

Simulación molecular de la dimerización de metil y dimetil cetena en fase gaseosa

Iván Andrés Porras Duran

Trabajo de Grado para Optar Título de Ingeniero Químico

Director

Giovanni Morales Medina

Doctor en ingeniería química

Universidad Industrial de Santander

Faculta de Ingenierías Físico-químicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

DEDICATORIA

A Dios por darme la oportunidad de estudiar, por escucharme y por ser ese ser incondicional donde siempre encuentro paz y tranquilidad, por darme sabiduría, fortaleza, salud y por supuesto por poner en mi camino aquellas personas que me ayudaron, apoyaron y aportaron significativamente en mi crecimiento profesional y personal.

Al culminar una de las etapas con mayor trascendencia de mi vida, es mi querer el dedicar tan magnánimo triunfo a cada una de las personas que han complementado mi camino, que brindan recuerdos memorables de aquellas vivencias que no se pueden olvidar.

A ti Luis Fernando Duran Niño que desde el cielo me observas, gracias por tus valiosas enseñanzas, por tu amor, por tu sencillez. Este tan solo es el comienzo, así que no dejes de observar.

A Rosa María Niño Jaimes por tu infinito amor, por tu gran apoyo, por cada consejo que aún me brindas y atesoras en mi corazón, por siempre escuchar cada palabra, por permitirme confiar plenamente en ti.

A mi madre por todo el sacrificio, por el aguante y por nunca rendirse, a ti debo el valor de la perseverancia.

A mi padre por el apoyo, por el cambio, por escucharme y aconsejarme, a ti debo el valor de la disciplina.

A mis hermanos Felipe, Camilo, Mariana, Gabriela y Juan por su amor, por las vivencias y por su apoyo, me siento orgulloso de ser su hermano mayor.

A María Alejandra Galvis Vargas por tu belleza como persona, por tu tiempo, por tu apoyo y sobre todo por tu amor, mil gracias, este logro es tanto mío como tuyo.

A aquellos hermanos y amigos que te brinda la vida, Andrés, Helmunth, Sneyberth, Harold, Aldair, Laura, Leidy, Evelyn, Valentina, Mariana, Linda, María Fernanda gracias por los momentos compartidos.

A la Familia Galvis Vargas por abrirme las puertas y acogerme, Doña Isabel por el cariño, Mónica por apoyar cada idea o proyecto que se me ocurre y a los demás por su acompañamiento en estos casi 5 años de conocernos.

Finalmente, a la señora Damaris Mejía por brindarme la oportunidad de instruir por poco tiempo a Sergio Stevan, también por abrirme las puertas de su empresa SUMMEDSAN en un mal momento de mi vida, gracias por el apoyo.

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Giovanni Morales Medina por brindarme la oportunidad de trabajar en esta recta final de mi carrera, por guiarme, por la enorme paciencia que me tuvo, por su pasión por enseñar ya que tuve la dicha de tenerle como profesor.

A María Alejandra Galvis por su enorme apoyo en todo el proceso del proyecto, por compartir su conocimiento, por las largas noches de traspasar intentando una y otra vez hasta lograrlo.

A William por brindarme su ayuda cuando lo necesite.

A la escuela de Ingeniería Química, su personal docente y administrativo, que a lo largo de la vida universitaria colocaron a nuestra disposición toda herramienta y espacio, que me permitieron desarrollar grandes aptitudes y un perfil integral como profesional.

A la comunidad estudiantil de la universidad, muchos de nuestros amigos, colegas y conocidos hacer parte de este grupo. Por este medio comparto mi agradecimiento y sepan que los recuerdo con gran cariño.

A la Universidad Industrial de Santander por abrir sus puertas y ofrecerme la oportunidad de laborar con un gran equipo como lo fue SYSO.

Gracias, muchas gracias...

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Estado del Arte	14
2. Objetivos	16
2.1 Objetivo General	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3. Marco Teórico	17
3.1 Cetenas.....	17
3.2 Teoría Funcional de la Densidad (DFT)	17
3.3 Funcional Híbrido B3LYP	18
3.4 Base STO-3G	18
3.5 Base 6-31G(d,p)	19
3.6 Gamess.....	19
4. Metodología	20
4.1 Elaboración de Estructuras Moleculares	21
4.2 Proposición y Validación de los Estados de Transición	21
4.3 Cálculo de la Coordenada Intrínseca de Reacción	22
5. Resultados.....	22
5.1 Geometría de los Reactivos ..	22
5.1.1 Metilcetena	17
5.1.2 Dimetilcetena	19
5.1.3 Frecuencias	20

5.2 Geometría de los Productos	19
5.3 Estructuras de los Estados de Transición	23
5.4 Coordenada Intrínseca de Reacción	26
5.5 Cálculos Energéticos	27
6. Conclusiones	42
7. Recomendaciones	43
Referencias Bibliográficas	44
Apéndices.....	50

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Comparación de distancias entre diferentes autores para Metilcetena.	18
Tabla 2. Porcentajes de error enlaces Metilcetena.	18
Tabla 3. Comparación de distancias entre diferentes autores para Dimetilcetena.	19
Tabla 4. Porcentajes de error enlaces Dimetilcetena.	20
Tabla 5. Comparación de distancias entre autores para el primer producto	21
Tabla 6. Porcentajes de error primer producto	21
Tabla 7. Comparación de distancias entre autores para el segundo producto..	22
Tabla 8. <i>Porcentajes de error segundo producto.</i>	22
Tabla 9. Cálculos energéticos del mecanismo de reacción de la dimetilcetena..	27
Tabla 10. Delta energético del mecanismo de reacción de la dimetilcetena.	27
Tabla 11. Cálculos energéticos del mecanismo de reacción de la metilcetena.....	28
Tabla 12. Delta energético del mecanismo de reacción de la Metilcetena.	28

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Dimerización de cicloadición [2+2].	8
Figura 2. Esquema general de la metodología de investigación	15
Figura 3. Geometría metilcetena a nivel B3LYP/6-31G (d, p).	18
Figura 4. Geometría dimetilcetena a nivel B3LYP/6-31G(d, p)..	19
Figura 5. Geometría primer producto a nivel B3LYP/6-31G (d, p).	21
Figura 6. Geometría segundo producto a nivel B3LYP/6-31G (d, p).	22
Figura 7. Rutas de reacción.....	23
Figura 8. Esquema estado de transición de metilcetena.	24
Figura 9. Esquema estado de transición de dimetilcetena	25
Figura 10. Curva IRC dimerización de metilcetena.	26
Figura 11. Curva IRC dimerización de dimetilcetena.	26
Figura 12. Esquema energético a partir de la dimetilcetena con 6-31G(d,p).	28
Figura 13. Esquema energético a partir de la metilcetena con 6-31G(d,p).....	29

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Código de optimización para la metilcetena y dimetilcetena	36
Apéndice B. Código de frecuencia para la metilcetena y dimetilcetena	37
Apéndice C. Espectro IR para la metilcetena y dimetilcetena	38
Apéndice D. Resultado de frecuencias para la metilcetena y dimetilcetena	39
Apéndice E. Código de optimización para productos a partir de la dimetilcetena.	40
Apéndice F. Código de frecuencia para productos a partir de la dimetilcetena. ...	41
Apéndice G. Código de optimización para productos a partir de la metilcetena.....	42
Apéndice H. Código de frecuencia para productos a partir de la metilcetena.	43
Apéndice I. Espectro IR para la β -Lactona y Ciclobutanodiona.....	44
Apéndice J. Resultado de frecuencias para la β -Lactona y Ciclobutanodiona ..	45
Apéndice K. Código de optimización para la β -Lactona y ciclobutanodiona a partir de la metilcetena.	46
Apéndice L. Código de frecuencia para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la metilcetena..	47
Apéndice M. Resultado de frecuencias para la Ciclobutanodiona a partir de la metilcetena..	48
Apéndice N. Código de IRC para la β -Lactona a partir de la metilcetena.	49
Apéndice O. Código de IRC para la Ciclobutanodiona a partir de la metilcetena.	50
Apéndice P. Código de optimización para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la dimetilcetena.	51

Apéndice Q. Código de frecuencia para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la dimetilcetena.....	52
Apéndice R. Resultado de frecuencias para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la dimetilcetena	53
Apéndice S. Código de IRC para la β -Lactona a partir de la dimetilcetena.....	54
Apéndice T. Código de IRC para la ciclobutanodiona a partir de la dimetilcetena	55

Resumen

Título: Simulación molecular de la dimerización de metil y dimetil cetena en fase gaseosa

Autor: Iván Andrés Porras Duran

Palabras claves: metilcetena, dimetilcetena, dimerización, cálculos computacionales.

Descripción:

En el presente trabajo de investigación se efectuaron cálculos de estructura electrónica para la obtención de Ciclobutanodiona y β -lactona a partir de metilcetena y dimetilcetena; esta reacción en fase gaseosa es conocida como dimerización de cicloadición [2+2]. Las rutas de reacción fueron propuestas con base en reportes hallados en literatura. Inicialmente se realizaron las estructuras de las cetenas, junto a la optimización y frecuencia en fase gaseosa al nivel B3LYP/6-31G (d, p); esto se llevó a cabo por medio de la interfaz gráfica Gabedit y el software de química cuántica de uso libre Gamess. Según los resultados obtenidos, la geometría predicha para los reactivos (metilcetena y dimetilcetena) y productos (Ciclobutanodiona y β -lactona) concuerdan con los datos obtenidos de la literatura. Los cálculos de energía de activación se realizaron a niveles de teoría B3LYP/STO-3G y B3LYP/6-31G (d, p) arrojando valores muy altos haciendo inviable la dimerización en fase gaseosa. De la misma manera en las rutas para la obtención de Ciclobutanodiona y β -lactona se encontró complejos activados síncronos, característico de una ruta pericíclica. La relación entre los reactivos, los complejos activados y los productos fue verificada por medio del cálculo de la coordenada intrínseca de reacción aplicando el nivel de teoría HF/STO-3G.

*Trabajo de grado

†Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Giovanni Morales Medina, Ingeniero Químico, Ph.D.

Abstract

Title: Molecular simulation of dimerization of methyl and dimethyl ketene in the gas phase.

Author: Iván Andrés Porras Duran.

Keywords: methylketene, dimethylketene, dimerization, computer calculations.

Summary:

In the present research work, electronic structure calculations were carried out to obtain Cyclobutanedione and β -lactone from methylketene and dimethylketene; This gas phase reaction is known as cycloaddition dimerization [2 + 2]. The reaction routes were proposed based on reports found in the literature. Initially, the ketene structures were carried out, together with the optimization and frequency in the gas phase at the B3LYP / 6-31G (d, p) level. This was done using the Gabedit graphical interface and the free-use quantum chemistry software Gamess. According to the results obtained, the predicted geometry for the reagents (methylketene and dimethylketene) and products (Cyclobutanedione and β -lactone) agree with the data obtained from the literature. Activation energy calculations were performed at the B3LYP / STO-3G and B3LYP / 6-31G (d, p) theory levels, yielding very high values, making dimerization in the gas phase unfeasible. In the same way, in the routes for obtaining Cyclobutanedione and β -lactone, synchronous activated complexes were found, characteristic of a pericyclic route. The relationship between the reagents, the activated complexes and the products was verified by calculating the intrinsic coordinate of the reaction by applying the HF/STO-3G theory level.

*Degree work

† Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Giovanni Morales Medina, Chemical Engineer, Ph.D.

Introducción

En las últimas décadas la química computacional ha logrado convertirse en una potente herramienta para los investigadores, permitiendo la racionalización de los resultados extraídos de la experimentación y la obtención de un tipo de información actualmente inasequible por vía experimental. La calidad de los resultados obtenidos por cálculos de la química computacional ha permitido que estas metodologías y teorías se hayan popularizado en diversos campos más allá de la Química y la Biología (Alemán & Muñoz-Guerra, 2003). En química orgánica uno de los compuestos más reconocidos son las cetenas ($R_1R_2C=C=O$), por la variedad de formas en que se pueden preparar, por su alta reactividad química y por su diversa gama de productos útiles derivados de sus reacciones.

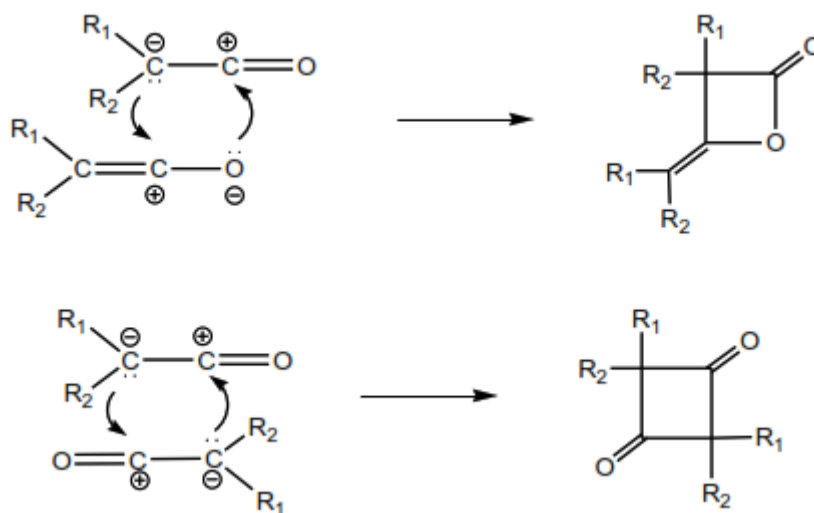
Las cetenas son altamente reactivas (Sumathi & Green, 2002), mucho más que las olefinas simples y es más probable que entren en combinación con los reactivos, a partir de los cuales las cetenas son preparadas o con los solventes utilizados o en la autocondensación para producir dímeros o polímeros (Hanford & Sauer, 2005). Este comportamiento reactivo dificulta la manipulación de las cetenas y su detección experimental (Miller, Abaecherli, & Said, A, 2003) (Tidwell, 2006).

La alta reactividad, sus estructuras y el comportamiento ambivalente de las cetenas permiten la obtención de compuestos insaturados, a través de la interacción entre sus enlaces dobles ($C = C$, $C = O$), dando origen a compuestos por mecanismos de tipo pericíclico o pseudopericíclico (formación o rompimiento de más de un enlace de manera no concertada y asincrónica). Ejemplo de este mecanismo corresponde a la dimerización de la cetena, la cual

puede generar dos clases de productos: β -lactonas y ciclobutanodionas. La Figura 1 ejemplifica la dimerización de las cetenas.

Figura 1.

Reacción de dimerización de cetenas.



Nota. Tomado de *Molecular modeling of ketene dimerization reaction* (p.41), G. Morales, 2009

Actualmente hay un claro déficit de información mecanística para diferentes reacciones de las cetenas, incluida la dimerización, lo cual impide un mejor entendimiento de su reactividad. Dada la falta de información, con las potentes herramientas computacionales y teóricas de modelamiento molecular (MoM), se plantea este trabajo de investigación para responder a la pregunta ¿Cuál mecanismo de reacción, incluyendo sus cambios energéticos, se ajustan en la descripción de la dimerización de la metilcetena y de la dimetilcetena en el vacío?

En el presente trabajo de investigación se dan a conocer los resultados del análisis de estructura electrónica de las rutas de reacción de la dimerización de la metil y dimetilcetena. Para esto, las moléculas de cetena, los intermediarios y los productos de la dimerización fueron construidas y optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p). El procedimiento de la coordenada intrínseca de reacción (IRC: *internal reaction coordinate*) fue aplicado para el cálculo de la

ruta mecanística de reactivos a intermedios y de intermedios a productos, aplicando el nivel HF/STO-3G. Todos los cálculos computacionales fueron ejecutados según los códigos del programa de uso libre GAMESS.

