

ANÁLISIS DEL MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL BENCENO CON TETRÓXIDO
DE RUTENIO EN FASE CONDENSADA

MARIA ALEJANDRA GALVIS VARGAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2020

ANÁLISIS DEL MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL BENCENO CON TETRÓXIDO
DE RUTENIO EN FASE CONDENSADA

MARIA ALEJANDRA GALVIS VARGAS

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA

DIRECTOR
GIOVANNI MORALES MEDINA
DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2020

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme la existencia en este mundo y guiarme hasta esta carrera, que hoy puedo decir, se convirtió en una victoria.

A mi familia, especialmente mi mami; por siempre estar dispuestos a darlo todo para que me concentrara en mis estudios.

A mis sobrinos, pequeños loquillos que me hacen forjar un camino que los haga sentir orgullosos, esto es para ustedes, aunque aún no lo entiendan.

A ti, Iván. Por ser ese apoyo incondicional durante los últimos tres años, por soportar todas mis pataletas cuando este proyecto lo veía más grande que yo.

A Laura por ser mi consejera excepcional, porque las amigas de primer semestre duran para toda la vida, y a Ramiro por darme ese empujón que necesité cuando no quería continuar, por ser un excelente amigo aun cuando soy una ingrata.

A mis amigos Geral, Ingrid, Carlos, Andrés, Juan Camilo, Ivan G. por hacerme reír durante toda mi carrera y enseñarme la importancia de rodearte de personas positivas.

A Fabián, por mantener mi amistad y sobre todo por darme la oportunidad de conocer esa mente tan brillante.

A mi familia Aiche-UIS por darme la oportunidad de aprender de los mejores, aunque cada persona del capítulo tiene pensamientos diferentes todos compartimos uno en común: nuestro amor por Aiche y nuestro deseo de que prevalezca sobre los tiempos.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Giovanni Morales Medina por decirme sí al aceptar ser mi director, por guiarme cuando me sentía perdida y lo más importante, por seguir ayudándome los festivos, durante el paro y en las vacaciones.

A Willian por todas las horas que dedico a enseñarme a manejar el programa.

A la universidad por abrirme sus puertas y por darme una auxiliatura. A Angelica por la oportunidad de trabajar junto a ella y enseñarme todo sobre el archivo y a Andrés por ser el mejor compañero de trabajo en el mundo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. OBJETIVOS.....	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. MARCO TEÓRICO	20
2.1 TETRÓXIDO DE RUTENIO	20
2.2 TEORIA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)	21
2.3 GAMESS	23
2.4 FUNCIONAL B3LYP	23
2.5 SET DE BASES	24
2.5.1 LANL2DZ	25
2.5.2 6-31G(d,p)	25
2.5.3 STO-3G	26
2.6. OXIDACIÓN DE POLIESTIRENO EN FASE GASEOSA (<i>STAINING</i>)	27
3. METODOLOGÍA	28
3.1 CONSTRUCCIÓN DE ESTRUCTURAS MOLECULARES	29
3.2 OPTIMIZACIÓN EN FASE GASEOSA Y CONDENSADA	29
3.3 CÁLCULO DE FRECUENCIA EN FASE GASEOSA Y CONDENSADA	29
3.4 VALIDACIÓN DE ESTRUCTURAS MOLECULARES	30
3.5 ESTRUCTURAS DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN	30
3.6 CÁLCULO DE LA COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN (IRC) ...	31
4. RESULTADOS	32
4.1 OPTIMIZACIÓN EN FASE GASEOSA Y CONDENSADA	32
4.2 FRECUENCIAS EN FASES GASEOSA Y CONDENSADA	33
4.2.1 Benceno	33
4.2.2 Tetróxido de rutenio	34
4.3 ESTRUCTURAS DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN.....	35

4.3.1 Primer estado de transición	36
4.3.2 Segundo estado de transición	37
4.4 COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN (IRC)	39
5. CONCLUSIONES	44
6. RECOMENDACIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción de obtención de estireno	15
Figura 2. Mecanismo de reacción con iones de rutenio	17
Figura 3. Reacción de aromáticos con RuO ₄	21
Figura 4. <i>Staining</i> para la molécula de eteno	27
Figura 5. Esquema de la metodología de investigación	28
Figura 6. Espectro IR para el benceno	33
Figura 7. Espectro IR para el tetróxido de rutenio	34
Figura 8. Esquema del complejo activado I	37
Figura 9. Esquema del complejo activado II	38
Figura 10. Reacción <i>Staining</i> poliestireno en el vacío	39
Figura 11. Coordenada intrínseca de reacción para la etapa II de la oxidación de benceno con RuO ₄	40
Figura 12. <i>Staining</i> para la oxidación de olefinas	41
Figura 13 Ruta de reacción para la oxidación de benceno con RuO ₄ en vacío y en solvente (modelo implícito)	43

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características generales métodos teóricos de química cuántica....	22
Tabla 2. Datos termodinámicos para el benceno	34
Tabla 3. Datos termodinámicos para el tetróxido de rutenio	35
Tabla 4. Energías en el vacío y en el solvente implícito	41

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Código, optimización del benceno en fase gaseosa	53
Anexo B. Código, optimización del tetróxido de rutenio en fase líquida	54
Anexo C. Código, frecuencia del benceno en fase gaseosa	55
Anexo D. Código, frecuencia del tetróxido de rutenio en fase condensada	56
Anexo E. Código, optimización benceno-rutenio en el estado de transición I	57
Anexo F. Código, frecuencia benceno-rutenio para el estado de transición I	58
Anexo G. Código, IRC benceno-rutenio para el estado de transición I	59
Anexo H. Estructuras moleculares de benceno y tetróxido de rutenio	60
Anexo I. Resultados de frecuencia para el benceno	61
Anexo J. Resultados de frecuencia para tetróxido de rutenio	62
Anexo K. Espectro IR para el benceno	63
Anexo L. Espectro IR para el tetróxido de rutenio	64
Anexo M. Resultados de frecuencia para el compuesto benceno- rutenio en fase gaseosa en su primer estado de transición	65
Anexo N. Resultados de frecuencia para el compuesto benceno- rutenio en fase gaseosa en su segundo estado de transición	66
Anexo O. Cargas de Mulliken para reactivos.....	67
Anexo P. Orden de enlace para reactivos	68
Anexo Q. Cargas de Mulliken para el estado de transición I	69
Anexo R. Orden de enlace para el estado de transición I	70
Anexo S. Cargas de Mulliken para el compuesto intermedio	71
Anexo T. Orden de enlace para el compuesto intermedio	72
Anexo U. Cargas de Mulliken para el estado de transición II	73
Anexo V. Orden de enlace para el estado de transición II	74
Anexo X. Cargas de Mulliken para el producto	75
Anexo Y. Energía para las etapas de oxidación con la base STO-3G	76

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS DEL MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL BENCENO CON TETRÓXIDO DE RUTENIO EN FASE CONDENSADA*

AUTOR: Galvis Vargas María Alejandra**

PALABRAS CLAVE: Benceno, Tetróxido de rutenio, Oxidación Catalítica, Cálculos computacionales, solvente implícito

DESCRIPCIÓN:

El presente proyecto de investigación efectúa cálculos de estructura electrónica en el análisis de la oxidación del benceno con tetróxido de rutenio; esta reacción en fase gaseosa es conocida por el nombre en inglés de *staining*. La ruta de reacción fue propuesta en dos etapas, con base en reportes encontrados en literatura. Inicialmente se desarrollaron cálculos de optimización y frecuencia en fase gaseosa y condensada (modelo implícito) al nivel HF/STO-3G, mientras que la energía fue refinada con el funcional B3LYP y las bases LANL2DZ y 6-31G(d,p). Según los resultados obtenidos, la geometría predicha para el benceno y el RuO₄ concuerdan con reportes de la literatura. De igual manera, las dos etapas de reacción se encontraron unidas por un intermediario aducto tipo [3+2]; el complejo activado para la primera etapa resultó de una ruta pseudo-pericíclica, mientras que la segunda etapa envolvió la formación de un complejo activado síncrono, característico de una ruta pericíclica. La conexión entre los reactivos, los complejos activados, el aducto y los productos fue verificada por medio del cálculo de la coordenada intrínseca de reacción. La inclusión del solvente según el modelo implícito no altera el mecanismo de reacción.

* Trabajo de investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Ingeniería Química. Giovanni Morales Medina

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE OXIDATION MECHANISM OF THE BENZENE WITH RUTHENIUM TETROXIDE IN CONDENSED PHASE*

AUTHOR: Galvis Vargas María Alejandra**

KEY WORDS: Benzene, ruthenium tetroxide, Catalytic Oxidation, computational calculations, implicit solvent.

DESCRIPTION:

This research project conducted electronic structure calculations in the analysis of the oxidation of benzene with ruthenium tetroxide; this gas phase reaction is known by the name of staining. The reaction pathway was proposed in two stages, based on reports found in literature. Initially optimization calculations and frequency developed gas and condensed phase (implicit model) to the HF / STO-3G level while power was refined with B3LYP functional and bases LANL2DZ and 6-31G (d, p). According to the results, the geometry predicted for benzene and RuO₄ match literature reports. Similarly, the two reaction steps are found joined by an intermediate adduct type [3 + 2]; the activated complex for the first stage was a pseudo-pericyclic route, while the second stage wrapped activated formation of a complex synchronous characteristic of a pericyclic route. The connection between the reactive activated complex, the adduct and the products was verified by calculating the intrinsic reaction coordinate. The inclusion of the solvent according to the implicit model does not alter the reaction mechanism.

* Degree Work

** Faculty of Physical Chemistry Engineering, Chemical Engineering. Giovanni Morales Medina

INTRODUCCIÓN

La producción global de plástico se ha disparado en las últimas décadas, a fecha de 2015 se generaron 8.300 millones toneladas de este¹. En el país, según el diario el espectador se consumen 24 kilos de plástico por persona al año y de esta cifra el 56% se considera de uso único, es decir, son productos como pitillos, cubiertos, tapas y envases². Los plásticos son estructuras poliméricas que contienen anillos aromáticos, se pueden considerar como los más usados el poliestireno y el polietilentereftalato (PET). El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico transparente e incoloro³ segmentado en cuatro tipos: poliestireno cristal, poliestireno de alto impacto, poliestireno expandido y poliestireno espumado⁴. Ya que este polímero posee diferentes propiedades termoquímicas, su utilidad se ve reflejada en diversos ámbitos logrando producir materiales como bandejas, envases e icopor y cabe la posibilidad de que el PS espumado pueda usarse como un aislante térmico en membranas⁵.

¹ LA VANGUARDIA. ¿Cuánto plástico hemos generado desde que se inventó y dónde ha ido a parar? [en línea]. España. 19 de julio de 2017. Disponible en <https://www.lavanguardia.com/natural/20170719/424210992121/balance-mundial-produccion-plasticos-residuos.html>.

² EL ESPECTADOR. ¿Cuántos kilos de plástico se consumen en Colombia? [en línea]. Colombia. 11 de noviembre de 2018. Disponible en <https://www.elespectador.com/noticias/actualidad/cuantos-kilos-de-plastico-se-consumen-en-colombia-articulo-823132>.

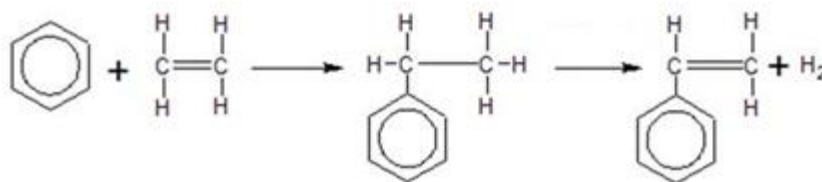
³ MUÑOZ PINTO, Fidel. Procesamiento y propiedades de algunas poliolefinas. Mérida. Universidad de los Andes. Facultad de ciencias, 8p.

⁴ TORRES LÓPEZ, Gina Alexandra. Estudio del efecto del tipo de poliestireno usado como envase plástico para alimentos sobre la migración global mediante espectroscopia IR-ATR y PCA. Tesis de maestría. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ciencias, 2016, 38-39p.

⁵ ECOPLAS. Poliestireno, características y ventajas respecto al medio ambiente. [en línea]. Centro de información técnica (CIT). Mayo de 2011, p. 13. Disponible en <http://ecoplas.org.ar/pdf/38.pdf>

El poliestireno se obtiene por la polimerización del estireno y a su vez este se forma de la deshidrogenación del etileno con benceno, tal como se muestra en la figura 1. El benceno es el hidrocarburo más importante entre los aromáticos para la química industrial, y ocupa el tercer lugar en cuanto al consumo de materias primas orgánicas⁶.

Figura 1. Reacción de obtención de estireno



Fuente: Autor.

De momento, se han tratado catalíticamente algunos tipos de plástico con diferentes catalizadores como: albita, montmorillonita, zeolitas y catalizadores a base de zinc con el fin de lograr su descomposición a compuestos como tolueno o etilbenceno, y así reducirlos a estructuras con menores tiempos de degradación⁷. Sin embargo, la mayoría requieren de una temperatura elevada y procedimientos complicados en su aplicación. Dado que los compuestos poliméricos en su mayoría provienen de estructuras aromáticas, este proyecto de investigación sugiere estudiar por medio de herramientas computacionales el mecanismo de reacción del benceno ante la oxidación catalítica con tetróxido de rutenio en fase gaseosa y la influencia del medio sobre el mecanismo por medio del modelo implícito de solvente.

⁶ SANZ TEJADOR, Ascensión. Productos derivados de los hidrocarburos aromáticos. [en línea]. Disponible en <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-09.php>

⁷ DUARTE SANDOVAL, Erika; GIL SUAREZ, Laura Daniela. Análisis del proceso de destrucción de aromáticos por medio de oxidación catalítica: Aplicación en el tratamiento del poliestireno. Tesis de pregrado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad Fisicoquímicas, 2018, 21p.

Las oxidaciones catalíticas de este tipo se han aplicado al poliestireno tanto en fase gaseosa como en fase líquida; en fase gaseosa, la reacción es conocida como *staining*, debido a que crea una capa oscura de RuO₂ sobre la superficie del poliestireno, causando la conversión de los anillos aromáticos exteriores en grupos funcionales de aldehídos⁸.

Por otra parte, recientemente Sandoval & Suarez en 2018 reportaron la conversión completa del poliestireno en estructuras ácidas y aromáticas por medio de la oxidación con RuO₄ en fase condensada⁵; Echeverría & Betancour, 2019, aplicaron el protocolo en fase condensada para la oxidación del polietilenterefalato⁹. La diferencia en la oxidación en fase gaseosa de la oxidación en fase condensada corresponde a que en esta última se produce la degradación completa de los polímeros, con un posible desprendimiento de CO₂^{5,7}.

En referencia al estado del arte, Niamh W. Hickey¹⁰ investigó la oxidación selectiva de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP) por medio de la teoría funcional de la densidad (DFT), los estudios de selectividad mostraron que los aductos catalizador-sustrato se formaron en el enlace C-C del hidrocarburo aromático polinuclear dando la menor reducción en la aromaticidad, las vías de reacción encontradas indicaron que la reacción final intermedia antes de romper el enlace C-C es un anhídrido orgánico y cada tipo de reacción mostró una ruta diferente a esta estructura, en la figura 2 se muestra la ruta de reacción HAP-RuO₄. Por otro lado,

⁸ SMITH, Ronald; Bryg, Victoria. The staining of polymers II. [en línea]. Enero 2006. Revista Microscopy today, Cambridge University, vol 14, pp. 14-16. Disponible en <https://doi.org/10.1017/S1551929500055139>.

⁹ ECHEVERRIA CUESTA, Angie; BETANCOUR MURCIA, Diana. Oxidación del tereftalato de polietileno (PET) aplicando rutenio como catalizador: análisis de los productos obtenidos. Tesis de pregrado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físicoquímicas, 2019, 20p.

¹⁰ HICKEY, Niamh. Density functional theory study of the selective oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons. Tesis de doctorado. Gales. Universidad de Cardiff, 2014.

Jan Frunzke y colaboradores¹¹ realizaron cálculos químicos cuánticos para investigar el mecanismo de la escisión oxidativa de alquenos por tetróxido de rutenio, los resultados teóricos mostraron que las reacciones en las que aumenta el estado de oxidación del metal tienen mayores barreras de activación para Ru, mientras que las reacciones que reducen el estado de oxidación tienen una barrera de activación más baja para los compuestos de rutenio.

