

## دراسة نظرية لبلمرة الإيتلين المحفزة بوساطة معقدات النيكل (II) الألكيلية مع مرتببات $\alpha$ -ثنائي إيمين متنوعة.

أ. د. محمد عبد الحكيم بدوي \*

نورا بدور \*\*

(تاريخ الإيداع ٢٤/٨/٢٠٢٥ - تاريخ النشر ١١/١٢/٢٠٢٥)

□ ملخص □

درست آلية بلمرة الإيتلين وتفرعها المحفزة بالنيكل (II) الألكيلي مع مرتببات  $\alpha$ -ثنائي الإيمين متنوعة من النوع  $N^{\wedge}N$  باستخدام الوظيفة M06-2X مع مجموعتي الأساس 6-31+G(d) للعناصر الأساسية وLANL2DZ من أجل ذرة النيكل لأول مرة. تبدي معقدات النيكل (II) الألكيلية مع جميع المرتببات المدروسة نشاطاً واضحاً تجاه بلمرة الإيتلين باستثناء المرتبطة L2. يعد معقد النيكل مع المرتبطة L5 الأكثر نشاطاً تجاه البلمرة مقارنة بالمرتببات الأخرى. أدى وجود المتبادل 2-ميثيل بيروول (المرتبطة L4) بدلاً من ميثيل البنزن (المرتبطة L3) إلى ارتفاع حاجز الطاقة الحرة لبلمرة الإيتلين بنحو 3.4 kcal/mol، ولكن عند إضافة متبادل الميثيل المتعامد على هيكل  $\alpha$ -ثنائي الإيمين (المرتبطة L5) يصبح معقد النيكل مع هذه المرتبطة الأكثر نشاطاً تجاه البلمرة. تتفق هذه النتيجة مع الملاحظات التجريبية من حيث الفعالية.

الكلمات المفتاحية: معقد النيكل الألكيلي، مرتببات من النوع  $N^{\wedge}N$ ، بلمرة، حاجز الطاقة الحرة، سلسلة متفرعة طويلة (LCB). مرتببات  $\alpha$ -ثنائي الإيمين.

\* أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة اللاذقية، اللاذقية، سوريا.

E-mail: [mohammadabdalhakimbadawi@tishreen.edu.sy](mailto:mohammadabdalhakimbadawi@tishreen.edu.sy), [badawihakim@gmail.com](mailto:badawihakim@gmail.com)

\*\* طالبة دراسات عليا (دكتوراه في الكيمياء الفيزيائية)، قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة اللاذقية، اللاذقية - سوريا.

E-mail: [Nourabadour607@gmail.com](mailto:Nourabadour607@gmail.com)

## Theoretical study of the Alkyl Ni(II)-catalyzed ethylene polymerization with various $\alpha$ -diimine ligands.

Mohammad Abdul Hakim Badawi\*  
Noura Baddour\*\*

(Received 24/8/2025. Accepted 11/12/2025)

### □ ABSTRACT □

The mechanism of alkyl nickel(II)-catalyzed ethylene polymerization and chain branching with various  $\alpha$ -diimine ligands of the  $N^{\wedge}N$  type has been studied for the first time using the M06-2X functional with 6-31+G(d) basis sets for the main elements and LANL2DZ for the nickel atom. Alkyl nickel(II) complexes with all studied ligands exhibit significant activity towards ethylene polymerization except for ligand **L2**. The nickel complex with ligand **L5** ligand is the most active toward polymerization compared to the other ligands. The presence of the 2-methylpyrrole (ligand **L4**) instead of the methylbenzene (ligand **L3**) increased the free energy barrier for ethylene polymerization by about 3.4 kcal/mol. However, when the methyl substituent is added orthogonally to the  $\alpha$ -diimine structure (ligand **L5**), the nickel complex with this ligand becomes more active for polymerization. This result is consistent with experimental observations in terms of activity.

**Keywords:** alkyl nickel complex,  $N^{\wedge}N$ -type ligands, polymerization, free energy barrier, long chain branching (LCB).  $\alpha$ -diimine ligands.

---

\*Prof. Dr. in Department of Chemistry, Faculty of Science, Lattakia University, Lattakia, Syrian Arab Republic.

\*\*Ph D in Physical Chemistry, Faculty of Science, Lattakia University, Lattakia, Syrian Arab Republic.

## 1. مقدمة:

درست آلية تفاعلات بلمرة الأوليفين المحفزة بالمعادن الانتقالية على نطاق واسع خلال العقود الماضية من قبل المحريين [1-9] والنظريين [10-17]. تتميز هذه الدراسات بأهمية علمية أساسية، حيث سمحت بالتحكم في هياكل البولوميرات وأوزانها الجزيئية فضلاً عن اكتشاف محفزات جديدة أكثر كفاءة. تتمثل الميزة الرئيسية لكيمياء التنسيق والإدخال في التحكم المتميز بالبنية الدقيقة للبوليمر، والذي يُحدد أيضاً الخصائص الجزيئية الكبيرة للبوليمرات، مثل الخصائص الميكانيكية والحرارية وغيرها، فضلاً عن قيمتها التجارية النهائية [18,19]، وبذلك، يُعد تحسين الأداء التحفيزي للمحفزات العضوية المعدنية في بلمرة الإيتيلين (البوليمرات المشتركة) عاملاً رئيساً في أبحاث المحفزات [20,21].

حصل الباحثان Ziegler و Natta منذ أكثر من خمسين عاماً على جائزة نوبل في الكيمياء لاكتشافهما محفزات غير متجانسة مطبقة على بلمرة الأوليفينات [22,23]. ومنذ ذلك الحين، شهد مجال أبحاث بلمرة الأوليفينات المحفزة بالمعادن الانتقالية تقدماً كبيراً [24]. حظيت المحفزات المعدنية العضوية التي تم الحصول عليها مؤخراً على اهتمام كبير مقارنة بالمحفزات المعدنية السابقة، نظراً لانخفاض ميلها لتكوين الأكاسيد (oxophilicity)، بالإضافة إلى إمكانياتها الكبيرة في إنتاج بوليمرات تحتوي على أنواع مختلفة من الفروع والمجموعات الوظيفية القطبية [25-27]. وفي الوقت الحالي، تم تطبيق مجموعة متنوعة من العضويات المعدنية للمعادن الانتقالية ذات الصلة هيكلياً في بلمرة الإيتيلين (المشتركة) والتي تشمل أنواع المحفزات  $\alpha$ -ثنائي إيمين ( $N^2N$ ) والفوسفين ( $P^O$ ) والفينوكسي إيمين ( $N^O$ ) والبيريدينيل إيمين ( $N^2N$ ) [28-34] (الشكل 1).



الشكل 1: أمط محفزات Pd(II) و Ni(II) ألفا ثنائي إيمين التي تحمل بدائل N-aryl وهياكل أساسية مختلفة.

