig von der Vorbehandlung des Trägers mit der silylierten ionischen Flüssigkeit war.<sup>[12]</sup> Diese Desaktivierung führte zu deutlich verkürzten Standzeiten und zu einer eingeschränkten Nutzbarkeit des Katalysators.

Wir haben kürzlich über einen selektiven SILP-Katalysator (*n/iso*-Verhältnisse bis zu 23.7, entsprechend 96% Linearität) für die Rh-katalysierte Hydroformylierung von Propen in der Gasphase unter Verwendung eines Festbettreaktors berichtet.<sup>[6]</sup> Der mit dem Bisphosphan sulfoxantphos **1** mo-



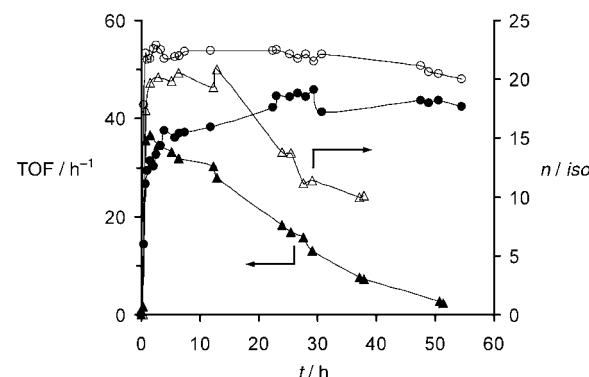
difizierte Rh-Katalysator wurde je in einer halogenhaltigen und einer halogenfreien ionischen Flüssigkeit gelöst ([bmim]X (X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder [n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>]). Die ionischen Katalysatorlösungen wurden auf unmodifizierten Siliciumoxidträgern physisorbiert. Allerdings kam es auch mit diesen Systemen zu einer deutlichen Desaktivierung des SILP-Katalysators bei Reaktionszeiten über 24 h, unabhängig von der verwendeten ionischen Flüssigkeit, der Beladung  $\alpha$  (definiert als das Volumen an ionischer Flüssigkeit pro Porenvolumen) und dem Ligand/Rhodium-Verhältnis. Jüngst berichteten Han und Mitarbeiter<sup>[13]</sup> über eine interessante Variante des SILP-Konzepts. Sie immobilisierten Pd-Nanopartikel mithilfe einer Lactatschmelze auf Molekularsieb und verwendeten das so erhaltene System für die Hydrierung von Cyclohexen und 1-Hexen in der Flüssigphase.

Hier stellen wir die erste Anwendung eines SILP-Katalysatorsystems vor, das in einer kontinuierlichen Gasphasenreaktion über einen langen Zeitraum aktiv, hoch selektiv und stabil bleibt. Die Katalysatoren bestehen aus Rh-**1** gelöst in [bmim][n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] auf teilweise dehydroxyliertem Siliciumoxid (im Folgenden als Rh-**1**/IL/SiO<sub>2</sub> bezeichnet). Zusätzlich wird eine Erklärung für die in den früheren Versuchen beobachtete Desaktivierung der SILP-Katalysatoren auf nicht-dehydroxyliertem Siliciumoxid gegeben. Diese stützt sich auf FT-IR-Messungen unter Reaktionsbedingungen (Synthesegasatmosphäre unter erhöhten Temperaturen), MAS-<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie Messungen zur Temperatur-programmierten Desorption von Ammoniak (NH<sub>3</sub>-TPD).

In unseren früheren Untersuchungen (4–5 h Reaktionszeit) zur kontinuierlichen Propen-Hydroformylierung<sup>[6]</sup> mit Rh-**1**-SILP-Katalysatoren auf nicht-dehydroxyliertem Siliciumoxid wurde eine starke Abhängigkeit des Katalysatorverhaltens vom Ligand/Metall-Verhältnis sowie von der Beladung mit ionischer Flüssigkeit festgestellt. Dagegen war der Einfluss der ionischen Flüssigkeit gering (außer für die Katalysatorbildung, die offensichtlich von der Löslichkeit der Liganden und der Katalysatorvorstufe abhängt).

