

## 铑配合物催化丁烯氢甲酰化性能的研究

于超英<sup>1</sup>, 赵培庆<sup>1</sup>, 陈革新, 夏春谷<sup>1\*</sup>, 姚彩兰<sup>1</sup>, 王金梅<sup>1</sup>, 张锦华<sup>2</sup>, 赵志远<sup>2</sup>, 陈 谊<sup>2</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 江苏泰州陵光石化集团, 江苏 泰州 225300)

**摘 要:** 制备了一系列铑配合物, 并对其催化丁烯氢甲酰化的催化性能进行了研究. 在 1-丁烯的反应中,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  和  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  的反应速度很慢, 而  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  和  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$  三者反应速度都很快. 而不同丁烯原料氢甲酰化的反应速度也各不相同, 反应速度依次为 1-丁烯 > 2-丁烯 > 异丁烯.

**关 键 词:** 铑配合物; 氢甲酰化; 1-丁烯; 2-丁烯; 异丁烯

**中图分类号:** O643.32      **文献标识码:** A

对于氢甲酰化反应来说, 所有能形成羰基化合物的金属都是潜在的催化剂. 目前, 氢甲酰化反应的催化剂研究主要集中在以下四种过渡金属: Co、Rh、Pt 和 Ru, 目前 Pt 和 Ru 催化剂主要限于学术研究, 而真正用于工业规模生产的则只有 Co 和 Rh. 它们既可以羰基配合物形式, 也可以各种配体改性的羰基配合物的形式来应用. 20 世纪 50 年代中期, 人们认识到 Rh 比 Co 对氢甲酰化反应具有更高的催化活性, 其配合物比钴配合物稳定性好, 可以在更温和的温度和压力下进行操作, 从而使 Rh 逐渐取代 Co 成为部分氢甲酰化工艺生产中的主要催化剂. 20 世纪 60 年代初期, Shell 公司的 Slauch 和 Mullineaux 发现, 用叔膦和叔膦取代的铑配合物也可以作为烯烃氢甲酰化反应催化剂. 此后, G. Wilkinson 对配体改性的铑配合物的氢甲酰化性能做了大量研究, 结果表明配体改性的铑配合物在氢甲酰化反应中具有非常优良的反应性能<sup>[1, 2]</sup>. 近年来对烯烃氢甲酰化的研究更多的集中在两相体系中, 例如水/有机两相催化体系<sup>[3~6]</sup>、离子液体/有机两相催化体系<sup>[7~9]</sup>、温控相分离<sup>[10~12]</sup>、氟/有机两相催化体系<sup>[13, 14]</sup>以及负载型催化剂<sup>[15~18]</sup>等, 而这些新的催化体系中所用的催化剂前体大多是采用铑催化剂  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  或  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  或是  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ .

我国碳四资源丰富, 因缺乏较好的技术手段加以化工利用, 造成资源的极大浪费. 丁烯氢甲酰化制戊醛, 是  $\text{C}_4$  资源综合利用的一条有效途径. 正戊醛加氢生成的正戊醇, 氧化生成的正戊酸, 氨化生成的正戊胺, 缩合、加氢制得的异癸醇(2-丙基庚醇), 均为国内紧缺的精细化学品和药物中间体, 广泛用于生产香料、医药农药中间体、塑料增塑剂、溶剂、涂料及润滑油添加剂等高附加值产品.

为此我们以 1-丁烯为原料, 对不同铑配合物氢甲酰化的催化性能进行了研究, 并对 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯和混合丁烯的反应速度进行了考察. 可以看出对较为简单的端烯烃 1-丁烯催化活性高的铑配合物, 对内烯烃 2-丁烯和支链烯烃异丁烯并没有表现出很高的催化活性.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

制备的催化剂主要包括反式-二(三苯基膦)羰基氯化铑  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、三(三苯基膦)羰基氢化铑  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、乙酰丙酮二羰基铑  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  和三苯基膦乙酰丙酮羰基铑  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$ .

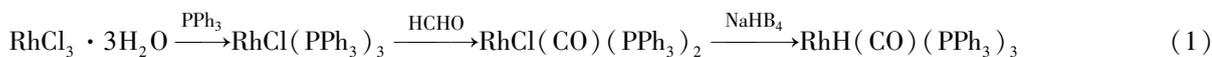
乙酰丙酮二羰基铑和三苯基膦乙酰丙酮羰基铑的制备参照文献<sup>[19, 20]</sup>. 其余铑配合物的制备参照

收稿日期: 2006-10-31; 修回日期: 2006-11-28.

