



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

**“SÍNTESIS Y ESTUDIO TEÓRICO-COMPUTACIONAL DE HETEROCICLOS
RELACIONADOS A FLUORESCENCIA, FÍSICA DE PARTÍCULAS Y
ORGANOCATÁLISIS”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:

M. en C. ERIK IVÁN VELAZCO CABRAL

ASESORES:

**DR. MIGUEL ÁNGEL VÁZQUEZ GUEVARA
PROF. FERNANDO PEDRO COSSÍO MORA
DRA. YOLANDA ALCARÁZ CONTRERAS**

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a:

Mi mamá

y

mi papá

María Guadalupe Cabral Jiménez

Ángel Enrique Velazco Díaz

En reconocimiento a su amor, esfuerzo, entrega y sacrificio hacía sus hijos mucho más allá del deber como padres.

Por convertir en su principal meta de vida el que mis hermanos y yo pudiéramos cumplir los nuestros.

Por apostar todo por nosotros, mover cielo, tierra y mar para que nunca faltara nada.

Y especialmente por enseñarnos con hechos la definición de amor incondicional.

Ni esta vida ni muchas vidas juntas me alcanzarían para mostrar cuan agradecido estoy con ustedes.

Atentamente:

Dr. en C. Erik Iván Velazco Cabral
Su hijo que los admira y ama muchísimo.



Guanajuato, Gto., 07 octubre 2024

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández
Coordinador del Posgrado en Química.
División de Ciencias Naturales y Exactas.
P R E S E N T E.

Por medio de la presente, me dirijo a usted para informarle que el trabajo de tesis: **“Síntesis y estudio teórico-computacional de heterociclos relacionados a fluorescencia, física de partículas y organocatálisis”**, desarrollado por el M.C. Erik Iván Velazco Cabral del programa de Doctorado en Ciencias Químicas de la DCNE de la Universidad de Guanajuato bajo mi co-dirección ha finalizado satisfactoriamente.

Asimismo, se declara que la investigación fue realizada en el Laboratorio de Síntesis Orgánica del Departamento de Química de la DCNE de la Universidad de Guanajuato y en el laboratorio de Química Orgánica de la Universidad de País Vasco, que es una investigación original y que se desarrolló dentro de los parámetros que exigen las líneas de investigación. Por otro lado, el trabajo de tesis ha sido revisado y aprobado por una servidora.

Se extiende la presente para los fines administrativos que al interesado convengan.

ATENTAMENTE

Una firma manuscrita en azul que parece decir "Alcaraz" con un símbolo de "at" debajo.

Dra. Yolanda Alcaraz Contreras
Departamento de Farmacia
Co-Directora de Tesis

CAMPUS GUANAJUATO
DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



Guanajuato, Gto., 07 octubre 2024

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

Coordinador del Posgrado en Química.

División de Ciencias Naturales y Exactas.

P R E S E N T E.

Por medio de la presente, el que suscribe, se dirige a usted para informarle que el trabajo de tesis intitulado **“Síntesis y estudio teórico-computacional de heterociclos relacionados a fluorescencia, física de partículas y organocatálisis”**, desarrollado por el M.C. Erik Iván Velazco Cabral del programa de Doctorado en Ciencias Químicas de la DCNE de la Universidad de Guanajuato bajo mi dirección ha finalizado satisfactoriamente.

Asimismo, se declara que la investigación fue realizada en el Laboratorio de Síntesis Orgánica del Departamento de Química de la DCNE de la Universidad de Guanajuato y en el laboratorio de Química Orgánica de la Universidad de País Vasco, que es una investigación original y que se desarrolló dentro de los parámetros que exigen las líneas de investigación por lo que me responsabilizo de su autenticidad.

Para los fines administrativos que al interesado convengan, se extiende la presente.

ATENTAMENTE

“La verdad Os Hará libres”

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'Miguel Ángel Vázquez Guevara'.

Dr. Miguel Ángel Vázquez Guevara
Profesor-Investigador
Departamento de Química
Director de Tesis

A quien pueda interesar:

Yo, Fernando P. Cossío Mora, catedrático de Química Orgánica de la Universidad del País vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), en calidad de co-asesor de la Tesis presentada por el M. en C. Erik Iván Velazco Cabral y titulada "Síntesis y estudio teórico-computacional de heterociclos relacionados a fluorescencia, física de partículas y organocatálisis", mediante el presente

OFICIO

Hago constar mi aprobación de los contenidos que la tesis presentada, considerando que el mencionado trabajo cumple los criterios de originalidad, calidad investigadora y rigor metodológico exigibles a un trabajo de estas características.

Y para que conste, firmo el presente documento en San Sebastián / Donostia, a 7 de octubre de 2024.

Atentamente,



Fernando P. Cossío
Catedrático de Química Orgánica

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

En el presente trabajo se agradece a:

-Universidad de Guanajuato

-Laboratorio de Síntesis Orgánica, por ser el *laboratorio mater*.

-Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular por los recursos analíticos (RMN, HRMS, Rayos X) otorgados para el presente trabajo.

-Laboratorio Nacional UG-UAA-CONAHCYT por los recursos computacionales brindados.

-Dirección de Apoyo a la Investigación y Posgrado (DAIP) por los recursos otorgados para la estancia internacional.

-Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por la beca de doctorado (#926323).

-Universidad del País Vasco.

-Laboratorio de Química Biorgánica, Química Supramolecular y Modelización Molecular (QBQSMM).

A los asesores:

Dr. Miguel Ángel Vázquez Guevara.

Profesor Fernando P. Cossío Mora.

Dra. Yolanda Alcaraz Contreras.

Por su invaluable apoyo en la dirección del presente proyecto.

A los sinodales:

Dr. Juvencio Robles García

Dr. Eduardo Peña Cabrera

Dra. Ivana Moggio

Dr. Marco Antonio García Revilla

Dr. Oracio Serrano Torres

Dra. Clarisa Villegas Gómez

Por la revisión del presente documento.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Síntesis Orgánica del Departamento de Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, México así como en el laboratorio de Química Orgánica I en la Universidad del País Vasco, España, bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Vázquez Guevara, Prof. Fernando P. Cossío Mora, Dra. Yolanda Alcaraz Contreras con el apoyo económico de los proyectos de investigación CONACYT-CB #A1-S-27694, al Laboratorio Nacional de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM-UG-UAA-CONACYT) y DAIP-UGto # 045/2021, 058/2022, 058/2023 y 063/2024.

Introducción General.

En este trabajo doctoral se emplean conceptos de la química orgánica, química analítica-instrumental, química cuántica y computacional para la generación de nuevos conocimientos, mediante la síntesis de nuevos compuestos bajo metodologías novedosas y la contribución de conocimiento para la resolución de problemas interdisciplinarios en las fronteras del conocimiento.

Para una mejor descripción del trabajo, esta tesis doctoral se divide en tres capítulos:

- 1) Carbenos de Fischer como bloques de construcción para la síntesis de compuestos de interés medicinal. Estudio teórico y experimental.
- 2) Estudio teórico-computacional de indicadores fluorescentes monocolor y bicolor para la detección del decaimiento doble beta sin neutrinos ($\beta\beta 0\nu$).
- 3) Síntesis de oligómeros de prolinas no naturales altamente sustituidos con capacidad de organocatálisis.

Al inicio de cada capítulo se incluye un resumen que describe a cada uno de ellos.

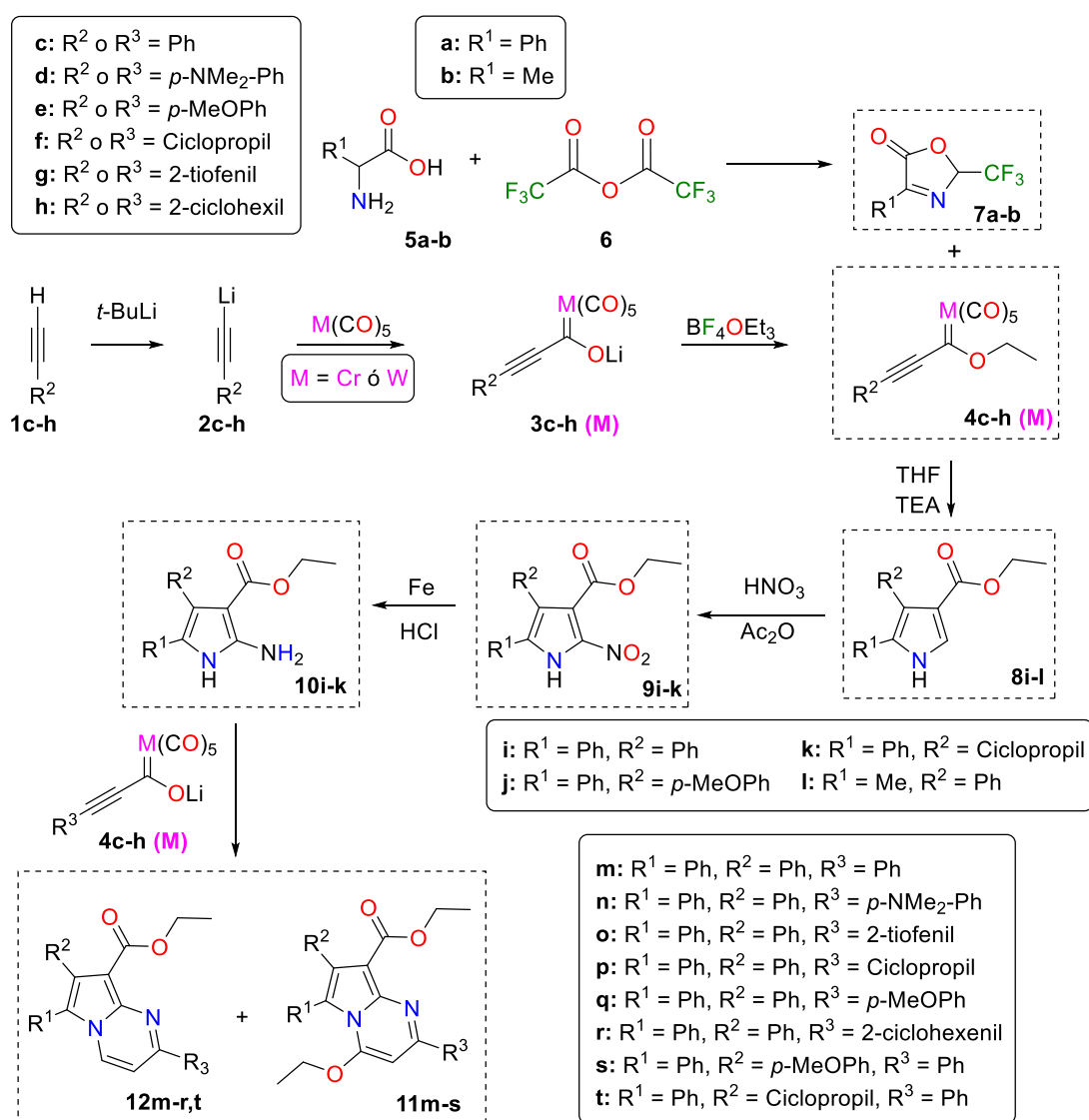
Contenido

1) Carbenos de Fischer como bloques de construcción para la síntesis de compuestos de interés medicinal. Estudio teórico y experimental.....	5
2) Estudio teórico-computacional de indicadores fluorescentes monocolor y bicolor para la detección del decaimiento doble beta sin neutrinos ($\beta\beta 0\nu$).....	64
3) Síntesis de prolinas no naturales quirales altamente sustituidas con aplicaciones en organocatálisis.....	130
4) Publicaciones generadas.....	170
5) Bibliografía.....	177
6) Información de soporte.....	187

Capítulo I

RESUMEN.

En el presente capítulo se realizó el estudio con enfoque experimental (**Esquema I**) y teórico-computacional de la reactividad de alquini(etoxi) carbenos de Fischer **4c-h** (**Cr y W**) y 2-aminopirroles (**10i-k**) para la obtención de pirrolo[1,2-a]pirimidinas (**11m-s**, **12m-r**, **t**). Para ello, se sintetizaron los 2-aminopirroles (**10i-k**) mediante reducción de los 2-nitropirroles trisustituídos (**9i-k**) provenientes de pirroles (**8i-l**). A su vez, estos pirroles fueron sintetizados vía carbenos de Fischer (**4c-h**) y las correspondientes 2-trifluorometil oxazolonas (**7a-b**). Adicionalmente, se realizaron propuestas de mecanismo de reacción para la formación de la serie de compuestos **7**, **11** y **12**. Las propuestas de mecanismos fueron estudiadas implementando la teoría del funcional de la densidad (DFT). Como resultado de los análisis de las superficies de energía potencial se logró explicar la regio y quimioselectividad mostrada en cada reacción.



Esquema I: Resumen del uso de carbenos de Fischer como bloques de construcción para la síntesis de compuestos de interés medicinal.

INTRODUCCIÓN

Carbenos de Fischer como bloques de construcción para la síntesis de compuestos de interés medicinal. Estudio teórico y experimental.

De acuerdo con la IUPAC, los carbenos orgánicos corresponden a la especie neutra de metileno y a todos sus derivados.¹ El carbono carbénico es divalente y está unido covalentemente a uno o dos grupos monovalentes, divalentes o trivalentes de cualquier tipo. El carbono carbénico tiene dos electrones no enlazantes. De acuerdo con la teoría del enlace de valencia (**Figura 1.1**), los carbenos tienen hibridación sp^2 o sp y dependiendo de su configuración electrónica se pueden clasificar en:

- Spin-acoplados (estado electrónico singulete), que dispone sus dos electrones no-enlazantes en el orbital sp^2 y el orbital p permanece vacío. Sus ángulos de enlace son de 125-140 grados.
- Spin-no-acoplados (estado electrónico triplete), donde uno de sus electrones se encuentra en el orbital sp^2 y el otro en el orbital p . Su ángulo de enlace es de 102 grados.²
- Otra posibilidad (favorecida energéticamente) consiste en una hibridación sp , con dos pares electrónicos ubicados en los dos orbitales híbridos y dos orbitales atómicos p sin hibridar con un electrón en el mismo estado de espín en cada uno. Su ángulo de enlace es de 180 grados.

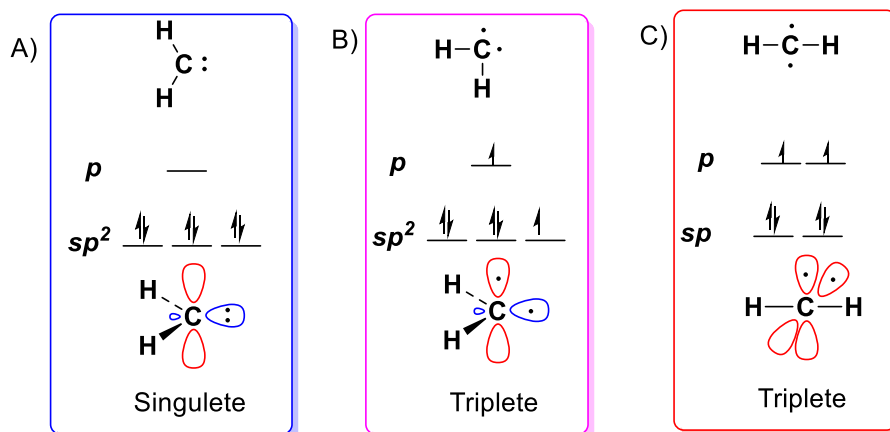


Figura 1.1: Diagramas de orbitales moleculares de los carbenos: A) singulete con hibridación sp^2 , B) triplete con hibridación sp^2 , C) triplete con hibridación sp .

Los carbenos en estado triplete tienen energías más bajas (≈ 8 kcal/mol) que los carbenos en estado singulete. Por otra parte, ambas especies son consideradas transitorias y altamente inestables.² Los carbenos pueden ser estabilizados cuando se encuentran como ligandos en la esfera de coordinación de un metal de transición. Se postula que esta estabilización es alcanzada mediante la donación σ y retrodonación π que ocurriría entre el carbono carbénico y el metal (**Figura 1.2**). La naturaleza química y electrónica del carbeno depende en gran medida de la capacidad de aceptación (σ) y retrodonación (π) del metal hacia el carbono carbénico.

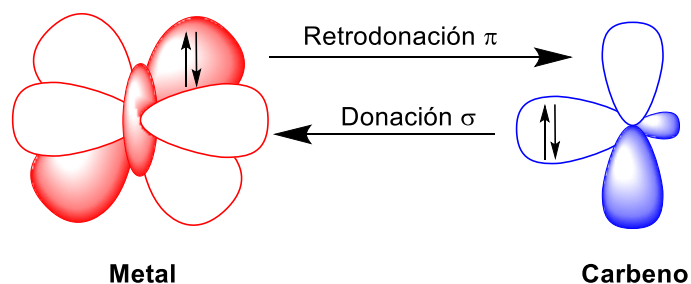


Figura 1.2: Representación esquemática de la donación σ del par electrónico del carbeno hacia uno de los orbitales d del metal, así como la retrodonación π por parte de los electrones de un orbital d del metal al orbital p vacío del carbeno.

Los carbenos organometálicos, en función de la naturaleza de la donación y retrodonación del metal, se clasifican en tres grupos: Carbenos de Fischer, Carbenos de Schrock y Carbenos de Grubbs. (**Figura 1.3**).

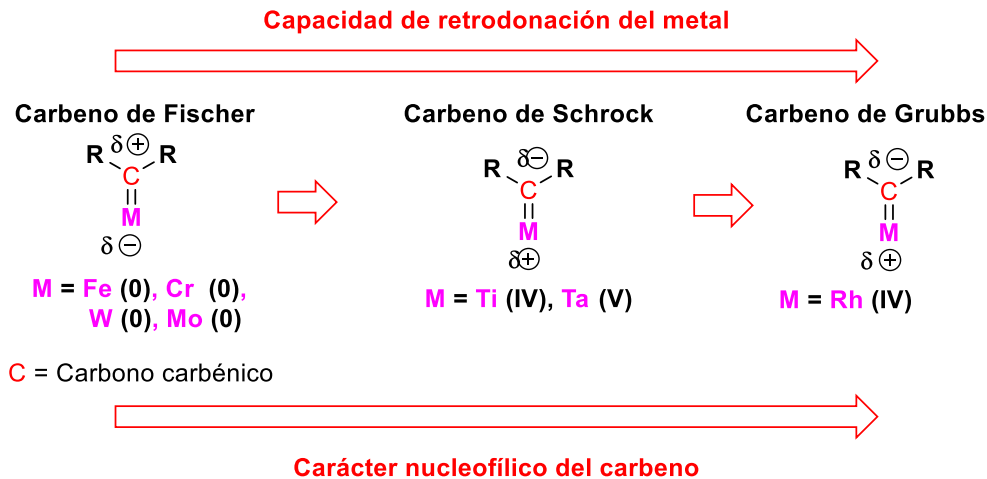


Figura 1.3: Clasificación y representación general de los complejos metal-carbeno de Fischer (izquierda), Schrock (centro) y Grubbs (derecha).

Carbenos de Fischer.³

En los carbenos de Fischer (**Figura 1.4**):

- 1) Los metales son buenos aceptores σ y pobres retrodonadores π .
- 2) Los metales tienen bajo estado de oxidación (Cr (0), W (0), Mo (0), Fe (0)) y están estabilizados por una serie de ligandos con fuertes propiedades aceptoras.
- 3) Los carbonos carbénicos son especies electrofílicas. Además, están fuertemente estabilizados por heteroátomos con electrones no enlazantes (O, S, N).

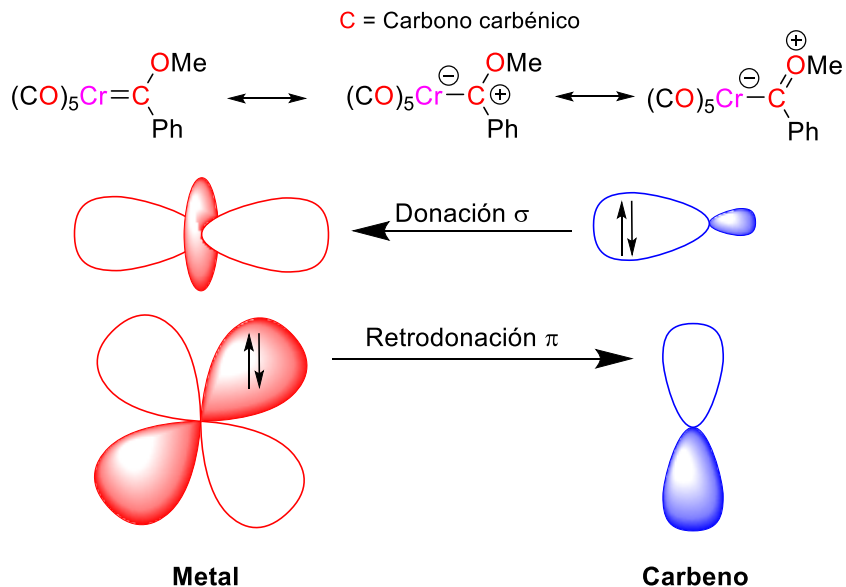
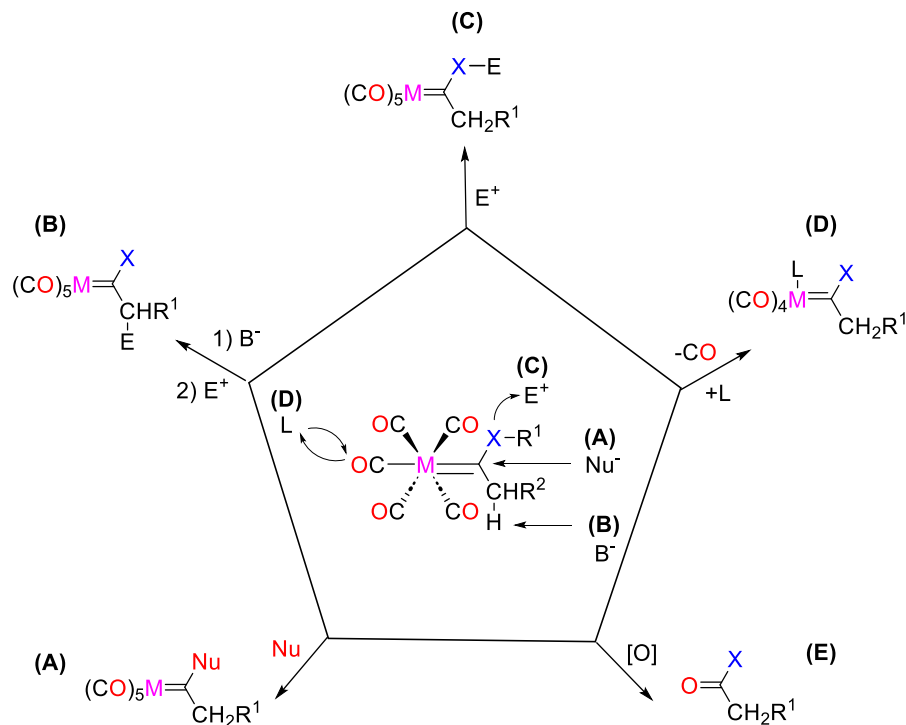


Figura 1.4: Carbena de Fischer. En la parte superior se muestran las estructuras resonantes que explican la electrofilia del carbono carbénico, así como la estabilización por parte del heteroátomo (O). En la parte central e inferior se muestra la donación y retrodonación Metal-Carbena en un carbena de Fischer.

Los carbonos de Fischer son versátiles en su reactividad debido a varios factores (**Esquema 1.1**):

- A) La baja energía del LUMO y el carácter electrofílico del carbono carbénico los hacen susceptibles de ataque por nucleófilos.
- B) El hidrógeno alfa tiene características ácidas, por lo que pueden ser aprovechados en reacciones de condensación o de tipo Michael.
- C) El heteroátomo (N, O, S) puede realizar ataques nucleofílicos, así como reacciones de sustitución.
- D) Los ligantes del carbonilo pueden sufrir reacciones de sustitución, lo que permite modificaciones en la esfera de coordinación, además de la reactividad propia de cada ligando.
- E) El fragmento organometálico puede ser oxidado para ser transformado en el compuesto carbonílico orgánico correspondiente.