1. Estado del Arte

En 1905 Hermann Staudinger preparó y caracterizó el difenilcetena, preparado por deshalogenación de cloruro de α -clorodifenilacetilo con zinc, pronto esta misma reacción se utilizó para la obtención de otros dímeros como la dimetilcetena y dibenzopentafulvenona (Wilsmore, 1907).

Posteriormente, N. T. M. Wilsmore preparó la etenona $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ por pirolisis de anhídrido acético o acetona usando un alambre de platino caliente. Wilsmore notó en su experimentación que los gases emitidos en el caso del acetato de etilo, la acetona y especialmente del anhídrido acético contenían cetena, la cual se caracterizó por un peculiar olor picante y que podía condensarse en un líquido en un baño de dióxido de carbono sólido y acetona, Wilmore también señaló que el proceso de dimerización fue rápido y exotérmico en fase líquida (Tidwell, 2006). El primer dímero de cetena llamado acetilcetena por Chick y Wilsmore se sintetizó de los productos de dimerización en la destilación, el dímero de cetena se caracterizó por tener la fórmula $\text{CH}_3\text{-CO-CH=CO}$ (Chick, & Wilsmore, 1908). Aunque eran tiempos en donde se veía cerca el logro de la estructura correcta del dímero de cetena (dicetena), no fue así, dicha estructura se tardó casi medio siglo en concretarse. En 1908, Staudinger describió la preparación de la cetena original mediante la deshalogenación de bromuro de bromoacetilo con zinc (Staudinger & Klever, 1908). Staudinger recopiló en 1912 los estudios preliminares y primeros hallazgos de la química de la cetena en una monografía

(Staudinger & Verlag, 1912) y desde entonces, se han llevado a cabo revisiones de la química de la cetena y su alta gama de preparación (Sumathi & Green, 2002). En 1946, Hanford y Sauer (Aleman & Muñoz-Guerra, 2003) proporcionaron una excelente revisión sobre la preparación de cetenas y los dímeros de cetenas. El libro más completo de cetenas fue publicado por Tidwell en 1995, y su más reciente edición en el año 2006. Este libro proporciona un estado del arte de todo lo relacionado con cetenas y dentro de su contenido se encuentra información detallada acerca de la estructura, termodinámica, espectroscopia y propiedades físicas, preparación, tipo de cetenas y reacciones (Tidwell, 2006). En los últimos años la dimerización de cetena se ha estudiado utilizando cálculos de dinámica molecular *ab initio*, donde los cálculos más recientes conducen a la conclusión que el dímero β -lactona es el más estable (Marko, y otros, 1995), con un cambio de energía libre de $-5,5$ kcal/mol, mientras que la formación de 1,3-ciclobutanona tiene un cambio de energía libre de $-4,5$ kcal/mol. En el 2009 se realizó un estudio teórico de modelamiento molecular de la reacción de dimerización de cetenas en solución (tolueno y acetona) realizado por Morales basado en los métodos de los funcionales de densidad electrónica y en el modelo COSMO; donde los resultados arrojaron que la dicetena y 1,3-ciclobutanediona son los únicos productos detectables de la dimerización y la tendencia de la dimerización cambia acorde con la polaridad del solvente (Molares, 2009).

La investigación más reciente de cetena se publicó en 2019, donde se realizó un estudio teórico para el mecanismo de cicloadición [2+2] de cetenas para formar ciclobutanonas usando el nivel de teoría B3LYP-D3 / 6-311 ++ G (d, p), sin considerar el análisis de la dimerización (Mohammad-Salim & Abdallah, 2019).

A pesar de los diferentes trabajos en dimerización y cicloadición de cetenas, la dimerización de la metilcetena y la dimetilcetena no han sido tratadas en los cálculos computacionales; la información sobre la cinética de reacción de dimerización de dimetilcetena

y metilcetena ha sido casi nula. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es determinar el comportamiento cinético de la reacción de dimerización de metil y dimetilcetena implementando el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Analizar por simulación molecular el mecanismo de la dimerización de la metilcetena y de la dimetilcetena en fase gaseosa, a nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), ampliando los aspectos energéticos de estas reacciones.

2.2 Objetivos Específicos

Validar los resultados obtenidos en optimización y frecuencia al nivel B3LYP/6-31G(d,p) con estudios teóricos reportados en la literatura.

Definir las características del mecanismo de reacción de la metilcetena y de la dimetilcetena, según los complejos activados que las definen y los resultados de la aplicación de la coordenada intrínseca de reacción al nivel HF/STO-3G.

Determinar los cambios energéticos en la dimerización de la metilcetena y de la dimetilcetena, definiendo la clase de control de las reacciones que conducen a los respectivos productos.

3. Marco Teórico

3.1 Cetenas

Las cetenas son compuestos versátiles que pertenecen a la familia de los heterocumulenos que exhiben dobles enlaces adyacentes entre sí. En general, se han clasificado como aldocetenos ($\text{RCH}=\text{C}=\text{O}$) y cetocetenos ($\text{RR}'\text{C}=\text{C}=\text{O}$), exhibiendo diferentes propiedades químicas (Ulrich, 1967) (Morales, 2009). Los cálculos teóricos han estado ayudando a comprender las propiedades y la reactividad de diferentes clases de cetenas porque su naturaleza es altamente reactiva, dificultando la experimentación. La reactividad estereoselectiva de las cetenas esta dictada por los orbitales HOMO y LUMO localizados del grupo funcional $>\text{CCO}$, que se encuentran en dos planos diferentes perpendiculares entre sí (Sumathi,2002).

3.2 Teoría de los funcionales de la densidad electrónica (DFT)

Es una teoría desarrollada para calcular las interacciones electrónicas de átomos, moléculas y sistemas extendidos. Esta teoría nació en 1927 y parte de la ecuación de Schrödinger, fue propuesta por Thomas y Fermi; pensando en la energía cinética como función de la densidad usando las expresiones clásicas de interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo (Gázquez, 2016) (Olaya, 2013).

En los años sesenta la teoría fue reformulada gracias a los teoremas de Hohenberg y Kohn, reescribiendo el problema de forma que los parámetros del sistema dependieran de la densidad electrónica, en vez de las posiciones de los electrones. La energía también se reescribe

de esta forma, de modo que ahora depende de la densidad y se convierte en un funcional de energía (Martín, 2004) (Pineda & Rojas, 2015). Finalmente, en 1965, Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar al funcional universal, el sistema se representa con un determinante (Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales) (Fiolhais, Noguera y Marques, 2003), (Mardirossian & Head-Gordon, 2017).

3.3 Funcional híbrido B3LYP

Un funcional híbrido mezcla una porción de la energía de intercambio que se obtiene de la teoría de Hartree-Fock, con el intercambio y correlación obtenidos por otros métodos. La hibridación de GGA y LDA con la teoría de HF mejora los resultados de propiedades como las frecuencias de vibración y las longitudes de enlace (Berrezueta, 2018).

El método DFT, los utiliza bastante, sin embargo, ninguno de los funcionales híbridos es adecuados para todos los sistemas. Se presenta el problema de elegir el funcional correcto. Es por ello que, en la práctica, se suele realizar comparaciones sistemáticas entre los resultados calculados con varias funciones, y las mejores estimaciones teóricas con resultados experimentales. El funcional híbrido B3LYP (tres parámetros de Becke y Lee-YangParr), es adecuado para la mayoría de los sistemas orgánicos, y es bastante rápido. Aunque sus resultados no son buenos para compuestos que contienen metales, ni para moléculas en las que las fuerzas de dispersión son importantes, aunque sí sea muy bueno en la optimización de la geometría de las moléculas (Maroto & Ferrer, 2020).

El funcional híbrido B3LYP se forma a partir de algunas correlaciones, LYP hace referencia a Lee, Yang y Parr que recupera la correlación dinámica de electrones, mientras que B3 se refiere a la correlación de intercambio de 3 parámetros de Becke a_0 , a_1 , a_c , que son

determinados a partir de datos experimentales con el fin de mezclar exactamente la correlación de intercambio de Hartree-Fock, La forma general del funcional es la siguiente:

$$E_{ei}^{B3LYP} = (1 - a_o - a_i)E_i^{LSDA} + a_o E_i^{exacto} + a_i E_i^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad \text{Ec.1}$$

3.4 Base STO-3G

Fue utilizado por Slater en 1930 y son etiquetados como orbitales atómicos de hidrogeno, la base mínima STO consta de un orbital STO para representar cada orbital de la capa interna y un orbital para cada par electrónico en la capa de valencia de cada átomo, para la formación de la base STO 3G se utilizan tres combinaciones lineales de funciones Gaussianas primitivas contraídas; que posee entre 2 y 6 exponentes que dependen del elemento químico a estudiar. Las bases de tipo STO proporcionan representaciones geométricas razonables para los orbitales atómicos con un rápido criterio de convergencia.

3.5 Base 6-31G(d, p)

Los cálculos de estructura electrónica emplean combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar orbitales atómicos. A cada átomo en una molécula se le asigna un conjunto de funciones para aproximar sus orbitales conocido como base atómica. Esta base se forma a partir de orbitales tipo Slater (STO), la serie 6-31G se refiere a funciones de base de valencia desdoblada con funciones tipo gaussiana contraída (CGTF) (Gonzalez, 2013). Esta serie utiliza seis primitivas en la capa interna y tres primitivas junto a una gaussiana difusa en la capa de valencia, al agregar el componente (d, p) se anexan funciones de polarización

gaussianas tipos d (Feller, 2007). Este tipo de bases son útiles ya que cumplen funciones como minimizar energías, calcular estructuras, constantes de fuerza, y frecuencias de las vibraciones armónicas normales (Babkov, Korolevich y Moiseikina, 2011).

3.6 Gamess

Sistema de estructura electrónica molecular y atómica general (GAMESS), es un software de química cuántica molecular que permite realizar una gran variedad de cálculos mecanocuánticos en sistemas moleculares. Fue desarrollado en 1977 por el Grupo de Química Cuántica de la Universidad Estatal de Iowa inicialmente como un proyecto de Recursos Nacionales para Computaciones en Química (Sherwood, Schoeffel y Guest, 2003).

Esta herramienta computacional dispone de numerosos cálculos relativistas incluido el método de Hartree-Fock, la teoría DFT, el enlace de valencia generalizado (GVB) y el campo autoconfigurante multiconfigurativo (MCSCF) (Gordon y Schmidt, 2005).

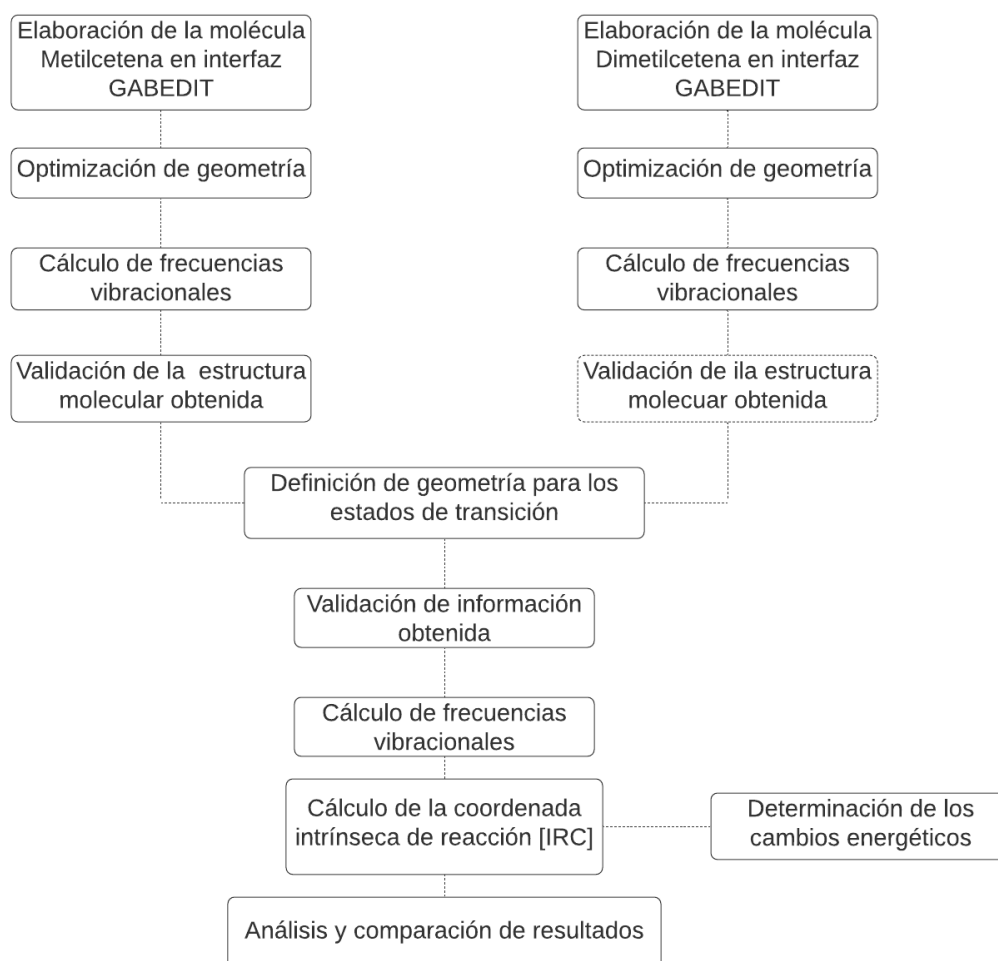
4. Metodología

Los pasos utilizados para el desarrollo de la metodología del presente trabajo de investigación son representados en la Figura 2. Para la realización de los cálculos computacionales se utilizó el programa de uso libre GAMESS (versión 2019-R1-Patch-1-mkl) para Windows, mientras la parte gráfica fue construida y analizada mediante los programas wxMacMolPlt.Ink (versión 7.7) y GABEDIT (versión 2.5.0). Por otra parte, el nivel de teoría usado fue B3LYP/6-31G (d, p) para las geometrías y las frecuencias, mientras que el nivel

HF/STO3G fue aplicado para el cálculo de la IRC; este último nivel fue utilizado para disminuir los requerimientos computacionales para el cálculo de la IRC.

Figura 2.

Esquema general de la metodología de investigación.



4.1 Elaboración de estructuras moleculares

Las estructuras moleculares de la Metil y Dimetilcetena fueron elaboradas a partir de la interfaz gráfica computacional Gabedit, versión 2.5.0; una vez obtenidas las geometrías, se optimizaron en el software de química cuántica GAMESS usando el funcional híbrido

B3LYP/6-31G(d, p); estos resultados se validaron promediando los valores hallados en la literatura, según enlaces implicados.

Los cálculos de frecuencias vibracionales se usan para observar si una molécula es o no estable, ya que estos cálculos están relacionados con valores específicos de la matriz Hessiana se puede decir que si los valores obtenidos son todos positivos me indicaría entonces que las frecuencias son reales y el punto estacionario es un mínimo local; entre tanto que si se obtienen frecuencias negativas (imaginarias), la molécula no es estable y esto indica que hay ruptura y formación de nuevos enlaces, siendo el punto estacionario un estado de transición. Ahora bien, todo esto se puede validar por medio de los espectros IR de cada molécula.

