

التحقق النظري لديمرة الإيتن المحفزة بواسطة المعقد $[\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})(\text{PMe}_3)]^+$ وآلية تشكل المكونات النشطة

د. نبيل الباني*

(تاريخ الإيداع 14 / 4 / 2021. قُبل للنشر في 27 / 7 / 2021)

□ ملخص □

تمّ التحقق من آلية تشكل المكونات النشطة لمعقد النيكل $[\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})(\text{PMe}_3)]^+$ باستخدام الطريقة B3LYP مع مجموعات الأساس 6-31+G(d), 6-311+G(d,p), و def2-SVP لجميع الذرات باستثناء ذرة النيكل (إذ استخدمت من أجلها المجموعتان LANL2DZ و def2-TZVP). تبين النتائج النظرية أنّ تشكل المكون المعدني الهيدريدي $(\text{L}_n\text{Ni} - \text{H})$ يتطلب طاقة جيبس حرة كبيرة جداً، في حين يكون تشكل المكون المعدني الإلكيلي $(\text{L}_n\text{Ni} - \text{CH}_2\text{CH}_3)$ أكثر استقراراً ترموديناميكياً. إن المكون المعدني الهيدريدي يمكن أن يمثل مكوناً نشيطاً، إلا أن المكون المعدني الإلكيلي يؤدي دور محفز نشط. تشير النتائج النظرية إلى أن جميع المكونات الوسيطة والحالات الانتقالية المتشكلة على امتداد الدورة الحفزية لديمرة الإيتن بواسطة المحفز الإلكيلي النشط مستقرة من الناحية الترموديناميكية. لوحظ عند استخدام المستوى النظري B3LYP/def2-SVP مع مجموعة الأساس def2-TZVP من أجل ذرة النيكل تغيرات في طاقات جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية أخفض مما تقدمه الطرائق الأخرى.

الكلمات المفتاحية: نظرية تابعة الكثافة (DFT)، ديمرة الإيتن، الحالات الوسيطة، الحالات الانتقالية، مكونات نشطة، البلمرة المحفزة بالمعادن.

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

Theoretical Investigations of the $[\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})(\text{PMe}_3)]^+$ Catalyzed Ethen Dimerization and the Mechanism of Active Species Formations

Dr. Nabil Albani *

(Received 14 / 4 / 2021. Accepted 27 / 7 / 2021)

□ ABSTRACT □

The mechanism of formation of the active compounds of the $[\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})(\text{PMe}_3)]^+$ complex was investigated using the B3LYP method with basis sets 6-31+G(d), 6-311+G(d, p), and def2-SVP for all atoms except for the nickel atom (for it, two basis sets LANL2DZ and def2-TZVP were used). The theoretical results show that the formation of the metallic hydride compounds ($\text{L}_n\text{Ni} - \text{H}$) requires very high Gibbs free energy, while the formation of the alkyl metal species ($\text{L}_n\text{Ni}-\text{CH}_2\text{CH}_3$) is more thermodynamically stable. The metallic hydride compounds can represent an active compounds, but the alkyl metal component acts as the active catalyst. The theoretical results indicate that all the intermediates and transitions states formed along the catalytic cycle of ethen dimerization by the active alkyl catalyst are thermodynamically stable. When using the B3LYP/def2-SVP level of theory with the def2-TZVP basis set for Ni, it was observed that it exhibited lower changes in the free Gibbs energies along the catalytic cycle than other levels of theory.

Keywords: Density functional theory (DFT) methods, ethen dimerization, intermediates, transitions states, active species, metal-catalyzed polymerization.

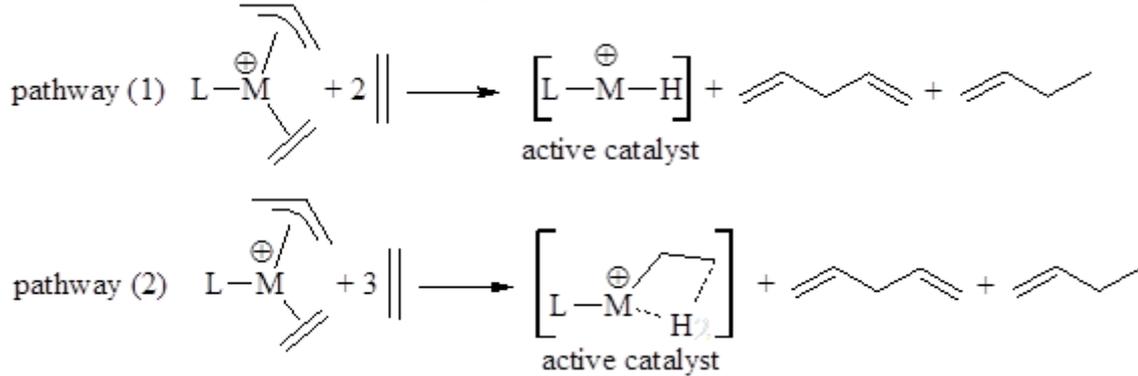
*Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

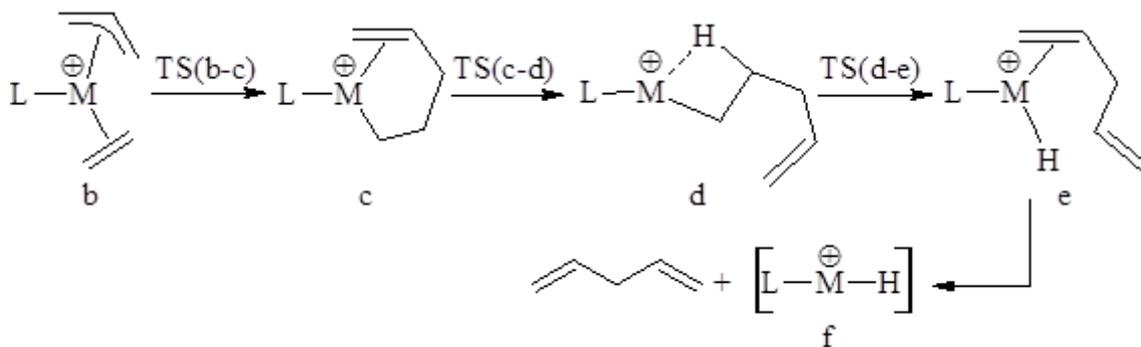
تُستخدم الأوليفينات ألفا (α -Olefins) على نطاق واسع في إنتاج اللدائن، والمنظفات، ومواد التشحيم، والبولي أوليفينات [3-1]، وتعد العملية الأوليغوميرية للإيتلين إحدى أكثر العمليات أهمية لإنتاج الأوليفينات ألفا [4-6]. فضلاً عن ذلك، إن المحفزات المعدنية الانتقالية قد حظيت باهتمام واسع في كل من المجالات الأكاديمية والصناعية بسبب الأداء العالي للاستقرار الحراري الجيد، والنشاط التحفيزي العالي، والعمر الطويل، والسعر المناسب [7]. تحتوي المحفزات الأكثر استخداماً على معدن انتقالي (أو معادن انتقالية) مرتبط بمرتبطات مصممة بشكل مناسب [8-11]. توفر المحفزات العضوية المعدنية المتجانسة مجموعة كبيرة من القدرة التفاعلية، وقابلية التحكم (عن طريق تغيير المعدن/المرتبطة) بالإضافة إلى الكفاءة الحفزية العالية، وغالباً ما يتم ربط المعدن الانتقالي المركزي في المحفز بمرتبطات تضم P- أو N- [12-15].