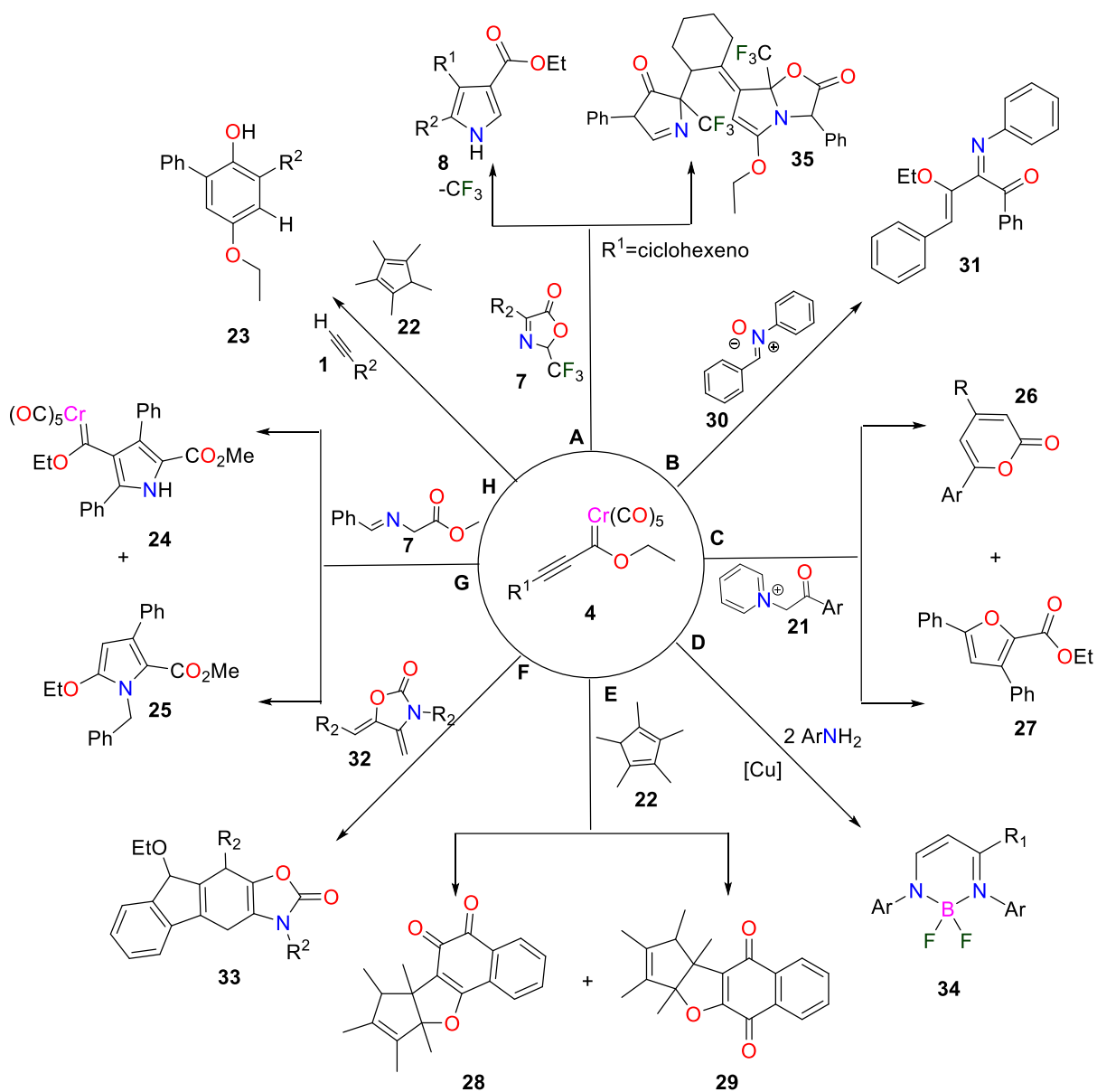


Esquema 1.1: Reactividad general de los carbenos de Fischer. (A) Sustitución nucleofílica del heteroátomo, (B) Desprotonación del carbono α , (C) Adición nucleofílica del heteroátomo, (D) Intercambio de ligando, (E) Oxidación del metal

La deficiencia electrónica de los carbenos de Fischer es especialmente útil cuando el carbeno forma parte de sistemas α,β -insaturados, ya que el carbono carbénico actúa disminuyendo la energía del LUMO del sistema aceptor, haciéndolos candidatos ideales para reacciones de cicloadición.⁴ Además, la activación que ejerce el carbeno de Fischer sobre diversos grupos funcionales ha permitido el desarrollo de nuevas metodologías para la síntesis de diversos ciclos y heterociclos. Algunos ejemplos son (**Esquema 1.2**):

- A) Las 2-trifluorometil oxazolonas (7) bajo las condiciones de cicloadición 1,3-dipolar con carbenos de Fischer (4) dan resultados imprevistos, ya que ocurre la formación de pirroles trisustituídos con una pérdida del grupo trifluorometilo (8). El metal (Cr o W) ejerce un papel importante sobre la pérdida del grupo $-\text{CF}_3$. Por otro lado, al utilizar carbenos $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -insaturados estos experimentan adiciones nucleofílicas secuenciales del tipo 1,6-/1,4-/1,2 en lugar de la reacción de cicloadición para dar lugar a distintos poliheterociclos (35).⁵
- B) Las nitronas (30) reaccionan con carbenos de Fischer (4) en un proceso que involucra una cicloadición (3+2)/reordenamiento y apertura para dar fenilimino-3-buten-1-onas (31).⁶
- C) Los alquínil carbenos (4) frente a sales de piridinio (21) generan derivados de 2-piranonas (26) y furanos (27) mediante una secuencia 1,4-adición/cierre de anillo/desmetalación.⁷

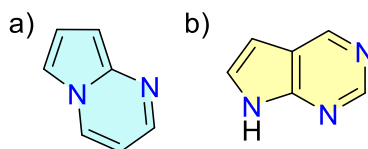
- D) Síntesis de β -amino-1-azadieno (34), a partir de anilinas aromáticas y carbenos de Fischer (4) mediante un proceso catalizado por Cu(I). Estos azadienos (34) permiten la síntesis de compuestos fluorescentes, como las difluorodiazoboridinas.⁸
- E) Con dienos impedidos estéricamente tales como el pentametilciclopentadieno (22), los carbenos de Fischer (4) experimentan reacciones dominó (Diels-Alder/benzanillación/reordenamiento) para producir derivados de naftofurandionas (28 y 29).⁹
- F) Con dienos exocíclicos (32), los alquilil carbenos (4) experimentan una cicloadición [4+2] *in situ* que genera un proceso de inserción hacia el anillo aromático para generar policiclos (33) en una sola etapa de reacción.¹⁰
- G) Síntesis de pirroles (24 y 25) con patrones de sustitución diferentes a partir de iminas derivadas de glicina (7). La selectividad en esta metodología depende directamente de las condiciones de reacción.¹¹
- H) Síntesis de fenoles (23), por etapas o multicomponentes, a partir de alquinos (1), dienos (22) y carbenos de Fischer (4).¹² Estas metodologías permiten generar estructuras aromáticas a partir de materias primas alicíclicas. Estos fenoles (23) sintetizados poseen dos grupos donadores localizados en posición *para*-. Asimismo, permite la incorporación de grupos voluminosos (aromáticos y *t*-butil) en posición *orto* al grupo hidroxilo. Esta metodología presenta una alta selectividad y buenos rendimientos comparados con métodos tradicionales.¹³



Esquema 1.2: Ejemplificación de algunos usos reportados de los alquínil carbenos de Fischer como bloques de construcción de distintos sistemas aromáticos, heteroaromáticos y alifáticos bajo distintas metodologías.

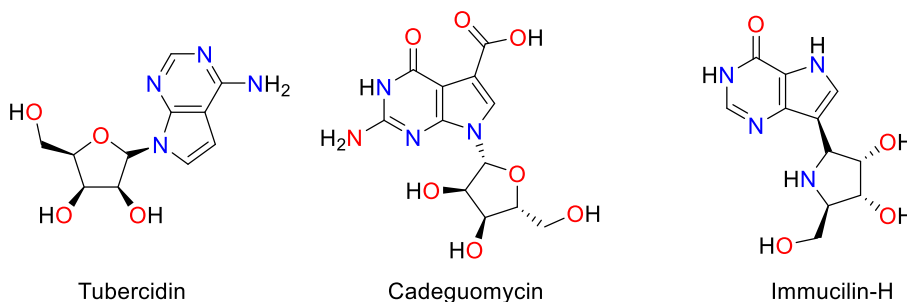
Alquil(etoxi) carbenos de Fischer como bloques de construcción para la síntesis de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas.

Las pirrolopirimidinas (**Esquema 1.3**) constituyen una clase de compuestos *N*-heterocíclicos. Las pirrolo[2,3-*d*]pirimidinas son la familia más reportada, tanto en síntesis como en evaluación biológica. Por el contrario, las pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas son el grupo de compuestos menos reportados.



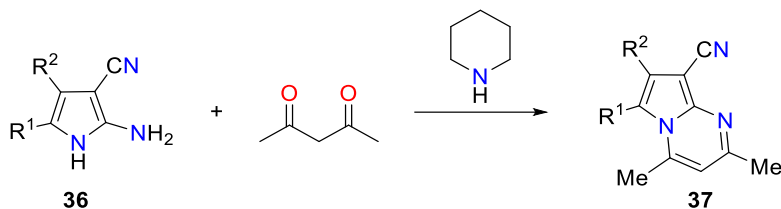
Esquema 1.3: a) pirrolo[1,2-*a*]pirimidina b) 7*H*-pirrolo[2,3-*d*]pirimidina

Algunos ejemplos de esta familia de compuestos han mostrado actividad terapéutica como antibióticos (Cadeguomycin)¹⁴, antivirales (Tubercidin)¹⁵ y anti-leucemia (Immucilin-H)¹⁶ (**Esquema 1.4**). Las pirrolopirimidinas son consideradas como compuestos químicos de interés medicinal.¹⁷



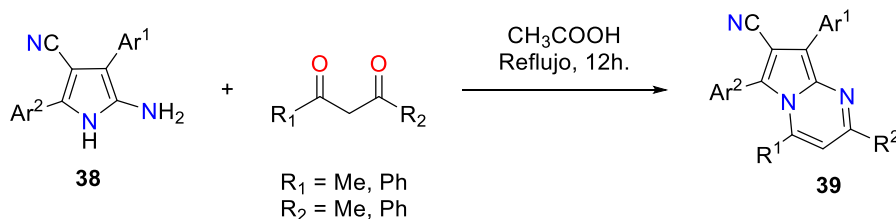
Esquema 1.4: Pirrolopirimidinas con actividad terapéutica.

Se ha reportado que la 7*H*-pirrolo[2,3-*d*]pirimidina presenta fluorescencia.^{18,19} Por otra parte, las pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas tienen propiedades de emisión inducida por agregación.²⁰ Además, este núcleo heterocíclico aún no ha sido explorado en profundidad modificando el sistema con diferentes sustituyentes. Por otro lado, existen pocos reportes para la síntesis de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas aromáticas. Grinev A. y colaboradores (**Esquema 1.5**) lograron la síntesis de diversos pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas (**37**) a partir de 2-aminopirroles (**36**) (metodología limitada al sistema 1,3-dicarbonílico) con rendimientos del 20 al 94%.²¹



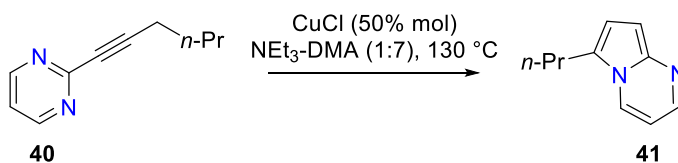
Esquema 1.5: Síntesis de Grinev de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas.

En 2022, y mediante una metodología similar, Hongli Bao y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas (**39**) con un patrón de sustitución limitado a metilos y anillos de benceno, con rendimientos del 39-89% (**Esquema 1.6**).²²



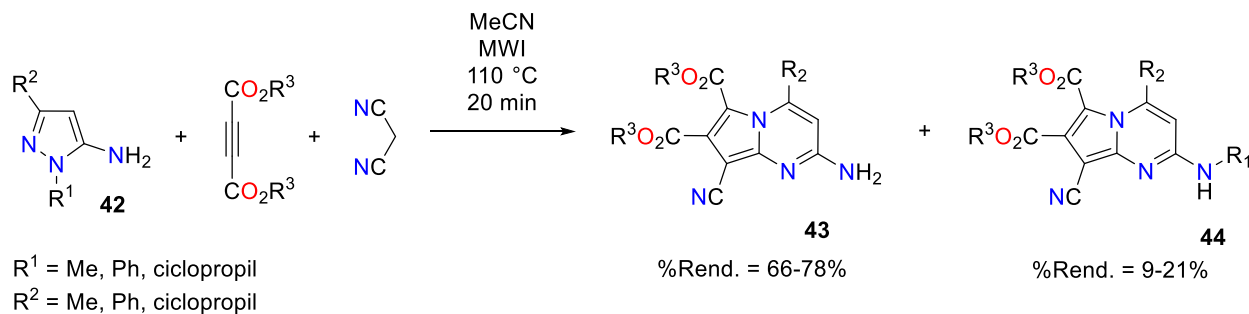
Esquema 1.6: Síntesis de Hongli Bao y colaboradores.

En 2001 Gevorgyan V. y colaboradores (**Esquema 1.7**) lograron la síntesis de un núcleo poco sustituido de pirrolo[1,2-*a*]pirimidina (**41**) a partir de una 2-alkinilpirimidina con un rendimiento del 57%. Se trata de una reacción particular que los autores encontraron de una serie de derivados.²³



Esquema 1.7: Síntesis de Gevorgyan de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas.

Por otra parte, en 2016 Zhibin Huang y colaboradores lograron la síntesis de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas (**43** y **44**) mediante una reacción dominó de tres componentes, utilizando 5-aminopirazoles, acetilendicarboxilatos y malononitrilo en ausencia de catalizador y bajo condiciones de irradiación por microondas. Esta metodología se encuentra limitada en su patrón de sustitución, siendo reportado únicamente metilo, fenilo y ciclopropilo. (**Esquema 1.8**).²⁴

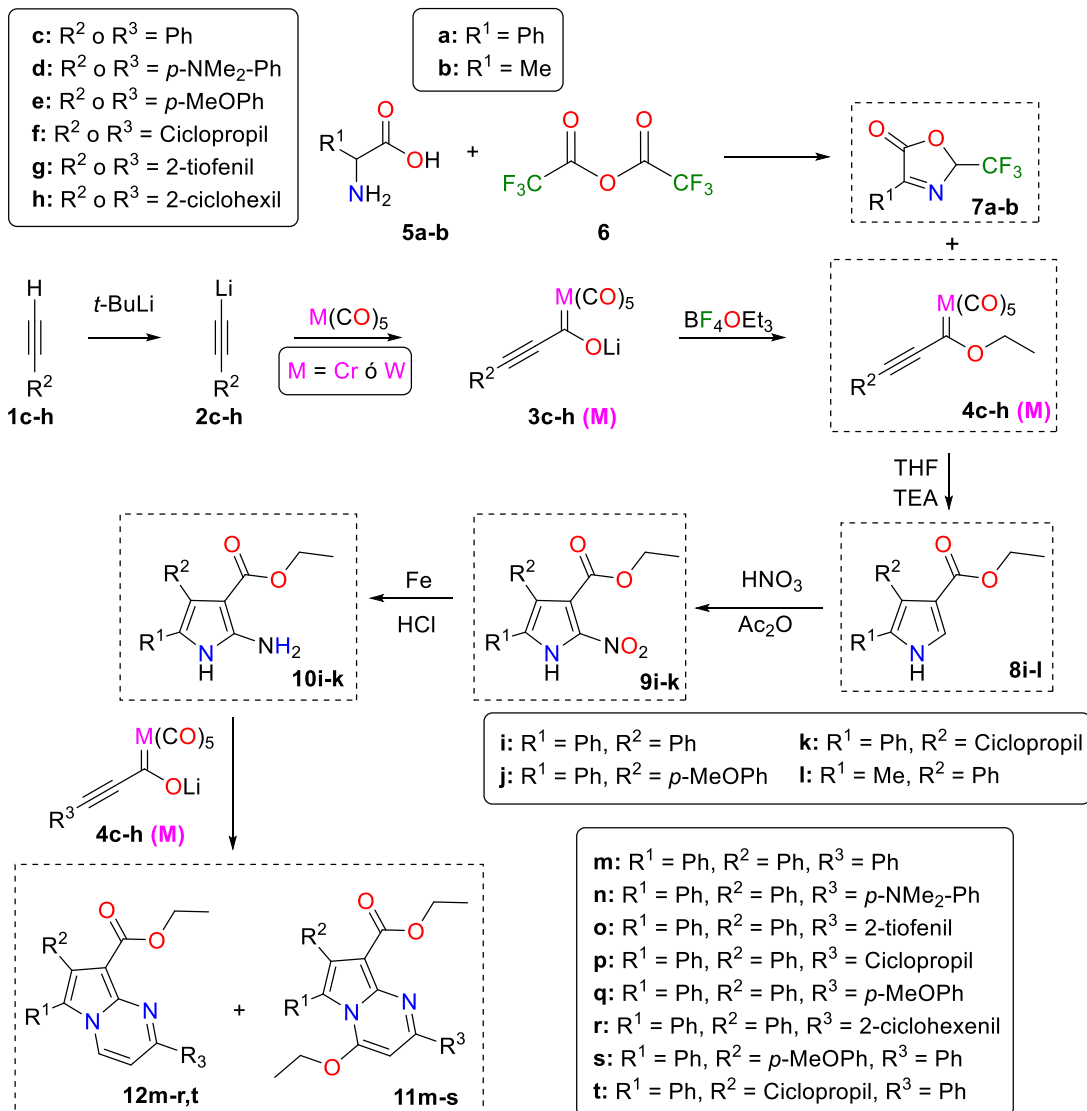


Esquema 1.8: Síntesis de Zhibin Huang de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas.

La obtención de los complejos de carbenos de Fischer ha permitido la síntesis de carbociclos y heterociclos. La versatilidad de su reactividad se atribuye al carbono carbénico electrofílico, lo que permite

reacciones de cicloadición/ciclización tipo [3+2+1],²⁴ [2+2],²⁵ [3+2],²⁶ y [4+2]²⁷, así como las denominadas cicloadiciones/ciclaciones de orden superior²⁸ y adiciones 1,2-, 1,4- y 1,6-nucleofílicas.²⁹ Sin embargo, los carbenos de Fischer aún no se han empleado en la síntesis de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas. En este trabajo se realizó la síntesis de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas (**11a-g** y **12a-h**) utilizando carbenos de Fischer como bloques de construcción, bajo una estrategia de síntesis que involucró los siguientes procesos (**Esquema 1.9**):

- 1) Síntesis de los alquínil(etoxi) carbenos de Fischer (**4c-h**) a partir de los alquinos terminales (**1c-h**).
- 2) Síntesis de las 2-trifluorometil oxazolonas (**7a-b**) a partir de los aminoácidos **5a-b**.
- 3) Síntesis de pirroles trisustituídos (**8i-l**) utilizando los alquínil(etoxi) carbenos de Fischer (**4c-h**) y las 2-trifluorometiloxazolonas (**7a-b**) sintetizadas previamente.
- 4) Nitración de los pirroles trisustituídos (**8i-l**) para dar los 2-nitropirroles (**9i-k**) y la posterior reducción del grupo nitro para obtener los 2-aminopirroles (**10i-k**) correspondientes.
- 5) Síntesis de las pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas (**11m,r-t** y **12m-s**) utilizando los 2-aminopirroles (**10i-k**) y los alquínil(etoxi)carbenos de Fischer (**4c-h**).



Esquema 1.9: Síntesis de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas vía carbenos de Fischer.

Justificación

Considerando la importancia biológica y médica de los núcleos de pirrolopirimidinas y los escasos reportes en la literatura sobre los núcleos de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas, se desea aprovechar la versatilidad en reactividad de los carbenos de Fischer para el desarrollo de nuevas metodologías que permitan la síntesis de estos núcleos de una forma eficiente y que permita la incorporación de múltiples grupos funcionales.

Hipótesis

Los carbenos de Fischer son eficientes plataformas para la generación de pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas estratégicamente funcionalizadas. Asimismo, la exploración de la superficie de energía potencial, así como el análisis de los descriptores de reactividad obtenidos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) permitirá el análisis fundamental de los mecanismos de reacción involucrados, explicando la reactividad y selectividad que presenten estos sistemas.

Objetivo General

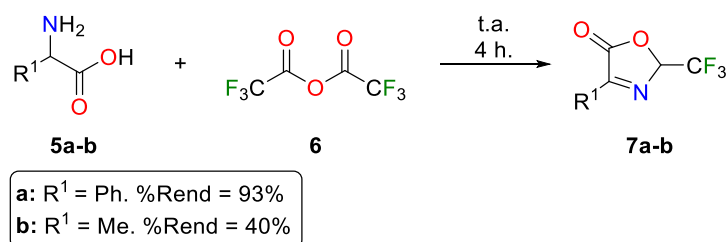
Realizar el estudio tanto experimental como teórico/computacional de la reactividad y selectividad de carbenos α,β -insaturados de Fischer como plataformas en la construcción de pirrolo[2,3-*d*]pirimidinas y pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas con el objetivo de determinar los efectos de temperatura, solvente, base, sustituyentes y metal. Además, explicar cada uno de esos efectos mediante el correspondiente estudio computacional.

Objetivos Particulares

- 1) Sintetizar y caracterizar los (alquilil)(etoxi)carbenos de Fischer de Cr(0) y W(0).
- 2) Sintetizar y caracterizar las 2-trifluorometil oxazolonas.
- 3) Sintetizar y caracterizar los pirroles trisustituídos correspondientes.
- 4) Sintetizar y caracterizar los 2-aminopirroles a partir de los pirroles sintetizados previamente.
- 5) Sintetizar y caracterizar los pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas a partir de los 2-aminopirroles y alquilil carbenos de Fischer.
- 6) Estudiar mediante DFT la reacción entre los 2-aminopirroles y los alquilil carbenos de Fischer.
- 7) Evaluar las propiedades fotofísicas de los compuestos obtenidos.

Síntesis de pirroles trisustituidos.

En un primer paso se sintetizaron las 2-trifluorometiloxazolonas (**Esquema 1.10, 7a,b**) utilizando la metodología reportada con anterioridad.^{5,30,31} Se usaron los correspondientes aminoácidos (**5a,b**) en presencia de anhídrido trifluoroacético (**6**). La identificación de las oxazolonas sintetizadas se realizó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H (**Figura 1.5**). Las señales características corresponden al protón en la posición C-2, siendo un cuádruplete con una constante de acoplamiento de 5 Hz por acoplamiento del hidrógeno con los tres átomos de flúor. Además, en el espectro de ¹⁹F, se presenta una señal doble en 78.72 ppm, que corresponde al acoplamiento anteriormente mencionado (ver información de sorporte).



Esquema 1.10. Síntesis de las 2-trifluorometil oxazolonas, mediante la reacción del correspondiente aminoácido 5a-b y el anhídrido trifluoroacético.

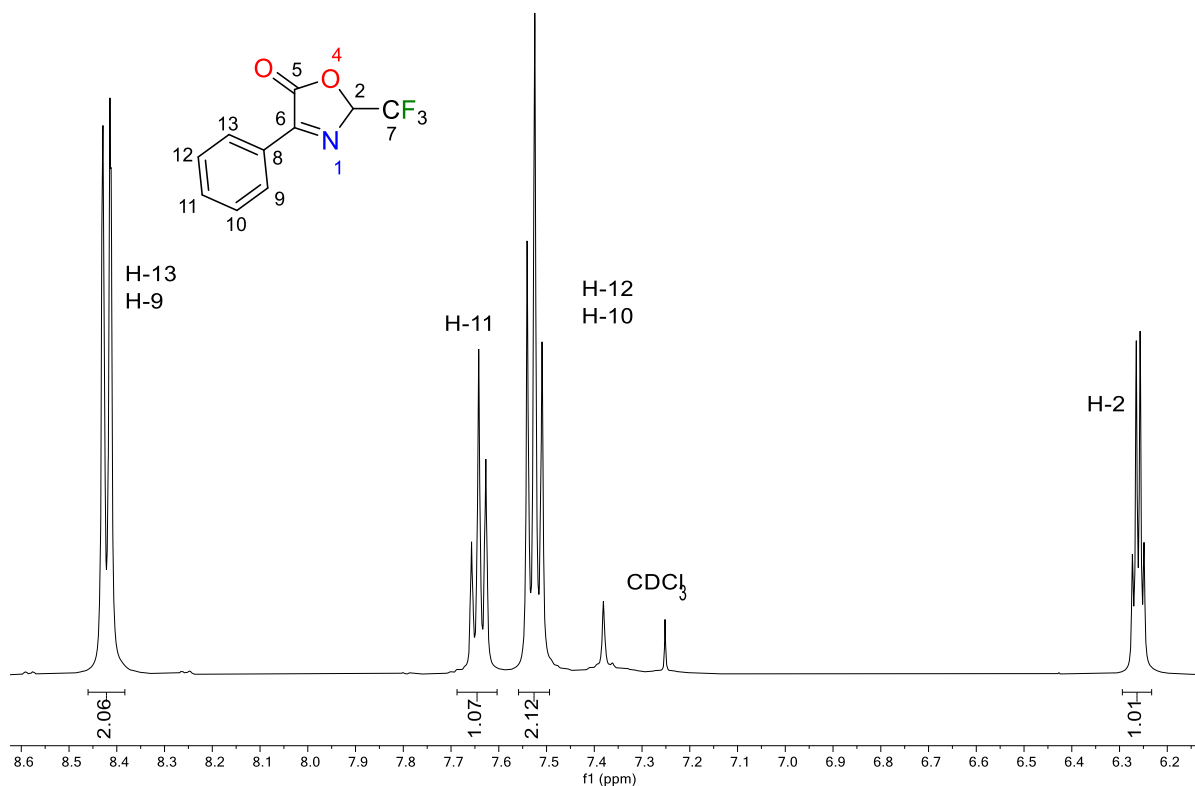
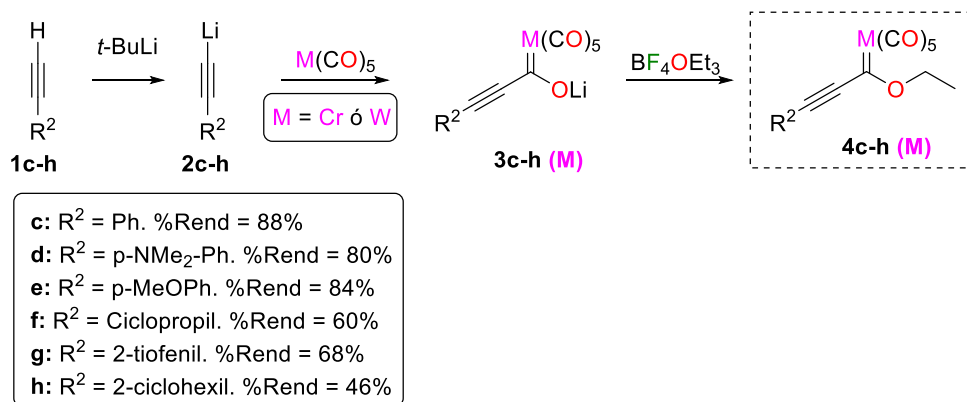


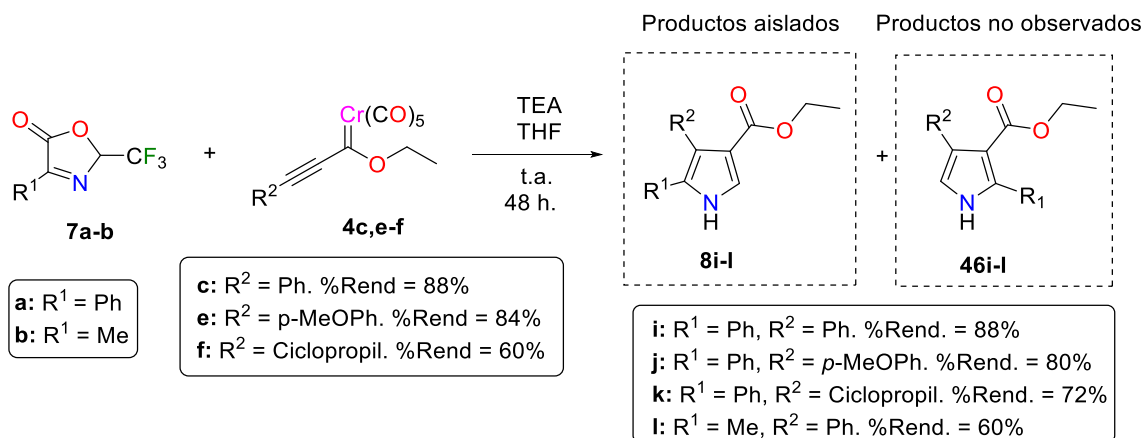
Figura 1.5: Espectro de RMN de ¹H del compuesto **7a**. (CDCl₃, 500 MHz).

