دراسات حاسوبية للبلمرة والعملية الأوليغوميرية للإيثيلين المحفزة بمعقدات الكروم مع مرتبطات جسرية من النوع $PPh_2(CH_2)_nPPh_2$ و $PPh_2N(CH_3)PPh_2$

[1]نورا بدور

[2]أ.د. محمد عبد الحكيم بدوي

ملخص

تم التحقق من آلية البلمرة والعملية الأوليغوميرية للإيثيلين المحفزة لمعقدات الكروم مع المرتبطات من النوع $P(CH_2)_nP$ و PNP عند المستوى النظرية MN12L/6-31G(d)-SSD في الحالة الغازية وبوجود مذيب التولوين. تشير النتائج الحاسوبية إلى أن الآلية تضم ثلاث مراحل: مرحلة الديمرة (Path A)، والبلمرة الثلاثية (Path B) والبلمرة الرباعية (Path C). وهذا ما يتفق مع الآلية المقترحة حديثاً. وجد في الحالة الغازية أن المرتبطة **L2** ($PPh(CH_2)_2PPh$) تعد الأنشط لعملية البلمرة الرباعية بنحو 4.0 kcal/mol و9.4 kcal/mol مقارنة بالمرتبطتين **L1** ($PPh(CH_2)PPH$) و**L3** ($PPhN(CH_3)PPh$) على الترتيب، وفي حالة وجود التولوين كمذيب، تصبح حواجز الطاقة الحرة الكلية للبلمرة الثلاثية والرباعية أخفض مقارنة بالحالة الغازية، ولكن تبقى المرتبطة **L2** أنشط من **L1** و**L3**. وهكذا فإن وجود الجسر $-(CH_2)_2-$ في المرتبطة **L2** أبدى تأثيراً واضحاً في انتقائية التفاعل. تتفق نتائجنا مع الملاحظات التجريبية والنظرية.

الكلمات المفتاحية: معقد الكروم، مرتبطات من النوع PNP، العملية الأوليغوميرية، حاجز الطاقة الحرة.

[1] طالبة دراسات عليا)دكتوراه في الكيمياء الفيزيائية(، قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة اللاذقية ، اللاذقية – سوريا

[2] أستاذ في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة اللاذقية، اللاذقية، سوريا

Computational studies of the Cr-catalyzed polymerization and oligomerization of ethylene with $PPh_2(CH_2)_nPPh2$ and $PPh_2N(CH_3)PPh_2$ bridge ligands.

[1] **Noura Baddour**

[2] **Mohammad Abdul Hakim Badawi**

Abstract

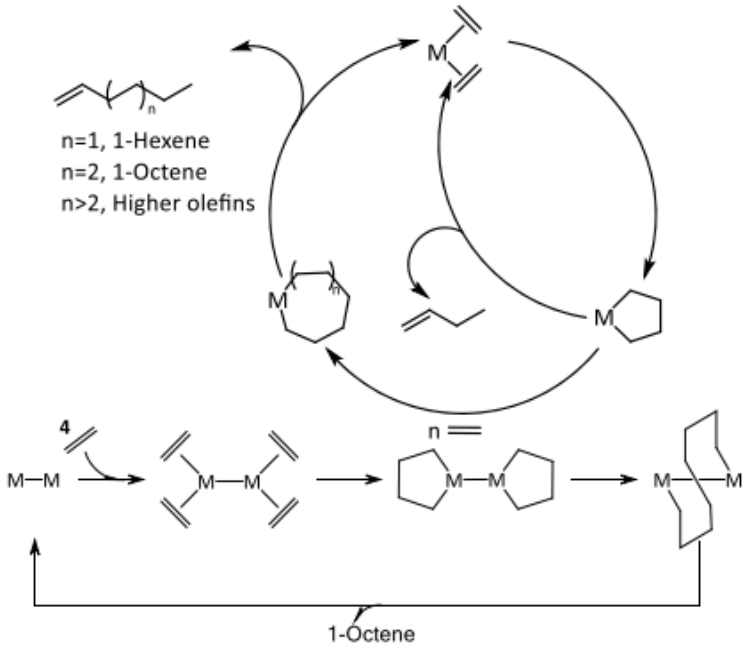
The chromium-catalyzed polymerization and oligomerization mechanism of ethylene with $P(CH_2)_nP$ and PNP-type ligands were investigated at the level of theory MN12L/6-31G(d)-SSD in the gas phase and in the presence of toluene solvent. Computational results indicate that the mechanism comprises three steps: dimerization (Path A), trimerization (Path B), and tetramerization (Path C). This is consistent with the recently proposed mechanism. In the gas phase, the $PPh(CH_2)_2PPh$(**L2**) ligand was found to be the most active for tetramerization by about 4.0 kcal/mol and 9.4 kcal/mol, compared to $PPh(CH_2)PPH$(**L1**) and $PPhN(CH_3)PPh$(**L3**), respectively. In the presence of toluene as the solvent, the total free energy barriers for trimerization and trimerization became lower compared to the gas phase, but the **L2** ligand remained more active than **L1** and **L3** for both paths B and C. Thus, the presence of the $-(CH_2)_2-$ bridge in the ligand **L2** clearly influences the selectivity of the reaction. Our results are consistent with both experimental and theoretical observations.

Keywords: Chrome–complex, PNP–type ligands, oligomerization, free energy barrier.

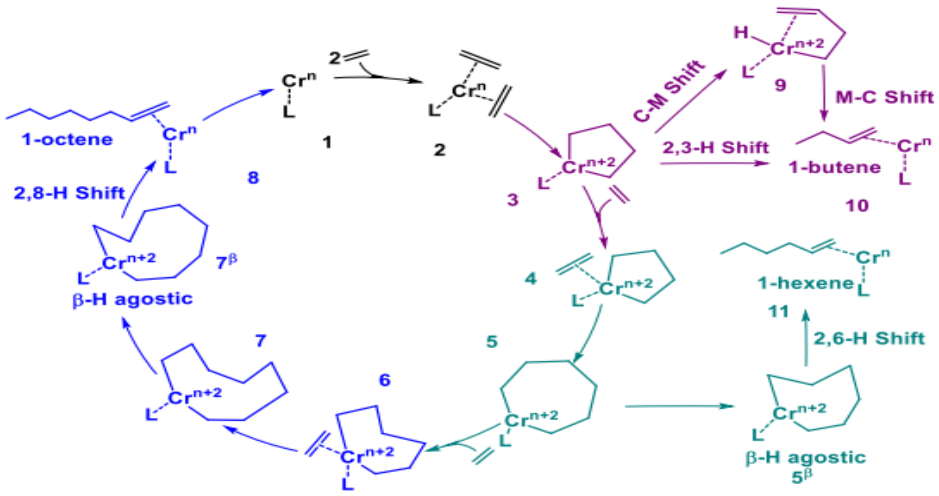
[1] PhD in Physical Chemistry, Faculty of Science, Lattakia University, Lattakia, Syrian Arab.
[2] Prof. Dr. in Department of Chemistry, Faculty of Science, Lattakia University, Lattakia, Syrian Arab Republic.

مقدمة:

تمثل الأوليفينات ألفا الخطية القصيرة السلسلة (LAOs) المصطنعة بوساطة العملية الأوليغوميرية للإيثيلين مركبات وسطية الأكثر فائدة لتصنيع البوليمرات المشتركة، والمنظفات، والملدنات الكحولية، ومواد التشحيم الاصطناعية، إلخ [6–1]، ومن ضمن هذه الأوليفينات، يمثل 1–هكسن و 1–أوكتن مواد إضافة ذات قيمة عالية لإنتاج البولي إيثيلين، مثل البولي إيثيلين الخطي (ذات تفرعات قصيرة ومرونة عالية(منخفض الكثافة، والبولي إيثيلين عالي الكثافة (سلاسل طويلة متفرعة قليلة(، لتحسين خصائصها، كمقاومة التكسير [10–7]. أدى الطلب المتزايد على 1–هكسن و 1–أوكتن إلى التحسين السريع للمحفزات من أجل العمليات الأوليغوميرية الانتقائية المستندة على التيتانيوم، والتاليوم، وخاصة الكروم [12–11]. دُرست االبلمرة الثلاثية والرباعية الانتقائية للإيثيلين عبر الحالات الوسطية المعدنية التي تتضمن تكوين حلقة معدنية، وإدخال إيثيلين، وازاحة ذرة الهيدروجين β–H من قبل Manyik (المخطط 1)، ثم عُدّلت من قبل Briggs، ودعمها Bercaw في تجاربه [15–13] (المخطط 2)؛ إذ تبدأ هذه الآلية باستناد جزيئين إيثيلين



المخطط 1: المسار الحلقي المعدني لآليتي البلمرة الرباعية أحادية النواة، والبلمرة الرباعية ثنائية النوى للإيثيلين.



