



Universidad
Zaragoza

Trabajo de Fin de Grado

Estudio teórico del mecanismo de reacción del
homoacoplamiento de clorobenceno catalizado por clústeres
de Pd(0)

Autor:

Miguel López Jaén

Director:

Luis Salvatella Ibáñez

Facultad de Ciencias

2022

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

EA: Energía de Activación

EE: Energía de una Etapa

EO: Estado de Oxidación

ET: Estado de Transición

GE: Geometría más Estable

GI: Geometría Inicial

Ha: Hartree (unidad atómica de energía)

HCH: Hexaclorociclohexano

Ph: Fenilo

PhCl: Clorobenceno

PhPh: Bifenilo

PR: Prerreactivo

Q: Quintete

R: Restricted

S: Singlete

T: Triplete

U: Unrestricted

RESÚMEN

Uno de los objetivos actuales del grupo de investigación de Catálisis Heterogénea en Síntesis Orgánica Selectiva (CHESO) es promover la transformación de los residuos generados en la síntesis del lindano en compuestos útiles como materias primas dentro de un contexto de economía circular. Una de las reacciones que sirven para llevar a cabo esas transformaciones tiene un rendimiento limitado por la reacción de homoacoplamiento de clorobenzenos para generar derivados del bifenilo.

Para facilitar al diseño del tratamiento de estos residuos, se ha planteado un estudio teórico sobre el mecanismo de esta reacción utilizando un catalizador formado por átomos de paladio. Haciendo uso de un método de funcional de densidad (DFT), se puede analizar la influencia del tamaño y la multiplicidad de espín en la reactividad de la reacción, así como comparar la estabilidad de las diferentes estructuras que participan.

Los valores de energía libre de Gibbs por átomo de cada clúster aislado reflejan una preferencia por la formación del clúster octaédrico Pd₆. Los clústeres aislados muestran una preferencia por el estado triplete, aunque el singlete resulta próximo en energía en algunos casos, mientras que el quintete resulta prohibitivo. Los mecanismos de reacción muestran generalmente energías próximas para los estados singlete y triplete de las estructuras estudiadas.

Para la reacción catalizada por Pd₂, se observa generalmente una preferencia por el estado singlete a lo largo de toda la reacción. A medida que aumenta el tamaño del clúster considerado como catalizador, aumenta la estabilidad relativa de las estructuras triplete, de forma que para el clúster Pd₆ el estado triplete es el favorecido a lo largo de la reacción. Los sistemas estudiados muestran barreras de activación fácilmente accesibles a lo largo del mecanismo. Así pues, el homoacoplamiento de clorobenceno catalizado por clústeres de paladio resulta fácilmente viable, especialmente con clústeres octaédricos de Pd₆.

ABSTRACT

One of the current objectives of the Heterogeneous Catalysis in Selective Organic Synthesis (CHESO) research group is to promote the transformation of the waste generated in the synthesis of lindane into useful compounds as raw materials within a circular economy context. One of the reactions used to carry out these transformations is yield-limited by the homocoupling reaction of chlorobenzenes to generate biphenyl derivatives.

To facilitate the design of the treatment of these residues, a theoretical study has been proposed on the mechanism of this reaction using a catalyst formed by palladium atoms. Using a density functional method (DFT), the influence of size and spin multiplicity on the reactivity of the reaction can be analyzed, as well as comparing the stability of the different structures involved.

The Gibbs free energy values per atom of each isolated cluster reflect a preference for the formation of the Pd₆ octahedral cluster. Isolated clusters show a preference for the triplet state, although the singlet is close in energy in some cases, while the quintet is prohibitive. The reaction mechanisms generally show close energies for the singlet and triplet states of the studied structures.

For the Pd₂-catalyzed reaction, a preference for the singlet state is generally observed throughout the reaction. As the size of the cluster considered as catalyst increases, the relative stability of the triplet structures increases, so that for the Pd₆ cluster, the triplet state is favored throughout the reaction. The studied systems show easily accessible activation barriers along the mechanism. Thus, homocoupling of chlorobenzene catalyzed by palladium clusters is easily feasible, especially with Pd₆ octahedral clusters.

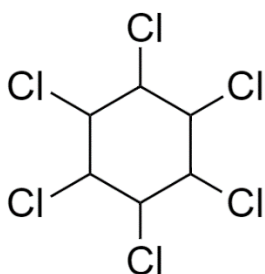
ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Objetivos y planteamiento de trabajo	3
3. Método	4
4. Resultados y discusión	5
4.1. Clústeres aislados	6
4.2. Reacción de homoacoplamiento de clorobenceno	8
4.2.1. Clúster dimetálico	9
4.2.2. Clúster trimetálico	13
4.2.3. Clúster tetrametálico	15
4.2.4. Clúster hexametálico	18
4.2.5. Estabilidad de estructuras intermedias	21
4.2.6. Reacción global	21
5. Conclusiones	22
6. Bibliografía	24
Anexo I - Valores absolutos energéticos	26
Anexo II - Conceptos	31
Anexo III – Cálculos	32

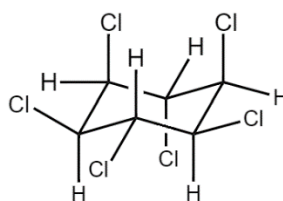
1. INTRODUCCIÓN

Un desafío científico importante en la actualidad tiene como objetivo el remediar o minimizar el problema que generan los residuos generados a partir de la síntesis del lindano.¹ Recientemente, se ha revisado esta situación en la Unión Europea para poder establecer un plan de acción que resultara efectivo, y el gobierno de Aragón en 2016 puso en marcha un plan especial contra estos contaminantes, ya que la fábrica INQUINOSA situada en Sabiñánigo (Huesca), estuvo generando más de 150000 toneladas de este tipo de residuos entre los años de 1978 y 1989 y el entorno quedó fuertemente alterado² ya que muchos de ellos se depositaban en vertederos sin control alguno. Ese plan conllevaba una serie de estudios para los cuales el gobierno de Aragón ha contado con el trabajo de la Universidad de Zaragoza, más concretamente con el grupo de investigación de Catálisis Heterogénea en Síntesis Orgánica Selectiva (CHESO).³ Este grupo está interesado en la transformación de los residuos procedentes de la producción de lindano en compuestos orgánicos de utilidad.

El 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (llamado habitualmente hexaclorociclohexano o HCH),⁴ está formado por varios estereoisómeros, nombrados con letras griegas: α , β , γ , δ , ϵ , ι , η y θ .⁵ El isómero de mayor utilidad como insecticida es el γ , comúnmente conocido como **lindano** (Figura 1), cuya producción actualmente está prohibida debido a que es dañino para la salud humana y el medio ambiente. No obstante, durante la segunda mitad del siglo pasado fue uno de los insecticidas más utilizados, lo cual ha ocasionado graves consecuencias debido a que su síntesis es una reacción con un rendimiento bastante pequeño (8-15 %) y cuyos subproductos (los otros estereoisómeros) son tóxicos, cancerígenos, bioacumulativos y altamente persistentes.⁶



Hexaclorociclohexano (HCH)



Lindano

Figura 1. Estructuras moleculares de HCH y γ -HCH (lindano).

Los isómeros del HCH son tóxicos, debido a lo cual actualmente está en estudio la posibilidad de transformarlos en productos de mayor interés.⁷ Para ello, pueden ser sometidos a diferentes reacciones, siendo la más habitual una **deshidrocloración** con base (NaOH) en la que se utilizan condiciones suaves (Figura 2). La base no actúa como catalizador sino que se consume neutralizando el HCl generado, lo que produce un descenso de la entalpía de la reacción, que hace que la reacción sea exotérmica.²

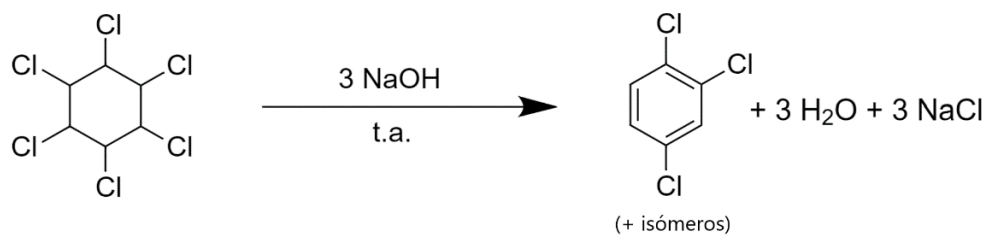


Figura 2. Ejemplo de reacción de deshidrocloración con base de HCH.

El problema de esta reacción es que en ella se forman 3 isómeros de triclorobenceno, que también son tóxicos, y que a consecuencia de ello también requieren ser transformados. Esto se puede llevar a cabo mediante una reducción con H_2 o con precursores del mismo, reacción conocida como **hidrodescloración** (Figura 3).² Esta reacción está catalizada por paladio sobre carbono, que genera *in situ* clústeres de paladio. Los átomos de cloro se van sustituyendo por los de hidrógeno en reacciones consecutivas, de la siguiente manera:

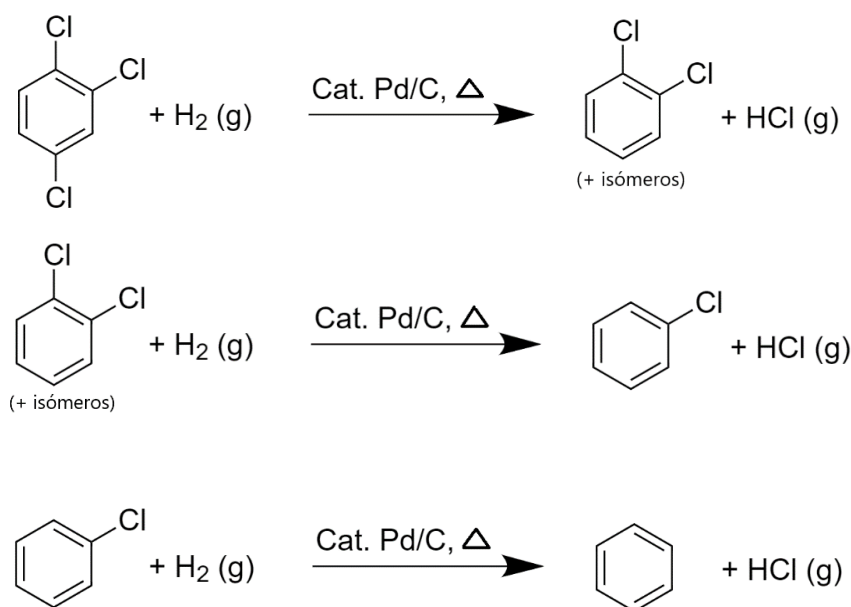


Figura 3. Ejemplo de reacción de hidrodescloración de triclorobenceno.

La transformación del triclorobenceno en benceno permitiría así la transformación de los peligrosos residuos de HCH en benceno, un compuesto muy útil en la industria química para la obtención de fenol, estireno y otros compuestos interesantes. Desgraciadamente, la obtención de buenos rendimientos en la hidrodescloración está limitada por la existencia de reacciones competitivas. Una de ellas consiste en la formación de derivados de bifenilo mediante una reacción de homoacoplamiento de cloroarenos.⁸

Para un mejor conocimiento de la reacción, se plantea aquí un estudio mecanístico basado en cálculos de funcional de densidad (*Density Functional Theory*, DFT). En él, se usa clorobenceno como modelo sencillo de los bencenos clorados (clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno), que evita la isomería de posición en las estructuras estudiadas. Un mayor conocimiento de esta reacción competitiva debería ayudar al diseño racional de las condiciones de reacción de la hidrodescloración.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

Se lleva a cabo un estudio teórico sobre el mecanismo de homocoplamiento del clorobenceno para dar lugar a la formación del bifenilo, utilizando como catalizador un clúster (conglomerado de átomos metálicos, que puede estar unido a ligandos) de Pd. Este estudio se realiza en paralelo al Trabajo de Fin de Grado que está actualmente realizando Luis Valián,⁹ dedicado al estudio del mecanismo completo de la reacción de hidrogenación de clorobenceno catalizada por un único átomo de paladio, por lo que se aprovecha cierta información de este para estudiar el efecto de sustituir dicho átomo por un número más elevado de átomos, formando así un **clúster**.

El estudio requiere de ciertas nociones computacionales, capacidad de organización (de ficheros, nomenclaturas, etc.), visión molecular e inteligencia espacial, además de conocimientos básicos de química teórica fundamentados en teorías mecano-cuánticas, y por supuesto un gran entendimiento sobre catálisis heterogénea aplicada a reacciones orgánicas. A nivel personal, me ha servido de mejora en todos los aspectos citados.

El objetivo final es tratar de estudiar y analizar la influencia del **tamaño** y la **forma** del clúster en la reactividad del clorobenceno en la reacción, utilizando criterios **energéticos** y **geométricos**.

La reacción de homocoplamiento de clorobenceno catalizada por Pd/C sigue un ciclo catalítico Pd(0)/Pd(II),¹⁰ que podemos esquematizar así (Figura 4):

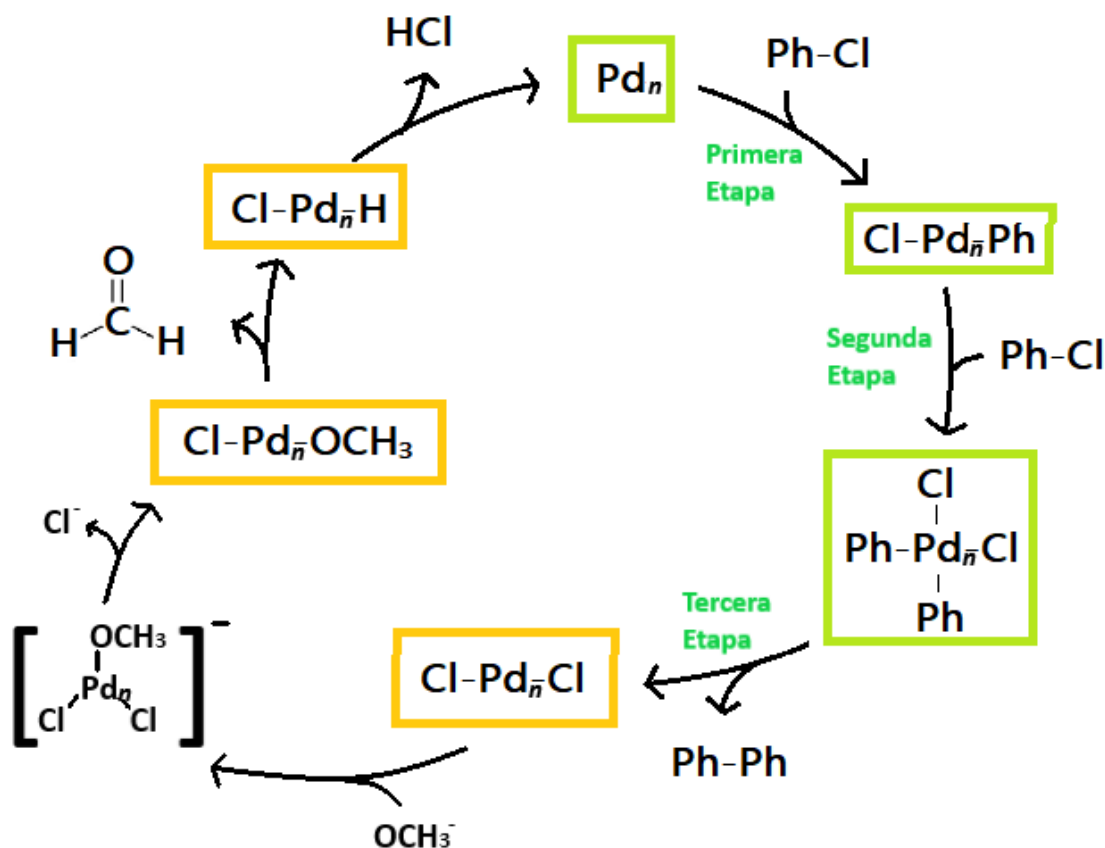


Figura 4. Propuesta de ciclo catalítico de la reacción de formación de bifenilo a partir de clorobenceno catalizada por clústeres de Pd_n (n = 1, 2...).

