

21. Niederdruck-Oligomerisation von Mono-Olefinen mit löslichen Nickel/Aluminium-Bimetallkatalysatoren, Teil IV

Reaktionskinetische Untersuchungen über die Codimerisation von Äthylen und Propen

von **Olav-Torgeir Onsager, Hagbarth Wang** und **Ulf Blindheim**

Zentralinstitut für Industrielle Forschung, Oslo 3 – Blindern

(26. IV. 68)

Summary. The kinetics of the codimerization of ethylene and propene in organic solvents under the influence of a homogeneous catalyst containing π -tetramethylcyclobutadiene-nickeldichloride and a prereacted mixture of ethylaluminiumdichloride and tri-*n*-butylphosphine are reported. The primary reaction products are: 1-pentene, 2-pentene (*cis/trans*), 2-methyl-1-butene and 3-methyl-1-butene.

The effect of other phosphines was also studied. The activity as well as the selectivity of the catalyst are strongly dependent upon the amount and the LEWIS base strength of the phosphine present.

The results are in accordance with a coordinative mechanism on nickel.

1. Einleitung. – In dieser Arbeit wird über die Codimerisation von Äthylen und Propen unter dem Einfluss einer katalytischen Mischung von Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorid ($[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$) und einem vorreagierten Gemisch von Mono-äthylaluminiumdichlorid mit Phosphinverbindungen ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2/1/n \text{PR}_3$) berichtet.

Es ist eine wichtige Charakteristik der koordinativen Katalyse, dass die Ausgangsmolekeln nicht als solche, sondern in Form von aktivierten und teilweise sterisch fixierten Addukten in die Reaktionen eingehen [1]. Bei vielen Polyreaktionen auf der Basis von olefinischen Monomeren sowohl mit radikalischer [2] wie auch mit metallorganischer Initiierung [3] wurde eine koordinative Reaktionsweise gefunden. Auch bei Benutzung unserer bimetalischen Katalysatoren für die Oligomerisation von Olefinen [4] [5] geht höchst wahrscheinlich der Verknüpfungsreaktion eine Aktivierungsreaktion der Monomeren voraus. Es sei deswegen darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse unserer Codimerisationsversuche nichts über die relative Reaktivität der freien Monomeren, sondern nur etwas über die Reaktivitätsunterschiede der aktivierten (chemisorbierten [6]) Monomermolekeln aussagen.

2. Experimentelles. – Für Versuchsdurchführung, Apparatur und Katalysatoren sei auf frühere Arbeiten [4] [5] verwiesen. In Tabelle 1 ist als Beispiel das Protokoll eines repräsentativen Versuches wiedergegeben.

3. Ergebnisse. – Die kinetischen Konstanten wurden in Codimerisationsversuchen in Chlorbenzol mit folgendem Katalysatorsystem ermittelt:

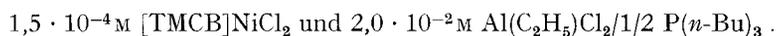


Tabelle 1. Versuch 434:

$C_2H_4/C_3H_6 = 1/1$; Monomergesamtdruck: 1 atm.; Temperatur: 20°; Lösungsmittel: 25 ml Chlorbenzol Katalysator: $1,5 \cdot 10^{-4} M$ [TMCB]NiCl ₂ + $2,0 \cdot 10^{-2} M$ Al(C ₂ H ₅)Cl ₂ /1/2 P(<i>n</i> -Bu) ₃								
Zeit [Min.]	0	2,5	5	7,5	10	15	20	30
Gasfluss (abgelesen)								
Anemometer I	–	12,5	7,4	6,0	5,4	4,9	4,4	3,5
Gasfluss (berechnet)								
[Nml(C ₂ + C ₃) · Min ⁻¹]	–	140	87	71	64	59	54	42
Reaktionsprodukte: 6 ml, enthaltend:	24,4% C ₄ -Olefine (davon sind 2,2% B1, 71,3% B2 <i>tr</i> und 26,5% B2 <i>cis</i>) 54,8% C ₅ -Olefine (davon sind 0,2% 3MB1, 0,8% P1, 31,0% 2MB1, 23,1% P2 <i>tr</i> , 5,9% P2 <i>cis</i> und 39,0% 2MB2) 19,8% C ₆ -Olefine (davon sind 60,4% 2MP, 8,7% H, 10,3% 3MP (2EB1) und 20,6% 2,3 DMB) 1,0% C ₇ - und höhere Olefine							