Por otra parte, los alquinil(etoxi) carbenos de Fischer (**Esquema 1.11**) **4c-h** fueron sintetizados utilizando la metodología descrita anteriormente por el grupo de investigación. Esta metodología consiste en la desprotonación del alquino terminal **1c-h** para dar lugar a la formación del acetiluro **2c-h** correspondiente. Posteriormente, este último actúa como nucleófilo en presencia del hexacarbonilo metálico (Cr o W) dando lugar al carbeno **3c-h** en forma de sal litiada. Finalmente, el dietileterato de trifluoruro de boro se utilizó como agente alquilante para formar los carbenos **4c-h**.



Esquema 1.11: Síntesis de los alquinil(etoxi) carbenos de Fischer **4c-h**.

Los pirroles trisustituidos **8i-l** fueron sintetizados utilizando la metodología reportada por el grupo de investigación³² (**Esquema 1.12**). Se utilizaron los alquinil carbenos de Fischer **4c,e-f** en presencia de las oxazolonas (**7a-b**), TEA como base y THF como disolvente. La identificación de los compuestos se realizó por RMN de ¹H (**Figura 1.6**). Las señales características corresponden a las señales del éster, los protones de N-H y el protón del C-2, así como las señales aromáticas. Los rendimientos van del 60% al 88%, siendo los sustituyentes aromáticos (**8i-j**) los de mayor rendimiento con 88% y 80% respectivamente. Por otra parte, cuando el sustituyente de la oxazolona es metilo (**7b**), el rendimiento de la formación del pirrol **8l** disminuye dando un 60% de rendimiento. Además, la reacción muestra una inesperada regioselectividad, dado que se logró el aislamiento e identificación de los compuestos **8i-l**, sin embargo, los isómeros **46i-l** no se observaron.^{5,30,31}



Esquema 1.12: Síntesis de pirroles trisustituídos a partir de las 2-trifluorometil oxazolonas **7a-b** y los alquínil(etoxi) carbenos de Fischer **4c,e-f**.

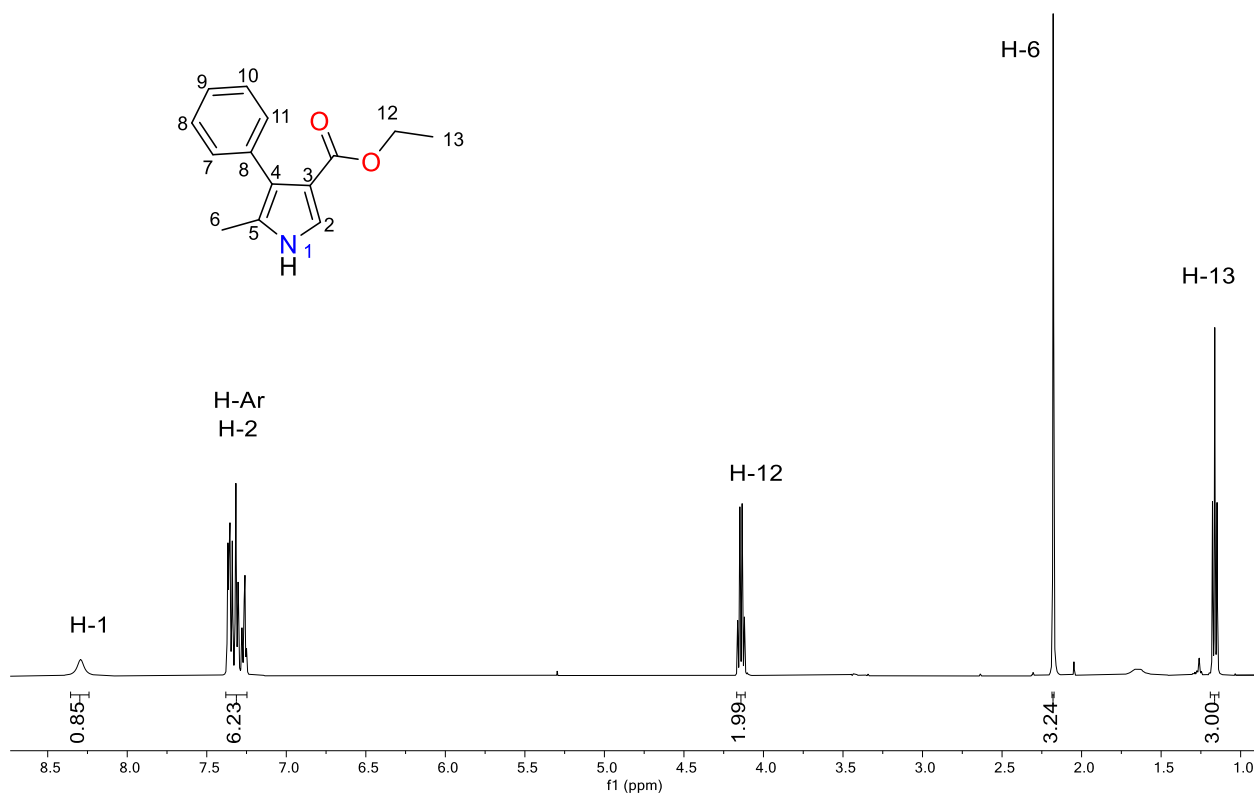
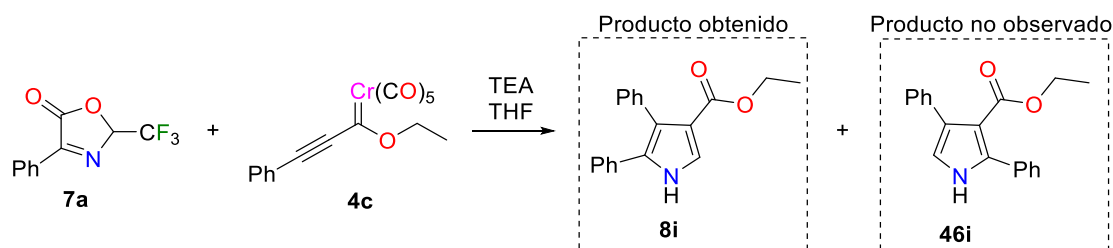


Figura 1.6: Espectro de RMN de ¹H del compuesto **8l**. (CDCl₃, 500 MHz).

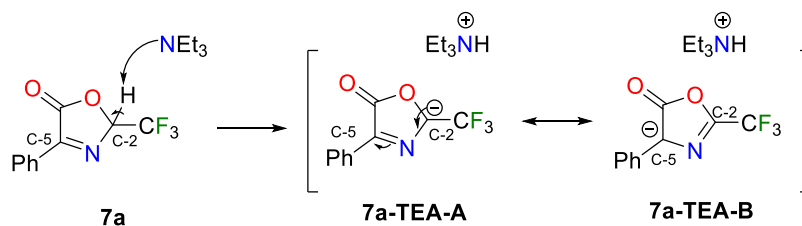
Estudio computacional de la reacción de cicloadición (3+2) entre la 2-trifluorometil oxazolona y el alquínil carbeno.

Como se mencionó anteriormente, los resultados experimentales muestran una inesperada regioselectividad. La reacción entre la 2-trifluorometiloxazolona **7a** y el alquínil carbeno **4c** da lugar a la formación del pirrol **8i**, sin embargo, el producto **46i** no se observa (**Esquema 1.13**). Se realizó el estudio teórico-computacional de la reacción de cicloadición.^{5,30,31} Además, se obtuvieron las coordenadas intrínsecas de reacción, estados de transición y demás parámetros fisicoquímicos que permitieron el estudio de los mecanismos de reacción calculados para las diferentes selectividades observadas. Se utilizó para ello la teoría del funcional de la densidad (DFT). Se empleó el nivel de teoría M06-L con un conjunto base 6-311++g(d,p) para los átomos ligeros y el pseudopotencial relativista LANL2TZ para el átomo de Cr. Los mínimos locales y estados de transición fueron corroborados mediante el análisis de frecuencias, siendo todas las frecuencias calculadas positivas para los mínimos locales y una sola frecuencia negativa para los estados de transición. Los valores reportados en Energías Libres de Gibbs incluyen las correcciones del punto cero. Las estructuras correspondientes a los mínimos locales y estados de transición fueron optimizadas completamente utilizando el modelo continuo polarizable (PCM) usando THF como disolvente.



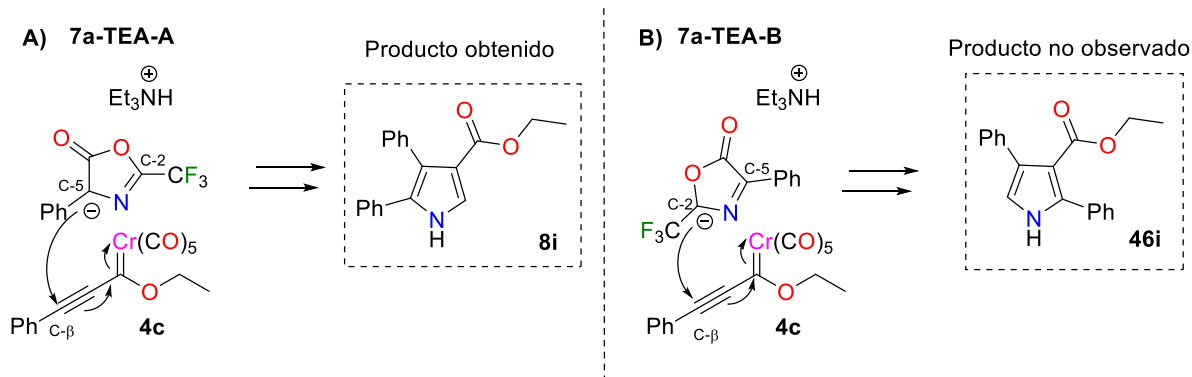
Esquema 1.13: Regioselectividad observada entre la 2-trifluorometiloxazolona **7a** y el alquínil carbeno **4a**.

Para estudiar la regioselectividad, se inició con el estudio del mecanismo de reacción por medio del análisis de la superficie de energía potencial. El primer paso para la obtención del pirrol **8i** mediante la 2-trifluorometiloxazolona **7a** y el alquínil carbeno **4c** (**Esquema 1.14**) corresponde a la desprotonación del carbono 2 (**C-2**) de la oxazolona **7a** por parte de la trietilamina para formar el ion **7a-TEA-A**. En este intermediario, la carga negativa formada a consecuencia de la desprotonación puede deslocalizarse entre los carbonos **C-2** (**7a-TEA-A**) y **C-5** (**7a-TEA-B**).



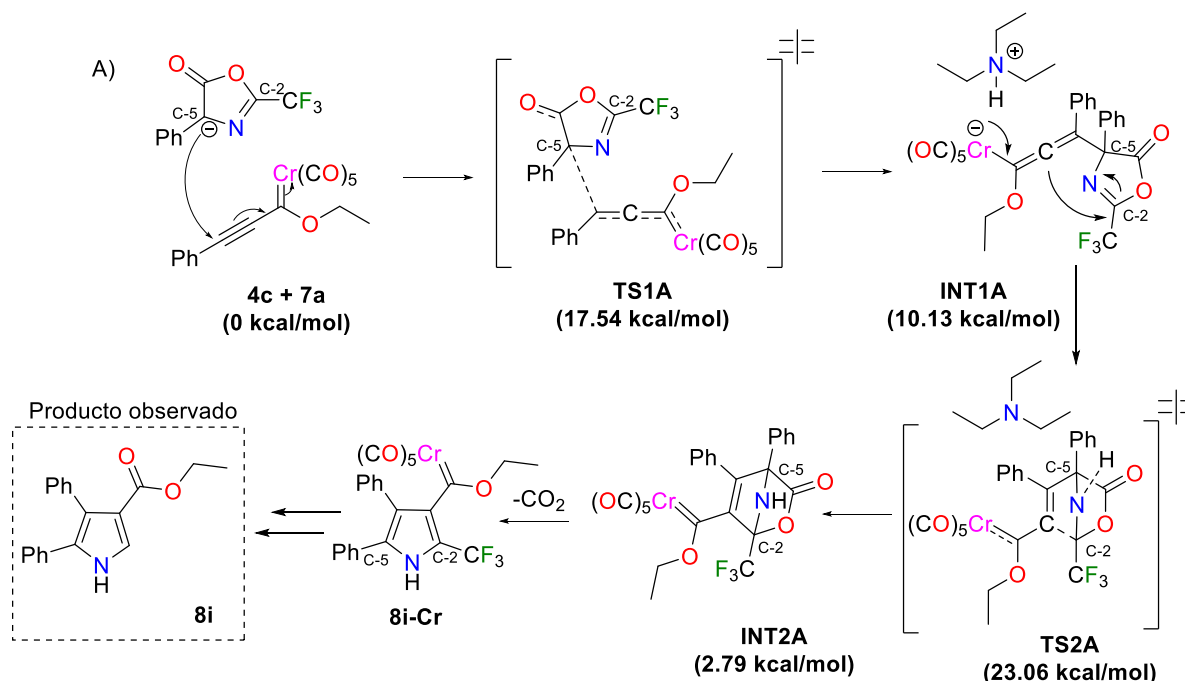
Esquema 1.14: Desprotonación de la 2-trifluorometiloxazolona **7a**.

La consecuencia directa de la posibilidad de que la carga negativa pueda ser deslocalizada entre los carbonos **C-2** (**Esquema 1.15-A**) y **C-5** (**Esquema 1.15-B**) de la oxazolona **7a** es que ambos carbonos son capaces de realizar el ataque nucleofílico hacia el carbono β del alquínil carbeno **4c**. El ataque por parte del **C-5** (**Esquema 1.16**) daría lugar a la formación del pirrol observado **8a**, mientras que el ataque por parte del **C-2** (**Esquema 1.17**) daría lugar a la formación del pirrol **46a**, el cual no fue observado experimentalmente.



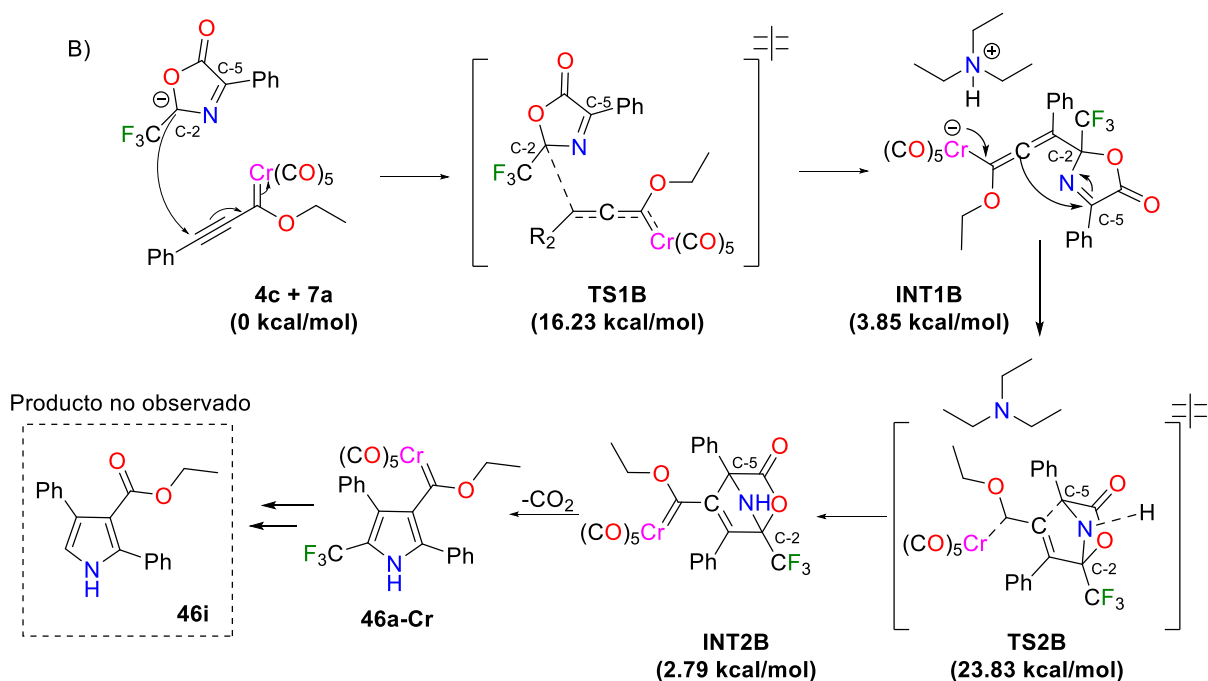
Esquema 1.15: Formación de los pirroles **8i** y **46i**.

Continuando con el análisis del mecanismo de reacción para la formación de **8i** (**Esquema 1.16**). El ataque nucleofílico por parte del **C-5** de la oxazolona **7a** al carbono β del alquínil carbeno **4c** tiene una energía de activación de 17.54 kcal/mol (**TS1A**), mientras que el intermediario de Michael (**INT1A**) es 10.13 kcal/mol más energético respecto a los reactivos (**4c+7a**). Posteriormente, el cierre del anillo tiene una energía de activación de 23.06 kcal/mol. El intermediario asociado **INT2A** es 2.79 kcal/mol más energético respecto a los reactivos. La formación de **8i** tiene lugar después de la descarboxilación de **INT2A** y la posterior pérdida del fragmento organometálico en el intermediario **8i-Cr**.



Esquema 1.16: Formación del producto **8i**. DFT-M06L / 6-311g⁺, PCM=THF, Cr=LANL2DZ. Los valores entre paréntesis representan las energías libres de Gibbs, relativas a los reactivos **4c** y **7a**. Debido a que no se conocen todos los subproductos de reacción, específicamente a los relacionados con la pérdida del fragmento organometálico, la energía relativa de los subproductos no se conoce, por lo que no se determinó la energía del producto **8i**. La formación de **INT2A** es endotérmica por 2.19 kcal/mol.

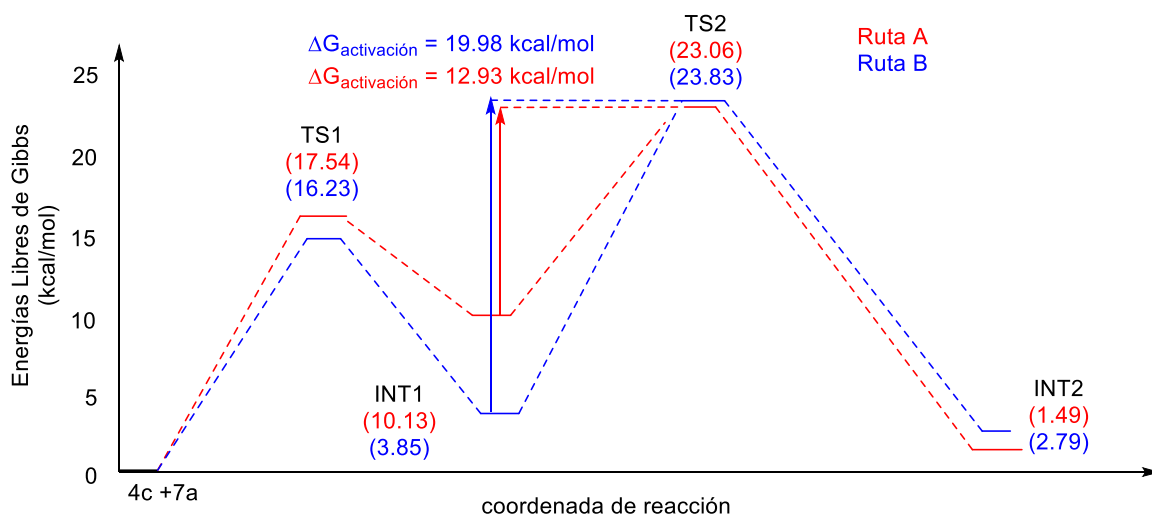
Por otra parte, y para la formación del pirrol **46i**, el proceso inicia con el ataque del **C-2** de la oxazolona **7a** al carbono β del alquínil carbeno **4c** (**Esquema 1.17**). La energía de activación asociada a dicho ataque (**TS1B**) es de 16.23 kcal/mol respecto a los reactivos, mientras que el intermediario asociado (**INT1B**) es 3.85 kcal/mol más energético que los reactivos (**4c+7a**). Posteriormente, se da lugar al cierre del anillo con una barrera energética de 23.83 kcal/mol, mientras que el intermediario es 2.79 kcal/mol más energético respecto a los reactivos. La formación de **46i** ocurre después de la descarboxilación del **INT2B** con la posterior pérdida del fragmento organometálico en el intermediario **46i-Cr**.



Esquema 1.17: Formación del pirrolo **46a**. DFT-M06L / 6-311g⁺, PCM=THF, Cr=LANL2DZ. Los valores entre paréntesis representan las energías libres de Gibbs, relativas a los reactivos **4c** y **7a**. Debido a que no se conocen todos los subproductos de reacción, específicamente a los relacionados con la pérdida del fragmento organometálico, la energía relativa de los subproductos no se conoce, por lo que no se determinó la energía del producto **46i**. la formación de **INT2B** es endotérmica por 2.79 kcal/mol.

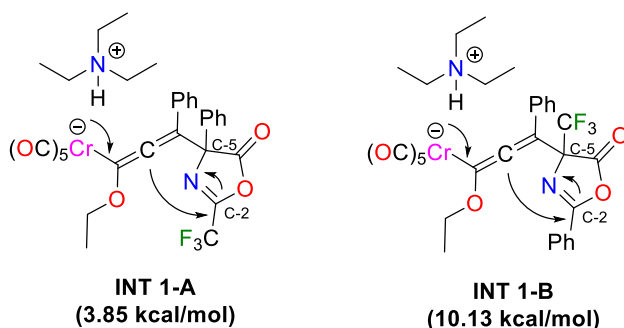
Con los datos obtenidos en los análisis mostrados en el **Esquema 1.16** y el **Esquema 1.17**, se construyó una proyección bidimensional de la coordenada de reacción frente a la energía libre de Gibbs a 298.15 K donde se comparan ambos procesos (**Esquema 1.18**). Puede observarse que las adiciones del **C-5** (opción A) y del **C-2** (opción B) de la oxazolona **7a** al carbono β del alquinil carbeno **4c** tienen barreras de activación de 17.54 y 16.23 kcal/mol. La poca diferencia energética pone en manifiesto que ambos carbonos, **C-2** y **C-5**, tienen similar capacidad nucleofílica frente al carbono β . Sin embargo, se observa una diferencia más significativa en las energías relativas del intermediario asociado al aducto de Michael (**INT1**), siendo de 10.13 kcal/mol para el ataque por parte de **C-5** (opción A) y 3.85 kcal/mol para el ataque por parte del **C-2** (opción B).

Debido a lo anterior, con respecto a la energía de activación asociada a la etapa de ciclación (**INT1-TS2-INT2**, **Esquemas 1.18 y 1.19**) se observa una diferencia energética de 7 kcal/mol a favor de la ruta A ($\Delta G_{\text{activación}} = 12.93$ kcal/mol) con respecto a la ruta B ($\Delta G_{\text{activación}} = 19.98$ kcal/mol).

