



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE HIDALGO**

Instituto De Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

LICENCIATURA EN QUÍMICA

**EVALUACIÓN TEÓRICO EXPERIMENTAL DEL
COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE COMPLEJOS
DE NI Y PD CON LIGANTES QUELATO EN LA
POLIMERIZACIÓN DE ETILENO**

TESIS

Que para obtener el título de
LICENCIADO EN QUÍMICA

Presenta:

ANTONIO ALEJANDRO AGUIRRE URANGA

Director de tesis

DR. JOSÉ MANUEL VÁSQUEZ PÉREZ

Codirectora de tesis

DRA. MARÍA DEL CARMEN ORTIZ CERVANTES



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 8 de junio de 2022

Número de control: ICBI-D/788/2022

Asunto: Autorización de impresión.

MTRO. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Química **Antonio Alejandro Aguirre Uranga**, quien presenta el trabajo de titulación "**Evaluación teórico experimental del comportamiento catalítico de complejos de Ni y Pd con ligantes quelato en la polimerización de etileno**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dra. Verónica Salazar Pereda

Secretario: Dr. Julián Cruz Borbolla

Vocal: Dr. José Manuel Vásquez Pérez

Suplente: Dra. María del Carmen Ortiz Cervantes

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

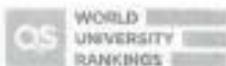
Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAAS/YCC

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4,5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

A mis padres, que han representado un soporte y camino fundamental en mi desarrollo, estando junto a mí para ser las personas más importantes en mi vida.

A mis hermanas, quienes han representado un objetivo y meta a seguir para cumplir mis sueños además de formar parte de mi amada familia.

A mi amada la cual me ha acompañado a lo largo de grandes momentos en mi vida, a la cual agradezco sus hermosos sentimientos sobre mí, y deseando que sigamos siendo felices.

A la universidad por brindarme la oportunidad de realizar investigaciones que han representado una gran experiencia en mi vida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por brindarme el apoyo para poder realizar mi tesis e investigación junto a mi asesor.

A mi director de tesis por guiarme y acompañarme en la realización del proyecto.

A mi codirectora de tesis por mostrarme bases para la realización y evaluación del proyecto.

A todos aquellos que me han apoyado en mi vida y han deseado mi felicidad.

BARF	Tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DMSO	Dimetilsulfóxido
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
HDPE	Polietileno de alta densidad
LDA	Modelo de aproximación local
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
MAO	Metilaluminoxano
MDPE	Polietileno de densidad media
Meta-GGA	Aproximación de meta gradiente generalizado
SDD	Stuttgart/Dresden pseudopotencial
TDI	Intermediario determinante
TDTS	Estado de transición determinante
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
TOF	Frecuencia de recambio

1. Introducción	1
2. Antecedentes.....	2
2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	2
2.2. Tipos de polimerización.....	4
2.3. Propiedades químicas.....	4
2.4. Catálisis homogénea.....	6
2.5. Uso de metales en procesos de catálisis.....	6
2.6. La catálisis Ziegler-Natta.....	7
2.7. Tipos de catalizadores.....	7
2.8. Uso de co-catalizadores.....	8
2.9. Procesos de Chain Walking.....	8
2.10. Mecanismo de Cossee-Arlman.....	9
2.11. Mecanismo de Green-Roney.....	10
2.12. Mecanismo mediante interacciones α -agósticas.....	10
3. Metodología experimental.....	11
3.1. Características del equipo y reactivos empleados en la evaluación experimental.....	11
3.2. Síntesis de los complejos de paladio(II).....	11
3.3. Polimerización de los catalizadores de paladio(II).....	13
4. Metodología teórica.....	15
4.1. Evaluación del mecanismo para los complejos de paladio(II) con ligantes S-, N- tridentados y los complejos de paladio(II) con ligantes N-, N- bidentados.....	17
4.2. Determinación del mecanismo de crecimiento de la cadena de polímero.....	19
4.3. Determinación del mecanismo de terminación en la cadena de polímero.....	20
4.4. Determinación de las etapas críticas en los mecanismos de reacción.....	23
4.5. Cálculo del perfil de energía del complejo de Ni(II) con ligantes N bidentados.....	24
5. Resultados y discusión.....	26
6. Conclusiones.....	36
Apéndice.....	37
Bibliografía.....	38

Figura 1.	Representación de cadena de polietileno dependiente del número de monómeros insertados (<i>n</i>)	4
Figura 2.	Complejos catiónicos y complejos neutros	7
Figura 3.	Procedimiento de <i>Chain Walking</i> en polimerización	9
Figura 4.	Mecanismo de adición <i>Cossee-Arlman</i>	9
Figura 5.	Mecanismo de adición <i>Green-Rooney</i>	10
Figura 6.	Mecanismo de adición por medio de <i>interacciones α-agósticas</i>	10
Figura 7.	Estructuras del complejo de paladio con ligantes tridentados	12
Figura 8.	Preparación de Tri/Pd(II)-1	12
Figura 9.	Compuestos de paladio bidentados con ligantes nitrogenados	13
Figura 10.	Reactividad de Tri/Pd(II)-1 con etileno	14
Figura 11.	Estructuras propuestas para la polimerización de etileno al reaccionar Bi/Pd(II)-1 con etileno	14
Figura 12.	Gráfico de desviación media absoluta de funcionales populares (Laury, M. L., & Wilson, A. K. (2013))	16
Figura 13.	Perfil inicial de reacción empleado para complejos tridentados	17
Figura 14.	Producto de la polimerización empleando paladio(II) tridentado	18
Figura 15.	Complejo de paladio bidentado	19
Figura 16.	Mecanismos de eliminación en procedimientos de polimerización con Pd. Tempel, D. J., Johnson, L. K., Huff, R. L., White, P. S., & Brookhart, M. (2000)	20
Figura 17.	Mecanismo de Polimerización para complejos de Pd(II) bidentado	22
Figura 18.	Determinación del estado de transición y el intermediario determinante de la reacción por medio de un perfil de energías	23
Figura 19.	Mecanismo de Polimerización para complejos de Ni(II) bidentado	25
Figura 20.	Perfil de energías (ΔG) en complejos de Pd-Tridentados	27
Figura 21.	Mecanismo de polimerización con complejos de Pd bidentados involucrando el crecimiento de la cadena.	28
Figura 22.	Mecanismo completo de Pd(II)	30
Figura 23.	Perfil de energías (ΔG) para complejos de Pd(II)-Bidentados usando el funcional PBEPBE junto a la función de base 6-311G*	31
Figura 24.	Perfil de energías (ΔG) para complejos de Pd(II)-Bidentados usando el funcional B3LYP junto a la función de base 6-311G**	32
Figura 25.	Perfil de energías (ΔG) para complejos de Ni(II)-Bidentados usando el funcional B3LYP junto a la función de base 6-311G**	33

Tabla 1.	Evaluación catalítica de compuestos de paladio con ligantes tridentados	26
Tabla 2.	Evaluación catalítica de complejos de paladio con ligantes bidentados.....	27
Tabla 3.	TOF obtenidas por medio de las energías en complejos de Pd-Bidentados utilizando PBEPBE y 6-311G*	34
Tabla 4.	TOF obtenidas por medio de las energías en complejos de Pd-Bidentados utilizando B3LYP y 6-311G**	35
Tabla 5.	TOF obtenidas por medio de las energías en complejos de Ni-Bidentados utilizando B3LYP 6-311G**	35
Tabla 6.	Cálculo de TOF para complejos de Pd-Bidentados utilizando PBEPBE 6-311G*	37
Tabla 7.	Cálculo de TOF para complejos de Pd-Bidentados utilizando B3LYP 6-311G**	37
Tabla 8.	Cálculo de TOF para complejos de Ni-Bidentados utilizando B3LYP 6-311G**	37

Objetivo General

- Evaluar teórica y experimentalmente la actividad catalítica de complejos de paladio(II) y níquel(II) con ligantes quelato en la reacción de polimerización de etileno y relacionar dicha actividad con el mecanismo de reacción utilizando la teoría de los funcionales de la densidad.

Objetivos específicos

- Evaluar experimentalmente la actividad catalítica en la polimerización de etileno de complejos de paladio(II) tipo quelato.
- Proponer el mecanismo de reacción de la polimerización de etileno catalizado por complejos de paladio(II) tipo quelato.
- Obtener el perfil energético del mecanismo de reacción propuesto, mediante métodos computacionales.
- Relacionar el rendimiento de la reacción con los cambios de energía libre y las energías de activación del perfil energético de la reacción.
- Optimizar la composición del catalizador y las condiciones de reacción.

Algunas reacciones de polimerización de etileno se llevan a cabo empleando catalizadores con metales de transición tardíos como lo son el níquel y el paladio, los cuales son usados en una gran variedad de procesos catalíticos ya sea para la producción de plásticos como polímeros (poliuretano, polietileno, poli acrilato entre otros) o juguetes. Muchas de estas reacciones son llevadas a cabo bajo condiciones de alta presión y temperatura además del uso de otros agentes conocidos como co-catalizadores, por lo cual encontrar catalizadores que funcionen a temperatura y presión moderada y no requieran del uso de co-catalizadores es importante para disminuir los costos de producción de polímeros.

Las pruebas catalíticas efectuadas en este trabajo permitieron determinar la efectividad de los catalizadores de paladio(II) bajo condiciones de presurización con etileno a 10 bar, en las que fueron utilizados dos tipos distintos de complejos, uno tridentado y otro bidentado. Las primeras pruebas realizadas se enfocaron en los rendimientos de polimerización, variando las condiciones de la reacción como el tiempo, la temperatura y la cantidad de co-catalizador adicionado, con el fin de optimizar la actividad del catalizador. El rendimiento de la reacción de polimerización se determinó por medio de resonancia magnética nuclear de protón, y midiendo la masa de producto obtenido.

Mediante la teoría del funcional de la densidad se realizó el análisis de los mecanismos de polimerización para los dos distintos complejos de paladio(II), empleando el funcional PBEPBE junto a la función de base 6-31G* y el pseudopotencial SDD, para obtener las geometrías optimizadas de cada paso, y el funcional B3LYP junto a la función de base 6-311G** y el pseudopotencial SDD, para calcular las energías libres. Se calcularon las energías libres de cada uno de los intermediarios y estados de transición del mecanismo de reacción con ambos niveles de teoría. A partir del perfil de energías se calculó la frecuencia de conversiones TOF, (número de recambio, aquellas moléculas reaccionantes en un sitio activo por unidad de tiempo) con el cual se caracterizó la efectividad de cada mecanismo calculado teóricamente. Finalmente se llevó a cabo una comparación entre resultados teóricos y resultados experimentales obtenidos en las pruebas catalíticas de polimerización de etileno.

1. Introducción

En la polimerización catalítica de etileno se emplea un catalizador, el cual promueve que las moléculas de etileno sean consecutivamente acopladas a una cadena alquílica para ir progresivamente incrementando su longitud. Una de las problemáticas de llevar a cabo este tipo de reacciones se debe a que gran parte de estos procedimientos requieren del uso de metales de transición como lo son el oro, platino, paladio, entre otros, los cuales tienen un precio elevado en el mercado. Resulta entonces necesaria optimizar la actividad catalítica de los catalizadores para poder aprovechar estos metales de manera óptima. Para ello se pueden realizar estudios teóricos en los que se determinen las energías libres con las que se lleva a cabo una reacción de polimerización con cierto catalizador. El perfil de energía libre de la reacción permite conocer el rendimiento en un proceso de polimerización, descartando a aquellos que posean energías altas para reaccionar y el procedimiento no sea fácil de llevar a cabo debido a las interacciones moleculares en el sistema.

Una de las características más importantes de la química computacional es su adaptabilidad para realizar análisis de las interacciones moleculares en los mecanismos de reacción y así poder caracterizar detalladamente su comportamiento durante las reacciones químicas. Al emplear la teoría del funcional de la densidad se puede realizar un análisis sobre la efectividad de una reacción química y si es favorable o, por el contrario, si no es lo suficientemente fácil de realizar. Esto se puede conocer observando las energías libres de reacción obtenidas a partir de los cálculos de frecuencias de las especies, además de que al estudiar paso a paso el mecanismo de reacción catalizado se puede conocer su viabilidad y proponer cambios ya que una gran variedad de los métodos de estudio en esta área se enfoca en comprobar si un complejo con un centro metálico permitirá a las moléculas acoplarse de la manera propuesta.

Por otra parte, los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas mostraron que la efectividad de los catalizadores analizados permite llevar a cabo la polimerización de etileno, teniendo como complicación la competitividad entre los procesos de eliminación de la cadena de polimerización. Estas pruebas se enfocaron en aquellas variables como la temperatura, tiempo de reacción o cambio del centro metálico, buscando las condiciones más efectivas para la reacción.

2. Antecedentes

2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Existen una gran variedad de métodos para la resolución de la ecuación de Schrödinger para poder interpretar la interacción de las moléculas a nivel atómico y subatómico y así determinar la formación y ruptura de enlaces e interacciones en mecanismos de reacción. Uno de estos métodos es el conocido como Hartree-Fock mientras que igual existe la Teoría del Funcional de la Densidad que permite el estudio de sistemas moleculares complejos con relativamente pocos recursos de cómputo. Este método data del año 1964 en el que los investigadores Walter Kohn y Pierre Hohenberg demostraron dos teoremas matemáticos en los que para los estados fundamentales no degenerados la energía y función de onda de las moléculas están determinados por la densidad electrónica del estado fundamental.

El primer teorema propuesto por estos investigadores en la mitad de los años 60's establece que existe un mapeo entre la función de onda del estado y la densidad electrónica del estado fundamental. Se necesita conocer que un funcional es una relación en donde se toma una función de una o más variables y se le asocia un solo número, como ejemplo se puede representar una función como $f(x)=x^2+1$, y entonces un funcional asocia un número a la función como, por ejemplo:

$$F[f] = \int_1^1 f(x)dx \quad \text{Ec. 1}$$

Replanteando las ideas de Hohenberg y Kohn se puede definir a la energía del estado fundamental de un sistema E expresada como: $E[n(r)]$ donde $n(r)$ resulta ser la densidad electrónica que es una función únicamente de tres variables.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn expresa que: “**La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional general es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger**” (Sholl, D., & Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.), por lo que mediante una aproximación a la densidad electrónica y un funcional de la energía de esa densidad, se pueden analizar las interacciones entre los átomos de una o más moléculas. Si la densidad electrónica tiene toda la información de la función de onda entonces el funcional de energía se puede escribir como:

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{known}[\{\Psi_i\}] + E_{XC}[\{\Psi_i\}] \quad \text{Ec. 2}$$

En la que se define a las contribuciones de la energía que se pueden calcular de forma exacta como: $E_{known}[\{\Psi_i\}]$ y a todo lo demás como: E_{xc} . El término “*known*” incluye cuatro contribuciones en las que se incluyen la energía cinética de los electrones, las interacciones de Coulomb entre electrones y el núcleo, las interacciones entre los pares de electrones y las interacciones de Coulomb entre pares de núcleos, mientras que $E_{xc}[\{\Psi_i\}]$ es el funcional de intercambio y correlación y se define como todos los efectos mecánico-cuánticos no incluidos en el término “*known*”.

$$E_{known}[\{\Psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V(r)n(r)d^3r$$

$$+ \frac{e^2}{2} \int \int \frac{b(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{ion}$$

Ec. 3

Kohn y Sham demostraron que la densidad electrónica se puede encontrar mediante un conjunto de ecuaciones que involucran a un solo electrón.

$$\left[\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r)$$

Ec. 4

El término $V_H(r)$ en la **Ecuación 4** es denominado potencial de Hartree y se define por:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r'$$

Ec. 5

Este potencial describe la repulsión de coulomb entre el electrón que está siendo considerado en la ecuación de Kohn-Sham y la densidad electrónica total definida por todos los demás electrones. Este potencial involucra una auto-interacción entre el electrón consigo mismo la cual no es de carácter físico, pero se agrupa dentro de los efectos en el potencial de intercambio y correlación de la ecuación de Kohn-Sham:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(r)}{\delta n(r)}$$

Ec. 6

El potencial V_{xc} , es la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación respecto a la densidad electrónica. Esta energía de intercambio y correlación no es exactamente conocida, pero se puede aproximar mediante diferentes modelos. Entre los modelos más conocidos se incluyen la aproximación local (LDA), la aproximación de gradiente generalizado (GGA), la aproximación de meta gradiente generalizado (meta-GGA) y los modelos híbridos que combinan la teoría de los funcionales de la densidad con el método de Hartree-Fock.