يُفترض عموماً أن المعقد المعدني الهيدريدي يعمل كمحفز نشط في ديمرة الألكين [16-19]. إن الجدل حول وجود محفز نشط حقيقي لم يتم تسويته جيداً حتى الآن [20]. عندما يتم الحفاظ على مستوى عالٍ لتركيز الألكين، تقل احتمالية بقاء مركب هيدريد المعدن كمحفز نشط. بدلاً من ذلك، من المتوقع أن يعمل المركب المعدني المؤكسد كمحفز نشط [23-21]. يؤدي إدخال المعقد الألكيلي المعدني كمحفز نشط إلى مسارين ميكانيكيين رئيسيين (المسارين 1 و 2) موضحين في المخطط (1). قام Roy وزملاؤه [24] حديثاً بدراسة هذين المسارين نظرياً باستخدام إحدى طرائق النظرية DFT، بدقة المستوى النظري $mPW1K/6-311+G^{**}$ ، وتم إلقاء الضوء على مسارين ميكانيكيين مقبولين موضحين في المخططين (2) و (3)، وفحص طبيعة المحفز النشط. يتضمن النهج تحليلاً مفصلاً للسمات البنيوية الطاقية للحالات الوسطية الهامة والحالات الانتقالية المرتبطة بكل خطوة أولية في الدورة الحفزية.

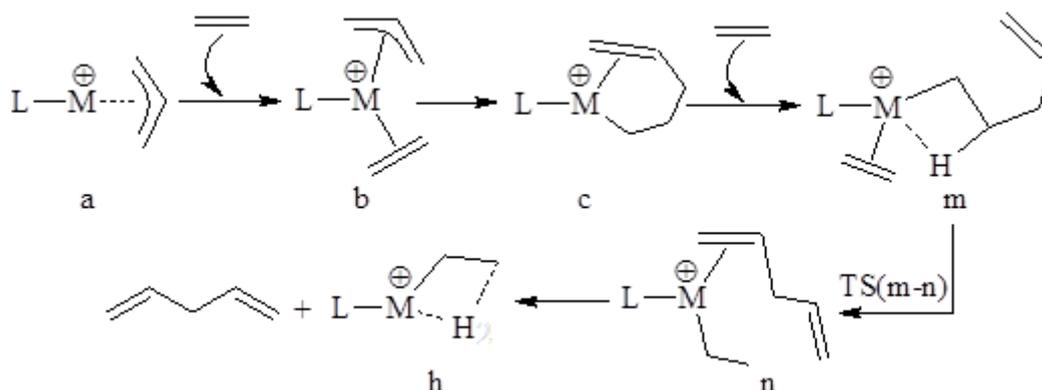
تشير المراجع الحديثة إلى أن الدراسات الموجهة نحو معالجة طبيعة المحفزات النشطة قليلة على نطاق واسع [17, 25, 26]، في حين أن المحاولات نحو عزل وكشف أنواع ألكيلية معدنية في تفاعلات الضم والبلمرة المشتركة معروفة [27, 28]، وبالنظر إلى أهمية التفاعلات المحفزة بالمعادن الانتقالية Ni، Pd، و Pt في الكيمياء العضوية، فإن الرؤى الميكانيكية حول تفاعلات تكوين روابط كربون - كربون مع عنصر آخر هي بالفعل قيمة للغاية [29-35].



المخطط (1): مساران رئيسيان لديمرة الإيتن المحفز بوساطة معقدات النيكل. تم اقتراح المحفزات النشطة في المسارين (1) و (2) على هيئة هيدريد معدني، وأنواع ألكيلية معدنية على الترتيب.



المخطط (2): آلية تشكيل المحفز الهيدريدي للننكل النشط في ديمرة الإيتن المحفز بـ Ni(II) من خلال المسار الأول.



المخطط (3): آلية تشكيل المحفز الألكيلي للننكل النشط في ديمرة الإيتن المحفز بـ Ni(II) من خلال المسار الثاني.

تجدر الإشارة إلى أن دراسة آلية التفاعلات المحفزة بالمعادن الانتقالية تتطلب استخدام طرائق متعددة لنظرية تابعة الكثافة (DFT)، ولا يمكن الحكم على دقة الطريقة المستخدمة بسبب الآلية المعقدة التي تتضمن حالات وسطية وانتقالية متعددة، وبذلك يفضل استخدام أكثر من طريقة للتأكد من تغير الطاقات الحرة لجيبس على امتداد مسار التفاعل، لذلك سنقوم في هذا البحث باستخدام الطريقة النظرية B3LYP مع مجموعات أساس مختلفة، هي الأكثر استخداماً لدراسة آليات التفاعلات المحفزة بالعناصر الانتقالية، واستخدام تصحيح التشبث التجريبي GD2 لطاقات مكونات الدورة الحفزية، ومقارنة النتائج الحالية مع النتائج المرجعية.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى ما يلي:

1. دراسة آلية تشكل المكونات النشطة بدءاً من المعقد $[\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})(\text{PMe}_3)]^+$ باستخدام الطريقة النظرية B3LYP مع مجموعات الأساس 6-311+G(d,p)، 6-31+G(d)، و def2-SVP لجميع الذرات ما عدا ذرة الننكل (إذ استخدمت من أجلها المجموعتان LANL2DZ و def2-TZVP).
2. التحقق من آلية ديمرة الإيتن بواسطة المحفز الألكيلي النشط، وتحديد تغير طاقات جيبس الحرة لمراحل الدورة الحفزية لتشكيل 1-butene.
3. مقارنة نتائج الحسابات النظرية للبحث الحالي مع نتائج الأبحاث المرجعية ذات الصلة.

4. توضيح دور استخدام مجموعات الأساس في النتائج الحاسوبية، وكذلك دور تصحيح الطاقة بواسطة التشنث التجريبي GD2. تكمن أهمية هذا البحث في توضيح الدور الذي تؤديه مجموعات الأساس المستخدمة في هذا البحث مقارنة بالطرائق المستخدمة في أبحاث سابقة، وخاصة تصحيح طاقات مكونات الدورة الحفزية، وتغير طاقات جيبس الحرة على امتداد مسار التفاعل، وتعميم هذه النتيجة للاستفادة منها عند دراسة آليات أخرى شبيهة.

طرائق البحث ومواده:

حددت البنى الهندسية المثلى لمكونات التفاعل باستخدام إحدى طرائق نظرية تابعية الكثافة، بالتحديد النظرية B3LYP [36] الأكثر استخداماً من قبل الكيميائيين مع مجموعتي الأساس LANL2DZ [37] و def2-TZVP من أجل ذرة النيكل، ومجموعتي الأساس 6-31+G(d) و 6-311+G(d,p)، و def2-SVP للذرات الأخرى. إن جميع الحسابات النظرية أجريت باستخدام البرنامج GAUSSIAN-09 [38]، واستخدم المعقد $[Ni(\eta^3\text{-allyl})(PMe_3)]^+$ كنقطة بداية للدورة الحفزية.