Figura 2. Mecanismo de reacción con iones de rutenio.



Adaptado de: NOWICKA, Eva, et al. Mechanistic insights into selective oxidation of polyaromatic compounds using RICO chemistry. Mayo 22 de 2018. Revista Chemistry a European Journal, 10.1002, 42. [en línea]. Disponible en <https://doi.org/10.1002/chem.201800423>.

Como se describió anteriormente, los estudios realizados por catálisis con RuO₄ a estructuras aromáticas han dado resultados positivos tanto en enfoques experimentales como computacionales; una de las razones se debe a que RICO es

¹¹ FRUNZKE, Jan; LOSCHEN, Christoph y FRENKING, Gernot. Why are olefins oxidized by RuO₄ under cleavage of the carbon-carbon bond whereas oxidation by OsO₄ yields cis-Diols? [en línea]. Diciembre 03 de 2003. Revista Journal of the American Chemical Society (JACS), vol 126. Disponible en <https://doi.org/10.1021/ja039921a>

eficaz en reacciones a causa de sus potenciales redox¹². En el presente proyecto de investigación un modo del proceso de oxidación catalítica con rutenio, puede ser derivado del análisis de un mecanismo de reacción a partir de cálculos de estructura electrónica. Para ello se deben diseñar las geometrías de las moléculas C₆H₆ y RuO₄ para optimizarlas, con el fin de encontrar las distancias de enlace adecuadas que me lleven a un cálculo de frecuencia certero. La ruta mecanística valida en el paso de reactivos a intermedios y de intermedios a productos, se puede realizar aplicando el procedimiento de la coordenada intrínseca de reacción.

¹² PAGLIARO, Mario; CAMPESTRINI, Sandro y CIRIMINNA, Rosaría. Ru-based oxidation catalysis. [en línea]. Julio 14 de 2005. Revista Chemical Society Reviews, vol. 34, pp. 837-845. Disponible en <https://doi.org/10.1039/B507094P>

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Proponer un mecanismo representativo de la oxidación del benceno con el catalizador tetróxido de rutenio a partir de cálculos de estructura electrónica.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar con datos reportados en otros estudios los resultados obtenidos de las optimizaciones y frecuencias de las estructuras moleculares.
- Establecer una coordenada de reacción intrínseca a partir de la definición de los complejos activados y las estructuras representativas de los reactivos y los productos.
- Definir las características del mecanismo de oxidación según los complejos activados que definen la ruta de reacción.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 TETRÓXIDO DE RUTENIO

El tetróxido de rutenio (RuO_4) fue preparado por primera vez por Karl Ernst Claus en 1860¹³, es un potente oxidante usado ampliamente para funcionalizar enlaces C-H en compuestos orgánicos, como hidrocarburos, haluros, éteres, alcoholes, aminas o amidas¹⁴. La oxidación catalítica con tetróxido de rutenio se ha aplicado a estructuras aromáticas causando una conversión, a temperatura ambiente, de carbonos aromáticos a estructuras ácidas y CO_2 .

En este tipo de reacciones usa el ion peryodato (IO_4^-) como agente oxidante, el tiempo de reacción es de alrededor 24 horas y ocurre a temperatura ambiente, en una mezcla ternaria de solventes (diclorometano, acetonitrilo, y agua)¹⁵ haciendo que estas reacciones sean rápidas y eficientes¹⁶. La figura 3 muestra la oxidación del tolueno y el difenilmetano catalizada por tetróxido de rutenio donde se ataca el carbono sustituido del benceno para la generación de ácido carboxílico y dióxido de carbono, a partir de la correspondiente desaromatización.

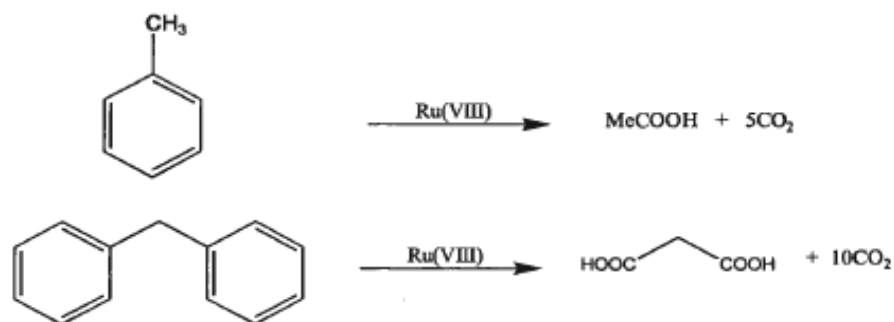
¹³ ALEIXO GONÇALVES, Maria Luisa. Estudio do comportamento térmico de asfaltenos de um petróleo Brasileiro. Tesis de Doctorado. São Paulo. Universidad de São Paulo. Facultad de Química. 2002. 5p.

¹⁴ FLOREA, Cristina, et al. RuO_4 -mediated oxidation of N-benzylated tertiary amines. Four- and three-membered azacycloalkanes as substrates. [en línea]. Julio-octubre, 2018. Revista Arkivoc, vol 7, p. 2. Disponible en <https://www.arkat-usa.org/arkivoc-journal/browse-arkivoc/ark.5550190.p010.698>.

¹⁵ AVELLA MORENO, Eliseo. Aplicación de Resonancia Magnética Nuclear para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX). Tesis de doctorado. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. 2011, p. 55.

¹⁶ DUARTE SANDOVAL. Op. Cit., 25p.

Figura 3. Reacción de aromáticos con RuO₄



Fuente: ALEIXO GONÇALVES, Maria Luisa, Estudio do comportamento térmico de asfaltenos de um petróleo Brasileiro. Tesis de doctorado. Sao Paulo. Universidad de Sao Paulo. Departamento de Química Fundamental, 2002, 47p.

2.2 TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

La teoría funcional de la densidad (DFT) proporciona un enfoque exacto al problema de la teoría de la estructura electrónica¹⁷, este es uno de los métodos de mecánica cuántica más exitoso y versátil para el estudio de la estructura electrónica de sistemas de muchos átomos¹⁸; esta teoría formula el problema mecanocuántico de la estructura electrónica en términos de una magnitud observable, la densidad electrónica ρ , en lugar de la función de onda polielectrónica Ψ , logrando que la energía electrónica del sistema pase a ser un funcional de la densidad $E_{[\rho]}$ ¹⁹.

¹⁷ MARDIROSSIAN, Narbe; HEAD-GORDON, Martin. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. [en línea]. Junio 21 de 2017. Revista Molecular Physics, vol 115, p. 2-3. Disponible en <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00268976.2017.1333644>.

¹⁸ TLAHUICE FLORES, Alfredo, et al. Modos vibracionales de C₆₀ obtenidos mediante el método DFT. [en línea]. Julio-septiembre, 2007. Revista Ciencia UANL, vol 10, p. 2. Disponible en <http://eprints.uanl.mx/1815/>.

¹⁹ KOCH, Wolfram. A chemist's guide to Density Functional Theory. Segunda edición. Wiley-VCH. 2014. P. 270-275. ISBN 9783527303724.

El objetivo de DFT es desarrollar funciones aproximadas precisas, dado que la contribución de energía cinética es el término desconocido más grande²⁰. Este sistema predice una gran variedad de propiedades moleculares como: frecuencias vibracionales, energías de atomización, estructuras moleculares, energías de ionización, propiedades eléctricas y magnéticas, trayectorias de reacción, entre otras²¹. La tabla muestra algunas de las características de diversos métodos teóricos de la química cuántica basados en la aproximación de Born-Oppenheimer para la separación del movimiento electrónico y nuclear, cuyo fin es conocer las superficies de energía potencial (repulsión internuclear + energía electrónica) en función de la geometría molecular

Tabla 1. Características generales de algunos métodos teóricos de la química cuántica

Método	Fundamento	Rango de aplicación	Ventajas	Desventajas
Mecánica Molecular (MM)	Potenciales de interacción	1 - 10 ⁵ átomos	Gran rapidez, eficientes en fases condensadas	Aplicabilidad delimitada por el potencial MM seleccionado
Ab initio	Ecuación de Schrödinger y función de onda	1 - 10 ² átomos	Exactitud y precisión controlable	Lentos, los métodos más avanzados son muy complicados de usar
Teoría funcional de la densidad (DFT)	Teorema de Kohn-Sham y densidad electrónica	1 - 10 ³ átomos	Más rápidos que ab initio, pero su aplicabilidad es limitada	Exceso de métodos DFT disponibles, no hay pautas para mejorar sistemáticamente los resultados
Semiempíricos (SE)	Ecuación de Schrödinger, función de onda o teorema de Kohn-Sham y densidad electrónica	1 - 10 ⁴ átomos	Gran rapidez, son fáciles de usar y bastante fiables en moléculas orgánicas	Errores no sistemáticos, escasa fiabilidad en moléculas con metales y especies inestables.

Fuente: Suarez, D. Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de los materiales de carbono. [en línea]. 2012. Departamento de Química Física y Analítica.

²⁰ MARDIROSSIAN. Op. Cit., p. 3.

²¹ SHARMA, S. Introduction to Density Functional Theory [presentación]. Universidad Karl-Franzens. Instituto de Física, octubre 2005, 5p.

2.3 GAMESS

Sistema de estructura electrónica molecular y atómica general (GAMESS), es un programa de química cuántica molecular el cuál puede calcular funciones de onda²². Por medio de este programa se puede obtener una variedad de propiedades moleculares, que van desde momentos dipolares hasta hiperpolarizabilidades dependientes de la frecuencia²³.

Esta herramienta computacional también dispone de numerosos cálculos relativistas que incluyen correcciones de relatividad escalar de dos componentes de orden infinito, con varias opciones de acoplamiento de órbita de espín²⁴.

2.4 FUNCIONAL B3LYP

B3LYP es una función de correlación de intercambio muy común utilizada en la teoría funcional de la densidad de Kohn-Sham²⁵, a su vez se conforma por un funcional híbrido que ha demostrado ser altamente exitoso para calcular diversas propiedades electrónicas como potenciales de ionización, estados electrónicos y brechas de energía²⁶.

²² GORDON GROUP, Gamess. [en línea]. Universidad Estatal de Iowa. Disponible en <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>.

²³ GORDON, Mark; SCHMIDT, Michael. Theory and applications of computational chemistry. USA: Elsevier Science, 2005. P. 1177. ISBN 978-0-444-51719-7.

²⁴ *Ibíd.*, p. 1174.

²⁵ FARAHVASH, Ardavan. ¿Qué es B3LYP? [en línea]. Agosto 6 de 2019. Disponible en <https://www.quora.com/What-is-B3LYP>

²⁶ MOHSIN, K; KHAYKANEE, AL. Lee-Yan-Parr (B3LYP) Density Functional Theory Calculation of Di-Cyano Naphthalene molecules group. [en línea]. 2013. Revista International Knowledge Sharing Platform (IISTE), vol 3, p. 13. Disponible en <https://www.iiste.org/Journals/index.php/CMR/article/view/4246>.

El funcional 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_o , a_i , a_c , que son determinados a partir de datos experimentales con el fin de mezclar exactamente la correlación de intercambio de Hartree-Fock ^{27,28}. La forma genérica del funcional es la siguiente.

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

B3LYP fue uno de los primeros métodos DFT considerado como una mejora significativa sobre Hartree-Fock, ya que es un funcional más rápido que la mayoría de las técnicas Post Hartree-Fock y generalmente produce resultados comparables. También es bastante robusto para un método DFT. En un nivel más fundamental, no está tan fuertemente parametrizado como otros funcionales híbridos, que alcanzan a tener hasta 26 parámetros²⁹.

2.5 SET DE BASES

Las bases son un conjunto de funciones que representan la función de onda electrónica para el método Hartree-Fock, con el fin de expresar las ecuaciones diferenciales de este modelo en ecuaciones algebraicas para así aplicarlas en softwares computacionales. Las bases están compuestas por orbitales atómicos y cada una tiene sus propias características, por ejemplo, las bases STO son

²⁷ HO CHOI, Cheol; KERTESZ, Miklos. Density functional studies of vibrational properties of HCN, H₂O, CH₂O, CH₄ and C₂H₄. [en línea]. Mayo – julio 1996. Revista The Journal of Physical Chemistry, 100 (41), 16530-16537. Disponible en <https://doi.org/10.1021/jp961325y>.

²⁸ NICOLÁS VÁZQUEZ, María Inés, et al. Algunos aspectos básicos de la química computacional. México. Cuautitlán Izcalli, comité editorial, 2006. P. 46. ISBN 970-32-3307-4.

²⁹ MCNAMARA, Louis. What is B3LYP and why is it the most popular functional in DFT? [en línea]. Enero 14 de 2016. Disponible en <https://www.quora.com/What-is-B3LYP-and-why-is-it-the-most-popular-functional-in-DFT>.

emulaciones de las funciones de Slater, las bases N-31G hacen una distinción entre la capa de core y la de valencia V; y así sucesivamente, cada tipo de base ofrece una característica diferente a la representación de los orbitales atómicos. En esta investigación se emplearon tres conjuntos de bases, explicadas a continuación.

2.5.1 LANL2DZ. Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta (LANL2DZ) es ampliamente usada para metales de transición³⁰. Este es un tipo de base ECP que se define como potencial efectivo de core o pseudopotencial, es decir que es un operador de un electrón que reemplaza a los operadores de dos electrones de Coulomb y de intercambio en la ecuación Hartree-Fock para los electrones de valencia, que proceden de interacciones entre los electrones de core y los electrones de valencia³¹.

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad \text{Ec.2}$$

Este conjunto de bases ECP son consideradas buenas alternativas debido a que reemplaza el electrón de 1s a 2p de los átomos pesados con un campo potencial para ahorros computacionales considerables³².

2.5.2 6-31G(d,p). 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

³⁰ YANG, Yue; WEAVER, Michael y MERZ, Kenneth. Assessment of the 6-31+G** + LANL2DZ mixed basis set coupled with Density Functional Theory methods and Effective Core Potential: Prediction of heats of formation and ionization potentials for first row transition metal complexes. [en línea]. Septiembre 2009. Revista The Journal of Physical Chemistry, 113 (36), 9843-985. Disponible en <https://doi.org/10.1021/jp807643p>.

³¹ LEVINE, Ira. Química Cuántica 5 edición. Madrid. Pearson Educación S.A, 2001. P 480. ISBN 84-205-3096-4.

³² SAYIN, Koray; KARAKAS, Duran. Method and basis set investigation for trans-platinum (II) oxime complex. [en línea]. 2015. Revista Science Journal (CSJ), vol. 36, p. 2. Disponible en ISSN 1300-1949.

gaussiana contraída (CGTF). Esta serie utiliza seis primitivas en la capa interna y tres primitivas junto a una gaussiana difusa en la capa de valencia³³, al agregar el componente (d,p) se anexan funciones de polarización gaussianas tipos d³⁴. Este tipo de bases son útiles ya que cumplen funciones como minimizar energías, calcular estructuras, parámetros electroópticos, constantes de fuerza, y frecuencias de las vibraciones armónicas normales³⁵.

2.5.3 STO-3G. Fue introducido 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 funciones gaussianas primitivas contraídas.³⁶ Las bases de tipo STO proporcionan representaciones geométricas razonables para los orbitales atómicos con un rápido criterio de convergencia³⁷.

³³ GONZALEZ, Mario. Introducción a la química computacional. [en línea]. España. Octubre 28 de 2013. Disponible en https://www.mariogonzalez.es/blog/ciencia/131028-introduccion_a_la_quimica_computacional.html.

³⁴ FELLER, David. 6-31G** Split valence + polarization basis. Enero 15 de 2007. Disponible en https://www.basissetexchange.org/family_notes/pople/.

³⁵ BABKOV, L; KOROLEVICH, M y MOISEIKINA, E. Calculation of the structure and IR Spectrum of hydrogen-bonded methyl-β-D-Glucopyranoside by the density functional method. [en línea]. Mayo de 2011. Revista Journal of Applied Spectroscopy, vol. 78, p. 1. Disponible en <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9447-4>.

