

Reduktive Hydroformylierung

Ein immobilisierter, fester molekularer Rh-Katalysator für die reductive Hydroformylierung von 1-Octen

Keanu V. A. Birkelbach⁺, Jeroen T. Vossen⁺, Thorsten Rösler, Isabella Kappel, Ansgar Meise, Marc Heggen, Andreas J. Vorholt,^{*} und Regina Palkovits^{*}

Kurzzusammenfassung: Die reductive Hydroformylierung von Olefinen ist ein wichtiges Verfahren in der chemischen Industrie, um Alkohole direkt, ohne die zwischenzeitliche Isolation von Aldehyden, zu gewinnen. Da es sich bei der Hydroformylierung um eine homogen katalysierte Reaktion handelt, sind das Katalysatorrezyklisieren und die Produktaufreinigung oft komplex und energieintensiv. In dieser Arbeit wurde ein heterogener Katalysator für die reductive Hydroformylierung entwickelt, indem Rh auf polymeren Amin-Makroliganden immobilisiert wurde, um feste molekulare Katalysatoren (SMCs) zu erhalten. In einem iterativen Prozess wurden diese Makroliganden verbessert, indem die Basizität und die Anzahl der Amingruppen an den Immobilisierungsstellen erhöht wurden. Mit dem aktivsten SMC wurden Olefine ohne Hydrierung des Substrats und lösungsmittelfrei, vollständig (>99 %) in Alkohole umgewandelt. Nur durch Abtrennung des heterogenen Katalysators konnte reines Produkt erhalten werden. Der Katalysator wurde über 12 konsekutive Reaktionen erfolgreich rezykliert, wobei der perpetuelle Verlust von Rh nur 1,2 % betrug. Das Verhältnis von Metall zu Makroligand wurde als wichtigster Parameter zur Verringerung des Metallverlustes ermittelt.

Einleitung

Gemessen am Produktionsvolumen ist die Hydroformylierung derzeit einer der größten homogen katalysierten industriellen Prozesse. Moderne Hydroformylierungskatalysatoren

basieren in der Regel auf Rh oder Co und Carbonyl- und/oder Phosphin-Liganden.^[1] Bei der Reaktion wird Synthesegas, ein Gemisch aus CO und H₂, mit 100 % Atomeffizienz an ein Olefin addiert, wobei die entsprechenden C₊₁-Aldehyde entstehen (Schema 1). Die erhaltenen Aldehyde stellen eine vielseitige chemische Plattform dar, die unter anderem die weiterführende Umwandlung zu Carbonsäuren durch Oxidation, zu Aminen durch reductive Aminierung oder zu Alkoholen durch Hydrogenierung ermöglicht. Die Hydroformylierung und der Folgeprozess können zudem in einer Tandem-Reaktion vereint werden, was eine Senkung sowohl der Investitions- als auch der Betriebskosten ermöglicht.^[2,3] Für die konzentrierte Hydroformylierung und Hydrogenierung von Olefinen zu Alkoholen spricht man von der reduktiven Hydroformylierung.

Frühe Ansätze in der reduktiven Hydroformylierung sahen die Verwendung zweier funktionell unterschiedlicher Katalysatoren, einen für jeden der Reaktionsschritte. Diese können ihre jeweiligen Teilreaktionen unter identischen Reaktionsbedingungen ermöglichen, wie z. B. ein Tandemkatalysatorsystem auf Rh- und Ru-Basis,^[4,5] oder unterschiedliche Bedingungen erfordern, wie der Sulfoxanthphos-Rh geträgerte ionische Flüssigphase (SILP)/Silica-geträgerte Shvo's Katalysator von Bell et al.^[6] oder das modifizierte Rh(PPh₃)/Raney-Ni Tandem von Masdeu-Bultó et al.^[7] Homogene Auto-Tandem-Katalysatoren, welche beide Reaktionsschritte katalysieren können, sind ebenfalls veröffentlicht worden.^[8,9] Unter diesen gehören zu den aktivsten Systemen solche auf Basis von Co^[10-12] oder Rh mit geeigneten Phosphin- oder tertiären Amin-Liganden. Letztere wurden von Vorholt et al. optimiert, wobei die Konzentration, die Basizität und der Kegelwinkel desamins als wichtige Parameter für hohe Aktivität und Selektivität identifiziert

[*] K. V. A. Birkelbach⁺, J. T. Vossen⁺, T. Rösler, R. Palkovits
Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, RWTH Aachen University, Worringerweg 2, 52074 Aachen, Germany
E-mail: palkovits@itmc.rwth-aachen.de
r.palkovits@fz-juelich.de

K. V. A. Birkelbach⁺, I. Kappel, R. Palkovits
Institute for a Sustainable Hydrogen Economy, Forschungszentrum Jülich, Marie-Curie-Str. 5, 52428 Jülich, Germany

J. T. Vossen⁺, T. Rösler, A. J. Vorholt, R. Palkovits
Max Planck Institute for Chemical Energy Conversion, Stiftstraße 34-36, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany
E-mail: andreas-j.vorholt@cec.mpg.de

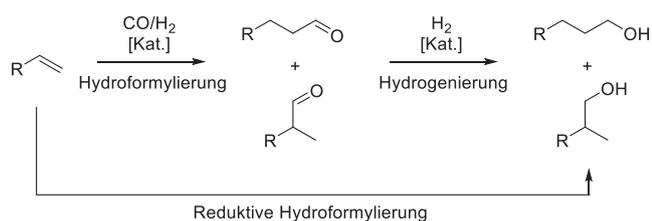
I. Kappel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

A. Meise, M. Heggen
Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons (ER-C), Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, Germany

[+] Beide Autoren haben gleichermaßen zu dieser Publikation beigetragen.

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section

© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der [Creative Commons Attribution License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



Schema 1. Hydroformylierung, Hydrogenierung und konzertierte reduktive Hydroformylierung.

werden konnten.^[13] Um den Katalysator nach der Reaktion zurückzugewinnen zu können, zeigen verschiedene Mehrphasenansätze Potenzial. Dies gilt zum einen für flüssig/flüssig-Mehrphasensystemen,^[14,15] und zum anderen für die Immobilisierung des Rh in einer SILP.^[16] Darüber hinaus kann der Katalysator auch *post reactio* abgetrennt werden, beispielsweise durch Injektion von CO₂, mit dem das basische Amin eine ionische Spezies bilden kann, und dadurch erwirkter Veränderung des Phasenverhaltens samt Bildung einer zweiten polaren Phase.^[17] Trotz dieser beträchtlichen Fortschritte stellen der Verlust des Katalysators und der hohe Siedepunkt der Produkte auch in mehrphasigen Reaktionssystemen noch eine Herausforderung bei der Abtrennung der Produkte dar. Die Verwendung eines heterogenen Katalysators würde diese Probleme adressieren. Die Hydroformylierung, und damit auch die reduktive Hydroformylierung, werden jedoch nur homogen katalysiert, und nur wenige Beispiele für die erfolgreiche Immobilisierung solcher Katalysatoren existieren.^[18–20] Einen neuartigen Lösungsansatz stellen sogenannte feste molekulare Katalysatoren (SMCs) dar, die versuchen die Vorteile der heterogenen und homogenen Katalyse in sich zu vereinen.^[21–23] Sie setzen sich in den meisten Fällen aus einem polymeren Rückgrat, das Ligandenstrukturen enthält, dem sogenannten Makroliganden, und einem daran koordinierten Metallvorläufer zusammen. Im Ergebnis erhält man so ein heterogenes Material mit einem molekular definierten aktiven Zentrum.