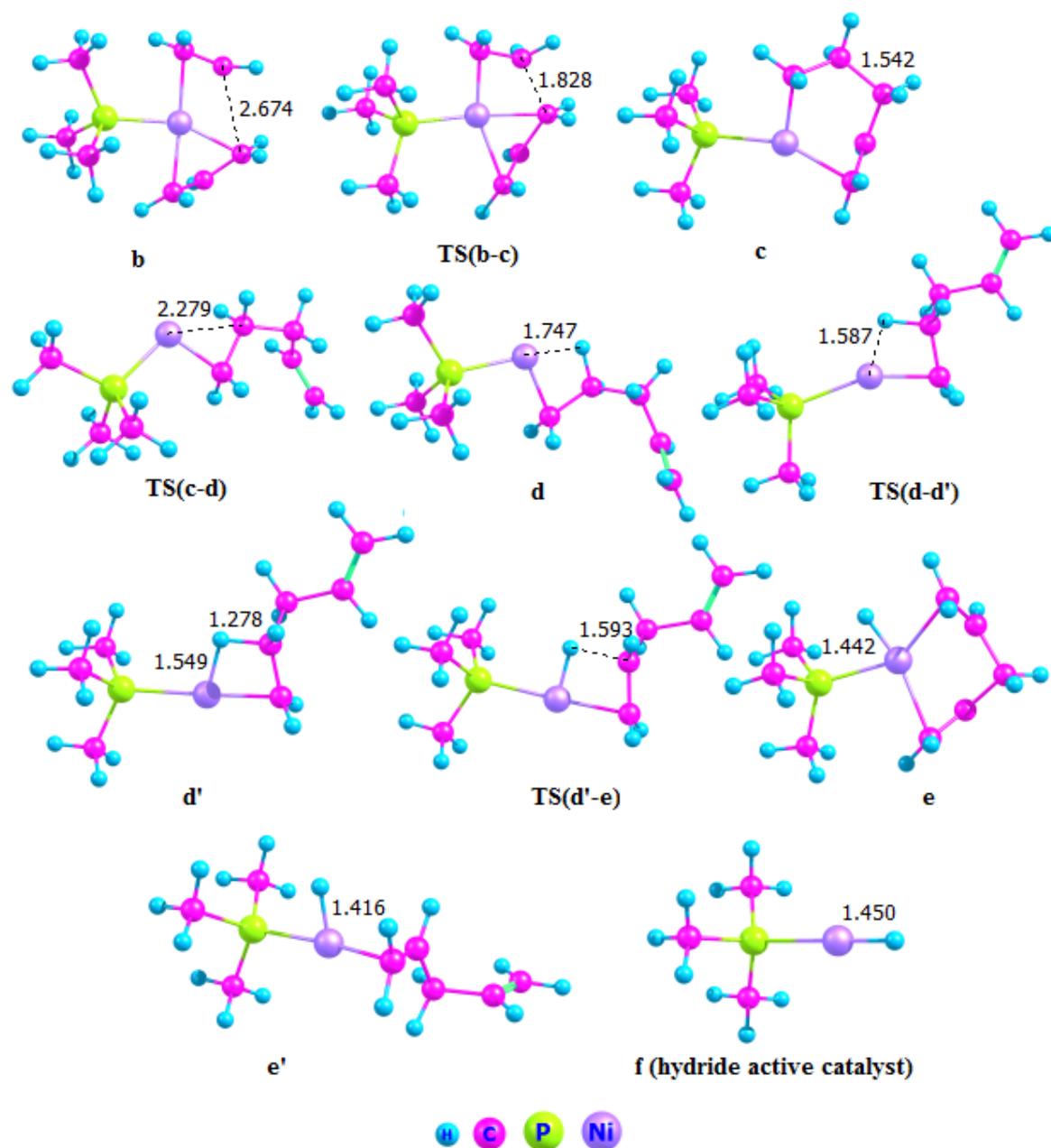
النتائج والمناقشة:

دراسة آلية تشكل المعقد النشط الهيدريدي تبعاً للمسار الأول: يوضح الشكل (1) البنى الهندسية المتشكلة خلال آلية تشكل المعقد النشط الهيدريدي المحددة بالطريقة B3LYP/def2-SVP-def2-TZVP تبعاً للمسار الأول [المخطط (3)]، في حين يمثل الجدول (1) الطاقات الإلكترونية E_0 لهذه البنى الهندسية بضم التصحيح GD2، وقيم G_{corr} المحسوبة عند الدرجة 298.15 K.

الجدول (1): قيم الطاقات الإلكترونية E_0 مع التصحيح GD2، و G_{corr} المحسوبة نظرياً عند الدرجة 298.15 K لمكونات آلية تشكل

المعقد الهيدريدي.

compound	B3LYP/6-31+G(d) LANL2DZ		B3LYP/6-311+G(d,p) LANL2DZ		B3LYP/def2-SVP def2-TZVP	
	E_0	G_{corr}	E_0	G_{corr}	E_0	G_{corr}
Ethen	-78.594923	0.030230	-78.617152	0.029915	-78.5332786	0.029808
1,4-Pentadiene	-195.317340	0.084354	-195.367076	0.083668	-195.167895	0.083612
a	-747.541642	0.146990	-747.638294	0.145590	-2086.36505	0.145498
b	-826.188273	0.200021	-826.307436	0.198153	-2164.956940	0.198909
TS(b-c)	-826.168895	0.201480	-826.286518	0.199823	-2164.936366	0.199913
c	-826.185162	0.201635	-826.302210	0.199938	-2164.949693	0.199513
TS(c-d)	-826.146873	0.198241	-826.264399	0.196424	-2164.908058	0.195922
d	-826.151928	0.197559	-826.270966	0.195924	-2164.917450	0.195629
TS(d-d')	-826.126646	0.195796	-826.247162	0.193304	-2164.894408	0.193713
d'	-826.128662	0.194904	-826.249920	0.193057	-2164.897377	0.192723
T(d'-e)	-826.126820	0.192648	-826.249369	0.191458	-2164.894408	0.190712
e	-826.165005	0.198284	-826.286811	0.197030	-2164.935463	0.196580
e'	-826.136872	0.192092	-826.259478	0.190696	-2164.905125	0.190347
f	-630.708802	0.087052	-630.781956	0.086922	-1969.623348	0.086730