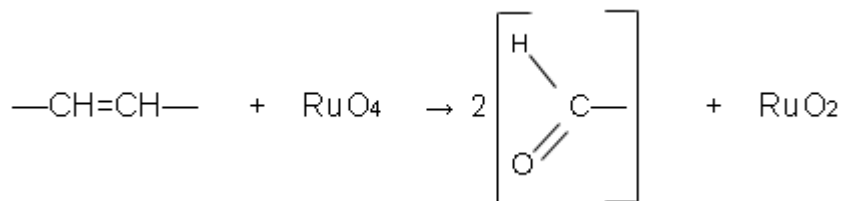
³⁶ MORALES MEDINA, Giovanni. Introducción al modelamiento molecular en ingeniería química. Julio de 2005. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físicoquímicas.

³⁷ PIETRO, William; HEHRE, Warren. Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 3. STo-3G Basis Sets for first- and second-row transition metals. [en línea]. Agosto 20 de 1982. Revista Journal of Computational Chemistry, vol. 4, p. 242. Disponible en <https://doi.org/10.1002/jcc.540040215>.

2.6 OXIDACIÓN DE POLIESTIRENO EN FASE GASEOSA (*STAINING*)

La tinción (*staining*) de polímeros con tetróxido de rutenio se ha viralizado ya que el rutenio proporciona contraste entre restos aromáticos y alifáticos, por lo tanto, la tinción es particularmente valiosa para identificar fases de poliestireno en mezclas o en aleaciones de polímeros³⁸. La figura 4 muestra una reacción de *staining* para el eteno al reaccionar con tetróxido de rutenio, generando la tinción de dos moléculas de aldehídos y la formación de dióxido de rutenio.

Figura 4. Staining para la molécula de eteno.



Adaptado de: SAWYER, Linda; GRUBB, David; MEYERS, Gregory. *Polymer Microscopy*. 3 Edición, New York. Springer. P. 170. ISBN: 978-0-387-72628-1.

Otros estudios reportan un contraste de imagen mejorado en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) por las tinciones realizadas con RuO₄ para las redes de polibutadieno, estireno (ABS) y un polímero de acrilonitrilo-estirenacrilonitrilo (ASA); la utilidad de rutenio en la tinción de vapor en estudios TEM de mezclas y películas de poliestireno de alto impacto es relevante debido a que en ambos casos se genera una acción preferencial de la mancha en el componente poliestireno.³⁹.

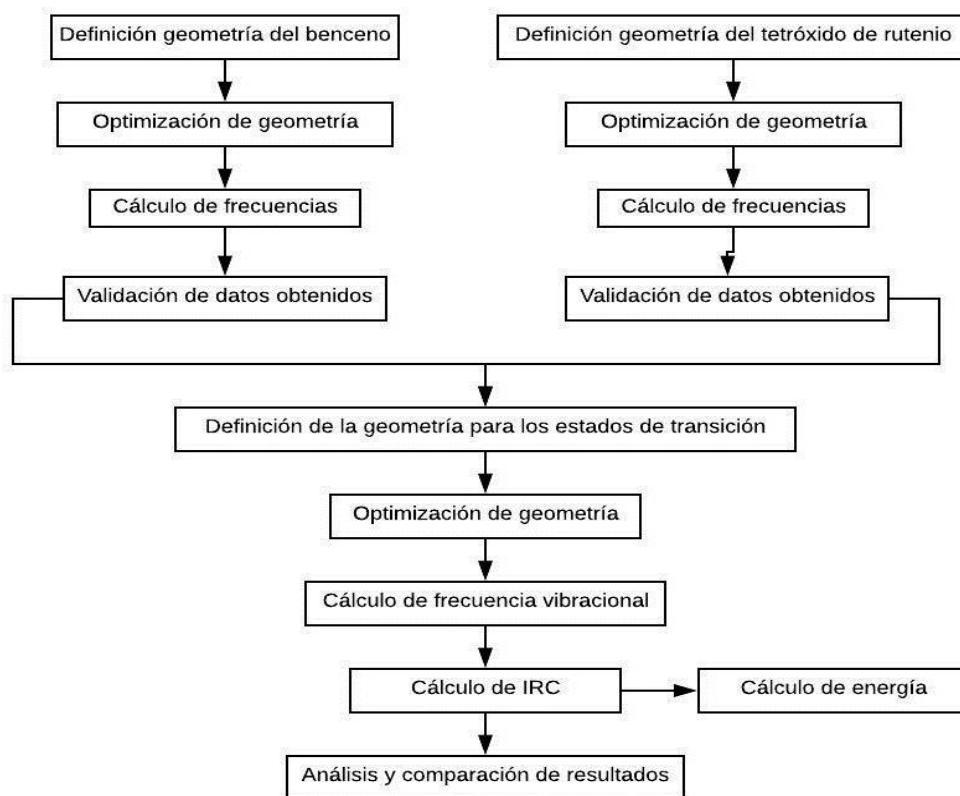
³⁸ SMITH, Ronald. Op. Cit., p. 14.

³⁹ TRENT, John; SCHEINBEIM, Jerry; COUCHMAN, Peter. Ruthenium tetroxide staining of polymers for electron microscopy. [en línea]. Abril de 1983. *Revista American Chemical Society*, vol. 16, pp. 589-590. Disponible en <https://doi.org/10.1021/ma00238a021>

3. METODOLOGÍA

La metodología utilizada en el desarrollo del presente documento es presentada en la Figura 5. Todos los cálculos computacionales se llevaron a cabo utilizando el programa de uso libre GAMESS versión 2019.R1.P1.mkl para Windows. Los cálculos fueron ejecutados al nivel DFT usando el funcional B3LYP y las bases 6-31G(d,p), para los átomos de C, H y O, mientras que la base LANL2DZ con su respectivo pseudopotencial, fue aplicada para el tetróxido de rutenio, como es recomendado en diversos trabajos reportados en literatura^{40,41}.

Figura 5. Esquema de la metodología de investigación.



⁴⁰ HICKEY, Niamh. Op. Cit., p. 14.

⁴¹ NOWICKA, Ewa; et, al. Mechanistic insights into selective oxidation of polyaromatic compounds using RICO chemistry. [en línea]. 2018. Revista Chemistry A European Journal, vol. 10, p. 7. Disponible en <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201800423>

3.1 CONSTRUCCIÓN DE ESTRUCTURAS MOLECULARES

Las estructuras moleculares para el benceno y tetróxido de rutenio fueron construidas a partir de la interfaz gráfica computacional Gabedit, versión 2.5.0; las distancias interatómicas fueron establecidas según los valores promedio reportados en la literatura, según el enlace implicado⁴².

3.2 OPTIMIZACIÓN EN FASE GASEOSA Y CONDENSADA

La optimización de estructuras moleculares es necesaria para determinar la geometría de mínima energía⁴³. En los anexos A y B se presentan los códigos de GAMESS definidos en la optimización geométrica. Para la optimización en fase condensada, el modelo implícito de solvente fue utilizado por medio del comando \$PCM solvnt=water. Por otra parte, la aplicación de la base externa conformada por LANL2DZ requirió el uso de un archivo para el ECP (effective core potential) para el Ru, tanto en los cálculos en vacío como en fase condensada.

3.3 CÁLCULO DE FRECUENCIA EN FASE GASEOSA Y CONDENSADA

Las frecuencias vibracionales moleculares, que dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a las posiciones nucleares⁴⁴, fueron calculadas sobre las geometrías optimizadas. Los Anexos C y D presentan los comandos de entrada para el cálculo de las frecuencias. Las frecuencias calculadas fueron utilizadas en

⁴² ORTNER, M. Infrared spectrum and thermodynamic properties of ruthenium tetroxide. [en línea]. Agosto 6 de 2004. Revista The Journal of chemical physics, vol. 34, p. 558. Disponible en <https://doi.org/10.1063/1.1700982>

⁴³ GALINDO JIMÉNEZ, Rodrigo Alfonso. Desarrollo de una metodología computacional eficiente para el estudio de compuestos de Manganeso coordinados con ligantes tipo Salen. Tesis de pregrado. Bogotá: Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, 2014, 1p.

⁴⁴ MONGE BARTOLOMÉ, Patricia. Estudio computacional de la reactividad química: Reacción de cationes metálicos con piridina. Tesis de maestría. Facultad de ciencias. España: Universidad de Valladolid, 2016, 41p.

la identificación de la estabilidad de las estructuras geométricas optimizadas, así como, en las correcciones energéticas a temperatura ambiente, utilizando las fórmulas conocidas y reportadas en la literatura⁴⁵.

Los cálculos de frecuencia están relacionados con los valores propios de la matriz hessiana, si los valores obtenidos son todos positivos, entonces las frecuencias son todas reales y el punto estacionario es un mínimo local; mientras que si se obtiene un valor negativo (frecuencia imaginaria), el punto estacionario es un estado de transición.

3.4 VALIDACIÓN DE ESTRUCTURAS MOLECULARES

Las estructuras moleculares optimizadas de los reactivos, fueron comparadas con los respectivos datos geométricos reportados en la literatura. En cuanto a los resultados de la frecuencia, estas fueron validadas por medio de los respectivos espectros IR.

3.5 ESTRUCTURAS DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN

Las estructuras referentes a los estados de transición en cada etapa del mecanismo fueron obtenidas por medio de un procedimiento de prueba y error. Las estructuras moleculares fueron acercadas según el arreglo espacial del respectivo producto y calculadas al nivel HF/STO-3G. Con la geometría a este nivel se calcularon las frecuencias, con lo cual fue posible la identificación de la formación y el rompimiento simultaneo de enlaces. Ante frecuencias positivas o con varios valores negativos, las estructuras de transición fueron redefinidas y recalculadas hasta la obtención de una sola frecuencia negativa. Después, las geometrías, las frecuencias y las energías de los estados de transición fueron refinadas al nivel B3LYP.

⁴⁵ NOWICKA, Ewa. Op. Cit., pp. 10-24.

3.6 CÁLCULO DE LA COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN (IRC)

La coordenada intrínseca de reacción es aquella que conecta las posibles rutas que puede tomar la reacción a partir del estado de transición o complejos activados entre reactivos y productos, es decir que, a partir del complejo activado es posible realizar cálculos de IRC hacia atrás para la obtención de reactivos y hacia adelante para la obtención de los productos, describiendo así el desplazamiento efectuado a lo largo de la curva de reacción en su mínima energía.

En esta fase los cálculos de estructura electrónica fueron efectuados al nivel HF/STO-3G, con lo cual el esfuerzo computacional fue disminuido. Los cálculos de las IRC fueron inicializados a partir de los respectivos estados de transición. Los anexos E, F y G presentan los códigos de ejecución para los cálculos de optimización, frecuencia e IRC de las moléculas en conjunto.

4. RESULTADOS

4.1 OPTIMIZACIÓN EN FASE GASEOSA Y CONDENSADA

Los datos calculados indicaron una distancia de enlace C-C de 1.397 Å y para el enlace C-H de 1.087 Å, independientemente de la fase en que se encuentre la estructura; el anexo H muestra las figuras de las moléculas optimizadas con sus respectivas longitudes. La insensibilidad de la geometría del benceno respecto del solvente agua, en el modelo implícito, se encuentra acorde con las diferencias en polaridad. Vianeis Araujo y colaboradores realizaron un estudio de las propiedades estructurales del benceno basado en la teoría DFT/B3LYP con bases 6-31G(d,p) y LANL2DZ, los resultados señalan una distancia de enlace de 1.392 Å para átomos C-C y 1.085 Å para átomos C-H⁴⁶. Con base en la comparación de estas distancias es posible deducir que los resultados obtenidos en el presente documento con B3LYP/6-31G(d), según códigos de GAMESS, reproducen la geometría del benceno (error de enlaces C-C de 0.36% y 0.09% para enlaces C-H).

En el caso del RuO₄ la geometría optimizada reportó un tetraedro perfecto. Jan Frunzke desarrolló un estudio con un nivel de teoría DFT/B3LYP, un ECP cuasi-relativista de núcleo pequeño con una base de valencia (441/ 2111 / N1) y conjuntos de bases 6-31G(d) para todos los demás átomos; el estudio utilizó esta molécula como catalizador de olefinas, calculando distancias de enlace Ru-O de 1.705 Å⁴⁷. Según la optimización ejecutada en el presente trabajo, la distancia corresponde a 1.709 Å; comparado con el valor reportado por Frunzke se tiene un error de 0.23%,

⁴⁶ ARAUJO, Vianeis, et al. Propiedades estructurales, energéticas y electrónicas del complejo molecular formado por la interacción entre benceno y grafeno extendido: Investigación basada en la teoría del funcional de la densidad DFT. [en línea]. Abril 20 de 2012. Revista Scientific Journal from the Experimental Faculty of Sciences at the Universidad del Zulia, vol 20, p. 131. Disponible en <https://produccioncientificaluz.org/index.php/ciencia/article/view/10078/10065>.

⁴⁷FRUNZKE, Jan, Op. Cit. p. 3644.

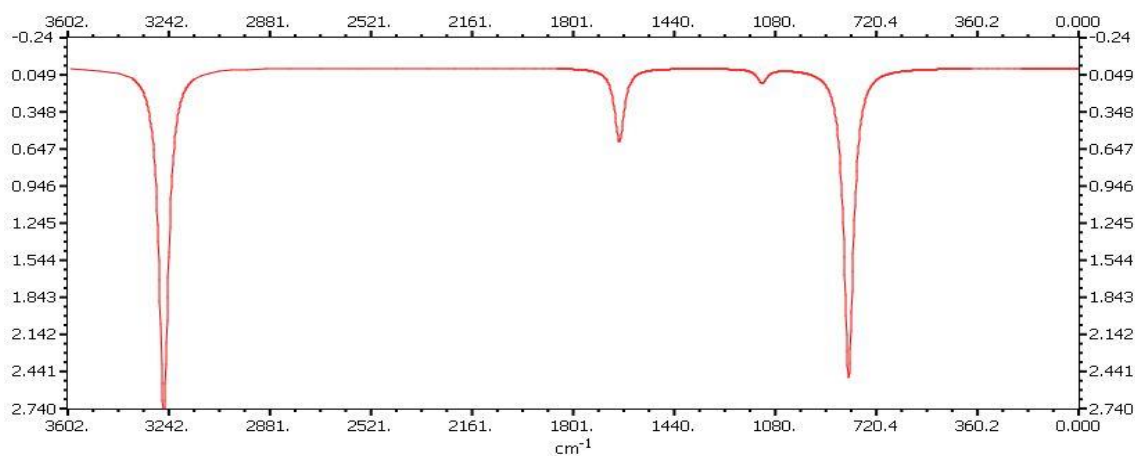
según lo cual, los cálculos realizados en GAMESS reproducen la geometría del óxido de rutenio.

4.2 FRECUENCIAS EN FASES GASEOSA Y CONDENSADA

Los cálculos de frecuencia realizados reportaron datos de espectros IR y datos termodinámicos. Los espectros obtenidos fueron confrontados con los reportados en literatura, sin encontrar una variación significativa. Los anexos I y J presentan los resultados de frecuencia para cada fase.

4.2.1 Benceno. El espectro IR reportado por la teoría DFT/B3LYP es mostrado en la figura 6; las longitudes de onda alrededor de 720 cm^{-1} representan a los enlaces C-H aromático. De igual manera, las bandas entre 1600 y 3240 cm^{-1} son representativas del enlace C-C aromático.

Figura 6. Espectro IR para el benceno.



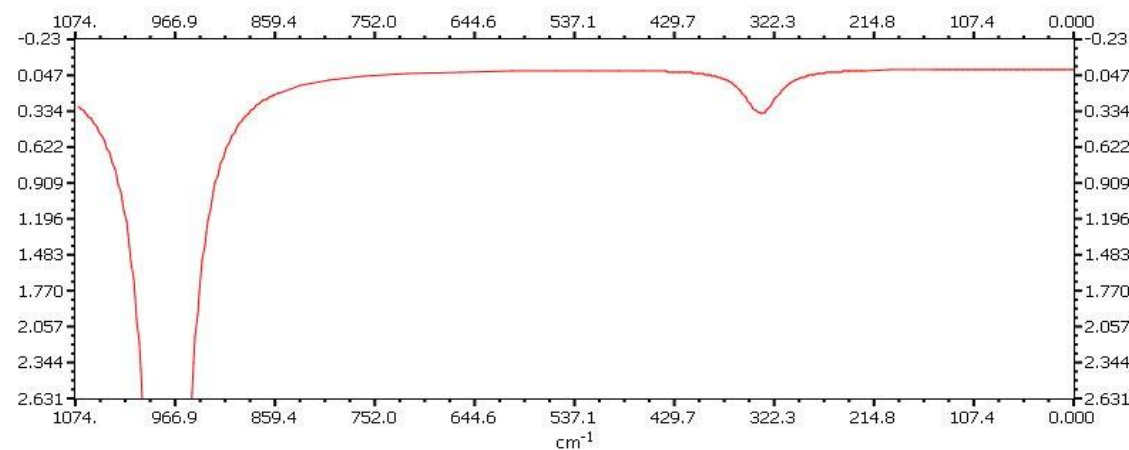
El espectro IR calculado en este trabajo puede ser cotejado con el reportado en otras fuentes en el anexo K. En la tabla 1 se registran los datos termodinámicos del archivo de salida de la frecuencia en el vacío, los resultados obtenidos para el Cp y Cv son acordes con los registrados para el benceno como gas ideal.