Die Reaktionsgeschwindigkeit, definiert durch die Umsetzung von Äthylen und Propen [Mol · l⁻¹ · min⁻¹], ist durch Gleichung (1) gegeben,

$$d(C_2 + C_3)/dt = k_{23} \cdot f [(TMCB)NiCl_2] [C_2] [C_3], \quad (1)$$

wobei k_{23} die Geschwindigkeitskonstante ist, und f , wie früher abgeleitet [5], den Anteil aktiver Ni-Einheiten bedeutet.

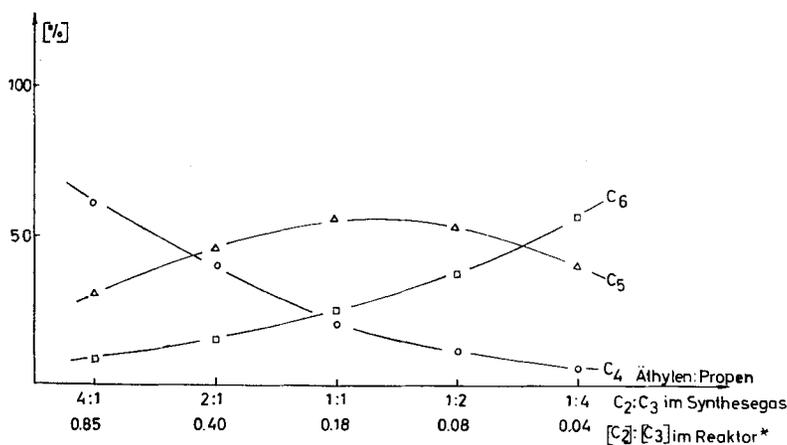


Fig. 1. Produktverteilung als Funktion der Synthesegas-Zusammensetzung

Die Reaktionsbedingungen sind der Tabelle 2 zu entnehmen

* Mittelwert der vor und nach dem Versuch bestimmten Monomerkonzentration

In Tabelle 2 und Figur 1 sind Versuchsergebnisse mit variiertem Monomerzusammensetzung dargestellt. Unter der Annahme, dass die Bildungsreaktionen der C₄-, C₅- und C₆-Olefine als ideale Parallelreaktionen ablaufen, wurde auf der Grundlage der früher abgeleiteten kinetischen Konstanten der Di- und Trimerisation des Äthy-

lens und des Propens [5] das Geschwindigkeitsprodukt, $k_{23} \cdot f$, aus der maximalen C₅-Olefin-Ausbeute (Fig. 1), berechnet.

Tabelle 2. Codimerisation von Äthylen und Propen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol bei variiertem C₂/C₃-Verhältnis (Gasvolumen) im Synthesegas

Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ [(TMCB)NiCl₂] + $2,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(*n*-Bu)₃
Vol₀ = 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

Versuch Nr.	C ₂ /C ₃	Prod. [ml]	C ₅ [%]	[%] der C ₅ -Olefine						ΣMB	ΣP
				3MB1	P1	2MB1	P2 <i>tr</i>	P2 <i>cis</i>	2MB2		
446	4/1	9	30,8	–	1,0	36,2	23,2	5,8	33,8	70,0	30,0
445	2/1	7	45,0	–	0,3	34,7	23,2	6,3	35,5	70,2	29,8
434	1/1	6	55,3	0,2	0,8	31,0	23,1	5,9	39,0	70,2	29,8
443	1/2	6	52,0	–	0,6	24,1	25,5	6,4	43,4	67,5	32,5
444	1/4	6	39,2	–	0,5	21,4	26,5	6,0	45,6	67,0	33,0

Es ergab sich daraus bei 20°:

$$k_{23} \cdot f = 7,6 \cdot 10^4 \text{ [l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}\text{]} .$$

Mittels der Gleichungen (2)–(5) wurde anschliessend die relative Produktzusammensetzung für Äthylen/Propen-Codimerisationsversuche (20°) eines aktuellen Umsatzgrades als Funktion der Monomerkonzentrationen im Reaktor berechnet.