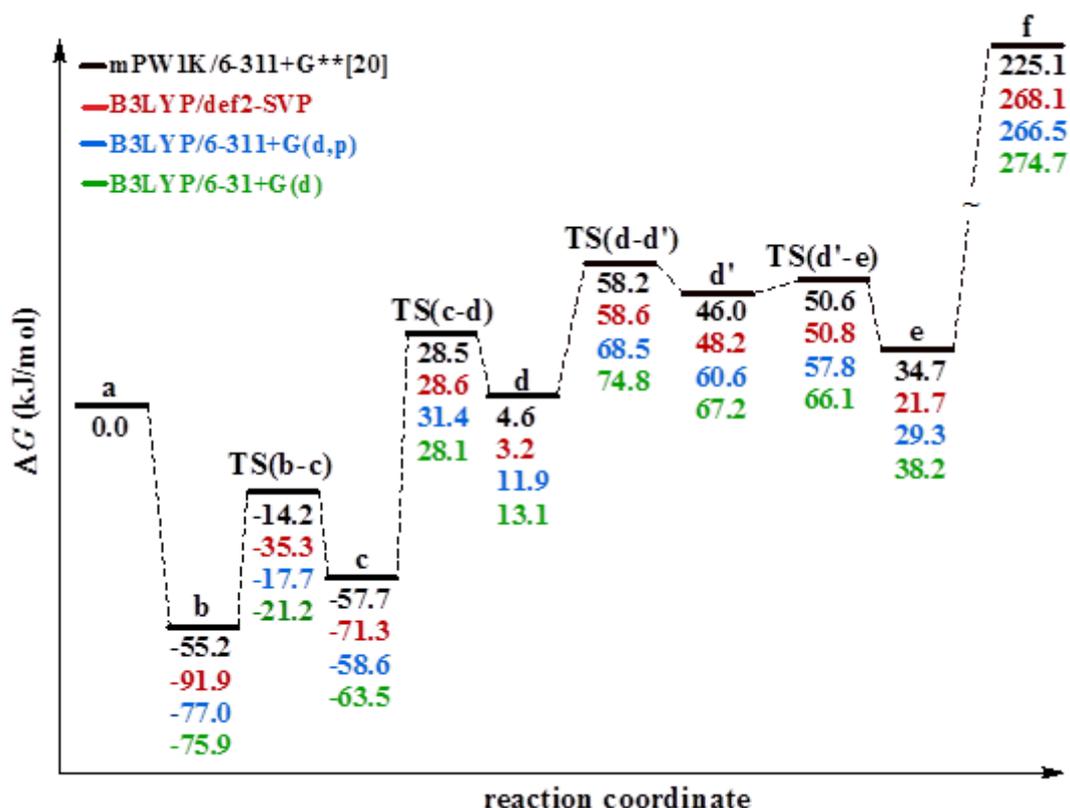
الشكل (1): البنى الهندسية المثلى المحددة بالمستوى النظري B3LYP/def2-SVP-def2-TZVP للمكونات المضمنة في آلية تحضير المحفز النشط الهيدريدي (أطوال الروابط والمسافات بين الذرات بوحدة Å).

يمثل الجدول (2) تغيرات طاقات جيبس الحرة النسبية لمكونات آلية تشكل المعقد النشط الهيدريدي بدءاً من المواد الأولية، ويوضح الشكل (2) مخطط تغيرات طاقة جيبس الحرة ΔG على امتداد مسار تشكل هذا المعقد. تتضمن الخطوة الأولى تشكيل المكون **b** في عملية الديمرة ذات الصلة بتعقيد الإيتن مع المحفز الأولي (a) $[C_3H_5Ni(PMe_3)]^+$ ، وتعد هذه العملية من الناحية الترموديناميكية ممكنة للغاية (إذ تبلغ قيمة ΔG نحو -75.9، و-77.0، و-91.9 (بوحدة kJ/mol) المحسوبة بوساطة B3LYP مع مجموعات الأساس (d), 6-31+G و-6، و311+G(d,p) و def2-SPV على الترتيب (تبلغ القيمة النظرية المرجعية نحو -55.2 kJ/mol [24]) [الشكل (2)].

الجدول (2): تغيرات طاقة جيبس الحرة النسبية (ΔG) لآلية تشكل المحفز النشط الهيدريدي تبعاً للمخطط (2) المحسوبة بوساطة طرائق نظرية مختلفة.

compound	B3LYP ^a			mPW1K [20]
	6-31+g(d) ^b	6-311+g(d,p) ^b	def2-SVP ^c	6-311+g** ^b
b	-75.9	-77.0	-91.9	-55.2
TS(b-c)	-21.2	-17.7	-35.3	-14.2
c	-63.5	-58.6	-71.3	-57.7
TS(c-d)	28.1	31.4	28.6	28.5
d	13.1	12.9	3.2	4.6
TS(d-d')	74.8	68.5	58.6	58.2
d'	67.2	60.6	48.2	46.0
TS(d'-e)	66.1	57.8	50.8	50.6
e	-19.4	-25.8	-41.6	-20.0
e'	38.2	29.3	21.7	34.7
f	274.7	266.5	268.1	225.1

^a مع التشتت التجريبي GD2. ^b مع LANL2DZ من أجل ذرة النيكل. ^c TZVP من أجل ذرة النيكل.

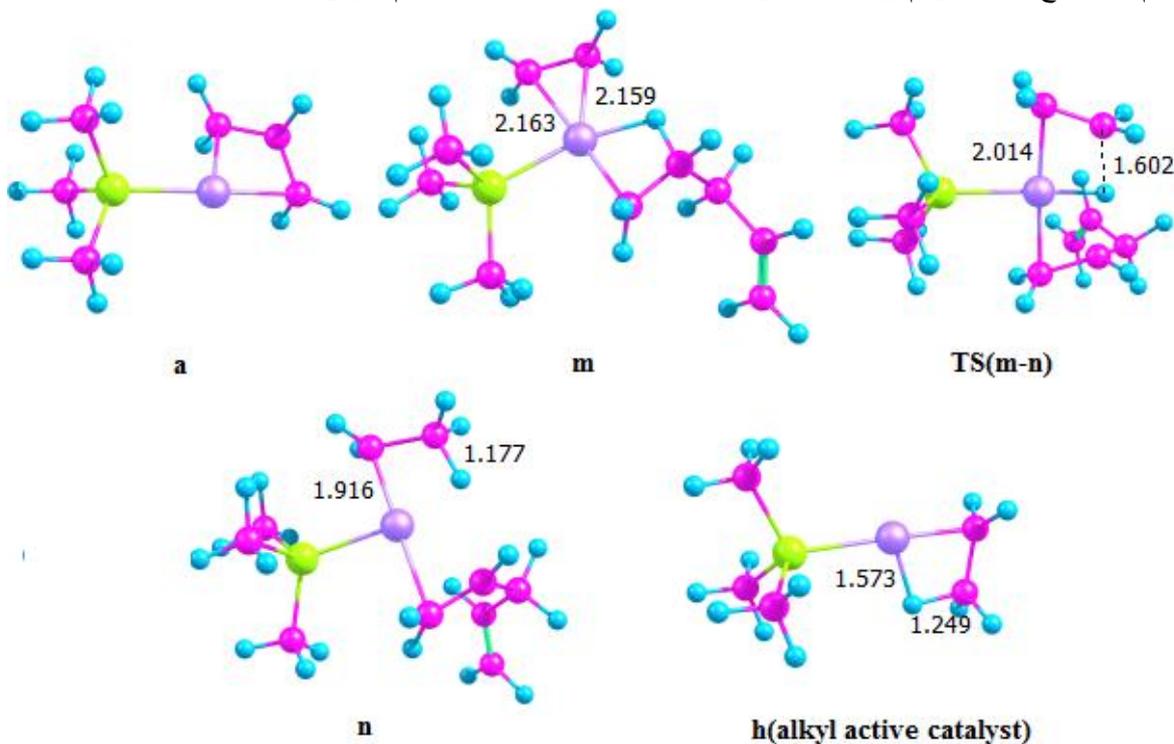


الشكل (2): تغيرات طاقات جيبس الحرة النسبية على امتداد آلية تشكل المحفز النشط الهيدريدي تبعاً للمخطط 2. يحدث في الخطوة اللاحقة تشكل الرابطة C-C بسهولة بين الأليل وجزء الإيتن المرتبط بالنيكل Ni(II) عبر الحالة الانتقالية $TS(b-c)$ ، مما يؤدي إلى تشكل الحالة الوسطية c (pentenyl-Ni) كما هو موضح في المخطط (2) والشكل (1). لوحظ أن طول الرابطة Ni-P في الحالة الانتقالية $TS(b-c)$ البالغة نحو 2.198 Å و 2.197 Å و 2.185 Å المحسوبة بالطرائق الثلاثة المذكورة أعلاه حسب الترتيب السابق (تبلغ القيمة المرجعية المحسوبة نحو

2.18 Å [24]) أقصر مما هي في كلا المكونين **b** و **c** (تبلغ القيمة الوسطية المحسوبة بالطرائق المذكورة أعلاه نحو 2.275 Å و 2.223 Å على الترتيب)؛ وبعزى ذلك إلى منح الإلكترونات الناشئة عن المرتبطات PMe_3 إلى النيكل في الاحالة الانتقالية **TS(b-c)**. يؤدي الدوران حول الرابطة $\text{Ni} - \text{C}_{\text{alkyl}}$ في المكون **c** إلى تشكل الحالة الوسطية **d**، وثمة حالة انتقالية أخرى منخفضة الطاقة **TS(d-d')** تتشكل من خلالها الحالة الوسطية **d'** من **d**.