4.2 Proposición y validación de los estados de transición en el vacío

Los complejos activados fueron propuestos con base a los posibles productos de la dimerización, es decir que, de acuerdo al producto a obtener se realizó un acercamiento estructural específico de las moléculas, este acercamiento se efectuó mediante el uso de un átomo inerte (*dummy*), con el cual se fijó una distancia entre los átomos de las dos moléculas a convenir, mientras que se optimizaba las demás coordenadas de la geometría. Obtener las estructuras referentes a los complejos activados se logró por medio del método prueba y error aplicando los cálculos a nivel HF/STO-3G. La validación de las estructuras de los complejos activados fue posible por medio del cálculo de las respectivas frecuencias vibracionales; como se mencionó anteriormente una frecuencia vibracional negativa (imaginaria) confirma el rompimiento y formación de nuevos enlaces, siendo el punto estacionario un estado de transición. Ahora bien, ante la obtención de frecuencias positivas o con diversos valores negativos, los acercamientos fueron redefinidos y recalculados aplicando el método de SAD

POINT que es una optimización de los cálculos dirigidos a un estado de transición. En los Apéndices K-Q se presentan los códigos utilizados para los cálculos de esta actividad.

4.3 Cálculo de la coordenada intrínseca de reacción

La coordenada intrínseca de reacción nos permite observar el perfil de energía asociado a la reacción, siguiendo la trayectoria de mínima energía que conecta los reactivos con los productos a partir del estado de transición o complejos activados. Es posible realizar cálculos para la validación de los reactivos como de los productos; esto se conoce como BACKWARD Y FORWARD respectivamente.

La IRC fue calculada al nivel HF/STO-3G, partiendo del complejo activo a estudiar para la verificación de la ruta de reactivos y productos. En los apéndices N, O, S y T se presentan los códigos empleados en el cálculo de la IRC.

5. Resultados

5.1 Geometría de los reactivos

5.1.1 *Metilcetena*

La geometría para la metilcetena fue calculada al nivel B3LYP/6-31G(d,p); las distancias más relevantes de la metilcetena son presentadas en la Figura 3 y en la Tabla 1. Según, la Figura 3 la distancia entre los enlaces C-C resulta menor que para el caso de los alcanos (Yurkanis, 2007); esto se debe principalmente a la carga negativa en el primer átomo de C del grupo ceteno

(Morales, 2009). Ahora bien, la Tabla 1 presenta una comparación de las distancias entre los átomos (C-C, C=C, C=O y C-H) reportados en la literatura. Según esta tabla, las distancias obtenidas en el presente trabajo coinciden con las reportadas por Scott al nivel QCISD/6-311G(d,p) y por Morales et al. al nivel MP3/6-31G(d,p). Con base en esta comparación es posible deducir que los resultados obtenidos en el presente documento al nivel B3LYP/6-31G(d, p), según códigos de GAMESS, reproducen la geometría de la metilcetena con poca diferencia, según lo presentado en la Tabla 2.

Figura 3.

Geometría Metilcetena a nivel B3LYP/6-31G (d, p).

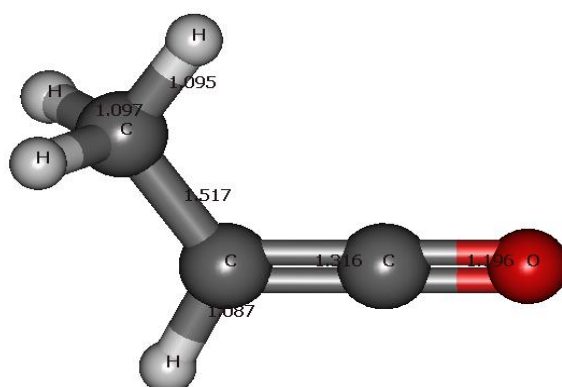


Tabla 1.

Comparación de distancias entre diferentes autores para la metilcetena.

Autores	Enlaces [Å]			
	C = C	C = O	C - H	C - C
Morales et al., MP3 / 6-31G(d,p)	1.3166	1.1681	1.0745	1.5200
Anthony P. Scott, QCISD/6-311G(d,p)	1.3200	1.1680	1.0905	1.5160
Este trabajo, B3LYP/6-31G(d,p)	1.3160	1.1960	[1.0870	1.5170
			1.0970]	

Tabla 2.*Porcentajes de error enlaces metilcetena.*

Autores	Error %			
	C = C	C = O	C - H	C - C
Giovanni Morales, MP3 / 6-31G (d, p)	0.0450	2.3880	[1.1630	0.4930
			2.0930]	
Anthony P. Scott, QCISD/6-311G (d, p)	0.3030	2.3970	[0.3200	0.0650
			0.5960]	

5.1.2 Dimetilcetena.

Respecto a la geometría de la dimetilcetena, el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), de acuerdo a los códigos de GAMESS, reportó longitudes de enlaces similares a la metilcetena (Figura 3), tal como se observa en la Figura 4. No obstante también se realizó una comparación de las distancias entre los átomos y los errores de los mismos con otros autores como se muestra en la Tablas 3 y 4 respectivamente. Debido a los bajos errores (Tabla 4), el nivel de teoría aplicado en el presente trabajo reproduce la geometría de la dimetilcetena.

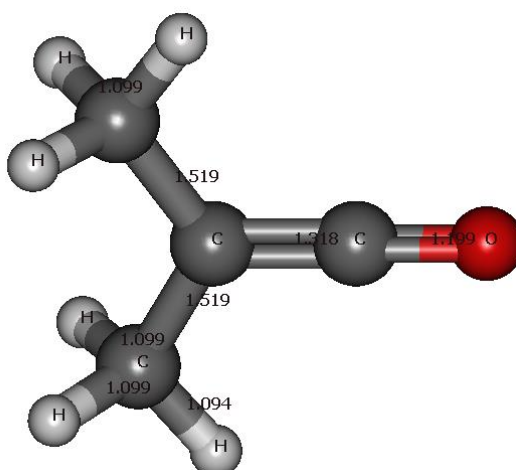
Figura 4.*Geometría dimetilcetena a nivel B3LYP/6-31G(d, p).*

Tabla 3.

Comparación de distancias entre diferentes autores para la dimetilcetena.

Autores	Enlaces [Å]			
	C = C	C = O	C - H	C - C
Anthony P. Scott, QCISD/6-311G(d,p)	1,3150	1,1730	1,0800	1,5050
Leo Radom, MP2/6-31G(d)	1,3220	1,1870	1,0785	1,5090
Este trabajo, B3LYP/6-31G(d,p)	1,3180	1,1990	-	1,5190
			[1,0940 1,0990]	

Tabla 4.

Porcentajes de error enlaces dimetilcetena.

Autores	Error %			
	C = C	C = O	C - H	C - C
Leo Radom, MP2/6-31G(d)	0.302	1.010	-	0.662
			[1.437 1.900]	
Anthony P. Scott, QCISD/6-311G (d,p)	0.228	2.216	-	0.930
			[1.296 1.759]	

5.1.3 Frecuencias.

Las frecuencias vibracionales fueron determinadas al nivel de teoría B3LYP/6-31G (d, p). El Apéndice A y B presenta las frecuencias obtenidas para la metilcetena y la dimetilcetena. Según estas frecuencias, las estructuras obtenidas para estas moléculas corresponden a compuestos estables (frecuencias positivas). Además de esto, el cálculo de las frecuencias reporta los espectros IR para cada reactivo como se muestra en los Apéndices C y D.

5.2 Geometría de los productos

Las estructuras moleculares de los dos posibles productos considerados para la dimerización (2,2,4,4-Tetrametilciclobutano-1,3-diona y 3,3-dimetil-4-propan-2-ilideneoxetan-2-ona), fueron calculada al nivel B3LYP/6-31G(d,p) obteniendo los resultados que se representan en las Figuras 5 y 6. Los resultados de longitudes de enlace fueron cotejados con el trabajo de Schaefer III & Seidit. Las tablas 5-8 muestran la concordancia de resultados entre el presente trabajo y el trabajo de Schaefer III Y Seidit. De otro lado las frecuencias de estos productos de dimerización y sus respectivos espectros IR son presentados en el Apéndice I, J. Según las frecuencias, las estructuras obtenidas para los dímeros considerados representan compuestos estables.

Figura 5.

Geometría primer producto a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

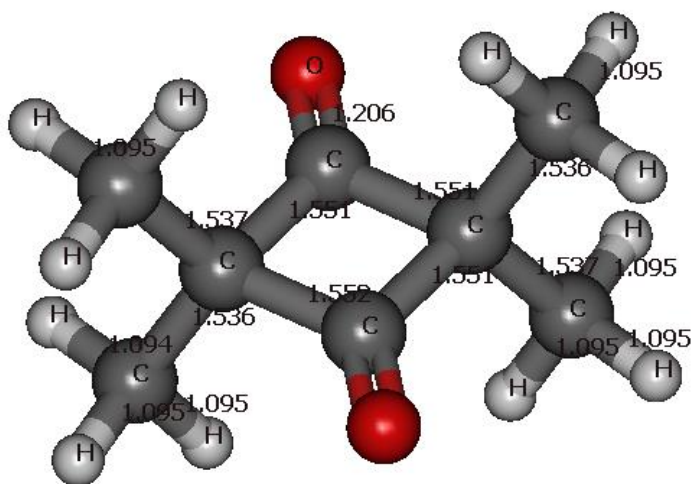


Tabla 5.

Comparación de distancias entre autores para el primer producto.

Autores	Enlaces [Å]			
	C = O	C - C	C - C (Anillo)	C - H
Edward T. Seidit y Henry F. Schaefer III, SCF/STO-3G	1,183	1,519	1,534	[1,086 - 1,094]
Este trabajo, 6-31G(d,p)	1,206	[1,536 - 1,537]	[1,551 - 1,552]	[1,094 - 1,095]

Tabla 6.

Porcentajes de error primer producto.

Autor	Error %			
	C = O	C - C	C - C (Anillo)	C - H
Edward T. Seidit y Henry F. Schaefer III, SCF/STO-3G	1,944	[1,119 - 1,184]	[1,108 - 1,173]	[0,091 - 0,736]

Figura 6.

Geometría segundo producto a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

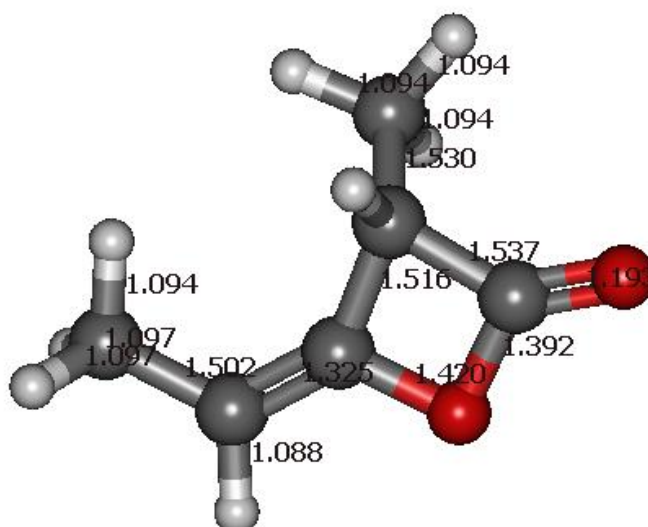


Tabla 7.*Comparación de distancias entre autores para el segundo producto.*

Autores	Enlaces [Å]					
	C = O	C - O	C = C	C - C	C - C (Anillo)	C - H
Edward T. Seidit y Henry		[1.359			[1.512	[1.075
F. Schaefer III, SCF/STO-3G	1.171	-	1.311	1.519	-	-
		1.390]			1.524]	1.076]
		[1.392		[1.502	[1.516	[1.088
Este trabajo, 6-31G(d,p)	1.193	-	1.325	-	-	-
		1.420]		1.530]	1.537]	1.097]

Tabla 8.*Porcentajes de error segundo producto.*

Autor	Error %					
	C = O	C - O	C = C	C - C	C - C (Anillo)	C - H
Edward T. Seidit y Henry F.		[2.158		[0.724	[0.264	[1.209
Schaefer III, SCF/STO-3G	1.878	-	1.067	-	-	-
		2.428]		1.119]	0.853]	1.951]

5.3 Estructuras de los estados de transición

En la dimerización de cetenas se considera que la fuerza que estimula dicha reacción se debe a la configuración electrónica del monómero y el carácter ambivalente que caracteriza a los dímeros de cetenas; esta ambivalencia conduce a diferentes rutas de reacción, como se ilustra en la Figura 7. Cada ruta de reacción posee su complejo activado característico.

Para la obtención de los complejos activados de la dimerización de la metilcetena y la dimetilcetena un acercamiento acorde al producto a obtener fue realizado, considerando una distancia constante, mientras se realizaba la optimización de la geometría; esto se realizó en un

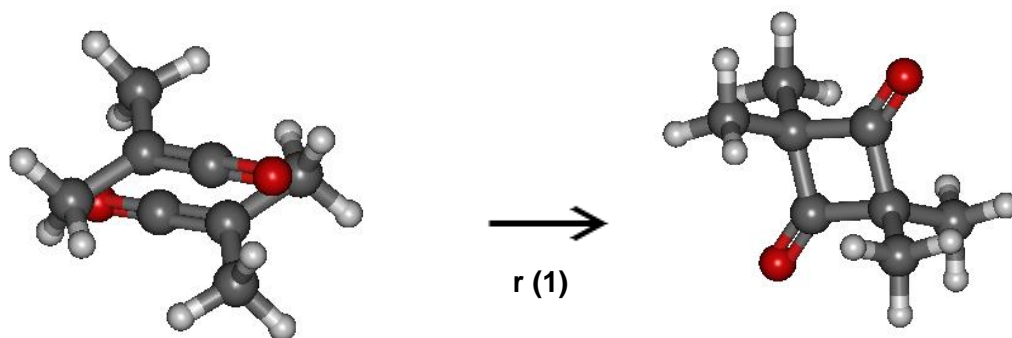
intervalo de longitudes de [2.5 a 0.88] Å para la metilcetena y de [1.8 a 1.4] Å para la dimetilcetena.

Estos cálculos moleculares de acercamiento fueron ejecutados al nivel HF/STO-3G, con lo cual el tiempo de cómputo fue reducido. El método de SadPoint fue aplicado para verificar la obtención del complejo activado; este método consiste en refinar la geometría molecular hacia un estado de transición obteniendo así la frecuencia negativa que corrobora dicho estado de transición (ver Apéndice K). En las figuras 8 y 9 se muestran los complejos activados para los productos de la dimerización de la metilcetena y la dimetilcetena, respectivamente. Según estas figuras, la dimerización de la metilcetena procede por una vía pseudopericíclica, con estados de transición asíncronos; es decir, el rompimiento y formación de enlaces en los átomos de las metilcetenas y dimetilcetenas no se efectúa de manera simultánea y coordinada, tal como lo predice la vía pericíclica. Lo anterior se encuentra en concordancia con los resultados de Morales (Morales, 2009).

Es importante aclarar que los complejos activados pseudopericíclico en las reacciones de dimerización de la metilcetena presentan una distorsión leve, respecto a una vía pericíclica. Esto puede deberse a la distribución de cargas no equitativas entre los dos reactivos que conforman el complejo activado. Esta distorsión es de mayor grado en los complejos activados referentes a la dimetilcetena.

Figura 7.