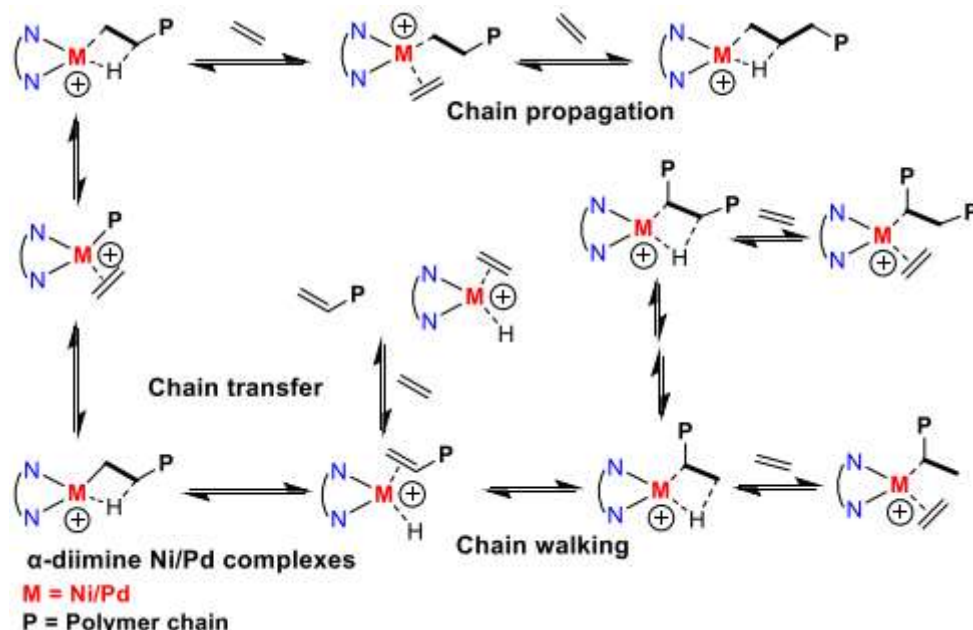
يمكن الحصول على أداء تحفيزي متباين وخصائص بوليمرية متفاوتة من خلال استخدام معقدات معدنية مختلفة. على سبيل المثال، برزت محفزات البلاتيوم الحاوية على الفوسفين كبديل فعالة لبلمرة الإيتيلين مع مونوميرات قطبية، مما أدى إلى إنتاج بوليمرات خطية [35-38]. ومع ذلك، لا تزال معقدات  $\alpha$ -ثنائي إيمين النيكل والبلاديوم تتميز بالعديد من المزايا مقارنة ببقية المعقدات، بما في ذلك سهولة تصنيعها وتعديل هيكل المرتبطات. بالإضافة إلى ذلك، حظيت معقدات المعادن الانتقالية في المراحل المتأخرة على اهتمام أكبر بعد ابلاغ الباحث Brookhart عن معقدات  $\alpha$ -ثنائي إيمين النيكل والبلاديوم عالية النشاط (الشكل 1)، لاستخدامها في بلمرة الإيتيلين [39-42]. يمكن تعديل كثافة الفرع للبولي إيتيلين بشكل متوقع عن طريق تعديل بنية المرتبطات، وظروف البلمرة. وبذلك، يمكن تصنيع البوليمرات المرنة باستخدام الإيتيلين كمونومير وحيد [43].

وفقاً للدراسات السابقة، لوحظ أن التغيرات الطفيفة في بنية المرتبطة تؤدي إلى اختلافات كبيرة في خصائص البولوي إيتيلين الناتج [44]. وقد اعتُبرت التأثيرات الفراغية N-أريل، وتأثيرات الهيكل الأساسي، وتأثيرات المتبادلات

البعيدة تمثل متغيرات رئيسية تؤثر في السلوك التحفيزي لمعقدات  $\alpha$ -ثنائي إيمين النيكل والبلاديوم، وكذلك في تعديل خصائص البوليمر [45-53]. تجدر الإشارة إلى أن إضافة مجموعات الفينيل إلى الأجزاء المتعامدة على N-أريل قد ساعد في تحقيق التحكم في تصنيع البولي إيتلين الخطي أو المتفرع، والذي يتميز بوزن جزيئي فائق الارتفاع. كانت هذه المعقدات مستقرة في وجود الهيدروجين في أثناء بلمرة الإيتلين [53]. تُركز الأبحاث الحديثة في محفزات  $\alpha$ -ثنائي إيمين النيكل والبلاديوم بشكل رئيس على تعديل الهياكل المعقدة لتحقيق كفاءة أعلى وخصائص تحفيزية أعلى في البلمرة المشتركة المتجانسة. وفي هذا السياق، تم الإبلاغ عن بوليمرات وظيفية فريدة، مثل البولي إيتلين فائق الوزن الجزيئي، والبوليمرات المرنة، والبولي إيتلين عالي التفرع بوزن جزيئي مرتفع، من خلال التصميمات المتقدمة لمحفزات  $\alpha$ -ثنائي إيمين النيكل والبلاديوم في بلمرة الإيتلين المحفزة المشتركة [20,21].

## 2. آلية بلمرة الإيتلين المحفزة بوساطة معقدات النيكل (II) مع مرتبطات $\alpha$ -إيمين $N^N$

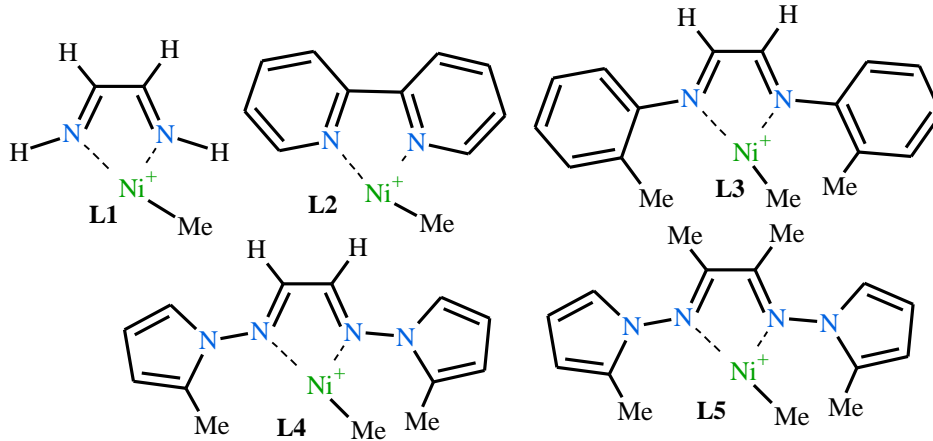
تُوفر بلمرة الإيتلين المُحفَّزة (المشتركة) بمُركَّبات  $\alpha$ -ثنائي إيمين النيكل والبلاديوم بديلاً اقتصادياً للطرائق الأكثر تعقيداً ومتعددة الخطوات لتصنيع المواد المرنة [54-62]، إذ لا تتطلب سوى خطوة واحدة لتصنيعها [63]. وقد طُرِحَ في الأصل تقريرٌ بارزٌ يصف آلية عملية تسلسل البلمرة من قِبَل Fink وزملائه [64,65]، وبعد ذلك بوقت قصير، حَسَّن Brookhart وزملائه هذه الطريقة الميكانيكية، والتي تمَّ التحقق من صحتها من خلال الأبحاث التجريبية والنظرية [39,40,66,67] (المخطط 1). يوضح المخطط 1 مفهوم آلية سير السلسلة في بلمرة الإيتلين. تبدأ هذه الآلية بوساطة محفز مساعد، التي يمكن تقسيمها إلى عدة أجزاء، وهي: انتشار السلسلة، انتقال السلسلة، وسير السلسلة (تفرع السلسلة) أو التماكب. تؤمن الأنواع النشطة من الألكيل المعدني الكاتيوني نشاطاً فائقاً. يؤدي إزالة الهيدروجين ونقل السلسلة إلى تكوين بولي إيتلين عالي التفرع. يمثل انتقال المعدن للمحفز على امتداد هيكل البولي إيتلين عبر إزالة  $\beta$ -H، وإعادة ادراج الإيتلين في عملية سير السلسلة [67]. يعتمد الوزن الجزيئي للبولي إيتلين الناتج على التنافس بين إدخال المونومر (نمو السلسلة) وإزالة  $\beta$ -H (انتقال السلسلة)، حيث تؤدي العملية الأخيرة، متبوعة بإعادة الإدخال، إلى تكوين هياكل متفرعة.



المخطط ١. آلية سير السلسلة في بلمرة الإيتلين باستخدام محفزات  $\alpha$ -ثنائي الإيمين النيكل والبلاديوم.

في الآونة الأخيرة، اقترح Pei وزملاؤه نموذجاً ميكانيكياً فريداً وجديداً لتكوين فروع السلسلة الطويلة (LCBs)، استناداً إلى عملية سير السلسلة التقليدية المحفزة بمعقدات  $\alpha$ -ثنائي إيمين النيكل. نتج فرع الميثيل من خلال سير سلسلة بخطوة واحدة متبوعاً بإدخال الإيتلين. وبذلك، تم الحصول على فروع السلسلة الطويلة (LCBs) مباشرةً بإدخال الإيتلين في أنواع نيكل-ألكيل الأولية، والتي تتكون في الأصل من انتقال مركز النيكل التحفيزي إلى طرف الميثيل. تؤدي التأثيرات الفراغية من الأنيلينات المستبدلة بالأورثو-أريل دوراً محورياً في الحد من إدخال الإيتلين لتوليد أنواع نيكل-ألكيل أولية و/أو أنواع نيكل-ألكيل ثانوية بشكل انتقائي باستخدام بديل  $\alpha$ -مethyl. يمكن للآلية المقترحة أن تفسر وجود الميثيل وفروع السلسلة الطويلة دون تكوين فروع قصيرة أخرى في أثناء بلمرة الإيتلين [٥٤]. يمكن إنتاج البولي إيتيلينات شديدة التفرع وغير المتبلورة عبر بلمرة الإيتلين المحفزة بـ  $\alpha$ -ثنائي إيمين بالبلاديوم، بينما تُنتج معقدات  $\alpha$ -ثنائي إيمين النيكل بولي إيتيلينات خطية (بضعة فروع قصيرة) ذات درجة انصهار محددة بدقة [68,56,39].

