

Universidad de Guanajuato

Campus Guanajuato

División de Ciencias Naturales y Exactas



**EFFECTO DEL ADUCTO DE LEWIS EN EL MECANISMO DE LA  
REACCIÓN DE GRIGNARD. ANALOGÍA ISOLOBAL CON LA  
QUÍMICA DEL DIALANO.**

Tesis

Que para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Químicas

Presenta

**Darien Isaac Martínez Valencia**

Director de tesis:

**Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla**

Co-director de tesis:

**Dr. David Cruz Cruz**

Guanajuato, Guanajuato

**Octubre 2022**

## **SINODALES**

### **PRESIDENTE**

Dr. Oracio Serrano Torres

Departamento de Química (DCNE), Universidad de Guanajuato

### **SECRETARIO**

Dra. Clarisa Villegas Gómez

Departamento de Química (DCNE), Universidad de Guanajuato

### **VOCAL**

Dr. Jesús Armando Luján Montelongo

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV)

### **SUPLENTE**

Dr. Juan Erick Cerpa Calixto

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Guanajuato (UPIIG-IPN)

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Private Investigator Agency of Molecules  
NORIA ALTA s/n Tel. (473) 732-0006 ext. 8294  
GUANAJUATO, GTO. 36050, MEXICO E-mail: [jjimenez@ugto.mx](mailto:jjimenez@ugto.mx)

El que suscribe hace constar que el trabajo de investigación que se reporta en esta tesis titulada ***Efecto del Aducto de Lewis en el Mecanismo de la Reacción de Grignard. Analogía Isolobal con la Química del Dialano***, para obtener el título de Maestro en Ciencias Químicas, ha sido realizado bajo mi supervisión y la del Dr. David Cruz Cruz en el Departamento de Química (División de Ciencias Naturales y Exactas) de la Universidad de Guanajuato. Dicho trabajo es original y es la primera vez que se presenta con el objeto de obtener un grado académico.



Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla  
Director de la tesis

## AGRADECIMIENTOS

Hace algún tiempo leí que en África existe una tribu con la corriente filosófica *Ubuntu*, la cual podría traducirse al español, en términos sencillos, como “Soy porque somos”. En ella, se describe a la humanidad mediante una interconexión más allá de lo tangible y al ser humano como un producto de las personas y elementos que le rodean. En este orden de ideas, no podría comenzar esta tesis sin agradecer a cada persona que ha colaborado y se ha mantenido cerca de mí.

A mi director de tesis, profesor y amigo, **Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla**, quien me apoyó en todo desde que lo conocí en 2019. Me enseñó lo que sé sobre química computacional y siempre le estaré profundamente agradecido por compartir algo tan propio como su conocimiento.

A mi co-director de tesis, **Dr. David Cruz Cruz**, por aportar de manera sustancial a la realización de este trabajo.

A todos los miembros de mi comité tutorial, **Dr. Oracio Serrano Torres, Dra. Clarisa Villegas Gómez, Dr. Jesús Armando Luján Montelongo, Dr. Juan Erick Cerpa Calixto**, por su apoyo y disposición en formar parte de este paso en mi trayectoria académica.

A mis padres, **Luis Sergio Martínez Guzmán y Rosa Angélica Valencia López**, por todo su apoyo moral, compañía, amor y comprensión. A mi hermana, **Angélica Naomi Martínez Valencia**, por ser esa ternura y bondad que le faltaba a mi vida. A mi familia en general, muchas gracias.

A mi novia, **Susana Tondopó Rincón**, por esperarme y tenerme paciencia en los momentos necesarios, te amo profundamente; mi mejor amigo, **José Antonio Durante**, que me enseñó que siempre hay espacio para relajarse; que hay cosas que no se aprenden con el método científico; mis amigos del posgrado, **Leonardo Lugo y Daniel Trujillo** que, a la distancia, nos acompañamos en este recorrido. A mis amigos en general, gracias.

Finalmente, agradecer al CONACYT (No. 1080287) por la beca nacional de posgrado; al laboratorio de Supercómputo de la Universidad de Guanajuato “Pípila” y al Departamento de Ciencias Naturales y Exactas.

Gracias por todo.

## RESUMEN

En esta tesis se realizó un estudio computacional comparativo entre una reacción de Grignard con compuestos carbonílicos y la reacción de equilibrio de valencia en un dialano para establecer una analogía isolobal entre ambas reacciones. En nuestra reacción de Grignard se emplearon  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  como reactivos, THF como disolvente y  $\text{H}_2\text{O}$  como agente protonante (*quenching*). Los mecanismos de reacción se construyeron a partir de nuestro caso más simple, una relación 1:1 entre reactivos, hasta contemplar condiciones más complejas como la formación *barrierless* de estructuras diméricas (por ejemplo,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Mg}(\mu\text{-Cl})_2\text{MgC}_2\text{H}_5$ ) y el efecto del aducto de Lewis,  $\text{THF} \rightarrow [\text{Mg}]$ , resultante de la solvatación explícita. Se encontró que este aducto tiene un impacto positivo en la barrera de energía estabilizando intermediarios de reacción. Por otra parte, para la isomería de valencia, se consideró la conversión desde  $\text{Cp}^*\text{Al} \rightarrow \text{AlC}_2\text{H}_5\text{ClCp}^*$  (aducto aluminio-alano) hasta  $\text{Cp}^*\text{ClAl-AlC}_2\text{H}_5\text{Cp}^*$  (dialano) en donde se estudiaron, como posibles rutas de reacción, la transferencia de cloro y la del etilo. Los resultados mostraron una barrera energética más baja para la transferencia del halógeno comparada con la transferencia de etilo. En este orden de ideas, teniendo clara la termodinámica y las estructuras implicadas en cada una de las reacciones, se analizaron fragmentos de aluminio y magnesio en busca de establecer una posible analogía isolobal. Para ello, se compararon las hibridaciones  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$  de cada fragmento y se realizó su conteo electrónico. Se encontró que sí existe tal paralelismo y que, en este caso, las bases de Lewis tienen un rol sustancial para generar una analogía isolobal.

## ABSTRACT

In this Thesis, a comparative computational study between a Grignard reaction with carbonylic compounds and the valence-equilibrium reaction for a dialane was performed to establish an isolobal analogy for both reactions. The Grignard reaction model we employed was based in  $C_2H_5MgCl$  and  $(CH_3)_2CO$  as reactants, THF as solvent, and  $H_2O$  as quencher. The proposed reaction mechanisms were: a 1:1 reactant ratio as the simplest case, to more complex conditions such as a barrierless formation of dimeric structures ( $C_2H_5Mg(\mu-Cl)_2MgC_2H_5$ , for instance) and the effect of a Lewis adduct, resulting from the explicit solvation. We found that  $THF \rightarrow [Mg]$  adduct has a positive impact in the energy barrier and the stabilization of reaction intermediates. On the other hand, for the valence isomerism, we considered the conversion from  $Cp^*ClAl-AlC_2H_5Cp^*$  (dialane) to  $Cp^*Al \rightarrow AlC_2H_5ClCp^*$  (alumene-alane adduct), where both chlorine and ethyl groups migrations were studied as possible reaction pathways. The results show that the halogen transference has a lower energy barrier compared to ethyl transference. After establishing the thermodynamics and the structures involved in our reaction mechanisms, we analyzed Al and Mg fragments looking for a possible isolobal analogy.  $Sp$ ,  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridizations were compared as well as the electronic account for each fragment. We found this analogy does exist, and, for these reactions, Lewis bases have a substantial role to generate the isolobal analogy.

## PRÓLOGO

Dentro de la tabla periódica existen diferentes grupos o familias de elementos. Por ejemplo, los metales alcalinos y alcalinotérreos, en el bloque s; o los anfígenos y halógenos, en el bloque p. En general, todos están agrupados de manera tal que los elementos en ellos compartan características y reactividad. Sin embargo, se ha observado que, bajo ciertos entornos químicos, algunos elementos pueden comportarse de manera similar, aunque no pertenezcan al mismo grupo químico. Cabe destacar que los elementos del grupo principal han sido usados para sustituir metales de transición, por su precio y baja toxicidad.

Una herramienta poderosa para predecir moléculas diferentes que comparten reactividad es la analogía isolobal, propuesta por los ganadores del premio Nobel en Química (1981), Prof. Dr. Roald Hoffman y Prof. Dr. Ken'ichi Fukui. En ella, se establece que dos fragmentos moleculares cualesquiera pueden tener una reactividad similar si comparten características en sus orbitales frontera: conteo electrónico, forma y energía.

En esta tesis se presenta un estudio computacional que abarca reactivos y reacciones modelo que incluyen átomos de aluminio y magnesio. Por un lado, los reactivos de Grignard en la reacción de Grignard con compuestos carbonílicos; y los dialanos, con la reacción de isomería de valencia hacia alumenos-alanos.

Dentro del **Capítulo 1** se escribe una perspectiva actual de la química de los reactivos de organomagnesio y organoaluminio, así como de las reacciones mencionadas en el párrafo anterior. A su vez, se revisan los conceptos de hapticidad, aductos de Lewis, analogía isolobal, etc., que ayudan al entendimiento de este trabajo. En el **Capítulo 2** se recopilan los fundamentos teóricos de la química teórica y computacional, haciendo énfasis en la metodología que se ha utilizado aquí. Para el **Capítulo 3** se muestran los resultados obtenidos incluyendo perfiles energéticos, así como la comparativa entre fragmentos de magnesio y aluminio en el marco de la analogía isolobal. Posterior a ello, se presentan algunas conclusiones y perspectivas para esta tesis. Finalmente, el lector podrá ver en el apéndice las coordenadas cartesianas de las geometrías optimizadas para cada molécula presentada.

# CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	3
RESUMEN.....	4
ABSTRACT.....	5
PRÓLOGO.....	6
CAPÍTULO 1	
1.1 Magnesio y reactivos de Grignard.....	13
1.2 Aluminio y dialanos.....	21
1.3 Analogía isolobal.....	27
1.4 Magnesio y aluminio: ¿existe una analogía isolobal?.....	28
Referencias.....	30
CAPÍTULO 2	
2.1 Mecánica molecular.....	35
2.2 Principio de incertidumbre de Heisenberg.....	36
2.3 Ecuación de Schrödinger.....	37
2.4 Aproximación de Born-Oppenheimer.....	38
2.5 Determinante de Slater.....	38
2.6 Hartree-Fock.....	39
2.7 Teoría de los funcionales de la densidad.....	41
2.8 Conjuntos base.....	42
2.9 Teoría del estado de transición.....	44
2.10 Metodología computacional.....	45
Referencias.....	47
Hipótesis.....	50
Objetivos.....	50
General.....	50
Específicos.....	50
Justificación.....	50
CAPÍTULO 3	
3.1 Reacción de Grignard entre $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ .....	52
3.2 Efecto del aducto de Lewis $\text{THF} \rightarrow [\text{Mg}]$ .....	61
3.3 Isomería de valencia para el dialano $\text{Cp}^*\text{ClAl}-\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cp}^*$ .....	62



3.4 Fragmentos isolobales constituidos por magnesio o aluminio .....	65
Referencias.....	68
CONCLUSIONES .....	69
APÉNDICE .....	72
Coordenadas cartesianas (formato x-y-z) .....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Aproximación de orden de reactividad para diferentes grupos funcionales frente a RGs. <sup>[15]</sup> .....	18
<b>Figura 2.</b> Geometrías optimizadas con el método RISM-MP2. Ambas estructuras fueron halladas por Mori y Kato. <sup>[20]</sup> Las distancias se escriben en angstroms (Å) y se prescinde de los H.....	20
<b>Figura 3.</b> Geometría optimizada, a nivel B3LYP/6-311G**, para el catalizador catiónico de aluminio sintetizado por Chiu et. al. <sup>[37]</sup> .....	22
<b>Figura 4.</b> Primeras especies aisladas de aluminio +2 ( <b>I.</b> ) y aluminio +1 ( <b>II.</b> ). <sup>[41,42]</sup> Cp* = 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo. ....	24
<b>Figura 5.</b> Geometría optimizada de Al <sub>2</sub> H <sub>6</sub> a nivel de teoría CCSD(T). <sup>[43]</sup> Las distancias se escriben en angstroms (Å).....	25
<b>Figura 6.</b> Complejo [Ca(η <sup>1</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(18-crown-6)] que presenta dos modos de coordinación para un ligando alilo en su estructura. <sup>[54]</sup> .....	27
<b>Figura 7.</b> Diagrama de orbitales moleculares para el complejo d <sup>7</sup> -ML <sub>5</sub> . <sup>[56]</sup> Los orbitales frontera están señalados con un rectángulo de bordes morados y punteados.....	28
<b>Figura 8.</b> Analogía isolobal entre diferentes complejos y derivados del metano. <sup>[56]</sup> El símbolo para indicar una analogía isolobal es una flecha con dos puntas y un lóbulo justo a la mitad. ....	28
<b>Figura 9.</b> Principales fuerzas en MM ejemplificadas sobre un sistema de 4 átomos. <sup>[2,3]</sup> ....	35
<b>Figura 10.</b> Comparativa geométrica entre <b>3</b> y <b>4</b> , optimizadas a nivel de teoría ωB97XD/6-31g*, para exhibir el acercamiento del carbono carbonílico hacia el carbono etílico. Las distancias interatómicas se escriben en angstroms (Å). ....	53
<b>Figura 11.</b> Análisis IBO del dímero <b>11</b> para esclarecer el tipo de enlace en el μ-C.....	55
<b>Figura 12.</b> Comparativa geométrica entre <b>32</b> y <b>35</b> , optimizadas a nivel de teoría ωB97XD/6-31g*, para exhibir la hibridación sobre Mg <sup>2</sup> . Los hidrógenos se omiten para mejor visualización.....	58
<b>Figura 13.</b> Estructura <b>48</b> , optimizada a nivel de teoría ωB97XD/6-31g*, para exhibir la coordinación del par electrónico desde Cp*-Al <sup>2</sup> . Se omiten los hidrógenos para mayor comodidad. ....	64
<b>Figura 14.</b> Analogía isolobal entre un fragmento de <b>48</b> y un carbeno de Fischer. L = base de Lewis. ....	64
<b>Figura 15.</b> Geometrías de <b>47</b> y <b>49</b> , optimizadas a nivel de teoría ωB97XD/6-31g*. Los hidrógenos se omiten para mejor visualización.....	65
<b>Figura 16.</b> Fragmentos analizados de intermediarios y productos encontrados en las reacciones estudiadas.....	66
<b>Figura 17.</b> Analogía isolobal entre los fragmentos de magnesio y aluminio, con hibridación sp <sup>2</sup> y sp <sup>3</sup> , teniendo en cuenta asistencia por bases de Lewis y número de sustituyentes.....	67
<b>Figura 18.</b> El carbono participa en Mg-C-Mg mediante un enlace 3-centros 2-electrones. 69	
<b>Figura 19.</b> Estructuras relevantes extraídas de los mecanismos para isomería de valencia construidos en este trabajo.....	70

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

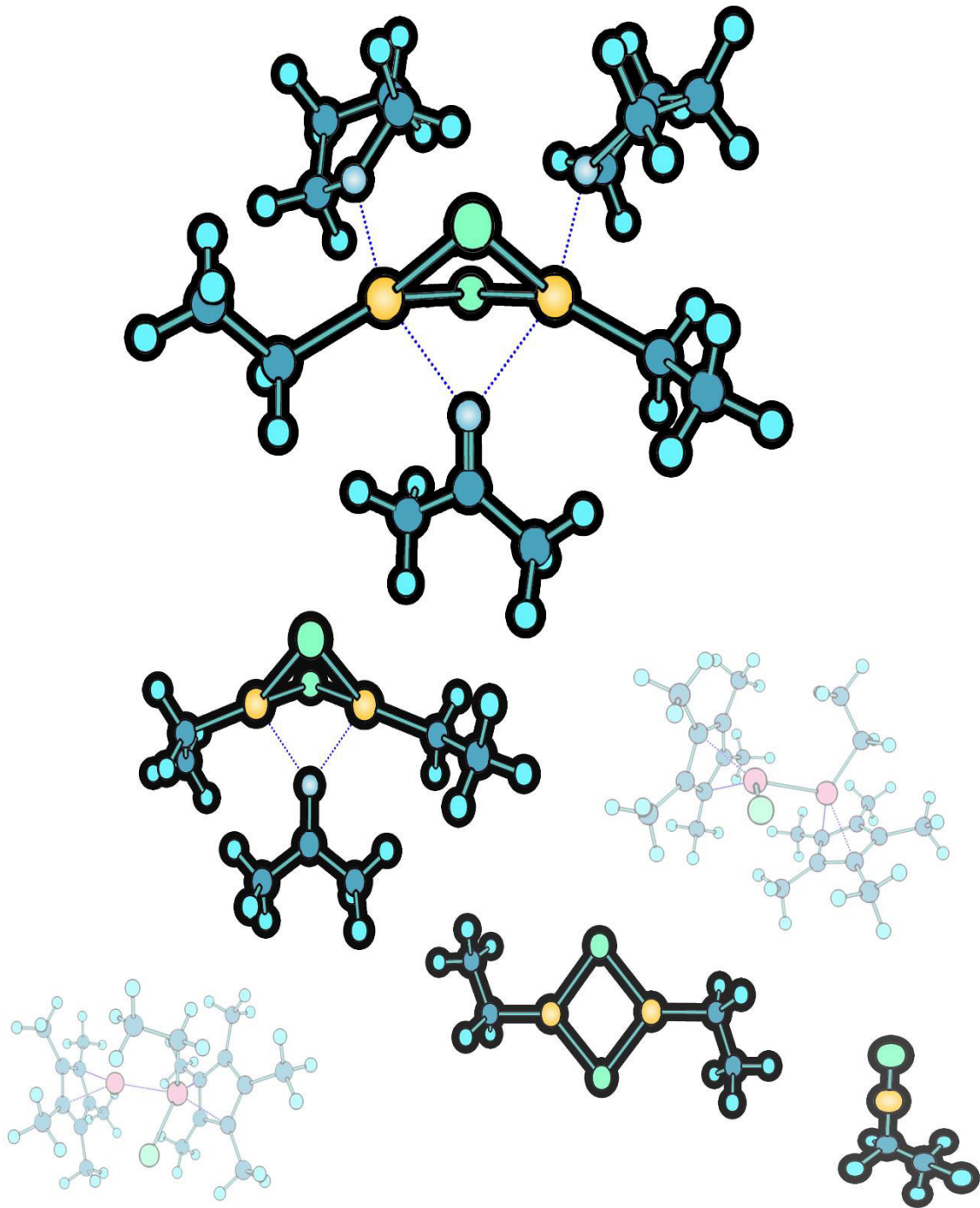
<b>Esquema 1.</b> Diferentes reacciones con reactivos que incluyen magnesio. <sup>[2]</sup> Bu <sup>t</sup> = tert-butilo. ....	13
<b>Esquema 2.</b> Reacción de hidrometalación con un hidruro terminal de Mg(II). <sup>[3]</sup> iBu = iso-butilo, THF = tetrahidrofurano, Ph = fenilo. ....	14
<b>Esquema 3.</b> Cálculos de energía libre de Gibbs (kcal/mol), a nivel DFT (Density Functional Theory) B3PW91-D3BJ, para la activación de enlaces C-H y C-N a partir de [LMg( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> . Este esquema se construyó con los resultados obtenidos por Jones et al. <sup>[4]</sup> .....	14
<b>Esquema 4.</b> Cálculos de energía libre de Gibbs (kcal/mol), a nivel DFT B3PW91-D3BJ, para la activación de enlaces C-H a partir de [LMg(I)] <sub>2</sub> . Este esquema se construyó con los resultados obtenidos por Jones et al. <sup>[4]</sup> .....	15
<b>Esquema 5.</b> Ciclo catalítico de la hidrogenación de aldiminas con amidas de magnesio. <sup>[2]</sup>	16
<b>Esquema 6.</b> Reacción general de hidrobtoración de carbonatos catalizada por MgBu <sub>2</sub> . <sup>[10]</sup>	17
<b>Esquema 7.</b> Mecanismo de reacción para la formación de cetonas a partir de amidas protegidas. <sup>[16]</sup> .....	18
<b>Esquema 8.</b> Reacción representativa de RGs con amidas de Weinreb que presentan un grupo -CN. R = 4-metilfenilo, Me = metilo. El tiempo de reacción fue 30 min a 0 °C y 2.5 h a 25 °C. <sup>[17]</sup> .....	19
<b>Esquema 9.</b> Equilibrio Schlenk para RGs. <sup>[18]</sup> .....	19
<b>Esquema 10.</b> La adición de reactivos fue a 0 °C, posteriormente se dejó en agitación a 25 °C. <sup>[30]</sup> Dec = decilo (n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -). .....	21
<b>Esquema 11.</b> Síntesis de silfiminas, <b>G</b> . <sup>[32]</sup> Cbz = carboxibencilo, CPME = ciclopentilmetiléter. ....	21
<b>Esquema 12.</b> Hidrobtoración catalizada por aluminio. <sup>[35]</sup> R = alquilo, haluro, sililo, tosilo	22
<b>Esquema 13.</b> Hidrobtoración de aldehídos y cetonas catalizada por aluminio. <sup>[38]</sup> Dip = 2,6-diisopropilfenilo.....	23
<b>Esquema 14.</b> <b>I.</b> Hibrobtoración catalítica de fenilacetileno con HBPIn. <b>II.</b> Diferentes construcciones de catalizador [Al]. <sup>[39]</sup> .....	23
<b>Esquema 15.</b> Desprotección selectiva sobre grupos alquilo para ésteres carboxílicos empleando AlI <sub>3</sub> in situ. <sup>[40]</sup> Ac = acetilo. ....	24
<b>Esquema 16.</b> Síntesis del dialano <b>K</b> . <sup>[47]</sup> Bu <sup>t</sup> = tert-butilo.....	26
<b>Esquema 17.</b> Isomería de valencia para el dialano <b>L</b> . Cálculos realizados a nivel de teoría (SMD:benceno)PBE0-D3/[6-311G(d),LANL08(d)]. <sup>[48]</sup> .....	26
<b>Esquema 18.</b> Reacciones que se usarán para esta tesis: <b>I.</b> Reacción de Grignard; <b>II.</b> Isomería de valencia en dialanos. Cp* = 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo. ....	29
<b>Esquema 19.</b> Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard entre C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgCl y (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO. Cálculos a nivel (SMD:THF) $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G*.....	53
<b>Esquema 20.</b> Estructuras plausibles a partir del C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgCl. Además del equilibrio Schlenk, se sugiere la posibilidad de formación de dímeros (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgCl) <sub>2</sub> . ....	54
<b>Esquema 21.</b> Datos termodinámicos para la obtención de los dímeros <b>10</b> y <b>11</b> . ....	54

<b>Esquema 22.</b> Etapa sin barrera de energía para la reacción de Grignard desde <b>10</b> . La formación de <b>12</b> es exotérmica y exergónica. ....	55
<b>Esquema 23.</b> Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de <b>12</b> . Cálculos a nivel (SMD:THF) $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G*.....	56
<b>Esquema 24.</b> Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de <b>12</b> . Cálculos a nivel (SMD:THF) $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G*.....	56
<b>Esquema 25.</b> Datos termodinámicos para las estructuras plausibles solvatadas 1:1 considerando el equilibrio Schlenk y la formación de dímeros.....	57
<b>Esquema 26.</b> Reacción para la formación de <b>28</b> a partir del dímero <b>24</b> .....	57
<b>Esquema 27.</b> Reacción para la formación de <b>29</b> a partir del dímero <b>25</b> .....	58
<b>Esquema 28.</b> Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de <b>28</b> . Cálculos a nivel (SMD:THF) $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97XD/6-31G*.....	59
<b>Esquema 29.</b> Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de <b>28</b> . Cálculos a nivel (SMD:THF) $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97XD/6-31G*.....	59
<b>Esquema 30.</b> Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de <b>29</b> . Cálculos a nivel (SMD:THF) $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97XD/6-31G*.....	60
<b>Esquema 31.</b> Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de <b>29</b> . Cálculos a nivel (SMD:THF) $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97XD/6-31G*.....	61
<b>Esquema 32.</b> Perfiles energéticos (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) en paralelo comparando el efecto de THF $\rightarrow$ [Mg]. Cálculos a nivel (SMD:THF) $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G*.....	62
<b>Esquema 33.</b> Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la isomería de valencia a partir de <b>46</b> , transferencia de Cl. Cálculos a nivel (SMD:THF) $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G*.....	63
<b>Esquema 34.</b> Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la isomería de valencia a partir de <b>46</b> , transferencia de etilo. Cálculos a nivel (SMD:THF) $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G*.....	63
<b>Esquema 35.</b> Barrera energética más baja encontrada para un paso de adición en este trabajo. ....	69

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Algunos ejemplos de campos de fuerza para mecánica molecular y sus aplicaciones. ....	36
---	----

# CAPÍTULO 1

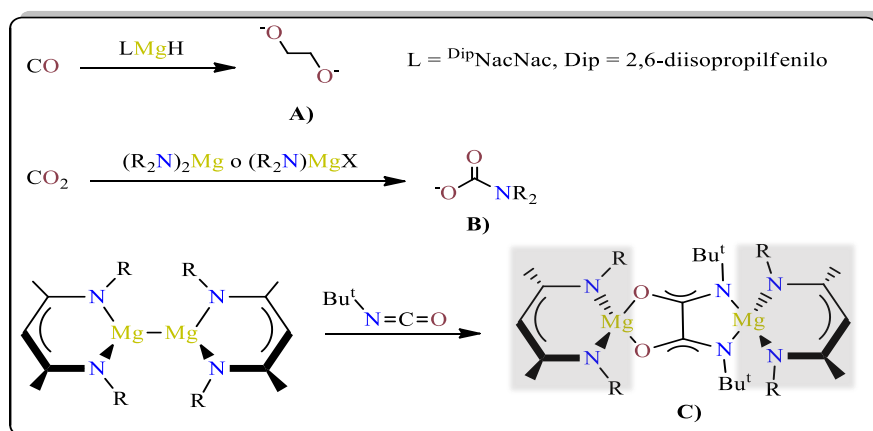


# INTRODUCCIÓN

## 1.1 Magnesio y reactivos de Grignard

Temprano en la tabla periódica encontramos a los metales alcalinotérreos en el grupo IIA. Se pueden advertir elementos como el berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y radio. La importancia de cada uno de ellos es variable desde la perspectiva biológica. Por ejemplo, el magnesio y el calcio tienen una incidencia directa en todos los organismos vivos, mientras que el berilio no tiene ningún papel conocido en este aspecto. Este grupo supone buenos agentes catalíticos dada su química (estado de oxidación +2), poca toxicidad y bajo costo.<sup>[1]</sup>

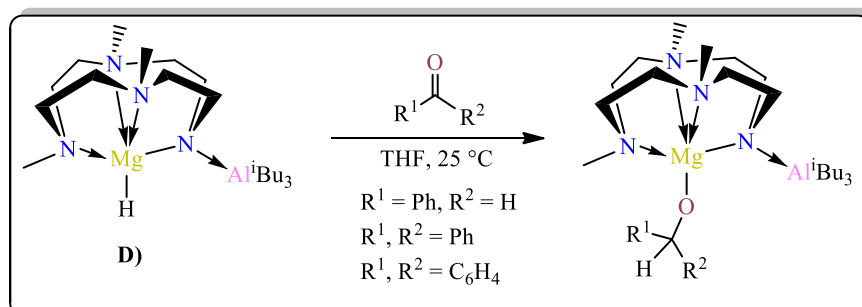
El magnesio, mediante diferentes reactivos como hidruros, complejos de Mg(I) y amidas, presenta reacciones interesantes. Existen hidruros de magnesio  $\beta$ -dicetiminatos con la capacidad de reducir el monóxido de carbono hasta propiciar el acoplamiento C-C generando **A**), con especial relevancia debido a que sólo se sabía de estos procedimientos con metales de transición (**Esquema 1**); la reacción de  $\text{CO}_2$  con amidas de magnesio que genera **B**); y el acoplamiento C-C, **C**), mediante isocianatos con dímeros de Mg(I) y ligandos tipo NacNac.<sup>[2]</sup>



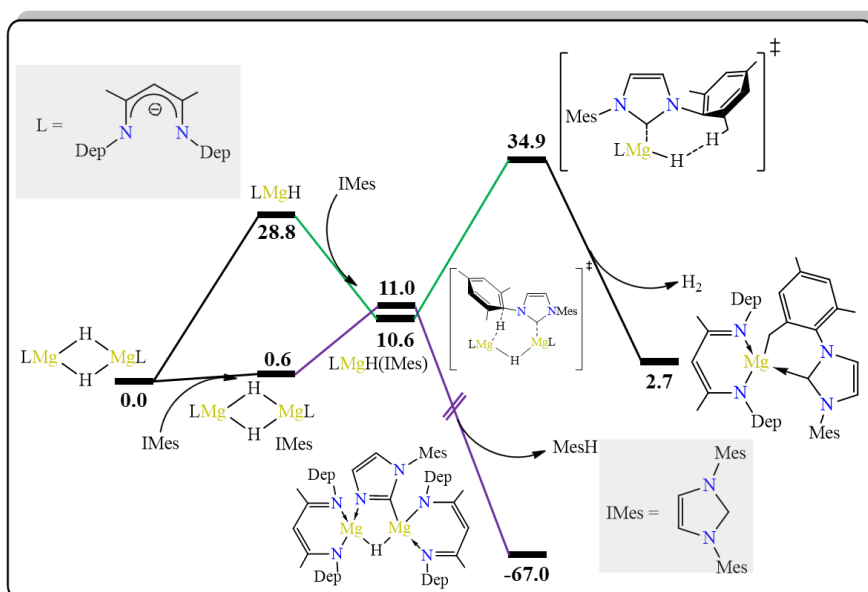
**Esquema 1.** Diferentes reacciones con reactivos que incluyen magnesio.<sup>[2]</sup>  $\text{Bu}^t$  = tert-butilo.

Otra especie interesante de magnesio son sus hidruros, tanto no terminales como terminales. Los enlaces terminales Mg-H, presente en **D**) (**Esquema 2**), participan en reacciones de protonólisis, oxidación e hidrometalación.<sup>[3]</sup> Particularmente, la hidrometalación es un proceso de inserción de especies insaturadas en los enlaces Mg-H y, para **D**), podemos observar que tiene lugar en condiciones suaves de reacción. En el caso de enlaces no

terminales Mg-H, existe la aplicación de dímeros  $[\text{LMg}(\mu\text{-H})]_2$  con ligandos tipo NacNac, para la activación de enlaces C-H y C-N (**Esquema 3**).<sup>[4]</sup>



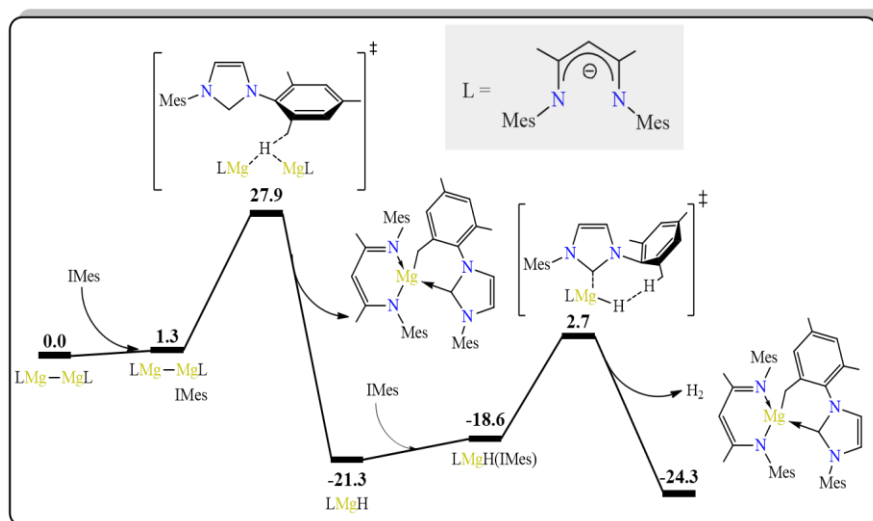
**Esquema 2.** Reacción de hidrometalación con un hidruro terminal de Mg(II).<sup>[3]</sup>  $i\text{Bu}$  = iso-butilo, THF = tetrahidrofurano, Ph = fenilo.



**Esquema 3.** Cálculos de energía libre de Gibbs (kcal/mol), a nivel DFT (*Density Functional Theory*) B3PW91-D3BJ, para la activación de enlaces C-H y C-N a partir de  $[\text{LMg}(\mu\text{-H})]_2$ . Este esquema se construyó con los resultados obtenidos por Jones *et al.*<sup>[4]</sup>

La activación de enlaces C-H también se puede lograr con especies como  $[\text{LMg}(\text{I})]_2$  (**Esquema 4**).<sup>[4]</sup> Nótese en el mecanismo de reacción que, a partir del complejo de Mg(I), la energía sube hasta alcanzar el primer estado de transición (27.9 kcal/mol), este es un valor esperado debido a la ruptura de la fuerte interacción 3c-2e en los enlaces Mg-H-Mg.<sup>[5]</sup> Los esfuerzos actuales versan sobre mejorar la reactividad de estos complejos, pues las

temperaturas de reacción alcanzan valores de hasta 80 °C debido a que no se observan aductos favorables como intermediarios en las etapas tempranas de los mecanismos.

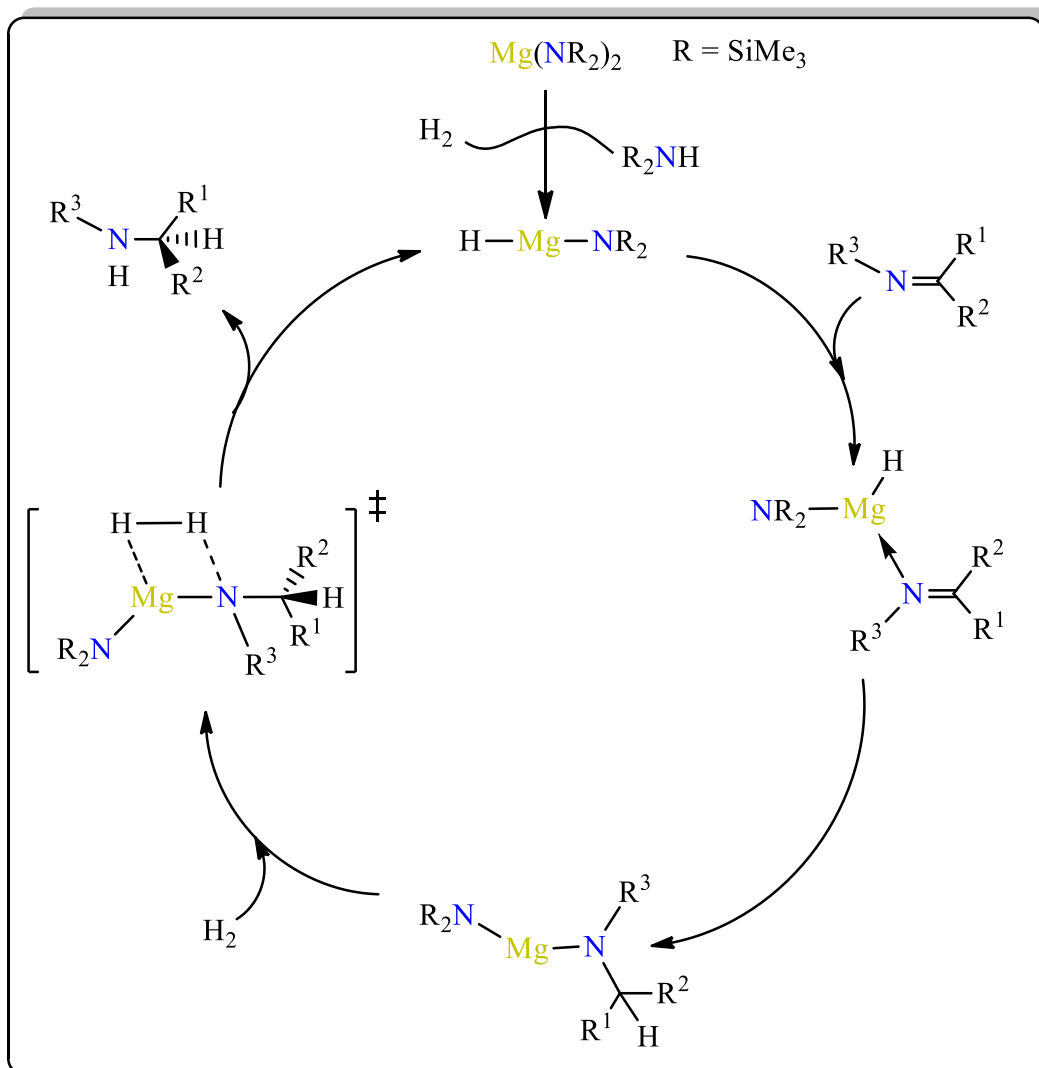


**Esquema 4.** Cálculos de energía libre de Gibbs (kcal/mol), a nivel DFT B3PW91-D3BJ, para la activación de enlaces C-H a partir de  $[LMg(I)]_2$ . Este esquema se construyó con los resultados obtenidos por Jones *et al.*<sup>[4]</sup>

Los dímeros de valencia baja para los elementos del grupo IIA, como zinc o magnesio,<sup>[6]</sup> tienen interesantes características en su enlace M-M. En el caso particular de  $Mg(I)-Mg(I)$ , presentan un enlace de tipo 2c-2e que, en un ambiente reductor con moléculas de  $H_2$ , se convierte exotérmicamente a  $Mg-H-Mg$ , un enlace 3c-2e que es mucho más fuerte, como ya hemos mencionado. Además, los sustituyentes tienen una influencia directa en la reducción, pues se sabe que los más voluminosos facilitan la reducción.<sup>[5]</sup> En este sentido, los dímeros de  $Mg-Mg$  se convierten en una potencial vía de almacenamiento de hidrógeno.

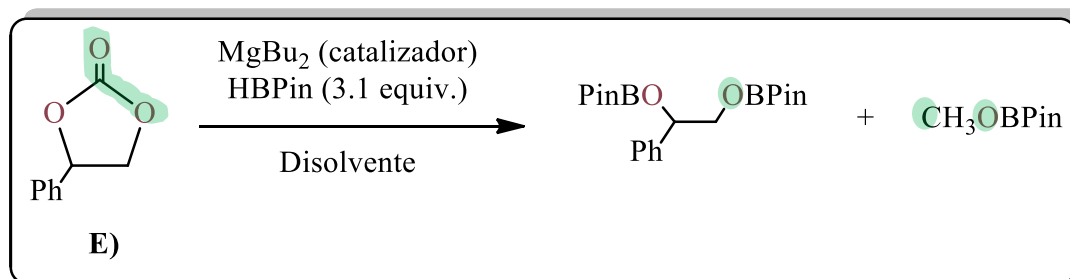
La actividad catalítica de algunas especies químicas es una característica muy poderosa en la síntesis orgánica, industrias y procesos biológicos. El magnesio ha demostrado ser útil como catalizador para hidrogenación,<sup>[7]</sup> pues empleando amidas de magnesio con sustituyente trimetilsililo,  $Mg[N(SiMe_3)_2]_2$ , se pueden hidrogenar aldiminas (**Esquema 5**).<sup>[2,8]</sup> El mecanismo de reacción empieza con la protonación de la amida de magnesio, en seguida tiene lugar la formación de un enlace dativo, muy común en las especies con metales,<sup>[9]</sup> desde la aldimina hacia  $[Mg]$  del  $HMgNR_2$ . El mecanismo finaliza con la metátesis, dando la recuperación de la especie catalítica activa y la amina.





**Esquema 5.** Ciclo catalítico de la hidrogenación de aldiminas con amidas de magnesio.<sup>[2]</sup>

El magnesio también tiene aplicaciones interesantes como catalizador en hidrobioración,<sup>[2]</sup> particularmente sobre los carbonatos que han demostrado ser difíciles de transformar en otras especies de mayor valor. Rueping *et al.* logró hidrobiorar la especie **E**) (**Esquema 6**) empleando concentraciones de catalizador muy bajas (3-5 %), tiempos de reacción cortos (3-4 h) y temperaturas moderadas (23 y 65 °C), consiguiendo la conversión de carbonatos hacia alcoholes.<sup>[10]</sup> La reacción se compone de tres ciclos catalíticos, en donde la reducción del dibutilmagnesio ( $\text{MgBu}_2$ ), por acción del pinacolborano (HBPin), es el paso determinante.



**Esquema 6.** Reacción general de hidroboración de carbonatos catalizada por  $\text{MgBu}_2$ .<sup>[10]</sup>

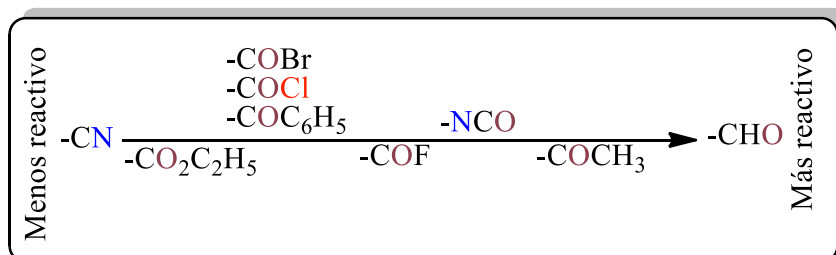
Uno de los reactivos de magnesio con mayor influencia en la síntesis orgánica son los reactivos de Grignard (RGs). Los RGs fueron descubiertos por Víctor Grignard en 1900,<sup>[11]</sup> y son compuestos que constan de un haluro, un sustituyente orgánico y un átomo de magnesio ( $\text{RMgX}$ ). La reactividad de estos depende, en gran medida, del halógeno que lo acompaña:  $\text{Cl} > \text{Br} \approx \text{I}$ . Cabe destacar que los RGs con yodo, pese a ser los últimos en su orden de reactividad, son utilizables en la adición a cetonas aplicando catálisis con zinc(II).<sup>[12]</sup>

Uno de los métodos de síntesis para los RGs es utilizar magnesio y ponerlo en contacto con una solución de halogenuro de alquilo. En esta metodología a veces es conveniente utilizar yoduro de metilo y bromuro de etilo, que permiten mejorar el rendimiento de la metalación cuando se usan halogenuros de alquilo menos reactivos, ya que presentan una acción depurativa sobre la superficie del magnesio.<sup>[13]</sup> Debe tenerse en cuenta que el uso de 1,2-dibromoetano puede generar bromuro de magnesio (II) y derivar en la formación de etileno.

