

## التحقق من آلية بلمرة الإيتن المحفزة بوساطة معقد حلقي بنتادينيل الكروم بوساطة طرائق نظرية تابعة الكثافة

د. نبيل الباني\*

(تاريخ الإيداع 26 / 1 / 2021. قُبل للنشر في 10 / 3 / 2021)

### □ ملخص □

درست آلية بلمرة الإيتن المحفزة بوساطة المعقد  $\eta^5$ -CpCr (Cp-cyclopentadienyl) باستخدام طرائق نظرية تابعة الكثافة (DFT): LC-wPBE، وM06L، وMPW1K، وMPWB1K مع مجموعتي الأساس LANL2DZ من أجل Cr، و6-311+G(d,p) من أجل الذرات الأخرى. تم تحديد الحالات الوسطية، والحالات الانتقالية المصادفة في الدورة الحفزية بالنسبة للبلمرة الثلاثية والرابعة على أساس تعدد الوضع الأساسي (الرباعي). تبين الدراسات النظرية أن البلمرة الثلاثية المؤدية إلى تشكل 1-hexene تصادف طاقة جيبس حرة وسطية قدرها -32.2 kJ/mol، التي تختلف عن القيمة النظرية المرجعية (88.0 kJ/mol)، وكذلك طاقة تنشيط وسطية قدرها 67.2 kJ/mol، في حين تصادف عملية البلمرة الرباعية طاقة جيبس حرة وسطية قدرها 163.9 kJ/mol، لذلك تعد هذه البلمرة غير مجدية مع هذه الجملة المحفزة.

**الكلمات المفتاحية:** نظرية تابعة الكثافة (DFT)، البلمرة الثلاثية للإيتن، البلمرة الرباعية، الحالات الوسطية، الحالات الانتقالية، التعدد السبيني.

\*أستاذ مساعد، قسم الكيمياء، كلية العلوم - جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

## Investigations of the Mechanism of the Ethene Polymerization Catalyzed by the Cyclopentadienyl Chromium Complex by Density Functional Theory Methods

Dr. Nabil Albani \*

(Received 26 / 1 / 2021. Accepted 10 / 3 /2021)

### □ ABSTRACT □

The mechanism of ethene polymerization catalyzed by  $\eta^5$ -CpCr (Cp-cyclopentadienyl) complex was studied by density functional theory (DFT) methods: LC-wPBE, M06L, MPW1K, and MPWB1K with the LANL2DZ basis set for Cr and 6-311+G(d,p) basis set for other atoms. The intermediates and transition states in the catalytic cycle concerning the trimerization and tetramerization were determined on the basis of the ground state multiplicity (quartet). Computational results show that the trimerization leading to the formation of 1-hexene encounters an average free Gibbs energy of -32.2 kJ/mol, which differs from the theoretical reference value of 88.0 kJ/mol, as well as an average activation energy of 67.2 kJ/mol, while the tetramerization encounters an average free Gibbs energy of 163.9 kJ/mol, so this polymerization is useless with the catalytic system.

**Keywords:** Density functional theory (DFT) methods, ethene trimerization, ethene tetramerization, intermediates, transitions states, spin multiplicity.

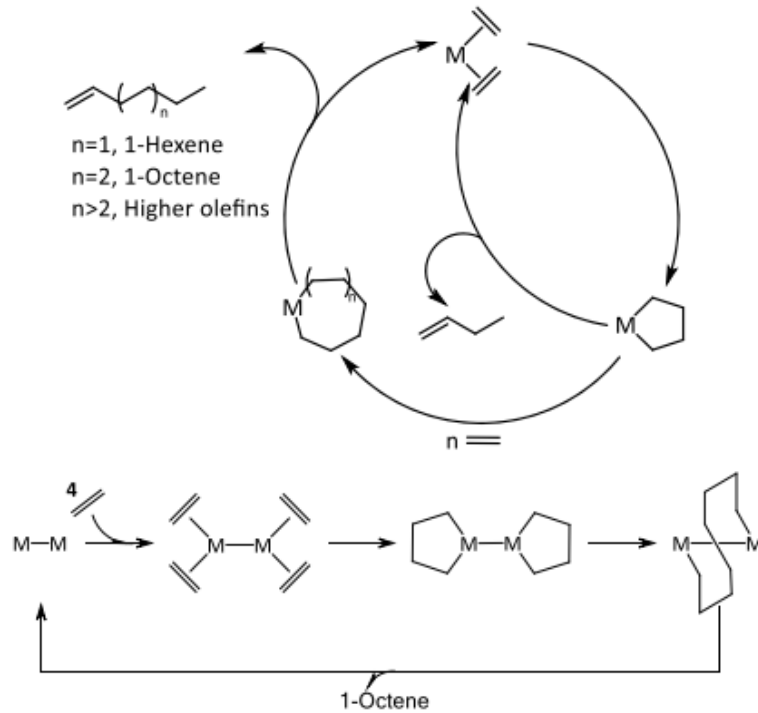
---

\*Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia.

## مقدمة:

تمثل الأوليفينات ألفا الخطية القصيرة السلسلة (LAOs) المصنعة بواسطة العملية الأوليغوميرية للإيتن مركبات وسطية الأكثر فائدة لتصنيع البوليمرات المشتركة، والمنظفات، والملدنات الكحولية، ومواد التشحيم الاصطناعية، إلخ [1-6]، ومن ضمن هذه الأوليفينات، يمثل 1-hexene و 1-octene مواد إضافة ذات قيمة عالية لإنتاج البولي إيتن، مثل البولي إيتن الخطي منخفض الكثافة، والبولي إيتن عالي الكثافة، لتحسين خصائصها، كالمقاومة للتكسير [7-10]. أدى الطلب المتزايد على 1-hexene و 1-octene إلى التحسين السريع للمحفزات من أجل العمليات الأوليغوميرية الانتقائية المستندة على التيتانيوم، والتنتاليوم (التنتال)، وخاصة الكروم [11-12].