تؤدي عملية فصم $\beta\text{-H}$ داخل الجزيء **d'** في خطوة لاحقة إلى تشكل مركب هيدريد النيكل **e** عبر الحالة الانتقالية **TS(d'-e)**، وقد ينتج مركب هيدريد النيكل آخر (**e'**) عبر مسار آخر من خلال الحالة الانتقالية **TS(d'-e)** بجيبس أقل. يؤدي فصل الجزيء 1,4-pentadiene من **e** إلى تشكل هيدريد النيكل غير المشبع **f** الذي يتطلب طاقة جيبس حرة مرتفعة جداً [انظر الشكل (2)]، ومن المتوقع أن يعمل هذا الهيدريد غير المستقر كمحفز نشط [36]، ولا يزال تحديد هذه المحفزات النشطة بعيدة المنال إلى حد كبير، ويكون تشكل **f** غير مجدٍ طاقياً تماماً؛ بسبب فقدان الاستقرار الذي تؤمنه التأثيرات المتبادلة المعدنية المتمثلة في حالات وسطية أخرى.

دراسة آلية تشكل المعقد النشط الألكيلي تبعاً للمسار الثاني: يبين الشكل (3) البنى الهندسية لبعض المكونات الوسطية والانتقالية ذات الصلة بآلية تشكل المعقد النشط الألكيلي تبعاً للمسار الثاني [المخطط (3)] المحددة بالمستوى النظري B3LYP/def2-SVP-def2-TZVP، ويظهر الجدول (3) الطاقات الإلكترونية E_0 لهذه البنى الهندسية بضم التصحيح GD2، وقيم G_{corr} المحسوبة عند الدرجة 295.15 K باستخدام طرائق مختلفة.



الشكل (3): البنى الهندسية المثلى المحددة بالمستوى النظري B3LYP/def2-SVP-def2-TZVP للمكونات المضمنة في آلية تحضير المحفز النشط الألكيلي (أطوال الروابط والمسافات بين الذرات بوحدة Å).

الجدول (3): قيم الطاقات الإلكترونية E_o مع التصحيح GD2، و G_{corr} المحسوبة نظرياً عند الدرجة 298.15 K لمكونات آلية تشكل المعقد الألكيلي.

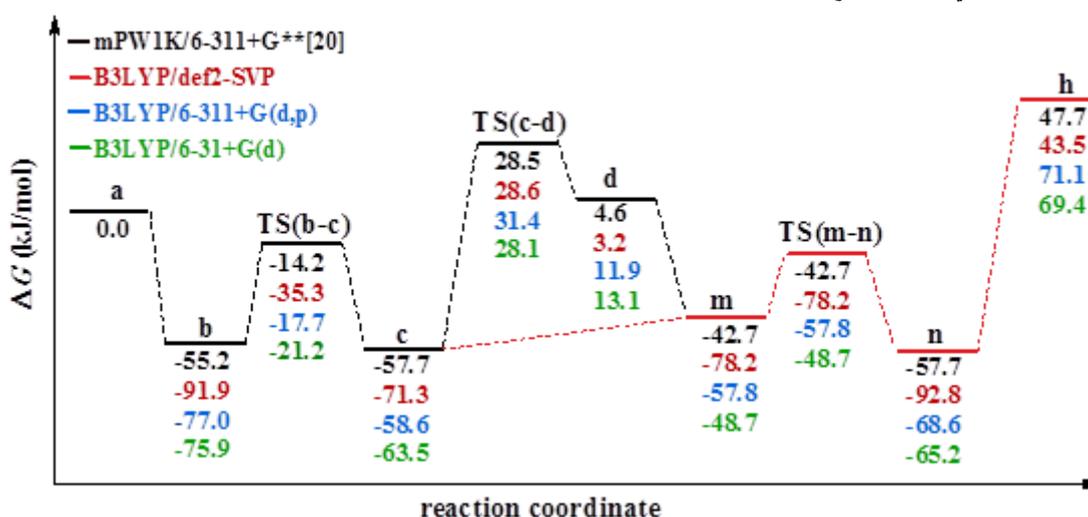
compound	B3LYP/6-31+G(d)		B3LYP/6-311+G(d,p)		B3LYP/def2-SVP	
	LANL2DZ		LANL2DZ		def2-TZVP	
	E_o	G_{corr}	E_o	G_{corr}	E_o	G_{corr}
m	-904.7918681	0.249299	-904.934042	0.244851	-2243.504121	0.247838
TS(m-n)	-904.780113	0.245940	-904.925144	0.244690	-2243.496999	0.245170
n	-904.797820	0.248954	-904.9400750	0.246755	-2243.509115	0.247257
h	-709.405745	0.141121	-709.4966210	0.139913	-2048.260757	0.135125

تم استناداً إلى النتائج الحاسوبية [الجدول (3)] حساب تغيرات طاقات جيبس الحرة النسبية لمكونات آلية تشكل المعقد النشط الألكيلي بدءاً من المواد الأولية [الجدول (4)]، ويوضح الشكل (4) هذه التغيرات على امتداد مسار تشكل هذا المعقد بدءاً من المواد الأولية.

الجدول (4): تغيرات طاقة جيبس الحرة النسبية (ΔG) لآلية تشكل المحفز النشط الألكيلي تبعاً للمخطط (3) المحسوبة بواسطة طرائق نظرية مختلفة.

compound	B3LYP ^a			mPW1K [20]
	6-31+g(d) ^b	6-311+g(d,p) ^b	def2-SVP ^c	6-311+g** ^b
b	-75.9	-77.0	-91.9	-55.2
TS(b-c)	-21.2	-17.7	-35.3	-14.2
c	-63.5	-58.6	-71.3	-57.7
TS(c-d)	28.1	31.4	28.6	28.5
d	13.1	12.9	3.2	4.6
m	-48.7	-57.8	-78.2	-42.7
TS(m-n)	-26.6	-34.9	-66.5	-16.7
n	-65.2	-68.6	-92.8	-57.7
h	69.4	71.1	43.5	47.7