Una alternativa que se ha encontrado para la obtención de reactivos de Grignard es el uso de yoduro ( $\text{I}_2$ ) para dar lugar a la especie reactiva  $\text{MgI}$ , con magnesio +1.<sup>[13]</sup> Esta especie química ha mostrado ser más soluble y mucho más reactiva que el magnesio metálico utilizado en algunas metodologías, como la descrita en el párrafo anterior.

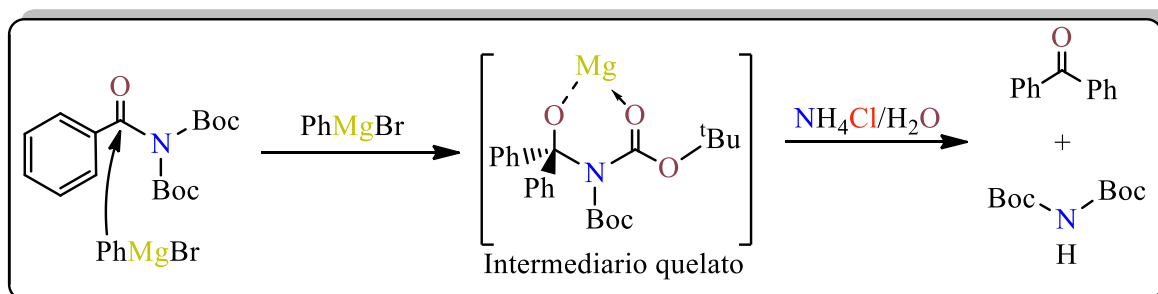
La alta reactividad de los RGs también puede suponer un problema en el caso de especies polifuncionales, es decir, con más de un grupo funcional en su estructura. Para indagar este aspecto, algunos autores colocaron reactivos de Grignard en mezclas de reactantes y midieron el tiempo en el que se completó la reacción evaluando los productos obtenidos.<sup>[14]</sup> Sin embargo, Entemann y Johnson establecieron un método que permitió aproximar un orden de reactividad (**Figura 1**), su trabajo empleó bromuro de fenilmagnesio ( $\text{PhMgBr}$ ) frente a una solución de dos especies químicas y comparó los porcentajes de recuperación de cada uno.<sup>[15]</sup>

Al respecto de la solución, se alternó su composición para evaluar la acción con diferentes grupos funcionales siempre dejando constante la temperatura de reacción (20 °C).



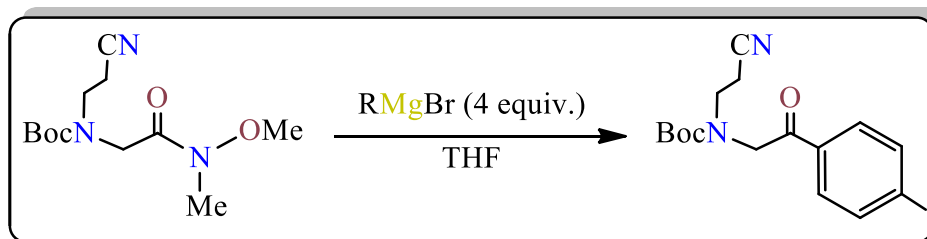
**Figura 1.** Aproximación de orden de reactividad para diferentes grupos funcionales frente a RGs.<sup>[15]</sup>

Por otro lado, Kandasamy *et al.* estudió la quimioselectividad del PhMgBr haciéndole reaccionar, competitivamente, con amidas protegidas por Boc (tert-butiloxicarbonilo) (recuperación < 5 %) y amidas de Weinreb (recuperación 92 %).<sup>[16]</sup> Los resultados sugieren una alta selectividad del PhMgBr hacia las amidas protegidas, mientras que el mecanismo de reacción (**Esquema 7**) explica la selectividad mediante el ataque al carbono electrofílico menos impedido y la importancia de un exceso de RGs para este tipo de reacciones debido a la formación del intermediario quelato.



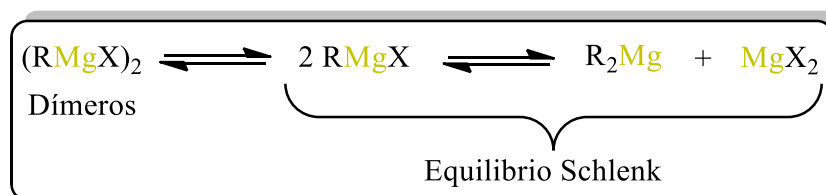
**Esquema 7.** Mecanismo de reacción para la formación de cetonas a partir de amidas protegidas.<sup>[16]</sup>

Otro estudio de quimioselectividad de RGs con amidas de Weinreb fue realizado por Aidhen *et al.*<sup>[17]</sup> En dicho trabajo se hizo reaccionar bromuro de 4-metilfenilmagnesio con una amida de Weinreb que contenía un grupo nitrilo (-CN) teniendo un rendimiento de 71 % (**Esquema 8**). Otras arquitecturas de amidas dieron buenos porcentajes de rendimiento (65-77 %) que evidencian la buena selectividad de los RGs.



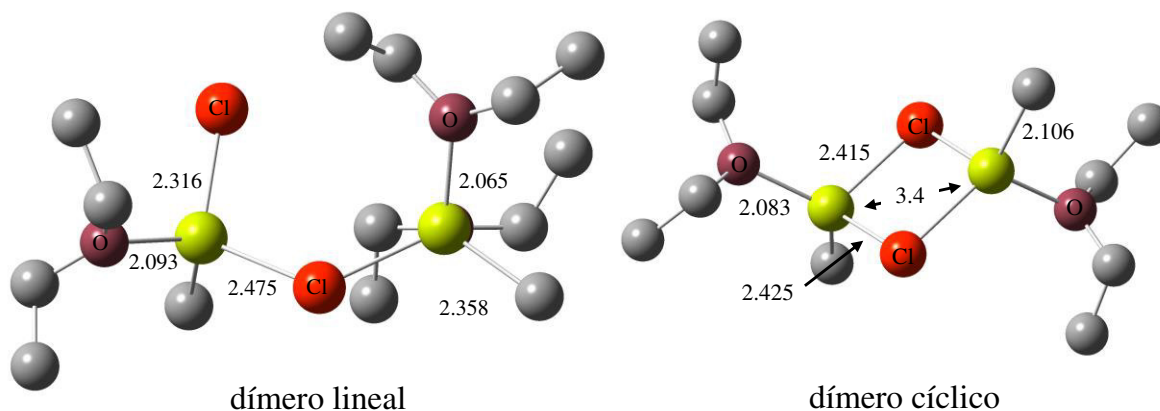
**Esquema 8.** Reacción representativa de RGs con amidas de Weinreb que presentan un grupo -CN. R = 4-metilfenilo, Me = metilo. El tiempo de reacción fue 30 min a 0 °C y 2.5 h a 25 °C.<sup>[17]</sup>

Los RGs tienen una construcción bien establecida: RMgX. Sin embargo, estas especies químicas pueden convertirse reversiblemente hacia dialquilmagnesio ( $R_2Mg$ ) y dihalogenuros de magnesio ( $MgX_2$ ) en lo que se conoce como equilibrio Schlenk (**Esquema 9**).<sup>[18]</sup> Este equilibrio es un proceso dinámico que tiene lugar gracias al intercambio de especies R/X y depende de múltiples factores, tales como: concentración de los reactivos en la solución, el fragmento orgánico, temperatura, halógeno y el disolvente, de donde cabe destacar al disolvente y concentración como factores más importantes.<sup>[19]</sup>



**Esquema 9.** Equilibrio Schlenk para RGs.<sup>[18]</sup>

Un aspecto para tener en cuenta, adicional al equilibrio Schlenk, es la posibilidad de formar estructuras diméricas,  $(RMgX)_2$  (**Esquema 9**). Mori y Kato estudiaron computacionalmente el comportamiento de RGs como MeMgBr y MeMgCl en dietiléter ( $Et_2O$ ) y encontraron que, para ambos reactivos, el dímero más estable es lineal (**Figura 2**).<sup>[20]</sup> Por su parte, Henriques y Barbosa calcularon computacionalmente las constantes de equilibrio para la dimerización de RGs en fase gas y fase solvente (THF y  $Et_2O$ ).<sup>[21]</sup> Los resultados de este último trabajo apuntan que el dímero es la especie más favorecida en todos los casos estudiados y destacan el efecto del disolvente, pues la constante de equilibrio es mayor con  $Et_2O$  comparada con THF ( $4.52 \times 10^{19} > 1.76 \times 10^{18}$ ). La idea anterior se ve apoyada también por evidencia experimental, como estudios de peso molecular que sugieren la asociación dimérica en estos disolventes,<sup>[22]</sup> o la concordancia de valores de energía libre de Gibbs ligeramente endergónicos (4.9 kcal/mol) para la formación de dímeros tipo  $[MeMgCl(THF)_2]_2$ .<sup>[23]</sup>



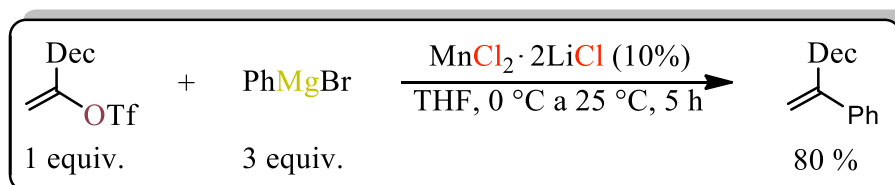
**Figura 2.** Geometrías optimizadas con el método RISM-MP2. Ambas estructuras fueron halladas por Mori y Kato.<sup>[20]</sup> Las distancias se escriben en angstroms (Å) y se prescinde de los H.

Una característica relevante, incluida en los estudios de los RGs en solución, es la interacción del THF o Et<sub>2</sub>O actuando como bases sobre los átomos de Mg.<sup>[23]</sup> Este tipo de interacciones son enlaces de coordinación entre una base y ácido de Lewis que, formalmente, se llaman aductos de Lewis.<sup>[24]</sup> Para nuestros centros metálicos de magnesio, el par electrónico de la base de Lewis pasan a ocupar un orbital *p* vacío generando cambios en su reactividad. Por ejemplo, Jones *et al.* registran que la activación de enlaces C-H por acción de complejos de magnesio tiene un alto requerimiento energético (80 °C) y proponen que la formación de aductos disminuiría esta energía.<sup>[4]</sup> Los aductos de Lewis también tienen aplicaciones como especies catalíticas activas en reacciones de apertura de anillos y ruptura heterolítica de H<sub>2</sub>.<sup>[25]</sup>

Se sabe que los reactivos de Grignard son muy versátiles y reaccionan con diferentes sustratos carbonílicos para resultar en diferentes compuestos.<sup>[12]</sup> Sin embargo, los RGs también tienen reacciones interesantes con sustratos como el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), el cual se consideraba inerte frente a estos compuestos de organomagnesio.<sup>[26]</sup> Esta reacción genera hidrazonas (rendimiento 63 %) y procede mediante soluciones de cloruro de etilmagnesio y THF, en una atmósfera de óxido nitroso, a temperatura ambiente.

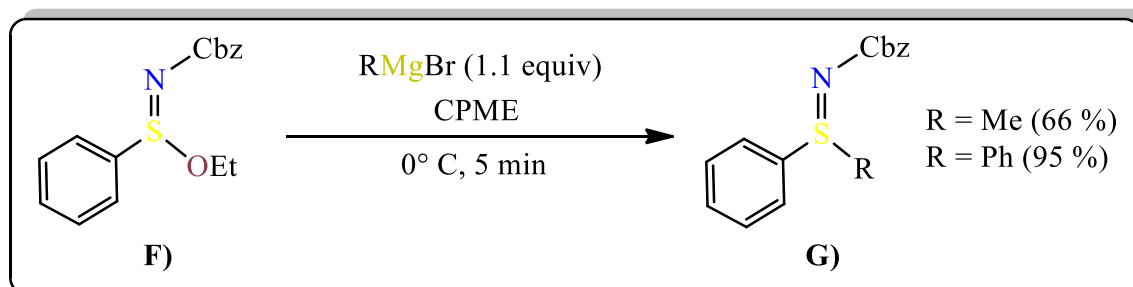
La reacción de acoplamiento cruzado Kumada-Tamao-Corriu es una de las reacciones más útiles para la síntesis orgánica, en ella reaccionan reactivos de Grignard con organohaluros y es catalizada, generalmente, por paladio.<sup>[27]</sup> Algunas metodologías emplean triflatos (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) como reemplazo del fragmento haluro,<sup>[28]</sup> otras han dedicado esfuerzos al uso de otros metales como Fe y Ni que, frente al Pd, ofrecen ventajas ambientales y económicas.<sup>[29]</sup>

Un ejemplo interesante de acoplamiento Kumada es el desarrollado por Utimoto *et al.*, donde reaccionan triflatos de enol catalizados por manganeso (**Esquema 10**).<sup>[30]</sup>



**Esquema 10.** La adición de reactivos fue a 0 °C, posteriormente se dejó en agitación a 25 °C.<sup>[30]</sup> Dec = decilo (n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-).

Los RGs tienen una aplicación en la síntesis de sulfiniminas, las cuales son precursoras de las sulfoximinas que, a su vez, tienen aplicaciones en la medicina como farmacóforos.<sup>[31]</sup> En este sentido, Luisi *et al.* lograron sintetizar sulfiniminas, **G**) (**Esquema 11**), a partir de ésteres de sulfinimidato, **F**), empleando reactivos de Grignard.<sup>[32]</sup> Los porcentajes de rendimiento para la síntesis de sulfiniminas se encuentran en 95 y 66 % para PhMgBr y MeMgBr, respectivamente, lo cual se explica por la diferencia de selectividad entre estos RGs.



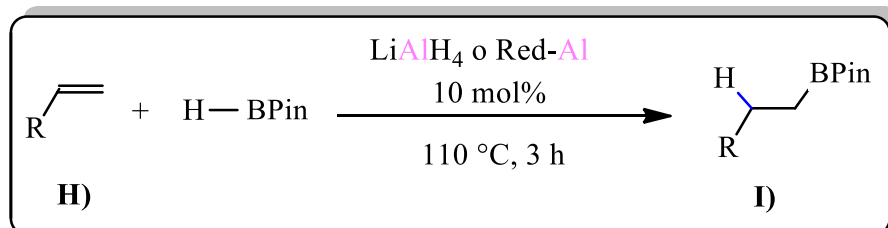
**Esquema 11.** Síntesis de silfimininas, **G**).<sup>[32]</sup> Cbz = carboxibencilo, CPME = ciclopentilmetiléter.

## 1.2 Aluminio y dialanos

Históricamente, el aluminio ha tenido mucha incidencia en la industria. Por ejemplo, en la formación de aleaciones que, posteriormente, se emplean como material principal en la fabricación de automóviles, aviones, conductores eléctricos, etc.<sup>[33]</sup> La composición de las aleaciones puede variar según su utilidad. Por ejemplo, existe una aleación de aluminio llamada 2020 que surgió en 1957, presenta características de alta dureza a temperaturas de 150-200 °C y se aplicaba en la construcción del bombardero *North American A-5 Vigilante*.<sup>[34]</sup> La composición de la 2020 es Cu (4.5 %), Li (1.1 %), Mn (0.5 %) y Cd (0.2 %).

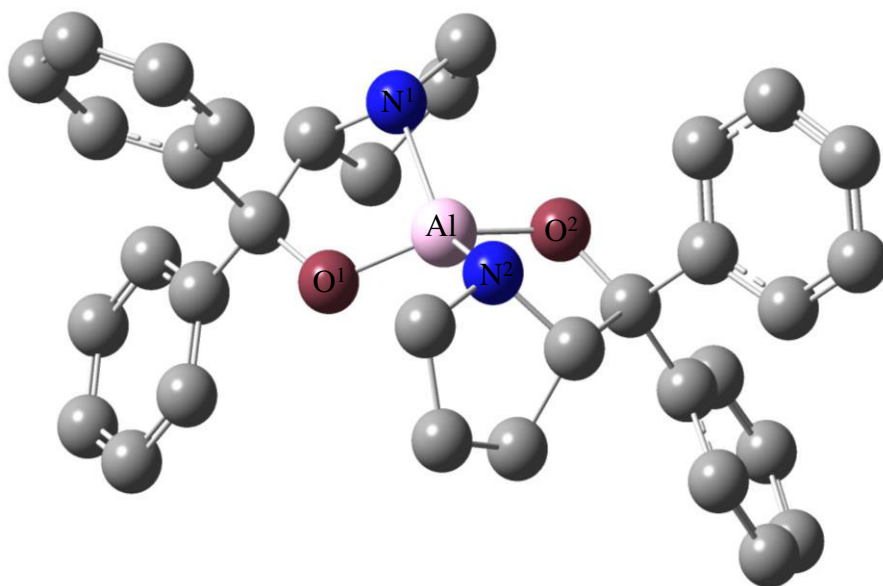
El aluminio también tiene aplicaciones en catálisis, como lo demostraron Thomas *et al.*, ya que lograron la síntesis de ésteres borónicos, **I**), (**Esquema 12**) mediante hidroboración de alquenos, **H**), con catalizadores LiAlH<sub>4</sub> o Red-Al (hidruro de bis(2-metoxietoxi)aluminio)

teniendo, en ambos casos, un 95 % de rendimiento y selectividad > 90:10.<sup>[35]</sup> Al realizar los experimentos para el alcance de su metodología, determinaron que el catalizador de aluminio no se inhibe frente a los sustituyentes (R) alquilo, haluro, sililo y tosilo.



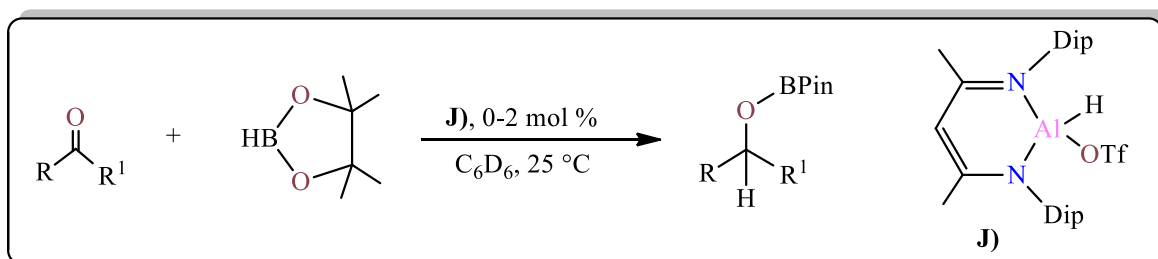
**Esquema 12.** Hidroboración catalizada por aluminio.<sup>[35]</sup> R = alquilo, haluro, sililo, tosilo

Existen catalizadores bastante atractivos constituidos por especies catiónicas del grupo 13 (IIIA), muestran un incremento en su acidez debido a la incorporación de sustituyentes halogenados. Los catalizadores de aluminio catiónico han sido aplicados, por ejemplo, en polimerización de olefinas, carbonilación de epóxidos y polimerización de metacrilato de metilo (MMA).<sup>[36]</sup> En este sentido, Chiu *et al.* sintetizaron un catalizador de aluminio (**Figura 3**) con el cual obtuvieron hasta 85 % de conversión para hidroboración de cetonas con HBPIn y 99 % con Me<sub>2</sub>S·BH<sub>3</sub>.<sup>[37]</sup> Este catalizador de aluminio presenta una alta acidez debida a un orbital 3p desocupado en el centro metálico, además la geometría cuasi-cuadroplanar que se observa hace más factible un ataque sobre dicho orbital (O<sup>1</sup>-Al-O<sup>2</sup> 139.1°, N<sup>1</sup>-Al-N<sup>2</sup> 138.7°).

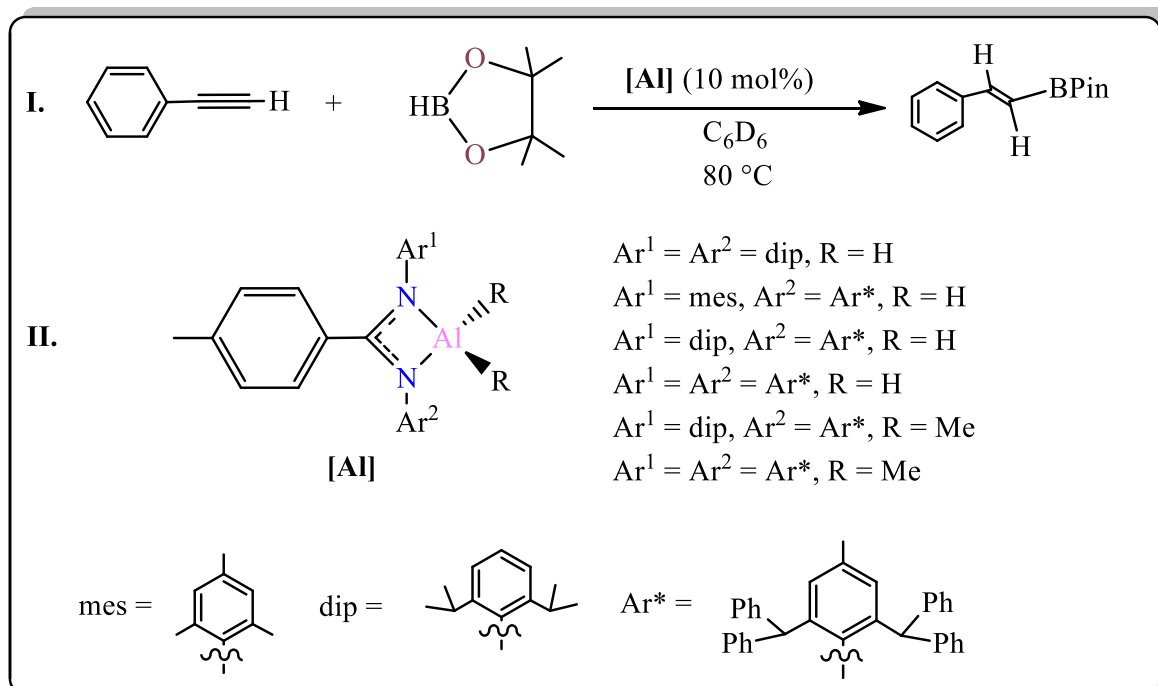


**Figura 3.** Geometría optimizada, a nivel B3LYP/6-311G\*\*, para el catalizador catiónico de aluminio sintetizado por Chiu *et. al.*<sup>[37]</sup>

Además de los esfuerzos por sintetizar y aplicar catalizadores de aluminio catiónico en la hidrobioración, se han realizado trabajos para establecer sistemas catalíticos con aluminio neutro en esta área. En este sentido, Roesky *et al.* reportaron la hidrobioración, con 99 % de rendimiento, de aldehídos y cetonas (**Esquema 13**) mediante un catalizador de aluminio con ligandos tipo NacNac y triflatos (**J**), **Esquema 13**).<sup>[38]</sup> En 2021, Bakewell *et al.* llevaron a cabo la síntesis de diversos catalizadores de aluminio empleando ligandos tipo amidinatos (**Esquema 14II**), los cuales demostraron tener una excelente conversión para hidrobioración de alquinos terminales (rendimientos 80-90 %) (**Esquema 14I**).<sup>[39]</sup>



**Esquema 13.** Hidrobioración de aldehídos y cetonas catalizada por aluminio.<sup>[38]</sup> Dip = 2,6-diisopropilfenilo.

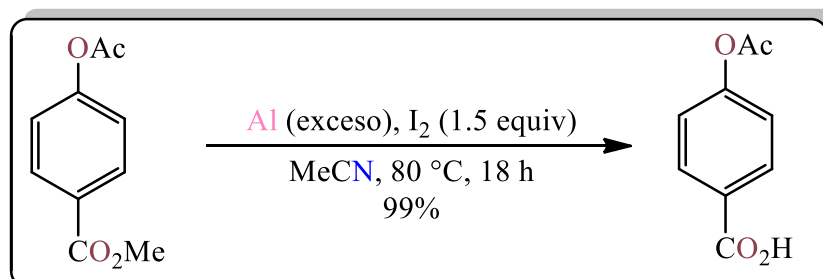


**Esquema 14. I.** Hidrobioración catalítica de fenilacetileno con HBPIn. **II.** Diferentes construcciones de catalizador **[Al]**.<sup>[39]</sup>

Una aplicación más del aluminio es su uso en las reacciones *one pot*. Tian *et al.* llevaron a cabo exitosamente la desprotección selectiva *one pot* de ésteres carboxílicos de alquilo.<sup>[40]</sup>

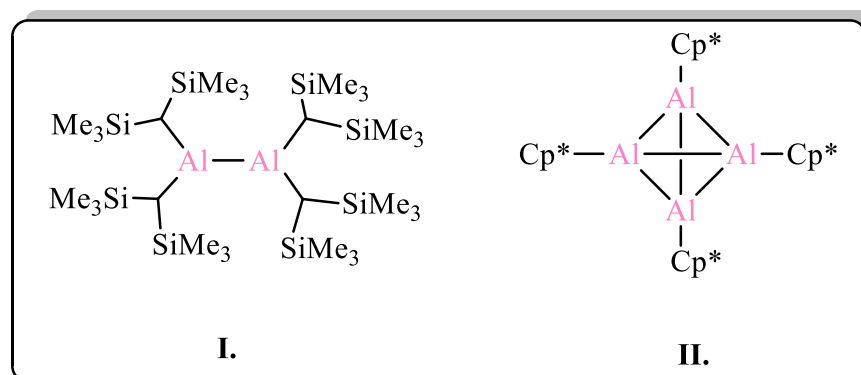


Para esta metodología se empleó aluminio en exceso y yodo que, posteriormente, se transformó *in situ* en la especie activa  $\text{AlI}_3$ . Para comprobar la selectividad de su metodología tomaron un sustrato con grupos arilo y alquilo. El resultado fue una desprotección del 99% sobre el grupo alquilo (**Esquema 15**).



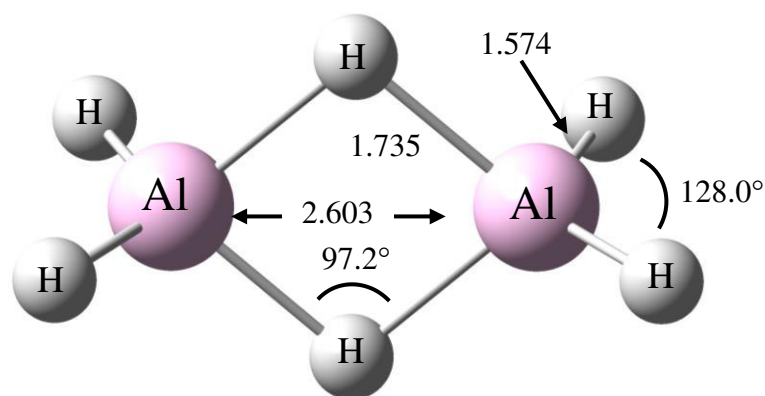
**Esquema 15.** Desprotección selectiva sobre grupos alquilo para ésteres carboxílicos empleando  $\text{AlI}_3$  *in situ*.<sup>[40]</sup> Ac = acetilo.

Dentro de la química del aluminio también son relevantes las especies tipo dialano (Al-Al). Se tiene registro de que este tipo de compuestos fueron descubiertos, por primera vez, en 1988 por Uhl *et al.* (**Figura 4I**).<sup>[41]</sup> Tres años después, Schnöckel *et al.* lograron el primer compuesto estable de Al(I) (**Figura 4II**).<sup>[42]</sup>



**Figura 4.** Primeras especies aisladas de aluminio +2 (**I**) y aluminio +1 (**II**).<sup>[41,42]</sup>  $\text{Cp}^*$  = 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo.

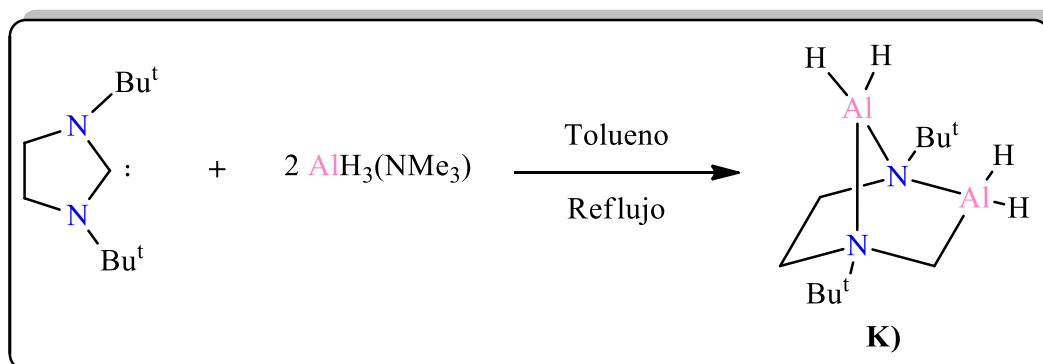
Posterior al descubrimiento de los dialanos surgieron diferentes esfuerzos para comprender la química de estos compuestos, pues los dialanos pueden presentar, o no, interacciones de tipo Al-Al y esto ha sido objeto de estudio. Wenthold *et al.* llevaron a cabo un análisis computacional sobre los enlaces presentes en el dialano  $\text{Al}_2\text{H}_6$  (**Figura 5**).<sup>[43]</sup> Sus resultados indicaban que el enlace Al-H-Al en este compuesto es de tipo 3c-2e y que, dada la distribución de cargas NBO (*Natural Bonding Orbital*), el fragmento Al-H en dicho enlace es mayormente iónico (66 %). Otros estudios computacionales, mediante análisis topológico de densidad de carga, demostraron que no existe interacción Al-Al en el  $\text{Al}_2\text{H}_6$ .<sup>[44]</sup>



**Figura 5.** Geometría optimizada de  $\text{Al}_2\text{H}_6$  a nivel de teoría CCSD(T).<sup>[43]</sup> Las distancias se escriben en angstroms (Å).

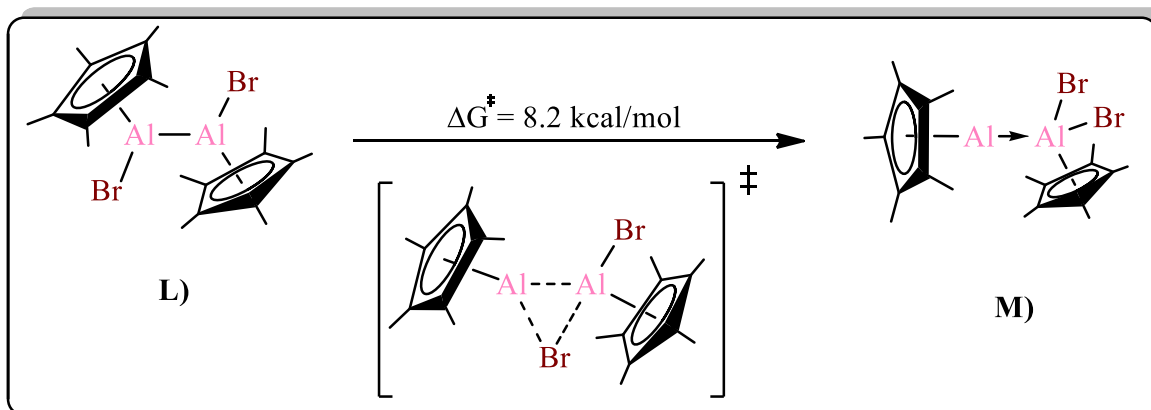
Se tiene registro de que los dialanos pueden estabilizarse mediante la formación de aductos, como sucede con otras especies metálicas al coordinar con una base de Lewis sobre un centro metálico.<sup>[23]</sup> Robinson *et al.* sintetizaron diversos dialanos con ligandos amina coordinados sobre el centro metálico, uno de ellos fue  $[\{(\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_2(\mu\text{-H})\}_2]$  para el que hallaron una temperatura de descomposición arriba de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[45]</sup> Al reemplazar un Me por un bencilo en  $[\{(\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_2(\mu\text{-H})\}_2]$  notaron un incremento de  $30\text{ }^\circ\text{C}$  a la temperatura de descomposición y, mediante un análisis de rayos-X, se encontraron distancias de enlace e interatómicas menores en Al-N (2.162 a 2.088 Å) y Al---Al (2.900 a 2.883 Å), respectivamente.

Los alanos con ligandos tipo NacNac tienen una aplicación en la expansión de anillos carbenos N-heterocíclicos, lo cual es importante desde el punto de vista tecnológico pues estos anillos son precursores en la obtención de materiales para dispositivos electrónicos.<sup>[46]</sup> Esta expansión transcurre mediante la activación de un enlace C-N del carbeno y presenta una restricción del volumen NHC, pues llevaron a cabo una reacción con 2,4,6-trimetilfenil como sustituyente y no tuvo éxito. Por su lado, Winter *et al.* sintetizaron, con 72 % de rendimiento, el dialano **K** (**Esquema 16**) que presenta una estabilidad térmica de hasta  $200\text{ }^\circ\text{C}$  y es aplicable a la obtención de películas de aluminio.<sup>[47]</sup>



**Esquema 16.** Síntesis del dialano **K**.<sup>[47]</sup> Bu<sup>t</sup> = tert-butilo.

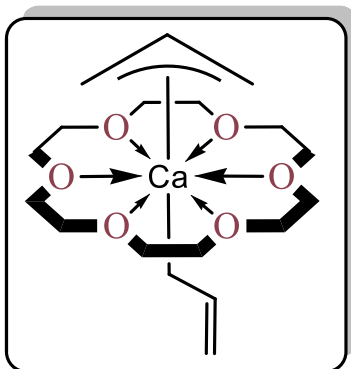
Dentro de los diferentes dialanos que han sido aislados y caracterizados existe un grupo que presenta un enlace dativo entre sus átomos de aluminio formando un aducto de Lewis: alumenal-alano. Dada esta característica, a estos compuestos se les ha llamado isómeros de valencia puesto que, mediante la transferencia de un sustituyente, pueden pasar de Al(I)→Al(III) a Al(II)-Al(II).<sup>[48-50]</sup> Cowley *et al.*, inspirados por estudios teóricos que habían demostrado que el Cp\* podía estabilizar alumenal-alanos, sintetizaron y caracterizaron el compuesto Cp\*Al→Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.<sup>[49]</sup> En 2018, Braunschweig *et al.* estudiaron la barrera energética para la transferencia de bromo desde **L** hasta **M** (**Esquema 17**), resultando en un valor de 8.2 kcal/mol.<sup>[48]</sup> El compuesto **L** ha mostrado interesantes aplicaciones para la 1,2-aluminación de especies insaturadas, como el 1,2-bis(piperidilo)acetileno.<sup>[50]</sup>



**Esquema 17.** Isomería de valencia para el dialano **L**. Cálculos realizados a nivel de teoría (SMD:benceno)PBE0-D3/[6-311G(d),LANL08(d)].<sup>[48]</sup>

La estructura de los dialanos que contienen Cp\* muestran la interacción de 5 electrones  $\pi$  del ligando hacia el aluminio; ese fenómeno se puede describir en función de su hapticidad, lo cual está definido como la coordinación simultánea de átomos vecinos hacia un mismo centro

metálico.<sup>[51]</sup> El término hapticidad proviene del griego *hapto* que significa “sujetar” y tomó relevancia después del año 1951, cuando se tuvo conocimiento de la estructura del ferroceno.<sup>[52]</sup> La nomenclatura que se emplea para expresar la hapticidad es la letra griega *eta* ( $\eta$ ) y, con superíndice, se indica el número de átomos del ligando coordinados al metal:  $\eta^1$ ,  $\eta^2$ ,  $\eta^3$ , etc.<sup>[53]</sup> Algunos ligandos pueden coordinarse en diferentes modos, Okuda *et al.* sintetizaron y caracterizaron el complejo  $[\text{Ca}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(18\text{-crown-6})]$  (**Figura 6**) que exhibe dos modos de coordinación: hapto-1, a través de un enlace  $\sigma$ , y hapto-3, mediante electrones  $\pi$ .<sup>[54]</sup> Cabe destacar que la preferencia de un ligando, mono o trihapto en el caso del alilo, puede verse influenciada por efectos del disolvente o acción de halógenos y otros ligandos, como la piperidina, en el medio de reacción.<sup>[54,55]</sup>

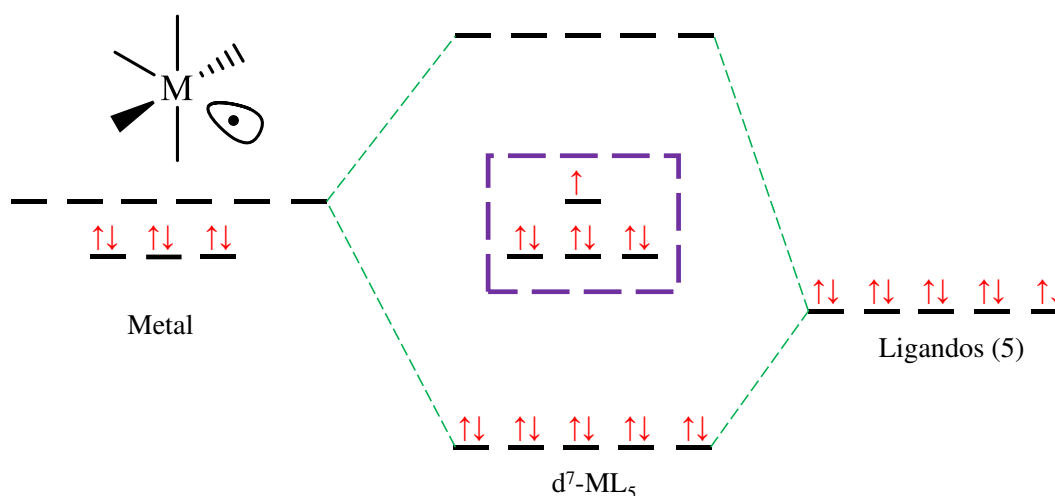


**Figura 6.** Complejo  $[\text{Ca}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(18\text{-crown-6})]$  que presenta dos modos de coordinación para un ligando alilo en su estructura.<sup>[54]</sup>

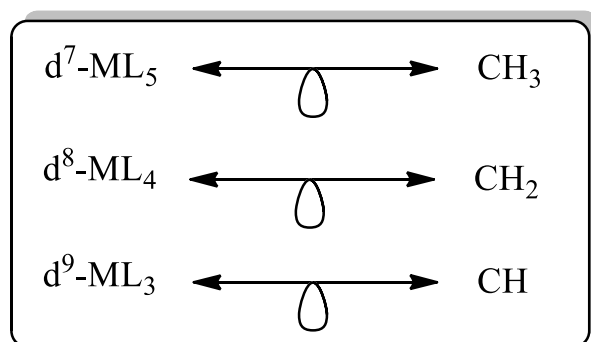
### 1.3 Analogía isolobal

En 1981, el Prof. Dr. Roald Hoffmann fue galardonado con el Premio Nobel de Química, a la par del Prof. Dr. Ken'ichi Fukui. El trabajo del Dr. Hoffmann versaba en cómo los fragmentos dentro de los complejos organometálicos pueden presentar características químicas similares. Para explicar su teoría, Hoffmann tomó como referencia la hibridación que se observa en los complejos metálicos  $\text{ML}_5$  (**Figura 7**) argumentando que uno de los 6 orbitales híbridos permanece inalterado, colocándose, energéticamente hablando, muy cerca de los orbitales  $t_{2g}$ .<sup>[56]</sup> Gracias a este análisis basado en los orbitales frontera, se pueden establecer diferentes analogías, por ejemplo, entre las especies  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$  con  $d^7\text{-ML}_5$ ,  $d^8\text{-ML}_4$  y  $d^9\text{-ML}_3$ , respectivamente, en lo que se ha conceptualizado como analogía isolobal (**Figura 8**).<sup>[56]</sup> Para evidenciar la utilidad de esta teoría, en el caso de  $\text{CH}_3$  y el  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  (complejo tipo  $d^7\text{-ML}_5$ ), se ha observado que ambos dimerizan a etano y  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , respectivamente y que tienen un comportamiento muy parecido.<sup>[56]</sup> Así, se puede hablar de

fragmentos isolobales cuando exhiben orbitales frontera (en cantidad, simetría y energía) similares. Además, el número de electrones en dichos orbitales deben ser análogos, es decir, para metales de transición es aplicable la regla de los 18 electrones, mientras que para los del grupo principal se aplica la regla del octeto.<sup>[56]</sup>



**Figura 7.** Diagrama de orbitales moleculares para el complejo  $d^7\text{-ML}_5$ .<sup>[56]</sup> Los orbitales frontera están señalados con un rectángulo de bordes morados y punteados.