في هذا البحث سندرس آلية بلمرة الإيتلين المحفزة بالنيكل (II) مع مرتبطات ألفا ثنائي الإيمين المتمثلة في الشكل 2 بوساطة طرائق نظرية تابعة الكثافة (DFT) تبعاً للآليات المقترحة تجريبياً ونظرياً بصورة مفصلة لكل مرحلة من مراحل بلمرة الإيتلين المبينة في المخطط 1، لإظهار تأثير كل من هذه المرتبطات في خصائص البلمرة ونواتجها عبر المسارات الثلاثة الأساسية التي تضم بدء السلسلة، واستمرار السلسلة الخطية، واستمرار السلسلة التفرعية وانقطاعها.



الشكل ٢: محفزات Ni(II) ألفا ثنائي إيمين متنوعة.

## 2. أهداف البحث وأهميته:

تتلخص أهداف البحث بالنقاط الآتية:

1. دراسة حاسوبية لآلية بلمرة الإيتيلين المحفزة بمعقدات النيكل (II) مع مرتبطات  $\alpha$ -ثنائي إيمين  $N^2N$  متنوعة باستخدام نظرية تابعة الكثافة (DFT).
2. توضيح تأثير المتبادلات الأريلية المرتبطة مع ذرة الأزوت في سير عمليتي البلمرة الخطية والتفرعية.
3. تحديد المسار السائد تبعاً لحواجز الطاقة العائدة إلى نزع الهيدروجين- $\beta$ .
4. دور مذيب التولوين وتأثيره في الخصائص الترموديناميكية والحركية لعملية بلمرة الإيتيلين.

تُعد معقدات ألفا-ثنائي الإيمين النيكل والبلاديوم من أكثر المركبات العضوية المعدنية دراسةً خلال العقود الأخيرة في تطبيقات بلمرة الإيتيلين (المشتركة) المحفزة. توفر هذه المحفزات العضوية المعدنية مزايا فريدة وفرصاً مميزة لتخصيص بنية وتركيب البوليمرات المُصنَّعة من خلال البلمرة المحفزة. بعد عقدين من اكتشافها لأول مرة، لا تزال تحظى باهتمام واسع في كل من الأوساط الأكاديمية والصناعية. أثبت الواقع أن طرائق DFT 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 تابعة الكثافة DFT، بدقة الوظيفة M06-2X [69] مع مجموعتي أساس 6-31+G(d) من أجل العناصر الرئيسية، و LANL2DZ من أجل ذرة النيكل كما هو معتمد في برنامج Gaussian 06 [70]. استخدمت طريقة الاستقطاب المستمر (PCM) [71] لتحسين طاقة البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية بوجود التولوين كمذيب باستخدام الوظيفة نفسها ولكن مع مجموعتي الأساس 6-311+G(d)/ LANL2TZ. تم حساب تغيرات طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G$ ) وطاقة التنشيط الحرة ( $E^\ddagger$ ) تبعاً للعلاقات الآتية:

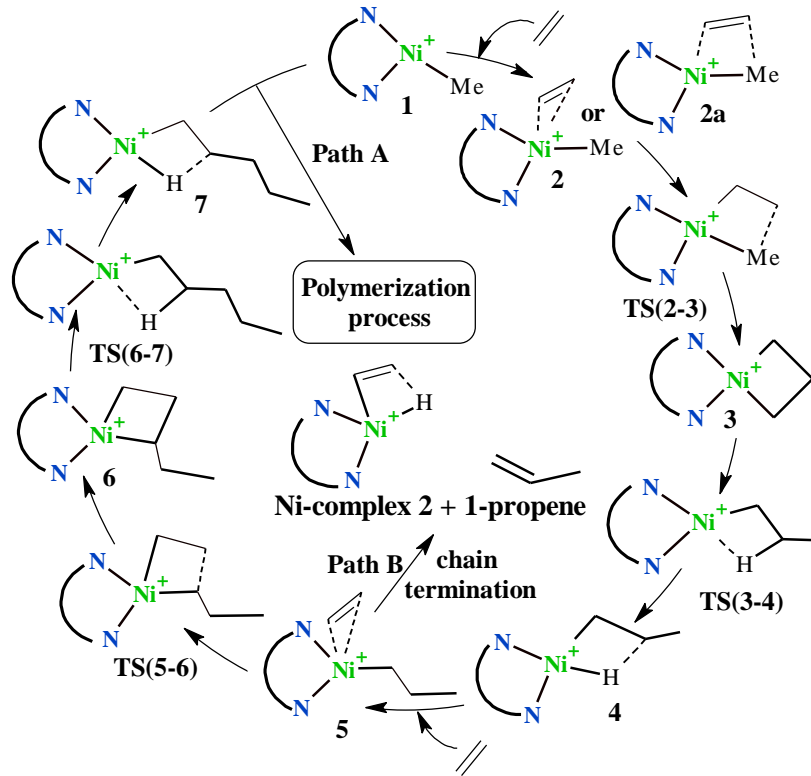
$$E_{p \text{ or } d \text{ or } b}^\ddagger = \Delta G_{TS} - \Delta G_{intermediate} \quad \text{و} \quad \Delta G = \sum_{\text{Products}} (E_e - G_{corr}) - \sum_{\text{reactants}} (E_e - G_{corr})$$

حيث تمثل كل من  $E_e$  و  $G_{cor}$ ، الطاقة الكلية (أو الإلكترونية الكلية) للمركب وطاقة جيبس الحرة المصححة على الترتيب (المحسوبة تبعاً لقوانين الترموديناميكي الاحصائي)، أما  $\Delta G_{TS}$  و  $\Delta G_{intermedeat}$ ، فتمثل تغير طاقة جيبس الحرة للمرحلة المحددة لسرعة التفاعل وللحالة الوسطية التي تقع قبل هذه المرحلة بالنسبة للمسار A أو B أو C؛ حيث يشير الدليل p، d، و b في  $E_{p\ or\ d\ or\ b}^{\#}$  إلى طاقة التنشيط الحرة للبلمرة، والديمرة، وتفرع السلسلة على الترتيب. تجدر الإشارة هنا إلى أن  $\Delta G$  يمثل مقداراً ترموديناميكياً، في حين أن  $E^{\#}$  تمثل مقداراً حركياً، ويعبر عن حاجز الطاقة الحرة كمقدار ترموديناميكي يساوي أعلى قيمة لـ  $\Delta G$  الموافقة للحالة الانتقالية (TS) ذات الصلة بالمرحلة المحددة لسرعة التفاعل على امتداد المسار المدروس.