المخطط 2. الآلية المفصلة للدورة الحفزية الحلقية المعدنية للبلمرة الثلاثية والرباعية للإيثيلين؛ حيث يشير الرمز C–M shift أو M–C Shift إلى ازاحة الهيدروجين من ذرة الكربون إلى المعدن أو بالعكس.

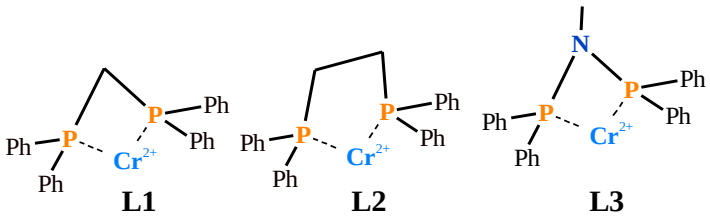
على المركز المعدني في الخطوة الأولى، ثم تتحلق جزيئات الإيثيلين المؤكسدة لتشكل حلقي البنتان المعدني كمركب وسطي. يؤدي التساند، وإدراج جزيء إيثيلين ثالث إلى تشكيل حلقة الهيبتان المعدنية. يمكن الحصول على 1−hexene من خلال الإزالة التدريجية لـ H−H (بمسار من خطوتين) أو التخلص المباشر من β−H (بمسار من خطوة واحدة). يؤدي إدخال الإيثيلين الرابع في حلقة الهيبتان المعدنية متبوعاً بالإزالة. يتم تحديد الانتقائية للأوليفينات ألفا الخاصة من خلال الثبات النسبي (ما إذا كانت الحلقات المعدنية تنمو عن طريق إدخال مزيد من الإيثيلين أو التفكك من خلال إزالة β−H) للحلقات المعدنية كحالات وسطية، خاصةً حلقة الهيبتان المعدنية. تم افتراض إمكانية بديلة أخرى للبلمرة الرباعية تتضمن حالة وسطية ثنائية النواة، ولكن لا تتمتع هذه الآلية الثنائية النواة حتى الآن بدعم قوي [17,16,15,8]. يحصل في هذه الآلية استناد مركزان معدنيان مع جزيئات الإيثيلين لتشكيل حلقتين بنتان معدنية، ثم تقترن بعد ذلك لتشكيل حلقة ثنائية معدنية مكونة من عشرة ذرات، ثم ترجع لتشكل 1−octene، وبذلك تجنب تشكل حلقي الهبتان المعدني كمركب وسطي. يتطلب المزيد من الأدلة المباشرة للتحقق من سلوك المكونات ثنائية النواة [18].

إن معظم المحفزات التي تم تحسينها لهذا التفاعل تستند على الكروم، وعلى الرغم من أن المحفزات التي تحتوي على التيتانيوم يمكن أيضاً أن تكون فعالة للغاية [8]. كما أن معظم المحفزات تؤدي بشكل انتقائي إلى تشكل 1−هكسن (بلمرة ثلاثية(، في حين أن عدداً أقل بكثير من الجمل قادرة أيضاً على إنتاج 1−أوكتن (بلمرة رباعية) بشكل انتقائي [19−23]. على الرغم من أن المحفزات التي تحول الإيثيلين إلى 1−هكسن أصبحت الآن شائعة جداً، إلا أن عدداً من الجمل القادرة على تعزيز عملية البلمرة الرباعية بصورة أقل بكثير [1]، ومن بين هذه الجمل، يعد المحفز المساعد ميتيل ألومين أوكسان (MAO)، والمرتبطات ثنائية الفوسفينامين ($R_2PNR'PR_2$))التي يرمز إليها PNP اختصاراً(المستندة على الكروم، والتي تم تقديمها، وتسويقها من قبل شركة Sasol [19]، أكثر الجمل نجاحاً وأكثرها دراسة أيضاً. إن أحد الجوانب الملحوظة لهذا الجملة هو القدرة على ضبط الانتقائية النسبية لـ 1−هكسن إلى 1−أوكتن من خلال متبادلات المرتبطة [24−26].

على الرغم من إحراز تقدم في فهم آلية هذا المحفز، لا تزال هناك العديد من الأسئلة الرئيسية، وهي حالات الأكسدة الأساسية للمحفز النشط غير معروفة على وجه اليقين، مع احتمال انتقال الدورة الموضحة في المخطط 1 بين كل من الحالات الوسطية Cr^{I}−Cr^{III} أو Cr^{II}−Cr^{IV}، وتعد العوامل التي تتحكم في انتقائية 1−هكسن مقابل 1−أوكتن ليست مفهومة جيداً أو لماذا ينتج هذا المحفز أيضاً 1−

أوكتن، في حين أن معظم الجمل تنتج 1–هكسن فقط. تم مؤخراً من أجل الإجابة على هذه الأسئلة التحقق تجريبياً ونظرياً بصورة مفصلة للجملة [42–27].

يمكن من حيث المبدأ أن تساعد الدراسة النظرية لهذا التفاعل في الإجابة على بعض هذه الأسئلة، ومع ذلك تظهر التعقيدات من احتمالية حدوث تغيرات في الحالة السبينية خلال التفاعل [29، 42–34]، وصعوبة حساب طاقات الجمل المعدنية الانتقالية بدقة. لقد ثبت أن الكروم على وجه الخصوص معدن صعب للغاية في بعض الحالات، بسبب إمكانية وجود طابع متعدد السبين [44,43]، بحيث لا يمكن افتراض دقة طرائق تابعية الكثافة الشائعة (DFT). ركزت الدراسة النظرية الوحيدة لهذه الجملة حتى الآن على دور المركب MAO في التفاعل، وتضمنت التحقق من صحة طرائق DFT [45]؛ إذ ركزت هذه الدراسات الدقيقة على انقسام طاقة الحالة السبينية، على الرغم من عدم إجراء حسابات عالية المستوى على Cr، تم إجراء دراسة معيارية شاملة للغاية من قبل Liu وزملاؤه على نموذج لمحفز غير متجانس Cr/Silica من أجل عملية البلمرة الثلاثية للأسيتيلين، وركزت هذه الدراسة مرة أخرى على تحديد طرائق الـ DFT التي تصف بدقة فجوات طاقة الحالة السبينية لمعقدات Cr^{II} [37,36]، ثم شملت الدراسة النظرية بعد ذلك العملية الأوليغوميرية للإيتلين بوجود نماذج من المحفزات Cr/PNP و Cr/2,2'–Dipicolylamin [42,40]. على الرغم من أن المحفزات الذي تمت دراستها تحمل بعض أوجه التشابه، إلا أنه غير واضح كيف يمكن تعميم دراسة Liu، ونظراً لحالة عدم اليقين في حالة الأكسدة للجملة Cr/PNP، فيجب تحديد طريقة نستطيع من خلالها حساب الطاقات النسبية للحالات السبينية بشكل مناسب عبر مجموعة من حالات الأكسدة (Cr^{I}–Cr^{IV})، وفي الوقت نفسه حساب طاقات التفاعل على امتداد الدورة الحفزية)سطوح الطاقة الكامنة(بشكل مقبول. في الآونة الأخيرة وجدVenderbosch وزملاؤه [46] من خلال دراسته لآلية العملية الأوليغوميرية للإثيلين المحفزة بمعقدات الكروم مع مرتبطات متنوعة من النوع PNP أن الحالات السبينة الرباعية لمعظم المكونات على امتداد الدورة الحفزية تعد الأكثر استقرارا من الحالات السبينية الثلاثية والخماسية، وهذا يتوافق مع معظم الدراسات النظرية السابقة [45–40]. سنهتم في هذا البحث بالتحقق من آلية بلمرة الإيثيلين بمعقدات الكروم مع المرتبطات المبينة في الشكل 1 من النوع PNP و $P(CH_2)_nP$ بالنسبة إلى الحالات السبينية الرباعية والسداسية السائدة:



الشكل 1: معقدات الكروم مع مرتبطات متنوعة من النوع $P(CH_2)_nP$ و PNP.