In dieser Publikation wird ein SMC auf der Grundlage eines aminhaltigen Polymers zur Immobilisierung von Rh für die heterogen katalysierte, reduktive Hydroformylierung vorgestellt. Eine Variation der Polymerstruktur ermöglicht eine iterative Verbesserung des Makroliganden durch präzise Modulation der Umgebung des Metallzentrums. Nach einer Optimierung der Reaktionsparameter wurde ein hochaktiver und selektiver Katalysator erhalten, dessen Rezyklierbarkeit gezeigt werden konnte.

Ergebnisse und Diskussion

Basierend auf den vorherigen Erkenntnissen von Vorholt et al. in Bezug auf das Rh/Amin-basierte Katalysatorsystem für die reduktive Hydroformylierung,^[13] wurden Amin-Einheiten in Polymere eingebaut, um mit diesen Rh zu binden. Die Synthese dieser Polymere wurde anfänglich untersucht, bevor nachfolgend die Reaktivität der entsprechenden SMC getestet wurde.

Polymerdesign und Synthese

Drei Polymere (**API** bis **APIII**) mit tertiären Aminen wurden als Makroliganden für SMCs synthetisiert (Abbildung 1). Für **APII** wurde das entsprechende, das tertiäre Amin enthaltende Monomer *via* einer modifizierten Trimerisierung synthetisiert und dann polymerisiert.^[24] Für **API** und **APIII** wurde zuerst ein Tollyl-basiertes Monomer hergestellt, polymerisiert und im Anschluss funktionalisiert, um die gewünschten Makroliganden zu erhalten. Aus diesen

Polymeren und dem Metallvorläufer [Rh(acac)(CO)₂] wurden die Katalysatoren Rh@AP *in situ* in der reduktiven Hydroformylierung geformt. Anfangsbedingungen wurden auf Basis der eingangs erwähnten Studie von Vorholt et al. gewählt, mit Acetonitril als Lösungsmittel (Schema 2). In Gegenwart von Katalysator Rh@API wurde keine reduktive Hydroformylierung beobachtet, und stattdessen eine Aldehydausbeute von 93 % mit einer *n*-Selektivität von 37 % (0.5 mol % Rh, Rh:N von 1:3, 60 bar CO:H₂ (1:2), 100 °C, 24 h Reaktionszeit in Acetonitril). Basierend auf dem Wissen über das vergleichbare homogene System sind die aromatischen Methylphenyl-Analoga von API nicht basisch genug (ihre Basizität ist vergleichbar mit der der enthaltenen Pyridine (pK_s ≈ 5.23),^[13] und ihr Kegelwinkel zu hoch, und die mangelhafte Reaktivität war zu erwarten. Beide dieser Probleme werden in APII durch Ersetzen der Phenylgruppen mit sterisch weniger anspruchsvollen Ethylgruppen adressiert, die auch in einer höheren Basizität mit pK_s von ca. 10.35 resultieren. Unter gleichen Bedingungen wie API und in Gegenwart von Rh@APII konnte in der Tat die reduktive Hydroformylierung von 1-Octen beobachtet werden, allerdings nur mit einer geringen Alkoholausbeute von 6 % und einer Aldehydausbeute von 90 % über 24 h. Basierend auf dem homogenen System sollte APII hinsichtlich Basizität und Kegelwinkel eigentlich ein ideales Ligandenmotiv darstellen. Allerdings wurde auch die Aminkonzentration als entscheidend für hohe katalytische Qualität im homogenen Analogon befunden, und die höchsten Aktivitäten und Selektivitäten wurden in fast reiner Base als Lösungsmittel beobachtet.^[13] Deswegen wurde APIII mit dem Ziel entworfen, die Dichte an Aminen in der direkten Umgebung des aktiven Zentrums zu erhöhen, indem dessen Funktionalisierung drei statt einem Amin enthält (Abbildung 2). In der reduktiven Hydroformylierung mit Rh@APIII konnte die Ausbeute an Alkohol auf 20 % bei 60 % Aldehyden in gerade einmal 4 h Reaktionszeit verbessert werden (Rh:N von 1:3 zu 1:9 aufgrund der zusätzlichen Amine). In 24 h wurde eine Alkoholausbeute von 81 % an Aldehyden von 19 %, und damit eine vollständige Umsetzung von 1-Octen erreicht. Da zwischen den Aminen der Makroliganden APII und APIII kein signifikanter Unterschied in der Basizität der einzelnen Amine vorliegt, kann die Anzahl der Amine in der Umgebung des Metalls als Hauptunterschied zwischen den beiden Systemen und damit als Ursache für den beobachteten Anstieg der reduktiven Hydroformylierungsaktivität bestimmt werden.^[25] Wir postulieren, dass die Amine in der Katalyse nicht nur als Ligand, sondern zusätzlich auch als Gegenion und/oder als Wasserstoffquelle dienen.^[13] Die erzwungene Nähe mehrerer Amine in APIII ermöglicht

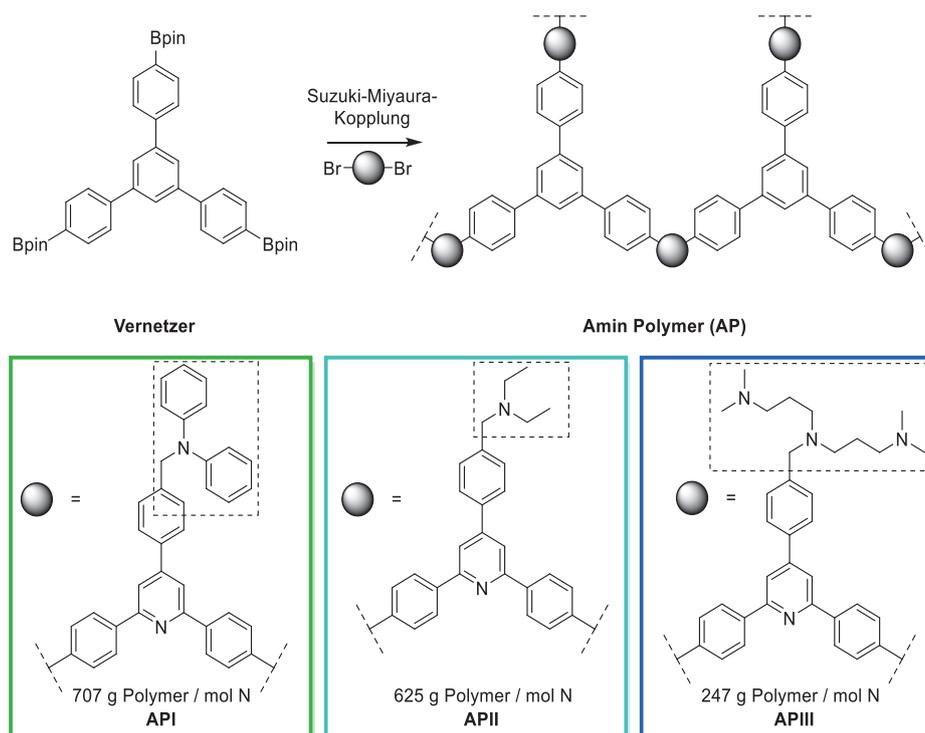
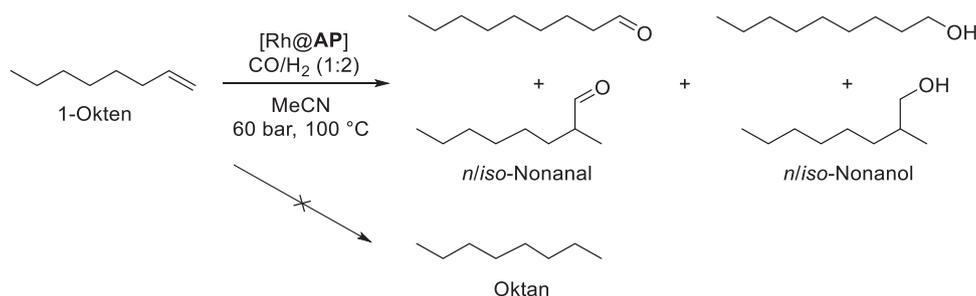