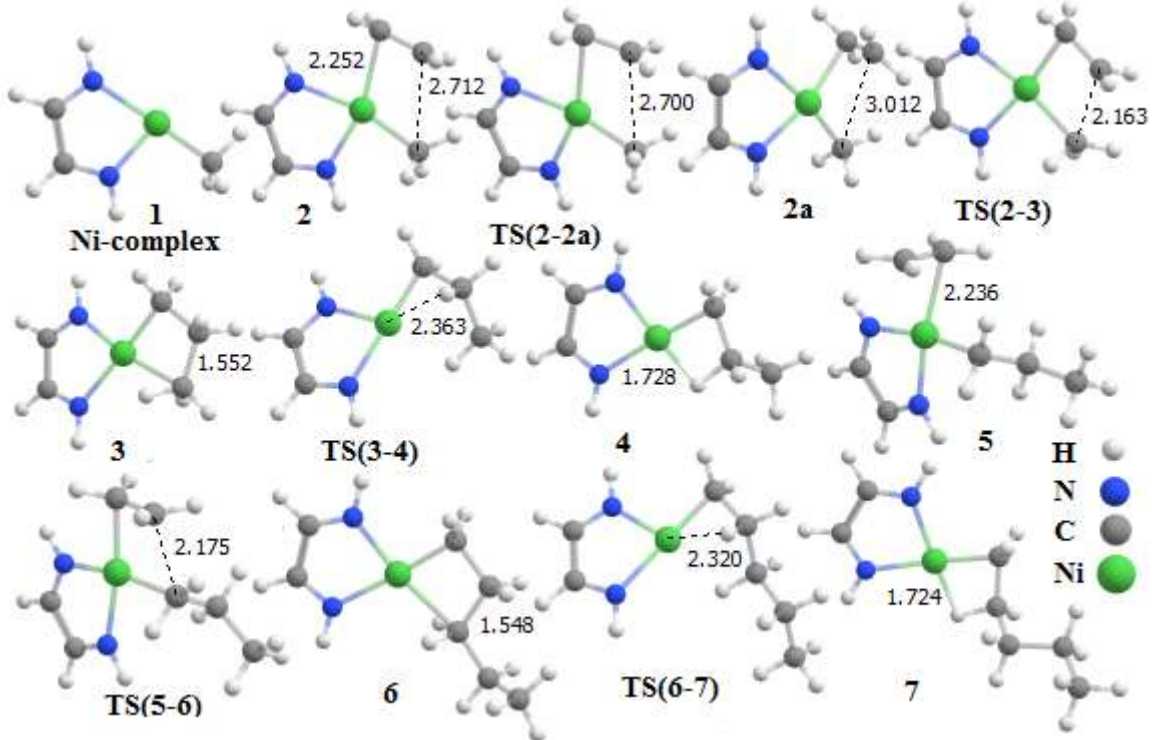
#### 4. النتائج والمناقشة:

##### 1.4 تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة لمرحلتى بدء واستمرار السلسلة الخطية.

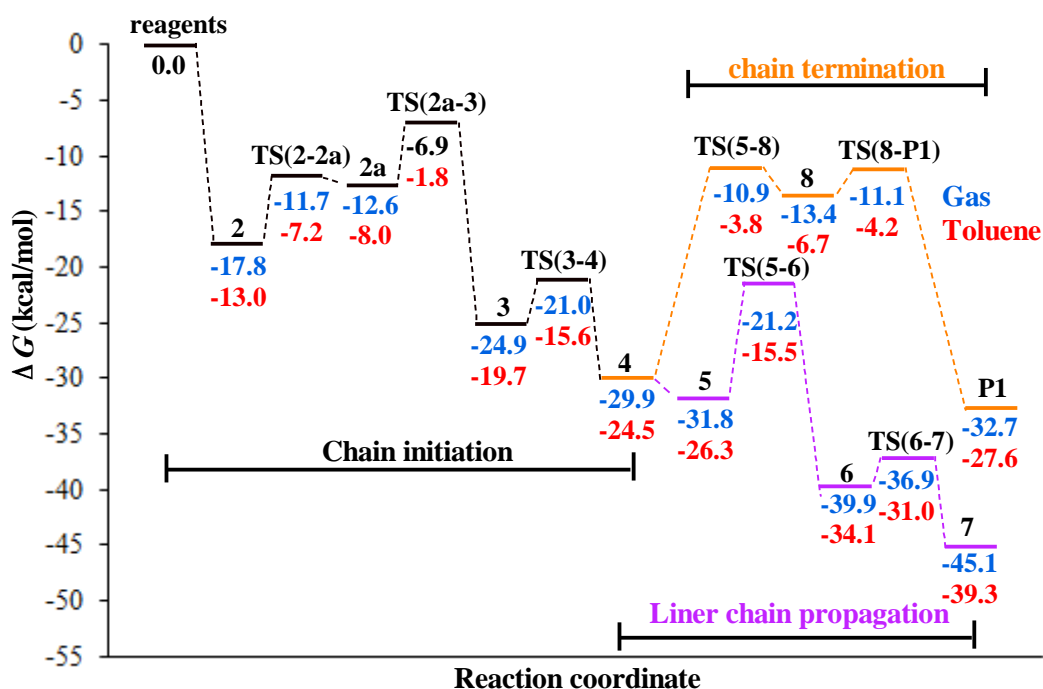
يوضح المخطط 2 آلية بلمرة الإيتلين انطلاقاً من بدء السلسلة يتبعها استمرار السلسلة بدءاً من الحالة الوسطية ٥. بعد تشكل معقد ميثيل النيكل 1 مع المرتبطة L1 تبدأ السلسلة باستناد الإيتلين إلى هذا المعقد، وقد اقترح Fan وزملائه [15] آليتين لهذه المرحلة: استناد الإيتلين بصورة عمودية على مستوى المحفز (2) أو ضمن المستوى (2a). تتشكل الحالة الوسطية 3 عبر الحالة الانتقالية TS(2-3) المؤدية إلى الحالة 4 مروراً بالحالة TS(3-4)، وبعد استناد الإيتلين مرة ثانية لتشكل الحالة 5، التي من خلالها يمكن أن تحصل مرحلة انتهاء السلسلة (Path B) لتشكل الناتج P1 (prop-1-pene) ومعقد النيكل 2 عبر مرحلة نزع الهيدروجين-β أو تستمر مرحلة استمرار السلسلة الخطية (Path A). يوضح الشكل 3 البنى الهندسية لبعض مكونات (حالات وسطية وانتقالية) مرحلتى استمرار السلسلة الخطية وانتهاء السلسلة، في حين يبين الشكل 4 مخطط تغيرات طاقة جيبس الحرة على امتداد إحداثية التفاعل. تجدر الإشارة هنا إلى أنه في أثناء البحث تم الحصول على مأكبات أخرى طاقاتها أعلى، فمثلاً للحالة الوسطية 4 مأكبات آخر 4a، وكذلك الأمر لبعض الحالات الوسطية الأخرى، مثل 5 و 5a تبعاً لطبيعة استناد الإيتلين.



المخطط 2. آلية مرحلتي استمرار السلسلة الخطية للإيثيلين وانتهاء السلسلة المحفزة بواسطة معقد النيكل (II) مع L1.



الشكل 3. البنى الهندسية لمكونات مرحلتي البلمرة الخطية (Path A) وانتهاء السلسلة (Path B) المحددة بواسطة المستوى النظري M06-2X/6-31+G(d)/LANL2TZ. أطوال الروابط بالأنغستروم (Å).

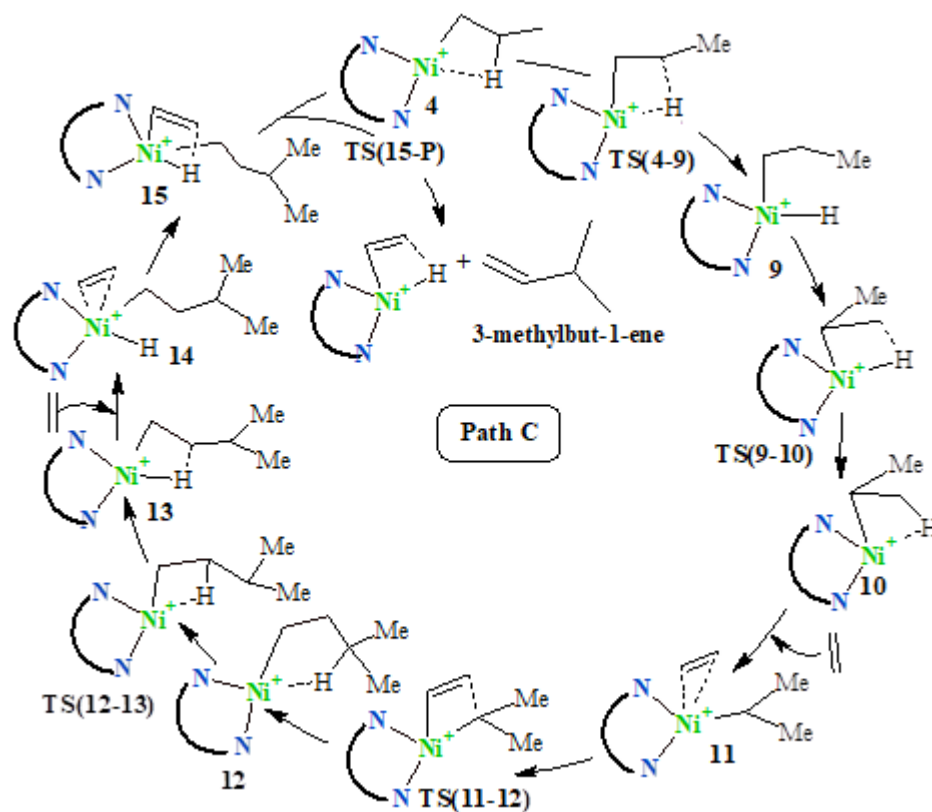


الشكل 4. تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد المسارين Path A و Path B لبلمرة الإيتلين بمعقد النيكل مع المرتبطة L1 في الحالة الغازية وبوجود التولوين كمذيب.

