

Computational Study of Nickel(II)-Catalyzed Ethene Oligomerization and Dimerization with Various PⁿP Ligands: Structure/ Reactivity/ Selectivity Relationships.

Noura Baddour* 

Dr. Mohammad Abdul Hakim Badour**

(Received 18 / 9 / 2025. Accepted 29 / 1 / 2026)

□ ABSTRACT □

The Cossee-Arman mechanism of nickel(II)-catalyzed ethene oligomerization with various PⁿP ligands classified as bridge ligands of two different types P(CH₂)_nP(Ph)₂ and PNP(NR)₂ was studied using the M06-2X functional with 6-31+G(d) basis sets for the main elements and SDD for the nickel atom. The lowest dimerization energy barrier ($E_d = 13.6$ kcal/mol) for P(CH₂)_nP(Ph)₂ ligands was found to be due to the **L2** ligand ($n = 2$) in the presence of toluene as a solvent. This dimerization barrier for the other ligands **L1** ($n = 1$), **L3**, and **L4** is higher by about 0.2, 5.6, and 11.5 kcal/mol, respectively. The structures of the **L3** and **L4** ligands differ from those of the **L2** ligand in the presence of nitrogen atoms, the trimerization becomes more active in the **L3** case. In the case of PNP(NR)₂ ligands, the lowest free energy barrier ($E_d = 11.5$ kcal/mol) for the dimerization process is due to the **L6** ligand (R = Me), and this barrier is higher by about 0.4, 0.1, and 6.0 for the **L5**, [(PN(Me)P(Ph)₂], **L7** (R = ethyl), **L8** (R = isopropyl).

Keywords: Hydride Nickel complex; ethene oligomerization; PⁿP ligands; energy barrier; Density Functional Theory (DFT).




Copyright :Latakia University Journal (Formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* (Ph-D)Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Lattakia University(Formerly Tishreen), Lattakia, Syria.

** Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Lattakia University (Formerly Tishreen), Lattakia, Syria.

دراسة حاسوبية للعملية الأولغوميرية وديمرة الإيتن المحفز بالنيكل (II) مع مرتببات $P^{\wedge}P$ متنوعة: العلاقة بين البنية، والفعالية، والانتقائية.

نورا بدور* 


د. محمد عبد الحكيم بدور**

تاريخ الإيداع 18 / 9 / 2025. قبل للنشر في 29 / 1 / 2026

□ ملخص □

دُرست آلية Cossee-Arman للعمليات الأولغوميرية وديمرة الإيتن المحفزة بالنيكل (II) مع مرتببات متنوعة من نوع $P^{\wedge}P$ المصنفة ضمن المرتببات الجسرية من نوعين مختلفين $P(CH_2)_nP(Ph)_2$ و $PNP(NR)_2$ باستخدام الوظيفة M06-2X مع مجموعتي الأساس 6-31+G(d) للعناصر الأساسية و SDD لذرة النيكل. وجد أن أخفض حاجز طاقة للديمرة في حالة المرتببات $P(CH_2)_nP(Ph)_2$ تعزى إلى المرتبطة L2 (عندما $n = 2$ و يبلغ 13.6 kcal/mol بوجود التولوين كمذيب، ويصبح هذا الحاجز بالنسبة للمرتببات الأخرى L1 $n = 1$) و L3 و L4 أعلى بنحو 0.2، و 5.6، و 11.5 بوحدة kcal/mol، على الترتيب. تختلف بنية المرتببتين L3 و L4 عن بنية المرتبطة L2 بوجود ذرات الأزوت، لذلك يبدي وجودها تأثيراً كبيراً في العملية الأولغوميرية؛ حيث تصبح الديمرة الثلاثية أنشط في حالة L3. أما في حالة المرتببات $PNP(NR)_2$ ، وجد أن أخفض حاجز طاقة حرة ($E_d = 11.5 \text{ kcal/mol}$) لعملية الديمرة يعزى للمرتبطة L6 ($R = Me$)، ويصبح هذا الحاجز أعلى بنحو 0.4، و 0.1، و 6.0 بالنسبة إلى المرتببات L5 [$PN(Me)P(Ph)_2$]، و L7 ($R = ethyl$)، L8 ($R = isopropyl$). وهكذا يؤدي ضخامة المتبادل R في مثل هذه المرتببات إلى تقليل نشاطها تجاه ديمرة الإيتن، وتتفق هذه النتيجة مع الملاحظات التجريبية من حيث مردود العملية الأولغوميرية.

الكلمات المفتاحية: معقدات النيكل (II) الهيدريدية، العملية الأولغوميرية للإيتن، المرتبطة $P^{\wedge}P$ ، حاجز الطاقة، نظرية تابعة الكثافة (DFT).

حقوق النشر  : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب

الترخيص CC BY-NC-SA 04

* طالبة (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) ، اللاذقية - سوريا

Nourabadour607@gmail.com.

** أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)، اللاذقية، سوريا.

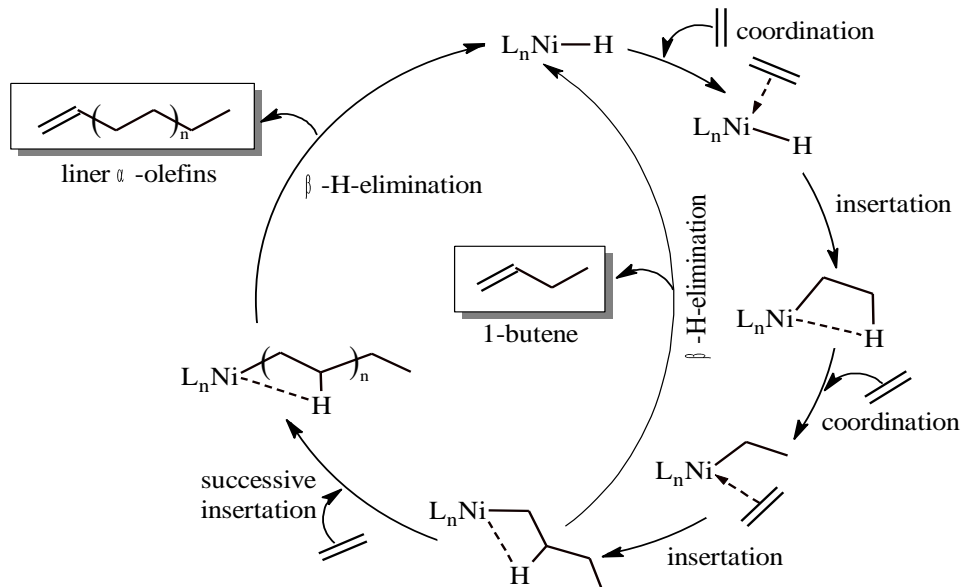
E-mail: mohammadabdalhakimbadawi@tishreen.edu.sy., badawihakim@gmail.com

مقدمة:

اكتسبت العمليات الأولغوميرية للإيتن أهمية كبيرة في المجالات الأكاديمية والصناعية في العقود الأخيرة بسبب الطلب المتزايد على الأوليفينات ألفا، والتي تعدّ مهمة لاصطناع المواد المستخدمة يومياً [1-5]. تم اكتشاف سلسلة من معقدات النيكل مع مرتببات ثنائية السن $N^{\wedge}N$ [6-26]، و $N^{\wedge}O$ [27-32]، و $N^{\wedge}P$ [33-36]، و $P^{\wedge}O$ [37,38]، و $P^{\wedge}P$ [39,40] أو مرتببات ثلاثية السن مثل $N^{\wedge}N^{\wedge}N$ [41-48]، و $N^{\wedge}N^{\wedge}O$ [49,50]، و $N^{\wedge}N^{\wedge}P$ [51,52]، و $N^{\wedge}P^{\wedge}N$ [53,54]، وغيرها مدعومة بالسيليكون [55,56] للعملية الأولغوميرية للإيتن [57].