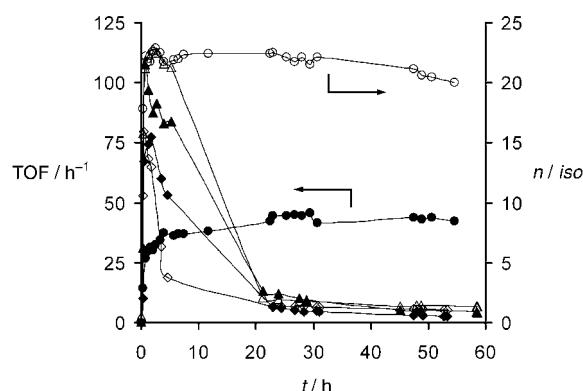
Hohe Selektivitäten (*n/iso* > 20) wurden nur mit Rh-**1**/IL/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren erhalten, bei denen das **1/Rh**-Verhältnis höher als 10 war. Im Unterschied dazu wurden vergleichbare Selektivitäten in ionischer Katalysatorlösung ohne Träger schon bei **1/Rh**-Verhältnissen von 2 erhalten.<sup>[14]</sup> Diese Ergebnisse weisen auf einen ausgeprägten Einfluss des anorganischen Trägermaterials hin und führen uns zu einer geeigneten Vorbehandlung des Trägers (Katalysatoren mit unbehandelten Trägern waren nicht länger als 12–24 h stabil).

Für Versuche zur kontinuierlichen Gasphasenhydroformylierung von Propen mit 60 h Reaktionszeit wurden teilweise dehydroxylierte Siliciumoxidträger verwendet, die zuvor in Luft 15 h auf 500°C erhitzt worden waren. In früheren Arbeiten<sup>[6]</sup> wurden die Träger lediglich 24 h bei 110°C im Vakuum getrocknet. Die thermische Vorbehandlung des Trägers erwies sich entscheidend, um langzeitstabile Rh-**1**-Katalysatoren auf Siliciumoxidbasis zu erhalten (Abbildung 1).

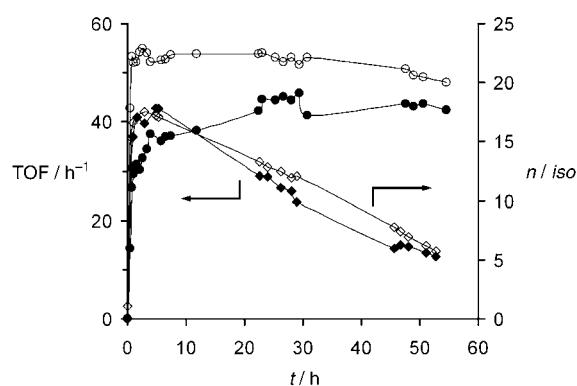


**Abbildung 1.** Hydroformylierung von Propen bei Verwendung unbehandelter ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) und teilweise dehydroxylierter Träger ( $\circ$ ,  $\bullet$ ): Zeitlicher Verlauf von Aktivität (Mol Butanal (Mol Rh)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, geschlossene Symbole) und Selektivität (*n/iso*-Butanal, offene Symbole) von Rh-**1**/[bmim][n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] auf Siliciumoxid ( $\alpha$  = 0.1, **1/Rh** = 10).

Stabilität und Verhalten des SILP-Katalysators werden jedoch auch bei Verwendung des vorbehandelten Trägermaterials immer noch sehr stark von der Zusammensetzung des Systems (Beladung  $\alpha$  und **1/Rh**-Verhältnis) beeinflusst (Abbildungen 2 und 3). Die Ergebnisse der Untersuchungen mit unterschiedlichen **1/Rh**-Verhältnissen belegen, dass geringe Ligandenüberschüsse (**1/Rh** = 3 und 5) eine höhere Anfangsaktivität ergeben als **1/Rh** = 10 (Abbildung 2). Außerdem desaktivieren die Systeme mit **1/Rh** = 3 und 5 relativ rasch. Bereits nach 24 h geht die Umsatzzahl (TOF, turnover frequency) auf 4–5 h<sup>-1</sup> zurück, und die Selektivität fällt auf *n/iso* = 1–1.3. Im Unterschied dazu bewahrt das System mit



**Abbildung 2.** Hydroformylierung von Propen mit unterschiedlichen Ligandenüberschüssen: Zeitlicher Verlauf von Aktivität (Mol Butanal ( $\text{Mol Rh})^{-1} \text{ h}^{-1}$ , geschlossene Symbole) und Selektivität ( $n/\text{iso}$ -Butanal, offene Symbole) von Rh-1/[bmim][ $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OSO}_3$ ] auf Siliciumoxid ( $\alpha=0.1$ ). Dargestellt sind  $1/\text{Rh}=3$  ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ),  $1/\text{Rh}=5$  ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) und  $1/\text{Rh}=10$  ( $\circ$ ,  $\bullet$ ).



