

## 负载型水溶性铑磷配合物催化剂的结构和性能\*

袁友珠 张宇 陈忠 张鸿斌 蔡启瑞

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要**  $\text{SiO}_2$  负载 TPPTS(间-三苯基膦三磺酸钠盐)- $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  制成的负载型水溶性催化剂进行 1-己烯氢甲酰化催化反应时, 引入适量水蒸气可显著提高催化活性. 用魔角旋转固体核磁共振谱表征得到, 在新制备的催化剂中, 吸附于  $\text{SiO}_2$  表面但未参与配位的 TPPTS, 约占总磷物种的 70 mol% 以上, 而位于  $\delta = 32.4$  处的表面配合物  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  磷物种量约为 15 mol%, 其它磷 10 mol% 左右. 催化剂经干燥合成气在 373 K 处理 2 h, 或经湿合成气在较低温度 (333 K) 下处理 2 h 后,  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  的增加量仅约为 10~15 mol%, 其它磷物种的变化量也较小, 但催化剂经湿合成气于 373 K 处理 2 h 后,  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  的净增量大于 40 mol%; 在工作态催化剂中, 也观察到  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  大量生成, 未配位 TPPTS 量减小, 经 43 h 反应运转后, 催化剂活性下降, 归属为  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  的磷谱峰宽化, 揭示有部份配合物解络、部分 TPPTS 被氧化成 OTTPTS. 本研究结果证实, 适量水可促进催化剂中具氢甲酰化催化活性的铑磷物种形成, 提高活性; 但随反应进行, 配合物将逐渐解络、磷配体逐渐被氧化, 从而使催化剂逐渐失活.

**关键词:** 氢甲酰化, 负载型水溶性催化剂, 魔角旋转固体核磁, 1-己烯

由磺化三苯基膦钠盐(如 TPPTS、TPPMS 等)-铑组成的水溶性高效氢甲酰化配位催化剂发展起来的负载型水溶性 TPPTS-Rh 配合物催化剂(SAP 催化剂), 在催化性能和催化剂分离工程等方面, 比相应的水/油两相催化体系及负载油相催化剂有更进一步的优势<sup>[1-7]</sup>, 但 SAP 催化剂的特点决定了其催化性能将受到水的影响. Davis 等<sup>[8]</sup>曾明确指出, SAP 铑催化剂含水量在  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 4\sim 12\%$  时活性最高. 然而, 由于实验上对准确控制和测定 SAP 催化剂的含水量存在难度和误差, 各文献得到的 SAP 催化剂最佳含水量范围相差较大<sup>[6]</sup>. 最近, Bunn 等<sup>[9]</sup>运用核磁共振技术, 通过测定  $^{31}\text{P}$  的驰豫时间, 得出当水/磷比为 24.9 时, SAP 铑磷催化剂的活性最高. 另一方面, 文献也普遍认为, 无论水/油溶性铑磷配合物催化剂, 还是 SAP 铑磷催化剂, 均存在催化剂中磷配体在反应过程中被逐步氧化的问题<sup>[10-12]</sup>. 尽管如此, 水对 SAP 铑磷催化剂结构和催化性能的影响及引起磷配体氧化作用的直接原因, 尚待进一步查清. 本文通过动力学评价, 考察了水对催化剂活性的影响, 并借助于魔角旋转固体核磁, 测定催化剂各种工作态的 MAS NMR  $^{31}\text{P}$  谱, 以期研究水与催化剂表面磷物种变化的关系.

1998-02-09 收到初稿, 1998-06-04 收到修改稿. 联系人: 袁友珠. \* 国家自然科学基金和中国石化总公司联合资助定向课题及“九五”重大项目子课题(批准号: 29473118 和 29792075)

## 1 实验

Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>(乙酰丙酮二羰基铑, acac: 乙酰丙酮), TPPTS(间-三苯基磷三碘钠盐)分别按文献[13][14]合成. SiO<sub>2</sub>载体在使用前于573 K下真空处理2 h, 冷却后依次用Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>-环己烷溶液、TPPTS-水溶液按等体积浸渍法浸渍, 经真空抽干后制成负载型水溶性磷-铑配合物催化剂. 以1-己烯氢甲酰化反应, 在固定床加压连续反应器-气相色谱联用系统上进行催化剂性能评价. 合成气CO/H<sub>2</sub>(1/1, V/V)经5A分子筛-401除氧剂-5A分子筛组合净化系统除水、除氧. 每次催化剂用量0.8 mL(Rh含量为0.01 mmol). 合成气可切换流经一个盛适量水的不锈钢管, 与设定温度的饱和水蒸气充分混合, 将所需水量带入催化剂床层, 以考察水对催化剂性能的影响. 在催化反应开始前, 先用干或湿合成气在指定温度吹扫2 h.