Rutas de reacción



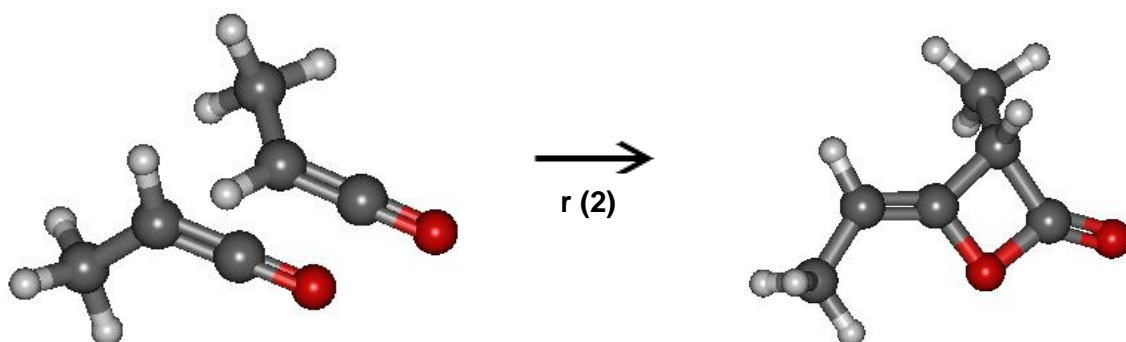
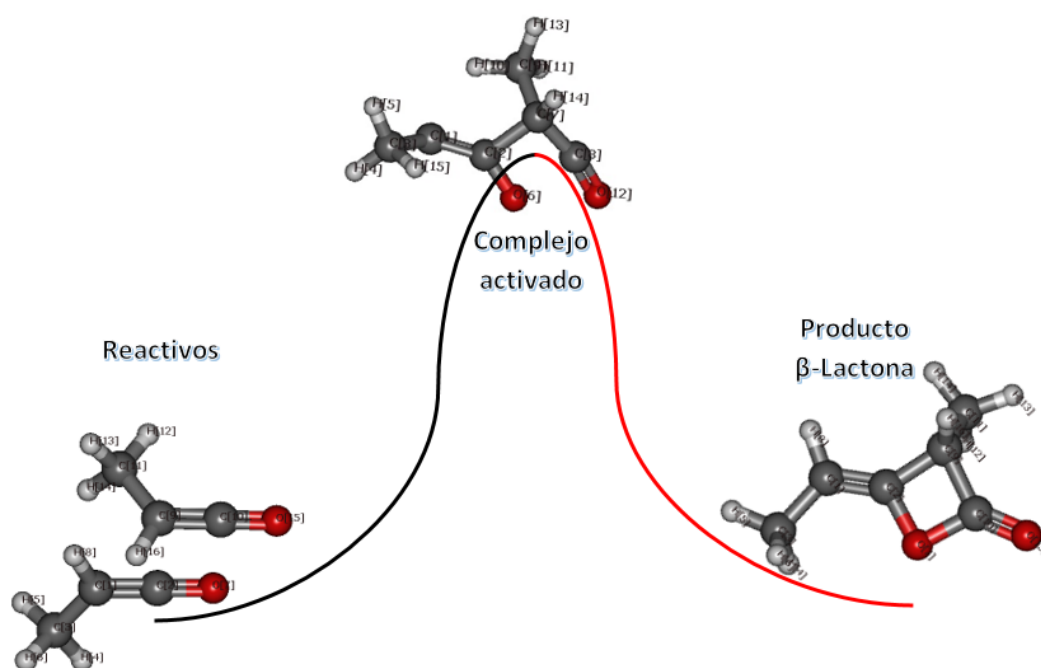


Figura 8.

Esquema estado de transición de metilcetena.



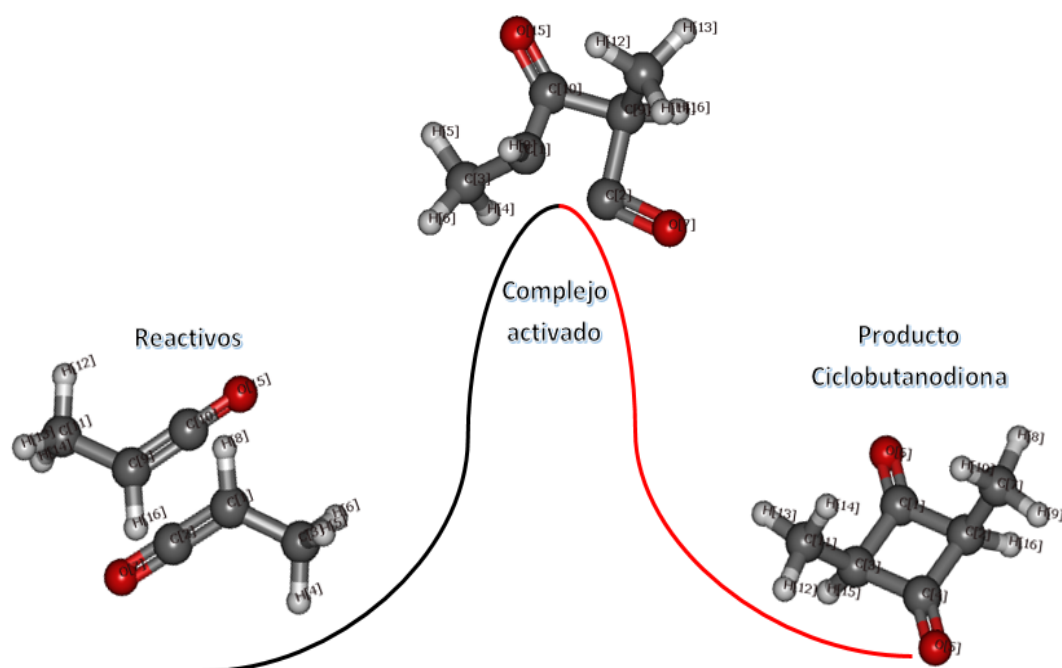
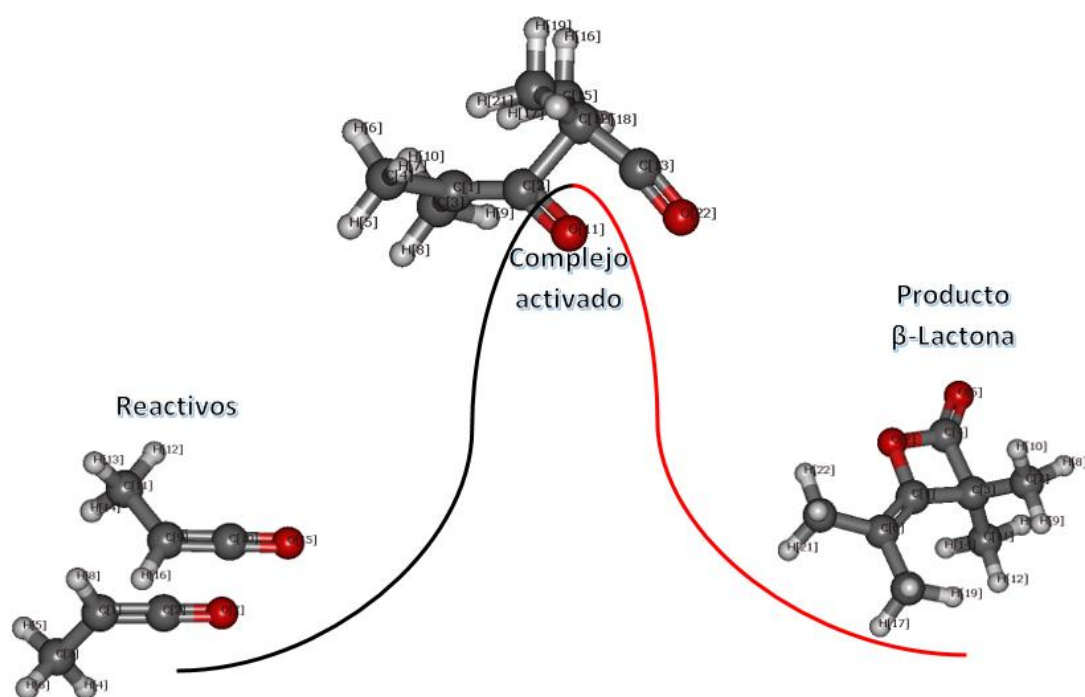
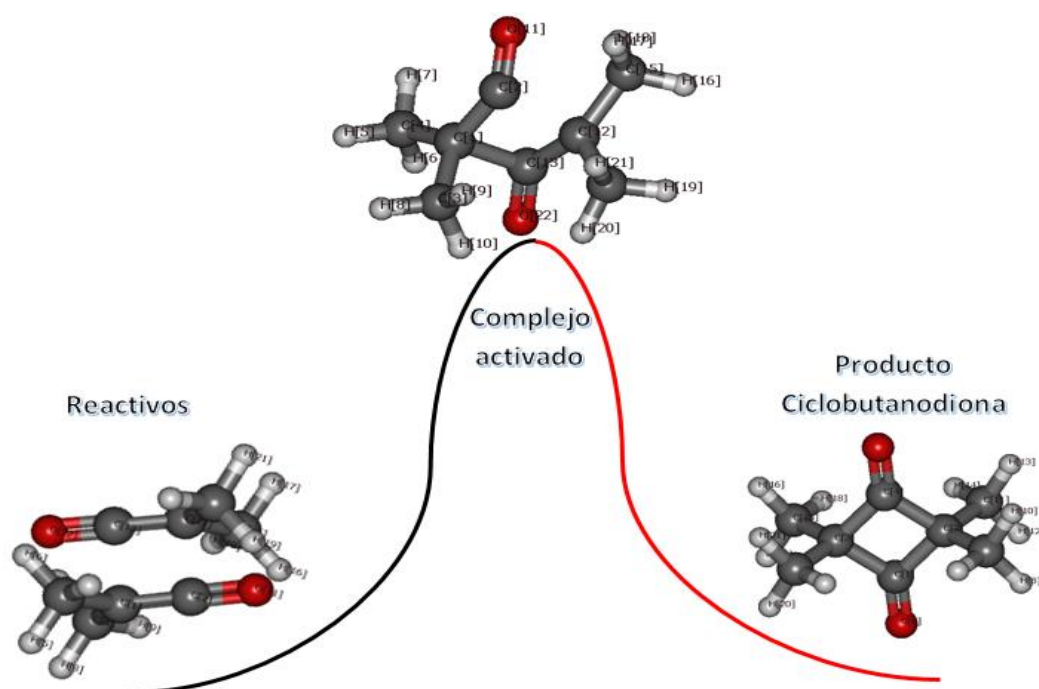


Figura 9.

Esquema estado de transición de dimetilcetena.





5.4 Coordenada intrínseca de reacción.

Para la comprobación de la formación de los productos, con base en los complejos activados se realizó el cálculo de la coordenada intrínseca de reacción (IRC), que se basa en el cálculo de la Hessiana obtenida con la frecuencia negativa, estos cálculos están representados en el Apéndice S y T.

Las figuras 10 y 11 muestra la curva de la IRC a lo largo del desplazamiento de las moléculas en el vacío hacia reactivos como productos, el cálculo se realizó a nivel HF/STO-3G y los valores energéticos se refinaron con la base externa 6,31G (d, p); vale aclarar que 1 Hartree (Hf) equivale a 627.50 kcal/mol. En las figuras se observa que en el eje vertical se reporta la energía en Hartrees en los niveles HF/STO-3G y B3LYP/6-31G(d,p) y el eje horizontal muestra el avance del cálculo, siendo los valores negativos la ruta de los reactivos y los positivos la ruta de productos. Según las Figuras 10 y 11, la dimerización tanto de la

metilcetena como de la dimetilcetena conducen a los dímeros tipo β -lactona y tipo ciclobutanodiona, respectivamente.

Figura 10.

Curva IRC dimerización de Metilcetena.

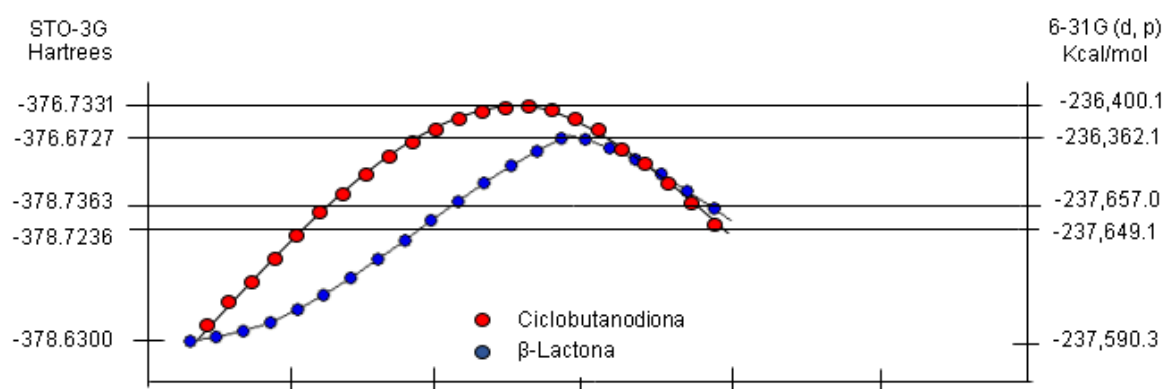
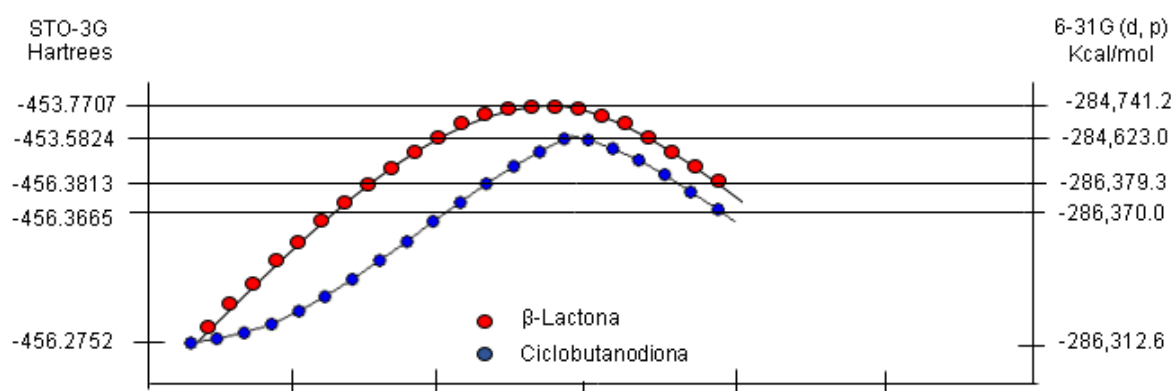


Figura 11.

Curva IRC dimerización de Dimetilcetena.



5.5 Cálculos energéticos

Con la ayuda del funcional B3LYP y las bases STO-3G y 6-31G (d, p) se realizaron los cálculos de energía para reactivos, complejos activados, compuestos intermedios y productos con la finalidad de tener una idea de los cambios energéticos que experimentan las moléculas.

En las tablas 9-12 se presentan las energías y deltas energéticos para las moléculas involucradas en las rutas de reacción de la dimerización de la metil y dimetilcetena con el funcional y bases anteriormente mencionado. Por otra parte, en las Figuras 12 y 13 se muestran los cambios energéticos en las rutas de reacción de la dimerización, comparando dichos resultados entre las diferentes bases.

Tabla 9.

Cálculos energéticos del mecanismo de reacción de la dimetilcetena.