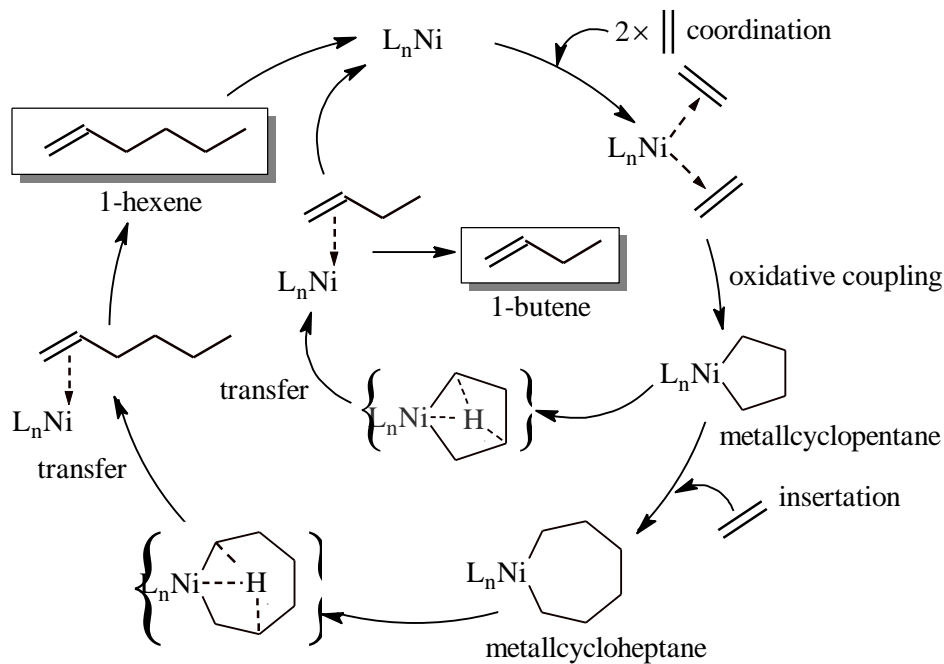
بُذلت جهود بحثية كبيرة في السنوات الأخيرة للتصميم العقلاني للركائز والمرتببات الصلبة لكل من الحفز المتجانس وغير المتجانس. وكان الهدف الأساسي لهذه المساعي هو اكتشاف سيطرة أفضل على آليات العملية الأولغوميرية وتعزيز الانتقائية، وخاصة عند العمل مع الإيتن كركيزة. يمثل استنباط العلاقات بين البنية، والفعالية، والانتقائية محوراً رئيساً لهذه التحقيقات. سعى الباحثون إلى فهم كيفية تأثير الركائز والمرتببات المختلفة على نشاط وانتقائية محفزات النيكل، من خلال تحديد وتصميم مواقع النيكل النشطة، لتوضيح آليات التفاعل الأساسية، وكان الهدف النهائي هو تهيئة هيكلية للنيكل الأكثر ملاءمة وظروف التشغيل للأداء الحفزي الأمثل. ومع ذلك، فقد ثبت أن هذا المسعى صعب للغاية ويستغرق وقتاً طويلاً. لقد أدى تعقيد عملية الارتباط، إلى جانب التأثيرات المتبادلة المعقدة بين ظروف التفاعل وبنية المحفز، إلى ظهور عقبات كثيرة. يتطلب تطوير محفزات النيكل الفعالة والانتقائية فهماً شاملاً للعوامل التي تتحكم بأدائها.

تتم العمليات الأولغوميرية والديمرة للإيتن في مواقع النيكل وفقاً لآلية Gross أو آلية Cossee-Arman [58-62]، والتي تتضمن استناد الإيتن بشكل تسلسلي، ثم إدخال الإيتن (انتشار السلسلة)، متبوعاً بإزالة الهيدروجين β -H لتكوين α -أوليفين (انتقال السلسلة) كما هو موضح في المخطط 1.



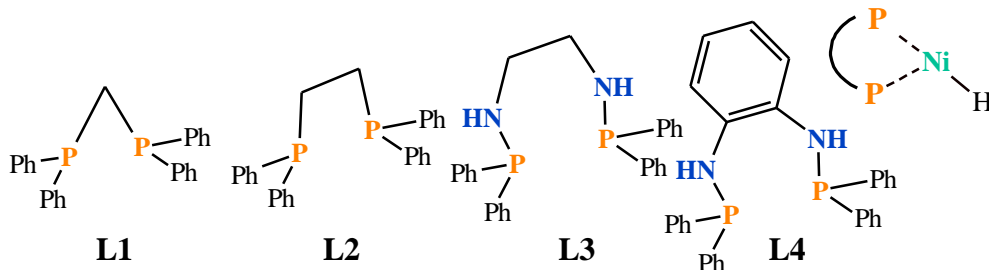
المخطط 1. آلية Cossee-Arman.

تشير بعض الدراسات إلى أن هذه العمليات قد تخضع لآلية التحلق المعدني (المخطط 2)، حيث يتشكل مركب حلقي معدني نتيجة الاقتران بالأكسدة لجزيئين من الإيتن عند مركز النيكل المعدني، يليه تكوين الأوليفين ألفا عن طريق إزالة الهيدروجين β -H [63-65]. تؤكد الدراسات التجريبية والنظرية أن العمليات الأولغوميرية والديمرة تتبع آلية Cossee-Arman مع رفض آلية تشكل حلقات معدنية [66-69]. يمكن أن تحدث الآلية الأخيرة في الجمل الحفزية القائمة على معقدات الكروم والتيتانيوم وغيرها [70-73].

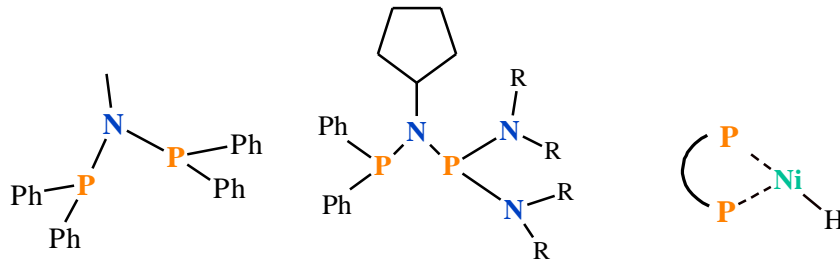


المخطط 2. آلية تشكل حلقات معدنية.

درست مؤخراً العملية الأولغوميرية والديمرة للإيتن بواسطة محفزات النيكل الهيدريدية مع مرتببات متنوعة من النوع N^2N تبعاً لآلية Cossee-Arman، وتم التوصل إلى بعض الاستنتاجات المهمة من ضمنها إيجاد العلاقة بين بنية معقدات النيكل المختلفة، والفعالية، والانتقائية [74]؛ حيث تم دراسة أكثر من 18 محفز من هذا النوع. في هذا البحث سنعمد على المبدأ نفسه المتخذ في البحثين [74,56] للحصول على هذه العلاقة ولكن من أجل معقدات النيكل مع مرتببات من النوع P^2P الجسرية والتي تضم بعض ذرات الآزوت في بنيتها [75-78] كما هو موضح في الشكلين 1 و 2.



الشكل 1. معقدات النيكل ثنائية الفوسفور الجسرية $P(CH_2)_nP$ (المجموعة الأولى).



L5 **L6: R = Me,** **L7: R = ethyl,** **L8: R = isopropyl**

الشكل 2: معقدات النيكل ثنائية الفوسفين الجسرية $\text{PNP}(\text{NR}_2)_2$ (المجموعة الثانية).

أهمية البحث أهدافه:

تتلخص أهداف البحث بالنقاط الآتية:

1. دراسة حاسوبية لآلية العملية الألوغوميرية والديمرة المحفزة بمعقدات النيكل مع مرتبئات متنوعة من النوع P^2P الجسرية.
 2. التوصل إلى العلاقة بين بنية المحفز، والفعالية، والانتقائية.
 3. تأثير مذيب التولوين المستخدم تجريبياً في الخصائص الترموديناميكية والحركية للعمليات المدروسة.
- كما ذكرنا سابقاً يتطلب تطوير محفزات النيكل الفعالة والانتقائية فهماً شاملاً للعوامل التي تتحكم بأدائها، ونعلم أن الكيمياء الحاسوبية أصبحت أداة لا غنى عنها لفهم العميق للخطوات الأولية التي تضبط التفاعلات الحفزية. إلى جانب الاستنتاجات الدقيقة للبيانات التجريبية فإنها تسمح أيضاً بتحليل الأنظمة الجديدة، أي التي لم يتم تصنيعها بعد، ولهذه النقطة أهمية خاصة في مثل هذا المجال في الكيمياء، مما تدفع التطبيقات الصناعية الأبحاث الأساسية بقوة. وفي هذا السياق، ينبغي لنهج النمذجة أن يعطي إجابة موثوقة للمشاكل التي سيتم تقييمها في وقت مقبول. ليس من المستغرب أن تصبح نظرية تابعية الكثافة (DFT) الأداة الحاسوبية المميزة في هذا المجال المهم من الكيمياء الحديثة. أثبت، في الواقع، أن طرائق DFT تمثل وسيلة قوية لتحسين كفاءة العمليات الحفزية المختلفة وفهمها، بما في ذلك الحفز المتجانس وغير المتجانس.