2. أهداف البحث وأهميته:

تتلخص أهداف البحث بالنقاط الآتية:

1. التحقق من آلية بلمرة الإيثيلين المحفزة بمعقدات الكروم مع مرتبطات من النوع $P(CH_2)_nP$ و PNP باستخدام نظرية تابعية الكثافة (DFT) تبعا للآلية المبينة في المخطط 2.
2. تحديد المسار السائد تبعاً لحواجز الطاقة العائدة إلى نزع الهيدروجينβ-.
3. دور مذيب التولوين وتأثيره في الخصائص الترموديناميكية والحركية لعملية بلمرة الإيثيلين.

تُعد معقدات الكروم من أكثر المركبات العضوية المعدنية دراسةً خلال العقود الأخيرة في تطبيقات بلمرة المحفزة الإيثيلين. توفر هذه المحفزات العضوية المعدنية مزايا فريدة وفرصاً مميزة لتخصيص بنية، وتركيب، وآلية البوليمرات المُصنّعة من خلال البلمرة المحفزة، ولا تزال تحظى باهتمام واسع في كل من الأوساط الأكاديمية والصناعية. أثبت واقعياً أن طرائقDFT تمثل وسيلة قوية لتحسين كفاءة العمليات الحفزية المختلفة وفهمها، بما في ذلك الحفز المتجانس وغير المتجانس.

3. طرائق البحث ومواده:

حددت البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية باستخدام إحدى وظائف نظرية تابعية الكثافة (DFT)، بدقة الوظيفة MN12L [47] مع مجموعتي أساس 6-31G(d) من أجل العناصر الرئيسة، وSDD من أجل ذرة الكروم كما هو معتمد في برنامج Gaussian 06 [48]. استخدمت طريقة الاستقطاب المستمر (PCM) [49] لتحسين طاقة البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية بوجود التولوين كمذيب باستخدام الوظيفة نفسها ولكن مع مجموعتي الأساس 6-311+G(d)/SDD. حسبت تغيرات طاقة جيبس الحرة (ΔG) وطاقة التنشيط الحرة $(E^{\#})$ تبعاً للعلاقات الآتية:

$$\Delta G = \sum_{\text{Products}} (E_e - G_{\text{corr}}) - \sum_{\text{reactants}} (E_e - G_{\text{corr}})$$

$$E^{\#} = \Delta G_{\text{TS}} - \Delta G_{\text{intermedeat}}$$

حيث تمثل كل من E_e و G_{corr}، الطاقة الكلية)أو الإلكترونية الكلية(للمركب وطاقة جيبس الحرة المصححة على الترتيب، أما ΔG_{TS} و $\Delta G_{\text{intermedeat}}$، فتمثل تغير طاقة جيبس الحرة للمرحلة المحددة لسرعة التفاعل وللحالة الوسطية التي تقع قبل هذه المرحلة بالنسبة للمسار A أو B أو C، وتمثل يشير $E^{\#}$ طاقة التنشيط الحرة الموافقة للمسارات الثلاثة. تجدر الإشارة هنا إلى أن ΔG يمثل مقداراً ترموديناميكياً، في حين أن $E^{\#}$ تمثل مقداراً حركياً، ويعبر عن حاجز الطاقة الحرة كمقدار ترموديناميكي يساوي أعلى قيمة لـ ΔG الموافقة للحالة الانتقالية (TS) ذات الصلة بالمرحلة المحددة لسرعة التفاعل على امتداد المسار المدروس.

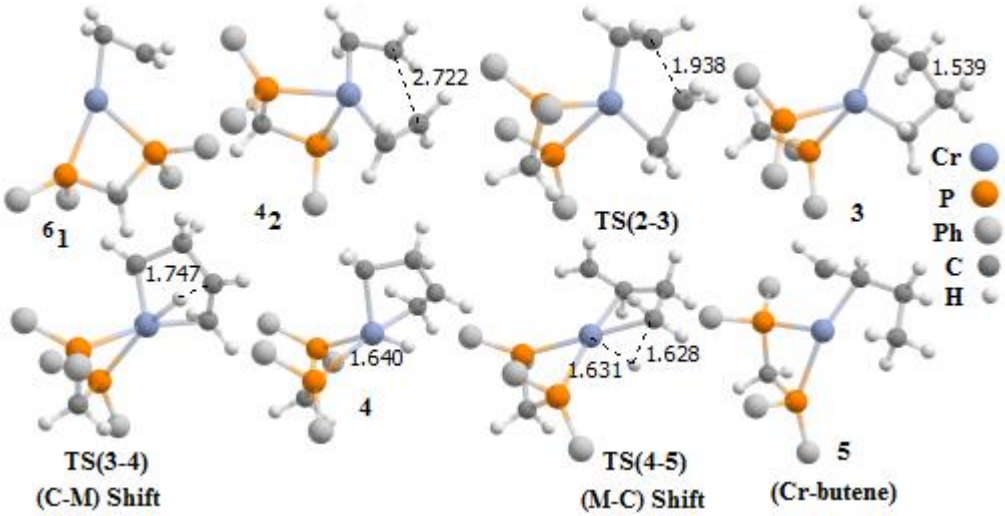
4. النتائج والمناقشة:

1.4 تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة لمرحلتي بدء واستمرار السلسلة الخطية.

1.1.4 آلية بدء السلسلة ومرحلة الديمرة (Path A).

كما هو واضح من المخطط 2 تبدأ آلية بلمرة الإيثيلين باستناد الإيثيلين إلى المعقد الوسطي **1** لتشكل الحلقة المعدنية **3** عبر الحالة الانتقالية **TS(2-3)**انظر الشكل 2 والمخطط (2. يلي هذه المرحلة تشكل ناتج الديمرة مع معقد الكروم **5**) Cr-butene))المعقد 10 في المخطط (2 عبر الحالة الانتقالية **TS(4-5)**ازاحة الهيدروجينβ- من الذرة المعدنية M إلى ذرة الكربون (C المشار إليها في المخطط 2 بالرمز (Shift (M-C. يحصل قبل هذه المرحلة تشكل الحالة الوسطية **4** عبر الحالة الانتقالية **TS(3-4)**أو (Shift (C-M. يوضح الشكل 2 تغيرات طاقة جيبس الحرة على امتداد احداثية التفاعل بالنسبة إلى معقدات النيكل مع المرتبطات الثلاث المدروسة. يمثل الجدول 1 بعض مميزات الحالات الانتقالية لمرحلتي بدء السلسلة والديمرة. نلاحظ من الشكل 2 أن طول الرابطة C – C في الحالة الانتقالية **TS(2-3)**أو (C-M Shift) المؤدية إلى تشكل المعقد الحلقي **3** تبلغ نحو 1.938 Å، وهي تقع ضمن القيمة المحسوبية من قبل (1.94-1.93 Å) [50] Cheong) لمعقد الكروم para-methoxyaryl Cr-PNP catalyst.

يشير الشكل 3 إلى أن طاقة جيبس الحرة للمعقد **1** في حالته السبينية السداسية (**^{6}1**) أخفض بنحو 1.9 ، و2.8، و3.3 بواحدة kcal/mol مقارنة بحالته الرباعية (**^{4}1**) في حالة المرتبطات **L1**، و**L2**، و**L3** على الترتيب. فضلاً عن ذلك، تصبح طاقة جيبس الحرة للمعقد **^{4}2** أخفض بنحو 3.5، و0.6، و3.4 (kcal/mol) مع المرتبطات **L1**، و**L2**، و**L3**



الشكل 2: البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية لمرحلة بدء السلسلة والديمرة المحفزة بوساطة معقدات الكروم مع المرتبطة 1L المحددة باستخدام الطريقة ML12N/6-31G(d)-SDD. تعد جميع المكونات كاتيونية.