作者简介: 于超英, 女, 生于 1974 年, 助理研究员, 学士.

\* 通讯联系人, Tel: 0931-4968089, E-mail: cgxia@lzb.ac.cn.

文献[21, 22], 化学反应式如(1), 对中间产物进行分离可得到不同铑配合物  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})$



## 1.2 催化剂的 IR 表征

催化剂的红外光谱测定在 Nicolet 10DX-FTIR 光谱仪上进行, KBr 压片。

## 1.3 催化剂的评价

催化剂的评价反应是在 0.5 L 高压釜中进行的。称取一定量的催化剂、 $\text{PPh}_3$  和甲苯(或戊醛), 加入反应釜中, 用合成气置换三次, 充入一定压力的合成气; 搅拌、升温, 当温度升到设定温度后加入 1-丁烯, 将合成气充至反应所需压力; 反应完毕, 反应釜降温。

## 1.4 反应液分析

产物经 GC-MS 定性后, 用 HP5890 色谱仪以正己烷作内标进行定量分析, 色谱柱为 SE-30 毛细管柱( $\text{Ø}1.5 \text{ mm} \times 50 \text{ m}$ ), 程序升温范围: 柱温  $40 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 进样器温度  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , 检测器温度  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

# 2 结果与讨论

## 2.1 铑配合物的 IR 表征结果

自制的一系列铑配合物的 IR 表征结果与文献一致<sup>[20, 22]</sup>。  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  在  $1964 \text{ cm}^{-1}$  处有一个单一的 CO 伸展振动(图 1. A)。而  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  的特征吸收峰则在  $2004 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{RhH}}$ )、 $1921 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ )(图 1. B)。

( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub> 和  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 。

$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (图 1. C) 在  $2070 \sim 1970 \text{ cm}^{-1}$  之间有两个强的红外吸收带, 它归属于二个顺位一氧化碳配位体的对称和不对称伸展振动。用三苯基膦取代一个羧基后生成的  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$ (图 1. D), 谱图上只剩下一个相应的强吸收峰并位移至  $\sim 1983 \text{ cm}^{-1}$ , 通过和外购的  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$ (图 1. E) 对比, 完全一致。

## 2.2 不同铑配合物催化 1-丁烯氢甲酰化速度对比

这几种铑配合物在烯烃氢甲酰化反应中虽然具有相同的活性物种  $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ , 但在 1-丁烯氢甲酰化反应中的速度不大相同(表 1.)。  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  和  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  的反应速度很慢, 而  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  和  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$  三种铑配合物的反应速度都很快。

表 1 不同铑配合物催化 1-丁烯氢甲酰化反应速度对比

Table 1 Hydroformylation reaction rate of 1-butene with different rhodium complexes

Catalysts	Source	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	Purchased	662
$\text{PRhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	Prepared	754
$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	Prepared	3 484
$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$	Prepared	3 408
$\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$	Prepared	3 435
$\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$	Purchased	3 464

Reaction condition: toluene,  $[\text{Rh}] = 0.22 \text{ mmol/L}$ ,  
 $[\text{TPP}] = 7 \text{ mmol/L}$ ,  
 $P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}} = 1.0 \text{ MPa}$ ,  $[\text{1-C}_4\text{=}] = 25 \text{ g}$ ,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ h}$

从 Diakar 提出的反应机理<sup>[23]</sup>中(图 2)可以看出  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  在烯烃氢甲酰化的反应过程中可以很快转变为  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  和活性物种是  $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 。而  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  在合成气中首先会和  $\text{H}_2$  生成  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  和  $\text{HCl}$ (见 2 式), 这一点 Evans 和 Wikinson<sup>[24]</sup> 早在 1968 年就提出来了。  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  生成的  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  可以很快转变为活性物种  $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ (从反应机理中可以看出), 而  $\text{HCl}$  在氢甲酰化反应中是一种抑制剂, 它会和金属铑配位而形成多种非活性物种铑氯配合物<sup>[25]</sup>, 因此降低了反应速度。  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  在合成气中 CO