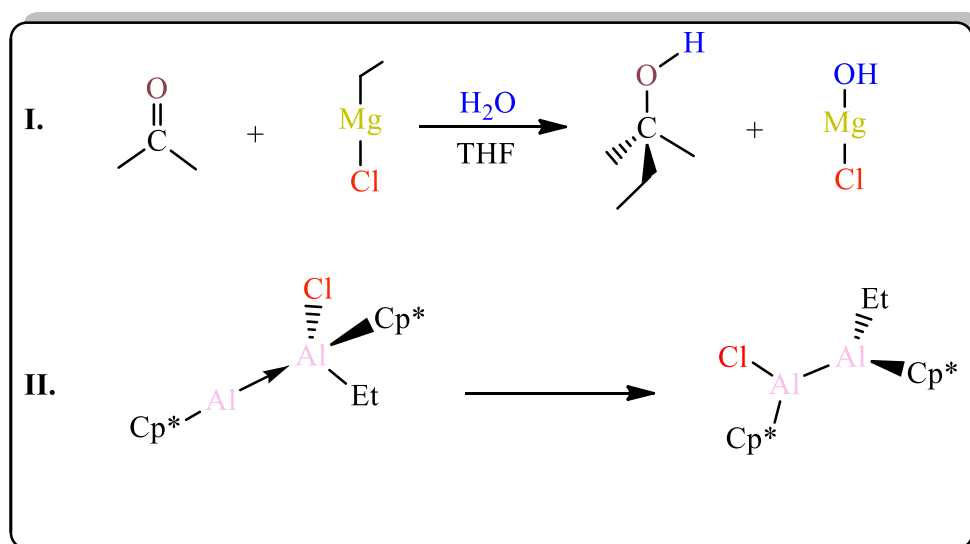


**Figura 8.** Analogía isolobal entre diferentes complejos y derivados del metano.<sup>[56]</sup> El símbolo para indicar una analogía isolobal es una flecha con dos puntas y un lóbulo justo a la mitad.

#### 1.4 Magnesio y aluminio: ¿existe una analogía isolobal?

El magnesio y el aluminio han mostrado diversas similitudes en reactividad, enlace, aplicaciones, etc. Con base en lo anterior, en esta tesis se buscó establecer una analogía isolobal entre diferentes fragmentos de magnesio y aluminio, específicamente aquellos implicados en la reacción de Grignard con compuestos carbonílicos (**Esquema 18I**) e isomería de valencia de dialanos (**Esquema 18II**). Se realizaron cálculos computacionales

DFT (nivel de teoría: (SMD:THF) $\omega$ B97XD/def2-tzvpp// $\omega$ B97XD/6-31g\*) para construir perfiles de energía libre de Gibbs y entálpicos que describen las rutas posibles para cada reacción. En el caso de los RGs que reaccionan con cetonas, aunque se conocen dos vías mecanísticas (polar y radicalaria),<sup>[11]</sup> se trabajó sólo con la ruta polar, pues la evidencia científica respalda que ésta es la que predomina cuando se tienen compuestos carbonílicos alifáticos.<sup>[57]</sup> Aunado a lo anterior, dentro de la reacción de Grignard se estudió el efecto del aducto de Lewis THF $\rightarrow$ [Mg] en la etapa de adición y en el equilibrio Schlenk, mientras que para la isomería de valencia se estudió el cambio en la barrera energética y las estructuras implicadas para la transferencia de un halógeno con respecto a un sustituyente alifático.



**Esquema 18.** Reacciones que se usarán para esta tesis: **I.** Reacción de Grignard; **II.** Isomería de valencia en dialanos. Cp\* = 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo.

## Referencias

- [1] Hill, M. S., Liptrot, D. J., Weetman, C. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 4, 972-988.
- [2] Ankur, Kundu, S., Banerjee, S., Venugopal, A. Magnesium Complexes in Organic Synthesis. In *Comprehensive Organometallic Chemistry IV*, 4<sup>a</sup> edición; Liptrot, D. J., Ed. Elsevier: Estados Unidos, 2022; 11, 78-103.
- [3] Schnitzler, S., Spaniol, T. P., Okuda, J. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 24, 12997-13006.
- [4] Yuvaraj, K., Carpentier, A., Smith, C. D., Maron, L., Jones, C. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 8, 6065-6072.
- [5] Datta, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 48, 18727-18729.
- [6] Liu, Y., Li, S., Yang, X., Yang, P., Wu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12, 4210-4211.
- [7] Crimmin, M. R., Arrowsmith, M., Barret, A. G. M., Casely, I. J., Hill, M. S., Procopiou, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 28, 9670-9685.
- [8] Bauer, H., Alonso, M., Färber, C., Elsen, H., Pahl, J., Causero, A., Ballmann, G., De Proft, F., Harder, S. *Nat. Catal.* **2018**, 1, 1, 40-47.
- [9] Bock, C. W. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3, 419-427.
- [10] Szewczy, M., Magre, M., Zubar, V., Rueping, M. *Acs. Catal.* **2019**, 9, 12, 11634-11639.
- [11] Peltzer, R. M., Gauss, J., Eisenstein, O., Cascella, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 6, 2984-2994.
- [12] Hatano, M., Ito, O., Suzuki, S., Ishihara, K. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 15, 5008-5016.
- [13] Lai, Y. -H. *Synthesis* **1981**, 1981, 8, 585-604.
- [14] Gilman, H., Heck, L. L., St. John, N. B. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1930**, 49, 3, 212-215.
- [15] Entemann, C. E., Johnson, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 7, 2900-2903.
- [16] Sureshbabu, P., Azeez, S., Muniyappan, N., Sabiah, S., Kandasamy, J. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 18, 11823-11838.

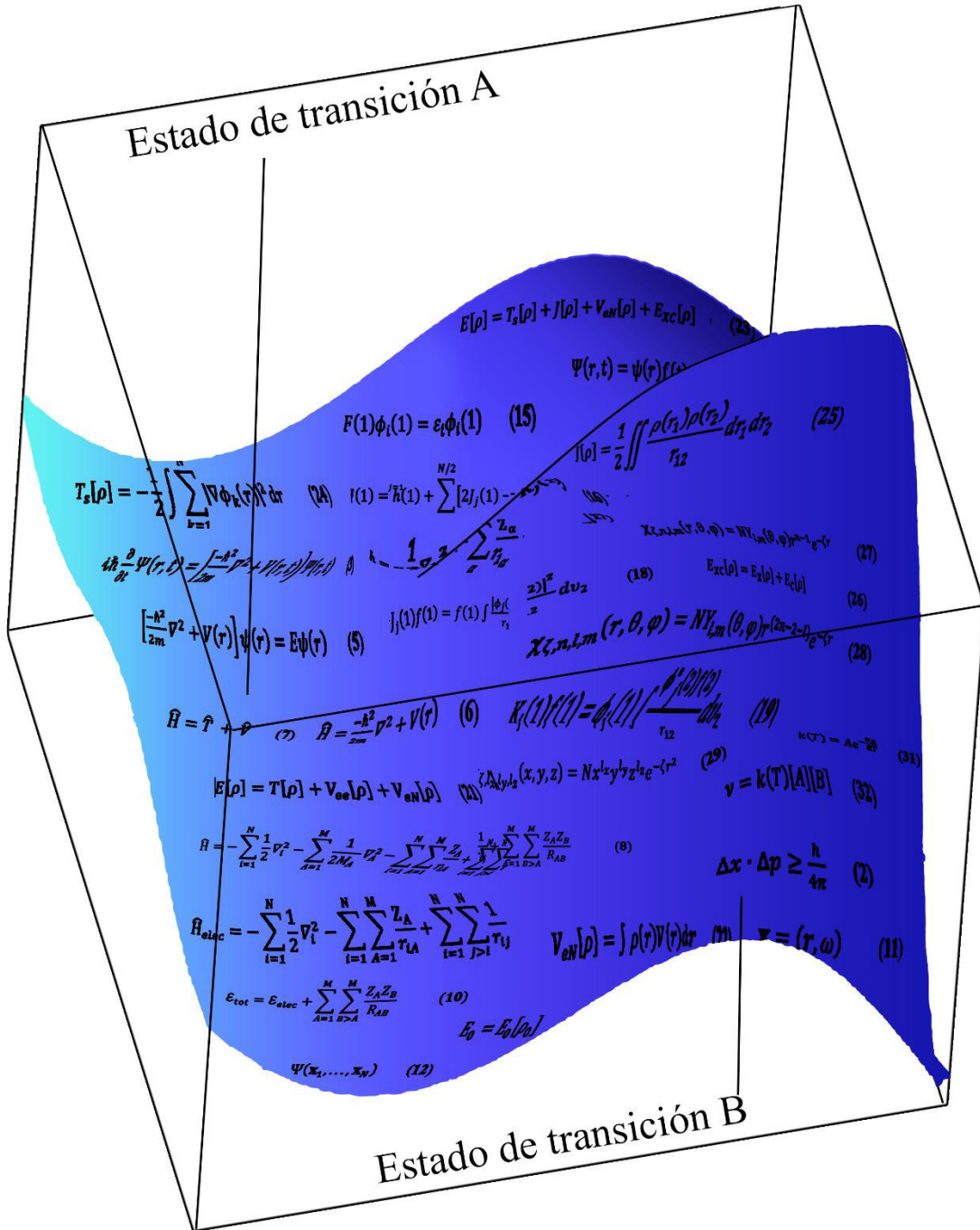
- [17] Harikrishna, K., Rakshit, A., Aidhen, I. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 22, 4918-4932.
- [18] Markies, P. R., Altink, R. M., Villena, A., Akkerman, O. S., Bickelhaupt, F., Smeets, W. J. J., Spek, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, 3, 289-312.
- [19] Tammiku-Taul, J., Burk, P., Tuulmets, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1, 133-139.
- [20] Mori, T., Kato, S. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 21, 6158-6165.
- [21] Henriques, A. H., Barbosa, A. G. H. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 44, 12259-12270.
- [22] Walker, F. W., Ashby, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 14, 3845-3850.
- [23] Peltzer, R. M., Eisenstein, O., Nova, A., Cascella, M. *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121, 16, 4226-4237.
- [24] Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 32, 10018-10032.
- [25] Potter, R. G., Camaioni, D. M. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 22, 10512-10521.
- [26] Tskhovrebov, A. G., Solari, E., Scopelliti, R., Severin, K. *Organometallics* **2014**, 33, 10, 2405-2408.
- [27] Nassar, Y., Rodier, F., Ferey, V., Cossy, J. *ACS catal.* **2021**, 11, 9, 5736-5761.
- [28] Joshi-Pangu, A., Wang, C. -Y., Biscoe, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 22, 8478-8481.
- [29] Heravi, M. M., Zadsirjan, V., Hajiabbasi, P., Hamidi, H. *Monatsh. Chem.* **2019**, 150, 4, 535-591.
- [30] Fugami, K., Oshima, K., Utimoto, K. *Chem. Lett.* **1987**, 16, 11, 2203-2206.
- [31] Lücking, U. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 8, 1319-1324.
- [32] Andresini, M., Spennacchio, M., Colella, M., Losito, G., Aramini, A., Degennaro, L., Luisi, R. *Org. Lett.* **2021**, 23, 17, 6850-6854.
- [33] Frary, F. C. *Chem. Eng. News* **1942**, 20, 24, 1646-1648.



- [34] Starke, E. A. Historical Development and Present Status of Aluminum-Lithium Alloys. In *Aluminum-Lithium Alloys*, 2<sup>a</sup> edición; Prasad, N. E., Gokhale, A. A., Wanhill, R. J. H., Eds.; Butterworth-Heinemann: Estados Unidos, 2014: 1, 3-26.
- [35] Bismuto, A., Cowley, M. J., Thomas, S. P. *ACS Catal.* **2018**, 8, 3, 2001-2005.
- [36] Jung, H. -J., Cho, Y., Kim, D., Mehrkhodavandi, P. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 11, 1, 62-91.
- [37] Hsu, C. -P., Liu, Y. -H., Boobalan, R., Lin, Y. -F., Chein, R. -J., Chiu, C. -W. *Organometallics* **2021**, 40, 9, 1244-1251.
- [38] Yang, Z., Zhong, M., Ma, X., De, S., Anusha, C., Parameswaran, P., Roesky, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 35, 10225-10229.
- [39] Hobson, K., Carmalt, C. J., Bakewell, C. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 15, 10958-10969.
- [40] Sang, D., Yue, H., Fu, Y., Tian, J. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 5, 4254-4261.
- [41] Uhl, W. *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 9, 1113-1118.
- [42] Dohmeier, C., Robl, C., Tacke, M., Schnöckel, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 5, 564-565.
- [43] Goebbert, D. J., Hernández, H., Francisco, J. S., Wenthold, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 33, 11684-11689.
- [44] Lammerisma, K., Leszczyfiski, J. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7, 2806-2809.
- [45] Atwood, J. L., Bennett, F. R., Elms, F. M., Jones, C., Raston, C. L., Robinson, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 21, 8183-8185.
- [46] Anker, M. D., Colebatch, A. L., Iversen, K. J., Wilson, D. J. D., Dutton, J. L., García, L., Hill, M. S., Liptrot, D. J., Mahon, M. F. *Organometallics* **2017**, 36, 6, 1173-1178.
- [47] Blakeney, K. J., Martin, P. D., Winter, C. H. *Organometallics* **2020**, 39, 7, 1006-1013.
- [48] Hofmann, A., Lamprecht, A., Jiménez-Halla, J. O. C., Tröster, T., Dewhurst, R. D., Lenczyk, C., Braunschweig, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 45, 11795-11802.
- [49] Gorden, J. D., Macdonald, C. L. B., Cowley, A. H. *Chem. Commun.* **2001**, 1, 75-76.

- [50] Hofmann, A., Lamprecht, A., González-Belman, O. F., Dewhurst, R. D., Jiménez-Halla, J. O. C., Kachel, S., Braunschweig, H. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1639-1642.
- [51] Keiter, E. A., Keiter, R. L., Huheey, J. E. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*, 4ª edición; Oxford University Press: México, 1993; pp. 670-671.
- [52] Laszlo, P., Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1, 123-124.
- [53] Tarr, D. A., Fischer, P. J., Miessler, G. L. *Inorganic Chemistry*, 5ª edición; Pearson: Estados Unidos, 2014; pp. 479-480.
- [54] Jochmann, P., Spaniol, T. P., Chmely, S. C., Hanusa, T. P., Okuda, J. *Organometallics* **2011**, 30, 19, 5291-5296.
- [55] Canovese, L., Visentin, F., Santo, C., Chessa, G., Bertolasi, V. *Organometallics* **2010**, 29, 13, 3027-3038.
- [56] Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 10, 711-724.
- [57] Yamazaki, S., Yamabe, S. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 26, 9346-9353.

# CAPÍTULO 2



# FUNDAMENTOS DE QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL

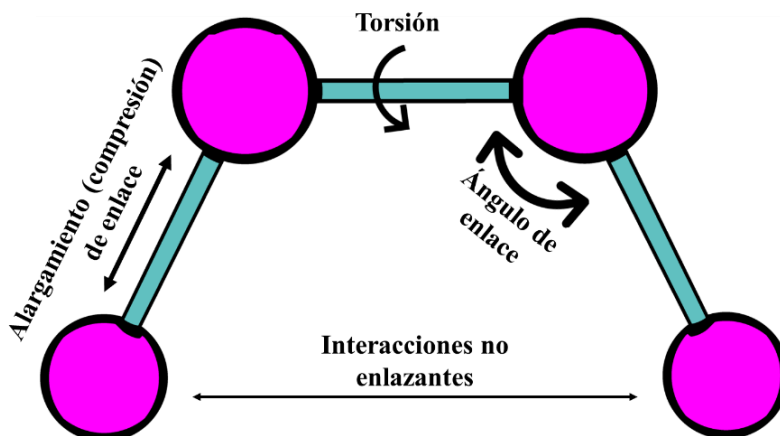
## 2.1 Mecánica molecular

La mecánica molecular (MM) es el resultado de la aplicación de diferentes conceptos de la mecánica clásica (fundamentalmente desarrollada por *sir* Isaac Newton) para elucidar estructuras moleculares. En palabras simples, considera que una molécula es un conjunto de átomos, esferas con masa y carga definida, unidos por pequeños resortes como enlaces.<sup>[1]</sup>

Mediante este enfoque clásico, la mecánica molecular construye una función de energía dependiente de las coordenadas cartesianas,  $V(x, y, z)$  (**Ecuación 1**) para la cual, por medio de la minimización, se predicen geometrías de equilibrio y energías relativas.<sup>[2]</sup>

$$V = V^{alarg} + V^{def} + V^{oop} + V^{tor} + V^{cruz} + V^{vdw} + V^{elec} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Las contribuciones de cada término a la función de energía dependen del tipo de interacción entre los átomos. Así, *alarg* refiere a la energía potencial por alargamiento (o compresión) del enlace; *def*, es la energía por deformación del ángulo entre tres átomos; *oop*, la de deformación fuera del plano; *tor*, es torsión, la energía por rotación interna sobre el enlace; *cruz*, se refiere a una posible combinación entre estas interacciones como un efecto cruzado; *vdw* y *elec*, se refiere a las energías de interacción de Van der Waals y Coulómbica, respectivamente, términos utilizados para las interacciones no enlazantes (**Figura 9**).<sup>[3]</sup> Un aspecto fundamental en la MM es la inclusión del campo de fuerza, pues en él se encuentran todos los parámetros y formulas analíticas para calcular cada uno de los términos en la función de energía  $V(x, y, z)$ .<sup>[4,5]</sup>



**Figura 9.** Principales fuerzas en MM ejemplificadas sobre un sistema de 4 átomos.<sup>[2,3]</sup>

Existen diferentes opciones de campos de fuerza, la elección de éste depende del sistema de estudio pues algunos dan resultados más fiables y con mayor precisión que otros (**Tabla 1**). Todos los métodos de cálculo que engloban a la mecánica molecular tienen la enorme ventaja de trabajar sistemas grandes (hasta  $10^6$  átomos).

**Tabla 1.** Algunos ejemplos de campos de fuerza para mecánica molecular y sus aplicaciones.

<b>Campo de fuerza</b>	<b>Aplicaciones</b>
MM3 ( <i>Molecular Mechanics 3</i> ) <sup>a</sup>	Proteínas y polipéptidos.
MM4 ( <i>Molecular Mechanics 4</i> ) <sup>a</sup>	Alcoholes, éteres y carbohidratos.
CFF93 ( <i>Consistent Force Field 93</i> ) <sup>b</sup>	Compuestos constituidos por elementos del grupo principal.
UFF ( <i>Universal Force Field</i> ) <sup>c</sup>	Cualquier compuesto constituido por cualquier elemento de la tabla periódica.
Tripods <sup>d</sup>	Diseño de fármacos.

<sup>a</sup> El número que acompaña al acrónimo hace referencia a la generación dentro de los campos de fuerza desarrollados por Allinger *et al.*<sup>[6,7]</sup> <sup>b</sup> El 93 indica el año en el que Hagler *et al.* desarrollaron el método.<sup>[8]</sup> <sup>c</sup> UFF fue desarrollado por Rappé *et al.*<sup>[9]</sup> <sup>d</sup> Tripods es el campo de fuerza usado en el programa computacional SYBYL, fue desarrollado por Clark.<sup>[10]</sup>

## 2.2 Principio de incertidumbre de Heisenberg

En la mecánica clásica existen ecuaciones de estado bien definidas, es decir, funciones que tienen la capacidad de expresar con exactitud cómo cambia un sistema macroscópico en el tiempo. Por ejemplo, la trayectoria de un lanzamiento en el béisbol puede conocerse con exactitud, incluso podemos predecir dónde estará o dónde estuvo. En los sistemas microscópicos la mecánica clásica es imprecisa. Este hecho se refleja mediante el principio de incertidumbre de Heisenberg (**Ecuación 2**) que físicamente se interpreta: conocer la posición de una partícula ( $\Delta x$ ) implica desconocer su momento ( $\Delta p$ ) y viceversa.<sup>[11,12]</sup>

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (\text{Ecuación 2})$$

La MM presenta ventajas respecto al tiempo y costo computacional, sin embargo, no representa explícitamente a los electrones y eso resulta en errores sustanciales para sistemas moleculares pequeños. Para mejorar la precisión de nuestros cálculos es necesario reproducir fielmente al sistema de estudio. Por ello, lo idóneo es trabajar con la mecánica cuántica, en donde destaca la ecuación de Schrödinger.<sup>[11]</sup>

### 2.3 Ecuación de Schrödinger

Entre los años 1925-1926, Erwin Schrödinger postuló y publicó la ecuación que años más tarde llevaría su nombre.<sup>[13]</sup> Similar a la segunda ley de Newton, la ecuación de Schrödinger permite conocer el estado, a través del tiempo, de un sistema cuántico a partir de su presente. Es una expresión que se conoce como función de onda,  $\Psi$  (**Ecuación 3**).<sup>[2,11]</sup>

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t) \right] \Psi(r, t) \quad (\text{Ecuación 3})$$

Si el potencial  $V(r, t)$  es independiente del tiempo podemos reescribir la función de onda como un producto de dos funciones (**Ecuación 4**), temporal y espacial, simplificando la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (**Ecuación 3**) en una, más sencilla, independiente del tiempo (**Ecuación 5**).

$$\Psi(r, t) = \psi(r)f(t) \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (\text{Ecuación 5})$$

El observable de energía del sistema estacionario, un valor propio de la función  $\psi$ , se representa como  $E$  (**Ecuación 5**).<sup>[2]</sup> El operador hamiltoniano (**Ecuación 6**), que efectúa operaciones sobre la función  $\psi$ , puede escribirse según las componentes de energía potencial y cinética (**Ecuación 7**).

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Para describir las propiedades moleculares de un sistema constituido por  $M$  núcleos y  $N$  electrones se asume que las partículas son puntuales, con masa y carga, y que existe un hamiltoniano molecular, en unidades atómicas (**Ecuación 8**).<sup>[2,14]</sup>

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Dentro del hamiltoniano molecular se expresa la proporción de la masa del núcleo  $A$  con respecto a un electrón ( $M_A$ ) y  $Z_A$  como el número atómico del núcleo  $A$ . Además, se pueden observar dos operadores de laplaciano que involucra la derivación con respecto a las coordenadas del electrón  $i$ -ésimo y del núcleo  $a$ -ésimo. Los términos del hamiltoniano

molecular son 5 (**Ecuación 8**); en primer lugar, está el operador de la energía cinética de los electrones; luego, se observa un operador de energía cinética para núcleos; el tercer término es de atracción electrostática entre núcleo-electrón; finalmente, el cuarto y quinto término, son de repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente.<sup>[2,14]</sup>

## 2.4 Aproximación de Born-Oppenheimer

La resolución del hamiltoniano molecular discutido en el apartado anterior puede no ser sencilla, por lo que es conveniente realizar simplificaciones. Una de ellas es la aproximación de Born-Oppenheimer, que se basa en la idea de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y que, consecuentemente, se mueven mucho más lento.<sup>[2,14,15]</sup> Una simplificación cualitativa de este tipo considera que los electrones se mueven en un campo de núcleos puntuales (**Ecuación 9**), por lo que se ha prescindido del segundo y último término del hamiltoniano molecular (**Ecuación 8**). Es importante aclarar que los términos se han omitido porque se considera que la energía cinética de los núcleos es muy pequeña y porque la repulsión entre los núcleos ha de considerarse constante.

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Cuando el hamiltoniano electrónico ( $\hat{H}_{elec}$ ) se aplica sobre una función de onda resulta, como valor propio, la energía electrónica del sistema. Como se advirtió en el párrafo anterior, la repulsión de núcleos no es nula, por lo que aún debe ser adicionada a la energía electrónica correspondiente para calcular la energía total del sistema (**Ecuación 10**).

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{Ecuación 10})$$

## 2.5 Determinante de Slater

Dentro del hamiltoniano electrónico (**Ecuación 9**) se puede advertir que sólo depende de las coordenadas del sistema ( $\mathbf{r}$ ). Sin embargo, para tener una expresión que describa por completo a los electrones es necesario considerar al *spin*.<sup>[14]</sup> El *spin* introduce una función  $\alpha$  y  $\beta$ , dependientes de  $\omega$ , para “arriba” y “abajo”, respectivamente. Cuando se contempla el *spin* para los electrones se tiene una función dependiente de 4 parámetros (**Ecuación 11**).

$$\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{Ecuación 11})$$

Así, para un sistema de N electrones, la función de onda se expresaría contemplando N términos (**Ecuación 12**).

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (\text{Ecuación 12})$$

La inclusión del *spin* nos obliga a satisfacer el principio de exclusión de Pauli, el cual expresa que dos electrones cualesquiera no pueden tener sus números cuánticos idénticos.<sup>[16]</sup> Para satisfacer este principio se recurre a considerar la antisimetría en la función de onda que, en palabras sencillas, indica que ésta cambia de signo al intercambiar las coordenadas  $\mathbf{x}$  de dos electrones cualesquiera (**Ecuación 13**).<sup>[2]</sup>

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (\text{Ecuación 13})$$

Para asegurarnos la antisimetría de la función de onda, se expresa un determinante de Slater que se construye a partir de *spin*-orbitales,  $\mathcal{X}_i$  (**Ecuación 14**).

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \mathcal{X}_i(\mathbf{x}_1) & \dots & \mathcal{X}_j(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \mathcal{X}_i(\mathbf{x}_N) & \dots & \mathcal{X}_j(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Es importante mencionar que para N electrones existen N *spin*-orbitales y que, por tanto, el factor de normalización es  $N!^{-1/2}$ . Hay dos aclaraciones relevantes para justificar que se trabaje con los determinantes de Slater: (1) dado que cada renglón en el determinante esta etiquetado por un electrón, para cambiar un renglón por otro (intercambiar coordenadas  $\mathbf{x}$ ) basta con invertir el signo del determinante; y (2) en caso de que dos electrones habiten el mismo *spin*-orbital el determinante se vuelve cero. De este modo, se garantiza cumplir con el principio de exclusión de Pauli y con la antisimetría.

## 2.6 Hartree-Fock

Las aproximaciones son herramientas muy útiles para dar solución a diversos problemas de la mecánica cuántica y, en particular, a los sistemas de interés en la química cuántica. Se ha recurrido, en este sentido, a la aproximación de Born-Oppenheimer que ya se ha discutido. Sin embargo, existen otras aproximaciones de mucho valor para la resolución de problemas cuánticos, como las ecuaciones de Hartree-Fock (HF).

Para generar las ecuaciones HF es necesario realizar algunas modificaciones a la tradicional ecuación de Schrödinger: la función de onda es sustituida por un determinante de Slater y el



operador Hamiltoniano se cambia por el operador de Fock (**Ecuación 15**).<sup>[17]</sup> El operador de Fock,  $F$ , actúa sobre la función *spin*-orbital  $\phi$  y resulta la energía del orbital como valor propio ( $\varepsilon$ ). El método de HF consiste en buscar, iterativamente, el conjunto de *spin*-orbitales que minimizan la energía del sistema.<sup>[2,14]</sup>

$$F(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (\text{Ecuación 15})$$

En este punto es necesario establecer la diferencia del operador de Fock respecto del hamiltoniano tradicional pues, mientras que éste último considera que los electrones interaccionan uno a uno mediante el potencial coulombico, el operador de Fock toma en cuenta una interacción entre un electrón y el promedio de los electrones del sistema (**Ecuación 16**). Así, tendremos un conjunto de ecuaciones independientes para cada electrón.

$$F(1) = h(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (\text{Ecuación 16})$$

El primero de los términos del operador de Fock es  $h(1)$ , el cual puede entenderse como la suma de la energía cinética para un electrón y la energía potencial de la atracción entre el electrón 1 y los núcleos en el sistema (**Ecuación 17**).

$$h = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (\text{Ecuación 17})$$

Dentro del operador Fock se puede advertir dos términos,  $J_j$  y  $K_j$ , que corresponden a los operadores coulombico y de intercambio, respectivamente.

La construcción del operador  $J_j$  demanda considerarlo como el promedio de las interacciones entre los electrones.<sup>[2]</sup> Al aplicar el operador coulombico sobre una función cualquiera se obtiene la energía potencial entre el electrón 1 y un electrón con densidad electrónica  $|\phi_j|^2$  (**Ecuación 18**). Nótese que en el operador Fock el término  $J_j$  aparece multiplicado por un factor de 2, esto se debe a que cada orbital contiene 2 electrones.

$$J_j(1)f(1) = f(1) \int \frac{|\phi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (\text{Ecuación 18})$$

Por su lado, el operador de intercambio,  $K_j$ , tiene el propósito de cumplir con el requerimiento de la antisimetría mediante un intercambio de los electrones (**Ecuación 19**).

$$K_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (\text{Ecuación 19})$$

Se ha comentado que el método de Hartree-Fock es iterativo. Al proceso de iteración para este método se le conoce como campo autoconsistente (SCF, *Self-Consistent Field*). La iteración consiste en tomar funciones de orbitales iniciales para calcular el operador de Fock y, posteriormente, se obtienen coeficientes que pueden ser empleados para generar nuevas funciones de orbitales. El proceso termina cuando la diferencia entre dos cálculos consecutivos es menor respecto al criterio de convergencia.<sup>[2]</sup>

## 2.7 Teoría de los funcionales de la densidad

En 1964 nació la teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) mediante un artículo publicado por Hohenberg y Khon.<sup>[18]</sup> En esta vertiente se establece que la energía, y demás propiedades electrónicas de un sistema en el estado basal, se pueden conocer exactamente con solo tener la densidad electrónica (**Ecuación 20**).<sup>[19,20]</sup>

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (\text{Ecuación 20})$$

A su vez, la energía del estado basal de un sistema, como funcional de la densidad, se puede escribir contemplando tres términos (**Ecuación 21**), donde el primero representa al funcional de la energía cinética,  $T[\rho]$ ; el segundo a la repulsión electrón-electrón,  $V_{ee}[\rho]$ ; y el tercero, es el funcional de la interacción electrón-núcleo,  $V_{eN}[\rho]$  (**Ecuación 22**).

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{eN}[\rho] \quad (\text{Ecuación 21})$$

$$V_{eN}[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr \quad (\text{Ecuación 22})$$

En la definición de  $V_{eN}[\rho]$  se entiende a  $\rho(r)$  como la probabilidad de encontrar alguno de los N electrones dentro del elemento de volumen ( $dr$ );  $V(r)$  corresponde al potencial externo que actúa sobre los electrones. Con lo anterior, podemos decir que la densidad electrónica está compuesta por toda la información que se necesita para detallar un sistema.<sup>[2,19]</sup> Sin embargo, el problema de la expresión para  $E[\rho]$  es que las formas matemáticas exactas de los primeros dos términos no se conocen hasta la fecha, con lo cual, en la práctica, la resolución exacta de esta ecuación es inviable.

El cómo tratar de solucionar este problema vino un año después, en 1965, de la mano de Kohn y Sham (**Ecuación 23**).<sup>[21]</sup> En este punto, la energía electrónica se dividió en varios términos y se utilizó un sistema de electrones no interactuantes para calcular la densidad del sistema interactuante ( $\rho_s = \rho_0$ ).

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{eN}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{Ecuación 23})$$

Los términos que aparecen en la ecuación de Kohn y Sham se pueden describir por separado.  $T_s[\rho]$  es la energía cinética no interactuante (**Ecuación 24**);  $J[\rho]$  es la energía de repulsión electrostática interelectrónica, teniendo en cuenta que los electrones están inmersos en una distribución de carga con densidad electrónica ( $\rho$ ) (**Ecuación 25**);  $V_{eN}[\rho]$  es la interacción núcleo-electrón (**Ecuación 22**).<sup>[2,21]</sup> Para el último término, el de intercambio  $E_{XC}[\rho]$ , es importante mencionar que no se tiene una expresión matemática única, pues cada funcional empleado en los cálculos computacionales matiza este término. Sin embargo,  $E_{XC}[\rho]$  se compone, generalmente, de dos partes: intercambio y correlación (**Ecuación 26**).<sup>[2,21]</sup>

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \int \sum_{k=1}^N |\nabla \phi_k(r)|^2 dr \quad (\text{Ecuación 24})$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{Ecuación 25})$$

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (\text{Ecuación 26})$$

## 2.8 Conjuntos base

El proceso matemático para representar correctamente a los orbitales de un sistema dicta que una función desconocida sea expandida empleando funciones conocidas, llamadas conjuntos base. Los conjuntos base se usan en los métodos *ab initio* y en aquellos que se desarrollan sobre el marco de la DFT.

La elección del conjunto base para la representación de un sistema no debe tomarse a la ligera. Es necesario elegir funciones base que permitan describir fielmente el sistema de interés sin comprometer la precisión o demande excesivos recursos computacionales.

Los tipos de funciones base más empleadas son: Slater (STO) y gaussianas (GTO). La representación de la función tipo Slater se realiza comúnmente en coordenadas polares (**Ecuación 27**), mientras que las gaussianas pueden escribirse en términos de coordenadas polares o cartesianas (**Ecuación 28-29**).<sup>[22,23]</sup>

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (\text{Ecuación 27})$$

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r} \quad (\text{Ecuación 28})$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (\text{Ecuación 29})$$

Dentro de las ecuaciones matemáticas para las funciones STO y GTO es necesario incluir un factor de normalización,  $N$ . También se pueden observar el término  $Y_{l,m}$ , armónico esférico, y los términos  $l_x, l_y$  y  $l_z$  que, al sumarse, determinan el tipo de orbital (por ejemplo, en el caso de un orbital  $p$  estos valores deben sumar la unidad).

Un cuestionamiento de mucho interés para la aplicación de los métodos computacionales es qué tipo de funciones emplear. Para el caso de métodos que emplean la función de onda se recomienda utilizar las de tipo Slater, pues describen mejor las propiedades de los orbitales con respecto de las GTO. Aún más, se necesitan menos funciones STO para lograr un mismo nivel de aproximación. Sin embargo, la mayoría de los métodos emplean las funciones de tipo GTO y esto se debe a la facilidad que presentan para resolver integrales bielectrónicas.<sup>[2]</sup>

Un recurso interesante es generar combinaciones lineales de funciones GTO preestablecidas, conocidas como funciones primitivas  $\phi_p^{GF}$ , para mejorar la representación física del sistema. Estas combinaciones lineales se conocen como gaussianas contraídas (CGF, por sus siglas en inglés) (**Ecuación 30**).<sup>[22]</sup> Dentro de las CGF es importante considerar el tamaño de la contracción  $L$  pues este término indica cuantas funciones gaussianas primitivas se han incluido en la función contraída. Las constantes  $d_{p\mu}$  son coeficientes de contracción.

$$\phi_{\mu}^{CGF}(r - R_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{GF}(\alpha_{p\mu} r - R_A) \quad (\text{Ecuación 30})$$

Otro recurso utilizado para mejorar la precisión de los conjuntos base es doblar el número de funciones que representan a los orbitales de cada átomo. Lo anterior se conoce como bases doble zeta (doble- $\zeta$  o DZ, en inglés).<sup>[2]</sup> Por ejemplo, empleando una base DZ para el hidrogeno se estarían usando dos funciones, para orbitales  $s$  y  $s'$ , donde  $s'$  es un orbital que difiere en tamaño respecto de  $s$ . En sistemas más complejos que el hidrógeno, la mayor ventaja radica en mejorar la descripción de la distribución electrónica, pues ésta es anisotrópica (diferente en cada dirección). También existen aquellas como TZ (triple- $\zeta$ ) o QZ, que triplican o cuadruplican la base mínima, respectivamente.<sup>[2]</sup>

Existe un tipo de conjuntos base que considera, únicamente, duplicar las funciones que describen los orbitales de valencia (donde tiene lugar la reacción química, es decir, la ruptura o formación de enlaces químicos). Este tipo de conjuntos base se denominan bases de valencia dividida o *Split-Valence*.<sup>[2]</sup> Una notación relevante dentro de estos conjuntos es la de Pople, correspondiente a las bases desarrolladas por John Pople, donde se tiene la forma

$k-nlmG$ .<sup>[24]</sup> El apartado antes del guion,  $k$ , refiere al número de funciones gaussianas primitivas empleadas para describir a los electrones del *core*. Después del guion se observa  $nlm$ , que refiere al número de funciones en que se dividieron los orbitales de valencia y el número de funciones que se empleó para describir cada uno.

Duplicar las funciones de base deriva en la consideración de orbitales de diferente tamaño. Sin embargo, para describir con mayor precisión un sistema químico es necesario considerar cambios de forma. Para esto se utilizan las bases polarizadas, que tienen un mayor momento angular respecto al requerido para un átomo en estado basal.<sup>[2,16]</sup> Esta variante incluye orbitales  $p$  para considerar polarización a los  $s$ , orbitales  $d$  para los  $p$  y así, sucesivamente.

La incorporación de funciones difusas también es una variante empleada para mejorar la precisión de los conjuntos base para ciertos sistemas. Dado que este tipo de funciones permite a los orbitales ocupar un mayor espacio es muy útil para describir, apropiadamente, aniones, moléculas con pares electrónicos no compartidos, estados excitados, etc.<sup>[2]</sup> La notación para incluir funciones difusas a los conjuntos base es mediante los símbolos “+” y “++”. Así, por ejemplo, una base 6-31++G(d,p) incorpora una base DZ de valencia dividida con polarización y funciones difusas en átomos pesados y ligeros.

Cabe mencionar que en esta tesis se utilizó, para cálculos *Single Point*, un conjunto base con una notación diferente a la presentada por Pople: Def2-TZVPP. Esta base corresponde a las desarrolladas por Ahlrichs *et al.*, que se describe como base triple- $\zeta$  con dos conjuntos de funciones de polarización.<sup>[25]</sup>

## 2.9 Teoría del estado de transición

En 1935, Henry Eyring desarrolló la teoría del estado de transición. Esta teoría se fundamenta en que existe un punto de máxima energía dentro de una línea que conecta reactivos con productos en una reacción química elemental.<sup>[26]</sup> La energía para alcanzar dicho punto máximo se conoce como energía de activación ( $E_a$ ) y es fundamental para pasar eficientemente de reactivos a productos. La  $E_a$  se logra mediante una colisión con orientación y energía suficiente. De ser así, tendrá lugar un compuesto intermediario de alta energía con enlaces rompiéndose y formándose, se le conoce como complejo activado y al estado, de forma más general, se le denomina estado de transición.<sup>[26]</sup>

La teoría del estado de transición se puede resumir bajo las siguientes condiciones: (1) es un punto estacionario, de gradiente cero; (2) la matriz de constantes de fuerza en el punto debe tener un único valor propio negativo; y (3) debe ser el punto de más alta energía potencial en una línea continua que conecte reactivos y productos, pero un punto de mínima energía en todas las demás direcciones.<sup>[27]</sup>

El estado de transición, como un punto en la línea que conecta reactivos con productos, provee una idea de qué tan rápido tendrá lugar una reacción. Una noción de la rapidez de una reacción se encuentra en la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 31**), formulada en 1889 y que permite saber cómo varía la velocidad de reacción en función de la temperatura.<sup>[27]</sup>

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ecuación 31})$$

Sean los términos de la ecuación de Arrhenius:  $k(T)$  se refiere a la constante cinética, dependiente de la temperatura; A es el factor pre-exponencial que indica la frecuencia de las colisiones efectivas;  $E_a$  es la energía de activación; R es la constante universal de los gases; y T la temperatura de reacción. La constante cinética puede aplicarse a la ecuación de equilibrio (**Ecuación 32**) que permite conocer la velocidad de reacción para el caso de una reacción elemental con dos reactivos A y B.<sup>[26,27]</sup>

$$v = k(T)[A][B] \quad (\text{Ecuación 32})$$

## 2.10 Metodología computacional

Para los cálculos computacionales en esta tesis se utilizó el paquete computacional Gaussian09.<sup>[28]</sup> Todos los cálculos se realizaron a nivel de Teoría de los funcionales de la densidad (DFT) empleando el funcional híbrido  $\omega$ B97XD.<sup>[29]</sup> Para las optimizaciones de geometría y cálculo de frecuencias armónicas se empleó el conjunto base de valencia dividida 6-31G\*, incorporando una función *d* de polarización para los átomos pesados. Para los cálculos de correcciones energéticas, *Single Point*, se utilizó el conjunto base de Ahlrichs triple zeta Def2-TZVPP.<sup>[25]</sup>

En referencia a la estimación de la energía de solvatación, se utilizó el esquema SMD propuesto por Truhlar *et al.*,<sup>[30]</sup> usando THF como disolvente.

Una vez realizados todos los cálculos computacionales, se procedió a construir perfiles energéticos siguiendo la coordenada de reacción para cada una de las reacciones propuestas en esta tesis, donde se tomaron los valores de barreras energéticas y energías de reacción.

## Referencias

- [1] Cox, P. J. *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 4, 275-277.
- [2] Cuevas, G., Cortés, F. *Introducción a la Química Computacional*, 1<sup>ra</sup> edición; Fondo de Cultura Económica: México, 2003; 28-112.
- [3] Bowen, J. P., Allinger, N. L. *Molecular Mechanics: The Art and Science of Parameterization*. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B, Eds.; Wiley-VCH: Estados Unidos, 1991; 2, 81-97.
- [4] Leach, A. *Molecular Modelling: Principle and Applications*, 2<sup>a</sup> edición; Prentice Hall: Gran Bretaña, 2001; 168-170.
- [5] Huang, J., Mackerell, A. D. *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 25, 2135-2145.
- [6] Allinger, N. L., Yuh, Y. H., Lii, J. -H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 23, 8551-8566
- [7] Allinger, N. L., Chen, K. H., Lii, J. -H., Durkin, K. A. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 12, 1447-1472.
- [8] Hwang, M. J., Stockfisch, T. P., Hagler, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6, 2515-25.
- [9] Rappé, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard, W. A., Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 25, 10024-10035.
- [10] Clark, M., Cramer, R. D., Van Opdenbosch, N. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 8, 982-1012.
- [11] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 7<sup>a</sup> edición; Pearson: Estados Unidos, 2013; 1-18.
- [12] Cossier, R. C. *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 4, 300.
- [13] Schrödinger, E. *Phys. Rev.* **1926**, 28, 6, 1049-1070.
- [14] Szabo, A., Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1<sup>a</sup> edición (rev.); McGraw-Hill: Canadá, 1989; 39-89.
- [15] Goodisman, J. *Diatomic Interaction Potential Theory*, 1<sup>a</sup> edición; Academic Press: Estados Unidos, 1973; 1, 7-14.