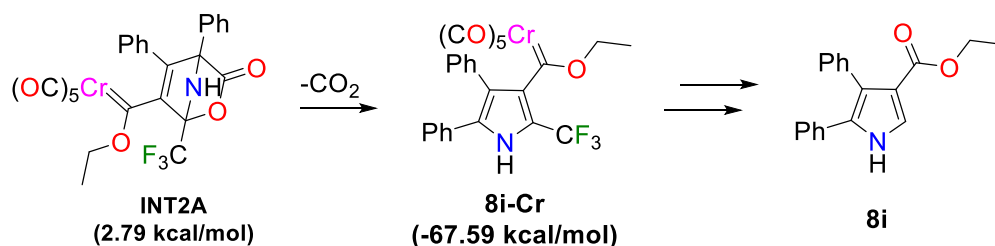


Esquema 1.18: Diagrama de energía libre comparativo para la ruta A (ataque nucleofílico por parte del **C-5** de la oxazolona **7a** al carbono β del alquínil carbeno **4c**) y la ruta B (ataque nucleofílico por parte del carbono **C-2** de la oxazolona **7a** al carbono β del alquínil carbeno **4c**). Nivel de teoría DFT-M06L / 6-311g⁺, PCM=THF, Cr=LANL2DZ. Los valores entre paréntesis representan las energías libres de Gibbs (298.15 K) relativos a los reactivos **4c** y **7a**.

La presencia del grupo trifluorometilo en el **C-2** en el **INT1-A** provoca un aumento en la energía del intermediario con respecto al **INT1-B**, quien tiene un grupo fenilo en el **C-2** en lugar del grupo trifluorometilo. En el **INT1-A** el grupo electroatractor $-\text{CF}_3$ hace más deficiente en densidad electrónica al doble enlace N – C2, lo que hace más vulnerable al **C-2** al ataque nucleofílico intramolecular que da lugar al cierre de anillo. El **INT1-B** tiene el grupo Ph en lugar del grupo $-\text{CF}_3$, por lo que el doble enlace es más estable que su contraparte del **INT1-A**. Como consecuencia final, la alta estabilidad del **INT1-B** y la alta reactividad del **INT1-A** explican la regioselectividad mostrada. Finalmente, la descarboxilación del intermediario **INT2** da lugar a la formación del intermediario **8i-Cr**, el cual, es el precursor directo del producto final **8i**, como se muestra en el **Esquema 1.19-B**.



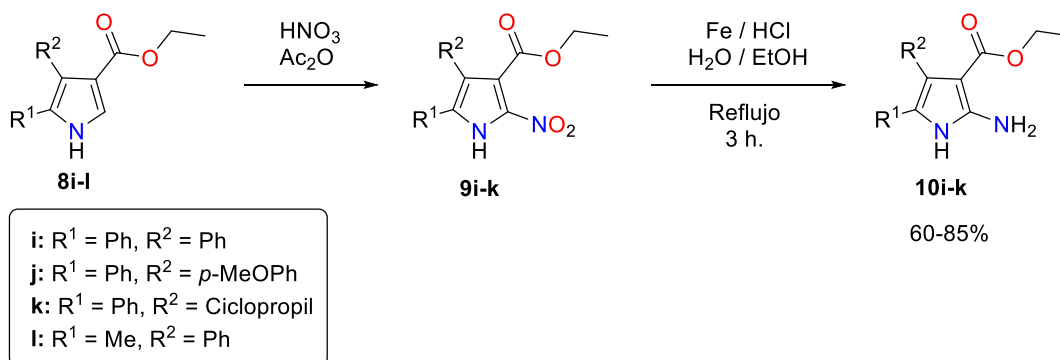
Esquema 1.19-A: Efecto del -Ph y -CF₃ sobre el doble enlace N-C2



Esquema 1.19-B: Descarboxilación del **INT2A** para dar lugar a **8i-Cr**. Este último es el precursor de **8i**, sin embargo, los intermediarios y subproductos aún no han sido determinados, por lo que no se conoce la energía relativa de todos los productos.

Síntesis de 2-aminopirroles.

Los sistemas 1,3-dinucleofílicos (2-aminopirroles **10i-k**) fueron sintetizados mediante la nitración de los pirroles anteriormente aislados (**9i-k**) y con su posterior reducción con hierro (**Esquema 1.20**). La identificación se realizó por RMN de ¹H. La señal más característica de este tipo de compuestos es el singulete que integra para 2 protones en 5.75 ppm (el singulete formalmente integra para 1.77 protones, debido a la relajación transversal causada por el alto momento magnético del nitrógeno base, el cual causa ensanchamiento de la señal y una aparente disminución en la integración) correspondiente a la amina primaria (**Figura 1.7**). No fue posible obtener el derivado **10l** debido a que el pirrol **8l** manifiesta reacciones secundarias bajo las condiciones de nitración. No fue posible identificar los productos de tales reacciones secundarias.



Esquema 1.20: Síntesis de los 2-aminopirroles.

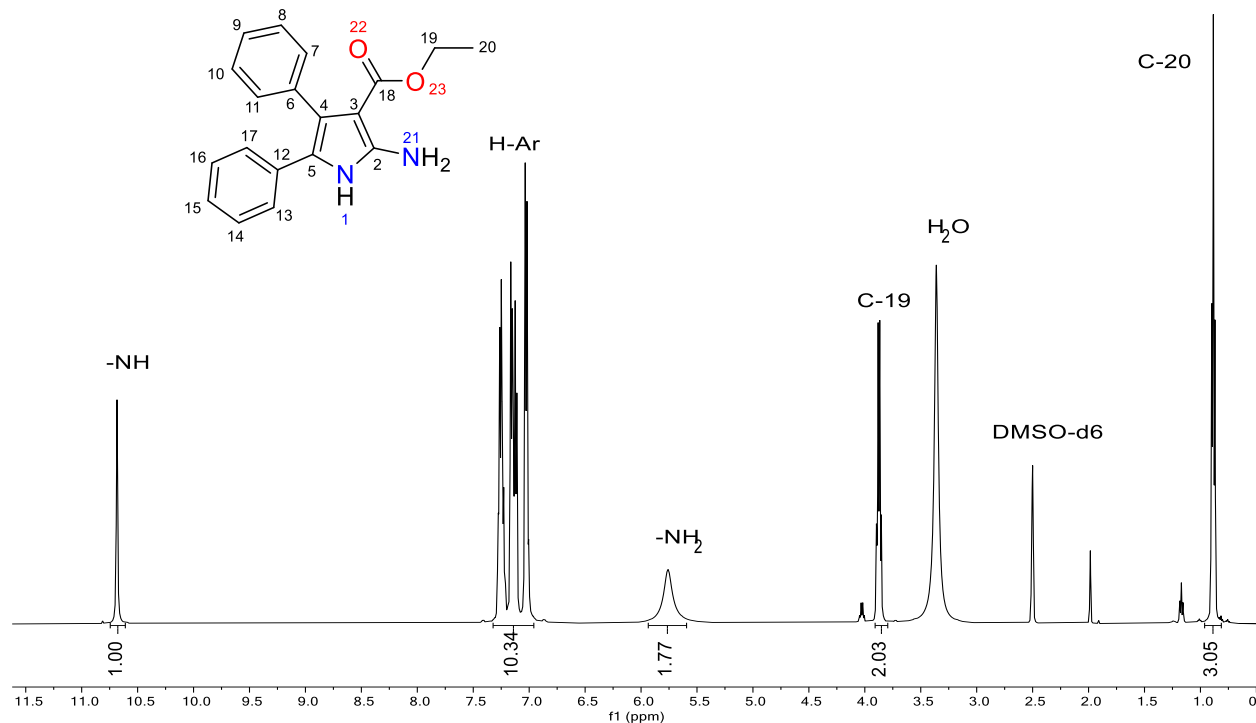
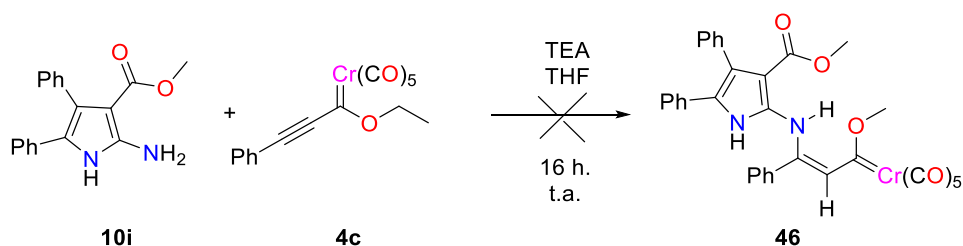


Figura 1.7: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **10i** (DMSO- d_6 , 500 MHz).

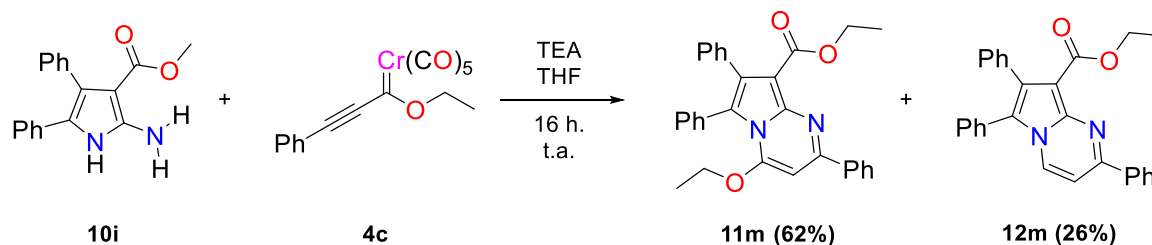
Síntesis de pirrolo[1,2-a]pirimidinas.

Se realizó la reacción entre el 2-aminopirrol (**10i**) y el alquínil carbeno de Fischer (**4c**), utilizando TEA como base y THF como solvente, con el objetivo de obtener mediante la adición tipo Michael el producto **46** con configuración Z.³³



Esquema 1.21: Reacción esperada a partir del 2-aminopirrol **10i** y el alquínil carbeno **4c**.

El producto de adición 1,4 (**46**) no se observó, sin embargo, se obtuvieron los productos **11m** y **12m** (**Esquema 1.22**) como mayoritarios después de purificar mediante columna cromatográfica, con un rendimiento del 62% y 26%, respectivamente.



Esquema 1.22: Reacción observada entre el 2-aminopirrol **10i** y el alquínil carbeno **4c**.

Para elucidar las estructuras, los compuestos fueron analizados por RMN de ^1H y por espectrometría de masas de alta resolución por ionización por electrospray (HRMS-ESI). Para el compuesto **11m**, el espectro de RMN de protón (**Figura 1.8**) muestra dos tripletes (1.0 – 1.5 ppm, H-14 y H-12) y dos cuartetos (4.0 – 4.5 ppm, H-11 y H-13), que fueron atribuidos a un sistema éster y un sistema éter respectivamente. Adicionalmente, la señal simple en 6.40 ppm fue asignada al protón H-3. La presencia de tres sistemas aromáticos (15 protones) se confirmó por integración (7.00-8.50 ppm). La estructura fue confirmada por difracción de rayos X de monocristal (**Figura 1.9**). Respecto al compuesto **12m** las señales son similares. El sistema etoxi desaparece y la señal simple en 6.40 ppm se transforma en dos dobletes (7.22 ppm y 8.30 ppm, H-7 y H-6) con la misma constante de acoplamiento (7.47 Hz) (**Figura 1.10**). Esta interacción se confirmó por COSY-RMN (**Figura 1.11**). Ambas estructuras propuestas se confirmaron por ESI-HRSM. En resumen, la reacción entre **10i** y **4c** dan lugar a **11m** y **12m** con 62% y 26% de rendimiento, respectivamente. Ambos productos (**11m** y **12m**) pierden el fragmento organometálico (confirmado por difracción de rayos X de monocristal **Figura 1.9**).

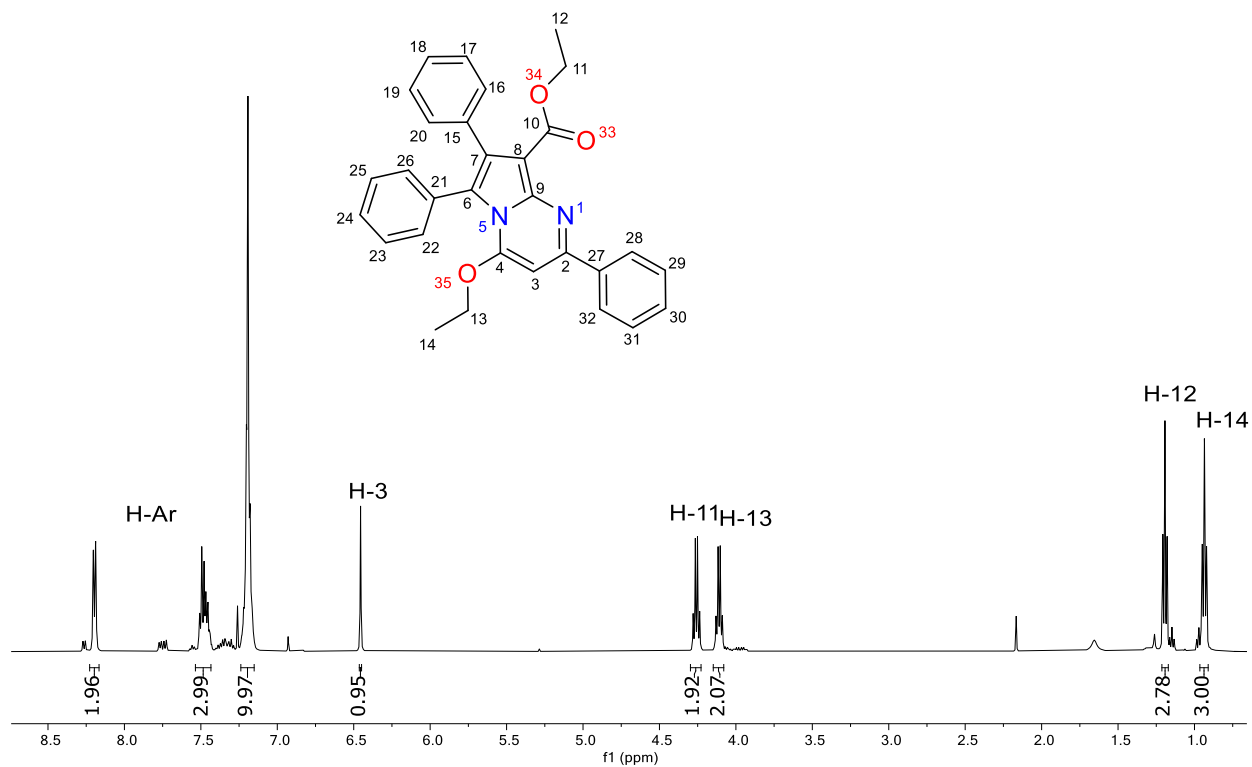


Figura 1.8. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **11m** (CDCl_3 , 500 MHz).

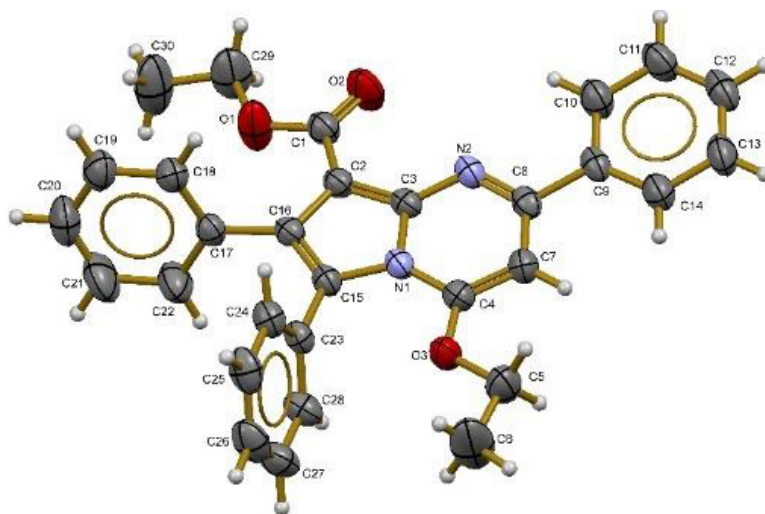


Figura 1.9. Diagrama ORTEP de **11m** a 50% de probabilidad. Los datos cristalográficos fueron reportados en CCDC 2201024. Puede observarse que el fragmento organometálico $\text{Cr}(\text{CO})_5$ no se encuentra presente en la estructura.

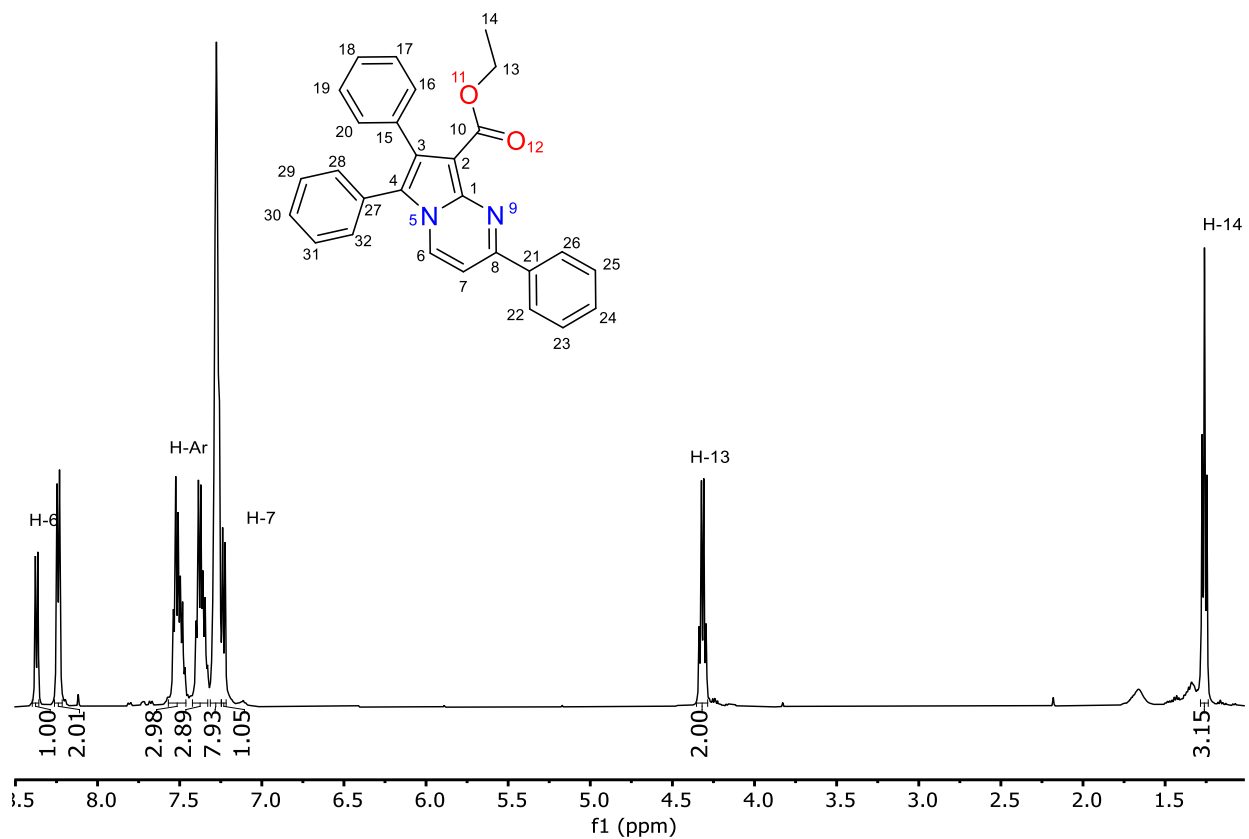


Figura 1.10: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **12m** (CDCl_3 , 500 MHz).

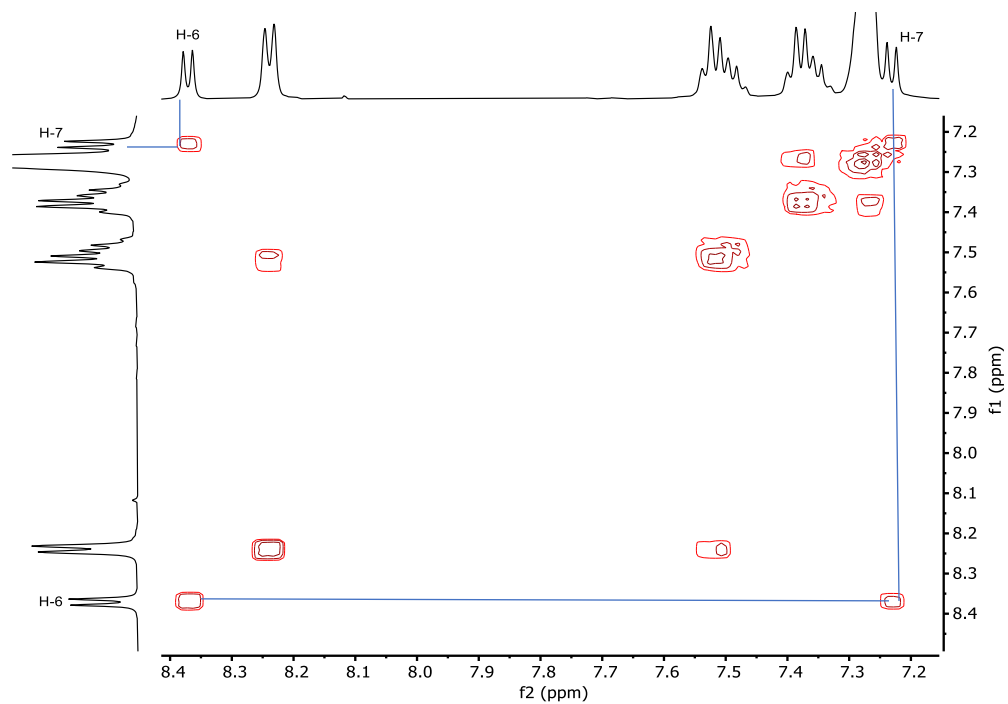
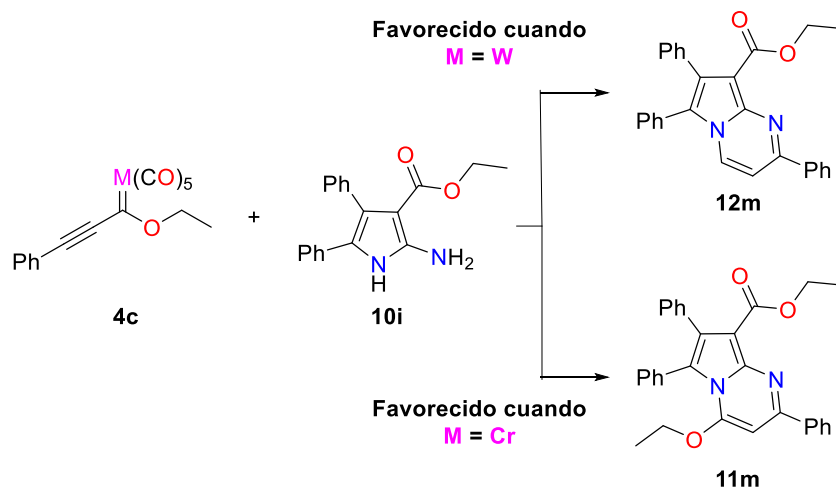


Figura 1.11. Espectro de RMN de COSY (^1H) del compuesto **12m**. (CDCl_3 , 500 MHz).

Con la identificación de los productos **11m** y **12m** bajo las condiciones iniciales de temperatura ambiente (25° C), TEA como base y THF como disolvente se procedió a evaluar los efectos del metal, del disolvente, de la base y la temperatura sobre la proporción de los productos **11m** y **12m**. En la **Tabla 1** se muestra la evaluación de la reacción manteniendo constantes todas las variables, a excepción del metal. Cuando se utiliza cromo (**Tabla 1, entrada 1**) se observa que el producto mayoritario corresponde al producto **11m** con un rendimiento del 62%, mientras que el producto **12m** se obtiene con un rendimiento del 26%. Esto representa una proporción de los productos **11m:12m** de 70:30. Por otra parte, cuando se utiliza W como metal (**Tabla 1, entrada 2**) el producto mayoritario corresponde al producto **12m**, con un rendimiento del 70%, mientras que el producto **11m** se obtiene con un rendimiento del 26%. Esto representa una proporción de productos **11m:12m** del 27:73. Se observa una clara tendencia de obtener **11m** cuando M = Cr y de obtener **12m** cuando M = W (**Esquema 1.24**).

Tabla 1. Análisis de la reacción entre el FCC **4c** y el-aminopirrol **10i**. Efecto del metal. Condiciones de reacción: THF, TEA y 25°C, 36h.