**Abbildung 3.** Hydroformylierung von Propen mit unterschiedlichen Beladungen  $\alpha$ : Zeitlicher Verlauf von Aktivität (Mol Butanal ( $\text{Mol Rh})^{-1} \text{ h}^{-1}$ , geschlossene Symbole) und Selektivität ( $n/\text{iso}$ -Butanal, offene Symbole) von Rh-1/[bmim][ $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OSO}_3$ ] auf Siliciumoxid ( $1/\text{Rh}=10$ ). Dargestellt sind  $\alpha=0$  ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ) und  $\alpha=0.1$  ( $\circ$ ,  $\bullet$ ).

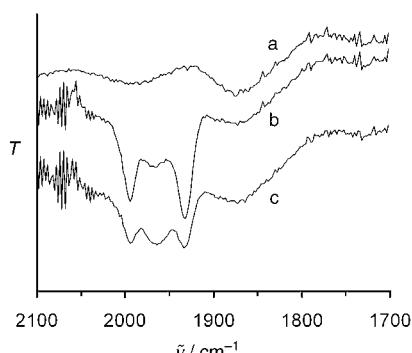
$1/\text{Rh}=10$  seine Aktivität und Selektivität über mindestens 60 h Reaktionszeit ( $\text{TOF}=44 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{TON} \approx 2600$ ;  $n/\text{iso} > 20$ ).

Aus diesen Ergebnissen lässt sich deutlich erkennen, dass ein hoher Ligandenüberschuss notwendig ist, um ein langzeitstables System zu erhalten. Obwohl das Trägermaterial vorbehandelt wurde, kommt es vermutlich zu Reaktionen zwischen dem Liganden und der Oberfläche, sodass eine geringere Menge an Ligand für die Komplexierung zur Verfügung steht. Mit MAS-<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie konnte die Wechselwirkung zwischen Ligand und Trägeroberfläche für das System Rh-1/IL/SiO<sub>2</sub> ( $1/\text{Rh}=10$ ) vor der Reaktion nachgewiesen werden (siehe Hintergrundinformationen). Die dort gemessenen Signale wurden freien Liganden ( $\delta=-13 \text{ ppm}$ , 27 %), oberflächengebundenen Liganden ( $\delta=-21 \text{ ppm}$ , 54 %) und komplexierten Liganden ( $\delta=31 \text{ ppm}$ , 19 %) zugeordnet.

Bei Verwendung von Systemen mit unterschiedlichen Beladungen an ionischer Flüssigkeit ( $\alpha=0\text{--}0.5$ ) zeigte sich, dass die Katalysatoren ohne ionische Flüssigkeit rasch des-

aktivieren und nach 60 h Reaktionsdauer nur noch ca. 30 % der ursprünglichen Aktivität und Selektivität erhalten bleiben (Abbildung 3). Diese langsame Desaktivierung kann durch die Oberflächendiffusion des Liganden vom rhodiumgebundenen, aktiven Zustand zum oberflächengebundenen Zustand erklärt werden. Die stärkere Wechselwirkung des Liganden mit der Oberfläche schwächt seine Koordination ans Metall, erhöht aber möglicherweise die Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und Träger, was sich in der niedrigeren Aktivität und Selektivität ausdrückt. Offensichtlich ist die ionische Flüssigkeit im SILP-Katalysator nötig, um – neben den hohen  $n/\text{iso}$ -Selektivitäten von  $>20$  – ein langzeitstables Katalysatorsystem für die kontinuierliche Reaktionsführung zu realisieren. Da bekannterweise die  $n/\text{iso}$ -Selektivität der Hydroformylierung stark von der Menge an verfügbarem Ligand abhängt,<sup>[15]</sup> deutet der simultane Verlust von Selektivität und Aktivität darauf hin, dass die Desaktivierung eng mit einem Abbau und Verlust an Ligand verbunden ist.