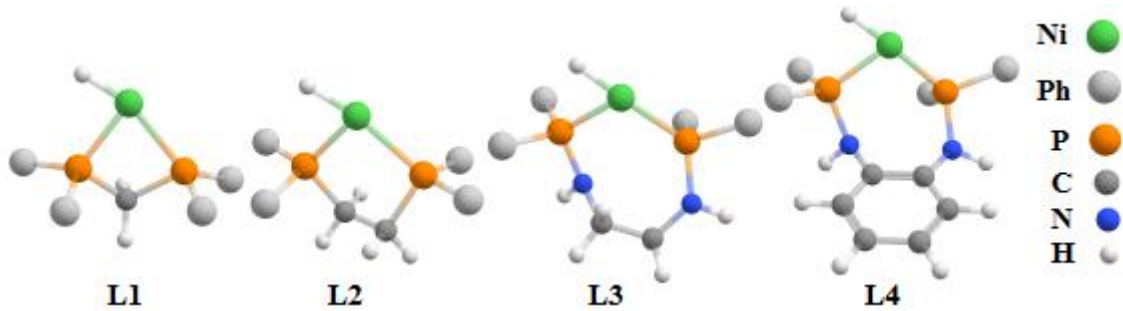
طرائق البحث ومواده:

حددت البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية باستخدام إحدى وظائف النظرية DFT، وبدقة الوظيفة M06-2X [79] مع مجموعتي أساس 6-31G(d) من أجل العناصر الرئيسية، و SDD من أجل ذرة النيكل كما هو معتمد في برنامج Gaussian06 [80]. استخدمت طريقة الاستقطاب المستمر (PCM) [81] لتحسين طاقة البنى الهندسية لمكونات الدورة الحفزية مع التولوين كمذيب باستخدام الوظيفة نفسها ولكن مع مجموعتي الأساس 6-311+G(d)/SDD.

النتائج والمناقشة:

1 - تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية للمجموعة الأولى $P(CH_2)_nP$.

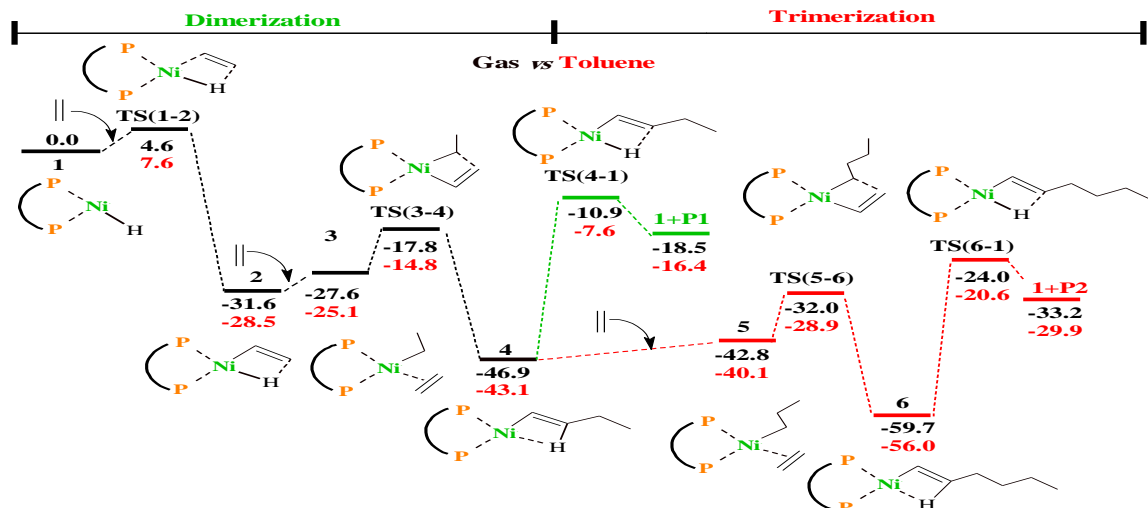
سنعرض في هذه الفقرة تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة لمكونات الدورة المحفزة بمعدنات النيكل الهيدريدية مع الهياكل المبينة في الشكل 1 و 3 (المجموعة الأولى) تبعاً لآلية Cossee-Arman.



الشكل 3. البنى الهندسية الفراغية لمعدنات النيكل الهيدريدية مع مرتبطات

من النوع $P^{\wedge}P$ الجسرية (المجموعة الأولى المبينة في الشكل 1).

يوضح الشكل 4 تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية للعملية الألوغوميرية بوساطة معدن النيكل الهيدريدي مع المرتبطة $L1$ ($n = 1$) كما هو واضح من هذا الشكل، تبدأ الدورة الحفزية باستناد الإيتن إلى ذرة النيكل في معدن النيكل 1 لتشكل الحالة الوسطية 2 عبر الحالة الانتقالية $TS(1-2)$ ، ويؤدي استناد الإيتن مرة أخرى إلى تشكل الحالة الوسطية 3، ومنه نحصل على الحالة الوسطية 4 عبر الحالة الانتقالية $TS(3-4)$ المؤدية إلى ناتج الديمرة $P1$ (1-butene) عبر الحالة الانتقالية $TS(4-1)$ ، في حين تبدأ البلمرة الثلاثية باستناد الإيتن إلى الحالة الوسطية 4 المؤدي إلى تشكل الحالة الوسطية 5، ومنه نحصل على الحالة الوسطية 6 المؤدية في النهاية إلى تشكل ناتج البلمرة الثلاثية $P2$ (1-hexene) عبر الحالة الانتقالية $TS(6-1)$.



الشكل 4: تغيرات طاقات جيبس الحرة (kcal/mol) للعملية الألوغوميرية للإيتن المحفزة بوساطة معدن النيكل الهيدريدي مع المرتبطة $L1$ ($n = 1$) في الحالة الغازية وبوجود التولوين كمذيب.

سنعتمد الطريقة المقترحة من قبل Wang وزملاؤه [56] لتوضيح نشاط معقد النيكل تجاه عمليتي الديمرة (dimerization) والبلمرة الثلاثية (trimerization)، وذلك استناداً إلى حساب حواجز الطاقة الحرة لعمليتي الديمرة (E_d) والبلمرة الثلاثية (E_t) تبعاً للعلاقتين الآتيتين:

$$E_d = \Delta G_{TS(3-4)} - \Delta G_{intermediat 2}, \quad E_t = \Delta G_{TS(5-6)} - \Delta G_{intermediat 4}$$

يمكن أيضاً حساب طاقة التنشيط الحرة للمرحلتين الأخيرتين (عمليتي نزع الهيدروجين- β) العائدتين للديمرة والبلمرة الثلاثية تبعاً للعلاقتين الآتيتين:

$$E_d^\# = \Delta G_{TS(4-1)} - \Delta G_{intermediat 4} \quad \text{and} \quad E_t^\# = \Delta G_{TS(6-1)} - \Delta G_{intermediat 6}$$

تشير الحسابات النظرية (انظر الشكل 4 أو الجدول 1) إلى أن الديمرة تصادف حاجز طاقة حرة ($E_d = 13.8 \text{ kcal/mol}$) أقل مما هو لعملية البلمرة الثلاثية ($E_t = 14.2 \text{ kcal/mol}$) بنحو $\Delta E = 0.4 \text{ kcal/mol}$ بوجود التولوين كمذيب، في حين تكون طاقة تنشيط تشكل ناتج الديمرة ($E_d^\# = 35.6 \text{ kcal/mol}$) والبلمرة الثلاثية ($E_t^\# = 35.4 \text{ kcal/mol}$) متقاربة ويبلغ الفرق نحو $\Delta E^\# = 0.2 \text{ kcal/mol}$. وجد الباحث Wang وزملاؤه [56] عند دراسته للعملية الأولغوميرية للإيتن باستخدام مرتبطة من النوع نفسه ولكنها مدعمة بالسيليكون أن $\Delta E = 1.2 \text{ kcal/mol}$ و $\Delta E^\# = 0.1 \text{ kcal/mol}$ ، وهذا يتوافق مع نتائجنا، وبذلك يمكن للحالة الوسطية 4 تحرير الناتج 1-butene بسهولة عبر نزع الهيدروجين- β ؛ أي عبر الحالة الانتقالية **TS(4-P1)** لأن المسار الثاني (البلمرة الثلاثية) يتطلب طاقة إضافية لتنسيق الإيتن وادخاله لاحقاً مقارنة بالمسار الأول (الديمرة)، التي تساوي 0.4 kcal/mol في حالتنا المدروسة، و 1.2 للحالة المرجعية. كنتيجة، يعد معقد النيكل الهيدريدي **L1** أكثر انتقائياً لتشكيل 1-butene من المحفز المستخدم من قبل Wang.