تمت دراسة البلمرة الثلاثية والرباعية الانتقائية للإيتن عبر الحالات الوسطية المعدنية التي تتضمن تكوين حلقة معدنية، وإدخال الإيتن، ونقل  $\beta$ -H من قبل Manyik (الشكل 1)، ثم قام Briggs بتعديلها، ودعمها Bercaw في تجاربه [13-15]. يستند جزيئان من الإيتن مع المركز المعدني في الخطوة الأولى، ثم تتحلل جزيئات الإيتن المؤكسدة لتشكيل حلقي البنتان المعدني كمركب وسطي. يؤدي التساند، وإدراج جزيء إيتن ثالث إلى تشكيل حلقي الهيبتان المعدني. يمكن الحصول على 1-hexene من خلال الإزالة التدريجية لـ H-H (بمسار من خطوتين) أو التخلص المباشر من  $\beta$ -H (بمسار من خطوة واحدة). يؤدي إدخال الإيتن الرابع في حلقي الهيبتان المعدني متبوعاً بالإزالة الإرجاعية إلى تشكل 1-octene. لذلك، يتم تحديد انتقائية أوليفينات ألفا الخاصة من خلال الثبات النسبي (ما إذا كانت الحلقات المعدنية تنمو عن طريق إدخال مزيد



الشكل (1): المسار الحلقي المعدني لآلية البلمرة الرباعية أحادية النواة، والبلمرة الرباعية ثنائية النوى للإيتن.

من الإيتن أو التفكك من خلال إزالة  $\beta$ -H) للحلقات المعدنية كحالات وسطية، خاصةً حلقي الهبتان المعدني. تم افتراض إمكانية بديلة أخرى للبلمرة الرباعية تتضمن حالة وسطية ثنائية النواة، ولكن لا تتمتع هذه الآلية الثنائية النواة حتى الآن بدعم قوي [8,15,16,17]. يتم في هذه الآلية استناد مركزين معدنيين مع جزيئات الإيتن لتشكيل حلقتي بنتان معدنيتين، ثم تقترن بعد ذلك لتشكيل حلقة ثنائية معدنية مكونة من عشرة ذرات، ثم ترجع لتشكيل 1-Octene لتجنب تشكل حلقي الهبتان المعدني كمركب وسطي، ولكن يتطلب المزيد من الأدلة المباشرة للتحقق من سلوك المكونات ثنائية النواة [18].

إن معظم المحفزات التي تم تحسينها لهذا التفاعل تستند على الكروم، على 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-hexene (تماكب ثلاثي)، في حين أن عدداً أقل بكثير من الجمل قادر أيضاً على إنتاج 1-octene (تماكب رباعي) بشكل انتقائي [19-23]، ومن بين هذه الجمل المحفزة. يعد المحفز المساعد ميتيل ألومين أوكسان (MAO)، والمرتبطة ثنائية الفوسفينامين ( $R_2PNR'PR_2$ ) (التي يرمز لها اختصاراً PNP) المستندة على الكروم أكثر الجمل نجاحاً، وأكثرها دراسة أيضاً، والتي تم تقديمها وتسويقها من قبل شركة Sasol [19]. إن أحد الجوانب الملحوظة لهذه الجملة هو القدرة على ضبط الانتقائية النسبية لـ 1-hexene إلى 1-octene من خلال متبادلات المرتبطة [24-26]، وعلى الرغم من إحراز تقدم في فهم آلية هذا المحفز، لا تزال هناك العديد من الأسئلة الرئيسية، وهي حالات الأكسدة الأساسية للمحفز النشط غير معروفة بدقة، مع احتمال انتقال الدورة الموضحة في المخطط 1 بين كل من الحالات الوسطية  $Cr^I-Cr^{III}$  أو  $Cr^{II}-Cr^{IV}$ . تعد العوامل التي تتحكم في انتقائية 1-hexene مقابل 1-octene ليست مفهومة جيداً، ولا تقدم جواباً شافياً على سؤال مفاده: لماذا ينتج هذا المحفز 1-hexene و 1-octene؟ في حين أن معظم الجمل تنتج 1-hexene فقط. تم مؤخراً من أجل الإجابة على هذه السؤال التحقق تجريبياً ونظرياً بصورة مفصلة للجمل المحفزة الحاوية على معدن الكروم [27-42] مع المرتبطات المذكورة أعلاه.

يمكن من حيث المبدأ أن تساعد النمذجة النظرية لهذا التفاعل في الإجابة على بعض الأسئلة المطروحة، ومع ذلك تظهر التعقيدات من احتمالية حدوث تغيرات في الحالة السبينية خلال التفاعل [29، 34-42]، وفي صعوبة حساب طاقات الجمل المعدنية الانتقالية بدقة. لقد ثبت أن الكروم على وجه الخصوص معدن صعب للغاية في بعض الحالات من حيث إمكانية وجود طابع متعدد السبين [43,44]، بحيث لا يمكن تحديد دقة طرائق تابعة الكثافة الشائعة (DFT). ركزت الدراسة النظرية الوحيدة لهذه الجملة حتى الآن على دور MAO في التفاعل، وتضمنت التحقق من صحة طرائق DFT [45]؛ إذ ركزت هذه الدراسات الدقيقة على انقسام طاقة الحالة السبينية، وعلى الرغم من عدم إجراء حسابات عالية المستوى على Cr، تم إجراء دراسة معيارية شاملة للغاية من قبل Liu وزملائه على نموذج لمحفز غير متجانس Cr/Silica من أجل عملية البلمرة الثلاثية للأستيلين، وركزت هذه الدراسة مرة أخرى على تحديد طرائق الـ DFT التي تصف بدقة فجوات طاقة الحالة السبينية لمعدنات  $Cr^{II}$  [36,37]، ثم شملت الدراسة النظرية بعد ذلك العملية الإيزيميرية للإيتن بوجود

نماذج من المحفزات Cr/PNP و Cr/2,2'-Dipicolylamin [42,40]. وعلى 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 للجلمة Cr/PNP، يجب 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 سطح الطاقة الكامنة. فضلاً عن ذلك يجب استخدام طرائق متنوعة للنظرية DFT للتأكد من تغير الطاقات الحرة لجيبس على امتداد مسار التفاعل، وبذلك سنستخدم في هذا البحث طرائق متعددة حديثة لنظرية تابعة الكثافة (DFT) للتحقق من آلية بلمرة الإيتن بواسطة المحفز  $\eta^5-CpCr$ ؛ إذ إن  $Cp = C_5H_5$ ، ومقارنة النتائج مع نتائج أبحاث سابقة.

### أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى ما يلي:

1. التحقق من آلية بلمرة الإيتن بواسطة المحفز  $\eta^5-CpCr$  باستخدام طرائق مختلفة حديثة لنظرية تابعة الكثافة (DFT)، بدقة الطرائق LC-wPBE، وM06L، وMPW1K، وMPWB1K مع مجموعتي الأساس LANL2DZ من أجل Cr، و6-311+G(d,p) من أجل الذرات الأخرى.
  2. تحديد الخواص الترموديناميكية، والعوامل الحركية (ثابت السرعة، وطاقة التنشيط) للدورة الحفزية لتشكل 1-octene و hexene.
  3. مقارنة نتائج الحسابات النظرية للبحث الحالي مع نتائج أبحاث مرجعية.
- تكمُن أهمية هذا البحث في توضيح دقة استخدام طرائق نظرية تابعة الكثافة المستخدمة في هذا البحث مقارنة بالطرائق المستخدمة في أبحاث سابقة، وتعميم هذه النتيجة للاستفادة منها عند دراسة آليات أخرى مماثلة.

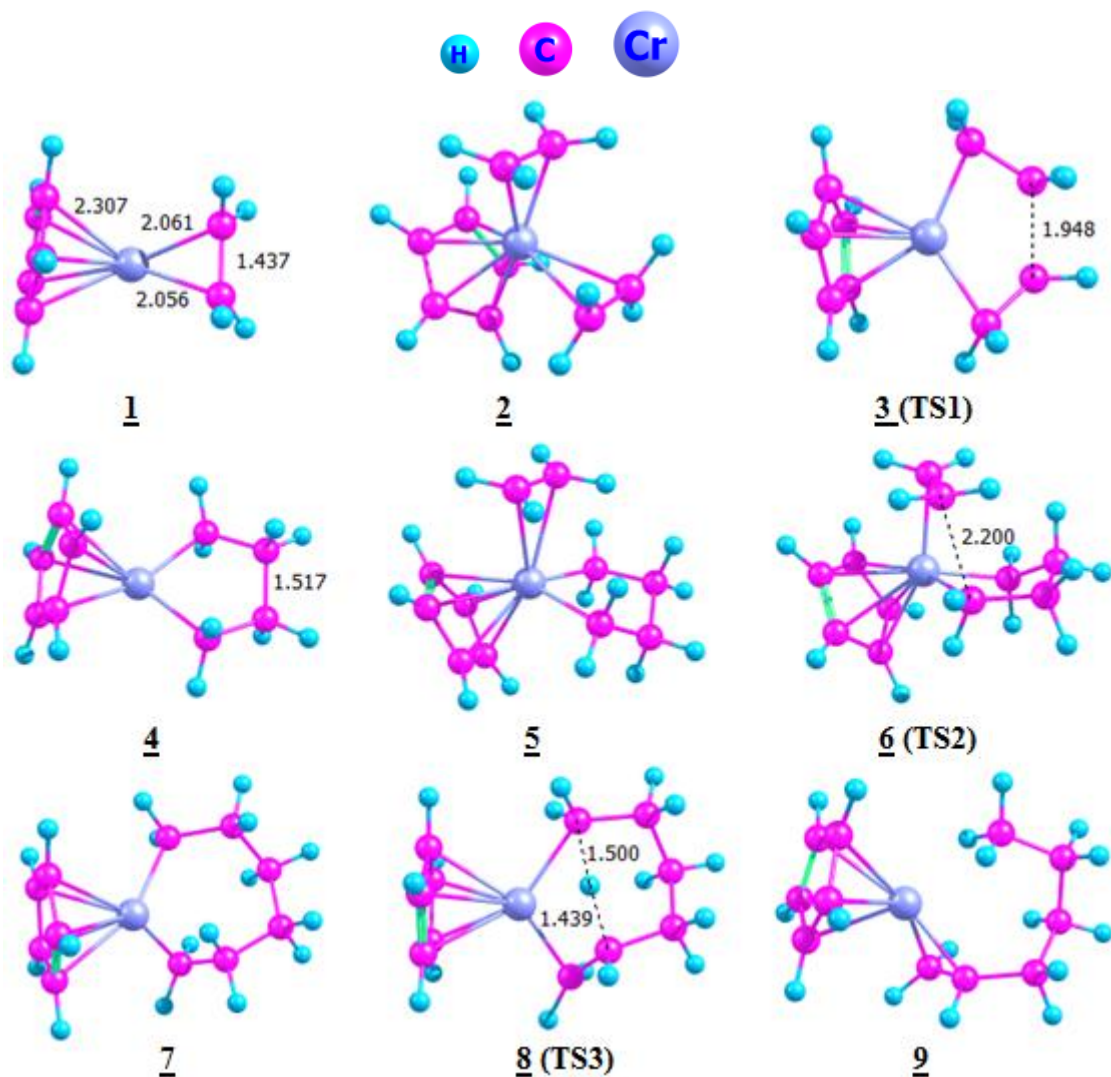
### طرائق البحث ومواده:

حددت البنى الهندسية المثلى لمكونات التفاعل باستخدام طرائق نظرية مختلفة، بالتحديد النظريات LC-wPBE [46]، وM06L [47]، وMPW1K [48]، وMPWB1K [49] مع مجموعة الأساس LANL2DZ [50] من أجل ذرة الكروم، ومجموعة الأساس 6-311+g(d,p) للذرات الأخرى. إن جميع الحسابات النظرية أجريت باستخدام البرنامج GAUSSIAN-09 [51].