Primer mecanismo dimetilcetena	Energía (Hartrees)		Segundo mecanismo dimetilcetena	Energía (Hartrees)	
	B3LYP/ STO-3G	B3LYP/ 6-31 G(d,p)		B3LYP/ STO-3G	B3LYP/ 6-31 G(d,p)
Dimetilcetena	-456.2752	-461.4914	Dimetilcetena	-456.2752	-461.4914
Complejo activado I	-456.1093	-461.2290	Complejo activado II	-456.1284	-461.1903
Producto 1 (Ciclobutanodiona)	-457.9601	-462.2360	Producto 2 (β -Lactona)	-457.9750	-462.2444

Tabla 10.*Delta energético del mecanismo de reacción de la dimetilcetena.*

Delta de Energía (Hr)					
Primer mecanismo dimetilcetena	B3LYP/		Segundo mecanismo dimetilcetena	B3LYP/	
	STO- 3G	6-31 G(d,p)		STO- 3G	6-31 G(d,p)
Complejo I - Reactivos	0.1659	0.2624	Complejo II - Reactivos	0.1468	0.3011
Producto 1- Complejo I	-1.8508	-1.0070	Producto 2- Complejo II	-1.8466	-1.0541
Producto 1 - Reactivos	-1.6849	-0.7446	Producto 2 - Reactivos	-1.6998	-0.7530

Tabla 11.*Cálculos energéticos del mecanismo de reacción de la metilcetena.*

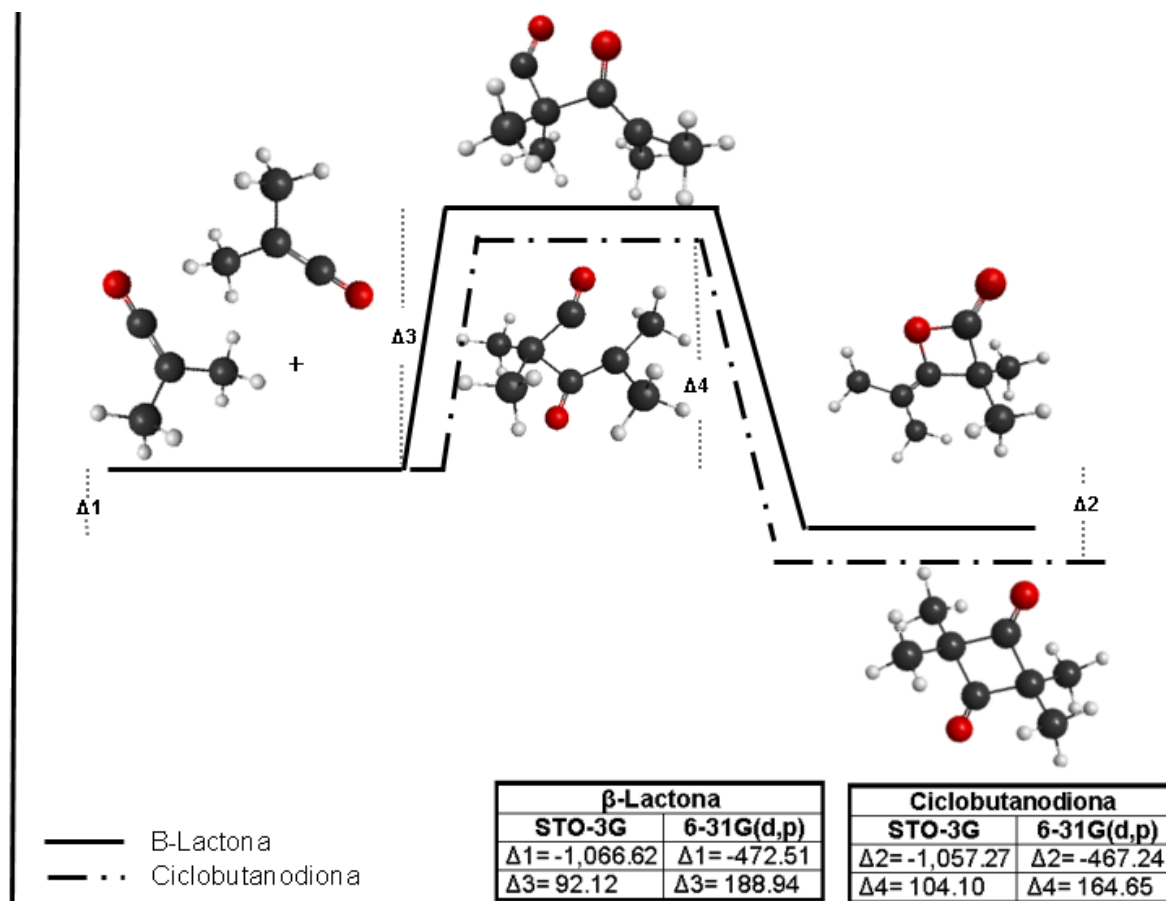
Primer mecanismo metilcetena	Energía (Hartrees)		Segundo mecanismo metilcetena	Energía (Hartrees)	
	B3LYP/ STO-3G	B3LYP/ 6-31 G(d,p)		B3LYP/ STO-3G	B3LYP/ 6-31 G(d,p)
Metilcetena	-378.3272	-383.1616	Metilcetena	-378.3272	-383.1616
Complejo activado I	-377.8331	-382.8674	Complejo activado II	-378.0227	-382.8379
Producto 1 (Ciclobutanodiona)	-378.7237	-383.6575	Producto 2 (β -Lactona)	-378.7363	-383.6634

Tabla 12.*Delta energético del mecanismo de reacción de la metilcetena.*

Delta de Energía (Hartrees)					
Primer mecanismo metilcetena	B3LYP/		Segundo mecanismo metilcetena	B3LYP/	
	STO- 3G	6-31 G(d,p)		STO- 3G	6-31 G(d,p)
Complejo I - Reactivos	0.4941	0.2942	Complejo II - Reactivos	0.3045	0.3237
Producto 1- Complejo I	-0.8906	-0.7901	Producto 2- Complejo II	-0.7136	-0.8255
Producto 1 - Reactivos	0.3965	-0.4959	Producto 2 - Reactivos	-0.4091	-0.5018

Figura 12.

Esquema energético en Hartrees a partir de la dimetilcetena.

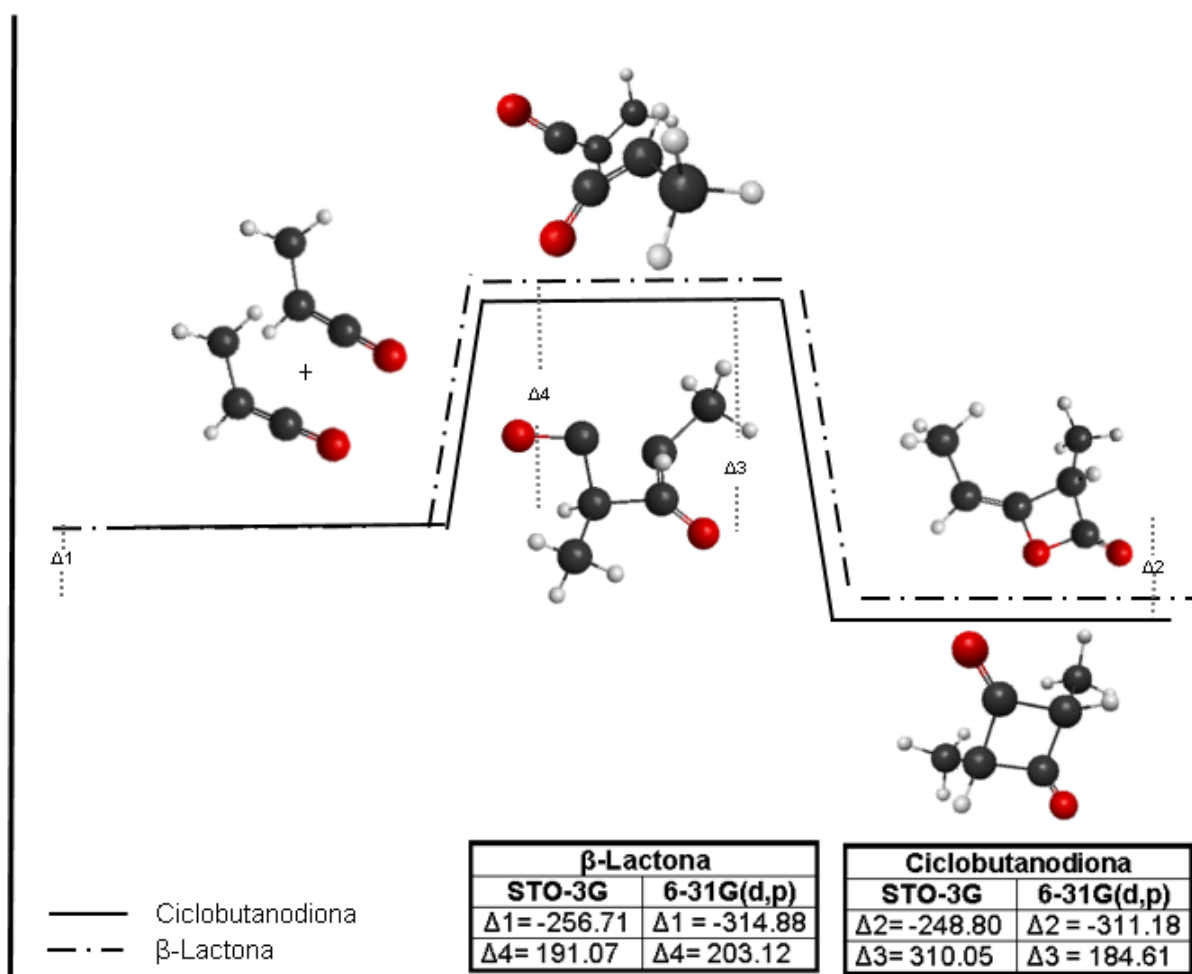


Según las Figuras 12 y 13, las barreras energéticas predichas para la formación de las respectivas β -lactonas resultan superiores que para la formación de las correspondientes ciclobutanodionas, según la base 6-31G(d,p). Los valores de las barreras resultan contrarios con la base de menor tamaño STO-3G. Respecto a la estabilidad de los productos, los resultados con las dos bases coinciden en que los dímeros tipo β -lactonas son más estables que los dímeros de tipo ciclobutanodiona. Los resultados al nivel B3LYP/6-31G(d,p) coinciden con lo reportado en la literatura, en lo referente a que el producto de la dimerización de las cetenas diferentes a la parental, corresponde al dímero tipo ciclobutanodiona (Tidwell, 2006; Morales

et al., 2008). Lo anterior se da debido a un control cinético de la reacción de dimerización de la metilcetena y de la dimetilcetena.

Figura 13.

Esquema energético en kcal/mol a partir de la metilcetena.



6. Conclusiones

Los cálculos realizados con la teoría funcional de la densidad utilizando el nivel B3LYP/6-31G(d,p) reportaron concordancia con las distancias interatómicas tanto para los reactivos (metil y dimetilcetena) como para productos (Ciclobutanodiona, β -lactona), acorde a los valores estimados en la literatura.

Según los resultados de la coordenada intrínseca de reacción, la obtención de los productos (ciclobutanodiona y β -lactona) el mecanismo seguido corresponde al de tipo pseudopericíclico, tanto para la dimerización de metilcetena como para la dimerización de la dimetilcetena.

La ruta mecanística de dimerización de la metilcetena y la dimetilcetena, comprende una sola etapa en cada caso. La energía de activación predicha al nivel B3LYP /6-31G(d,p) hace inviable la dimerización en fase gaseosa.

Al nivel B3LYP/6-31G(d,p) la producción del dímero tipo ciclobutanodiona, de la metil y dimetilcetena, es el resultado de un control tanto cinético como termodinámico de la reacción.

7. Recomendaciones

En estudios futuros se recomienda hacer uso de un computador de alta tecnología con el fin de refinar los cálculos computacionales con un set de bases de mayor precisión.

También sería de utilidad agregar un solvente al medio y discutir el comportamiento del solvente en los valores de barreras energéticas.

Referencias Bibliográficas

- Alemán, C., & Muñoz-Guerra, S. (2003). Aplicaciones de los métodos computacionales al estudio de la estructura y propiedades de polímeros. *Polímeros*, 13(4), 250–264.
- Babkov, L. M., Korolevich, M. V., & Moiseikina, E. A. (2011). Calculation of the structure and IR spectrum of hydrogen-bonded methyl- β -D-glucopyranoside by the density-functional method. *Journal of Applied Spectroscopy*, 78(2), 203–208.
- Bui, B., Tsay, T. J., Lin, M. C., & Melius, C. F. (2007). Theoretical and experimental studies of the diketene system: Product branching decomposition rate constants and energetics of isomers. *International Journal of Chemical Kinetics*, 39(10), 580–590.
- C, W. I. B. (2018). Estudio de complejos de Magnesio con flavonoides aplicando técnicas de modelación molecular “. *Universidad de Jaén, Facultad de Ciencias Experimentales*, 22–24,.
- Chick, F., & Wilsmore, N. T. M. (1908). Acetylketen: a Polymeride of Keten”. *J. Chem. Soc.*, 946 – 950,.
- Fiolhais, C., Noguera, F., & Marques, M. (2003). *A Primer in Density Functional Theory* “. Espringer.

Galvis Vargas, M. (2020). Análisis del mecanismo de oxidación del benceno con tetróxido de rutenio en fase condensada (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Gázquez, J. L. (2016). *La teoría de funcionales de la densidad a cincuenta años de los teoremas de Hohenberg y Kohn* “. *ConctactoS*, 101, 2–3, 12,.

Gordon, M., & Schmidt, M. (2005). Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later “. de *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*. *Elsevier B, V*.

Hanford, W. E., & Sauer, J. C. (2005). Preparation of Ketenes and Ketene Dimers”. *Org. React*, 3, 108,.

Hyatt, Jhon A. y Raynolds, Petter W. (2005). Ketene Cycloadditions. En A. Leo (Eds), *Organics Reactions* (pp.166-169). Jhon Wiley & Sons.

Lopereda, J. P., & González, C. A. R. (2015). Teoría de funciones de la densidad “. *Nezahualcóyotl, México*, 3–9,.

Mardirossian, N., & Head-Gordon, M. (2017). Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals “. *Revista Molecular Physics*, 115, 2–3,.

- Marko, I., Ronsmans, B., Hesbain-Frisque, A. M., Dumas, S., Ghosez, L., Ernst, B., & Greuter, H. (1995). Intramolecular [2+ 2] cycloadditions of ketenes and keteniminium salts to olefins “*. Journal of the American Chemical Society, 107(7), 2192–2194.*”
- Maroto, E. S. F., & Casanova, J. F. (2020). *Cálculos Computacionales (Teóricos) de Estructuras Moleculares* “.
- Martín, R. M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* “. Cambridge.
- Medina, G. M. (2009). *Molecular modeling of ketene dimerization reaction* “. Universidad Industrial de Santander.
- Miller, R., Abaecherli, C., Said, A., Elvers, B., Hawkins, S., & Schulz, G. (2003). *In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* “ (Vol. A1, pp. 69–71).
- Mohammad-Salim, H. A., & Abdallah, H. H. (2019). Theoretical Study for the [2+ 2] Cycloaddition Reaction Mechanism of Ketenes and their Derivatives “*. Oriental Journal of Chemistry, 35(5), 1550–1556.*”
- Morales, G., Martínez, R., & Ziegler, T. (2008). Theoretical comparison of ketene dimerization in the gas and liquid phase. *The Journal of Physical Chemistry. A, 112(14), 3192–3200.*
- Olaya, W. L. G. (2013). *Uso de la teoría de la funcional densidad (DFT) en la caracterización estructural y electrónica de la Perovskita triple sintetizada en el laboratorio* “ (pp. 21–24.).

- Rueda Meza, W. (2020). *Oxidación de aromáticos con rutenio: cálculos basados en estructura electrónica (tesis de pregrado)*. Universidad Industrial de Santander.
- Seidit, Edward T. y Schaefer, Henry F. (2010). Diketene and Its cyclic C₄H₄O₂ Isomers 1,3-cyclobutanedione and 2,4-dimethylene-1,3-dioxetane. En Robert S. Mulliken (Eds). American Chemical Society.
- Sharma, P., Ahuja, M., Kumar, A., & Sahu, V. (2015). Contribution of reactivity indexes in the formation of β -lactams through [2+2] cycloaddition between substituted ketenes and imines. *Chemical physics letters*, 628, 85–90.
- Staudinger, H. and Klever, H. W. 1908. "Chem. Ber.", 41, 594 – 600.
- Staudinger, H. Verlag Enke. 1912. "Die Ketene": Stuttgart.
- Stewart, E. L., & Bowen, J. P. (1992). Molecular mechanics studies of ketene derivatives and related structures. *Journal of computational chemistry*, 13(9), 1125–1137.
- Sumathi, R., & Green, W. H. (2002a). *Thermodynamic properties of ketenes: Group additivity values from quantum chemical* " (p. 1.).