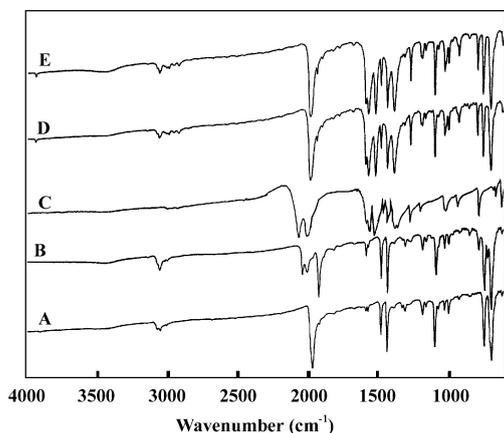


图 1 催化剂的红外谱图

Fig. 1 The IR spectra of rhodium complexes

- (A)  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ; (B)  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ;  
 (C)  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ ; (D)  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$ ;  
 (E)  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$  (purchased)

配位后首先会转变为  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  (见 3

式), 因此在反应过程中也同样会有  $\text{HCl}$  产生而降

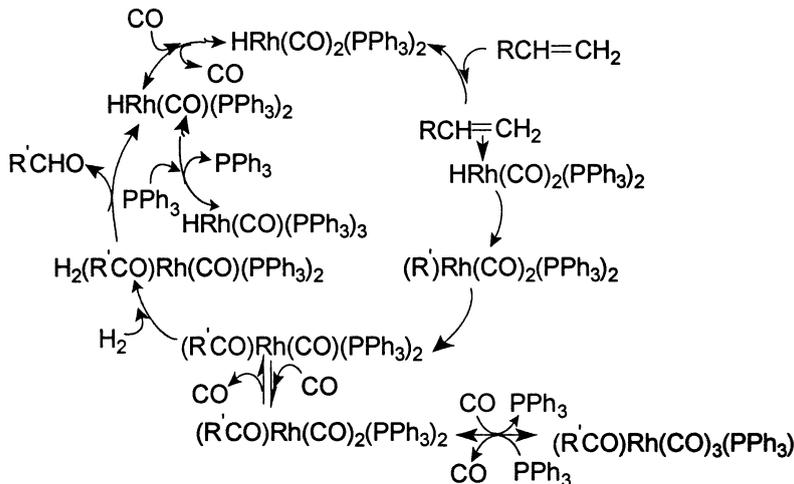
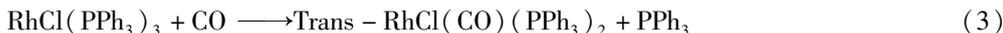


图 2  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  氢甲酰化的反应机理

Fig. 2 the mechanism of hydroformylation, using  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$



低反应速度。

$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  和  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$  在合成气氛下都会很快转化为  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ <sup>[26]</sup>, 清华大学的潘伟雄已经在丙烯醛化反应机理的研究中证明了这一点,  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  再进一步转变为活性物种  $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ , 因此这两种催化剂的反应速度和  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  很接近。

### 2.3 不同铑配合物催化 1-丁烯氢甲酰化的结果对比

由以上分析可以看出虽然这几种铑配合物反应速度有些不同, 但由于在反应过程中有相同的活性物种, 所以在相同条件下产物的正异比和选择性没有大的变化(见表 2.)。由于  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  和  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$  反应速度快, 反应 2.5 h 1-丁烯的转化率可超过 87%。

表 2 1-丁烯氢甲酰化的反应结果

Table 2 The results of 1-butene hydroformylation

Catalysts	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)	<i>n/i</i>
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	14.2	86.33	99.00	2.93
$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	2.5	17.78	99.53	2.89
$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	2.5	87.23	99.72	2.67
$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$	2.5	88.57	99.64	2.47
$\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)^a$	2.5	87.79	99.11	2.58
$\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)^b$	2.5	86.51	99.31	2.57

Reaction condition: toluene,  $[\text{Rh}] = 0.22 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{TPP}] = 8 \text{ mmol/L}$ ,  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}} = 1.0 \text{ MPa}$ ,

$[\text{1-C}_4] = 25 \text{ g}$ ,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h. (a. prepared sample; b. purchased sample)