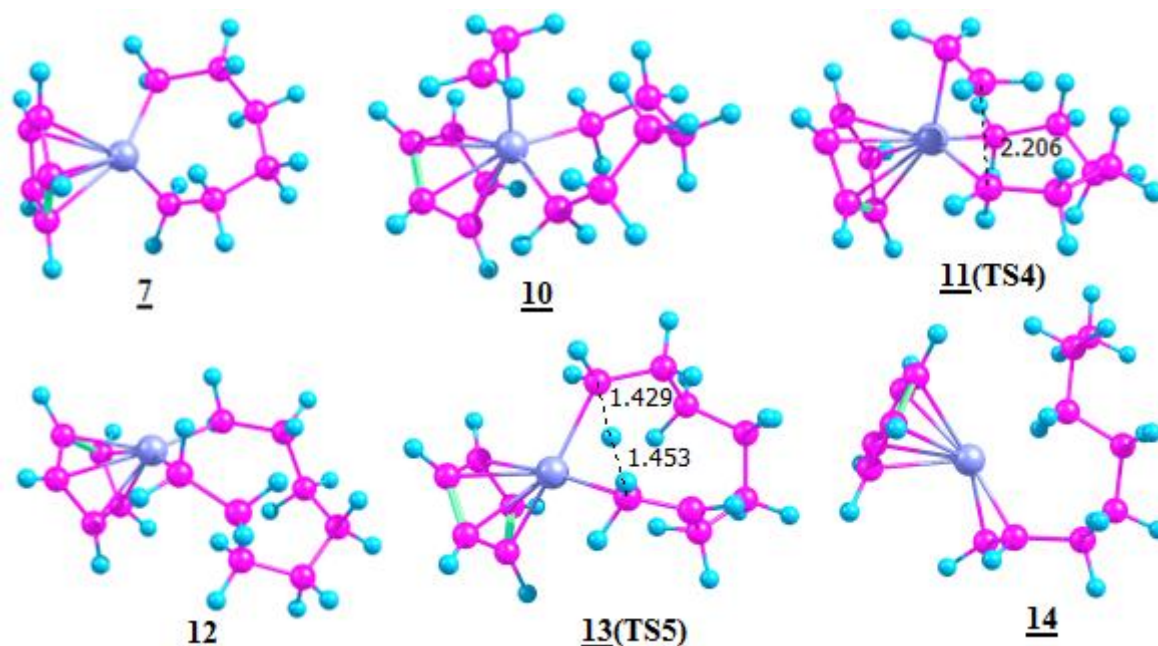
### النتائج والمناقشة:

يبين الشكلان (2) و(3) البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية من أجل تشكل 1-octene و 1-hexene المحددة بالسوية النظرية MPW1K/6-311+g(d,p)-LANL2DZ على الترتيب، ويظهر الجدول (1) بعض أطوال الروابط المختارة للحالات الانتقالية في الدورة الحفزية المقدرتها نظرياً. يمثل الجدولان (2) و(3) الخواص

الترموديناميكية والعوامل الحركية لكل مرحلة من مراحل الدورة الحفزية لتشكل 1-octene و 1-hexene على الترتيب. تجدر الإشارة إلى أنه تم تمييز ذرات الجزينات المبنية في الشكلين (2) و (3) بلون محدد كالآتي:



الشكل (2): مكونات الدورة الحفزية لتشكل 1-hexene بواسطة المحفز  $\eta^5\text{-Cp}^*\text{Cr}$ . يعبر عن أطوال الروابط بوحدة الأنغستروم Å.



الشكل (3): مكونات الدورة الحفزية لتشكل 1-octene بوساطة المحفز  $\eta^5$ -CpCr بدءاً من المركب 7. يعبر عن أطوال الروابط بوحدة الأنغستروم Å.

الجدول (1): أطوال الروابط C – C للحالات الانتقالية، وطول الرابطة Cr – C<sub>ethene</sub> في الدورة الحفزية لتشكل 1-octene و 1-hexene المحسوبة نظرياً (بوحدة الأنغستروم Å).

طول الرابطة C – C	LC-wPBE	MPWB1K	MPW1K	M06L	BLYP [28]*
TS1	1.949	1.907	1.948	1.935	1.880
TS2	2.189	2.174	2.200	2.142	2.100
TS4	2.206	2.190	2.211	2.140	2.000
Cr – C <sub>ethene</sub> (5)	2.443	2.457	2.487	2.399	2.440

\* تم استخدام مجموعة الأساس DND في البحث [28].

الجدول (2): قيم طاقات جيبس الحرة والعوامل الحركية لمراحل الدورة الحفزية لتشكل 1-hexene المحسوبة بطرائق نظرية مختلفة مع مجموعة الأساس 6-311+g(d,p) في الحالة الغازية (بوحدة kJ/mol).

Properties	LC-wPBE	MPWB1K	MPW1K	M06L
$\Delta_r G^\circ(2)$	-6.7	-13.2	-3.3	-39.4
$\Delta G^\ddagger(TS1)$	35.7	41.2	40.8	53.4
$\Delta_r G^\circ(4)$	-36.2	-21.3	-35.9	3.3
$k_1(4)$	$3.5 \times 10^6$	$3.7 \times 10^5$	$4.4 \times 10^5$	$2.8 \times 10^3$
$E_a(4)$	26.3	33.2	30.1	48.4
$\Delta_r G^\circ(5)$	15.8	1.1	17.7	-12.0
$\Delta G^\ddagger(TS2)$	46.7	48.5	48.9	47.6
$\Delta_r G^\circ(7)$	-80.8	-62.1	-72.9	-51.6
$k_2(7)$	$4.1 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$	$1.7 \times 10^4$	$2.9 \times 10^4$