- [16] Hanna, M. W. *Quantum Mechanics in Chemistry*, 2<sup>a</sup> edición; W. A. Benjamín, Inc: Estados Unidos, 1969; 145-152.
- [17] McQuarrie, D. A. *Quantum Chemistry*, 2<sup>a</sup> edición; University Science Books: Estados Unidos, 2008; 435-463.
- [18] Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, 3B, B864-871.
- [19] Parr, R. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1983**, 34, 1, 631-656.
- [20] Kohn, W. Density Functional Theory: Basic Results and Some Observations. In *Density Functional Methods in Physics*, 1<sup>a</sup> edición; Dreizler, R. M., Providência, J., Eds.; Springer: Estados Unidos, 1985; 1-9.
- [21] Kohn, W., Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, 4A, A1133-A1138.
- [22] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 1<sup>a</sup> edición; John Wiley & Sons Ltd: Gran Bretaña, 1999; 150-158.
- [23] Boys, S. F. *Proc. R. Soc. A* **1950**, 200, 1063, 542-554.
- [24] Binkley, J. S., Warren, J. H., People, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3, 939-947.
- [25] Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057-1065.
- [26] Steinfield, J. I., Hase, W., Francisco, J. *Molecular Dynamic and Chemical Kinetics*, 2<sup>a</sup> edición; Prentice Hall: Estados Unidos, 1999; 287-302.
- [27] Lluch, J. M. Dinámica de las Reacciones Químicas II: Teoría del Estado de Transición. In *Química Teórica y Computacional*; Andrés, J., Beltrán, J., Eds.; Universitat Jaume: España, 2000; 314-321.
- [28] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.;

Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; González, R.; Pople, J. A.; Gaussian09 v. E01, Wallingford CT, **2009**.

[29] Chai, J. -D., Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6615-6620.

[30] Marenich, A. V., Cramer, C. J., Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 18, 6378-6396.

## Hipótesis

Los reactivos de Grignard  $\text{RMgX}$  y los dialanos  $\text{R}_4\text{Al}_2$  guardan una analogía isolobal que puede extenderse hacia otros elementos del grupo principal.

## Objetivos

### General

Realizar un estudio teórico mediante la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), para revisar el mecanismo de la reacción de Grignard con cetonas y explorar la posibilidad de una analogía isolobal con la química de dialanos teniendo en cuenta los efectos de activación por bases de Lewis (aductos de Lewis).

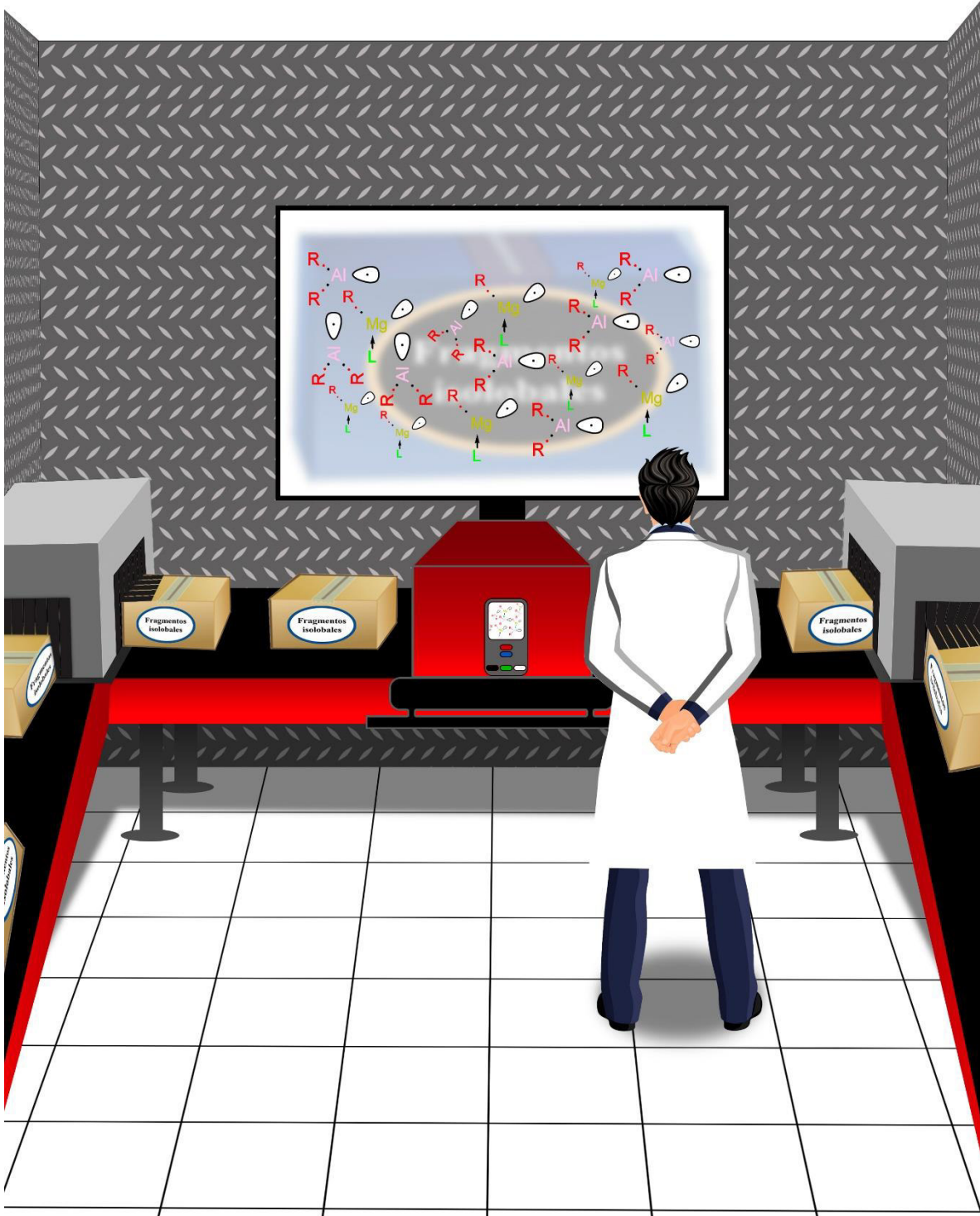
### Específicos

- (1) Revisar en la literatura factores de la química de los reactivos de Grignard, tales como: equilibrio Schlenk, efecto por sustituyentes, reactividad y actividad catalítica, para buscar establecer similitudes con la química de los dialanos
- (2) Calcular computacionalmente rutas energéticamente viables para la reacción de isomería de valencia y la reacción de Grignard con cetonas y comparar nuestros resultados con lo reportado en la literatura.
- (3) Analizar cómo cambia el requerimiento energético para las reacciones propuestas en función de las conformaciones, aductos de Lewis y transferencia de sustituyentes.

## Justificación

Emplear la teoría de la analogía isolobal entre la química de los reactivos de Grignard y la de dialanos abrirá la posibilidad de establecer un paralelismo con otros elementos del bloque *s* y *p*. Aunado a lo anterior, conocer diversos factores que influyen en su reactividad sería muy útil para usos ecológicos (Química Verde) o en la Síntesis Orientada a la Diversidad (DOS).

# CAPÍTULO 3



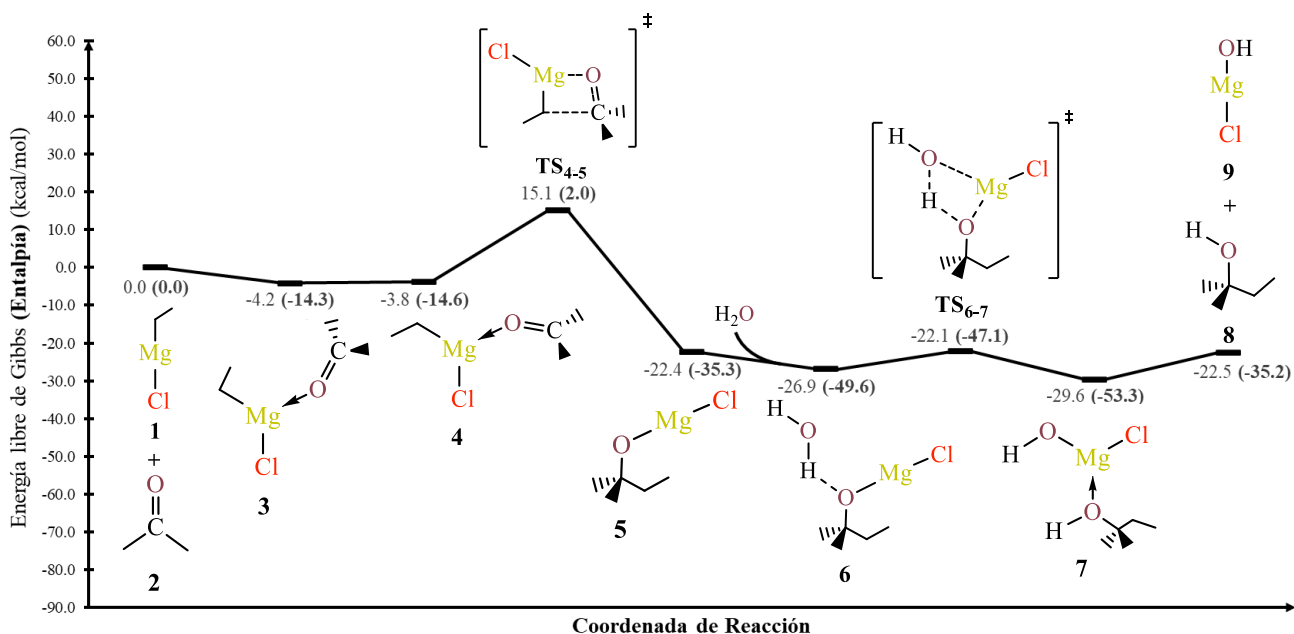
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las secciones **3.1** y **3.2** se expondrán los resultados obtenidos del análisis de la reacción de Grignard con compuestos carbonílicos. Dentro de la sección **3.3**, podrán encontrar el análisis para la química de los dialanos con la reacción de isomería de valencia. Finalmente, en la sección **3.4** se discutirán estos resultados para dar respuesta a la interrogante: ¿existe una analogía isolobal entre estas dos químicas?

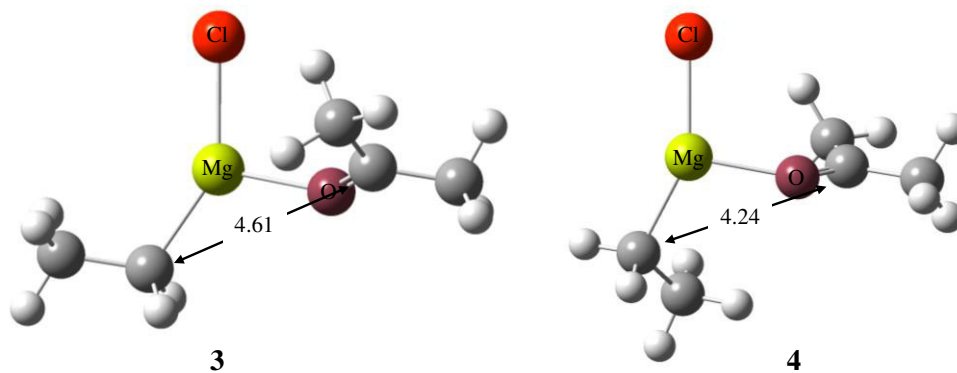
### 3.1 Reacción de Grignard entre $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$

En primera instancia se construyó un perfil energético (**Esquema 19**) a partir de los cálculos computacionales correspondientes a la reacción de Grignard (**Esquema 18I**). Para este caso se tomó en cuenta una relación 1:1 entre el reactivo de Grignard y la dimetilcetona. Además, se empleó un equivalente de agua para la protonación y no se modeló explícitamente la acción del disolvente (THF). Tampoco se consideró el equilibrio Schlenk para el  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ .

El mecanismo para la reacción 1:1 entre el reactivo de Grignard y la dimetilcetona (**Esquema 19**) comienza con el aducto **3** a partir de **1** y **2**, este aducto pasa a **4** modificando ligeramente su geometría (**Figura 10**). El primer estado de transición es **TS<sub>4,5</sub>**, presenta 4 centros y corresponde a un paso de adición con una barrera energética de 19.3 kcal/mol. El paso de protonación (*quenching*) inicia con la interacción del oxígeno del grupo alcoxi, **5**, con uno de los protones del agua (1.81 Å) que, a través de **TS<sub>6,7</sub>**, deriva en la formación del aducto **7**. La barrera energética encontrada para este paso es de 4.8 kcal/mol y se caracteriza por ser un paso exotérmico y exergónico. La separación del aducto **7** es endergónica en 7.1 kcal/mol.



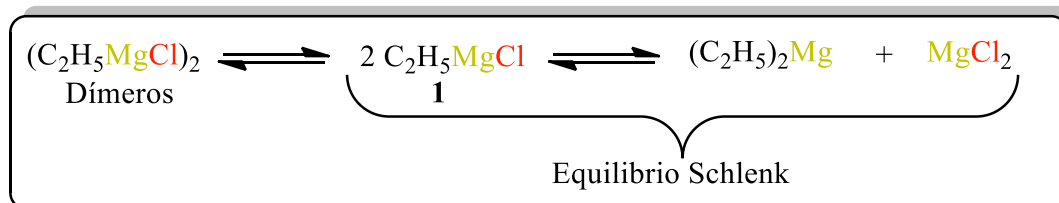
**Esquema 19.** Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard entre  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Cálculos a nivel (SMD:THF)  $\omega\text{B97X-D/def2-tzvpp//}\omega\text{B97X-D/6-31G}^*$ .



**Figura 10.** Comparativa geométrica entre **3** y **4**, optimizadas a nivel de teoría  $\omega\text{B97XD/6-31G}^*$ , para exhibir el acercamiento del carbono carbonílico hacia el carbono etílico. Las distancias interatómicas se escriben en angstroms (Å).

Debido a que el perfil energético de la reacción 1:1 no contempla el equilibrio Schlenk del  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  (**Esquema 20**), mismo que es importante para conocer las especies involucradas en el medio de reacción,<sup>[1]</sup> es necesario modelar y calcular los datos termodinámicos de este equilibrio para poder aplicarlo a nuestros análisis de la reacción de Grignard. Sin embargo, la evidencia experimental, así como teórica, sugiere que los reactivos de Grignard se

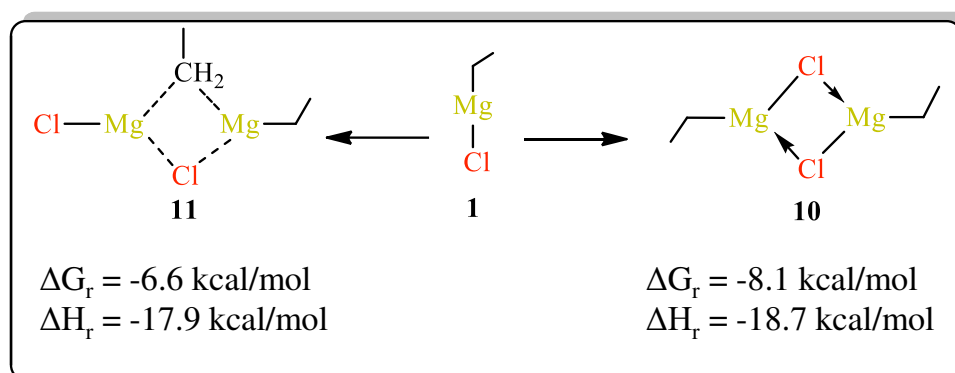
desplazan fuertemente hacia la formación de dímeros,<sup>[1-3]</sup> por tanto, se decidió indagar la formación de estas especies.



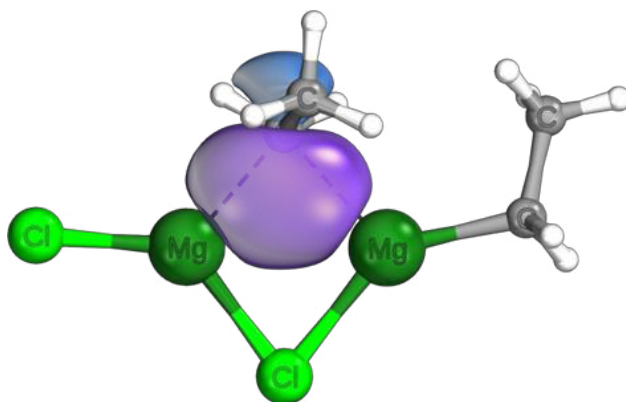
**Esquema 20.** Estructuras plausibles a partir del  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ . Además del equilibrio Schlenk, se sugiere la posibilidad de formación de dímeros  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl})_2$ .

Los cálculos para la formación de los dímeros  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl})_2$  mostraron la posibilidad de dos estructuras, **10** y **11** (**Esquema 21**). Cascella *et al.* reportó dímeros análogos a **10** y **11**, con la diferencia del sustituyente alifático ( $\text{CH}_3\text{MgCl}$ ) y la solvatación explícita con THF, sus resultados colocaban al análogo de **10** como la especie más estable.<sup>[3]</sup> Por otro lado, nuestros datos termodinámicos muestran que la formación de ambos dímeros es exergónica, exotérmica y sin barrera energética, pero los valores muestran menores energías para **10** que **11**. Así, los cálculos para la reacción de Grignard procedieron a partir de **10**.

Es innegable que el dímero **11** llama la atención porque sugiere un carbono “pentavalente”. Para esclarecer esta interacción se realizó un análisis IBO (*Intrinsic Bond-Orbital*), donde se determinó que corresponde a una estructura no clásica formada a través de un enlace tipo 3-centros 2-electrones, 3c-2e (**Figura 11**), la cual ya se encuentra reportada.<sup>[4,5]</sup>

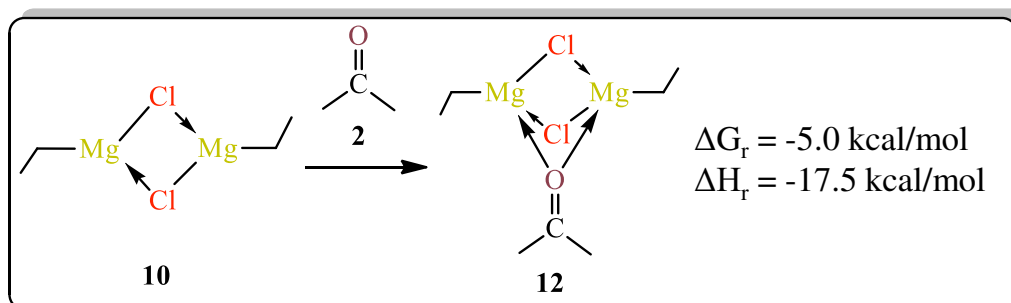


**Esquema 21.** Datos termodinámicos para la obtención de los dímeros **10** y **11**.



**Figura 11.** Análisis IBO del dímero **11** para esclarecer el tipo de enlace en el  $\mu$ -C.

Los cálculos computacionales muestran que cuando en el medio de reacción la dimetilcetona, **2** (**Esquema 22**), se aproxima al dímero **10** se forma **12**, una molécula que incluye dos enlaces de coordinación desde el oxígeno carbonílico hacia los dos centros metálicos de Mg en **10**.

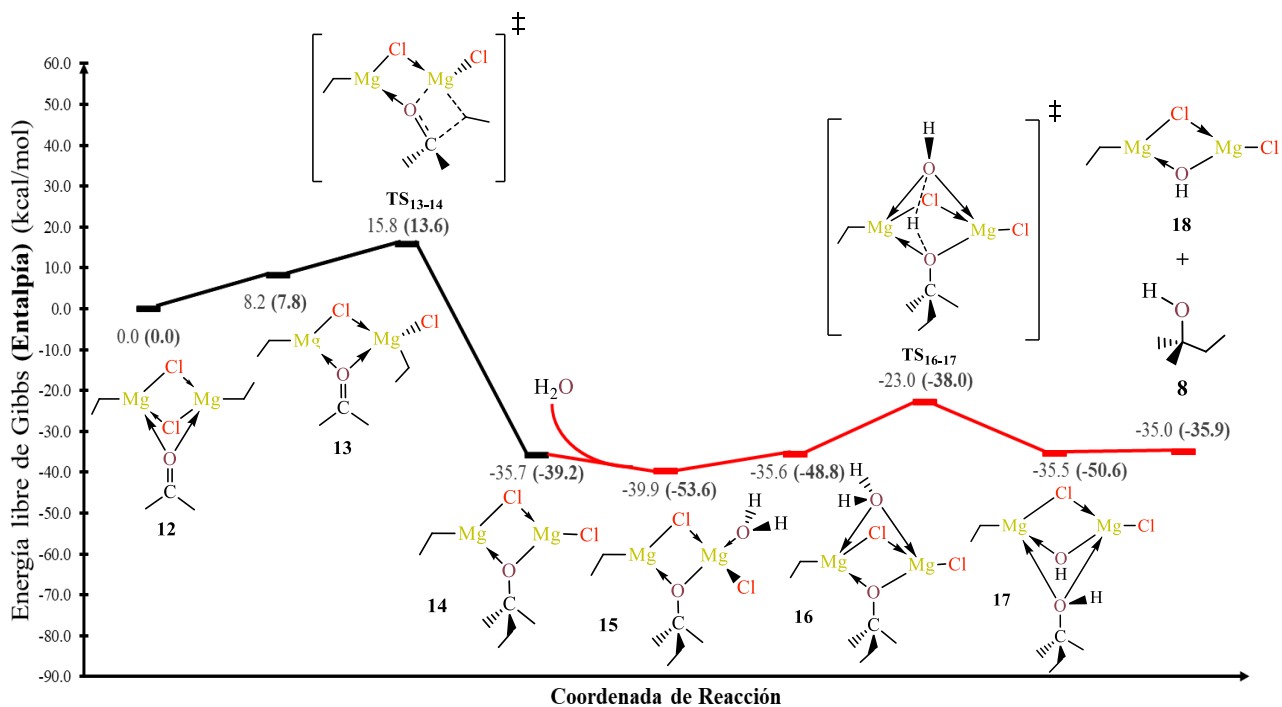


**Esquema 22.** Etapa sin barrera de energía para la reacción de Grignard desde **10**. La formación de **12** es exotérmica y exergónica.

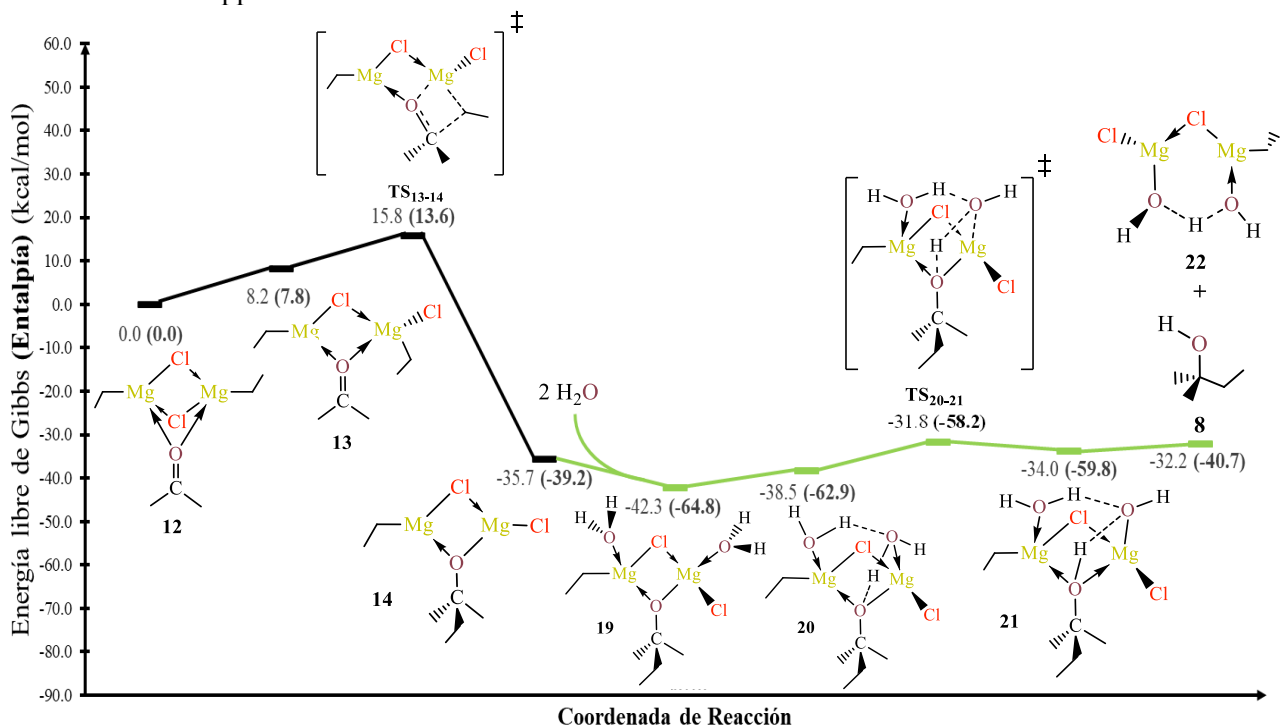
La especie química **12** es el inicio de dos mecanismos de reacción posibles (**Esquema 23-24**). Ambos mecanismos tienen en común la formación de un dímero lineal **13** (8.2 kcal/mol) que ya ha sido reportado.<sup>[1]</sup> La reacción prosigue mediante un estado de transición que se observa para ambos mecanismos: **TS<sub>13-14</sub>**, la barrera energética para este paso es de 15.8 kcal/mol. Para la protonación se optó por emplear 1 y 2 equivalentes de agua (**Esquema 23**, línea roja, y **Esquema 24**, línea verde, respectivamente). En el primer caso se observó una barrera energética de protonación de 16.9 kcal/mol, mientras que en el segundo disminuyó hasta 10.5 kcal/mol. El efecto de duplicar los equivalentes de agua no sólo redujo la barrera energética, también estabilizó a los intermediarios **15** y **16** (**Esquema 23**) como se comprueba respecto a sus estructuras análogas **19** y **20** (**Esquema 24**). El fenómeno de estabilización se debe al cambio en la hibridación de los centros metálicos de magnesio desde  $sp^2$  hasta  $sp^3$ .<sup>[6]</sup> Un hecho más acerca de estos dos mecanismos es que, posterior al paso de



adición, se observan energías relativas muy similares para cada intermediario, lo cual indica un equilibrio químico entre dichas estructuras.

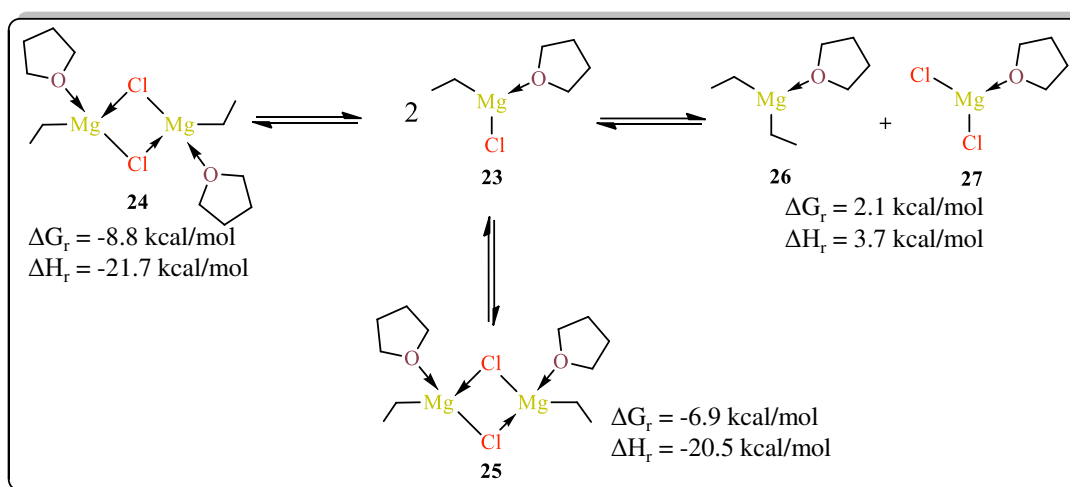


**Esquema 23.** Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de **12**. Cálculos a nivel (SMD:THF)  $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G\*.



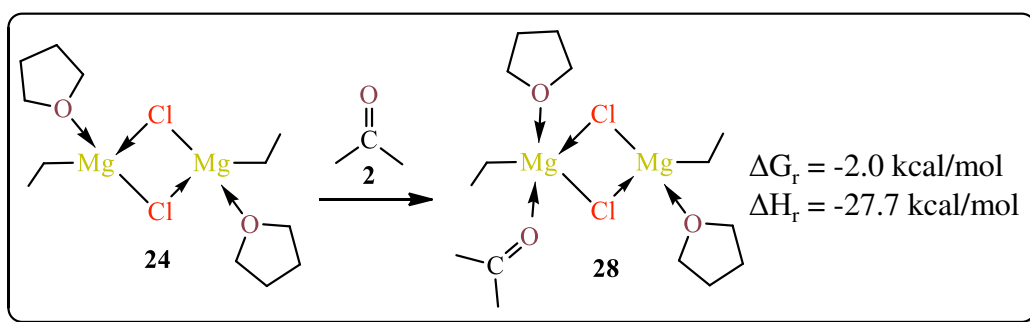
**Esquema 24.** Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de **12**. Cálculos a nivel (SMD:THF)  $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G\*.

Hasta ahora los cálculos realizados solamente han incluido los efectos del disolvente THF mediante la corrección a las energías. Para conocer el efecto del aducto  $\text{THF} \rightarrow [\text{Mg}]$  modelamos las moléculas de THF coordinadas a los centros metálicos de magnesio. En este sentido, se calcularon las estructuras plausibles para el  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  (**Esquema 25**) considerando la solvatación 1:1, es decir, una molécula de THF por cada centro metálico. Los resultados mostraron dos dímeros en conformación *anti* y *sin*, **24** y **25**, respectivamente. Con base en los valores termodinámicos obtenidos y la literatura,<sup>[1,3]</sup> decidimos estudiar el mecanismo de reacción a partir de ambos dímeros. Las especies **26** y **27** ya han sido descritas por la literatura y surgen del intercambio  $\text{Cl}/\text{C}_2\text{H}_5$  entre ambos RGs.<sup>[1,3]</sup>



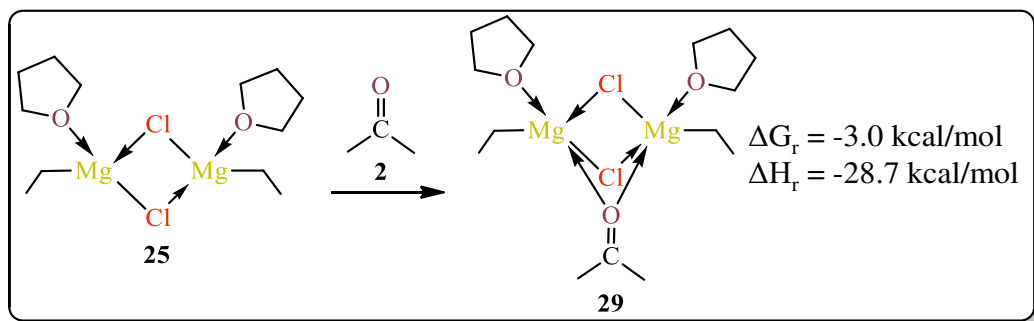
**Esquema 25.** Datos termodinámicos para las estructuras plausibles solvatadas 1:1 considerando el equilibrio Schlenk y la formación de dímeros.

Cuando la cetona **2** se aproxima al dímero **24** se forma la especie química **28** (**Esquema 26**). Acerca de **28** podemos argumentar que su obtención no presenta barrera energética y que en su geometría tiene sólo un enlace de coordinación entre el oxígeno carbonílico y un Mg.



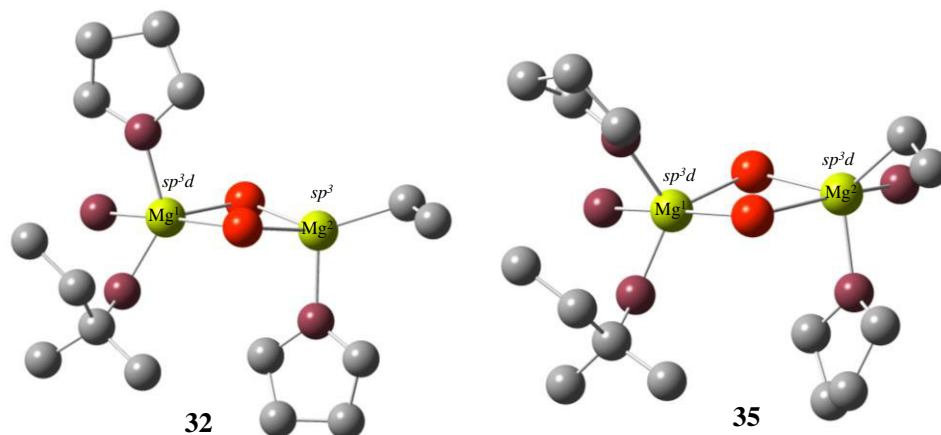
**Esquema 26.** Reacción para la formación de **28** a partir del dímero **24**.

La aproximación de **2** al dímero **25** es, como en el caso de **24**, sin barrera energética para la formación de **29** (**Esquema 27**). El compuesto **29** presenta una geometría muy similar a **12**: el oxígeno carbonílico forma un enlace de coordinación con cada magnesio. La diferencia estructural entre **28** y **29** se puede atribuir al impedimento por parte de las moléculas de THF.

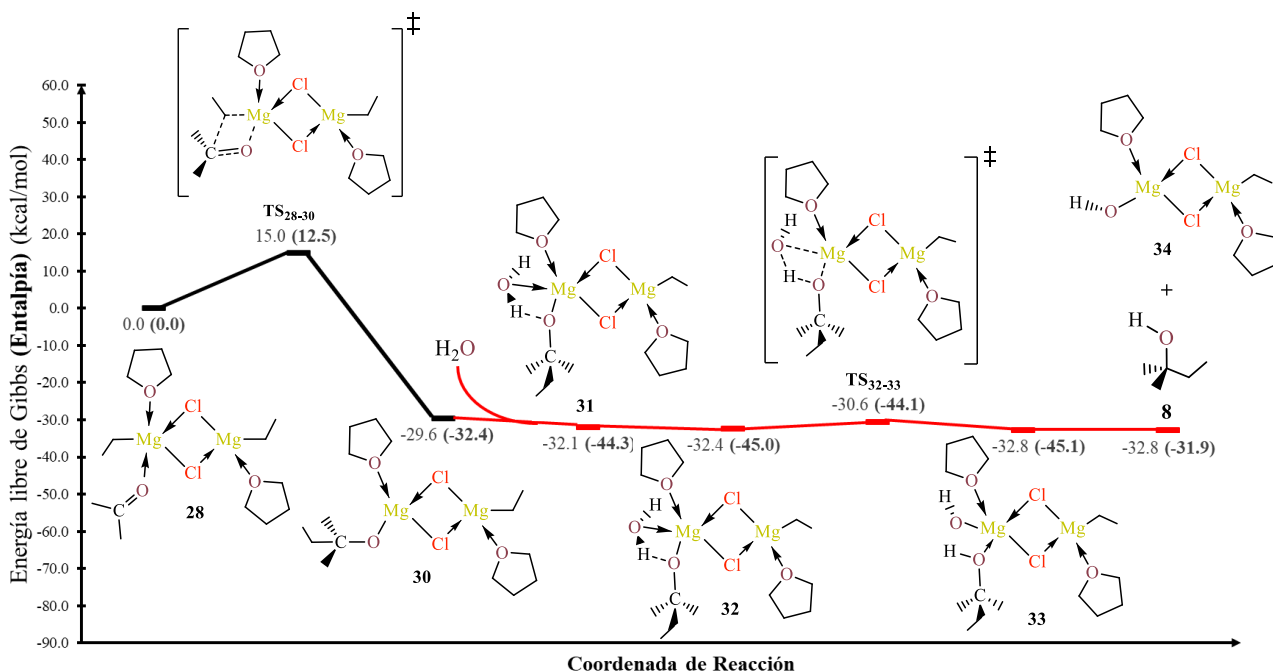


**Esquema 27.** Reacción para la formación de **29** a partir del dímero **25**.

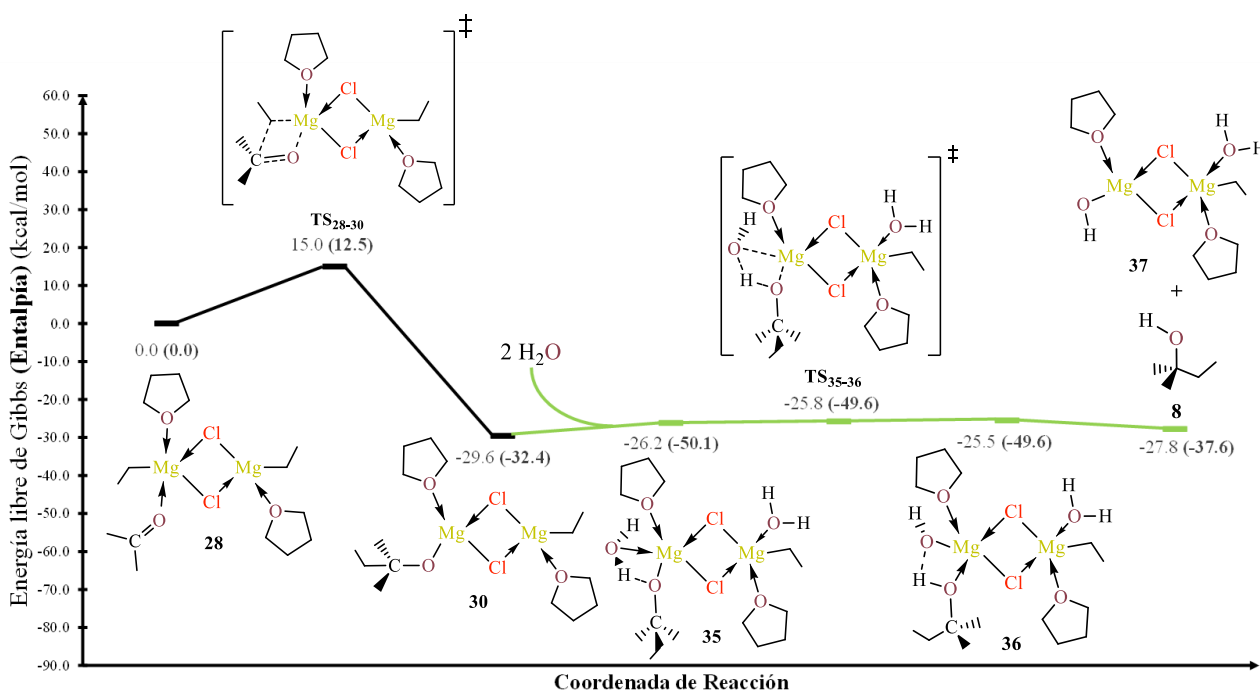
Para el compuesto **28** se plantearon dos propuestas mecanicistas (**Esquema 28-29**). Ambos mecanismos calculados tienen un paso de adición inicial con una barrera energética de 15.0 kcal/mol con un estado de transición asociado de 4 centros, **TS<sub>28-30</sub>**. El paso de protonación se incluye en nuestras propuestas mecanicistas a partir del intermediario **30**, dicha etapa se calculó con 1 y 2 equivalentes de agua (**Esquema 28**, línea roja y **Esquema 29**, línea verde, respectivamente). Dentro de los mecanismos propuestos se encontraron intermediarios con energías relativas muy cercanas lo cual indica posibles etapas de reacción en equilibrio. Por su parte, los resultados del paso de protonación exhibieron barreras energéticas de 1.8 y 3.8 kcal/mol para 1 y 2 equiv. de protonante, respectivamente. Al emplear 2 equiv. de agua se encontró una desestabilización sobre el intermediario **35** (**Esquema 29**), respecto de su análogo **32** (**Esquema 28**), debido a un cambio de hibridación en el  $Mg^{2+}$  (**Figura 12**).



**Figura 12.** Comparativa geométrica entre **32** y **35**, optimizadas a nivel de teoría  $\omega$ B97XD/6-31g\*, para exhibir la hibridación sobre  $Mg^{2+}$ . Los hidrógenos se omiten para mejor visualización.

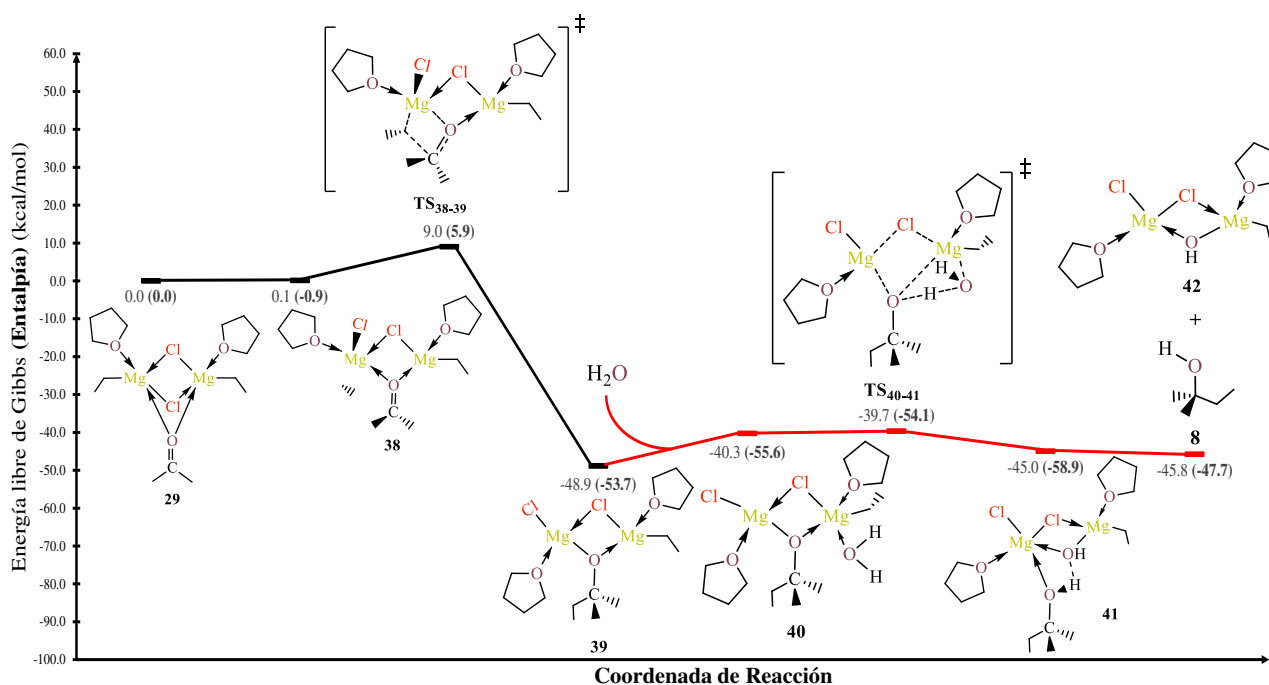


**Esquema 28.** Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de **28**. Cálculos a nivel (SMD:THF)  $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97XD/6-31G\*.