2.2. Tipos de polimerización

El polietileno es un polímero orgánico el cual es sintetizado a nivel industrial para su uso como material plástico en una gran cantidad de productos, debido a que es altamente demandado para su uso en la producción de distintos objetos además de su producción económica y sencilla. Se producen toneladas de polietileno a nivel mundial en la actualidad, por lo que se buscan alternativas que sean capaces de mejorar los costes de producción y mejorar la reactividad química que se espera para las propiedades finales del producto deseado. Podemos clasificar al polietileno encontrándolo como producto de alta o baja densidad resultado del tipo de reacción llevada a cabo para su producción a gran escala.

En la producción de polietileno industrializado el monómero empleado para la generación de cadenas poliméricas es etileno a una presión alta (**Figura 1**), mientras que para la obtención de productos diferentes se realizan variaciones en la estructura por la co-polimerización, originada por la adición de un monómero distinto al etileno. Dichas variaciones suceden por el tipo de catalizador empleado, presión, temperatura, y en muchos casos como lo es en la producción de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) se realizan co-polimerizaciones con las que se adicionan ya sean acrilatos o α -olefinas, ocasionando variaciones del producto cambiando la linealidad de la cadena polimérica y ramificaciones.

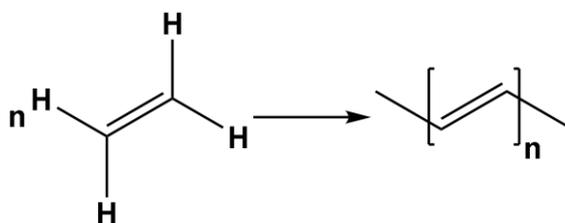


Figura 1. Representación de cadena de polietileno dependiente del número de monómeros insertados (n)

2.3. Propiedades químicas

Los polietilenos son hidrocarburos no polares unidos simétricamente los cuales tienden a cristalizar, se caracterizan por tener una gran resistencia química ante ácidos o bases fuertes y son resistentes ante oxidantes y reductores suaves, mantienen su estructura a temperatura ambiente, mientras que el polietileno reticulado (PEX) se puede disolver a temperaturas elevadas con hidrocarburos aromáticos, su permeabilidad es poca comparada con gran parte de otros plásticos.

Polietileno de baja densidad (LDPE)

Se encuentra en un rango entre 0.910 g/cm^3 y 0.925 g/cm^3 , caracterizado por tener un alto grado de ramificaciones en cadenas cortas y largas, siendo sus interacciones intermoleculares menos fuertes ocasionando una menor resistencia a la tracción y mayor ductilidad. Se produce por medio de polimerización por radicales libres sin requerir de un catalizador en la reacción y es utilizado como película plástica, bolsas o envolturas. Su valor en el 2013 se encontraba alrededor de los 33 mil millones de dólares.

Polietileno linear de baja densidad (LLDPE)

Se encuentra en un rango entre 0.915 g/cm^3 y 0.925 g/cm^3 , caracterizado por ser de estructura lineal con un número definido de ramificaciones cortas realizado por procesos de co-polimerización de etileno con α -olefinas, tiene una mayor resistencia a la tracción, perforación y el impacto que el (LDPE). Sin embargo, su producción se complica más debido a la co-polimerización y siendo necesarios catalizadores catiónicos de paladio en algunos casos. Se usa como película de bolsas y láminas, revestimiento de cables, juguetes, tapas, cubetas, contenedores y tuberías. En el 2013 se estimaba un volumen de 40 mil millones de dólares en el mercado mundial.

Polietileno de densidad media (MDPE)

Se encuentra en el rango entre 0.926 g/cm^3 y 0.940 g/cm^3 en este caso se emplean catalizadores de sílice/cromo, Ziegler-Natta o metallocenos, se caracteriza por su resistencia a golpes y caídas. Es usado comúnmente en tuberías, películas retráctiles, bolsas de transporte, cierres de tornillo entre otras.

Polietileno de alta densidad (HDPE)

Se encuentra en un rango mayor a 0.941 g/cm^3 , se caracteriza por su grado bajo de ramificación siendo perteneciente a una estructura lineal por lo que las fuerzas intermoleculares son más fuertes en comparación con el (LDPE). Se producen por catalizadores de cromo/sílice, Ziegler-Natta o metallocenos. En comparación con otros polímeros, es posible controlar la cantidad de ramificaciones en las estructuras formadas por las reacciones de polimerización radicalarias en las que el monómero de etileno es más susceptible a agregarse a los extremos de la cadena y no a mitad de ésta. Tienen una alta resistencia a la tracción y se utilizan en productos como empaques de leche, botellas, detergentes, tinas de mantequilla, contenedores de basura y tuberías de agua, y gran parte de juguetes se fabrican con (HDPE).

2.4. Catálisis homogénea

La catálisis es el proceso a través del cual se incrementa la velocidad de una reacción. En la industria química el empleo de catalizadores es fundamental, por lo que se ha vuelto una herramienta ideal en los procesos industriales para generar grandes cantidades de productos como bien lo pueden ser polímeros, fármacos, fertilizantes, combustibles entre muchos otros (Atkins, 2008). La investigación de nuevos catalizadores que se adecúen a condiciones de trabajo menos exigentes es actualmente necesaria, puesto que los procesos en la actualidad involucran condiciones de trabajo difíciles de mantener como presiones altas o atmosferas inertes, mientras que mediante el uso de catalizadores de oro, titanio o platino suponen un alto costo para las empresas se busca emplear metales como el níquel o paladio de bajo precio que puedan efectuar de igual o mejor eficiencia estos procesos.

2.5. Uso de metales en procesos de catálisis

Existen diversas variaciones en los procesos de polimerización catalizada al momento de emplear distintos metales durante la reacción. Dichos cambios alteran la efectividad de una reacción química y la calidad del polímero producido, es por ello por lo que se busca hacer uso de metales que no impliquen un gran costo y provean de aceptables rendimientos de reacción en el proceso.

Actualmente el paladio se encuentra en un punto de sobrecompra causado por las empresas productoras de combustibles y plásticos por lo que su precio ha subido de forma descontrolada superando incluso al oro durante distintos periodos de tiempo. Rusia es el mayor productor de paladio a nivel mundial, y gran parte de la industria petrolera y de plastificantes depende de la producción que genera este país por lo que los procesos que involucran el uso de paladio están limitados por su disponibilidad (Sotnikov, 2001), siendo importante desarrollar procedimientos que mejoren los rendimientos en la polimerización. El paladio es característico por permitir una reactividad y formación de complejos que también se utilizan con níquel lo que permite su estudio conjuntamente y observación de las distintas características que estos generan.

2.6. La catálisis Ziegler-Natta

La catálisis de tipo Ziegler-Natta permite la polimerización de etileno a bajas presiones (en algunos casos incluso a presiones atmosféricas), dando lugar a la síntesis de polietileno de alta densidad. Comúnmente se emplean reacciones de catálisis con compuestos metálicos de transición temprana como el titanio, pero recientemente ha habido interés en el estudio de metales de transición tardía como níquel, paladio o cobalto para la oligomerización de etileno por medio de compuestos de organoaluminio (Aufbaureaktion) (Osakada, 2014). En 1953 Karl Ziegler observó que mediante la formación del 1-buteno por medio de etileno con organoaluminatos, una pequeña traza de níquel catalizaba la reacción. Este descubrimiento lo motivó a emplear todas las sales metálicas para procesos de catálisis y terminó por encontrar que especies como el cloruro de titanio IV (TiCl_4) y el trimetil aluminio (AlEt_3) catalizan la polimerización de etileno. Por otra parte, en 1954 los estudios de Giulio Natta mostraron que el cloruro de titanio III (TiCl_3) es efectivo para la polimerización estereoespecífica de polipropileno.

2.7. Tipos de catalizadores

En 1995 Brookhart descubrió que complejos de níquel y paladio con ligantes diimino muestran una alta actividad catalítica para la polimerización de etileno y olefinas. Este tipo de catálisis muestra la formación de polímeros ramificados de etileno y la co-polimerización de etileno y acrilato. Posteriormente en el año 2000 Grubs, reportó un complejo de níquel con un ligante de salicilaldimina que siendo tolerante a grupos funcionales polares y en ausencia de co-catalizador promueve la co-polimerización de etileno con monómeros polares.

Los catalizadores de complejos de paladio y níquel para la polimerización de etileno pueden ser clasificados en dos grupos: 1) complejos catiónicos con un ligante neutral bidentado (tipo Brookhart), y 2) complejos neutros con ligantes monoaniónicos bidentados (tipo Grubbs) representados en la **Figura 2**. Los complejos neutros de cloruro de metil paladio(II) (PdMeCl) con ligantes diimino junto al co-catalizador de Na-BARF ($\text{BARF}=\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}$) favorecen la generación del precursor catalítico catiónico.

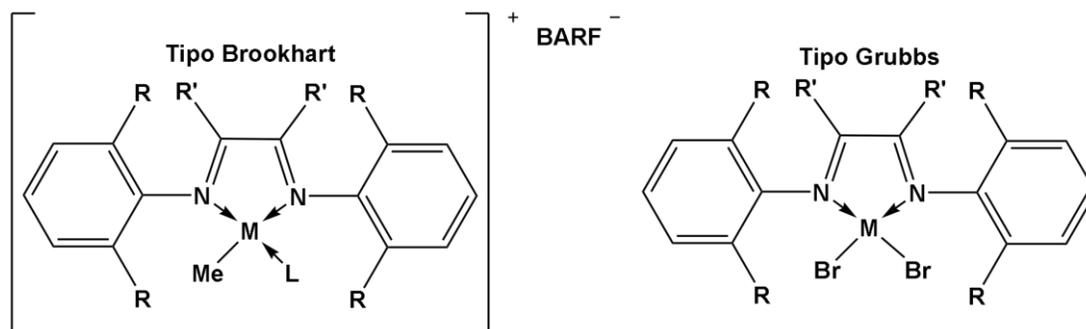


Figura 2. Complejos catiónicos y complejos neutros

2.8. Uso de co-catalizadores

En 1980 Walter Kaminsky encontró que el metilaluminoxano (MAO) es un excelente co-catalizador en combinación con complejos metalocénicos del grupo 4. La polimerización catalítica de olefinas por mucho tiempo estuvo limitada a los complejos metálicos de transición temprana. Este tipo de complejos pueden usarse en conjunto con co-catalizadores de compuestos de organoaluminio cloruro de dietil aluminio (Et_2AlCl) o trimetil aluminio (Me_3Al), los cuales tienen una alta afinidad para moléculas de agua y moléculas con un número alto de grupos funcionales polares como los ésteres y amidas, por lo que tal polimerización debe ser conducida con el empleo de solventes no polares y una exigente remoción de humedad y aire en el medio de reacción. Debido a esto, la catálisis con metales de transición tardía se vuelve atractiva. Ha sido muy difícil promover la co-polimerización de olefinas hidrocarbonadas empleando olefinas con grupos funcionales como lo son los acrilatos. Un ejemplo de este tipo de procesos fue reportado en 1978 por (Keim W., 1978), en el que con el empleo de catalizadores de níquel muestra una alta actividad catalítica para la formación de olefinas α lineales, llamado *Shell Higher Olefin Process* y es actualmente comercializado por la compañía Shell Co. Se trata de un proceso similar a la catálisis con metales de transición tempranos, sin embargo, es acompañada frecuentemente de una transferencia de cadena por medio de una β -eliminación de hidrógeno terminando en la producción de oligómeros en lugar de polímeros (Osakada, 2014).

2.9. Procesos de Chain Walking

Los complejos de níquel y paladio promueven la polimerización de etileno a temperatura ambiente o menores a ésta y el polietileno producido por este tipo de catálisis adopta estructuras con un alto nivel de ramificaciones dependiendo de las condiciones de reacción con las que son llevados a cabo. Generalmente se observa un mayor nivel de ramificaciones empleando catalizadores de paladio a diferencia de los de níquel. Cuando la cadena continúa creciendo, su ramificación se ve afectada por el tipo de inserción que se lleve a cabo. La inserción 1,2 del grupo vinil terminal del polietileno dentro del enlace **M-H** produce especies con alquilos primarios terminales, mientras que la inserción 2,1 genera especies metálicas con alquilos secundarios. La repetición de este proceso es llamado *Chain Walking* representado en la **Figura 3**, donde la inserción del etileno dentro del enlace **CH(Me)-M** o **CH(R)-M** en alquilos secundarios resulta en la ramificación de la especie.

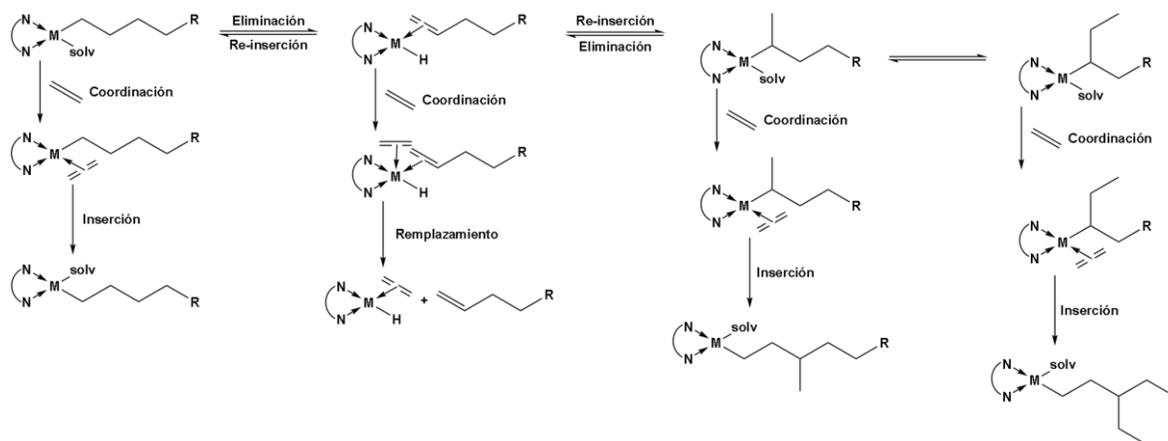


Figura 3. Procedimiento de *Chain Walking* en polimerización

2.10. Mecanismo de Cossee-Arlman

Existen distintos mecanismos propuestos para explicar la reacción de polimerización de olefinas entre los cuales se pueden encontrar el de *Cossee-Arlman*, *Green-Rooney* y el del estado de transición por medio de *interacciones α -agósticas* “cuando los dos electrones involucrados en el enlace C-H entran en el orbital *d* vacío del metal” (IUPAC, 2008)

En el caso del mecanismo de *Cossee-Arlman* (**Figura 4**) permite que la adición de la molécula de metilo a etileno se produzca por medio de la interacción carbono-carbono para permitir la formación de un estado de transición en el que interactúen 3 átomos de carbono y posteriormente eliminando el enlace con metilo o un radical al centro metálico para así llevar a cabo la formación de una nueva estructura ramificada dentro de la molécula.