魔角旋转固体核磁MAS NMR <sup>31</sup>P谱, 在FT-Unity+300 MAS 固态超导核磁共振仪上测定. 样品管转速5 K, 以85%磷酸作外标定出各谱峰化学位移.

## 2 结果和讨论

### 2.1 水对SAP催化剂性能及其稳定性的影响

表1示出了水对SAP铑磷催化剂1-己烯氢甲酰化反应活性(转化率和转化数)及区位选择性(正异比*n/i*)的影响. 从表1可见, 随着引入水蒸气量的增加, 催化剂活性呈现出明显增加趋势, 而对产物醛的*n/i*比值影响不大. 当引入水蒸气量从0.11 mmol·h<sup>-1</sup>提升到0.98 mmol·h<sup>-1</sup>时, 转化数从244.8 h<sup>-1</sup>提高到297.6 h<sup>-1</sup>, 增加了约22%. 计算表明, 在本实验的连续流动反应条件下(373 K, GHSV=1800 h<sup>-1</sup>), 原料1-己烯有90%是以液相形式参加反应, 其余10%是以气相形式参加反应. 按理想状况, 当水温为323 K, 可带入的水量为0.41 mmol·h<sup>-1</sup>, 此时催化剂孔径要小到3.8Å, 才能使合成气所带入的水蒸气在微孔内发生毛细凝聚作用; 当水蒸气温度为363 K时, 要使合成气所带入的水蒸气在催化剂微孔内发生毛细凝聚作用, 要求孔径为20Å左右. 本文使用的SiO<sub>2</sub>载体其平均孔径为60Å, 但负载水溶性配合物后, 所得催化剂的孔径将有所坍塌. 实验中, 水蒸气有可能尚未达到给定温度的饱和蒸汽压. 因此, 考虑到催化剂孔径分布不均性, 由合成气带入的水蒸气, 可能仅有微量部分能在微孔内发生毛细凝聚, 亦即, 引入体系水蒸气的作用仅仅是使催化剂原有水分在反应条件下被反应尾气带走的速度减缓, 随着反应的进行, 催化剂中的水含量势必会不断减少. 下面的另一组实验结果也证实(表2), 尽管水蒸气随合成气不断地进入催化剂床层, 催化剂中水仍将随反应时间的延长而流失, 不利于催化剂性能的稳定. 据此, 目前尚在进行研究, 使实验室规模的加压连续反应体系, 实现催化剂微量水的进出量平衡. 但表1的实验已足以说明, 催化剂中含适量的水能明显改善活性.

经测定, 新制备的催化剂中含水量约为 $w_{H_2O} = 8-12\%$ . 表2示出, 催化剂在含0.41 mmol·h<sup>-1</sup>水量的合成气下进行1-己烯氢甲酰化反应60 h后, 转化数从252.4 h<sup>-1</sup>降到101.7 h<sup>-1</sup>, 但产物醛的*n/i*比值变化幅度却较小(比较表1和表2可知, 产物醛*n/i*比值受TPPTS/Rh比的影响较大). 从反应前后催化剂重量差来看, 失去了约1/3的水. 对这一活性已开始下降的SAP铑磷催化剂, 按制备催化剂的负载法操作, 用去离子水浸渍并真空抽干后, 再作1-己烯氢甲酰化的催化剂, 所得实验结果列于表3. 从表3可看出, 当催化剂活性下降至101.7 h<sup>-1</sup>时, 用浸渍法补充部分水后, 催化剂活性可得到某种程度的恢复, 且对产物醛的*n/i*比值影响不十分明显. 说明再浸渍能比较有效地补充催化剂中所流失的水. 然而, 再次担载水的旧催化剂却不能象新鲜催化剂一样, 保持较高的催化活性并维持较长的寿命. 这些结果暗示, 造成SAP铑催化剂活

性下降的原因, 可能不单是催化剂中水份在反应过程的流失所造成的.