Abbildung 1. Monomere und Synthese der Aminpolymere (AP). Ebenfalls gezeigt wird die Masse Polymer pro Mol nicht-pyridinischen Stickstoffs, mit den entsprechenden Strukturen innerhalb der gestrichelten Linien. Für API und APIII wurde das Polymer nachträglich mit den tertiären Aminen funktionalisiert.



Schema 2. Vorversuche mit Rh@AP in der reduktiven Hydroformylierung von 1-Okten (0.23 g, 2.0 mmol, 5 Gew % Mesitylen als interner Standard (IS)) in MeCN (2 mL), in situ geformter Katalysator mit [Rh(acac)(CO)₂] (0.5 mol % bezogen auf Substrat, Rh:N = 1:3 für API und APII, Rh:N = 1:9 für APIII), 100 °C, 60 bar (CO:H₂ = 20:40), 700 rpm, 24 h, in 20 mL Autoklavenreaktoren. Analysiert *via* GC FID und XRF.

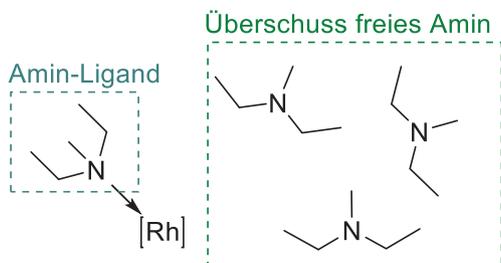
dies, und im Folgenden wurde ausschließlich Rh@APIII verwendet.

Reduktive Hydroformylierung

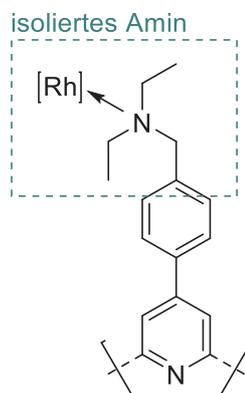
Acetonitril zeigte sich als Lösungsmittel ungeeignet, was sich vor allem in einem hohen Rh-Verlust von 44 % in der Reaktion mit Rh@APIII zeigte. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass Acetonitril auch als Ligand in Metallkomplexen auftreten kann. Zusätzlich konnte in MeCN zwar eine hohe Hydroformylier-, aber nur eine geringe Hydrogenieraktivität festgestellt werden. Aufgrund dessen wurde eine Variation des Lösungsmittels durchgeführt. Polar protische Lösemittel

wie Triethylenglycol (TEG), EtOH und *iso*-Propanol sind bekannt dafür positiven Einfluss auf Hydrogenierungen zu haben,^[26] und zeigten Alkoholausbeuten von 35 % und von Aldehyden um 50 %, was eine signifikante Verbesserung im Vergleich zu MeCN darstellt (Abbildung 3). Auch das Auslaugen von Rh konnte erheblich auf ca. 10 % verringert werden. Auf der anderen Seite erschwerte TEG die Handhabung und Aufbereitung des Katalysators durch seine hohe Viskosität und ein Anschwellen des SMCs. Im nicht-polaren, aprotischen Toluol wurde die höchste Hydroformylier- (70 %), aber eine unverbesserte Hydrogenieraussbeute (20 %) gegenüber MeCN erhalten. Gleichzeitig wurde in Toluol das Auslaugen des Rh weiter reduziert auf nur 4 %. Da die Reaktion keine polar protischen Lösemittel benötigt und das Auslaugen

in Lösung:



in APII:



in APIII:

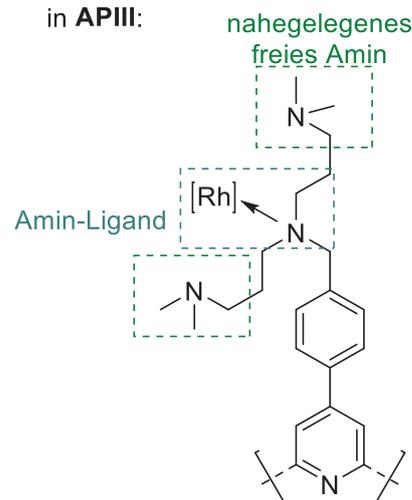


Abbildung 2. Beispielhafte Umgebungen des Metalls in Lösung (links) und in SMCs basierend auf APII (mittig) und APIII (rechts). Koordinierende Amine sind in türkis, freie Amine in grün hervorgehoben.

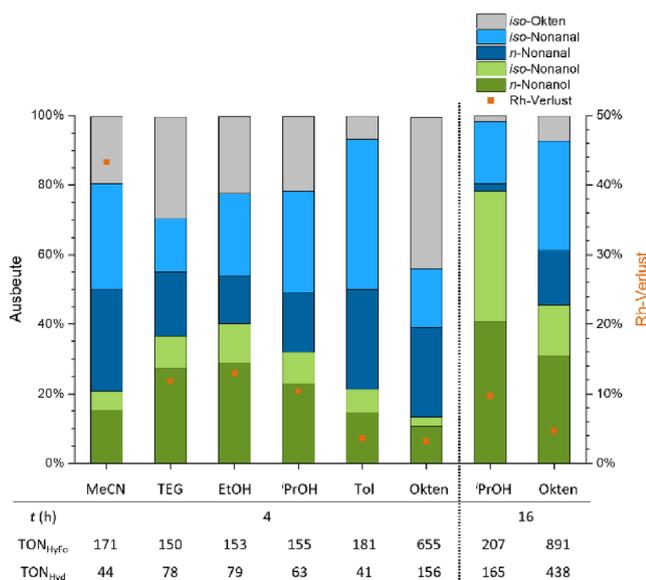


Abbildung 3. Ausbeute, Rh Verlust und TONs in der Lösemittel-Variation der reduktiven Hydroformylierung von 1-Okten (0.33 mL, 5 gew % Mesitylen als interner Standard (IS)), 2 mL Lösemittel, in situ geformter Katalysator aus APIII (247 g mol⁻¹) und [Rh(acac)(CO)₂] (0.5 mol % bezogen auf Substrat, Rh:N = 1:9), 100 °C, 60 bar (CO:H₂ = 20:40), 700 rpm, 4 h, in 20 mL Autoklaven. Analysiert per GC FID.