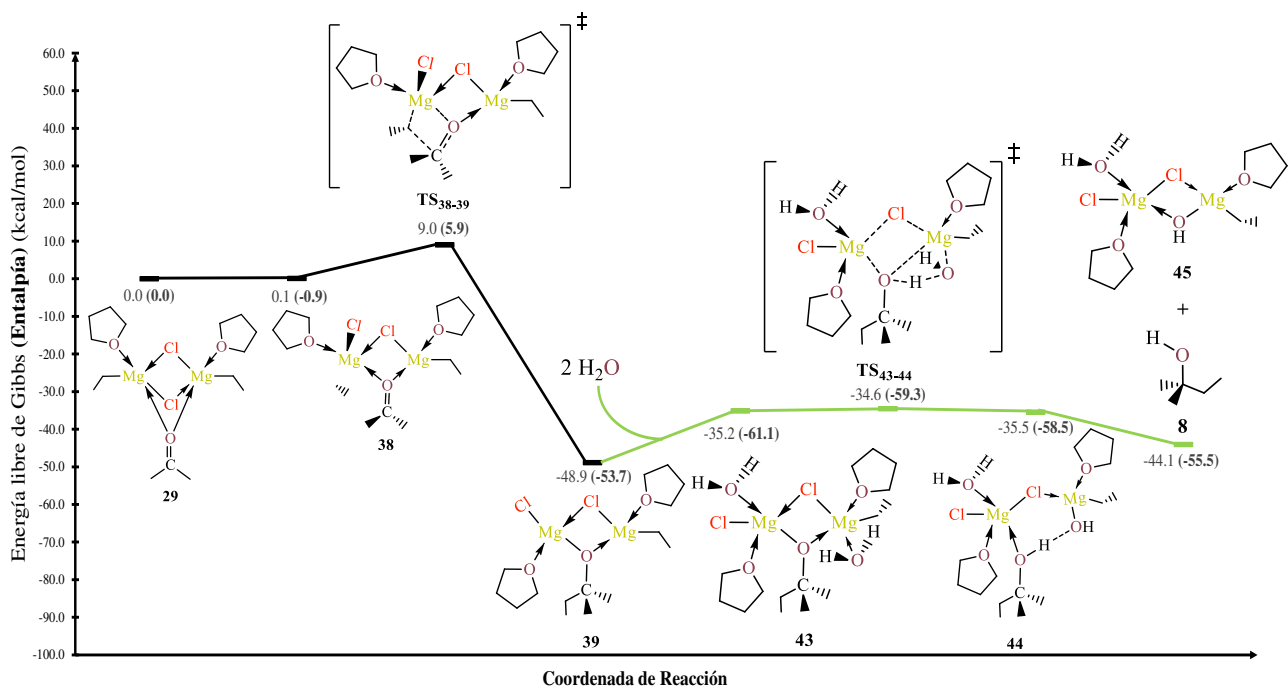


**Esquema 29.** Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de **28**. Cálculos a nivel (SMD:THF)  $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97XD/6-31G\*.

La estructura **29** se tomó como punto de partida para dos propuestas mecanicistas (**Esquema 30-31**). En ambos casos, existe un cambio de geometría desde **29** hacia el dímero **38** que no representa cambios en su energía. Luego viene el paso de adición con un estado de transición asociado, **TS<sub>38-39</sub>**, que presenta una barrera energética de 9.0 kcal/mol. El paso de protonación incluido en nuestros mecanismos se calculó con 1 y 2 equivalentes de agua (**Esquema 30**, línea roja, y **Esquema 31**, línea verde, respectivamente). La barrera energética para 1 equivalente de agua fue de 9.2 kcal/mol, mientras que con el doble de agente protonante fue de 14.3 kcal/mol. Cuando se adicionan las moléculas de agua (sin importar el número de equiv.) el intermediario **39** presenta una desestabilización, esto lo hemos atribuido a los cambios de hibridación,<sup>[6]</sup> como en los mecanismos construidos para **28**.



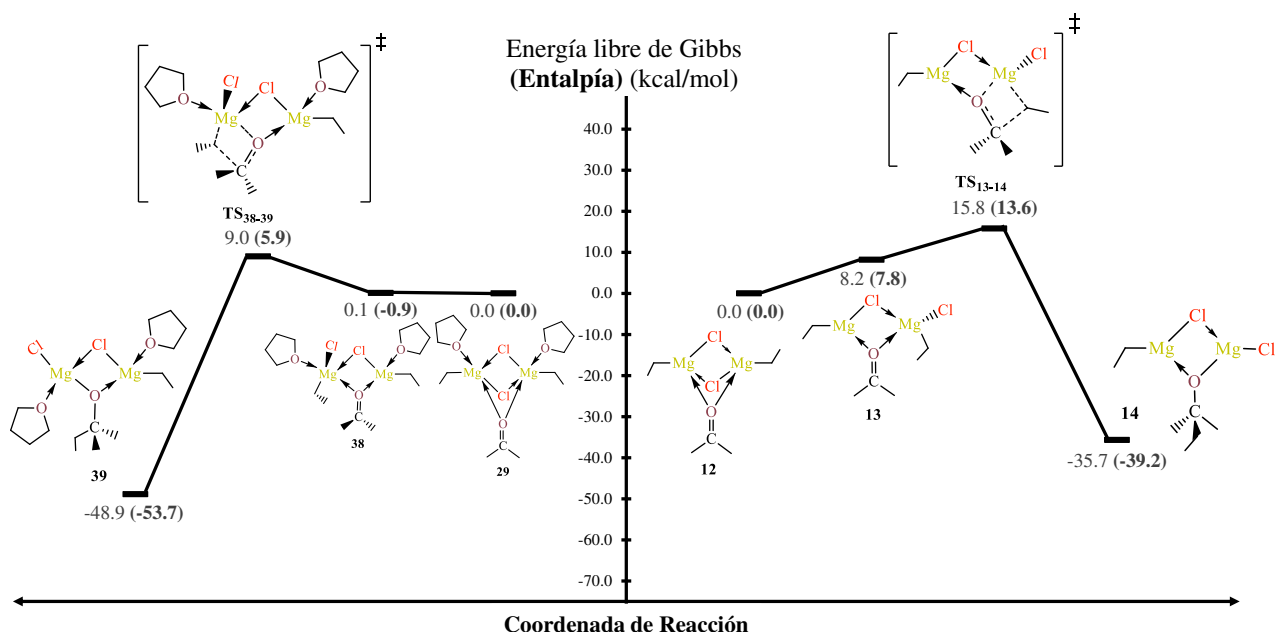
**Esquema 30.** Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de **29**. Cálculos a nivel (SMD:THF)  $\omega$ B97X-D/def2-tzvp// $\omega$ B97XD/6-31G\*.



**Esquema 31.** Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la reacción de Grignard a partir de **29**. Cálculos a nivel (SMD:THF)  $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97XD/6-31G\*.

### 3.2 Efecto del aducto de Lewis THF $\rightarrow$ [Mg]

Mediante simple inspección se pueden encontrar similitudes geométricas entre **12** y **29**, teniendo en cuenta que en ésta última se ha considerado la inclusión de THF $\rightarrow$ [Mg]. Por ello, para visualizar mejor el efecto de este aducto en nuestras especies químicas, se comparó en paralelo el paso de adición desde **12** y **29** (Esquema 32). La diferencia de energía de **12** con respecto a **38** es de 8.1 kcal/mol, lo cual es atribuible directamente al efecto THF $\rightarrow$ [Mg]. De igual forma, la barrera energética se reduce hasta en un 43 %, aproximadamente, pasando de 15.8 a 9.0 kcal/mol. Este efecto de estabilización se explica a través de la donación electrónica por parte del oxígeno del THF hacia los orbitales *p* vacíos del centro metálico.<sup>[3]</sup>

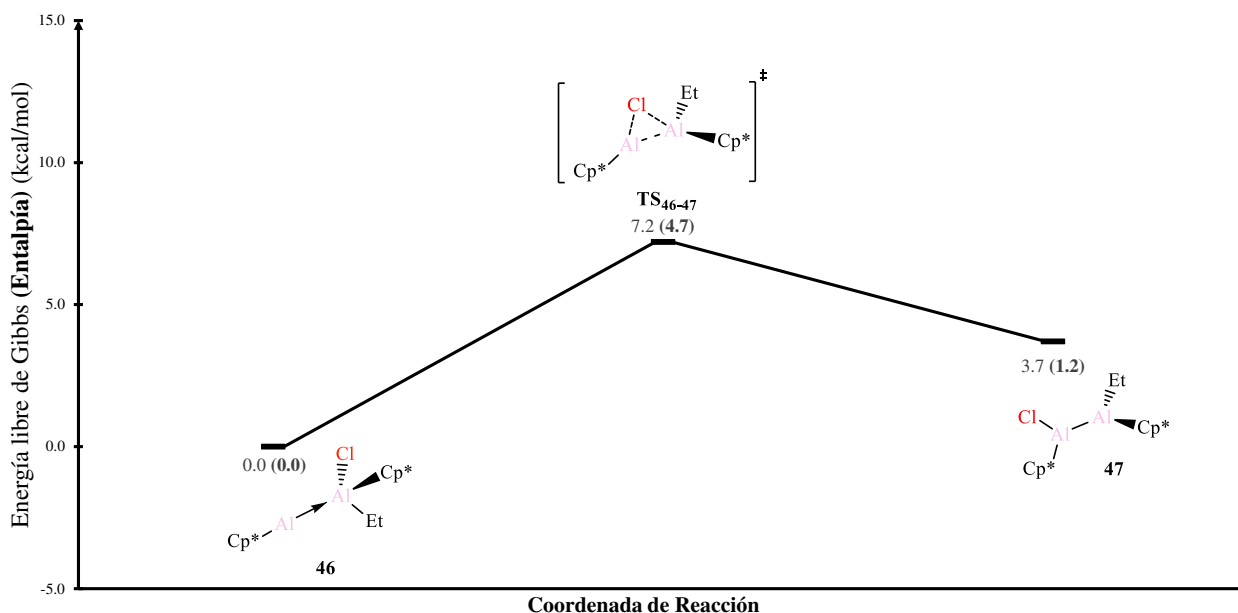


**Esquema 32.** Perfiles energéticos (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) en paralelo comparando el efecto de THF  $\rightarrow$  [Mg]. Cálculos a nivel (SMD:THF)  $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G\*.

### 3.3 Isomería de valencia para el dialano Cp\*ClAl-AlC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cp\*

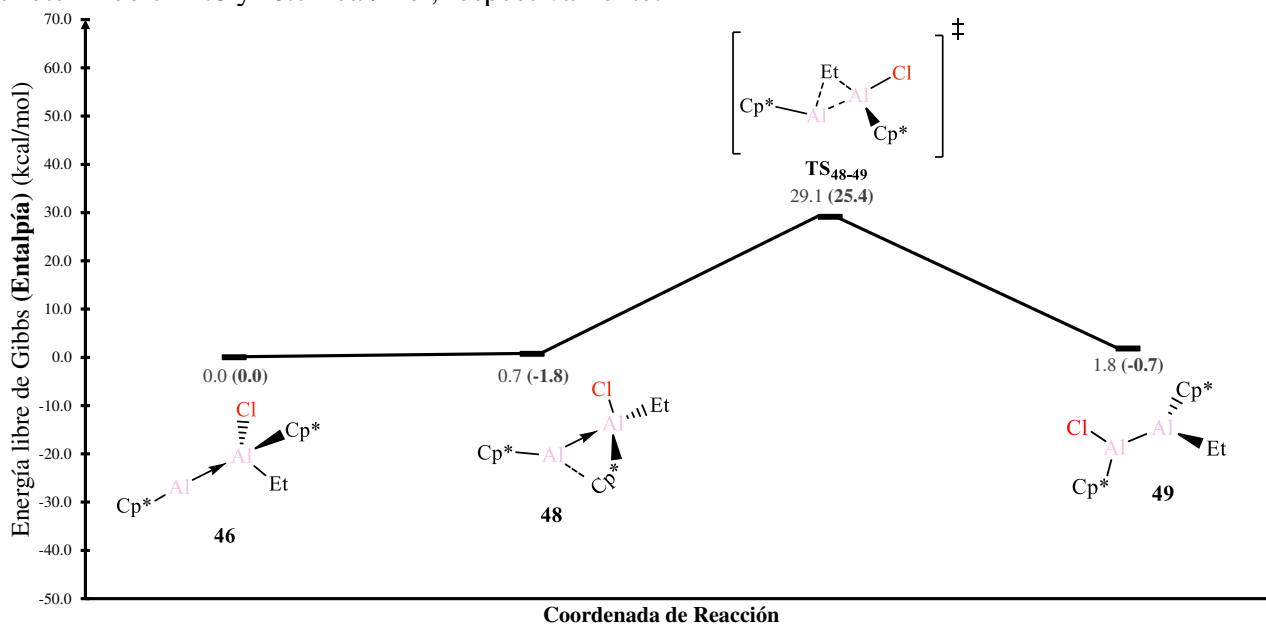
Se realizaron cálculos computacionales para obtener la energía de reacción, así como la barrera energética, para la isomería de valencia de dialanos (**Esquema 18II**). Esta conversión requiere la transferencia de un sustituyente, teniendo dos posibilidades: (1) transferencia de halógeno (Cl); o (2) transferencia de etilo (Et). Por lo anterior, se realizaron cálculos para cada una de estas vías.

La ruta de reacción a través de la transferencia de halógeno (**Esquema 33**) inicia con **46**, un alumen-alano que incluye Al(I) y Al(III). La especie **46** conduce directamente a **TS46-47**, un estado de transición de 3 centros con una barrera energética de 7.2 kcal/mol, un valor bastante cercano a lo reportado por la literatura para dialanos halogenados.<sup>[7]</sup> La formación de **47** es endergónica y endotérmica en 3.7 y 1.2 kcal/mol, respectivamente, y presenta Al(II).



**Esquema 33.** Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la isomería de valencia a partir de **46**, transferencia de Cl. Cálculos a nivel (SMD:THF)  $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G\*.

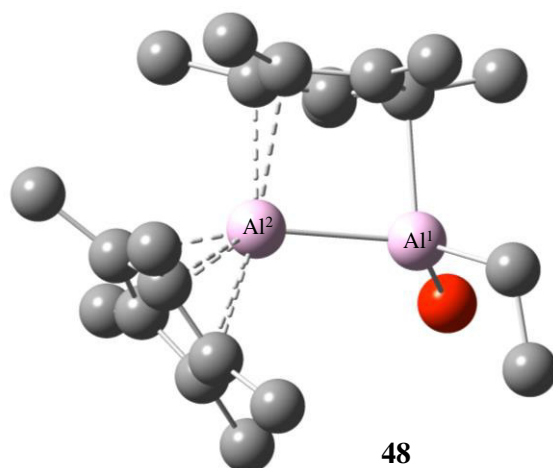
La transferencia de etilo (**Esquema 34**) comienza con la especie **46**, donde las interacciones Cp\*-Al son de tipo  $\eta^5$ .<sup>[7,8]</sup> Con un aumento de energía de 0.7 kcal/mol se forma **48** que da lugar a un estado de transición de tres centros, **TS<sub>48-49</sub>**, con una barrera energética de 29.1 kcal/mol. El dialano producto de esta ruta de reacción, **49**, es endergónico y ligeramente exotérmico en 1.8 y -0.7 kcal/mol, respectivamente.



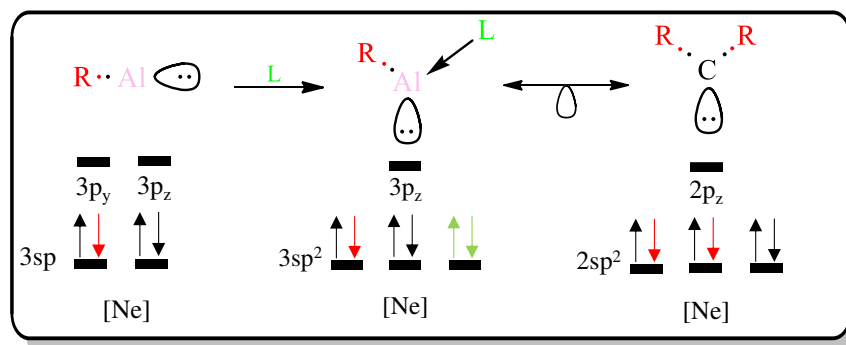
**Esquema 34.** Perfil energético (en energías libres de Gibbs, los valores de entalpía se reportan en paréntesis y negritas) para la isomería de valencia a partir de **46**, transferencia de etilo. Cálculos a nivel (SMD:THF)  $\omega$ B97X-D/def2-tzvpp// $\omega$ B97X-D/6-31G\*.



Una de las diferencias entre las vías de reacción expuestas es la formación del intermediario **48**, que se observó en la vía mecanicista de la transferencia de etilo. La formación de **48** se da mediante la donación de un par de electrones desde el sustituyente Cp\* hacia Al<sup>2</sup>, lo que ocasiona un cambio en la interacción vecina Cp\*-Al<sup>1</sup>, pasando de η<sup>5</sup> a η<sup>1</sup> (**Figura 13**). La interacción tipo hapto-1 se ha reportado en los compuestos que incluyen Cp\* con metales de transición, aluminio y otros elementos del grupo principal.<sup>[9,10]</sup> El cambio desde **46** a **48** incrementa la acidez para el orbital 3p<sub>z</sub> facilitando la adición del sustituyente etilo, esto también se puede explicar mediante una analogía con los carbenos de Fischer (**Figura 14**).

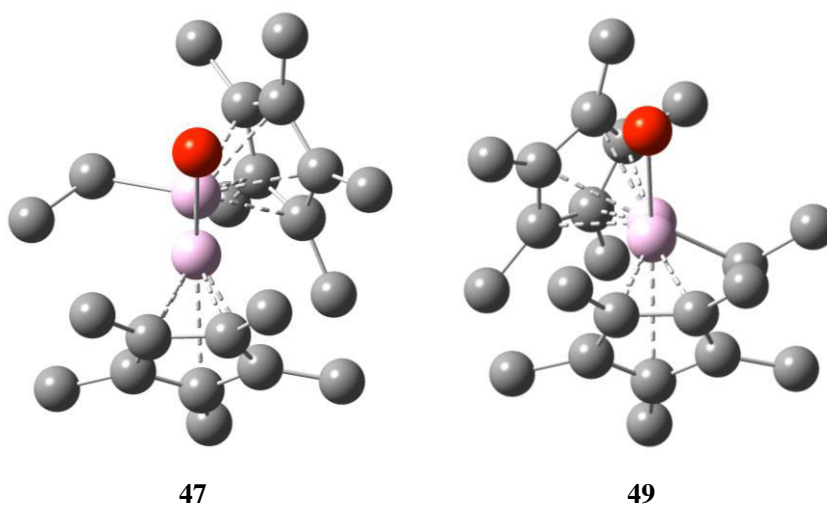


**Figura 13.** Estructura **48**, optimizada a nivel de teoría ωB97XD/6-31g\*, para exhibir la coordinación del par electrónico desde Cp\*-Al<sup>2</sup>. Se omiten los hidrógenos para mayor comodidad.



**Figura 14.** Analogía isolobal entre un fragmento de **48** y un carbeno de Fischer. L = base de Lewis.

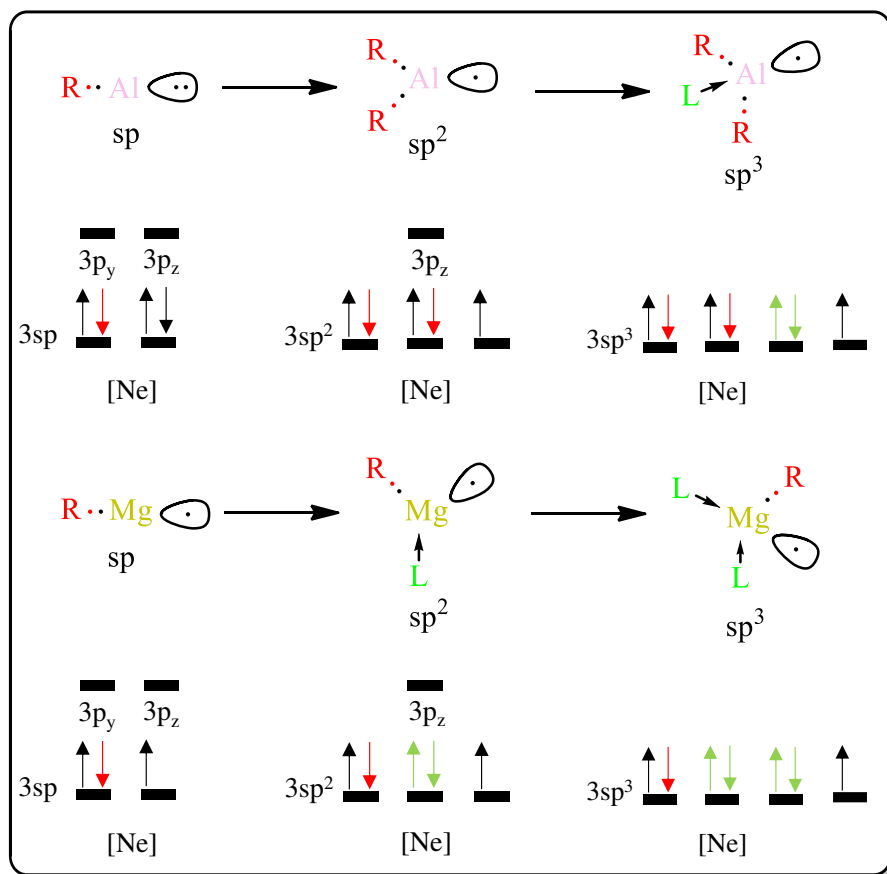
Al analizar los dialanos obtenidos en las vías propuestas para la isomería de valencia encontramos que son estructuras diferentes (**Figura 15**), de hecho, las energías de reacción en energía libre de Gibbs difieren en 1.9 kcal/mol (**47** es ligeramente más inestable que **49**). Obtener diferentes productos a partir de un mismo alumen-alano (**46**) se debe, principalmente, a que son rutas mecanicistas diferentes. Aún más, **47** y **49** constituyen mínimos de energía en la superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés), algo esperado debido a la geometría perpendicular que exhiben.<sup>[11]</sup> En la literatura se recoge que lo anterior sucede incluso en dialanos más sencillos ( $\text{Al}_2\text{H}_4$ ), inmersos en sistemas de electrones  $\pi$  que presentan rotación en su enlace Al-Al.<sup>[12,13]</sup> La búsqueda de una estructura de alta energía que una ambos mínimos, **47** y **49**, se escribe como perspectiva de este trabajo.



**Figura 15.** Geometrías de **47** y **49**, optimizadas a nivel de teoría  $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{g}^*$ . Los hidrógenos se omiten para mejor visualización.

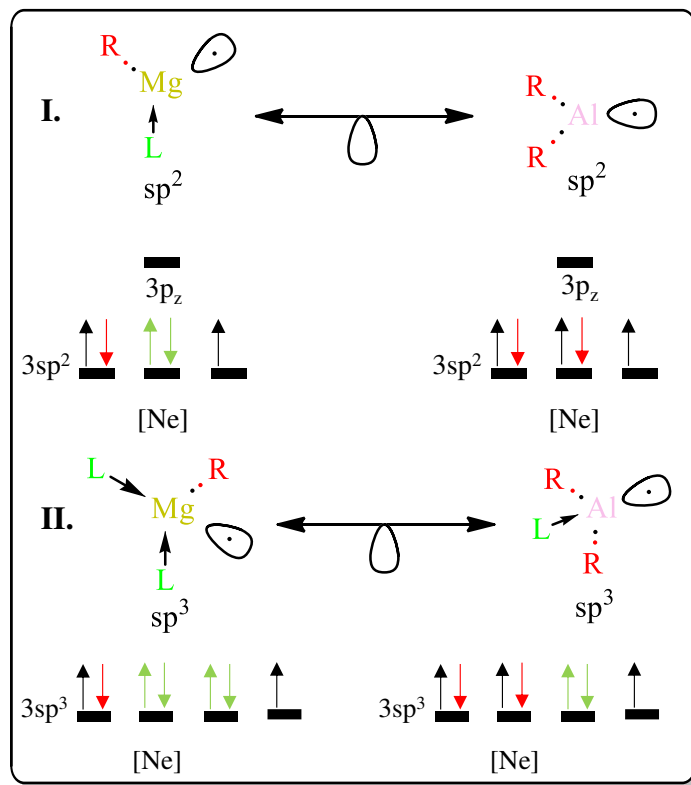
### 3.4 Fragmentos isolobales constituidos por magnesio o aluminio

Dentro de todas las reacciones estudiadas se encontraron diferentes intermediarios y productos para el magnesio y aluminio. A partir de estas especies, se rescataron algunos fragmentos que ayudan a exhibir las diferentes hibridaciones (**Figura 16**).



**Figura 16.** Fragmentos analizados de intermediarios y productos encontrados en las reacciones estudiadas.

Para establecer una analogía isolobal es necesario tener en cuenta los orbitales de cada fragmento, así como el conteo electrónico en dichos orbitales.<sup>[14,15]</sup> Una analogía isolobal entre el magnesio y aluminio, ambos en hibridación  $sp^2$  (**Figura 17I.**), tendrá lugar si el magnesio es asistido por una base (THF, dimetilcetona, etc.) y contiene un sustituyente R; mientras el aluminio necesita una arquitectura con dos sustituyentes R. Por su parte, el magnesio con hibridación  $sp^3$  es un análogo isolobal con el aluminio  $sp^3$  (**Figura 17II.**), siendo necesaria la asistencia de 2 bases de Lewis y un sustituyente R sobre el magnesio; para el aluminio se requiere la asistencia de una base de Lewis y 2 sustituyentes R. No se encontró una analogía para la hibridación  $sp$ , dado que el valor del conteo electrónico para aluminio y magnesio es desigual.



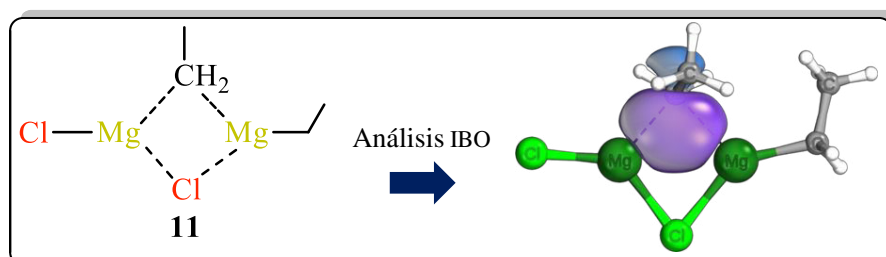
**Figura 17.** Analogía isolobal entre los fragmentos de magnesio y aluminio, con hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ , teniendo en cuenta asistencia por bases de Lewis y número de sustituyentes.

## Referencias

- [1] Mori, T., Kato, S. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 21, 6158-6165.
- [2] Henriques, A. H., Barbosa, A. G. H. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 44, 12259-12270.
- [3] Peltzer, R. M., Eisenstein, O., Nova, A., Cascella, M. *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121, 16, 4226-4237.
- [4] Liu, Y., Li, S., Yang, X., Yang, P., Wu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12, 4210-4211.
- [5] Datta, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 48, 18727-18729.
- [6] Bock, C. W. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3, 419-427.
- [7] Hofmann, A., Lamprecht, A., Jiménez-Halla, J. O. C., Tröster, T., Dewhurst, R. D., Lenczyk, C., Braunschweig, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 45, 11795-11802.
- [8] Hofmann, A., Lamprecht, A., González-Belman, O. F., Dewhurst, R. D., Jiménez-Halla, J. O. C., Kachel, S., Braunschweig, H. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1639-1642.
- [9] Casey, C. P., O'Connor, J. M., Haller, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5, 1241-1246.
- [10] Jutzi, P. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 6, 983-996.
- [11] Lammertsma, K., Guener, O. F., Drewes, M. R., Reed, A. E., Schleyer, P. R. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2, 313-317.
- [12] Lazarev, V. V., Kuznetsov, V. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2019**, 89, 9, 1792-1799.
- [13] Kuznetsov, V. *Molecules* **2020**, 25, 10, 2437-2473.
- [14] Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 10, 711-724.
- [15] Pan, B., Xu, Z., Bezpalko, M. W., Foxman, B. M., Thomas, C. M. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7, 4170-4179.

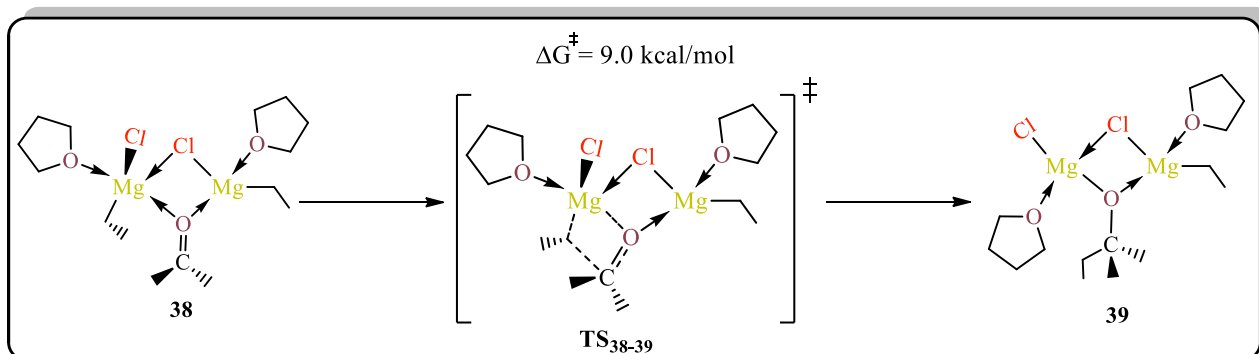
## CONCLUSIONES

- I. En las especies diméricas plausibles para el reactivo de Grignard  $C_2H_5MgCl$  se encontró **11** (**Figura 18**), un dímero que sugiere un carbono “pentavalente”. Sin embargo, mediante un análisis *Intrinsic Bond-Orbital* (IBO), se esclareció el tipo de enlace Mg-C-Mg encontrándose un enlace 3-centros 2-electrones.



**Figura 18.** El carbono participa en Mg-C-Mg mediante un enlace 3-centros 2-electrones.

- II. El dímero lineal **38** (**Esquema 35**) destacó por conducir al estado de transición **TS<sub>38-39</sub>**, asociado a la barrera energética más baja encontrada para un paso de adición en este trabajo (9.0 kcal/mol).



**Esquema 35.** Barrera energética más baja encontrada para un paso de adición en este trabajo.

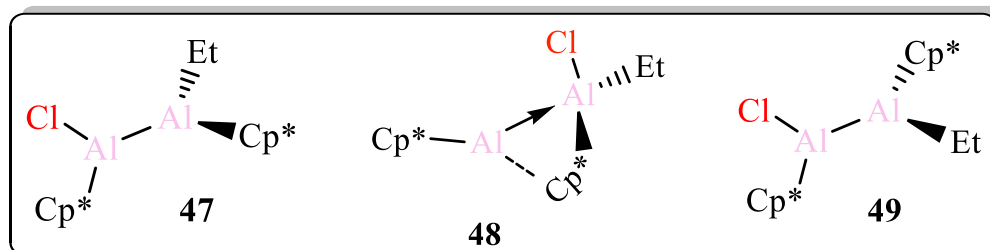
- III. Dentro de los perfiles energéticos construidos para la reacción de Grignard con cetona se pueden dar las siguientes consideraciones:

- Posterior al paso de adición inicial, los intermediarios exhiben energías relativas muy cercanas lo que sugiere estructuras en equilibrio químico.
- El efecto del aducto de Lewis  $THF \rightarrow [Mg]$ , uno por cada magnesio, se aprecia como una disminución de la barrera energética, pues se reduce hasta 9.0 kcal/mol para el paso de adición (**Esquema 35**). La estabilización del centro metálico es un aspecto fundamental pues cuando se prescindió de este aducto la barrera energética se incrementó hasta 15.8 kcal/mol.

- Los intermediarios con hibridación  $sp^3$  para el magnesio muestran energías relativas favorables (más bajas) respecto a otras con hibridación  $sp^2$  y  $sp^3d$ . Con base en esto, se establece una preferencia del átomo de magnesio hacia la hibridación  $sp^3$ .

IV. La isomería de valencia desde el alumeno-alano hacia el dialano correspondiente puede darse, para este trabajo, mediante dos vías. De los mecanismos de reacción estudiados se encontró:

- La transferencia de cloro conduce al dialano **47** (Figura 19) mediante una reacción ligeramente endergónica (3.2 kcal/mol). Por su lado, la literatura muestra una energía de reacción ligeramente más favorable para dialanos bromados (-2.7 kcal/mol). Así, el halógeno demostró ser un factor importante para tener en cuenta, pues para dialanos clorados se favorece ligeramente la forma alumeno-alano, mientras que los bromados facilitan la especie dialano.
- Nuestros cálculos señalan que la vía de reacción por transferencia de etilo presenta un intermediario, **48** (Figura 19), con cambio de hapticidad desde  $\eta^5$  a  $\eta^1$ , el cual guarda una analogía isolobal con los carbenos de Fischer.
- La transferencia de etilo es una vía de reacción que difiere, sustancialmente, a la transferencia de cloro en la barrera energética (29.1 kcal/mol y 7.2 kcal/mol, respectivamente). Aún más, el mecanismo de reacción para transferencia de etilo resultó en el dialano **49** (Figura 19), el cual es 1.9 kcal/mol menos estable que **47**. Ambas estructuras se pueden considerar cófómeros una de la otra, pues la diferencia geométrica se basa en la rotación a lo largo del enlace Al-Al.



**Figura 19.** Estructuras relevantes extraídas de los mecanismos para isomería de valencia construidos en este trabajo

V. La química del magnesio y aluminio guarda similitudes. Se encontró que la analogía isolobal para ambos elementos tiene lugar bajo las hibridaciones  $sp^2$  y  $sp^3$  donde la

presencia de bases de Lewis formando aductos es fundamental. El aducto de Lewis  $\text{THF} \rightarrow [\text{Mg}]$  tiene un impacto positivo dando cabida a la analogía isolobal con el Al.

### Perspectivas

- I. Llevar a cabo cálculos computacionales que permitan corroborar la viabilidad energética de una reacción de Grignard con compuestos carbonílicos, pero teniendo en cuenta la analogía isolobal con aluminio aquí propuesta.
- II. Extrapolar la analogía isolobal aquí reportada a otros reactivos derivados de magnesio y aluminio teniendo en cuenta las consideraciones descritas. Esto podría llevarse a cabo de forma teórica y, en caso de ser viable, experimentalmente.
- III. Explorar los mecanismos de reacción de Grignard considerando otros ácidos de Brönsted además del  $\text{H}_2\text{O}$ , tales como sales de amonio.
- IV. Construir perfiles energéticos a partir de datos termodinámicos considerando el aducto de Lewis  $\text{THF} \rightarrow [\text{Mg}] \leftarrow \text{THF}$ , es decir, 2 moléculas de disolvente por centro metálico de Mg, para conocer cómo cambia el requerimiento energético.
- V. Modelar y calcular computacionalmente la estructura de alta energía que conecta los dialanos **47** y **49** para esclarecer el requerimiento energético de la rotación sobre el enlace Al-Al de estas especies.