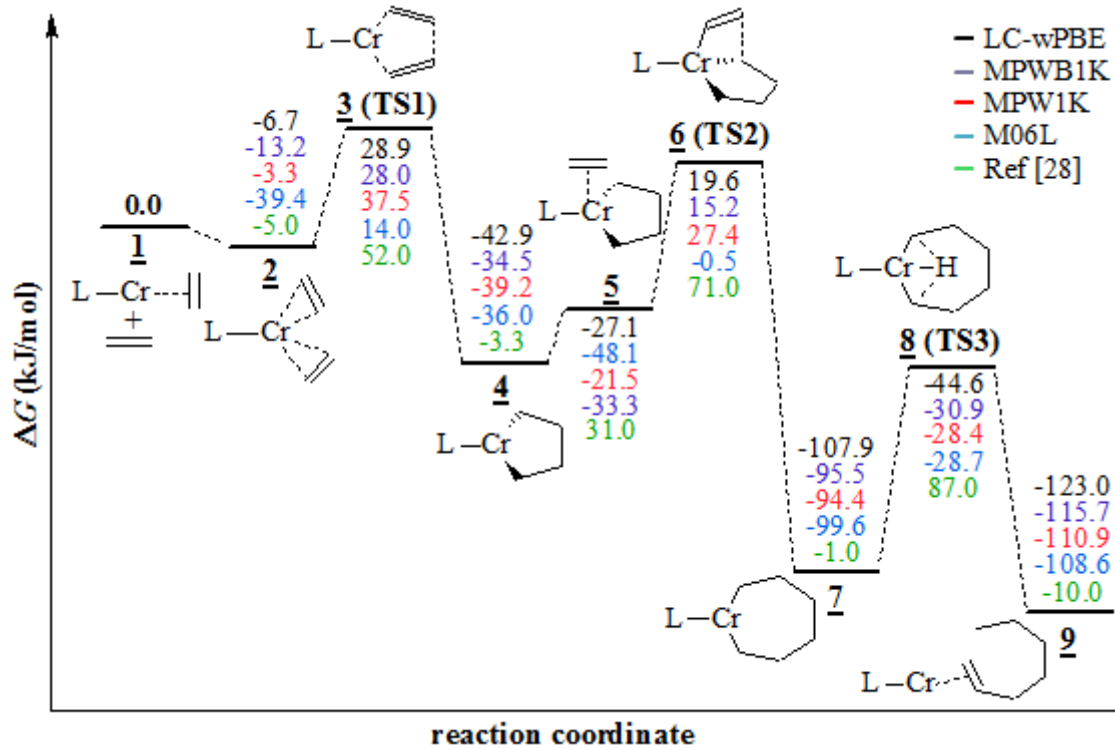
$E_a(\underline{7})$	41.2	41.5	42.4	41.2
$\Delta G^\ddagger(\text{TS3})$	63.3	64.5	66.0	43.6
$\Delta_r G^\circ(\underline{9})$	-15.1	-20.3	-16.5	-15.1
$k_3(\underline{9})$	$5.1 \times 10$	$3.1 \times 10$	$1.7 \times 10$	$5.1 \times 10$
$E_3(\underline{9})$	65.7	67.6	69.8	65.7

الجدول (3): قيم طاقات جيبس الحرة والعوامل الحركية لمراحل الدورة الحفزية لتشكل 1-octene المحسوبة بطرائق نظرية مختلفة مع مجموعة الأساس 6-311+g(d,p) في الحالة الغازية (بوحدة kJ/mol).

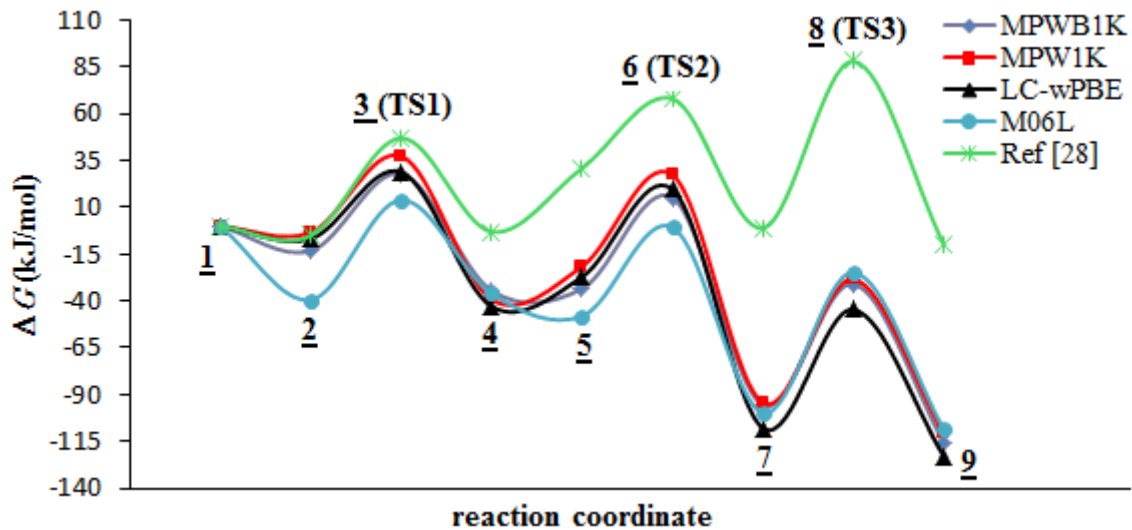
Properties	LC-wPBE	MPWB1K	MPW1K	M06L
$\Delta_r G^\circ(\underline{10})$	60.2	43.4	55.2	33.1
$\Delta G^\ddagger(\text{TS4})$	44.7	48.5	47.2	49.8
$\Delta_r G^\circ(\underline{12})$	-54.6	-51.1	-51.5	-18.4
$k_1(\underline{12})$	$9.1 \times 10^4$	$1.9 \times 10^4$	$3.3 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$
$E_a(\underline{12})$	41.3	44.3	42.1	47.5
$\Delta G^\ddagger(\text{TS5})$	253.5	134.3	104.2	150.3
$\Delta_r G^\circ(\underline{14})$	-83.1	-68.1	-77.3	-69.2
$k_2(\underline{14})$	$2.4 \times 10^{-32}$	$1.8 \times 10^{-11}$	$3.5 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-14}$
$E_3(\underline{14})$	256.6	137.6	110.9	150.5

يلاحظ من الجدول (1) أن طول الرابطة للحالة الانتقالية TS2 المحسوبة بالمستوى النظري M06L اقصر من تلك المحسوبة بالطرائق الأخرى، فضلاً عن ذلك، لوحظ أثناء ادراج الإيتن إلى المكون 4 أن طول الرابطة Cr – C<sub>ethene</sub> في المكون 5 المحسوب بالمستوى النظري M06L اقصر من ذلك المحسوب بالطرائق الأخرى، وقد يكون هذا القصر السبب في انخفاض طاقة جيبس الحرة النسبية في مخطط تغير طاقة جيبس الحرة بدءاً من المواد المتفاعلة المحددة بالمستوى النظري M06L [انظر الشكلين (4) و(5)].





الشكل (4): مخططات تغير طاقة جيبس الحرة على امتداد إحداثية التفاعل بدءاً من المواد المتفاعلة من أجل تشكل 1-hexene المقدر بواسطة الطرائق النظرية المستخدمة، والطريقة المرجعية BLYP/DND [28].