Entrada	Metal	%R (11m)	%Rdto. (12m)	11m/12m
1	Cr	62	26	70:30
2	W	26	70	27:73



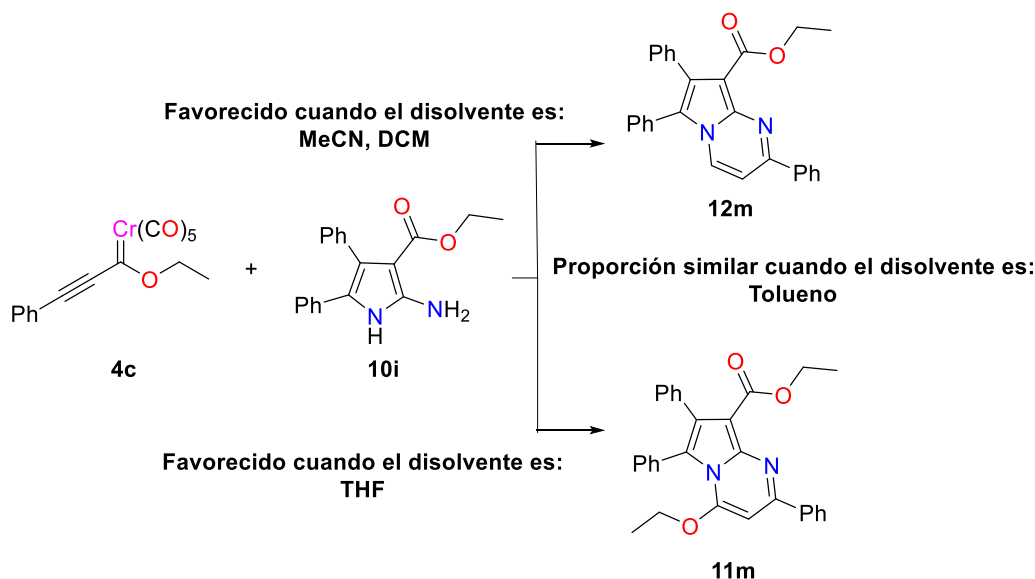
Esquema 1.24: Estudio de la selectividad de la reacción entre los alquiniil(etoxi) carbeno de Fischer **4c** (M = Cr, W) y el 2-aminopirrol **10i**.

Posteriormente, se evaluó el efecto del disolvente. Para ello se utilizaron las condiciones mostradas en la **Tabla 2**. Se observó que con el uso de un solvente polar aprótico como el acetonitrilo (**Tabla 2, entrada 2**) el producto **11m** se obtuvo con un rendimiento del 19% mientras que el producto **12m** se observó con un rendimiento del 58%. Lo anterior representa una proporción de los productos **11m:12m** del 25:75 El uso

de un disolvente apolar como el tolueno (**Tabla 2, entrada 3**) generó **11m** con un rendimiento del 25% y **12m** con un rendimiento del 26%. El uso del tolueno generó ambos productos **11m** y **12m** con una proporción 41:59 respectivamente. El uso de este solvente no favoreció de manera significativa la generación de un producto sobre el otro. Por otra parte, el uso del diclorometano (**Tabla 2, entrada 4**) generó **11m** con un 28% de rendimiento, mientras que el producto **12m** se obtuvo con un rendimiento del 60%. Lo que representa una proporción de productos **11m:12m** del 32:68. Es decir, el producto **11m** se ve favorecido con relación a **12m** cuando el disolvente es THF. El producto **12m** se ve favorecido con relación a **11m** cuando los disolventes son MeCN o DCM y la proporción **11m:12m** es similar cuando el disolvente es tolueno (**Esquema 1.25**).

Tabla 2. Análisis de la reacción entre el 2-aminopirrol **10i** y el FCC **4c**. Efecto del disolvente. Condiciones de reacción: TEA, M = Cr, 25 °C, 36h.

Entrada	Disolvente	%Rdto. (11m)	%Rdto. (12m)	11m/12m
1	THF	62	26	70:30
2	MeCN	19	58	25:75
3	PhMe	25	36	41:59
4	DCM	28	60	32:68



Esquema 1.25: Estudio de la selectividad de la reacción entre los alquínil(etoxi) carbeno de Fischer **4c** (M = Cr) y el 2-aminopirrol **10i**.

Posteriormente, se evaluó el efecto de la base. Cuando se utilizó DBU como base (**Tabla 3, entrada 2**) ambos productos se obtuvieron con bajo rendimiento, con 28% para **11m** y 17% para **12m**. La proporción de los productos **11m:12m** con DBU como base es de 63:37 respectivamente. La morfolina (**Tabla 3, entrada 3**) generó el producto **11m** con un rendimiento del 25% y al producto **12m** con un rendimiento del 42%. La proporción de los productos **11m:12m** con morfolina como base es del 37:63 respectivamente.

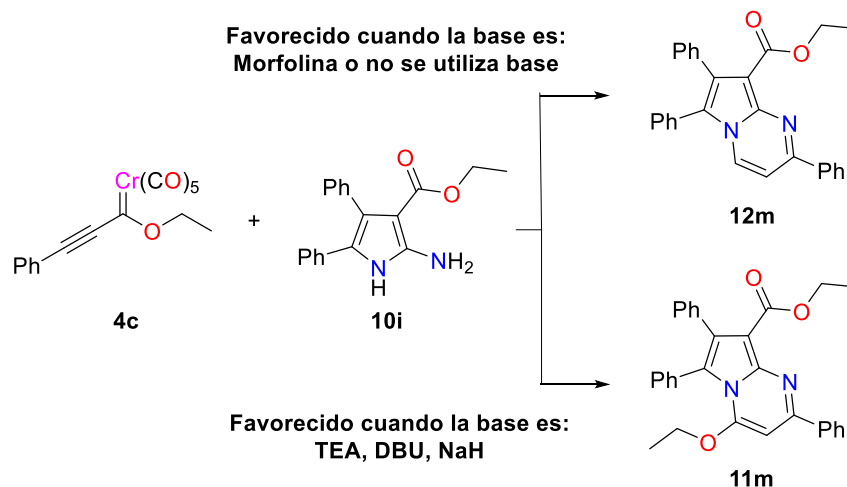
La ausencia de base (**Tabla 3, entrada 4**) disminuyó el rendimiento global, obteniendo el producto **12m** como mayoritario con un rendimiento del 38% y el producto **11m** con un rendimiento del 16%. La proporción de productos **11m:12m** en ausencia de base es 30:70. Por otra parte, cuando se utilizó hidruro de sodio como base (**Tabla 3, entrada 5**) se obtuvo únicamente el producto **11m**, con un rendimiento del 58%. Es decir, el producto **11m** se obtiene de forma mayoritaria cuando se utilizan TEA, DBU y NaH como bases, mientras que el producto **12m** se obtiene de forma mayoritaria cuando se utiliza Morfolina o no se utiliza base (**Esquema 1.26**).

Tabla 3. Análisis de la reacción entre el FCC **4c** y el 2-aminopirrol **10i**. Análisis del efecto de la base.

Condiciones de reacción: M = Cr, THF, 25 °C, 36h.

Entrada	Base	% Rdto. (11m)	% Rdto. (12m)	11m:12m
1	TEA	62	26	70:30
2	DBU	28	17	63:37
3	Morfolina	25	42	37:63
4	N/A	16	38	30:70
5	NaH	58	N/A*	100:0

*N/A = No aislado



Esquema 1.26: Estudio de la selectividad de la reacción, efecto de la base en la reacción entre el alquil(etoxi) carbeno de Fischer **4c** y el 2-aminopirrol **10i**.

Continuando con la evaluación, se estudió el efecto de la temperatura. En la **Tabla 4 - entrada 2** se observa que el incremento de la temperatura de t.a. a 45 °C da lugar a la formación del producto **12m** con 34% de rendimiento, mientras que el **11m** se obtiene con un rendimiento del 30%. La proporción de los productos **11m:12m** corresponde 47:53%. En la **Tabla 4 - entrada 3** se observa que efecto de la disminución de la temperatura de t.a. a 0° da lugar a la obtención del producto **12m** con 28% de rendimiento, mientras que el producto **11m** se obtiene con 22% de rendimiento. Lo que representa una proporción de productos

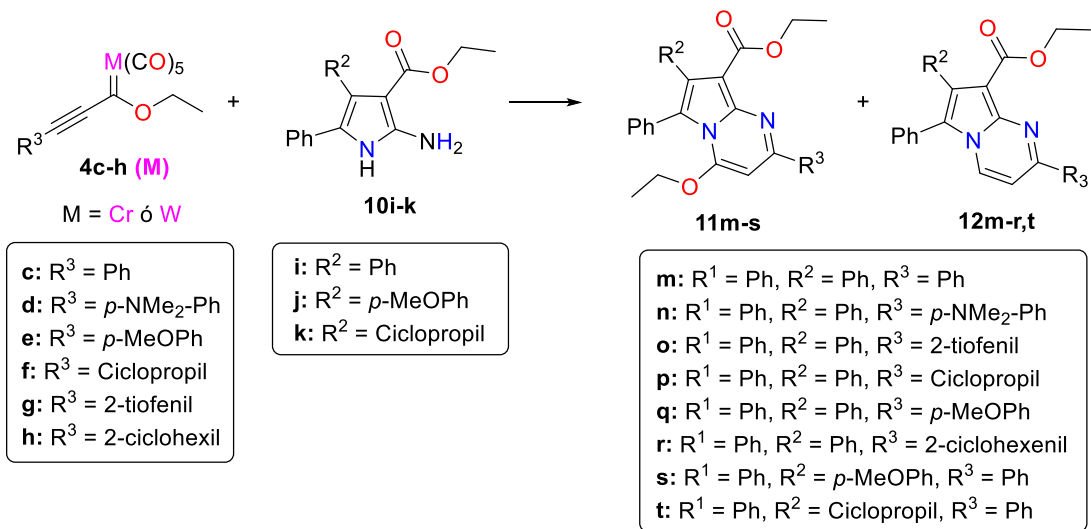
11m:12m del 44:56. De manera general, tanto el aumento como la disminución de la temperatura (**Tabla 4, entradas 2 y 3**) tienen consecuencias negativas en el rendimiento y en la regioselectividad. Posiblemente, el aumento acelera la descomposición del alquilil carbeno mientras que la disminución de la temperatura causa que la reacción no proceda en su totalidad.

Tabla 4. Análisis de la reacción entre el 2-aminopirrol **10i** y el FCC **4c**. Efecto de la temperatura.

Condiciones de reacción: TEA, THF, M = Cr, 36h.

Entrada	Temperatura	%Rdto. (11m)	%Rdto. (12m)	11m:12m
1	t.a.	62	26	70:30
2	45	30	34	47:53
3	0	22	28	44:56

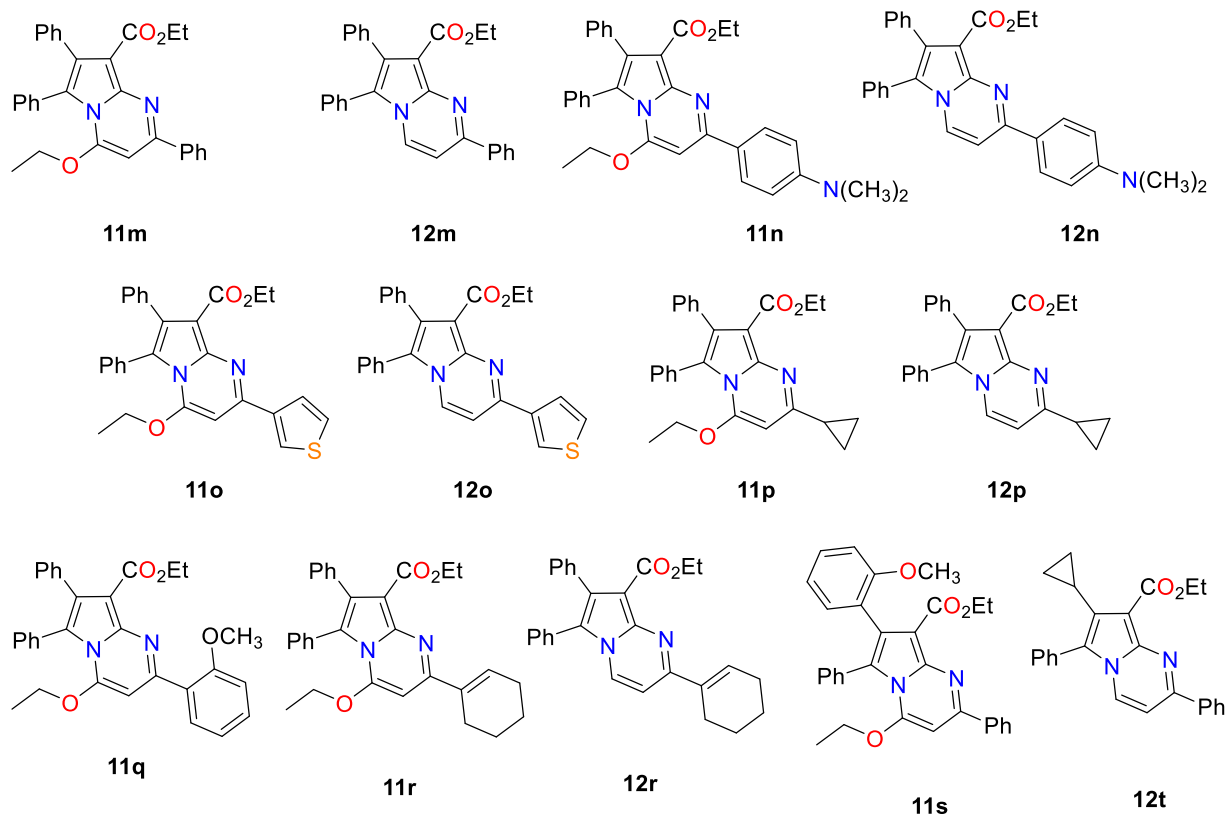
Finalmente, se realizó la evaluación del alcance de la metodología (**Esquema 1.27**). Para ello se emplearon los alquilil carbenos **4c-h** (Cr y W) y los 2-aminopirroles **10i-k** bajo las condiciones de temperatura ambiente, TEA como base y THF como disolvente. Se evaluó el efecto del sustituyente y del metal del alquilil carbeno (**4c-h**) sobre la reacción. Para ello, se utilizaron sustituyentes aromáticos (**Tabla 1, entradas 1 y 2**), sustituyentes donadores – aromáticos (**Tabla 5, entradas 3,4 y 9**), sustituyentes heteroaromáticos (**Tabla 5, entradas 5 y 6**), sustituyentes alifáticos (**Tabla 5, entradas 7 y 8**) y sustituyente vinílico (**Tabla 5, entradas 10 y 11**). De forma general, para todos los sustituyentes (a excepción del vinílico) los productos que se obtienen en mayor proporción cuando M = Cr son los de la serie **11m-q,s**, mientras que, los productos que se obtienen en mayor proporción cuando M = W son los de la serie **12m-q,t**. El sustituyente ciclohexenilo (**Tabla 5, entradas 10 y 11**) mostró no ser adecuado para la obtención de ninguno de los dos productos. Esto puede deberse a la inestabilidad del alquilil carbeno sustituido con el sistema 2-ciclohexilo. Por otra parte, se evaluó el efecto del sustituyente en el R² del 2-aminopirrol (**10i-k**) (**Tabla 5, entradas 1, 12 y 13**) observándose que, tanto para los sistemas aromáticos, alifáticos y donadores-aromáticos se mantiene la tendencia general de obtener en mayor proporción la serie **11** cuando M = Cr y la serie **12** cuando M = W. Los productos obtenidos se muestran representados en el **Esquema 1.28**.



Esquema 1.27: Síntesis de **11m-s** y **12m-r,t**.

Tabla 5. Estudio del alcance de la metodología para la síntesis de **11m-s**, **12m-r,t**.

Entrada	R^2	R^3	Producto	Metal	%R (11)	%R (12)	11:12
1	Ph	Ph	m	Cr	62	26	70:30
2	Ph	Ph	m	W	28	70	28:72
3	Ph	<i>p</i> -NMe ₂	n	Cr	69	22	76:24
4	Ph	<i>p</i> -NMe ₂	n	W	20	60	25:75
5	Ph	2-tiofenil	o	Cr	65	31	68:32
6	Ph	2-tiofenil	o	W	30	50	37:63
7	Ph	Ciclopropilo	p	Cr	63	26	70:30
8	Ph	Ciclopropilo	p	W	31	60	34:66
9	Ph	<i>o</i> -OMe	q	Cr	74	21	78:22
10	Ph	2-ciclohexilo	r	Cr	trazas	trazas	----
11	Ph	2-ciclohexilo	r	W	N/A*	6	----
12	<i>o</i> -OMePh	Ph	s	Cr	53	16	77:23
13	Ciclopropilo	Ph	t	W	32	56	36:64



Esquema 1.28: Productos de la serie **11** y **12** obtenidos a partir de los alquínil(etoxi) carbenos de Fischer **4c-h** y los 2-aminopirroles **10i-k**.

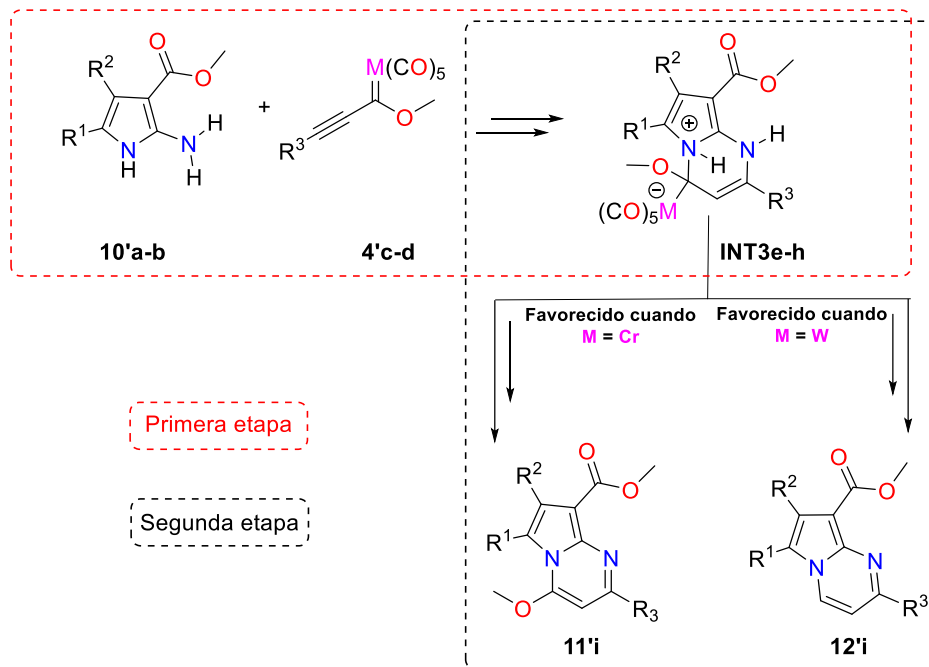
En otras palabras y de acuerdo con lo evaluado en la **Tabla 5**, los sustituyentes del fragmento del pirrol y del fragmento del carbeno no tienen efecto alguno sobre la regioselectividad de la reacción. Por otra parte, el metal es decisivo para obtener mayoritariamente un producto sobre el otro. El Cr da en mayor proporción la serie **11**, mientras que el W da en mayor proporción la serie de compuestos **12**.

Estudio DFT del mecanismo de reacción para la formación de pirrolo[1,2-a]pirimidinas.

Con el objetivo de identificar las causas de la quimioselectividad entre la serie de compuestos **11** y **12**, se realizó un análisis de la superficie de energía potencial de la reacción entre el 2-aminopirrol **10i** y el (alquínil)(etoxi)carbeno de Fischer **4c**. Para fines de ahorro computacional, los etilos de éster, etoxi y trietilamina fueron sustituidos por metilos. El estudio del mecanismo de reacción se dividió en dos etapas principales (**Esquema 1.29**):

- 1) Formación del intermediario **INT3** como intermediario común: se realizó el estudio mecanístico de la formación de **INT3e-h** a partir de los reactivos **10'a-b** y **4'c-d**. Se estudió el efecto de los sustituyentes y del metal en todos los estados de transición e intermediarios asociados a la formación de los intermediarios **INT3e-h**.

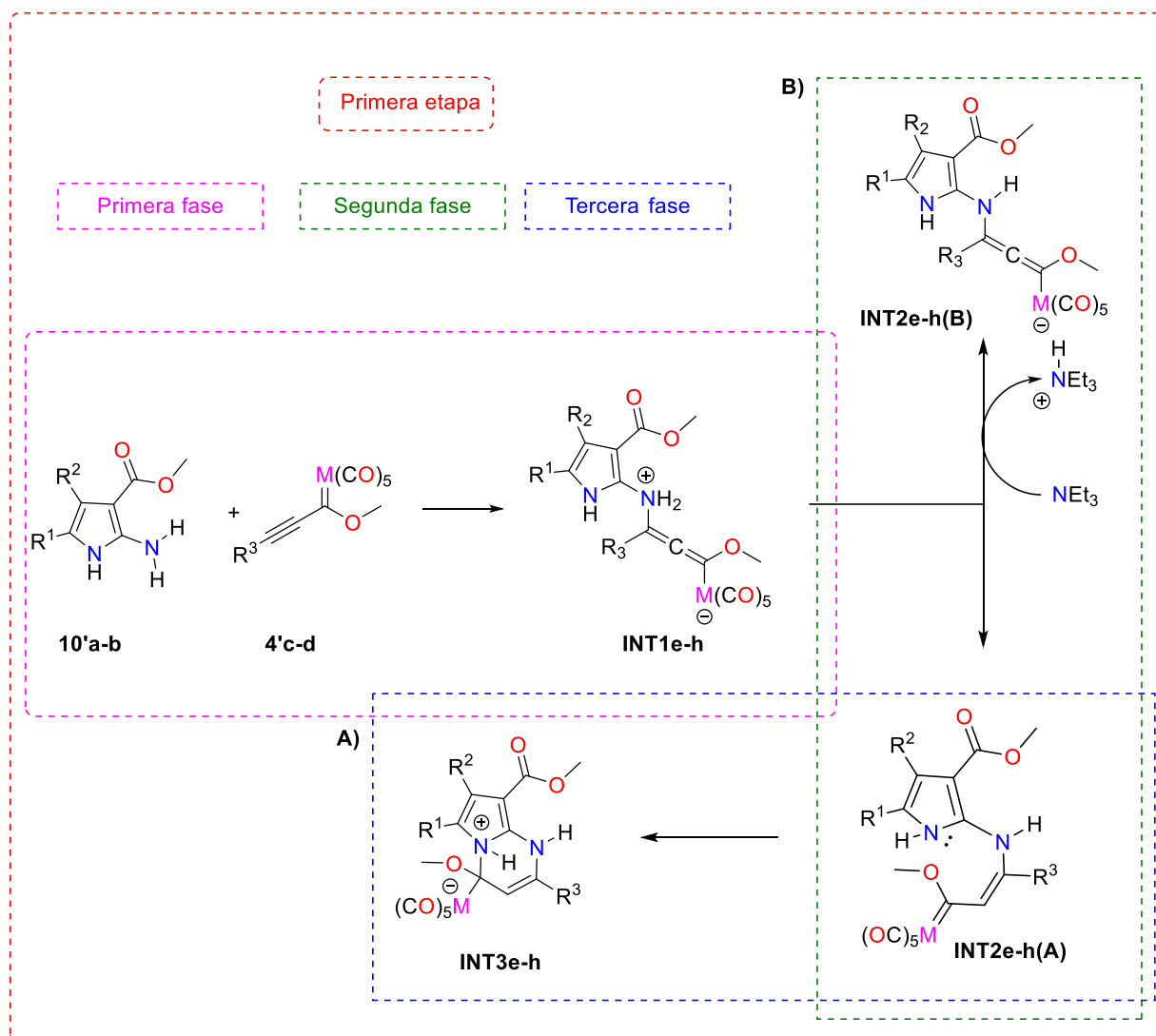
- 2) Formación de los productos **11'i** y **12'i**: Una vez establecida la propuesta de que el **INT3** es el intermediario común para la formación de la serie **11** y **12**, se estudiaron las posibles vías que conducen a la formación de la serie **11** y **12** a partir de **INT3**. Se realizó el estudio de la variación de los sustituyentes y el efecto del metal.



Esquema 1.29: División del estudio del mecanismo de reacción propuesto.

Para la primera etapa, la formación del **INT3e-h**, se realizó la siguiente propuesta dividida en 3 fases de estudio (**Esquema 1.30**):

- 1) Primera fase: la amina de los 2-aminopirrol **10'a-b** realiza una adición al carbono β (adición 1,4) del carbeno. Este proceso da lugar a la formación de los **INT1e-h**.
- 2) Segunda fase: los **INT1e-h** puede llegar a **INT2e-h(A)** por dos vías:
 - 1.A) Migración intramolecular del protón.
 - 1.B) Desprotonación por base.
- 3) Tercera Fase - Ciclización: el **INT2e-h** da lugar a la formación del intermediario común de **11** y **12**, el **INT3**, por medio de un ataque nucleofílico directo por parte del nitrógeno del pirrol al carbono carbénico.

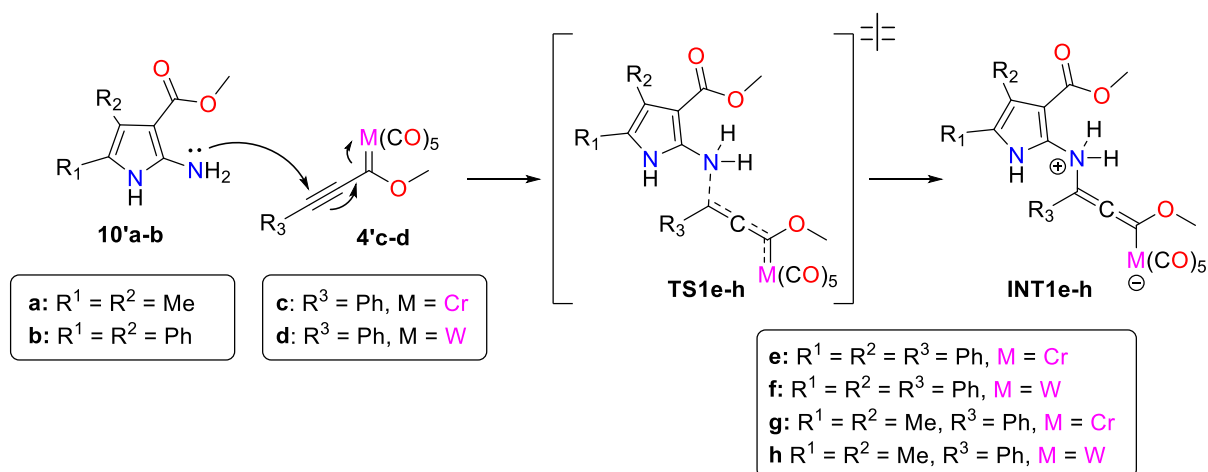


Esquema 1.30: División de fases para el estudio de la formación de **INT3e-h**.