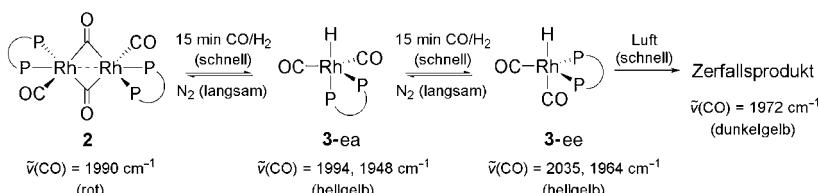
Zur weiteren Erklärung der Ergebnisse wurden FT-IR-Studien des Katalysators unter reaktionsnahen Bedingungen durchgeführt (Abbildung 4). Die FT-IR-Spektren des Sys-



**Abbildung 4.** Ausschnitt des FT-IR-Spektrums von Rh-1/IL/SiO<sub>2</sub> ( $1/\text{Rh}=10$ ,  $\alpha=0.5$ ) bei 100°C nach a) 15 min Stickstoffatmosphäre, b) 15 min Synthesegasatmosphäre und c) 30 min Synthesegasatmosphäre.

tems Rh-1/IL/SiO<sub>2</sub> ( $1/\text{Rh}=10$ ; 100°C) zeigen die relativ schnelle Umwandlung der roten, dimeren Katalysatorvorstufe  $[(\text{Rh}(\mu\text{-CO})(\mathbf{1})(\text{CO}))_2]$  (**2**) – charakterisiert durch eine breite Bande für die Schwingung der terminalen CO-Liganden bei  $\tilde{\nu}(\text{CO})=1990 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[16]</sup> – in die Isomere **3-ea** ( $\tilde{\nu}(\text{CO})=1994$ , 1948  $\text{cm}^{-1}$ ) und **3-ee** ( $\tilde{\nu}(\text{CO})=2035$  (w), 1964  $\text{cm}^{-1}$ ) der hellgelben monomeren Verbindung  $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\mathbf{1})]$  (Schema 1). Beide Isomere befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht. Setzt man das **3-ea**/**3-ee**-Gemisch erneut einer Stickstoffatmosphäre von 1 bar aus, so bildet sich langsam wieder der dimere Komplex **2**. Luftsauerstoff zerstört den Komplex dagegen irreversibel und oxidiert vermutlich den Ligandenüberschuss, was in einer Verfärbung der Probe und dem Auftreten einer breiten CO-Bande bei  $\tilde{\nu}(\text{CO})=1972 \text{ cm}^{-1}$  resultiert.

Wichtig ist ferner, dass die Bildung der monomeren Komplexe (Schema 1) in Rh-1/IL/SiO<sub>2</sub> bei einem  $1/\text{Rh}$ -Verhältnis  $>10$  dem Verhalten<sup>[16]</sup> von Rh-1 und verwandten



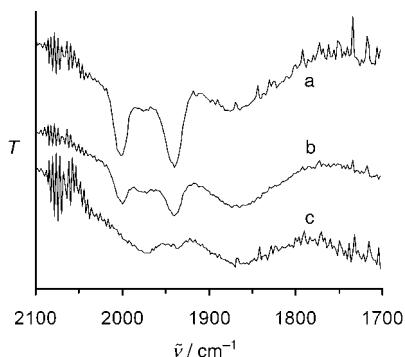
**Schema 1.** Bildung der Rhodium-Komplexe im System Rh-1/IL/SiO<sub>2</sub> (1/Rh=10) bei 100°C und unterschiedlichen Gasatmosphären.

Xanthen-Systemen in organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten sehr ähnlich ist (Tabelle 1). Es kann daher angenommen werden, dass im SILP-System die Rhodium-Komplexe in der ionischen Flüssigkeit gebildet werden und die untersuchte SILP-Hydroformylierung eine rein homogen katalysierte Reaktion darstellt.

**Tabelle 1:** Vergleich der CO-Schwingungen für [RhH(CO)<sub>2</sub>(L)] in verschiedenen Systemen.

	Lösungsmittel	ea-Isomer $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	ee-Isomer $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
SILP (Rh-1/IL/SiO <sub>2</sub> )	[bmim]-[n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OSO <sub>3</sub> ]	1994, 1948	2035, 1964
[RhH(CO) <sub>2</sub> (1)] <sup>[16b]</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ] <sup>[16b]</sup>	1985, 1935	2032, 1967
[RhH(CO) <sub>2</sub> (xantphos)] <sup>[16b]</sup>	Benzol	1991, 1941	2036, 1969
[RhH(CO) <sub>2</sub> (thixantphos)] <sup>[16b]</sup>	Cyclohexan	1999, 1953	2040, 1977