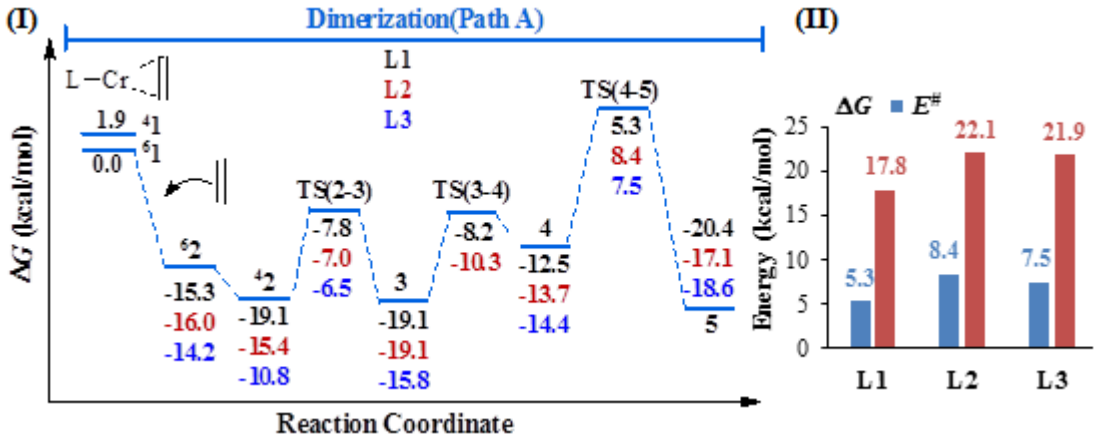
الجدول 1. أطوال الروابط (Å) والتواترات العقدية (cm^{-1}) للحالات الانتقالية ذات الصلة بتشكل الرابطة TS] C – C(2-3)] والمرحلة C-M Shift ومن أجل جميع المرتبطات المدروسة لمرحلتي بدء السلسلة والديمرة.

transition states	L1	L2	L3
TS(2-3) (imag. freq.)[a]	**290.4i**	**239.0i**	**282.3i**
C – C	1.938	1.903	1.934
Cr – C	2.012	2.006	2.003
C-M Shift (imag. freq.)	**664.5i**	**679.0i**	**669.9i**
Cr – H	1.669	1.672	1.666

C – H	1.747	1.749	1.760

[a] **imag. freq. = imagine frequency.**

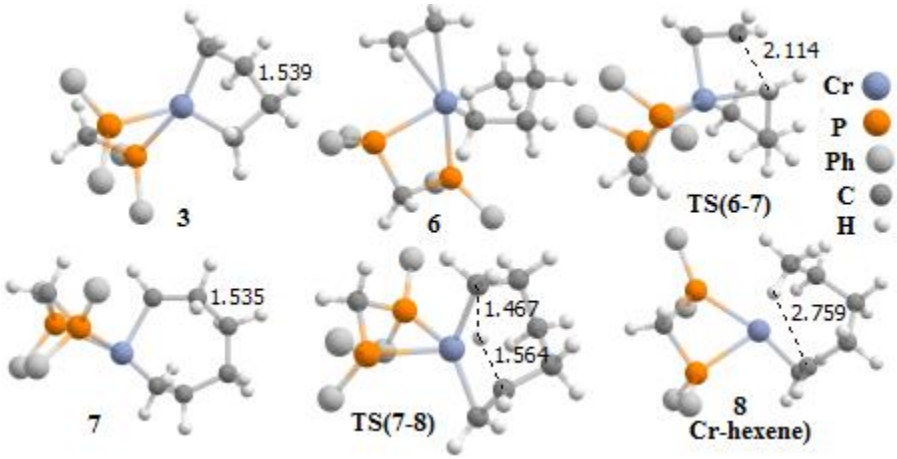
على الترتيب، كما أن المرتبطة **L1** تقدم حاجز طاقة حرة للحالة الانتقالية **TS(4–5)** (5.3 kcal/mol) ذات الصلة بالمرحلة المحددة لسرعة (RDS) لمرحلة تشكل butene–1 (الديمرة) بنحو 3.0 kcal/mol، و2.2 kcal/mol، وكذلك الأمر من حيث طاقة التنشيط بنحو 4.3 kcal/mol، و4.1 kcal/mol مقارنة بالمرتبطتين **L2** و **L3** على الترتيب.



الشكل 3. (I) مخطط تغيرات طاقة جيبس الحرة على امتداد مرحلة الديمرة المحفزة بمعقدات الكروم مع المرتبطات الثلاثة المدروسة المحسوبة عند المستوى النظري MN12L/6–31G(d)/SDD في الحالة الغازية؛ (II) مخطط تغيرات حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط الحرة ($E^{\#}$) للمرحلة المحددة لسرعة البلمرة الثلاثية.

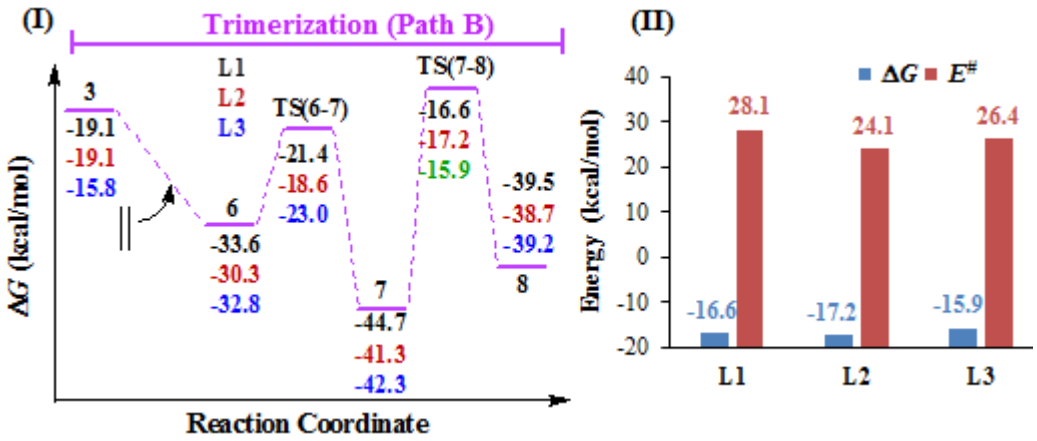
2.1.4 آلية البلمرة الثلاثية (Trimerization) Path B)

تبدأ البلمرة الثلاثية باستناد الإيثيلين الثالث إلى المعقد **3** المؤدي إلى تشكل الحالة الوسطية **6** (المركب 4 في المخطط 2). يوضح الشكل 4 البنى الهندسية لمكونات المسار B.



الشكل 4: البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية لمرحلة البلمرة الثلاثية (Path B) المحفزة بوساطة معقدات الكروم مع المرتبطة 1L المحددة باستخدام الطريقة ML12N/6−31G(d)−SDD. تعد جميع المكونات كاتيونية.

نلاحظ من الشكل 4 أن المسافة الفاصلة C – C في الحالة **TS(6−7)** تبلغ نحو 2.114 Å وهي قريبة للحالة الانتقالية **TS(2−3)** المؤدية لتشكل الرابطة C – C في مرحلة الديمرة. تجدر الإشارة هنا إلى أن الحالة الانتقالية **TS(7−8)** تمثل مرحلة الازاحة 2,6−H Shift الموضحة في المخطط 2 المؤدية إلى ناتج البلمرة الثلاثية المعقد **8**)المعقد 11 في المخطط (2. يوضح الشكل 5 مخطط تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد مرحلة البلمرة الثلاثية (Path B) مع مخطط حواجز الطاقة وطاقة التنشيط للمرحلة المحددة لسرعة البلمرة الثلاثية.