Una vez realizada la propuesta para la formación de **INT3**, se llevó a cabo el análisis de la superficie de energía potencial. Se utilizó el nivel de teoría M06-2X, un conjunto base para los átomos ligeros (C, N, O, H) 6-311++G(d,p) y el pseudopotencial triple-zeta LANL2TZ para los átomos pesados (Cr y W). Las estructuras correspondientes a los mínimos locales y estados de transición fueron optimizadas completamente utilizando el modelo de solvatación de medio continuo polarizable (PCM) para el tetrahidrofurano (THF). Los mínimos locales y estados de transición fueron corroborados mediante el análisis de frecuencias, siendo todas las frecuencias calculadas positivas para los mínimos locales y una sola frecuencia negativa para los estados de transición. Los valores reportados en Energías Libres de Gibbs incluyen las correcciones del punto cero. El funcional M06-2X fue elegido debido a que estima de forma adecuada la diferencia de energía de disociación de las fosfinas en los catalizadores de Grubbs de

primera segunda generación, además de describir adecuadamente interacciones de largo alcance, energías de disociación, barreras de activación entre otros parámetros fisicoquímicos importantes.³⁴⁻³⁹

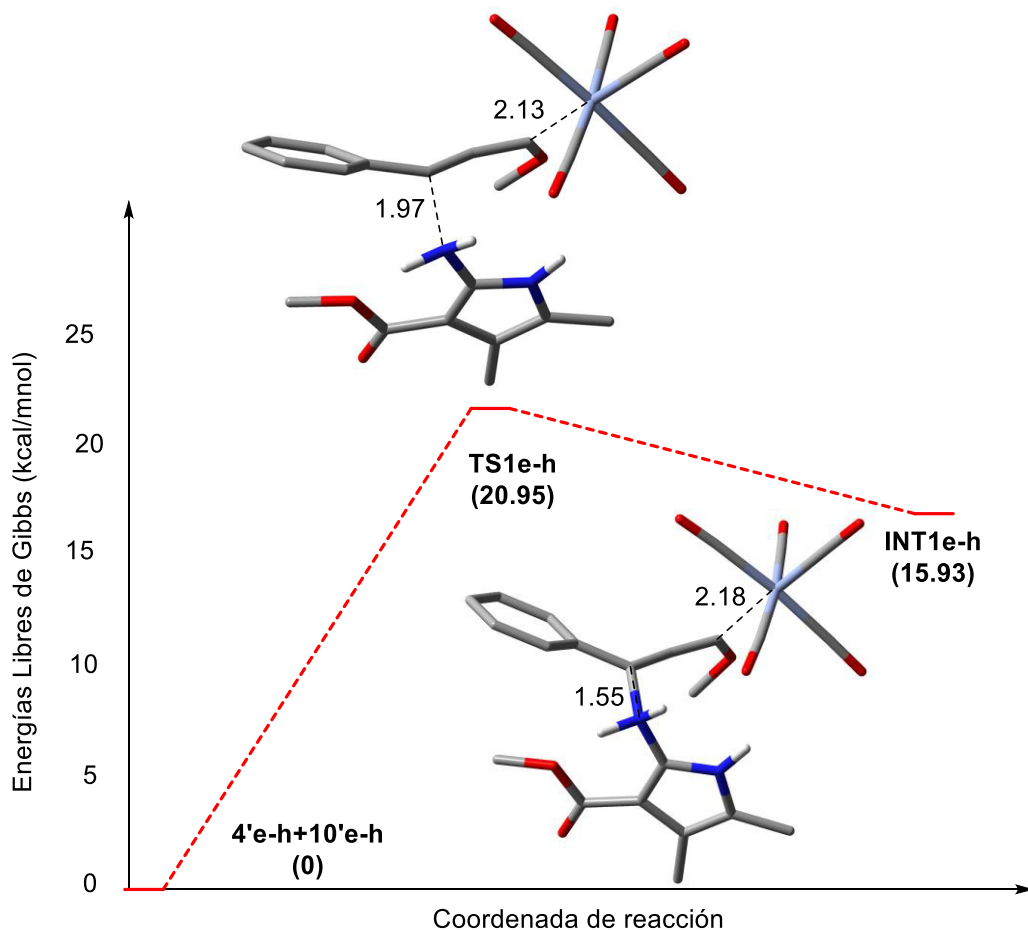
En la primera fase para la formación del **INT3** (**Esquema 1.30**) se propuso la adición 1,4 de los 2-aminopirroles **10'a-b** a los carbonos β de los alquiniil(metoxi) carbeno de Fischer **4'c-d** (**Esquema 1.31**). Se evaluó el efecto del sustituyente en todas las posiciones, así como los metales Cr y W. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 6**. Se observa que la barrera de activación para la adición 1,4 es muy similar para todos los sustituyentes y para ambos metales (20.3 kcal/mol - 22 kcal/mol). La barrera de activación promedio es de 20.95 kcal/mol. Por otra parte, la energía del aducto de Michael (**INT1**) es, al igual que el **TS1**, similar entre las combinaciones (**e-h**) evaluadas. La energía promedio es de 15.93 kcal/mol respecto a los reactivos **10'+4'** (**Esquema 1.32**). Es decir, no se observa efecto por parte de los sustituyentes y de los metales evaluados para la adición 1,4 (**Reactivos-TS1-INT1**).



Esquema 1.31: Formación de **INT1**.

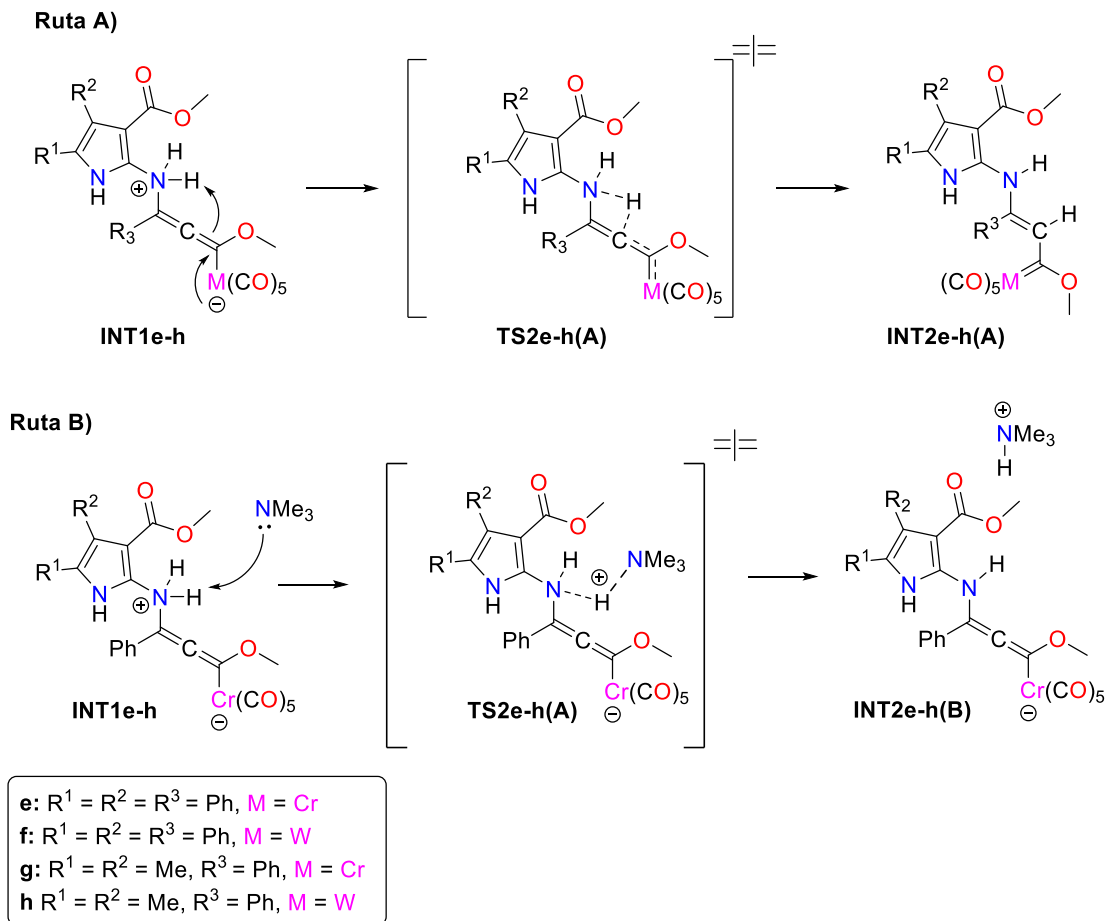
Tabla 6. Formación de **INT1e-h**. Evaluación de sustituyentes y del metal. Los valores corresponden a las energías libres de Gibbs (298.15 K) relativas a los reactivos **10'a-b + 4'c-d**.

Entrada	Compuesto	Sustituyentes	TS1 (kcal/mol)	INT1 (kcal/mol)
1	e	$R^1 = R^2 = R^3 = Ph, M = Cr$	22.0	17.0
2	f	$R^1 = R^2 = R^3 = Ph, M = W$	20.3	14.4
3	g	$R^1 = R^2 = Me, R^3 = Ph, M = Cr$	21.0	16.3
4	h	$R^1 = R^2 = Me, R^3 = Ph, M = W$	20.5	16.0



Esquema 1.32: Diagrama de energía libre para la adición 1,4 de la amina de los 2-aminopirroles (**4'e-h**) al carbono β del alquini(metoxi) carbeno de Fischer **10'e-h**. Entre paréntesis se muestran los valores en kcal/mol de las energías libres de Gibbs relativos a los reactivos **4'e-h** y **10'e-h**. El valor corresponde al promedio obtenido de la **Tabla 6**. Las estructuras tridimensionales corresponden al derivado **g**. El nivel de teoría empleado fue M06-2X, 6-311++G(d,p) (C, O, N, H), LANL2TZ (Cr, W), PCM = THF. Las distancias mostradas en el esquema corresponden a Å.

Una vez estudiado la formación de los **INT1e-h**, se procedió a estudiar la formación de los **INT2e-h**. Los aductos de Michael (**INT1e-h**) disponen de un protón ácido en el nitrógeno del grupo amonio $-N^+H_2$. Este protón puede ser abstraído vía transferencia interna de protón (**Esquema 1.33, ruta A**) o por medio de una molécula de trimetilamina (**Esquema 1.33, ruta B**). Sin embargo, no fue posible encontrar los estados de transición asociados a la desprotonación por parte de la base (**Esquema 1.33, ruta A**), posiblemente debido a la poca diferencia de energía entre los estados de transición y los intermediarios asociados. Además, de los datos experimentales (**Tabla 3, entrada 4**) se concluye que la reacción procede aún en ausencia de base. Con estos criterios se descartó la desprotonación del grupo amonio por parte de la trimetilamina.

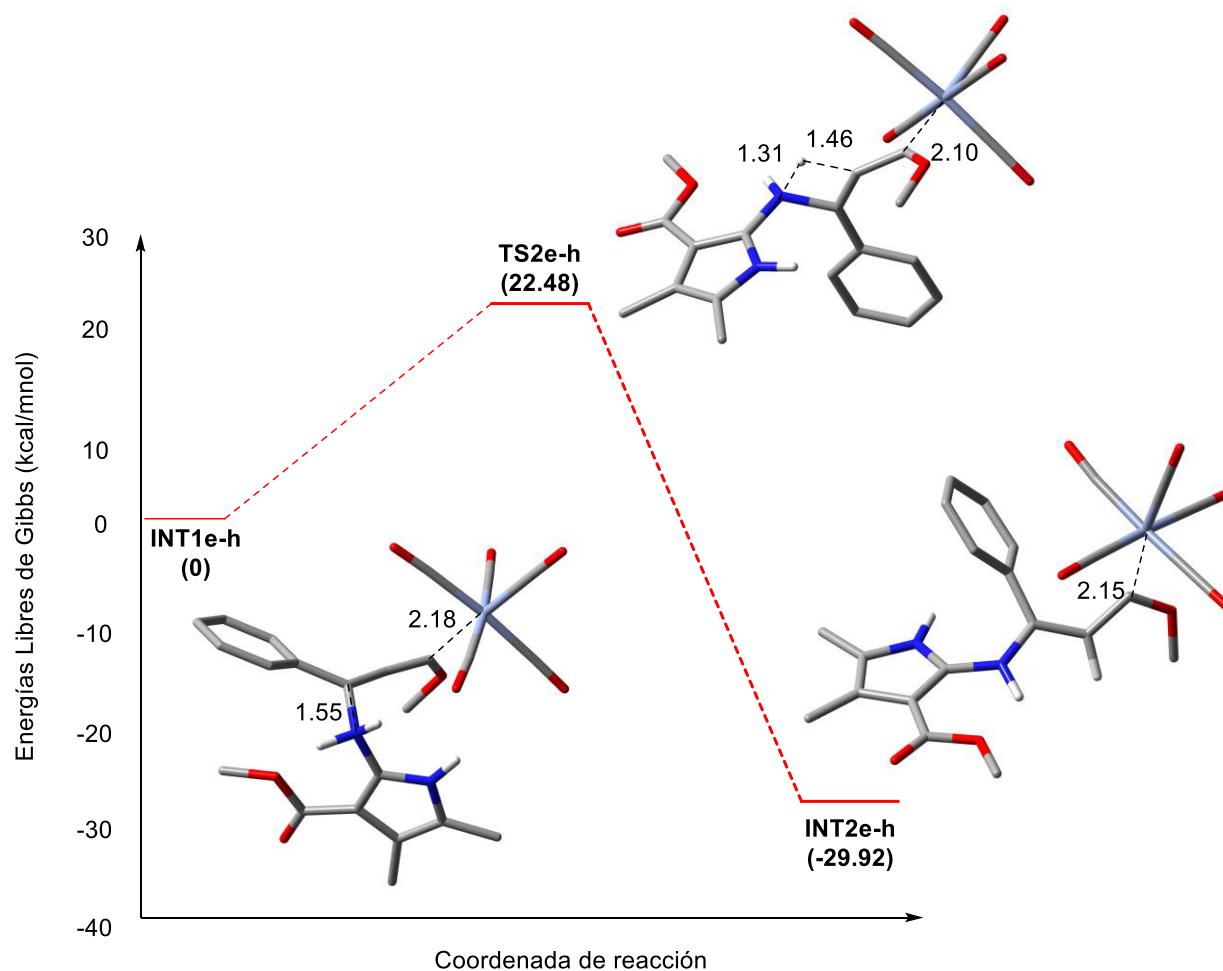


Esquema 1.33: Desprotonación del aducto de los aductos de Michael INT1e-h.

Por otra parte, fue posible encontrar los estados de transición asociados a la transferencia de protón de los intermediarios INT1e-h (**Esquema 1.33, ruta B**). Los valores calculados se reportan en la **Tabla 7**. Tomando como referencia el correspondiente INT1, las energías de activación asociadas a la transferencia de hidrógeno, así como las energías relativas del INT2 son similares en todos los compuestos evaluados (**Tabla 7, entradas 1-4**). El promedio de la barrera de activación es de 22.48 kcal/mol, mientras que la energía del INT2 asociado es, en promedio, 29.92 kcal/mol más estable que los reactivos INT1e-h (**Esquema 1.34**). Para la migración del protón del grupo amonio del fragmento del pirrol al carbono α del fragmento del carbeno no se observa un efecto significativo por parte del sustituyente ni de los metales evaluados.

Tabla 7. Formación de **INT2e-h**. Evaluación de sustituyentes y del metal. Los valores corresponden a las energías libres de Gibbs (298.15 K) relativos al **INT1e-h**.

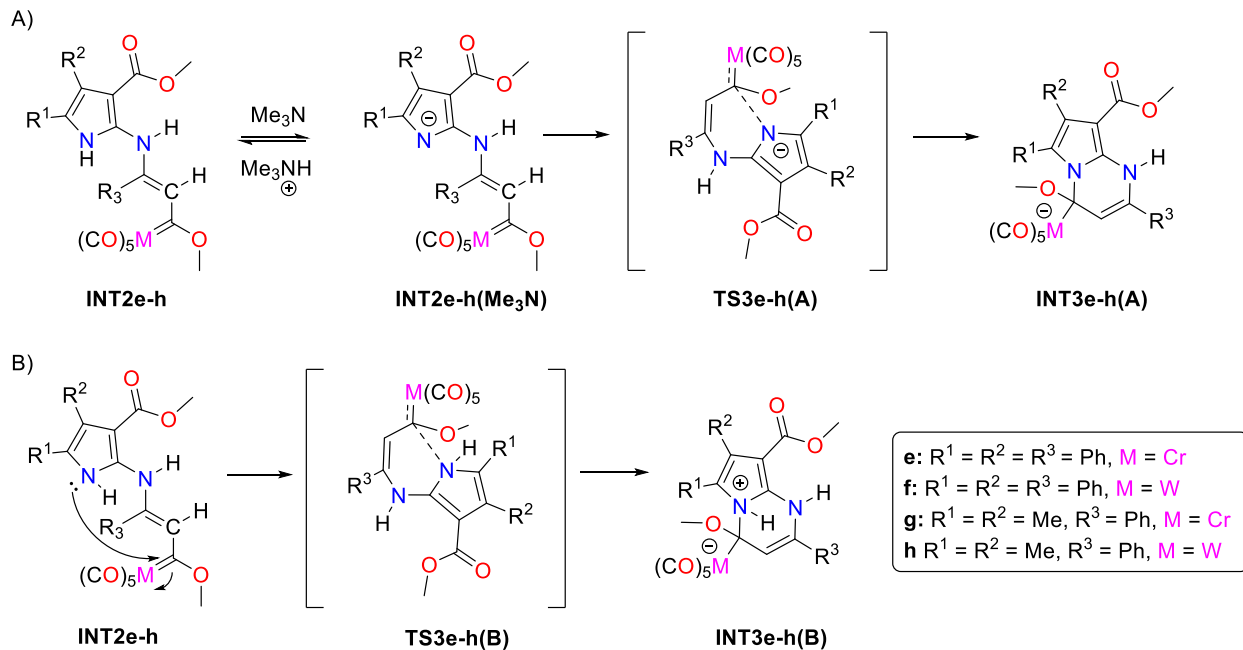
Entrada	Compuesto	Sustituyentes	TS2 (kcal/mol)	INT2 (kcal/mol)
1	e	R ¹ = R ² = R ³ = Ph, M = Cr	21.2	-30.3
2	f	R ¹ = R ² = R ³ = Ph, M = W	22.6	-29.8
3	g	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Ph, M = Cr	23.5	-30.0
4	h	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Ph, M = W	22.6	-29.6



Esquema 1.34: Diagrama de energía libre para la migración del protón de los **INT1e-h** para la formación de los **INT2e-h**. Entre paréntesis se muestran las energías libres de Gibbs en kcal/mol. El valor mostrado corresponde a los promedios obtenidos de la **Tabla 7**. Las estructuras tridimensionales corresponden al derivado **g**. M06-2X, 6-311++G(d,p) (C, O, N, H), LANL2TZ (Cr, W), PCM = THF. Las distancias de enlace están representadas en Å.

La siguiente etapa de reacción corresponde a la formación del nuevo ciclo (**INT3e-h**). Para que este nuevo ciclo pueda formarse, el nitrógeno pirrólico de los **INT2e-h** debe realizar un ataque nucleofílico intramolecular al carbono carbénico. Se proponen dos vías para este proceso (**Esquema 1.35**).

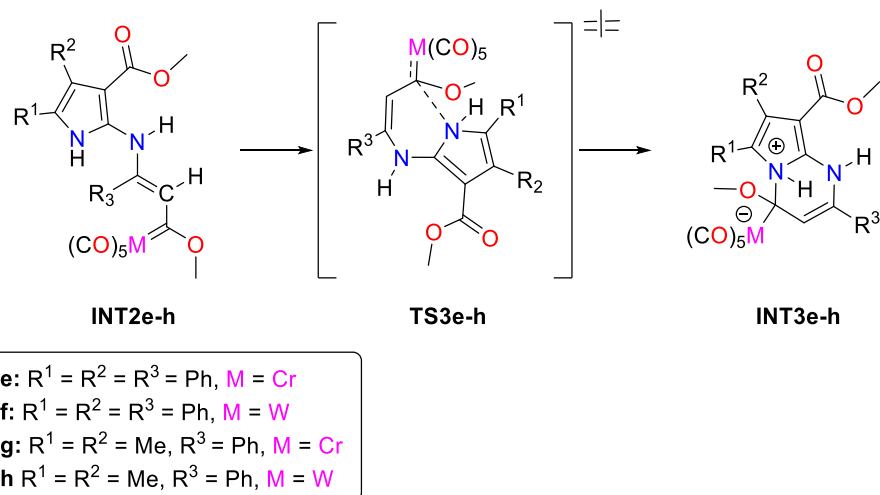
- A) Desprotonación por parte de la trimetil amina al nitrógeno pirrólico (**ruta A**): Los nitrógenos de pirrol tienen baja capacidad nucleofílica debido al compromiso del par electrónico atacante sobre la aromaticidad del núcleo de pirrol. Por lo que se planteó la desprotonación por parte de la Me_3N . Sin embargo, no fue posible encontrar el estado de transición asociado a este proceso. Lo anterior se debe a que la trimetilamina no es una base lo suficientemente fuerte como para lograr la formación de un amiduro orgánico. Además, considerando que la reacción procede aún en ausencia de base (**Tabla 3, entrada 4**), se descartó la ruta A como posible vía.
- B) Ataque nucleofílico directo (**ruta B**): Si bien, los nitrógenos de pirrol son poco nucleofílicos, la alta deficiencia electrónica del carbono carbénico puede compensar esta deficiencia.



Esquema 1.35: Formación de **INT3e-h**.

Para los ataques nucleofílicos directos (**Esquema 1.35, ruta B**) se encontraron los estados de transición asociados a dicho proceso (**Esquema 1.36**). En la **Tabla 8** se muestran los valores obtenidos. La energía de activación asociado al ataque 1,2 por parte del nitrógeno del núcleo de pirrol al carbono carbénico es similar en todos los sustituyentes y metales evaluados. El promedio de la energía de activación es de 20.33 kcal/mol, mientras que los intermediarios asociados son 19.08 kcal/mol por encima de los reactivos **INT2e-h** (**Esquema 1.37**). Lo anterior representa una diferencia de solo 1.25 kcal/mol entre el intermediario y el estado de transición. Esto puede explicarse por la baja capacidad nucleofílica del nitrógeno del pirrol (energía de activación). Por otra parte, la pérdida de la aromaticidad del núcleo de pirrol a consecuencia

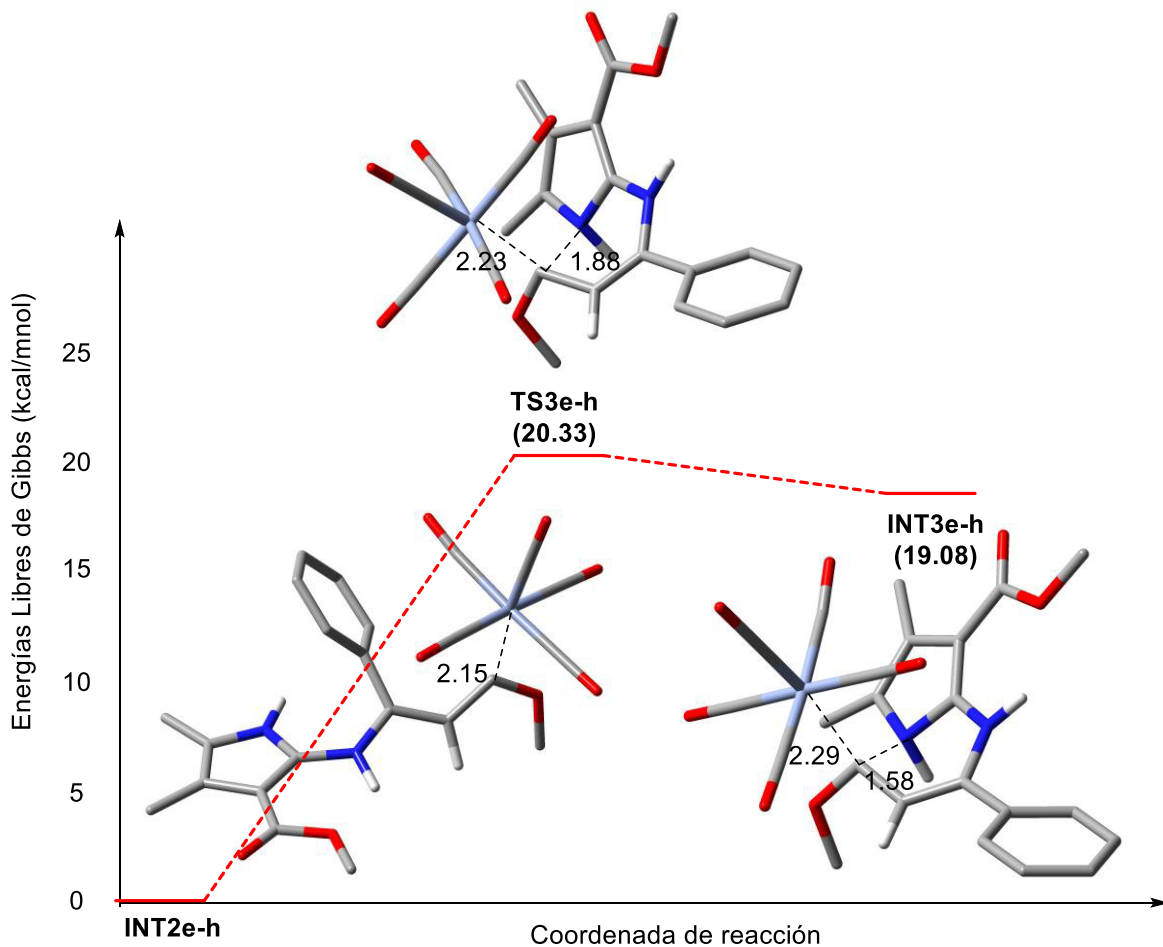
del ataque hace que los intermediarios asociados sean, relativamente, muy altos en energía. Por otra parte, no se observa un efecto de los sustituyentes ni de los metales evaluados sobre el ataque nucleofílico directo.