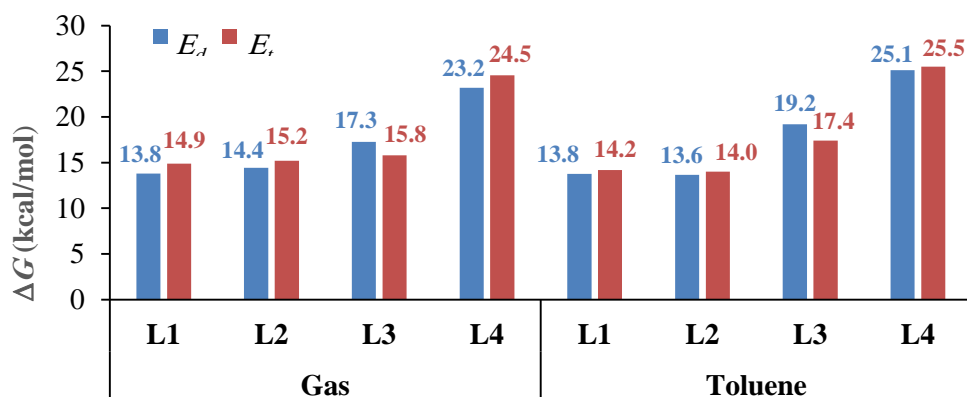
بناءً على التحليل السابق بالنسبة إلى المحفز مع المرتبطة **L1** قمنا بجمع النتائج الحاسوبية بالنسبة إلى المعقدات الأخرى للمجموعة الأولى في الجدول 1 المحسوبة بالطريقة نفسها بوجود التولوين كمذيب، في حين يوضح الشكل 5 مقارنة بين قيم حواجز الطاقة وطاقات التنشيط الحرة للديمرة والبلمرة الثلاثية مع المجموعة الأولى لمعقدات النيكل الهيدريدي. تجدر الإشارة هنا إلى وجود المذيب يؤدي إلى زيادة قيم تغيرات طاقة جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية. تخضع أيضاً معقدات النيكل الأخرى للمجموعة الأولى إلى الآلية Cossee-Arma كما في حالة معقد النيكل مع المرتبطة **L1**. إن المعقدين مع المرتبطتين **L1** و **L2** ($n = 2$) [72] استخدمنا في عملية بلمرة الإيتن، ولكن مع ذرة الكروم التي تخضع لآلية تشكل المعقدات المعدنية الحلقية الموضحة في المخطط 2، في حين استخدم المعقدين مع المرتبطتين **L3** و **L4** في العملية الأولغوميرية والبلمرة [75-78]، ووجد أن نواتج العملية الأولغوميرية والبلمرة متعلقة بطبيعة المرتبطة وبشروط التفاعل.

كما هو واضح من الشكل 5 أن حاجز طاقة الحرة للمسار الأول (الديمرة) عند استخدام المعقدين مع المرتبطتين **L1** و **L3** يصبح أخفض مما هو للمسار الثاني (البلمرة الثلاثية) بنحو 0.4 kcal/mol من أجل

كلا المعقدين، من جهة ثانية، كما هو واضح من الجدول 1 أن طاقة تنشيط نزع الهيدرجين- β للمسار الثاني مع هذين المعقدين أخفض مما هو عليه في المسار الأول بنحو 0.2 kcal/mol و 1.0 kcal/mol على الترتيب. في النتيجة يعد المعقد مع المرتبطة L2 أنشط تجاه الديمر مقارنة بالمعقد مع المرتبطة L1 بنحو 0.2 kcal/mol بوجود

الجدول 1. قيم ΔG المحسوبة من أجل الدورة الحفزية باستخدام الوظيفة M06-2X بوحدة (kcal/mol) مع مرتبطات P[^]P جسرية كربونية في الحالة الغازية وبوجود مذيب التولوين.^a

Component	Gas				Toluene			
	L1	L2	L3	L4	L1	L2	L3	L4
reagents	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS(1-2)	4.6	3.1	4.2	2.2	7.6	5.6	8.6	6.6
2	-31.6	-31.4	-30.7	-31.5	-28.5	-29.0	-26.3	-27.6
3	-27.6	-29.5	-25.0	-28.9	-25.1	-27.8	-19.2	-23.3
TS(3-4)	-17.8	-17.0	-13.5	-8.3	-14.8	-15.3	-7.1	-2.5
4	-46.9	-46.4	-45.5	-48.7	-43.1	-44.2	-38.7	-42.0
TS(4-1)	-10.9	-12.3	-13.3	-14.9	-7.6	-10.1	-6.2	-8.2
1+P1	-18.5	-18.5	-18.8	-18.8	-16.4	-17.9	-16.2	-16.2
5	-42.8	-42.3	-39.9	-39.8	-40.1	-41.5	-32.3	-32.0
TS(5-6)	-32.0	-31.2	-29.8	-24.2	-28.9	-30.2	-21.3	-16.5
6	-59.7	-59.0	-61.5	-58.7	-56.0	-57.2	-52.5	-50.3
TS(6-1)	-24.0	-25.5	-28.9	-30.2	-20.6	-24.1	-19.7	-21.4
1+P2	-33.2	-33.2	-34.8	-34.8	-29.9	-32.1	-29.6	-29.6
E_d	13.8	14.4	17.3	23.2	13.8	13.6	19.2	25.1
E_t	14.9	15.2	15.8	24.5	14.2	14.0	17.4	25.5
$E_d^{\#}$	36.0	34.1	32.3	33.8	35.6	34.1	32.5	33.9
$E_t^{\#}$	35.7	33.5	32.6	28.6	35.4	33.1	32.8	28.9

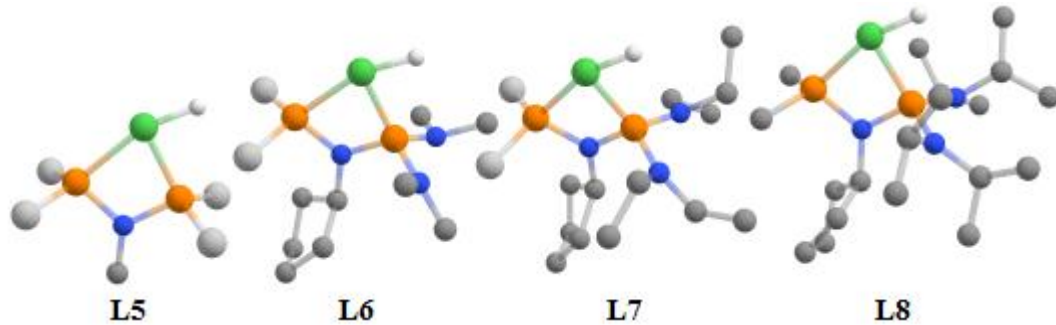


الشكل 5. مقارنة بين قيم حواجز الطاقة الحرة للديمر والبلمرة الثلاثية بوساطة معقدات النيكل الهيدريدية مع مرتبطات ثنائية الفوسفور الجسرية الكربونية في الحالة الغازية وبوجود مذيب التولوين.

التولوين كمذيب. بالمقابل، نجد في حالة المعقد مع المرتبطة L3، المختلف عن المعقد مع المرتبطة L2 بوجود ذرات أزوت ضمن البنية، أن حاجز الطاقة للمسار الأول في كلا الحالتين أعلى مما هو للمسار الثاني بنحو 1.8 kcal/mol، مما يشير إلى أن المرتبطة L3 تعد أكثر نشاطاً تجاه البلمرة الثلاثية لإنتاج 1-hexene. أما في حالة المعقد مع المرتبطة L4، فيلاحظ أنه أقل نشاطاً مقارنة بالمحفز مع المرتبطتين L1 وL2 تجاه الديمرة والبلمرة الثلاثية بسبب حواجز الطاقة المرتفعة. وبناء على ذلك، يمكن ترتيب نشاط المرتبطات تبعاً لحواجز الطاقة الحرة للديمرة كالاتي $L2 > L1 > L4 > L3$. وهكذا تبدي بنية المرتبطة دوراً كبيراً في العملية الأولغوميرية.

2- تحليل تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية مع المجموعة الثانية PNP.

يوضح الشكل 6 البنى الهندسية للمجموعة الثانية لمعقدات النيكل الهيدريدية مع المرتبطات $PNP(NR_2)_2$ ، حيث (L3: R = isopropyl، L2: R = Et، L1: R = Me). لوحظ تجريبياً نطاق ضيق من النواتج الناجمة عن هذه الجملة بوجود ثنائي كلوريد إيثيل الألومنيوم (EADC)؛ حيث تُظهر جميعها نشاطاً كبيراً في ديمرة الإيتن لإنتاج 1-بوتن، وبعد المعقد مع المرتبطة L6 الأكثر نشاطاً للديمرة الإيتن، ومن خلال ضبط ظروف الجملة الحفزية مع المرتبطة L7، يمكن الحصول على انتقائية مع نشاط مقبول.



الشكل 6. البنى الهندسية لمعقدات النيكل الهيدريدية ثنائية الفوسفور الجسرية الأزوتية.

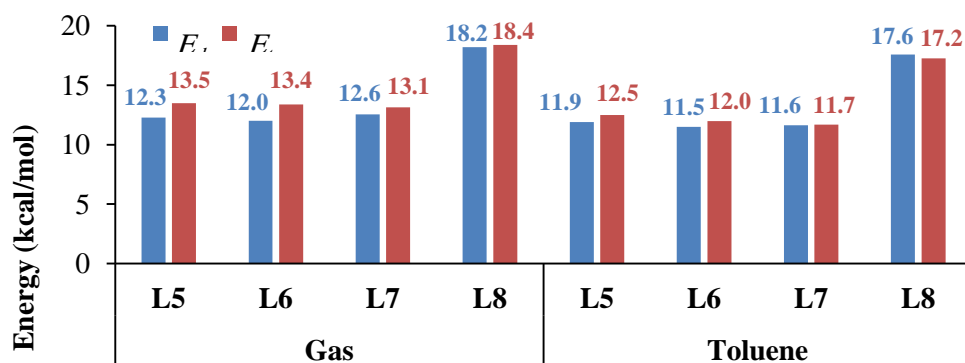
تم إزالة ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكربون للتوضيح.