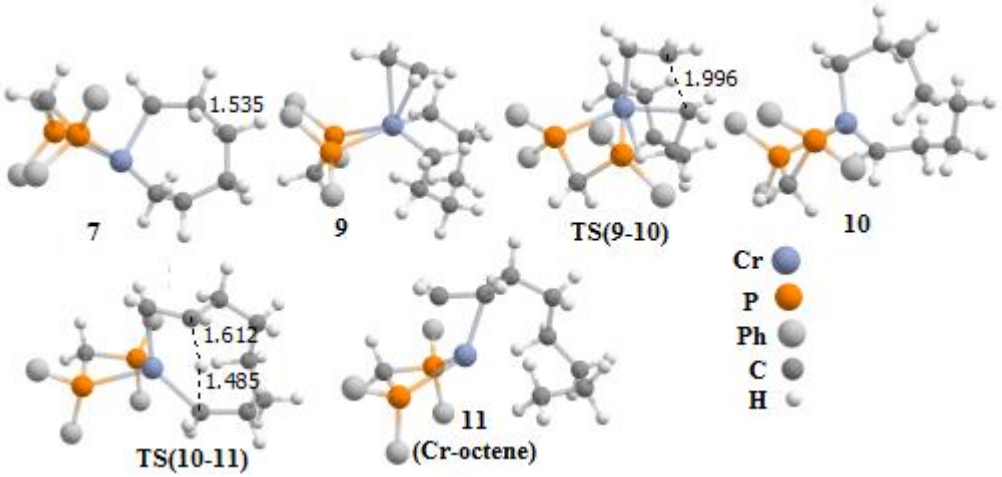
الشكل 5. (I) مخطط تغيرات طاقة جيبس الحرة على امتداد مرحلة البلمرة الثلاثية المحفزة بمعقدات الكروم مع المرتبطات الثلاثة المدروسة المحسوبة عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)/SDD في الحالة الغازية؛ (II) مخطط تغيرات حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط الحرة ($E^{\#}$) للمرحلة المحددة لسرعة البلمرة الثلاثية.

تشير النتائج الحاسوبية الموضحة في الشكل 5 إلى أن المرتبطة **L2** تقدم حاجز طاقة حرة أخفض بنحو 0.6 kcal/mol و1.3 kcal/mol مقارنة بالمرتبطتين **L1** و**L3** على الترتيب، وكذلك الأمر بالنسبة إلى طاقة التنشيط ($E^{\#}_{L2}$ = 24.1 kcal/mol). درس تفاعل بلمرة الإيثيلين المحفزة بمعقدات الكروم مع المرتبطة من النوع PNP في عدة أبحاث بآليات مختلفة [5]، [39-37] وعلى الرغم من وجود أوجه التشابه مع الآلية المقترحة في البحث [50])المخطط (2، تم الحصول على نتائج مختلفة بسبب الاختلاف في طرائق حساب حواجز الطاقة الحرة.

2.1.4 آلية البلمرة الرباعية (Tetramerization) (Path C

تبدأ مرحلة البلمرة الرباعية بدءً من تشكل المعقد **7** المؤدي إلى تشكل الحالة الوسطية **9**)المركب 4 في المخطط (2 بعد استناد الإيثيلين إليه. يوضح الشكل 6 البنى الهندسية لمكونات هذا المسار، في حين يوضح الشكل 8 تغيرات طاقات جيبس الحرة المحسوبة عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)/SDD في الحالة الغازية للمسار C، مع مخطط حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط الموافقة للمرتبطات الثلاثة المدروسة. يشير الشكل 6 إلى أن طول المسافة الفاصلة (C – C) 1.996 Å في

الحالة **TS(9–10)** تقع ضمن المراتب في الديمرة والبلمرة الثلاثية 1.938 Å) و(2.114 Å، على الترتيب.

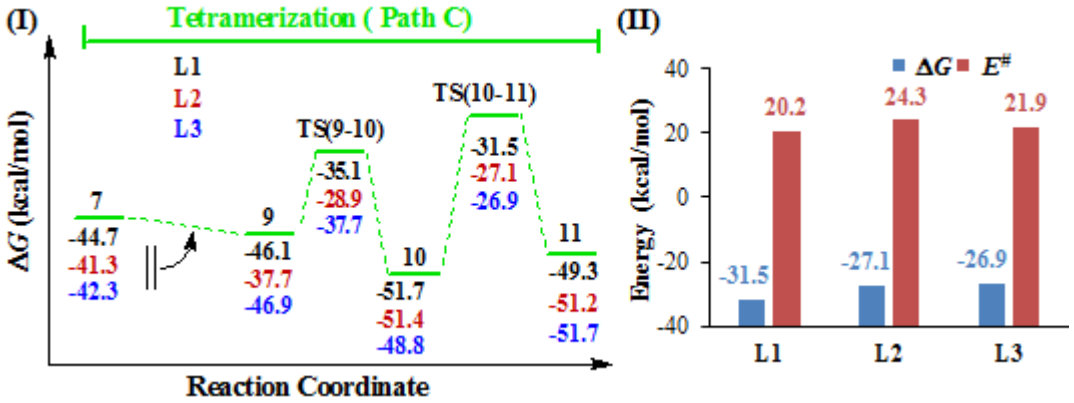


الشكل 6: البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية لمرحلة البلمرة الرباعية (Path C) المحفزة بوساطة معقدات الكروم مع المرتبطة 1L المحددة باستخدام الطريقة ML12N/6–31G(d)– SDD. تعد جميع المكونات كاتيونية.

تمثل الحالة **TS(10–11)** المؤدية إلى المعقد Cr–octane) **11**) عملية إزاحة الهيدروجين 2–8 H shift– المؤدية إلى المعقد 8 في المخطط 2. نجد من الشكل 7 أن أخفض حاجز طاقة حرة (– 31.5 kcal/mol) وأخفض طاقة تنشيط (20.2 kcal/mol) تعزى إلى المرتبطة **L1**، وبذلك تعد هذه المرتبطة الأكثر نشاطاً لعملية البلمرة الثلاثية. من الجدير بالذكر إلى أن عمليتي البلمرة الثلاثية والرباعية تواجهان حاجزين طاقة مرتبطين بتشكل الرابطة C – C وبعملية إزاحة الهيدروجين. وبذلك يمكن حساب حاجز الطاقة الحرة الكلي لكلا المسارين من العلاقتين الآتيتين)من أجل المرتبطة **L1**) [51]:

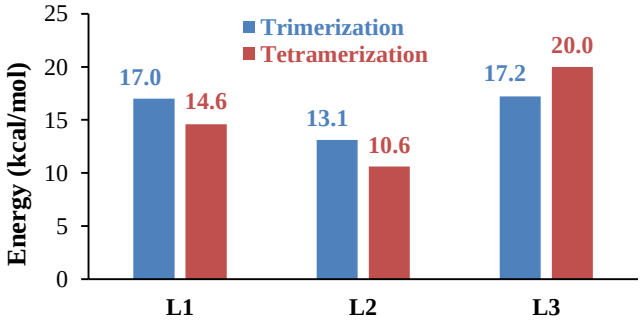
For Trimerization (with **L1**): $\Delta G_{\mathrm{TS(7\text{-}8)}} - \Delta G_{\mathrm{compoud6}} = 17.0$ kcal/mol

For Tetramerization (with **L1**): $\Delta G_{\mathrm{TS(10\text{-}11)}} - \Delta G_{\mathrm{compoud9}} = 14.6$ kcal/mol



الشكل 7. (I) مخطط تغيرات طاقة جيبس الحرة على امتداد مرحلة البلمرة الرباعية المحفزة بمعقدات الكروم مع المرتبطات الثلاثة المدروسة المحسوبة عند المستوى النظري MN12L/6-31G(d)/SDD في الحالة الغازية؛ (II) مخطط تغيرات حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط الحرة ($E^{\#}$) للمرحلة المحددة لسرعة البلمرة الرباعية.

يوضح الشكل 8 مخطط حواجز الطاقة الكلية من أجل جميع المرتبطات المدروسة. كما هو واضح من الشكل 8 أن المرتبطة **L1** تنشط عملية البلمرة الرباعية بحاجز طاقة حرة أخفض بنحو 2.4 kcal/mol مقارنة بالبلمرة الثلاثية، وتبدي المرتبطة **L2** السلوك نفسه ولكن بفارق قدره 2.5 kcal/mol، إلا أنها أنشط من **L1** و**L3** اتجاه البلمرة الرباعية بنحو 4.0 kcal/mol و9.4 kcal/mol على الترتيب.