表 1 合成气中水蒸气量对 SAP 铑催化剂 1-己烯氢甲酰化活性的影响<sup>a)</sup>  
Table 1 Effect of water-vapor content in syngas on 1-hexene hydroformylation over SAP-Rh catalyst<sup>a)</sup>

Temperature of water container (K)	296	313	323	333	343	323
Water-feed in syngas(mmol/h)	0.11 <sup>b)</sup>	0.26 <sup>b)</sup>	0.41 <sup>b)</sup>	0.65 <sup>b)</sup>	0.98 <sup>b)</sup>	0.41 <sup>c)</sup>
Conversion of 1-hexene(%)	75.6	84.1	87.9	91.3	91.9	79.9
TOF of aldehyde(h <sup>-1</sup> )	244.8	272.3	284.6	295.6	297.6	258.7
n/i of aldehyde	2.3	2.3	2.0	2.2	2.0	2.5

a) Reaction conditions: 1-hexene/n-heptane=1/4(wt/wt), feed-rate=2.0 ml/h; T=373 K; TPPTS/Rh=10(mol/mol); CO/H<sub>2</sub>=1/1(V/V), 4.0 MPa, GHSV=1800 h<sup>-1</sup>; data taken after 4 h reaction.

b) Pretreated under wet-syngas with the same amount of water-feed as in reaction.

c) Pretreated under dry-syngas at room temperature.

表 2 新制备 SAP 铑催化剂的 1-己烯氢甲酰化反应<sup>a)</sup>  
Table 2 Hydroformylation of 1-hexene over as-prepared SAP-Rh catalyst<sup>a)</sup>

Time(h)	2	10	32	48	55	60
Conversion(%)	63.3	63.1	62.2	55.0	34.5	25.5
TOF(h <sup>-1</sup> )	252.4	251.6	248.1	219.3	137.6	101.7
n/i	3.8	2.9	2.8	2.9	3.0	3.1

a) Rh: 0.02 mmol; TPPTS/Rh=20(mol/mol); water-feed=0.41 mmol/h when pretreatment and hydroformylation. Other conditions are the same as table 1.

表 3 使用过的 SAP 铑催化剂再负载水后对 1-己烯氢甲酰化的反应结果<sup>a)</sup>  
Table 3 Hydroformylation of 1-hexene over used SAP-Rh catalyst by re-impregnating deionic water<sup>a)</sup>

Time(h)	4	16	20	22
Conversion(%)	53.3	54.7	34.9	35.6
TOF(h <sup>-1</sup> )	212.6	218.1	139.2	142.0
n/i	2.9	2.8	2.9	2.8

a) Reaction conditions are the same as table 2.

## 2.2 SAP 铑催化剂的 MAS NMR <sup>31</sup>P 谱

图 1 和图 2 分别示出了 SAP 铑催化剂在各种气氛下处理及氢甲酰化反应前后的一系列 MAS NMR <sup>31</sup>P 谱图. 由图 1b 可见, 所制备的 SAP 催化剂中存在着若干种具不同化学环境的磷物种, 主要谱峰的化学位移分别为  $\delta=32.4$ 、 $26.4$ 、 $0.6$ 、 $-5.7$  等. 通过对谱峰积分, 可估算

表 4 SAP 铑催化剂表面磷物种的相对含量

Table 4 The ratio of surface phosphine species in SAP-Rh catalyst estimated from MAS NMR  $^{31}\text{P}$  spectra

Chemical shift ( $\delta$ )	Phosphine ratio (mol%)								Assignment
	Fig. 1					Fig. 2			
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(b)	(c)	(d)	
32.4 or 30.6	—	15	22	30	58	59	60	59	surface $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$
26.4	—	9	10	13	—	—	—	6	unknown
0.6	67	60	51	55	38	35	36	35	adsorbed TPPTS
-5.7	24	15	17	0	0	0	0	0	free TPPTS on surface
others	9	1	0	2	4	6	4	0	unknown