تشير النتائج الحاسوبية بالنسبة إلى المعقدات الجسرية PNP المتمثلة في الجدول 2 والشكل 7، إلى أن مذيب التولوين أدى إلى انخفاض تغيرات طاقات جيبس الحرة على امتداد الدورة الحفزية مقارنة بالحالة الغازية، وأن المعقد مع المرتبطة L6 يصادف أدنى حاجز طاقة حرة للديمرة $E_d = 11.5$ kcal/mol مقارنة بالمحفز مع المرتبطتين L5 وL7 بوجود التولوين كمذيب، وبذلك فهو يعد أكثر نشاطاً وانتقائيةً تجاه الديمرة، وهذا ما يتوافق مع الملاحظات التجريبية. أما في حالة المعقد مع المرتبطة L8، يصبح حاجز الطاقة الحرة للبلمرة الثلاثية ($E_t = 17.2$ kcal/mol) أخفض مما هو للديمرة ($E_d = 17.6$ kcal/mol)، وبذلك فيعد هذا المحفز ملائماً للبلمرة الثلاثية، وعلى الرغم من ذلك، وتبعاً لقيم حواجز الطاقة المرتفعة للديمرة والبلمرة الثلاثية، يعد هذا المحفز أقل نشاطاً تجاه العملية الأولغوميرية، وهذا ما يشير إلى أن ضخامة المتبادل R في هذه المعقدات يبدي تأثيراً واضحاً في العملية الانتقائية ونشاط المحفز تجاه الديمرة، وهذا ما لوحظ تجريبياً من حيث مردود الديمرة. هذا من ناحية حواجز الطاقة، ومن ناحية طاقات تنشيط نزع الهيدروجين-β لكلا المسارين

(الديمر والبلمرة الثلاثية)، نجد أن الديمر تتطلب طاقات تنشيط أقل مقارنة بالبلمرة الثلاثية عند استخدام هذه المجموعة. كنتيجة، يمكن ترتيب فعالية المرتبطات تبعاً لحواجز الطاقة الحرة لعملية الديمر كالاتي $L6 > L7 > L5 > L8$.

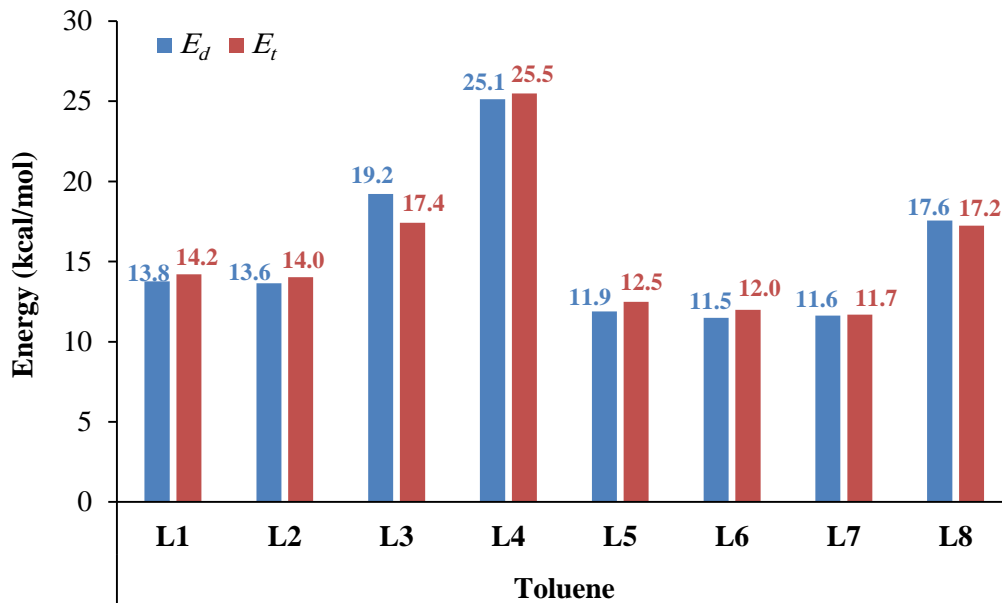
الجدول 2. قيم ΔG المحسوبة من أجل الدورة الحفزية باستخدام الوظيفة M06-2X بوحدة (kcal/mol) مع مرتبطات PNP جسرية آزوتية (المجموعة الثانية) في الحالة الغازية ويوجد مذيب التولوين.

Component	Gas				Toluene			
	L5	L6	L7	L8	L5	L6	L7	L8
reagents	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS(1-2)	5.7	7.5	7.3	6.6	7.9	9.8	9.7	8.7
2	-30.3	-28.6	-28.3	-29.2	-28.0	-26.1	-25.6	-26.9
3	-27.7	-26.5	-25.5	-22.9	-26.3	-25.0	-23.9	-21.7
TS(3-4)	-18.0	-16.6	-15.7	-11.0	-16.2	-14.6	-14.0	-9.3
4	-45.5	-44.0	-43.1	-44.0	-43.5	-41.4	-40.6	-41.9
TS(4-1)	-9.7	-8.7	-8.0	-8.4	-7.8	-6.6	-5.7	-6.7
1+1-C ₄ H ₈	-18.5	-18.5	-18.5	-18.5	-17.9	-17.9	-17.9	-17.9
5	-43.6	-40.4	-39.5	-37.1	-42.8	-39.7	-38.6	-36.5
TS(5-6)	-32.1	-30.6	-30.0	-25.6	-31.0	-29.4	-28.9	-24.7
6	-58.3	-57.0	-56.6	-57.4	-56.8	-55.1	-54.8	-55.9
TS(6-1)	-23.0	-19.0	-21.3	-21.7	-21.2	-18.3	-19.8	-20.6
1+1-C ₆ H ₁₂	-33.2	-33.2	-33.2	-33.2	-32.1	-32.1	-32.1	-32.1
E_a	12.3	12.0	12.6	18.2	11.9	11.5	11.6	17.6
E_t	13.5	13.4	13.1	18.4	12.5	12.0	11.7	17.2
$E_d^{\#}$	35.8	35.3	35.1	35.6	35.7	34.8	34.9	35.2
$E_t^{\#}$	35.4	38.0	35.3	35.8	35.6	36.9	35.0	35.3



الشكل 7. مقارنة بين قيم حواجز الطاقة الحرة للديمر والبلمرة الثلاثية بواسطة معقدات النيكل الهيدريدية للمجموعة الثانية في الحالة الغازية ويوجد مذيب التولوين.

يوضح الشكل 8 مخطط تغيرات طاقات جيبس الحرة بوجود التولوين كمذيب بالنسبة إلى مجموعتي محفزات النيكل الهيدريدية المدروسة للمقارنة.



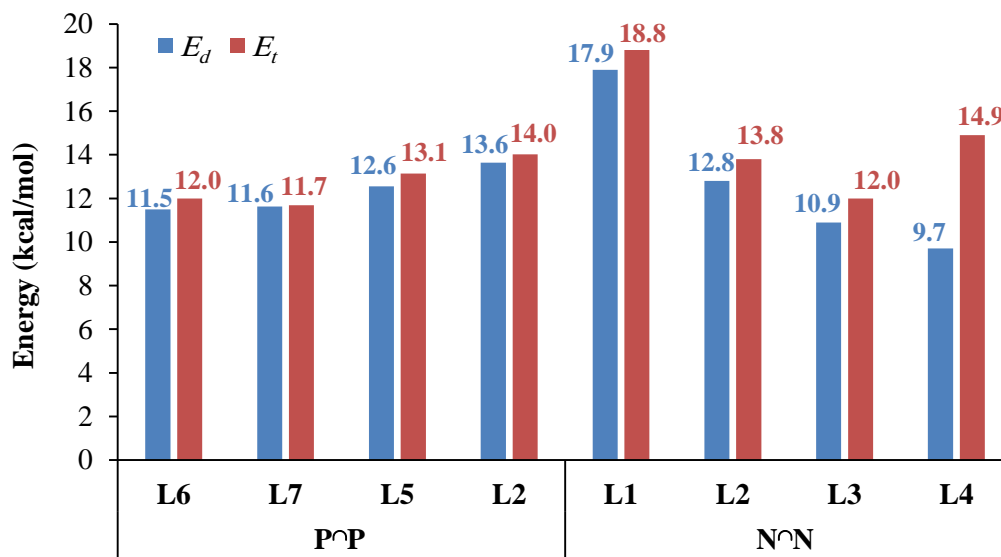
الشكل 8. مقارنة بين قيم حواجز الطاقة الحرة للديمرة والبلمرة الثلاثية بواسطة معقدات النيكل الهيدريدية للمجموعتين الأولى والثانية بوجود مذيب التولوين.