in apolaren Lösemitteln deutlich verringert werden konnte, ist auch eine lösemittelfreie Reaktionsführung in reinem 1-Okten getestet worden. Daraus ergab sich automatisch eine Verringerung der Katalysatorkonzentration relativ zur Substratmenge von 0.5 mol % zu 0.1 mol % Rh. Folgerichtig zeigt die Reaktion in 1-Okten zwar prozentual nur Ausbeuten von rund 10 % Alkohol und 45 % Aldehyden, dies entspricht jedoch trotzdem deutlich höheren Wechselzahlen (TON) sowohl in der Hydroformylierung (TON_{HyFo}) von 503 als auch in der Hydrogenierung (TON_{Hyd}) von 109 im

Vergleich zu Reaktionen, die ein zusätzliches Lösemittel wie *iso*-Propanol einsetzen, mit 157 TON_{HyFo} und 68 TON_{Hyd}. Die lösemittelfreie Reaktionsführung bringt eine Palette an Vorteilen in der Prozessführung mit sich, im Besonderen bei der Produktaufreinigung. Aufgrund dessen wurden alle folgenden Versuche auf diese Weise durchgeführt.

Blindversuche mit APIII zeigten keinerlei Umsatz (SI, Tabelle S1). Nach zusätzlicher Variation des Reaktionsdrucks und Gaskomposition sowie der Reaktionstemperatur (SI, Abbildung S1 und S2) wurde ein Konzentrations-Zeit-Profil der Reaktion in einem größeren 300 mL Reaktor in 120 mL Maßstab durchgeführt, um die zugrunde liegende Kinetik zu analysieren. Innerhalb der ersten zwei Stunden wird 1-Okten vollständig zu Aldehyden und *iso*-Okten umgesetzt (Abbildung 1). Die Umsetzung zu *n*-Nonanal erfolgte aufgrund seiner erhöhten Reaktivität deutlich schneller als die zu *iso*-Nonanal. Das höchste *n*:*iso*-Verhältnis wurde nach 1.5 h mit 73:27 erreicht. Nach Reaktion des gesamten 1-Oktens wurden die verbliebenen Olefine mehrheitlich zu *iso*-Aldehyden, wodurch eine Verringerung des *n*:*iso*-Verhältnisses zu 45:55 am Ende der Reaktion beobachtet werden konnte. Gleichermäßen lief auch die Hydrogenierung von *n*-Nonanal zu *n*-Nonanol schneller ab als für *iso*-Nonanal (Abbildung 4). Ob dieser Unterschied sterisch oder durch Konzentrationsunterschiede bedingt ist, konnte nicht ermittelt werden. Nach 20 h konnte voller Umsatz mit über 99 % Alkoholausbeute erreicht werden. Dieses Ergebnis beweist, dass die Reaktion unter lösemittelfreien Bedingungen auch im größeren Maßstab möglich und der Reaktion mit Lösemittel vorzuziehen ist. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass das Verhältnis von *n*:*iso* nicht konstant ist, sondern vom Fortschritt der Reaktion abhängt. Bezüglich der Rezyklierbarkeit des immobilisierten Rh-Katalysators wurden zuerst steigende Mengen APIII zur Reaktion gegeben wurden. Als Basis dafür wurde die Masse von Polymer pro Mol nicht-pyridinischen Stickstoffs genommen (siehe Abbildung 1).

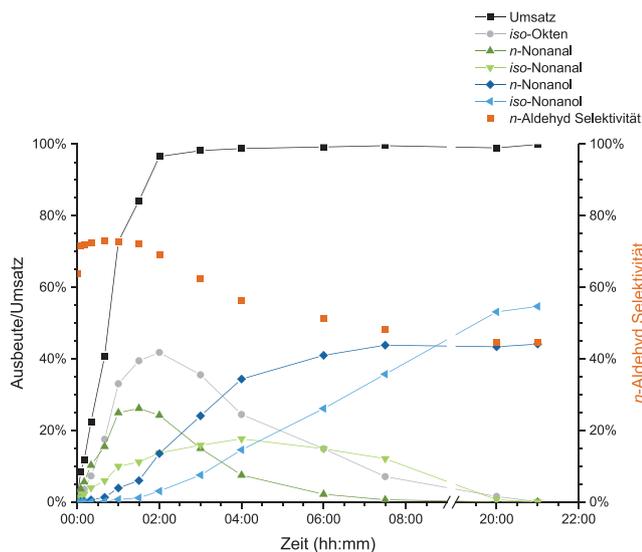


Abbildung 4. Zeitaufgelöste Ausbeute und Umsatz in der reduktiven Hydroformylierung von 1-Okten (118 mL, 5 Gew % Mesitylen (IS)), in situ geformter Katalysator aus **APIII** (247 g mol_N^{-1}) und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (0.1 mol % bezogen auf das Substrat, Rh:N = 1:9) bei 60–100 bar ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) und 800 rpm Rühren in einem 300 mL Reaktor. Analysiert per GC FID.

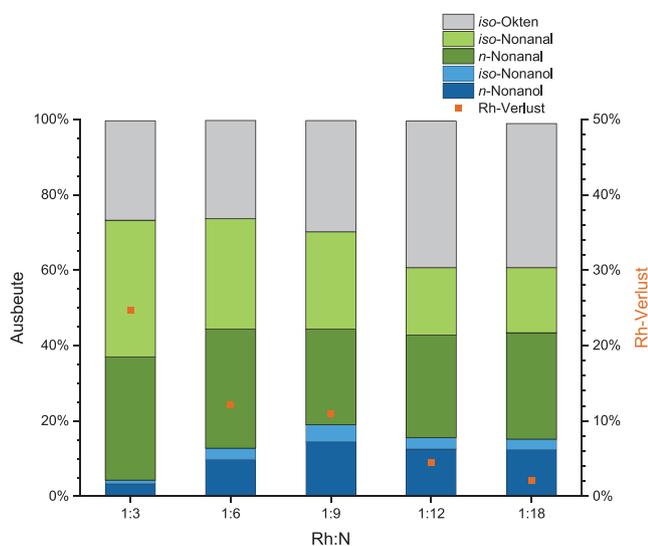


Abbildung 5. Ausbeute und Rh-Verlust in der reduktiven Hydroformylierung von 1-Okten (2 mL, 5 Gew % Mesitylen (IS)), in situ geformter Katalysator aus **APIII** (247 g mol_N^{-1}) und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (0.1 mol % bezogen auf das Substrat, Rh:N = variabel) bei 75 bar ($\text{CO}:\text{H}_2 = 25:50$), 100°C und 700 rpm Rühren, 4 h in 20 mL Autoklaven. Analysiert per GC FID und Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF).