Die FT-IR-Spektren der Katalysatorsysteme mit  $1/\text{Rh} = 3$  und 5 zeigen, dass hier die Zersetzungsprodukte stets irreversibel und unabhängig von der Beaufschlagung mit den unterschiedlichen Atmosphären gebildet werden. Die Intensität der beiden charakteristischen Absorptionsbanden nahm für  $1/\text{Rh} = 3$  stärker ab als für  $1/\text{Rh} = 5$  (Abbildung 5). Bei  $1/\text{Rh} = 10$  wurde hingegen kein Intensitätsverlust der beiden Banden beobachtet. Dies belegt deutlich, dass erst bei  $1/\text{Rh} = 10$  eine ausreichende Menge Ligand vorliegt, um die monomeren, katalytisch aktiven Komplexe zu stabilisieren. Da ferner die in den Katalyseversuchen ermittelten relativen Katalysatorstabilitäten hervorragend mit diesen Beobachtungen korrelieren, ist die Stabilität des SILP-Katalysators direkt



**Abbildung 5.** Ausschnitt des FT-IR-Spektrums von Rh-1/IL/SiO<sub>2</sub> ( $\alpha=0.1$ ) nach 15 min Synthesegasatmosphäre bei 100°C für verschiedene  $1/\text{Rh}$ -Verhältnisse: a)  $1/\text{Rh} = 10$ , b)  $1/\text{Rh} = 5$  und c)  $1/\text{Rh} = 3$ .

mit der Zersetzung der katalytisch aktiven Komplexverbindungen verknüpft, die ihrerseits wiederum von der Menge an zur Koordinierung verfügbarem Liganden abhängt.

Der Anteil an aciden OH-Gruppen auf dem teilweise dehydroxylierten Träger (überwiegend Brønsted-saure Zentren) wurde mit NH<sub>3</sub>-TPD zu  $69 \mu\text{mol OH g}^{-1}$  Träger bestimmt, was einem Anteil von 26% verglichen mit dem unbehandelten

Träger entspricht (siehe Hintergrundinformationen). Dieser Wert korreliert relativ gut mit dem MAS-<sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch ermittelten Anteil von 35% Si-OH-Gruppen (Q3,  $\delta \approx -100 \text{ ppm}$ ) bezogen auf Si-O-Si-Gruppen (Q4,  $\delta \approx -111 \text{ ppm}$ ; siehe Hintergrundinformationen). Daher scheint die Annahme gerechtfertigt, dass die thermische Vorbehandlung des Trägers den Anteil acider OH-Gruppen auf der Oberfläche nur durch Dehydroxylierung der Oberflächen-Silanolgruppen reduziert, während sich die Struktur des Trägers nicht verändert. Diese Hypothese wird weiterhin durch die identischen  $T_{\max}$ -Werte aus den NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen gestützt. Außerdem wurden vor und nach der thermischen Behandlung nahezu identische BET-Oberflächen und Porenvolumen ermittelt.

Der Anteil des Liganden **1**, der im System Rh-1/IL/SiO<sub>2</sub> während der Katalyse vorliegt, ergibt sich für  $1/\text{Rh} = 3$  zu  $58 \mu\text{mol 1 g}^{-1}$  Träger, für  $1/\text{Rh} = 5$  zu  $97 \mu\text{mol 1 g}^{-1}$  Träger und für  $1/\text{Rh} = 10$  zu  $194 \mu\text{mol 1 g}^{-1}$  Träger. Diese Werte korrelieren mit dem ermittelten Gehalt an OH-Gruppen unter der Annahme, dass ein Ligandmolekül irreversibel an eine acide Oberflächen-OH-Gruppe gebunden wird. So wäre für  $1/\text{Rh} = 3$  nur ein sehr geringer Teil der Ligandmenge zur Koordination verfügbar, für  $1/\text{Rh} = 5$  wären es 30% (was einem effektivem  $1/\text{Rh}$ -Verhältnis von 1.5 entspricht) und für  $1/\text{Rh} = 10$  immerhin 65% der ursprünglichen Ligandmenge (effektives  $1/\text{Rh}$ -Verhältnis: 6.5). Hoch selektive und langzeitstabile Katalysatorsysteme können daher nur erhalten werden, wenn die Ligandmenge groß genug ist, um Verluste durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche zu kompensieren, d.h. bei effektiven  $1/\text{Rh}$ -Verhältnissen größer 1. Diese Interpretation wird durch die experimentellen Befunde überzeugend gestützt und zeigt die entscheidende Bedeutung der aciden Oberflächen-OH-Gruppen für die Langzeitstabilität von SILP-Rh-Phosphan-Katalysatoren.