كما هو واضح من حواجز الطاقة الحرة للديمرة والبلمرة الثلاثية المبينة في الشكل 8، أن بنية معقد النيكل الهيدريدي يدي تأثيراً كبيراً في انتقائية العملية الأولغوميرية، فمثلاً، نلاحظ أن وجود المرتبطات $\text{PNP}(\text{NR}_2)_2$ في معقدات النيكل الهيدريدية للمجموعة الثانية تجعل المحفزات أكثر نشاطاً تجاه عملية الديمرة مقارنة بوجود المرتبطات $\text{PCP}(\text{Ph})_2$ في معقدات النيكل الهيدريدية للمجموعة الأولى على الرغم من وجود ذرات الأزوت في بنية هذه المعقدات. فضلاً عن ذلك، تبدي أيضاً طبيعة الجسر دوراً أساسياً في تحسين نشاط المحفز، فمثلاً إن المعقد المرتبطة **L4** بوجود الجسر NCH_3 أكثر نشاطاً من المحفز **L1** بوجود الجسر CH_2 ؛ حيث يتطلب المعقد المرتبطة **L4** حاجز طاقة حرة أقل مما يتطلبه المعقد المرتبطة **L1** بنحو 1.8 kcal/mol. وهكذا يمكن ترتيب انتقائية أو فعالية المرتبطات المدروسة تجاه الديمرة تبعاً لحواجز الطاقة الحرة كالآتي:

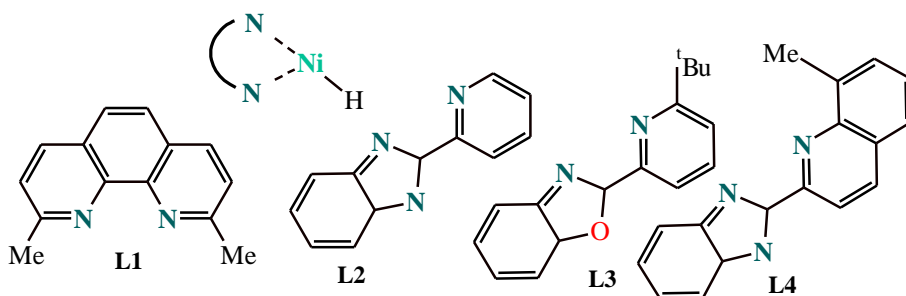
$$\text{L6} > \text{L7} > \text{L5} > \text{L2} > \text{L1} > \text{L8} > \text{L3} > \text{L4}$$

كما ذكرنا سابقاً، لقد قمنا في بحث سابق بالدراسة النظرية نفسها [74]، ولكن مع محفزات النيكل الهيدريدية مع مرتبطات من النوع $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ التي يبلغ عددها حوالي 18 معقد، ومن المثير للاهتمام مقارنة نتائجنا الحالية مع نتائجنا السابقة، وذلك لمعرفة المحفز الأكثر نشاطاً من بين هذين النوعين من المحفزات. يوضح الشكل 9 حواجز الطاقة الحرة للمحفزات الأربعة الأكثر نشاطاً من ضمن المحفزات المدروسة في هذا البحث وضمن المحفزات المدروسة في بحثنا السابق المبينة في الشكل 10.

كما هو ملاحظ من الشكل 9 أن أكثر المحفزات نشاطا تجاه الديمرة يعزى إلى المحفز L4 مع المرتبطة من النوع N[^]N. فضلا عن ذلك، يؤدي ضم حلقة بنزين إلى المرتبطة L2 من النوع N[^]N لتشكل المرتبطة L4 إلى زيادة نشاطها تجاه الديمرة، في حين يؤدي ضم حلقة البنزن إلى المرتبطة L2 من النوع P[^]P لتشكل المرتبطة L4 إلى انخفاض نشاطها.



الشكل 9. مقارنة بين قيم حواجز الطاقة الحرة للديمرة والبلمرة الثلاثية بواسطة معقدات النيكل الهيدريدية من النوعين P[^]P و N[^]N بوجود مذيب التولوين.



الشكل 10. أكثر المعقدات فعالية تجاه الديمرة من النوع N[^]N المدروسة سابقا تبعاً لبنية المرتبطة [74].

الاستنتاجات والتوصيات:

استنادا إلى مناقشة نتائج دراسة العملية الألوغوميرية وديمرة الإيتن بوجود محفزات النيكل الهيدريدية مع مرتبطات متنوعة من النوع P[^]P يمكن تلخيص اهم الاستنتاجات كالاتي:

1. درست العملية الألوغوميرية وديمرة الإيتن المحفزة بمعقدات النيكل (II) الهيدريدية مع مرتبطات من النوع P[^]P لأول مرة.
2. تعد المحفزات مع الجسر NR أكثر نشاطاً وانتقائيةً تجاه ديمرة الإيتن مقارنة بالمحفزات مع الجسر (CH₂)_n.

3. يؤدي المتبادل R في المرتبطات $PNP(NR)_2$ دوراً أساسياً في الانتقائية؛ إذ يؤدي ضخامة المتبادل R إلى جعل معقدات النيكل الهيدريدية مع هذه المرتبطات أقل نشاطاً تجاه الديمرة.
 4. كلما كانت بنية معقدات النيكل الهيدريدية من النوع P^N أعقد، كان نشاطه أقل تجاه الديمرة كما في حالة المحفزين **L4** و **L8**، ويصبح العكس من أجل النوع N^N .
 5. ترتب فعالية المحفزات المدروسة تجاه الديمرة كالآتي $L6 > L7 > L5 > L2 > L1 > L8 > L3 > L4$.
 6. تتفق نتائج دراستنا مع نتائج مرجعية ذات صلة بالبحث الحالي.
 7. تعد معظم معقدات النيكل الهيدريدية المدروسة مع المرتبطات من النوع P^N فعالة تجاه عملية الديمرة.
 8. إن بنية المحفزات المدروسة (العامل الفراغي) تأثيراً واضحاً في انخفاض أو ارتفاع حاجز الطاقة الحرة للديمرة وللعملية للأولوميرية.
- ثمة محفزات كثيرة شبيهة بالنوع المدروس (مثل محفزات النيكل مع المرتبطات من النوع PO المعروفة تحت اسم SHOP) في هذا البحث استخدمت في عمليات بلمرة الإيتن، بالإضافة إلى المعقدات المدروسة ولكن مع متبادلات أخرى متعامدة على α -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 الديمرة لإنتاج 1-butene الذي يستخدم في اصطناع أهم المواد والمركبات المستخدمة يومياً، كالبلاستيك، وفي مجموعة واسعة من التطبيقات، بما في ذلك التغليف، والأفلام، والحاويات، وغيرها.

References:

- [1] J. Skupinska, Oligomerization of α -olefins to higher oligomers, *Chemical reviews*. 91, 613-648, (1991).
- [2] S. Mecking, Cationic nickel and palladium complexes with bidentate ligands for the C-C linkage of olefins, *Coordination Chemistry Reviews*. 203, 325-351, (2000).
- [3] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard and C. Kru"ger, New coordination mode of (benzoylmethylene) triphenylphosphorane in a nickel oligomerization catalyst, *Chemischer Informationsdienst*. 17, 466, (1978).
- [4] W. Keim, A. Behr, B. Limba"cker and C. Kru"ger, Novel Nickel-Oligomerization Catalysts with Arsenic-Oxygen Chelate Ligands, *Chemischer Informationsdienst*. 22, 503, (1983).
- [5] L. K. Johnson, C. M. Killian and M. Brookhart, New Pd (II)-and Ni (II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins, *Journal of the American Chemical Society*. Soc. 117, 6414, (1995).
- [6] L. K. Johnson, S. Mecking and M. Brookhart, Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium (II) catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 267, (1996).
- [7] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson and M. Brookhart, Living polymerization of α -olefins using NiII- α -diimine catalysts. Synthesis of new block polymers based on α -olefins, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11664, (1996).
- [8] C. M. Killian, L. K. Johnson and M. Brookhart, Preparation of linear α -olefins using cationic nickel (II) α -diimine catalysts, *Organometallics*. 16, 2005, (1997).