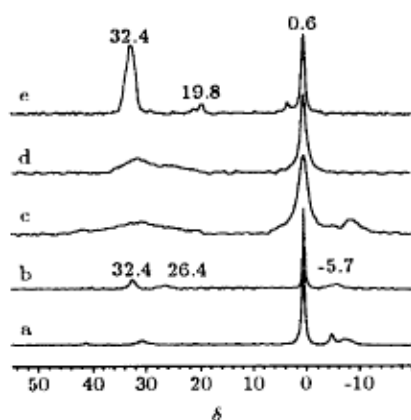


图 1 SAP 催化剂的 MAS NMR  $^{31}\text{P}$  谱图

Fig.1 MAS NMR  $^{31}\text{P}$  spectra of SAP-Rh catalyst

TPPTS/Rh=10 (mol/mol);  
wet-syngas=0.41 mmol·h<sup>-1</sup> of water in syngas feed. (a) TPPTS/SiO<sub>2</sub>; (b) As-prepared; (c) Pretreated by syngas at 373 K for 2 h; (d) Pretreated by wet-syngas at 333 K for 2 h; (e) Pretreated by wet-syngas at 373 K for 2 h.

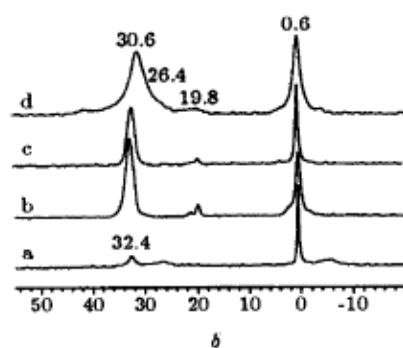


图 2 SAP 催化剂的 MAS NMR  $^{31}\text{P}$  谱图

Fig.2 MAS NMR  $^{31}\text{P}$  spectra of SAP-Rh catalyst

TPPTS/Rh=10 (mol/mol);  
wet-syngas=0.41 mmol·h<sup>-1</sup> of water in induced. (a) As-prepared; (b) After hydroformylation under wet-syngas for 2 h; (c) After hydroformylation under wet-syngas for 31 h; (d) After hydroformylation under wet-syngas for 43 h.

出它们在样品中的相对含量, 结果列于表 4. 对照 TPPTS/SiO<sub>2</sub> 的 MAS NMR  $^{31}\text{P}$  谱图 (图 1a), 并结合文献报导<sup>[8]</sup> 及本实验室对 SAP 催化剂的 IR<sup>[7,15]</sup> 及液 / 固  $^{31}\text{P}$ -NMR<sup>[16]</sup> 研究结果, 这些磷物种可分别归属为: 表面铑磷配合物  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$ 、未知磷物种、吸附于 SiO<sub>2</sub> 表面的 TPPTS 及游离的 TPPTS (两者均被指认为未参与配位的 TPPTS). 从图 1 和表 4 可知, 新制备催化剂中  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  物种的磷谱峰较弱 (图 1b), 只占所有磷物种总量的 15 mol% 左右, 而未配位 TPPTS 却占 70 mol% 以上. 催化剂经干燥的合成气在 373 K 下处理 (图 1c) 或

含水蒸气的湿合成气于较低温 333 K 下处理 (图 1d) 后,  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  物种的增量约为 10-15 mol%, 其它表面磷物种种类及其所占比例也无十分显著的变化; 然而, 当用含水蒸气的湿合成气于 373 K 处理 2 h (图 1e),  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  磷物种的比例则明显增加, 所占比例超过 58 mol%, 净增量大于 40 mol%; 与此同时, 未配位的 TPPTS 量却减少了近一半.