Tabla 2. Datos termodinámicos para el benceno

	Energía (kcal/mol)	Entalpía (kcal/mol)	E. Gibbs (kcal/mol)	Cv (kcal/mol*k)	Cp (kcal/mol*k)	Entropía (kcal/mol*k)
Translacional	0.889	1.481	-10.140	2.981	4.968	38.979
Vibracional	0.889	0.889	-6.762	2.981	2.981	25.661
Rotacional	67.405	67.405	66.421	9.198	9.198	3.301
Total	69.182	69.775	49.518	15.160	17.147	67.941

4.2.2 Tetróxido de rutenio. En la figura 7 se exhibe el espectro infrarrojo para el RuO₄, se encontró que los picos son comunes en otros análisis de IR reportados en la literatura (Anexo L). En el anexo L aparece el espectro IR obtenido de manera experimental a partir de la solución acuosa de RuCl₃ y NaIO₄. Las diferencias en las intensidades de los espectros se deben a que el espectro experimental reporta una gran proporción de agua y peryodato.

Figura 7. Espectro IR para el tetróxido de rutenio.



Un estudio realizado en el 2015 reveló que el espectro infrarrojo de RuO₄ presenta vibraciones de tensión V₃, es decir que, presentan longitudes de onda cercanas a 885 cm⁻¹ y 921 cm⁻¹, a su vez presenta modos de vibración no degenerados con simetría A₁V₁ cuyas longitudes son similares a V₃ y posee un doble enlace

degenerado con simetría V_2 la cual alcanza frecuencias cercanas a los 300 cm^{-1} ⁴⁸. Las anteriores bandas pueden ser identificadas en el espectro calculado (Figura 7). La tabla 2 muestra los datos termodinámicos resultantes en el vacío; los valores de las propiedades termoquímicas calculadas pueden ser de utilidad como una aproximación inicial.

Tabla 3. Datos termodinámicos para el tetróxido de rutenio

	Energía (kcal/mol)	Entalpía (kcal/mol)	E. Gibbs (kcal/mol)	Cv (kcal/mol*k)	Cp (kcal/mol*k)	Entropía (kcal/mol*k)
Translacional	0.889	1.481	-10.810	2.981	4.968	41.226
Vibracional	0.889	0.889	-6.857	2.981	2.981	25.979
Rotacional	9.208	9.208	7.210	9.721	9.721	6.700
Total	10.985	11.578	-10.457	15.682	17.669	74.905

4.3 ESTRUCTURAS DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN

El análisis de la oxidación de benceno con RuO_4 en fase gaseosa (reacción *staining*) fue efectuado considerando dos etapas para la reacción. Lo anterior tomó como base lo expuesto en los trabajos de Ewa Nowicka y Niamh Hickey. El trabajo de Nowicka parte de un compuesto cíclico tipo aducto [3+2] formado por fenantreno y RuO_4 , el cual llega a productos por medio de una etapa simple en fase gaseosa; de igual manera, los autores desarrollan la ruta de reacción para el pireno. Por su parte, Hickey desarrolla una ruta para el pireno con la obtención de un aducto inicial sin barrera energética; de hecho, Niamh reporta que la formación del aducto [3 + 2] se encuentra favorecida comparada con un aducto [2 +2]. Siguiendo las fuentes anteriores, en el presente trabajo, la formación del compuesto aducto [3 +2] es

⁴⁸ LARUINAZ, Reymond, et al. Infrared spectroscopy of ruthenium tetroxide and high-resolution analysis of the V_3 ban. [en línea]. Febrero de 2015. Revista Jorunal of Molecular Spectroscopy, vol. 315, p. 46-54. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.jms.2015.02.008>

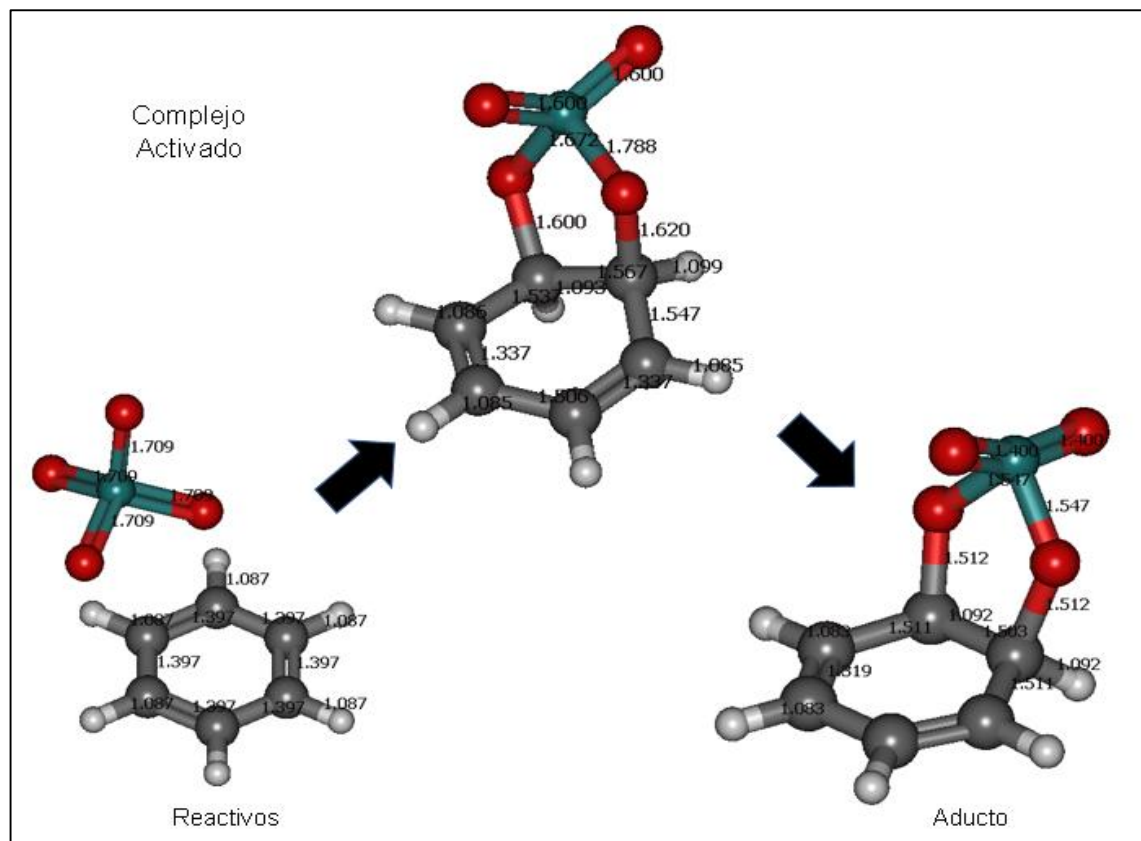
considerada como una primera etapa antes de la oxidación del benceno a dialdehído.

4.3.1 Primer estado de transición. La figura 8 presenta el estado de transición obtenido para la formación del compuesto aducto [3+2]. Para esto, las moléculas de C_6H_6 y RuO_4 , fueron acercadas en diferentes posiciones y optimizadas al nivel HF/STO-3G, hasta la consecución de una frecuencia negativa (las frecuencias son mostradas en el anexo M). Las energías fueron refinadas al nivel B3LYP, como fue descrito en la metodología. Según la Figura 8, el estado de transición obtenido exhibe una asimetría en las distancias entre C-O y Ru-O, implicadas en la formación del aducto. Con esto, el estado de transición obtenido describe una etapa pseudo-pericíclica, en donde el estado de transición es no síncrono, mostrando una distorsión ocasionada por el solapamiento de orbitales no alineados⁴⁹ La vía pseudo-pericíclica mostrada en la formación del aducto entre el benceno y el RuO_4 , involucra los orbitales π del benceno y los orbitales σ del óxido; esta vía constituye un camino alternativo al síncrono pericíclico, que puede resultar en una barrera energética mayor, impidiendo el desarrollo de la reacción⁵⁰. Por otra parte, la inclusión de la fase condensada, con el modelo implícito, conduce a la misma geometría que en la fase gaseosa.

⁴⁹ SILVA LÓPEZ, Carlos; et, al. Solving the Pericyclic–Pseudopericyclic Puzzle in the Ring-Closure Reactions of 1,2,4,6-Heptatetraene Derivatives. [en línea]. Diciembre de 2015. Revista The Journal of Organic Chemistry, vol. 81(2), pp. 404–414. Disponible en <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01997>.

⁵⁰ KENDALL, HOU; et, al. Pericyclic Reaction Transition States: Passions and Punctilios, 1935-1995. [en línea]. Febrero de 1995. Revista Accounts of Chemical Research, vol. 28, pp. 81-90. Disponible en <https://doi.org/10.1021/ar00050a004>.

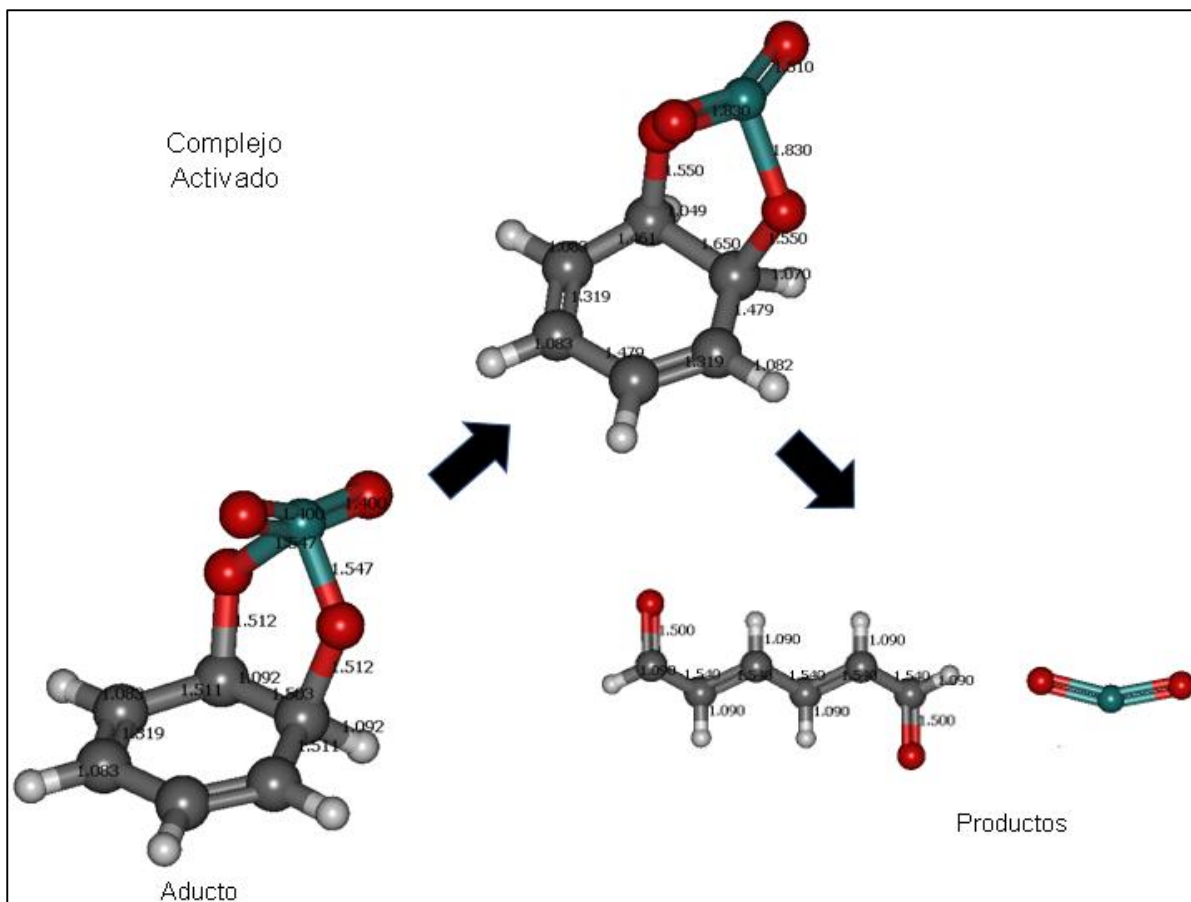
Figura 8. Esquema del complejo activado I.



4.3.2 Segundo estado de transición. La Figura 9 presenta el complejo activado para la segunda etapa de formación del dialdehído y el RuO₂. Según esta figura, a diferencia de la primera etapa, el complejo activado de la segunda etapa exhibe una geometría sincrónica característica de una etapa pericíclica. La ruta pericíclica puede estar favorecida debido a que el proceso de rompimiento-formación de enlaces se efectúa en el rutenio, lejos de los orbitales π del anillo aromático. El desarrollo de esta etapa por una ruta pericíclica coincide con lo reportado en literatura⁵¹. Al igual que la primera etapa, el complejo activado de la segunda etapa no presenta variación geométrica con la inclusión del solvente, por medio del modelo implícito. Por otra parte, el anexo N contiene el resultado de frecuencia en fase gaseosa.

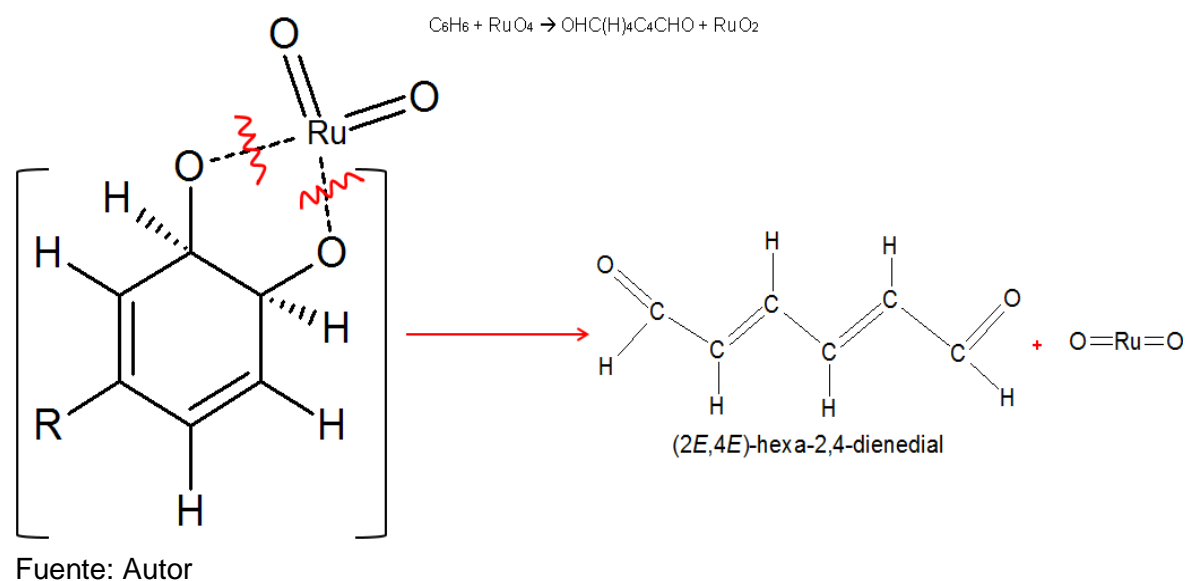
⁵¹ SILVA LÓPEZ, Carlos; Op. Cit. 411p.

Figura 9. Esquema del complejo activado II.



