

OXIDACIÓN DE AROMÁTICOS CON RUTENIO: CÁLCULOS BASADOS EN  
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

WILLIAN FERNEY RUEDA MEZA

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

2020

OXIDACIÓN DE AROMÁTICOS CON RUTENIO: CÁLCULOS BASADOS EN  
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

WILLIAN FERNEY RUEDA MEZA

Trabajo de grado para optar título de ingeniero químico

Director:

Giovanni Morales Medina  
Doctor en ingeniería química

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

2020

## **DEDICATORIA**

La culminación de este trabajo se lo dedico a mi familia, en especial a mi madre que a pesar de las adversidades nunca dejó de creer en mí y en su continuo apoyo he encontrado las fuerzas para no rendirme.

También dedico este triunfo a la memoria de mi hermana quien, aunque físicamente ya no esté, su recuerdo vive latente y en mi corazón.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Universidad industrial de Santander por el apoyo incondicional, por brindarme los recursos tanto literarios, electrónicos y humanos para hacer de este sueño una realidad.

Agradezco enormemente a la escuela de ingeniería química por haberme brindado todas las herramientas para tener un crecimiento integral.

Por último, agradezco en especial al profesor Giovanni Morales por su excelente acompañamiento y por su infinita paciencia.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	12
1. OBJETIVOS.....	15
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2. MARCO TEÓRICO.....	16
2.1 OXIDACIÓN CATALIZADA POR IONES DE RUTENIO (RICO) .....	16
2.1.1 OXIDACION DE POLIESTIRENO EN FASE GASEOSA. ....	17
2.2 TETROXIDO DE RUTENIO.....	18
2.3 TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA (DFT).....	19
2.3.1 FUNCIONAL B3LYP.....	20
2.4 SET DE BASES.....	21
2.4.1 STO-3G.....	22
2.4.2 LANL2DZ.....	22
2.4.3 6-31G (d,p). ....	23
2.5 GAMESS.....	23
2.6 COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN .....	23
3. METODOLOGÍA.....	25
3.1 FASE I.....	26
3.1.1 OPTIMIZACIÓN GEOMETRICA DE LOS REACTIVOS.....	26
3.1.2 VALIDACIÓN DE LA GEOMETRÍA DE LAS ESTRUCTURAS.....	26
3.2 FASE II .....	26

3.2.1 PROPOSICIÓN DE LOS COMPLEJOS ACTIVADOS. ....	27
3.2.2 CÁLCULO DE LA IRC. ....	27
3.2.3 CÁLCULOS ENERGÉTICOS DEL MECANISMO. ....	27
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	28
4.1 GEOMETRÍA DE LOS REACTIVOS.....	28
4.1.1 TETROXIDO DE RUTENIO. ....	28
4.1.2 BENCENO. ....	30
4.1.3 ADUCTO. ....	31
4.1.4 AGUA. ....	33
4.1.5 COMPUESTO FINAL.....	33
4.1.6 FRECUENCIAS Y ENERGÍAS. ....	34
4.2 PRIMERA ETAPA DE LA REACCIÓN.....	35
4.2.1 COMPLEJO ACTIVADO I.....	35
4.2.2 COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN. ....	38
4.3 SEGUNDA ETAPA DE LA REACCIÓN .....	39
4.3.1 COMPLEJO ACTIVADO II.....	40
4.3.2 COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN. ....	43
4.4 BARRERAS ENERGÉTICAS.....	46
5. CONCLUSIONES .....	48
6. RECOMENDACIONES.....	49
BIBLIOGRAFIA.....	50
ANEXOS .....	58

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Comparación de longitudes de enlace para el RuO <sub>4</sub> .....	29
Tabla 2. Distancias Ru-O y C-O en el aducto .....	32
Tabla 3. Frecuencias y energía para el RuO <sub>4</sub> .....	34
Tabla 4. Longitudes de enlace y primeras frecuencias para el complejo activado I .....	36
Tabla 5. Longitudes de enlace para el complejo activado II .....	41
Tabla 6. Primeras frecuencia vibracionales para el complejo activado II.....	41
Tabla 7. Energías a nivel HF y DTF .....	46

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Reacción RICO: obtención del ácido 4-oxopentanoico. ....	
.....	
16	
Figura 2. Oxidación del benceno usando RICO .....	17
Figura 3. Estructura del RuO <sub>4</sub> .....	18
Figura 4. Esquema general de la investigación.....	25
Figura 5. Geometría del RuO <sub>4</sub> .....	28
Figura 6. Geometría del Aducto .....	32
Figura 7. Estructura del compuesto final de oxidación del benceno.....	34
Figura 8. Geometría del complejo activado I.....	35
Figura 9. Esquema de la primera etapa de la reacción. ....	38
Figura 10. Coordenada intrínseca de reacción para la primera etapa de la reacción.....	39
Figura 11. Geometría del complejo activado II.....	40
Figura 12. Geometría del producto final.....	42
Figura 13. Esquema de la segunda etapa de la reacción. ....	43
Figura 14. Coordenada intrínseca de reacción para la segunda etapa de la reacción.....	44
Figura 15. Hidratación del pireno-4,5 diona para obtener pireno-4,4,5,5-tetraol....	45
Figura 16. Representación de la coordenada de reacción al nivel HF/STO-3G. ..	47

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Código de optimización para el tetróxido de rutenio. ....	58
Anexo B. Código de optimización para el benceno. ....	59
Anexo C. Código para la frecuencia del tetróxido de rutenio. ....	60
Anexo D. Código para la frecuencia del benceno. ....	61
Anexo E. Código de optimización para el complejo activado I. ....	62
Anexo F. Código para la frecuencia del complejo activado I. ....	63
Anexo G. Código de optimización para el aducto. ....	64
Anexo H. Código para la frecuencia del aducto. ....	65
Anexo I. Código para la optimización geométrica y las frecuencias para el agua. ....	66
Anexo J. Código para la optimización del complejo activado II. ....	67
Anexo K. Código para el cálculo de las frecuencias del complejo activado II. ....	68
Anexo L. Código para la optimización del compuesto final. ....	69
Anexo M. Código para el cálculo de las frecuencias del compuesto final. ....	70
Anexo N. Código para el cálculo de la primera IRC. ....	71
Anexo O. Código para el cálculo de la segunda IRC. ....	72
Anexo P. Frecuencias y energía para el benceno. ....	73
Anexo Q. Frecuencias y energía para el aducto. ....	74
Anexo R. Frecuencias y energía para el agua. ....	75
Anexo S. Frecuencias y energía para el compuesto final. ....	76
Anexo T. Geometría del agua. ....	77
Anexo U. Geometría del benceno. ....	78
Anexo V. Código para el acercamiento entre benceno y RuO <sub>4</sub> utilizando un átomo dummy. ....	79

## RESUMEN

**TÍTULO:** OXIDACIÓN DE AROMÁTICOS CON RUTENIO: CÁLCULOS BASADOS EN ESTRUCTURA ELECTRÓNICA\*

**AUTOR:** WILLIAN FERNEY RUEDA MEZA\*\*

**PALABRAS CLAVE:** TETRÓXIDO DE RUTENIO, BENCENO, COMPLEJO ACTIVADO, ADUCTO, COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN, SET DE BASES, TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA, HARTREE FOCK.

### DESCRIPCIÓN:

Este proyecto de investigación plantea un mecanismo de reacción entre el benceno y el tetróxido de rutenio en un modelo explícito, a través de cálculos de estructura electrónica.

La ruta planteada consiste en dos etapas en donde la primera se identifica por la formación de un aducto [3+2] de tipo pseudo-pericíclico con la particularidad de ser asíncrono, y una segunda etapa caracterizada por la inclusión de una molécula de agua para la formación de un compuesto fenólico. Estas etapas se proponen basándose en información encontrada en la literatura.

Como primer paso, se procede a realizar cálculos de optimización y frecuencia para las estructuras implicadas usando el nivel de teoría HF/STO-3G. Para los cálculos de energía se emplea el nivel de teoría DFT acompañado del funcional B3LYP/LANL2DZ+ 6-31 G (d,p). Todo esto se lleva a cabo en fase gaseosa.

Según los resultados obtenidos, las geometrías resultantes tanto del benceno como la del tetróxido de rutenio concuerdan con lo reportado en la literatura.

Las frecuencias computadas corroboran la formación de estados de transición o complejos activados que conectan reactivos con productos.

La formación del aducto [3+2] y el compuesto fenólico, así como la conexión entre estos, los reactivos y los complejos activados se evidencian con la coordenada intrínseca de reacción.

---

\*Oxidación de aromáticos con rutenio: cálculos basados en estructura electrónica.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Giovanni Morales Medina Doctor en Ingeniería Química.

## ABSTRACT

**TITLE:** AROMATIC OXIDATION WITH RUTHENIUM: CALCULATIONS BASED ON ELECTRONIC STRUCTURE\*

**AUTHOR:** WILLIAN FERNEY RUEDA MEZA\*\*

**KEY WORDS:** RUTHENIUM TETROXIDE, BENZENE, TRANSITION STATE, ADDUCT, INTRINSIC REACTION COORDINATE, DENSITY FUNCTIONAL THEORY, HARTREE FOCK

### DESCRIPTION:

This research project proposes a reaction mechanism between benzene and ruthenium tetroxide in an explicit model, through electronic structure calculations.

The proposed route consists of two stages where the first one is identified by the formation of a pseudo-pericyclic adduct [3+2] with the particularity of being asynchronous, and a second stage characterized by the inclusion of a water molecule for the formation of a phenolic compound. These stages are proposed based on information found in the literature.

As a first step, optimization and frequency calculations are made for the structures involved using the HF theory level accompanied by the STO-3G base. For the energy computations, the DFT level of theory is used along with the functional B3LYP/LANL2DZ+ 6-31 G (d,p). All this is carried out in gas phase.

According to the results obtained, the resulting geometries of both benzene and ruthenium tetroxide agree with what is reported in literature.

The computed frequencies corroborate the formation of transition states or activated complexes that connect reagents with products.

The formation of [3+2] adduct and the phenolic compound, as well as the connection between these, the reagents and the activated complexes are evidenced with the intrinsic reaction coordinate.

---

\* Aromatic oxidation with ruthenium: calculations based on electronic structure

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Giovanni Morales Medina

## INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos conocidos como PAH por sus siglas en inglés (poly cyclic hydrocarbons) son un grupo extenso de compuestos orgánicos formados por la unión de dos o más anillos bencénicos y en ocasiones, por un anillo pentagonal. Los PAH son productos de las diferentes actividades humanas enfocadas a la obtención de energía como la combustión de biomasa (madera, carbón) y combustibles fósiles, los derivados del petróleo y de la industrialización de los alimentos. Los hidrocarburos aromáticos son ampliamente usados en la fabricación de explosivos (TNT), en la producción de disolventes, en la manufactura de textiles y botellas (PET)<sup>1</sup>, y en la elaboración de plásticos haciendo uso del polieter eter cetona aromática (PEEK)<sup>2</sup> y más comúnmente, el poliestireno<sup>3</sup>. El principal riesgo de estos compuestos polinucleares radica en su facilidad para ser absorbidos o ingeridos por los seres humanos a través de las vías respiratorias, en alimentos, agua e incluso percutáneamente<sup>4</sup> y su consumo prolongado puede desarrollar diferentes tipos de cáncer y mutaciones a nivel genético.

---

<sup>1</sup> NABGAN, Walid; *et al.* Conversion of polyethylene terephthalate plastic waste and phenol steam reforming to hydrogen and valuable liquid fuel: Synthesis effect of Ni–Co/ZrO<sub>2</sub> nanostructured catalysts [en línea]. *Revista international journal of hydrogen energy*. Diciembre 16 de 2019, vol. 45, nro. 11, pp. 6302-6317. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.103>.

<sup>2</sup> FORTNEY, Andria y FOSSUM, Eric. Soluble, semi-crystalline PEEK analogs based on 3,5-difluorobenzophenone: Synthesis and characterization [en línea]. *Revista Plymer*, Abril 3 de 2012, vol. 53, nro. 12, pp. 2327-2333. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.056>.

<sup>3</sup> RAPARIA, Yashika; *et al.* Catalytic performance of modified beta zeolite on the synthesis of styrene and xylene: a kinetic study [en línea]. *Revista Indian Chemical Engineer*. Octubre 1 de 2019, vol. 0, nro. 0, pp. 1-14. Disponible en: <https://doi.org/10.1080/00194506.2019.1670741>.

<sup>4</sup> PEREZ, Gustavo; MORALES, Paloma y HAZA, Duaso. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (I): Toxicidad, exposición de la población y alimentos implicados [en línea]. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*. 2016, vol. 10, nro. 1, pp. 1-15. Disponible en: [https://doi.org/10.5209/rev\\_rccv.2016.v10.n1.51869](https://doi.org/10.5209/rev_rccv.2016.v10.n1.51869).

Para el tratamiento de las moléculas aromáticas se emplean, en la industria energética, métodos como el craqueo térmico, hidro craqueo y craqueo catalítico<sup>5</sup>. Sin embargo, el uso de estos métodos resulta altamente costoso debido a las condiciones que se deben alcanzar, a los instrumentos y a los insumos (catalizadores) necesarios.

Una posible solución a los altos costos de los métodos mencionados es hacer uso de la química del tetróxido de rutenio, debido a su aplicación en condiciones ambientales<sup>6</sup>. El RuO<sub>4</sub> puede interaccionar con los anillos aromáticos, conduciendo al rompimiento de la estructura aromática y a la formación de compuestos oxidados. También, según las condiciones, el RuO<sub>4</sub> puede ser utilizado para la tinción o manchado de estructuras poliméricas con el fin de aumentar la resolución en pruebas de microscopias<sup>7</sup>. El proceso de oxidación de aromáticos con RuO<sub>4</sub> no ha sido aún escalado a nivel industrial, por lo cual, los reportes sobre el respectivo mecanismo de reacción son escasos en la literatura abierta.

La importancia de analizar el mecanismo y las energías implicadas en una reacción, como la de oxidación con rutenio, radica en que puede aportar en la comprensión y entendimiento del proceso, para su posterior escalado a nivel industrial. Este análisis puede ser efectuado por medio de cálculos de estructura electrónica. En este sentido, la literatura reporta pocos trabajos teóricos respecto a

---

<sup>5</sup> NOWICKA, Ewa; *et al.* Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons using Ruthenium-Ion-Catalyzed Oxidation: The Role of Aromatic Ring Number in Reaction Kinetics and Product Distribution [en línea]. *Revista Chemistry- A European Journal*. 2018, vol. 24, nro. 3, pp. 655-662. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/chem.201704133>.

<sup>6</sup> *Ibid*, p. 655-656.

<sup>7</sup> VAYER, Maryléne; NGUYEN, Thi Hoa y SINTUREL, Christophe. Ruthenium staining for morphological assessment and patterns formation in block copolymer films [en línea]. *Revista Polymer*. Enero 21 de 2014, vol. 55, nro. 4, pp. 1048-1054. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.01.013>.

la interacción entre el tetróxido de rutenio y benceno a nivel de cálculos de estructura electrónica.

El presente trabajo expone los principales resultados de un análisis de estructura electrónica de la reacción de oxidación del benceno con RuO<sub>4</sub>. El mecanismo propuesto consideró los lineamientos establecidos por Nowicka Ewa y colaboradores<sup>8</sup>, para oxidar selectivamente una molécula de benceno y obtener un compuesto intermediario en la obtención de dicetonas. Los cálculos computacionales se aplicaron según los códigos del programa de uso libre GAMESS.