- [9] S. A. Svejda and M. Brookhart, M. Ethylene oligomerization and propylene dimerization using cationic (α -diimine) nickel (II) catalysts, *Organometallics*. 18, 65,(1999).
- [10] B. Y. Lee, X. Bu and G. C. Bazan, Pyridinecarboxamidato-Nickel(II) Comp. *Organometallics*. 20, 5425, (2001).
- [11] V. C. Gibson, C. M. Halliwell, N. J. Long, P. J. Oxford, A. M. Smith, A. J. White and D. J. Williams, Synthetic, spectroscopic and olefin oligomerisation studies on nickel and palladium complexes containing ferrocene substituted nitrogen donor ligands, *Dalton Trans.* 5, 918, (2003).
- [12] J. M. Benito, E. de Jesu's, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Go'mez and P. Go'mez-Sal, Mononuclear and Dendritic Nickel (II) Complexes Containing N, N'-Iminopyridine Chelating Ligands: Generation Effects on the Catalytic Oligomerization and Polymerization of Ethylene, *Organometallics*. 25, 3876, (2006).
- [13] J. D. Azoulay, Y. Schneider, G. B. Galland and G. C. Bazan, Living polymerization of ethylene and α -olefins using a nickel α -keto- β -diimine initiator, *Chem Commun.* 41, 6177, (2009).
- [14] D. H. Camacho and Z. Guan. Designing late-transition metal catalysts for olefin insertion polymerization and copolymerization, *Chem. Commun.* 46, 7879, (2010)
- [15] H. Liu, W. Zhao, X. Hao, C. Redshaw, W. Huang and W.-H. Sun, 2, 6-Dibenzhydryl-N-(2-phenyliminoacenaph-thylenylidene)-4-methylbenzenamine nickel dibromides: synthesis, characterization, and ethylene polymerization, *Organometallics*. 30, 2418, (2011).
- [16] R. Gao, K. Wang, Y. Li, F. Wang, W.-H. Sun, C. Redshaw and M. Bochmann, 2-Benzoxazolyl-6-(1-(arylimino) ethyl) pyridyl cobalt (II) chlorides: A temperature switch catalyst in oligomerization and polymerization of ethylene, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 309, 166,(2009).
- [17] J. Yu, Y. Zeng, W. Huang, X. Hao and W.-H. Sun, N-(5, 6, 7-Trihydroquinolin-8-ylidene) arylaminonickel dichlorides as highly active single-site pro-catalysts in ethylene polymerization, *Dalton Trans.* 40, 8436, (2011).
- [18] L. Zhang, X. Hao, W.-H. Sun and C. Redshaw, Synthesis, characterization, and ethylene polymerization behavior of 8-(nitroarylamino)-5, 6, 7-trihydroquinolynickel dichlorides: Influence of the nitro group and impurities on catalytic activity, *ACS Catalysis*. 1, 1213, (2011).
- [19] X. Hou, Z. Cai, X. Chen, L. Wang, C. Redshaw and W.-H. Sun, N-(5,6,7-Trihydroquinolin-8-ylidene)-2-benzhydrylbenzenaminonickel halide complexes: synthesis, characterization and catalytic behavior towards ethylene polymerization, *Dalton Trans.* 41, 1617, (2011).
- [20] X. Wei, Y. Jiang, X. Cui, Y. Li, H. Wang and X. Qi, 2-Benzoimidazol-8-alkylquinolynickel (II) complexes as efficient catalysts for ethylene oligomerization and vinyl polymerization of norbornene, *J. Coord. Chem.* 68, 3825, (2015).
- [21] G. E. Bekmukhamedov, A. V. Sukhov, A. M. Kuchkaev and D. G. Yakhvarov, Ni-based complexes in selective ethylene oligomerization processes, *Catalysts*. 10, 498, (2020).
- [22] Q. Mahmood, X. Li, L. Qin, L. Wang and W. H. Sun, Structural evolution of iminopyridine support for nickel/palladium catalysts in ethylene (oligo) polymerization, *Dalton Trans.* 51, 14375, (2022).
- [23] E. N. Nikolaevskaya, N. O. Druzhkov, M. A. Syroeshkin and M. P. Egorov, Chemistry of diazadiene type ligands with extra coordination groups. Prospects of reactivity *Coord. Chem. Rev.* 417, 213353, (2020).

- [24] S. Zou, Z. Wang, Y. Wang, Y. Ma, Y. Sun and W. H. Sun, On-Purpose Oligomerization by 2-t-Butyl-4-arylimino-2, 3-dihydro-acridylnickel (II) Bromides, *Catalysts*.14, 342, (2024).
- [25] W. Yang, M. Meraz, T. T. Fidelis and W. H. Sun. The quantitative influence of coordinated halogen atoms on the catalytic performance of bisiminoacenaphthylnickel complexes in ethylene polymerization. *Chem. Phys.Chem.*22, 585–592, (2021).
- [26] Z. Abbas, M. M. Meraz, W. Yang, W. Yang and W. H. Sun, Catalytic Activity Prediction of α -Diimino Nickel Precatalysts toward Ethylene Polymerization by Machine Learning, *Catalysts*. 14, 195, (2024).
- [27] T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs and D. A. Bansleben, Neutral, single-component nickel (II) polyolefin catalysts that tolerate heteroatom. *Science*. 287, 460, (2000).
- [28] T. Hu, L.-M. Tang, X.-F. Li, Y.-S. Li and N.-H. Hu, Synthesis and ethylene polymerization activity of a novel, highly active single-component binuclear neutral nickel(II) cata-lyst, *Organometallics*. 24, 2628, (2005).
- [29] Q.-Z. Yang, A. Kermagoret, M. Agostinho, O. Siri and P. Braunstein, . Nickel complexes with functional zwitterionic N, O-benzoquinonemonoimine-type ligands: Syntheses, structures, and catalytic oligomerization of ethylene, *Organometallics*. 25, 5518, (2006).
- [30] Q. Shi, S. Zhang, F. Chang, P. Hao and W.-H. Sun, Nickel complexes bearing 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-phenoxy ligands: Synthesis, characterization and ethylene oligomerization, *C. R.Chim.*10, 1200, (2007).
- [31] M. Delferro, J. P. McInnis and T. J. Marks, Ethylene polymerization characteristics of an electron-deficient nickel (II) phenoxyiminato catalyst modulated by non-innocent intramolecular hydrogen bonding, *Organometallics*. 29, 5040, (2010).
- [32] D. Song, Y. Wang, H. Mu, B. Li and Y.-S. Li, Observations and mechanistic insights on unusual stability of neutral nickel complexes with a sterically crowded metal center, *Organometallics*. 30, 925, (2011).
- [33] F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine and R. Welter, Nickel complexes with oxazoline-based P, N-chelate ligands: Synthesis, structures, and catalytic ethylene oligomerization behavior, *Organometallics*. 23, 2613, (2004).
- [34] F. Speiser, P. Braunstein and L. Saussine, New Nickel Ethylene Oligomerization Catalysts Bearing Bidentate P,N-Phosphinopyridine Ligands with Different Substituents α to Phosphorus, *Organometallics*.23, 2625, (2004).
- [35] Z. Weng, S. Teo and T. S. A. Hor, Stabilization of Nickel(0) by Hemilabile P,N-Ferrocene Ligands and Their Ethylene Oligomerization Activities, *Organometallics*.25, 4878, (2006).
- [36] P. W. Dyer, J. Fawcett and M. J. Hanton, Rigid N-Phosphino Guanidine P,N Ligands and Their Use in Nickel-Catalyzed Ethylene Oligomerization, *Organometallics*. 27, 5082, (2006).
- [37] W. Liu, J. M. Malinoski and M. Brookhart, Ethylene Polymerization and Ethylene/Methyl 10-Undecenoate Copolymerization Using Nickel(II) and Palladium(II) Complexes Derived from a Bulky P,O Chelating Ligand, *Organometallics*.21, 2836, (2002).
- [38] P. Kuhn, D. Se´meril, D. Matt, M. J. Chetcuti and P. Lutz, Structure–reactivity relationships in SHOP-type complexes: tunable catalysts for the oligomerisation and polymerisation of ethylene, *Dalton Trans.*515, (2007).