### 2.4 不同丁烯原料氢甲酰化反应结果对比

虽然  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  和  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$  在直链烯烃氢甲酰化反应中体现出很高的活性, 但并不是对所有烯烃都适用。烯烃氢甲酰化的反应速度也会因为烯烃的结构不同而不同。

由于乙酰丙酮三苯基膦羰基铑稳定性较好, 目

前在工业上应用较多, 因此本文选用  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$  对不同的丁烯原料进行氢甲酰化反应, 结果见表 3, 可以看出不同丁烯原料的反应速度依次为异丁烯 < 2-丁烯 < 1-丁烯。

这是由于支链烯烃取代基的空间位阻, 其反应速度很慢, 内烯烃又比端烯烃的反应速度慢。混合丁烯主要是由 1-丁烯、2-丁烯和少量的异丁烷组

成, 因此其反应快慢取决于各组分的含量. 正如文献<sup>[27, 28]</sup>所提到的不带支链的端烯炔反应速度最快,

其次是双键在分子内部的不带支链的烯炔. 当烯炔带有支链时反应速度总有一定的降低, 最明显的降

表3 不同丁烯氢甲酰化的反应结果

Table 3 The hydroformylation results of different butenes

Butene	Conversion (%)	Products
1-butene	80.33	Veleraldehyde, 2-methyl butyraldehyde
2-butene	30.35	2-methyl butyraldehyde
<i>i</i> -butene <sup>a</sup>	36.02	3-methyl butyraldehyde
mix-butene <sup>b</sup>	58.68	Veleraldehyde, 2-methyl butyraldehyde

Reaction condition: toluene, [Rh] = 0.23 mmol/L, [TPP] = 8 mmol/L, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = P<sub>CO</sub> = 1.0 MPa, [C<sub>4</sub><sup>=</sup>] = 2.2 mol/L, 100 °C, 2 h

a. [Rh] = 0.8 mmol/L; b. composed of 1-butene(50.5%), 2-butene(44.6%), butane(4.7%)

低发生在烯炔双键的一个碳原子为烷基取代的情况时, 取代基的部位距该原子距离越大, 其影响越小, 但仍有影响. 因此这几中不同结构的丁烯氢甲酰化反应也遵循同样的规律, 无支链的端烯炔 1-丁烯反应速度最快, 异丁烯由于其空间位阻较大反应速度最慢.

## 3 结 论

**3.1** 制备了一系列铑配合物, 并催化 1-丁烯氢甲酰化反应, RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 trans-RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的反应速度很慢, 而 RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) 和 Rh(CO)(acac)(PPh<sub>3</sub>) 三者反应速度都很快. 由于这几种铑配合物具有相同的活性物种, 因此催化 1-丁烯氢甲酰化反应产物的正异比基本相同.

**3.2** 采用 Rh(CO)(acac)(PPh<sub>3</sub>) 对不同的丁烯进行氢甲酰化, 对端烯炔 1-丁烯催化活性很高, 但对内烯炔 2-丁烯和支链烯炔异丁烯并没有表现出很高的催化活性, 可见其反应速度随丁烯结构不同而不同, 依次为 1-丁烯 > 2-丁烯 > 异丁烯.

## 参考文献:

[1] Yin Yuan-Qi (殷元骥). Oxo Synthesis Chemistry (羰基合成化学) [M]. Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 1995, 1~13

[2] Piet W N M, van Leeuwen, Claver C, et al. Rhodium Catalyzed Hydroformylation [M]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000

[3] Bahrmann H, Bach H. Chem. Ing. Tech. [J], 1987, (11): 882~886

[4] Lekhal A, Chaudhari R V, Wilhelm A M, et al. Catal. Today [J], 1999, 48: 265~267

[5] Chen H, Li Y Z, Chen J, et al. J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 1999, 149: 1~6

[6] Yuan Maolin, Chen Hua, Li Ruixiang, et al. Appl. Catal. A: General [J], 2003, 251: 181~185

[7] Zhao D B, Wu M, Kou Y, et al. Catalysis Today [J], 2002, 74: 157~189

[8] Wasserscheid P, Waffenschmidt H, Machnitzki P, et al. Chem. Commun. [J], 2001, 451~452

[9] Brauer D J, Kotisieper K W, Like C, et al. J. Organomet. Chem. [J], 2001, 630: 177~184