Este estudio se centra en las tres primeras etapas del citado ciclo catalítico, considerando la referencia de que la “primera etapa” sea la entrada en el ciclo de la primera molécula de clorobenceno. En una primera aproximación, podemos considerar el caso de un único átomo de paladio (y, por tanto, en estado de oxidación 0). Así pues, se parte de Pd(0) que, tras una primera adición de una molécula de ArCl pasa a tener un estado de oxidación II, pero que tras una segunda adición pasaría a tenerlo de IV, un estado de oxidación conocido, pero poco estable.¹¹ En el caso de clústeres poliatómicos, no es necesario que todos los fragmentos moleculares estén unidos al mismo átomo de paladio (por tanto, con estado de oxidación II o IV), sino que pueden estar unidos a distintos átomos con diferentes estados de oxidación.

Para determinar cómo varía el mecanismo con el tamaño, se estudian y comparan clústeres de 1, 2, 3, 4, 6 y 8 átomos de paladio, con formas de cuerpos geométricos regulares. Estos clústeres presentan geometrías en las que son equivalentes entre sí todos sus vértices, aristas y caras, simplificando así el estudio. Se descartan así clústeres de 5, 7 y 9 o más átomos, que implican figuras geométricas menos simétricas. Los clústeres elegidos permiten estudiar el comportamiento de los átomos de paladio con diferentes números de coordinación: 1 (Pd₂), 2 (Pd₃), 3 (Pd₄, Pd₈) y 4 (Pd₆). Para estos clústeres, se consideran multiplicidades de singlete (con todos los electrones emparejados), triplete (con dos electrones desemparejados) y quintete (con cuatro electrones desemparejados), despreciando así otras multiplicidades. Concretamente, se realiza el análisis referente a las estructuras de los diferentes compuestos intermedios y de los estados de transición de los correspondientes clústeres ($n > 1$), y se incluye cierta información acerca de la situación monometálica.

3. MÉTODO

Para la realización de los cálculos se hace uso del programa Gaussian 09,¹² un software comercial especializado en química teórica que ejecuta una gran variedad de cálculos electrónicos y estructurales, permitiendo predecir ciertas propiedades moleculares y el comportamiento de determinadas reacciones químicas. Para este estudio se ha usado el funcional de densidad M06-L con la base 6-31G(d,p) (excepto para los átomos de Pd, que usan la base con pseudopotencial LANL2DZ). Se han realizado cálculos con configuraciones restringidas (*restricted*, suponiendo que todos los electrones están emparejados, método denotado así como RM06-L) y no restringidas (*unrestricted*, suponiendo un comportamiento independiente para cada electrón, método denotado como UM06-L). Las distintas estructuras químicas se han calculado suponiendo distintas multiplicidades de espín: singlete (S), triplete (T) y quintete (Q). Estos cálculos determinan la estructura más favorable de cada geometría cuando consiguen cumplir una serie de criterios de convergencia tanto energéticos como geométricos.¹³

Los clústeres de paladio muestran un comportamiento dinámico que incluye procesos de agregación y disgregación, por lo que varían frecuentemente de tamaño y forma a lo largo de la reacción.¹⁴

Así pues, se analizan las estructuras tanto intermedias (mínimos de energía) como de los estados de transición (anexo II) en las dos primeras etapas del ciclo catalítico que se ha supuesto, así como cálculos de la energética de la tercera etapa. Se realizan sus optimizaciones y sus caminos de reacción (IRC), que nos permiten estudiar la existencia o no de otros mínimos de energía en una

etapa, que se corresponden con estructuras denominadas a su vez como complejos “prerreactivos” (en los que los reactivos están unidos entre sí mediante fuerzas de van der Waals) o “productos en su geometría inicial” (que, posteriormente pueden isomerizar a los productos en su geometría más estable, anexo II), dependiendo de si tienen lugar previamente al estado de transición o después, respectivamente. A lo largo del trabajo se considera a “ n ” como el número de átomos de Pd que compone cada clúster. Las optimizaciones realizadas son las siguientes:

- De las estructuras de los clústeres de Pd _{n} “desnudos”: Obtener los mínimos de energía referentes a los clústeres de paladio en ausencia de ligandos estabilizantes.
- De los estados de transición que dan lugar a la formación del clúster de PhPd _{n} Cl, así como sus correspondientes gráficas IRC, que permiten a su vez obtener la información estructural del complejo prerreactivo y el producto en su geometría inicial.
- De las estructuras de los clústeres de PhPd _{n} Cl: Obtener los mínimos de energía referentes a los clústeres del primer intermedio del ciclo catalítico [PhPd _{n} Cl].
- De los estados de transición que dan lugar a la formación del clúster de Ph₂Pd _{n} Cl₂, así como sus correspondientes gráficas IRC, que permiten a su vez obtener la información estructural del complejo prerreactivo y el producto en su geometría inicial.
- De las estructuras de los clústeres de Ph₂Pd _{n} Cl₂: Obtener los mínimos de energía de los clústeres del segundo intermedio del ciclo catalítico [Ph₂Pd _{n} Cl₂].
- De las estructuras de los clústeres de Pd _{n} Cl₂: Obtener los mínimos de energía de los clústeres del tercer intermedio del ciclo catalítico [Pd _{n} Cl₂].

Todas ellas, junto con cierta información acerca de la reactividad del átomo de Pd, nos proporcionan información de interés para poder analizar la reactividad del clorobenceno y la eficiencia del catalizador. Para la discusión de la energía a lo largo del TFG se han utilizado las energías libres relativas para las estructuras calculadas a 25 °C y 1 atm.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mientras que los clústeres de dos átomos de paladio son necesariamente lineales, los que presentan un mayor número de átomos pueden presentar una mayor variedad de geometrías. En este trabajo se han estudiado los clústeres de paladio con las siguientes geometrías iniciales (Figura 5):

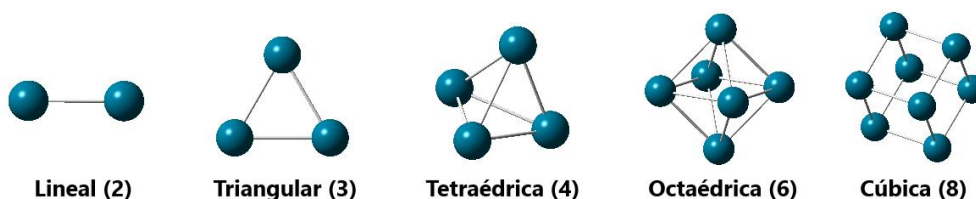


Figura 5. Geometrías a optimizar de los clústeres Pd _{n} ($n > 1$).

4.1. Clústeres aislados

Los clústeres aislados considerados para la reacción son estructuras formadas únicamente por átomos de paladio en EO 0, aisladas de ligandos estabilizantes y de cualquier tipo de soporte. A continuación se muestran las representaciones estructurales obtenidas correspondientes a cada tipo de los estudiados (Figura 6):

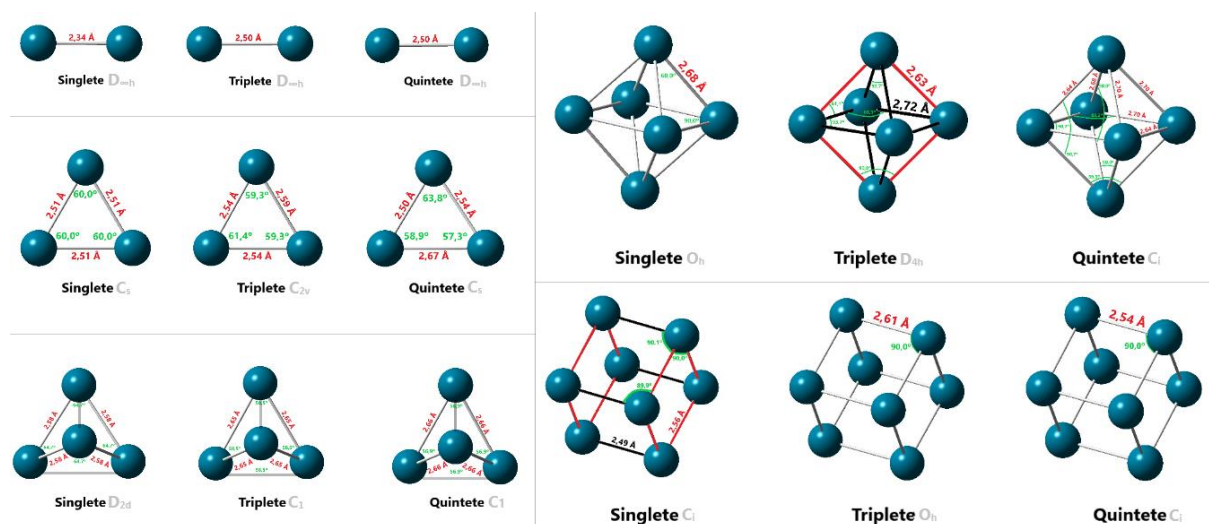


Figura 6. Estructuras de los clústeres aislados ($n > 1$).

Cabe recordar que el átomo de paladio tiene la configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^{10}$ (de capa cerrada). Sin embargo, para todos los clústeres estudiados, la multiplicidad más estable es T, de acuerdo con anteriores estudios con otros funcionales de densidad.¹⁵ Este resultado puede atribuirse a la promoción electrónica en los átomos de paladio a la configuración $[\text{Kr}]4d^95s^1$ (de capa abierta) para formar enlaces covalentes con los átomos vecinos, como ocurre en el dímero Pd_2 .¹⁶ El estado Q, a su vez, se corresponde con la estructura menos favorable en prácticamente todos los clústeres estudiados (excepto el de Pd_8 , para el que presenta estabilidad intermedia), situación también ya conocida debido a estudios anteriores^{15,17} realizados con menos de 8 átomos de paladio.

$n = 2$: El T del clúster lineal es 143,7 kJ/mol más estable que el S y 241,1 kJ/mol más que el Q. La distancia de enlace en el estado fundamental es de 2,50 Å, lo cual es coherente con otros estudios teóricos¹⁷ (2,53 Å) y experimentales¹⁸ (2,48 Å).

$n = 3$: Si bien el T es el estado fundamental para todas las estructuras optimizadas, en la situación trimetalica no hay unanimidad con otros cálculos teóricos. Mientras los cálculos DFT favorecen el estado triplete,¹⁷ los métodos *ab initio* favorecen el singlete.¹⁹ Su grupo puntual es C_{2v} (correspondiente a un triángulo isósceles), en consonancia con otros cálculos de DFT,¹⁷ pero en contraste con cálculos B3LYP,²⁰ que prefieren la simetría D_{3h} (correspondiente a un triángulo equilátero). En este caso, la diferencia energética con el estado más cercano (S) ya no es tan elevada (14,6 kJ/mol). En estado S, el triángulo formado por los paladios es equilátero y con menores distancias de enlace (2,51 Å). En Q, el triángulo es escaleno y alterna longitudes de enlace tan dispares que llegan a diferir en hasta 0,17 Å.

n = 4: En los clústeres tetraédricos, para cada estado, existen cuatro enlaces Pd–Pd con distancias idénticas y los ángulos que establecen dichos enlaces también son iguales, teniendo de nuevo un enlace más corto en el estado S (2,58 Å). El T es el estado más estable de nuevo con mucha diferencia con el S (53,4 kJ/mol) y de forma coherente con otros estudios.^{15,17} Sus longitudes de enlace son de 2,65 Å (cuatro enlaces Pd–Pd) y 2,59 Å (dos enlaces Pd–Pd), no demasiado diferentes a las propuestas en un trabajo realizado con un método basado en onda plana (2,61 Å).²¹ No tiene elementos de simetría (C_1), a diferencia de estructuras que han resultado de diferentes estudios, que sí poseen un plano de simetría (C_s).²²

n = 6: Al igual que en el clúster trimetálico, el estado T es el más estable para una situación octaédrica pero sin unanimidad, pues los cálculos con onda plana favorecen el estado singlete.²¹ En nuestro estudio, no es menos cierto que la diferencia vuelve a ser mucho más pequeña que para los casos en los que sí hay unanimidad científica (Pd_2 y Pd_4), y el estado S tan solo se encuentra en un nivel 14,1 kJ/mol mayor al correspondiente al estado T. Se puede apreciar como el estado S (O_h) posee un menor grado de deformación que los demás estados, ya que todos los enlaces tienen idéntica longitud (2,68 Å) y todos los ángulos de enlace son de 60° (en cada cara) o 90° (en cada plano ecuatorial). En el estado T existen dos tipos de enlaces; uno de 2,63 Å (rojo en la figura 6) y otro de 2,72 Å (negro), que reflejan un ligero alargamiento de la estructura a lo largo de un eje cuaternario de simetría, lo cual conduce a una simetría de bipirámide tetragonal (D_{4h}).

n = 8: La multiplicidad más estable en una estructura cúbica es el T, con muchísima diferencia respecto al estado más próximo, que en este caso ya no es el S sino el Q (516,5 kJ/mol). Estructuralmente llama la atención que la estructura correspondiente al estado S (C_i) presenta una geometría en la que dos caras paralelas están separadas por una distancia (2,49 Å) menor que las demás (2,55 Å). Esto no ocurre en los estados T (O_h) y Q (C_i), que presentan distancias de enlace más homogéneas, lo cual se contrapone a lo observado en los otros tipos de clúster, en los que el estado S es el que posee una menor deformación.