Die vorliegende Arbeit beschreibt wichtige Fortschritte auf dem viel versprechenden Gebiet der „Supported-Ionic-Liquid-Phase(SILP)-Katalyse. Erstmals wurden langzeitstabile immobilisierte Rh-1/[bmim][n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub>]-Katalysatoren auf teilweise dehydroxyliertem Siliciumoxid für die selektive kontinuierliche Gasphasenhydroformylierung von Propen vorgestellt. Spektroskopische Daten bestätigen, dass die Katalyse in dem Film der ionischen Flüssigkeit in homogener Phase abläuft. Schließlich konnte die Verringerung des Anteils an aciden OH-Gruppen auf der Trägeroberfläche durch thermische Vorbehandlung als entscheidender Parameter identifiziert werden, um Hydroformylierungssysteme zu erhalten, die auch nach 60 h kontinuierlichem Betrieb noch aktiv und selektiv sind.

Der Einfluss des Trägers beruht auf einer irreversiblen Reaktion des Liganden mit den aciden Silanol-Gruppen der Oberfläche vor und während der Reaktion. Als Voraussetzung für einen langzeitstabilen und hoch selektiven SILP-Katalysator ergibt sich daher neben der Beladung mit einer bestimmten Menge an ionischer Flüssigkeit ein großer Ligandüberschuss, um den Verlust an Ligand durch Oberflächenreaktionen zu kompensieren.

Wir hoffen, dass diese Arbeit die Entwicklung neuartiger SILP-Katalysatoren für Hydroformylierungen, Hydrierungen und C-C-Verknüpfungen voranbringt. Die Kombination von maßgeschneiderten Katalysatorkomplexen, nichtflüchtigen ionischen Flüssigkeiten und hoch porösen festen Trägern bietet gegenüber der traditionellen Katalyse mit Wasser (SAPC) oder hoch siedenden organischen Lösungsmitteln (SLPC) auf Trägern<sup>[17]</sup> deutliche Vorteile, denn die Stabilität derartiger Systeme wird nicht zuletzt durch die Flüchtigkeit der Lösungsmittel begrenzt.<sup>[18]</sup> Wir halten daher das SILP-Konzept für einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung hoch selektiver heterogenisierter Homogenkatalysatoren.

## Experimentelles

Alle SILP-Katalysatoren wurden nach einer von uns beschriebenen Methode<sup>[6]</sup> durch Imprägnieren von teilweise dehydroxyliertem Siliciumoxid hergestellt. Dabei wurde eine wasserfreie Methanol-Lösung der ionischen Flüssigkeit [bmim][n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub>]<sup>[19]</sup> verwendet, in der die Katalysatorvorstufe [Rh(acac)(CO)] (Aldrich, 98%) und der Bisphosphanligand **1**<sup>[20]</sup> in einer Schutzgasatmosphäre gelöst wurden. Die thermische Vorbehandlung des Trägers erfolgte durch Calcination an Luft (15 h bei 500°C), der vorbehandelte Träger wurde im Vakuum über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> aufbewahrt. Dieses Trägermaterial hatte eine BET-Oberfläche von 304 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, ein Porenvolumen von 1.01 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und einen mittleren Porendurchmesser (monomodal) von 132 Å.

Die kontinuierlichen Hydroformylierungen im Gas-Festphasen-System wurden bei einem Gesamtdruck von 10 bar (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/CO/H<sub>2</sub> = 1:1:1) bei 100°C durchgeführt. Der SILP-Katalysator wurde als Festbettsschüttung in einem Edelstahl-Mikrodurchflussreaktor<sup>[5,6]</sup> eingesetzt. Die Umsätze betrugen stets < 10%. Aktivität (TOF) und Selektivität (*n/iso*) des Katalysators wurde direkt aus Online-FID-GC-Messungen der Reaktionsprodukte bestimmt. Die Analyse des Produktstroms erfolgte auf einem Shimadzu-GC-9A-Gaschromatograph mit einer Nukol-Kapillarsäule (15 m × 0.53 mm ID, Supelco Inc.) durch Vergleich mit Reinstproben der Aldehyde.