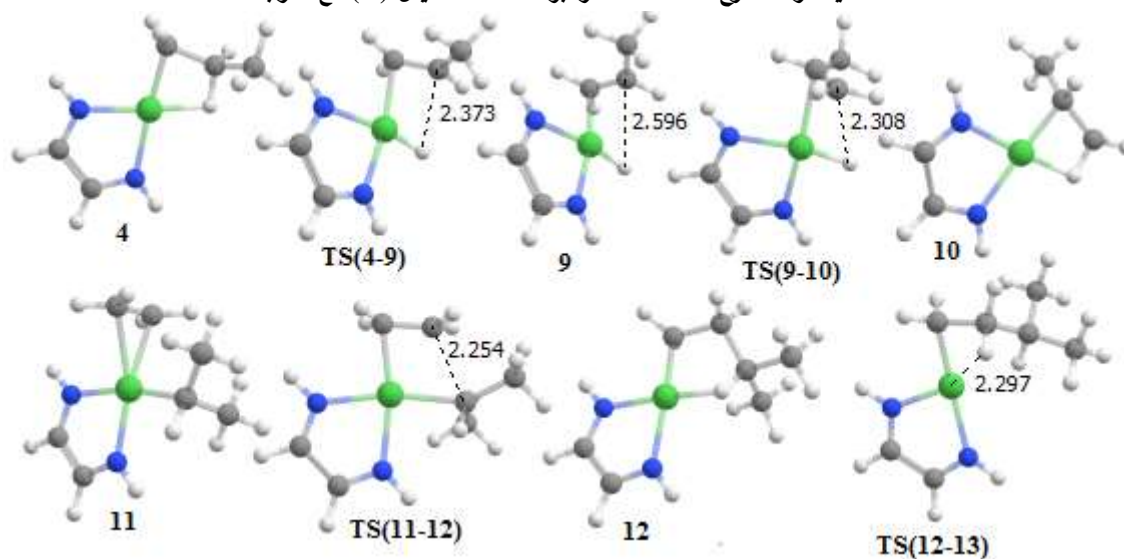
تشير النتائج الحاسوبية المتمثلة في الشكل 4 أن وجود التولوين كمذيب أدى إلى ارتفاع طاقات جيبس الحرة على امتداد المسارين بصورة واضحة. فضلاً عن ذلك نلاحظ أن حاجز الطاقة الحرة TS(5-6) لمرحلة استمرار السلسلة (Path A) أخفض مما هو لمرحلة انتهاء السلسلة TS(5-8) (Path B) ( $E_p = -15.5$  kcal/mol) ونحصل على الفرق نفسه عند مقارنة طاقات التنشيط الحرة لاستمرار السلسلة ( $E_p^\# = 10.8$  kcal/mol) وانتهاء السلسلة ( $E_t^\# = 22.5$  kcal/mol) (إن القيمة المحسوبة من قبل musaev وزملائه [17] تبلغ نحو 10.5 kcal/mol)، وبذلك فإن معقد النيكل مع المرتبطة L1 يعد أنشط لعملية استمرار السلسلة (Path A) (أي البلمرة). سنناقش في الفقرة اللاحقة مراحل تفرع السلسلة (Path C).

#### 2.4 تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة لمرحل تفرع السلسلة.

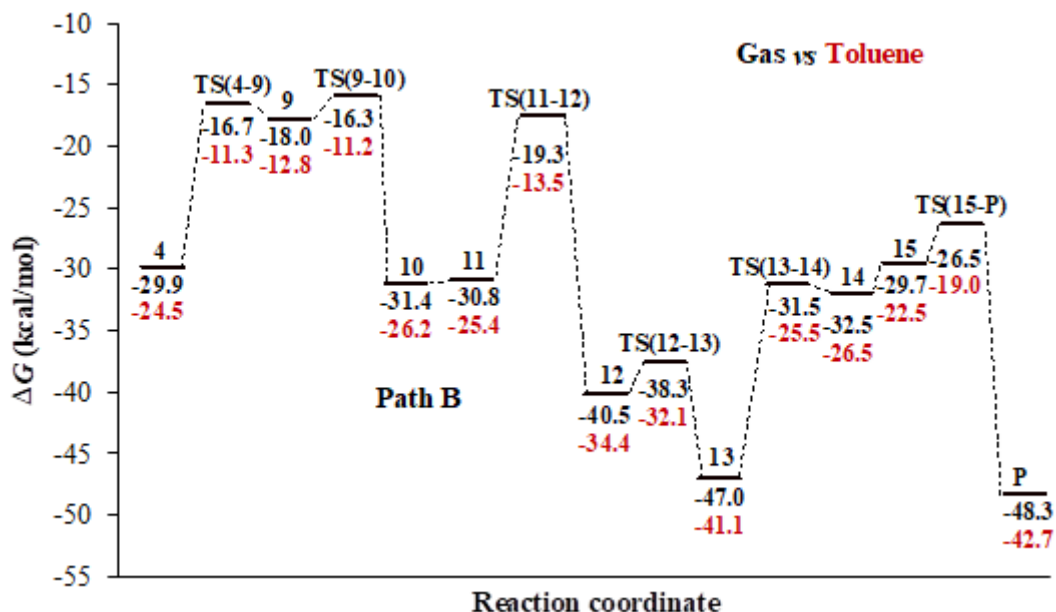
يوضح المخطط 3 آلية تفرع السلسلة (Path C) التي تبدأ انطلاقاً من الحالة الوسطية 4 المذكورة سابقاً، في حين يبين الشكل 5 البنى الهندسية الفراغية لبعض مكونات هذه الآلية الأكثر أهمية. تخضع الحالة 4 إلى ازاحة ذرة الهيدروجين-β عبر الحالة الانتقالية TS(4-9) المؤدية إلى المكون 9 الذي بدوره يخضع لعملية انتقال ذرة الهيدروجين إلى ذرة الكربون المستبدلة عبر الحالة الانتقالية TS(9-10) المؤدية إلى تكوين الحالة 10. وينتج عن استناد الإيتلين إلى الحالة الأخيرة المكون 11. وهكذا تستمر الآلية تبعاً لآلية سير السلسلة (chain walking) المذكورة سابقاً إلى أن تشكل البوليمير المتفرع (3-methylbut-1-ene) ومعقد النيكل 2.



المخطط ٣. آلية مرحلة تفرع السلسلة المحفزة بواسطة معقد النيكل (II) مع المرتبطة L1.



الشكل 5. البنى الهندسية لبعض مكونات مرحلة تفرع السلسلة (Path C) المحددة بواسطة المستوى النظري M06-2X/6-31+G(d)/LANL2TZ. أطوال الروابط بالأنغستروم (Å).