Haciendo uso de una relación Energía libre/n (Tabla 1), también podemos comparar la estabilidad de todos los clústeres sin que estén condicionados por el tamaño. La estructura más estable resulta ser la octaédrica en estado T, tan solo 2,4 kJ/mol por debajo de la octaédrica en estado S. En general, las octaédricas son las más estables, seguido de las tetraédricas y de las cúbicas. Las menos estables son las dimetálicas, especialmente el Q, que llega a tener una diferencia de 244,8 kJ/mol con respecto de la más estable de todas. El átomo aislado tampoco está muy favorecido (161,2 kJ/mol más en S).

Tabla 1. Relación energía libre de interacción/n relativa para los clústeres estudiados (kJ/mol), con el átomo de Pd como "cero".

Pd	Pd ₂	Pd ₃	Pd ₄	Pd ₆	Pd ₈
S: 0	S: 34,9	S: -82,9	S: -120,7	S: -158,8	S: -78,9
	T: -37,0	T: -87,8	T: -134,0	T: -161,2	T: -150,8
	Q: 83,6	Q: -10,0	Q: - ^a	Q: 146,9	Q: -86,3

a: No se alcanzó la convergencia de la energía.

La preferencia por la geometría octaédrica puede atribuirse a la formación de un mayor número de enlaces de cada paladio con sus vecinos (4), en comparación con los otros clústeres: tetraédrico (3), cúbico (3), triangular (2), lineal (1).

4.2. Reacción de homoacoplamiento de clorobenceno

A lo largo del estudio de la reacción propiamente dicha, se han podido observar ciertos comportamientos, que han llevado a tomar determinadas decisiones para facilitar el análisis de los resultados:

-Se ha observado que la aproximación del clorobenceno al clúster de ocho átomos de paladio provoca la rotura de la estructura cúbica, por lo que llegados a este punto se prescinde de su estudio, ya que la estructura obtenida presenta una geometría con diferentes tipos de átomos y enlaces, lo que complica mucho su estudio.

-Se decide prescindir del estudio de estructuras en estado singlete con configuración electrónica no restringida, puesto que se observa continuamente que la energía calculada es idéntica a la del singlete restringido.

El estudio de los clústeres de paladio ha mostrado que la multiplicidad quintete está muy desfavorecida respecto a las de singlete y triplete, por lo que se considera que este estado no es significativo en la reactividad de los clústeres de paladio.

Por tanto los análisis finalmente se llevan a cabo para catalizadores Pd₂, Pd₃, Pd₄ y Pd₆, cuyas multiplicidades pueden ser S o T.

Para completar el análisis, se trabaja con dos tipos de energías:

-Energía electrónica: Es una energía interna y refleja la interacción entre los núcleos y los electrones

-Energía libre de Gibbs de la estructura: Es la energía electrónica sumada a una serie de correcciones, principalmente térmicas. Es la que se va a representar en los diagramas.

Para contextualizar el análisis, es preciso tener en cuenta lo que sucede en el mecanismo con un único átomo de paladio. En estado S, estas son las energías de las etapas:

Tabla 2. Energías libres relativas (kJ/mol) del mecanismo para un catalizador de Pd.

	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3
Energía de activación	40,3	69,2	51,6
Energía total	-94,3	21,5	-41,9

Como se observa en la tabla 2, la reacción se ve favorecida globalmente (-114,74 kJ/mol), y las geometrías de los compuestos intermedios se muestran en la figura 7:

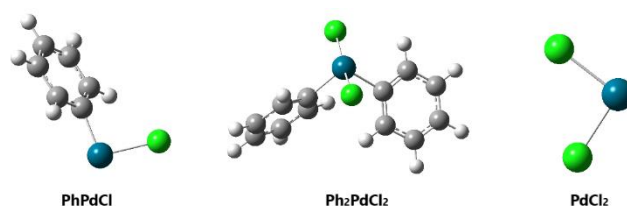


Figura 7. Geometrías de los compuestos intermedios del mecanismo monometálico.

A continuación se analizan las dos primeras etapas de la reacción para cada tipo de clúster, ejemplificando los detalles para el caso de un catalizador dimetálico.

4.2.1. Clúster dimetálico

PRIMERA ETAPA

La primera etapa del ciclo es una adición oxidante en la que se parte de un clúster de paladio en ausencia de ligandos, y mediante la aproximación de una molécula de clorobenceno y su correspondiente adición, se obtiene un intermedio de PhPd_nCl .

En los diagramas que se muestran a continuación, el estado de referencia está definido por la suma de la energía correspondiente a las tres moléculas que participan en las tres etapas por separado cuando el catalizador tiene multiplicidad S , que son los dos PhCl y el clúster desnudo (Pd_n).

En esta etapa, se considera que el intermedio final de la etapa del mecanismo (PhPd_nCl) es la situación más estable energéticamente en valor absoluto de todos los isómeros de PhPd_nCl optimizados.

Para un clúster dimetálico, en la tabla 3 se muestran los valores de las energías referentes a las estructuras que participan en la etapa, y en la figura 8 su correspondiente camino de reacción.

Tabla 3. Energías libres relativas (kJ/mol) de la primera etapa para un catalizador de Pd_2 .

Estado	Reactivos aislados	Complejo PR	ET	Producto (GI)	Producto (GE)	EA	EE
S	0	-225,4	-216,1	-332,2	-373,9	9,3	-373,9
T	-143,7	-188,7	-116,8	-280,4	-280,4	71,9	-136,7

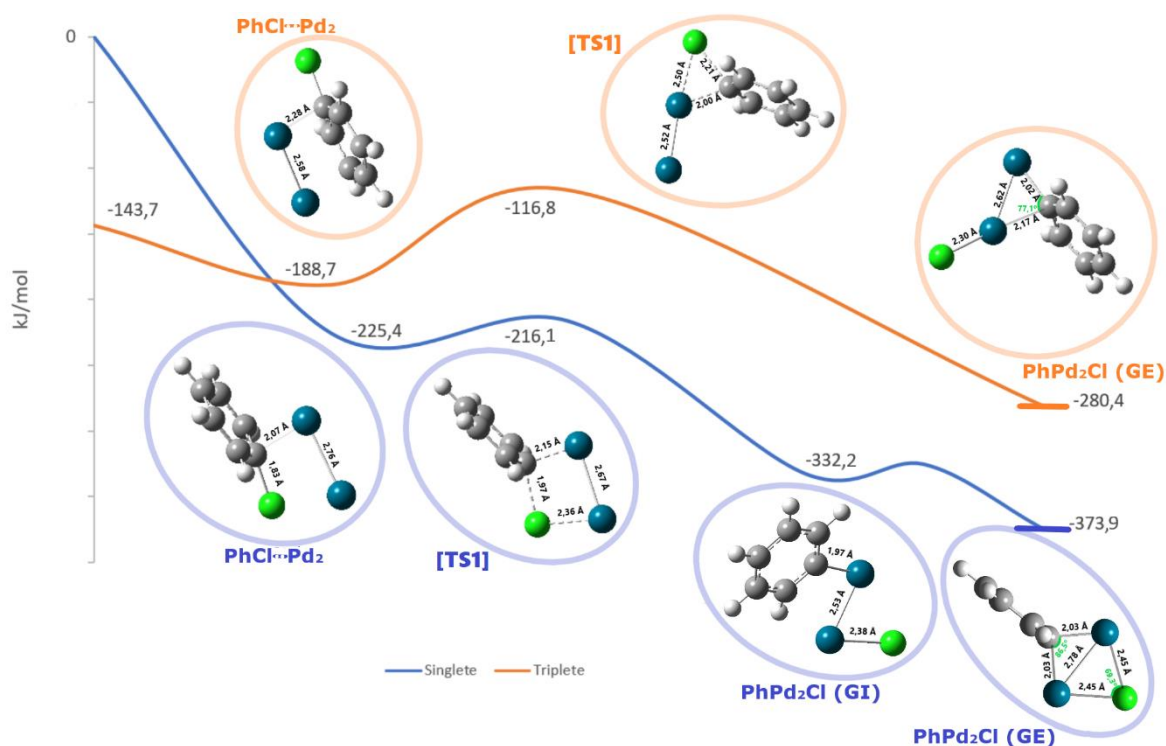


Figura 8. Camino de reacción de la primera etapa para un catalizador dimetálico.

S: En el estado S, el PhCl se aproxima al Pd₂ generando un complejo prerreactivo PhCl...Pd₂ en el que se disponen en paralelo los enlaces C-Cl y Pd-Pd. Esta disposición geométrica facilita la formación de un ET de cuatro centros en el que se rompe el enlace C-Cl haciendo que los fragmentos se unan a cada paladio del clúster diatómico en el producto en su geometría inicial. Curiosamente, en el producto final de la reacción (PhPd₂Cl), los dos ligandos (fenilo y cloro), están dispuestos en el plano transversal del enlace Pd-Pd formando sendos enlaces de tipo "arista".²³ En los compuestos de coordinación, el índice de coordinación de los ligandos puede ser de uno (enlace simple), de dos (arista), de tres (cara) o incluso mayor.²⁴

T: En el caso del T, la aproximación tiene lugar por el anillo aromático, dando lugar a un complejo activado ([TS1]) en el que participan principalmente tres centros (Pd, C, Cl), que es el caso observado con mayor asiduidad. El producto obtenido en esta etapa (PhPd₂Cl) aparece directamente en su geometría más estable, en la que se puede considerar que el cloro se une a un átomo de Pd (2,30 Å), mientras que no queda tan claro como lo hace el fenilo; parece que está unido a una arista, pero las dos distancias Ph-Pd son diferentes, y entonces se produce un fenómeno en el cual el enlace Ph-Pd más corto se sitúa prácticamente en el mismo plano del propio fenilo. Se dice que el fenilo está unido a una arista pero escorado.

Aunque para el clúster Pd₂ está favorecido el estado T sobre el S, a lo largo de la primera etapa se aprecia una preferencia por el estado singlete para todos los mínimos de energía y estados de transición.

La energía de activación está calculada como la diferencia entre la energía del estado de transición ([TS1]) y la del complejo prerreactivo (PhCl...Pd₂) (Anexo II). Por su parte, se considera que la energía global de la etapa está definida como la diferencia energética entre el intermedio PhPd₂Cl (GE) y los reactivos de partida (PhCl y Pd₂), de forma que la reacción será exergónica cuando el intermedio sea más estable que los reactivos, y será endergónica cuando los reactivos sean más estables que el intermedio al que da lugar la etapa.

En el diagrama se puede observar que la reacción en S es tremendamente exergónica (-373,9 kJ/mol), estando así mucho más favorecida que en T (-136,7 kJ/mol). Además, el T dispone de una energía de activación muchísimo más elevada (71,9 kJ/mol) que cuando se trata de un estado S (9,3 kJ/mol), por lo que en condiciones cinéticas sería también este último el estado más favorecido con mucha diferencia. Esta enorme barrera en T podría ser debida al cambio de orientación experimentado por el PhCl en el ET con respecto al que tenía en el prerreactivo PhCl...Pd₂.

La estabilidad relativa de las distintas estructuras en función de la multiplicidad puede racionalizarse de la siguiente forma. Así, dos átomos de paladio (en estado singlete) se unen entre sí mediante un enlace covalente sencillo que deja un electrón desemparejado en cada átomo, formando un dímero Pd₂ triplete. Este clúster diatómico muestra una preferencia por unirse a través de cada átomo a un ligando distinto para formar especies de capa cerrada (singlete).

De esta forma, cabe esperar que el Pd₂ triplete reaccione con clorobenceno para generar el intermedio PhPd₂Cl singlete.

SEGUNDA ETAPA

Tras el análisis del diagrama de reacción de la primera etapa del ciclo catalítico, se procede a mostrar el referente a la segunda etapa, que de nuevo es una adición oxidante en la que se parte de la estructura final de la anterior etapa (PhPd_nCl), y mediante una nueva aproximación de otra molécula de clorobenceno, se obtiene un complejo intermedio de $\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$.

Los gráficos están presentados de manera análoga a los mostrados para la primera etapa, con el mismo “cero”. Sin embargo, en esta etapa ya no se considera al intermedio final del mecanismo ($\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$) como la estructura más estable en valor absoluto de energía de todos los $\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$ optimizados, si no la que disponga los dos fenilos en una posición óptima para su posterior eliminación.

A continuación se muestran las energías (Tabla 4) y el camino de reacción (Figura 9) para la segunda etapa con un catalizador dimetálico.

Tabla 4. Energías libres relativas (kJ/mol) de la segunda etapa para un catalizador de Pd_2 .

Estado	Reactivos aislados	Complejo PR	ET	Producto (GI)	Producto (GE)	EA	EE
S	-373,9	-383,0	-307,0	-342,2	-361,8	76,0	-12,1
T	-280,4	-270,2	-246,9	-299,2	-305,2	23,3	-24,7

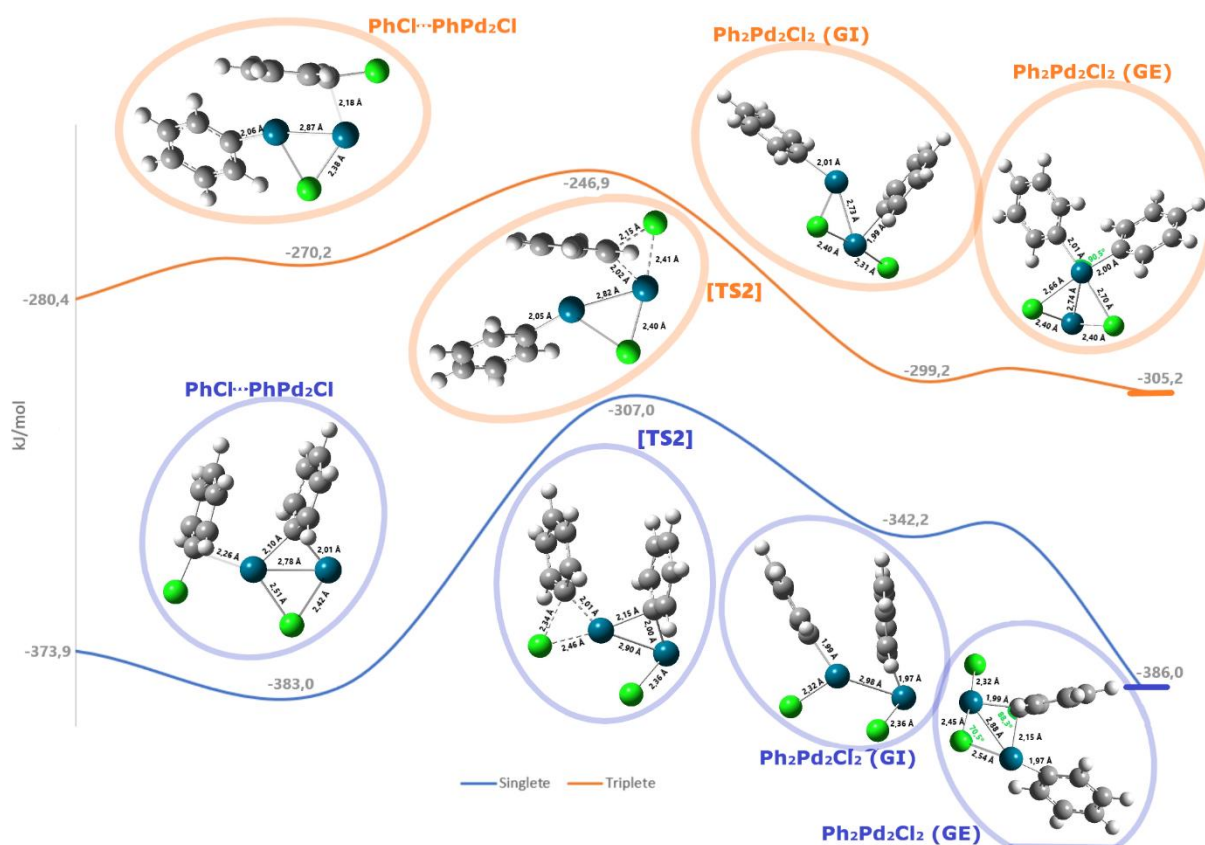


Figura 9. Camino de reacción de la segunda etapa para un catalizador dimetálico.