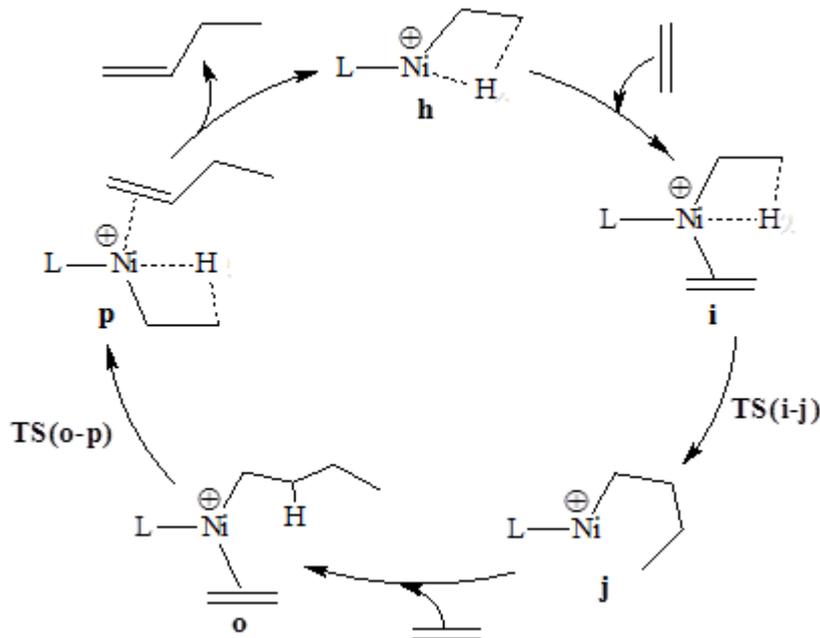
^a مع التشتت التجريبي GD2. ^b مع LANL2DZ من أجل ذرة النيكل. ^c TZVP من أجل ذرة النيكل.



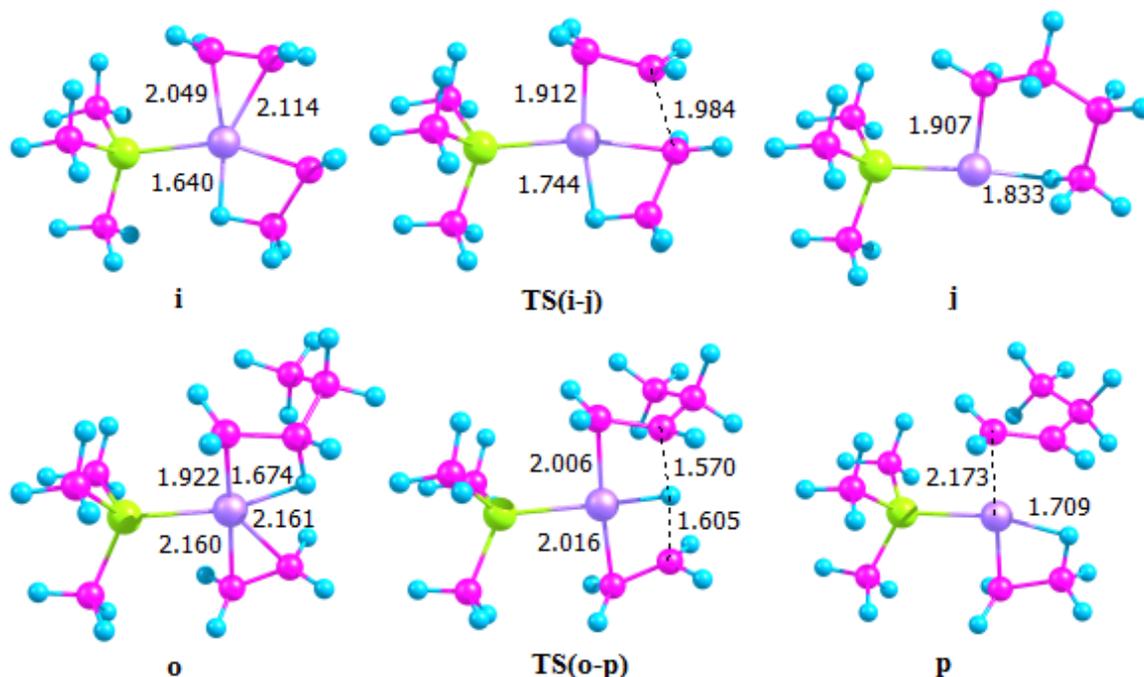
الشكل (4): مخطط تغير طاقات جيبس الحرة النسبية على امتداد آلية تشكل المحفز النشط الألكيلي تبعاً للمسار الثاني (المنقط بالأحمر) مع بعض الحالات الوسيطة المشتركة بين المسارين الأول والثاني.

تعد الخطوة الأولى في المسار الثاني مشابهة لتلك الخاصة للمسار الأول ولكن يوجد اختلافين رئيسيين واضحين، ينحصر الاختلاف الأول في إدراج جزيء ثانٍ من الإيتن إلى الحالة الوسطية **c** لتشكل الحالة المركب الوسطي **m** كما هو موضح في المخطط (3)، وبالنظر إلى الشروط التجريبية المستخدمة عموماً [40,39] يبدو هذا التحول مرجحاً جداً، ولكن من المتوقع أن تكون طاقة جيبس الحرة أكثر ملاءمة نسبياً لتشكل الحالة الوسطية ثنائي الأولفين **m**، ويعد تشكل المحفز الأولي المؤكّل **n** من خلال نقل الهيدريد داخل الجزيء عبر الحالة الانتقالية **TS(m-n)** بواسطة النيكل فريداً، وهو الأكثر اهتماماً في هذا المسار، ولوحظ أنه تفاعل قوي إلى حد ما ناجم عن انتقال ذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة النيكل [24]. يؤدي تحرير الجزيء 1,4-pentadiene من **n** إلى تشكل المحفز النشط الألكيلي **h**، وهذا بدوره يؤدي إلى بدء الدورة الحفزية لديمرة الإيتن. يتعلق الاختلاف الرئيسي الثاني بين المسارين بطبيعة المكونات النشطة المشاركة في الدورة الحفزية. يكون في المسار الثاني المكون النشط عبارة عن مركب نيكل ألكيلي (**h**) مع رابطة $\beta\text{-C-H}$ نشطة، في حين يعمل هيدريد النيكل (**f**) كمكون نشط في المسار الأول. تشير الحسابات في الواقع إلى أن المكون **d** المبين في الشكل (4) الناشئ عن دوران وحدة البنثيل المرتبطة بالنيكل عبر الحالة الانتقالية **TS(c-d)** يمثل حالة وسطية بطاقة مرتفعة في مخطط تغير طاقة جيبس الحرة. والأهم من ذلك، أن الحالات الوسطية تكون في المسار الثاني أكثر استقراراً نسبياً مقارنةً بتلك الموجودة في المسار الأول، وبذلك يمكن أن تكون أجهزة الكشف المصممة بشكل مناسب، والموجهة نحو هذه الحالات الوسطية قادرة على إلقاء الضوء من أجل فهم طبيعة الحالة السكونية، وكذلك المكونات النشطة المحفزة.

دراسة آلية ديمرة الإيتن بواسطة المحفز النشط الألكيلي: لطالما كان تشكل المعقد النشط الهيدريدي غير مجدٍ، لذلك سندرس آلية ديمرة الإيتن بواسطة المعقد النشط الألكيلي **h** التي يمكن أن تتم تبعاً للدورة الحفزية والمبينة في المخطط (4) والمقترحة من قبل Roy وزملاؤه [24]. يبين الشكل (5) البنسى الهندسية



المخطط (4): آلية ديمرة الإيتن بواسطة المحفز النشط الألكيلي.