---

<sup>8</sup> NOWICKA, Ewa; *et al.* Mechanistic Insights into Selective Oxidation of Polyaromatic Compounds using RICO Chemistry [en línea]. *Revista Chemistry- A European Journal*. 2018, vol.24, nro.47, pp.12359-12369. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201800423>.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Analizar la reacción de oxidación del benceno asistida por tetróxido de rutenio, a través de resultados obtenidos con cálculos de estructura electrónica.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Validar el nivel de cálculo electrónico por medio de la comparación de las estructuras moleculares predichas con reportes experimentales.
- Calcular la coordenada intrínseca de reacción de las primeras etapas del mecanismo de oxidación con tetróxido de rutenio, al nivel de teoría definido.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 OXIDACIÓN CATALIZADA POR IONES DE RUTENIO (RICO)

La oxidación catalizada por iones rutenio (RICO) nació como una alternativa al uso de  $\text{OsO}_4$  para oxidar compuestos orgánicos, usa como agente oxidante el tetróxido de Rutenio y los principales campos de acción de la oxidación RICO son la fragmentación oxidativa de compuestos aromáticos a ácidos carboxílicos en la química sintética orgánica y la oxidación selectiva de aromáticos alquilados, en donde los aromáticos son oxidados a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , dejando intactas las cadenas alifáticas terminadas por un grupo ácido (figura 1), que posteriormente se emplean para caracterizar mezclas complejas de PAH<sup>9</sup>, asfáltenos y carbonos<sup>10</sup>. La Figura 2 ilustra un posible producto de la oxidación aplicada al benceno.

**Figura 1. Reacción RICO: obtención del ácido 4-oxopentanoico**

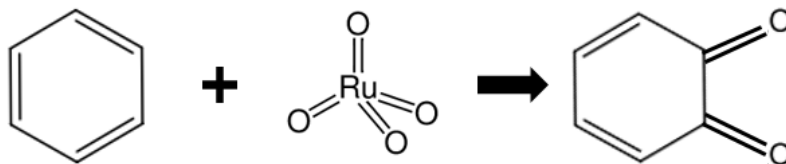


---

<sup>9</sup> NOWICKA, Ewa; *et al.* Selective oxidation of alkyl-substituted polyaromatics using ruthenium-ion-catalyzed oxidation [en línea]. *Revista Chemistry- A European Journal*. 2015, vol. 21, nro. 11, pp. 4285-4293. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/chem.201405831>.

<sup>10</sup> NIU, Ze Shi; *et al.* Insight into aromatic structures of a middle-temperature coal tar pitch by direct characterization and ruthenium ion-catalyzed oxidation [en línea]. *Revista Fuel*. Enero 16 de 2019, vol. 241, pp. 1164-1171. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.111>.

**Figura 2. Oxidación del benceno usando RICO**



Fuente: Autor

### 2.1.1 OXIDACION DE POLIESTIRENO EN FASE GASEOSA.

En la década de los 80, Tren et al.<sup>11</sup> Introdujo otra alternativa del uso del rutenio en lo que fue denominado como “manchado” (staining) de estructuras poliméricas. Este manchado ha sido aplicado en estructuras como el poliestireno (PS), para obtener una mejor resolución de su conformación estructural vista desde un microscopio electrónico de transmisión (TEM)<sup>12,13</sup>. El RuO<sub>4</sub> resultó una alternativa al tetróxido de Osmio (OsO<sub>4</sub>), el cual genera baja resolución en pruebas TEM aplicadas a cadenas poliméricas saturadas y con componentes aromáticos<sup>14</sup>. La característica más relevante del teñido por tetróxido de Rutenio es que, este compuesto, permite marcar restos aromáticos y alifáticos, que en polímeros cuya densidad es muy similar, es difícil de conseguir. El avance de esta técnica es tal, que nuevas microscopias se han sumado a este desarrollo. Tal es el caso del uso

---

<sup>11</sup> TRENT, John; SCHEIBEIM, Jerry y COUCHMAN, Peter. Ruthenium Tetraoxide Staining of Polymers for Electron Microscopy [en línea]. *Revista Macromolecules*. 1983, vol. 16, nro. 4, pp. 589-598. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ma00238a021>.

<sup>12</sup> CHOU, T.M.; et al. Nanoscale artifacts in RuO<sub>4</sub>-stained poly (styrene) [en línea]. *Revista Polymer*. 2002, vol. 43, nro. 7, pp. 2085-2088. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00767-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00767-4).

<sup>13</sup> SANO, Hironari; USAMI, Takao y NAKAGAWA, Hideaki. Lamellar morphologies of melt-crystallized polyethylene, isotactic polypropylene and ethylene-propylene copolymers by the RuO<sub>4</sub> staining technique [en línea]. *Revista Polymer*. 1986, vol. 27, nro. 10, pp. 1497-1504. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90094-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90094-7).

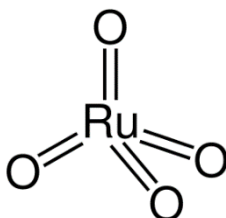
<sup>14</sup> HAUBRUGE, H.G. ; JONAS, A.M. y LEGRAS, R. Staining of poly(ethylene terephthalate) by ruthenium tetroxide [en línea]. *Revista Polymer*. 2003, vol. 44, nro 11, pp. 3229-3234. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00255-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00255-6).

de la microscopia de fuerza atómica para caracterizar microfases en las superficies de películas de polímeros complejos<sup>15</sup>.

## 2.2 TETROXIDO DE RUTENIO

El tetróxido de Rutenio ( $\text{RuO}_4$ ) es un oxidante orgánico que fue usado por primera vez por Djerassi y Engle<sup>16</sup> en 1953. Es una molécula tetraédrica, que es estable a condiciones ambientales, posee una volatilidad alta en dichas condiciones.

**Figura 3. Estructura del  $\text{RuO}_4$**



El metal (Ru) es producto de la fisión de Uranio y algunos de sus isótopos presentan alta toxicidad y radiación. Este compuesto posee una gran capacidad oxidativa que depende, en gran manera, de los solventes empleados en el proceso<sup>17</sup>. Su principal relevancia yace en su selectividad para romper enlaces dobles C-C, en la oxidación selectiva de alquinos terminales e internos, en la

---

<sup>15</sup> VAYER. Op. Cit., p.1049.

<sup>16</sup> DJERASSI, Carl y ENGLE, Robert. Oxidations with Ruthenium Tetroxide [en línea]. *Revista Journal of the American Chemical Society*. 1953, vol.75, nro. 15, pp. 3838-3840. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ja01111a507>.

<sup>17</sup> VANDER AUWERA, J. ; *et al.* Line intensity measurements and analysis in the  $\nu_3$  band of ruthenium tetroxide [en línea]. *Revista Journal of Quantitative spectroscopy and Radiative Transfer*. Septiembre de 2017, vol 204, pp. 103-111. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.09.016>.

oxidación de alcoholes a ácidos carboxílicos, en la deshidroxilación de alquenos<sup>18</sup> y en reacciones RICO.

### 2.3 TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA (DFT)

La teoría DFT es un método ampliamente usado en química y en física, cuyo objetivo es investigar la estructura electrónica de diferentes arreglos o sistemas como átomos, moléculas y fases condensadas, desde un ámbito mecánico cuántico. Sus bases fueron plantadas por Khom, Sham y Hohenberg durante los años 1964 y 1965. Este planteamiento teórico se fundamenta en dos postulados: 1-En el nivel de energía basal, la energía total del sistema es representado por la densidad electrónica ( $n$ ). Esto quiere decir, que no se tienen en cuenta las contribuciones de cada electrón del sistema sino que se compilan en un solo término. 2-Cada electrón es independiente lo que permite desarrollar un funcional y agregarle un término extra llamado energía de intercambio y correlación<sup>19</sup>. La ecuación 1 expresa los dos postulados mencionados en la definición de la energía de un sistema atómico o molecular.

$$E = F[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n]. \quad \text{Ec.1}$$

---

<sup>18</sup> PICCIALI, Vincenzo. Ruthenium tetroxide and perruthenate chemistry. Recent advances and related transformations mediated by other transition metal oxo-species [en línea]. *Revista Molecules*. Mayo de 2014, vol. 19, nro. 5, pp. 6534-6582. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/molecules19056534>.

<sup>19</sup> CUEVAS, Juan ; SCHEER, Elke. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiments*. World Scientific Publishing Company, 2010. pp. 263-292. ISBN: 978-981-4282-58-1.

En la Ec. 1, el primer término hace referencia a la energía potencial externa, el segundo a la energía cinética, el tercer a la energía de Hartree y el último a la energía de intercambio y correlación. En este último término, se aglomeran aquellos parámetros que se desconocen, ya que su efecto en la energía total del sistema es mínimo.

El DFT se ha empleado en el estudio de las interacciones y las reacciones químicas en interfaces, en la predicción de propiedades termoeléctricas de algunos materiales, en la polarizabilidad de fullerenos y aductos, en el análisis del mecanismo de oxidación del benceno en fase condensada y en el análisis de la distribución espacial del  $\text{RuO}_4$ <sup>20,21,22,23</sup> entre otras aplicaciones.

**2.3.1 FUNCIONAL B3LYP.** Un funcional es aquel objeto que sirve para algo o alguien. En el contexto actual, es aquella función que toma otras funciones como su argumento y arroja un resultado, en otras palabras, es una función cuyo dominio es un conjunto de funciones. El funcional híbrido B3LYP muestra un gran desempeño en el cálculo de propiedades como potenciales de ionización, intervalos o bandas de energía y estados electrónicos<sup>24</sup>. B3LYP hace referencia a la correlación propuesta por Beck que consiste en 3 parámetros ( $a_0$ ,  $a_i$  y  $a_c$ ), Lee,

---

<sup>20</sup> MORIN, Joseph y PELLETIER, Jean Marie. Density Functional Theory : Principles, Applications and Analysis. Hauppauge, New York. Nova Science Pub Inc, 2013. pp.1-322. ISBN: 978-1624179549.

<sup>21</sup> GALVIS VARGAS, Maria. Análisis del mecanismo de oxidación del benceno con tetróxido de rutenio en fase condensada. Tesis de pregrado ingeniería química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas, 2020, pp. 65.

<sup>22</sup> NORRBY, Per Ola; KOLB, Hartmuth y SHARPLESS, Barry. Calculations on the Reaction of Ruthenium Tetroxide with Olefins Using Density Functional Theory (DFT). Implications for the Possibility of Intermediates in Osmium-Catalyzed Asymmetric Dihydroxylation [en línea]. *Revista Organometallics*. 1994, vol. 13, nro. 1, pp. 344-347. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/om00013a050>.

<sup>23</sup> NOWICKA. Op.Cit. p.12365.

<sup>24</sup> AL-KHAYKANEE, Mohsin. Lee-Yang-Parr ( B3LYP ) Density Functional Theory Calculations of Di-Cyano Naphthalene Molecules Group [en línea]. *Revista Chemistry and Materials Research*. 2013, vol. 3, nro. 2, pp. 40-45. ISSN 2225- 0956. Disponible en: <https://iiste.org/Journals/index.php/CMR/article/view/4246/4315>.

Young y Parr. Los tres parámetros se hallan a través de datos experimentales<sup>25</sup>. La fórmula de este funcional es la siguiente:

$$E_{ei}^{B3LYP} = (1 - \alpha_o - \alpha_i)E_i^{LSDA} + \alpha_o E_i^{exacto} + \alpha_i E_i^{B88} + (1 - \alpha_c)E_c^{VWN} + \alpha_c E_c^{LYP} \quad \text{Ec.2}$$

En donde los coeficientes  $\alpha_o$ ,  $\alpha_i$  y  $\alpha_c$  fueron hallados por Becke y sus valores son 0.20, 0.72 y 0.81 respectivamente, mientras que el primer término hace referencia al intercambio de Slater, el segundo al intercambio Hartree-Fock, el tercero a la corrección del funcional de intercambio de Becke-88, el cuarto al funcional local de correlación de Vosko, Wilk y Nusairi, y el último término al funcional de correlación de Lee, Yong y Parr<sup>26</sup>.

## 2.4 SET DE BASES

Debido a la complejidad de resolver analíticamente la ecuación de Schrödinger en donde los orbitales moleculares se expresan como sumatoria de las funciones de onda. Un set de bases hace referencia a la forma matemática en que las funciones de ondas son expresadas para su aplicación en la solución de la ecuación de Schrödinger o en las ecuaciones de la teoría DFT. La exactitud de los resultados en la solución de un sistema depende de la complejidad y el número de las del set de bases que se tomen<sup>27</sup>.

---

<sup>25</sup> CHOI, Cheol Ho y KERSTESZ, Miklos. Density Functional Studies of Vibrational Properties of HCN, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [en línea]. *Revista Journal of Physical Chemistry*. 1996, vol. 100, nro 41, pp. 16530-16537.

Disponible en: <https://doi.org/10.1021/jp961325y>.

<sup>26</sup> SAN FABIAN, Emilio. *Calculos Computacionales de Estructuras Moleculares* [en línea]. Universidad de Alicante. Enero de 2020, pp. 1-157.

Disponible en: <https://web.ua.es/cuantica/docencia/pdf/CCEM.pdf>.

<sup>27</sup> 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](https://www.mariogonzalez.es/blog/ciencia/131028-introduccion_a_la_quimica_computacional.html).

**2.4.1 STO-3G.** La base STO-3G es una combinación de funciones orbitales tipo Slater con 3 combinaciones lineales de funciones Gaussianas primitivas, que posee entre 2 y 6 exponentes que dependen del elemento químico en estudio<sup>28</sup> y su popularidad se debe a su buena respuesta en comparación con otras bases y su bajo costo computacional<sup>29</sup>.

**2.4.2 LANL2DZ.** El potencial efectivo del core (ECP) se define como el operador de un electrón que reemplaza a los operadores de 2 electrones de Coulomb y de intercambio en la ecuación de Hartree-Fock para los electrones de valencia<sup>30</sup>. Dichos electrones provienen de las interacciones entre los electrones de valencia y los electrones del core. Los alamos national laboratory 2 doble-zeta (LANL2DZ) hace parte de la familia de funciones gaussianas, en donde se emplean estos potenciales efectivos de core para reducir costos computacionales cuando se emplean metales de transición<sup>31,32</sup>.

---

<sup>28</sup> BASIS SET EXCHANGE. Family notes STO-3G. Disponible en: [https://www.basissetexchange.org/family\\_notes/sto/](https://www.basissetexchange.org/family_notes/sto/).

<sup>29</sup> KAPUSTA, K.; *et al.* Reconstruction of STO-3G Family Basis Set for the Accurate Calculation of Magnetic Properties [en línea]. *Revista Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018, vol. 32, nro. 13, pp. 2827- 2834.  
Disponible en: <https://doi.org/10.1134/S0036024418130174>.

<sup>30</sup> LEVINE, Ira. Química Cuántica 5 edición. Madrid. Pearson Educación S.A, 2001. P 480. ISBN: 84-205-3096-4.

<sup>31</sup> HAY, Jeffrey y WADT, Willard. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg [en línea]. *Revista The Journal of Chemical Physics*. 1985, vol. 82, nro. 1, pp. 270-283.  
Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.448799>.

<sup>32</sup> RESHETOVA, K.I. ; *et al.* Spectroscopic and quantum-chemical investigations of chloro-bis-bipyridyl complexes of ruthenium (II) with 4-substituted pyridine ligands [en línea]. *Revista Optics and Spectroscopy*. 2014, vol. 117, nro. 1, pp. 36-43. Disponible en: <https://doi.org/10.1134/S0030400X14070182>.

**2.4.3 6-31G (d,p).** La base 6-31 G(d,p) o 6-31G\*\* hace parte de las bases de Pople<sup>33</sup>. Estas bases se caracterizan por ser una función de base de valencia desdoblada con funciones gaussianas contraídas. Estas constan de 6 funciones de polarización gaussiana tipo d, 10 funciones tipo f y 3 funciones polarizadas, además de 6 primitivas en la capa interna y 3 primitivas más una gaussiana difusa en la capa de valencia<sup>34</sup>. Las bases 6-31G son usualmente usadas para la generación de espectros infrarrojos de compuestos orgánicos<sup>35</sup>.

## 2.5 GAMESS

El sistema de estructura electrónica molecular y atómica general (GAMESS) es un paquete computacional de química cuántica que emplea métodos de estructura electrónica para calcular un rango amplio de propiedades moleculares como momentos dipolares, hiperpolarizabilidades, así como gradientes nucleares, optimización de geometrías, estados de transición, frecuencias vibracionales, intensidades Raman, coordenadas intrínsecas de reacciones, entre otras<sup>36</sup>. Las estructuras de entrada al programa GAMESS, así como sus resultados, pueden ser construidos e interpretados por medio de interfaces gráficas (softwares) como wxMacMolPlt en su versión 7.7 y Gabedit en su versión 2.5.0.