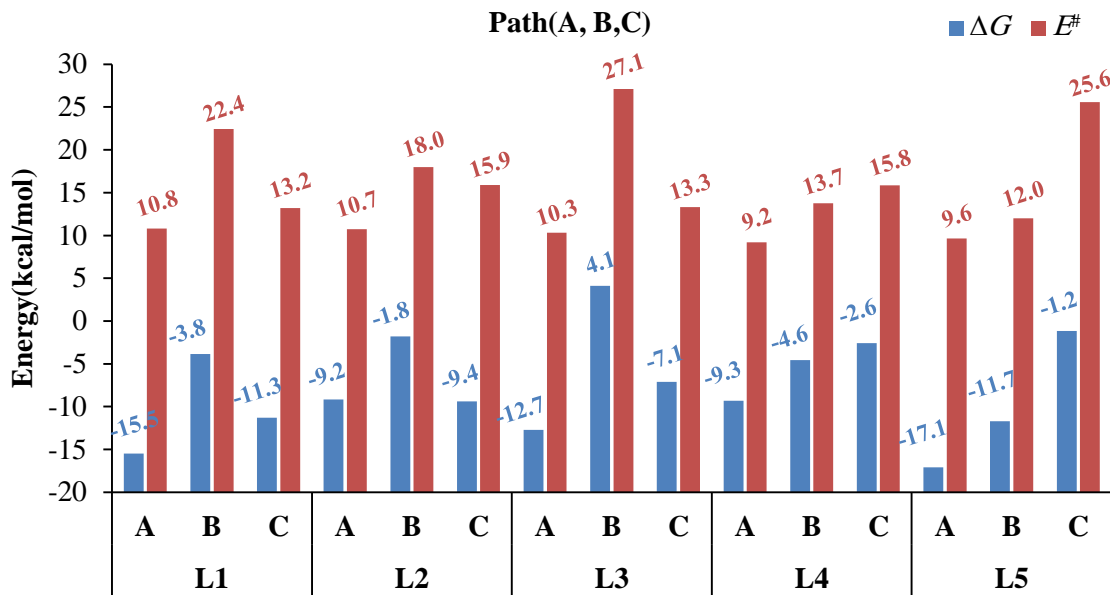


الشكل 6. تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد المسار C لبلمرة الإيثيلين بمعقد النيكل مع المرتبطة L1.

كما هو واضح من الشكل 6 أن المرحلة المحددة لسرعة العملية تعزى إلى الحالة الانتقالية TS(9-10) بوجود التولوين كمذيب (-11.2 kcal/mol)، وبمقارنتها مع الحالة الموافقة للمسار A؛ أي الحالة الانتقالية TS(5-6) (-15.5 kcal/mol)، نجد أنها أعلى منها بنحو 4.9 kcal/mol في الحالة الغازية (أو 4.3 kcal/mol بوجود التولوين). تتفق هذه النتيجة مع القيمة المحسوبة من قبل الباحث [17] musaev (2.6 kcal/mol) في الحالة الغازية. فضلاً عن ذلك، نجد أن طاقة التنشيط للمسار C تبلغ نحو ( $E_b^\# = \Delta G_{TS(9-10)} - \Delta G_4 = 13.3$  kcal/mol) في الحالة الغازية. فهي أعلى مما هي للمسار A بنحو 2.5 kcal/mol. وهكذا تعد المرتبطة L1 ملائمة لعملية بلمرة الإيثيلين.

### 3.4 تأثير طبيعة المرتبطات المدروسة

في هذه الفقرة سنركز على المراحل المحددة لسرعة المسارات الثلاثة، وسنعرض فقط حواجز الطاقة الحرة لهذه المراحل، وكذلك طاقات التنشيط الحرة الموافقة. يوضح الشكل 7 مقارنة بين قيم  $\Delta G$  و  $E^\#$  الموافقة للمسارات الثلاثة لبلمرة الإيثيلين بواسطة معقدات النيكل (II) مع مرتبطات متنوعة المبينة في الشكل 2.



الشكل 7. تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد المسار C، وكذلك طاقات التنشيط الحرة الموافقة للمسارات الثلاثة (A,B,C) لبلمرة الإيتيلين بوساطة معقد النيكل مع المرتبطات متنوعة.

نلاحظ عموماً أن تفاعل البلمرة وفروعها تحدث تلقائياً بدءاً من مرحلة البدء مروراً بالمسارات الثلاثة المدروسة، وكما هو ملاحظ من الشكل 7، من حيث حواجز الطاقة الحرة ( $\Delta G$ )، أن أخفض قيمة تعزى إلى معقد النيكل مع المرتبطة L5، في حين تعزى أخفض طاقة تنشيط حرة ( $E^\ddagger$ ) إلى المرتبطة L4. فضلاً عن ذلك، نلاحظ أن إضافة مجموعة الميثيل إلى الأجزاء المتعامدة على N-أريل للمرتبطة L5 أدى إلى تخفيض  $\Delta G$  بنحو 7.8 kcal/mol لبلمرة الإيتيلين (المسار A) وبنحو 1 kcal/mol لتفرع السلسلة (المسار C) مقارنة بالمرتبطة L4، وهذا ما يتوافق مع الملاحظات التجريبية التي ذكرت سابقاً حول إضافة مجموعة الفينيل. وهكذا نستطيع من خلال الدراسات النظرية تحسين نواتج البلمرة وتفرعها دون اللجوء إلى التجربة. تشير النتائج الحاسوبية أيضاً إلى أن معقد النيكل مع المرتبطة L3 يعزز مرحلة البلمرة الخطية (Path A) ويثبط مرحلة تفرع السلسلة (Path C) مقارنة بمعقد النيكل مع المرتبطة L4. وهكذا تبدي طبيعة متبادلات  $\alpha$ -ثنائي الإيمينات تأثيراً كبيراً في نواتج البلمرة وتفرعها.

## 5. الاستنتاجات والتوصيات

- استناداً إلى مناقشة نتائج الدراسات الحاسوبية لبلمرة الإيتيلين بوجود محفزات النيكل الألكيلي مع مرتبطات  $\alpha$ -ثنائي الإيمين متنوعة من النوع  $N^{\wedge}N$  يمكن تلخيص أهم الاستنتاجات كالآتي:
- درست بلمرة الإيتيلين المحفزة بمعقدات النيكل (II) الألكيلية مع مرتبطات  $\alpha$ -ثنائي الإيمين من النوع  $N^{\wedge}N$  لأول مرة.
  - تعد جميع المرتبطات المدروسة فعالة تجاه عملية البلمرة باستثناء المرتبطة L2، ويعد معقد النيكل مع المرتبطة L5 الأكثر نشاطاً تجاه بلمرة الإيتيلين مقارنة بالمعقدات الأخرى.

٣. أدى وجود متبادل الميثيل المتعامدة على هيكل  $\alpha$ -ثنائي الإيمين (المعقد L5) إلى تخفيض حاجز الطاقة الحرة ذات الصلة بالمرحلة المحددة لسرعة البلمرة (المسار A) بنحو 7.8 kcal/mol مقارنة بالمعقد L4، وتتفق هذه النتيجة مع الملاحظات التجريبية من حيث فعالية هذين المعقدين تجاه البلمرة.

٤. يعد معقد النيكل مع المرتبطة L2 أكثر نشاطاً تجاه تفرع السلسلة (المسار C) بنحو 0.2 kcal/mol بالمقارنة مع البلمرة (المسار A)، هذا من الناحية الترموديناميكية، أما من الناحية الحركية فيكون المسار A أنشط من سابقه بنحو 5.2 kcal/mol.

ثمة محفزات كثيرة شبيهة بالنوع المدروس في هذا البحث استخدمت في عمليات بلمرة الإيثيلين، وخاصة المتبادلات المتعامدة على  $\alpha$ -ثنائي الإيمين، وبذلك ينصح بإجراء دراسة نظرية مشابهة لهذه المحفزات، واستنباط العلاقة بين بنية المحفز، والانتقائية، والفعالية لدعم النتائج التي تم التوصل إليها في هذا البحث، وذلك للاستفادة منها لتصميم المحفزات الأكثر فعالية تجاه البلمرة وتفرعها.