$$d(C_2)/dt = 18,8 \cdot 10^4 [(TMCB)NiCl_2] [C_2]^2 (C_4\text{-Olefine}) \quad (2)$$

$$d(C_2 + C_3)/dt = 7,6 \cdot 10^4 [(TMCB)NiCl_2] [C_2] [C_3] (C_5\text{-Olefine}) \quad (3)$$

$$d(C_3)/dt = 5,1 \cdot 10^3 [(TMCB)NiCl_2] [C_3]^2 (C_6\text{-Olefine aus } C_3 + C_3) \quad (4)$$

$$d(C_2 + C_4)/dt = 6,5 \cdot 10^2 [(TMCB)NiCl_2] [C_2] [C_4] (C_6\text{-Olefine aus } C_2 + C_4) \quad (5)$$

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, sowie die Reaktionszeiten, die nötig sind, um 6,0 Mol Produkt bei einer totalen Monomerkonzentration (C₂ + C₃) von 0,1 M und einer Ni-Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ darzustellen, sind in Figur 2 wiedergegeben. Aus der guten Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Produktverteilung (Fig. 1 und 2) darf auf praktisch unabhängige Parallelreaktionen (2)–(5) unter den angewandten Bedingungen geschlossen werden.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionen zwischen 0° und 20° (s. Tabelle 3) wurde nach ARRHENIUS eine experimentelle Aktivierungsenergie für die Codimerisationsreaktion von

$$E_A = 8,0 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$$

und für den Häufigkeitsfaktor *A* folgender Wert ermittelt:

$$A = 1,1 \cdot 10^9 \text{ (Einheiten: Mol, l, cal, s und } ^\circ\text{K)} .$$

Nach der Theorie von EYRING wurde entsprechend Gleichung (5a) die Aktivierungsentropie ΔS_{exp}^\ddagger berechnet zu:

$$k_{exp.} = k_{23} \cdot f = \frac{kT}{h} \cdot e^{-AH^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S_{exp.}^\ddagger/R} \quad (5a)$$

$$\Delta S_{exp.}^\ddagger = -19,0 \text{ (e.u.)} .$$

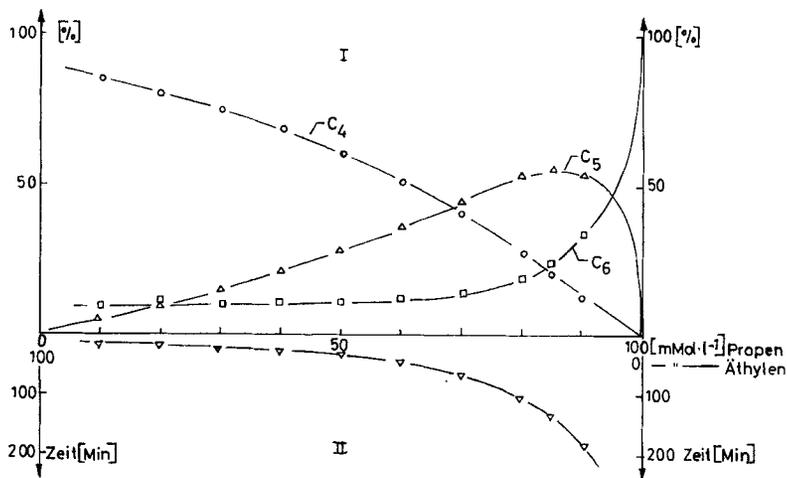


Fig. 2. Berechnete Produktverteilung (I) und benötigte Reaktionszeit für einen Umsatz von 6,0 Mol (II) als Funktion der Monomierzusammensetzung

Es ergibt sich schliesslich für die Codimerisation bei einer Konzentration von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2/0,5 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$ der Grössenordnung $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ die Gleichung (6).

$$V_{br} = d(\text{C}_2 + \text{C}_3)/dt = 1,1 \cdot 10^9 e^{-8000/RT} \cdot [(\text{TMCB})\text{NiCl}_2] [\text{C}_2] [\text{C}_3]. \quad (6)$$

Tabelle 3. Codimerisation von Äthylen und Propen bei verschiedenen Temperaturen
 $\text{C}_2/\text{C}_3 = 1/1$ im Synthesegas