Posteriormente se llevan a cabo procesos sucesivos a este, por medio de los mismos pasos de reacción en los que se sustituye al metilo en el centro metálico por la ramificación generada en el paso anterior y así elongar la cadena hasta que el impedimento estérico o la estabilidad de la de la molécula ya no permitan adicionar más moléculas de etileno.

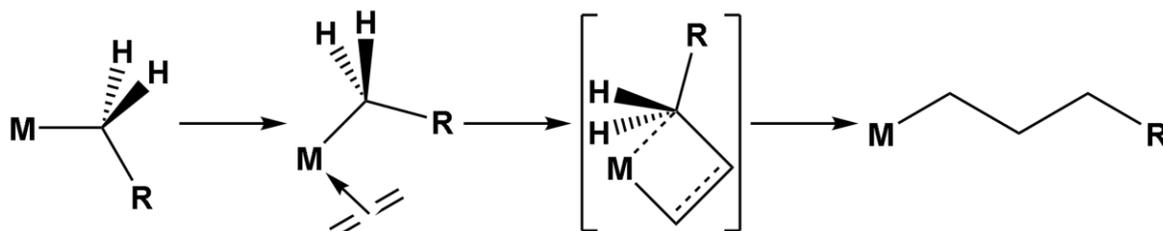


Figura 4. Mecanismo de adición *Cossee-Arlman*

2.11. Mecanismo de Green-Roney

En el caso del mecanismo de polimerización *Green-Rooney* (**Figura 5**), el metilo se une directamente por un enlace doble al centro metálico generando un metileno y un átomo de hidrógeno perteneciente al metilo se une directamente al centro metálico (formación de un hidruro metálico). Una vez enlazado el etileno por medio de un enlace de coordinación η^2 se realiza una eliminación del electrón en el enlace doble del paladio, seguido se forma otro enlace carbono-carbono como en el caso del mecanismo de *Cossee-Arlman*, con la diferencia de que un hidrógeno se encuentra enlazado directamente al centro metálico y que al momento de des-coordinar la nueva ramificación por parte del metilo se volverá a enlazar para estabilizar la ramificación enlazada con el centro metálico. Posteriormente se realizan los mismos pasos para proveer un incremento de la ramificación.

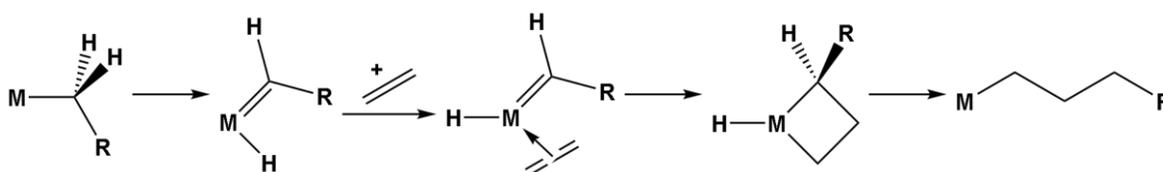


Figura 5. Mecanismo de adición *Green-Rooney*

2.12. Mecanismo mediante interacciones α -agósticas

El mecanismo que representa las *interacciones α -agósticas* (**Figura 6**) se asemeja al mecanismo de *Cossee-Arlman* con la particularidad de que existe una interacción de hidrógeno-centro metálico en el proceso permitiendo representar de una manera alternativa el enlace que presenta el carbono del metilo con el centro metálico en la etapa en la que se encuentran enlazados los 3 carbonos alrededor del centro metálico. Se sabe además que algunos metales permiten que las *interacciones α -agósticas* entre hidrógeno y centro metálico sean llevadas a cabo de una forma más sencilla.

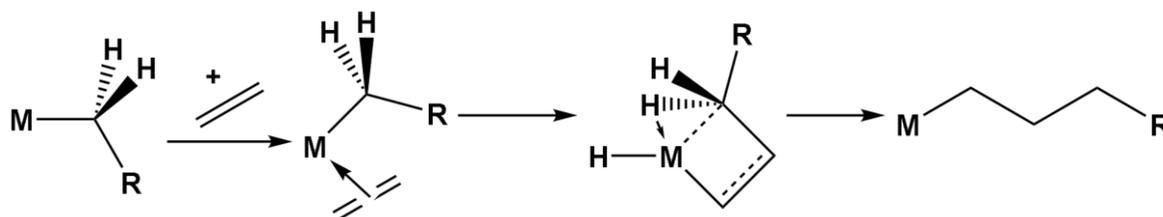


Figura 6. Mecanismo de adición por medio de *interacciones α -agósticas*

3. Metodología experimental

Con respecto a la obtención de datos experimentales para la polimerización de etileno, se realizaron una serie de pruebas con las cuales el objetivo sería confirmar la efectividad del catalizador. Con la finalidad de evaluar distintos catalizadores se ensayaron diversas condiciones en el sistema de reacción a diferentes temperaturas, presiones, tiempos de reacción y presencia de un co-catalizador.

3.1. Características del equipo y reactivos empleados en la evaluación experimental

De manera general, todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo utilizando técnicas de Schlenk. Para efectuar las pruebas catalíticas se utilizó una autoclave para presión alta de la marca Baoshishan con capacidad de 50 mL forrado con politetrafluoroetileno (PTFE) y medidor de presión de hasta 6 MPa. En todos los experimentos se empleó tolueno (Sigma Aldrich), el cual fue secado y destilado de una disolución de sodio metálico. El éter dietílico adquirido en Sigma Aldrich fue secado y destilado de una disolución púrpura de sodio/benzofenona. El metil-aluminoxano modificado (MMAO-12) 7 wt. % de aluminio, cloruro de paladio, 2-hidroxibenciliden)hidracin-1-carbotioamida, 95 % y el metilitio 1.6 M fueron adquiridos en Sigma Aldrich. El etileno grado 4.8 fue adquirido en Praxair. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron obtenidos en el equipo Bruker de 400 MHz. Los disolventes deuterados (cloroformo deuterado CDCl_3 y dimetil sulfóxido deuterado $\text{DMSO-}d_6$) fueron adquiridos en Sigma Aldrich.

3.2. Síntesis de los complejos de paladio(II)

Las primeras evaluaciones fueron efectuadas con el compuesto de paladio tridentado Tri/Pd(II)-1 (**Figura 7**). El compuesto *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina dimetil paladio(II) ($[\text{TMEDA}]\text{PdMe}_2$) fue preparado de acuerdo con la bibliografía (De Graaf et al, 1989). Primero, sobre una suspensión de cloruro de paladio(II) (PdCl_2) de 0.825 gramos (4.65 mmol) se colocó en reflujo de 40 mL de acetonitrilo en agitación vigorosa por 10 horas bajo atmósfera de nitrógeno, se detuvo el calentamiento y se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente. Enseguida se añadieron 1.046 mL igual a 1.5 equivalentes (6 mmol) de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, se obtuvo un precipitado amarillo, el cual fue filtrado y secado al vacío, los datos espectroscópicos corresponden a los previamente informados en la literatura. Posteriormente, una disolución de $[\text{TMEDA}]\text{PdCl}_2$ integrando 1.150 gramos (6.48 mmol) en 14.7 mL de éter dietílico se enfrió a -30°C y se añadieron 5.20 mL de una disolución de metil-litio en éter dietílico 1.6 M (8.32 mmol), se mantuvo en agitación hasta alcanzar 0°C , una hora después se

añadieron 8 mL de agua fría lentamente, se separó la fase orgánica la cual fue secada sobre sulfato de sodio anhidro y se redujo el volumen, se obtuvieron 900 mg (3.564mmol) de cristales incoloros representando 55 % de rendimiento.

Finalmente, para intentar sintetizar el catalizador tridentado de paladio(II) Tri/Pd(II)-1 (**Figura 8**), 103 mg (0.4 mmol) del precursor [TMEDA]PdMe₂ se colocaron a reaccionar con 1 equivalente del ligante (85.4 mg, 0.4 mmol) 2-hidroxibenciliden hidracin-1-carbotioamida en 2 mL de metanol seco, se mantuvo en agitación por 5 min procediendo a evaporar el disolvente. Es importante mencionar que el complejo Tri/Pd(II)-1 no fue aislado, se empleó el producto de reacción que se describió anteriormente conformada principalmente por Tri/Pd(II)-1. Los complejos Tri/Pd(II)-2, (Kostas et al, 2019) fueron preparados de acuerdo con una metodología previamente descrita en la literatura, además de que puede ser adquirido en Sigma Aldrich.

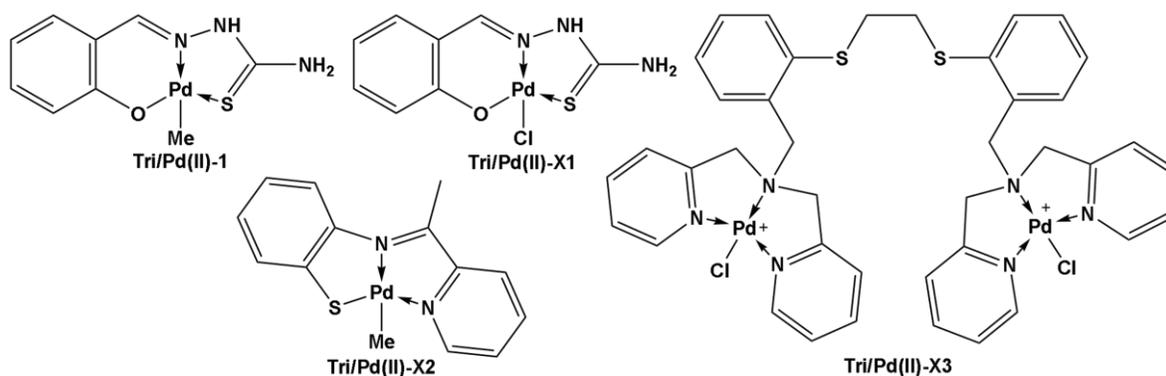


Figura 7. Estructuras del complejo de paladio con ligantes tridentados

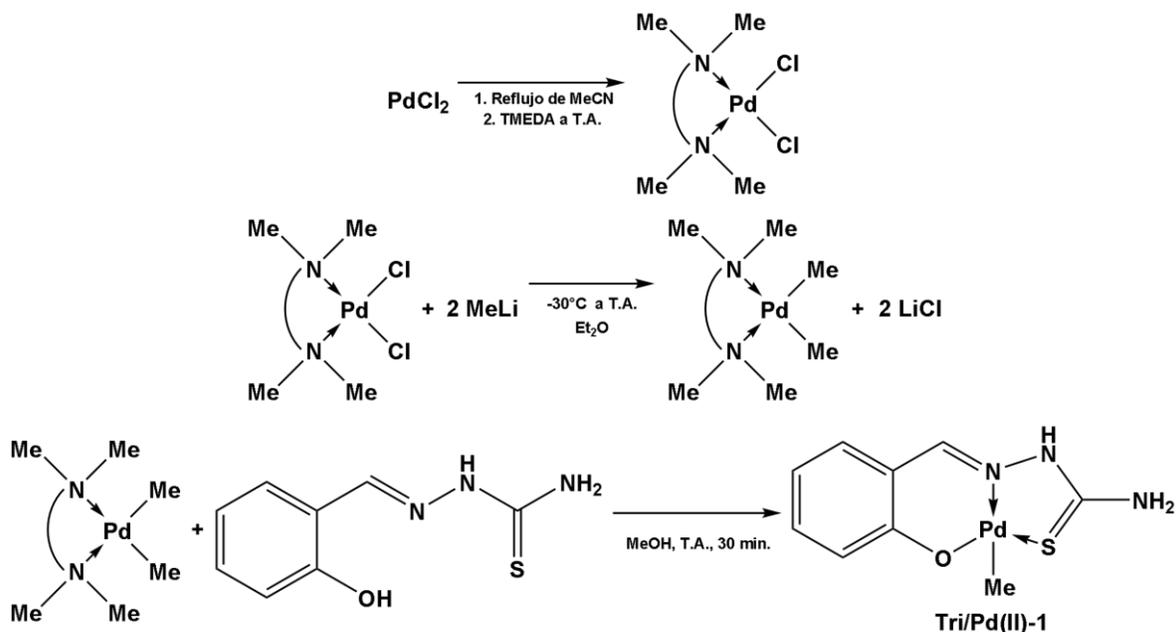


Figura 8. Preparación de Tri/Pd(II)-1

Para el tipo de complejos bidentados se hizo empleo de un complejo de paladio(II) coordinado por 2 átomos de nitrógenos ricos en densidad electrónica, estos complejos fueron previamente sintetizados (Castillo-Moreno, M.A.; Salazar, V. 2019). En cuanto a la preparación de este tipo de complejos para el proceso de polimerización los halógenos unidos al paladio pueden ser remplazados por metilos mediante el empleo de metilaluminoxano directamente en el procedimiento de polimerización. En la **Figura 9** podemos observar la estructura de las moléculas que fueron evaluadas como catalizadores en la polimerización de etileno.