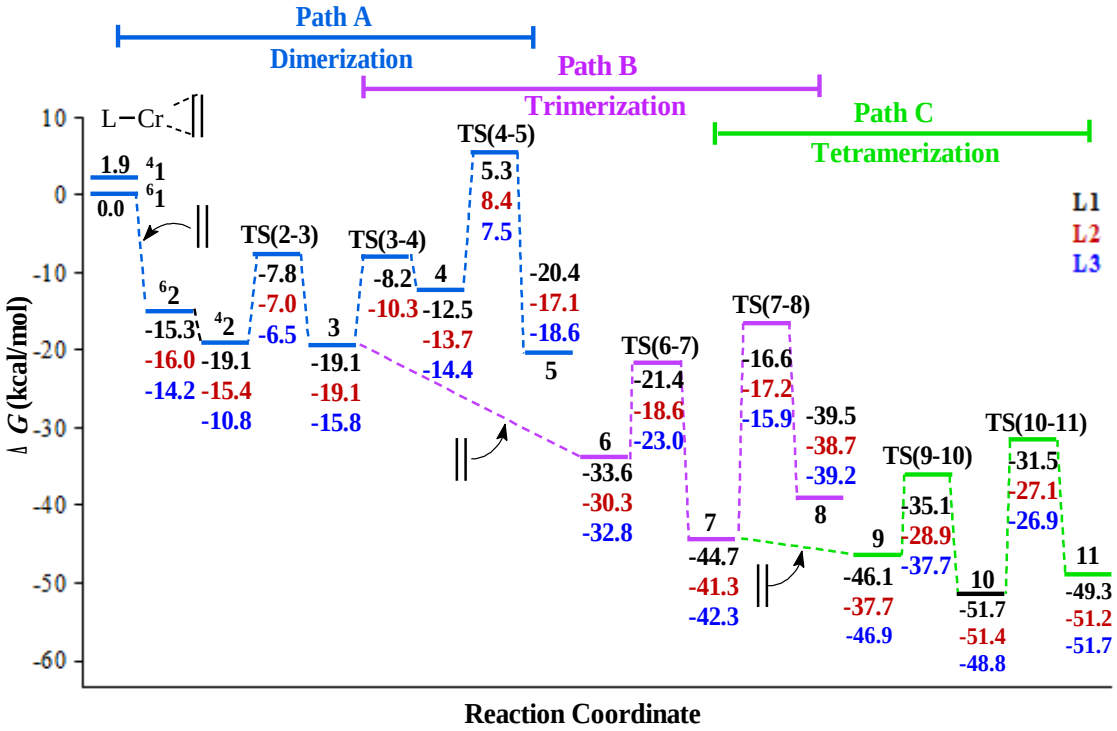


الشكل 8. مخطط تغير حواجز الطاقة الحرة الكلية الموافقة لعمليتي البلمرة الثلاثية (Trimerization) والرباعية (Tetramerization) مع تغير المرتبطة المحسوبية في الحالة الغازية.

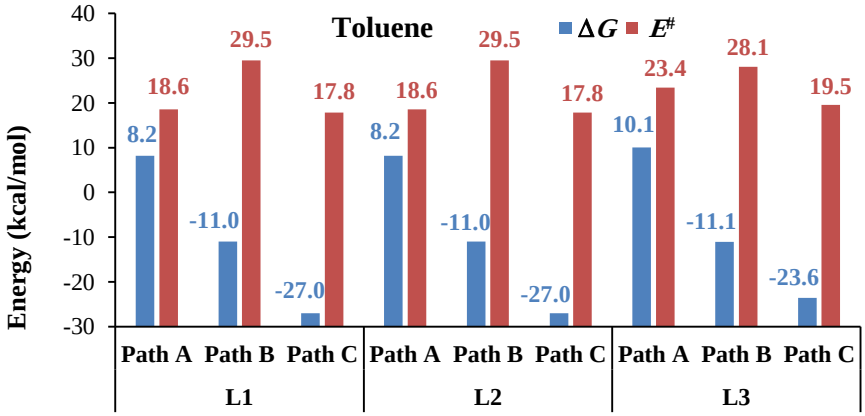
أما المرتبطة **L3**، فتسلك سلوك مغاير للمرتبطتين **L1**و**L2**، فهي تعد مناسبة لعملية البلمرة الثلاثية مع حاجز طاقة حرة أخفض بنحو 2.8 kcal/mol مقارنة بالبلمرة الرباعية. تجـدر الإشارة هنا إلى أن الباحـثAlam وزمـلاؤه [52] قام بدراسة آلية بلمرة الإيثيلين باستخدام معقدات الكروم مع مرتبطات متنوعة من النوع $Ph_2PN(cyclopentyl)PPhR$، الشبيهة بالمرتبطة المدروسة $Ph_2N(CH_3)PPh_2$ **L3**)) ووجد أن بعض المرتبطات مناسبة لعملية البلمرة الرباعية، والأخرى مناسبة لعملية البلمرة الثلاثية، ومع ذلك عند مقارنة نتائجنا العائدة للمرتبطة **L3** مع نتائج Venderbosch [46] نلاحظ وجود تطابق جيد، فمثلاً إن طاقة جيبس الحرة لتشكل الحالة الوسطية ^{4}**2** المحسوبية من قبل Venderbosch تبلغ نحو −14.4 kcal/mol بفرض أن نقطة بدء الحساب تمثل الحالة $^{1}6$، وهذه القيمة قريبة من القيمة المحسوبية لتشكل الحالة الوسطية نفسها في هذا البحث البالغة −10.8 kcal/mol بالنسبة إلى المرتبطة **L3**)انظر الشكل (3، وعلى الرغم من الاختلاف في نقطة بدء الحساب، إلا أن نتائج دراستنا الحالية والسابقة [46] تشير إلى أن هذه المحفزات مع المرتبطات من النوع PNP تعد ملائمة للبلمرة الرباعية أو لتشكل 1−octene، وبذلك تبدي طبيعة المرتبطة تأثيراً واضحاً على انتقائية التفاعل. يوضح الشكل 9 المخطط العام لعملية بلمرة الإيثيلين الذي يضم المسارات الثلاثة المدروسة سابقاً.

2.1.4 تصحيح الطاقة بوجود مذيب التولوين

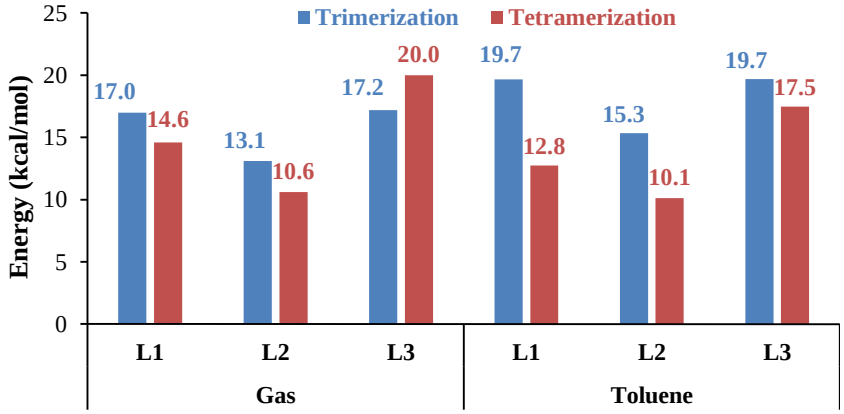
يعد التولوين من أكثر المذيبات المستخدمة في البلمرة والعملية الأوليغوميرية للإيثيلين. سنناقش في هذه الفقرة تأثير مذيب التولوين في الخصائص الترموديناميكية والحركية للمسارات الثلاثية المدروسة سابقاً. إن جميع الحسابات تعزى إلى تصحيح البنى المستقرة عند المستوى النظري MN12L/6−311+G(d)/SSD باستخدام الطريقة PCM مع مذيب التولوين. تشير النتائج الحاسوبية إلى أن ΔG لتشكل المكوّن ^{6}**1**)نقطة بدء الحساب(بوجود مذيب التولوين في حالة وجود المرتبطة **L1** تصبح أعلى مما هي للمكوّن ^{4}**1** بنحو 1.4 kcal/mol خلافاً مما هو عليه في الحالة الغازية، أما بالنسبة للمرتبطتين **L2** و**L3** فيكون العكس كما في الحالة الغازية؛ أي أن قيمة ΔG للمكون ^{6}**1** أخفض مما هي للمكون ^{4}**1** بنحو 0.1 kcal/mol و0.5 kcal/mol بوجود المذيب، على الترتيب.