采用所制备的催化剂在含水蒸气的湿合成气下进行 1-己烯氢甲酰化时, 从工作状态催化剂的 MAS NMR  $^{31}\text{P}$  谱中可观察到 (图 2 及表 4), 归属为  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  ( $\delta=32.4$ ) 的磷谱峰强度逐渐增强、未配位 TPPTS 量逐渐减少 (图 2b), 但无其它明显的新磷物种生成, 说明  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  是该催化剂唯一的氢甲酰化催化活性物种, 这一活性物种随反应进行而原位生成; 经 31 h 反应后 (图 2c),  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  ( $\delta=32.4$ ) 的增量和未配位 TPPTS 的减量与反应 2 h 时相当, 说明这两种磷物种量在反应进程中达到了某种程度的平衡. 反应 43 h 后, 表面铑磷配合物  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  的磷物种谱峰宽化, 其化学位移峰值也移至  $\delta=30.6$ , 而未配位的 TPPTS 含量基本无变化. 这些结果暗示, 经长时间的反应后, 一方面, 磷物种在表面配合物  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  结构中的各向异性增大, 使该范围内的磷谱峰化学位移宽化, 甚至使表面配合物部分解络; 另一方面, 也可能是  $\text{SiO}_2$  表面已有部分 TPPTS 配体被氧化成 OTPPTS [即,  $\text{O} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ ], 因 OTPPTS 的化学位移  $\delta=35^{[17]}$ , 可在固体核磁磷谱中与表面配合物  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$  的  $\delta=32.4$  峰位部分重叠, 从而使后者的谱峰宽化. 实验结果还表明, 当所制备好的催化剂在常温下暴露于空气中 72 h (3 天), MAS NMR  $^{31}\text{P}$  谱图中磷物种谱峰种类和强度并未明显变化. 因此, 长时间反应运转, 是造成表面配合物解络和 TPPTS 配体氧化的主要原因.

从前面的动力学实验结果可以看出, SAP 铑磷催化剂的氢甲酰化催化活性及所得产物醛的  $n/i$  比值在反应开始后的一段时间内比较稳定, 但经长时间的反应运转则活性下降, 而不影响  $n/i$  比值. 结合 MAS NMR  $^{31}\text{P}$  谱的结果及实验室对产物中铑流失量的分析结果 (收集的反应产物中 Rh 含量在原子吸收光谱仪  $10^{-9}$  级检测极限以下), 推测该催化剂活性下降可能并非源于活性组份铑的流失, 而更可能由于其它方面的原因. 譬如, (1) 由于水的流失, 使催化剂表面的活性物种失去最开始的合理分布; (2) 反应条件下使部分配合物解络, TPPTS 配体在反应过程中逐渐氧化成 OTPPTS, 因 OTPPTS 与中心金属铑的配位能力很弱, 导致催化剂活性下降, 但不影响产物选择性.

### 3 结论

将水溶性磺化三苯基磷配体 TPPTS 和  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  共负载于  $\text{SiO}_2$  上制得的负载型 SAP 铑磷配合物催化剂, 在进行连续烯烃氢甲酰化时, 引入适量的水能显著提高反应的催化活性, 但在反应运转中, 催化剂的水不断被反应尾气带出, 却难以有效地弥补, 这种水流失将影响催化剂性能的稳定性; 水的存在使催化剂表面易于形成铑磷物种  $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$ , 该物种也是在工作态催化剂中, 用固体核磁共振  $^{31}\text{P}$  谱所能检测到的唯一可能具氢甲酰化催化活性的铑磷物种; 催化剂经长时间反应运转后, 因部份配合物解络, 配体 TPPTS 逐渐被氧化成 OTPPTS, 催化剂氢甲酰化活性下降, 但不影响产物醛的  $n/i$  比值.