## 2.6 COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN

---

<sup>33</sup> BASIS SET EXCHANGE. Basis Sets by Family. Disponible en:  
[http://www.psicode.org/psi4manual/1.2/basissets\\_tables.html#f1](http://www.psicode.org/psi4manual/1.2/basissets_tables.html#f1)

<sup>34</sup> GONZALEZ. Op. Cit., p.1

<sup>35</sup> MAURYA, Anju; *et al.* Experimental and theoretical study on the infrared spectroscopy of astrophysically relevant polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives 2- and 9-vinylanthracene [en línea]. *Revista Astrophysical Journal*. 2012, vol. 755, nro. 2. Disponible en:  
<https://doi.org/10.1088/0004-637X/755/2/120>.

<sup>36</sup> GORDON GROUP, Gamess [En línea]. Universidad Estatal de Iowa. Disponible en:  
<https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>.

La coordenada intrínseca de reacción (IRC: *intrinsic reaction coordinate*), conocida también como el camino de reacción de mínima energía<sup>37</sup>, permite la identificación de una posible ruta energética o mecanismo que conecta a reactivos, el complejo activado y los productos<sup>38</sup>. Los códigos de GAMESS cuentan con funciones que aplican la IRC a partir de la definición del complejo activado y de sus frecuencias vibracionales. GAMESS calcula el camino BACKWARD o hacia los productos y el camino FORWARD o hacia los reactivos, utilizando las denominadas coordenadas cartesianas ponderadas<sup>39</sup>. Los archivos de entrada para la aplicación de la IRC en GAMESS se pueden generar por medio de las interfaces mencionadas en el numeral anterior; asimismo, los resultados de los caminos BACKWARD y FORWARD pueden ser interpretados por estas mismas interfaces, uniendo ambos cálculos en una sola gráfica<sup>40</sup>.

---

<sup>37</sup> ANDRES, Juan y BELTRÁN, Juan. Química teórica y computacional. Castellon de la Plana, España. Publicacions de la Universitat Jaume I, 200. pp.330-333. ISBN: 978-8480213127.

<sup>38</sup> TAKAHASHI, Osamu; *et al.* A theoretical study of the bifurcation reaction of formic acid: Dynamics around the intrinsic reaction coordinate [en línea]. *Revista Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2001, vol. 545, pp.197-205. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(01\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(01)00406-7).

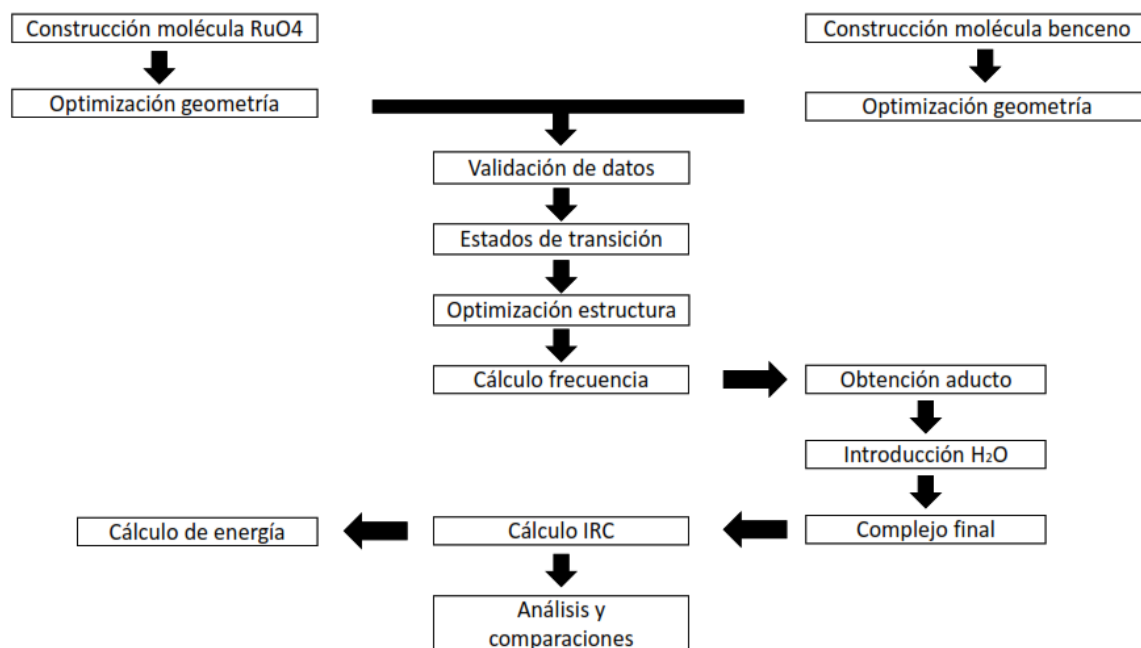
<sup>39</sup> ANDRES. Op. Cit.,p.332

<sup>40</sup> VAN ZEIST, Willem; *et al.* Reaction coordinates and the transition-vector approximation to the IRC [en línea]. *Revista Journal of Chemical Theory and Computation*. 2008, vol. 4, nro. 6, pp. 920-928. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ct700214v>.

### 3. METODOLOGÍA

Las fases y las actividades definidas para el desarrollo del presente trabajo son presentadas en la Figura 2. Los cálculos computacionales se llevaron a cabo usando el software libre GAMESS en su versión, para Windows, 2019-R1-Patch-1-mkl, mientras que la parte gráfica fue definida mediante los programas wxMacMolPlt versión 7.7 y Gabedit versión 2.5.0. Por su parte, los niveles de teoría utilizados fueron HF/STO-3G y el nivel de teoría DFT, con el funcional híbrido B3LYP, con las bases 6-31G (d,p) para los átomos de O, H y C, y LANL2DZ ,con su respectivo pseudopotencial (ECP), para el átomo de rutenio.

**Figura 4. Esquema general de la investigación**



Fuente: autor

## **3.1 FASE I**

**3.1.1 OPTIMIZACIÓN GEOMETRICA DE LOS REACTIVOS.** Las estructuras del benceno, el tetróxido de rutenio y el compuesto intermediario aducto entre benceno y tetróxido de rutenio fueron construidas en la interfaz GABEDIT. Las geometrías fueron optimizadas en GAMESS al nivel B3LYP/6-31G(d,p); la base externa LANL2DZ, con su respectivo pseudopotencial (ECP), fue aplicada al átomo de rutenio.

**3.1.2 VALIDACIÓN DE LA GEOMETRÍA DE LAS ESTRUCTURAS.** Los parámetros geométricos resultantes de la optimización para el benceno y el tetróxido de rutenio fueron validados con reportes de literatura abierta.

## **3.2 FASE II**

**3.2.1 PROPOSICIÓN DE LOS COMPLEJOS ACTIVADOS.** Los complejos activados de cada etapa de reacción fueron propuestos con base en un acercamiento de los reactivos; este acercamiento fue realizado mediante el uso de un átomo inerte (*dummy*), con el cual se fijó la posición, mientras una optimización geométrica fue aplicada a las otras coordenadas. El complejo activado propuesto para la respectiva etapa de reacción correspondió a la estructura con el mayor valor de energía, reportada en el acercamiento realizado. Los cálculos del acercamiento fueron aplicados al nivel HF/STO-36, mientras que la estructura del complejo activado fue, de nuevo, optimizada al nivel B3LYP/6-31G(d,p). Las estructuras de los complejos activados fueron validadas por medio del cálculo de las respectivas frecuencias vibracionales; una frecuencia vibracional imaginaria válida el rompimiento y la formación de enlaces en los complejos activados. En los anexos E, F, J y K se presentan los códigos utilizados para los cálculos de esta actividad.

**3.2.2 CÁLCULO DE LA IRC.** La IRC fue aplicada para validar el mecanismo de conexión entre los reactivos, el complejo activado y los respectivos productos. La IRC fue calculada al nivel HF/STO-3G, partiendo del complejo activado respectivo. La dirección FORWARD de la IRC fue aplicada para la verificación de los productos, mientras que la dirección BACKWARD fue aplicada para la verificación de los correspondientes reactivos. En los anexos N y O se encuentran los códigos empleados en el cálculo de las IRC.

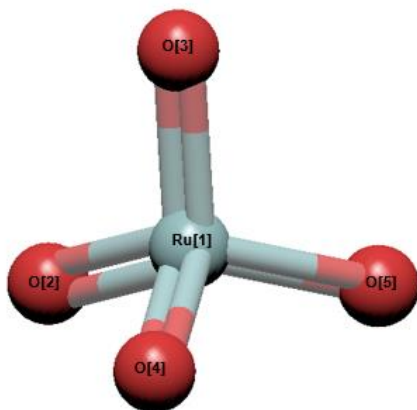
**3.2.3 CÁLCULOS ENERGÉTICOS DEL MECANISMO.** Los cambios energéticos a lo largo de la ruta que conecta a los reactivos, los complejos activados, el intermediario y los productos fueron obtenidos a los niveles HF/STO-3G y B3LYP/6-31G(d,p). Estos cambios energéticos fueron analizados, determinando la etapa controlante en la ruta de reacción propuesta.

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 GEOMETRÍA DE LOS REACTIVOS

**4.1.1 TETROXIDO DE RUTENIO.** La geometría obtenida para el RuO<sub>4</sub> por los cálculos al nivel B3LYP/6-31G(d,p) y la base LANL2DZ+ECP es presentada en la Figura 4. La Tabla 1 presenta las distancias de los enlaces Ru=O en el RuO<sub>4</sub> y también hace una comparación entre los valores reportados en la literatura para estos enlaces. Según la comparación, los valores obtenidos en el presente trabajo al nivel B3LYP/6-31G(d,p)+ECP y la base LANL2DZ según los códigos de GAMESS presentan los mismos órdenes de magnitud que los reportes de la literatura.

**Figura 5. Geometría del RuO<sub>4</sub>**



Fuente: Autor

**Tabla 1. Comparación de longitudes de enlace para el RuO<sub>4</sub>**

Teoría	Base	ECP	Longitud enlace Ru=O (Å)	Referencias
DFT	DZVP	-	1,740	Norrby y colaboradores <sup>41</sup>
DFT	LANL1DZ//DUNNING HUZINAGA VALENCE DOBLE ZETA	SI	1,608	Hameka y colaboradores <sup>42</sup>
DFT	B3LYP//SDD	SI	1,720	Srivastava y Misra <sup>43</sup>
DFT	LANL2DZ//6-31 G(d,p)	SI	1,709	Este trabajo

Asimismo, como se observa en la tabla 1, las distancia reportadas oscilan entre 1,610 a 1,704 Å. Este intervalo de valores va ligado al uso de diferentes bases y funcionales, además del uso y no uso del potencial de núcleo efectivo (ECP). Los resultados del presente trabajo concuerdan con la distancia reportada por Srivastava y Misra<sup>44</sup>, quienes también definen una base diferente para el Ru. Además, Nowicka y colaboradores<sup>45</sup> reportan una longitud de 1,709 Å, que comprueba que el código de GAMESS reproduce la geometría del RuO<sub>4</sub>.

---

<sup>41</sup> NORRBY. Op. Cit., p.346.

<sup>42</sup> HAMEKA, Hendrik; *et al.* Theoretical prediction of geometries and vibrational infrared spectra of ruthenium oxide molecules [en línea]. *Revista Journal of Molecular Spectroscopy*. 1991, vol. 150, nro. 1, pp. 218-221.

Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90204-N](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90204-N).

<sup>43</sup> SRIVASTAVA, Ambrish y MISRA, Neeraj. First principle investigations on the superhalogen behaviour of RuOn (n = 1–5) species [en línea]. *Revista The European Physical Journal D*. 2014, vol. 68, nro. 10, pp. 309.

Disponible en: <https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50333-x>.

<sup>44</sup> Ibid., p.309

<sup>45</sup> NOWICKA. Op. Cit., p.12367

**4.1.2 BENCENO.** En cuanto a la geometría del benceno, el nivel de teoría DFT, funcional híbrido B3LYP y la base 6-31 G (d,p), según los códigos de GAMESS, reportaron las longitudes de enlace para C-C de 1,40 Å y para C-H de 1,087 Å. El anexo B se presenta el código para obtener la geometría obtenida para el benceno y el anexo U representa dicha geometría. Dongwook Kim<sup>46</sup> en su estudio teórico de la formación de excimeros de benceno reportó que, para un estado neutro y basal, las distancia entre C-C en el anillo fueron de 1,41 Å, y para C-H de 1,10 Å, al nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ. Por su parte, Bao y Hrovat<sup>47</sup> en su estudio de los efectos de las interacciones orbitales en la geometría de algunos bencenos, reportaron una distancia C-C de 1,397 Å al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d). La concordancia de resultados obtenidos entre el presente trabajo y las referencias anteriores muestra que el nivel B3LPY/6-31G(d,p) es adecuado para los cálculos relacionados con el benceno.

---

<sup>46</sup> KIM, Dongwook. A theoretical study of the formation of benzene excimer: Effects of geometry relaxation and spin-state dependence [en línea]. *Revista Bulletin of the Korean Chemical Societ.* Septiembre de 2014, vol. 35, nro. 9, pp. 2738-2742. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.9.2738>.

<sup>47</sup> BAO, Xiaoguang; HROVAT, David y BORDEN, Weston. The effects of orbital interactions on the geometries of some annelated benzenes [en línea]. *Revista Theoretical Chemistry Accounts.* 2011, vol. 130, pp. 261-268. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s00214-011-0970-4>.

**4.1.3 ADUCTO.** El compuesto aducto (enlace cíclico entre el benceno y el RuO<sub>4</sub>) es propuesto como producto en la primera etapa de la reacción; según Nowicka<sup>48</sup>, este aducto aparece cuando el RuO<sub>4</sub> ataca un anillo aromático en una posición con menor repulsión estérica (mayor área de contacto). Oberende y Dixon<sup>49</sup> reafirman este hecho en su estudio de la oxidación del pireno por medio de tetróxido de osmio y dióxido de rutenio.

El aducto formado entre el benceno y el RuO<sub>4</sub> es de tipo 3+2; *i.e.* el RuO<sub>4</sub> aporta tres de sus átomos, mientras que el benceno aporta dos C en la formación del nuevo ciclo. La Figura 5 presenta el arreglo espacial obtenido de la optimización del aducto al nivel B3LYP/6-31G(d,p)+ECP+LANL2DZ. Las distancias reportadas para los enlaces Ru-O y C-O en el aducto son presentadas en la Tabla 2. Según esta tabla, los valores obtenidos en el presente trabajo, según los códigos de GAMESS, concuerdan con los reportes disponibles en literatura.

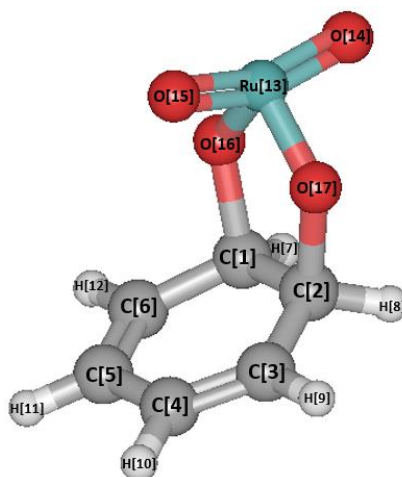
---

<sup>48</sup> NOWICKA. Op. Cit., p.12366

<sup>49</sup> OBRENDER, Frederick y DIXON, Joseph. Osmium and Ruthenium Tetroxide-Catalyzed Oxidations of Pyrene [en línea]. *Revista Journal of Organic Chemistry*. 1959, vol. 24, nro. 9, pp. 1226-1229.

Disponible en: <https://doi.org/10.1021/jo01091a016>.