الشكل (5): البنى الهندسية المثلى المحددة بالمستوى النظري B3LYP/def2-SVP-def2-TZVP للمكونات المضمنة في آلية تحضير المحفز النشط الألكيلي (أطوال الروابط والمسافات بين الذرات بوحدة Å)

لمكونات هذه الدورة الحفزية، ويمثل الجدول (5) قيم الطاقات الإلكترونية E_o و G_{corr} لبعض المكونات ذات الصلة بهذه الدورة الحفزية. واستناداً إلى نتائج الجدول (5) تم تحديد تغيرات طاقة جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية بدءاً من المحفز النشط الألكيلي [الجدول (6)]، ويوضح الشكل (6) هذا التغير على امتداد الدورة الحفزية بدءاً من المعقد النشط الألكيلي.

يؤدي إدراج جزيء الإيتن إلى المحفز النشط **h** إلى تشكل الحالة الوسطية **i**، مما يؤدي إلى تشكل المكون **j** عبر الحالة الانتقالية **TS(i-j)**، ويعد هذا التحول ممكناً للغاية من الناحية الترموديناميكية؛ إذ تبلغ القيمة الوسطية المحسوبة لطاقة جيبس الحرة نحو -79.6 kJ/mol .

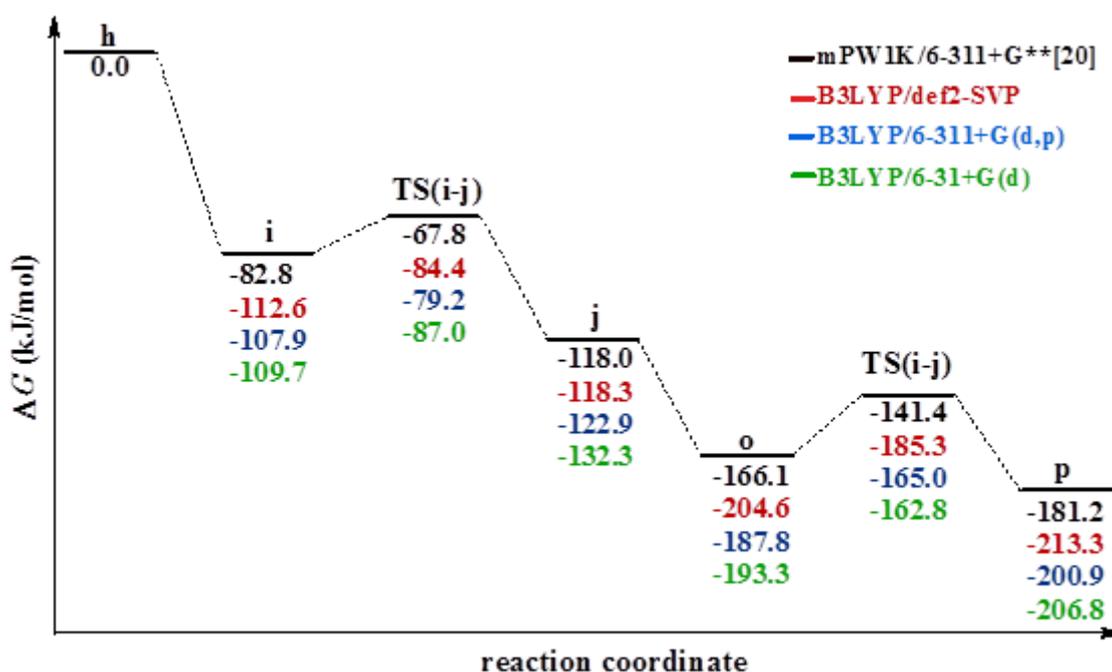
الجدول (5): قيم الطاقات الإلكترونية E_o مع التصحيح GD2، و G_{corr} المحسوبة نظرياً عند الدرجة 298.15 K لمكونات آلية ديمرة الإيتن.

compound	B3LYP/6-31+G(d) LANL2DZ		B3LYP/6-311+G(d,p) LANL2DZ		B3LYP/def2-SVP def2-TZVP	
	E_o	G_{corr}	E_o	G_{corr}	E_o	G_{corr}
i	-788.064262	0.193176	-788.176134	0.191073	-2126.863275	0.191278
TS(i-j)	-788.057120	0.194666	-788.166985	0.192864	-2126.853220	0.191958
j	-788.076282	0.196571	-788.185680	0.194925	-2126.868828	0.194684
o	-866.713738	0.246122	-866.846676	0.243972	-2205.454218	0.244853
TS(o-p)	-866.699979	0.244006	-866.835850	0.241833	-866.835850	0.241833
p	-866.718262	0.245484	-866.851297	0.243614	-866.851297	0.243614

الجدول (6): تغيرات طاقة جيبس الحرة النسبية (ΔG) لآلية ديمرة الإيتن تبعاً للمخطط (4) المحسوبة بواسطة طرائق مختلفة.

compound	B3LYP ^a			mPW1K [20]
	6-31+g(d) ^b	6-311+g(d,p) ^b	def2-SVP ^c	6-311+g** ^b
h	0.0	0.0	0.0	0.0
i	-109.7	-107.9	-112.6	-82.8
TS(i-j)	-87.0	-79.2	-84.4	-67.8
j	-132.3	-122.9	-118.3	-118.0
o	-193.3	-187.8	-201.6	-166.1
TS(o-p)	-162.7	-165.0	-185.3	-141.4
p	-206.8	-200.9	-213.3	-181.2

^a مع التشتت التجريبي GD2. ^b مع LANL2DZ من أجل ذرة النيكل. ^c TZVP من أجل ذرة النيكل.



الشكل (6): تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد احداثية التفاعل لديمرة الإيتن بواسطة المحفز النشط الألكيلي h.

يلاحظ من الشكل (6) أن جميع مكونات الدورة الحفزية لديمرة الإيتن بواسطة المحفز النشط الألكيلي مستقرة ترموديناميكياً، وبذلك يؤدي هذا المحفز النشط دوراً كبيراً في تسريع عملية الديمرة.

الاستنتاجات والتوصيات:

تمت دراسة آلية تشكل المكونات النشطة بدءاً من المعقد $[\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})(\text{PMe}_3)]^+$ ، وتبين أن تشكل المكون النشط الهيدريدي f غير مجدٍ ترموديناميكياً، في حين يكون تشكل المكون النشط الألكيلي h أكثر استقراراً من الناحية الترموديناميكية، ويمكن أن يؤدي دور محفز نشط جداً في ديمرة الإيتن. فضلاً عن ذلك، تعد جميع المركبات الوسيطة، والحالات الانتقالية المتشكلة عبر الدورة الحفزية لديمرة الإيتن بواسطة هذا المحفز مستقرة ترموديناميكياً. لوحظ من

خلال النتائج النظرية أن ضم تصحيح التشبت التجريبي GD2 إلى الطرائق المستخدمة يؤدي إلى تحسين نتائجها، وختاماً ينصح بدراسة دور المذيبات في عملية الديمرة المدروسة، وتأثيرها في الخواص الترموديناميكية لهذه العملية.