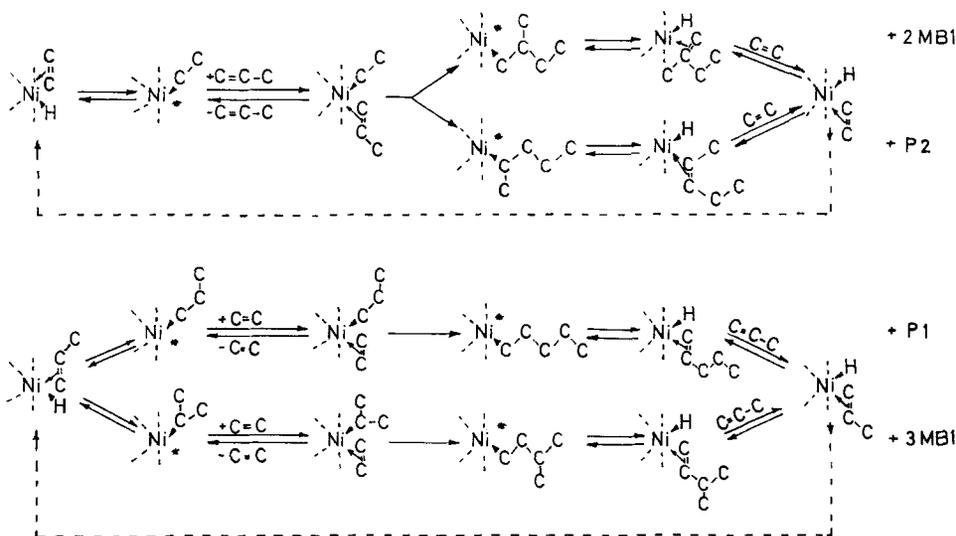
Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} [(\text{TMCB})\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$
 $\text{Vol}_0 = 25 \text{ ml}$; Reaktionsdauer: 30 Min.

Versuch Nr.	Prod. [ml]	C ₄ [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	[%] der C ₅ -Olefine		Temp. [°C]
					MB	P	
434	6	24,7	55,3	20,0	70,2	29,8	20
442	5	39,7	47,8	12,5	57,1	42,9	10
441	5	44,5	45,0	10,5	37,2	62,8	0

4. Primärprodukte. - Vergleicht man die experimentellen Daten der Produktverteilung (s. Fig. 3 und Tabelle 4) mit der aus der Thermodynamik gegebenen Isomeren-Verteilung der C₅-Olefine [7] unter Berücksichtigung der Isomerisierungsaktivität der Katalysatorsysteme [8], lassen sich folgende Verbindungen als Primärprodukte identifizieren:

2MB1, 3MB1, P2 und P1.

Auch die Bildung der primären Reaktionsprodukte bei der Codimerisation von Äthylen und Propen lässt sich zwanglos durch die Annahme erklären, dass die Reaktion zwischen einer Ni/C- σ -Bindung und einer über π -Komplexbindung aktivierten C=C Doppelbindung stattfindet (vgl. dazu Schema).



Die Bildung der primären Reaktionsprodukte bei der Codimerisation von Äthylen und Propen

Tabelle 4. Codimerisation von Äthylen und Propen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol

Volumenverhältnis C₂/C₃ im Synthesegas = 1/1

Kat.: 1,5 · 10⁻⁴ M [TMCB]NiCl₂ + 2,0 · 10⁻² M Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 LB

Vol₀ = 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

Ver- such Nr.	LEWIS- Base, LB	Pr. [ml]	C ₄ +C ₅ +C ₆ [%]	C ₄ [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	% der C ₅ -Olefine							
							3MB1	P1	2MB1	P2 _{tr}	P2 _{cis}	2MB2	ΣMB	ΣP
440	P(Phenyl) ₃	10	98	22,3	57,0	20,7	-	0,9	24,0	35,5	9,4	30,2	54,2	45,8
434	P(<i>n</i> -Bu) ₃	6	99	24,7	55,3	20,0	0,2	0,8	31,0	23,1	5,9	39,0	70,2	29,8
439	P(Cyclo- hexyl) ₃	5	99	37,3	44,8	17,9	4,4	1,3	58,7	11,2	6,6	17,8	80,9	19,1