**Figura 6. Geometría del Aducto**



Fuente: Autor

**Tabla 2. Distancias Ru-O y C-O en el aducto**

Enlace	Longitud (Å)	
	Este trabajo	Galvis Alejandra [19]
Ru <sub>13</sub> -O <sub>14</sub>	1,4001	1,4000
Ru <sub>13</sub> -O <sub>15</sub>	1,4002	1,4000
Ru <sub>13</sub> -O <sub>16</sub>	1,5468	1,5470
Ru <sub>13</sub> -O <sub>17</sub>	1,5468	1,5470
O <sub>16</sub> -C <sub>1</sub>	1,5122	1,5120
O <sub>17</sub> -C <sub>2</sub>	1,5122	1,5120
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,5033	1,5030
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,5107	1,5110
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,3193	1,3190
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,4796	1,5030
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,3193	1,3190
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	1,5107	1,5110

**4.1.4 AGUA.** Como se puede apreciar en el anexo T, la estructura optimizada del agua presenta un ángulo es de  $105.7^\circ$  y una distancia O-H de  $0,965 \text{ \AA}$ . En comparación con lo reportado por Exequiel<sup>50</sup>, la estructura presenta errores bajos de  $0,83\%$  con respecto al enlace O-H y de  $1,14\%$  con respecto al ángulo.

**4.1.5 COMPUESTO FINAL.** El compuesto final propuesto para la reacción de oxidación del benceno es presentado en la Figura 5. Este compuesto es obtenido al introducir una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  en el aducto, provocando un reordenamiento de los átomos y la creación de un grupo funcional OH. Esta estructura no ha sido previamente trabajada; sin embargo, Nowicka et al.<sup>51</sup> Proponen una estructura cetónica que da paso a un aromático dicetónica, durante la oxidación del pireno. La estructura final propuesta en el presente trabajo se basa en la facilidad de transformación entre estructuras cetónicas y fenólicas<sup>52</sup>.

---

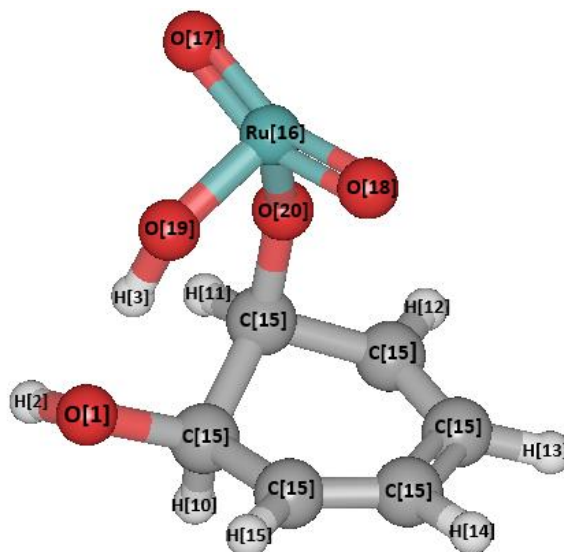
<sup>50</sup> EXEQUIEL, Augusto. Mecanismos reguladores de la salinidad de la subcuenca Ambato, Catamarca. Trabajo de grado Licenciado en química [en línea]. Argentina: Universidad nacional de Catamarca. Facultad de ciencia exactas y naturales. Departamento de química, 2018. 168p. Disponible en:

[https://www.researchgate.net/publication/333428250\\_Mecanismos\\_reguladores\\_de\\_la\\_salinidad\\_de\\_la\\_subcuenca\\_de\\_Ambato\\_Catamarca\\_Argentina](https://www.researchgate.net/publication/333428250_Mecanismos_reguladores_de_la_salinidad_de_la_subcuenca_de_Ambato_Catamarca_Argentina).

<sup>51</sup> NOWICKA. Op. Cit., p.12369

<sup>52</sup> LOWRY, Thomas y SCHUELLER, Kathleen. Mechanism and Theory in Organic Chemistry. 3 ed. New York: Harper & Row, 1987. ISBN 978-0060440848

Figura 7. Estructura del compuesto final de oxidación del benceno.



Fuente: Autor

**4.1.6 FRECUENCIAS Y ENERGÍAS.** Las frecuencias vibracionales fueron determinadas al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p). La Tabla 3 presenta las frecuencias obtenidas para el tetróxido de rutenio. Según estas frecuencias, la estructura obtenida para el RuO<sub>4</sub> corresponde a un compuesto estable. Las frecuencias vibracionales para los demás compuestos estables son presentadas en los anexos P, Q, R y S.

Tabla 3. Frecuencias y energía para el RuO<sub>4</sub>

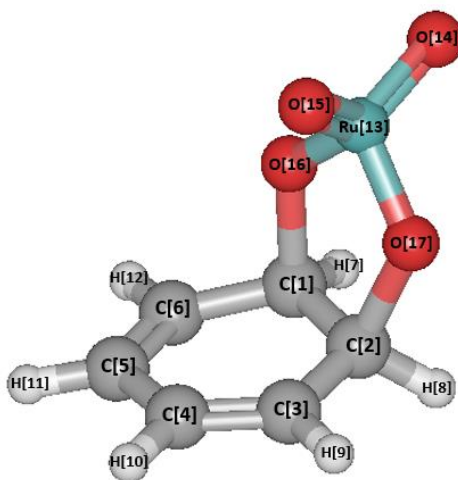
Frecuencia	cm <sup>-1</sup>
1	0,1
2	0,2
3	10,5
4	47,6
5	50,7
6	32,2
7	321,7
8	333,9
9	338,1
10	341,1

Estructura	Kcal/mol
RuO <sub>4</sub>	-247238,722

## 4.2 PRIMERA ETAPA DE LA REACCIÓN.

**4.2.1 COMPLEJO ACTIVADO I.** El complejo activado o estado de transición se caracteriza por ser el punto de mayor carga energética, en donde ocurre rompimiento y formación de enlaces. La estructura del complejo activado para la primera etapa de reacción fue establecida según el procedimiento descrito en la metodología. El complejo activado obtenido en el presente trabajo al nivel B3LYP/6-31 G(d,p)+ECP+LANL2DZ es presentado en la Figura 8. Por su parte la Tabla 4 presenta las longitudes de enlace de este complejo activado, así como las respectivas frecuencias vibracionales; la frecuencia negativa reportada por los cálculos corrobora que la estructura corresponde a un complejo activado.

**Figura 8. Geometría del complejo activado I.**



Fuente: Autor

**Tabla 4. Longitudes de enlace y primeras frecuencias para el complejo activado I.**

Enlace	Longitud de enlace (Å)
Ru13-O14	1,4378
Ru13-O15	1,4375
Ru13-O16	1,4874
Ru13-O17	1,5181
O16-C1	1,6012
O17-C2	1,5873
C1-C2	1,4841
C2-C3	1,4951
C3-C4	1,3266
C4-C5	1,4708
C5-C6	1,3240
C6-C1	1,4947
H7-C1	1,0899
H8-C2	1,0897
H9-C3	1,0821
H10-C4	1,0830
H11-C5	1,0822
H12-C6	1,0820

Frecuencia	cm-1
1	-674,75
2	0,07
3	0,14
4	0,36
5	3,77
6	21,42
7	23,62
8	38,38
9	100,05
10	158,98
11	189,31

Según la Figura 8 y la Tabla 4 el complejo activado obtenido se caracteriza por ser de tipo pseudo-pericíclico; es decir, que la formación de enlaces ocurre a diferentes tiempos (asíncrono). Esta estructura concuerda con el complejo activado propuesto en diferentes trabajos de literatura<sup>53'54'55</sup>. El tipo de complejo

---

<sup>53</sup> NOWICKA. Op. Cit., p. 12364

<sup>54</sup> GALVIS. Op. Cit., p. 28.

activado (pseudo-pericíclico) se debe a que el acercamiento que realiza el RuO<sub>4</sub> debe ser asíncrono, disminuyendo de esta forma el impedimento estérico. En comparación con la estructura del aducto (Figura 6) se observa que el complejo activado es tardío, es decir con una estructura parecida al producto<sup>56</sup>. Para la formación del producto, el complejo activado disminuye las longitudes de enlace entre los carbonos del benceno y los oxígenos del RuO<sub>4</sub> que forman el aducto; también, los otros oxígenos del RuO<sub>4</sub> no enlazados al benceno cambian su posición espacial en la formación del aducto (Figura 8). La distancia de los enlaces C-O en el aducto [3+2] entre el benceno y el RuO<sub>4</sub> clasifica a la primera etapa de la reacción como una adición electrofílica (el benceno es un nucleófilo debido a la nube electrónica del anillo). El tamaño de la nube electrónica del benceno influye en el acercamiento final que presenta el RuO<sub>4</sub> en el aducto; en la adición con eteno, el RuO<sub>4</sub> reporta un menor acercamiento en el aducto (distancia C-O de 1,90 Å) debido al menor tamaño de la nube electrónica<sup>57</sup>.

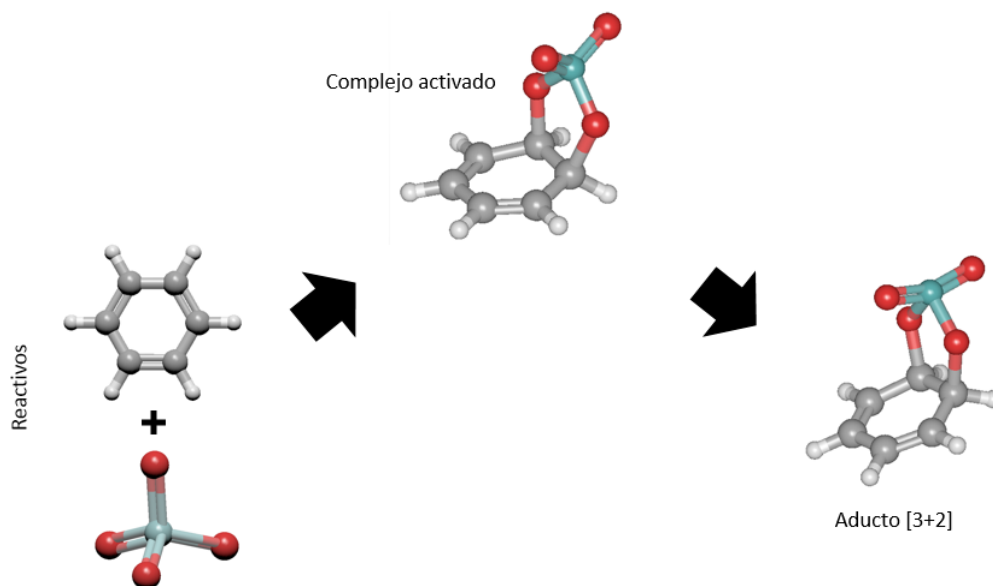
---

<sup>55</sup> HICKEY, Niamh. Density Functional Theory study of the Selective Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Trabajo de grado doctor en Filosofía [en línea]. Cardiff, Gales. Universidad de Cardiff. Escuela de química, 2014. 80p. Disponible en: <http://orca.cf.ac.uk/65419/>.

<sup>56</sup> LOWRY. Op. Cit., p. 224

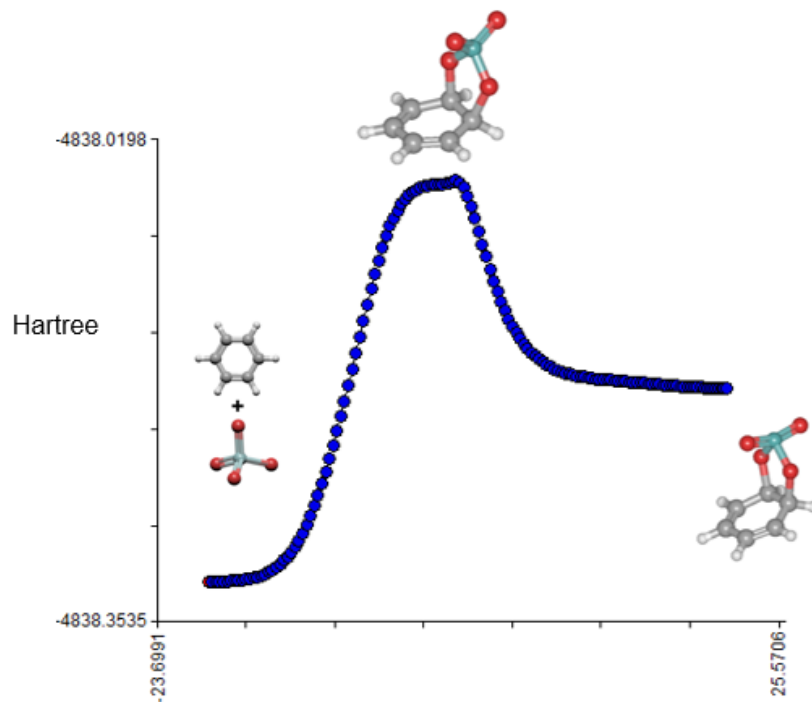
<sup>57</sup> KIM. Op. Cit., p. 2740

**Figura 9. Esquema de la primera etapa de la reacción.**



**4.2.2 COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN.** La comprobación del complejo activado para la primera etapa fue realizada por medio del cálculo de la coordenada intrínseca de reacción (IRC). La IRC obtenida al nivel HF/STO-3G, según los códigos de GAMESS, es presentada en la Figura 10. En esta figura, el eje vertical reporta la energía en Hartrees (1 Hr = 629 kcal/mol) para cada estructura en el cálculo, mientras que el eje horizontal corresponde al avance del complejo activado hacia los reactivos y hacia el producto; los valores negativos en el eje horizontal hacen referencia al avance hacia los reactivos (dirección BACKWARD). Según la Figura 9, el complejo activado propuesto conecta a los reactivos, benceno y RuO<sub>4</sub>, con el aducto [3+2], corroborando un mecanismo de tipo pseudo-pericíclico para la primera etapa de la reacción. Asimismo, la energía obtenida para el estado de transición y para los productos corrobora que el complejo activado se forma de manera tardía, mostrando una estructura cercana al aducto.

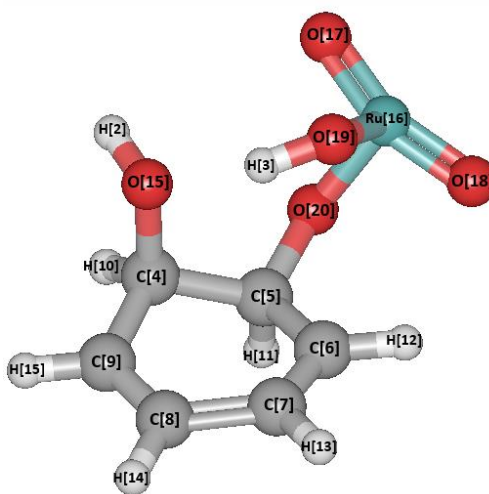
Figura 10. Coordenada intrínseca de reacción para la primera etapa de la reacción.



### 4.3 SEGUNDA ETAPA DE LA REACCIÓN

**4.3.1 COMPLEJO ACTIVADO II.** En la segunda etapa de la reacción, el aducto interactúa con el agua para la generación de un producto condensado tipo fenol. El complejo activado propuesto y optimizado al nivel B3LYP/6-31G(d,p)+ECP+LANL2DZ para la segunda etapa de la reacción es mostrado en la Figura 10. La Tabla 5 presenta las longitudes de enlace del estado de transición, mientras que la Tabla 6 muestra las respectivas frecuencias; la frecuencia negativa corrobora que la estructura propuesta corresponde a un complejo activado. Al igual que para la primera etapa, el complejo activado se forma de manera tardía, por lo cual su estructura es cercana al del producto<sup>58</sup>.