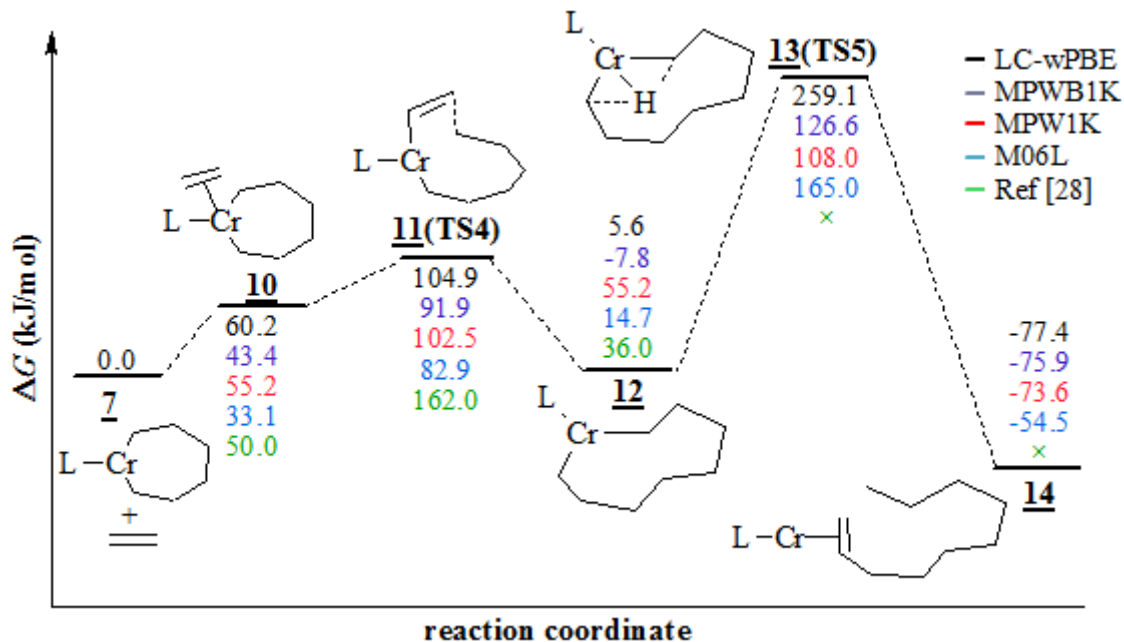


الشكل (5): مخططات توضيحية لتغير طاقة جيبس الحرة على امتداد إحداثية التفاعل المؤدي إلى تشكل 1-hexene المقدر بواسطة الطرائق النظرية المستخدمة، والطريقة المرجعية [28].

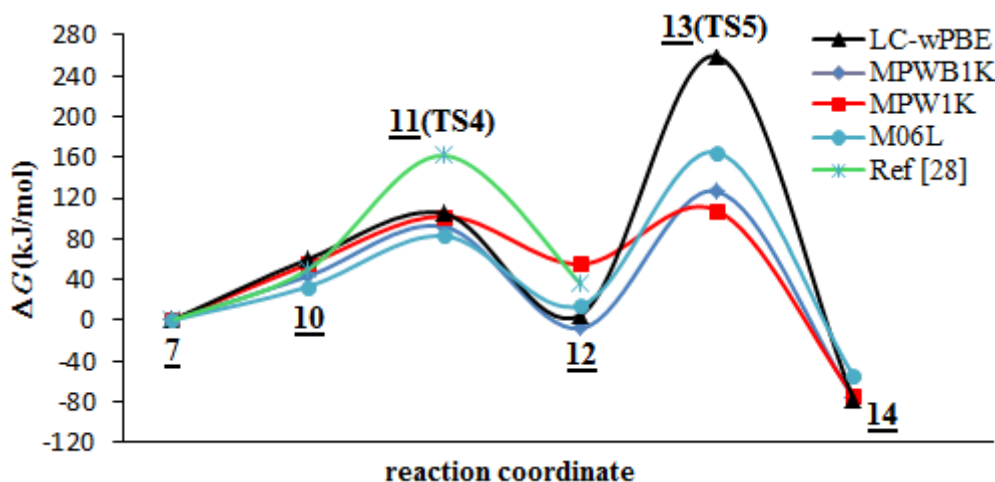
يلاحظ من الشكلين (4) و(5) أن مخططات تغير طاقة جيبس الحرة المحددة في هذا البحث للدورة الحفزية للبلمرة الثلاثية (trimerisation) للإيثين المؤدية إلى تشكل 1-hexene تختلف بشكل واضح عن ذلك المخطط المحدد في البحث [28]، وقد يعزى السبب في ذلك إلى أن الطريقة النظرية المستخدمة BLYP/DND [28]

أقل دقةً بالمقارنة مع الطرائق النظرية المستخدمة في هذا البحث؛ من حيث مجموعة الأساس المستخدمة DND؛ إذ إنها تشابه المجموعة 6-31G(d)، في حين استخدمت مجموعة الأساس 6-311+G(d,p) من أجل جميع الذرات، والمجموعة LANL1DZ من أجل الذرة Cr في هذا البحث. تتفق نتائج هذا البحث بعضها مع بعض، وكما هو واضح من الشكلين (4) و(5)، نجد أن طاقة جيبس الحرة المحسوبة بالطريقة M06L للمكونين **2** و**5** بعد إدراج الإيتين أخفض مما هي محسوبة بالطرائق الأخرى، وتكون قيمة طاقة جيبس للمعقد النهائي **9** المحسوبة بالطريقة LC-wPBE أخفض مقارنة بتلك المحسوبة بوساطة M06L، وMPW1K، وMPWB1K بنحو 14.4، -12.1، و-7.3، على الترتيب.

أما بالنسبة إلى البلمرة الرباعية (tetramerisation) للإيتين المؤدية إلى تشكل 1-octene بوساطة المحفز  $\eta^5$ -CpCr، فقد أشار الباحث Blom وزملاؤه [28] من خلال حساباته النظرية إلى أن هذه البلمرة غير مجدية؛ إذ تصادف حاجز مرتفع لطاقة جيبس الحرة قدره 162.0 kJ/mol. ولكن لا تعزى هذه الطاقة إلى تشكل الحالة الانتقالية **13(TS5)** المؤدية إلى المعقد **14** المشار إليه في الشكلين (6) و(7)، بل تعزى إلى تشكل الحالة الانتقالية **11(TS4)** المؤدية إلى المعقد **12**؛ إذ لم يتم حساب تغير طاقة جيبس الحرة بدءاً من المعقد **12** حتى المعقد الناتج **14** [الشكل (7)] في البحث [28]؛ أي المرحلة الأخيرة في الدورة الحفزية لتشكل 1-octene. وبمقارنة النتيجة السابقة مع النتائج الحالية، نجد أن الحسابات الحالية تقدم حواجز طاقة حرة أقل للحالة الانتقالية (**11(TS4)**) كما هو واضح في الشكل (6)، وبذلك يفضل الحكم على أن البلمرة الرباعية غير



الشكل (6): مخططات تغير طاقة جيبس الحرة على امتداد إحداثية التفاعل بدءاً من المعقد **7** من أجل تشكل 1-octene المقدر بوساطة الطرائق النظرية المستخدمة، والطريقة المرجعية BLYP/DND [28].