Las estructuras representadas de $\text{Ph}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ en estado S y T tienen los fenilos próximos entre sí, preparados para la posterior formación de bifenilo. Sin embargo, las estructuras de $\text{Ph}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ más estables son las correspondientes a la figura 10. En S la diferencia de energía entre la estructura más estable y la representada en el diagrama es bastante pequeña (2,97 kJ/mol). En T esta diferencia es mayor (48,85 kJ/mol), probablemente debido a que la estructura del diagrama tiene a los dos Ph unidos al mismo átomo, situación desfavorecida. De hecho, los $\text{Ph}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ más estables disponen a los fenilos en posiciones muy alejadas.

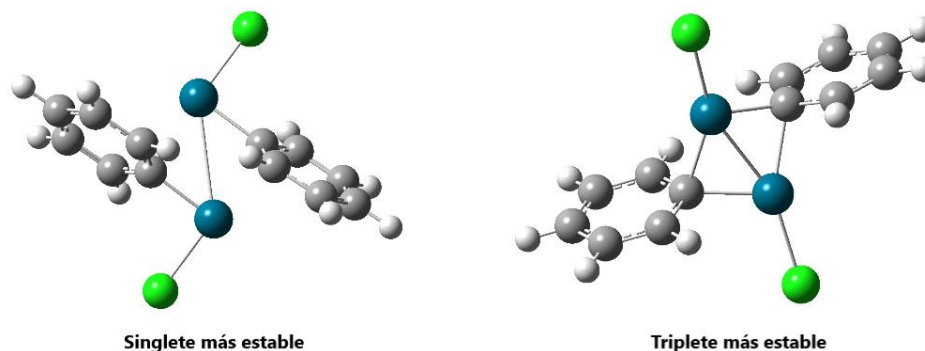


Figura 10. Estructuras más estables de $\text{Ph}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$.

S: En la etapa, la aproximación del PhCl en estado S se realiza perpendicularmente al enlace Pd–Pd. Se logra alcanzar un ET ([TS2]) tras superar una barrera de activación de 76,0 kJ/mol. La estructura $\text{Ph}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ resultante tiene a un Cl (2,32 Å) y a un Ph (1,97 Å) unidos a cada uno de los átomos de Pd, y a los otros dos ligandos unidos a la única arista.

T: En la situación T, se tiene una circunstancia llamativa y es que el estado energético referente a $\text{PhCl}\cdots\text{PhPd}_2\text{Cl}$ (-270,2 kJ/mol) es superior al estado que generan los reactivos por separado (-280,4 kJ/mol). Así, la formación del complejo prerreactivo está favorecida en términos de energía interna debido a las fuerzas de dispersión entre los reactivos, pero desfavorecida en términos de energía libre, ya que la entropía tiende a favorecer la rotura de las interacciones estabilizantes débiles. La energía de activación (23,3 kJ/mol) es más pequeña que en S porque la interacción del Ph con el grupo Pd–Pd durante la aproximación de PhCl es mayor. En la estructura del compuesto $\text{Ph}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$, ambos Ph quedan unidos al mismo Pd (2,00 Å y 2,01 Å) y ambos Cl a la arista. La etapa es mucho más favorable para T (-24,7 kJ/mol) que para S (-12,1 kJ/mol).

Tercera etapa: La reacción propiamente dicha finaliza con la liberación de una molécula de bifenilo, que abandona el clúster en lo que se conoce como una eliminación reductora. La estructura resultante es la correspondiente a una molécula de Pd_nCl_2 . Si bien es cierto que no se han analizado los estados de transición, ni el complejo prerreactivo ni el producto en su geometría inicial de esta etapa, se puede discutir la energía de la misma. Esta ha sido calculada como la diferencia energética entre los productos (PhPh y Pd_nCl_2) y la especie que da comienzo a la etapa ($\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$).

Tabla 5. Energías libres relativas (kJ/mol) de la tercera etapa para un catalizador de Pd_2 .

Estado	Reactivo aislado	Productos (GE)	EE
S	-386,0	-397,8	-11,8
T	-305,2	-447,8	-142,6

En este caso (Tabla 5) la tercera etapa del mecanismo es mucho más favorable en T (-142,6 kJ/mol) que en S (-11,8 kJ/mol).

4.2.2. Clúster trimetálico

PRIMERA ETAPA

Las energías (Tabla 6) y el camino de reacción (Figura 11) son los siguientes:

Tabla 6. Energías libres relativas (kJ/mol) de la primera etapa para un catalizador de Pd₃.

Estado	Reactivos aislados	Complejo PR	ET	Producto (GI)	Producto (GE)	EA	EE
S	0	-106,6	-62,8	-150,7	-180,5	43,8	-180,5
T	-14,6	-79,8	-33,2	-143,0	-148,1	46,6	-133,5

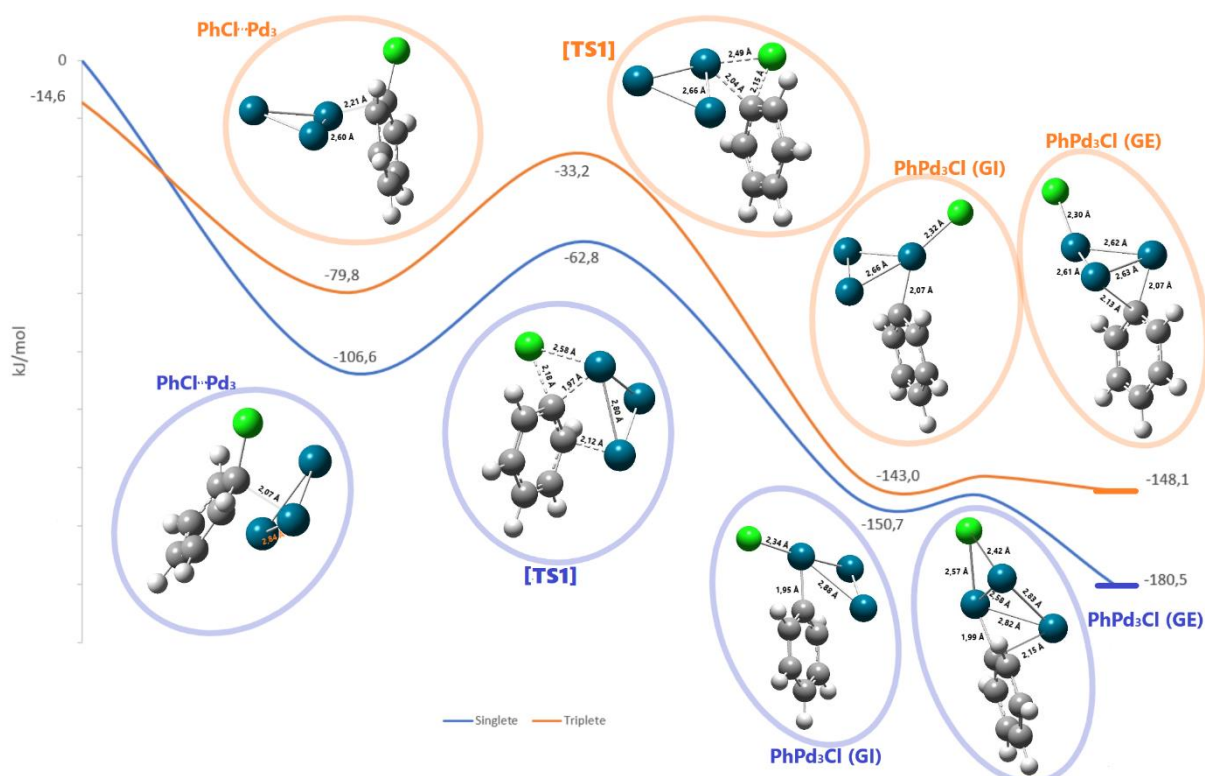


Figura 11. Camino de reacción de la primera etapa para un catalizador trimetálico.

S: En el complejo prerreactivo, el clorobenceno está orientado paralelo a la superficie triangular que forman los tres paladios del clúster y da lugar a un estado de transición ([TS1]) en el que además de la participación de tres centros atómicos, existe una interacción de otro de los paladios con otro de los carbonos del fenilo (2,12 Å), lo cual estabiliza el ET. La estructura más estable correspondiente a PhPd₃Cl está formada por ambos ligandos unidos a aristas contiguas, pero el Ph sufre el mismo fenómeno que el del T dimetálico en esta misma etapa: se encuentra escorado hacia uno de los dos Pd.

T: En estado T, en cambio, la aproximación es perpendicular al plano del catalizador y el complejo PhPd₃Cl tiene al Cl unido a un único átomo de Pd (2,30 Å) y al Ar situado en el centro de la arista. Energéticamente se puede considerar a la reacción en estado T (-133,5 kJ/mol) como menos exergónica que en S (-180,5 kJ/mol). La energía de activación más pequeña es la correspondiente al camino S (43,8 kJ/mol) pero sin apenas diferencia con respecto a la propia para T (46,6 kJ/mol).

Tal como ocurre con la reactividad del Pd₂, el clúster trimetálico muestra una preferencia por el estado T, aunque para todas las estructuras de la primera etapa está favorecido el estado S.

SEGUNDA ETAPA

Las energías (Tabla 7) y el camino de reacción (Figura 12) son los siguientes:

Tabla 7. Energías libres relativas (kJ/mol) de la segunda etapa para un catalizador de Pd₃.

Estado	Reactivos aislados	Complejo PR	ET	Producto (GI)	Producto (GE)	EA	EE
S	-180,5	-246,9	-204,7	-269,9	-302,1	42,3	-121,6
T	-148,1	-269,9	-212,3	-242,1	-266,7	57,6	-118,6

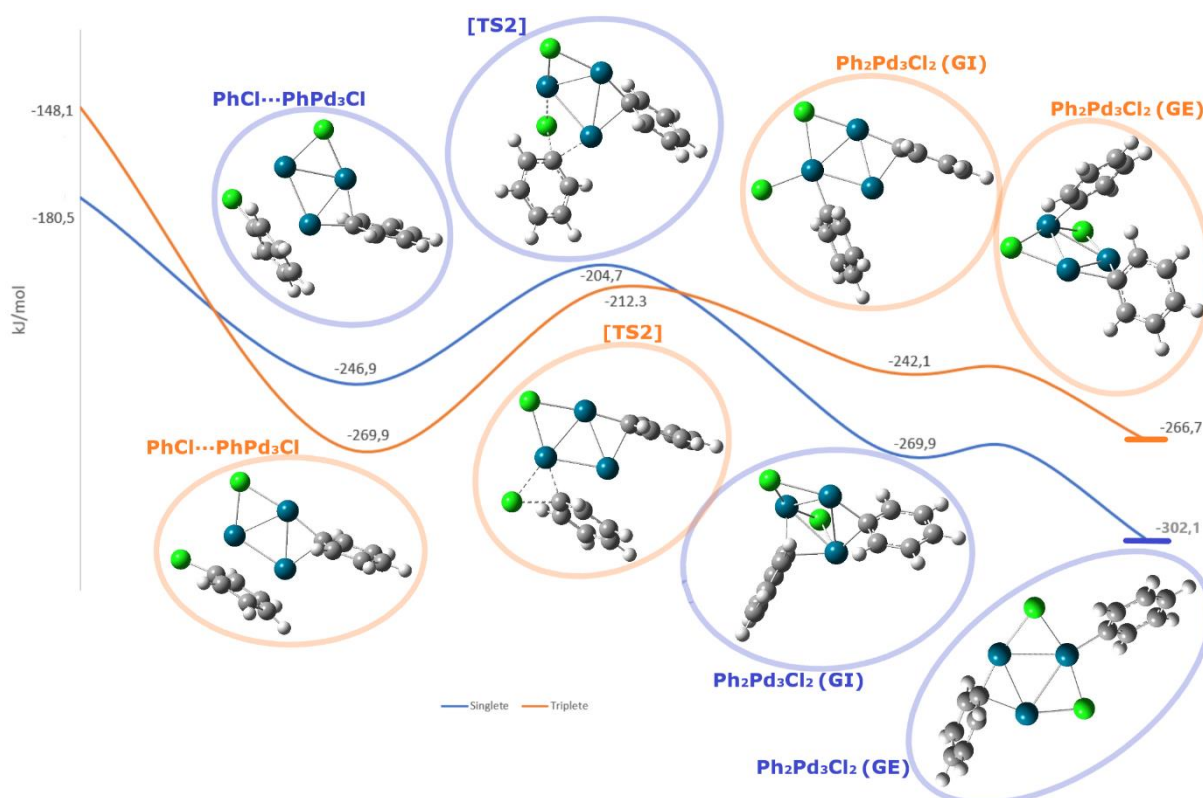


Figura 12. Camino de reacción de la segunda etapa para un catalizador trimetálico.