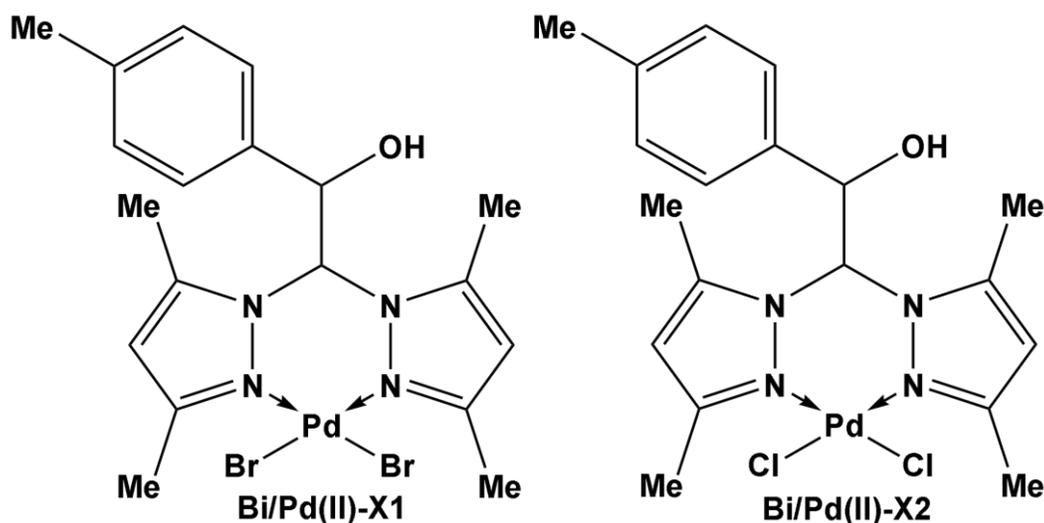


Figura 9. Compuestos de paladio bidentados con ligantes nitrogenados

3.3. Polimerización de los catalizadores de paladio(II)

Los experimentos catalíticos para la polimerización de etileno fueron llevados a cabo en un reactor de la marca Baoshishan de acero inoxidable de 50 mL. El reactor se cargó con 1 mg de precursor catalítico, después fueron añadidos 20 mL de tolueno seco, se efectuaron 3 ciclos de vacío-argón. Posteriormente se presurizó el reactor con etileno gas a temperatura ambiente, después el reactor fue colocado en un baño de aceite a una temperatura constante. Al terminar el tiempo de calentamiento, se enfrió el reactor y se despresurizó, se sacó la mezcla final de reacción. Finalmente, se redujo el volumen de disolvente en su totalidad y se dejó en la línea de vacío por al menos 3 horas. Se empleó metilaluminoxano como co-catalizador para ayudar en la reacción en una proporción a 700 equivalentes con respecto al catalizador se añade después de los ciclos de purga con vacío-argón, de igual manera bajo atmósfera inerte.

Una vez preparado el complejo de paladio metilado y con el ligante tridentado se procedió a realizar una serie de pruebas para evaluar la efectividad en la reacción de polimerización de etileno. Se adicionaron en el sistema 1 mg de catalizador de paladio Tri/Pd(II)-1 en 20 mL de tolueno, en las pruebas realizadas junto a co-catalizadores se emplearon 700 equivalentes de estos con respecto al catalizador.

en la **Figura 10** se muestra la reacción para el inicio de la polimerización, en donde ocurre la coordinación de la molécula de etileno. Como se puede observar en la mayoría de los casos la polimerización de etileno fue muy baja, mejorando solo un poco en aquellas en las que se añade co-catalizador.

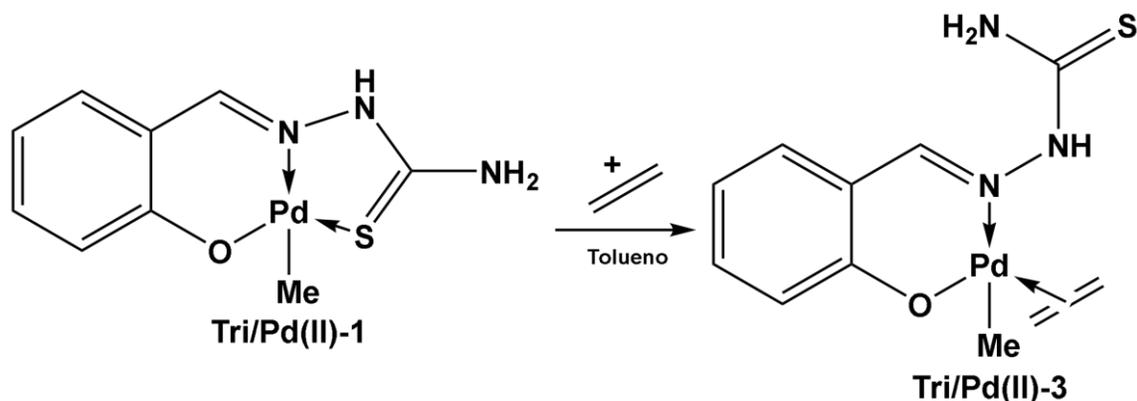


Figura 10. Reactividad de Tri/Pd(II)-1 con etileno

Se realizaron pruebas sin uso de co-catalizador para observar su efectividad, por lo que la estructura al encontrarse tridentada mostraba dificultades de interacción en el proceso de polimerización al menos cuando se empleaba sin co-catalizadores en el sistema.

Por otra parte, se llevó a cabo la polimerización de etileno con compuestos que contienen ligantes metil-pirazolilos. Con empleo de estos compuestos en todos los casos se requiere de la adición de una fuente de metilo, como el metilaluminoxano (MMAO), con la finalidad de sustituir al halógeno. En la **Figura 11** podemos observar que mediante la adición de metilaluminoxano (MMAO) y etileno en el sistema la sustitución es llevada a cabo por ayuda de las condiciones de reacción como el paso inicial en la reacción de polimerización. Las reacciones fueron llevadas a cabo empleando 1 mg de catalizador junto a 700 o 1400 equivalentes de co-catalizador (MMAO), 20 mL de tolueno seco a una presión de 10 bar y variando el tiempo de reacción igual que la presencia del co-catalizador.

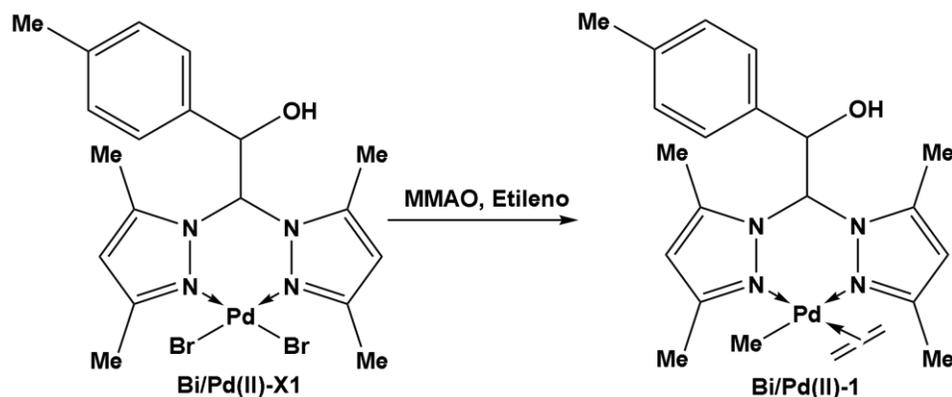


Figura 11. Estructuras propuestas para la polimerización de etileno al reaccionar Bi/Pd(II)-1 con etileno

4. Metodología teórica

Para encontrar las estructuras de los intermediarios y estados de transición participantes en el mecanismo de reacción además de sus energías, se realizaron optimizaciones de sus geometrías, análisis de frecuencias, interpolaciones de doble extremo mediante el método de tránsito sincrónico (Govind, N., Petersen, M., Fitzgerald, G., King-Smith, D., & Andzelm, J. 2003), y cálculos de coordenada intrínseca de reacción (IRC). La mayoría de estos cálculos fueron realizados por medio del software de Gaussian 09 (M. J. Frisch et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016), mientras que en el caso de las interpolaciones se empleó el software de Mon2k (A.M. Koster *et al.*, deMon2k, Version 6, The deMon developers, Cinvestav, México City 2018). La elección del funcional de intercambio y correlación se decidió con base en el sistema estudiado y de las propiedades que se calcularon. En particular se conoce que los funcionales híbridos como B3LYP y PBE0 dan excelentes resultados en cuanto a parámetros geométricos y se comportan bien en propiedades energéticas para moléculas orgánicas además de representar una buena opción para el estudio de complejos de metales del bloque d (Moltved et al, 2018). Estos funcionales solamente son consistentemente superados por los llamados doble híbridos que requieren cálculos de teoría de perturbaciones y por lo tanto son mucho más costosos en tiempo de cómputo. En el caso de los análisis de termoquímica existen funcionales diseñados para analizar específicamente estas propiedades como B1B95 y PW6B95 que permiten obtener mejores resultados, sin embargo, pueden presentar problemas para algunos sistemas (Quintal et al, 2006), por lo que se deben emplear cuidadosamente. Múltiples estudios han mostrado que los funcionales híbridos como B3LYP y PBE0 se comportan de manera excelente en los cálculos de optimización y frecuencias y razonablemente bien en el cálculo de propiedades energéticas, incluso para complejos de metales de transición (Shiekh, B. A., 2019). En la **Figura 12** podemos comparar las desviaciones medias obtenidas en cálculos realizados para evaluar la efectividad de cada funcional, encontrando a B3LYP en una posición intermedia respecto a otros funcionales, y no muy lejos de los mejores funcionales híbridos, además de realizarse en tiempos razonables de cómputo a diferencia de los funcionales doble híbridos que lideran la lista.

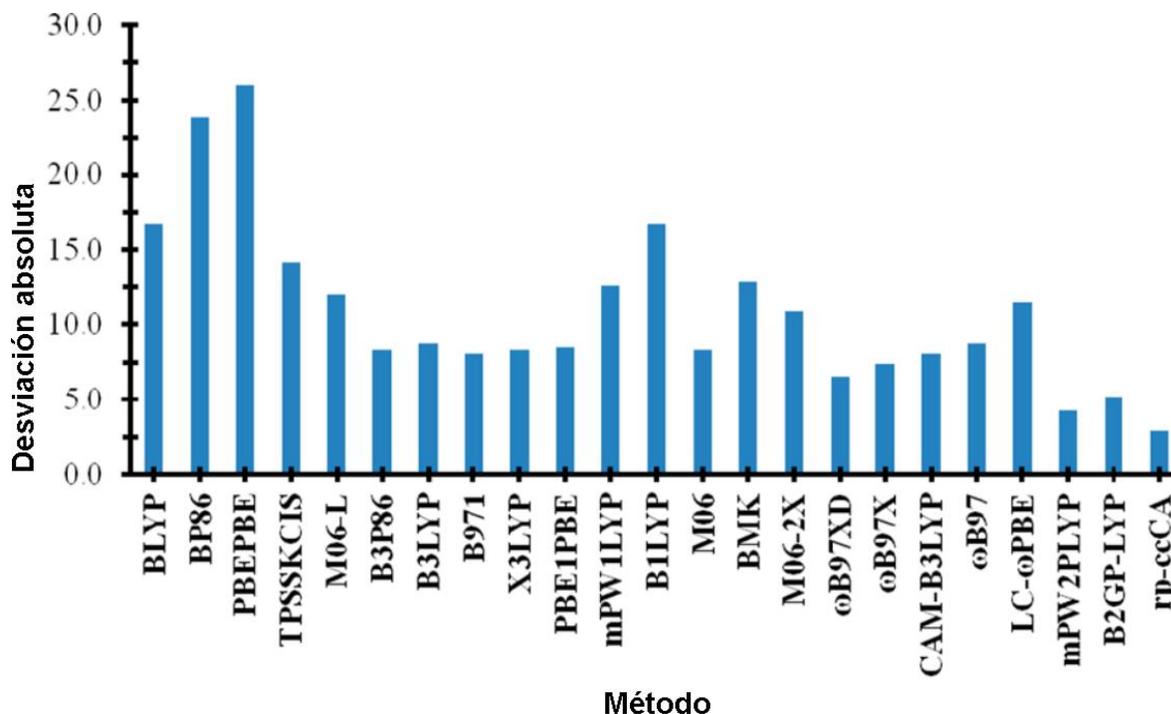


Figura 12. Gráfico de desviación media absoluta de funcionales populares (Laury, M. L., & Wilson, A. K. (2013))

Sin embargo, como una primera aproximación se utilizó el funcional PBEPBE junto a la función de base 6-31G** y el pseudopotencial SDD, debido a que al ser un funcional puro permite calcular las geometrías optimizadas más rápidamente que con B3LYP. Posteriormente se hizo uso del funcional B3LYP junto a la función de base 6-311G** igualmente empleando el pseudopotencial SDD. En los análisis finales para refinar las geometrías y recalculer las energías de los reactantes, productos, intermediarios y estados de transición con mayor precisión.

Los cálculos fueron realizados en un clúster de cómputo con sistema operativo Linux realizando la conexión mediante el programa MobaXterm. La visualización de los resultados se realizó con los programas Molden y Avogadro. Se analizaron las optimizaciones de geometría enfocándose en que la geometría y energía convergieran al final del cálculo verificando el resultado mediante análisis de frecuencias.

Se extrajeron de los archivos de salida de cada cálculo, las energías libres de Gibbs para reconstruir los perfiles de energía libre y comparar los pasos en el mecanismo de reacción y así poder identificar las etapas críticas tanto del proceso de polimerización como el de eliminación. Primeramente, se realizaron cálculos de optimizaciones para encontrar las geometrías de equilibrio tanto de los mínimos (intermediarios) como de los estados de transición. También se procedió a calcular las frecuencias vibracionales de cada intermediario para confirmar los cálculos de optimización y para obtener la energía libre en función de la temperatura.

El método de tránsito sincrónico (basado en interpolación de geometría) se utilizó para localizar los estados de transición entre dos intermediarios cuando sus geometrías no presentaron cambios drásticos en su estructura como adiciones o eliminaciones. Cada estado de transición fue caracterizado por medio de análisis de frecuencias y cálculos de coordenada intrínseca de reacción para corroborar que las geometrías antes y después del estado de transición coincidieran con los intermediarios originales. En los casos donde ocurrieron adiciones o eliminaciones se realizaron escaneos de coordenadas para localizar los estados de transición. Estos escaneos se realizaron modificando las distancias de enlace relevantes con incrementos de 0.1 Å para obtener curvas o superficies de disociación en las que se pueden encontrar los estados de transición e intermediarios involucrados buscando sus máximos y mínimos.

4.1. Evaluación del mecanismo para los complejos de paladio(II) con ligantes S-, N- tridentados y los complejos de paladio(II) con ligantes N-, N-bidentados

Se buscó evaluar la efectividad como catalizador del complejo tridentado de paladio(II) Tri/Pd(II)-1, enfocándose en disociar el enlace coordinado entre azufre y metal para que pueda cumplir con una estructura de complejo neutro. Para el análisis del mecanismo de polimerización mediante la adición de etileno unido al centro metálico por medio de un enlace de coordinación η^2 mostrado como Tri/Pd(II)-3 en la **Figura 13**, se llevó a cabo un acercamiento de la molécula de etileno, intentado mantener la distancia carbono-paladio fija para que al optimizar siguiera representando una interacción η^2 . El cálculo realizado en este caso fue un escaneo en el que se acercaron simultáneamente los 2 carbonos del etileno al paladio y se incrementó el ángulo diedro entre el azufre y el metal para que la adición de la molécula de etileno debilite el enlace mantenido con el azufre y el metal, así como mantener una geometría de tipo cuadrado plano en el paladio. El ángulo diedro entre azufre y nitrógeno se modificó con incrementos de 15° desde 0° hasta 90°, además de incrementar la distancia del enlace entre paladio y azufre con incrementos de 0.1 Å. Con este escaneo de la superficie de energía potencial fue posible obtener un estado de transición en el que se observa la formación del enlace η^2 del etileno y la descoordinación del azufre del centro metálico.