# APÉNDICE

## Coordenadas cartesianas (formato x-y-z)

<b>1</b>				1	-4.186172000	-0.085972000	-0.243546000
SCF = -739.502311855				12	-0.897308000	0.006901000	-0.300678000
6	1.934995000	-0.499081000	0.000000000	17	-0.371219000	2.221013000	-0.250554000
6	2.028044000	-2.035463000	0.000000000	6	2.096722000	-0.595305000	0.080447000
1	2.473188000	-0.102371000	0.872270000	8	1.013750000	-0.799223000	-0.465231000
1	2.473188000	-0.102371000	-0.872270000	6	3.357499000	-1.126850000	-0.527103000
1	3.069800000	-2.383825000	0.000000000	1	3.153298000	-1.624959000	-1.475115000
1	1.546215000	-2.475385000	0.881329000	1	4.066054000	-0.303888000	-0.675519000
1	1.546215000	-2.475385000	-0.881329000	1	3.828966000	-1.827680000	0.172015000
12	0.000000000	0.292179000	0.000000000	6	2.182570000	0.199898000	1.349277000
17	-2.052167000	1.131792000	0.000000000	1	1.446573000	-0.169778000	2.070379000
<b>2</b>				1	3.179129000	0.176117000	1.793815000
SCF = -193.092205247				1	1.903793000	1.235638000	1.113277000
6	0.000000000	0.000000000	0.186848000	<b>4</b>			
8	0.000000000	0.000000000	1.397966000	SCF = -932.635540593			
6	0.000000000	1.287328000	-0.614525000	6	2.231208000	-1.527938000	-0.312716000
1	-0.140281000	2.139692000	0.052143000	6	1.451803000	-2.581200000	0.499086000
1	0.956556000	1.393653000	-1.140209000	1	3.217101000	-1.379057000	0.148417000
1	-0.786415000	1.273721000	-1.377191000	1	2.439945000	-1.940031000	-1.310975000
6	0.000000000	-1.287328000	-0.614525000	1	1.961651000	-3.554446000	0.551951000
1	-0.956556000	-1.393653000	-1.140209000	1	1.294977000	-2.258758000	1.538645000
1	0.786415000	-1.273721000	-1.377191000	1	0.457878000	-2.772694000	0.070059000
1	0.140281000	-2.139692000	0.052143000	12	1.148371000	0.266889000	-0.444816000
<b>3</b>				17	0.954244000	2.445992000	0.145484000
SCF = -932.635052755				6	-1.803256000	-0.254042000	-0.076073000
6	-2.438122000	-1.404695000	-0.094376000	8	-0.848193000	-0.203447000	-0.848352000
6	-3.780287000	-0.856944000	0.422996000	6	-1.598130000	-0.065414000	1.400050000
1	-2.098637000	-2.209283000	0.577201000	1	-2.526262000	-0.140701000	1.969302000
1	-2.607509000	-1.906814000	-1.059537000	1	-0.890564000	-0.822733000	1.759182000
1	-4.552130000	-1.635093000	0.517888000	1	-1.141057000	0.919405000	1.562332000
1	-3.675233000	-0.391151000	1.411087000	6	-3.185019000	-0.496401000	-0.597058000

1 -3.609216000 -1.384792000 -0.115199000  
1 -3.826059000 0.349630000 -0.322216000  
1 -3.175072000 -0.622809000 -1.679849000

**TS4-5**

SCF = -932.609425579

6 -0.430322000 1.279875000 0.807373000  
6 -0.004734000 2.445966000 -0.102647000  
1 0.190854000 1.287140000 1.725638000  
1 -1.439287000 1.459119000 1.179978000  
1 -0.128369000 3.423625000 0.382007000  
1 1.051969000 2.388292000 -0.403294000  
1 -0.598200000 2.472212000 -1.025447000  
12 0.817399000 -0.311181000 0.015719000  
17 3.033238000 -0.440075000 -0.041131000  
6 -1.577949000 -0.620422000 -0.143317000  
8 -0.664254000 -1.403498000 -0.580926000  
6 -2.352353000 0.199249000 -1.142788000  
1 -3.110622000 -0.464053000 -1.580084000  
1 -2.860614000 1.048507000 -0.682833000  
1 -1.702753000 0.543490000 -1.949886000  
6 -2.300445000 -1.017541000 1.122004000  
1 -2.926694000 -0.217159000 1.519098000  
1 -2.944390000 -1.868223000 0.862436000  
1 -1.596869000 -1.352281000 1.886648000

**5**

SCF = -932.668088863

6 1.820363000 1.091612000 -0.583846000  
6 0.888796000 2.159233000 -0.014743000  
1 1.665144000 1.023305000 -1.668413000  
1 2.859073000 1.412926000 -0.434507000  
1 1.067698000 3.126646000 -0.493967000  
1 -0.172176000 1.926370000 -0.195610000  
1 1.020399000 2.294798000 1.063391000  
12 -1.396738000 -0.403696000 -0.085163000  
17 -3.568098000 -0.046241000 0.021001000

6 1.650205000 -0.329736000 0.002145000  
8 0.342614000 -0.778276000 -0.190171000  
6 1.973503000 -0.349928000 1.503153000  
1 1.880215000 -1.371769000 1.885016000  
1 2.991029000 0.003806000 1.705336000  
1 1.274350000 0.281029000 2.064074000  
6 2.600240000 -1.281781000 -0.735541000  
1 3.647944000 -0.984895000 -0.611019000  
1 2.479070000 -2.299054000 -0.349643000  
1 2.366227000 -1.292902000 -1.805359000

**H<sub>2</sub>O**

SCF = -76.3870631571

8 0.000000000 0.000000000 0.118353000  
1 0.000000000 0.759823000 -0.473413000  
1 0.000000000 -0.759823000 -0.473413000

**6**

SCF = -1009.10330039

6 2.112280000 -0.199573000 1.120923000  
6 1.014511000 -0.660502000 2.078248000  
1 2.437272000 0.805673000 1.420218000  
1 2.986828000 -0.854254000 1.225739000  
1 1.403400000 -0.766778000 3.095769000  
1 0.202109000 0.076897000 2.135685000  
1 0.588317000 -1.629096000 1.792651000  
12 -1.285212000 0.300319000 -0.158751000  
17 -3.201940000 -0.818787000 -0.209838000  
6 1.702626000 -0.147544000 -0.370687000  
8 0.519287000 0.587101000 -0.511136000  
6 1.496744000 -1.562631000 -0.931398000  
1 1.215769000 -1.500654000 -1.988146000  
1 2.404890000 -2.170785000 -0.851173000  
1 0.692444000 -2.089297000 -0.401764000  
6 2.811660000 0.553758000 -1.163920000  
1 3.772918000 0.037470000 -1.059997000  
1 2.549837000 0.590388000 -2.226566000

1 2.932966000 1.582385000 -0.806533000  
 8 -1.089977000 2.297620000 0.352834000  
 1 -1.447539000 3.086503000 -0.069947000  
 1 -0.145086000 2.168284000 0.073757000

**TS<sub>6-7</sub>**

SCF = -1009.09681552

6 1.786543000 -0.192272000 1.254400000  
 6 0.479809000 -0.479738000 1.998403000  
 1 2.139265000 0.805992000 1.542709000  
 1 2.557062000 -0.900416000 1.581561000  
 1 0.666815000 -0.668352000 3.059455000  
 1 -0.192405000 0.390380000 1.979685000  
 1 -0.044598000 -1.362425000 1.611619000  
 12 -1.302787000 0.473455000 -0.215423000  
 17 -3.170703000 -0.721510000 -0.231534000  
 6 1.696514000 -0.259220000 -0.286948000  
 8 0.580768000 0.489561000 -0.748104000  
 6 1.511179000 -1.698747000 -0.772305000  
 1 1.427018000 -1.712347000 -1.863158000  
 1 2.359541000 -2.326873000 -0.480294000  
 1 0.599221000 -2.148046000 -0.362712000  
 6 2.964242000 0.338733000 -0.899268000  
 1 3.857866000 -0.199199000 -0.564217000  
 1 2.914982000 0.287002000 -1.991216000  
 1 3.068227000 1.390069000 -0.609353000  
 8 -0.585313000 2.264749000 0.170277000  
 1 -0.734696000 3.126266000 -0.228400000  
 1 0.323737000 1.615136000 -0.297599000

**7**

SCF = -1009.10867003

6 1.841704000 0.174204000 1.219251000  
 6 0.561179000 0.345542000 2.038664000  
 1 2.372644000 1.134889000 1.190540000  
 1 2.516119000 -0.533140000 1.715814000  
 1 0.801681000 0.502059000 3.094090000

1 0.006098000 1.234752000 1.713537000  
 1 -0.092533000 -0.533879000 1.989363000  
 12 -1.401213000 0.614700000 -0.357597000  
 17 -2.708602000 -1.162154000 -0.000362000  
 6 1.641746000 -0.322796000 -0.224189000  
 8 0.574788000 0.431973000 -0.859439000  
 6 1.189473000 -1.777232000 -0.283170000  
 1 1.020421000 -2.074745000 -1.322286000  
 1 1.961461000 -2.425676000 0.141511000  
 1 0.257774000 -1.941402000 0.266745000  
 6 2.911713000 -0.113619000 -1.044195000  
 1 3.749586000 -0.654709000 -0.593179000  
 1 2.772076000 -0.475159000 -2.066938000  
 1 3.178938000 0.948568000 -1.084252000  
 8 -1.037332000 2.414454000 -0.378391000  
 1 -1.584228000 3.193735000 -0.284856000  
 1 0.726219000 1.396909000 -0.798310000

**8**

SCF = -272.904451003

6 -0.845368000 -0.671001000 -0.516412000  
 6 -2.148422000 -0.035445000 -0.036839000  
 1 -0.819369000 -1.725685000 -0.203555000  
 1 -0.809784000 -0.681493000 -1.613466000  
 1 -3.007131000 -0.658855000 -0.305725000  
 1 -2.135057000 0.086250000 1.050348000  
 1 -2.304664000 0.951159000 -0.484842000  
 6 0.433488000 0.004827000 0.016411000  
 8 0.437770000 -0.011202000 1.444710000  
 6 0.498637000 1.481349000 -0.364042000  
 1 1.442091000 1.915867000 -0.020057000  
 1 0.429699000 1.605727000 -1.449755000  
 1 -0.318062000 2.035667000 0.105903000  
 6 1.668695000 -0.734804000 -0.507317000  
 1 1.737396000 -0.672549000 -1.598812000  
 1 2.576155000 -0.302145000 -0.075139000

1 1.631000000 -1.797875000 -0.236256000  
1 0.433389000 -0.936011000 1.722874000

**9**

SCF = -736.149145558

12 0.000000000 0.545302000 0.000000000  
17 -0.050551000 -1.658634000 0.000000000  
8 0.023697000 2.327744000 0.000000000  
1 0.669797000 3.031208000 0.000000000

**10**

SCF = -1479.06495898

12 1.654659000 0.361984000 -0.003907000  
12 -1.654671000 -0.362036000 -0.003997000  
17 0.364996000 -1.681375000 -0.031622000  
17 -0.365008000 1.681329000 -0.031237000  
6 -3.702398000 -0.757295000 0.088168000  
6 -4.607799000 0.482315000 -0.021496000  
1 -3.914441000 -1.278163000 1.033635000  
1 -3.973132000 -1.477885000 -0.696776000  
1 -5.674098000 0.231081000 0.064494000  
1 -4.390418000 1.218367000 0.762217000  
1 -4.478225000 0.996213000 -0.981849000  
6 3.702369000 0.757323000 0.088307000  
6 4.607865000 -0.482192000 -0.021627000  
1 3.914395000 1.278022000 1.033871000  
1 3.973027000 1.478090000 -0.696501000  
1 5.674148000 -0.230885000 0.064349000  
1 4.390588000 -1.218398000 0.761969000  
1 4.478282000 -0.995935000 -0.982063000

**11**

SCF = -1479.05579938

12 1.525637000 0.015938000 -0.152562000  
12 -1.349342000 0.593058000 -0.031571000  
17 0.495234000 2.129110000 0.222452000  
6 -0.205758000 -1.343759000 -0.348639000  
6 -0.645810000 -2.076763000 0.944100000

1 0.571202000 -1.967254000 -0.824954000  
1 0.167864000 -2.122193000 1.677249000

1 -1.490201000 -1.581614000 1.447448000

1 -0.967674000 -3.105621000 0.749039000

6 -3.433649000 0.540289000 0.057443000

6 -4.011491000 -0.770697000 -0.506632000

1 -3.878606000 1.392903000 -0.473784000

1 -3.759005000 0.657253000 1.101653000

1 -5.102416000 -0.836453000 -0.393283000

1 -3.798567000 -0.881626000 -1.577888000

1 -3.590005000 -1.654437000 -0.009082000

17 3.653373000 -0.591890000 -0.179421000

1 -1.014203000 -1.436074000 -1.095956000

**12**

SCF = -1672.20331591

12 -1.469459000 -0.837190000 -0.347195000

12 1.473887000 -0.806287000 0.350484000

17 -0.389309000 -1.564258000 1.726800000

17 0.397622000 -1.672978000 -1.670121000

6 3.442827000 -0.172961000 0.715837000

6 4.214636000 0.307847000 -0.527151000

1 4.005494000 -1.000372000 1.173849000

1 3.459366000 0.619190000 1.481807000

1 5.246673000 0.614598000 -0.302993000

1 4.274218000 -0.476886000 -1.291010000

1 3.731605000 1.168418000 -1.012983000

6 -3.449341000 -0.235507000 -0.707916000

6 -4.182899000 0.319469000 0.527839000

1 -4.022487000 -1.091025000 -1.095409000

1 -3.494357000 0.507941000 -1.520252000

1 -5.222126000 0.611624000 0.317843000

1 -4.217296000 -0.419001000 1.337999000

1 -3.686526000 1.207499000 0.945491000

6 -0.011667000 2.086171000 -0.041901000

8 -0.000833000 0.851891000 -0.047812000

6	1.210329000	2.848659000	0.359376000
1	2.110474000	2.241172000	0.244954000
1	1.295583000	3.785404000	-0.197429000
1	1.104334000	3.106666000	1.421485000
6	-1.248130000	2.836455000	-0.417411000
1	-1.442195000	3.634023000	0.307013000
1	-1.076619000	3.320194000	-1.387264000
1	-2.108476000	2.169347000	-0.495643000

**13**

SCF = -1672.18486396

12	-1.713561000	-0.683422000	0.399379000
12	1.372559000	-0.860475000	-0.396505000
17	-0.406950000	-2.327389000	-0.895105000
17	-3.644838000	0.148001000	-0.437738000
6	3.441272000	-0.817851000	-0.726819000
6	4.268077000	0.412171000	-0.318559000
1	3.635221000	-1.033948000	-1.788301000
1	3.842140000	-1.695017000	-0.194053000
1	5.349468000	0.257703000	-0.438750000
1	4.016008000	1.291340000	-0.927407000
1	4.107514000	0.687809000	0.732933000
6	-0.661950000	-0.488295000	2.246919000
6	0.854467000	-0.739424000	2.292207000
1	-1.128461000	-1.183354000	2.960990000
1	-0.853496000	0.509395000	2.673917000
1	1.129100000	-1.723716000	1.871122000
1	1.430503000	0.045790000	1.765361000
1	1.291292000	-0.744849000	3.300844000
6	0.082875000	2.004379000	-0.290774000
8	0.042317000	0.782413000	-0.492958000
6	-1.121367000	2.848004000	-0.534541000
1	-2.033667000	2.246223000	-0.576851000
1	-1.201668000	3.636704000	0.219247000
1	-0.983563000	3.343062000	-1.505628000
6	1.328923000	2.650992000	0.220684000

1	1.462602000	3.648656000	-0.206205000
1	1.204641000	2.775665000	1.305212000
1	2.212471000	2.035716000	0.040377000

**TS<sub>13-14</sub>**

SCF = -1672.17313892

12	-1.577711000	-0.351115000	0.141676000
12	1.617420000	-1.146791000	-0.163354000
17	-0.170132000	-2.197476000	0.949415000
17	-3.081620000	-0.812352000	-1.467668000
6	3.687276000	-1.038422000	-0.436009000
6	4.216895000	0.393252000	-0.638422000
1	3.970281000	-1.647055000	-1.307479000
1	4.211102000	-1.499759000	0.412649000
1	5.299010000	0.421562000	-0.826733000
1	3.736474000	0.890176000	-1.492433000
1	4.036040000	1.023517000	0.242322000
6	-1.579210000	1.315444000	1.525609000
6	-0.842474000	1.014288000	2.838011000
1	-2.665328000	1.187661000	1.699532000
1	-1.497181000	2.381526000	1.288706000
1	-1.035753000	-0.006001000	3.190230000
1	0.248093000	1.098028000	2.732635000
1	-1.127033000	1.694092000	3.653461000
6	0.139696000	1.514300000	-0.554677000
8	0.343194000	0.292302000	-0.834491000
6	-0.795495000	2.299594000	-1.420687000
1	-1.599376000	1.674914000	-1.818567000
1	-1.205307000	3.163106000	-0.896612000
1	-0.197975000	2.661331000	-2.270215000
6	1.124620000	2.245895000	0.297976000
1	1.934583000	2.580617000	-0.364649000
1	0.682074000	3.120695000	0.775284000
1	1.560165000	1.593026000	1.057437000

<b>14</b>				17	-3.297237000	0.093533000	1.228362000
SCF = -1672.26839308				6	3.566343000	-1.204382000	-0.440312000
12	-1.753282000	-0.686879000	-0.057203000	6	4.421928000	-0.316864000	0.480357000
12	1.307723000	-1.063858000	-0.339413000	1	3.857811000	-1.011463000	-1.484617000
17	-0.492639000	-2.694274000	0.012373000	1	3.835975000	-2.256257000	-0.263622000
17	-3.881604000	-0.181857000	0.302840000	1	5.500646000	-0.478027000	0.342723000
6	3.387032000	-1.282146000	-0.458915000	1	4.244803000	0.752953000	0.303453000
6	4.234031000	-0.393706000	0.468712000	1	4.206765000	-0.499985000	1.540949000
1	3.704194000	-1.110523000	-1.498981000	6	0.254875000	2.148318000	1.024921000
1	3.632231000	-2.335854000	-0.260533000	6	1.208583000	1.353667000	1.916363000
1	5.312371000	-0.572263000	0.354280000	1	-0.760899000	2.058190000	1.431447000
1	4.075261000	0.675566000	0.273966000	1	0.514600000	3.213470000	1.063188000
1	3.994677000	-0.560176000	1.526680000	1	0.852903000	0.324691000	2.061532000
6	0.134043000	2.195159000	1.038707000	1	2.230461000	1.320757000	1.520259000
6	1.162855000	1.492338000	1.922459000	1	1.264545000	1.799664000	2.913447000
1	-0.863409000	2.072385000	1.483717000	6	0.227868000	1.704817000	-0.453215000
1	0.334087000	3.273551000	1.029177000	8	0.049491000	0.289828000	-0.513045000
1	0.925674000	0.427480000	2.046652000	6	-0.949854000	2.379430000	-1.163468000
1	2.180313000	1.572546000	1.525992000	1	-1.897517000	2.129316000	-0.670012000
1	1.168670000	1.929116000	2.925230000	1	-0.848192000	3.469629000	-1.146314000
6	0.070530000	1.700572000	-0.419324000	1	-0.991665000	2.061411000	-2.212513000
8	-0.123368000	0.280283000	-0.412270000	6	1.529482000	2.066278000	-1.176217000
6	-1.114334000	2.351811000	-1.135097000	1	1.488035000	1.720422000	-2.215073000
1	-2.057911000	2.140284000	-0.616662000	1	1.689825000	3.149350000	-1.181008000
1	-0.996688000	3.439555000	-1.178289000	1	2.403157000	1.603235000	-0.703849000
1	-1.190546000	1.976117000	-2.161461000	8	-2.716948000	-0.733218000	-1.804010000
6	1.361187000	2.011635000	-1.182807000	1	-2.425472000	-0.230630000	-2.575416000
1	1.283979000	1.643162000	-2.211814000	1	-3.599668000	-0.410037000	-1.563851000
1	1.542199000	3.090525000	-1.221227000	<b>16</b>			
1	2.238615000	1.545335000	-0.720191000	SCF = -1748.69309647			
<b>15</b>				12	-1.589542000	-0.518772000	0.029245000
SCF = -1748.69951832				12	1.267429000	-0.918773000	0.332721000
12	-1.588823000	-0.668708000	-0.051619000	17	-0.539681000	-1.851600000	1.753396000
12	1.483110000	-1.028408000	-0.271464000	17	-3.689938000	-0.348551000	-0.704222000
17	-0.262366000	-2.657753000	0.190588000	6	3.262103000	-1.436132000	-0.049241000

6	3.684404000	-1.220316000	-1.514516000	1	3.786196000	-0.377294000	0.734510000
1	3.449605000	-2.484548000	0.225966000	1	5.009819000	-0.638737000	-1.444770000
1	3.932266000	-0.851858000	0.599775000	1	3.617519000	-1.451980000	-2.155896000
1	4.739198000	-1.468861000	-1.700730000	1	3.519034000	0.254952000	-1.729529000
1	3.091319000	-1.837718000	-2.203798000	6	-0.153639000	2.279411000	1.360786000
1	3.547344000	-0.177066000	-1.828066000	6	0.702380000	1.558910000	2.401138000
6	0.076181000	2.584816000	1.067847000	1	-1.213814000	2.065247000	1.551807000
6	0.916942000	2.001550000	2.201568000	1	-0.034183000	3.363899000	1.473076000
1	-0.987220000	2.500078000	1.333025000	1	0.519552000	0.478513000	2.394014000
1	0.283304000	3.657655000	0.968080000	1	1.772583000	1.732301000	2.249012000
1	0.655859000	0.953808000	2.393572000	1	0.453719000	1.913766000	3.405630000
1	1.991129000	2.063420000	1.995072000	6	0.144219000	1.925880000	-0.103742000
1	0.735200000	2.545229000	3.133527000	8	-0.004452000	0.498426000	-0.243016000
6	0.272437000	1.918653000	-0.308549000	6	-0.871197000	2.598821000	-1.025578000
8	0.032258000	0.522410000	-0.191605000	1	-1.892682000	2.290559000	-0.777030000
6	-0.732143000	2.501308000	-1.306030000	1	-0.808910000	3.688068000	-0.935366000
1	-1.762004000	2.336434000	-0.966258000	1	-0.677208000	2.336261000	-2.071826000
1	-0.586884000	3.579298000	-1.433881000	6	1.570051000	2.292548000	-0.513941000
1	-0.615721000	2.021779000	-2.284093000	1	1.731484000	2.062614000	-1.572982000
6	1.696249000	2.123284000	-0.837056000	1	1.749426000	3.362683000	-0.369544000
1	1.799212000	1.654057000	-1.821501000	1	2.313176000	1.737101000	0.066835000
1	1.932223000	3.187725000	-0.938450000	8	-0.087968000	-1.274711000	-1.590950000
1	2.445485000	1.674108000	-0.174194000	1	-0.051144000	-1.552678000	-2.511824000
8	-0.405353000	-1.901379000	-1.257824000	1	0.038613000	-0.118916000	-1.316269000
1	-0.612614000	-2.846441000	-1.212622000	<b>17</b>			
1	-0.341101000	-1.661236000	-2.193693000	SCF = -1748.69857729			
<b>TS<sub>16-17</sub></b>				12	-1.592221000	-0.989156000	-0.217697000
SCF = -1748.67667138				12	1.222107000	-1.418907000	0.045887000
12	-1.616020000	-0.836856000	-0.174150000	17	-0.478600000	-1.597055000	1.830445000
12	1.307719000	-1.151776000	0.130124000	17	-3.655484000	-0.252999000	-0.648960000
17	-0.481370000	-2.175306000	1.442443000	6	3.297769000	-1.148103000	-0.105829000
17	-3.721058000	-0.298687000	-0.642938000	6	3.734450000	-0.742190000	-1.526634000
6	3.395458000	-1.099383000	0.000315000	1	3.850323000	-2.052799000	0.186972000
6	3.914018000	-0.714993000	-1.397971000	1	3.632721000	-0.376643000	0.604876000
1	3.839323000	-2.061770000	0.292539000	1	4.816318000	-0.565240000	-1.614238000

1	3.480762000	-1.514303000	-2.264554000
1	3.240691000	0.181347000	-1.861539000
6	-0.012768000	2.033602000	1.325466000
6	1.219080000	1.625809000	2.131815000
1	-0.878899000	1.433799000	1.630230000
1	-0.266174000	3.073853000	1.560695000
1	1.606153000	0.644291000	1.841661000
1	2.031899000	2.349651000	2.017227000
1	0.966704000	1.568658000	3.193860000
6	0.112785000	1.942221000	-0.197672000
8	0.019521000	0.504658000	-0.535274000
6	-1.058150000	2.637537000	-0.883982000
1	-2.015141000	2.258763000	-0.511872000
1	-1.010196000	3.715354000	-0.701745000
1	-1.026904000	2.480853000	-1.968532000
6	1.454631000	2.438879000	-0.721770000
1	1.484917000	2.399680000	-1.817123000
1	1.610998000	3.479923000	-0.422805000
1	2.280105000	1.836752000	-0.331738000
8	-0.199404000	-1.881706000	-1.266109000
1	-0.274242000	-2.683858000	-1.787231000
1	0.143057000	0.407454000	-1.494955000

**18**

SCF = -1475.74754026

12	-1.585488000	-0.151841000	-0.004338000
12	1.512742000	0.184627000	-0.043978000
17	-0.292300000	1.844100000	0.029732000
17	-3.730242000	-0.685636000	0.016191000
6	3.606351000	0.204006000	-0.068710000
6	4.272191000	-1.173501000	0.103435000
1	3.972440000	0.881979000	0.715924000
1	3.952286000	0.654404000	-1.010648000
1	5.369262000	-1.116618000	0.071265000
1	4.008387000	-1.638438000	1.061829000
1	3.970070000	-1.875867000	-0.684010000

8	0.068070000	-1.135584000	-0.059373000
1	0.167892000	-2.091137000	-0.088621000

**19**

SCF = -1825.12245313

12	1.564426000	-0.661202000	-0.267397000
12	-1.537242000	-0.817297000	0.119339000
17	0.107487000	-2.430997000	-0.940046000
17	3.457879000	0.149987000	-1.218292000
6	-3.581278000	-0.608951000	-0.375489000
6	-4.024861000	0.577651000	-1.247588000
1	-4.178710000	-0.591773000	0.553722000
1	-3.891180000	-1.538103000	-0.882694000
1	-5.098592000	0.562142000	-1.487192000
1	-3.833010000	1.540405000	-0.754337000
1	-3.485592000	0.603593000	-2.202904000
6	0.283458000	2.548769000	-0.457870000
6	-0.652109000	2.261992000	-1.629643000
1	1.319169000	2.371570000	-0.777774000
1	0.219741000	3.609812000	-0.184324000
1	-0.578623000	1.215968000	-1.949611000
1	-1.700226000	2.465220000	-1.388521000
1	-0.384218000	2.881632000	-2.490597000
6	0.022575000	1.700368000	0.803111000
8	0.041293000	0.319245000	0.455762000
6	1.136402000	1.959269000	1.824588000
1	2.117889000	1.729398000	1.390182000
1	1.156175000	3.008395000	2.137903000
1	0.976749000	1.344956000	2.720173000
6	-1.332446000	2.031606000	1.436973000
1	-1.483606000	1.428089000	2.340260000
1	-1.389673000	3.087679000	1.720878000
1	-2.159145000	1.827750000	0.747351000
8	2.535380000	-1.209810000	1.514963000
1	2.236094000	-0.676320000	2.264215000
1	3.462760000	-0.971055000	1.354914000



8 -1.560838000 -2.198594000 1.757139000  
 1 -2.454559000 -2.529682000 1.920377000  
 1 -1.026010000 -2.961462000 1.489009000

**20**

SCF = -1825.12247118

12 1.553694000 -0.656384000 -0.380981000  
 12 -1.478300000 -0.812651000 0.252345000  
 17 0.001409000 -2.174561000 -1.303267000  
 17 3.648287000 0.009960000 -0.837679000  
 6 -3.567629000 -0.659533000 0.043081000  
 6 -4.129091000 0.345763000 -0.976954000  
 1 -4.019305000 -0.447198000 1.026335000  
 1 -3.946738000 -1.660469000 -0.223033000  
 1 -5.223218000 0.293965000 -1.079348000  
 1 -3.895024000 1.382884000 -0.698773000  
 1 -3.708035000 0.188884000 -1.978455000  
 6 0.220166000 2.423578000 -0.772581000  
 6 -0.769678000 1.924192000 -1.823859000  
 1 1.245655000 2.230955000 -1.120330000  
 1 0.132765000 3.512842000 -0.674867000  
 1 -0.661098000 0.848600000 -2.010187000  
 1 -1.809873000 2.110307000 -1.539179000  
 1 -0.596025000 2.428730000 -2.778964000  
 6 0.065061000 1.798110000 0.628137000  
 8 0.117180000 0.372162000 0.520178000  
 6 1.229595000 2.251503000 1.514932000  
 1 2.189285000 1.942250000 1.083104000  
 1 1.247879000 3.340990000 1.623345000  
 1 1.132430000 1.821079000 2.520383000  
 6 -1.261642000 2.193982000 1.282276000  
 1 -1.346550000 1.727900000 2.270935000  
 1 -1.328626000 3.279250000 1.411249000  
 1 -2.123225000 1.874127000 0.685987000  
 8 1.704264000 -1.364918000 1.668559000  
 1 1.251747000 -0.534063000 1.924916000

1 2.596038000 -1.351586000 2.044446000  
 8 -0.985858000 -2.123670000 1.855635000  
 1 -1.458009000 -2.966230000 1.841654000  
 1 -0.035017000 -2.330741000 1.885328000

**TS<sub>20-21</sub>**

SCF = -1825.11327604

12 1.681026000 -0.896601000 -0.203884000  
 12 -1.534412000 -0.853359000 0.238351000  
 17 0.009168000 -2.250378000 -1.174376000  
 17 3.600412000 -0.023459000 -0.946245000  
 6 -3.588727000 -0.542257000 -0.085450000  
 6 -4.072646000 0.469558000 -1.136297000  
 1 -4.052965000 -0.290541000 0.882337000  
 1 -4.013316000 -1.527276000 -0.341603000  
 1 -5.164863000 0.466999000 -1.265525000  
 1 -3.798553000 1.499612000 -0.868455000  
 1 -3.634578000 0.275646000 -2.123636000  
 6 0.326007000 2.306115000 -0.844148000  
 6 -0.639254000 1.732833000 -1.880088000  
 1 1.356355000 2.067428000 -1.138439000  
 1 0.251804000 3.400564000 -0.839972000  
 1 -0.511909000 0.650461000 -2.003588000  
 1 -1.687161000 1.927194000 -1.633370000  
 1 -0.445628000 2.181276000 -2.858777000  
 6 0.116701000 1.825885000 0.599890000  
 8 0.111485000 0.370945000 0.595453000  
 6 1.284008000 2.286664000 1.472991000  
 1 2.236173000 1.908581000 1.083177000  
 1 1.338873000 3.379409000 1.486379000  
 1 1.156625000 1.946633000 2.507607000  
 6 -1.212374000 2.294943000 1.189051000  
 1 -1.329651000 1.915237000 2.210171000  
 1 -1.252279000 3.388274000 1.224789000  
 1 -2.065685000 1.944463000 0.598985000  
 8 1.424325000 -1.118871000 1.808253000

1 0.720528000 -0.159192000 1.475556000  
1 2.110751000 -0.911185000 2.452120000  
8 -1.066285000 -1.980062000 1.952143000  
1 -1.279789000 -2.920729000 1.916924000  
1 -0.095459000 -1.906635000 2.129776000

**21**

SCF = -1825.11838940

12 1.768495000 -0.959834000 -0.122675000  
12 -1.519912000 -0.971034000 0.215725000  
17 0.055845000 -2.103316000 -1.321226000  
17 3.536835000 0.137099000 -0.960097000  
6 -3.576034000 -0.602461000 -0.025640000  
6 -4.098700000 0.410100000 -1.056597000  
1 -3.995592000 -0.346717000 0.961218000  
1 -4.021098000 -1.584281000 -0.260378000  
1 -5.194132000 0.398492000 -1.152839000  
1 -3.826121000 1.440950000 -0.790917000  
1 -3.688403000 0.226066000 -2.057530000  
6 0.260166000 2.302404000 -0.817455000  
6 -0.737737000 1.733750000 -1.824240000  
1 1.279647000 2.037969000 -1.123728000  
1 0.205716000 3.397840000 -0.828365000  
1 -0.625164000 0.650453000 -1.946146000  
1 -1.776432000 1.946910000 -1.557205000  
1 -0.556058000 2.173340000 -2.809109000  
6 0.073693000 1.871857000 0.640320000  
8 0.105951000 0.393395000 0.661382000  
6 1.244809000 2.356736000 1.488962000  
1 2.195754000 1.994089000 1.084347000  
1 1.270989000 3.450334000 1.491940000  
1 1.144084000 2.023732000 2.528819000  
6 -1.264013000 2.299711000 1.233718000  
1 -1.341149000 1.980270000 2.278658000  
1 -1.357476000 3.389719000 1.202451000  
1 -2.107160000 1.868482000 0.685259000

8 1.498031000 -1.383951000 1.750511000  
1 0.532255000 0.060436000 1.497973000  
1 2.182991000 -1.518196000 2.410094000  
8 -0.940351000 -2.044623000 1.877074000  
1 -1.174993000 -2.978544000 1.926594000  
1 0.071634000 -1.966400000 1.978595000

**22**

SCF = -1552.15305343

12 -1.997536000 0.088098000 0.018149000  
12 1.935814000 0.442025000 -0.022985000  
17 0.075292000 -1.095966000 -0.018073000  
17 -4.007937000 -0.854168000 -0.005805000  
6 3.987890000 0.024028000 0.015286000  
6 4.345751000 -1.473552000 0.027774000  
1 4.442149000 0.507369000 0.893543000  
1 4.474612000 0.501212000 -0.848807000  
1 5.430784000 -1.647719000 0.052558000  
1 3.921010000 -1.985647000 0.899912000  
1 3.959892000 -1.991055000 -0.859090000  
8 -1.439119000 1.895049000 0.054818000  
1 -2.021362000 2.658510000 0.031894000  
8 0.963262000 2.138429000 -0.050687000  
1 1.326476000 3.027015000 0.006774000  
1 -0.132924000 2.150423000 -0.004226000

**23**

SCF = -971.925572322

12 1.341736000 -0.234758000 0.020091000  
17 1.516116000 -2.489943000 -0.070471000  
6 2.445327000 1.557341000 0.121390000  
6 1.728653000 2.907359000 -0.044706000  
1 3.247584000 1.494297000 -0.629962000  
1 2.980164000 1.563990000 1.084121000  
1 2.411715000 3.765964000 0.032187000  
1 1.234155000 2.991310000 -1.022307000  
1 0.952694000 3.057102000 0.718170000

8	-0.709060000	-0.000983000	0.024975000	1	-5.449340000	-1.004409000	1.260746000
6	-1.662459000	-1.097652000	0.004905000	1	-5.617668000	-1.035484000	-0.504186000
6	-1.393050000	1.273599000	0.029967000	12	1.442888000	-1.298906000	0.384242000
6	-3.006863000	-0.446876000	0.299080000	17	-0.473957000	-0.542446000	1.691657000
1	-1.627099000	-1.554065000	-0.988268000	6	2.428967000	-3.158018000	0.377167000
1	-1.338682000	-1.834542000	0.739886000	6	3.720968000	-3.194029000	-0.459590000
6	-2.837976000	0.944458000	-0.318107000	1	1.750272000	-3.940077000	0.002610000
1	-1.299252000	1.708742000	1.030562000	1	2.667887000	-3.466263000	1.406973000
1	-0.894818000	1.928003000	-0.687068000	1	4.209032000	-4.180450000	-0.468019000
1	-3.168824000	-0.369178000	1.379309000	1	3.532906000	-2.929733000	-1.509583000
1	-3.836793000	-1.010566000	-0.132725000	1	4.468985000	-2.481965000	-0.083242000
1	-3.535651000	1.683490000	0.082355000	8	2.697194000	0.351799000	0.643707000
1	-2.969295000	0.900066000	-1.404319000	6	2.252383000	1.665628000	1.063245000
<b>24</b>				6	3.766714000	0.471389000	-0.325648000
SCF = -1943.91260820				6	3.271815000	2.639281000	0.487008000
12	-1.113438000	0.826375000	-0.269625000	1	1.257286000	1.848545000	0.645234000
17	0.460545000	-0.348061000	-1.691024000	1	2.185279000	1.662997000	2.152234000
6	-1.234703000	2.925842000	-0.088158000	6	3.710623000	1.918041000	-0.790332000
6	-2.635797000	3.544569000	-0.241221000	1	4.708379000	0.230833000	0.178534000
1	-0.569123000	3.388708000	-0.835370000	1	3.590912000	-0.257188000	-1.121077000
1	-0.822724000	3.240959000	0.884388000	1	4.118958000	2.765095000	1.169571000
1	-2.639415000	4.643007000	-0.173286000	1	2.828298000	3.619471000	0.298870000
1	-3.090600000	3.288888000	-1.208179000	1	4.670991000	2.266075000	-1.177800000
1	-3.323964000	3.184890000	0.536188000	1	2.953217000	2.030146000	-1.573025000
8	-2.889224000	-0.170883000	-0.626972000	<b>25</b>			
6	-2.928288000	-1.601090000	-0.854023000	SCF = -1943.91046665			
6	-4.012137000	0.241417000	0.194147000	12	-1.380156000	-1.075796000	0.557309000
6	-3.880927000	-2.134479000	0.203387000	17	0.114316000	-1.770638000	-1.232173000
1	-3.296113000	-1.769393000	-1.871251000	6	-3.195000000	-2.004365000	1.094390000
1	-1.909411000	-1.982691000	-0.770622000	6	-3.912545000	-2.703953000	-0.075587000
6	-4.896576000	-0.994136000	0.318718000	1	-3.884468000	-1.266316000	1.540126000
1	-3.621524000	0.560286000	1.167340000	1	-3.035365000	-2.744256000	1.892738000
1	-4.488666000	1.091847000	-0.296204000	1	-4.857629000	-3.186865000	0.215243000
1	-3.348793000	-2.273713000	1.149849000	1	-4.160912000	-2.004311000	-0.887499000
1	-4.332473000	-3.085195000	-0.088941000	1	-3.282983000	-3.482472000	-0.524442000

8	-1.919826000	0.789653000	-0.277856000	<b>26</b>			
6	-2.759480000	0.721048000	-1.450069000		SCF = -590.837736489		
6	-2.473984000	1.738847000	0.666096000	12	-1.229879000	0.232813000	-0.053280000
6	-4.135764000	1.121909000	-0.948775000	6	-1.558636000	2.335400000	-0.129974000
1	-2.369892000	1.422137000	-2.197761000	6	-0.401318000	3.325436000	0.080735000
1	-2.693998000	-0.294394000	-1.847007000	1	-2.343028000	2.565056000	0.610213000
6	-3.788971000	2.229023000	0.053428000	1	-2.035618000	2.566260000	-1.096963000
1	-2.630269000	1.211234000	1.612075000	1	-0.714633000	4.379919000	0.035401000
1	-1.738341000	2.531762000	0.820306000	1	0.080847000	3.188334000	1.059202000
1	-4.606399000	0.272947000	-0.443057000	1	0.384398000	3.204198000	-0.677781000
1	-4.792521000	1.462232000	-1.752605000	8	0.830117000	-0.215494000	0.005695000
1	-4.560522000	2.372942000	0.812823000	6	1.306651000	-1.576159000	0.097571000
1	-3.640541000	3.181580000	-0.465360000	6	1.935413000	0.711706000	-0.051144000
12	1.993547000	-1.000216000	0.127778000	6	2.779049000	-1.500021000	-0.281832000
17	0.453466000	-0.238019000	1.914376000	1	1.166901000	-1.921914000	1.127568000
6	3.875844000	-1.889185000	0.440214000	1	0.694836000	-2.190482000	-0.564337000
6	4.757742000	-1.940014000	-0.821266000	6	3.173705000	-0.122441000	0.259012000
1	3.755699000	-2.913419000	0.823761000	1	1.969680000	1.140594000	-1.058056000
1	4.425088000	-1.363445000	1.239303000	1	1.745456000	1.512461000	0.665147000
1	5.746687000	-2.390516000	-0.647581000	1	2.897284000	-1.534725000	-1.370068000
1	4.280959000	-2.523727000	-1.619453000	1	3.359152000	-2.317129000	0.153151000
1	4.939725000	-0.939672000	-1.240661000	1	4.072284000	0.286169000	-0.208850000
8	2.316421000	0.876386000	-0.740107000	1	3.341802000	-0.171915000	1.340008000
6	3.461156000	1.608455000	-0.272194000	6	-2.094286000	-1.713580000	-0.022080000
6	1.279393000	1.848087000	-0.953498000	6	-3.627139000	-1.772371000	0.099506000
6	2.877364000	2.613184000	0.718467000	1	-1.656977000	-2.302145000	0.802984000
1	4.156405000	0.886204000	0.158495000	1	-1.799515000	-2.266611000	-0.931387000
1	3.931460000	2.098936000	-1.133445000	1	-4.028983000	-2.797503000	0.112856000
6	1.464252000	2.897561000	0.155932000	1	-3.979124000	-1.284998000	1.018221000
1	1.423005000	2.278912000	-1.951335000	1	-4.117775000	-1.253190000	-0.734285000
1	0.323053000	1.325239000	-0.918600000	<b>27</b>			
1	3.492987000	3.512156000	0.798081000		SCF = -1353.00556943		
1	2.804886000	2.157507000	1.709526000	12	1.276643000	0.000043000	-0.000049000
1	1.376856000	3.909379000	-0.248589000	17	1.888741000	2.146811000	0.027263000
1	0.711243000	2.773641000	0.937289000	8	-0.746619000	-0.000124000	-0.000291000

6	-1.570731000	1.195629000	0.061203000	6	-2.779088000	1.710757000	0.084227000
6	-1.570840000	-1.195764000	-0.061918000	6	-4.018597000	-0.276732000	-0.328085000
6	-2.973417000	0.712771000	-0.279517000	6	-3.532069000	1.864574000	-1.228425000
1	-1.503077000	1.597488000	1.076397000	1	-3.202665000	2.330428000	0.882210000
1	-1.154299000	1.923493000	-0.635955000	1	-1.708424000	1.899394000	-0.003496000
6	-2.973165000	-0.712959000	0.280224000	6	-4.694856000	0.885074000	-1.044354000
1	-1.504107000	-1.596981000	-1.077438000	1	-3.562571000	-0.974469000	-1.039899000
1	-1.153840000	-1.924069000	0.634434000	1	-4.665756000	-0.832298000	0.352822000
1	-3.121423000	0.699384000	-1.364286000	1	-2.892362000	1.551837000	-2.059882000
1	-3.741909000	1.349567000	0.164044000	1	-3.858077000	2.893250000	-1.401337000
1	-3.742106000	-1.349733000	-0.162595000	1	-5.150211000	0.572829000	-1.986830000
1	-3.120079000	-0.699604000	1.365144000	1	-5.473862000	1.325706000	-0.413030000
17	1.889082000	-2.146643000	-0.027073000	12	1.565785000	0.500149000	-0.250533000
<b>28</b>				17	-0.366045000	-0.560433000	-1.433969000
SCF = -2137.02874499				6	3.391728000	1.265196000	-1.062241000
6	0.815171000	3.510824000	0.195895000	6	4.669141000	0.999097000	-0.247049000
8	0.538552000	2.463133000	-0.374328000	1	3.311226000	2.350530000	-1.244168000
6	0.051035000	4.766605000	-0.117522000	1	3.540867000	0.848562000	-2.073616000
1	-0.735352000	4.566458000	-0.846793000	1	5.590388000	1.372867000	-0.720986000
1	-0.379117000	5.179340000	0.802383000	1	4.620260000	1.463054000	0.749349000
1	0.739517000	5.521965000	-0.514015000	1	4.817422000	-0.074193000	-0.069069000
6	1.894939000	3.573144000	1.238748000	8	2.372187000	-1.503566000	0.163811000
1	2.768635000	3.011961000	0.892935000	6	3.001414000	-2.124188000	-0.966038000
1	2.175568000	4.598798000	1.488116000	6	1.925881000	-2.588839000	0.985661000
1	1.519748000	3.073919000	2.140723000	6	2.109245000	-3.320907000	-1.315712000
12	-1.355230000	-0.961293000	0.770499000	1	3.085550000	-1.371904000	-1.750498000
17	0.291363000	0.378532000	1.954176000	1	4.009970000	-2.439405000	-0.668062000
6	-2.033741000	-2.872980000	1.359762000	6	1.365299000	-3.624694000	0.006391000
6	-2.646791000	-3.746063000	0.250188000	1	2.792442000	-2.978840000	1.535848000
1	-2.780643000	-2.758712000	2.163069000	1	1.202508000	-2.196718000	1.700369000
1	-1.213655000	-3.437004000	1.833087000	1	2.703882000	-4.167070000	-1.669620000
1	-2.966713000	-4.740020000	0.598914000	1	1.398013000	-3.048789000	-2.098316000
1	-3.534086000	-3.274428000	-0.195041000	1	1.534337000	-4.642653000	0.366513000
1	-1.942813000	-3.912350000	-0.576645000	1	0.288702000	-3.487478000	-0.116461000
8	-2.960997000	0.324966000	0.459224000				