S: En el complejo prerreactivo, el clorobenceno se aproxima de forma perpendicular al clúster metálico. El [TS2] está formado por un intermedio de cuatro centros, y da lugar al producto Ph₂Pd₃Cl₂ (GE), cuya geometría no es la que dispone a los fenilos favorablemente para su posterior eliminación, pero es la más similar a la de su precursor (GI).

T: El clorobenceno se aproxima nuevamente de forma perpendicular al clúster metálico en el complejo prerreactivo. El ET [TS2] es de tres centros, y presenta una baja energía de activación (57,6 kJ/mol).

En este caso, las estructuras GE del diagrama son además los isómeros de Ph₂Pd₃Cl₂ más estables.

A lo largo del camino de reacción para la segunda etapa, se encuentran energías próximas para las estructuras singlete y triplete equivalentes, lo que permite predecir la aparición experimental de cruzamientos intersistema.

Tercera etapa: Está de nuevo más favorecida en T (-37,3 kJ/mol) que en S (8,9 kJ/mol), tal y como se puede observar en la tabla 8.

Tabla 8. Energías libres relativas (kJ/mol) de la tercera etapa para un catalizador de Pd₃.

Estado	Reactivo aislado	Productos (GE)	EE
S	-302,1	-293,2	8,9
T	-266,7	-304,0	-37,3

4.2.3. Clúster tetrametálico

PRIMERA ETAPA

Las energías (Tabla 9) y el camino de reacción (Figura 13) son los siguientes:

Tabla 9. Energías libres relativas (kJ/mol) de la primera etapa para un catalizador de Pd₄.

Estado	Reactivos aislados	Complejo PR	ET	Producto (GI)	Producto (GE)	EA	EE
S	0	-20,0	10,0	-138,3	-169,0	30,0	-169,0
T	-53,4	-86,0	-13,8	-168,6	-168,6	72,2	-115,2

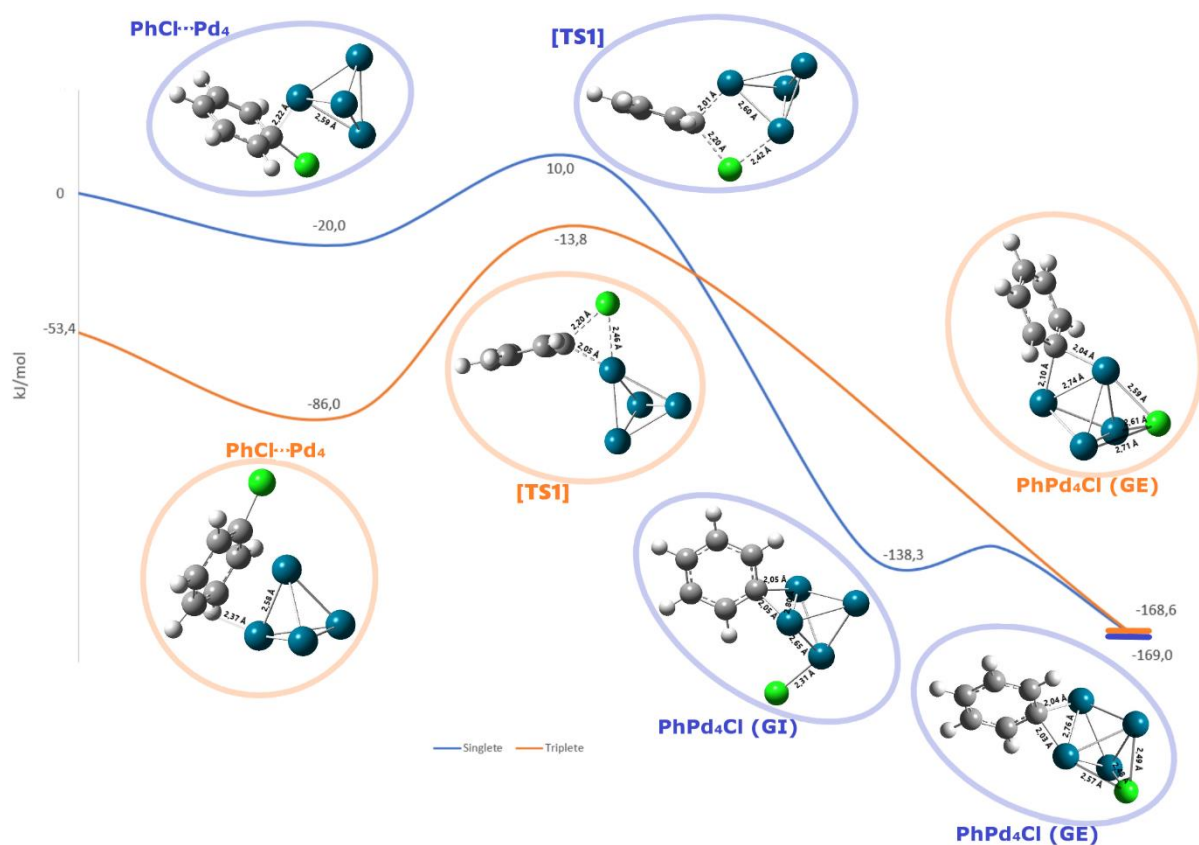


Figura 13. Camino de reacción de la primera etapa para un catalizador tetrametálico.

S: En el complejo prerreactivo, los reactivos están dispuestos con los enlaces C–Cl y Pd–Pd paralelos, facilitando la formación de un estado de transición de cuatro centros, igual que sucedía con el catalizador dimetálico. Finalmente se llega a PhPd_4Cl , cuya geometría más estable presenta al Ph unido a una arista y al Cl unido a una de las dos caras (equivalentes) menos impedidas.

T: En el complejo prerreactivo, el clorobenceno está dispuesto paralelo a una arista del clúster, facilitando la formación de un ET de tres centros ([TS1]), que es curiosamente lo mismo que sucedía también con el catalizador dimetálico. Además, tampoco se ha determinado una estructura referente al producto en su geometría inicial. El PhPd_4Cl al que se llega en la etapa tiene la misma geometría apreciable que su homólogo para S. La etapa más favorable es la correspondiente al estado S (-169,0 kJ/mol) en condiciones termodinámicas, con 53,8 kJ/mol de diferencia con respecto a la del estado T. Además, en esta situación también es más favorable el estado S en condiciones cinéticas debido a la menor energía de activación (30,00 kJ/mol) con respecto a la de T (72,2 kJ/mol) de nuevo explicada por el gran cambio de orientación necesario para pasar de $\text{PhCl}\cdots\text{Pd}_4$ a [TS1] en T, y sobre todo a la menor superficie de interacción entre los reactivos, que es un fenómeno que ya ha sido observado en otros análisis de este trabajo. Así pues, se observan comportamientos similares entre la primera etapa con un clúster dimetálico y la propia con un clúster tetrametálico.

En general, el estado T está favorecido sobre el S para todas las estructuras de la reacción, aunque no se ha determinado ninguna geometría inicial para PhPd_4Cl en T. No obstante, existe una barrera de activación apreciable para la inserción del clúster en el enlace C–Cl.

SEGUNDA ETAPA

Las energías (Tabla 10) y el camino de reacción (Figura 14) son los siguientes:

Tabla 10. Energías libres relativas (kJ/mol) de la segunda etapa para un catalizador de Pd_4 .

Estado	Reactivos aislados	Complejo PR	ET	Producto (GI)	Producto (GE)	EA	EE
S	-169,0	-271,7	-144,4	-207,2	-325,9	127,3	-156,9
T	-168,6	-236,7	-181,2	-295,4	-331,0	55,5	-163,7

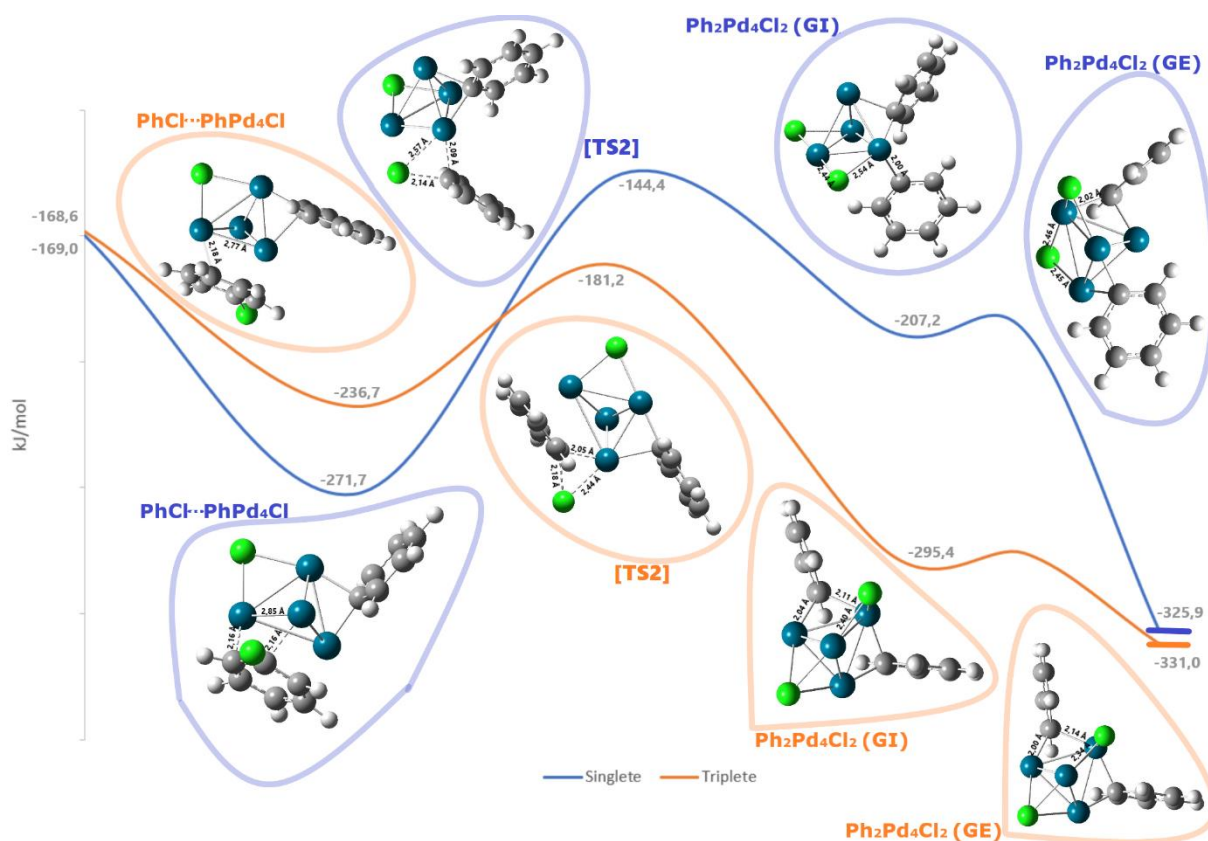


Figura 14. Camino de reacción de la segunda etapa para un catalizador tetrametálico.

Curiosamente, el complejo prerreactivo resulta favorecido en estado S, mientras que el resto de estructuras prefieren el estado T.

S: La segunda etapa para S está bastante favorecida (-156,9 kJ/mol) pero posee una energía de activación elevadísima (127,3 kJ/mol) producto de la desestabilización de la estructura de [TS2] a consecuencia de la poca interacción del fenilo con la superficie del catalizador.

T: La superficie de interacción Ph-catalizador es mayor en [TS2] y por tanto la barrera de activación no es tan elevada (55,5 kJ/mol). La etapa en este caso está también muy favorecida (-163,7 kJ/mol). Así pues, el comportamiento energético y geométrico de la segunda etapa también tiene similitudes con el que emplea un catalizador dimetálico.

En este caso, las estructuras de $\text{Ph}_2\text{Pd}_4\text{Cl}_2$ del diagrama también son las más estables de todos los isómeros optimizados, tanto para T como para S.

Tercera etapa: En este caso es endergónica para ambas multiplicidades (Tabla 11), a diferencia de lo que sucedía en catalizadores más pequeños.

Tabla 11. Energías libres relativas (kJ/mol) de la tercera etapa para un catalizador de Pd_4 .

Estado	Reactivo aislado	Productos (GE)	EE
S	-325,9	-262,4	63,5
T	-331,0	-284,4	46,6

Lo es más para S (63,5 kJ/mol) que para T (46,6 kJ/mol).

4.2.4. Clúster hexametálico

PRIMERA ETAPA

Las energías (Tabla 12) y el camino de reacción (Figura 15) son los siguientes:

Tabla 12. Energías libres relativas (kJ/mol) de la primera etapa para un catalizador de Pd₆.

Estado	Reactivos aislados	Complejo PR	ET	Producto (GI)	Producto (GE)	EA	EE
S	0	-31,3	-26,9	-69,1	-126,1	4,4	-126,1
T	-14,1	-82,2	-75,9	-88,0	-140,1	6,3	-126,0

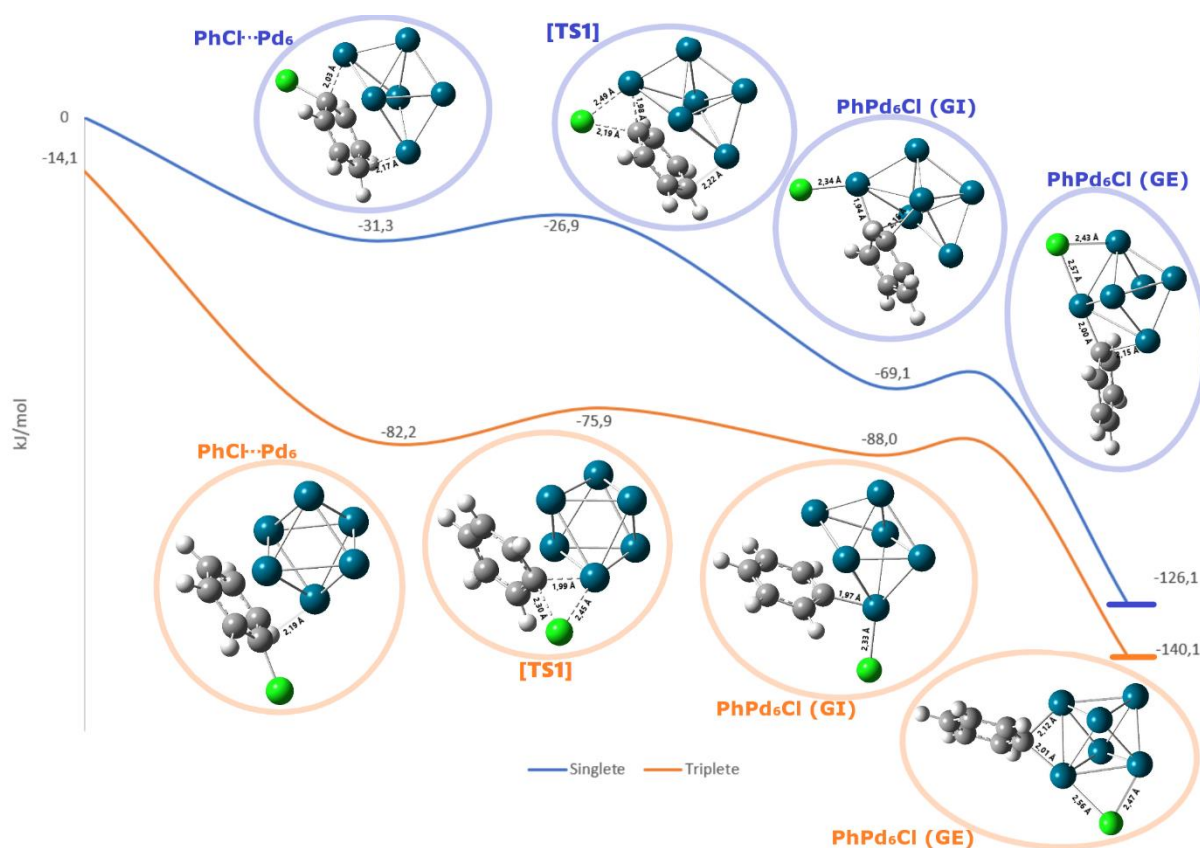


Figura 15. Camino de reacción de la primera etapa para un catalizador hexametálico.