Alle FT-IR-Spektren wurden unter Verwendung eines Perkin-Elmer-Paragon-1000 FT-IR-Spektrometers aufgenommen. Der Katalysator wurde auf KBr gepresst, in eine Edelstahlmesszelle (Infraspac LB-100, Infraspac Ltd., Novosibirsk, Russland; Si-Fenster) eingebaut und bei 100°C verschiedenen Gasatmosphären ausgesetzt. Die Zelle war mit Ein- und Auslassventilen sowie einem justierbaren Probenhalter ausgestattet. Mit diesem Aufbau wurden Spektren mit Untergrundkorrektur erhalten, ohne dass die bestehende Gasatmosphäre verändert werden musste.

Experimentelle Details zu den NH<sub>3</sub>-TPD-, MAS-<sup>31</sup>P- und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopischen Messungen sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Eingegangen am 4. August 2004

Online veröffentlicht am 21. Dezember 2004

**Stichwörter:** Hydroformylierungen · ionische Flüssigkeiten · Katalysatorentwicklung · Phosphanliganden · Rhodium

- [1] Übersichten: a) J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Prod. Proc.* **1999**, *1*, 223–236; b) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083; c) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3946; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789; d) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 337–344; e) R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399–2407; f) C. M. Gordon, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 101–117; g) D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, *Catal. Today* **2002**, *74*, 157–189; h) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182/183*, 419–437; i) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692; j) H. Zhao, S. V. Malhotra, *Aldrichimica Acta* **2002**, *35*, 75–83.
- [2] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792–793, zit. Lit.
- [3] a) *Ionic Liquids in Synthesis*, 1. Aufl. (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), VCH-Wiley, Weinheim, **2003**; b) J. S. Wilkes, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *214*, 11–17.
- [4] Auswahl kommerzieller Anbieter von ionischen Flüssigkeiten:
  - a) Solvent Innovation ([www.solvent-innovation.com](http://www.solvent-innovation.com)); b) Sigma-Aldrich ([www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)); Fluka ([www.fluka.com](http://www.fluka.com)); c) Merck ([www.merck.com](http://www.merck.com)); d) Acros Organics ([www.acros.com](http://www.acros.com)); e) Wako ([www.wako-chem.co.jp](http://www.wako-chem.co.jp)); f) Strem ([www.strem.com](http://www.strem.com)).
- [5] A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catal. Lett.* **2003**, *90*, 149–153.
- [6] a) A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, *219*, 252–255; b) A. Riisager, R. Fehrmann, P. Wasserscheid, R. van Hal in *Ionic Liquids III: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities* (Hrsg.: R. Rogers, K. R. Seddon), ACS, Washington DC, **2004**, im Druck.
- [7] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932–12933.
- [8] a) C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 3010–3011; b) A. Wolfson, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1195–1198.
- [9] H. Hagiwara, Y. Sugawara, K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2325–2328.
- [10] S. Breitenlechner, M. Fleck, T. E. Müller, A. Suppan, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *214*, 175–179.
- [11] P. Wasserscheid, M. Eichmann, *Catal. Today* **2001**, *66*, 309–316.
- [12] C. P. Mehnert, R. A. Cook, E. J. Mozeleski, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *Supported Ionic Liquid Catalysis for Hydroformylation and Hydrogenation Reactions*, 226th ACS National Meeting, New York, USA, **2003**.
- [13] J. Huang, T. Jiang, H. Gao, B. Han, Z. Liu, W. Wu, Y. Chang, G. Zhao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1421–1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1397–1399.
- [14] R. van Hal, P. Wasserscheid, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver) Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [16] a) A. J. Sandee, V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1999**, 1633–1634; b) S. M. Silva, R. P. J. Bronger, Z. Freixa, J. Dupont, P. W. N. M. van Leeuwen, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1294–1296.
- [17] a) K. T. Wan, M. E. Davis, *Nature* **1994**, *370*, 449–450; b) *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, 1. Aufl. (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**.
- [18] A. Beckmann, F. J. Keil, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 841–847.
- [19] P. Wasserscheid, R. van Hal, A. Bösmann, *Green Chem.* **2002**, *4*, 400–404.
- [20] M. S. Goedheijt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *134*, 243–249.