Die höchste Rh-Beladung dieser Studie, 1:3, entspricht dabei einem Rh-Atom für jede trivalente Funktionalisierung, die im Polymer enthalten ist. Wie in *Abbildung 5* zu sehen ist, nimmt die Hydrogenieraktivität von **Rh@APIII** bis zu einem Rh:N-Verhältnis von 1:9 zu und bleibt bis 1:18 vergleichbar. Der Verlust von Rh verringert sich mit steigenden Mengen des Makroliganden signifikant, von 25 % bei einem 1:3-Verhältnis auf nur 2 % bei 1:18. Dies bedeutet einen geringeren

Anteil an gelöstem Rh und eine höhere Menge koordinierter Spezies. Um den Einfluss dieses Verhältnisses weiter zu untersuchen, wurden Batch-Rezyklier-Experimente durchgeführt. Diese beinhalteten 12 aufeinander folgende Reaktionen bei Rh:N-Verhältnissen von 1:12 und 1:18 (*Abbildung 6*). In beiden Fällen hat der SMC seine Aktivität über alle 12 Versuche behalten. Für die geringere Menge Makroligand konnte in der ersten Reaktion die höchste Hydroformylier- und Hydrogenier-Aktivität beobachtet werden, jedoch auch das höchste Auslaugen von Rh von 10 %. In den folgenden Reaktionen nahm die Hydrogenieraktivität kontinuierlich leicht ab, während die Hydroformylieraktivität gleichblieb. Der Verlust von Rh reduziert sich nach der ersten Reaktion drastisch und stabilisiert sich schließlich um einen Wert von ca. 2 % ab der fünften Reaktion bis zum Ende der Studie. Im Rezyklierexperiment bei Rh:N 1:18 ist bereits das initiale Auslaugen mit 7 % geringer und stabilisiert sich im weiteren Verlauf bei 1.3 % ab der vierten Reaktion. Dies belegt die Wichtigkeit des Verhältnisses von Metall zu Makroligand in Hinblick auf das Auslaugverhalten. Insgesamt wurde über alle Experimente eine TON_{HyFo} von 7722, TON_{Hyd} von 1184 und eine kumulierte Rh-Auslaugung von 38 % beim Rh:N-Verhältnis 1:12 und eine TON_{HyFo} von 8150, TON_{Hyd} von 1142 und Rh-Auslaugung von 24 % mit Rh:N 1:18 erreicht.

Analyse des gebrauchten Katalysators

Der gebrauchte SMC **Rh@APIII** wurde aus der bereits gezeigten Reaktion im 120 mL Maßstab erhalten. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) Rh3d hochauflösende Spektren zeigten, dass das enthaltene Rh nach der Katalyse im Oxidationszustand +1 vorliegt (*Abbildung 7*). Zusätzlich zeigt ein Vergleich zwischen dem Metallvorläufer und dem gebrauchten Katalysator eine hervorragende Übereinstimmung der beiden Rh 3d Signale, was von einer vergleichbaren elektronischen Umgebung der beiden Proben zeugt. Weitergehend wurde die gebrauchte Probe mithilfe von Aberration-korrigierter (AC-) Weitwinkel-Dunkelfeld (HAADF-) Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) und -energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (-EDX) analysiert. *Abbildung 8* zeigt gebrauchtes **Rh@APIII** in zwei Vergrößerungsgraden. Bei geringerer Vergrößerung (*Abbildung 8*, links, Sekundärelektronenmodus (SE)) zeigen sich sphärische Partikel mit unebener Oberfläche. Wichtig ist, dass keine Metallagglomerate auf der Oberfläche zu sehen sind, was sich mit den XPS-Ergebnissen deckt. Bei höherer Vergrößerung (*Abbildung 8*, rechts) können helle Punkte, die auf Metallspezies zweier Größenordnungen zurückzuführen sind, beobachtet werden. Die kleinere der beiden kann einzelnen Rh-Atomen zugewiesen werden, auch wenn auf die Natur dieser Spezies nur auf Basis der Bildgebung nicht geschlossen werden kann. Aufgrund ihrer Größe und dem Fehlen von sichtbaren Atomgittern kann die zweite Spezies kleinen, nicht-metallischen, multinuklearen Spezies zugewiesen werden, diese stellen sich höchstwahrscheinlich in Form von multinuklearen Rhodium/Carbonyl Komplexen dar. Die Koexistenz solcher sowie ein-atomarer Spezies wurde auch im entsprechenden,

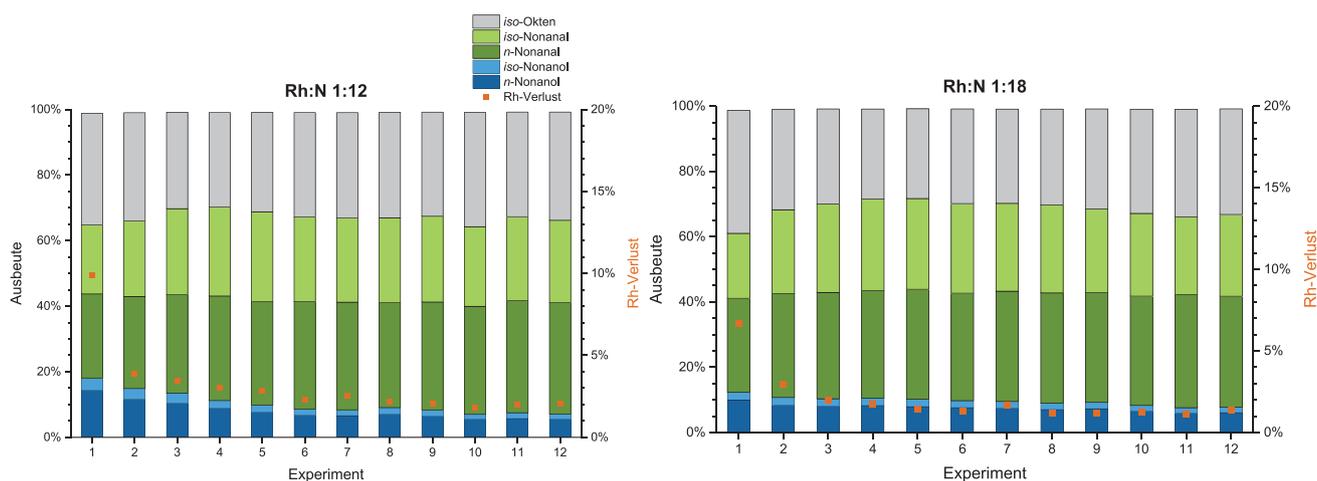


Abbildung 6. Ausbeute und Rh-Verlust während der Rezyklierung (links: Verhältnis Rh:N 1:12, rechts: 1:18) in der reduktiven Hydroformylierung von 1-Okten (2 mL, 5 Gew % Mesitylen (IS)), in situ geformter Katalysator aus **APIII** (247 g mol N^{-1}) und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (0.1 mol % bezogen auf das Substrat, Rh:N = variabel) bei 75 bar ($\text{CO}:\text{H}_2 = 25:50$), 100 °C und 700 rpm Röhren, 4 h in 20 mL Autoklaven. Analysiert per GC FID und XRF.