S: Lo primero que llama la atención, es la deformación a la que se ve sometido un clúster octaédrico. En S, dicha deformación tiene lugar desde el principio del camino, ya en el complejo PhCl...Pd₆, lo que hace que se produzcan interacciones adicionales Ph-catalizador durante la aproximación de PhCl. La geometría final de PhPd₆Cl dispone a los dos ligandos en las aristas contiguas del octaedro que forman un ángulo de 90° entre sí.²⁵ La etapa resulta ser exérgica (-126,1 kJ/mol) y con una energía de activación muy pequeña (4,4 kJ/mol).

T: Aquí la deformación del octaedro solo se produce cuando tiene lugar la formación del intermedio PhPd₆Cl. La estructura de PhPd₆Cl es similar a la de S, pero con el octaedro menos deformado y el fenilo menos escorado. El camino en T está igual de favorecido (-126,0 kJ/mol) que el de S y tiene una energía de activación (6,3 kJ/mol) algo mayor a la de S, probablemente debido a que en su [TS1] el octaedro no está deformado y las interacciones son menores. No obstante, no existe demasiada

diferencia entre energías de activación, probablemente debido a que la superficie del octaedro sin deformar también es grande y permite el acercamiento del fenilo.

Se confirma la tendencia de que para todas las primeras etapas estudiadas, se prefiere una multiplicidad triplete, siendo la diferencia menor conforme aumenta el tamaño del catalizador.

SEGUNDA ETAPA

Las energías (Tabla 13) y el camino de reacción (Figura 16) son los siguientes:

Tabla 13. Energías libres relativas (kJ/mol) de la segunda etapa para un catalizador de Pd₆.

Estado	Reactivos aislados	Complejo PR	ET	Producto (GI)	Producto (GE)	EA	EE
S	-126,1	-158,8	-118,7	-162,3	-289,8	40,1	-163,7
T	-140,1	-211,1	-164,6	-227,7	-293,3	46,5	-153,3

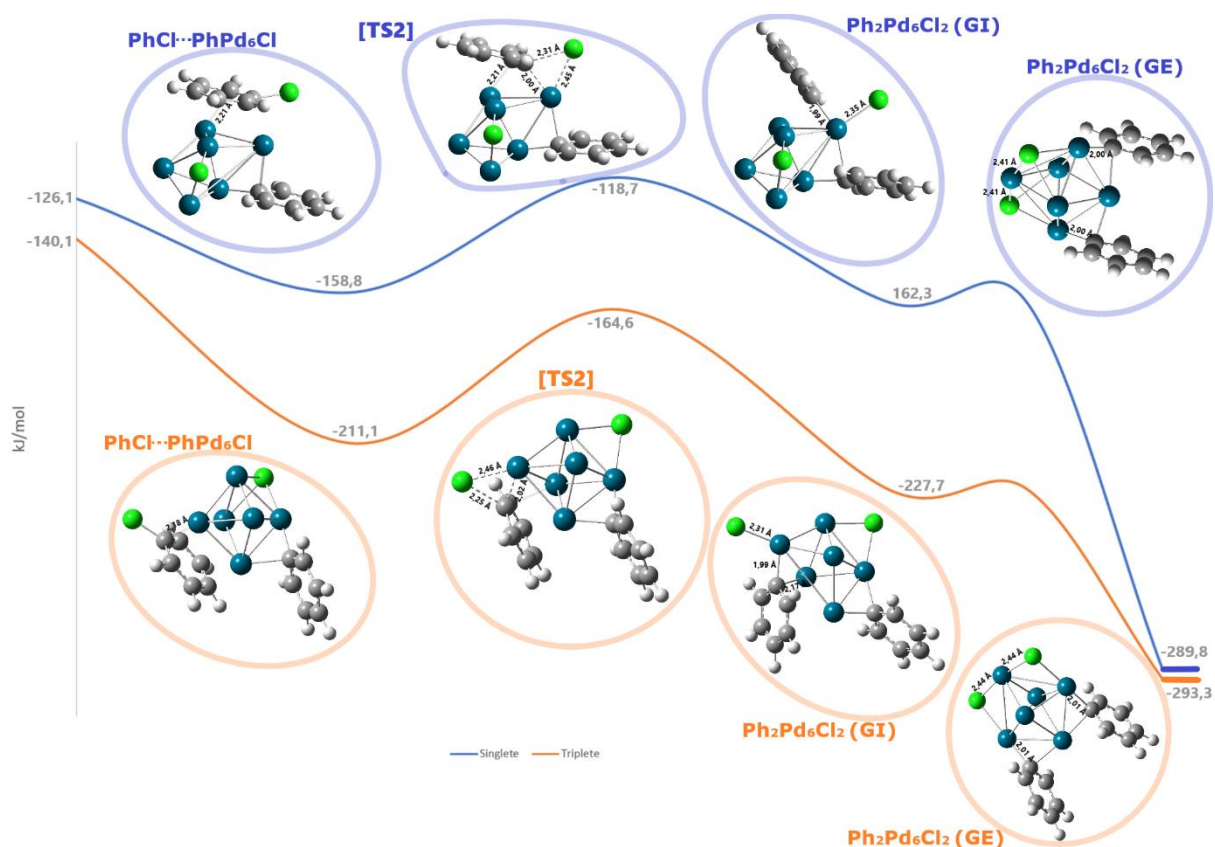


Figura 16. Camino de reacción de la segunda etapa para un catalizador hexametalico.

S: Sucede el mismo fenómeno que en la primera etapa, y es que de nuevo existe una deformación de la estructura regular del octaedro que se comienza a producir en la estructura del complejo prereactivo (PhCl...PhPd₆Cl) y se mantiene durante todo el mecanismo, hasta la formación de Ph₂Pd₆Cl₂. En dicha estructura de Ph₂Pd₆Cl₂, los ligandos se unen a cuatro aristas contiguas que forman entre sí aproximadamente un cuadrado, con los ligandos del mismo tipo situados contiguamente.

T: En T, se produce la deformación al alcanzar el producto ($\text{Ph}_2\text{Pd}_6\text{Cl}_2$) en su geometría inicial, tal y como sucede también en la primera etapa. La estructura de $\text{Ph}_2\text{Pd}_6\text{Cl}_2$ resultante tiene una geometría similar a la propia del S, pero de nuevo mucho menos deformada. Las energías de activación son elevadas (46,5 kJ/mol en T y 40,1 kJ/mol en S), tal y como se viene observando en las segundas etapas de los diferentes clústeres, pero menos que en otras ocasiones debido al mayor tamaño del catalizador y a la deformación octaédrica.

Con este tipo de catalizador, se observa también que las estructuras de $\text{Ph}_2\text{Pd}_6\text{Cl}_2$ representadas son además los isómeros más estables para S y T, de lo cual se concluye que al aumentar el número de paladios que conforman el clúster ya no se prefieren los fenilos en posiciones opuestas sino relativamente contiguas. El impedimento estérico parece ser pues menos determinante cuando aumenta el tamaño del catalizador, aumentando la importancia de los efectos electrónicos.

Tercera etapa: De nuevo vuelve a ser endergónica (Tabla 14): de 57,1 kJ/mol en S y de 90,8 kJ/mol en T, por lo que se aprecia que cuanto mayor es el tamaño del clúster, más desfavorable es esta etapa. Esto concuerda con lo que se ha comentado acerca de que los $\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$ más grandes son más estables si disponen a los fenilos en posiciones cercanas: al ser más estables, la energía requerida para que se produzca la reacción es mayor.

Tabla 14. Energías libres relativas (kJ/mol) de la tercera etapa para un catalizador de Pd_6 .

Estado	Reactivo aislado	Productos (GE)	EE
S	-289,8	-232,7	57,1
T	-293,3	-202,5	90,8

Así pues, de las terceras etapas se puede concluir que son menos favorables que las anteriores etapas, lo cual era de esperar pues los fenilos estabilizaban el clúster. La multiplicidad preferida en esta etapa es la de T, excepto en el Pd_6 .

Si se observan las estructuras de Pd_nCl_2 resultantes (Figura 17), se puede observar como la geometría relativa de los Pd y los Cl no cambia con respecto a la que poseen en el intermedio $\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$. La única diferencia apreciable se encuentra en algunas distancias de enlace, donde la ausencia de ligandos fenilo (gran tamaño) "relaja" la estructura y produce que estas sean menores que en $\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$, sobre todo en los clústeres de menor tamaño.

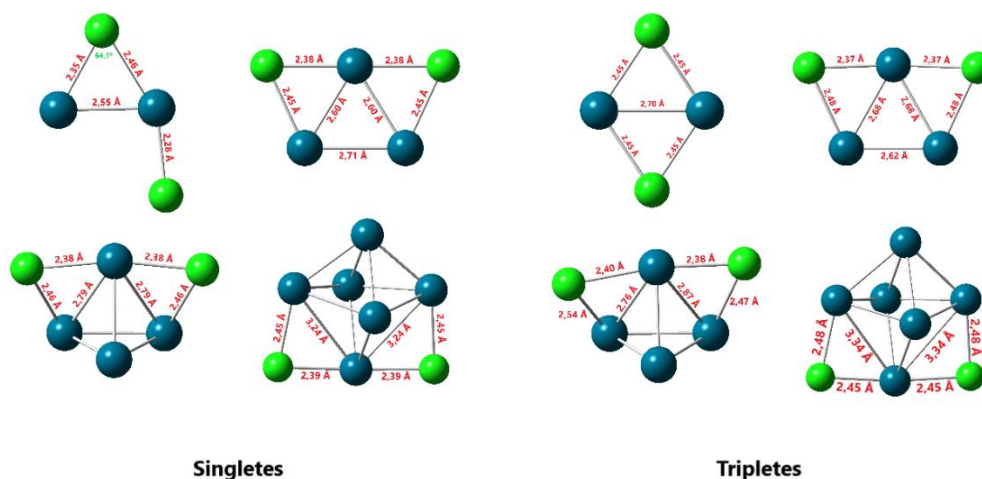


Figura 17. Estructuras moleculares de Pd_nCl_2 .

4.2.5. Estabilidad de estructuras intermedias

Así como se ha discutido la estabilidad de los diferentes clústeres aislados según su multiplicidad, también resulta preciso comparar la de los distintos compuestos intermedios. Es decir, la referente a las estructuras de $PhPd_nCl$, $Ph_2Pd_nCl_2$ y Pd_nCl_2 , cuyos valores están en los anexos:

PhPd_nCl: En el clúster $PhPd_2Cl$, la estructura más estable es la del sistema S (93,4 kJ/mol menos que T), al igual que ocurre con $PhPd_3Cl$ (32,4 kJ/mol menos que T). La dinámica comienza a cambiar cuando se dispone de una estructura $PhPd_4Cl$, caso en el que sigue siendo ligeramente favorable el complejo S, pero la diferencia es ya muy pequeña, de tan solo 1,7 kJ/mol con respecto a T. Finalmente se puede observar como para $PhPd_6Cl$, la situación más favorecida es ya claramente la de un T, con 13,9 kJ/mol de diferencia sobre S. Es evidente pues, una clara tendencia de preferencia por un estado S cuando el número de átomos de Pd es menor, y una por uno T cuando este número es mayor.

Ph₂Pd_nCl₂: Teniendo en cuenta las más estables, no necesariamente las que aparecen en el diagrama, la tendencia cambia un poco con respecto a $PhPd_nCl$, pues en $Ph_2Pd_2Cl_2$ se prefiere un S con mucha diferencia (34,9 kJ/mol), al igual que en $Ph_2Pd_3Cl_2$ (35,4 kJ/mol de diferencia). En cambio, en $Ph_2Pd_4Cl_2$ es más estable un T (por 5,1 kJ/mol), igual que en $Ph_2Pd_6Cl_2$ (por 3,6 kJ/mol).

Pd_nCl₂: En este caso la tendencia cambia completamente. El Pd_2Cl_2 prefiere un T (50,0 kJ/mol de diferencia), el Pd_3Cl_2 también (por 10,7 kJ/mol) y el Pd_4Cl_2 también (por 22,0 kJ/mol). En cambio, ahora es el Pd_6Cl_2 el que “opta” por un S (con 30,2 kJ/mol de diferencia).

4.2.6. Reacción global

A continuación se discute la energía global para cada situación, obtenida como la suma de la energía de cada una de las tres etapas.

Para los singletes, las energías globales de las etapas conjuntamente son las siguientes (Tabla 15):

Tabla 15. Energías libres relativas globales (kJ/mol) para los clústeres con multiplicidad de singlete.

Nº átomos Pd	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Energía global
1	-94,3	21,5	-41,9	-114,7
2	-373,9	-12,1	-11,8	-397,8
3	-180,5	-121,6	8,9	-293,2
4	-169,0	-156,9	63,5	-262,4
6	-126,1	-163,7	57,1	-232,7

Por su parte, estas son las energías globales referentes a los tripletes (Tabla 16):

Tabla 16. Energías libres relativas globales (kJ/mol) para los clústeres con multiplicidad de triplete.

Nº átomos Pd	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Energía global
2	-136,7	-24,7	-142,6	-304,0
3	-133,5	-118,6	-37,3	-289,4
4	-115,2	-163,9	46,6	-233,1
6	-126,0	-153,3	90,8	-188,5

De forma global, todos los mecanismos estudiados están favorecidos termodinámicamente. Aun así, existen diferencias según sus características:

Multiplicidad: La reacción está más favorecida en estado S para todos los tamaños teniendo en cuenta términos termodinámicos, si bien esta diferencia no es demasiado grande, sobre todo para $n = 3$ (3,8 kJ/mol).

