

# Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

## Institut für Chemie

**Fachgebiet:** *Chemie*

Betreuer: Dr. rer. nat. Christoph Kubis

M.Sc. Benedict Leidecker

(e-mail: benedict.leidecker@catalysis.de)

## Investigations on kinetic and mechanistic aspects of the rhodium catalysed alkene hydroformylation by using *in-situ* spectroscopy

### Deutsche Zusammenfassung

Die Hydroformylierung von Alkenen gehört zu den bedeutendsten homogen-katalysierten Prozessen in der chemischen Industrie. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden *in-situ* spektroskopische Methoden zusammen mit chemometrischer Datenanalyse und Computerchemie eingesetzt um mechanistische und kinetische Aspekte der Hydroformylierung auf Basis des P-Ligand freien Rhodium-Katalysatorsystems sowie des Diphosphit-modifizierten Rhodium/BiPhePhos-Katalysatorsystems zu untersuchen. Katalysatorspezies und Intermediate wurden identifiziert und hinsichtlich ihrer Molekülstruktur in Lösung für eine Bandbreite an relevanten Reaktionsbedingungen charakterisiert. Die den Umwandlungen zwischen den Spezies zugrundeliegenden Reaktionen wurden aufgeklärt. Dominante Einflussgrößen auf die Katalysatordeaktivierung und Katalysatorzersetzung wurden im Detail untersucht. Die Anwendung eines kinetischen Modells, hergeleitet auf Basis des etablierten Katalysezyklus, erlaubte die Beschreibung der vermessenen Reaktionskinetik. Schlussfolgerungen in Bezug auf die Geschwindigkeitskontrolle innerhalb dieser zusammengesetzten Reaktion unter Berücksichtigung des Einflusses der Konzentrationen des Alken-Substrats sowie der Cosubstrate Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid konnten gezogen werden.

### Englische Zusammenfassung

Hydroformylation of alkenes is one of the most important homogeneously catalysed processes in chemical industry. In the framework of this thesis *in-situ* spectroscopy combined with chemometric data analysis and computational chemistry were applied to study mechanistic and kinetic aspects of the P-ligand free rhodium catalyst system and the diphosphite modified Rh/BiPhePhos catalyst system. Involved catalyst species and intermediates were identified and characterized with respect to their molecular structures in solution under a broad range of relevant reaction conditions. The transformation pathways between these species were elucidated. The impact on dominant parameters for catalyst deactivation and decomposition was studied. A kinetic model starting from the established catalytic cycle has been derived which allowed for the comprehensive description of the observable reaction kinetics. Conclusions in regard to the rate control of this multistep reaction under the consideration of the influence of the concentrations of the alkene substrate and the co-substrates hydrogen and carbon monoxide have been deduced.