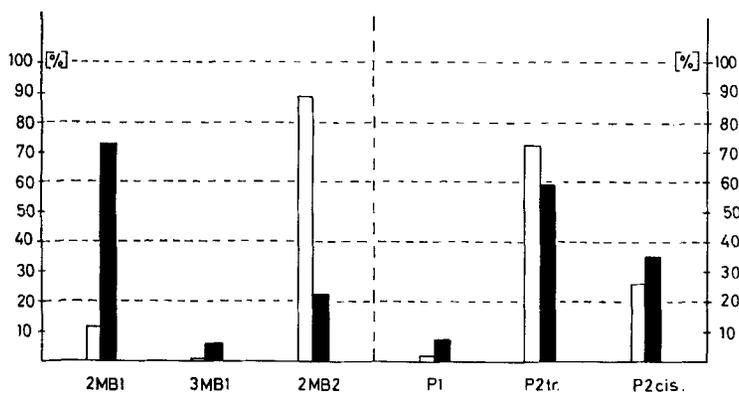
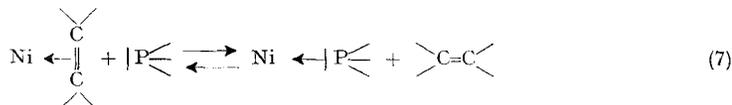


Fig. 3. Relative Zusammensetzung der Doppelbindungsisomeren der C₅-Olefine
Experimentelle Daten: Gefüllte Säulen, Thermodynamische Daten, Leere Säulen:
Reaktionsbedingungen wie in Versuch 439 in Tabelle 4 angegeben

Besonders eindrucksvoll wird die Verknüpfungsart bei der Codimerisation durch Anwesenheit von Phosphinen von unterschiedlichen LEWIS-Base-Stärken [9] beeinflusst. Aus Tabelle 4 geht hervor, dass die Bildung von Methylbuten relativ zu den Pentenen durch die Anwesenheit einer starken LEWIS-Base stark begünstigt wird.

Bemerkenswert ist gleichfalls die durch verschiedene Phosphine ($|P\Leftarrow$) hervorgerufene Beeinflussung der relativen Bereitwilligkeit der Ausgangsolefine ($C=C$) zur Reaktion, die sich in einer Änderung der relativen Produktverteilung der C_4 -, C_5 - und C_6 -Olefine bemerkbar macht, die nicht allein auf die unterschiedlichen Umsatzgrade zurückgeführt werden kann.



Auch dieser Befund lässt sich zwanglos durch die Annahme eines koordinativen Reaktionsmechanismus erklären, indem eine Verdrängungsreaktion, wie in Gleichung (7) angegeben ist, umso leichter verläuft je stärker die LEWIS-Base und je höher das Olefin ist.

5. Diskussion. – a) Die Codimerisation von Äthylen mit Propen verläuft parallel und unabhängig neben der gleichzeitig stattfindenden reinen Dimerisation des Äthylens bzw. des Propens.

b) Bei einer $Al(C_2H_5)Cl_2/1/2 P(n-Bu)_3$ -Konzentration in der Grössenordnung von $2 \cdot 10^{-2}M$ kann die Geschwindigkeit der Codimerisation durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$V_{br} = d(C_2 + C_3)/dt = 1,1 \cdot 10^9 e^{-8000/RT} [(TMCB)NiCl_2] [C_2] [C_3]$$

Einheiten: Mol, l, cal, s und °K.

c) Als Reaktionsprodukt entsteht eine Mischung von C_5 -Olefinen mit normaler und verzweigter Kette. Die relative Produktverteilung lässt sich innerhalb weiter Grenzen durch Änderung der Menge und des Typs der zugesetzten Phosphine variieren. Bei Verwendung einer relativ hohen Konzentration einer starken LEWIS-Base, wie z. B. $P(\text{Cyclohexyl})_3$, sind mehr als 90% der C_5 -Olefine verzweigtkettig.

d) Das Konzentrationsverhältnis $[C_2]/[C_3]$ im Reaktor, das die maximale C_5 -Olefin-Bildung ergibt, hängt von der Art und der Konzentration des verwendeten Phosphins ab. Bei Verwendung einer vorreagierten Mischung der Zusammensetzung $Al(C_2H_5)Cl_2/1/2 P(n-Bu)_3$ wird die maximale C_5 -Olefin-Ausbeute (56% der Reaktionsprodukte) bei einem $[C_2]/[C_3]$ -Verhältnis von 0,15 erreicht.