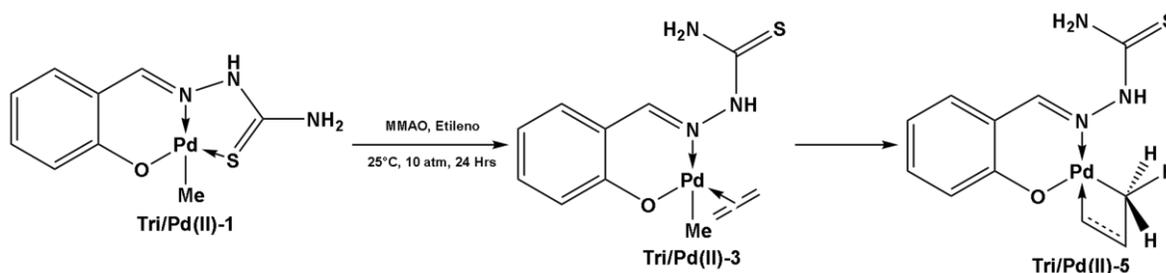


Figura 13. Perfil inicial de reacción empleado para complejos tridentados

Como siguiente paso se ubicó al metilo y al etileno a una distancia poco mayor a un enlace carbono-carbono como se observa en la estructura de Tri/Pd(II)-5 en la **Figura 13**, para que se obtuviera una estructura estable como intermediario o estado de transición. Al optimizar esta molécula, se observaron interacciones α -agósticas por lo que se realizaron pruebas con un intermediario que mantenía unidos a uno de los carbonos de etileno con el carbono del metilo aun enlazado al metal. Para evaluar el mecanismo de Green-Rooney se intentaron optimizar las geometrías mostradas en la **Figura 13**, sin embargo, no fue posible encontrar una estructura estable por lo que se descartó esta ruta.

A continuación se realizó un cálculo de interpolación entre las moléculas Tri/Pd(II)-1 y Tri/Pd(II)-3 para encontrar el estado de transición Tri/Pd(II)-2. Luego se realizaron cálculos de IRC para comprobar que el estado de transición se encuentre realmente entre los intermediarios Tri/Pd(II)-1 y Tri/Pd(II)-3. Una vez corroborado el primer estado de transición se procedió a realizar lo mismo con el paso que se encuentra después del intermediario, con lo que se consiguió obtener un perfil completo al encontrar el segundo estado de transición Tri/Pd(II)-4 que representaba la unión entre el etileno y el metilo para llevar a cabo una ramificación de carbonos. Este segundo estado de transición es uno de los pasos determinantes de la reacción debido a la energía que representa llevar a cabo tal unión por parte de las moléculas. Siguiendo el mecanismo de interacciones α -agósticas se buscó optimizar una estructura que mantuviera el resultado de la primera ramificación y que pudiese encontrarse coordinada a una nueva molécula de etileno Tri/Pd(II)-7, como se muestra en la **Figura 14**. Para la segunda adición de etileno se repitieron los mismos procedimientos realizados con la primera unión de etileno. Los cálculos realizados fueron obtenidos en un tiempo mayor que aquellos realizados para la obtención de Tri/Pd(II)-2 ya que se involucran un número mayor de átomos, pero se observó que la energía libre disminuyó aún más.

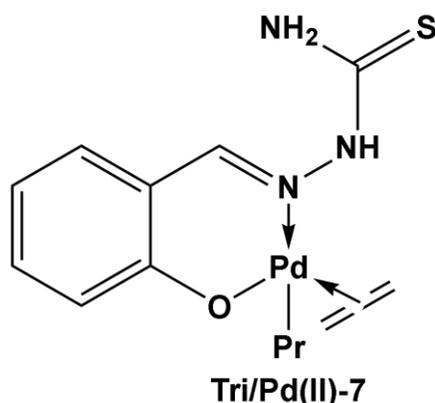


Figura 14. Producto de la polimerización empleando paladio(II) tridentado

De igual manera que con los complejos tridentados, se observó que el mecanismo de polimerización de los complejos bidentados procede por medio de interacciones α -agósticas. Dicho resultado fue obtenido mediante la adición de moléculas de etileno, respetando la geometría cuadrado plano del paladio.

Adicionalmente se extendió el estudio del mecanismo de reacción involucrando aquellos pasos que se encuentran en el mecanismo de crecimiento de la cadena con hasta 2 moléculas de monómero (etileno) con el fin de observar la tendencia de la energía del sistema al llevar a cabo múltiples ciclos catalíticos. Por otra parte, también es importante analizar el mecanismo de terminación de la cadena ya que gracias a este proceso se puede analizar si la continua adición de moléculas de etileno es favorable respecto a la reacción de terminación. Por ejemplo, si se encuentran menores energías en el mecanismo de terminación que en el de crecimiento de cadena, el catalizador solo permitiría pocas adiciones del monómero y no se llevaría a cabo un procedimiento de polimerización sino de oligomerización.

4.2. Determinación del mecanismo de crecimiento de la cadena de polímero

En el caso de los complejos bidentados en la molécula Bi/Pd(II)-1 no se encontraron problemas debidos a impedimento estérico, sin embargo, la conformación de los pasos analizados debe ser la misma en todos los cálculos ya que se pretende simular que los pasos se lleven a cabo en las mismas zonas del catalizador. Para ello se fijó un orden continuo y constante en la sustitución de grupos funcionales, en las que se adicionaba el monómero sobre el lado en el que no se encuentra el anillo aromático observado en la **Figura 15**, posición que no se alternó debido a que dificulta los cálculos para la interpolación al buscar un estado de transición. La adición de las moléculas de etileno ocurre directamente sobre el metal en este tipo de complejos por lo que solo fue necesaria la optimización del intermediario que contiene al etileno y metilo unidos al centro metálico. Teniendo en cuenta esto, los intermediarios fueron fáciles de optimizar y las interpolaciones realizadas no generaron problemas importantes, pero fue necesario comprobar que las moléculas se localizaban en una misma conformación para así poder encontrar las estructuras deseadas en el mecanismo, y los estados de transición del mecanismo de crecimiento de cadena.

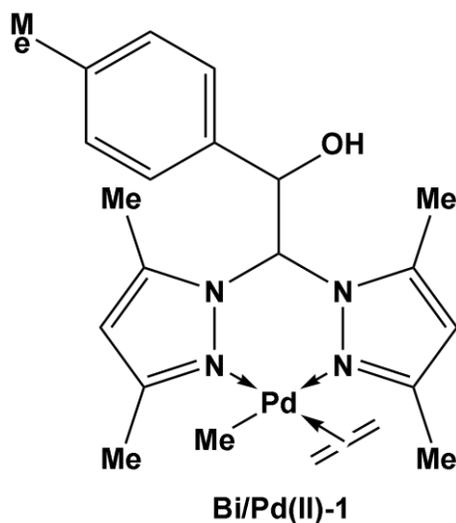


Figura 15. Complejo de paladio bidentado

4.3. Determinación del mecanismo de terminación en la cadena de polímero

Para encontrar al mecanismo de terminación se realizó una búsqueda de fuentes bibliográficas que detallaran cómo se lleva a cabo el mecanismo de terminación en complejos de elementos de transición (Tempel, D. J., Johnson, L. K., Huff, R. L., White, P. S., & Brookhart, M., 2000). En la **Figura 16** se muestran los mecanismos de terminación estudiados.

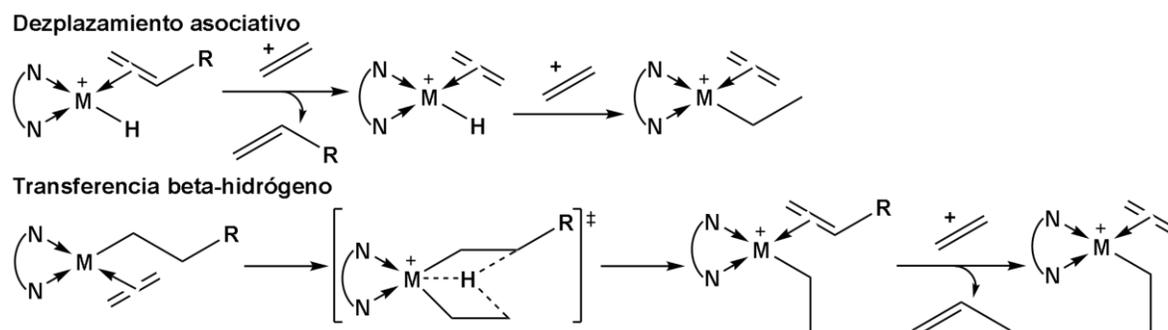


Figura 16. Mecanismos de eliminación en procedimientos de polimerización con Pd. Tempel, D. J., Johnson, L. K., Huff, R. L., White, P. S., & Brookhart, M. (2000)

Como resultado se procedió a estudiar los mecanismos de terminación por medio de desplazamiento asociativo y transferencia β -hidrógeno. En la referencia utilizada se encontraron los pasos necesarios para determinar cómo el mecanismo de terminación se bifurca a partir del mecanismo de crecimiento de la cadena por lo que se optimizaron las estructuras con el objetivo de encontrar un perfil completo de reacción. En el caso de la transferencia β -hidrógeno la cual comienza desde la estructura Bi/Pd(II)-4 mostrada en la **Figura 17** corresponde al reportado en la referencia (Tempel, 2000) por lo que se calculó el mecanismo de terminación partiendo de este intermediario. Una vez optimizada la estructura Bi/Pd(II)/E2-2 creada por medio de adición de grupos funcionales, se buscó encontrar el estado de transición entre los intermediarios Bi/Pd(II)-4 y Bi/Pd(II)/E2-2 por medio de cálculos de interpolación teniendo en cuenta que el archivo enviado a calcular mantuviera las conformaciones para que la transferencia de hidrógeno fuese viable y que no se encontraran problemas en la interpolación por colisiones de los átomos. En el caso de la estructura Bi/Pd(II)/E2-4 no se encontraron dificultades en la optimización, sin embargo en el escaneo realizado para ubicar el estado de transición entre los intermediarios Bi/Pd(II)/E2-2 y Bi/Pd(II)/E2-4 se encontró un intermediario alto en energía que contenía la molécula final de etileno enlazada para la terminación y la molécula de propilo que salía de la cadena, pero no se encontró ningún estado de transición entre este intermediario y las moléculas Bi/Pd(II)/E2-2 y Bi/Pd(II)/E2-4.

Al calcular los intermediarios involucrados en el mecanismo de terminación por medio del desplazamiento asociativo se optimizaron las geometrías Bi/Pd(II)/E1-4, Bi/Pd(II)/E1-6 y Bi/Pd(II)/E1-8 sin problemas, sin embargo, en este caso fue necesaria la realización de 2 escaneos debido a que la adición de etileno mostraba una estructura que se comportaba como estado de transición, pero que en realidad era un mínimo alto en energía Bi/Pd(II)/E1-2. Para conectar el mecanismo de terminación por medio de desplazamiento asociativo con el mecanismo de polimerización se localizó el estado de transición Bi/Pd(II)/E1-1 por medio de una interpolación de geometría realizada entre las estructuras de los intermediarios Bi/Pd(II)-3 y Bi/Pd(II)/E1-2.

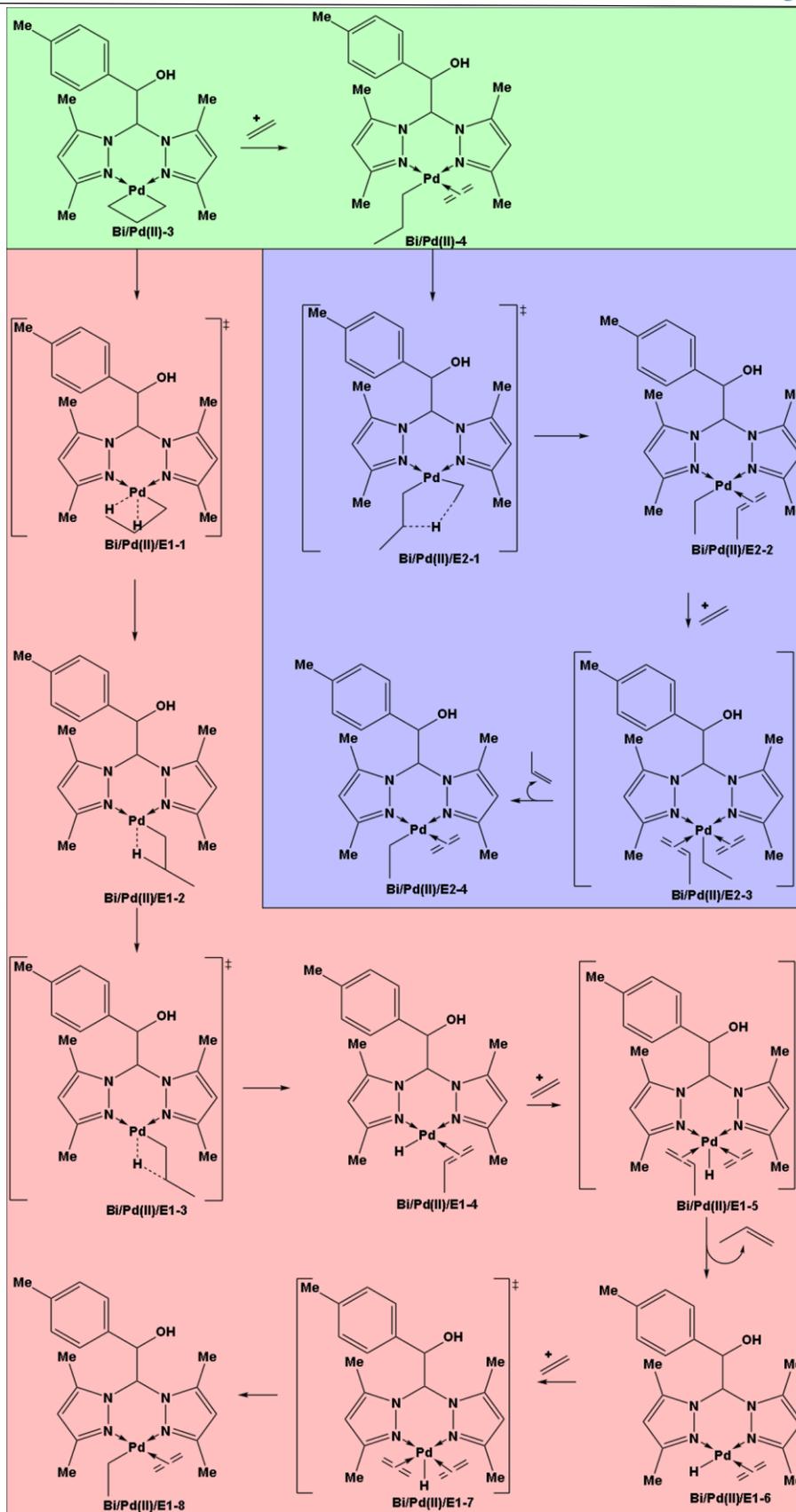


Figura 17. Mecanismo de Polimerización para complejos de Pd(II) bidentado

Una vez encontrados todos los pasos del mecanismo de reacción se compararon las energías calculadas en el mecanismo de transferencia β -hidrógeno y el de desplazamiento asociativo para determinar cuál es el procedimiento que se lleva a cabo con mayor facilidad. Se determinó que el proceso de polimerización tiene una menor energía, por lo cual la polimerización se lleva antes que algún proceso de eliminación, la eliminación por medio del desplazamiento asociativo tiene una menor energía que por medio de la transferencia β -hidrógeno, en la **Tabla 4** se indican mayores valores de TOF a mayor temperatura para procedimientos de polimerización estudiados con el funcional B3LYP.