<b>29</b>				17	0.294440000	-0.077701000	-1.672159000
SCF = -2137.02858322				6	3.723009000	1.221746000	0.640547000
6	0.641960000	3.345409000	-0.720917000	6	4.490374000	0.528640000	1.782542000
8	0.460032000	2.341093000	-0.036656000	1	3.697172000	2.299682000	0.872195000
6	-0.455827000	4.344760000	-0.922287000	1	4.323851000	1.147972000	-0.282693000
1	-1.390695000	3.987088000	-0.490592000	1	5.517411000	0.902307000	1.917359000
1	-0.163897000	5.291742000	-0.452520000	1	3.976390000	0.662549000	2.743381000
1	-0.584801000	4.544024000	-1.991965000	1	4.568421000	-0.556564000	1.629153000
6	1.951480000	3.570608000	-1.413911000	8	2.207608000	-1.660975000	0.333836000
1	1.895384000	3.034846000	-2.371366000	6	3.216456000	-2.023474000	-0.630494000
1	2.130353000	4.627936000	-1.623717000	6	1.212192000	-2.703658000	0.439162000
1	2.773244000	3.137549000	-0.840324000	6	3.025515000	-3.515743000	-0.863730000
12	-1.348024000	0.731459000	-0.000890000	1	3.041656000	-1.453412000	-1.551038000
17	-0.058102000	0.165436000	2.014639000	1	4.187526000	-1.748470000	-0.215563000
6	-3.115732000	1.889584000	-0.207374000	6	1.509255000	-3.659044000	-0.709663000
6	-3.507274000	2.714975000	1.032657000	1	1.334071000	-3.179236000	1.417902000
1	-3.944498000	1.191868000	-0.425241000	1	0.224261000	-2.244003000	0.381933000
1	-3.098108000	2.557279000	-1.084465000	1	3.547945000	-4.094447000	-0.094215000
1	-4.454060000	3.266023000	0.921144000	1	3.394627000	-3.830248000	-1.842979000
1	-3.615604000	2.080284000	1.923136000	1	1.190458000	-4.681662000	-0.492251000
1	-2.738944000	3.456984000	1.291852000	1	1.003119000	-3.317152000	-1.618558000
8	-2.240828000	-1.223589000	0.069264000				
6	-3.173211000	-1.407428000	1.155732000	<b>TS<sub>28-30</sub></b>			
6	-2.773573000	-1.768644000	-1.152721000	SCF = -2137.01153328			
6	-4.456828000	-1.914780000	0.508705000	6	-2.342471000	-2.492611000	-0.061143000
1	-2.737000000	-2.130486000	1.851915000	8	-1.250393000	-2.103475000	-0.569253000
1	-3.297583000	-0.449958000	1.668552000	6	-3.445701000	-2.955161000	-0.975365000
6	-3.927205000	-2.663459000	-0.717821000	1	-3.427845000	-2.395891000	-1.912029000
1	-3.122013000	-0.941123000	-1.783030000	1	-3.251031000	-4.012304000	-1.203114000
1	-1.958835000	-2.284891000	-1.663411000	1	-4.429840000	-2.882074000	-0.509180000
1	-5.081361000	-1.070750000	0.197869000	6	-2.318352000	-3.070728000	1.335213000
1	-5.039960000	-2.545697000	1.183742000	1	-1.704825000	-2.456734000	1.997355000
1	-4.675102000	-2.786035000	-1.504883000	1	-3.316214000	-3.195807000	1.758840000
1	-3.557768000	-3.655042000	-0.434453000	1	-1.847795000	-4.060346000	1.255296000
12	1.769570000	0.425237000	0.391461000	12	1.841373000	0.548350000	0.685638000
				17	-0.093563000	-0.018565000	2.041502000

6	3.174711000	2.153852000	0.995388000	6	-0.459581000	3.741737000	0.430205000
6	3.501218000	2.984833000	-0.257865000	1	-2.578913000	3.460281000	0.917015000
1	4.117930000	1.753381000	1.404499000	1	-1.501918000	2.307527000	1.757913000
1	2.807579000	2.832986000	1.781106000	1	-0.765620000	4.722328000	-1.525036000
1	4.240819000	3.780594000	-0.079018000	1	0.425416000	3.411972000	-1.543454000
1	3.899089000	2.360802000	-1.070056000	1	-0.521609000	4.745621000	0.857026000
1	2.604580000	3.473856000	-0.662034000	1	0.473790000	3.286636000	0.776643000
8	2.777487000	-1.300986000	0.562347000	<b>30</b>			
6	2.031124000	-2.528941000	0.371963000	SCF = -2137.09037356			
6	3.958809000	-1.295860000	-0.276952000	6	-2.646114000	-2.064826000	0.251876000
6	2.516537000	-3.064321000	-0.963835000	8	-1.712981000	-1.215148000	-0.339988000
1	2.275390000	-3.200915000	1.202353000	6	-3.078172000	-3.116414000	-0.780721000
1	0.966153000	-2.291913000	0.388640000	1	-3.462267000	-2.630329000	-1.682446000
6	3.996045000	-2.668582000	-0.944047000	1	-2.213571000	-3.722521000	-1.073394000
1	3.848746000	-0.491938000	-1.013763000	1	-3.851769000	-3.786144000	-0.385450000
1	4.821668000	-1.081735000	0.356928000	6	-2.009679000	-2.775285000	1.458429000
1	1.986563000	-2.556315000	-1.775560000	1	-1.669612000	-2.039019000	2.197734000
1	2.360599000	-4.141370000	-1.060539000	1	-2.711103000	-3.457882000	1.953050000
1	4.445487000	-2.623185000	-1.938670000	1	-1.141066000	-3.358772000	1.133045000
1	4.574536000	-3.373843000	-0.337851000	12	2.490032000	0.545838000	0.614458000
12	-1.412496000	-0.153205000	-0.039805000	17	0.556306000	0.470053000	2.139092000
17	0.650922000	0.299116000	-1.433443000	6	4.346041000	1.506839000	0.828534000
6	-3.551125000	-0.423161000	0.554634000	6	5.426539000	0.975236000	-0.131509000
6	-4.484181000	0.172283000	-0.508481000	1	4.711347000	1.398372000	1.861482000
1	-3.343333000	0.354326000	1.315849000	1	4.245117000	2.592192000	0.677190000
1	-4.099930000	-1.179742000	1.123318000	1	6.402731000	1.467637000	-0.005664000
1	-5.442527000	0.521305000	-0.095679000	1	5.600575000	-0.100836000	0.009161000
1	-4.029936000	1.035389000	-1.011318000	1	5.140659000	1.115823000	-1.183432000
1	-4.730875000	-0.557042000	-1.290846000	8	2.635505000	-1.485635000	0.194504000
8	-1.792592000	1.946728000	-0.240772000	6	1.762521000	-2.572411000	0.560701000
6	-1.631410000	2.723103000	-1.437391000	6	3.210864000	-1.850436000	-1.074329000
6	-1.651062000	2.878351000	0.841916000	6	1.100047000	-3.008519000	-0.749515000
6	-0.525030000	3.737738000	-1.116187000	1	2.381773000	-3.362961000	1.001253000
1	-1.380681000	2.037926000	-2.246903000	1	1.067593000	-2.196778000	1.312472000
1	-2.590293000	3.211774000	-1.651612000	6	2.067335000	-2.507759000	-1.849940000

1	3.609240000	-0.942716000	-1.532658000	1	-0.448419000	4.930253000	-0.636589000
1	4.038303000	-2.544032000	-0.882803000	6	0.269283000	2.476264000	-1.755142000
1	0.117532000	-2.536280000	-0.848621000	1	0.023068000	1.550114000	-2.284041000
1	0.965462000	-4.093204000	-0.774906000	1	0.311794000	3.294928000	-2.483358000
1	1.569722000	-1.771602000	-2.484847000	1	1.265524000	2.349319000	-1.318070000
1	2.438142000	-3.314846000	-2.486548000	12	2.084312000	-1.655066000	0.162551000
12	-0.803126000	0.309154000	0.146578000	17	0.290520000	-1.235398000	-1.438989000
17	0.980227000	1.026378000	-1.308543000	6	3.569172000	-3.126843000	-0.103426000
6	-3.867027000	-1.255566000	0.752110000	6	3.291798000	-4.140705000	-1.227937000
6	-4.637119000	-0.525270000	-0.345273000	1	3.714358000	-3.677843000	0.839395000
1	-3.490787000	-0.521862000	1.481310000	1	4.547355000	-2.652672000	-0.293115000
1	-4.549150000	-1.916109000	1.304183000	1	4.081745000	-4.899779000	-1.338763000
1	-5.343076000	0.197125000	0.079187000	1	2.353194000	-4.684008000	-1.056689000
1	-3.945851000	0.012083000	-1.001779000	1	3.186512000	-3.646064000	-2.202563000
1	-5.211383000	-1.219606000	-0.967498000	8	2.869540000	0.266010000	0.245380000
8	-1.909479000	2.038378000	0.186062000	6	2.548003000	1.376895000	1.123067000
6	-2.475914000	2.471882000	-1.068392000	6	3.836742000	0.666093000	-0.740498000
6	-1.526801000	3.231339000	0.896325000	6	3.461331000	2.522753000	0.679443000
6	-1.699277000	3.740089000	-1.459195000	1	1.484075000	1.606890000	1.013457000
1	-2.370128000	1.647775000	-1.777219000	1	2.754317000	1.044180000	2.143665000
1	-3.541488000	2.663253000	-0.905330000	6	4.587518000	1.809611000	-0.077888000
6	-0.923772000	4.128880000	-0.178799000	1	4.448145000	-0.209222000	-0.970677000
1	-2.430607000	3.663677000	1.342052000	1	3.308653000	0.991191000	-1.645053000
1	-0.835747000	2.934167000	1.685675000	1	3.822507000	3.107424000	1.528773000
1	-2.387437000	4.526990000	-1.777377000	1	2.924146000	3.199950000	0.007556000
1	-1.009674000	3.538221000	-2.280940000	1	5.336211000	1.415556000	0.617173000
1	-1.027663000	5.186863000	0.072477000	1	5.090831000	2.453417000	-0.803083000
1	0.139067000	3.904669000	-0.297545000	12	-0.933242000	-0.161122000	0.433494000
<b>31</b>				17	0.511465000	-1.371831000	2.024066000
SCF = -2213.51416864				6	-2.159041000	2.835657000	-1.290748000
6	-0.755212000	2.755991000	-0.645585000	6	-3.301801000	3.125021000	-0.319856000
8	-0.725352000	1.734182000	0.305797000	1	-2.337722000	1.869694000	-1.785963000
6	-0.396394000	4.077443000	0.050576000	1	-2.154051000	3.594400000	-2.084676000
1	-1.071015000	4.267223000	0.891750000	1	-4.271947000	3.047832000	-0.823554000
1	0.622400000	4.018956000	0.450766000	1	-3.298281000	2.416346000	0.514927000



1	-3.232253000	4.133682000	0.100627000	1	4.432711000	-4.091159000	-1.928795000
8	-2.655865000	-1.166345000	-0.049014000	1	2.962269000	-3.278025000	-2.470583000
6	-3.985070000	-0.636169000	0.154187000	1	4.328090000	-2.332942000	-1.898598000
6	-2.705163000	-2.561608000	-0.426309000	8	3.055897000	0.038199000	0.475740000
6	-4.922931000	-1.719202000	-0.365251000	6	2.618322000	1.309616000	1.015534000
1	-4.110270000	-0.444902000	1.222832000	6	4.316972000	0.174618000	-0.209849000
1	-4.054844000	0.309224000	-0.388413000	6	3.609681000	2.329644000	0.467666000
6	-4.124217000	-2.996768000	-0.089284000	1	1.585560000	1.489643000	0.705307000
1	-2.486809000	-2.635003000	-1.495458000	1	2.659271000	1.231726000	2.106303000
1	-1.927295000	-3.086108000	0.132047000	6	4.882284000	1.496177000	0.289211000
1	-5.091631000	-1.598841000	-1.440412000	1	4.920070000	-0.703089000	0.030928000
1	-5.891378000	-1.698099000	0.139636000	1	4.127532000	0.195932000	-1.289565000
1	-4.447593000	-3.847046000	-0.694082000	1	3.738977000	3.177803000	1.144094000
1	-4.198990000	-3.274049000	0.967462000	1	3.264677000	2.711051000	-0.498983000
8	-1.979336000	0.676323000	2.190959000	1	5.390568000	1.355088000	1.248961000
1	-1.454865000	0.513292000	2.985847000	1	5.590925000	1.934293000	-0.417574000
1	-1.600067000	1.488957000	1.752724000	12	-1.052683000	0.051229000	0.475125000
<b>32</b>				17	0.340701000	-1.296235000	1.995369000
SCF = -2213.51458431				6	-1.978855000	2.530711000	-1.659293000
6	-1.017249000	2.971452000	-0.529917000	6	-3.412055000	2.268430000	-1.198624000
8	-0.913886000	1.965745000	0.437521000	1	-1.558035000	1.617755000	-2.102540000
6	-1.524515000	4.253276000	0.146916000	1	-1.984483000	3.286877000	-2.455196000
1	-2.485882000	4.076292000	0.641208000	1	-3.979833000	1.717640000	-1.955903000
1	-0.808722000	4.573696000	0.911686000	1	-3.418384000	1.680794000	-0.273310000
1	-1.652011000	5.070866000	-0.572876000	1	-3.948691000	3.200545000	-0.993140000
6	0.364019000	3.239321000	-1.144152000	8	-2.606475000	-1.220728000	-0.012878000
1	0.765703000	2.317313000	-1.579593000	6	-3.916233000	-1.177228000	0.596081000
1	0.320410000	4.005899000	-1.926961000	6	-2.386419000	-2.504837000	-0.653490000
1	1.052567000	3.587852000	-0.365843000	6	-4.696021000	-2.275757000	-0.107060000
12	1.914049000	-1.649523000	0.154714000	1	-3.808739000	-1.364545000	1.668387000
17	0.336794000	-0.701533000	-1.448386000	1	-4.316752000	-0.173959000	0.449853000
6	3.169618000	-3.285334000	-0.286563000	6	-3.615623000	-3.340498000	-0.311373000
6	3.754066000	-3.251927000	-1.710941000	1	-2.278549000	-2.322657000	-1.725038000
1	2.648482000	-4.244783000	-0.147369000	1	-1.453873000	-2.922627000	-0.269021000
1	4.001315000	-3.318521000	0.437283000	1	-5.075304000	-1.917541000	-1.070103000

1	-5.541242000	-2.627543000	0.489196000	1	4.130479000	0.114470000	-1.273907000
1	-3.855454000	-4.055246000	-1.101748000	1	3.798685000	3.110593000	1.150090000
1	-3.452793000	-3.897119000	0.617281000	1	3.317171000	2.647560000	-0.492419000
8	-2.214983000	0.775192000	2.189713000	1	5.414162000	1.257034000	1.261944000
1	-1.724596000	0.644507000	3.011672000	1	5.627283000	1.826462000	-0.406351000
1	-1.871957000	1.622535000	1.778143000	12	-1.084192000	0.030355000	0.549286000
<b>TS<sub>32-33</sub></b>				17	0.316659000	-1.335109000	2.016965000
SCF = -2213.50810157				6	-1.956482000	2.532436000	-1.605296000
6	-0.951682000	3.030506000	-0.545286000	6	-3.377344000	2.303604000	-1.086596000
8	-0.755610000	2.032288000	0.446777000	1	-1.551897000	1.599662000	-2.020196000
6	-1.443645000	4.308104000	0.140279000	1	-1.984316000	3.250256000	-2.435204000
1	-2.376954000	4.127740000	0.683589000	1	-3.965377000	1.723180000	-1.805173000
1	-0.695812000	4.656569000	0.860026000	1	-3.376267000	1.765462000	-0.132263000
1	-1.620452000	5.104813000	-0.591244000	1	-3.900818000	3.250646000	-0.919344000
6	0.402363000	3.280594000	-1.212022000	8	-2.616550000	-1.235115000	-0.018572000
1	0.784068000	2.351847000	-1.649808000	6	-3.924548000	-1.189677000	0.595724000
1	0.323240000	4.034878000	-2.002820000	6	-2.390372000	-2.524809000	-0.641109000
1	1.121531000	3.639079000	-0.467383000	6	-4.700352000	-2.300839000	-0.092226000
12	1.868499000	-1.675715000	0.166227000	1	-3.811658000	-1.364562000	1.669724000
17	0.302307000	-0.649107000	-1.408406000	1	-4.326216000	-0.188758000	0.442749000
6	3.082261000	-3.327987000	-0.325583000	6	-3.615743000	-3.362921000	-0.288960000
6	3.652137000	-3.282445000	-1.755412000	1	-2.281695000	-2.356764000	-1.715101000
1	2.540702000	-4.277694000	-0.197664000	1	-1.456619000	-2.934915000	-0.250438000
1	3.921068000	-3.394391000	0.387878000	1	-5.085387000	-1.955992000	-1.057991000
1	4.303098000	-4.136822000	-1.997726000	1	-5.541755000	-2.650673000	0.510679000
1	2.852189000	-3.269680000	-2.506855000	1	-3.853955000	-4.086942000	-1.071410000
1	4.251461000	-2.377290000	-1.930600000	1	-3.448393000	-3.909326000	0.644968000
8	3.055874000	-0.017813000	0.491885000	8	-2.244989000	1.009826000	1.906357000
6	2.642499000	1.263357000	1.026781000	1	-1.984571000	0.957023000	2.832470000
6	4.319239000	0.092439000	-0.194078000	1	-1.574107000	1.855266000	1.293296000
6	3.653243000	2.262990000	0.476247000	<b>33</b>			
1	1.614263000	1.461812000	0.714747000	SCF = -2213.51190032			
1	2.680247000	1.188930000	2.117814000	6	-0.819985000	3.129355000	-0.566817000
6	4.909642000	1.404489000	0.301215000	8	-0.622609000	2.145075000	0.466759000
1	4.905403000	-0.796028000	0.048601000	6	-1.247155000	4.438544000	0.095704000

1	-2.180567000	4.313461000	0.654265000	1	-3.898764000	1.876555000	-1.714294000
1	-0.474686000	4.778888000	0.792509000	1	-3.280309000	1.932165000	-0.051043000
1	-1.403608000	5.217422000	-0.658276000	1	-3.771669000	3.418481000	-0.864120000
6	0.534058000	3.289158000	-1.251796000	8	-2.638130000	-1.222996000	-0.026294000
1	0.867030000	2.330252000	-1.661952000	6	-3.974951000	-1.157832000	0.518858000
1	0.471753000	4.017583000	-2.066767000	6	-2.390254000	-2.519046000	-0.620067000
1	1.278101000	3.642376000	-0.529847000	6	-4.719143000	-2.288485000	-0.173654000
12	1.770564000	-1.706345000	0.136260000	1	-3.917606000	-1.300585000	1.601797000
17	0.241142000	-0.530727000	-1.354243000	1	-4.364072000	-0.160064000	0.319244000
6	2.842245000	-3.431504000	-0.431824000	6	-3.625971000	-3.353151000	-0.295725000
6	3.496248000	-3.352774000	-1.823495000	1	-2.247436000	-2.370339000	-1.693281000
1	2.182452000	-4.313219000	-0.410215000	1	-1.469714000	-2.922472000	-0.191902000
1	3.622573000	-3.657440000	0.313812000	1	-5.061167000	-1.971262000	-1.164867000
1	4.032069000	-4.271239000	-2.109576000	1	-5.586488000	-2.624178000	0.399970000
1	2.752475000	-3.161969000	-2.608211000	1	-3.829798000	-4.099970000	-1.066538000
1	4.229454000	-2.535928000	-1.886815000	1	-3.495080000	-3.872162000	0.659539000
8	3.060035000	-0.130935000	0.500671000	8	-2.300319000	1.025677000	1.881298000
6	2.702311000	1.160064000	1.048750000	1	-2.254358000	0.831521000	2.821250000
6	4.337280000	-0.073576000	-0.165966000	1	-1.339869000	2.166443000	1.174064000
6	3.746718000	2.122553000	0.496461000				
1	1.680347000	1.398592000	0.745986000	<b>34</b>			
1	2.744743000	1.078016000	2.139082000	SCF = -1940.56733398			
6	4.971831000	1.218718000	0.328427000	12	-1.022531000	0.723067000	0.763125000
1	4.886833000	-0.981186000	0.091091000	17	-0.218131000	-0.305406000	-1.334922000
1	4.165123000	-0.053417000	-1.248404000	6	-0.734775000	2.797773000	0.973976000
1	3.920868000	2.967369000	1.167020000	6	-0.719299000	3.563493000	-0.361629000
1	3.426660000	2.513557000	-0.475193000	1	0.214516000	2.991213000	1.499285000
1	5.466849000	1.057363000	1.291815000	1	-1.502053000	3.243286000	1.626679000
1	5.707096000	1.612467000	-0.377278000	1	-0.527594000	4.641336000	-0.247619000
12	-1.156061000	0.065382000	0.653655000	1	0.045368000	3.174053000	-1.048001000
17	0.283970000	-1.364864000	2.034015000	1	-1.677915000	3.472276000	-0.891512000
6	-1.866247000	2.622905000	-1.576742000	8	-2.979804000	0.100160000	0.517015000
6	-3.280784000	2.451525000	-1.016816000	6	-3.330992000	-1.299981000	0.403629000
1	-1.498683000	1.668414000	-1.973351000	6	-3.717207000	0.885519000	-0.456331000
1	-1.890496000	3.317809000	-2.425875000	6	-3.976231000	-1.426850000	-0.966342000
				1	-2.416483000	-1.882864000	0.526579000

1	-4.025709000	-1.540270000	1.215128000	1	-0.753927000	3.959685000	-1.686714000
6	-4.704198000	-0.085262000	-1.096625000	1	0.218796000	3.619608000	-0.238408000
1	-4.182909000	1.719979000	0.071002000	12	2.422122000	-1.316903000	0.273169000
1	-3.001772000	1.275728000	-1.188963000	17	0.498930000	-0.595724000	-1.281618000
1	-4.646599000	-2.287114000	-1.029751000	6	3.367365000	-2.870377000	-0.852998000
1	-3.202971000	-1.521836000	-1.735102000	6	3.813787000	-2.398038000	-2.249689000
1	-5.645746000	-0.102559000	-0.537827000	1	2.635800000	-3.684082000	-0.990253000
1	-4.924083000	0.183736000	-2.132099000	1	4.232887000	-3.369264000	-0.377465000
12	1.287520000	-1.594662000	0.084712000	1	4.194907000	-3.205958000	-2.894037000
17	-0.008205000	-1.057336000	2.074106000	1	2.982142000	-1.927936000	-2.792171000
8	2.828012000	-0.266701000	0.279367000	1	4.614554000	-1.646829000	-2.186996000
6	4.087870000	-0.613107000	-0.344059000	8	3.102966000	0.643249000	0.154588000
6	2.691273000	1.172070000	0.374766000	6	2.485245000	1.721939000	0.888771000
6	4.417385000	0.606101000	-1.187132000	6	3.645693000	1.124148000	-1.095864000
1	4.829232000	-0.774114000	0.447056000	6	3.115238000	2.979169000	0.3111005000
1	3.925788000	-1.546515000	-0.886021000	1	1.402182000	1.699847000	0.719065000
6	3.951583000	1.747420000	-0.274846000	1	2.693650000	1.553511000	1.946903000
1	1.784660000	1.457259000	-0.167232000	6	3.263578000	2.600336000	-1.165580000
1	2.575997000	1.435224000	1.428556000	1	4.728886000	0.972209000	-1.058879000
1	3.837569000	0.589537000	-2.116075000	1	3.223669000	0.528717000	-1.909165000
1	5.479121000	0.666434000	-1.437849000	1	4.094139000	3.162880000	0.766941000
1	3.740103000	2.673134000	-0.814489000	1	2.488426000	3.860744000	0.464275000
1	4.712819000	1.960622000	0.482591000	1	4.015952000	3.193883000	-1.690477000
8	2.121880000	-3.130607000	-0.464091000	1	2.306030000	2.718957000	-1.680399000
1	1.723339000	-3.908677000	-0.855282000	12	-0.963253000	-0.221617000	0.635470000
<b>35</b>				17	0.701081000	-1.261670000	2.119282000
SCF = -2289.92759048				6	-2.695079000	2.060619000	-1.255792000
6	-1.718066000	2.650697000	-0.209367000	6	-3.976924000	1.465104000	-0.676871000
8	-1.321950000	1.667192000	0.698337000	1	-2.143229000	1.283578000	-1.804894000
6	-2.381068000	3.798985000	0.565725000	1	-2.953758000	2.832505000	-1.992835000
1	-3.233030000	3.431225000	1.147718000	1	-4.549480000	0.942232000	-1.452227000
1	-1.659533000	4.230602000	1.267882000	1	-3.750258000	0.747742000	0.118603000
1	-2.734996000	4.593736000	-0.101994000	1	-4.628915000	2.236455000	-0.254357000
6	-0.487683000	3.186508000	-0.955975000	8	-2.415668000	-1.551448000	-0.024918000
1	0.009552000	2.362550000	-1.479810000	6	-3.487389000	-2.087134000	0.783926000

6	-2.628675000	-1.867716000	-1.423780000	1	4.095477000	-3.202667000	-2.959098000
6	-4.623746000	-2.322522000	-0.197829000	1	2.897039000	-1.914169000	-2.823025000
1	-3.138073000	-3.021632000	1.237537000	1	4.543279000	-1.654218000	-2.246414000
1	-3.698098000	-1.360248000	1.567197000	8	3.097503000	0.620077000	0.174507000
6	-3.865427000	-2.760508000	-1.453000000	6	2.476269000	1.700506000	0.902671000
1	-2.790081000	-0.923756000	-1.952576000	6	3.651605000	1.099237000	-1.071160000
1	-1.724025000	-2.339214000	-1.807461000	6	3.124413000	2.954491000	0.337950000
1	-5.163368000	-1.387280000	-0.379323000	1	1.395983000	1.687191000	0.716669000
1	-5.333834000	-3.071121000	0.161759000	1	2.668017000	1.527782000	1.963228000
1	-4.438457000	-2.628264000	-2.373699000	6	3.286951000	2.580381000	-1.138352000
1	-3.580473000	-3.815089000	-1.376237000	1	4.732726000	0.934726000	-1.029504000
8	3.777897000	-1.647839000	1.991888000	1	3.227207000	0.512451000	-1.889552000
1	4.208940000	-2.427141000	1.609412000	1	4.099702000	3.127497000	0.805611000
1	3.259849000	-1.960861000	2.746358000	1	2.504587000	3.841567000	0.488367000
8	-2.173075000	0.141618000	2.458054000	1	4.052067000	3.167854000	-1.651544000
1	-1.595612000	0.112824000	3.231754000	1	2.337495000	2.711718000	-1.664963000
1	-2.070269000	1.053688000	2.051321000	12	-0.975024000	-0.269676000	0.712966000
<b>TS<sub>35-36</sub></b>				17	0.710426000	-1.327201000	2.132855000
SCF = -2289.92121626				6	-2.634488000	2.017455000	-1.235783000
6	-1.682927000	2.701731000	-0.230753000	6	-3.918019000	1.441252000	-0.638394000
8	-1.180183000	1.756319000	0.696884000	1	-2.058965000	1.219898000	-1.726239000
6	-2.389289000	3.819462000	0.541364000	1	-2.894522000	2.736439000	-2.023471000
1	-3.199990000	3.417495000	1.157854000	1	-4.453658000	0.845043000	-1.386110000
1	-1.677100000	4.318960000	1.206143000	1	-3.712554000	0.799163000	0.224119000
1	-2.811894000	4.566441000	-0.140363000	1	-4.598339000	2.231647000	-0.305425000
6	-0.483415000	3.263968000	-0.996573000	8	-2.401255000	-1.584917000	-0.014658000
1	0.032405000	2.450854000	-1.518440000	6	-3.476932000	-2.085326000	0.812430000
1	-0.792664000	4.015753000	-1.731258000	6	-2.618247000	-1.937469000	-1.401224000
1	0.218017000	3.731581000	-0.296823000	6	-4.625662000	-2.305006000	-0.157664000
12	2.402996000	-1.340254000	0.275341000	1	-3.146103000	-3.024684000	1.270689000
17	0.459771000	-0.543749000	-1.244404000	1	-3.651182000	-1.338123000	1.586575000
6	3.309818000	-2.877498000	-0.900040000	6	-3.888033000	-2.786125000	-1.410390000
6	3.734152000	-2.397062000	-2.300511000	1	-2.741031000	-1.006260000	-1.962127000
1	2.569616000	-3.684611000	-1.030734000	1	-1.731184000	-2.455050000	-1.767161000
1	4.179808000	-3.386619000	-0.444083000	1	-5.142028000	-1.359003000	-0.349895000

1	-5.353302000	-3.028767000	0.217600000	1	2.711391000	1.464625000	2.012232000
1	-4.460654000	-2.648603000	-2.330706000	6	3.325841000	2.554565000	-1.077604000
1	-3.640391000	-3.848861000	-1.318704000	1	4.754358000	0.892123000	-0.996988000
8	3.781651000	-1.703203000	1.966771000	1	3.241353000	0.499679000	-1.858054000
1	4.202012000	-2.489483000	1.587640000	1	4.150717000	3.070174000	0.869745000
1	3.265944000	-2.004841000	2.727650000	1	2.559734000	3.799905000	0.570082000
8	-2.230806000	0.348168000	2.215272000	1	4.095111000	3.141124000	-1.585612000
1	-1.861685000	0.343972000	3.105435000	1	2.376256000	2.701947000	-1.599769000
1	-1.855607000	1.351678000	1.583067000	12	-1.015197000	-0.272415000	0.815199000
<b>36</b>				17	0.731688000	-1.392994000	2.137027000
SCF = -2289.92457792				6	-2.614268000	2.005564000	-1.188282000
6	-1.637410000	2.770873000	-0.275659000	6	-3.887685000	1.492528000	-0.514138000
8	-1.089378000	1.881339000	0.710086000	1	-2.052526000	1.167116000	-1.620919000
6	-2.312901000	3.935756000	0.446491000	1	-2.884946000	2.657966000	-2.028518000
1	-3.105443000	3.581466000	1.113904000	1	-4.433238000	0.831502000	-1.196585000
1	-1.579759000	4.480678000	1.049511000	1	-3.673104000	0.935262000	0.404364000
1	-2.757872000	4.631542000	-0.273004000	1	-4.562211000	2.314481000	-0.252349000
6	-0.447319000	3.256288000	-1.098279000	8	-2.406865000	-1.578296000	-0.020071000
1	0.042641000	2.403704000	-1.578895000	6	-3.492610000	-2.081338000	0.792392000
1	-0.769332000	3.962920000	-1.870111000	6	-2.598588000	-1.939256000	-1.405499000
1	0.277133000	3.758779000	-0.448233000	6	-4.627791000	-2.299848000	-0.193362000
12	2.364945000	-1.368958000	0.249675000	1	-3.168118000	-3.023680000	1.250216000
17	0.412550000	-0.446286000	-1.180429000	1	-3.665681000	-1.333317000	1.566781000
6	3.192556000	-2.883636000	-1.011598000	6	-3.871845000	-2.783725000	-1.434428000
6	3.573981000	-2.381486000	-2.416462000	1	-2.707496000	-1.012457000	-1.977057000
1	2.431097000	-3.672730000	-1.132006000	1	-1.707504000	-2.462685000	-1.753904000
1	4.068216000	-3.420976000	-0.601122000	1	-5.141183000	-1.353635000	-0.393004000
1	3.892513000	-3.179708000	-3.105544000	1	-5.361842000	-3.022633000	0.171338000
1	2.728926000	-1.869209000	-2.896412000	1	-4.428988000	-2.646517000	-2.364420000
1	4.401302000	-1.657986000	-2.377713000	1	-3.629290000	-3.847175000	-1.337073000
8	3.119594000	0.577312000	0.207977000	8	3.782859000	-1.843198000	1.886475000
6	2.516117000	1.653982000	0.955266000	1	4.157261000	-2.636596000	1.475841000
6	3.674954000	1.068851000	-1.032035000	1	3.264994000	-2.143160000	2.646827000
6	3.172239000	2.910204000	0.404239000	8	-2.241147000	0.311156000	2.214874000
1	1.435215000	1.655875000	0.775306000	1	-1.996616000	0.158504000	3.132047000

1 -1.724201000 1.674875000 1.467463000

**37**

SCF = -2016.98256319

12 -1.151643000 0.820480000 0.752251000

17 0.079671000 -0.368958000 -1.227969000

6 -0.682689000 2.887272000 0.508240000

6 -0.304136000 3.334434000 -0.913654000

1 0.133467000 3.185074000 1.190376000

1 -1.538666000 3.507018000 0.836083000

1 -0.062118000 4.405466000 -0.995166000

1 0.562604000 2.778605000 -1.292704000

1 -1.117472000 3.142430000 -1.627135000

8 -2.905172000 0.047686000 -0.063610000

6 -3.217593000 -1.350674000 0.134446000

6 -3.292241000 0.471775000 -1.390692000

6 -4.086606000 -1.740036000 -1.055434000

1 -2.276414000 -1.910973000 0.148374000

1 -3.711188000 -1.445042000 1.103563000

6 -3.558040000 -0.815751000 -2.156593000

1 -4.189691000 1.091955000 -1.294377000

1 -2.478195000 1.069730000 -1.807037000

1 -5.141475000 -1.530492000 -0.848376000

1 -3.987440000 -2.799825000 -1.300667000

1 -4.269483000 -0.670239000 -2.972976000

1 -2.621416000 -1.204650000 -2.567206000

12 1.468294000 -1.476059000 0.388098000

17 0.003067000 -0.866339000 2.214729000

8 3.027911000 -0.134288000 0.543910000

6 4.214818000 -0.548399000 -0.165860000

6 2.859291000 1.268979000 0.267681000

6 4.076388000 0.145477000 -1.516445000

1 5.087798000 -0.194884000 0.396889000

1 4.194058000 -1.638929000 -0.201323000

6 3.352528000 1.469093000 -1.175966000

1 1.806593000 1.515865000 0.417629000

1 3.464009000 1.827253000 0.990855000

1 3.456324000 -0.467073000 -2.177567000

1 5.043481000 0.300990000 -2.000744000

1 2.514843000 1.640281000 -1.854567000

1 4.022561000 2.330576000 -1.236947000

8 -2.269555000 1.167321000 2.620975000

1 -2.187117000 2.125525000 2.726261000

1 -1.773615000 0.768587000 3.350301000

8 2.360105000 -3.057554000 0.094916000

1 1.985563000 -3.878582000 -0.226487000

**38**

SCF = -2137.02848828

6 1.909416000 -1.852490000 1.374363000

8 1.687224000 -0.819209000 0.743884000

6 2.787079000 -2.929586000 0.820678000

1 2.148298000 -3.784228000 0.565588000

1 3.308173000 -2.590036000 -0.076658000

1 3.500823000 -3.267861000 1.578970000

6 1.311989000 -2.021683000 2.736541000

1 0.405308000 -1.417651000 2.824423000

1 1.106270000 -3.072519000 2.953302000

1 2.047494000 -1.664896000 3.470134000

12 -1.251935000 -0.920059000 -0.039117000

17 -0.089063000 0.258188000 -1.889341000

6 -0.823598000 -3.003667000 -0.026096000

6 -0.020916000 -3.445215000 -1.263807000

1 -1.766663000 -3.574955000 -0.014868000

1 -0.303803000 -3.349792000 0.883940000

1 0.229029000 -4.519140000 -1.280499000

1 -0.572661000 -3.235467000 -2.188516000

1 0.928881000 -2.898100000 -1.362597000

8 -3.188167000 -0.587356000 -0.793623000

6 -3.538082000 0.755741000 -1.206525000

6 -4.243084000 -1.150761000 0.016012000

6 -4.983808000 0.956237000 -0.763241000

1	-2.862428000	1.448429000	-0.695075000	6	-1.796363000	3.174323000	0.399270000
1	-3.382638000	0.824477000	-2.284633000	1	-1.625439000	3.069396000	-0.674061000
6	-5.074148000	0.041998000	0.462192000	1	-2.881413000	3.134299000	0.567426000
1	-4.815569000	-1.847940000	-0.605651000	1	-1.419606000	4.137065000	0.745631000
1	-3.780355000	-1.700718000	0.839591000	6	-0.888003000	2.154458000	2.607908000
1	-5.679107000	0.624695000	-1.542080000	1	-0.227608000	1.346960000	2.931393000
1	-5.196669000	2.003266000	-0.535273000	1	-0.461095000	3.125920000	2.856672000
1	-6.099318000	-0.237367000	0.717644000	1	-1.845797000	2.048407000	3.137431000
1	-4.603689000	0.515190000	1.329479000	12	0.966070000	0.659341000	0.172849000
12	2.135584000	0.234142000	-0.961224000	17	-0.015226000	-0.042482000	-1.990329000
17	-1.457428000	0.537818000	1.796512000	6	1.217840000	2.816306000	0.435589000
6	3.993255000	-0.247013000	-1.833042000	6	1.413021000	3.383853000	-0.979292000
6	5.159664000	-0.175081000	-0.829026000	1	2.211166000	2.680030000	0.903011000
1	4.218158000	0.428451000	-2.673117000	1	0.759163000	3.585358000	1.062618000
1	3.977284000	-1.250390000	-2.287929000	1	1.921688000	4.359480000	-0.987571000
1	6.138449000	-0.415632000	-1.271528000	1	2.005783000	2.709798000	-1.610683000
1	5.252562000	0.826905000	-0.388157000	1	0.454470000	3.523976000	-1.496484000
1	5.022164000	-0.870097000	0.012930000	8	2.938054000	0.344480000	-0.568987000
8	2.013062000	2.083814000	0.000296000	6	3.208791000	-0.845690000	-1.342340000
6	1.737739000	2.250833000	1.419503000	6	4.014824000	0.590096000	0.364112000
6	1.460984000	3.201715000	-0.722749000	6	4.683407000	-1.143907000	-1.112458000
6	0.786847000	3.446434000	1.531446000	1	2.571834000	-1.652944000	-0.963739000
1	1.270244000	1.329356000	1.766657000	1	2.945369000	-0.633617000	-2.379355000
1	2.693033000	2.408206000	1.927862000	6	4.878471000	-0.663687000	0.327468000
6	0.254252000	3.606185000	0.103440000	1	4.551370000	1.482512000	0.025049000
1	2.216797000	3.994768000	-0.774323000	1	3.578206000	0.774925000	1.348062000
1	1.219538000	2.860123000	-1.731615000	1	5.306184000	-0.562408000	-1.800946000
1	1.325347000	4.347102000	1.844280000	1	4.912592000	-2.203336000	-1.249875000
1	-0.010980000	3.243589000	2.248368000	1	5.921536000	-0.454912000	0.577380000
1	-0.086739000	4.620648000	-0.117378000	1	4.486099000	-1.402087000	1.033649000
1	-0.563159000	2.900599000	-0.073687000	12	-2.210397000	0.027123000	-0.961395000
<b>TS<sub>38-39</sub></b>				17	1.223060000	-0.983282000	1.824303000
SCF = -2137.02135677				6	-4.034313000	0.875043000	-1.585239000
6	-1.196821000	2.021405000	1.145902000	6	-5.055282000	0.951552000	-0.433814000
8	-1.338965000	0.854791000	0.683383000	1	-4.489597000	0.315675000	-2.416603000



1	-3.878612000	1.889060000	-1.986984000	1	-3.430582000	-2.475885000	1.079679000
1	-6.009745000	1.420592000	-0.717771000	1	-2.164812000	-2.001163000	-0.070935000
1	-5.299469000	-0.046389000	-0.044364000	1	-2.009309000	-3.496943000	0.858874000
1	-4.670308000	1.527135000	0.421643000	8	-2.744255000	0.535257000	-0.699982000
8	-2.237313000	-1.893678000	-0.184413000	6	-2.893470000	-0.082798000	-1.999697000
6	-2.165221000	-2.154586000	1.246112000	6	-4.021422000	0.657685000	-0.031318000
6	-1.721845000	-3.026294000	-0.911805000	6	-4.315243000	-0.627424000	-2.006066000
6	-1.425860000	-3.486328000	1.394636000	1	-2.732356000	0.687569000	-2.759178000
1	-1.611875000	-1.328386000	1.693831000	1	-2.119834000	-0.847291000	-2.101257000
1	-3.187664000	-2.180709000	1.632554000	6	-5.051922000	0.379274000	-1.116650000
6	-0.721717000	-3.651442000	0.043273000	1	-4.057633000	-0.091822000	0.766446000
1	-2.553518000	-3.702056000	-1.145121000	1	-4.071039000	1.654848000	0.407725000
1	-1.281494000	-2.650590000	-1.837668000	1	-4.341442000	-1.624397000	-1.553758000
1	-2.130781000	-4.306657000	1.565505000	1	-4.725742000	-0.694344000	-3.015992000
1	-0.716263000	-3.449737000	2.223299000	1	-5.984058000	-0.013583000	-0.704337000
1	-0.505882000	-4.694482000	-0.201349000	1	-5.278119000	1.294191000	-1.673879000
1	0.209665000	-3.077234000	0.036624000	12	1.472104000	-0.760130000	-0.734028000
<b>39</b>				17	-1.387744000	2.595398000	1.709216000
SCF = -2137.12248823				6	2.331202000	-2.295978000	-1.903902000
6	-0.131585000	-1.435698000	1.756932000	6	3.277300000	-3.252172000	-1.156102000
8	0.019768000	-0.631719000	0.593358000	1	2.881729000	-1.845148000	-2.747109000
6	0.615804000	-2.756636000	1.543877000	1	1.545350000	-2.896829000	-2.389168000
1	0.300788000	-3.244175000	0.615289000	1	3.740229000	-4.011405000	-1.804882000
1	1.696499000	-2.577741000	1.479142000	1	4.103565000	-2.716383000	-0.665888000
1	0.445555000	-3.450270000	2.374700000	1	2.752036000	-3.798677000	-0.361361000
6	0.469009000	-0.691682000	2.953808000	8	2.999239000	0.250574000	0.293813000
1	-0.030224000	0.272968000	3.098481000	6	2.762812000	1.463388000	1.034526000
1	0.370686000	-1.274851000	3.876349000	6	4.220201000	0.459238000	-0.435650000
1	1.534892000	-0.507617000	2.780291000	6	3.284637000	2.605363000	0.146590000
12	-0.955230000	0.999293000	0.156793000	1	1.695786000	1.514748000	1.254682000
17	0.430532000	1.273882000	-1.788319000	1	3.311494000	1.391553000	1.980575000
6	-1.632911000	-1.680065000	2.008268000	6	4.098512000	1.888515000	-0.955691000
6	-2.348830000	-2.457584000	0.906191000	1	5.061835000	0.339602000	0.258186000
1	-2.109787000	-0.697010000	2.144256000	1	4.273254000	-0.310642000	-1.207569000
1	-1.751981000	-2.203541000	2.965102000	1	3.901995000	3.292552000	0.730385000