En la primera etapa (Figura 8), los enlaces Ru-O experimentan un estiramiento para la formación del aducto [3+2]; es decir que, la ruta de reacción distorsiona los ángulos diédricos y los ángulos de los átomos de hidrogeno de los enlaces carbono-carbono con el fin de favorecer los enlaces C-O. Lo anterior conlleva a la generación del aducto con tres átomos del óxido, O-Ru-O, y dos átomos del benceno, C-C. Este tipo de uniones, que conllevan a un rompimiento de los átomos de oxígeno envuelve el cambio del estado de oxidación de +8 a +6 en el rutenio. Este tipo de reacción ha sido estudiada en polímeros y es conocida con el nombre de *staining*. Un posible producto del *staining* de poliestireno es presentado en la figura 10.

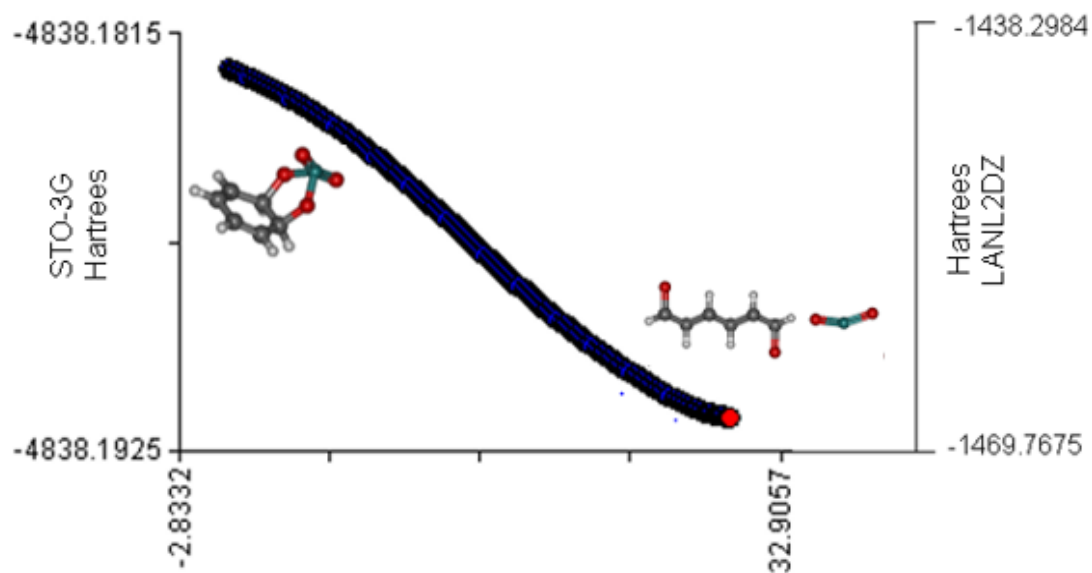
Figura 10. Reacción *Staining* poliestireno en el vacío.



4.4 COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN (IRC)

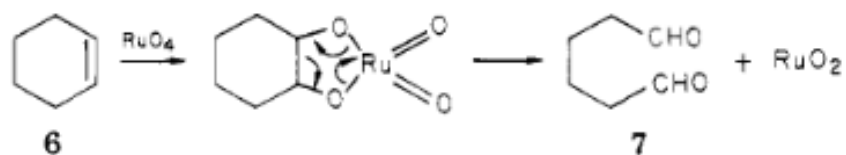
La verificación de la formación de los productos, a partir de los complejos activados fue efectuada por medio del cálculo de la IRC; este cálculo parte de la Hessiana obtenida con la frecuencia, tal como se muestra en el código del anexo G. El archivo de salida en esta fase se leyó en la interfaz gráfica MacMolPlt puesto que este programa presenta una mejor visualización de resultados. La figura 11 muestra la curva de la coordenada intrínseca de reacción a lo largo del desplazamiento de las moléculas para el segundo estado de transición en el vacío, el cálculo se realizó al nivel HF/STO-3G. Esta figura también muestra los valores de energía al nivel B3LYP.

Figura 11. Coordenada intrínseca de reacción para la etapa II de la oxidación de benceno con RuO₄.



Ewa Nowicka y colaboradores publicaron en *Chemistry a European Journal* sobre catálisis con tetróxido de rutenio a hidrocarburos poliaromáticos, se encontró que la coordinación inicial de RuO₄ es consistente con los productos de oxidación obtenidos en el presente documento. También, la oxidación de RuO₄ puede conducir a dicetonas o ácidos dependiendo de la ruta mecanística realizada. Lo mencionado anteriormente se complementa con el trabajo realizado por Trent el cual encontró que la oxidación de olefinas con tetróxido de rutenio, genera tinción de compuestos aldehídos y dióxido de rutenio debido a la oxidación de los átomos de oxígeno tal como se ve en la figura 12.

Figura 12. Staining para la oxidación de olefinas.



Fuente: TRENT, John, et al. Ruthenium tetraoxide staining of polymers for electron microscopy. [en línea]. Abril de 1983. Revista American Chemical Society, vol. 16, p. 593. Disponible en <https://doi.org/10.1021/ma00238a021>

Por medio del funcional B3LYP y las bases LANL2DZ y 6-31G(d,p) se desarrollaron cálculos de energía para reactivos, estados de transición, compuestos intermedios y productos con el fin de tener una idea de los cambios energéticos más representativos que sufren las moléculas. La tabla 3 muestra los resultados obtenidos en el vacío y con el uso de solvente; vale aclarar que 1 Hartree (Hf) equivale a 627.509 kcal/mol.

Tabla 4. Energías en el vacío y en el solvente implícito.

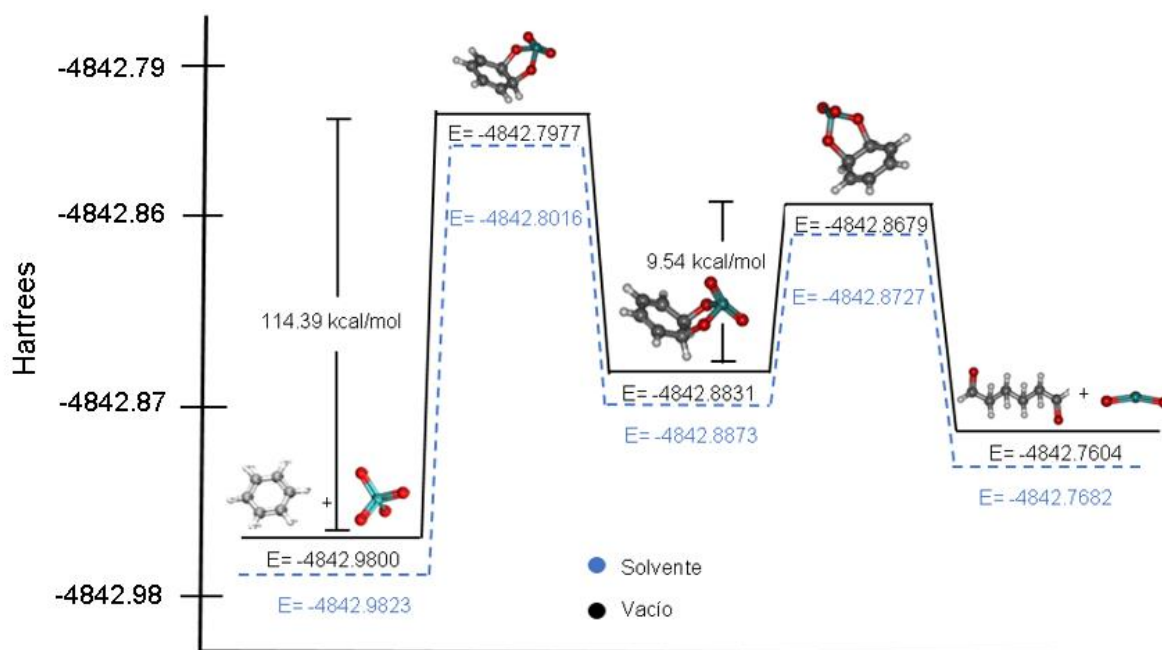
	B3LYP/LANL2DZ y 6-31G(d,p)		
	Energía fase gaseosa	Energía fase condensada	ΔE Solvatación
Reactivos (Hartrees)	-1482.09674	-1491.39395	9.29721
Estado de transición I (Hartrees)	-1427.40574	-1436.47254	9.06680
Compuesto intermedio (Hartrees)	-1460.16278	-1468.42734	8.26455
Estado de transición II (Hartrees)	-1438.29841	-1446.74612	8.44770
Productos (Hartrees)	-1469.76756	-	-

Los resultados de la tabla muestran que los cambios energéticos calculados en el presente trabajo no representan los cambios cuantitativos sufridos a lo largo de las etapas de la oxidación. Lo anterior puede ser el resultado de un error interno con el uso de la base Lanl2dz. Sin embargo, los valores de cambios energéticos a nivel cualitativo pueden ser utilizados para indicar las posiciones relativas entre los reactivos, los complejos activados y los productos. Los valores obtenidos a nivel HF/STO-3G para la energía de las moléculas fueron asumidos en lugar de los valores reportados en la Tabla 4; los valores energéticos a nivel HF/STO-3G pueden ser consultados en el anexo Y.

La Figura 13 representa los cambios energéticos ocurridos en la oxidación de benceno con RuO_4 para la generación de hex-2,4-dienodial y dióxido de rutenio en fase gaseosa y fase condensada (modelo implícito). Los valores de la Figura 13 fueron calculados a nivel HF/STO-3G (Anexo Y); según esta figura, la fase condensada (agua) simulada por medio del modelo implícito no conduce a la alteración de las barreras energéticas en las dos etapas de reacción. Con lo cual la reacción *staining* de benceno puede ser efectuada en las dos fases indistintamente. De hecho, Sandoval & Gil y Echeverría & Betancurt, en sus resultados experimentales obtuvieron el *staining* de poliestireno y polietilentereftalato, respectivamente, en fase condensada. Por otra parte, la inclusión del solvente de manera explícita puede cambiar la ruta de reacción como lo demuestran Hickey, Frunzke y Nowicka y colaboradores.

También, de la Figura 13 es posible deducir que la etapa controlante de la reacción corresponde a la formación del intermedio aducto, es decir, la etapa pseudo-pericíclica de la reacción. La energía implicada en la distorsión de los orbitales π y σ conduce a una mayor barrera energética, comparada con la etapa pericíclica de formación del aldehído.

Figura 13. Ruta de reacción para la oxidación de benceno con RuO₄ en el vacío y en solvente (modelo implícito).



De la figura podemos afirmar que la barrera energética obtenida para el primer estado de transición es de 114.39 kcal/mol y para el segundo estado de transición fue de 9.54 kcal/mol, esto conduce a afirmar que la etapa controlante del mecanismo de oxidación se da en el aducto [3 + 2], es decir en la etapa pseudo pericíclica.

5. CONCLUSIONES

- Los cálculos con el funcional B3LYP junto con las bases LANL2DZ y 6-31G(d,p), según los códigos de GAMESS, reportaron distancias interatómicas en el benceno y en el tetróxido de rutenio acordes con reportes encontrados en la literatura.
- La coordenada intrínseca de reacción calculada conecta los dos complejos activados, que envuelven la formación de un intermediario tipo aducto [3 +2] y la generación de un dialdehído, a partir de la oxidación de benceno con tetróxido de rutenio; la ruta establecida con la coordenada intrínseca de reacción concuerda con la oxidación denominada *staining*.
- El mecanismo de oxidación establecido está definido por dos etapas, la primera de las cuales sigue una vía pseudo-pericíclica, con formación de un complejo activado asíncrono, mientras que la segunda etapa está representada por una vía pericíclica, con formación de un complejo síncrono.
- La inclusión del solvente en la ruta de reacción, con el modelo implícito, no afecta la geometría, como tampoco el número de etapas de la oxidación de benceno con tetróxido de rutenio

6. RECOMENDACIONES

Como recomendación para estudios futuros aconsejamos incluir moléculas de agua como solvente explícito en el proceso para obtener los productos ácidos de oxidación de tetróxido de rutenio. Asimismo, repetir los cálculos energéticos al nivel de teoría B3LYP.

BIBLIOGRAFÍA

ALEIXO GONÇALVES, Maria Luisa. Estudo do comportamento térmico de asfaltenos de um petróleo Brasileiro. Tesis de Doctorado. São Paulo. Universidad de São Paulo. Facultad de Química. 2002. 5p.

ARAUJO, Vianeis, et al. Propiedades estructurales, energéticas y electrónicas del complejo molecular formado por la interacción entre benceno y grafeno extendido: Investigación basada en la teoría del funcional de la densidad DFT. [En línea]. Abril 20 de 2012. Revista Scientific Journal from the Experimental Faculty of Sciences at the Universidad del Zulia, vol 20, p. 131. Disponible en <https://produccioncientificaluz.org/index.php/ciencia/article/view/10078/10065>.

AVELLA MORENO, Eliseo. Aplicación de Resonancia Magnética Nuclear para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX). Tesis de doctorado. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. 2011, p. 55.

BABKOV, L; KOROLEVICH, M y MOISEIKINA, E. Calculation of the structure and IR Spectrum of hydrogen-bonded methyl- β -D-Glucopyranoside by the density functional method. [En línea]. Mayo de 2011. Revista Journal of Applied Spectroscopy, vol. 78, p. 1. Disponible en <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9447-4>.

BASIS SET EXCHANGE. Family notes STO-3G. Disponible en https://www.basissetexchange.org/family_notes/sto/.

DUARTE SANDOVAL, Erika; GIL SUAREZ, Laura Daniela. Análisis del proceso de destrucción de aromáticos por medio de oxidación catalítica: Aplicación en el

tratamiento del poliestireno. Tesis de pregrado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad Fisicoquímicas, 2018, 21p.

ECHEVERRIA CUESTA, Angie; BETANCOUR MURCIA, Diana. Oxidación del tereftalato de polietileno (PET) aplicando rutenio como catalizador: análisis de los productos obtenidos. Tesis de pregrado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas, 2019, 20p.

ECOPLAS. Poliestireno, características y ventajas respecto al medio ambiente. [En línea]. Centro de información técnica (CIT). Mayo de 2011, p. 13. Disponible en <http://ecoplas.org.ar/pdf/38.pdf>.

EL ESPECTADOR. ¿Cuántos kilos de plástico se consumen en Colombia? [en línea]. Colombia. 11 de noviembre de 2018. Disponible en <https://www.elespectador.com/noticias/actualidad/cuantos-kilos-de-plastico-se-consumen-en-colombia-articulo-823132>.

FELLER, David. 6-31G** Split valence + polarization basis. Enero 15 de 2007. Disponible en https://www.basissetexchange.org/family_notes/pople/.

FLOREA, Cristina, et al. RuO₄-mediated oxidation of N-benzylated tertiary amines. Four- and three-membered azacycloalkanes as substrates. [en línea]. Julio-octubre, 2018. Revista Arkivoc, vol 7, p. 2. Disponible en <https://www.arkat-usa.org/arkivoc-journal/browse-arkivoc/ark.5550190.p010.698>.

FRUNZKE, Jan; LOSCHEN, Christoph y FRENKING, Gernot. Why are olefins oxidized by RuO₄ under cleavage of the carbon-carbon bond whereas oxidation by OsO₄ yields cis-Diols? [En línea]. Diciembre 03 de 2003. Revista Journal of the American Chemical Society (JACS), vol 126. Disponible en <https://doi.org/10.1021/ja039921a>.

GALINDO JIMÉNEZ, Rodrigo Alfonso. Desarrollo de una metodología computacional eficiente para el estudio de compuestos de Manganeso coordinados con ligantes tipo Salen. Tesis de pregrado. Bogotá: Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, 2014, 1p.

GONZALEZ, Mario. Introducción a la química computacional. [En línea]. España. Octubre 28 de 2013. Disponible en https://www.mariogonzalez.es/blog/ciencia/131028-introduccion_a_la_quimica_computacional.html.

GORDON GROUP, Gamess. [En línea]. Universidad Estatal de Iowa. Disponible en <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>.

GORDON, Mark; SCHMIDT, Michael. Theory and applications of computational chemistry. USA: Elsevier Science, 2005. P. 1177. ISBN 978-0-444-51719-7.

HICKEY, Niamh. Density functional theory study of the selective oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons. Tesis de doctorado. Gales. Universidad de Cardiff, 2014.

HO CHOI, Cheol; KERTESZ, Miklos. Density functional studies of vibrational properties of HCN, H₂O, CH₂O, CH₄ and C₂H₄. [En línea]. Mayo – julio 1996. Revista The Journal of Physical Chemistry, 100 (41), 16530-16537. Disponible en <https://doi.org/10.1021/jp961325y>.