**Figura 11. Geometría del complejo activado II.**



Fuente: Autor

---

<sup>58</sup> LOWRY. Op. Cit., p. 227

**Tabla 5. Longitudes de enlace para el complejo activado II.**

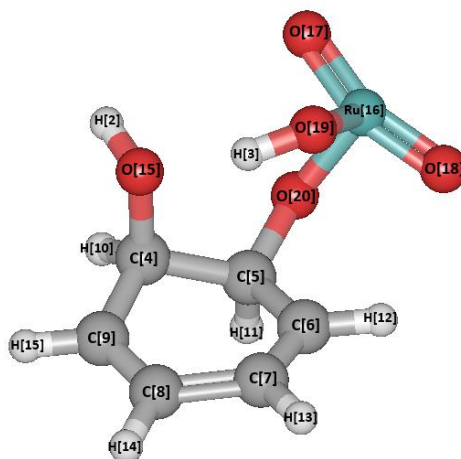
<b>Enlace</b>	<b>Longitud de enlace (Å)</b>
Ru <sub>16</sub> -O <sub>20</sub>	1,5636
Ru <sub>16</sub> -O <sub>18</sub>	1,4007
Ru <sub>16</sub> -O <sub>17</sub>	1,4007
Ru <sub>16</sub> -O <sub>19</sub>	1,554
O <sub>19</sub> -H <sub>3</sub>	0,9887
O <sub>20</sub> -C <sub>5</sub>	1,4458
C <sub>5</sub> -H <sub>11</sub>	1,097
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,5407
C <sub>6</sub> -H <sub>12</sub>	1,0823
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1,317
C <sub>7</sub> -H <sub>13</sub>	1,0832
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1,4919
C <sub>8</sub> -H <sub>14</sub>	1,0831
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1,3162
C <sub>9</sub> -H <sub>15</sub>	1,0823
C <sub>9</sub> -C <sub>4</sub>	1,5284
C <sub>4</sub> -H <sub>10</sub>	1,0991
C <sub>4</sub> -O <sub>1</sub>	1,4354
O <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>	0,9884
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,5699

**Tabla 6. Primeras frecuencias vibracionales para el complejo activado II.**

<b>Frecuencia</b>	<b>cm-1</b>
1	-63,95
2	0,38
3	1,05
4	1,88
5	3,23
6	3,92
7	5,76
8	62,4
9	135,71
10	191,5
11	261,95
12	297,39
13	367,75
14	394,88
15	444,36

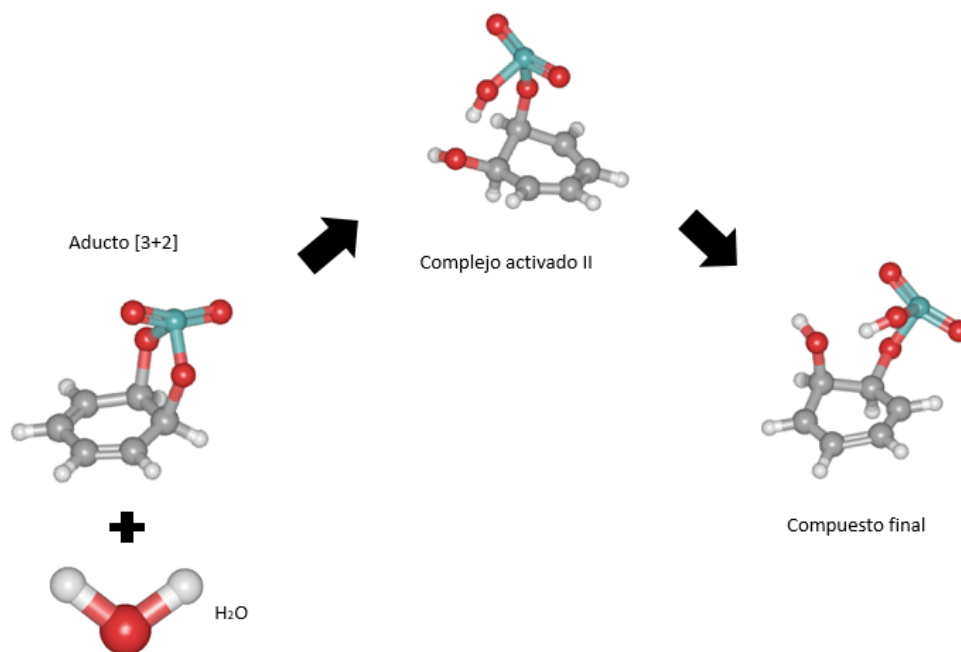
En la formación del complejo activado para la segunda etapa, el agua por medio de un hidrógeno se adiciona a un O del aducto (ataque electrofílico). El rompimiento del enlace C-O del aducto se produce por vía heterolítica, con lo cual el C crea un centro electrofílico; a este centro electrofílico se uno el O del agua, aportando sus electrones. La formación de este complejo activado envuelve una leve distorsión del anillo aromático, favoreciendo el acercamiento del O del agua al C del anillo. El anillo aromático sufre una mayor distorsión en el paso del complejo activado al producto final (Figura 11). La distorsión se debe a la formación de un puente de hidrógeno, el cual ayuda en la disminución de la energía del producto final. La Figura 13 ilustra las estructuras involucradas en la segunda etapa de la reacción.

**Figura 12. Geometría del producto final.**



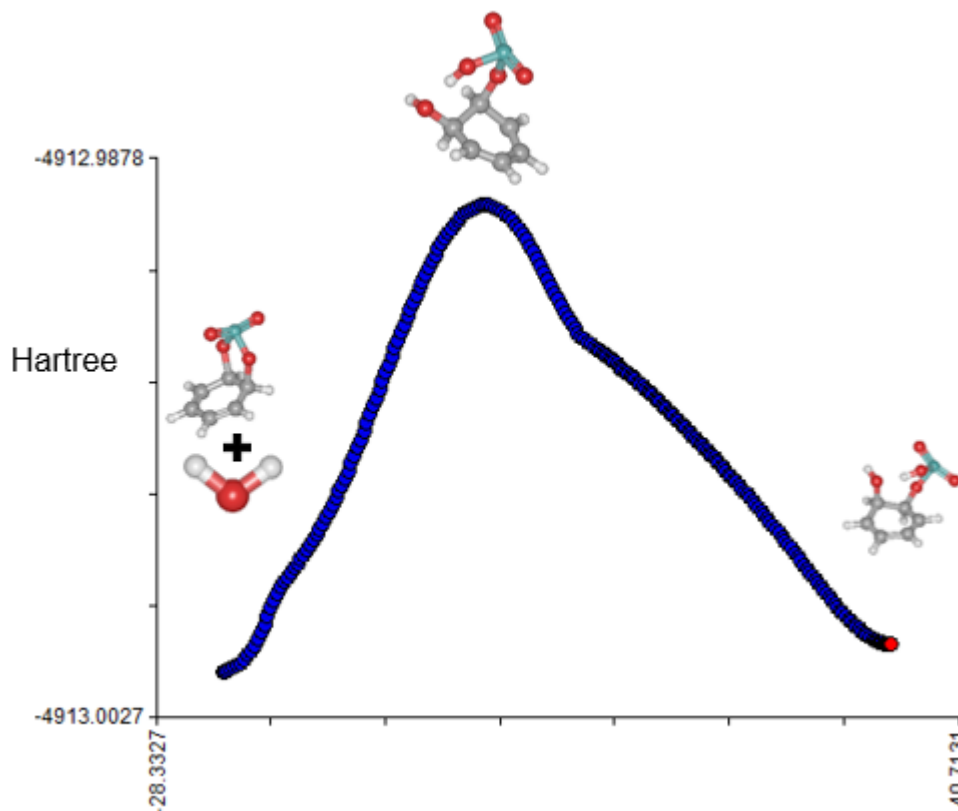
Fuente: Autor

**Figura 13. Esquema de la segunda etapa de la reacción.**



**4.3.2 COORDENADA INTRÍNSECA DE REACCIÓN.** La verificación del complejo activado propuesto fue realizada por medio de la respectiva IRC. La Figura 14 presenta los resultados del cálculo IRC; el eje vertical corresponde a la energía en Hr, mientras que el eje horizontal muestra el avance del cálculo (valores negativos discriminan la dirección a reactivos y los valores positivos en dirección a productos). Según la Figura 14, el complejo activado propuesto para la segunda etapa de la reacción conecta a los reactivos con el producto (FORWARD). Asimismo, la energía del producto está más cercana a los reactivos, esto como consecuencia de la distorsión sufrida en el anillo y la formación del puente de hidrógeno.

**Figura 14. Coordenada intrínseca de reacción para la segunda etapa de la reacción.**



Según la IRC, la adición de agua conlleva a la destrucción del aducto [3+2] y a la formación de un compuesto fenólico. La hidratación posterior de la estructura fenólica conllevaría a la separación total del RuO<sub>4</sub> del anillo aromático, con la correspondiente adición del grupo hidroxilo; esta deducción es consistente con lo obtenido por Niamh en la adición de agua en una dicetona aromática, lo cual se muestra en la Figura 15<sup>59</sup>. Debido a la conversión conocida como ceto-enol<sup>60</sup>, otro

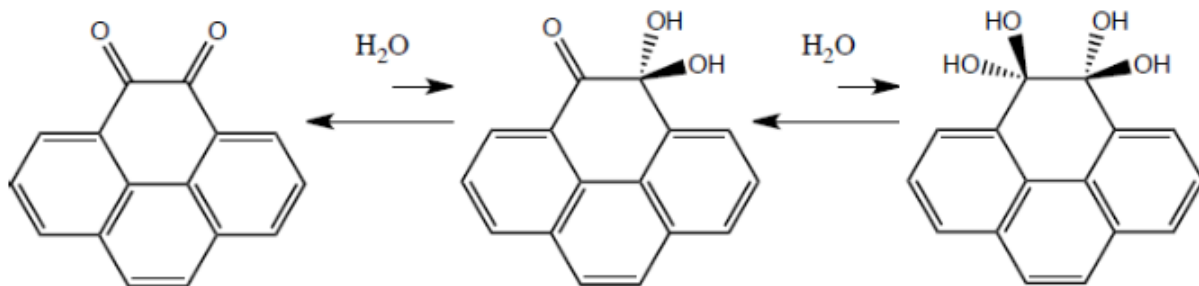
---

<sup>59</sup> HICKEY. Op. Cit., p. 37.

<sup>60</sup> LOWRY. Op. Cit., p. 228

posible producto en la reacción entre el benceno y el RuO<sub>4</sub> corresponde a una estructura de cetona.

**Figura 15. Hidratación del pireno-4,5 diona para obtener pireno-4,4,5,5-tetraol**



Adaptado de: HICKEY, Niamh. Density Functional Theory study of the Selective Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Trabajo de grado doctor en Filosofía [en línea]. Cardiff, Gales. Universidad de Cardiff. Escuela de química, 2014. 80p. Disponible en: <http://orca.cf.ac.uk/65419/>.

En efecto, tanto Nowicka<sup>61</sup> como Galvis<sup>62</sup> proponen un mecanismo para la obtención directa de dicetonas, en donde ocurre la migración de los hidrógenos vinculados con los grupos carbonil que se encuentran unidos a los oxígenos provenientes del RuO<sub>4</sub>. Esto indica, que aunque la ruta propuesta en el presente trabajo expone un producto diferente al planteado por otros autores, dichas estructuras hacen parte del mecanismo global que encierra el comportamiento entre los HAP y el RuO<sub>4</sub>.

---

<sup>61</sup> NOWICKA. Op. Cit. 12361

<sup>62</sup> GALVIS. Op. Cit. 30.

#### 4.4 BARRERAS ENERGÉTICAS.

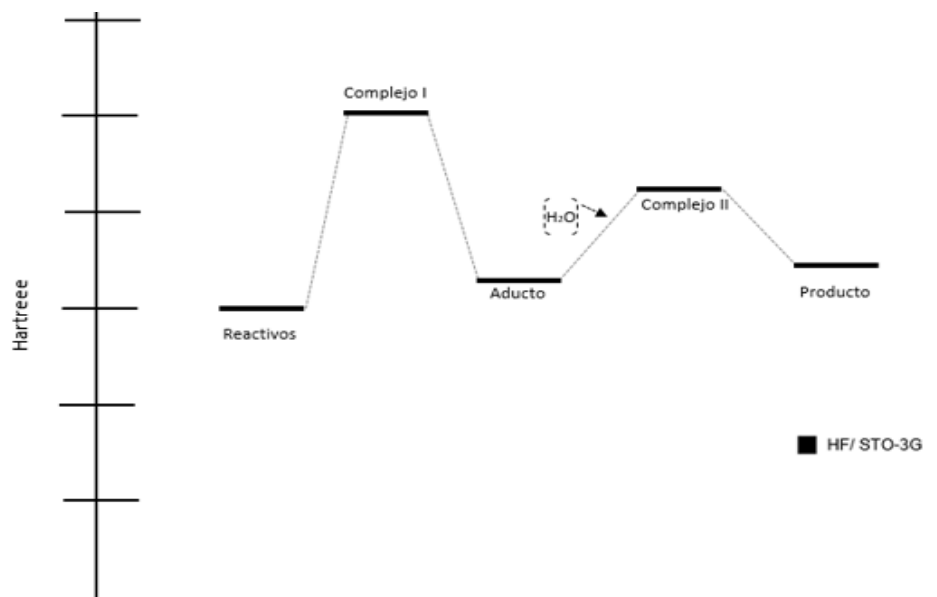
La Tabla 7 presenta las energía en Hr para las estructuras implicadas en el mecanismo propuesto para los niveles HF/STO-3G y B3LYP/6-31G(d,p). Asimismo, la Tabla 7 presenta los valores de los cambios energéticos en la ruta de reacción. De otro lado, la Figura 16 ilustra los cambios energéticos en la ruta de reacción propuesta para la oxidación del benceno con RuO<sub>4</sub> al nivel HF/STO-3G. Comparando los resultados obtenidos usando HF/STO-3G con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p) se aprecia una gran diferencia entre las barreras predichas.

**Tabla 7. Energías a nivel HF y DTF.**

Compuesto	Energía (hartrees)	
	HF/STO-3G	B3LYP/6-31 G(d,p)
RuO <sub>4</sub>	-4609,6889	-394,4597
Benceno	-228,6368	-232,0943
Complejo I	-4838,0482	-1448,156
Aducto	-4838,0668	-1485,879
H <sub>2</sub> O	-74,9347	-74,9659
Complejo II	-4912,9891	-1504,604
Compuesto fenólico	-4913,0008	-1507,204

Delta	energía (Kcal/mol)	
	HF/STO-3G	B3LYP/6-31 G(d,p)
complejo I - reactivos	174,134025	-515563,471
aducto - reactivos	162,462339	-539235,0308
complejo II - aducto+H <sub>2</sub> O	7,781124	35291,72716
producto - aducto+H <sub>2</sub> O	0,439257	33660,20116

Figura 16. Representación de la coordenada de reacción al nivel HF/STO-3G.



Según los valores reportados en la Tabla 7, las predicciones de las barreras energéticas obtenidas al nivel B3LYP/6-31G(d,p), según los códigos de GAMESS, implican valores muy elevados, discordantes con los reportes de literatura. Estas sobrepredicciones obtenidas con GAMESS fueron reportadas en un trabajo anterior<sup>63</sup>. Por su parte, las predicciones al nivel HF/STO-3G conducen energías de activación de 174,1340 kcal/mol y 7,7811 kcal/mol para la primera y segunda etapas de reacción, respectivamente. Con los anteriores valores es posible afirmar que la etapa controlante en la reacción propuesta corresponde a la I. Por otra parte, comparando las energías de los productos y los reactivos en cada etapa del mecanismo propuesto es posible afirmar que el mecanismo de reacción es de tipo endergónico. Es importante mencionar que los anteriores resultados deben ser validados a un nivel de teoría superior al HF/STO-3G.

---

<sup>63</sup> GALVIS. Op. Cit. 33.

## 5. CONCLUSIONES

- El funcional híbrido B3LYP y las bases LANL2DZ para el rutenio y 6-31 G(d,p) para los demás elementos, según los códigos de GAMESS generan parámetros geométricos para el benceno y el tetróxido de rutenio concordantes con las reportadas en la literatura.
- La coordenada intrínseca de reacción para la primera etapa de la oxidación de benceno con tetróxido de rutenio válida la formación de un aducto [3+2], lo cual concuerda con lo reportado en la literatura. Mientras que la IRC calculada para la segunda etapa conduce al compuesto fenólico propuesto.
- Los cambios energéticos obtenidos al nivel HF/STO-3G conducen a la identificación de la formación del aducto como la etapa controlante en el mecanismo de oxidación propuesto.

## 6. RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos, se recomienda validar los resultados obtenidos a nivel energético para la oxidación del benceno con el  $\text{RuO}_4$ , utilizando un nivel de teoría superior que el HF/STO-3G.