4.4. Determinación de las etapas críticas en los mecanismos de reacción

Para calcular teóricamente el rendimiento global de la reacción se utilizó el modelo de la extensión energética (Kozuch, S., & Shaik, S. (2011). How to conceptualize catalytic cycles? The energetic span model. Accounts of Chemical Research, 44(2), 101-110.) el cual muestra la **Figura 18**.

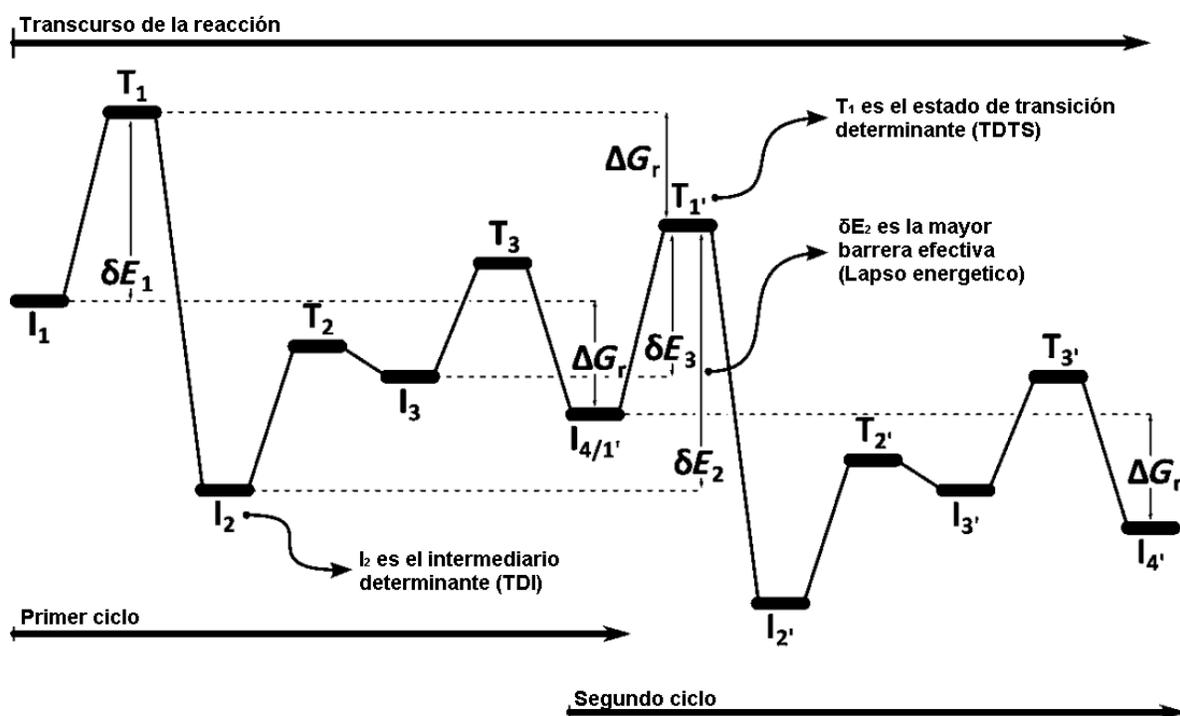


Figura 18. Determinación del estado de transición y el intermediario determinante de la reacción por medio de un perfil de energías

En base a la referencia investigada, si el estado de transición determinante (TDTS) se encuentra después del intermediario determinante del (TDI) como lo es para este caso de polimerización e indicados en las **Figuras 23, 24 y 25**; para realizar el cálculo de la TOF, según la bibliografía (Kozuch, S., & Martin, J. M. (2011). The Rate - Determining Step is Dead. Long Live the Rate - Determining State!. ChemPhysChem, 12(8), 1413-1418) se emplea la **Ecuación 7** en la que es necesario calcular la variación de energía entre el estado de transición determinante y el intermediario determinante:

$$\delta E = T_{TDTS} - I_{TDI} \quad \text{Ec. 7}$$

A partir de la δE podemos obtener el índice TOF, que indica la frecuencia de conversiones de un catalizador demostrando así su eficiencia catalítica, mediante la siguiente ecuación:

$$TOF = \frac{k_B T}{h} e^{-\delta E} \quad \text{Ec. 8}$$

4.5. Cálculo del perfil de energía del complejo de Ni(II) con ligantes N bidentados

Para evaluar el comportamiento catalítico con diferentes metales se llevó a cabo el cambio del centro metálico del catalizador de Pd(II) por Ni(II) el cual presenta propiedades similares, pero con un menor tamaño, las similitudes de estos metales permitieron simplemente reemplazar el metal y recalcular la mayoría de las energías en las estructuras de los intermediarios y de los estados de transición obtenidos para paladio, por lo que gran parte de estos pasos en el mecanismo de reacción no tuvieron dificultad en obtenerse y mostraron sus energías de activación mucho más favorables que aquellos encontrados con paladio. Sin embargo, se observó una diferencia en el mecanismo de terminación de desplazamiento asociativo, donde no se logró optimizar las moléculas análogas a los pasos de Bi/Pd(II)/E1-3 y Bi/Pd(II)/E1-4 de la **Figura 17** y en cambio el mecanismo con níquel procede directamente desde el intermediario Bi/Pd(II)/E1-2 hacia Bi/Pd(II)/E1-5 indicado en la **Figura 19**.

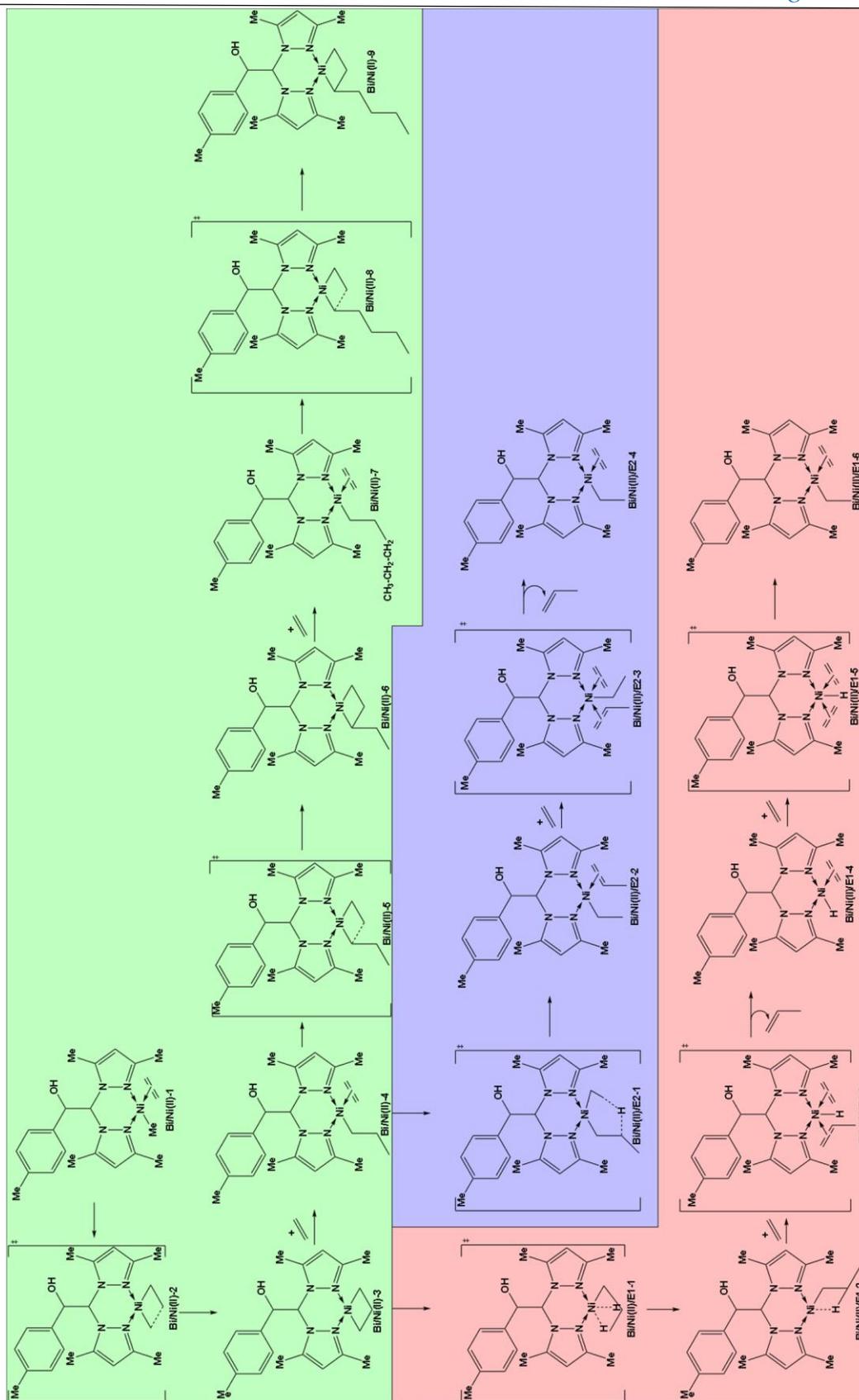


Figura 19. Mecanismo de Polimerización para complejos de Ni(II) bidentado

5. Resultados y discusión

En la **Tabla 1** se enlistan las condiciones y rendimiento de la evaluación experimental para las reacciones llevadas a cabo con el complejo de Pd(II) tridentado. La entrada número 10 se trata de una lectura sin muestra. Se observa que las actividades catalíticas más altas se obtuvieron con el catalizador Tri/Pd(II)-1 a 90 °C con un tiempo de reacción de 2 horas sin aditivo.

Tabla 1. Evaluación catalítica de compuestos de paladio con ligantes tridentados

#	[cat]	Aditivo	P (bar)	T (°C)	t (h)	Rendimiento (mg)	Actividad (Kg/mol*h)
1	Tri/Pd(II)-1	-	5	90	2	1	1.578435
2	Tri/Pd(II)-1	-	10	90	2	1	1.578435
3	Tri/Pd(II)-1	-	10	90	20	2	0.315687
4	Tri/Pd(II)-1	-	10	90	20	3	0.4735305
5	Tri/Pd(II)-1	B(F ₅ C ₆) ₃	10	90	20	2	0.315687
6	Tri/Pd(II)-1	B(F ₅ C ₆) ₃	10	120	20	3	0.4735305
7	Tri/Pd(II)-X1	MMAO-12	10	T.A.	20	4	0.672204
8	Tri/Pd(II)-X2	-	10	90	20	1	0.17438
9	Tri/Pd(II)-X3	MMAO-12	10	T.A.	20	2	1.067659
10	-	-	5	90	20	-	0

MMAO-12: metil-aluminoxano modificado 7 wt% de aluminio. a Relación 1/700 Pd/Al. TA: Temperatura ambiente.

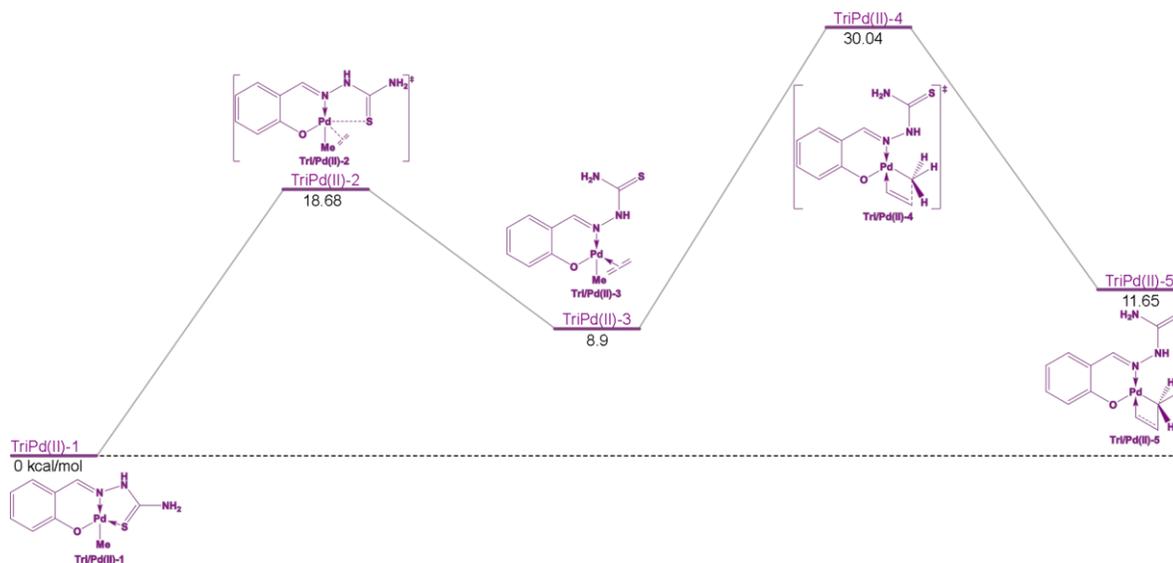
En la **Tabla 2** podemos observar los resultados de la evaluación experimental sobre el complejo de Pd (II) bidentado. Para estos complejos las actividades fueron más bajas pero el rendimiento fue mayor, hasta de 10 mg con el catalizador Bi/Pd-X1 con MMAO-12 a temperatura ambiente contra 4 mg con el catalizador Tri/Pd(II)-X1 con MMAO-12 a temperatura ambiente.

Tabla 2. Evaluación catalítica de complejos de paladio con ligantes bidentados

#	[cat]	Aditivo	P (bar)	T (°C)	t (h)	Rendimiento (mg)	Actividad (Kg·mol ⁻¹ h ⁻¹)
1	Bi/Pd-X1	MMAO-12	10	60	20	3	0.0885984
2	Bi/Pd-X1	MMAO-12	10	T.A.	20	8	0.2362624
3	Bi/Pd-X1	MMAO-12	10	T.A.	20	10	0.295328
4	Bi/Pd-X2	MMAO-12	10	T.A.	20	2	0.0501748

MMAO-12: metil-aluminoxano modificado 7 wt% de aluminio. a relación 1/700 Pd/Al. b relación 1/1400 Pd/Al.

La **Figura 20** muestra el perfil energético de reacción resultante de la evaluación teórica del complejo de paladio(II) tridentado en la que se observa una barrera energética de 30.04 kcal/mol. Esta barrera es demasiado alta para un catalizador lo que explica la poca actividad catalítica de los complejos tridentados.

**Figura 20.** Perfil de energías (ΔG) en complejos de Pd-Tridentados

La **Figura 21** muestra el mecanismo de polimerización propuesto para el complejo de Pd (II) bidentado, el cual luego se verificó mediante optimizaciones de geometrías e interpolaciones de estados de transición.