Tamaño: También se puede establecer una tendencia teniendo en cuenta el número de paladios: Cuanto menor es el clúster, más viable es la reacción termodinámicamente, para ambas multiplicidades. En el S dimetálico la reacción llega a tener una energía de -397,8 kJ/mol, por lo que es con mucha diferencia la reacción más exergónica, principalmente debido a la primera etapa (-373,9 kJ/mol). Esta norma, en cambio, no se cumple para $n = 1$ (-114,7 kJ/mol (S)), pues siendo aún más pequeño, da lugar al mecanismo menos favorecido del estudio.

Energías de activación: No existe una clara tendencia que relacione el tipo de clúster con la energía de activación. Sí se puede decir que de forma muy general, las barreras energéticas de la segunda etapa tienden a ser mayores que las de la primera. Además, en los catalizadores octaédricos sí se disminuye esta energía, sobre todo en la primera etapa.

5. CONCLUSIONES

- Los valores de energía libre de Gibbs por átomo para cada clúster estudiado reflejan una preferencia por la formación del clúster octaédrico Pd₆.
- Los clústeres muestran una preferencia por el estado triplete, aunque el singlete resulta próximo en energía en algunos casos, mientras que el quintete resulta prohibitivo.
- Los mecanismos de reacción de las tres etapas para el homoacoplamiento del clorobenceno muestran generalmente energías próximas para los estados singlete y triplete de las estructuras estudiadas.
- Para la reacción catalizada por Pd₂, se observa generalmente una preferencia por el estado singlete a lo largo de toda la reacción.

- A medida que aumenta el tamaño del clúster considerado como catalizador, aumenta la estabilidad relativa de todas las estructuras triplete, de forma que para el clúster Pd₆ el estado triplete es el favorecido a lo largo de la reacción.
- Los sistemas en estado singlete y triplete muestran barreras de activación fácilmente accesibles a lo largo del mecanismo de reacción.
- Así pues, el homoacoplamiento de clorobenceno catalizado por clústeres de paladio resulta fácilmente viable, especialmente en presencia de clústeres octaédricos de Pd₆.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Dirección General de Políticas Interiores. El lindano (contaminante orgánico persistente) en la UE.
[http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2016/571398/IPOL_STU\(2016\)571398_ES.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2016/571398/IPOL_STU(2016)571398_ES.pdf) (accessed 2022-05-22)
- (2) Universidad de Zaragoza. Informe sobre la situación de la investigación en materia de remediación de los residuos del lindano en Europa. 2021
- (3) Universidad de Zaragoza. Memoria resumen de las actividades subvencionables financiadas al amparo de la Orden del 8 de abril de 2021 del Consejero del Departamento de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente por la que se resuelve a favor de la Universidad de Zaragoza una subvención nominativa para el apoyo a la investigación de la eliminación de residuos de la fabricación de lindano. 2012
- (4) Vega, M.; Romano, D.; Uotila, E. Lindane (persistent organic pollutant) in the EU [online]. 2016;
[https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2016/571398/IPOL_STU\(2016\)571398_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2016/571398/IPOL_STU(2016)571398_EN.pdf) (accessed 2022-05-23)
- (5) Orloff, H. The Stereoisomerism of Cyclohexane Derivatives. *Chem. Rev.* **1954**, *54* (3), 347–447; DOI: 10.1021/cr60169a001.
- (6) Breivik, K.; Pacyna, J.M.; Münch J. Use of alpha-, beta- and gamma-hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. *Sci. Total Environ.* **1999**, *239*(1-3), 151-63; DOI: 10.1016/s0048-9697(99)00291-0.
- (7) Bescós, A.; Herrerías, C.; Hormigón, Z.; Mayoral, J.A.; Salvatella, L. Theoretical insight on the treatment of β -hexachlorocyclohexane waste through alkaline dehydrochlorination. *Sci. Rep.* **2021**, *11*(1), 8777; DOI: 10.1038/s41598-021-88060-7
- (8) Janiak, T.; Okal, J. Effectiveness and stability of comercial Pd/C catalysts in the hydrodechlorination of meta-substituted chlorobenzenes. *Appl. Catal. B.* **2009**, *92*(3-4), 384-392; DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.08.018
- (9) Valián Larrosa, L. A. Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Zaragoza, en preparación.
- (10) (a) Mukhopadhyay, S.; Rothenberg, G.; Gitis, D.; Sasson, Y. Tandem One-Pot Palladium-Catalyzed Reductive and Oxidative Coupling of Benzene and Chlorobenzene. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (10), 3107–3110. DOI: 10.1021/jo991868e. (b) Mukhopadhyay, S.; Rothenberg, G.; Wiener, H.; Sasson, Y. Palladium-Catalyzed Aryl-Aryl Coupling in Water using Molecular Hydrogen: Kinetics and Process Optimization of a Solid Gas System. *Tetrahedron* **1999**, *55* (51), 14763–14768. DOI: 10.1016/S0040-4020(99)00920-5.
- (11) Sehnal, P.; Taylor, R. J. K.; Fairlamb, I. J. S. Emergence of Palladium(IV) Chemistry in Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (2), 824–889. DOI: 10.1021/cr9003242.
- (12) Gaussian.com : Expanding the limits of computational chemistry. <https://gaussian.com/> (accessed 2022-02-14)
- (13) Jensen, J.H. *Molecular Modeling Basics*; CRC Press: Boca Ratón (EEUU)

- (14) Liu, L.; Corma, A. Evolution of Isolated Atoms and Clusters in Catalysis. *Trends Chem.* **2020**, 2 (4), 383–400. DOI: 10.1016/j.trechm.2020.02.003.
- (15) Futschek, T.; Marsman, M.; Hafner, J. Structural and magnetic isomers of small Pd and Rh clusters: an *ab initio* density functional study. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, 17 (38), 5927–5963; DOI: 10.1088/0953-8984/17/38/001.
- (16) Nakao, T.; Dixon, D. A.; Chen, H. Electronic Structure of Palladium Dimer from Density Functional Theory. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 (49), 12665–12667. DOI: 10.1021/j100151a005.
- (17) Valerio, G.; Toulhoat, H. Local, Gradient-Corrected, and Hybrid Density Functional Calculations on Pd_n Clusters for n = 1–6. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100(26), 10827-10830; DOI:10.1021/jp960356q
- (18) Huber, K.P.; Herzberg, G.; Constants of Diatomic Molecules. In *Molecular Spectra and Molecular Structure*; Huber, K.P., Herzberg, G., Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York 1979; Vol. 4.25; pp 8–689
- (19) Luo, C.; Jhou, C.; Wu, J.; Kumar, T.J.D.; Balakrishnan, N.; Forrey, R.C.; Cheng, H. First principles study of small Palladium cluster growth and isomerization. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, 107(7), 1632-1641; DOI: 10.1002/qua.21315
- (20) Seminario, J.M.; Zacarías, A.G.; Castro, M. Systematic study of the lowest energy states of Pd, Pd₂, and Pd₃. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 61(3), 515-523; DOI: 10.1002/%28SICI%291097-461X%281997%2961%3A3<515%3A%3AAID-QUA19>3.0.CO%3B2-7
- (21) Kumar, V.; Kawazoe, Y. Icosahedral growth, magnetic behavior and adsorbate-induced metal-nonmetal transition in Palladium clusters, *Phys. Rev. B.* **2002**, 66(14), 144413; DOI: 10.1103/PhysRevB.66.144413
- (22) Kalita, B.; Deka, R.C. Stability of small Pd_n (n=1-7) clusters on the basis of structural and electronic properties: A DFT approach. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127(24), 244306; DOI: 10.1063/1.2806993
- (23) Meeprasert, J.; Namuangruk, S.; Boekfa, B.; Dhital, R.N.; Sakurai, H.; Ehara, M. Mechanism of Ullmann Coupling Reaction of Chloroarene on Au/Pd Alloy Nanocluster: A DFT Study. *Organometallics* **2016**, 35, 1192-1201; DOI: 10.1021/acs.organomet.5b01009
- (24) Frescha, B.; Boyenb, H.G.; Remacle, F. Magnetostructural effects in ligand stabilized Pd₁₃ clusters: A density functional theory study. *Nanoscale* **2012**, 14, 4009-4276; DOI: 10.1039/c2nr30581j
- (25) Schimmenti, R.; Cortese, R.; Duca, D.; Mavrikakis, M. Boron Nitride-supported Sub-nanometer Pd₆ Clusters for Formic Acid Decomposition: A DFT Study. *ChemCatChem* **2017**, 9, 1-12; DOI: 10.1002/cctc.201700248

ANEXO I – VALORES ABSOLUTOS ENERGÉTICOS

En este primer anexo, se explica más detalladamente la metodología utilizada, así como las tablas de valores energéticos absolutos, resultado de las optimizaciones.

Del Trabajo de Luis Aarón Valián se han obtenido las energías de las estructuras no paladiadas que participan en el mecanismo (Tabla 17):

Tabla 17. Energías absolutas (Ha) de PhPh y PhCl.

	Energía electrónica	Energía libre de Gibbs
Clorobenceno	-691,80074353	-691,739503
Bifenilo	-463,25715976	-463,109257

Y el primer análisis experimental de este trabajo ha consistido en llevar a cabo la optimización de los clústeres de Pd no coordinados a ningún ligando. Las energías calculadas se representan en la tabla 18:

Tabla 18. Energías absolutas (Ha) de Pd_n por método DFT.

n	Multiplicidad	Configuración	Energía electrónica	Energía libre de Gibbs	Energía libre/n
1	S	R	-126,73712717	-126,753719	-126,753719
2	S	R	-253,45658700	-253,480856	-126,740428
2	S	U	-253,45658700	-253,480856	-126,740428
2	T	U	-253,50983967	-253,535607	-126,767804
2	Q	U	-253,41740597	-253,443763	-126,721882
3	S	R	-380,32471766	-380,355930	-126,78531
3	S	U	-380,32471768	-380,355933	-126,78531
3	T	U	-380,32988552	-380,361488	-126,787163
3	Q	U	-380,23895470	-380,272550	-126,757517
4	S	R	507,16608920	-507,198719	-126,79968
4	S	U	-507,16608920	-507,198719	-126,79968
4	T	U	-507,18403821	-507,219058	-126,804765
4	Q	U	- ^a		
6	S	R	-760,84945973	-760,885282	-126,814214
6	S	U	-760,84945973	-760,885282	-126,814214
6	T	U	-760,85386268	-760,890665	-126,815111
6	Q	U	-760,81714605	-760,858035	-126,809673
8	S	R	-1014,22681468	-1014,270243	-126,78378
8	S	U	-1014,22425884	-1014,270243	-126,78378
8	T	U	-1014,45440495	-1014,489297	-126,811162
8	Q	U	-1014,24907770	-1014,292579	-126,786572

^a No se alcanzó la convergencia de la energía.

El segundo análisis se ha basado en la optimización de la estructura de los mismos clústeres de paladio que en el caso anterior, pero ahora coordinados a un grupo fenilo y a un cloro como resultado de la adición oxidativa del clorobenceno.

Las energías calculadas se representan en la tabla 19:

Tabla 19. Energías absolutas (Ha) de PhPd_nCl por método DFT.

n	Multiplicidad	Configuración	Energía electrónica	Energía libre de Gibbs
1	S	R	-818,58389029	-818,529135
2	S	R	-945,41421332	-945,362760
2	S	U	-945,41421332	-945,362760
2	T	U	-945,37610018	-945,327172
2	Q	U	-945,27924424	-945,231549
3	S	R	-1072,21268723	-1072,164195
3	S	U	-1072,21268723	-1072,164195
3	T	U	-1072,19734661	-1072,151854
3	Q	U	-1072,15429800	-1072,108904
4	S	R	-1199,04597003	-1199,002573
4	S	U	-1199,04597003	-1199,002573
4	T	U	-1199,04470596	-1199,001920
4	Q	U	-1198,99450592	-1198,951607
6	S	R	-1452,71390531	-1452,672829
6	S	U	-1452,71390531	-1452,672829
6	T	U	-1452,71887314	-1452,678134
6	Q	U	-1452,69948251	-1452,658353

Aquí es cuando el clúster de ocho átomos de paladio no mantiene la geometría cúbica, por lo que llegados a este punto se prescinde de su estudio, ya que la estructura obtenida resulta difícil de analizar.

En el caso de estructuras químicas con multiplicidad singlete, los cálculos muestran idénticos valores de energía, independientemente del tipo de configuración considerada (restringida o no restringida).

El siguiente procedimiento ha consistido en obtener los estados de transición de la etapa que da lugar al intermedio PhPd_nCl . Las energías obtenidas se representan en la tabla 20:

Tabla 20. Energías absolutas (Ha) de $[\text{TS1}]$ por método DFT.

n	Multiplicidad	Funcional	Energía electrónica	Energía libre de Gibbs
1	S	R	-818,56177932	-818,505944
2	S	R	-945,35417703	-945,302658
2	S	U	-945,35417703	-945,302658
2	T	U	-945,31466610	-945,264859
2	Q	U	-945,27890107	-945,230698
3	S	R	-1072,16781067	-1072,119362
3	S	U	-1072,16781067	-1072,119362
3	T	U	-1072,15524210	-1072,108063
3	Q	U	-1072,13635306	-1072,089100
4	S	R	-1198,97956424	-1198,934395
4	S	U	-1198,97956424	-1198,934395
4	T	U	-1198,98697800	-1198,943485
4	Q	U	-1198,93399007	-1198,888341

6	S	R	-1452,67629220	-1452,635020
6	S	U	-1452,67629220	-1452,635020
6	T	U	-1452,69439459	-1452,653680
6	Q	U	-1452,64627623	-1452,605884

Llegados a esta situación se ha considerado acertado tomar algunas decisiones:

-Se decide prescindir del estudio de singletes no restringidos, puesto que el resultado sigue siendo continuamente idéntico al restringido, tanto energéticamente como geoméricamente.

-Se decide prescindir del estudio de quintetes, puesto que de nuevo se puede observar como ninguno de ellos se encuentra en la situación más favorable energéticamente.