- [39] N. A. Cooley, S. M. Green and D. F. Wass, Nickel Ethylene Polymerization Catalysts Based on Phosphorus Ligands, *Organometallics*. 20, 4769, (2001).
- [40] Z. Guan and W. J. Marshall, Synthesis of New Phosphine Imine Ligands and Their Effects on the Thermal Stability of Late-Transition-Metal Olefin Polymerization Catalysts, *Organometallics*, 21, 3580, (2002).
- [41] F. A. Kunrath, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr., N. R. Brooks and V. G. Young Jr. Highly Selective Nickel Ethylene Oligomerization Catalysts Based on Sterically Hindered Tris(pyrazolyl)borate Ligands, *Organometallics*, 22, 4739, (2003).
- [42] N. Ajellal, M. C. A. Kuhn, A. D. G. Boff, M. Hörner, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier and O. L. Casagrande Jr. Nickel Complexes Based on Tridentate Pyrazolyl Ligands for Highly Efficient Dimerization of Ethylene to 1-Butene, *Organometallics*. 25, 1213, (2006).
- [43] P. Hao, S. Zhang, W.-H. Sun, Q. Shi, S. Adewuyi, X. Lu and P. Li, Synthesis, Characterization and Ethylene Oligomerization Studies of Nickel Complexes Bearing 2-Benzimidazolylpyridine Derivatives, *Organometallics*. 26, 2439, (2007).
- [44] W.-H. Sun, K. Wang, K. Wedeking, D. Zhang, S. Zhang, J. Cai and Y. Li, Synthesis, Characterization, and Ethylene Oligomerization of Nickel Complexes Bearing N-((Pyridin-2-yl)methylene)quinolin-8-amine Derivatives, *Organometallics*. 26, 4781, (2007).
- [45] R. Gao, M. Zhang, T. Liang, F. Wang and W.-H. Sun, Nickel(II) Complexes Chelated by 2-Arylimino-6-benzoxazolylpyridine: Syntheses, Characterization, and Ethylene Oligomerization, *Organometallics*. 27, 5641, (2007).
- [46] Q. Khamker, Y. D. M. Champouret, K. Singh and G. A. Solan, Bis(imino)quaterpyridine-bearing multimetallic late transition metal complexes as ethylene oligomerisation catalysts, *Dalton Trans.* 41, 8935, (2009).
- [47] J. Lai, X. Hou, Y. Liu, C. Redshaw and W.-H. Sun, 2-[1-(2,6-Dibenzhydryl-4-methylphenylimino)ethyl]-6-[1-(arylimino)ethyl]pyridylnickel(II) halides: Synthesis, characterization and ethylene oligomerization behavior, *J. Organomet. Chem.* 702, 52, (2012).
- [48] Y. Yang, P. Yang, C. Zhang, G. Li, X.-J. Yang, B. Wu and C. Janiak, Synthesis, structure, and catalytic ethylene oligomerization of nickel complexes bearing 2-pyrazolyl substituted 1,10-phenanthroline ligands. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 296, 9, (2008).
- [49] H. Liu, L. Zhang, L. Chen, C. Redshaw, Y. Li and W.-H. Sun, Synthesis, characterization and ethylene oligomerization behavior of 2-benzoimidazol-8-ethoxyquinolylnickel dihalides, *Dalton Trans.* 40, 2614, (2011).
- [50] W. Zhang, Y. Wang, J. Yu, C. Redshaw, X. Hao and W.-H. Sun, 2-(N-Alkylcarboxamide)-6-iminopyridyl palladium and nickel complexes: coordination chemistry and catalysis, *Dalton Trans.* 40, 12856, (2011).
- [51] J. Hou, W.-H. Sun, S. Zhang, H. Ma, Y. Deng and X. Lu, Synthesis and Characterization of Tridentate Nickel Complexes Bearing PANAN and PANAP Ligands and Their Catalytic Property in Ethylene Oligomerization, *Organometallics*. 25, 236, (2006).
- [52] F.-B. Han, Y.-L. Zhang, X.-L. Sun, B.-G. Li, Y.-H. Guo and Y. Tang, Synthesis and Characterization of Pyrrole-imine [N-NP] Nickel(II) and Palladium(II) Complexes and Their Applications to Norbornene Polymerization, *Organometallics*. 27, 1924, (2008).
- [53] F. Speiser, P. Braunstein and L. Saussine, Nickel and iron complexes with oxazoline- or pyridine-phosphonite ligands; synthesis, structure and application for the catalytic oligomerisation of ethylene, *Dalton Transactions*. 10, 1539, (2004).
- [54] A. Kermagoret, F. Tomicki and P. Braunstein, Nickel and iron complexes with N,P,N-type ligands: synthesis, structure and catalytic oligomerization of ethylene, *Dalton Transactions*. 22, 2945, (2008).

- [55] Y. Huang, L. Zhang, W. Wei, F. Alam and T. Jiang, Nickel-based ethylene oligomerization catalysts supported by PNSiP ligands, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 193, 363, (2018).
- [56] J. Wang, F. Alam, Q. Chang, Y. Chen and T. Jiang, Catalytic behavior tuning via structural modifications of silylated-diphosphine Ni (II) complexes for ethylene selective dimerization, *Applied Organometallic Chemistry*. 34, e5722, (2020).
- [57] H. Olivier-Bourbigou, P. A. R. Breuil, L. Magna, T. Michel, M. F. Espada Pastor and D. Delcroix, Nickel catalyzed olefin oligomerization and dimerization, *Chemical Reviews*. 120, 7919, (2020).
- [58] W. Keim and N. Y. An Element with Wide Application in Industrial Homogeneous Catalysis. *Ann, Acad. Sci.*, 415, 191, (1983).
- [59] P. Cossee, Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts, *Journal of Catalysis*. 3, 80, (1964).
- [60] E. Arlman and P. Cossee, Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $TiCl_3-AlEt_3$. *Journal of Catalysis*. 3, 99, (1964).
- [61] J. Skupinska, Oligomerization of α -olefins to higher oligomers, *Chemical reviews*. 91, 613, (1991).
- [62] S. Forget, H. Olivier-Bourbigou and D. Delcroix, Homogeneous and Heterogeneous Nickel-Catalyzed Olefin Oligomerization: Experimental Investigation for a Common Mechanistic Proposition and Catalyst Optimization, *ChemCatChem*. 9, 2408, (2017).
- [63] A. Bre, Y. Chauvin, D. Commereuc and J. Nouv, *J. Org. Chem.*, 1986, 10, 535.
- [64] A. Al-Jarallah, J. Anabtawi, M. Siddiqui, A. Aitani and A. AlSa'doun, Ethylene dimerization and oligomerization to butene-1 and linear α -olefins: A review of catalytic systems and processes, *Catalysis today*. 14, 1, (1992).
- [65] D. Commereuc, Y. Chauvin, J. Gaillard, J. Leonard and J. Andrews, Dimerize ethylene to butene-1, *Hydrocarbon Process*. 63, 118, (1984).
- [66] F. Bernardi, A. Bottoni and I. Rossi, A DFT investigation of ethylene dimerization catalyzed by Ni (0) complexes, *Journal of the American Chemical Society*. 120, 7770, (1998).
- [67] K. N. Tayade, M. V. Mane, S. Sen, C. Murthy, G. L. Tembe, S. M. Pillai, K. Vanka and S. Mukherjee, A catalytic and DFT study of selective ethylene oligomerization by nickel (II) oxime-based complexes *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366, 238, (2013).
- [68] V. Tognetti, A. Buchard, A. Auffrant, I. Ciofini, P. Le Floch and C. Adamo, Ethylene dimerization catalyzed by mixed phosphine-iminophosphorane nickel (II) complexes: a DFT investigation. *Journal of molecular modeling*, 19, 2107, (2013).
- [69] V. Tognetti, G. Fayet, C. Adamo and J. Int, Can molecular quantum descriptors predict the butene selectivity in nickel (II) catalyzed ethylene dimerization? A QSPR study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110, 540, (2010).
- [70] D. S. McGuinness, Olefin oligomerization via metallacycles: dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond. *Chemical reviews*, 111, 2321, (2011).
- [71] S. M. Salian, M. Bagui and R. V. Jasra, Industrially relevant ethylene trimerization catalysts and processes. *Applied Petrochemical Research*, 1–13, (2021).
- [72] M. Cheong and A. Singh, A Density Functional Study on Ethylene Trimerization and Tetramerization Using Real Sasol Cr-PNP Catalysts, *Molecules*, 28, 3101, (2023).
- [73] J. Petit, L. Magna and N. Me´zailles, Alkene oligomerization via metallacycles: Recent advances and mechanistic insights, *Coordination Chemistry Reviews*, 450, 214227, (2022).
- [74] M. Badawi, A Alzahrani, N. Baddour, M. Al-Zaben, A. Khairbek, and R. Thomas A study of Ni(ii) catalyzed ethylene oligomerization and dimerization with various N \backslash N

- ligands: structure/reactivity/selectivity relationships, *New Journal of Chemistry*. 48, 14460-14468, (2024).
- [75] N. A. Cooley, S. M. Green, D. F. Wass, K. Heslop, A. G. Orpen and P. G. Pringle, Nickel ethylene polymerization catalysts based on phosphorus ligands, *Organometallics*, 20, 4769, (2001).
- [76] A. Carter, N. A. Cooley, P. G. Pringle, J. Scutt and D. F. Wass, 223rd ACS National Meeting. Orlando, FL, Washington, DC: *American Chemical Society* , 314, (2002).
- [77] M. C. B. Dolinsky, W. O. Lin and M. L. Dias, Ethylene polymerization with nickel complexes containing aminophosphine ligands, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 258, 267, (2006).
- [78] C, Chengang, H, Fan, J, Zhang, J, Ma, and T, Jiang. Nickel-Catalyzed Ethylene Dimerization Based on PNP (NR₂)₂ Ligands, *Catalysts*. 12,1008, (2022).
- [79] 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).
- [80] 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.
- [81] 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).