الشكل (7): مخططات توضيحية لتغير طاقة جيبس الحرة على امتداد إحداثية التفاعل المؤدي إلى تشكل 1-octene المقدر بواسطة الطرائق النظرية المستخدمة، والطريقة المرجعية [28].

مجدية استناداً إلى المرحلة الأخيرة؛ أي استناداً إلى حاجز الطاقة الحرة لتشكل الحالة الانتقالية **13(TS5)** المؤدية إلى تشكل 1-octene. ومع ذلك فعملية البلمرة الرباعية غير مجدية استناداً إلى قيمة الطاقة الحرة لكلتا الحالتين الانتقالتين **11(TS4)** و **13(TS5)**؛ إذ تصادف هذه العملية أيضاً حاجز طاقة حرة مرتفعين في كلتا الحالتين. يبين الشكلان (6) و (7) أن الطريقة LC-wPBE تقدم أعلى حاجز طاقة حرة قدرها 259.1 kJ/mol لتشكل الحالة الانتقالية **13(TS5)** مقارنة بنتائج الطرائق M06L، و MPW1K، و MPWB1K والبالغة 165.0 kJ/mol، و 108.0، و 126.6، على الترتيب.

نلاحظ من الجدولين (2) و (3) من الناحية الحركية أن البلمرة الثلاثية (المرحلة الأخيرة للدورة الحفزية المؤدية لتشكل 1-hexene) تصادف طاقة تنشيط أقل بكثير من تلك العائدة لتشكل 1-octene؛ إذ تبلغ القيمة الوسطية المحسوبة بالطرائق المستخدمة لتشكل 1-hexene نحو 67.2 kJ/mol، في حين تبلغ القيمة الوسطية لتشكل 1-octene نحو 163.9 kJ/mol.

### الاستنتاجات والتوصيات:

تم إجراء دراسة آلية البلمرة الثلاثية للإيثين المحفزة بواسطة المحفز  $\eta^5\text{-CpCr}$  الذي يحتوي على حلقة البنتادينيل (Cp) بواسطة طرائق الـ DFT المتنوعة على أساس الوضع الإلكتروني الأساسي الرباعي، وتم تحديد الحالات الوسطية والانتقالية لدورة التحفيز، وتبين الدراسات الحالية والمرجعية إلى أن وجود المحفز  $\eta^5\text{-CpCr}$  يؤدي إلى تشكل 1-hexene، في حين تكون البلمرة الرباعية المؤدية إلى تشكل 1-octene غير مجدية. تتطابق نتائج الدراسات الحالية مع الدراسة المرجعية شكلياً، ولكنها تختلف كميّاً. ينصح بدراسة تأثير المذيبات، والمرتبطات الأخرى في الدورة الحفزية، وقد تؤدي بعض المرتبطات إلى تشكل 1-octene بدلاً من تشكل 1-hexene، وخاصة المرتبطات الضخمة.

## References

- [1] SKUPINSKA; J. "Oligomerization of Alpha-Olefins to Higher" Oligomers. Chem. Rev., 1991, 91, p. 613.
- [2] GIBSON; V. C.; SPITZMESSER; S. K. "Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis". Chem. Rev., 2003, 103, 283–315.
- [3] BELOV; G., MATKOVSKY; P. "Processes for the Production of Higher Linear Alpha-Olefins". Pet. Chem., 2010, 50, 283–289.
- [4] OLIVIER-BOURBIGOU; H. and et al. "Olefin Oligomerization for the Production of Fuels and Petrochemicals". Oil Gas-Eur. Mag., 2010, 36, p. 97.
- [5] MCGUINNESS; D. S. and et al. "Ethylene Trimerisation with Cr-PNP Catalysts: A Theoretical Benchmarking Study and Assessment of Catalyst Oxidation State". Aust. J. Chem., 2014, 67, p. 1481.
- [6] ALFEROV; K. A., BELOV; G. P., MENG; Y. "Chromium Catalysts for Selective Ethylene Oligomerization to 1-Hexene and 1-Octene: Recent Results". Appl. Catal., A, 2017, 542, p. 71.
- [7] WASS; D. F. "Chromium-Catalysed Ethene Trimerisation and Tetramerisation-Breaking the Rules in Olefin Oligomerisation". Dalton Trans., 2007, 62, p. 816.
- [8] MCGUINNESS; D. S. "Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond". Chem. Rev., 2011, 111, p. 2321.
- [9] BRITOVSEK; G. J. and et al.. "Ethylene Oligomerization Beyond Schulz–Flory Distributions". ACS Catal., 2015, 5, p. 6922.
- [10] ISHII; S. and et al. "Development of New Selective Ethylene Trimerization Catalysts Based on Highly Active Ethylene Polymerization Catalysts". Catal. Today, 2018, 303, p. 263.
- [11] MCGUINNESS; D. S. and et al. "Cocatalyst Influence in Selective Oligomerization: Effect on Activity, Catalyst Stability, and 1-Hexene/1-Octene Selectivity in the Ethylene Trimerization and Tetramerization Reaction". Organometallics, 2007, 26, p. 2561.
- [12] AGAPIE; T. "Selective Ethylene Oligomerization: Recent Advances in Chromium Catalysis and Mechanistic Investigations". Coord. Chem. Rev., 2011, 255, p. 880.
- [13] MANYIK; R., WALKER; W. E., WILSON; T. P. "A Soluble Chromium Based Catalyst for Ethylene Trimerization and Polymerization". J. Catal. 1977, 47, p.197.
- [14] BRIGGS; J. R. "The Selective Trimerization of Ethylene to Hex-1-Ene". J. Chem. Soc., Chem. Commun.. 1989, 11, p. 674.
- [15] AGAPIE; T., LABINGER;, J. A., BERCAW; J. E. "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.. 2007, 129, p. 14281.
- [16] BARIASHIR; C. and et al. "Recent Advances in Homogeneous Chromium Catalyst Design for Ethylene Tri-, Tetra-, Oligo- and Polymerization". Coord. Chem. Rev., 2019, 385, p. 208.
- [17] ALFEROV; K. A., BELOV; G. P., MENG; Y. "Chromium Catalysts for Selective Ethylene Oligomerization to 1-Hexene and 1-Octene: Recent Results". Appl. Catal., A, 2017, 542, p. 71.
- [18] PEITZ; S. and et al. "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.. 2010, 16, p. 7670.