JIMÉNEZ GONZÁLEZ, Lucy Johana. Caracterización teórica de la estructura de cembranos con actividad Antifouling. Tesis de maestría. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ciencias. 10p.

KENDALL, HOU; et, al. Pericyclic Reaction Transition States: Passions and Punctilios, 1935-1995. [en línea]. Febrero de 1995. Revista Accounts of Chemical Research, vol. 28, pp. 81-90. Disponible en <https://doi.org/10.1021/ar00050a004>.

LARUINAZ, Reymond, et al. Infrared spectroscopy of ruthenium tetroxide and high-resolution analysis of the V3 ban. [en línea]. Febrero de 2015. Revista Jorunal of Molecular Spectroscopy, vol. 315, p. 46-54. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.jms.2015.02.008>.

LA VANGUARDIA. ¿Cuánto plástico hemos generado desde que se inventó y dónde ha ido a parar? [en línea]. España. 19 de julio de 2017. Disponible en <https://www.lavanguardia.com/natural/20170719/424210992121/balance-mundial-produccion-plasticos-residuos.html>

LEVINE, Ira. Química Cuántica 5 edición. Madrid. Pearson Educación S.A, 2001. P 480. ISBN 84-205-3096-4.

MARDIROSSIAN, Narbe; HEAD-GORDON, Martin. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. [En línea]. Junio 21 de 2017. Revista Molecular Physics, vol 115, p. 2-3. Disponible en <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00268976.2017.1333644>.

MCNAMARA, Louis. What is B3LYP and why is it the most popular functional in DFT? [en línea]. Enero 14 de 2016. Disponible en <https://www.quora.com/What-is-B3LYP-and-why-is-it-the-most-popular-functional-in-DFT>.

MOHSIN, K; KHAYKANEE, AL. Lee-Yan-Parr (B3LYP) Density Functional Theory Calculation of Di-Cyano Naphthalene molecules group. [En línea]. 2013. Revista

International Knowledge Sharing Platform (IISTE), vol 3, p. 13. Disponible en <https://www.iiste.org/Journals/index.php/CMR/article/view/4246>.

MONGE BARTOLOMÉ, Patricia. Estudio computacional de la reactividad química: Reacción de cationes metálicos con piridina. Tesis de maestría. Facultad de ciencias. España: Universidad de Valladolid, 2016, 41p.

MORALES MEDINA, Giovanni. Introducción al modelamiento molecular en ingeniería química. Julio de 2005. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas.

MUÑOZ PINTO, Fidel. Procesamiento y propiedades de algunas poliolefinas. Mérida. Universidad de los Andes. Facultad de ciencias, 8p.

NICOLÁS VÁZQUEZ, María Inés, et al. Algunos aspectos básicos de la química computacional. México. Cuautitlán Izcalli, comité editorial, 2006. P. 46. ISBN 970-32-3307-4.

NOWICKA, Ewa; et, al. Mechanistic insights into selective oxidation of polyaromatic compounds using RICO chemistry. [en línea]. 2018. Revista Chemistry A European Journal, vol. 10, p. 7. Disponible en <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201800423>

ORTNER, M. Infrared spectrum and thermodynamic properties of ruthenium tetroxide. [En línea]. Agosto 6 de 2004. Revista The Journal of chemical physics, vol. 34, p. 558. Disponible en <https://doi.org/10.1063/1.1700982>.

PAGLIARO, Mario; CAMPESTRINI, Sandro y CIRIMINNA, Rosaría. Ru-based oxidation catalysis. [En línea]. Julio 14 de 2005. Revista Chemical Society Reviews, vol. 34, pp. 837-845. Disponible en <https://doi.org/10.1039/B507094P>.

PIETRO, William; HEHRE, Warren. Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 3. STo-3G Basis Sets for first- and second-row transition metals. [En línea]. Agosto 20 de 1982. Revista Journal of Computational Chemistry, vol. 4, p. 242. Disponible en <https://doi.org/10.1002/jcc.540040215>.

SANZ TEJADOR, Ascensión. Productos derivados de los hidrocarburos aromáticos. [En línea]. Disponible en <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-09.php>.

SAYIN, Koray; KARAKAS, Duran. Method and basis set investigation for trans-platinum (II) oxime complex. [En línea]. 2015. Revista Science Journal (CSJ), vol. 36, p. 2. Disponible en ISSN 1300-1949.

SHARMA, S. Introduction to Density Functional Theory [presentación]. Universidad Karl-Franzens. Instituto de Física, octubre 2005, 5p.

SILVA LÓPEZ, Carlos; et, al. Solving the Pericyclic–Pseudopericyclic Puzzle in the Ring-Closure Reactions of 1,2,4,6-Heptatetraene Derivatives. [en línea]. Diciembre de 2015. Revista The Journal of Organic Chemistry, vol. 81(2), pp. 404–414. Disponible en <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01997>.

SMITH, Ronald; Bryg, Victoria. The staining of polymers II. [en línea]. Enero 2006. Revista Microscopy today, Cambridge University, vol 14, pp. 14-16. Disponible en <https://doi.org/10.1017/S1551929500055139>.

TLAHUICE FLORES, Alfredo, et al. Modos vibracionales de C60 obtenidos mediante el método DFT. [En línea]. Julio-septiembre, 2007. Revista Ciencia UANL, vol 10, p. 2. Disponible en <http://eprints.uanl.mx/1815/>.

TORRES LÓPEZ, Gina Alexandra. Estudio del efecto del tipo de poliestireno usado como envase plástico para alimentos sobre la migración global mediante espectroscopia IR-ATR y PCA. Tesis de maestría. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ciencias, 2016, 38-39p.

TRENT, John; SCHEINBEIM, Jerry; COUCHMAN, Peter. Ruthenium tetraoxide staining of polymers for electron microscopy. [en línea]. Abril de 1983. Revista American Chemical Society, vol. 16, pp. 589-590. Disponible en <https://doi.org/10.1021/ma00238a021>

YANG, Yue; WEAVER, Michael y MERZ, Kenneth. Assessment of the 6-31+G** + LANL2DZ mixed basis set coupled with Density Functional Theory methods and Effective Core Potential: Prediction of heats of formation and ionization potentials for first row transition metal complexes. [en línea]. Septiembre 2009. Revista The Journal of Physical Chemistry, 113 (36), 9843-985. Disponible en <https://doi.org/10.1021/jp807643p>.

ANEXOS

Anexo A. Código para la optimización del benceno en fase gaseosa

```
! =====  
! This file was generated by Gabedit  
! =====  
$SYSTEM MWORDS=150 $END  
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE SCFTYP=RHF DFTTYP=B3LYP $END  
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END  
STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=100 $END  
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=6-31GBEN $END  
$DATA  
Molecule specification  
C1  
C 6.000000 1.887700 -3.313600 11.114900  
C 6.000000 0.783200 -4.212200 11.114900  
C 6.000000 0.788900 -5.596200 11.342600  
C 6.000000 1.925100 -6.458700 11.570200  
C 6.000000 2.900800 -5.507400 11.693400  
C 6.000000 2.898600 -4.099900 11.693400  
H 1.000000 1.884300 -2.250700 11.336100  
H 1.000000 -0.099300 -3.632300 11.342600  
H 1.000000 -0.138800 -6.109400 11.563700  
H 1.000000 1.943500 -7.530500 11.748800  
H 1.000000 3.818600 -6.050200 11.914500  
H 1.000000 3.838300 -3.563200 11.693400  
$END
```

Anexo B. Código para la optimización del tetróxido de rutenio en fase líquida

```

$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP PP=READ MAXIT=100 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF ICHARG=0 MULT=1 $END
STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$PCM SOLVNT=WATER $END
$PCMCAV RIN(1)=3 $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=LAN+631G NDFUNC=1 $END

$ECP
RU-ECP GEN      28      3
5  ----- f-ul potential -----
   | -0.0515270          0          554.3796303
   | -20.1816536         1          155.1066871
   | -105.9966915        2           48.4976263
   | -42.2166788         2           14.7701594
   | -3.7675024          2            5.2077363
5  ----- s-f potential -----
   |  2.9578344          0           66.7118060
   | 25.3748707          1           77.3503632
   | 536.1262372         2           18.3571445
   | -651.2057221        2           11.8404727
   | 381.3816943         2            8.1179479
5  ----- p-f potential -----
   |  4.9651557          0           54.9937915
   | 23.8861501          1           13.9399212
   | 464.4631344         2           15.2118246
   | -714.4451788        2           10.5460691
   | 377.5503594         2            7.5539486
4  ----- d-f potential -----
   |  3.0352988          0           60.3444595
   | 23.2901723          1           45.2100305
   |
   | 146.0926620         2           19.1190074
   | 28.9129770         2            4.2712090
O-ECP NONE
O-ECP NONE
O-ECP NONE
O-ECP NONE
$END

$DATA
Molecule specification
C1
Ru 44.000000 0.544600 1.098500 1.162800
O  8.000000 -0.869100 0.977800 2.115500
O  8.000000 0.289500 2.231800 -0.090900
O  8.000000 1.846200 1.617000 2.141500
O  8.000000 0.912600 -0.427200 0.486700
$END

```

Anexo C. Código para la frecuencia del benceno en fase gaseosa

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=HESSIAN 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=6-31GBEN $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 1.857600 -3.469800 11.380900
C 6.000000 0.662700 -4.188500 11.302100
C 6.000000 0.674300 -5.579200 11.432000
C 6.000000 1.880900 -6.250900 11.640700
C 6.000000 3.075800 -5.532200 11.719200
C 6.000000 3.064200 -4.141500 11.589500
H 1.000000 1.848400 -2.387900 11.280000
H 1.000000 -0.275900 -3.665800 11.139300
H 1.000000 -0.255400 -6.138300 11.370600
H 1.000000 1.890000 -7.332900 11.741600
H 1.000000 4.014400 -6.055000 11.881700
H 1.000000 3.993900 -3.582300 11.650900
$END
```

Anexo D. Código para la frecuencia del tetróxido de rutenio en fase condensada

```

$CONTRL RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=B3LYP PP=READ MAXIT=100 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF ICHARG=0 MULT=1 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$PCM SOLVNT=WATER $END
$PCMAV RIN(1)=2 $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=LAN+631G NDFUNC=1 $END
$ECP
RU-ECP GEN      28      3
5      ----- f-ul potential -----
      | -0.0515270          0          554.3796303
      | -20.1816536         1          155.1066871
      | -105.9966915        2           48.4976263
      | -42.2166788         2           14.7701594
      | -3.7675024          2           5.2077363
5      ----- s-f potential -----
      |  2.9578344          0           66.7118060
      |  25.3748707         1           77.3503632
      |  536.1262372        2           18.3571445
      | -651.2057221        2           11.8404727
      |  381.3816943        2           8.1179479
5      ----- p-f potential -----
      |  4.9651557          0           54.9937915
      |  23.8861501         1           13.9399212
      |  464.4631344        2           15.2118246
      | -714.4451788        2           10.5460691
      |  377.5503594        2           7.5539486
4      ----- d-f potential -----
      |  3.0352988          0           60.3444595
      |  23.2901723         1           45.2100305
      |
      |  146.0926620         2           19.1190074
      |  28.9129770         2           4.2712090
O-ECP NONE
O-ECP NONE
O-ECP NONE
O-ECP NONE
$END
$DATA
Molecule specification
C1
Ru  44.000000  0.544600  1.098500  1.162800
O   8.000000  -0.869100  0.977800  2.115500
O   8.000000  0.289500  2.231800  -0.090900
O   8.000000  1.846200  1.617000  2.141500
O   8.000000  0.912600  -0.427200  0.486700
$END

```

Anexo E. Código para la optimización benceno-rutenio para el estado de transición I en fase gaseosa

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE SCFTYP=RHF ICHARG=0 MULT=1 MAXIT=200 $END
$STATPT OPTTOL=0.00001 NSTEP=250 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 -2.831000 -2.119000 2.393400
C 6.000000 -1.887900 -2.493500 1.522300
C 6.000000 -1.447100 -1.561800 0.369200
C 6.000000 -2.548200 -0.512100 -0.045800
C 6.000000 -3.401600 -0.048000 1.160800
C 6.000000 -3.539500 -0.796900 2.259400
H 1.000000 -3.103200 -2.755900 3.229600
H 1.000000 -1.351100 -3.430800 1.628200
H 1.000000 -1.164300 -2.155200 -0.511700
H 1.000000 -3.220900 -0.947800 -0.802300
H 1.000000 -3.913400 0.903100 1.044500
H 1.000000 -4.170300 -0.476400 3.082100
Ru 44.000000 -0.227500 0.719600 -0.288600
O 8.000000 0.796900 0.424200 -1.481600
O 8.000000 -0.288400 1.725600 0.954100
O 8.000000 -1.875400 0.641300 -0.698800
O 8.000000 -0.209900 -0.775300 0.872400
$END
```

Anexo F. Código para la frecuencia benceno-rutenio para el estado de transición I en fase gaseosa

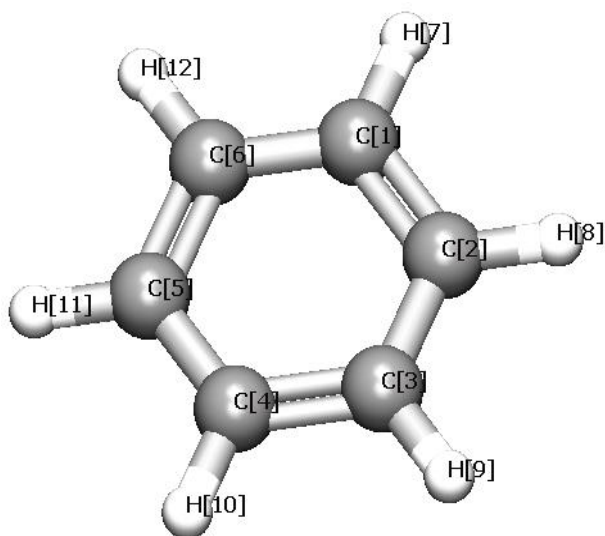
```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Hessian SCFTYP=RHF ICHARG=0 MULT=1 MAXIT=200 $END
$STATPT OPTTOL=0.00001 NSTEP=250 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 -2.831000 -2.119000 2.393400
C 6.000000 -1.887900 -2.493500 1.522300
C 6.000000 -1.447100 -1.561800 0.369200
C 6.000000 -2.548200 -0.512100 -0.045800
C 6.000000 -3.401600 -0.048000 1.160800
C 6.000000 -3.539500 -0.796900 2.259400
H 1.000000 -3.103200 -2.755900 3.229600
H 1.000000 -1.351100 -3.430800 1.628200
H 1.000000 -1.164300 -2.155200 -0.511700
H 1.000000 -3.220900 -0.947800 -0.802300
H 1.000000 -3.913400 0.903100 1.044500
H 1.000000 -4.170300 -0.476400 3.082100
Ru 44.000000 -0.227500 0.719600 -0.288600
O 8.000000 0.796921 0.424153 -1.481610
O 8.000000 -0.288420 1.725567 0.954106
O 8.000000 -1.875400 0.641300 -0.698800
O 8.000000 -0.209900 -0.775300 0.872400
$END
```

Anexo G. Código para la IRC benceno-rutenio para el estado de transición I en fase gaseosa