Esquema 1.36: Formación de **INT3e-g**. Ataque nucleofílico intramolecular.

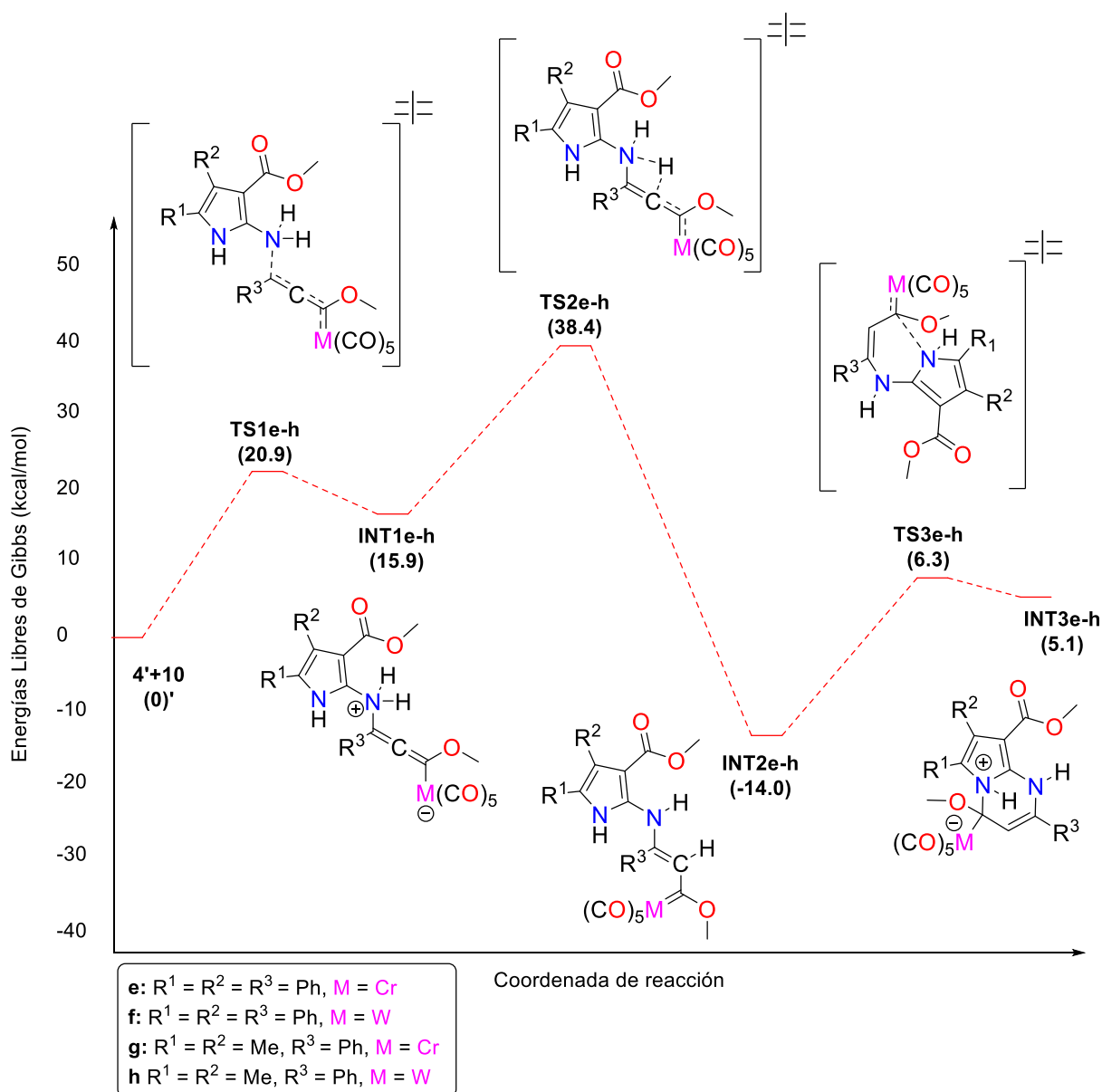
Tabla 8. Formación de **INT3e-h**. Evaluación de sustituyentes y del metal. Los valores corresponden a las energías libres de Gibbs (298.15 K) relativos al correspondiente **INT2**.

Entrada	Compuesto	Sustituyentes	TS3	INT3
			(kcal/mol)	(kcal/mol)
1	e	R ¹ = R ² = R ³ = Ph, M = Cr	21.1	18.6
2	f	R ¹ = R ² = R ³ = Ph, M = W	20.7	20.0
3	g	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Ph, M = Cr	21.0	19.0
4	h	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Ph, M = W	18.5	18.7



Esquema 1.37: Diagrama de energías libres de Gibbs (298.15 K) para la adición 1,2 del nitrógeno pirrólico al carbono carbénico del alquínil carbeno para la formación del **INT3e-h**. Entre paréntesis se muestran las energías libres de Gibbs en kcal/mol. El valor mostrado corresponde a los promedios obtenidos de la **Tabla 8**. Las estructuras tridimensionales corresponden al derivado **g**. M06-2X, 6-311++G(d,p) (C, O, N, H), LANL2TZ (Cr, W), PCM = THF. Las distancias de enlace están representadas en Å

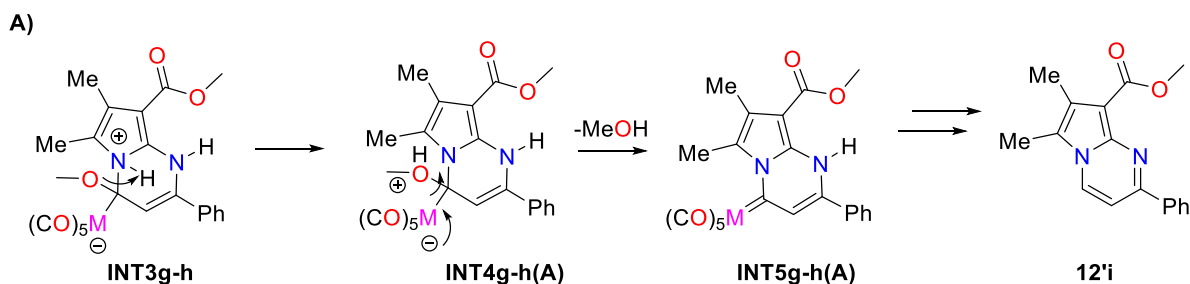
Con los datos obtenidos de los distintos análisis de superficies de energía potencial, se construyó el diagrama de energía potencial global mostrado en el **Esquema 1.38**. Se observa que la etapa limitante corresponde al **TS2e-h** correspondiente a la migración del protón, con una energía promedio de 38.4 kcal/mol respecto a los reactivos (**4'+10'**). Por otra parte, los **INT3e-h** son, en promedio, 5.1 kcal/mol más energéticos respecto a los mismos reactivos. Finalmente, ni el metal ni los sustituyentes mostraron un efecto significativo en ninguna de las etapas de reacción anteriormente descritas.



Esquema 1.38: Diagrama de energía libre (298.15 K) global para la formación de **INT3e-h**. Los valores entre paréntesis representan energías libres de Gibbs en kcal/mol de manera relativa a los reactivos (**4'+10'**). Los valores corresponden al promedio de todos los sustituyentes y metales evaluados, mostrados en las **Tablas 6-8**. M06-2X, 6-311++G(d,p) (C, O, N, H), LANL2TZ (Cr, W), PCM = THF.

Una vez concluido el análisis de la primera etapa de la reacción (formación de los **INT3e-h**), se realizó el estudio del mecanismo de reacción para la formación de los productos **11'i** y **12'i** a partir de los **INT3e-h**. Considerando que los sustituyentes en el sistema del pirrol (R^1 y R^2) no mostraron efecto significativo en las etapas anteriores, se limitó el estudio a los sustituyentes **g** y **h** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$) con fines de ahorro computacional. Para la formación de **11'i** y **12'i** a partir de los **INT3g-h** se realizaron las siguientes propuestas:

Ruta A: Desprotonación por parte del metoxi (**Esquema 1.39**): El grupo metoxi del **INT3g-h** actúa como base desprotonando al nitrógeno pirrólico. Este proceso genera el grupo metanol (etanol en el sistema experimental) **INT4g-h(A)** el cual puede actuar como grupo saliente. El regreso de la densidad electrónica del fragmento organometálico daría lugar a la expulsión del metanol y la formación del carbeno **INT5g-h(A)**. Por la naturaleza de los **INT5g-h(A)** se intuye que estos intermediarios sean los precursores de la serie de compuestos **12**.

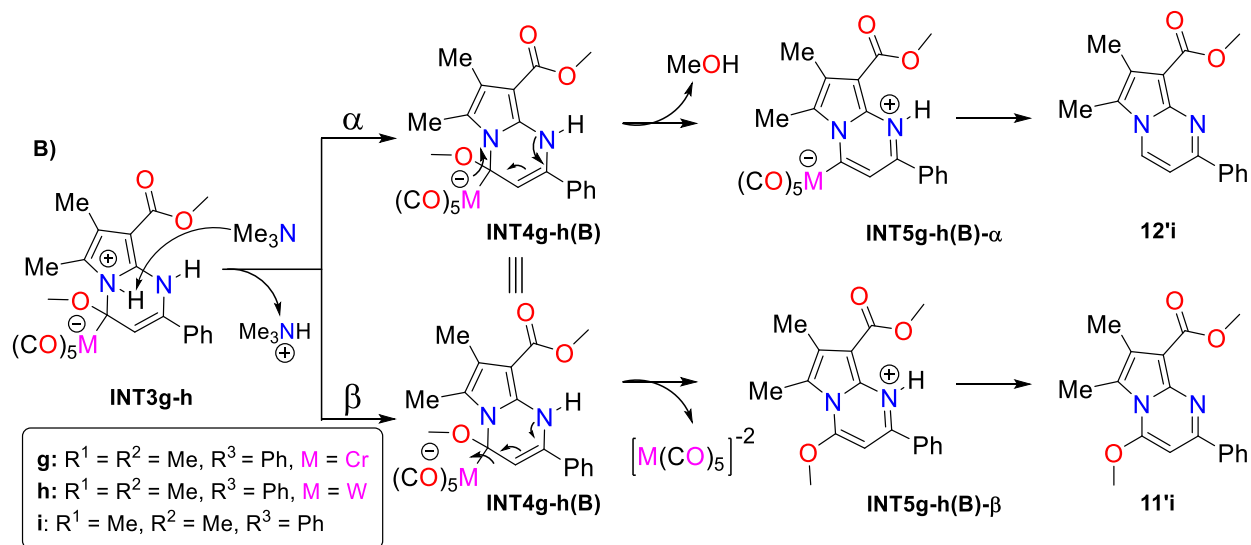


Esquema 1.39: Ruta A, consistente en la desprotonación de **INT3g-h** por parte del metoxilo para dar lugar a la formación del producto **12'i**.

Ruta B) Desprotonación por parte de la trimetilamina (**Esquema 1.40**): El nitrógeno pirrólico es desprotonado por la trimetilamina dando lugar a la formación de los **INT4g-h(B)**. Una vez formado este intermediario, la reacción puede divergir en dos rutas:

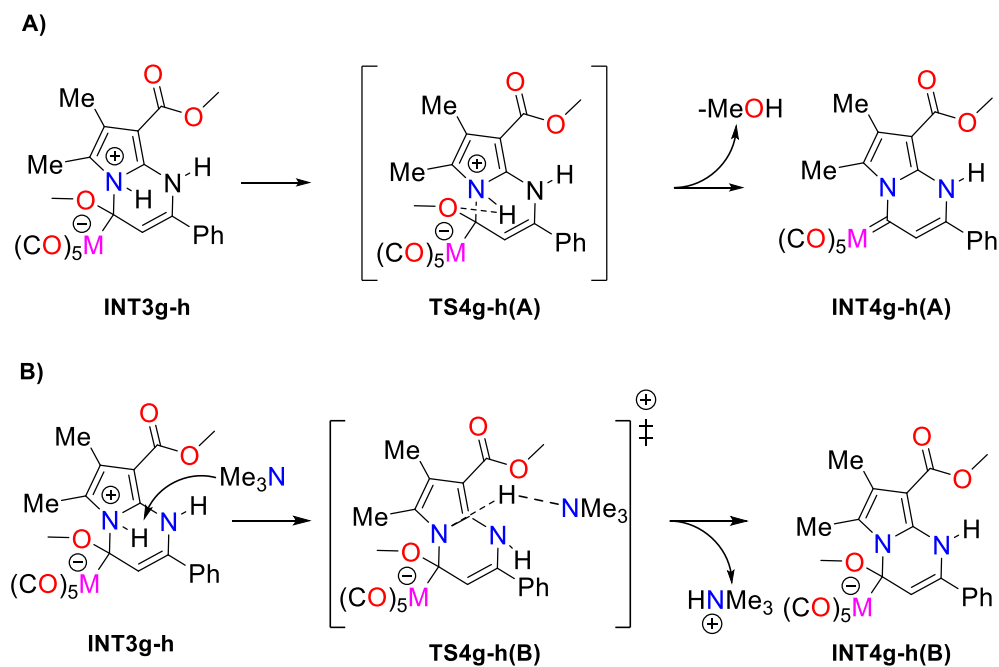
Ruta B- α) Expulsión del metoxilo como grupo saliente (**Esquema 1.40, ruta α**): El nitrógeno de pirimidina deslocaliza densidad electrónica al interior del anillo, expulsando la unidad de metanol que actúa como grupo saliente y formando el **INT5g-h(B)- α** . Este intermediario sería el precursor de los compuestos de la serie **12**.

Ruta B- β) Expulsión del fragmento organometálico como grupo saliente (**Esquema 1.40, ruta β**): De forma análoga a la ruta α , el nitrógeno de pirimidina deslocaliza densidad electrónica al interior del anillo, causando la expulsión del fragmento organometálico formando los **INT5g-h(B)- β** . Por la naturaleza de los **INT4g-h(B)** y a los reportes encontrados en la bibliografía que describen bi-aniones de hexacarbonilos metálicos $\text{M}(\text{CO})_5^{2-}$ se intuye que los **INT4g-h(B)- β** son los intermediarios precursores de la serie de compuestos **11**.



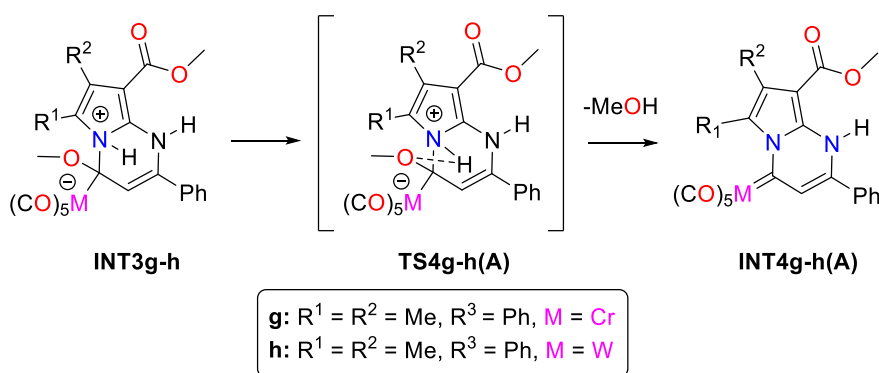
Esquema 1.40: Formación de **11'i** y **12'i** a partir de **INT3g-h** mediante la expulsión del grupo metoxilo como grupo saliente (ruta α) o mediante la expulsión del fragmento organometálico como grupo saliente (ruta β).

Las rutas A y B entran en un escenario de competencia cuya primera etapa corresponde a la desprotonación del amonio del pirrol. Derivado de lo anterior, se procedió a realizar el análisis de las superficies de energía potencial para determinar cuál de las dos rutas se ve favorecida. Para ello se realizó el cálculo de los intermediarios y estados de transición asociados (**Esquema 1.41**).



Esquema 1.41: Rutas evaluadas en la exploración de la superficie de energía potencial.

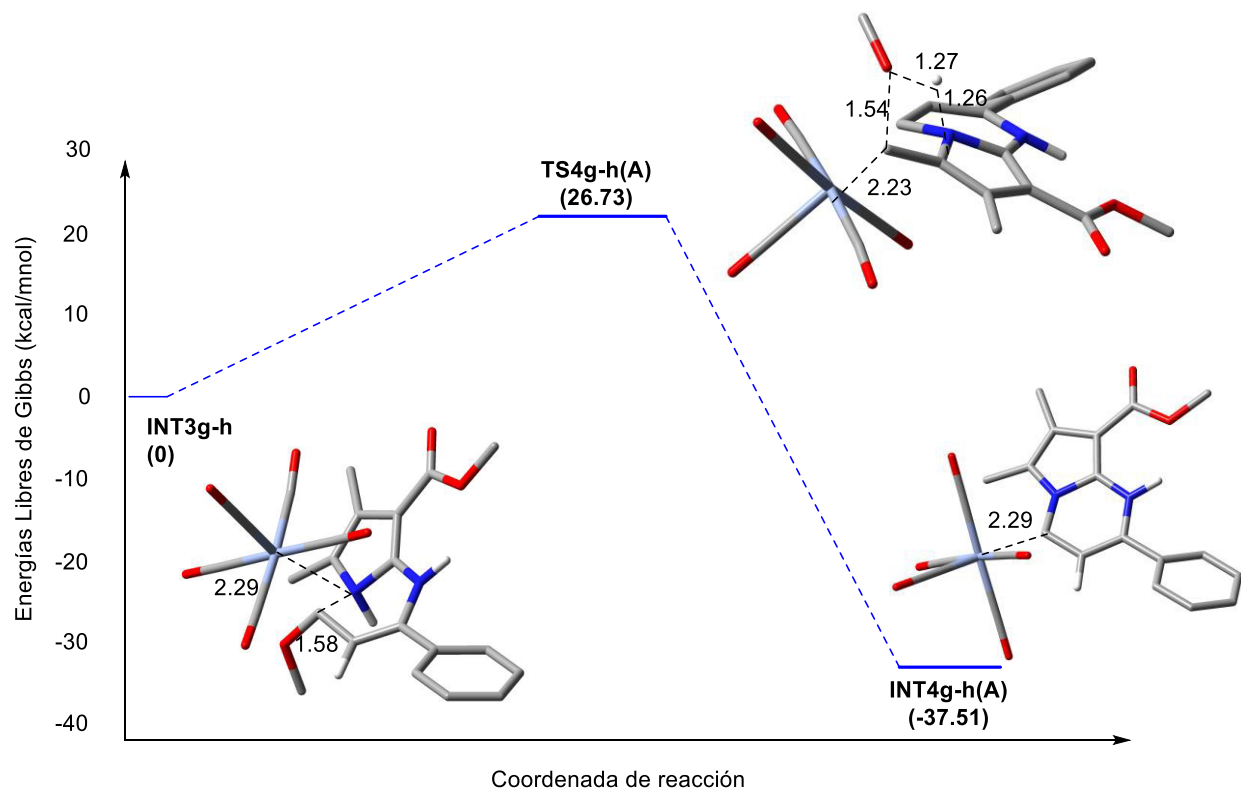
Una vez establecida la propuesta del mecanismo de reacción, se comenzó con el análisis de la ruta A (desprotonación por parte del metoxilo, **Esquema 1.42**). Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 9**. No se observa un efecto significativo del metal en la capacidad del metoxilo de abstraer y posteriormente ser expulsado como alcohol. La energía de activación promedio es de 26.73 kcal/mol, mientras que la energía promedio de los intermediarios asociados (**INT4g-h**) es de -37.51 respecto a los reactivos **INT3g-h** (**Esquema 1.43**). Lo anterior representa una diferencia de 64.24 kcal/mol entre los **TS4g-h** y los **INT4g-h**, debido a la recuperación de la aromaticidad por parte del fragmento del pirrol, así como al regreso de la densidad electrónica al carbono carbénico. Ambas estabilizaciones contribuyen a la gran diferencia energética. Por otra parte, de acuerdo con el cálculo de coordenada intrínseca de reacción (IRC) la protonación del metoxilo y su salida como grupo saliente ocurren de manera concertada.



Esquema 1.42: Formación de los **INT4g-h**.

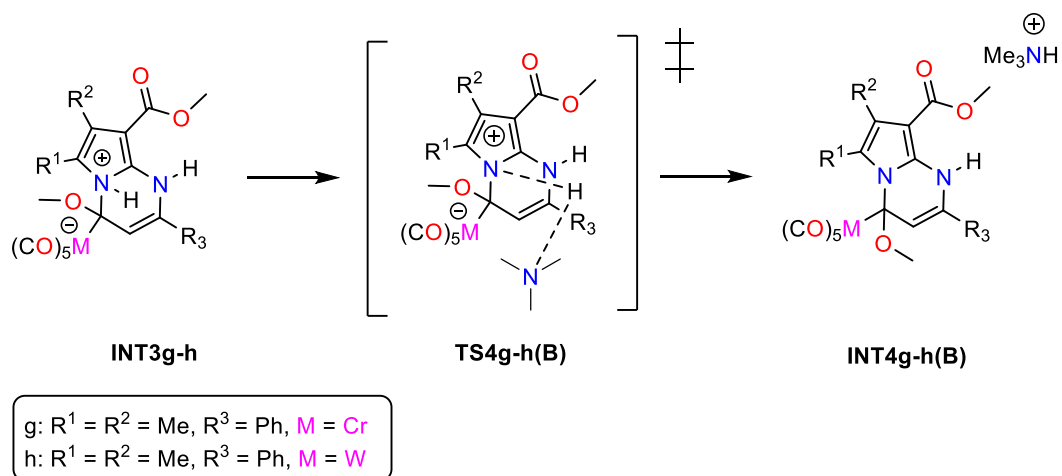
Tabla 9. Formación de **INT4g-h**, ruta A (deprotonación por parte del metoxilo). Evaluación del metal. Los valores corresponden a las energías libres de Gibbs relativos a los correspondientes **INT3**.

Entrada	Compuesto	Sustituyentes	TS4A	INT4A
			(kcal/mol)	(kcal/mol)
1	g	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Ph, M = Cr	27.63	-36.92
2	h	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Ph, M = W	25.84	-38.10



Esquema 1.43: Diagrama de energía libre global para la formación de **INT4e-h** mediante la expulsión de metanol como grupo saliente. Los valores entre paréntesis representan energías libres de Gibbs en kcal/mol de manera relativa a los reactivos (**INT3g-h**). Los valores corresponden al promedio de los metales evaluados, mostrados en la **Tabla 9**. M06-2X, 6-311++G(d,p) (C, O, N, H), LANL2TZ (Cr, W), PCM = THF. Las estructuras tridimensionales corresponden a los derivados **g**.