الشكل 9. تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد المسارات الثلاثة لبلمرة الإيثلين المحفزة بمعقدات الكروم مع مرتبطات متنوعة المحسوبة عند المستوى النظري MN12L/6−31G(d)/SDD في الحالة الغازية.



الشكل 10. (l) مخطط تغيرات حواجز الطاقة الحرة وطاقات التنشيط الحرة ($E^{\#}$) للمرحلة المحددة لسرعة للمسارات الثلاثة عند المستوى النظري MN12L/6−31G(d)/SDDبوجود مذيب التولوين.



الشكل 11. مخطط تغير حواجز الطاقة الحرة الكلية الموافقة للمسارين (Trimerization B) و C (Tetramerization)) تبعا للمرتبطات الثلاثة المدروسة في الحالة الغازية وبوجود التولوين.

سنعتمد في هذه الحالة على حساب حواجز الطاقة وطاقات التنشيط كما في الحالة الغازية باستثناء المرتبطة **L1**؛ حيث يمثل المكون **^{4}1** كنقطة لبدء الحساب. يوضح الشكل 10 نتائج حساب حواجز الطاقة وطاقات التنشيط الموافقة للمسارات الثلاثية في الحالة الغازية، في حين يبين الشكل 11 مخطط تغيرات حواجز الطاقة الحرة الكلية مع تغير المرتبطات المدروسة للمراحل A، وB، وC في الحالة الغازية وبوجود مذيب التولوين للمقارنة. نلاحظ من الشكلين 10 و11 أن مذيب التولوين يؤدي إلى ارتفاع حواجز الطاقة وطاقات التنشيط على امتداد الدورة الحفزية لجميع المسارات الثلاثة مقارنة بالحالة الغازية)الأشكال 3، و5، و(7، ولكن كما هو ملاحظ من الشكل 11 ان المرتبطة **L3** تصبح مناسبة

لعملية البلمرة الرباعية بوجود التولوين خلافاً ما هو عليه في الحالة الغازية، كما يشير الشكل 11 إلى أن المرتبطة **L2** هي الأنسب لعمليتي البلمرة الثلاثية والرباعية في الحالة الغازية وبوجود مذيب التولوين مقارنة بالمرتبطتين **L1** و**L3**. فضلا عن ذلك، من الجدير الملاحظة من الشكل 11 أن التولوين أدى إلى انخفاض حاجز الطاقة الحرة الكلية للبلمرة الرباعية، وارتفاعه في حالة البلمرة الثلاثية مقارنة بالحالة الغازية.

5. الاستنتاجات والتوصيات

تم التحقق من آلية البلمرة العملية الأوليغوميرية للإيثيلين تبعاً للآلية المقترحة من قبل Bercaw وزملاؤه، المحفزة بمعقدات الكروم مع مرتبطات من نوع $PPh_2(CH_2)_nPPh_2$ و$PPh_2(N(CH_3)PPh_2$؛ حيث n=1,2 واستنادا إلى النتائج الحاسوبية تم التوصل إلى النتائج الأساسية الآتية:

1. تم الحصول على البنى الهندسية لجميع مكونات الدورة الحفزية المبينة في المخطط 2 بشكل كامل بالنسبة إلى المسارات الثلاثة A، وB، وC.
2. تعد المرتبطات الثلاثة المدروسة غير مناسبة لعملية الديمرة (Path A)؛ لأنها تصادف حواجز طاقة مرتفعة مقارنةً بعمليتي البلمرة الثلاثية والرباعية)حيث تعد هاتين العمليتين ناشرتين للطاقة(.
3. تبعا لحواجز الطاقة الكلية تعد المرتبطة **L2** الأكثر نشاطاً اتجاه عملية البلمرة الرباعية مقارنة بالمرتبطتين **L1** و**L3** في الحالة الغازية وبوجود مذيب التولوين، وهذا ما يدل على أن بنية المرتبطة تؤدي دوراً كبيراً في انتقائية التفاعل.
4. يؤدي وجود التولوين إلى انخفاض حواجز الطاقة الحرة الكلية لعملية البلمرة الرباعية، وارتفاعها في حالة البلمرة الثلاثية مقارنة بالحالة الغازية.

تشير الدراسات التجريبية للبلمرة والعملية الأوليغوميرية المحفزة بالكروم مع المرتبطة $PPh_2(N(CH_3)PPh_2$ إلى أن تغير المتبادل المرتبط بالذرة N، وكذلك متبادلات مجموعة الفينيل (Ph) تؤدي دوراً كبيراً في انتقائية التفاعل، وينصح بإجراء دراسة هذه المتبادلات بالسوية النظرية المستخدمة في هذا البحث لدعم نتائجنا، وللتأكد من طريقة حساب الطاقات النسبية كحاجز الطاقة الحرة الكلية لفهم انتقائية التفاعل أو لمعرفة المسار السائد.

References:

[1] SKUPINSKA; J. (1991) "*Oligomerization of Alpha-Olefins to Higher*" Oligomers. Chem. Rev., 91, p. 613.

[2] GIBSON; V. C.; SPITZMESSER; S. K. (2003) "*Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis*". Chem. Rev, 103, 283-315.

[3] BELOV; G., MATKOVSKY; P. (2010) "*Processes for the Production of Higher Linear Alpha-Olefins*". Pet. Chem.,50, 283-289.

[4] OLIVIER-BOURBIGOU; H. and et al. (2010)"*Olefin Oligomerization for the Production of Fuels and Petrochemicals*". Oil Gas-Eur. Mag. 36, p. 97.

[5] McGUINNESS; D. S. and et al. (2014) "*Ethylene Trimerisation with Cr-PNP Catalysts: A Theoretical Benchmarking Study and Assessment of Catalyst Oxidation State*". Aust. J. Chem.67, p. 1481.

[6] ALFEROV; K. A., BELOV; G. P., MENG; Y. (2017) "*Chromium Catalysts for Selective Ethylene Oligomerization to 1-Hexene and 1-Octene: Recent Results*". Appl. Catal., A, 542, p. 71.

[7] WASS; D. F. (2007) "*Chromium-Catalysed Ethene Trimerisation and Tetramerisation- Breaking the Rules in Olefin Oligomerisation*". Dalton Trans. 62, p. 816.

[8] McGUINNESS; D. S. (2011) "Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond". Chem. Rev. 111, p. 2321.

[9] BRITOVSEK; G. J. and et al. (2015) "*Ethylene Oligomerization Beyond Schulz-Flory Distributions*". ACS Catal.5, p. 6922.

[10] ISHII; S. and et al. (2018) "*Development of New Selective Ethylene Trimerization Catalysts Based on Highly Active Ethylene Polymerization Catalysts*". Catal. Today, 303, p. 263.

[11] McGUINNESS; D. S. and et al. (2007) "*Cocatalyst Influence in Selective Oligomerization: Effect on Activity, Catalyst Stability, and 1-Hexene/1-Octene Selectivity in the Ethylene Trimerization and Tetramerization Reaction*". Organometallics,26, p. 2561.

[12] AGAPIE; T. (2011) "*Selective Ethylene Oligomerization: Recent Advances in Chromium Catalysis and Mechanistic Investigations*". Coord. Chem. Rev.255, p. 880.

[13] MANYIK; R., WALKER; W. E., WILSON; T. P. (1977) "*A Soluble Chromium Based Catalyst for Ethylene Trimerization and Polymerization*". J. Catal.47, p.197.

[14] BRIGGS; J. R. (1989) "*The Selective Trimerization of Ethylene to Hex-1-Ene*". J. Chem. Soc., Chem. Commun. 11, p. 674.

[15] AGAPIE; T., LABINGER;, J. A., BERCAW; J. E. (2007) "*Mechanistic Studies of Olefin and Alkyne Trimerization with Chromium Catalysts: Deuterium Labeling and Studies of Regiochemistry Using a Model Chromacyclopentane Complex*". J. Am. Chem. Soc. 129, p. 14281.