- [19] BOLLMANN; A. and et al. "Ethylene Tetramerization: A New Route to Produce 1-Octene in Exceptionally High Selectivities". *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, p. 14712.
- [20] SYDORA; O. L. and et al. "*Selective Ethylene Tri-/Tetramerization Catalysts*". *J. Carney, ACS Catal.*, 2012, 2, p. 2452.
- [21] SHAIKH; Y. and et al. "*A Highly Selective Ethylene Tetramerization Catalyst*". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, p. 1366.
- [22] SHAIKH; Y. and et al. "*Aminophosphine-Based Chromium Catalysts for Selective Ethylene Tetramerization*". *Organometallics*, 2012, 31, p. 7427.
- [23] STENNETT; T. E. and et al. "*N,N-Diphospholylamines - A New Family of Ligands for Highly Active, Chromium-Based, Selective Ethene Oligomerisation Catalysts*". *ChemCatChem*, 2013, 5, p. 2946.
- [24] CARTER; A. and et al. "*High activity ethylene trimerisation catalysts based on diphosphine ligands*". *Chem. Commun.*, 2002, p. 858.
- [25] BLANN; K. and et al. "*Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands*". *Chem. Commun.*, 2005, p. 620.
- [26] OVERETT; M. J. and et al. "*Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polarsubstituted diphosphinoamine ligands*". *Chem. Commun.*, 2005, p. 622.
- [27] VAN RENSBURG; W. J. and et al. "*A DFT Study toward the Mechanism of Chromium-Catalyzed Ethylene Trimerization*". *Organometallics*, 2004, 23, p. 1207.
- [28] BLOM; B. and et al. "*Computational investigation of ethene trimerisation catalysed by cyclopentadienyl chromium complexes*". *Inorganica Chimica Acta*, 2007, 360, p. 2890.
- [29] KÖHN; R. D. "*Reactivity of Chromium Complexes under Spin Control*". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, 47, p. 245.
- [30] BHADURI; S., MUKHOPADHYAY; S., KULKARNI; S. A. "*Density functional studies on chromium catalyzed ethylene trimerization*". *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694, p. 1297.
- [31] BUDZELAAR; P. H. M. "*Ethene trimerization st CrI/CrII - A density functional theory (DFT) study*". *Can. J. Chem.* 2009, 87, 832–837". *Can. J. Chem.*, 2009, 87, p. 832.
- [32] GUNASEKARA; T. and et al. "*Mechanistic Insights into Chromium Catalyzed Ethylene Trimerization*". *ACS Catal.*, 2018, 8, p. 6810.
- [33] QI; Y. and et al. "*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*, 2010, 29, p. 1588.
- [34] LIU; Z. and et al. "*DFT and CASPT2 Study on the Mechanism of Ethylene Dimerization over Cr(II)OH<sup>+</sup> Cation*". *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, p. 8131.
- [35] YANG; Y. and et al. "*Spin Surface Crossing between Chromium(I)/Sextet and Chromium(III)/Quartet without Deprotonation in SNS-Cr Mediated Ethylene Trimerization*". *Organometallics* 2011, 30, p. 5297.
- [36] LIU; Z., and et al. "*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.*, 2012, 116, p. 753.
- [37] LIU; Z. and et al. "*Reactivity and Regioselectivity of Methylacetylene Cyclo-trimerization over the Phillips Cr/Silica Catalyst: A DFT Study*". *ACS Catal.*, 2013, 3, p. 1172.
- [38] McGUINNESS; D. S. and et al. "*Ethylene Trimerisation with Cr-PNP Catalysts: A Theoretical Benchmarking Study and Assessment of Catalyst Oxidation State*". *Aust. J. Chem.*, 2014, 67, p. 1481.
- [39] YANG; Y. and et al. "*Mechanistic DFT Study on Ethylene Trimerization of Chromium Catalysts Supported by a Versatile Pyrrole Ligand System*". *Organo-metallics*. 2014, 33, p. 2599.

- [40] LIU; L. and et al. "Unraveling the Effects of H<sub>2</sub>, N Substituents and Secondary Ligands on Cr/PNP-Catalyzed Ethylene Selective Oligomerization". *Organometallics* 2018, 37, p. 3893.
- [41] KWON, D.-H. and et al. "Computational Transition-State Design Provides Experimentally Verified Cr(P,N) Catalysts for Control of Ethylene Trimerization and Tetramerization". *ACS Catal.*, 2018, 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.*, 2019, 9, p.10519.
- [43] CHAN; B., and et al. "Heats of Formation for CrO, CrO<sub>2</sub>, and CrO<sub>3</sub>: An Extreme Challenge for Black-Box Composite Procedures" *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, 8, p. 3159.
- [44] JIANG; W., and et al. "Multireference Character for 3d Transition-Metal-Containing Molecules" , *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, p. 870.
- [45] JANSE VAN RENSBURG; W., VAN DEN BERG; J.-A., STEYNBERG; P. J. "Role of MAO in Chromium-Catalyzed Ethylene Tri- and Tetramerization: A DFT Study". *Organometallics*, 2007, 26, p. 1000.
- [46] CHAI; J-D., HEAD-GORDON; M. "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, p. 6615.
- [47] ZHAO; Y., TRUHLAR; D.G. "A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions". *J Chem Phys.*, 2006, 125, p. 194101.
- [48] LYNCH; B. J and et al. "Adiabatic Connection for Kinetics". *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 4811
- [49] ZHAO; Y., TRUHLAR; D.G. "Hybrid Meta Density Functional Theory Methods for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions: The MPWB95 and MPWB1K Models and Comparative Assessments for Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions" *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, p. 6908.
- [50] HAY; P. J., WADT; W. R. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg". *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, p. 299
- [51] FRISCH; M. J. and et. al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, nc., Wallingford, CT, 2009