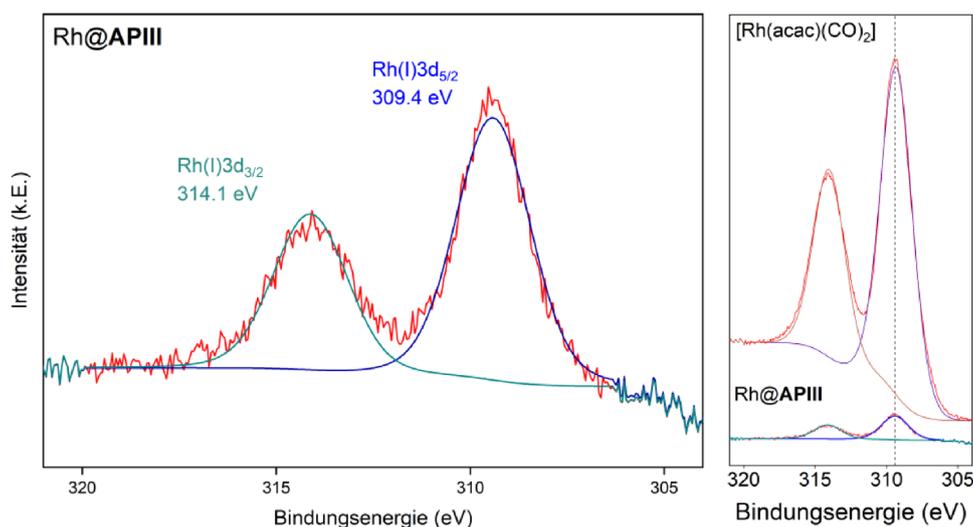


Abbildung 7. XPS Rh3d hochaufgelöstes Spektrum des gebrauchten Katalysators Rh@APIII (links) und Vergleich von gebrauchtem Rh@APIII (rechts unten) und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (rechts oben).

homogenen System festgestellt,^[13] und die Mobilität koordinierter Spezies entlang der Polymeroberfläche ist bereits bei strukturell verwandten SMCs beobachtet worden.^[27] HAADF-STEM-EDX wurde im nächsten Schritt genutzt, um die Zusammensetzung der Polymeroberfläche zu analysieren (Abbildung 9). Das zugrunde liegende Bild zeigt wiederum die Koexistenz von Rh-Spezies verschiedener Größen (Abbildung 9, oben links). Mittig, am unteren Rand dieses Bildes werden in der EDX-Analyse aufgrund der vorliegenden Topographie des Polymerpartikels Tiefeneffekte erwartet. Da Kohlenstoff (dunkelblau) zusammen mit sich wiederholenden Stickstoff-Funktionalisierungen (hellblau) das Gerüst des Polymers ausmacht, sind die Ergebnisse für C und N in guter Übereinstimmung (Abbildung 9, oben rechts). Für Rh kann eine hohe Dispersion beobachtet werden (Abbildung 9, unten links), die der Dispersion von N ähnelt. Übereinanderlegen

der Kohlenstoff- und Rh-Vorkommen zeigt, dass das Rh sich feinverteilt auf dem gesamten Polymerpartikel befindet (Abbildung 9, unten rechts). Zuletzt wurden per diffuser Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS-IR) Spektren aufgenommen, um Rückschlüsse auf Rh-Carbonyl-Spezies über ihre charakteristischen CO-Schwingungen zwischen $1800\text{--}2100 \text{ cm}^{-1}$ schließen zu können (Abbildung 10). In der besagten Region zeigt das frisch synthetisierte Polymer **APIII** einen einzelnen definierten Peak bei 1909 cm^{-1} . Da **APIII** keine CO-Einheiten enthält, wird dieses Signal wahrscheinlich durch eine andere Struktur des Polymers verursacht. Im Kontrast weist das Spektrum des gebrauchten Katalysators Rh@APIII fünf Signale in diesem Bereich auf, was für die Aufnahme mehrerer Carbonylspezies spricht. Als Grundlage für ihre Zuweisung dienen qualitative Erkenntnisse am vergleichbaren homogenen System.^[13] Wie

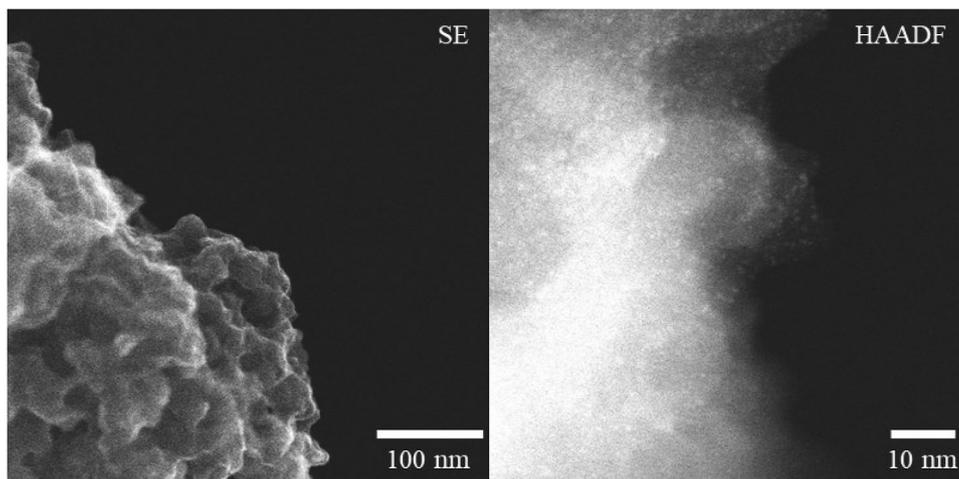


Abbildung 8. AC-SE (links) und AC-HAADF-STEM (rechts) Aufnahmen des gebrauchten Rh@APIII zeigen keine größeren Metallagglomerate (links) und feinstverteilte Rh-Spezies zweier Größenordnungen bei höherer Vergrößerung (rechts).