Sumathi, R., & Green, W. H. (2002b). Thermodynamic properties of ketenes: Group additivity values from quantum chemical calculations “. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(34), 7937–7949.

Sumathi, Raman, & Green, W. H. (2002). Thermodynamic properties of ketenes: Group additivity values from quantum chemical calculations. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 106(34), 7937–7949.

Tidwell, T. T. (1990). Ketene Chemistry: The Second Golden Age”. *Acc. Chem. Res*, 23, 273–279,.

Tidwell, T. T. (2006). “Ketenes”. Wiley-Interscience; 2nd edition.

Tovar, S. E. (2014). *Fundamentos de Mecánica Cuántica* “ (pp. 48–64,).

Ulrich, H. (1967). *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*”. Academic Press.

Who's who of computing for science ltd. (s/f). Dl.ac.uk. Recuperado el 15 de abril de 2021, de <http://www.cfs.dl.ac.uk/company/whowhere.shtml>

Wilsmore, N. T. M. J. (1907). “Chem. Soc “. Cap 91, p. 1938-1941.

Yurkanis Bruice Paula. (2007). *Fundamentos de química organica*. Madrid, 3rd edition: Pearson.

(S/f-a). Mariogonzalez.es. Recuperado el 15 de abril de 2021, de https://www.mariogonzalez.es/blog/ciencia/131028introduccion_a_la_quimica_computacion_al.html.

(S/f-b). Basissetexchange.org. Recuperado el 15 de abril de 2021, de https://www.basissetexchange.org/family_notes/pople/.

Apéndice

Apéndice A. Código de optimización para la metilcetena y dimetilcetena

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.291200 0.269000 0.116300
C 6.000000 1.553700 0.287100 0.449800
C 6.000000 -0.468600 1.583200 0.108900
H 1.000000 -0.213900 2.153000 0.993900
H 1.000000 -1.533500 1.477200 -0.057300
H 1.000000 -0.148000 2.149500 -0.756800
O 8.000000 2.693300 0.288300 0.719300
H 1.000000 -0.055400 -0.717300 0.399100
$END
```

```

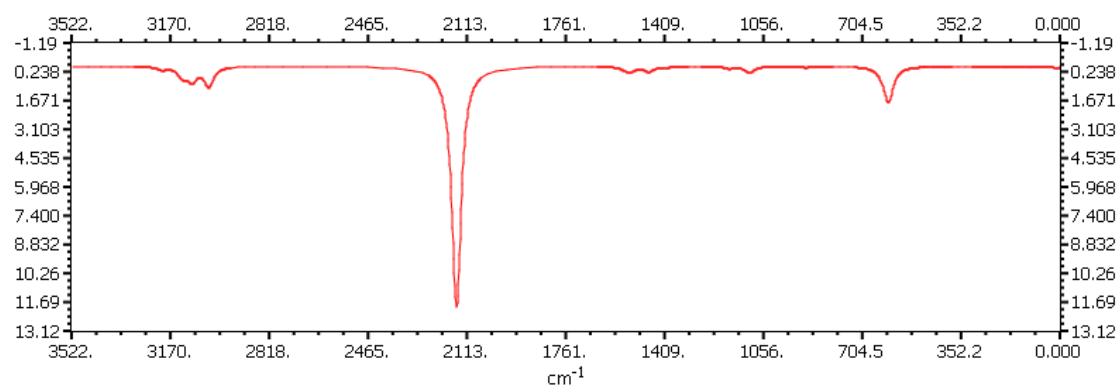
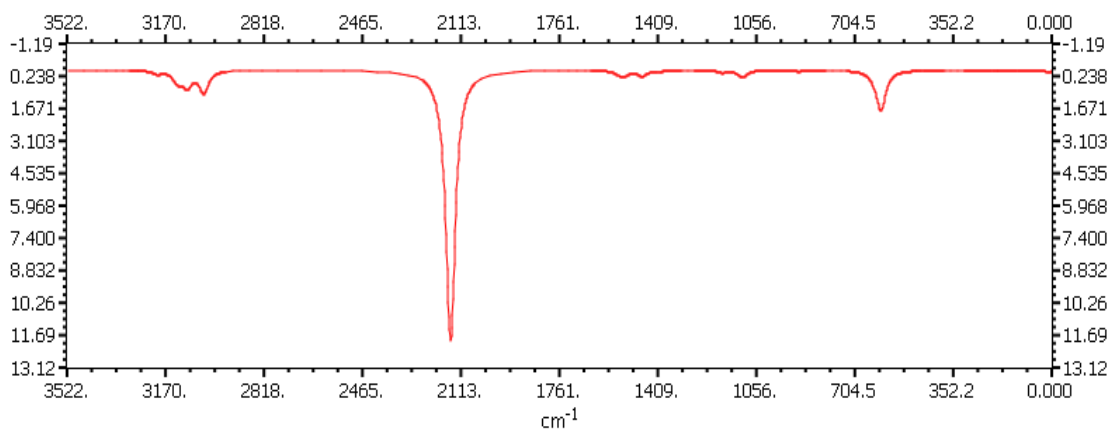
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.867000 0.466200 0.104100
C 6.000000 2.316700 0.599200 0.567200
C 6.000000 0.284600 -0.899200 -0.251700
C 6.000000 -0.007500 1.710600 -0.003700
H 1.000000 -0.015200 2.214700 0.962700
H 1.000000 -1.013100 1.464800 -0.344700
H 1.000000 0.484800 2.425100 -0.663200
H 1.000000 0.408300 -1.563100 0.603800
H 1.000000 0.908300 -1.352600 -1.022100
H 1.000000 -0.757300 -0.821700 -0.562100
O 8.000000 3.482400 0.711900 0.940000
$END
```

Apéndice B. Código de frecuencia para la metilcetena y dimetilcetena

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.OE-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.291200 0.269000 0.116300
C 6.000000 1.553700 0.287100 0.449800
C 6.000000 -0.468600 1.583200 0.108900
H 1.000000 -0.213900 2.153000 0.993900
H 1.000000 -1.533500 1.477200 -0.057300
H 1.000000 -0.148000 2.149500 -0.756800
O 8.000000 2.693300 0.288300 0.719300
H 1.000000 -0.055400 -0.717300 0.399100
$END
```

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Hessian DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.OE-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.963800 0.488500 0.034400
C 6.000000 2.273200 0.638800 0.048400
C 6.000000 0.340100 -0.890300 -0.097700
C 6.000000 0.041100 1.689900 0.146900
H 1.000000 -0.621300 1.583400 1.017100
H 1.000000 -0.595000 1.773900 -0.745300
H 1.000000 0.591200 2.629600 0.256400
H 1.000000 -0.318900 -1.095000 0.757500
H 1.000000 1.090800 -1.685400 -0.140500
H 1.000000 -0.270600 -0.953000 -1.009100
O 8.000000 3.464700 0.775600 0.062100
$END
```

Apéndice C. Espectro IR para la metilcetena y dimetilcetena



Apéndice D. Resultado de frecuencias para la metilcetena y dimetilcetena

Metilcetena	Dimetilcetena	
64,309998	0,060000	1538,359985
0,050000	0,020000	1556,869995
0,020000	0,010000	2144,870117
0,010000	14,320000	3020,629883
10,500000	17,389999	3023,389883
17,889999	31,809999	3075,949951
128,970001	184,820007	3076,989990
216,000000	199,110001	3129,949951
466,440002	225,850006	3131,320068
613,070007	292,420013	-----
635,820007	330,260010	-----
908,289978	464,279999	-----
1090,160034	675,359985	-----
1108,699951	736,020020	-----
1180,560059	1021,070007	-----
1412,400024	1028,109985	-----
1467,280029	1056,380005	-----
1529,250000	1125,349976	-----
1550,339966	1212,619995	-----
2153,110107	1402,030029	-----

3035,969971	1455,619995	-----
3094,760010	1471,109985	-----
3129,729980	1521,400024	-----
3202,340088	1532,119995	-----

Apéndice E. Código de optimización para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la dimetilcetena.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.OE-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 10.739200 4.176500 -9.189900
O 8.000000 12.096800 4.705400 -8.656900
C 6.000000 9.920400 5.362500 -8.615200
C 6.000000 11.278100 5.891000 -8.082000
O 8.000000 11.586000 6.869900 -7.449000
C 6.000000 10.349600 2.937400 -9.992600
C 6.000000 9.263700 6.256600 -9.678000
H 1.000000 8.906500 7.182100 -9.215900
H 1.000000 8.412800 5.736300 -10.129000
H 1.000000 9.958700 6.526000 -10.479800
C 6.000000 8.923600 4.962900 -7.515600
H 1.000000 8.086200 4.412400 -7.955300
```

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.OE-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 10.517343 3.558195 -8.865477
C 6.000000 11.660083 4.504280 -8.543927
C 6.000000 9.615614 4.695313 -8.419301
C 6.000000 10.753752 5.684059 -8.242248
O 8.000000 10.904428 6.841669 -8.150178
O 8.000000 10.393369 2.630348 -9.569019
C 6.000000 12.612630 3.620448 -9.328670
H 1.000000 13.047825 4.148124 -10.168344
H 1.000000 11.761238 3.003273 -9.587735
H 1.000000 13.335815 2.893778 -8.979611
C 6.000000 12.801370 5.458380 -8.846383
H 1.000000 13.184544 5.226774 -9.832500
```

Apéndice F. Código de frecuencia para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la dimetilcetena.

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.OE-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 10.303400 4.123500 -8.904800
O 8.000000 11.473400 4.282300 -8.105400
C 6.000000 9.790700 5.519100 -8.574800
C 6.000000 11.086100 5.565100 -7.741000
O 8.000000 11.660900 6.325900 -7.022300
C 6.000000 9.987000 3.039000 -9.605400
C 6.000000 9.784600 6.532400 -9.727600
H 1.000000 9.727300 7.550500 -9.329300
H 1.000000 8.918100 6.371400 -10.377200
H 1.000000 10.688400 6.452400 -10.338300
C 6.000000 8.516700 5.601000 -7.723800
H 1.000000 7.631200 5.421800 -8.342200
```

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.OE-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 10.431100 4.008500 -9.619100
C 6.000000 11.788700 4.537400 -9.086100
C 6.000000 9.612300 5.194500 -9.044400
C 6.000000 10.970000 5.723000 -8.511200
O 8.000000 11.277900 6.701900 -7.878200
O 8.000000 10.123500 3.030200 -10.252900
C 6.000000 12.448900 3.646300 -8.023100
H 1.000000 12.825000 2.728500 -8.486000
H 1.000000 11.750800 3.361700 -7.229400
H 1.000000 13.287200 4.177500 -7.561500
C 6.000000 12.783900 4.936000 -10.187800
H 1.000000 13.168000 4.039700 -10.685200
```

Apéndice G. Código de optimización para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la metilcetena.

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 10.431100 4.008500 -9.619100
C 6.000000 11.788700 4.537400 -9.086100
O 8.000000 9.612300 5.194500 -9.044400
C 6.000000 10.970000 5.723000 -8.511200
C 6.000000 11.277900 6.701900 -7.878200
O 8.000000 10.123500 3.030200 -10.252900
C 6.000000 12.783900 4.936000 -10.187800
H 1.000000 13.168000 4.039700 -10.685200
H 1.000000 13.624000 5.484600 -9.750300
H 1.000000 12.321900 5.573300 -10.948500
H 1.000000 12.458300 3.932300 -8.474800
H 1.000000 12.416494 6.740070 -7.574576
C 6.000000 11.494908 7.779203 -7.010832

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 10.431100 4.008500 -9.619100
C 6.000000 11.788700 4.537400 -9.086100
C 6.000000 9.612300 5.194500 -9.044400
C 6.000000 10.970000 5.723000 -8.511200
O 8.000000 11.277900 6.701900 -7.878200
O 8.000000 10.123500 3.030200 -10.252900
C 6.000000 12.783900 4.936000 -10.187800
H 1.000000 13.168000 4.039700 -10.685200
H 1.000000 13.624000 5.484600 -9.750300
H 1.000000 12.321900 5.573300 -10.948500
C 6.000000 8.955600 6.088600 -10.107200
H 1.000000 8.598400 7.014100 -9.645100

```

Apéndice H. Código de frecuencia para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la metilcetena.

```

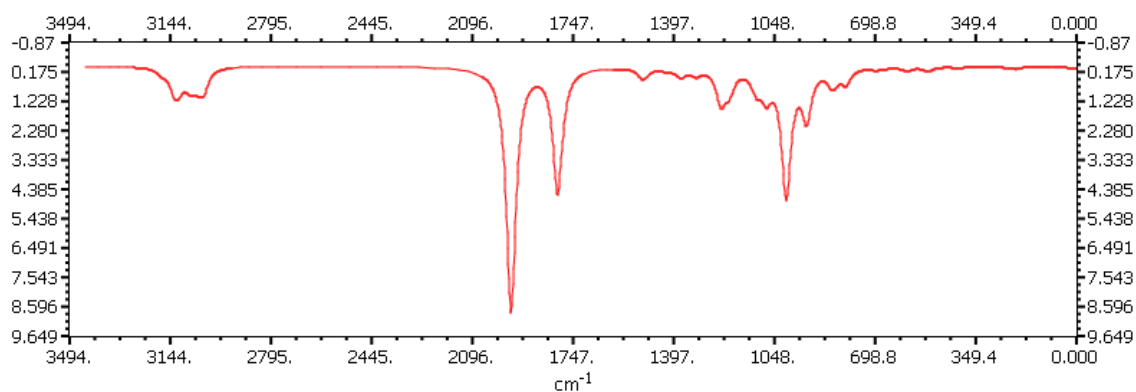
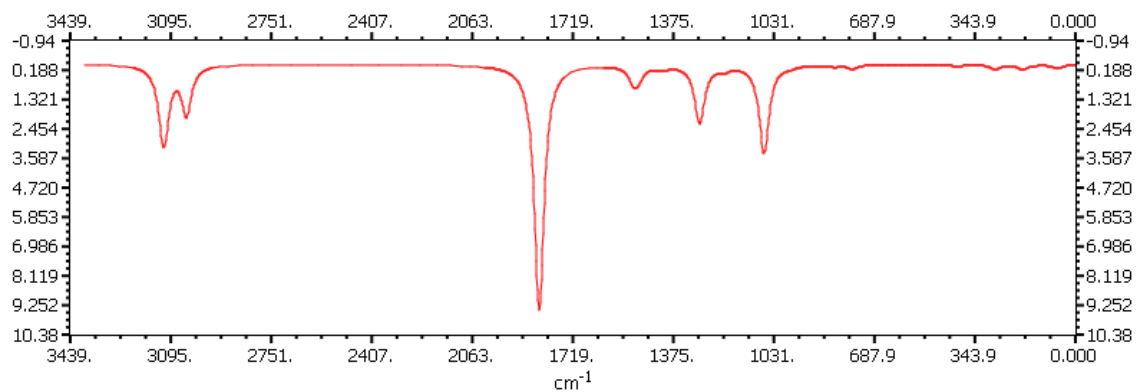
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 10.380083 4.369212 -9.528967
C 6.000000 11.926386 4.490950 -9.188960
O 8.000000 10.045979 5.540302 -8.705545
C 6.000000 11.452095 5.711258 -8.366878
C 6.000000 11.988897 6.667775 -7.596695
O 8.000000 9.603975 3.668146 -10.187045
C 6.000000 12.889302 4.743820 -10.382995
H 1.000000 12.960442 3.838486 -11.006542
H 1.000000 13.895780 4.991188 -10.009432
H 1.000000 12.530658 5.576943 -11.006376
H 1.000000 12.288358 3.648017 -8.567449
H 1.000000 13.075632 6.662920 -7.437152
C 6.000000 11.177722 7.774230 -6.920971