## BIBLIOGRAFIA

AL-KHAYKANEE, Mohsin. Lee-Yang-Parr ( B3LYP ) Density Functional Theory Calculations of Di-Cyano Naphthalene Molecules Group [en línea]. *Revista Chemistry and Materials Research*. 2013, vol. 3, nro. 2, pp. 40-45. ISSN 2225-0956.

Disponible en: <https://iiste.org/Journals/index.php/CMR/article/view/4246/4315>.

ANDRES, Juan y BELTRÁN, Juan. Química teórica y computacional. Castellon de la Plana, España. Publicacions de la Universitat Jaume I, 200. pp.330-333. ISBN: 978-8480213127.

BAO, Xiaoguang; HROVAT, David y BORDEN, Weston. The effects of orbital interactions on the geometries of some annelated benzenes [en línea]. *Revista Theoretical Chemistry Accounts*. 2011, vol. 130, pp. 261-268.

Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s00214-011-0970-4>.

BASIS SET EXCHANGE. Basis Sets by Family. Disponible en: [http://www.psicode.org/psi4manual/1.2/basissets\\_tables.html#f1](http://www.psicode.org/psi4manual/1.2/basissets_tables.html#f1)

BASIS SET EXCHANGE. Family notes STO-3G. Disponible en: [https://www.basissetexchange.org/family\\_notes/sto/](https://www.basissetexchange.org/family_notes/sto/).

CHOI, Cheol Ho y KERSTESZ, Miklos. Density Functional Studies of Vibrational Properties of HCN, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [en línea]. *Revista Journal of Physical Chemistry*. 1996, vol. 100, nro 41, pp. 16530-16537.

Disponible en: <https://doi.org/10.1021/jp961325y>.

CHOU, T.M; *et al.* Nanoscale artifacts in RuO<sub>4</sub>-stained poly (styrene) [en línea]. *Revista Polymer*. 2002, vol. 43, nro. 7, pp. 2085-2088. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00767-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00767-4).

CUEVAS, Juan ; SCHEER, Elke. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiments*. World Scientific Publishing Company, 2010. pp. 263-292. ISBN: 978-981-4282-58-1.

DJERASSI, Carl y ENGLE, Robert. Oxidations with Ruthenium Tetroxide [en línea]. *Revista Journal of the American Chemical Society*. 1953, vol.75, nro. 15, pp. 3838-3840. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ja01111a507>.

EXEQUIEL, Augusto. Mecanismos reguladores de la salinidad de la subcuenca Ambato, Catamarca. Trabajo de grado Licenciado en química [en línea]. Argentina: Universidad nacional de Catamarca. Facultad de ciencia exactas y naturales. Departamento de química, 2018. 168p. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/333428250\\_Mecanismos\\_reguladores\\_de\\_la\\_salinidad\\_de\\_la\\_subcuenca\\_de\\_Ambato\\_Catamarca\\_Argentina](https://www.researchgate.net/publication/333428250_Mecanismos_reguladores_de_la_salinidad_de_la_subcuenca_de_Ambato_Catamarca_Argentina).

FORTNEY, Andria y FOSSUM, Eric. Soluble, semi-crystalline PEEK analogs based on 3,5-difluorobenzophenone: Synthesis and characterization [en línea]. *Revista Polymer*, Abril 3 de 2012, vol. 53, nro. 12, pp. 2327-2333. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.056>.

GALVIS VARGAS, Maria. Análisis del mecanismo de oxidación del benceno con tetróxido de rutenio en fase condensada. Tesis de pregrado ingeniería química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas, 2020, pp. 65.

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](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/>.

HAMEKA, Hendrik; *et al.* Theoretical prediction of geometries and vibrational infrared spectra of ruthenium oxide molecules [en línea]. *Revista Journal of Molecular Spectroscopy*. 1991, vol. 150, nro. 1, pp. 218-221. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90204-N](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90204-N).

HAUBRUGE, H.G. ; JONAS, A.M. y LEGRAS, R. Staining of poly(ethylene terephthalate) by ruthenium tetroxide [en línea]. *Revista Polymer*. 2003, vol. 44, nro 11, pp. 3229-3234. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00255-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00255-6).

HAY, Jeffrey y WADT, Willard. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg [en línea]. *Revista The Journal of Chemical Physics*. 1985, vol. 82, nro. 1, pp. 270-283. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.448799>.

HICKEY, Niamh. Density Functional Theory study of the Selective Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Trabajo de grado doctor en Filosofía [en línea]. Cardiff, Gales. Universidad de Cardiff. Escuela de química, 2014. 80p. Disponible en: <http://orca.cf.ac.uk/65419/>.

KAPUSTA, K.; *et al.* Reconstruction of STO-3G Family Basis Set for the Accurate Calculation of Magnetic Properties [en línea]. *Revista Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018, vol. 32, nro. 13, pp. 2827- 2834.

Disponible en: <https://doi.org/10.1134/S0036024418130174>.

KIM, Dongwook. A theoretical study of the formation of benzene excimer: Effects of geometry relaxation and spin-state dependence [en línea]. *Revista Bulletin of the Korean Chemical Societ*. Septiembre de 2014, vol. 35, nro. 9, pp. 2738-2742.

Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.9.2738>.

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

LOWRY, Thomas y SCHUELLER, Kathleen. Mechanism and Theory in Organic Chemistry. 3 ed. New York: Harper & Row, 1987. ISBN 978-0060440848

MAURYA, Anju; *et al.* Experimental and theoretical study on the infrared spectroscopy of astrophysically relevant polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives 2- and 9-vinyanthracene [en línea]. *Revista Astrophysical Journal*. 2012, vol. 755, nro. 2. Disponible en: <https://doi.org/10.1088/0004-637X/755/2/120>.

MORIN, Joseph y PELLETIER, Jean Marie. Density Functional Theory : Principles, Applications and Analysis. Hauppauge, New York. Nova Science Pub Inc, 2013. pp.1-322. ISBN: 978-1624179549.

NABGAN, Walid; *et al.* Conversion of polyethylene terephthalate plastic waste and phenol steam reforming to hydrogen and valuable liquid fuel: Synthesis effect of Ni-Co/ZrO<sub>2</sub> nanostructured catalysts [en línea]. *Revista international journal of*

*hydrogen energy*. Diciembre 16 de 2019, vol. 45, nro. 11, pp. 6302-6317. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.103>.

NIU, Ze Shi; *et al.* Insight into aromatic structures of a middle-temperature coal tar pitch by direct characterization and ruthenium ion-catalyzed oxidation [en línea]. *Revista Fuel*. Enero 16 de 2019, vol. 241, pp. 1164-1171. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.111>.

NORRBY, Per Ola; KOLB, Hartmuth y SHARPLESS, Barry. Calculations on the Reaction of Ruthenium Tetroxide with Olefins Using Density Functional Theory (DFT). Implications for the Possibility of Intermediates in Osmium-Catalyzed Asymmetric Dihydroxylation [en línea]. *Revista Organometallics*. 1994, vol. 13, nro. 1, pp. 344-347. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/om00013a050>.

NOWICKA, Ewa; *et al.* Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons using Ruthenium-Ion-Catalyzed Oxidation: The Role of Aromatic Ring Number in Reaction Kinetics and Product Distribution [en línea]. *Revista Chemistry- A European Journal*. 2018, vol. 24, nro. 3, pp. 655-662. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/chem.201704133>.

NOWICKA, Ewa; *et al.* Mechanistic Insights into Selective Oxidation of Polyaromatic Compounds using RICO Chemistry [en línea]. *Revista Chemistry- A European Journal*. 2018, vol. 24, nro. 47, pp. 12359-12369. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201800423>.

NOWICKA, Ewa; *et al.* Selective oxidation of alkyl-substituted polyaromatics using ruthenium-ion-catalyzed oxidation [en línea]. *Revista Chemistry- A European Journal*. 2015, vol. 21, nro. 11, pp. 4285-4293. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/chem.201405831>.

OBRENDER, Frederick y DIXON, Joseph. Osmium and Ruthenium Tetroxide-Catalyzed Oxidations of Pyrene [en línea]. *Revista Journal of Organic Chemistry*. 1959, vol. 24, nro. 9, pp. 1226-1229.

Disponible en: <https://doi.org/10.1021/jo01091a016>.

PEREZ, Gustavo; MORALES, Paloma y HAZA, Duaso. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (I): Toxicidad, exposición de la población y alimentos implicados [en línea]. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*. 2016, vol. 10, nro. 1, pp. 1-15. Disponible en: [https://doi.org/10.5209/rev\\_rccv.2016.v10.n1.51869](https://doi.org/10.5209/rev_rccv.2016.v10.n1.51869).

PICCIALLI, Vincenzo. Ruthenium tetroxide and perruthenate chemistry. Recent advances and related transformations mediated by other transition metal oxo-species [en línea]. *Revista Molecules*. Mayo de 2014, vol. 19, nro. 5, pp. 6534-6582. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/molecules19056534>.

RAPARIA, Yashika; *et al.* Catalytic performance of modified beta zeolite on the synthesis of styrene and xylene: a kinetic study [en línea]. *Revista Indian Chemical Engineer*. Octubre 1 de 2019, vol. 0, nro. 0, pp. 1-14. Disponible en: <https://doi.org/10.1080/00194506.2019.1670741>.

RESHETOVA, K.I. ; *et al.* Spectroscopic and quantum-chemical investigations of chloro-bis-bipyridyl complexes of ruthenium (II) with 4-substituted pyridine ligands [en línea]. *Revista Optics and Spectroscopy*. 2014, vol. 117, nro. 1, pp. 36-43. Disponible en: <https://doi.org/10.1134/S0030400X14070182>.

SAN FABIAN, Emilio. Calculos Computacionales de Estructuras Moleculares [en línea]. Universidad de Alicante. Enero de 2020, pp. 1-157.

Disponible en: <https://web.ua.es/cuantica/docencia/pdf/CCEM.pdf>.

SANO, Hironari; USAMI, Takao y NAKAGAWA, Hideaki. Lamellar morphologies of melt-crystallized polyethylene, isotactic polypropylene and ethylene-propylene copolymers by the RuO<sub>4</sub> staining technique [en línea]. *Revista Polymer*. 1986, vol. 27, nro. 10, pp. 1497-1504. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90094-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90094-7).

SRIVASTAVA, Ambrish y MISRA, Neeraj. First principle investigations on the superhalogen behaviour of RuO<sub>n</sub> (n = 1–5) species [en línea]. *Revista The European Physical Journal D*. 2014, vol. 68, nro. 10, pp. 309. Disponible en: <https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50333-x>.

TAKAHASHI, Osamu; *et al.* A theoretical study of the bifurcation reaction of formic acid: Dynamics around the intrinsic reaction coordinate [en línea]. *Revista Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2001, vol. 545, pp.197-205. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(01\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(01)00406-7).

TRENT, John; SCHEIBEIM, Jerry y COUCHMAN, Peter. Ruthenium Tetraoxide Staining of Polymers for Electron Microscopy [en línea]. *Revista Macromolecules*. 1983, vol. 16, nro. 4, pp. 589-598. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ma00238a021>.

VAN ZEIST, Willem; *et al.* Reaction coordinates and the transition-vector approximation to the IRC [en línea]. *Revista Journal of Chemical Theory and Computation*. 2008, vol. 4, nro. 6, pp. 920-928. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ct700214v>.

VANDER AUWERA, J. ;*et al.* Line intensity measurements and analysis in the  $\nu_3$  band of ruthenium tetroxide [en línea]. *Revista Journal of Quantitative pectroscopy*

*and Radiative Transfer*. Septiembre de 2017, vol 204, pp. 103-111. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.09.016>.

VAYER, Maryléne; NGUYEN, Thi Hoa y SINTUREL, Christophe. Ruthenium staining for morphological assessment and patterns formation in block copolymer films [en línea]. *Revista Polymer*. Enero 21 de 2014, vol. 55, nro. 4, pp. 1048-1054. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.01.013>.

## ANEXOS

### Anexo A. Código de optimización para el tetróxido de rutenio.

```
$SYSTEM MWORDS=20 $END
$CONTRL RUNTYP=Optimize DFTTYP=B3LYP PP=READ MAXIT=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$STATPT OptTol=1e-5 NStep=500 $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=MIXEDBAS $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-ul 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-ul 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-ul 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  0.544800  1.099600  1.163100
O   8.000000  -0.854600  0.977500  2.105300
O   8.000000  0.292500  2.220000  -0.078500
O   8.000000  1.833400  1.611800  2.131400
O   8.000000  0.907700  -0.411000  0.494300
$END
```

## Anexo B. Código de optimización para el benceno.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Optimize DFTTYP=B3LYP $END
$STATPT OptTol=1e-5 NStep=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=631GD $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 -0.144611 0.474167 -1.391501
C 6.000000 1.237389 0.361167 -0.720500
C 6.000000 1.211389 -0.775833 0.319500
C 6.000000 0.145389 -0.473833 1.390500
C 6.000000 -1.236611 -0.361833 0.720500
C 6.000000 -1.212611 0.776167 -0.318501
H 1.000000 -0.381611 -0.447833 -1.879501
H 1.000000 1.978389 0.151167 -1.463500
H 1.000000 2.171389 -0.854833 0.785500
H 1.000000 0.128389 -1.263833 2.112499
H 1.000000 -1.977611 -0.151833 1.464500
H 1.000000 -2.173611 0.854167 -0.784500
$END
```

## Anexo C. Código para la frecuencia del tetróxido de rutenio.

```

$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Hessian DFTTYP=B3LYP PP=READ MAXIT=100 NZVAR=1 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. $END
$STATPT OptTol=1e-5 NStep=500 $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=MIXEDBAS $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-ul 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-ul 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-ul 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   44.0      0.54461461      1.09851718      1.16280174
O    8.0      -0.86914736      0.97778308      2.11546326
O    8.0       0.28945374      2.23182201     -0.09090360
O    8.0       1.84623790      1.61702538      2.14152336
O    8.0       0.91264117     -0.42724755      0.48671520

$END

```

## Anexo D. Código para la frecuencia del benceno.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Hessian DFTTYP=B3LYP $END
$STATPT OptTol=1e-5 NStep=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=631GDP $END
$DATA
Molecule specification
C1
C      6.0      -0.16136691      0.29811350      -1.29851770
C      6.0       1.08636034     -0.12193724     -0.83147192
C      6.0       1.22654843     -0.56281132      0.48664552
C      6.0       0.11897695     -0.58364564      1.33767939
C      6.0      -1.12872672     -0.16349167      0.87065518
C      6.0      -1.26892972      0.27731785     -0.44747356
H      1.0      -0.27099645      0.64067656     -2.32461643
H      1.0       1.94861436     -0.10601129     -1.49364567
H      1.0       2.19775367     -0.88974130      0.85019332
H      1.0       0.22856109     -0.92633939      2.36375642
H      1.0      -1.99098611     -0.17935653      1.53282654
H      1.0      -2.24014068      0.60423046     -0.81103522
$END
```

## Anexo E. Código de optimización para el complejo activado I.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Optimize MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$STATPT OptTol=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. NONVDW(1)=2,17 1,16 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.193166 0.451840 -1.240332
C 6.000000 -0.986454 1.275005 -0.967438
C 6.000000 -0.770233 2.748429 -1.000918
C 6.000000 0.416357 3.275547 -1.289998
C 6.000000 1.531683 2.437242 -1.728019
C 6.000000 1.401775 1.114111 -1.770876
H 1.000000 -0.001842 -0.543568 -1.630337
H 1.000000 -1.928468 0.945214 -1.404396
H 1.000000 -1.624510 3.372068 -0.772714
H 1.000000 0.557230 4.349434 -1.280320
H 1.000000 2.437250 2.923920 -2.064828
H 1.000000 2.195161 0.478504 -2.142506
Ru 44.000000 -0.266278 0.366094 1.527462
O 8.000000 -0.576829 -0.920905 2.096584
O 8.000000 0.092597 1.417978 2.442777
O 8.000000 0.627224 0.159782 0.271718
O 8.000000 -1.289254 0.895614 0.557151
$END
```

## Anexo F. Código para la frecuencia del complejo activado I.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Hessian MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$STATPT OptTol=1e-5 NSTEP=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. NONVDW(1)=NONVDW(1)=2,17 1,16 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.193166 0.451840 -1.240332
C 6.000000 -0.986454 1.275005 -0.967438
C 6.000000 -0.770233 2.748429 -1.000918
C 6.000000 0.416357 3.275547 -1.289998
C 6.000000 1.531683 2.437242 -1.728019
C 6.000000 1.401775 1.114111 -1.770876
H 1.000000 -0.001842 -0.543568 -1.630337
H 1.000000 -1.928468 0.945214 -1.404396
H 1.000000 -1.624510 3.372068 -0.772714
H 1.000000 0.557230 4.349434 -1.280320
H 1.000000 2.437250 2.923920 -2.064828
H 1.000000 2.195161 0.478504 -2.142506
Ru 44.000000 -0.266278 0.366094 1.527462
O 8.000000 -0.576829 -0.920905 2.096584
O 8.000000 0.092597 1.417978 2.442777
O 8.000000 0.654353 0.141528 0.366221
O 8.000000 -1.289254 0.895614 0.557151
$END
```