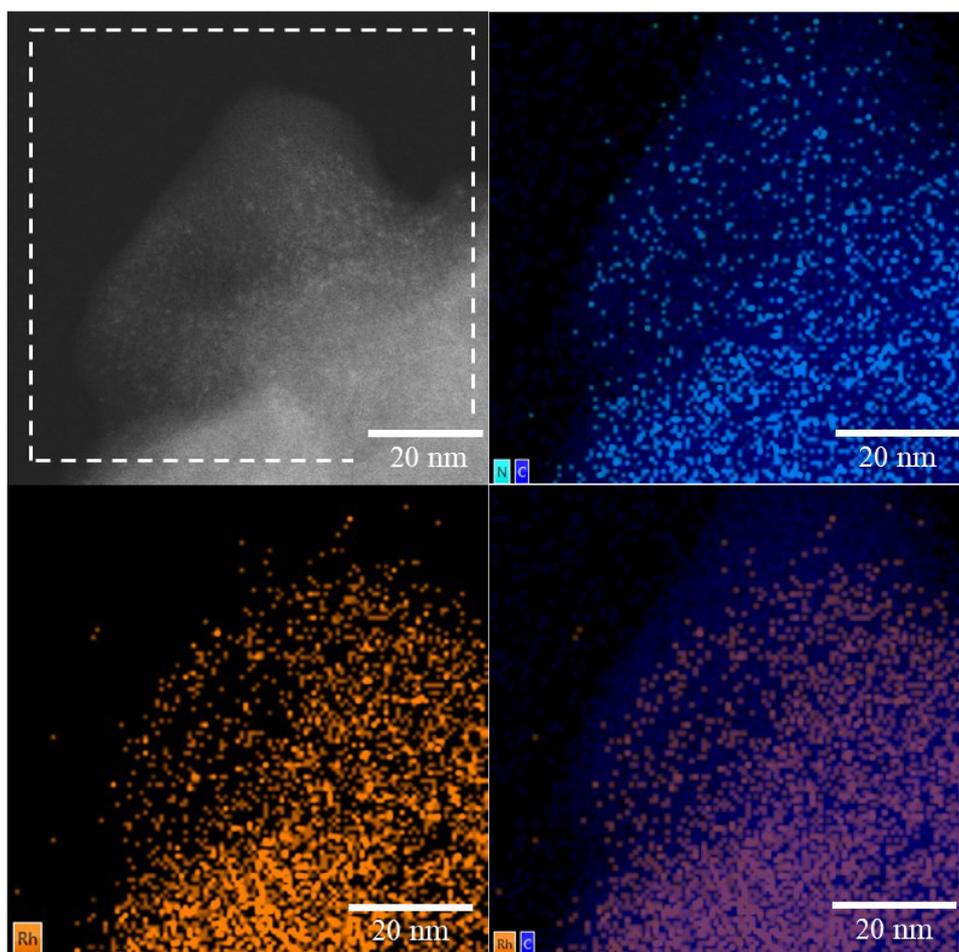


Abbildung 9. HAADF-STEM (oben links) und -EDX (Rest) -Aufnahmen des gebrauchten Rh@APIII zeigen, dass das Polymer aus einem Kohlenstoff-Rückgrat mit Stickstoff-Funktionalisierungen besteht (oben rechts), sowie feinstverteiltes Rh über das Polymer hinweg mit einigen Stellen kleinerer Agglomeration (unten).

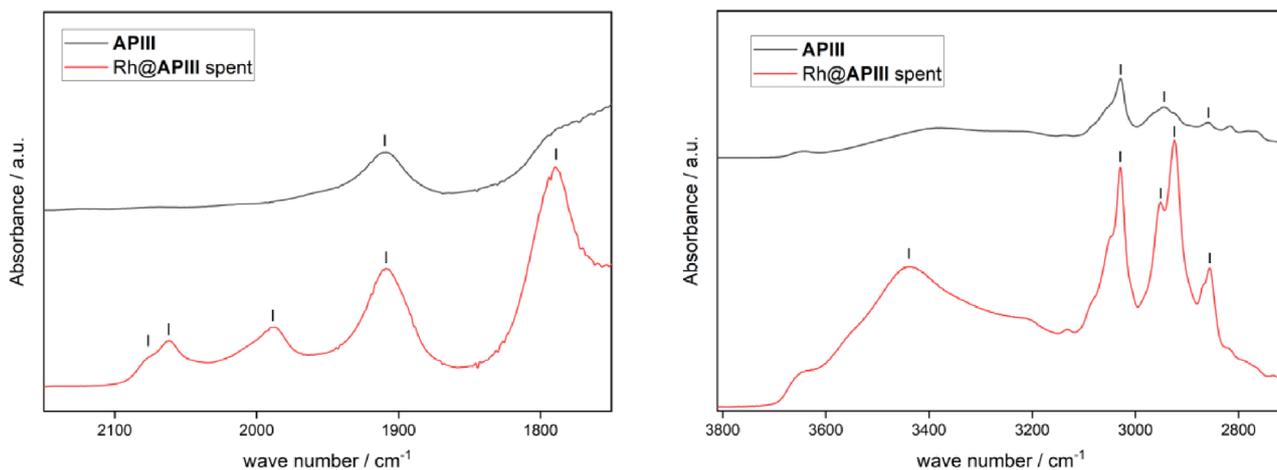


Abbildung 10. Überlagerte Auszüge aus DRIFTS-IR-Spektren des Makroliganden **APIII** (grau) und dem gebrauchten SMC **Rh@APIII** (rot) mit Fokus auf den Carbonyl-Streckschwingungs-Regionen (links) sowie den N-H und O-H Streckschwingungs-Regionen (rechts).

in Abbildung 10 zu sehen ist, werden die ersten drei Signale bei 2076 cm^{-1} , 2061 cm^{-1} und 1988 cm^{-1} beobachtet, welche ungeladenen Rhodiumkomplexen zugewiesen werden, die wahrscheinlich initial durch Koordination des Metalls vom Makroliganden entstehen. Ein weiteres Signal bei 1909 cm^{-1} wurde zwar in beiden Proben gefunden, ist aber signifikant mehr ausgeprägt und asymmetrisch in **Rh@APIII**. Dies suggeriert das Überlappen zweier Spezies: der bereits im pristinen Material enthaltenen sowie einer durch die Reaktion zugeführten Carbonylspezies bei einer etwas niedrigeren Wellenzahl. Dieses Signal stimmt sehr gut mit dem anionischen Komplex $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ überein, dessen Bildung bereits in der analogen homogenen Reaktion beobachtet und eine Spezies bei 1904 cm^{-1} zugewiesen werden konnte.^[28] Ein weiteres Signal bei 1790 cm^{-1} kann durch die Bildung multinuklearer, anionischer Rhodium/Carbonyl-Komplexe mit verbrückenden CO Liganden begründet werden.^[13,29] Das Ausbilden solcher Spezies würde auf die Ergebnisse aus XPS, hochauflösender Bildgebung und DRIFTS-IR passen. Weiter würden diese anionischen Komplexe Gegenionen benötigen, wie etwas die protonierten, in **APIII** enthaltenen Amine. Um deren Existenz zu bestätigen, wurden die O–H und N–H Vibrationsbereiche in den DRIFTS-IR Spektren des Makroliganden und des gebrauchten Katalysators verglichen. Im frisch synthetisierten Polymer können drei Signale zwischen 3030 und 2858 cm^{-1} gefunden werden (Abbildung 10, rechts), die einer partiellen Restprotonierung des Makroliganden entstammen. Diese Protonierung entstand während der Aufarbeitung des Polymers und konnte bei einem anschließenden Rühren in Base nicht vollständig entfernt werden, da nicht alle Amine im Polymer jederzeit zugänglich sind.^[30] Nichtsdestotrotz sind diese Signale für **Rh@APIII** deutlich ausgeprägter und zwei weitere Signale konnten gefunden werden. Während die Signale unterhalb von 3000 cm^{-1} auch partiell durch adsorbiertes Restprodukt verursacht werden, kann es das Signal bei 3050 cm^{-1} nicht. Diese Beobachtung deutet auf eine Erhöhung des Protonierungsgrads des Makroliganden während der Reaktion hin. Da in der reduktiven Hydroformylierung keine offensichtliche Protonierungsquelle existiert, kann diese zusätzliche