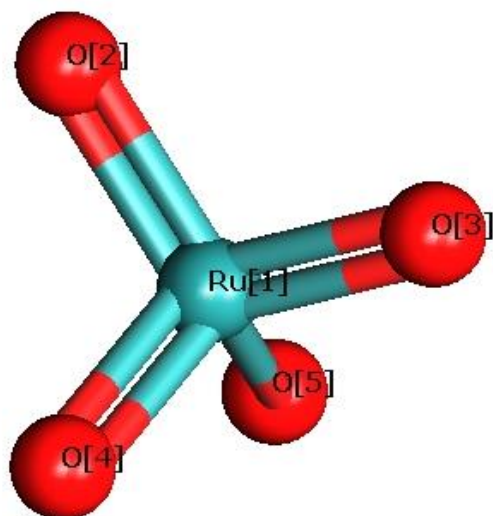
```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=IRC MAXIT=200 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF ICHARG=0 MULT=1 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-4 NSTEP=80 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$IRC NPOINT=250 SADDLE=.TRUE. FORWRD=.TRUE. MXOPT=200 $END
$IRC EVIB=0.005 STRIDE=0.15 $END

$HESS
ENERGY IS      -4838.1823456017 E(NUC) IS      1138.3844059106
 1  1  1.00260005E+00-2.90521038E-03  8.50204611E-02-2.07343629E-01  9.18491028E-02
 1  2-9.54116926E-02  4.45879604E-02  3.91506261E-02-3.25031470E-02-1.67149054E-02
 1  3-4.01782664E-02  3.63438258E-02-8.49846751E-02  1.25069910E-02-2.14636520E-02
 1  4-3.18755824E-01-1.57154848E-01  1.18412421E-01-4.32928998E-01  6.91786194E-02
 1  5-1.00298292E-01  1.25743420E-02-2.36613723E-02  2.21893510E-02-6.93049336E-03
 1  6  6.53316621E-04-2.13677170E-03  1.88988046E-03-5.18555242E-04  8.59419289E-04
 1  7-5.17277776E-03  1.00170866E-03-2.51227319E-03  1.13908323E-02  9.92211745E-03
 1  8-8.33891761E-03-2.42046115E-04-1.74020063E-04-1.27079615E-04-1.84429621E-06
 1  9  2.55959906E-05-5.07743541E-06  4.51400565E-05  2.50266189E-05  3.88538021E-05
 1 10-1.48785469E-05  1.52416982E-04-5.80923945E-05  9.14091871E-07  1.27477138E-04
 1 11-9.34964422E-06
 2  1-2.90521038E-03  5.54477135E-01-3.30709086E-01-4.07226613E-02-2.62278718E-01
 2  2  1.53710017E-01  1.46102623E-01  2.12505482E-02  5.39491553E-03-4.03011495E-02
 2  3-9.82257308E-02  7.37225135E-02-9.40551961E-02  7.99546880E-02-7.29808575E-02
 2  4-2.43549618E-02-2.09239337E-01  1.07943124E-01  6.91662921E-02-8.31735136E-02
 2  5  3.35941931E-02  1.11725457E-02-6.24552436E-03  1.14466745E-02-8.34567319E-04
 2  6  5.35973304E-03  4.93521413E-03-4.81397132E-04-6.53598135E-04  9.02413257E-06
 2  7  2.38726993E-03  4.27679807E-03  5.93963825E-03-2.49201409E-02-5.80796960E-03
 2  8  7.25119157E-03-4.49785854E-04  4.32791855E-04-3.14296283E-04  3.65992787E-05
 2  9-3.45739205E-05  3.47459367E-05  3.54088018E-05-1.80717198E-05-4.26783603E-06
 2 10  1.24602199E-04-6.23609296E-05  1.94320228E-05-5.47757069E-07-9.09197960E-06
```

Anexo H. Estructuras moleculares de benceno y tetróxido de rutenio optimizadas



Enlace	Longitudes optimizadas en fase gaseosa (Å)	Longitudes optimizadas en fase condensada (Å)
C ₁ =C ₂	1.397	1.397
C ₂ -C ₃	1.397	1.397
C ₃ =C ₄	1.397	1.397
C ₄ -C ₅	1.397	1.397
C ₅ =C ₆	1.397	1.397
C ₁ -H ₇	1.087	1.087
C ₂ -H ₈	1.087	1.087
C ₃ -H ₉	1.087	1.087
C ₄ -H ₁₀	1.087	1.087
C ₅ -H ₁₁	1.087	1.087
C ₆ -H ₁₂	1.087	1.087



Enlace	Longitudes optimizadas en fase gaseosa (Å)	Longitudes optimizadas en fase condensada (Å)
Ru ₁ =O ₂	1.709021	1.709021
Ru ₁ =O ₃	1.709154	1.709154
Ru ₁ =O ₄	1.709051	1.709051
Ru ₁ =O ₅	1.708887	1.708887

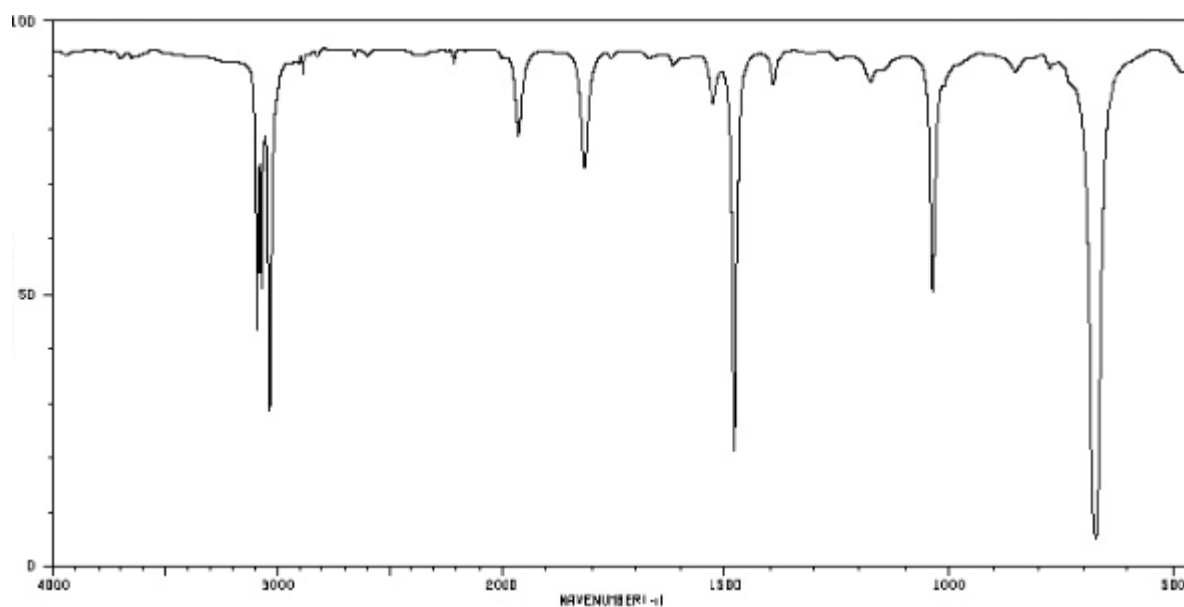
Anexo I. Resultados de frecuencia para el benceno

Fase condensada		Fase gaseosa	
	cm ⁻¹		cm ⁻¹
1	0.0100	1	0.0100
2	0.0200	2	0.0100
3	0.0300	3	0.0300
4	73.920	4	107.23
5	104.11	5	107.59
6	123.18	6	108.17
7	466.99	7	476.85
8	488.07	8	477.00
9	665.04	9	667.63
10	665.62	10	667.70
11	787.82	11	785.58
12	825.46	12	821.95
13	1003.89	13	999.55
14	1008.38	14	999.75
15	1050.64	15	1053.54
16	1089.35	16	1091.07
17	1125.61	17	1129.38
18	1127.80	18	1129.58
19	1135.33	19	1130.18
20	1140.06	20	1130.37
21	1142.92	21	1137.79
22	1169.70	22	1160.66
23	1282.03	23	1289.95
24	1284.21	24	1290.19
25	1341.14	25	1350.62
26	1508.66	26	1512.01
27	1633.00	27	1638.77
28	1635.88	28	1638.80
29	1756.42	29	1761.49
30	1757.19	30	1761.93
31	3235.55	31	3233.16
32	3245.72	32	3244.19
33	3246.25	33	3244.69
34	3262.00	34	3262.70
35	3264.38	35	3263.16
36	3275.51	36	3274.87

Anexo J. Resultados de frecuencia para el tetróxido de rutenio

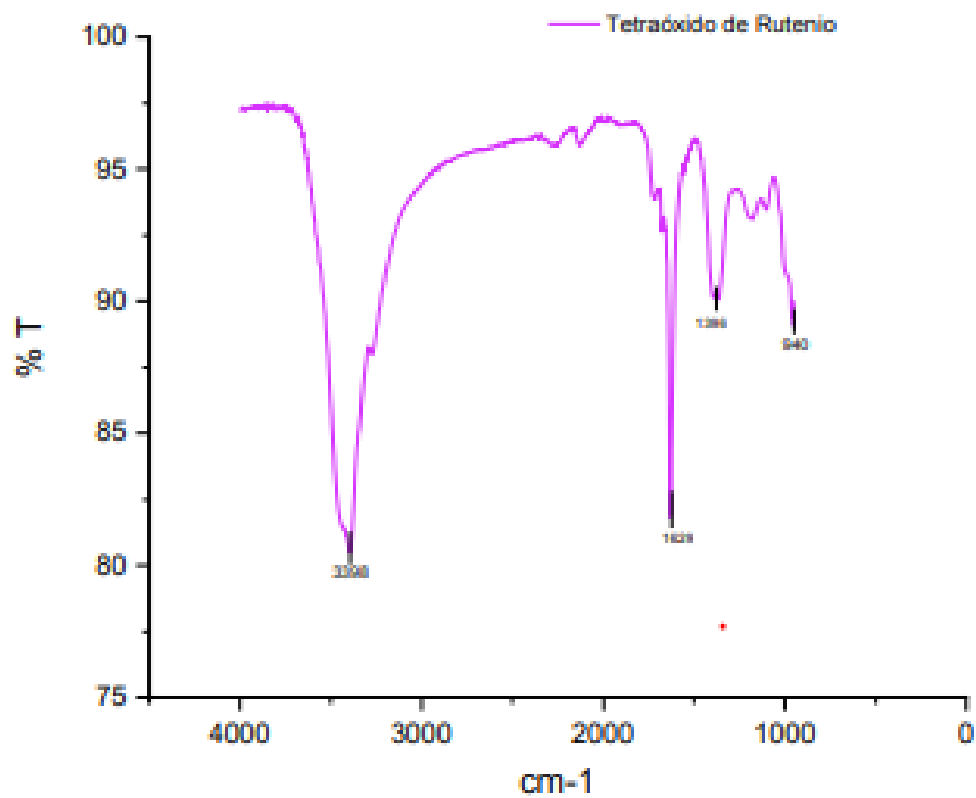
Fase condensada		Fase gaseosa	
	cm ⁻¹		cm ⁻¹
1	0.0100	1	0.0100
2	0.0100	2	0.0300
3	41.650	3	98.200
4	56.280	4	47.560
5	59.210	5	50.330
6	315.04	6	320.61
7	317.27	7	321.86
8	325.87	8	333.98
9	331.47	9	338.60
10	336.21	10	341.30
11	941.45	11	941.93
12	962.68	12	976.36
13	963.38	13	976.56
14	963.81	14	976.70

Anexo K. Espectro IR para el benceno



Fuente: TAPIZQUENT, Maria. Espectroscopia de infrarrojo herramienta fundamental de la química orgánica. [en línea]. Abril de 2012. Universidad de Carabobo. Facultad de ciencia y tecnología, p 25. Disponible en <https://es.slideshare.net/mtapizque/espectroscopia-de-infrarrojo-mt-2012-12813231>

Anexo L. Espectro IR para el tetróxido de rutenio



Fuente: ECHEVERRIA CUESTA, Angie; BETANCOUR MURCIA, Diana. Oxidación del tereftalato de polietileno (PET) aplicando rutenio como catalizador: análisis de los productos obtenidos. Tesis de pregrado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físicoquímicas, 2019, 44p.

Anexo M. Resultados de frecuencia para el compuesto benceno- rutenio en fase gaseosa en su primer estado de transición

	cm⁻¹		cm⁻¹
1	-466.90	26	1017.71
2	0.07	27	1056.40
3	0.12	28	1076.64
4	0.13	29	1099.43
5	93.89	30	1116.52
6	107.72	31	1137.60
7	155.42	32	1188.85
8	217.44	33	1192.57
9	271.36	34	1217.77
10	323.74	35	1266.69
11	439.19	36	1349.72
12	481.82	37	1364.95
13	526.46	38	1483.77
14	550.92	39	1507.14
15	581.59	40	1557.45
16	597.66	41	1579.58
17	622.90	42	1622.76
18	647.40	43	1655.68
19	669.99	44	1903.80
20	677.64	45	1968.96
21	755.58	46	3552.10
22	815.83	47	3564.26
23	838.26	48	3684.29
24	935.22	49	3692.94
25	952.62	50	3716.26

Anexo N. Resultados de frecuencia para el compuesto benceno- rutenio en fase gaseosa en su segundo estado de transición

	cm⁻¹		cm⁻¹
1	-326.34	26	978.75
2	0.06	27	1055.30
3	0.07	28	1095.27
4	0.10	29	1110.48
5	27.46	30	1159.19
6	68.14	31	1201.45
7	103.62	32	1213.15
8	105.83	33	1217.12
9	212.99	34	1253.01
10	269.62	35	1347.53
11	377.97	36	1379.72
12	455.14	37	1400.09
13	489.42	38	1410.73
14	535.29	39	1519.91
15	556.65	40	1537.41
16	570.68	41	1660.04
17	609.66	42	1705.94
18	636.97	43	1785.11
19	651.25	44	1991.75
20	684.92	45	2067.34
21	725.44	46	3708.45
22	818.73	47	3717.38
23	831.96	48	3740.10
24	872.54	49	3745.65
25	954.45	50	4059.45

Anexo O. Cargas de Mulliken para reactivos

Fase gaseosa

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS				
ATOM	MULL. POP.	CHARGE	LOW. POP.	CHARGE
1 C	-0.000088	-21.999912	0.013115	-22.013115
2 C	2.176437	3.823563	2.045256	3.954744
3 C	3.653515	2.346485	3.978291	2.021709
4 C	4.732289	1.267711	5.007988	0.992012
5 C	3.896067	2.103933	3.721114	2.278886
6 C	2.087624	3.912376	2.047609	3.952391
7 H	0.000469	0.999531	0.000137	0.999863
8 H	0.004576	0.995424	0.003112	0.996888
9 H	0.416145	0.583855	0.643822	0.356178
10 H	0.202548	0.797452	0.845152	0.154848
11 H	0.274221	0.725779	0.409768	0.590232
12 H	0.002494	0.997506	0.003127	0.996873
13 RU	26.783227	17.216773	26.529130	17.470870
14 O	11.130266	-3.130266	10.804380	-2.804380
15 O	10.771080	-2.771080	10.568717	-2.568717
16 O	11.303079	-3.303079	11.187578	-3.187578
17 O	12.566052	-4.566052	12.191703	-4.191703

Fase condensada

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS				
ATOM	MULL. POP.	CHARGE	LOW. POP.	CHARGE
1 C	0.014346	-22.014346	0.016013	-22.016013
2 C	2.246657	3.753343	2.133705	3.866295
3 C	4.043954	1.956046	4.313908	1.686092
4 C	5.055430	0.944570	5.148469	0.851531
5 C	4.396351	1.603649	4.165460	1.834540
6 C	2.099978	3.900022	2.175193	3.824807
7 H	0.000540	0.999460	0.000193	0.999807
8 H	0.001223	0.998777	0.006125	0.993875
9 H	0.381013	0.618987	0.609080	0.390920
10 H	0.166632	0.833368	0.831149	0.168851
11 H	0.260644	0.739356	0.416133	0.583867
12 H	-0.005292	1.005292	0.008268	0.991732
13 RU	25.628233	18.371767	25.777846	18.222154
14 O	11.029021	-3.029021	10.656198	-2.656198
15 O	10.845301	-2.845301	10.526388	-2.526388
16 O	11.288144	-3.288144	11.118648	-3.118648
17 O	12.547824	-4.547824	12.097223	-4.097223

Anexo P. Orden de enlace para reactivos

Fase gaseosa

----- BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS -----				BOND ORDER THRESHOLD=0.050							
ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER
2	3	1.392	0.160	3	4	1.388	0.466	3	5	2.408	0.130
3	9	1.083	0.521	3	13	3.085	0.226	3	15	2.612	-0.123
3	17	2.563	-0.172	4	5	1.409	1.051	4	10	1.068	0.456
4	13	2.794	-0.362	4	15	2.468	0.153	4	16	3.000	0.069
4	17	2.801	0.181	5	6	1.387	0.102	5	11	1.083	0.296
5	13	4.096	0.424	5	14	5.555	-0.065	6	13	5.216	0.079
10	13	2.133	-0.443	10	14	3.639	-0.197	10	16	2.008	0.093
13	14	1.509	0.614	13	15	1.558	0.211	13	17	1.273	-1.066
14	15	2.341	0.309	14	16	2.454	0.097	14	17	2.208	0.414
15	16	2.712	0.184	15	17	2.101	0.530	16	17	2.273	0.433