### Anexo G. Código de optimización para el aducto.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Optimize MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=RHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$STATPT OptTol=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. NONVDW(1)=2,17 1,16 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.193166 0.451840 -1.240332
C 6.000000 -0.986454 1.275005 -0.967438
C 6.000000 -0.770233 2.748429 -1.000918
C 6.000000 0.416357 3.275547 -1.289998
C 6.000000 1.531683 2.437242 -1.728019
C 6.000000 1.401775 1.114111 -1.770876
H 1.000000 -0.001842 -0.543568 -1.630337
H 1.000000 -1.928468 0.945214 -1.404396
H 1.000000 -1.624510 3.372068 -0.772714
H 1.000000 0.557230 4.349434 -1.280320
H 1.000000 2.437250 2.923920 -2.064828
H 1.000000 2.195161 0.478504 -2.142506
Ru 44.000000 -0.266278 0.366094 1.527462
O 8.000000 -0.576829 -0.920905 2.096584
O 8.000000 0.092597 1.417978 2.442777
O 8.000000 0.627224 0.159782 0.271718
O 8.000000 -1.289254 0.895614 0.557151
$END
```

## Anexo H. Código para la frecuencia del aducto.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Hessian SCFTYP=UHF MAXIT=100 $END
$STATPT OptTol=1e-5 NStep=100 $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
Molecule specification
C1
C      6.0      0.31986982      0.45699644      -1.05073202
C      6.0     -0.95997912      1.22412634      -0.86714280
C      6.0     -0.91172504      2.70049357      -1.18379581
C      6.0      0.20766699      3.30735111      -1.52938282
C      6.0      1.46725082      2.55234170      -1.71012068
C      6.0      1.51494646      1.24591637      -1.53201473
H      1.0      0.19412234     -0.47382960      -1.60758984
H      1.0     -1.82791734      0.73823696      -1.31762755
H      1.0     -1.84625030      3.23835945      -1.08783019
H      1.0      0.22567941      4.37160635      -1.72861624
H      1.0      2.34234381      3.10286880      -2.03228521
H      1.0      2.42218399      0.67983443      -1.70029318
Ru     44.0     -0.25855994      0.32750624      1.61381865
O      8.0     -0.97353613     -0.87567180      1.65644038
O      8.0      0.46798781      1.42620075      2.08853030
O      8.0      0.60415918      0.01720154      0.36794239
O      8.0     -1.17495644      1.08346236      0.62310201
$END
```

**Anexo I. Código para la optimización geométrica y las frecuencias para el agua.**

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Optimize DFTTYP=B3LYP $END
$STATPT OptTol=1e-5 NStep=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=631GDP $END
$DATA
Molecule specification
C1
O  8.000000 -1.268389 4.337071 -11.906488
H  1.000000 -1.240070 5.268094 -12.629286
H  1.000000 -2.074901 4.516223 -11.065368
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Hessian DFTTYP=B3LYP $END
$STATPT OptTol=1e-5 NStep=100 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS EXTFIL=.TRUE. GBASIS=631GDP $END
$DATA
Molecule specification
C1
O  8.000000 -1.268389 4.337071 -11.906488
H  1.000000 -1.240070 5.268094 -12.629286
H  1.000000 -2.074901 4.516223 -11.065368
$END
```

## Anexo J. Código para la optimización del complejo activado II.

```

$CONTRL SCFTYP=UHF RUNTYP=SADPOINT EXETYP=RUN MAXIT=100 MULT=1 NZVAR=1 $END
$$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=150000000 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$GUESS GUESS=MOREAD NORB=64 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. NONVDW(1)=1,4 4,10 1,2 $END
$STATPT OptTol=1e-5 NSTEP=100 HESS=READ $END
$DATA
Molecule specification
Cl
O      8.0      0.26524      -0.48002      -0.02990
H      1.0     -0.40177      -1.16477       0.22741
H      1.0     -0.51076       0.89391      -0.29139
C      6.0      0.50680      -0.71802      -1.49106
C      6.0     -0.37175       0.22259      -2.37506
C      6.0      0.02088      -0.05590      -3.83771
C      6.0      1.28489      -0.25799      -4.14590
C      6.0      2.32953      -0.29250      -3.08020
C      6.0      1.98183      -0.47323      -1.82450
H      1.0      0.24908      -1.74000      -1.79659
H      1.0     -1.43363       0.00294      -2.21699
H      1.0     -0.75852       0.00988      -4.58570
H      1.0      1.60189      -0.39542      -5.17269
H      1.0      3.36356      -0.16069      -3.37357
H      1.0      2.69029      -0.50753      -1.00672
Ru     44.0     -0.72422       2.86074      -1.46881
O      8.0     -1.93028       2.86190      -2.17680
O      8.0      0.41545       3.35598      -0.82802
O      8.0     -1.01145       1.73908      -0.42531
O      8.0     -0.10376       1.64267      -2.23716
$HESS
ENERGY IS      -4912.9937938561 E(NUC) IS      1445.1451035367
1  1  3.93482833E-01  3.10757171E-01-1.57541322E-01-2.91178800E-01-3.06814993E-01
1  2  7.81139034E-02-1.06464314E-02-1.91841490E-02  1.14061405E-02-9.62992650E-02
1  3-6.03849069E-03  5.42356920E-02  6.88778755E-03-2.54718221E-03-1.52069903E-02
1  4  4.81336064E-06  2.61088845E-03-7.10879726E-04  1.40519114E-03  4.86125824E-04
1  5-1.29926330E-03-8.39877088E-03-4.98220806E-04-6.07443904E-05-7.21461010E-04
1  6  4.03167260E-03  4.57532226E-02  2.03925160E-03-7.69845958E-04-3.87676476E-03
1  7  1.66710413E-03-1.35574803E-03  1.33894429E-03  4.25030181E-04  3.20692196E-05
1  8-9.42568162E-04  4.49956754E-04-4.83792324E-05  5.05011549E-04  6.82725740E-04
1  9-1.16248798E-03  1.85474625E-03  3.44205357E-03  2.83002965E-04-1.34689060E-03
1 10-6.68891835E-03  3.73332845E-03  7.11832754E-03-7.14932255E-04-1.15631999E-04
1 11-1.53700954E-03  1.12721135E-03-3.88465882E-04  2.18539106E-03  1.83324078E-03
1 12  2.08449808E-02-2.00808635E-02  1.20137996E-03-3.85564546E-03  9.19168661E-05
2  1  3.10757171E-01  4.60294842E-01-5.12147449E-02-2.94081313E-01-3.33574876E-01
2  2  4.99824087E-02  1.23837320E-03  2.28007480E-04-8.32767178E-03-3.50898551E-02
2  3-1.17621864E-01  2.57665904E-03-4.67332142E-03  7.53202560E-03  1.77785560E-02

```

## Anexo K. Código para el cálculo de las frecuencias del complejo activado II.

```

$CONTRL SCFTYP=UHF RUNTYP=HESSIAN EXETYP=RUN MAXIT=100 MULT=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=150000000 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$GUESS GUESS=MOREAD NORB=64 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$FORCE METHOD=SEMINUM NVIB=2 VIBSIZ=0.010000 VIBANL=.TRUE. $END
$DATA
Molecule specification
C1
O      8.0      -0.19443      -0.72919      -0.23884
H      1.0      -1.02092      -1.26941      -0.28414
H      1.0      -0.45968       0.77607      -0.34742
C      6.0       0.35921      -0.75315      -1.56299
C      6.0      -0.48549       0.11159      -2.56468
C      6.0       0.27933       0.09134      -3.90202
C      6.0       1.59572       0.13024      -3.92063
C      6.0       2.38226       0.10532      -2.65310
C      6.0       1.81298      -0.28104      -1.53096
H      1.0       0.32554      -1.77581      -1.96430
H      1.0      -1.45999      -0.37893      -2.67967
H      1.0      -0.31167       0.14808      -4.80701
H      1.0       2.14376       0.19463      -4.85278
H      1.0       3.42097       0.40999      -2.69010
H      1.0       2.32875      -0.32673      -0.58048
Ru     44.0      -0.68021       2.80346      -1.49097
O      8.0      -2.04569       3.00182      -1.24964
O      8.0       0.64385       3.14311      -1.79670
O      8.0      -0.43494       1.76442      -0.36163
O      8.0      -0.76840       1.51674      -2.37504
$END
$VEC
1  1-0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.00000000E+00-0.00000000E+00
1  2-0.00000000E+00-9.99999997E-07 0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.00000000E+00
1  3-0.00000000E+00-0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.00000000E+00-9.99999997E-07
1  4 0.00000000E+00-9.99999997E-07 0.00000000E+00-9.99999997E-07 0.00000000E+00
1  5-9.99999997E-07-0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.00000000E+00 0.00000000E+00
1  6-0.00000000E+00-0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.00000000E+00 0.00000000E+00

```

## Anexo L. Código para la optimización del compuesto final.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Optimize MAXIT=100 NZVAR=1 SCFTYP=UHF $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$STATPT OptTol=1e-5 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. NONVDW(1)=1,4 $END
$DATA
Molecule specification
C1
O      8.0      0.38822      -0.13066      -0.27097
H      1.0      -0.42417      -0.26638       0.27163
H      1.0      0.57406       1.34270      -0.74477
C      6.0      0.14343      -0.75219      -1.55521
C      6.0     -0.04502       0.38034      -2.62435
C      6.0      1.28504       0.90392      -3.17948
C      6.0      2.36912       0.15888      -3.17534
C      6.0      2.36018      -1.20777      -2.58867
C      6.0      1.34129      -1.64741      -1.88175
H      1.0     -0.77416      -1.34710      -1.51547
H      1.0     -0.58497      -0.07662      -3.46573
H      1.0      1.26133       1.88215      -3.64345
H      1.0      3.29260       0.51204      -3.61632
H      1.0      3.22552      -1.83490      -2.76760
H      1.0      1.33748      -2.63488      -1.43889
Ru     44.0     -0.94970       2.83815      -1.55690
O      8.0     -1.72019       2.61078      -0.41176
O      8.0     -0.46982       3.48939      -2.69785
O      8.0      0.38042       2.29084      -0.95623
O      8.0     -0.97954       1.40494      -2.19337
$END
```

## Anexo M. Código para el cálculo de las frecuencias del compuesto final.

```

$CONTRL SCFTYP=UHF RUNTYP=HESSIAN EXETYP=RUN MAXIT=100 MULT=1 NZVAR=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=150000000 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$GUESS GUESS=MOREAD NORB=64 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$FORCE METHOD=SEMINUM NVIB=2 VIBSIZ=0.010000 VIBANL=.TRUE. $END
$ZMAT AUTO=.TRUE. DLC=.TRUE. NONVDW(1)=1,4 $END
$DATA
Molecule specification
C1
O      8.0      0.43308      -0.12172      -0.27144
H      1.0     -0.34433      -0.29183       0.31077
H      1.0      0.57305       1.35155     -0.73660
C      6.0      0.15124     -0.74662     -1.54643
C      6.0     -0.03331       0.38443     -2.61633
C      6.0      1.30264       0.90380     -3.16211
C      6.0      2.37595       0.14325     -3.17033
C      6.0      2.34584     -1.23339     -2.60722
C      6.0      1.32477     -1.66470     -1.89812
H      1.0     -0.77768     -1.32181     -1.48686
H      1.0     -0.56582     -0.07655     -3.46036
H      1.0      1.29224       1.88999     -3.60931
H      1.0      3.30497       0.48998     -3.60472
H      1.0      3.19696     -1.87404     -2.80538
H      1.0      1.30439     -2.65928     -1.47196
Ru     44.0     -0.95612       2.84076     -1.55830
O      8.0     -1.73861       2.60793     -0.42239
O      8.0     -0.46617       3.49620     -2.69258
O      8.0      0.37003       2.29906     -0.94472
O      8.0     -0.97294       1.40831     -2.19685
$END
$VEC
1 1-0.00000000E+00-0.00000000E+00-0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.00000000E+00
1 2 9.99999997E-07 1.99999999E-06-0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.00000000E+00
1 3 0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.00000000E+00 9.99999997E-07 9.99999997E-07
1 4 9.99999997E-07 9.99999997E-07-0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.00000000E+00
1 5 0.00000000E+00 9.99999997E-07-0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.00000000E+00

```

## Anexo N. Código para el cálculo de la primera IRC.

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=IRC EXETYP=RUN MAXIT=100 MULT=1
MOLPLT=.TRUE. $END
$$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=150000000 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$STATPT HESS=READ $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$IRC PACE=GS2 NPOINT=200 SADDLE=.TRUE. FORWRD=.TRUE. MXOPT=200 $END
$IRC EVIB=0.0005 STRIDE=0.3 TSENGY=.TRUE. $END
$HESS
ENERGY IS      -4838.0476373819 E(NUC) IS      1284.5562664067
 1  1 7.06929572E-01 6.52885723E-02 1.69672995E-01 2.54922848E-01 7.92732103E-02
 1  2-2.94822644E-02 2.66552466E-02 2.52667090E-02 1.12892468E-03 3.43592371E-02
 1  3 2.87635584E-03 3.74919200E-03 1.57605920E-02 4.90746069E-02 6.94699394E-03
 1  4-2.72998491E-01 5.76789040E-02 1.00843845E-01 8.88529736E-02 6.00835465E-02
 1  5-1.98457118E-02 1.92955836E-02 1.95975762E-02 2.22984618E-02 6.92771074E-04
 1  6-3.37805679E-03 4.20831928E-03 5.21013664E-04 7.07412716E-04 8.03704513E-05
 1  7 9.06091324E-04 1.10675601E-03 4.21196572E-03 1.17412303E-02 2.00185526E-02
 1  8 9.13333860E-03 2.72656625E-02 5.35210353E-03 8.80222384E-02 5.25192170E-03
 1  9 6.36433830E-04 1.38434563E-03 1.38132131E-03 5.65455172E-02 2.02557594E-03
 1 10-8.20410209E-02 4.06256307E-03 5.97426141E-02 6.84842768E-03 1.95900641E-02
 1 11 1.07580430E-01
 2  1 6.52885723E-02 8.42825518E-01 2.02968801E-01 7.84705131E-02 2.24792691E-01
 2  2 1.97699888E-02 4.32591827E-02 9.95133515E-03 1.53520652E-02 1.73286711E-02
 2  3 7.52338740E-03 5.51741470E-03 3.39417355E-02 4.30066166E-02 1.26280658E-02
 2  4-7.51485246E-02 1.62766400E-01 1.87254031E-02 6.99045454E-02 3.98954327E-01
 2  5-1.42929691E-01 9.43869816E-03 1.22369701E-02 4.96452962E-03 2.64262918E-03
 2  6-6.19087187E-03 1.02934607E-03 1.54334358E-04 1.17346795E-03 3.77421561E-04
 2  7 1.15914824E-03 5.92431462E-03 2.33332052E-04 2.02055298E-02 1.43624157E-02
 2  8-8.57390287E-03 9.04335068E-03 1.23763159E-03 1.13026548E-01 9.33034209E-03
 2  9-8.68228182E-05 7.86249369E-04 8.80816274E-03 7.73270565E-03 8.37570502E-04
 2 10 1.45781223E-02 6.18229133E-02 1.11092018E-01 6.18814303E-03 2.88828670E-02
 2 11-9.09483306E-02