[16] BARIASHIR; C. and et al. (2019) "*Recent Advances in Homogeneous Chromium Catalyst Design for Ethylene Tri-, Tetra-, Oligo- and Polymerization*". Coord. Chem. Rev, 385, p. 208.

[17] ALFEROV; K. A., BELOV; G. P., MENG; Y. (2017) "*Chromium Catalysts for Selective Ethylene Oligomerization to 1-Hexene and 1-Octene: Recent Results*". Appl. Catal., A,542, p. 71.

[18] PEITZ; S. and et al. (2010)"Rosenthal, U. An *Alternative Mechanistic Concept for Homogeneous Selective Ethylene Oligomerization of Chromium–Based Catalysts: Binuclear Metallacycles as a Reason for 1–Octene Selectivity*?" Chem. –Eur. J. 16, p. 7670.

[19] BOLLMANN; A. and et al. (2004) "Ethylene Tetramerization: *A New Route to Produce 1–Octene in Exceptionally High Selectivities*". J. Am. Chem. Soc.126, p. 14712.

[20] SYDORA; O. L. and et al. (2012) "*Selective Ethylene Tri–/Tetramerization Catalysts*". J. Carney, ACS Catal. 2, p. 2452.

[21] SHAIKH; Y. and et al. (2012) "*A Highly Selective Ethylene Tetramerization Catalyst*". Angew. Chem. Int. Ed.51, p. 1366.

[22] SHAIKH; Y. and et al. (2012) "*Aminophosphine–Based Chromium Catalysts for Selective Ethylene Tetramerization*". Organometallics,31, p. 7427.

[23] STENNETT; T. E. and et al. , (2013) "*N,N–Diphospholylamines – A New Family of Ligands for Highly Active, Chromium–Based, Selective Ethene Oligomerisation Catalysts*". ChemCatChem, 5, p. 2946.

[24] CARTER; A. and et al. (2002) "*High activity ethylene trimerisation catalysts based on diphosphine ligands*". Chem. Commun.,p. 858.

[25] BLANN; K. and et al. (2005) "*Highly selective chromium–based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands*". Chem. Commun. p. 620.

[26] OVERETT; M. J. and et al. (2005) "*Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polarsubstituted diphosphinoamine ligands*" Chem. Commun., p. 622.

[27] VAN RENSBURG; W. J. and et al. (2004) "*A DFT Study toward the Mechanism of Chromium-Catalyzed Ethylene Trimerization*". Organometallics, 23, p. 1207.

[28] BLOM; B. and et al. (2007) "*Computational investigation of ethene trimerisation catalysed by cyclopentadienyl chromium complexes*". Inorganica Chimica Acta, 360, p. 2890.

[29] KÖHN; R. D. (2008) "*Reactivity of Chromium Complexes under Spin Control*". Angew. Chem., Int. Ed., 47, p. 245.

[30] BHADURI; S., MUKHOPADHYAY; S., KULKARNI; S. A. (2009) "*Density functional studies on chromium catalyzed ethylene trimerization*". J. Organomet. Chem., 694, p. 1297.

[31] BUDZELAAR; P. H. M. (2009) "*Ethene trimerization st CrI/CrII - A density functional theory (DFT) study*". Can. J. Chem. 2009, 87, 832–837". Can. J. Chem., 87, p. 832.

[32] GUNASEKARA; T. and et al. (2018) "*Mechanistic Insights into Chromium Catalyzed Ethylene Trimerization*". ACS Catal., 8, p. 6810.

[33] QI; Y. and et al. *(2010)* "*Role of 1,2-Dimethoxyethane in the Transformation from Ethylene Polymerization to Trimerization Using Chromium Tris(2-Ethylhexanoate)-Based Catalyst System: A DFT Study". Organometallics, 29, p. 1588.*

[34] LIU*; Z. and et al.* (2011) *"DFT and CASPT2 Study on the Mechanism of Ethylene Dimerization over Cr(II)OH+ Cation*". J. Phys. Chem. A,115, p. 8131.

[35] YANG; Y. and et al. (2011) "*Spin Surface Crossing between Chromium(I)/Sextet and Chromium(III)/Quartet without Deprotonation in SNS-Cr Mediated Ethylene Trimerization*". Organometallics, 30, p. 5297.

[36] LIU; Z., and et al.(2012) "*DFT Functional Benchmarking on the Energy Splitting of Chromium Spin States and Mechanistic Study of Acetylene Cyclotrimerization over the Phillips Cr(II)/Silica Catalyst*". J. Phys. Chem., 116, p. 753.

[37] LIU; Z. and et al. (2013) "*Reactivity and Regioselectivity of Methylacetylene Cyclo-trimerization over the Phillips Cr/Silica Catalyst: A DFT Study*". ACS Catal.,3, p. 1172.

[38] Britovsek, G. J., & McGuinness, D. S. (2016). A DFT Mechanistic Study on Ethylene Tri-and Tetramerization with Cr/PNP Catalysts: Single versus Double Insertion Pathways. Chemistry–A European Journal, 22(47), 16891-16896..

[39] YANG; Y. and et al.(2014) "*Mechanistic DFT Study on Ethylene Trimerization of Chromium Catalysts Supported by a Versatile Pyrrole Ligand System*". Organo-metallics. 33, p. 2599.

[40] LIU, L., Liu, Z., Tang, S., Cheng, R., He, X., & Liu, B. (2019). "*Unraveling the Effects of H2, N Substituents and Secondary Ligands on Cr/PNP-Catalyzed Ethylene Selective Oligomerization*". Organometallics, 37, p. 3893.

[41] KWON, D.-H. and et al. (2018) "*Computational Transition-State Design Provides Experi-mentally Verified Cr(P,N) Catalysts for Control of Ethylene Trimerization and Tetramerization*". ACS Catal.,8, p. 1138.

[42] LIN; L. and et al. "*What Triggered the Switching from Ethylene-Selective Trimerization into Tetramerization over the Cr/(2,2'-Dipicolylamine) Catalysts*?. ACS Catal., 9, p.10519.

[43] CHAN; B., and et al. (2012) "*Heats of Formation for* CrO, CrO2, and CrO3: An Extreme Challenge for Black-Box Composite Procedures" J. Chem. Theory Comput., 8, p. 3159.

[44] JIANG; W., and et al. (2012) "*Multireference Character for 3d Transition-Metal-Containing Molecules*" , J. Phys. Chem. A, 116, p. 870.

[45] Janse van Rensburg; W., van den Berg; J.-A., Steynberg; P. J. (2007) "Role of MAO in Chromium-Catalyzed Ethylene Tri- and Tetramerization: A DFT Study". Organometallics, 26, P. 1000.

[46] Venderbosch, B., Wolzak, L. A., Oudsen, J. P. H., De Bruin, B., Korstanje, T. J., & Tromp, M. (2020) "Role of the ligand and activator in selective Cr–PNP ethene tri-and tetramerization catalysts–a spectroscopic study". Catalysis Science & Technology, 10, P. 6212.

[47] Peverati, R., & Truhlar, D. G.(2012)An improved and broadly accurate local approximation to the exchange–correlation density functional: The MN12-L functional for electronic structure calculations in chemistry and physics. Phys. Chem. Chem. Phys.14, 13171-13174

[48] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., et al.(**2016**) Gaussian 16, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford.

[49] Cossi, M, Scalmani, G, Rega N and Barone V. (2002) New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. The Journal of Chemical Physics ,117, 43.

[50] Cheong, M., & Singh, A. (2023). A density functional study on ethylene trimerization and tetramerization using real sasol Cr-PNP catalysts. Molecules, 28(7), 3101.

[51] Wang, J., Alam, F., Chang, Q., Chen, Y., & Jiang, T. (2020). Catalytic behavior tuning via structural modifications of silylated-diphosphine Ni (II) complexes for ethylene selective dimerization. *Applied Organometallic Chemistry*, *34*(8), e5722.

[52] Alam, F., Fan, H., Dong, C., Zhang, J., Ma, J., Chen, Y., & Jiang, T. (2021). Chromium catalysts stabilized by alkylphosphanyl PNP ligands for selective ethylene tri−/tetramerization. Journal of Catalysis, 404, 163−173.