1 2.457605000 3.171568000 -0.285393000  
1 5.076051000 2.345323000 -1.127498000  
1 3.545120000 1.893640000 -1.898596000  
**40**  
SCF = -2213.53014098  
6 -0.471076000 1.897929000 -1.498202000  
8 -0.072866000 0.963972000 -0.498285000  
6 0.002533000 3.301133000 -1.101729000  
1 -0.292504000 3.531905000 -0.072630000  
1 1.091179000 3.368724000 -1.174636000  
1 -0.426961000 4.062087000 -1.763648000  
6 0.157686000 1.488984000 -2.833745000  
1 -0.186181000 0.491196000 -3.129720000  
1 -0.103390000 2.195972000 -3.629454000  
1 1.248545000 1.473317000 -2.737944000  
12 -0.958647000 -0.754793000 -0.193295000  
17 0.373511000 -1.166194000 1.713761000  
6 -2.009340000 1.871687000 -1.630689000  
6 -2.764773000 2.403116000 -0.413496000  
1 -2.312550000 0.835510000 -1.847975000  
1 -2.296490000 2.449503000 -2.518128000  
1 -3.833807000 2.173167000 -0.482228000  
1 -2.376865000 1.964278000 0.510626000  
1 -2.668812000 3.489822000 -0.328479000  
8 -2.821110000 -0.669553000 0.638812000  
6 -3.078490000 -0.331313000 2.019814000  
6 -4.049370000 -0.986696000 -0.057600000  
6 -4.566996000 -0.022917000 2.060436000  
1 -2.809042000 -1.191993000 2.639572000  
1 -2.432741000 0.508252000 2.284431000  
6 -5.122131000 -1.007097000 1.025475000  
1 -4.224728000 -0.198678000 -0.797127000  
1 -3.905701000 -1.936270000 -0.574749000  
1 -4.748186000 1.010434000 1.746363000  
1 -4.990607000 -0.162337000 3.057601000

1 -6.100313000 -0.716336000 0.635757000  
1 -5.209729000 -2.007995000 1.460528000  
12 1.579717000 0.956321000 0.602004000  
17 -1.192581000 -2.197695000 -1.949736000  
6 2.413811000 2.014518000 2.261969000  
6 3.747296000 1.436465000 2.774717000  
1 1.693391000 1.986904000 3.093833000  
1 2.555982000 3.095376000 2.073899000  
1 4.177684000 1.982268000 3.628538000  
1 3.626470000 0.394570000 3.099683000  
1 4.526231000 1.426729000 1.994429000  
8 2.931191000 -0.548278000 -0.260551000  
6 2.511877000 -1.266289000 -1.447840000  
6 3.658828000 -1.441075000 0.623703000  
6 2.512919000 -2.727215000 -1.036881000  
1 1.535138000 -0.883766000 -1.748927000  
1 3.236863000 -1.064269000 -2.246329000  
6 3.722913000 -2.786039000 -0.099054000  
1 4.638403000 -0.996782000 0.817722000  
1 3.097894000 -1.503620000 1.558428000  
1 2.596845000 -3.395793000 -1.896270000  
1 1.588760000 -2.964760000 -0.503017000  
1 4.651466000 -2.873995000 -0.673625000  
1 3.676434000 -3.620655000 0.603899000  
8 3.024543000 2.102462000 -0.760437000  
1 3.321896000 2.631059000 -0.003538000  
1 3.638584000 1.353981000 -0.807390000

**TS<sub>40-41</sub>**

SCF = -2213.52200572  
6 1.954603000 2.137374000 1.073977000  
8 1.115619000 0.998684000 1.131191000  
6 1.074504000 3.391886000 1.086068000  
1 0.328045000 3.354662000 0.285546000  
1 0.538764000 3.469062000 2.037977000  
1 1.675589000 4.298572000 0.956321000

6	2.870206000	2.120527000	2.301807000	8	-3.720157000	-0.294252000	0.537168000
1	3.502842000	1.225293000	2.290858000	6	-3.445273000	-1.619943000	1.036543000
1	3.518840000	3.003393000	2.331819000	6	-4.762282000	-0.432634000	-0.441750000
1	2.270363000	2.098284000	3.217110000	6	-3.694324000	-2.573932000	-0.143856000
12	0.761560000	-0.779526000	0.466744000	1	-2.416687000	-1.635396000	1.401446000
17	-0.851052000	-0.540255000	-1.281442000	1	-4.128813000	-1.810355000	1.871325000
6	2.811162000	2.061606000	-0.203653000	6	-4.384101000	-1.694143000	-1.211445000
6	2.039085000	2.187425000	-1.515240000	1	-5.719956000	-0.539292000	0.083249000
1	3.341293000	1.099355000	-0.179425000	1	-4.775060000	0.483708000	-1.035188000
1	3.581560000	2.841748000	-0.155582000	1	-4.326909000	-3.409682000	0.166029000
1	2.686299000	1.958398000	-2.369615000	1	-2.752816000	-2.979371000	-0.518835000
1	1.179865000	1.508336000	-1.545907000	1	-5.257126000	-2.174253000	-1.660060000
1	1.655393000	3.201749000	-1.662595000	1	-3.678998000	-1.443181000	-2.007787000
8	2.430114000	-1.414517000	-0.514251000	8	-1.147886000	0.916518000	1.821405000
6	2.675660000	-1.416375000	-1.937243000	1	0.000531000	1.099585000	1.623114000
6	3.593554000	-1.864161000	0.218906000	1	-1.248126000	0.274489000	2.533790000
6	4.189193000	-1.511164000	-2.059567000				
1	2.169674000	-2.284950000	-2.370583000	<b>41</b>			
1	2.244185000	-0.504521000	-2.352179000	SCF = -2213.53727250			
6	4.555744000	-2.374766000	-0.847252000	6	2.654284000	2.027775000	0.731807000
1	3.999729000	-1.002329000	0.759811000	8	1.561950000	1.123454000	1.005206000
1	3.264247000	-2.619562000	0.934798000	6	2.118242000	3.456004000	0.807287000
1	4.640254000	-0.516559000	-1.973445000	1	1.262153000	3.593855000	0.140247000
1	4.499293000	-1.950759000	-3.010170000	1	1.801475000	3.694462000	1.829417000
1	5.599000000	-2.266072000	-0.542651000	1	2.895519000	4.171672000	0.521851000
1	4.366715000	-3.432197000	-1.058387000	6	3.725479000	1.792495000	1.795824000
12	-2.190464000	1.071843000	0.148577000	1	4.102032000	0.765929000	1.741217000
17	0.249692000	-2.358931000	2.046009000	1	4.567670000	2.478682000	1.657941000
6	-2.760344000	2.841237000	-0.855168000	1	3.309771000	1.950382000	2.795954000
6	-1.922000000	3.168439000	-2.104133000	12	0.408990000	-0.589032000	0.635345000
1	-2.696041000	3.691409000	-0.156790000	17	-0.925195000	-0.328856000	-1.405496000
1	-3.823159000	2.814127000	-1.149298000	6	3.197784000	1.682820000	-0.660754000
1	-2.227686000	4.099094000	-2.607200000	6	2.246839000	1.962251000	-1.822149000
1	-0.856753000	3.279393000	-1.859282000	1	3.461089000	0.619020000	-0.652173000
1	-1.978222000	2.366464000	-2.851775000	1	4.133323000	2.238237000	-0.802368000
				1	2.666717000	1.575099000	-2.756572000

1	1.274146000	1.483947000	-1.669862000	1	-5.408375000	-1.919165000	-1.560125000
1	2.076479000	3.034321000	-1.962512000	1	-3.849670000	-1.212926000	-2.019625000
8	2.050622000	-1.430993000	-0.393707000	8	-0.887352000	0.744741000	1.518273000
6	2.083209000	-1.784288000	-1.793111000	1	0.809595000	1.558272000	1.454938000
6	3.110275000	-2.095190000	0.328036000	1	-1.166992000	0.440729000	2.388371000
6	3.441447000	-2.441044000	-1.996853000	<b>42</b>			
1	1.257333000	-2.473663000	-1.994151000	SCF = -1940.59945706			
1	1.929875000	-0.871530000	-2.370659000	12	-0.765774000	-1.047443000	-0.584970000
6	3.669109000	-3.124211000	-0.645484000	17	0.033672000	0.192183000	1.335023000
1	3.860781000	-1.340891000	0.593783000	8	-2.713680000	-0.399424000	-0.639904000
1	2.678137000	-2.521410000	1.234921000	6	-2.972049000	1.017193000	-0.522026000
1	4.211168000	-1.682182000	-2.177867000	6	-3.687470000	-1.065575000	0.189041000
1	3.439404000	-3.137214000	-2.838866000	6	-3.512016000	1.230069000	0.902426000
1	4.719191000	-3.351602000	-0.447012000	1	-2.035056000	1.537410000	-0.725435000
1	3.095301000	-4.054531000	-0.584170000	1	-3.705262000	1.285806000	-1.289529000
12	-2.183131000	1.209982000	0.116140000	6	-3.747678000	-0.198946000	1.441543000
17	0.065138000	-2.376045000	2.082971000	1	-4.641168000	-1.083740000	-0.351926000
6	-2.743587000	3.090610000	-0.667875000	1	-3.336824000	-2.087682000	0.343451000
6	-1.534981000	4.031793000	-0.835548000	1	-4.437255000	1.811325000	0.877326000
1	-3.496943000	3.598418000	-0.044895000	1	-2.788334000	1.767092000	1.518287000
1	-3.225585000	2.971908000	-1.651991000	1	-4.701527000	-0.303552000	1.963711000
1	-1.784334000	5.001471000	-1.294268000	1	-2.945323000	-0.483262000	2.127360000
1	-1.066120000	4.256361000	0.133131000	12	1.178631000	1.411414000	-0.534146000
1	-0.755830000	3.579176000	-1.466633000	17	-0.714264000	-3.306754000	-0.587898000
8	-3.771339000	-0.067982000	0.574838000	6	1.089857000	3.517736000	-0.489887000
6	-3.552443000	-1.405867000	1.067116000	6	-0.364936000	4.015058000	-0.380951000
6	-4.823968000	-0.168535000	-0.397014000	1	1.556520000	3.983794000	-1.371101000
6	-3.752101000	-2.325052000	-0.145734000	1	1.655532000	3.912666000	0.368735000
1	-2.549547000	-1.447678000	1.494729000	1	-0.454267000	5.108068000	-0.284001000
1	-4.292195000	-1.595881000	1.853621000	1	-0.954349000	3.732958000	-1.265673000
6	-4.502437000	-1.445057000	-1.174674000	1	-0.875711000	3.580851000	0.490760000
1	-5.780436000	-0.239126000	0.135970000	8	2.995464000	0.398324000	-0.346788000
1	-4.809803000	0.748933000	-0.989659000	6	3.197456000	-0.929899000	-0.864422000
1	-4.321253000	-3.215390000	0.132776000	6	3.703147000	0.457637000	0.904214000
1	-2.787374000	-2.646563000	-0.542491000	6	3.130175000	-1.845337000	0.358965000

1	2.416603000	-1.106715000	-1.604228000	6	4.461070000	-0.749463000	-2.165740000
1	4.181320000	-0.958254000	-1.348435000	1	2.295661000	-1.038133000	-2.273154000
6	3.526352000	-0.927261000	1.540746000	1	2.767697000	0.672991000	-2.128658000
1	4.754248000	0.683595000	0.689955000	6	4.795461000	-1.716066000	-1.024903000
1	3.273474000	1.277460000	1.484138000	1	4.724640000	-0.259297000	0.602579000
1	3.802891000	-2.698963000	0.247889000	1	3.793667000	-1.745871000	0.937579000
1	2.117915000	-2.236084000	0.491605000	1	5.121658000	0.123440000	-2.135056000
1	4.450049000	-1.251206000	2.026500000	1	4.542726000	-1.206942000	-3.154193000
1	2.734137000	-0.907180000	2.290939000	1	5.868780000	-1.842684000	-0.866091000
8	0.237862000	0.152451000	-1.730828000	1	4.347113000	-2.697395000	-1.208300000
1	0.213975000	0.180815000	-2.689820000	12	-1.595790000	0.984372000	0.182450000
<b>43</b>				17	0.524076000	-1.683267000	2.555781000
SCF = -2289.94752622				6	-2.549411000	2.483935000	-0.994655000
6	1.109483000	2.196795000	1.054397000	6	-2.555696000	2.170148000	-2.502836000
8	0.391955000	1.066834000	0.592272000	1	-2.037659000	3.450738000	-0.860098000
6	0.134008000	3.246719000	1.603316000	1	-3.585353000	2.689339000	-0.673287000
1	-0.574202000	3.571303000	0.835095000	1	-3.036669000	2.945584000	-3.120443000
1	-0.438232000	2.828237000	2.437400000	1	-1.534449000	2.046883000	-2.887363000
1	0.672220000	4.130484000	1.964022000	1	-3.072348000	1.225126000	-2.727640000
6	2.056444000	1.771019000	2.185074000	8	-3.440377000	-0.409195000	0.430274000
1	2.787366000	1.035624000	1.824040000	6	-3.316624000	-1.799550000	0.760281000
1	2.617322000	2.626236000	2.579180000	6	-4.513567000	-0.310039000	-0.511804000
1	1.493758000	1.314257000	3.005461000	6	-3.760322000	-2.586920000	-0.488438000
12	1.046036000	-0.762149000	0.401840000	1	-2.277777000	-1.977760000	1.045450000
17	-0.674708000	-1.105204000	-1.275562000	1	-3.967377000	-2.015104000	1.618984000
6	1.944223000	2.783342000	-0.105738000	6	-4.299267000	-1.499128000	-1.440151000
6	1.156879000	3.033125000	-1.389132000	1	-5.469279000	-0.382328000	0.027155000
1	2.761216000	2.080209000	-0.313792000	1	-4.436625000	0.665506000	-0.988934000
1	2.416980000	3.714712000	0.233780000	1	-4.533357000	-3.315457000	-0.228056000
1	1.817519000	3.392070000	-2.186643000	1	-2.921364000	-3.121675000	-0.937257000
1	0.671715000	2.112280000	-1.728637000	1	-5.217422000	-1.797046000	-1.952708000
1	0.369947000	3.781155000	-1.250992000	1	-3.545949000	-1.243370000	-2.189528000
8	2.929343000	-0.435438000	-0.397760000	8	1.532861000	-2.899277000	-0.051521000
6	3.027231000	-0.347559000	-1.840904000	1	0.812145000	-3.084288000	-0.674948000
6	4.109893000	-1.049553000	0.157577000	1	1.239008000	-3.265731000	0.800208000

8	-1.740041000	0.599292000	2.287531000	1	5.632623000	-2.458417000	-0.674468000
1	-0.972381000	0.062245000	2.569352000	1	4.032753000	-3.102034000	-1.113332000
1	-2.531685000	0.123412000	2.565852000	12	-2.158567000	1.104130000	0.188439000
<b>TS43-44</b>				17	0.526681000	-2.065601000	2.244744000
SCF = -2289.93585463				6	-2.655964000	2.809714000	-0.958874000
6	1.636361000	2.265375000	1.142514000	6	-2.405583000	2.664792000	-2.470461000
8	0.852116000	1.091487000	0.961622000	1	-2.108156000	3.696900000	-0.601589000
6	0.713715000	3.394592000	1.613177000	1	-3.717171000	3.068479000	-0.802800000
1	-0.093025000	3.568251000	0.893882000	1	-2.685293000	3.557380000	-3.052429000
1	0.253218000	3.138526000	2.572299000	1	-1.348328000	2.461173000	-2.683520000
1	1.275680000	4.326564000	1.735717000	1	-2.965220000	1.821782000	-2.901400000
6	2.702375000	1.978643000	2.202952000	8	-3.766535000	-0.223976000	0.397754000
1	3.340611000	1.148399000	1.879413000	6	-3.575133000	-1.466337000	1.113971000
1	3.337687000	2.854298000	2.378698000	6	-4.595960000	-0.435528000	-0.761406000
1	2.228272000	1.695294000	3.147918000	6	-4.372077000	-2.519009000	0.341861000
12	0.966548000	-0.774519000	0.314543000	1	-2.502966000	-1.685502000	1.124904000
17	-0.894189000	-0.614653000	-1.263353000	1	-3.921630000	-1.322728000	2.139908000
6	2.312161000	2.623192000	-0.193471000	6	-4.456697000	-1.918556000	-1.066017000
6	1.363466000	2.719546000	-1.386386000	1	-5.626821000	-0.161862000	-0.508079000
1	3.078150000	1.863891000	-0.394430000	1	-4.233727000	0.227047000	-1.551139000
1	2.844420000	3.573972000	-0.061246000	1	-5.373966000	-2.633449000	0.768842000
1	1.915393000	2.966004000	-2.300490000	1	-3.880777000	-3.494388000	0.363327000
1	0.835184000	1.775208000	-1.551769000	1	-5.297039000	-2.305240000	-1.647580000
1	0.600893000	3.492369000	-1.246268000	1	-3.529354000	-2.097461000	-1.618177000
8	2.903841000	-0.631009000	-0.426552000	8	1.152447000	-2.842472000	-0.602728000
6	3.101350000	-0.607488000	-1.859234000	1	0.351342000	-2.891237000	-1.145612000
6	3.939811000	-1.407272000	0.217001000	1	0.919458000	-3.276190000	0.238809000
6	4.482787000	-1.211016000	-2.081213000	8	-1.312902000	0.870588000	1.930354000
1	2.313995000	-1.211284000	-2.321723000	1	-0.120660000	1.060728000	1.566707000
1	3.004002000	0.428380000	-2.190708000	1	-1.306873000	0.070031000	2.468110000
6	4.599991000	-2.189253000	-0.908368000	<b>44</b>			
1	4.633124000	-0.708031000	0.696975000	SCF = -2289.93589826			
1	3.470609000	-2.029630000	0.983353000	6	1.676934000	2.278665000	1.127665000
1	5.254968000	-0.437332000	-2.015126000	8	0.894427000	1.094440000	0.972853000
1	4.565117000	-1.696210000	-3.056288000	6	0.752016000	3.407592000	1.590768000

1	-0.061779000	3.568199000	0.876645000	1	-2.685627000	3.550499000	-3.056115000
1	0.300550000	3.161677000	2.556667000	1	-1.358951000	2.445052000	-2.677143000
1	1.311972000	4.342741000	1.695901000	1	-2.981046000	1.818662000	-2.892639000
6	2.754270000	2.007075000	2.179421000	8	-3.784921000	-0.217729000	0.405916000
1	3.385696000	1.169332000	1.862403000	6	-3.587327000	-1.454791000	1.129175000
1	3.393289000	2.884461000	2.330170000	6	-4.603846000	-0.441440000	-0.758066000
1	2.291718000	1.742483000	3.135313000	6	-4.369431000	-2.518058000	0.356274000
12	0.951047000	-0.785827000	0.321334000	1	-2.513192000	-1.663169000	1.149427000
17	-0.900801000	-0.599414000	-1.251491000	1	-3.942589000	-1.309779000	2.151897000
6	2.333777000	2.612402000	-0.222614000	6	-4.450231000	-1.924743000	-1.054886000
6	1.368905000	2.703819000	-1.402829000	1	-5.638878000	-0.175306000	-0.513719000
1	3.090043000	1.844148000	-0.425324000	1	-4.241043000	0.220332000	-1.548195000
1	2.875802000	3.559888000	-0.108233000	1	-5.373103000	-2.639445000	0.777144000
1	1.911598000	2.928276000	-2.327920000	1	-3.869939000	-3.489105000	0.385507000
1	0.825338000	1.764741000	-1.546919000	1	-5.283656000	-2.321139000	-1.639887000
1	0.619681000	3.489773000	-1.264670000	1	-3.518051000	-2.098185000	-1.600541000
8	2.878055000	-0.640748000	-0.446071000	8	1.119986000	-2.854738000	-0.591219000
6	3.061895000	-0.646150000	-1.881015000	1	0.310125000	-2.910749000	-1.120004000
6	3.929567000	-1.390238000	0.203446000	1	0.906552000	-3.286100000	0.256724000
6	4.438484000	-1.260999000	-2.105807000	8	-1.311667000	0.896134000	1.922396000
1	2.266467000	-1.254536000	-2.322522000	1	-0.035218000	1.094265000	1.541801000
1	2.966626000	0.383325000	-2.232755000	1	-1.318145000	0.117111000	2.488721000
6	4.570557000	-2.206641000	-0.908031000	<b>45</b>			
1	4.630462000	-0.672871000	0.644746000	SCF = -2017.01652577			
1	3.477537000	-1.986436000	1.000268000	12	-1.008532000	-0.873161000	-0.094838000
1	5.214290000	-0.488907000	-2.072485000	17	0.391060000	0.408525000	1.525061000
1	4.504756000	-1.772799000	-3.068415000	8	-2.817087000	0.101520000	-0.262166000
1	5.605952000	-2.471872000	-0.681947000	6	-2.834308000	1.523716000	-0.539060000
1	3.998072000	-3.123203000	-1.078396000	6	-4.116165000	-0.356420000	0.163432000
12	-2.184015000	1.120173000	0.211559000	6	-4.304773000	1.920234000	-0.474472000
17	0.573162000	-2.065759000	2.266322000	1	-2.237529000	2.020936000	0.233090000
6	-2.666118000	2.817801000	-0.957011000	1	-2.360367000	1.678046000	-1.508292000
6	-2.414626000	2.659801000	-2.466980000	6	-4.873488000	0.912460000	0.529566000
1	-2.110807000	3.702896000	-0.605438000	1	-4.584296000	-0.882666000	-0.675841000
1	-3.725035000	3.088080000	-0.804958000	1	-3.967223000	-1.049780000	0.991605000

1	-4.780592000	1.792868000	-1.452608000	6	2.984290000	1.397949000	0.691998000
1	-4.434482000	2.959227000	-0.163303000	6	2.034633000	0.767696000	-1.312858000
1	-5.955453000	0.785514000	0.447184000	6	3.707109000	0.284116000	0.206281000
1	-4.636522000	1.214822000	1.555094000	6	3.137856000	-0.117503000	-1.031131000
12	1.320183000	1.257342000	-0.651348000	6	4.847808000	-0.389650000	0.911743000
17	-0.698595000	-3.079280000	-0.849453000	1	5.761379000	0.215117000	0.860951000
6	2.089207000	3.226844000	-0.730021000	1	4.624771000	-0.558586000	1.971357000
6	2.306584000	3.884840000	0.645361000	1	5.073706000	-1.362571000	0.466555000
1	1.448641000	3.889101000	-1.333651000	6	3.205960000	2.101479000	1.998208000
1	3.052511000	3.213968000	-1.267778000	1	3.842762000	1.513078000	2.665590000
1	2.752452000	4.890163000	0.586833000	1	3.692027000	3.074673000	1.853492000
1	1.362324000	3.985187000	1.195729000	1	2.260778000	2.285703000	2.522699000
1	2.968396000	3.286197000	1.288021000	6	1.003536000	2.852508000	-0.110215000
8	2.930525000	-0.080553000	-0.841222000	1	0.544242000	2.902071000	0.885399000
6	2.776595000	-1.503880000	-0.974234000	1	1.516388000	3.807080000	-0.280924000
6	4.028707000	0.117745000	0.061528000	1	0.194397000	2.782504000	-0.844536000
6	3.023874000	-2.062877000	0.429986000	6	1.244542000	0.817820000	-2.589383000
1	1.775279000	-1.695452000	-1.360222000	1	0.234080000	1.208680000	-2.418043000
1	3.523566000	-1.858788000	-1.694944000	1	1.726689000	1.467524000	-3.330142000
6	3.852998000	-0.961676000	1.136120000	1	1.133818000	-0.177181000	-3.030068000
1	4.963236000	-0.007744000	-0.499072000	6	3.676700000	-1.159481000	-1.969710000
1	3.968764000	1.144553000	0.428777000	1	2.892712000	-1.555493000	-2.619505000
1	3.545253000	-3.021837000	0.385408000	1	4.463496000	-0.735250000	-2.605760000
1	2.072246000	-2.221068000	0.942451000	1	4.103981000	-2.011244000	-1.432340000
1	4.819954000	-1.326415000	1.491871000	17	0.625273000	-2.350032000	-0.865922000
1	3.303959000	-0.559382000	1.990349000	6	1.566742000	-1.148830000	2.139862000
8	-1.759556000	-1.868929000	1.699329000	6	0.311202000	-1.769944000	2.761866000
1	-1.167028000	-1.622671000	2.424491000	1	1.933134000	-0.333409000	2.776612000
1	-1.519217000	-2.773443000	1.428779000	1	2.367683000	-1.902630000	2.122730000
8	-0.108335000	0.210767000	-1.481551000	1	0.505070000	-2.198095000	3.753884000
1	-0.085357000	-0.157044000	-2.369446000	1	-0.483304000	-1.020662000	2.889106000
<b>46</b>				1	-0.092901000	-2.570571000	2.130094000
SCF = -1804.31805093				13	-1.297772000	0.206192000	0.275872000
13	1.367451000	-0.538577000	0.263962000	6	-3.312923000	1.161507000	0.445699000
6	1.960679000	1.704590000	-0.228865000	6	-3.005713000	0.990854000	-0.938690000



6	-3.360716000	-0.133211000	1.049027000	6	-4.728542000	-1.031507000	-0.362574000
6	-2.865952000	-0.407428000	-1.191758000	1	-4.560363000	-1.984918000	0.147652000
6	-3.082502000	-1.101803000	0.035967000	1	-5.715424000	-0.662945000	-0.056735000
6	-2.566872000	-1.057023000	-2.511895000	1	-4.773482000	-1.239781000	-1.435724000
1	-3.477227000	-1.493116000	-2.939208000	6	-3.552644000	1.111471000	-2.366908000
1	-2.173976000	-0.335834000	-3.233645000	1	-3.658300000	0.149855000	-2.880934000
1	-1.824666000	-1.853308000	-2.404461000	1	-4.520908000	1.622181000	-2.427632000
6	-2.893689000	2.091948000	-1.954212000	1	-2.831576000	1.704867000	-2.935992000
1	-2.192954000	1.835120000	-2.754005000	6	-1.304062000	2.815222000	-0.769932000
1	-3.866217000	2.290768000	-2.419199000	1	-0.234137000	2.646281000	-0.588279000
1	-2.547976000	3.025309000	-1.499925000	1	-1.435569000	2.951424000	-1.846905000
6	-3.584229000	2.471753000	1.128062000	1	-1.577275000	3.756465000	-0.279022000
1	-2.957921000	3.274369000	0.726839000	6	-1.134996000	1.685689000	2.159153000
1	-4.630650000	2.768929000	0.992545000	1	-0.864193000	0.904737000	2.875371000
1	-3.394196000	2.412330000	2.203219000	1	-0.204965000	2.088686000	1.739877000
6	-3.685524000	-0.431020000	2.484826000	1	-1.624333000	2.499841000	2.708032000
1	-3.387366000	0.387662000	3.146033000	17	0.096606000	-1.720490000	1.613331000
1	-4.762776000	-0.586645000	2.613912000	6	-1.643841000	-2.072205000	-1.395282000
1	-3.175581000	-1.333842000	2.832419000	13	1.167224000	-0.137737000	-0.043654000
6	-3.044522000	-2.592849000	0.208439000	6	2.891592000	1.069442000	-1.047155000
1	-2.855014000	-2.870955000	1.248705000	6	2.807177000	1.372073000	0.339399000
1	-4.000781000	-3.039465000	-0.088215000	6	3.106607000	-0.327065000	-1.184524000
1	-2.253560000	-3.041382000	-0.398899000	6	3.018352000	0.161590000	1.076298000
<b>TS<sub>46-47</sub></b>				6	3.198640000	-0.895838000	0.129584000
SCF = -1804.30963145				6	3.111976000	0.025104000	2.567806000
13	-1.356166000	-0.466433000	-0.261720000	1	4.158123000	0.071184000	2.892818000
6	-3.122583000	0.929341000	-0.939472000	1	2.568535000	0.824983000	3.079120000
6	-3.655924000	-0.033054000	-0.041955000	1	2.688989000	-0.924243000	2.906858000
6	-2.125492000	1.675465000	-0.247401000	6	2.608797000	2.743017000	0.920290000
6	-2.969130000	0.079614000	1.197544000	1	2.156625000	2.700175000	1.915312000
6	-2.024488000	1.152405000	1.076922000	1	3.568225000	3.265002000	1.017892000
6	-3.253820000	-0.694906000	2.451462000	1	1.960423000	3.357409000	0.287445000
1	-3.946859000	-0.142029000	3.097160000	6	2.670725000	2.054983000	-2.158976000
1	-3.708206000	-1.664620000	2.229165000	1	1.604387000	2.262506000	-2.317205000
1	-2.338280000	-0.886459000	3.017643000	1	3.164235000	3.007328000	-1.940766000

1	3.078229000	1.683220000	-3.102908000	6	-1.780981000	0.892231000	2.768422000
6	3.252264000	-1.086857000	-2.472355000	1	-0.719500000	0.692174000	2.940051000
1	2.754756000	-0.573176000	-3.299597000	1	-1.897780000	1.976508000	2.681043000
1	4.309445000	-1.207675000	-2.736118000	1	-2.329005000	0.572526000	3.662696000
1	2.812463000	-2.085947000	-2.399410000	6	-0.976717000	-2.054381000	1.826057000
6	3.511268000	-2.325597000	0.462497000	1	-0.351219000	-2.593111000	1.104279000
1	3.221747000	-2.998080000	-0.349959000	1	-0.316506000	-1.499741000	2.497866000
1	4.585937000	-2.455494000	0.636631000	1	-1.501555000	-2.806527000	2.427306000
1	2.977745000	-2.649688000	1.360192000	17	1.157343000	-2.269673000	-1.588642000
1	-2.329283000	-1.816030000	-2.215540000	6	-1.709732000	1.445597000	-2.077486000
6	-0.365714000	-2.694200000	-1.966131000	13	1.181597000	-0.363601000	-0.395879000
1	0.169892000	-1.988928000	-2.615627000	6	2.167091000	1.406560000	1.042328000
1	0.323626000	-2.990098000	-1.164431000	6	2.429307000	0.101380000	1.533402000
1	-0.569618000	-3.593278000	-2.562099000	6	2.663533000	1.491993000	-0.276818000
1	-2.173637000	-2.815330000	-0.782802000	6	3.137327000	-0.622690000	0.521917000
<b>47</b>				6	3.269898000	0.240676000	-0.615532000
SCF = -1804.31669158				6	3.763417000	-1.978244000	0.676026000
13	-1.323516000	0.298468000	-0.485567000	1	4.758387000	-1.889402000	1.129323000
6	-3.303297000	0.663207000	0.652067000	1	3.162391000	-2.633390000	1.313779000
6	-3.557244000	-0.342234000	-0.305072000	1	3.870924000	-2.477108000	-0.289958000
6	-2.284799000	0.182549000	1.544556000	6	2.180897000	-0.406744000	2.924372000
6	-2.685061000	-1.446455000	-0.035122000	1	2.003028000	-1.486125000	2.936004000
6	-1.952056000	-1.142948000	1.148519000	1	3.051612000	-0.213643000	3.562814000
6	-2.650800000	-2.754154000	-0.774780000	1	1.319475000	0.076352000	3.394176000
1	-3.383020000	-3.456913000	-0.358946000	6	1.385943000	2.483602000	1.735861000
1	-2.884226000	-2.623068000	-1.835446000	1	0.385126000	2.608173000	1.297372000
1	-1.662835000	-3.219151000	-0.717736000	1	1.251121000	2.264518000	2.798682000
6	-4.535550000	-0.269012000	-1.439689000	1	1.894370000	3.450904000	1.663407000
1	-4.175228000	-0.815354000	-2.316623000	6	2.650647000	2.716633000	-1.143752000
1	-5.499528000	-0.706999000	-1.154463000	1	1.868514000	3.416094000	-0.836062000
1	-4.717538000	0.763200000	-1.752092000	1	3.611212000	3.242090000	-1.075914000
6	-3.972599000	2.003604000	0.745412000	1	2.480831000	2.476430000	-2.197093000
1	-4.425330000	2.293656000	-0.206790000	6	4.045598000	-0.066555000	-1.864569000
1	-4.767595000	1.994486000	1.500493000	1	3.729040000	0.569946000	-2.696112000
1	-3.266376000	2.792812000	1.024006000	1	5.117411000	0.101939000	-1.705151000

1	3.907301000	-1.105916000	-2.175613000	17	-2.339253000	1.672949000	-1.883544000
1	-2.450715000	2.214699000	-1.817437000	6	-2.537955000	1.813689000	1.503489000
6	-0.486630000	2.096844000	-2.725543000	13	0.671387000	-0.048507000	0.019124000
1	-0.032693000	2.839295000	-2.059841000	6	2.595640000	0.454993000	1.052705000
1	0.291611000	1.355863000	-2.956017000	6	2.844111000	-0.286392000	-0.151369000
1	-0.728963000	2.607722000	-3.666207000	6	2.098656000	1.737630000	0.683181000
1	-2.211772000	0.799476000	-2.813551000	6	2.430735000	0.537794000	-1.250424000
<b>48</b>				6	1.992582000	1.787247000	-0.723435000
SCF = -1804.32227800				6	2.537125000	0.210832000	-2.713298000
13	-1.657701000	0.826455000	0.028890000	1	3.391732000	0.727993000	-3.165299000
6	-1.537997000	-1.624655000	1.261421000	1	2.675630000	-0.860743000	-2.881937000
6	-2.237635000	-1.366132000	0.033804000	1	1.639519000	0.520243000	-3.258582000
6	-0.276786000	-2.154903000	0.955892000	6	3.675565000	-1.533223000	-0.242568000
6	-1.381874000	-1.795930000	-1.032446000	1	3.540273000	-2.047563000	-1.196081000
6	-0.179196000	-2.272739000	-0.482309000	1	4.736576000	-1.268880000	-0.157493000
6	-1.748581000	-1.853251000	-2.483895000	1	3.455509000	-2.245597000	0.557186000
1	-2.256982000	-2.798991000	-2.715568000	6	2.967503000	0.044376000	2.449049000
1	-2.416212000	-1.035225000	-2.766209000	1	3.089229000	-1.038154000	2.537882000
1	-0.862184000	-1.792154000	-3.123557000	1	3.915188000	0.509919000	2.746282000
6	-3.743924000	-1.227089000	-0.100467000	1	2.209169000	0.355645000	3.175011000
1	-4.025869000	-0.719767000	-1.028052000	6	1.686740000	2.791580000	1.668767000
1	-4.213898000	-2.217909000	-0.107483000	1	0.925014000	2.419425000	2.364590000
1	-4.182350000	-0.662126000	0.727612000	1	2.543459000	3.123919000	2.266624000
6	-2.071740000	-1.443038000	2.651920000	1	1.270974000	3.670416000	1.170545000
1	-3.021398000	-0.902376000	2.656581000	6	1.430469000	2.903789000	-1.554032000
1	-2.240116000	-2.415088000	3.132912000	1	0.900484000	3.637417000	-0.941389000
1	-1.374247000	-0.883792000	3.286548000	1	2.226562000	3.429724000	-2.094385000
6	0.675560000	-2.713980000	1.978638000	1	0.712290000	2.532203000	-2.292351000
1	1.670910000	-2.888870000	1.561271000	1	-2.154853000	1.449291000	2.467594000
1	0.791022000	-2.043182000	2.837006000	6	-2.321833000	3.333868000	1.413093000
1	0.313145000	-3.675516000	2.363993000	1	-1.254288000	3.590175000	1.436280000
6	0.839861000	-3.070816000	-1.254118000	1	-2.729604000	3.738111000	0.480174000
1	1.232360000	-2.530234000	-2.122809000	1	-2.798271000	3.871961000	2.243060000
1	1.687828000	-3.355896000	-0.628185000	1	-3.618391000	1.607081000	1.513352000
1	0.389017000	-3.996825000	-1.630654000				

<b>TS<sub>48-49</sub></b>				6	-3.184674000	-0.625576000	-0.489764000
SCF = -1804.27341565				6	-2.881235000	0.335098000	-2.900763000
13	1.178978000	-0.892121000	-0.327869000	1	-3.782616000	0.810147000	-3.306042000
6	2.117449000	0.723572000	1.427972000	1	-2.013132000	0.830939000	-3.346712000
6	2.862213000	-0.278025000	0.695318000	1	-2.874803000	-0.706054000	-3.234840000
6	1.941505000	1.831927000	0.599522000	6	-1.976443000	2.844431000	-1.267219000
6	3.158503000	0.312032000	-0.612929000	1	-1.001514000	2.714283000	-1.754533000
6	2.566970000	1.579545000	-0.649177000	1	-2.680015000	3.198855000	-2.027652000
6	4.119489000	-0.271740000	-1.611364000	1	-1.873953000	3.633212000	-0.517801000
1	5.153849000	-0.036884000	-1.328318000	6	-2.248826000	2.138128000	1.893707000
1	4.033077000	-1.359439000	-1.678809000	1	-1.631160000	2.990090000	1.602375000
1	3.950805000	0.129504000	-2.614918000	1	-3.192599000	2.526227000	2.294356000
6	3.679429000	-1.380742000	1.326943000	1	-1.730866000	1.625421000	2.710811000
1	3.917407000	-2.168286000	0.605663000	6	-3.375440000	-0.810739000	2.117016000
1	4.625247000	-0.985746000	1.719288000	1	-2.789897000	-0.435075000	2.960808000
1	3.150574000	-1.852506000	2.162620000	1	-4.433019000	-0.631361000	2.343700000
6	1.692626000	0.598352000	2.863140000	1	-3.220751000	-1.891146000	2.064190000
1	1.541607000	-0.445092000	3.154273000	6	-3.800725000	-1.941364000	-0.880014000
1	2.452758000	1.014774000	3.536420000	1	-3.980884000	-2.572418000	-0.006609000
1	0.755306000	1.130154000	3.062451000	1	-4.766749000	-1.770853000	-1.368309000
6	1.191306000	3.089974000	0.919502000	1	-3.172718000	-2.507461000	-1.574949000
1	0.393567000	3.283131000	0.191557000	1	-0.662413000	-1.251175000	2.140907000
1	0.738163000	3.051717000	1.914614000	6	-0.907862000	-3.158442000	1.103176000
1	1.856688000	3.962395000	0.898224000	1	-1.884501000	-3.058946000	0.616031000
6	2.503343000	2.517734000	-1.816169000	1	-0.306415000	-3.803864000	0.456816000
1	1.463486000	2.719617000	-2.107119000	1	-1.072225000	-3.691544000	2.049057000
1	2.962171000	3.485064000	-1.576699000	1	0.800719000	-2.014741000	1.694605000
1	3.016997000	2.116300000	-2.693778000	<b>49</b>			
17	1.534987000	-2.740080000	-1.430083000	SCF = -1804.32052548			
6	-0.209218000	-1.806159000	1.300964000	13	1.208204000	0.529167000	-0.403061000
13	-1.056572000	-0.198677000	-0.124062000	6	2.509377000	-1.539488000	-0.443645000
6	-2.503323000	1.220572000	0.730644000	6	3.199701000	-0.289414000	-0.555180000
6	-2.462592000	1.561646000	-0.660465000	6	1.963686000	-1.632096000	0.853824000
6	-2.999953000	-0.122497000	0.837608000	6	3.058546000	0.393594000	0.708482000
6	-2.853919000	0.429354000	-1.403503000	6	2.273822000	-0.444809000	1.555387000

6	3.790141000	1.641905000	1.112886000	6	-2.571329000	1.468202000	-0.332809000
1	4.819747000	1.403761000	1.406860000	6	-1.038294000	2.402196000	1.560443000
1	3.829580000	2.368431000	0.296900000	1	-1.511409000	2.919691000	2.403222000
1	3.306428000	2.130774000	1.963969000	1	-0.128477000	1.921060000	1.945406000
6	4.109901000	0.138932000	-1.672434000	1	-0.722683000	3.153067000	0.832719000
1	4.115768000	1.226114000	-1.789416000	6	-1.991929000	-0.291579000	2.938392000
1	5.138841000	-0.186376000	-1.475837000	1	-1.080823000	0.195462000	3.296464000
1	3.803644000	-0.290423000	-2.630734000	1	-2.796124000	-0.040167000	3.640641000
6	2.439102000	-2.584660000	-1.519382000	1	-1.838518000	-1.374674000	2.994607000
1	2.547122000	-2.143887000	-2.514573000	6	-3.929238000	-1.809788000	0.941009000
1	3.242848000	-3.321188000	-1.398649000	1	-3.218972000	-2.556436000	1.313743000
1	1.488281000	-3.124710000	-1.505677000	1	-4.715710000	-1.698808000	1.697237000
6	1.107341000	-2.740657000	1.393100000	1	-4.392198000	-2.218537000	0.039001000
1	1.523124000	-3.147068000	2.322321000	6	-4.240690000	-0.032337000	-1.690119000
1	0.085130000	-2.404213000	1.619030000	1	-4.166281000	-1.091904000	-1.955814000
1	1.026366000	-3.566823000	0.681831000	1	-5.297015000	0.188546000	-1.497622000
6	1.908008000	-0.155945000	2.981925000	1	-3.939538000	0.545826000	-2.567926000
1	1.008106000	-0.702570000	3.279407000	6	-2.459698000	2.612671000	-1.301120000
1	2.714471000	-0.459231000	3.661058000	1	-2.622064000	2.285791000	-2.332283000
1	1.724848000	0.909882000	3.153791000	1	-3.207425000	3.382755000	-1.078003000
17	1.407623000	2.525497000	-1.362608000	1	-1.470366000	3.076224000	-1.264574000
6	-1.305143000	-2.045103000	-1.368621000	1	-2.302263000	-2.503495000	-1.357715000
13	-1.214206000	-0.339486000	-0.335362000	6	-0.853917000	-1.824600000	-2.820444000
6	-3.261229000	-0.495046000	0.667292000	1	-1.572972000	-1.206316000	-3.372642000
6	-2.341255000	0.158628000	1.548512000	1	0.113804000	-1.305424000	-2.870655000
6	-3.393642000	0.298135000	-0.494960000	1	-0.738092000	-2.764081000	-3.376141000
6	-1.970443000	1.400005000	0.952746000	1	-0.635647000	-2.772848000	-0.887821000