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=IRC EXETYP=RUN MAXIT=100 MULT=1
MOLPLT=.TRUE. $END
$$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=150000000 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$STATPT HESS=READ $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$IRC PACE=GS2 NPOINT=200 SADDLE=.TRUE. FORWRD=.FALSE. MXOPT=200 $END
$IRC EVIB=0.0005 STRIDE=0.3 TSENGY=.TRUE. $END
$HESS
ENERGY IS      -4838.0476373819 E(NUC) IS      1284.5562664067
 1  1 7.06929572E-01 6.52885723E-02 1.69672995E-01 2.54922848E-01 7.92732103E-02
 1  2-2.94822644E-02 2.66552466E-02 2.52667090E-02 1.12892468E-03 3.43592371E-02
 1  3 2.87635584E-03 3.74919200E-03 1.57605920E-02 4.90746069E-02 6.94699394E-03
 1  4-2.72998491E-01 5.76789040E-02 1.00843845E-01 8.88529736E-02 6.00835465E-02
 1  5-1.98457118E-02 1.92955836E-02 1.95975762E-02 2.22984618E-02 6.92771074E-04
 1  6-3.37805679E-03 4.20831928E-03 5.21013664E-04 7.07412716E-04 8.03704513E-05
 1  7 9.06091324E-04 1.10675601E-03 4.21196572E-03 1.17412303E-02 2.00185526E-02
 1  8 9.13333860E-03 2.72656625E-02 5.35210353E-03 8.80222384E-02 5.25192170E-03
 1  9 6.36433830E-04 1.38434563E-03 1.38132131E-03 5.65455172E-02 2.02557594E-03
 1 10-8.20410209E-02 4.06256307E-03 5.97426141E-02 6.84842768E-03 1.95900641E-02
 1 11 1.07580430E-01
 2  1 6.52885723E-02 8.42825518E-01 2.02968801E-01 7.84705131E-02 2.24792691E-01
 2  2 1.97699888E-02 4.32591827E-02 9.95133515E-03 1.53520652E-02 1.73286711E-02
 2  3 7.52338740E-03 5.51741470E-03 3.39417355E-02 4.30066166E-02 1.26280658E-02
 2  4-7.51485246E-02 1.62766400E-01 1.87254031E-02 6.99045454E-02 3.98954327E-01
 2  5-1.42929691E-01 9.43869816E-03 1.22369701E-02 4.96452962E-03 2.64262918E-03
 2  6-6.19087187E-03 1.02934607E-03 1.54334358E-04 1.17346795E-03 3.77421561E-04
 2  7 1.15914824E-03 5.92431462E-03 2.33332052E-04 2.02055298E-02 1.43624157E-02
 2  8-8.57390287E-03 9.04335068E-03 1.23763159E-03 1.13026548E-01 9.33034209E-03
 2  9-8.68228182E-05 7.86249369E-04 8.80816274E-03 7.73270565E-03 8.37570502E-04
 2 10 1.45781223E-02 6.18229133E-02 1.11092018E-01 6.18814303E-03 2.88828670E-02
 2 11-9.09483306E-02
```

## Anexo O. Código para el cálculo de la segunda IRC.

```
$CONTRL SCFTYP=UHF RUNTYP=IRC EXETYP=RUN MAXIT=100 MULT=1 $END
$$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=150000000 KDIAG=3 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$STATPT HESS=READ $END
$GUESS GUESS=MOREAD NORB=64 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$IRC PACE=GS2 NPOINT=200 SADDLE=.TRUE. FORWRD=.TRUE. MXOPT=200 $END
$IRC EVIB=0.0005 STRIDE=0.3 TSENGY=.TRUE. $END
$HESS
ENERGY IS      -4912.9890701877 E(NUC) IS      1459.3596339254
 1  1  6.10236981E-01  3.14934481E-01-1.18812033E-01-4.48310536E-01-2.97620029E-01
 1  2-6.09204667E-02-1.78820238E-02-8.82439038E-03  5.61399096E-03-1.42962339E-01
 1  3-6.09161348E-03  1.38654646E-01  1.04387391E-02-2.31390383E-03-1.26976960E-02
 1  4-1.81827167E-03  1.95960088E-03-1.49464057E-03  4.86522096E-04  4.36309053E-04
 1  5-1.29093429E-03-8.26552481E-03-1.51335787E-03-3.83703264E-03-1.63595403E-02
 1  6-2.25735909E-03  4.82906435E-02-7.23933384E-05-1.42238734E-03  7.80414121E-03
 1  7  1.26546205E-03-3.49154236E-04  7.70942010E-04  4.99841060E-04  7.69487184E-05
 1  8-7.38590893E-04  1.51544808E-04-8.36223721E-05  3.66006760E-04  2.78794082E-04
 1  9-1.44615057E-03  1.63753519E-03  4.05394733E-03  9.68336830E-04-6.65145610E-04
 1 10-1.68667390E-04  3.05004967E-03  7.40641103E-03-6.13786033E-04-2.97186871E-04
 1 11-8.30994881E-05  7.96852812E-04-3.14752294E-04-4.50416522E-04  6.38707100E-03
 1 12  5.13972096E-03-9.56178147E-03  1.84505628E-03-4.05851333E-03  4.42112402E-05
 2  1  3.14934481E-01  3.42273943E-01  5.50181262E-02-2.80101789E-01-2.11847911E-01
 2  2-6.73404434E-02  2.01367285E-03-1.40050099E-03-9.89291760E-03-4.23859253E-02
 2  3-9.46629585E-02  1.05159588E-02-7.94630289E-03  5.32927558E-03  1.95596714E-02
 2  4  1.78083523E-03-5.56392222E-04  1.45763188E-03  4.66330026E-04  7.06839499E-04
 2  5  1.35734316E-03-1.75688652E-03-1.25461212E-04-1.70468356E-03-8.52220870E-03
 2  6  2.41358792E-03  1.86847788E-02  1.70789832E-02  6.39802153E-03-4.33055315E-02
 2  7-5.84888513E-04  7.30551256E-04-2.53817810E-04-6.02589816E-04-2.14174261E-04
 2  8  6.74132631E-04-9.22850824E-05-5.75228936E-05-3.08328914E-04-2.80145707E-04
 2  9-7.88963163E-04  3.62064970E-04  1.19484471E-03-5.55285308E-05  1.31574830E-04
 2 10-7.97863771E-04-1.13437962E-02-1.74364616E-02  2.65613619E-03  6.88484977E-04
 2 11-1.05204625E-03-2.63907761E-03  8.21072298E-04  1.07102513E-03  8.56223904E-03
 2 12-4.51420314E-02  3.36928552E-02-3.00662840E-03  6.86651750E-03-1.24195175E-03
 3  1-1.18812033E-01  5.50181262E-02  5.03233542E-01  1.73620152E-02-1.03807612E-02
 3  2-6.54287933E-02  3.95011280E-03-1.02702352E-02-9.91754843E-03  6.55874274E-02
```

```
$CONTRL SCFTYP=UHF RUNTYP=IRC EXETYP=RUN MAXIT=100 MULT=1 $END
$$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=150000000 KDIAG=3 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$STATPT HESS=READ $END
$GUESS GUESS=MOREAD NORB=64 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$IRC PACE=GS2 NPOINT=200 SADDLE=.TRUE. FORWRD=.FALSE. MXOPT=200 $END
$IRC EVIB=0.0005 STRIDE=0.3 TSENGY=.TRUE. $END
$HESS
ENERGY IS      -4912.9890701877 E(NUC) IS      1459.3596339254
 1  1  6.10236981E-01  3.14934481E-01-1.18812033E-01-4.48310536E-01-2.97620029E-01
 1  2-6.09204667E-02-1.78820238E-02-8.82439038E-03  5.61399096E-03-1.42962339E-01
 1  3-6.09161348E-03  1.38654646E-01  1.04387391E-02-2.31390383E-03-1.26976960E-02
 1  4-1.81827167E-03  1.95960088E-03-1.49464057E-03  4.86522096E-04  4.36309053E-04
 1  5-1.29093429E-03-8.26552481E-03-1.51335787E-03-3.83703264E-03-1.63595403E-02
 1  6-2.25735909E-03  4.82906435E-02-7.23933384E-05-1.42238734E-03  7.80414121E-03
 1  7  1.26546205E-03-3.49154236E-04  7.70942010E-04  4.99841060E-04  7.69487184E-05
 1  8-7.38590893E-04  1.51544808E-04-8.36223721E-05  3.66006760E-04  2.78794082E-04
 1  9-1.44615057E-03  1.63753519E-03  4.05394733E-03  9.68336830E-04-6.65145610E-04
 1 10-1.68667390E-04  3.05004967E-03  7.40641103E-03-6.13786033E-04-2.97186871E-04
 1 11-8.30994881E-05  7.96852812E-04-3.14752294E-04-4.50416522E-04  6.38707100E-03
 1 12  5.13972096E-03-9.56178147E-03  1.84505628E-03-4.05851333E-03  4.42112402E-05
 2  1  3.14934481E-01  3.42273943E-01  5.50181262E-02-2.80101789E-01-2.11847911E-01
 2  2-6.73404434E-02  2.01367285E-03-1.40050099E-03-9.89291760E-03-4.23859253E-02
 2  3-9.46629585E-02  1.05159588E-02-7.94630289E-03  5.32927558E-03  1.95596714E-02
 2  4  1.78083523E-03-5.56392222E-04  1.45763188E-03  4.66330026E-04  7.06839499E-04
 2  5  1.35734316E-03-1.75688652E-03-1.25461212E-04-1.70468356E-03-8.52220870E-03
 2  6  2.41358792E-03  1.86847788E-02  1.70789832E-02  6.39802153E-03-4.33055315E-02
 2  7-5.84888513E-04  7.30551256E-04-2.53817810E-04-6.02589816E-04-2.14174261E-04
 2  8  6.74132631E-04-9.22850824E-05-5.75228936E-05-3.08328914E-04-2.80145707E-04
 2  9-7.88963163E-04  3.62064970E-04  1.19484471E-03-5.55285308E-05  1.31574830E-04
 2 10-7.97863771E-04-1.13437962E-02-1.74364616E-02  2.65613619E-03  6.88484977E-04
 2 11-1.05204625E-03-2.63907761E-03  8.21072298E-04  1.07102513E-03  8.56223904E-03
 2 12-4.51420314E-02  3.36928552E-02-3.00662840E-03  6.86651750E-03-1.24195175E-03
 3  1-1.18812033E-01  5.50181262E-02  5.03233542E-01  1.73620152E-02-1.03807612E-02
 3  2-6.54287933E-02  3.95011280E-03-1.02702352E-02-9.91754843E-03  6.55874274E-02
```

**Anexo P. Frecuencias y energía para el benceno.**

<b>Frecuencia</b>	<b>cm-1</b>
1	0,1
2	3,6
3	26,4
4	31,9
5	414,2
6	414,9
7	621,6
8	623,7
9	694,2
10	717,3
11	862,8
12	865,7
13	967,6
14	969,6
15	1010,2
16	1019,9
17	1019,9

<b>Estructura</b>	<b>Kcal/mol</b>
Benceno	-145582,192

**Anexo Q. Frecuencias y energía para el aducto.**

<b>Frecuencia</b>	<b>cm-1</b>
1	0,38
2	0,41
3	0,94
4	1,06
5	1,85
6	1,9
7	60,64
8	107,77
9	248,59
10	268,42
11	418,29
12	499,43
13	523,18
14	565,23
15	616,88
16	629,28
17	638,37
18	644,01
19	693,13
20	771,62
21	830,57
22	905,44

<b>Estructura</b>	<b>Kcal/mol</b>
Aducto	-931851,53

**Anexo R. Frecuencias y energía para el agua.**

<b>Frecuencia</b>	<b>cm-1</b>
1	0,02
2	0,03
3	0,03
4	1095,37
5	1138,02
6	1163,39
7	1560,3
8	1683,91
9	1723,81

<b>Estructura</b>	<b>Kcal/mol</b>
Agua	-4,79E+04

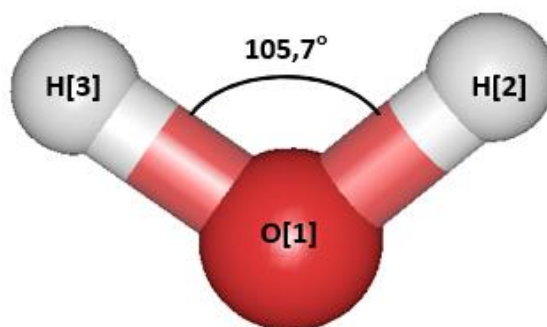
**Anexo S. Frecuencias y energía para el compuesto final.**

<b>Frecuencia</b>	<b>cm-1</b>
1	0,46
2	1,78
3	2,34
4	3,07
5	6,29
6	8,99
7	40,23
8	91,22
9	125,48
10	195,03
11	250,95
12	300,02
13	326,44
14	354,3
15	402,93
16	451,76
17	486,31
18	539,06

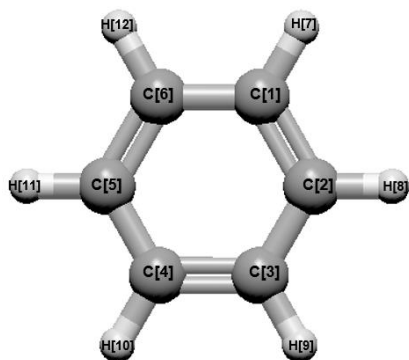
<b>Estructura</b>	<b>Kcal/mol</b>
compuesto final	-3,08E+06

## Anexo T. Geometría del agua.

Enlace	Longitud de enlace (Å)	ángulo H <sub>3</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> (grados)
O <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>	0,965	105,74
O <sub>1</sub> -H <sub>3</sub>	0,965	



## Anexo U. Geometría del benceno.



Enlace	Longitud de enlace (Å)
C <sub>1</sub> -H <sub>7</sub>	1,0873
C <sub>1</sub> =C <sub>2</sub>	1,3969
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1,3969
C <sub>2</sub> -H <sub>8</sub>	1,0872
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,3969
C <sub>3</sub> -H <sub>9</sub>	1,0873
C <sub>3</sub> =C <sub>4</sub>	1,3969
C <sub>4</sub> -H <sub>10</sub>	1,0873
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,3969
C <sub>5</sub> -H <sub>11</sub>	1,0872
C <sub>5</sub> =C <sub>6</sub>	1,3969
C <sub>6</sub> -H <sub>12</sub>	1,0873

## Anexo V. Código para el acercamiento entre benceno y RuO4 utilizando un átomo dummy.

```
$SYSTEM MWORDS=150 $END
$CONTRL RUNTYP=Optimize MAXIT=100 NZVAR=0 SCFTYP=UHF $END
$STATPT OptTol=1e-5 NStep=100 IFREEZ(1)=7,8,9,10,11,12,37,38,39,52,53,54 $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$DATA
Molecule specification
C1
C 6.000000 0.043500 -0.903800 -2.048900
C 6.000000 -0.897400 -1.548300 -2.824600
C 6.000000 -1.928400 -2.250100 -2.203200
C 6.000000 -2.049900 -2.303200 -0.812600
C 6.000000 -1.105200 -1.610500 -0.041500
C 6.000000 -0.067600 -0.932300 -0.657300
H 1.000000 0.883800 -0.407000 -2.519700
H 1.000000 -0.817600 -1.571100 -3.904900
H 1.000000 -2.541600 -2.909800 -2.808500
H 1.000000 -2.727100 -3.001200 -0.338100
H 1.000000 -1.156200 -1.654300 1.039700
H 1.000000 0.691600 -0.446600 -0.056300
Ru 44.000000 -4.221504 -1.187033 -1.617474
O 8.000000 -3.437204 -0.028833 -1.627474
O 8.000000 -5.032004 -0.809133 -2.780374
O 8.000000 -4.623504 -2.525833 -1.610774
O 8.000000 -5.021004 -0.797333 -0.450174
Xx 0.000000 -1.978000 -2.288400 -1.556800
$END
```