## References

- [1] J. Huang, G. L. Rempel. *Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems*, Prog. Polymer Sci. 20, 459, (1995).
- [2] G. W. Coates, R. M. Waymouth. *Oscillating stereocontrol: a strategy for the synthesis of thermoplastic elastomeric polypropylene*, Science. 267, 217, (1995).
- [3] A. V. D. Linden, C. J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, A. G. Orpen. *Polymerization of  $\alpha$ -Olefins and Butadiene and Catalytic Cyclotrimerization of 1-Alkynes by a New Class of Group IV Catalysts. Control of Molecular Weight and Polymer Microstructure via Ligand Tuning*, J. Am. Chem. Soc. 117, 3008, (1995).
- [4] N. G. Alameddin, M. F. , Ryan, J. R. Eyler, A. R. Siedle, D. E. Richardson. *Intrinsic ancillary ligand effects in cationic zirconium polymerization catalysts: reactions of  $[L_2ZrCH_3]^+$  cations with  $H_2$  and  $C_2H_4$* . Organometallics. 14, 5005, (1995).
- [5] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks. *Cationic zirconocene olefin polymerization catalysts based on the organo-lewis acid tris (pentafluorophenyl) borane. A synthetic, structural, solution dynamic, and polymerization catalytic study*. J. Am. Chem. Soc. 116, 10015, (1994).
- [6] E. B. Coughlin, J. E. Bercaw. *Iso-specific Ziegler-Natta polymerization of  $\alpha$ -olefins with a single-component organoyttrium catalyst*, J. Am. Chem. Soc. 114, 7606, (1992).
- [7] D. J. Crowther, N. C. Baenziger, R. F. Jordan. *Group 4 metal dicarbollide chemistry. Synthesis, structures, and reactivity of electrophilic alkyl complexes  $(Cp^*)(C_2B_9H_{11})M(R)$ ,  $M = Hf, Zr$* , J. Am. Chem. Soc. 113, 1455, (1991).
- [8] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. Wild. *Polymerization of propene and butene with a chiral zirconocene and methylalumoxane as cocatalyst*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 507, (1985).
- [9] J. A. Ewen. *Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble Group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts*, J. Am. Chem. Soc. 106, 6355, (1984).
- [10] T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma. *Ab Initio Theoretical Study on Ethylene Polymerization with Homogeneous Silylene-Bridged Group 4 Metallocene Catalysts. Ethylene Insertion and  $\beta$ -Elimination*, Organometallics. 14, 746, (1995).
- [11] T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma. *A Combined ab Initio MO- MM Study on Isotacticity Control in Propylene Polymerization with Silylene-Bridged Group 4*

- Metallocenes. C2 Symmetrical and Asymmetrical Catalysts, Organometallics.* 15, 766. (1996).
- [12] T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler. *A density functional study of chain growing and chain terminating steps in olefin polymerization by metallocene and constrained geometry catalysts*, *Organometallics*. 13, 2252, (1994).
- [13] L. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, T. Ziegler. *A density functional study of ethylene insertion into the M-CH<sub>3</sub> bond of the constrained geometry catalysts [(SiH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-NH) MCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M= Ti, Zr, Hf) and (SiH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-NH) TiCH<sub>3</sub>*. *Organometallics*. 1995, 14, (2018).
- [14] I. Hyla-Kryspin, S. Niu, R. Gleiter. *Molecular Orbital Study on Acetylene Insertion into a Zr-R. sigma. Bond (R= H, CH<sub>3</sub>) in Cationic Zirconocene Complexes*. *Organometallics*, 14, 964, (1995).
- [15] L. Fan, D. Harrison, L. Deng, T. K. Woo, D. Swerhone, T. Ziegler. *A density functional study on olefin insertion and hydrogen transfer in the reaction between Cl<sub>2</sub>Ti<sup>+</sup>-ethyl and ethylene*. Possible implications for the stereochemistry and chain termination in olefin polymerization, *Can. J. Chem.* 73, 989, (1995).
- [16] J. C. Lohrenz, T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler. *A density functional study on the insertion mechanism and chain termination in Kaminsky-type catalysts; comparison of frontside and backside attack*, *Organomet. Chem.* 497, 91, (1995).
- [17] Musaev, D. G., Froese, R. D., Svensson, M., & Morokuma, K. (1997). *A density functional study of the mechanism of the diimine- nickel-catalyzed ethylene polymerization reaction*, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 367, (1997).
- [18] G.W. Coates, *Precise Control of polyolefin stereochemistry using single-site metal catalysts*, *Chemical Reviews*. 100,1223–1252, (2000).
- [19] H.G. Alt, A. Köppl, *Effect of the nature of metallocene complexes of group IV metals on their performance in catalytic ethylene and propylene polymerization*, *Chemical Reviews*. 100, 1205–1222,( 2000).
- [20] R. Wu, W. K. Wu, L. Stieglitz, S. Gaan, B. , Rieger, M. Heuberger *Recent advances on α-diimine Ni and Pd complexes for catalyzed ethylene (Co) polymerization: A comprehensive review*, *Coordination Chemistry Reviews*.474, 214844, (2023).
- [21] C. Chen, *Designing catalysts for olefin polymerization and copolymerization: beyond electronic and steric tuning*. *Nature Reviews Chemistry*,2 6–14, (2018).
- [22] K. Patel, S.H. Chikkali, S. Sivaram, *Ultrahigh molecular weight polyethylene: Catalysis, structure, properties, processing and applications*, *Progress in polymer science*,109 (2020).
- [23] M.E.Z. Velthoen, A. Muñoz-Murillo, A. Bouhmadi, M. Cecius, S. Diefenbach, B. M. Weckhuysen, *The multifaceted role of methylaluminoxane in metallocene-Based olefin polymerization catalysis*, *Macromolecules*. 51, 343–355, (2018).
- [24] M.C. Baier, M.A. Zuideveld, S. Mecking, *Post-metallocenes in the industrial production of polyolefins*, *Angewandte Chemie International Edition*. 53, 9722–9744, (2014).
- [25] Z. Chen, M. Brookhart, *Exploring ethylene/polar vinyl monomer copolymerizations using Ni and Pd α-diimine catalysts*, *Accounts of chemical research*. 51,1831–1839, (2015).

- [26] A. Nakamura, S. Ito, K. Nozaki, *Coordinationinsertion copolymerization of fundamental polar monomers*, Chemical reviews. 109, 5215–5244, (2009).
- [27] N.E. Mitchell, B.K. Long, *Recent advances in thermally robust, late transition metal-catalyzed olefin polymerization*, Polymer International. 68, 14–26, (2019).
- [28] E.F. Connor, T.R. Younkin, J.I. Henderson, A.W. Waltman, R.H. Grubbs, *Synthesis of neutral nickel catalysts for ethylenepolymerization – the influence of ligand size on catalyst stability*, Chemical Communications. 18, 2272–2273, (2003).
- [29] E.F. Connor, T.R. Younkin, J.I. Henderson, S. Hwang, R.H. Grubbs, W.P. Roberts, J.J. Litzau, *Linear functionalized polyethylene prepared with highly active neutral Ni(II) complexes*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 40, 2842–2854, (2002).
- [30] T.R. Younkin, E.F. Connor, J.I. Henderson, S.K. Friedrich, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, *Neutral, single-component nickel (II) polyolefin catalysts that tolerate heteroatoms*, Science 287, 460–462, (2000).
- [31] C. Wang, S. Friedrich, T.R. Younkin, R.T. Li, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, M.W. Day, *Neutral nickel (II)-based catalysts for ethylene polymerization*, Organometallics. 17, 3149–3151, (1998).
- [32] E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, R.I. Pugh, *Palladium catalysed copolymerisation of ethene with alkylacrylates: polar comonomer built into the linear polymer chain*, Chemical Communications. 7, 744–745, (2002).
- [33] A. Nakamura, T.M. Anselment, J. Claverie, B. Goodall, R.F. Jordan, S. Mecking, B. Rieger, A. Sen, P.W. Van Leeuwen, K. Nozaki, *Ortho-phosphinobenzenesulfonate: A superb ligand for palladium-catalyzed coordination–insertion copolymerization of polar vinyl monomers*, Accounts of chemical research. 46, 1438–1449, (2013).
- [34] T.V. Laine, K. Lappalainen, J. Liimatta, E. Aitola, B. Löfgren, M. Leskelä, *Polymerization of ethylene with new diimine complexes of late transition metals*, Macromol. Rapid Commun. 20, 487–491, (1999).
- [35] C. Zou, G. Si, C. Chen, *A general strategy for heterogenizing olefin polymerization catalysts and the synthesis of polyolefins and composites*, Nat. Commun. 13, 1–12, (2022).
- [36] S.-Y. Chen, R.-C. Pan, M. Chen, Y. Liu, C. Chen, X.-B. Lu, *Synthesis of nonalternating polyketones using cationic diphosphazane monoxidepalladium complexes*, J. Am. Chem. Soc. 143, 10743–10750, (2021).
- [37] Y. Na, C. Chen, *Catechol-functionalized polyolefins*, Angew. Chem. Int. Ed. 59, 7953–7959, (2020).
- [38] M. Chen, C. Chen, *Direct and tandem routes for the copolymerization of ethylene with polar functionalized internal olefins*, Angew. Chem. Int. Ed. 59, 1206–121, (2020).
- [39] L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, *New Pd (II)-and Ni (II)-based catalysts for polymerization of ethylene and. alpha.-olefins*, J. Am. Chem. Soc. 117, 6414–6415, (1995).
- [40] L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium (II) catalysts*, J. Am. Chem. Soc. 118, 267–268, (1996).