Fase Condensada

----- BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS -----				BOND ORDER THRESHOLD=0.050							
ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER
2	3	1.392	0.258	2	9	2.170	0.076	3	4	1.388	0.569
3	5	2.408	0.121	3	9	1.083	0.546	3	13	3.085	-0.135
3	15	2.612	-0.110	3	17	2.563	-0.102	4	5	1.409	1.240
4	10	1.068	0.473	4	13	2.794	-0.147	4	14	4.250	-0.056
4	15	2.468	0.101	4	16	3.000	0.058	4	17	2.801	0.143
5	6	1.387	0.132	5	11	1.083	0.393	5	13	4.096	0.069
6	13	5.216	0.059	10	13	2.133	-0.525	10	14	3.639	-0.184
10	16	2.008	0.082	13	14	1.509	0.920	13	15	1.558	0.376
13	17	1.273	-1.101	14	15	2.341	0.245	14	16	2.454	0.078
14	17	2.208	0.354	15	16	2.712	0.156	15	17	2.101	0.598
16	17	2.273	0.422								

Anexo Q. Cargas de Mulliken para estado de transición I

Fase gaseosa

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS				
ATOM	MULL. POP.	CHARGE	LOW. POP.	CHARGE
1 C	0.004911	-22.004911	0.013141	-22.013141
2 C	2.098001	3.901999	2.031547	3.968453
3 C	4.076630	1.923370	4.487510	1.512490
4 C	4.950820	1.049180	5.281820	0.718180
5 C	3.725073	2.274927	3.842382	2.157618
6 C	2.145321	3.854679	2.107756	3.892244
7 H	0.000466	0.999534	0.000160	0.999840
8 H	0.001329	0.998671	0.002884	0.997116
9 H	0.254271	0.745729	0.478223	0.521777
10 H	0.212071	0.787929	0.360620	0.639380
11 H	0.270687	0.729313	0.427684	0.572316
12 H	0.000836	0.999164	0.004244	0.995756
13 RU	29.893965	14.106035	29.918139	14.081861
14 O	10.756627	-2.756627	10.695785	-2.695785
15 O	10.903354	-2.903354	10.650690	-2.650690
16 O	11.100289	-3.100289	10.523144	-2.523144
17 O	9.605347	-1.605347	9.174273	-1.174273

Fase Condensada

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS				
ATOM	MULL. POP.	CHARGE	LOW. POP.	CHARGE
1 C	0.020966	-22.020966	0.015558	-22.015558
2 C	2.091128	3.908872	2.075124	3.924876
3 C	4.468277	1.531723	4.751187	1.248813
4 C	5.007680	0.992320	5.375020	0.624980
5 C	4.234274	1.765726	4.217008	1.782992
6 C	2.213747	3.786253	2.312784	3.687216
7 H	0.000707	0.999293	0.000237	0.999763
8 H	0.000870	0.999130	0.004450	0.995550
9 H	0.204711	0.795289	0.476666	0.523334
10 H	0.186793	0.813207	0.342731	0.657269
11 H	0.184796	0.815204	0.341716	0.658284
12 H	-0.007771	1.007771	0.012626	0.987374
13 RU	29.208195	14.791805	29.286740	14.713260
14 O	10.632585	-2.632585	10.540155	-2.540155
15 O	10.815380	-2.815380	10.569524	-2.569524
16 O	10.944386	-2.944386	10.332937	-2.332937
17 O	9.793275	-1.793275	9.345538	-1.345538

Anexo R. Orden de enlace para el estado de transición I

Fase gaseosa

----- BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS -----				BOND ORDER THRESHOLD=0.050							
ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER
2	3	1.547	0.218	3	4	1.577	0.727	3	9	1.099	0.301
3	13	2.669	-0.139	3	15	3.534	0.132	3	16	2.486	0.071
3	17	1.550	0.184	4	5	1.549	0.596	4	9	2.198	0.096
4	10	1.102	0.322	4	14	3.759	0.074	4	17	2.526	0.053
5	6	1.337	0.163	5	10	2.167	0.073	5	11	1.086	0.372
5	16	2.503	-0.062	13	14	1.600	0.541	13	15	1.600	0.556
13	16	1.700	0.588	13	17	1.893	0.191	14	16	2.793	0.179
14	17	2.827	0.229	15	16	2.535	0.210	15	17	2.503	0.176
16	17	2.692	0.138								

Fase condensada

----- BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS -----				BOND ORDER THRESHOLD=0.050							
ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER
2	3	1.547	0.226	3	4	1.577	0.622	3	9	1.099	0.327
3	13	2.669	-0.226	3	15	3.534	0.124	3	16	2.486	0.074
3	17	1.550	0.159	4	5	1.549	0.770	4	10	1.102	0.287
4	13	2.639	0.059	4	14	3.759	0.093	4	16	1.486	0.172
4	17	2.526	0.058	5	6	1.337	0.295	5	11	1.086	0.297
5	16	2.503	-0.052	13	14	1.600	0.672	13	15	1.600	0.562
13	16	1.700	0.469	13	17	1.893	0.192	14	16	2.793	0.166
14	17	2.827	0.221	15	16	2.535	0.233	15	17	2.503	0.168
16	17	2.692	0.187								

Anexo S. Cargas de Mulliken para el compuesto intermedio

Fase gaseosa

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS				
ATOM	MULL. POP.	CHARGE	LOW. POP.	CHARGE
1 C	0.005675	-22.005675	0.012754	-22.012754
2 C	2.046800	3.953200	2.047332	3.952668
3 C	4.271853	1.728147	4.864636	1.135364
4 C	5.547491	0.452509	5.799353	0.200647
5 C	3.785780	2.214220	3.883345	2.116655
6 C	2.085099	3.914901	2.062998	3.937002
7 H	0.000380	0.999620	0.000141	0.999859
8 H	0.004541	0.995459	0.003193	0.996807
9 H	0.303766	0.696234	0.491771	0.508229
10 H	0.297881	0.702119	0.531831	0.468169
11 H	0.345766	0.654234	0.477850	0.522150
12 H	0.000361	0.999639	0.003523	0.996477
13 RU	26.035514	17.964486	26.628691	17.371309
14 O	11.047782	-3.047782	10.826727	-2.826727
15 O	11.181619	-3.181619	10.977915	-2.977915
16 O	11.382741	-3.382741	10.587300	-2.587300
17 O	11.656951	-3.656951	10.800641	-2.800641

Fase condensada

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS				
ATOM	MULL. POP.	CHARGE	LOW. POP.	CHARGE
1 C	0.024642	-22.024642	0.015102	-22.015102
2 C	2.017779	3.982221	2.107833	3.892167
3 C	4.616599	1.383401	5.083704	0.916296
4 C	5.644606	0.355394	5.859964	0.140036
5 C	4.198853	1.801147	4.160947	1.839053
6 C	2.075507	3.924493	2.166790	3.833210
7 H	0.000523	0.999477	0.000198	0.999802
8 H	0.000388	0.999612	0.005193	0.994807
9 H	0.245338	0.754662	0.462495	0.537505
10 H	0.221086	0.778914	0.463540	0.536460
11 H	0.259982	0.740018	0.415895	0.584105
12 H	-0.004865	1.004865	0.007807	0.992193
13 RU	25.460009	18.539991	26.261713	17.738287
14 O	11.098906	-3.098906	10.827843	-2.827843
15 O	11.084847	-3.084847	10.828023	-2.828023
16 O	11.501131	-3.501131	10.657188	-2.657188
17 O	11.554672	-3.554672	10.675765	-2.675765

Anexo T. Orden de enlace para el compuesto intermedio

Fase gaseosa

----- BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS -----				BOND ORDER THRESHOLD=0.050							
ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER
2	3	1.538	0.084	3	4	1.623	0.533	3	5	2.647	-0.053
3	9	1.090	0.514	3	14	3.368	0.135	3	15	3.370	0.086
3	16	1.346	0.148	3	17	2.377	0.129	4	5	1.519	0.537
4	10	1.090	0.515	4	13	2.267	0.528	4	14	3.328	0.101
4	15	3.350	0.071	4	16	2.429	0.114	4	17	1.257	0.419
5	6	1.404	0.090	5	11	1.081	0.451	5	13	3.379	0.174
13	14	1.525	0.332	13	15	1.525	0.397	13	16	1.547	0.339
14	15	2.493	0.175	14	16	2.511	0.240	14	17	2.515	0.276
15	16	2.513	0.218	15	17	2.517	0.280	16	17	2.516	0.441

Fase condensada

----- BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS -----				BOND ORDER THRESHOLD=0.050							
ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER
2	3	1.538	0.082	3	4	1.623	0.691	3	9	1.090	0.442
3	13	2.287	0.087	3	14	3.368	0.093	3	15	3.370	0.061
3	16	1.346	0.176	3	17	2.377	0.090	4	5	1.519	0.822
4	10	1.090	0.384	4	13	2.267	0.356	4	14	3.328	0.089
4	15	3.350	0.069	4	16	2.429	0.138	4	17	1.257	0.447
5	6	1.404	0.091	5	11	1.081	0.406	13	14	1.525	0.446
13	15	1.525	0.524	13	16	1.547	0.262	13	17	1.552	0.162
14	15	2.493	0.150	14	16	2.511	0.248	14	17	2.515	0.265
15	16	2.513	0.208	15	17	2.517	0.241	16	17	2.516	0.471

Anexo U. Cargas de Mulliken para el estado de transición II

Fase gaseosa

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS				
ATOM	MULL. POP.	CHARGE	LOW. POP.	CHARGE
1 C	0.002781	-22.002781	0.013976	-22.013976
2 C	1.960239	4.039761	2.043662	3.956338
3 C	4.054967	1.945033	4.168832	1.831168
4 C	5.339254	0.660746	5.265824	0.734176
5 C	3.961646	2.038354	4.019236	1.980764
6 C	2.119771	3.880229	2.124836	3.875164
7 H	0.000545	0.999455	0.000181	0.999819
8 H	0.004754	0.995246	0.003450	0.996550
9 H	0.262784	0.737216	0.456714	0.543286
10 H	0.404316	0.595684	0.622063	0.377937
11 H	0.359893	0.640107	0.474657	0.525343
12 H	-0.002060	1.002060	0.004984	0.995016
13 RU	27.910576	16.089424	29.231647	14.768353
14 O	11.299120	-3.299120	10.857691	-2.857691
15 O	11.503398	-3.503398	11.153399	-3.153399
16 O	10.315453	-2.315453	9.755942	-1.755942
17 O	10.502563	-2.502563	9.802906	-1.802906

Fase condensada

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS				
ATOM	MULL. POP.	CHARGE	LOW. POP.	CHARGE
1 C	0.027865	-22.027865	0.016849	-22.016849
2 C	1.914453	4.085547	2.098790	3.901210
3 C	4.531648	1.468352	4.505995	1.494005
4 C	5.324095	0.675905	5.278235	0.721765
5 C	4.429969	1.570031	4.285265	1.714735
6 C	2.199189	3.800811	2.338884	3.661116
7 H	0.000854	0.999146	0.000260	0.999740
8 H	0.002810	0.997190	0.005934	0.994066
9 H	0.208985	0.791015	0.442077	0.557923
10 H	0.282965	0.717035	0.508274	0.491726
11 H	0.218285	0.781715	0.361184	0.638816
12 H	-0.007642	1.007642	0.015273	0.984727
13 RU	27.307006	16.692994	28.796131	15.203869
14 O	11.404050	-3.404050	10.928860	-2.928860
15 O	11.403738	-3.403738	10.962629	-2.962629
16 O	10.331079	-2.331079	9.758469	-1.758469
17 O	10.420651	-2.420651	9.696890	-1.696890

Anexo V. Orden de enlace para el estado de transición II

Fase gaseosa

----- BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS -----				BOND ORDER THRESHOLD=0.050							
ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER
3	4	1.650	0.539	3	9	1.070	0.412	3	13	2.991	0.205
3	17	2.455	0.071	4	5	1.461	0.777	4	10	1.049	0.614
4	13	3.049	0.157	4	15	3.471	0.054	4	16	2.561	0.136
4	17	1.550	-0.183	5	6	1.319	0.128	5	11	1.083	0.482
5	17	2.514	0.096	13	15	1.510	0.196	13	16	1.830	0.110
13	17	1.830	-0.256	14	15	2.951	0.401	14	16	2.572	0.184
14	17	2.292	0.285	15	16	2.587	0.114	15	17	2.307	0.186
16	17	2.359	0.292								

Fase condensada

----- BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS -----				BOND ORDER THRESHOLD=0.050							
ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER
2	3	1.479	-0.103	3	4	1.650	0.741	3	9	1.070	0.386
3	13	2.991	0.183	3	16	1.550	-0.089	3	17	2.455	0.058
4	5	1.461	0.950	4	10	1.049	0.421	4	13	3.049	0.122
4	14	3.394	0.079	4	15	3.471	0.071	4	16	2.561	0.193
4	17	1.550	-0.140	5	6	1.319	0.269	5	11	1.083	0.351
5	17	2.514	0.056	13	14	1.507	0.079	13	15	1.510	0.178
13	16	1.830	0.118	13	17	1.830	-0.160	14	15	2.951	0.388
14	16	2.572	0.156	14	17	2.292	0.241	15	16	2.587	0.129
15	17	2.307	0.217	16	17	2.359	0.287				

Anexo X. Cargas de Mulliken y orden de enlace para el producto

Cargas de Mulliken

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS				
ATOM	MULL. POP.	CHARGE	LOW. POP.	CHARGE
1 C	0.017475	-22.017475	0.007736	-22.007736
2 C	1.833070	4.166930	2.131009	3.868991
3 C	3.783798	2.216202	4.241700	1.758300
4 C	15.557808	-9.557808	13.760739	-7.760739
5 C	7.393272	-1.393272	7.201519	-1.201519
6 C	5.286138	0.713862	5.661576	0.338424
7 H	-0.000040	1.000040	0.000164	0.999836
8 O	1.998297	6.001703	1.999622	6.000378
9 H	-0.008141	1.008141	0.003903	0.996097
10 H	0.039608	0.960392	0.284421	0.715579
11 H	0.215125	0.784875	0.361767	0.638233
12 H	0.466185	0.533815	0.837467	0.162533
13 H	0.324227	0.675773	0.518531	0.481469
14 O	7.084331	0.915669	7.001689	0.998311
15 RU	26.751552	17.248448	27.626137	16.373863
16 O	9.456782	-1.456782	8.935399	-0.935399
17 O	9.800513	-1.800513	9.426622	-1.426622

Orden de enlace

BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS

BOND ORDER THRESHOLD=0.050

ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER
2	3	1.540	-0.147	2	15	2.955	0.107	2	16	1.692	-0.328
3	4	1.540	0.192	3	5	2.515	0.063	3	6	3.875	0.062
3	11	2.163	0.078	3	15	2.046	0.540	3	16	1.412	1.033
4	5	1.540	0.542	4	6	2.515	0.052	4	10	2.163	-0.100
4	11	1.090	0.511	4	12	2.163	-0.119	4	14	2.928	0.070
4	15	1.000	-0.074	4	16	1.876	0.569	4	17	2.286	0.684
5	6	1.540	0.601	5	12	1.090	0.496	5	14	2.483	0.069
5	15	1.667	0.458	5	16	2.996	0.274	5	17	1.479	0.365
6	13	1.090	0.504	6	14	1.500	1.307	6	15	2.432	-0.099
6	16	4.102	-0.105	6	17	1.319	0.504	10	11	3.059	0.057
10	15	2.206	0.073	10	16	1.343	0.085	11	12	3.059	0.101
11	15	1.953	-0.219	11	16	2.684	-0.088	12	15	1.860	0.226
12	17	1.441	0.064	13	14	2.128	0.068	15	16	1.717	0.344
15	17	1.717	0.095	16	17	3.340	0.147				

Anexo Y. Energía para las etapas de oxidación a nivel HF/STO-3G

	HF/STO-3G		
	Energía fase gaseosa	Energía fase condensada	ΔE
Reactivos (Hartrees)	-4842,98002	-4842,98229	0,00227
Estado de transición I (Hartrees)	-4842,79766	-4842,80162	0,00396
Compuesto intermedio (Hartrees)	-4842,88310	-4842,88727	0,00418
Estado de transición II (Hartrees)	-4842,86791	-4842,87269	0,00478
Productos (Hartrees)	-4842,76040	-4842,76817	0,00777