Tras esto, se han realizado los caminos de reacción con sus correspondientes mínimos de energía referentes al complejo prerreactivo ($\text{PhCl}\cdots\text{Pd}_n$) y al producto en su geometría inicial (PhPd_nCl), mostrados en la tabla 21:

Tabla 21. Energías absolutas (Ha) de $\text{PhCl}\cdots\text{Pd}_n$ y PhPd_nCl por método DFT.

n	Multiplicidad	Configuración	Estructura	Energía electrónica	Energía libre de Gibbs
1	S	R	PR	-818,57778688	-818,521295
2	S	R	PR	-945,35847056	-945,306208
2	S	R	GI	-945,39794827	-945,346884
2	T	U	PR	-945,34227468	-945,292236
2	T	U	GI	-945,37610024	-945,327170
3	S	R	PR	-1072,18440520	-1072,136051
3	S	R	GI	-1072,20103803	-1072,152829
3	T	U	PR	-1072,17405672	-1072,125827
3	T	U	GI	-1072,19579776	-1072,149902
4	S	R	PR	-1198,99222289	-1198,945822
4	S	R	GI	-1199,03669181	-1198,990912
4	T	U	PR	-1199,01605376	-1198,970972
4	T	U	GI	-1199,04464085	-1199,002445
6	S	R	PR	-1452,68018376	-1452,636718
6	S	R	GI	-1452,69027906	-1452,651089
6	T	U	PR	-1452,69628564	-1452,656079
6	T	U	GI	-1452,69725397	-1452,658299

A continuación se ha procedido de forma análoga en los tres siguientes experimentos, pero analizando la siguiente etapa del ciclo catalítico, es decir, la formación del complejo $\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$ a partir del anterior complejo ya optimizado (PhPd_nCl) y otra molécula de clorobenceno.

Por tanto, el primer análisis se lleva a cabo optimizando los complejos intermedios ($\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$). Se debe tener en cuenta que ahora existen muchísimos más posibles isómeros que cuando analizábamos las estructuras de PhPd_nCl , debido a la presencia de dos nuevos ligandos, por lo que cabe la posibilidad de que alguno de estos isómeros no se haya optimizado. De los optimizados, estas son las mínimas energías obtenidas (Tabla 22):

Tabla 22. Energías absolutas (Ha) de $\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$ por método DFT.

n	Multiplicidad	Configuración	Energía electrónica	Energía libre de Gibbs
1	S	R	-1510,39955636	-1510,260458
2	S	R	-1637,24295539	-1637,108001
2	T	U	-1637,22352850	-1637,094717
3	S	R	-1764,08044874	-1763,949995
3	T	U	-1764,06630221	-1763,936518
4	S	R	-1890,93100752	-1890,801820
4	T	U	-1890,93245751	-1890,803760
6	S	R	-2144,59795402	-2144,474668
6	T	U	-2144,59851747	-2144,476024

En algunos casos, la estructura que aparece en los caminos de reacción de la memoria no es la de mínima energía sino la que dispone los fenilos en una posición cercana para su siguiente eliminación. Las energías de estas estructuras se muestran en la tabla 23:

Tabla 23. Energías absolutas (Ha) de $\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$ representadas por método DFT.

n	Multiplicidad	Configuración	Energía electrónica	Energía libre de Gibbs
2	S	R	-1637,24086933	-1637,106872
2	T	U	-1637,20558679	-1637,076110

El siguiente análisis ha sido el de los estados de transición de la segunda etapa.

Así pues, estos son las energías referentes a las estructuras que se han obtenido (Tabla 24):

Tabla 24. Energías absolutas (Ha) de [TS2] por método DFT.

n	Multiplicidad	Configuración	Energía electrónica	Energía libre de Gibbs
1	S	R	-1510,37984164	-1510,243870
2	S	R	-1637,20855414	-1637,076770
2	T	U	-1637,18388852	-1637,053883
3	S	R	-1764,04328837	-1763,912911
3	T	U	-1764,04590305	-1763,915826
4	S	R	-1890,85720633	-1890,732719
4	T	U	-1890,87098213	-1890,746717
6	S	R	-2144,53416874	-2144,409515
6	T	U	-2144,54737238	-2144,426998

Y estas son las energías (Tabla 25) correspondientes al complejo prerreactivo ($\text{PhCl}\cdots\text{PhPd}_n\text{Cl}$) y producto en su geometría inicial ($\text{Ph}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$):

Tabla 25. Energías absolutas (Ha) de $PhCl \cdots PhPd_nCl$ y $Ph_2Pd_nCl_2$ por método DFT.

n	Multiplicidad	Configuración	Estructura	Energía electrónica	Energía libre de Gibbs
1	S	R	PR	-1510,40711014	-1510,270239
2	S	R	PR	-1637,23995488	-1637,105726
2	S	R	GI	-1637,22387800	-1637,090176
2	T	U	PR	-1637,19294882	-1637,062781
2	T	U	GI	-1637,20408037	-1637,073820
3	S	R	PR	-1764,05843132	-1763,928985
3	S	R	GI	-1764,08415400	-1763,954065
3	T	U	PR	-1764,06731763	-1763,937745
3	T	U	GI	-1764,05675102	-1763,927142
4	S	R	PR	-1890,91058068	-1890,781186
4	S	R	GI	-1890,88378763	-1890,756614
4	T	U	PR	-1890,89345409	-1890,767850
4	T	U	GI	-1890,91660523	-1890,790228
6	S	R	PR	-2144,54847274	-2144,424781
6	S	R	GI	-2144,54757508	-2144,426140
6	T	U	PR	-2144,56766050	-2144,444697
6	T	U	GI	-2144,57087445	-2144,451022

Por último, se ha analizado la tercera etapa. No se han analizado ni el complejo prerreactivo ni el producto en su geometría inicial, ni los estados de transición, pero sí los productos finales de la etapa (Pd_nCl_2 y $PhPh$). Estas son las de las estructuras de Pd_nCl_2 (Tabla 26):

Tabla 26. Energías absolutas (Ha) de Pd_nCl_2 por método DFT.

n	Multiplicidad	Configuración	Energía electrónica	Energía libre de Gibbs
1	S	R	-1047,13981847	-1047,167176
2	S	R	-1173,97007426	-1174,002128
2	T	U	-1173,98749691	-1174,021182
3	S	R	-1300,80306982	-1300,837373
3	T	U	-1300,80538152	-1300,841457
4	S	R	-1427,63084682	-1427,668376
4	T	U	-1427,63791007	-1427,676756
6	S	R	-1681,30105536	-1681,343665
6	T	U	-1681,29004612	-1681,332170

ANEXO II: CONCEPTOS

En la representación gráfica del camino de reacción de un ciclo catalítico, lo más común es que se observen reactivos (R), estados de transición (ET), intermedios (I) y productos (P), de un modo similar al representado en la figura 18:

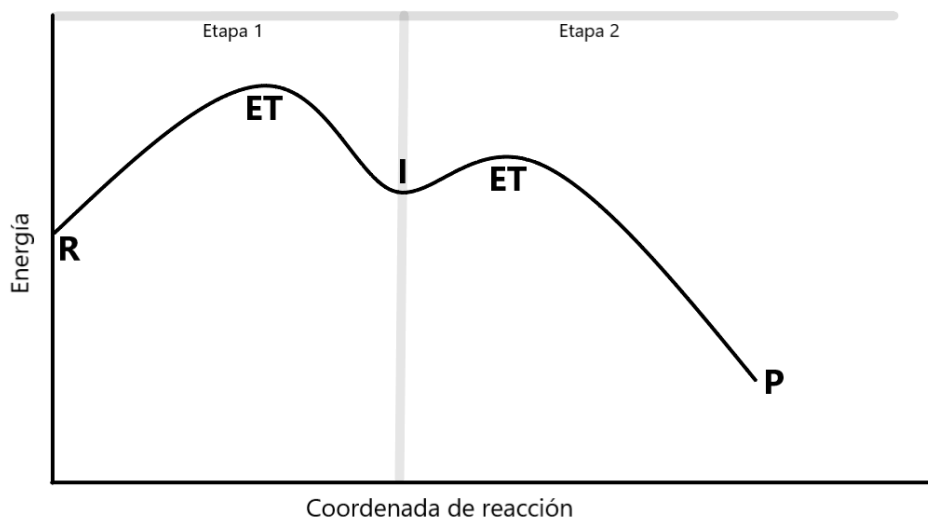


Figura 18. Camino de reacción habitual de una reacción catalítica

Tan solo los mínimos de energía que pueden considerarse como intermedios de la reacción (es decir, en nuestro caso ArPd_nCl y $\text{Ar}_2\text{Pd}_n\text{Cl}_2$) son asociados a especies aislables. El resto de extremos de la función representada se corresponden con estructuras moleculares, pero no con compuestos.

No obstante, el comportamiento de los gráficos obtenidos para cada una de las etapas de los diferentes catalizadores en este estudio es algo diferente (Figura 19).

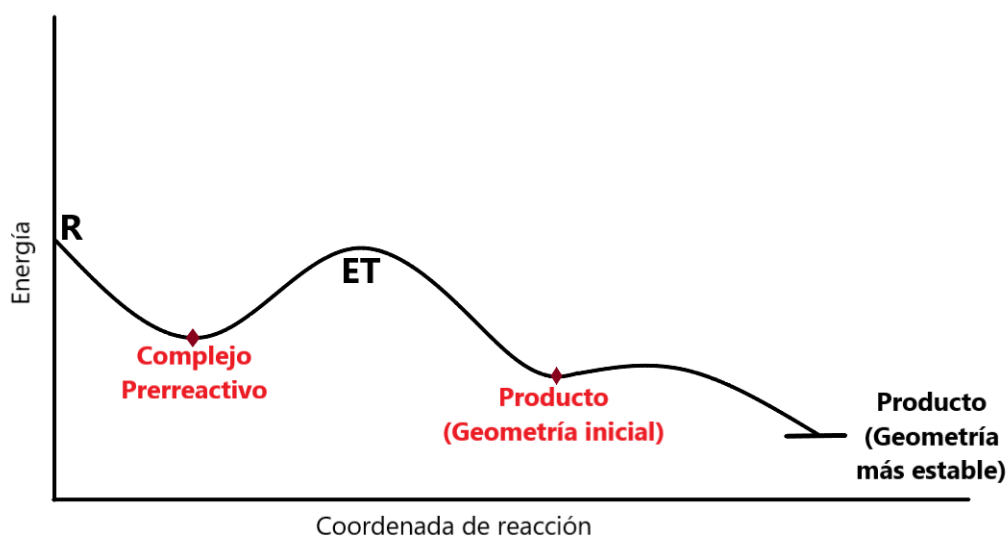


Figura 19. Camino de reacción habitual de una etapa de la reacción del trabajo.

Como se puede observar en la figura 19, existen dos mínimos de energía adicionales que no están asociados a estructuras referentes a intermedios de la reacción. Así, la primera y la segunda etapa corresponden a reacciones elementales de asociación entre clorobenceno y un clúster (Pd_n y PhPd_nCl , respectivamente). De esta forma, el primer mínimo de energía (denominado complejo prerreactivo) corresponde al complejo de van der Waals clorobenceno...clúster. En cambio, el segundo mínimo de energía corresponde al producto de la reacción de asociación en la geometría directamente resultante del estado de transición (con los ligandos Ph y Cl, próximos entre sí), que puede isomerizar a través de otro estado de transición para generar el producto en su geometría más estable (en la que los ligandos suelen estar más alejados entre sí).

Un estado de transición es un máximo de energía a lo largo del camino de reacción. En cambio matemáticamente, corresponde a un punto de ensilladura de primer orden sobre la superficie de energía potencial, de forma que es un máximo para una coordenada interna y un mínimo respecto a todas las demás (Figura 20). En Química Teórica, la naturaleza de un estado de transición se comprueba con un gradiente de (prácticamente) cero, así como una única constante de fuerza negativa (y el resto, positivas).

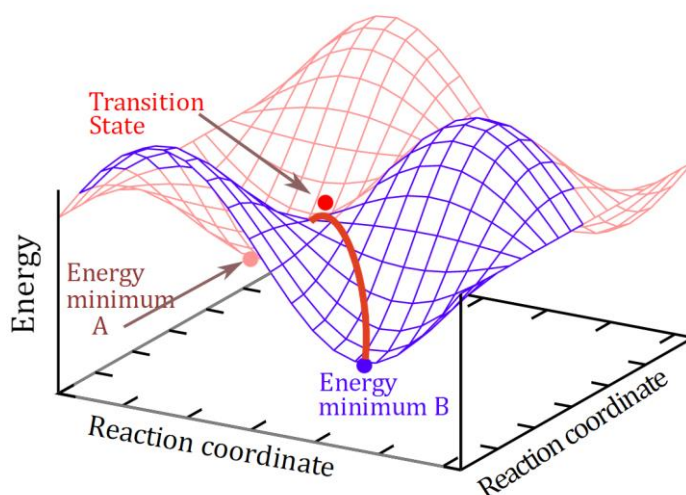


Figura 20. Representación de un estado de transición.

ANEXO III - CÁLCULOS

A continuación se ejemplifica cómo se han calculado los estados energéticos representados en los caminos de reacción para cada una de las estructuras participantes.

En todas las etapas, el estado de referencia está definido por la suma de la energía correspondiente a los tres "reactivos" de partida que participan en las tres etapas cuando el catalizador tiene multiplicidad S , que son los dos PhCl y el clúster desnudo (Pd_n).

Así, en el caso de un clúster dimetálico, como la energía libre de la estructura metálica en estado singlete es de -253,480856 Ha y la del clorobenceno es de -691,739503 Ha:

$$-253,480856 \text{ Ha} + 2 (-691,739503 \text{ Ha}) = -1636,959862 \text{ Ha}$$

Y como los gráficos se completan en unidades de kJ/mol, se hará uso del siguiente factor de conversión:

$$-1636,959862 \text{ Ha} \frac{2625,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{1 \text{ Ha}} = -4297838,118 \text{ kJ/mol}$$

Los valores de la gráfica se representan en formato relativo para facilitar su estudio, luego esos -4297838,118 kJ/mol serán nuestro “cero” y será la cifra a restar en los valores energéticos de las diferentes estructuras del camino mostrado, tanto para el caso del propio singlete como para el triplete.

Por ejemplo para calcular el estado del triplete de PhPd_2Cl (GE), su energía libre en valor absoluto es -945,327172 Ha (Anexo I), y teniendo en cuenta que todavía queda un PhCl por reaccionar:

$$-945,327172 \text{ Ha} + (-691,739503 \text{ Ha}) = -1637,066675 \text{ Ha}$$

$$-1637,066675 \text{ Ha} \frac{2625,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{1 \text{ Ha}} = -4298118,555 \text{ kJ/mol}$$

$$-4298118,555 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-4297838,118 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -280,4372125 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Luego esos -280,4 kJ/mol conforman su estado representado en el diagrama.

Esto se realiza de manera análoga para todas las estructuras y para todos los clústeres de mayor tamaño, utilizando los datos de las energías absolutas que se pueden observar en el anexo I.