- [41] S.A. Svejda, M. Brookhart, *Ethylene oligomerization and propylene dimerization using cationic (a-diimine) nickel (II) catalysts*, Organometallics 18, 65–74, (1999).
- [42] M.D. Leatherman, S.A. Svejda, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Mechanistic studies of nickel(II) alkyl agostic cations and alkyl ethylene complexes: investigations of chain propagation and isomerization in (a-diimine)Ni(II)-catalyzed ethylene polymerization*, J. Am. Chem. Soc. 125, 3068–3081, (2003).
- [43] S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Late-metal catalysts for ethylene homoand copolymerization*, Chem. Rev. 100, 1169–1204, (2000).
- [44] D.H. Camacho, Z.B. Guan, *Designing late-transition metal catalysts for olefin insertion polymerization and copolymerization*, Chem. Commun. 46, 7879–7893, (2010).
- [45] D. Meinhard, M. Wegner, G. Kipiani, A. Hearley, P. Reuter, S. Fischer, O. Marti, B. Rieger, *New nickel (II) diimine complexes and the control of polyethylene microstructure by catalyst design*, J. Am. Chem. Soc. 129, 9182–9191, (2007).
- [46] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *New C<sub>2v</sub>- and chiral C<sub>2</sub>-symmetric olefin polymerization catalysts based on nickel(II) and palladium(II) diimine complexes bearing 2,6-diphenyl aniline moieties: synthesis, structural characterization, and first insight into polymerization properties*, Organometallics. 20, 2321–2330, (2001).
- [47] D. Meinhard, B. Rieger, *Novel unsymmetric a-diimine nickel(II) complexes: suitable catalysts for copolymerization reactions*, Asian J. Chem. 2, 386–392, (2007).
- [48] A.S. Ionkin, W.J. Marshall, *ortho-5-Methylfuran- and benzofuran-substituted g<sup>3</sup>-allyl(a-diimine)nickel(II) complexes: syntheses, structural characterization, and the first polymerization results*, Organometallics. 23, 3276–3283, (2004).
- [49] C.S. Popeney, A.L. Rheingold, Z. Guan, *Nickel (II) and palladium (II) polymerization catalysts bearing a fluorinated cyclophane ligand: stabilization of the reactive intermediate*, Organometallics. 28, 4452–4463, (2009).
- [50] D.H. Camacho, E.V. Salo, J.W. Ziller, Z. Guan, *Cyclophane-based highly active late-transition-metal catalysts for ethylene polymerization*, Angew. Chem. Int. Ed. 43, 1821–1825, (2004).
- [51] A.E. Cherian, J.M. Rose, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *A C<sub>2</sub>-symmetric, living a-diimine Ni(II) catalyst: regioblock copolymers from propylene*, J. Am. Chem. Soc. 127, 13770–13771, (2005).
- [52] F.-S. Liu, H.-B. Hu, Y. Xu, L.-H. Guo, S.-B. Zai, K.-M. Song, H.-Y. Gao, L. Zhang, F.-M. Zhu, Q. Wu, *Thermostable a-diimine Nickel(II) catalyst for ethylene polymerization: effects of the substituted backbone structure on catalytic properties and branching structure of polyethylene*, Macromolecules. 42, 7789–7796, (2009).
- [53] L. Zhong, C. Du, G. Liao, H. Liao, H. Zheng, Q. Wu, H. Gao, *Effects of backbone substituent and intra-ligand hydrogen bonding interaction on ethylene polymerizations with a-diimine nickel catalysts*, J. Catal. 375, 113–123, (2019).
- [54] H. Mu, G. Zhou, X. Hu, Z. Jian, *Recent advances in nickel mediated copolymerization of olefin with polar monomers*, Coord. Chem. Rev. 435, (2021).

- [55] M. Khoshsefat, Y. Ma, W.-H. Sun, *Multinuclear late transition metal catalysts for olefin polymerization*, *Coord. Chem. Rev.* 434 (2021).
- [56] F.Z. Wang, C.L. Chen, *A continuing legend: the Brookhart-type  $\alpha$ -diimine nickel and palladium catalysts*, *Polym. Chem.* 10, 2354–2369, (2019).
- [57] J. Wang, L.i. Wang, H. Yu, R.S. Ullah, M. Haroon, Zain-ul-Abdin, X. Xia, R.U. Khan, *Recent progress in ethylene polymerization catalyzed by Ni and Pd catalysts*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 13, 1450–1468, (2018).
- [58] Q. Mahmood, W.H. Sun, N, *N-chelated nickel catalysts for highly branched polyolefin elastomers: a survey*, *R. Soc. Open Sci.* 5, (2018).
- [59] Z. Wang, Q.B. Liu, G.A. Solan, W.H. Sun, *Recent advances in Ni-mediated ethylene chain growth: Nimine-donor ligand effects on catalytic activity, thermal stability and oligo-/polymer structure*, *Coord. Chem. Rev.* 350, 68–83, (2017).
- [60] L. Guo, S. Dai, X. Sui, C. Chen, *Palladium and nickel catalyzed chain walking olefin polymerization and copolymerization*, *ACS Catal.* 6, 428–441, (2015).
- [61] C. Tan, C. Chen, *Emerging palladium and nickel catalysts for copolymerization of olefins with polar monomers*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 7192–7200, (2019).
- [62] M.M. Stalzer, M. Delferro, T.J. Marks, *Supported single-site organometallic catalysts for the synthesis of high-performance polyolefins*, *Catal. Letters* 145, 3–14, (2014).
- [63] W. Wang, W. Lu, A. Goodwin, H. Wang, P. Yin, N.-G. Kang, K. Hong, J.W. Mays, *Recent advances in thermoplastic elastomers from living polymerizations: Macromolecular architectures and supramolecular chemistry*, *Prog. Polym. Sci.* 95, 1–31, (2019).
- [64] V.M. Möhring, G. Fink, *Novel polymerization of  $\alpha$ -olefins with the catalyst system nickel/aminobis (imino) phosphorane*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 24, 1001–1003, (1985).
- [65] R. Schubbe, K. Angermund, G. Fink, R. Goddard, *Structure of the active species and explanation of the migration mechanism in 2, omega-polymerization of  $\alpha$ -olefins*, *Macromol. Chem. Phys.* 196, 467–478, (1995).
- [66] S. Mecking, L.K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *Mechanistic studies of the palladium-catalyzed copolymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefins with methyl acrylate*, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 888–899, (1998).
- [67] C.M. Killian, D.J. Tempel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Living polymerization of  $\alpha$ -olefins using Ni (II)  $\alpha$ -diimine catalysts. synthesis of new block polymers based on  $\alpha$ -olefins*, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11664–11665, (1996).
- [68] G.J. Domski, J.M. Rose, G.W. Coates, A.D. Bolig, M. Brookhart, *Living alkene polymerization: New methods for the precision synthesis of polyolefins*, *Prog. Polym. Sci.* 32, 30–92, (2007).
- [69] Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, *Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions*, *Journal of chemical theory and computation*, 2, 364–382, (2006).
- [70] PC M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian Inc., Wallingford, 2016.

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