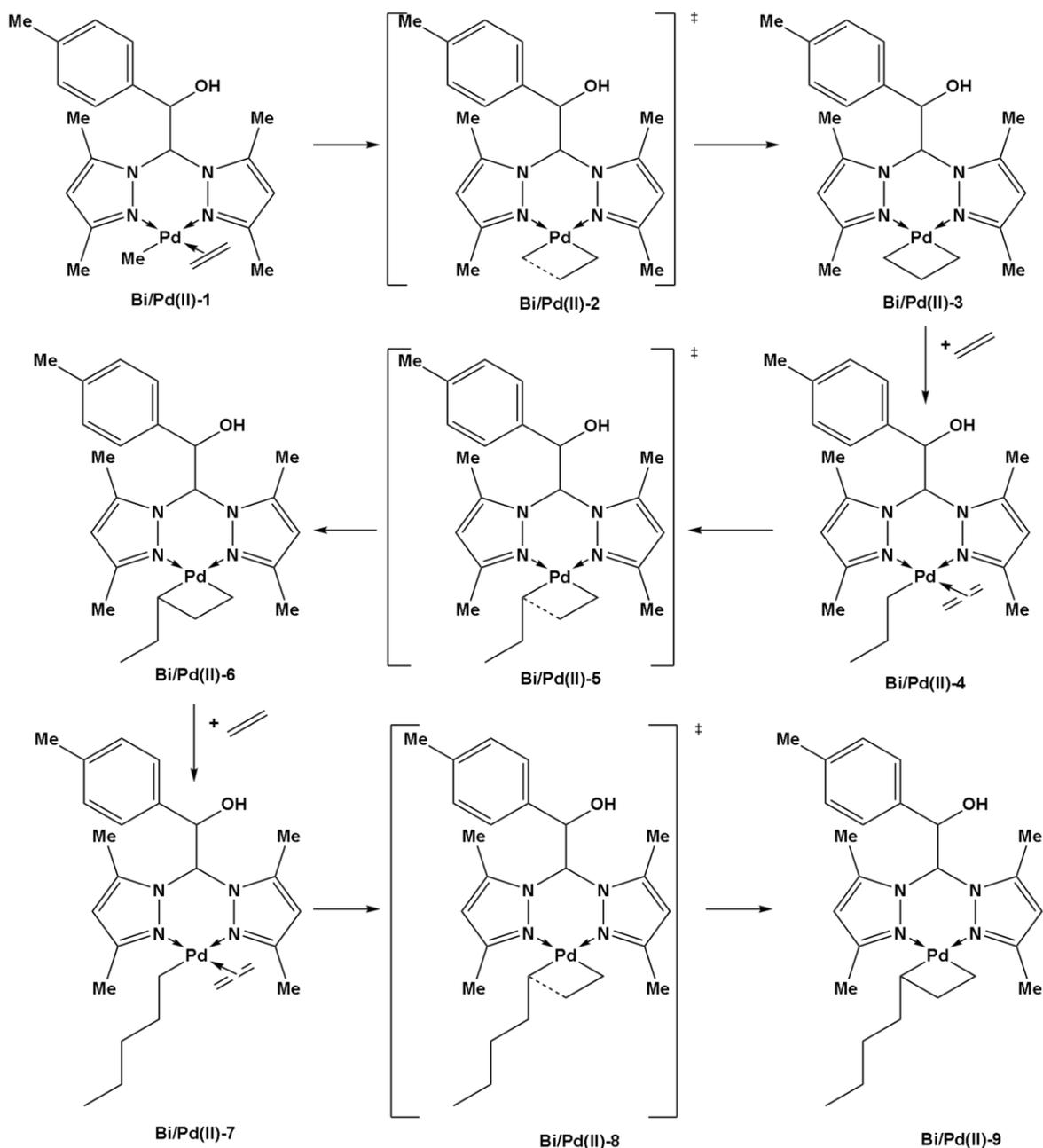


Figura 21. Mecanismo de polimerización con complejos de Pd bidentados involucrando el crecimiento de la cadena.

En la **Figura 22** se muestran los mecanismos propuestos de las etapas de crecimiento de la cadena juntos a los 2 posibles mecanismos de β -eliminación y desplazamiento asociativo involucrados en la reacción de polimerización con el complejo de Pd(II) bidentado. Estos mecanismos fueron verificados mediante optimizaciones de geometría, interpolaciones de estados de transición y cálculos de coordenada intrínseca de reacción.

El perfil resultante de energías se muestra en la **Figura 23**, donde todas las energías fueron calculadas empleando el funcional PBEPBE con la función de base 6-311G* y el pseudo potencial SDD mientras que en la **Figura 24** se muestra el perfil de energías calculado con el funcional B3LYP junto a la función de base 6-311G** y el pseudopotencial SDD. Se observa en el perfil que la barrera de energía del estado de transición determinante de la etapa de crecimiento de la cadena es alta para un catalizador, siendo de 4.9 kcal/mol con PBEPBE y cambia al analizarse con B3LYP volviéndose alta siendo de 12.73 kcal/mol, además de que existe competitividad con el mecanismo de eliminación por desplazamiento asociativo (E1), lo que explica la poca actividad catalítica de los complejos bidentados.

Debido a la baja actividad catalítica de estos catalizadores se decidió evaluar teóricamente la actividad catalítica del complejo análogo de níquel, obteniendo resultados mucho más prometedores como se muestra en la **Figura 25**, el cual es análogo a la **Figura 24** pero mostrando las energías calculadas con el complejo de níquel(II). En particular la energía del estado de transición determinante de la etapa de crecimiento de la cadena se reduce de 12.73 kcal/mol hasta 10.51 kcal/mol y al mismo tiempo la energía del estado de transición determinante de la etapa de eliminación cambia de 4.43 kcal/mol hasta -1.77 kcal/mol. Estos dos efectos juntos predicen que el complejo de níquel debería ser un mucho mejor catalizador que el complejo análogo de paladio.

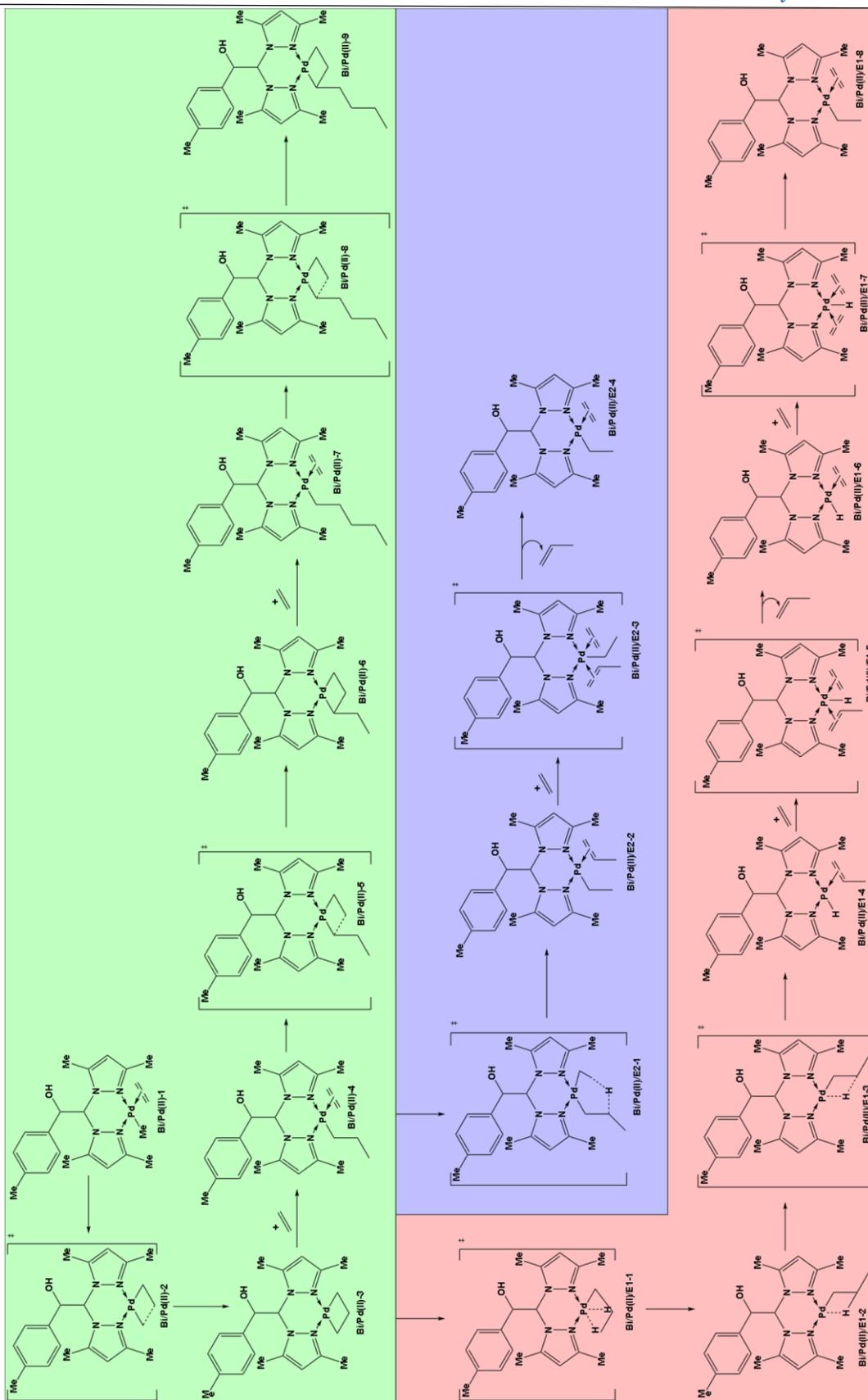


Figura 22. Mecanismo completo de Pd(II)

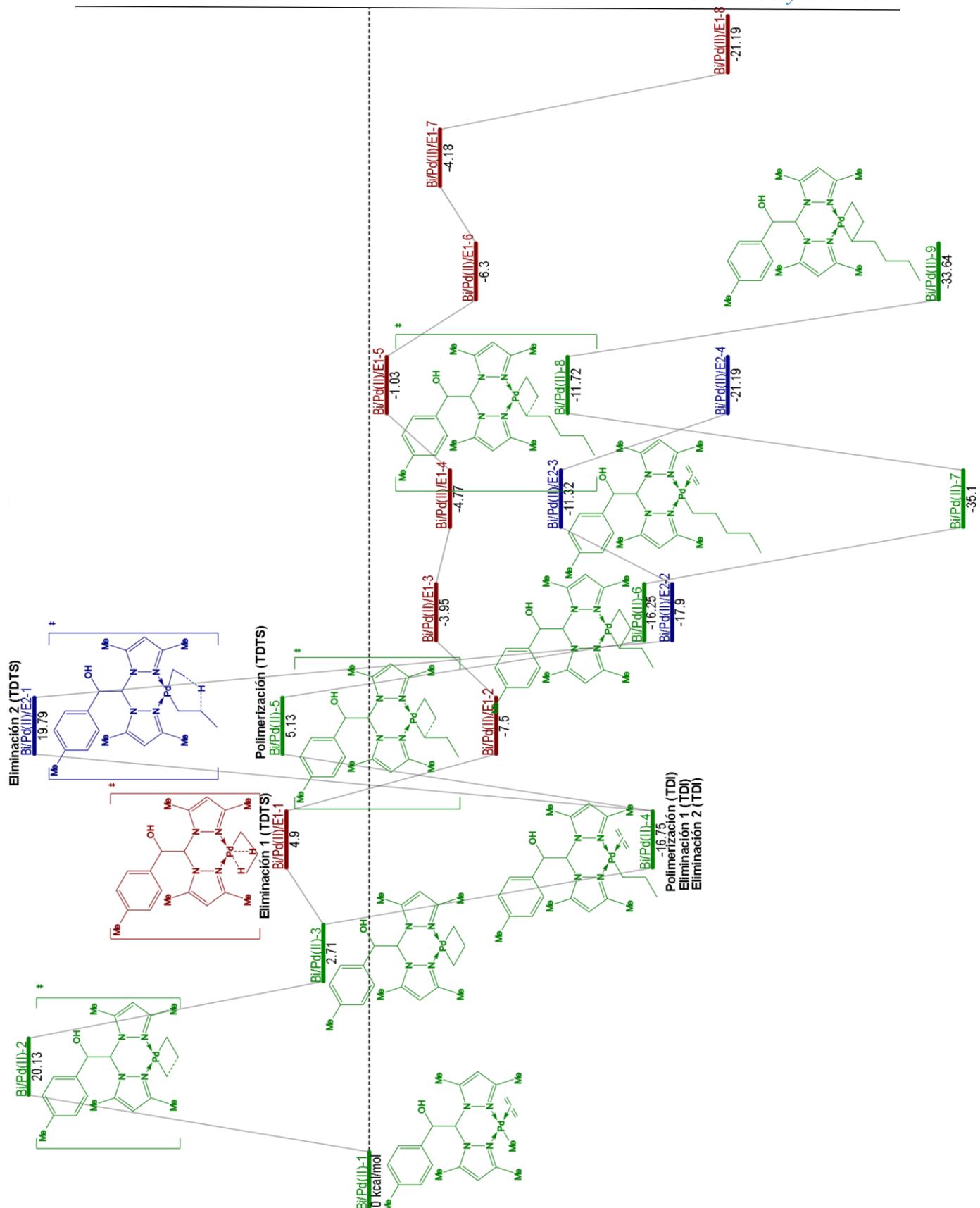


Figura 23. Perfil de energías (ΔG) para complejos de Pd(II)-Bidentados usando el funcional PBEPBE junto a la función de base 6-311G*

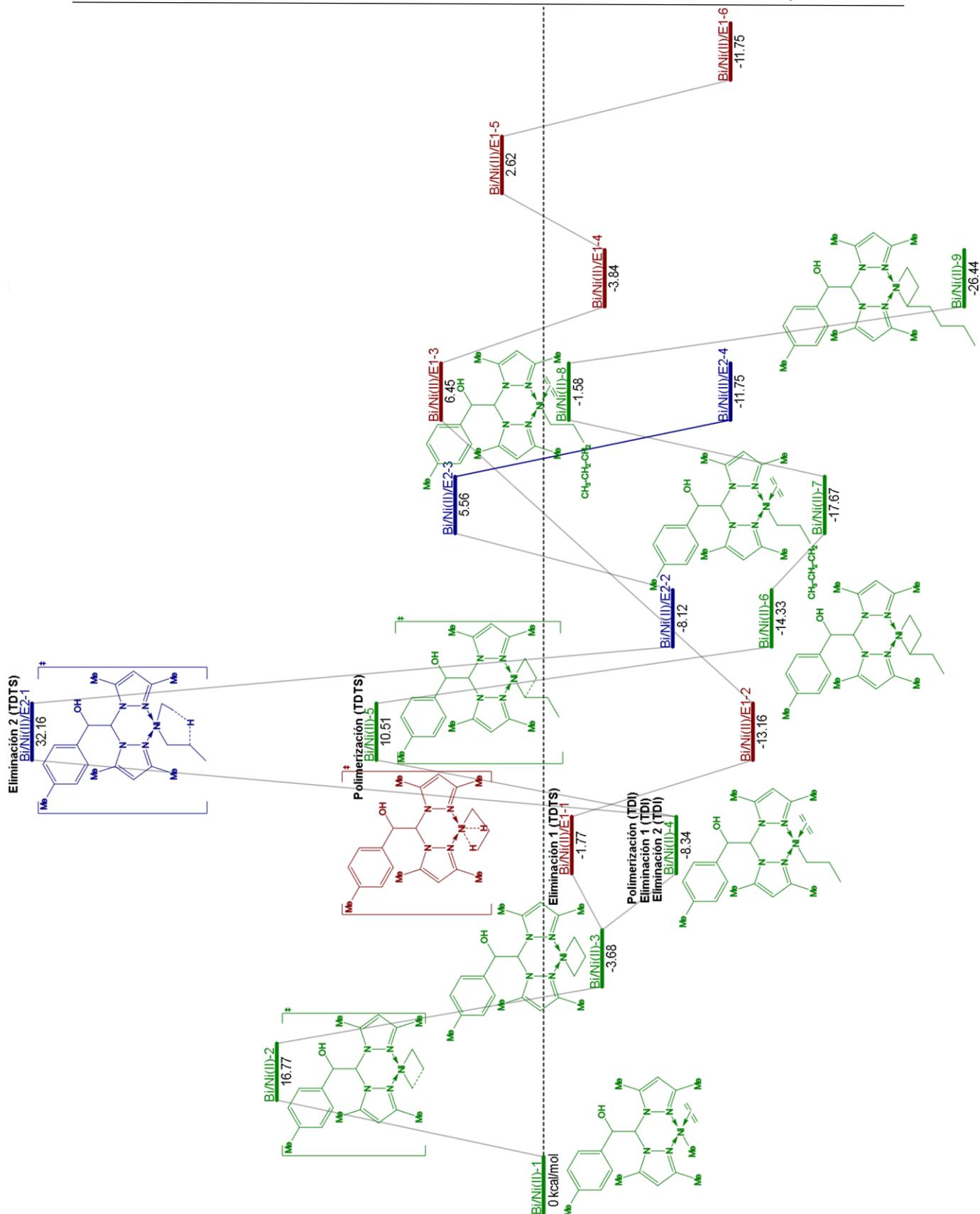


Figura 25. Perfil de energías (ΔG) para complejos de Ni(II)-Bidentados usando el funcional B3LYP junto a la función de base 6-311G**

En las siguientes tablas (**Tabla 1, 2 y 3**) se enlistan las TOF calculadas para los funcionales PBEPBE y B3LYP a temperaturas de 25°C (ambiente) y 120°C. Se observa que para los complejos de paladio(II) una temperatura alta favorece el proceso de polimerización, mientras que para los complejos de níquel(II) una temperatura ambiente permite un proceso de polimerización e incrementar la temperatura no favorece la polimerización.