```

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=B3LYP SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=BASETRES $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 10.447698 4.018124 -9.743855
C 6.000000 11.824082 4.554314 -9.156774
C 6.000000 9.605363 5.202530 -9.100167
C 6.000000 10.991867 5.778977 -8.579456
O 8.000000 11.310492 6.816512 -7.975513
O 8.000000 10.147489 3.053488 -10.466377
C 6.000000 12.955315 4.878340 -10.172863
H 1.000000 13.352234 3.947558 -10.609159
H 1.000000 13.779371 5.407441 -9.667617
H 1.000000 12.582411 5.514826 -10.990454
C 6.000000 8.783535 6.098453 -10.069255
H 1.000000 8.407178 6.987506 -9.537792

```

Apéndice I. Espectro IR para la β -Lactona y Ciclobutanodiona

Apéndice J. Resultado de frecuencias para la β -Lactona y Ciclobutanodiona

Frecuencias [Cm^{-1}]			
β -Lactona		Ciclobutanodiona	
34,889999	1067,859985	51.290001	1437.140015
0,020000	1075,339966	4.130000	1492.750000
0,020000	1182,479980	0.020000	1502.479980
0,010000	1204,380005	0,020000	1509.380005
14,850000	1218,719971	0,010000	1510.520020
34,029999	1274,250000	16.650000	1803.270020
63,840000	1288,469971	82.169998	1964.680054
117,500000	1400,160034	94.940002	3031.929932
134,449997	1405,420044	153.500000	3054.479980
148,960007	1428,689941	205.559998	3066.719971
156,179993	1429,839966	212.559998	3081.699951
168,839996	1488,709961	247.449997	3116.600098
173,460007	1490,339966	274.809998	3131.360107
177,880005	1495,189941	412.260010	3135.080078
183,889999	1496,739990	518.119995	3176.580078
251,080002	1508,890015	591.119995	-----
273,260010	1514,290039	675.520020	-----
277,589996	1516,939941	699.820007	-----

293,200012	1518,270020	802.219971	-----
406,119995	1837,469971	838.150024	-----
581,479980	1924,599976	851.729980	-----
632,630005	3042,679932	938.989990	-----
658,270020	3043,979980	1009.609985	-----
701,280029	3045,139893	1065.079956	-----
765,489990	3046,959961	1070.510010	-----
771,570007	3117,750000	1079.630034	-----
826,270020	3118,899902	1112.030029	-----
907,479980	3121,570068	1127.589966	-----
974,929993	3122,719971	1206.619995	-----
978,340027	3123,129883	1236.489990	-----
985,020020	3124,550049	1322.880005	-----
996,719971	3125,760010	1374.640015	-----
1039,719971	3127,149902	1419.130005	-----

Apéndice K. Código de optimización para la β -Lactona y ciclobutanodiona a partir de la metilcetena.

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=2,15 7,10 IFZMAT(1)=1,2,15 1,7,10 FVALUE(1)=1.6,1.6 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 -2.211518 0.771383 -2.650627
C 6.000000 -0.896205 0.776188 -2.700819
C 6.000000 -3.014235 0.461989 -1.401212
H 1.000000 -2.365119 0.231519 -0.550678
H 1.000000 -3.672573 -0.400827 -1.562243
H 1.000000 -3.643882 1.315381 -1.119360
O 8.000000 0.299190 0.780549 -2.746413
H 1.000000 -2.739230 1.008514 -3.570458
C 6.000000 1.599943 1.969083 -3.680289
C 6.000000 0.297472 1.923776 -3.865801
C 6.000000 2.270706 1.854636 -2.324406
H 1.000000 1.537853 1.742550 -1.519279

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=2,10 IFZMAT(1)=1,2,10 FVALUE(1)=1.6 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.451500 1.088400 -2.127800
C 6.000000 -0.843400 1.081200 -2.363800
C 6.000000 1.284800 -0.161400 -1.916600
H 1.000000 0.674500 -1.068200 -1.972600
H 1.000000 1.771200 -0.146500 -0.933200
H 1.000000 2.071300 -0.240500 -2.677800
O 8.000000 -2.020300 1.074700 -2.578300
H 1.000000 0.938300 2.059100 -2.087500
C 6.000000 0.444469 2.506918 -3.036928
C 6.000000 -0.871333 2.512871 -3.077618
C 6.000000 1.299032 3.757984 -2.959761
H 1.000000 0.687149 4.665461 -2.954831

```

Apéndice L. Código de frecuencia para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la metilcetena.

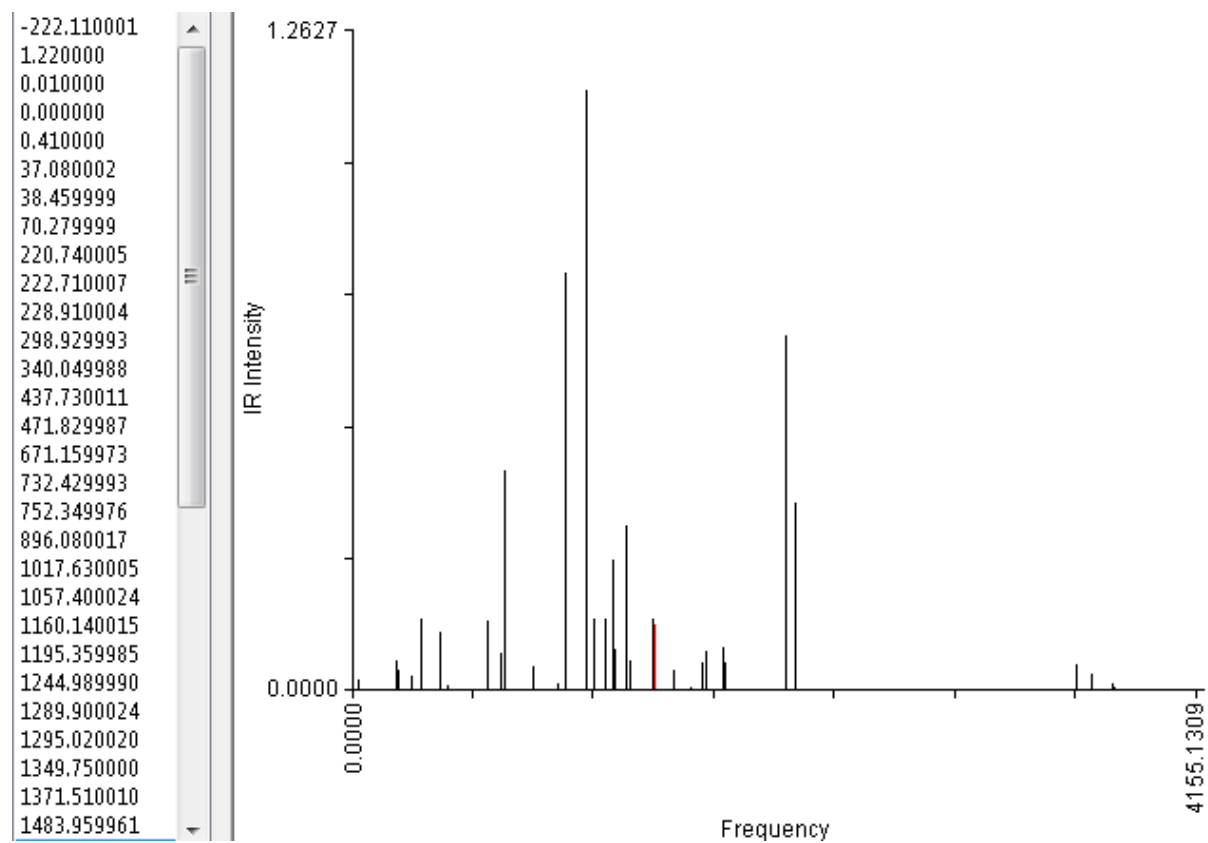
```

$CONTRL RUNTYP=HESSIAN MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=2,15 7,10 IFZMAT(1)=1,2,15 1,7,10 FVALUE(1)=1.6,1.6 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 -2.589768 0.746171 -2.712938
C 6.000000 -1.347086 1.083224 -2.938061
C 6.000000 -3.088925 0.247383 -1.367234
H 1.000000 -2.279680 0.214995 -0.643912
H 1.000000 -3.507818 -0.752538 -1.461472
H 1.000000 -3.869500 0.900912 -0.982790
O 8.000000 -0.152750 1.124509 -2.178303
H 1.000000 -3.300981 0.825481 -3.524050
C 6.000000 1.792248 2.001478 -3.736827
C 6.000000 0.549939 1.664102 -3.510620
C 6.000000 2.888287 1.937604 -2.687844
H 1.000000 2.494386 1.577729 -1.742254

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=HESSIAN MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=2,10 IFZMAT(1)=1,2,10 FVALUE(1)=1.6 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.473426 1.227691 -2.060762
C 6.000000 -1.075824 1.146356 -2.215098
C 6.000000 1.254417 -0.055235 -2.396189
H 1.000000 0.998173 -0.417514 -3.387533
H 1.000000 1.024619 -0.835729 -1.676215
H 1.000000 2.323913 0.133744 -2.366671
O 8.000000 -1.935503 0.411069 -1.791725
H 1.000000 0.739530 1.569004 -1.060260
C 6.000000 0.536445 2.389768 -3.103580
C 6.000000 -1.020901 2.415138 -3.188327
C 6.000000 1.226822 3.711339 -2.682544
H 1.000000 0.504765 4.518933 -2.601507

```

Apéndice M. Resultado de frecuencias para la Ciclobutanodiona a partir de la metilcetena



Apéndice N. Código de IRC para la β -Lactona a partir de la metilcetena.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=IRC MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=2,15 7,10 IFZMAT(1)=1,2,15 1,7,10 FVALUE(1)=1.6,1.6 $END
$IRC PACE=GS2 NPOINT=200 SADDLE=.TRUE. FORWRD=.TRUE. MXOPT=200 $END
$IRC EVIB=0.05 STRIDE=0.09 TSENGY=.TRUE. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END

$HESS
ENERGY IS      -376.6727037656 E(NUC) IS      344.8653119394
 1  1  1.15859761E+00  2.12462105E-01  1.64374715E-02-7.39572906E-01-1.79219494E-01
 1  2  9.93242758E-02-1.39389364E-01-2.48437001E-02  5.08476348E-02  1.67151009E-02
 1  3  1.18951284E-02-2.82422459E-02-6.81013887E-03-4.84052929E-03  2.22960822E-02
 1  4 -8.43119117E-03-1.79757550E-02  3.28001672E-02-3.01927344E-02-9.78126671E-03
 1  5  6.78753827E-03-2.45784593E-01  1.39730207E-02-2.00043298E-01  1.71396191E-03
 1  6 -8.67944128E-04  4.02218194E-03-3.87240495E-03  2.58302359E-03-1.14683087E-02
 1  7  4.92915047E-04  3.99443462E-05  3.57490400E-04  9.55506047E-06-9.91844410E-07
 1  8  1.18938254E-05-1.10685561E-04  3.57002918E-05-1.30690609E-04-1.06419671E-04
 1  9 -3.76584744E-06-1.53220897E-04-2.42135108E-03-3.36673009E-03  7.53875030E-03
 1 10 -8.37553673E-04-8.95139448E-05-3.85261414E-04
 2  1  2.12462105E-01  2.60227482E-01-1.66353202E-01-1.78828170E-01-1.05885866E-01
 2  2  5.16067310E-02-2.64723031E-02-1.18138277E-01  6.64812574E-02-9.97488854E-04
 2  3 -5.59552478E-04  1.92264181E-04-1.25470390E-02-4.77953086E-03  4.01577713E-02
 2  4  4.05542979E-03  1.32372986E-02-2.00246198E-02-5.63548286E-04  6.46984260E-03
 2  5 -3.67324072E-03  1.29950012E-02-5.01894860E-02  2.83467947E-02-6.31076106E-04
 2  6  6.35429697E-04-1.43736131E-03  1.13446788E-03-1.59121028E-03  4.62007955E-03
 2  7 -8.28080099E-05-2.31218783E-04  1.75854787E-04-4.70860675E-05-8.60942632E-06
 2  8 -1.13860172E-05-6.36176218E-05  3.90532677E-05-9.50666380E-05-3.42791277E-05
 2  9 -4.10836590E-06-5.66986198E-05-1.06403135E-02  6.18086240E-04  1.45739862E-04
 2 10  2.60679446E-04  1.60025548E-04-7.45170669E-05
 3  1  1.64374715E-02-1.66353202E-01  7.52513562E-01  9.79963395E-02  5.13164929E-02
```

Apéndice O. Código de IRC para la Ciclobutanodiona a partir de la metilcetena.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=IRC MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=2,10 IFZMAT(1)=1,2,10 FVALUE(1)=1.6 $END
$IRC PACE=GS2 NPOINT=200 SADDLE=.TRUE. FORWRD=.TRUE. MXOPT=200 $END
$IRC EVIB=0.05 STRIDE=0.2 TSENGY=.TRUE. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END

$HESS
ENERGY IS      -376.7378187413 E(NUC) IS      357.4205788580
 1  1  6.60467589E-01-7.59724513E-02  9.97306073E-02-2.37224498E-01  3.51276525E-02
 1  2-5.00260016E-02-1.64330591E-01  7.74984541E-02  2.18216117E-02  6.57047503E-03
 1  3-1.01269581E-02-1.42639217E-03  5.75120874E-03-8.86462857E-03-3.26871869E-03
 1  4-1.59211434E-02  4.33843059E-02  1.09219352E-02-2.66004596E-02-1.87344236E-02
 1  5  8.23570921E-03-9.34275466E-02-3.00016073E-02-8.37578459E-02-9.76048161E-02
 1  6-1.18434483E-02  1.20390267E-02-3.95573883E-02  2.46866533E-02-3.46879742E-02
 1  7  1.59326976E-03-1.26216270E-02  1.00603106E-02-8.55325264E-04-9.84460364E-04
 1  8  3.50470481E-04-5.30501106E-04-1.73362956E-03-7.26725413E-04  1.47013812E-03
 1  9-1.94811478E-05  1.24313021E-03-3.94982485E-03  1.99847828E-03  1.26038831E-04
 1 10  4.14950016E-03-1.17930847E-02  9.36490937E-03
 2  1-7.59724513E-02  6.93071744E-01  2.63366301E-02-2.03952427E-02-9.31122219E-02
 2  2-7.96735105E-03  8.91749801E-02-2.49856556E-01-3.83360265E-02  8.26069947E-03
 2  3-1.05703043E-02  1.07714030E-03  1.85627716E-02-2.26982480E-02-1.22923577E-02
 2  4-4.22756587E-03  6.91872384E-03  2.49502271E-03-2.95331245E-02  6.76131435E-03
 2  5  3.11882966E-03-3.51866170E-02-1.07354294E-01-1.08100536E-01  3.40327754E-03
 2  6-1.95805272E-01  7.09056451E-02  5.38234713E-02-1.40341172E-02  5.70569635E-02
 2  7  3.94637459E-04-1.94057413E-02  1.73192905E-02-1.38595031E-03-1.59317209E-03
 2  8  5.43498699E-05  2.88165729E-04-2.04359948E-03-3.83257595E-04  1.35368039E-03
 2  9  2.06484761E-03  2.44444275E-03-6.52169972E-03-3.67125967E-03-2.20941018E-03
 2 10-2.03954397E-03  1.13282561E-02-1.15190981E-02
 3  1  9.97306073E-02  2.63366301E-02  8.00059939E-01-7.71534301E-03-4.96762297E-03
```

Apéndice P. Código de optimización para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la dimetilcetena.