Protonierung am besten im Rahmen der Ausbildung von Gegenionen erklärt werden. Ein weiteres, breites Signal zwischen 3600 und 3200 cm^{-1} wird wiederum durch O–H Schwingungen des Nonanol verursacht. Der acac Ligand des verwendeten Metallvorläufers sollte zwei Signale zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} zeigen.^[31] Ihr Fehlen in **Rh@APIII** (siehe SI, Figure S4) beweist die Abstraktion des Liganden im Rahmen der Koordination durch den Makroliganden während der reduktiven Hydroformylierung.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein fester molekularer Katalysator für die reduktive Hydroformylierung präsentiert. Rh wurde auf einem Amin-basierten Polymer immobilisiert, das als Makroligand für den Rh-Katalysator fungiert. Iterative Verbesserungen an der Polymerstruktur wurden durchgeführt. Die Basizität der Amin-Motive wurde von **API** zu **APII** erhöht, und auch die Anzahl an metallnahen Aminen von **APII** zu **APIII** von eins auf drei. **Rh@APIII** konnte als aktivster Katalysator der Serie herausgestellt werden. Die reduktive Hydroformylierung konnte unter lösemittelfreien Bedingungen, in reinem Substrat durchgeführt werden und erreichte vollen Umsatz von 1-Okten zu Alkoholen. Dieser Ansatz ermöglichte ein unkompliziertes Abtrennen des Katalysators von der Produktphase durch Zentrifugieren nach der Reaktion. Durch den Vollumsatz zu Alkoholen waren weitere Aufreinigungsschritte redundant. Das Verhältnis von Rh:N konnte als wichtiger Faktor zur Reduktion des Rh-Auslaugens identifiziert werden. In Rezyklierbarkeitsexperimenten zeigte **Rh@APIII** über 12 konsekutive Reaktionen hinweg Aktivität bei einem geringen anhaltenden Rh-Verlust von etwas über 1 %. Die Natur des immobilisierten Rh-Katalysators wurde mithilfe von XPS, HAADF-STEM(-EDX) und DRIFTS-IR analysiert. Hochauflösende Mikroskopie zeigte die Koexistenz feinstverteilter Rh-Spezies in zwei Größenordnungen entlang der Polymeroberfläche. Vergleiche der DRIFTS-IR-Spektren des Makroliganden **APIII** und des entsprechenden, genutzten SMCs belegten

den Verlust des acac-Liganden während der Reaktion sowie die Aufnahme neuer Carbonylspezies. Genauere Analyse der Carbonyl-IR-Region deutet auf das parallele Vorliegen von Rh-Einzelatomen sowie von mono- und multi-nuklearen, neutralen oder anionischen Rh/CO-Komplexen hin. In zukünftigen Untersuchungen kann die Polymerstruktur weiter verbessert werden, um durch genauere Steuerung der Basizität und des sterischen Anspruchs der Amingruppen Einfluss auf die *n:iso* Selektivität zu nehmen. Zusätzlich kann die Rolle oder die Rollen des Amins als Ligand und/oder Gegenion tiefer untersucht werden. Zuletzt empfiehlt sich der Einsatz des Katalysatorsystems in einer kontinuierlichen Reaktion, um sein Langzeitverhalten zu eruieren.

Hintergrundinformationen

Die Hintergrundinformation, die zusätzliche Abbildungen, detaillierte experimentelle Durchführungen und analytische Daten enthält, steht kostenlos zur Verfügung (PDF).

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Exzellenzclusters Fuel Science Center (EXC 2186, ID: 390919832) durchgeführt, der im Rahmen der Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder zur Förderung von Wissenschaft und Forschung an deutschen Hochschulen gefördert wird. Die Autoren bedanken sich für die Förderung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und das Ministerium für Wirtschaft, Industrie, Klimaschutz und Energie des Staates Nordrhein-Westfalen durch das Projekt HC-H2. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie e.V. für das Stipendium von Jeroen T. Vossen und für die Finanzierung seiner Forschung. A.M. und M.H. erkennen dankend Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen von Antrag 441718867 an. Wir danken Frederic Thilmany und Laura Hetjens für ihre Hilfe während des Publikationsprozesses.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Schlüsselwörter: Heterogene Katalyse • Homogene Katalyse • Immobilisierte Katalysatoren • Katalysatorrekycling • Polymere • Reduktive Hydroformylierung

- [1] R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675–5732.
- [2] D. E. Fogg, E. N. dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2365–2379.
- [3] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *39*, 301–312.
- [4] K. Takahashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18746–18757.
- [5] F. M. S. Rodrigues, P. K. Kucmierczyk, M. Pineiro, R. Jackstell, R. Franke, M. M. Pereira, M. Beller, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 2310–2314.
- [6] D. G. Hanna, S. Shylesh, P. A. Parada, A. T. Bell, *J. Catal.* **2014**, *311*, 52–58.
- [7] L. García, C. Claver, M. Diéguez, A. M. Masdeu-Bultó, *Chem. Commun.* **2006**, *2*, 191–193.
- [8] L. Diab, T. Šmejkal, J. Geier, B. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8022–8026.
- [9] O. Diebolt, C. Müller, D. Vogt, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 773.
- [10] B. Zhang, D. Peña Fuentes, A. Börner, *ChemTexts* **2022**, *8*, 2.
- [11] K. Jeske, T. Rösler, M. Belleflamme, T. Rodenas, N. Fischer, M. Claeys, W. Leitner, A. J. Vorholt, G. Prieto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e201101004.
- [12] G. M. Torres, R. Frauenlob, R. Franke, A. Börner, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 34–54.
- [13] T. Rösler, K. R. Ehmman, K. Köhnke, M. Leutzsch, N. Wessel, A. J. Vorholt, W. Leitner, *J. Catal.* **2021**, *400*, 234–243.
- [14] A. A. Dabbawala, H. C. Bajaj, H. Bricout, E. Monflier, *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *413–414*, 273–279.
- [15] S. Püschel, E. Hammami, T. Rösler, K. R. Ehmman, A. J. Vorholt, W. Leitner, *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 728–736.
- [16] A. El Mouat, C. Becquet, J. Ternel, M. Ferreira, H. Bricout, E. Monflier, M. Lahcini, S. Tilloy, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 11310–11319.
- [17] S. Püschel, J. Sadowski, T. Rösler, K. R. Ehmman, A. J. Vorholt, W. Leitner, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 3749–3756.
- [18] S. Hanf, L. Alvarado Rupffin, R. Gläser, S. A. Schunk, *Catalysts* **2020**, *10*, 510.
- [19] M. Haumann, M. Jakuttis, R. Franke, A. Schönweiz, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1822–1827.
- [20] M. Schörner, P. Rothgänger, K. Mitländer, D. Wisser, M. Thommes, M. Haumann, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 4192–4200.
- [21] L. Liu, A. Corma, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4981–5079.
- [22] X. Cui, W. Li, P. Ryabchuk, K. Junge, M. Beller, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 385–397.
- [23] S. Hübner, J. G. de Vries, V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3–25.
- [24] J. Husson, L. Guyard, *Heterocycl. Commun.* **2015**, *21*, 199–202.
- [25] H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5441–5444.
- [26] P. J. Dyson, P. G. Jessop, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3302–3316.
- [27] K. V. A. Birkelbach, H. Hartmann, A. Besmehn, A. Meledin, I. Kappel, P. J. C. Hausoul, R. Palkovits, *EES. Catal.* **2025**, Advance Article, <https://doi.org/10.1039/D4EY00281D>.
- [28] E. Watanabe, K. Murayama, Y. Hara, Y. Kobayashi, K. Wada, T. Onoda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 227–228.
- [29] S. Martinengo, A. Fumagalli, P. Chini, V. G. Albano, G. Ciani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 333–342.
- [30] E. L. Wagner, D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 296–304.
- [31] K. Wang, G. J. Kennedy, R. A. Cook, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *298*, 88–93.

Manuskript erhalten: 12. Dezember 2024

Überarbeitetes Manuskript erhalten: 24. März 2025

Akzeptierte Fassung online: 31. März 2025

Endgültige Fassung online: 04. Juni 2025