e) Die Selektivität der Katalysatorsysteme bezüglich der Bildung der primären Reaktionsprodukte stimmt gut überein mit der Annahme eines koordinativen Reaktionsmechanismus, bei dem die Verknüpfung der beiden Monomereinheiten über die Addition eines Alkylrestes (gebildet aus Ni-H und einem Monomeren) an eine durch π -Komplexbindung aktivierte $C=C$ -Doppelbindung stattfindet. Durch die Phosphine werden die Additionsreaktionen, die der Regel von MARKOWNIKOW entsprechen, stark begünstigt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. HALPERN, *An. Rev. Phys. Chemistry* **16**, 103-124 (1965); J. P. COLLMAN, «Transition Metal Chemistry», Vol. 2, Kap. 1, Dekker, New York 1966; G. N. SCHRAUZER, *Angew. Chem.* **75**, 28 (1964).
- [2] G. BIER, *Ref. Makrom. Kolloq.*, Freiburg 1962, *Angew. Chem.* **74**, 255 (1962).
- [3] F. PATAT & H. SINN, *Angew. Chem.* **70**, 496 (1958); F. J. KAROL & W. L. CARRICK, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2654 (1961); P. COSSEE, *J. Catalysis* **3**, 80 (1964); O. T. ONSAGER, Dissertation, T. H. München 1962.
- [4] O. T. ONSAGER *et al.*, Teil I dieser Reihe, *Helv.* **52**, 187 (1969).
- [5] O. T. ONSAGER *et al.*, Teil II und III dieser Reihe, *Helv.* **52**, 196, 215 (1969).
- [6] H. SINN & F. PATAT, *Angew. Chem.* **75**, 805 (1963).
- [7] J. Res. Natl. Bur. Stand. **36**, No. 6 (1946).
- [8] O. T. ONSAGER, unveröffentlicht.
- [9] K. ISSLEIB & J. BRUCHLOS, *Z. anorg. allg. Chemie* **316**, 1 (1962); L. S. MERIWETHER & M. L. FEINE, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4200 (1959).

22. Über die Wirkungsweise löslicher Nickel-/Aluminium-Bimetallkatalysatoren auf der Basis von π -Cyclobutadien-Nickel-(II)-Verbindungen bei der Niederdruck-Oligomerisation von Mono-Olefinen

von **Olav T. Onsager, Hagbarth Wang** und **Ulf Blindheim**

Zentralinstitut für Industrielle Forschung, Oslo 3 - Blindern

(26. IV. 68)

Summary. Mixtures of π -cyclobutadiene-nickeldihalides and LEWIS acids such as $Al(R)_nCl_{3-n}$, $n = 1-2$, represent very active homogeneous catalysts for dimerization of mono-olefins. As active cocatalyst may be used LEWIS bases, in particular compounds containing three-coordinated phosphorous (PR_3). The effect of phosphines with different LEWIS-base-strength on the activity and selectivity of the catalytic system has been investigated. The kinetics of the dimerization-reaction is outlined.

The mechanisms of the olefin-dimerization is best characterized as a «double-*cis*-insertion-reaction». The main catalytic activity is thought to be connected either to free positively charged nickel cations or to bimetallic nickel-aluminium-complexes, depending on the conditions of reaction, in particular the amount and chemical nature of the cocatalyst.

1. Einleitung. - Auf der Grundlage einer MO-theoretischen Behandlung des Cyclobutadiens [1] machten LONGUET-HIGGINS & ORGEL 1956 die Voraussage [2], dass die diradikalische Form des Cyclobutadiens durch Komplexbildung mit Übergangsmetallverbindungen des Typs MeX_2 der Metalle Ni, Pd und Pt stabilisiert werden könnte. Drei Jahre später konnten dann drei Arbeitsgruppen, unabhängig voneinander, die ersten Cyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexe isolieren, nachdem die Existenz solcher Verbindungen als Zwischenstufen verschiedener organischer Reaktionen schon früher vermutet worden war [3]. In der monomeren Form der π -Cyclobutadien $(R)_4$ -Nickeldihalogenide besitzt das Nickel formal eine 16-Elektronenstruktur. Hierdurch findet die Assoziierungstendenz der Verbindungen in Lösung [4], die dimere Molekelgestalt in der kristallisierten Form [5] (röntgenographisch bestimmt) und die Fähigkeit Triphenylphosphin koordinativ zu binden [6], ihre Erklärung.