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=1,22 11,12 IFZMAT(1)=1,1,22 1,11,12 FVALUE(1)=1.5,1.5 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 -0.832831 1.006842 0.206167
C 6.000000 0.484769 1.039542 0.191367
C 6.000000 -1.625631 0.996042 -1.089633
C 6.000000 -1.596231 0.981942 1.519167
H 1.000000 -2.234631 0.089342 1.573567
H 1.000000 -2.249131 1.861742 1.603567
H 1.000000 -0.931231 0.973042 2.388267
H 1.000000 -2.273131 0.109442 -1.133933
H 1.000000 -0.980331 0.984542 -1.973433
H 1.000000 -2.272031 1.882242 -1.155033
O 8.000000 1.683769 1.068542 0.178067
C 6.000000 1.770227 2.551701 0.377654
C 6.000000 0.452727 2.527301 0.346154

```

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=2,12 IFZMAT(1)=1,2,12 FVALUE(1)=1.6 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.571238 0.905735 0.201823
C 6.000000 -0.746274 0.874971 0.177863
C 6.000000 1.325300 0.928170 1.520395
C 6.000000 1.373123 0.922551 -1.088164
H 1.000000 2.055112 0.061901 -1.125842
H 1.000000 1.985064 1.833048 -1.151201
H 1.000000 0.735094 0.884969 -1.976503
H 1.000000 2.013192 0.073577 1.581657
H 1.000000 0.655667 0.882301 2.384764
H 1.000000 1.926051 1.844180 1.606917
O 8.000000 -1.945152 0.846220 0.155891
C 6.000000 0.529161 2.503060 0.284167
C 6.000000 -0.788339 2.478660 0.252667

```

Apéndice Q. Código de frecuencia para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la dimetilcetena.

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=HESSIAN MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=1,22 11,12 IFZMAT(1)=1,1,22 1,11,12 FVALUE(1)=1.5,1.5 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 -1.126600 1.260400 0.236300
C 6.000000 0.418800 1.144500 0.204800
C 6.000000 -1.885900 0.882800 -1.054800
C 6.000000 -1.834100 0.746800 1.510200
H 1.000000 -1.867100 -0.338800 1.504100
H 1.000000 -2.851300 1.125500 1.549600
H 1.000000 -1.301700 1.077100 2.396600
H 1.000000 -1.920200 -0.197200 -1.163800
H 1.000000 -1.389800 1.308400 -1.921400
H 1.000000 -2.903100 1.261400 -1.012100
O 8.000000 1.827900 0.824100 0.232000
C 6.000000 2.063700 2.302300 0.328700
C 6.000000 0.519200 2.423400 0.278700

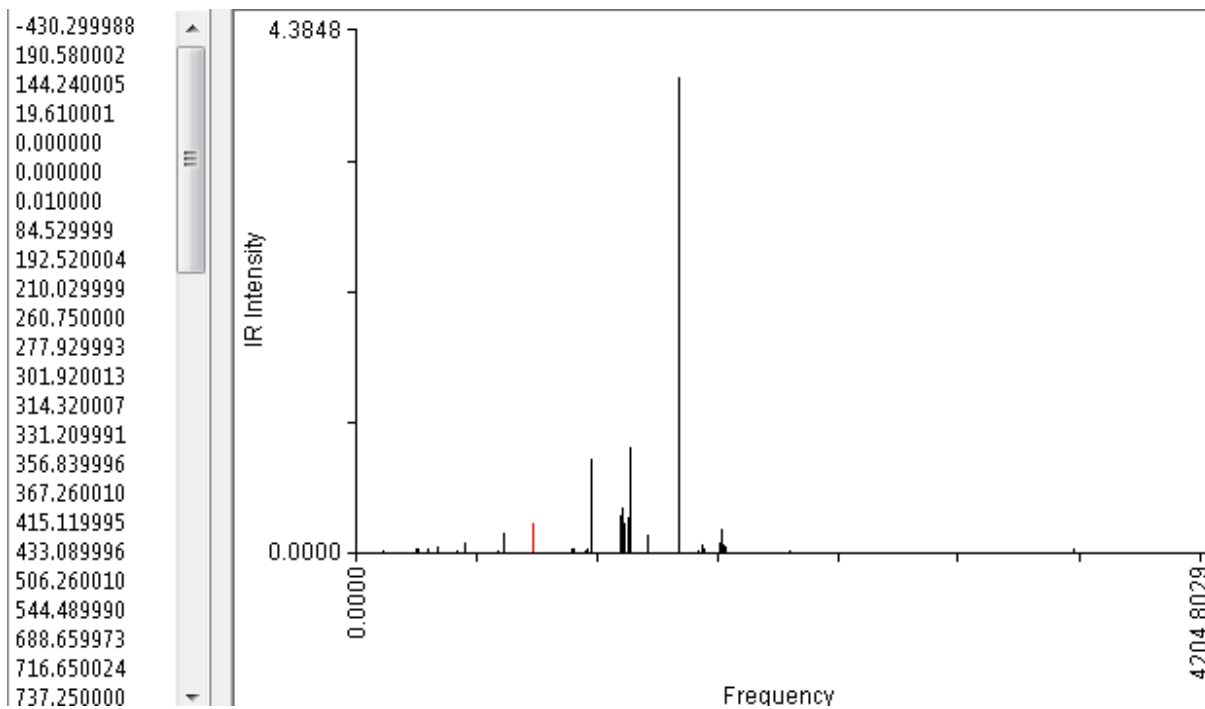
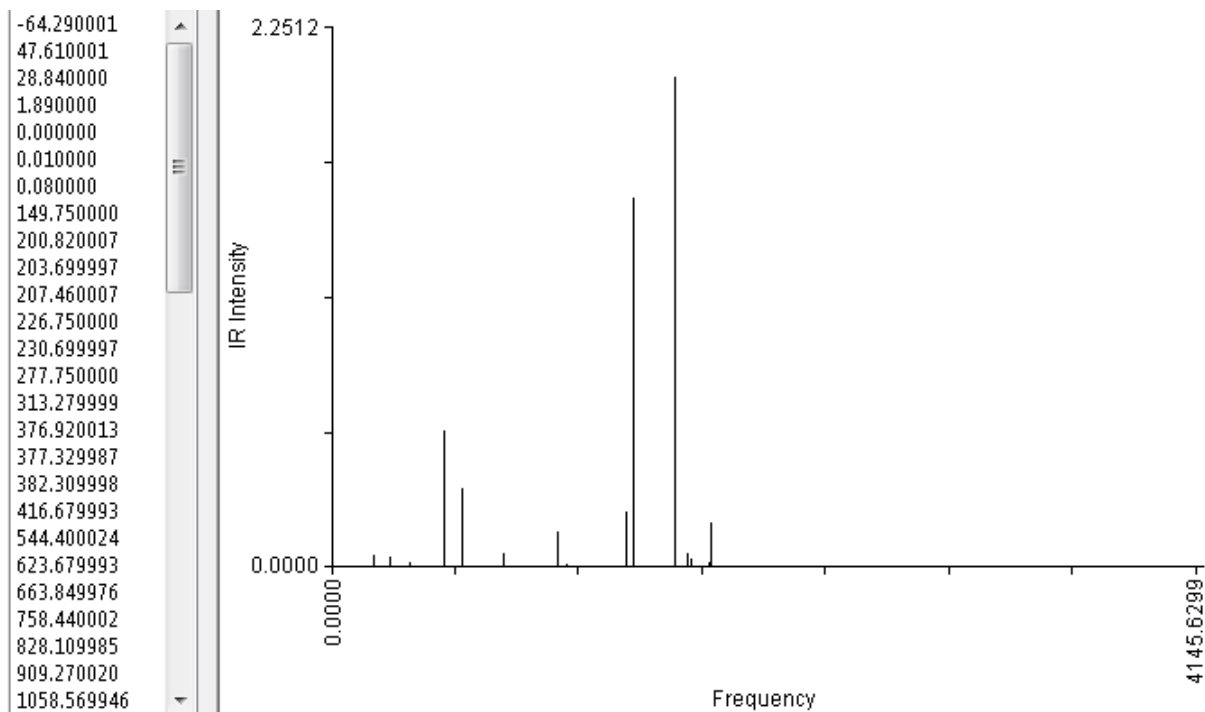
```

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=HESSIAN MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=2,12 IFZMAT(1)=1,2,12 FVALUE(1)=1.6 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.814188 0.877038 0.245576
C 6.000000 -0.540864 1.330546 0.233749
C 6.000000 1.311939 0.225441 1.547722
C 6.000000 1.395779 0.217178 -1.015712
H 1.000000 1.063105 -0.815761 -1.067543
H 1.000000 2.243361 2.852955 -1.134620
H 1.000000 1.076830 0.721003 -1.919378
H 1.000000 1.375398 -0.856402 1.477546
H 1.000000 0.667604 0.480052 2.381215
H 1.000000 2.429485 2.950981 1.422300
O 8.000000 -1.936329 0.887755 0.044144
C 6.000000 0.626601 2.423767 0.277266
C 6.000000 -0.866289 2.560288 0.365276

```

Apéndice R. Resultado de frecuencias para la β -Lactona y Ciclobutanodiona a partir de la dimetilcetena



Apéndice S. Código de IRC para la β -Lactona a partir de la dimetilcetena.

```

$SYSTEM MUWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=IRC MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=1,22 11,12 IFZMAT(1)=1,1,22 1,11,12 FVALUE(1)=1.5,1.5 $END
$IRC PACE=GS2 NPOINT=200 SADDLE=.TRUE. FORWRD=.FALSE. MXOPT=200 $END
$IRC EVIB=0.05 STRIDE=0.2 TSENGY=.TRUE. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END

$HESS
ENERGY IS      -453.7707775183 E(NUC) IS      548.9360539174
 1  1 7.36245436E-01 1.50673111E-01 9.07053609E-03-2.42915185E-01-3.58720132E-02
 1  2 4.64967632E-04-1.55204658E-01-2.01821271E-02-7.56880037E-02-1.48955412E-01
 1  3-2.68423418E-02 6.91760119E-02-1.16049893E-03 6.11005414E-04-7.05908902E-04
 1  4-1.41115529E-02-1.72737802E-02 3.52491952E-02 1.27027142E-02 9.66912248E-03
 1  5-1.82751910E-02-9.90997754E-04 6.17639473E-04 1.12249735E-03 1.26132833E-02
 1  6 7.25659726E-03 1.76407366E-02-1.55396868E-02-1.34099142E-02-3.62474904E-02
 1  7 8.39166224E-03 1.26079180E-03-1.31879648E-04-9.63116230E-03-6.25877706E-03
 1  8 5.69352508E-04-8.83727807E-02-7.11510300E-02-3.27658783E-03 2.03591304E-04
 1  9 8.29875412E-04-2.36804395E-04-1.01172149E-04 8.72374879E-04 3.06934332E-04
 1 10 9.43276202E-06 7.05867560E-05-2.18670770E-05 2.87211379E-04 1.02927772E-04
 1 11-4.22458847E-04 1.16134840E-05 2.14461018E-05 1.90753796E-04 3.71802761E-05
 1 12 9.50730537E-05 9.65178549E-05 3.34957182E-05 3.04041394E-05-2.08117826E-04
 1 13 2.55524013E-04 5.34938812E-05 4.49166587E-04-9.38074819E-02 1.88254624E-02
 1 14 8.77835472E-04
 2  1 1.50673111E-01 6.24079344E-01-5.81200657E-03 3.59970399E-02-5.42684288E-02
 2  2 2.85517677E-03-2.19223437E-02-1.16241227E-01-3.34696121E-02-2.90537394E-02
 2  3-1.23571784E-01 4.76968533E-02-2.10976688E-02-8.71632488E-03 3.79846867E-02
 2  4 5.30994669E-03 6.05785687E-03-1.48983833E-02 9.15409934E-03 4.86671299E-03
 2  5-1.13891025E-02-2.27997448E-02-4.92279201E-03-3.80901815E-02 1.19543566E-02
 2  6 4.98179660E-03 1.41099614E-02 5.84666290E-03 4.53365303E-03 1.52665746E-02
 2  7 1.82119829E-02-4.70600747E-03 4.51396660E-04-6.09987073E-03-2.13758817E-02

```

Apéndice T. Código de IRC para la ciclobutanodiona a partir de la dimetilcetena

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=IRC MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$ZMAT NONVDW(1)=2,12 IFZMAT(1)=1,2,12 FVALUE(1)=1.6 $END
$IRC PACE=GS2 NPOINT=200 SADDLE=.TRUE. FORWRD=.TRUE. MXOPT=200 $END
$IRC EVIB=0.05 STRIDE=0.09 TSENGY=.TRUE. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END

$HESS
ENERGY IS      -453.5830362311 E(NUC) IS      570.1757113905
 1  1  7.63854010E-01-2.26282475E-01-5.27520570E-03-4.31181595E-01 1.35808945E-01
 1  2 -1.24499106E-02-1.25861586E-01 2.62403848E-02-5.22704021E-02-1.32196638E-01
 1  3  3.64820719E-02 5.87819822E-02 5.44828258E-03-2.67939835E-03-9.17489133E-03
 1  4  5.16891039E-04-3.14513910E-04-3.32326516E-04 5.45917850E-03-8.13752022E-03
 1  5 -1.10563763E-02-2.06123580E-04-4.73333107E-04-1.95055145E-04 1.06751874E-02
 1  6 -1.18337992E-02 1.93809512E-02 5.40320579E-04 6.78212996E-04 9.26948232E-04
 1  7 -9.78505073E-03 9.43668311E-03 5.61162718E-03-5.80260785E-02 1.88159354E-02
 1  8  1.20805681E-02-2.52986486E-02 1.18465967E-02-1.00791165E-02 5.25044094E-03
 1  9 -1.59103597E-02-1.49660361E-03 9.76851335E-04-1.50948967E-02-2.32395186E-04
 1 10 -8.94012589E-03 2.18448370E-02 3.89123984E-02-1.96768778E-05-8.86577494E-04
 1 11  2.76224570E-03-4.40536486E-05 1.29067983E-04-1.37393064E-04-7.05005614E-03
 1 12  2.18058572E-02-3.66071115E-02 7.83342451E-05 2.70113416E-04 2.19703909E-04
 1 13 -6.16902032E-04-8.50080670E-04-2.83911137E-03 6.42714342E-03-8.96173774E-04
 1 14  3.46920748E-03
 2  1 -2.26282475E-01 6.58908793E-01 6.93676996E-03 1.67693049E-01-8.08376682E-02
 2  2 -8.90395262E-05 2.91570237E-02-1.38781114E-01 6.56484075E-02 3.38199816E-02
 2  3 -1.42003554E-01-6.32050147E-02 2.14435943E-02-1.30550929E-02-3.72389025E-02
 2  4  8.91636957E-04 1.01719972E-03-1.48231334E-03-1.04586073E-02 1.10607135E-02
 2  5  1.67511636E-02 1.46093299E-02-8.34753213E-03 3.78581667E-02-4.20353399E-03
 2  6  4.54600738E-03-9.95857148E-03 6.23817065E-04 1.04632360E-03 1.12910123E-03
 2  7 -2.42049721E-02 5.41822261E-03-1.36358153E-03-2.53225525E-02-2.68717332E-01
```