[10] Liu X Z, Li H M, Wang Y H, et al. J. Org. Chem. [J], 2002, 654: 83~90

[11] Wu Xiao-wei (吴小伟), Wang Yan-hua (王艳华), Jin Zi-lin (金子林), et al. Chem. J. Chin. Univer. (高等化学学报) [J], 2002, 23(10): 22~24

[12] Jin Zi-lin (金子林), Zhao Yu-liang (赵玉亮), Wang Yan-hua (王艳华). Chin. J. Catal. (催化学报) [J], 2003, 24(5): 391~399

[13] Foster D F, Gudmunsen D, Adams D J. Tetrahedron [J], 2002, 58: 3 901~3 904

[14] Mortreux A, Monflier E, Mortreux A, et al. C. R. Chimie [J], 2002, 5: 417~424

[15] Davis M E, Arhanct J P. J. Catal. [J], 1990, 121: 327~339

[16] Wan K T, Davis M E. Nature. [J], 1994, 370: 449~450

[17] Zu He-jun (朱何俊), Ding Yun-jie (丁云杰), Yan Li (严 丽), et al. J. Fudan Univer. (复旦学报(自然科学版)) [J], 2002, 41(3): 260~263

[18] Zu He-jun (朱何俊), Ding Yun-jie (丁云杰), Yan Li (严 丽), et al. Chin. J. Catal. (催化学报) [J], 2004, 25(8): 653~658

[19] Bonati F, Wilkinson G. J. Chem. Soc. [J], 1964, 3156~3 160

- [20] Yuan Gang(袁 刚), Wang Wen-Lin(王蕴林), Li Wen-Tong(李文通). *Petrochem. Technol.* (石油化工) [J], 1982, **11**: 526 ~ 534
- [21] Jolly W L, Translated by Li Shi-Qi(李士琦), Shen Pan-Wen(申泮文), *et al.* *Inorganic Synthesis* (无机合成) [M], Bei Jing: Science Press (北京科学出版社), 1975, 22 ~ 25
- [22] Evans D, Yagupsky G, Wilkinson G. *J. Chem. Soc. (A)* [J], 1968, 2 660 ~ 2 665
- [23] Diwakar M M, Deshpande R M, Chaudhari R V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2005, **232**: 179 ~ 186
- [24] Evans D, Osborn J A, Wilkinson G. *J. Chem. Soc. (A)* [J], 1968, 3133 ~ 3142
- [25] Liu Jin-yao(刘金尧), Xia Yun-ju(夏云菊), Yuan Wei(袁 伟). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1987, **1**(2): 101 ~ 106
- [26] Pan Wei-xiong(潘伟雄), Liu Jin-yao(刘金尧), Liu Dian-qiu(刘殿求). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1989, **3**(1): 41 ~ 46
- [27] Jürgen Falbe, Translated by Wang jie(王 杰), Xia Qiu-Zhen(夏求真). *New syntheses with carbon monoxide* (一氧化碳化学) [M], Beijing: Chemical Industry Press(北京化学工业出版社), 1985: 113
- [28] Irving Wender, Sol Metlin, Sabrei Rgun, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1956, **78**: 5 401 ~ 5 405

## Hydroformylation of Butene with Rhodium Complexes Catalysts

YU Chao-ying<sup>1</sup>, ZHAO Pei-qing<sup>1</sup>, CHEN Ge-xin<sup>1</sup>, XIA Chun-gu<sup>1</sup>, YAO Cai-lan<sup>1</sup>,  
WANG Jin-mei<sup>1</sup>, ZHANG Jin-hua<sup>2</sup>, ZHAO Zhi-yuan<sup>2</sup>, CHEN Yi<sup>2</sup>

- ( 1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*  
2. *Jiangsu Taizhou Lingguang Petrochemical Group, Taizhou 225300, China* )

**Abstract:** The use different rhodium complexes as hydroformylation catalysts for butene is studied. It was observed that the rates of hydroformylation reaction were different with different rhodium complexes and different butenes. The hydroformylation reaction rates of  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  and  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  were slow, but the reaction rates of  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  and  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)$  were fast. The rate of hydroformylation of butenes varies in the following manner: 1-butene > 2-butene > i-butene.

**Key words:** Rhodium complexes; Hydroformylation; 1-Butene; 2-Butene; i-Butene