References:

- [1] AGAPIE; T. "Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations". *Coordin. Chem. Revs.*, 2011, 255, p. 861.
- [2] BELOV; G. P., MATKOVSKY; P. E. "Processes for the production of higher linear α -olefins". *Pet. Chem.*, 2010, 50, p. 283.
- [3] ORSON; L. S. "Selective Ethylene Oligomerization". *Organometallics*, 2019, 38, p. 997.
- [4] ALFEROV; K. A., BABENKO; I. A., BELOV; G. P. "New catalytic systems on the basis of chromium compounds for selective synthesis of 1-hexene and 1-octene". *Pet. Chem.* 2017, 57, p. 1.
- [5] MÜLLER, T. and et al. "Trimerization and tetramerization of ethylene in continuous gas-phase reaction using a Cr-based supported liquid phase catalyst". *React. Chem. & Eng.*, 2019, 4, p. 131.
- [6] MOUSSA; S. and et al. "Nature of active nickel sites and initiation mechanism for ethylene oligomerization on heterogeneous Ni-beta catalysts." *ACS Catal.*, 2018, 8, p. 3903.
- [7] BIANCHINI; C, and et al. "Olefin ligomerization, homopolymerization and copoly-merization by late transition metals supported by (imino)pyridine ligands". *Coordin. Chem. Rev.*, 2010, 254, p. 431.
- [8] CHINCHILLA; R., NÁJERA; C. "The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry". *Chem. Rev.*, 2007, 107, p. 874.
- [9] BARDER; T. E. and et al. "Catalysts for Suzuki–Miyaura coupling processes: scope and studies of the effect of ligand structure". *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 4685.
- [10] RAJANBABU, T. V. "Asymmetric hydrovinylation reaction." *Chem. Rev.*, 2003, 103, p. 2845.
- [11] BELETSKAYA; I. P., CHEPRAKOV; A. V. "The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis". *Chem. Rev.*, 2000, 100, p. 3009.
- [12] FLAPPER; J. and et al. "Nickel and palladium complexes of pyridine-phosphine ligands bearing aromatic substituents and their behavior as catalysts in ethene oligomerization". *Organometallics*, 2009, 28, p. 3264.
- [13] STAPLETON; R. A. and et al. "Synthesis of low density poly (ethylene) using nickel iminophosphonamide complexes". *Macromolecules*, 2007, 40, p. 2993.
- [14] LePICHON; L. and et al. "Iron phosphinimide and phosphinimine complexes: catalyst precursors for ethylene polymerization". *Organometallics*, 2002, 21, p. 1362.
- [15] COOLEY; N. A. and et al. "Nickel ethylene polymerization catalysts based on phosphorus ligands". *Organometallics*, 2001, 20, p. 4769.
- [16] TSUCHIKAMA; K. and et al. "Rh-Catalyzed Cyclization of Diynes and Enynes Initiated by Carbonyl-Directed Activation of Aromatic and Vinylic C – H Bonds". *Org. Lett.*, 2007, 9(16), 3097.
- [17] HÖLSCHER; M., FRANCIÒ; G., LEITNER; W. "Origin of enantioselectivity in asymmetric hydrovinylation catalyzed by phosphoramidite nickel catalysts: An experimentally supported density functional study". *Organometallics*, 2004, 23, p. 5606.
- [18] KUMARESWARAN; R., NANDI; M., RAJANBABU; T. V. "Hydrovinylation of norbornene. Ligand-dependent selectivity and asymmetric variations". *Org. Lett.*, 2003, 5, p. 4345.

- [19] DECKER; S. A., CUNDARI; T. R. "A quantum mechanics/molecular mechanics study of the steric influence of the PR_3 spectator ligands on the energetics of ethylene insertion into the Rh–H bond of $HRh(PR_3)_2(CO)(\eta^2-CH_2 [double\ bond,\ length\ half\ m-dash]CH_2)$ ". New J. Chem., 2002, 26, p. 129.
- [20] NOMURA; N. and et al. "The hydrovinylation reaction: A new highly selective protocol amenable to asymmetric catalysis". J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, p. 459.
- [21] BURNS; C. T., JORDAN; R. F. "Ethylene dimerization by cationic palladium (II) alkyl complexes that contain bis (heterocycle) methane ligands". Organometallics, 2007, 26, p. 6726.
- [22] RIX; F. C., BROOKHART; M., WHITE; P. S. "Mechanistic studies of the palladium (II)-catalyzed copolymerization of ethylene with carbon monoxide". J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, p. 4746.
- [23] RIX; F. C., BROOKHART; M. "Energetics of migratory insertion reactions in Pd (II) acyl ethylene, alkyl ethylene, and alkyl carbonyl complexes". J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, p. 1137.
- [24] ROY; D., & SUNOJ; R. B. "Ni-, Pd-, or Pt-catalyzed ethylene dimerization: a mechanistic description of the catalytic cycle and the active species". Org. biomol. chem., 2010, 8, p. 1040.
- [25] NIU; S., HALL; M. B. "Theoretical studies on reactions of transition-metal complexes". Chem. Rev., 2000, 100, p. 353.
- [26] SVEJDA; S. A., BROOKHART; M. "Ethylene oligomerization and propylene dimerization using cationic (α -diimine) nickel (II) catalysts". Organometallics, 1999, 18, p. 65.
- [27] Van MEURS; M. and et al. "Polyethylene chain growth on zinc catalyzed by olefin polymerization catalysts: a comparative investigation of highly active catalyst systems across the transition series". Am. Chem. Soc., 2005, 127, p. 9913.
- [28] LUO; Y., BALDAMUS; J., HOU; Z. "Scandium half-metallocene-catalyzed syndiospecific styrene polymerization and styrene– ethylene copolymerization: Unprecedented incorporation of syndiotactic styrene– styrene sequences in styrene-ethylene copolymers". Am. Chem. Soc., 2004, 126, p. 13910.
- [29] NODA; S. and et al. "Mechanistic studies on the formation of linear polyethylene chain catalyzed by palladium phosphine– sulfonate complexes: experiment and theoretical studies". Am. Chem. Soc., 2009, 131, p. 14088.
- [30] CRUZ, V. L. and et al. "Theoretical study on a multicenter model based on different metal oxidation states for the bis (imino) pyridine iron catalysts in ethylene polymerization". Organometallics, 2009, 28, p. 5889.
- [31] TALARICO; G., BUDZELAAR; P. H. "Variability of chain transfer to monomer step in olefin polymerization". Organometallics, 2008, 27, p. 4098.
- [32] BRAUNSTEIN; P. "Bonding and organic and inorganic reactivity of metal-coordinated phosphinoenolates and related functional phosphine-derived anions". Chem. Rev., 2006, 106, p. 134.
- [33] DOUNAY; A. B., OVERMAN; L. E. "The asymmetric intramolecular Heck reaction in natural product total synthesis". Chemical reviews, 2003, 103, p. 2945.
- [34] ZIMMER; R. and et al. "Palladium-catalyzed reactions of allenes". Chem. Rev., 2000, 100, p. 3067.
- [35] NEGISHI; E. I. and et al. "Cyclic carbopalladation. A versatile synthetic methodology for the construction of cyclic organic compounds". Chem. Rev., 1996, 96, p. 365.
- [36] BECKE; A. D. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". J. Chem. Phys., 1993, 98, p. 5648.

- [37] 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.
- [38] FRISCH; M. J. and et. al. Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [39] DOHERTY; M. D. and et al. "Ethylene Oligomerization Catalyzed by a Unique Phosphine-Oxazoline Palladium (II) Complex. Propagation and Chain Transfer Mechanisms". Organometallics, 2007, 26, p. 1261.
- [40] CEDER; R., MULLER; G., ORDINAS; J. I. "Hydrovinylation of styrene derivatives to 3-aryl-1-butenes catalysed by nickel complexes". J. Mol. Cataly., 1994, 92, p. 127.