Además, el funcional utilizado tiene un efecto significativo en la magnitud de la δE de las etapas de eliminación y por lo tanto un efecto importante en la magnitud de la TOF. Considerando los valores calculados con B3LYP como los más confiables, se observa que para el complejo de paladio el span energético de la etapa de polimerización es mayor que el de la etapa de eliminación por lo que se esperaría que se produzcan oligómeros en vez de polímeros lo cual es consistente con la baja actividad catalítica de este complejo.

Por otra parte, para el complejo de níquel la magnitud de los span energéticos se invierte, siendo ligeramente mayor el de la etapa de eliminación, por lo que se espera tanto una mayor actividad catalítica del complejo, como un mayor peso molecular para los oligómeros o polímeros producidos.

Tabla 3. TOF obtenidas por medio de las energías en complejos de Pd-Bidentados utilizando PBEPBE y 6-311G*

Mecanismo	$\delta E(\text{kcal/mol})$	TOF (s^{-1})
TOF Polimerización a 25°C	21.88	1952.9863
TOF Polimerización a 120°C	22.17	1926.9803
TOF Eliminación (desplazamiento asociativo) a 25°C	21.65	2458.0286
TOF Eliminación (desplazamiento asociativo) a 120°C	22.9	928.62912
TOF Eliminación (transferencia β -H) a 25°C	36.54	0.0008393
TOF Eliminación (transferencia β -H) a 120°C	36.67	0.0009719

Tabla 4. TOF obtenidas por medio de las energías en complejos de Pd-Bidentados utilizando B3LYP y 6-311G**

Mecanismo	$\delta E(\text{kcal/mol})$	TOF (s^{-1})
TOF Polimerización a 25°C	22.84	747.7845
TOF Polimerización a 120°C	22.18	1907.8065
TOF Eliminación (desplazamiento asociativo) a 25°C	15.06	1788906.208
TOF Eliminación (desplazamiento asociativo) a 120°C	22.91	919.38911
TOF Eliminación (transferencia β -H) a 25°C	42.19	$2.95242 \cdot 10^{-6}$
TOF Eliminación (transferencia β -H) a 120°C	36.68	0.000962198

Tabla 5. TOF obtenidas por medio de las energías en complejos de Ni-Bidentados utilizando B3LYP 6-311G**

Mecanismo	$\delta E(\text{kcal/mol})$	TOF (s^{-1})
TOF Polimerización a 25°C	18.85	40421.412
TOF Polimerización a 120°C	19.01	45420.074
TOF Eliminación (desplazamiento asociativo) a 25°C	19.61	18903.738
TOF Eliminación (desplazamiento asociativo) a 120°C	17.98	127224.62
TOF Eliminación (transferencia β -H) a 25°C	40.5	$1.6 \cdot 10^{-5}$
TOF Eliminación (transferencia β -H) a 120°C	40.73	$1.68 \cdot 10^{-5}$

6. Conclusiones

Los resultados experimentales obtenidos al evaluar los complejos de paladio mostraron que la reacción de polimerización se lleva a cabo con los complejos estudiados, aunque con rendimientos bajos, lo cual se atribuye en el caso del complejo bidentado de paladio a que su perfil energético muestra competitividad entre el proceso de polimerización y la eliminación por medio de desplazamiento asociativo. Teóricamente tanto las energías como las TOF calculadas son mejores para el complejo de níquel y se debería de observar una diferencia importante de actividad entre este complejo y el de paladio para polimerización catalítica de etileno, aunque ya no se lograron llevar a cabo las pruebas experimentales con níquel. No se observaron dificultades en el proceso de polimerización debidas a impedimento estérico, sin embargo, es posible optimizar el catalizador cambiando algunos grupos funcionales para estabilizar o desestabilizar los estados determinantes de las reacciones de polimerización y eliminación. En el caso del complejo tridentado no se continuó el análisis debido a que se encontraron dos barreras energéticas consecutivas de alrededor de 20 kcal/mol lo cual lo hace inviable como catalizador. Se alcanzaron todos los objetivos propuestos al inicio del proyecto, incluyendo la determinación del mecanismo de reacción tanto de la etapa de polimerización como de la etapa de terminación, permitieron investigar el efecto de las modificaciones del complejo en el perfil energético con el objetivo de optimizar su actividad catalítica. De este modo se pudo determinar que el complejo bidentado de níquel debería presentar una mayor actividad catalítica que el complejo original de paladio.

Apéndice

Tabla 6. Cálculo de TOF para complejos de Pd-Bidentados utilizando PBEPBE 6-311G*

Pd	PBEPBE				
Polimerizacion		Eliminacion 1		Eliminacion 2	
T(TDTS) 25°	5.13	T(TDTS) 25°	4.9	T(TDTS) 25°	19.79
I(TDI) 25°	-16.75	I(TDI) 25°	-16.75	I(TDI) 25°	-16.75
Δe 25°	21.88	Δe 25°	21.65	Δe 25°	36.54
TOF 25°C	1952.98633	TOF 25°C	2458.02862	TOF 25°C	0.00083935
T(TDTS) 120°	4	T(TDTS) 120°	4.73	T(TDTS) 120°	18.5
I(TDI) 120°	-18.17	I(TDI) 120°	-18.17	I(TDI) 120°	-18.17
Δe 120°	22.17	Δe 120°	22.9	Δe 120°	36.67
TOF 120°C	1926.98028	TOF 120°C	928.629122	TOF 120°C	0.00097187

Tabla 7. Cálculo de TOF para complejos de Pd-Bidentados utilizando B3LYP 6-311G**

Pd	B3LYP				
Polimerizacion		Eliminacion 1		Eliminacion 2	
T(TDTS) 25°	12.73	T(TDTS) 25°	4.95	T(TDTS) 25°	32.08
I(TDI) 25°	-10.11	I(TDI) 25°	-10.11	I(TDI) 25°	-10.11
Δe 25°	22.84	Δe 25°	15.06	Δe 25°	42.19
TOF 25°C	747.784574	TOF 25°C	1788906.21	TOF 25°C	2.9524E-06
T(TDTS) 120°	4	T(TDTS) 120°	4.73	T(TDTS) 120°	18.5
I(TDI) 120°	-18.18	I(TDI) 120°	-18.18	I(TDI) 120°	-18.18
Δe 120°	22.18	Δe 120°	22.91	Δe 120°	36.68
TOF 120°C	1907.80651	TOF 120°C	919.389108	TOF 120°C	0.0009622

Tabla 8. Cálculo de TOF para complejos de Ni-Bidentados utilizando B3LYP 6-311G**

Ni	B3LYP				
Polimerizacion		Eliminacion 1		Eliminacion 2	
T(TDTS)	10.51	T(TDTS)	6.45	T(TDTS)	32.16
I(TDI)	-8.34	I(TDI)	-13.16	I(TDI)	-8.34
δE	18.85	Δe 25°	19.61	Δe 25°	40.5
TOF 25°C	40421.4124	TOF 25°C	18903.7375	TOF 25°C	1.6001E-05
T(TDTS) 120°	9.52	T(TDTS) 120°	4.9	T(TDTS) 120°	31.24
I(TDI) 120°	-9.49	I(TDI) 120°	-13.08	I(TDI) 120°	-9.49
Δe 120°	19.01	Δe 120°	17.98	Δe 120°	40.73
TOF 120°C	8.1882E+12	TOF 120°C	8.1882E+12	TOF 120°C	8.1882E+12

Bibliografía

1. Atkins, P. W., & De Paula, J. (2008). *Atkins Química Física* (No. 544 ATK). Editorial Médica Panamericana.
2. Chung, C. I. (2019). *Extrusion of polymers: theory & practice*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
3. De Graaf, W.; Boersma, J.; Smeets, W. J. J.; Spek, a L.; Van Koten, G. Dimethyl(N,N,N',N'-Tetramethylethanediamine)Palladium(II): Synthesis. *Organometallics* 1989, 8, 2907–2917.
4. Gordon, C. P., Shirase, S., Yamamoto, K., Andersen, R. A., Eisenstein, O., & Copéret, C. (2018). NMR chemical shift analysis decodes olefin oligo-and polymerization activity of d0 group 4 metal complexes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(26), E5867-E5876.
5. Govind, N., Petersen, M., Fitzgerald, G., King-Smith, D., & Andzelm, J. (2003). A generalized synchronous transit method for transition state location. *Computational materials science*, 28(2), 250-258.
6. Guo, L., Dai, S., Sui, X., & Chen, C. (2016). Palladium and nickel catalyzed chain walking olefin polymerization and copolymerization. *ACS Catalysis*, 6(1), 428-441.
7. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. "Agostic Interaction", 21 Jan 2008. <http://www.iupac.org/goldbook/AT06984.pdf> Archivado el 10 de junio de 2007 en Wayback Machine.
8. Johnson LK, Killian CM, Brookhart M (1995) New Pd(II) and Ni(II)-based catalyst for polymerization of ethylene and α -olefins. *J Am Chem Soc* 117:6414.
9. Keim W. Kowaldt FH, Goddard R, Kruger C (1978) Novel Coordination of (benzoylmethylene)triphenylphosphoran in a nickel oligomerization catalyst, *Angew Chem Int Ed* 17:466.
10. Kostas, I. D.; Andreadaki, F. J.; Kovala-Demertzi, D.; Christos Prentjas; Demertzis, M. A. Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction of Aryl Bromides and Chlorides with Phenylboronic Acid under Aerobic Conditions Catalyzed by Palladium Complexes with Thiosemicarbazone Ligands. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46 (12), 1967–1970.) y Pd-6 (González-Montiel, S.; Velázquez-Jiménez, R.; Martínez-Otero, D.; Mendoza-Espinosa, D.; Vásquez-Pérez, J. M.; Andrade-López, N.; Cruz-Borbolla, J.; Muñoz-Granados, O. Synthesis and Characterization of Azathiaethers Macrocyclic Rings Decorated with One or Two 2-Pyridylmethyl Fragments. *J. Mol. Struct.* 2019, 1176, 54–65.
11. Kozuch, S., & Shaik, S. (2011). How to conceptualize catalytic cycles? The energetic span model. *Accounts of Chemical Research*, 44(2), 101-110.
12. Kostas, I. D.; Andreadaki, F. J.; Kovala-Demertzi, D.; Christos Prentjas; Demertzis, M. A. Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction of Aryl Bromides and

- Chlorides with Phenylboronic Acid under Aerobic Conditions Catalyzed by Palladium Complexes with Thiosemicarbazone Ligands. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46 (12), 1967–1970.) y Pd-6 (González-Montiel, S.; Velázquez-Jiménez, R.; Martínez-Otero, D.; Mendoza-Espinosa, D.; Vásquez-Pérez, J. M.; Andrade-López, N.; Cruz-Borbolla, J.; Muñoz-Granados, O. Synthesis and Characterization of Azathiaethers Macrocyclic Rings Decorated with One or Two 2-Pyridylmethyl Fragments. *J. Mol. Struct.* 2019, 1176, 54–65
13. Kozuch, S., & Martin, J. M. (2011). The Rate - Determining Step is Dead. Long Live the Rate - Determining State!. *ChemPhysChem*, 12(8), 1413-1418.
 14. Kutsch, O., 2020. Polyethylene LDPE - Market Study: Global Analysis | Ceresana. [online] Ceresana.com. Available at: <<https://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyethylene-ldpe/>> [Accessed 23 May 2020].
 15. Laury, M. L., & Wilson, A. K. (2013). Performance of Density Functional Theory for Second Row (4 D) Transition Metal Thermochemistry. *Journal of chemical theory and computation*, 9(9), 3939-3946.
 16. Li, M., Wang, X., Luo, Y., & Chen, C. (2017). A Second - Coordination - Sphere Strategy to Modulate Nickel - and Palladium - Catalyzed Olefin Polymerization and Copolymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(38), 11604-11609.
 17. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
 18. Martínez-Araya, J. I., & Toro-Labbé, A. (2015). Reaction electronic flux as a fluctuation of relative interatomic electronic populations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(6), 3040-3049.
 19. Moltved, K. A., & Kepp, K. P. (2018). Chemical bond energies of 3d transition metals studied by density functional theory. *Journal of chemical theory and computation*, 14(7), 3479-3492.
 20. Osakada, K. (Ed.). (2014). *Organometallic Reactions and Polymerization* (Vol. 85). Berlin, Germany:: Springer.

21. Shiekh, B. A. (2019). Hierarchy of Commonly Used DFT Methods for Predicting the Thermochemistry of Rh-Mediated Chemical Transformations. *ACS omega*, 4(13), 15435-15443.
22. Shell, D., & Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
23. Sotnikov, V. I., Berzina, A. N., Economou-Eliopoulos, M., & Eliopoulos, D. G. (2001). Palladium, platinum and gold distribution in porphyry Cu±Mo deposits of Russia and Mongolia. *Ore Geology Reviews*, 18(1-2), 95-111.
24. Tempel, D. J., Johnson, L. K., Huff, R. L., White, P. S., & Brookhart, M. (2000). Mechanistic Studies of Pd (II)- α -Diimine-Catalyzed Olefin Polymerizations¹. *Journal of the American Chemical Society*, 122(28), 6686-6700.
25. Quintal, M. M., Karton, A., Iron, M. A., Boese, A. D., & Martin, J. M. (2006). Benchmark study of DFT functionals for late-transition-metal reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(2), 709-716.