## 参 考 文 献

- 1 Arhancet J P, Davis M E, Merola J S, et al. *Nature*, 1989, 339: 454
- 2 Davis M E. *Chemtech*, 1992, 22: 489
- 3 Yuan Youzhu(袁友珠), Yang Yiquan(杨意泉), Zhang Hongbin(张鸿斌), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(高等学校化学学报), 1993, 14(6): 863
- 4 Yuan Youzhu(袁友珠), Liu Aiming(刘爱民), Xu Jinlai(许金来), et al. *Fenzi Cuihua* (分子催化), 1993, 7(6): 384
- 5 Yuan Youzhu(袁友珠), Chen Hongbo(陈鸿博), Cai Qirui(蔡启瑞). *Yingyong Huaxue* (应用化学), 1993, 10(4): 13
- 6 Liu Haichao(刘海超), Chen Hua(陈 华), Li Yaozhong(黎耀忠), et al. *Fenzi Cuihua* (分子催化), 1994, 8(2): 22
- 7 Yuan Youzhu(袁友珠), Yang Yiquan(杨意泉), Lin Guodong(林国栋), et al. *Chemistry of Oxo-synthesis*(羰基合成化学), Yin Yuanqi(殷元骐) ed. Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1995, p. 64
- 8 Arhancet J P, Davis M E, Merola J S, et al. *J. Catal.*, 1990, 121: 327
- 9 Bunn B B, Bartik T, Bartik B, et al. *J. Mol. Catal.*, 1994, 94: 157
- 10 Pelt H L, Gijssman P J, Verburg R P J, et al. *J. Mol. Catal.*, 1985, 33: 119
- 11 Beller M, Cornils B, Frohning C D, et al. *J. Mol. Catal.*, 1995, 104: 17
- 12 Larpent C, Dabard R, Patin H. *Inorg. Chem.*, 1987, 26 : 2922
- 13 Jie Wenjian(解文娟), Chen Yuqing(陈玉清), Huang Xieyun(黄显云), et al. *Fenzi Cuihua* (分子催化), 1987, 1(2): 87
- 14 Davis M E, Arhancet J P, Hanson B E. EP 0 372 615, 1990
- 15 Yuan Youzhu(袁友珠), Zhang Yu(张 宇), Yang Yiquan(杨意泉), et al. *Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*(厦门大学学报, 自然科学版), 1996, 35(2): 220
- 16 Zhang Yu(张 宇), Yuan Youzhu(袁友珠), Cai Qirui(蔡启瑞), et al. *Fenzi Cuihua* (分子催化), 待发表
- 17 Bartik T, Bartk B, Hanson B E, et al. *Inorg. Chem.*, 1992, 31: 2667

## Structure and Hydroformylation Performance of Supported Aqueous-phase Rh Catalyst

Yuan Youzhu Zhang Yu Chen Zhong Zhang Hongbin Khirui Tsai

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The catalytic activity of hydroformylation of 1-hexene over SiO<sub>2</sub>-supported TPPTS-Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> (SAPC) was found to be evidently promoted when a proper amount of water-vapor was introduced into the reactant. Characterization results by using MAS NMR <sup>31</sup>P spectra revealed that there were three types of phosphine species in the as-prepared SAPC: uncoordinated ligand TPPTS (over 70 mol%), surface complex {Rh(CO)(TPPTS)<sub>2</sub>} (chemical shift at δ=32.4, about 15 mol%), and unknown (about 10 mol%). By pre-treatment at 373 K for 2 h under dry-syngas or at 333 K for 2 h under wet-syngas, the amount of phosphine species of the surface complex

{Rh(CO)(TPPTS)<sub>2</sub>} was slightly increased to 20–30 mol%, accompanying a few changes in ratios of the other phosphine species. When the SAPC was pre-treated at 373 K for 2 h under wet-syngas, however, the phosphine species at chemical shift of 32.4 was increased by over 40 mol% due to the *in-situ* formation of the surface complex {Rh(CO)(TPPTS)<sub>2</sub>}. It was found that the peak at  $\delta=32.4$  was also a principal one in the MAS NMR <sup>31</sup>P spectra of the working SAPC, which demonstrated that the surface complex of {Rh(CO)(TPPTS)<sub>2</sub>} would be a catalytic active species for olefin hydroformylation. After hydroformylation for 43 h, the deactivation of the catalyst occurred, corresponding to the observations of a broadness in peak ascribed to the surface complex of {Rh(CO)(TPPTS)<sub>2</sub>} in the MAS NMR <sup>31</sup>P spectra, indicating that there existed de-coordination of the surface complex and oxidation of the ligand TPPTS during the reaction. The results suggest that a proper amount of water-vapor was able to accelerate the formation of active Rh-complex on the catalyst surface and thus increase the catalytic activity, whereas, it could be inevitably to cause the de-coordination of the surface complex and the oxidation of phosphine ligand under the reaction condition, hence leading to the deactivation of the catalyst.

**Keywords:** Hydroformylation, Supported aqueous-phase catalyst, MAS NMR <sup>31</sup>P spectroscopy, 1-hexene

---

Received 1998-02-09, revised 1998-06-04. Correspondent: Yuan Youzhu. \* The Project Jointly Supported by Natural Science Foundation of China (NSFC) and Sino-PEC