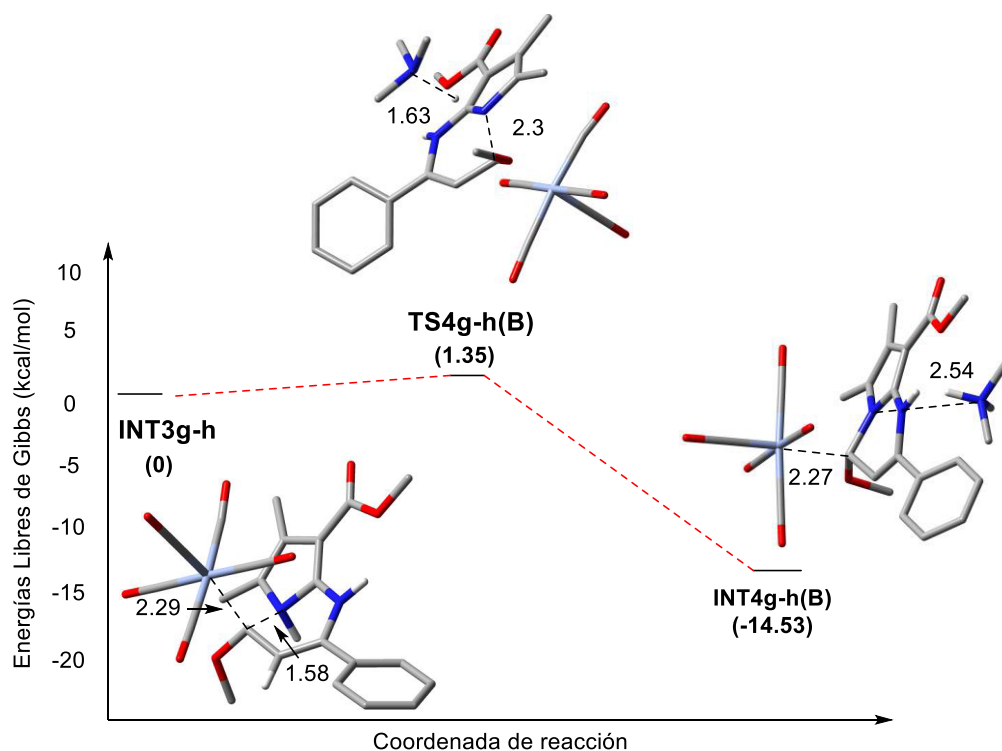
En la ruta B (**Esquema 1.44**), el proceso inicia con la desprotonación por parte del nitrógeno pirrólico por medio de la trimetilamina. Los valores calculados se muestran en la **Tabla 9**. No se observa una diferencia significativa por parte del metal en la capacidad del protón del amonio del pirrol para ser desprotonado. En promedio (**Esquema 1.45**), la energía de activación asociada este proceso es de 1.35 kcal/mol. Mientras que, la energía promedio de los intermediarios asociados **INT4g-h** es de -14.53 kcal/mol con respecto a los **INT3g-h**. La baja energía de activación necesaria indica la alta acidez del protón del nitrógeno de amonio del núcleo del pirrol. Esto se debe a dos factores: La primera causa es la recuperación de la aromaticidad del núcleo del pirrol a consecuencia de la pérdida de este protón y la segunda causa es que su nitrógeno base está unido directamente al carbono carbénico, lo que aumenta considerablemente su acidez.



Esquema 1.44: Formación de **INT4g-h(B)**.

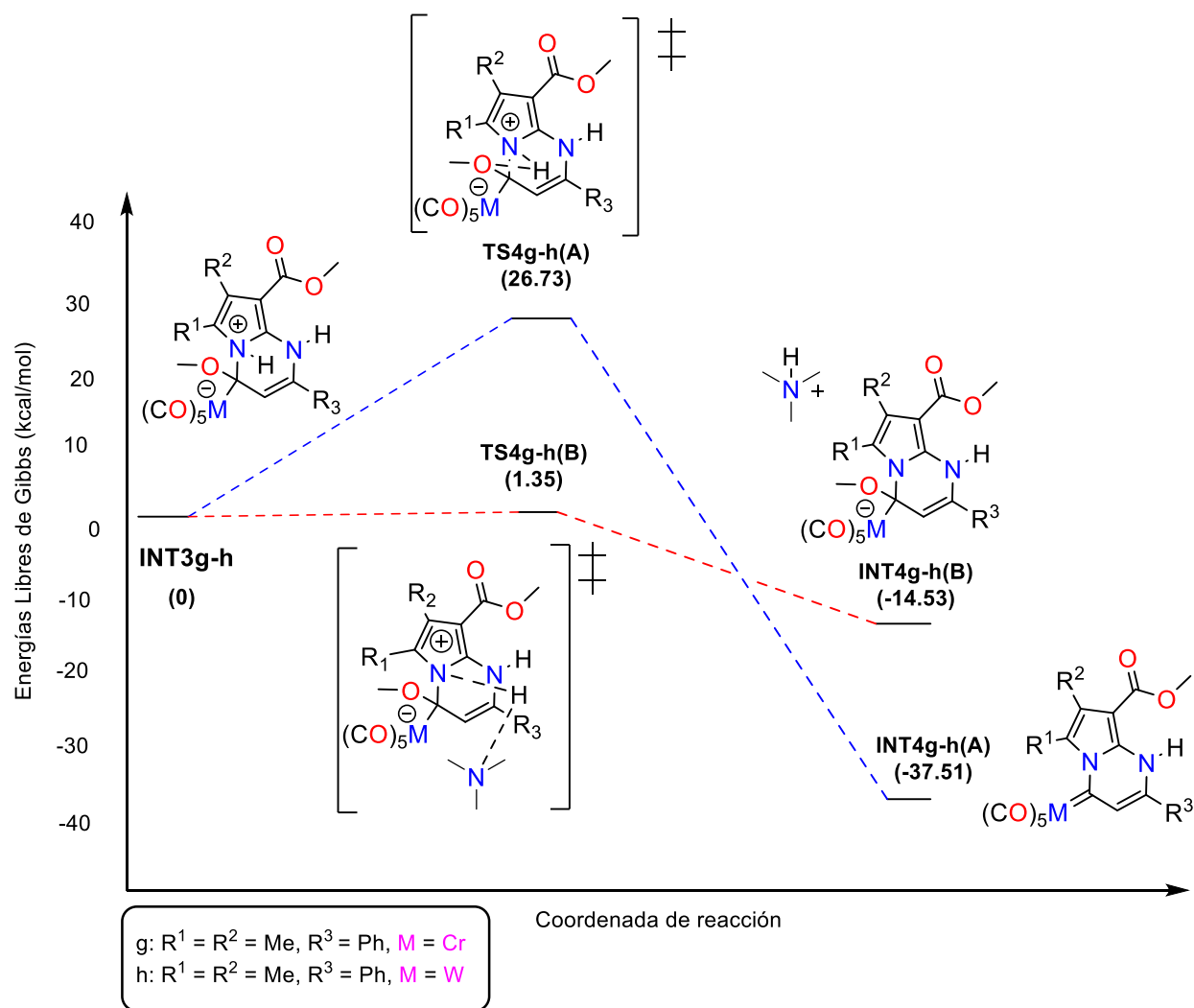
Tabla 10. Formación de **INT4g-h**, ruta B (deprotonación por parte de la trimetilamina). Evaluación del metal. Las energías corresponden a las energías libres de Gibbs relativas a los correspondientes **INT3**.

Entrada	Compuesto	Sustituyentes	TS4B	INT4B
			(kcal/mol)	(kcal/mol)
1	g	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Ph, M = Cr	2.26	-15.48
2	h	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Ph, M = W	0.44	-13.59



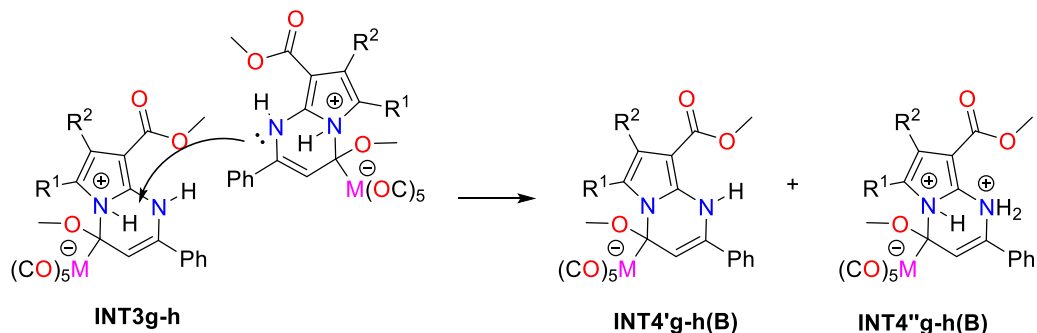
Esquema 1.45: Superficie de energía potencial global para la formación de **INT4g-h(B)** mediante la desprotonación del protón del nitrógeno de amonio del núcleo del pirrol. Los valores entre paréntesis representan energías libres de Gibbs en kcal/mol de manera relativa a los reactivos (**INT3g-h**). Los valores corresponden al promedio de los metales evaluados, mostrados en la **Tabla 10**. M06-2X, 6-311++G(d,p) (C, O, N, H), LANL2TZ (Cr, W), PCM = THF. Las estructuras tridimensionales corresponden a los derivados **g**.

Con los datos obtenidos de los análisis de las superficies de energía potencial para la ruta A y la ruta B se construyó la superficie de energía potencial conjunta (**Esquema 1.46**). Puede observarse que ambas rutas compiten en un escenario de equilibrio cinético (ruta B) y equilibrio termodinámico (ruta A). Sin embargo, cinéticamente, la ruta B (desprotonación por parte de la base) se ve fuertemente favorecida al requerir únicamente 1.35 kcal/mol para alcanzar el estado de transición asociado. Además, su correspondiente intermediario, el **INT4g-h(B)** es 14.53 kcal/mol más estable que el correspondiente reactivo **INT3g-h**. Estos resultados son totalmente congruentes con los resultados experimentales. Esto debido a que, de verse favorecida la ruta A (desprotonación por parte del metoxilo) únicamente se obtendrían los productos de la serie **12**. Además, no se obtendrían los productos de la serie **11**.



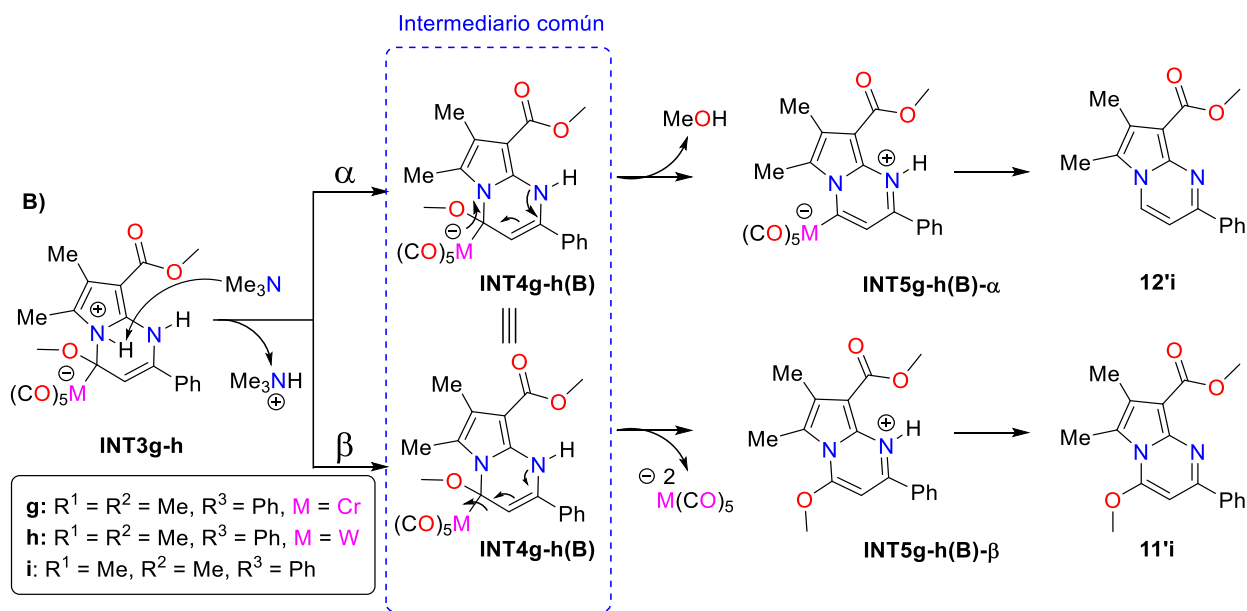
Esquema 1.46: Diagrama de energía libre conjunta de la ruta A (desprotonación por parte del metoxilo) y la ruta B (desprotonación por parte de la trimetilamina). Los valores entre paréntesis corresponden a las energías libres de Gibbs en kcal/mol. M06-2X, 6-311++G(d,p) (C, O, N, H), LANL2TZ (Cr, W), PCM = THF

Sin embargo, la propuesta presenta un inconveniente: La reacción procede aún en ausencia de base y la ruta depende en su totalidad de la desprotonación por parte de la base (trimetilamina). Sin embargo, los propios **INT3g-h** pueden realizar la desprotonación de otra molécula de **INT3g-h** para formar los **INT4'g-h(B)** e **INT 4''g-h(B)** (**Esquema 1.47**). Por otra parte, los **INT4''g-h(B)** quedaría totalmente impedido para realizar la expulsión del grupo metoxilo o del fragmento organometálico por el compromiso del nitrógeno de pirimidina con el protón abstraído. Esto en concordancia con los datos experimentales, debido a que, de acuerdo con la **Tabla 3, entrada 4** la reacción procede en ausencia de base, con un rendimiento para **11m** del 16% y un rendimiento del 38% para el producto **12m**. La suma de ambos rendimientos corresponde al 54%. Lo cual sería esperado considerando que la mitad de las moléculas de **INT4** se encuentran de forma protonada evitando que la reacción proceda más allá del 50% teórico.



Esquema 1.47: Autodesprotonación de **INT3g-h**.

Como consecuencia inmediata del análisis anterior se concluye que el **INT3g-h** no es el último intermediario común de los productos de la serie **11** y **12**, si no que lo es el **INT4g-h(B)**.



El siguiente paso corresponde a la comparación de las rutas α y β . Como propuesta inicial se intentó realizar la comparación de las superficies de energías potenciales asociadas a ambas rutas. Sin embargo, no fue posible encontrar los estados de transición asociados a las rutas α y β . Lo anterior debido a que la superficie de energía potencial en ese punto tiene una gran cantidad de mínimos y máximos locales que imposibilitan el análisis por esta vía. Como alternativa, se realizó el estudio de la energía de disociación de enlace. El criterio de análisis es el siguiente:

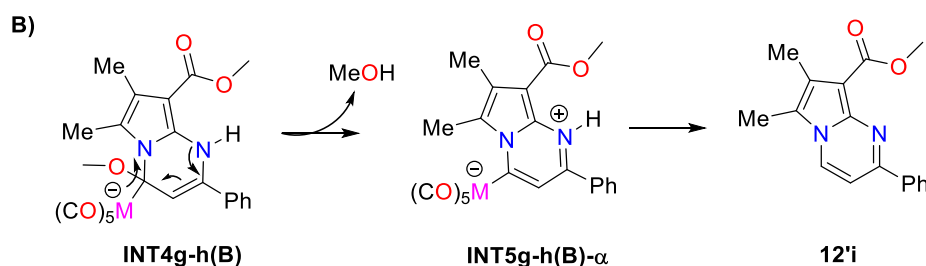
Los **INT4g-h(B)** se presentan en un escenario de competencia, en donde el metoxilo o el fragmento organometálico puede ser disociado. En la **Tabla 11** se muestran los valores obtenidos de energía de disociación de enlace para el metoxilo y para los metales. Sin embargo, los valores de energía de

disociación de enlace para los fragmentos organometálicos (72.4 kcal/mol para el Cr y 73.7 kcal/mol para el W) representan energías muy altas, respecto a la propia disociación del metoxilo (38.0 kcal para Cr y 40.3 para el W). Lo anterior representaría en una primera instancia que el metoxilo será la especie que siempre se disocie y, por lo tanto, los productos de la serie **12** se obtendrían de forma exclusiva (**Esquema 1.41, ruta a**) lo cual no es congruente con los resultados experimentales. Por otra parte, se observa una diferencia en las energías de disociación del metoxilo cuando cambia el metal. El metoxilo requiere 38 kcal/mol para disociarse cuando M = Cr y requiere 40.3 kcal/mol para disociarse cuando M = W. Estos datos tienen un alto significado dado que, el hecho de que requieran distintas energías de disociación del metoxilo variando el metal lograría explicar la regioselectividad de la reacción. Por otra parte, las energías de disociación de enlace de los metales dan valores muy altos lo que indica que no son los **INT4g-h(B)** los que disocian el metal, si no un intermediario posterior a ellos.

Tabla 11. Energías de disociación del metal y del metoxilo.

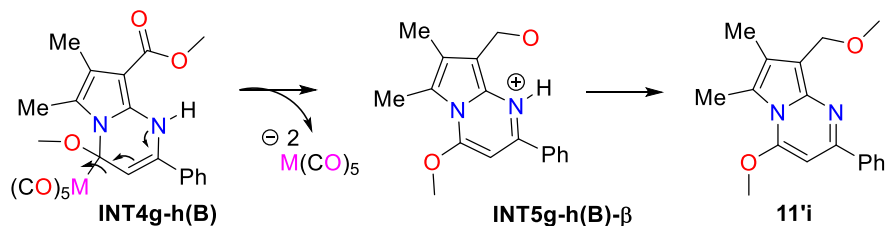
Metal	Disociación del metal	Disociación del metoxilo
	Energías libres de Gibbs (kcal/mol)	
Cr	72.4	38.0
W	73.7	40.3

Para poder realizar una comparación de las rutas α y β se toman en cuenta los valores de energías de disociación de los correspondientes hexacarbonilos metálicos de Cr y W. Los cuales son de 36.8 kcal/mol para el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ y 46.0 kcal/mol para el $\text{W}(\text{CO})_6$.²⁵ El hecho de que el $\text{W}(\text{CO})_6$ requiera 9.2 kcal/mol más que el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ tiene implicaciones bastante importantes. Indicaría que, una vez formado el **INT4g-h(B)** y debido a la alta energía de disociación del W, sería el metoxilo quien se disocie dando los productos de la serie **12** (**Esquema 1.48**). En total concordancia con los resultados experimentales



Esquema 1.48: Formación de la serie **12** a partir de **INT4g-h(B)**.

Por otra parte, dado que el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ tiene una energía de disociación más baja, representaría que, una vez formado el **INT4g-h(B)** es el metal quien realiza la disociación. Esto da lugar a los productos de la serie **11** (**Esquema 1.49**). En total concordancia con los datos experimentales



Esquema 1.49: Formación de la serie **11** a partir de **INT4g-h(B)**.

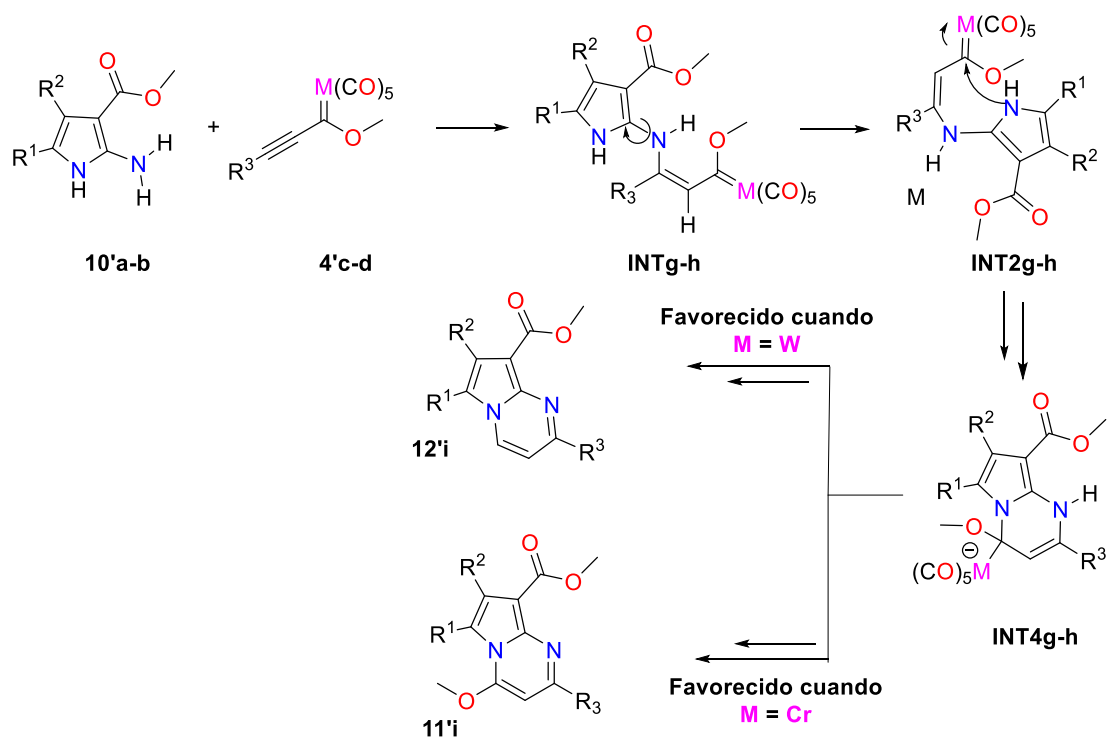
Si bien, los correspondientes hexacarbonilos son químicamente distintos a los fragmentos organometálicos estudiados, nos dan una idea de la energía requerida para disociarse. Además, las energías de disociación de los metoxilos se encuentran en los mismos órdenes de magnitud que las energías de los correspondientes metoxilos (**Tabla 12**). Lo anterior explica la proporción de los productos obtenidos. De forma general, se obtiene una proporción 70:30 11:12 cuando $M = Cr$ y 30:70 cuando $M = W$.

Tabla 12. Energías de disociación del metal de sus correspondientes hexacarbonilos y del metoxilo.

Metal	Disociación del metal	Disociación del metoxilo
	$M(CO)_6$	
	Energías libres de Gibbs (kcal/mol)	
Cr	36.8	38.0
W	46.0	40.3

Finalmente, y en resumen (**Esquema 1.50**), de acuerdo con los datos experimentales y con los análisis de las superficies de energía potencial, así como el análisis de las energías de disociación se concluye que:

- Los **INT4g-h(B)** es el último intermediario en común que comparten los productos de la serie **11** y **12**.
- La selectividad principal está dada por la capacidad del metal de disociarse, en competencia con la disociación del metoxilo.
- De forma secundaria, la selectividad también se ve afectada por el pKa de las bases, debido a los múltiples procesos de protonación y desprotonación que ocurren durante la formación de los productos.



Esquema 1.50: Selectividad general de la reacción.

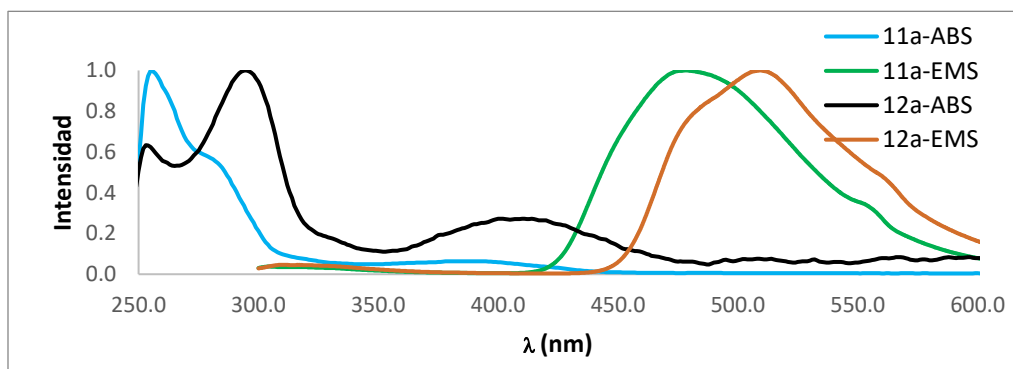
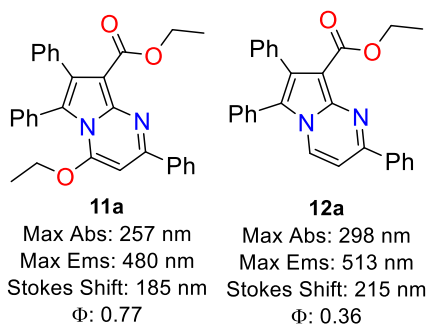
Caracterización fotofísica de los pirrolo[1,2-a]pirimidinas.

Se llevó a cabo un análisis de las propiedades fotofísicas (espectros de absorción, emisión, rendimiento cuántico y el coeficiente de extinción molar) de los compuestos sintetizados (**Tabla 13**). Para este propósito, se empleó el compuesto **10a** como punto de partida. El compuesto fue previamente examinado en DCM, THF, AcOEt y MeOH a varias concentraciones sin que se haya encontrado alguna diferencia significativa en los espectros de absorción y emisión. Los compuestos BODIPY y 8-amino-BODIPY fueron utilizados como compuestos de referencia para la determinación de los rendimientos cuánticos.⁴¹⁻⁴⁴

Tabla 13. Propiedades fotofísicas de los pirrolo[1,2-a]pirimidinas, evaluados en MeCN.

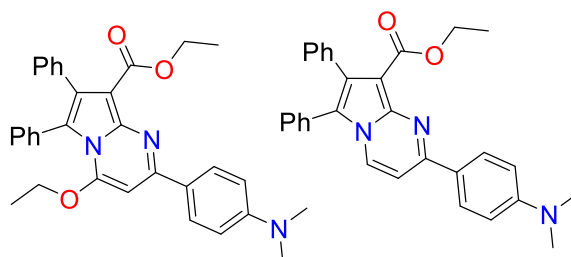
Compuesto	$\lambda_{\text{MAX ABS}}$	$\epsilon(\times 10^4)$ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{MAX EMS}}$	Φ	Desplazamiento Stokes (nm)
11a	257	2.37	480	0.77	223
12a	298	4.17	513	0.36	215
11b	295	2.12	517	0.88	222
	342	3.94		0.74	175
12b	428	2.38	475	0.78	89
	325	2.75		0.85	150
11c	395	2.06	470	1	75
	290	6.45		0.40	180
12c	301	5.81	502	0.35	101
11d	284	2.86	494	0.61	210
	391	0.96		0.85	103
12d	404	1.24	513	0.4	109
	287	3.32		0.42	226

Cuando un grupo donador se incorpora al anillo de pirimidina (**11a**) ocurre un desplazamiento hipsocrómico en los espectros de absorción y emisión (**Esquema 1.51**), así como un incremento en el rendimiento cuántico (0.36 para **12a** y 0.77 para **11a**).



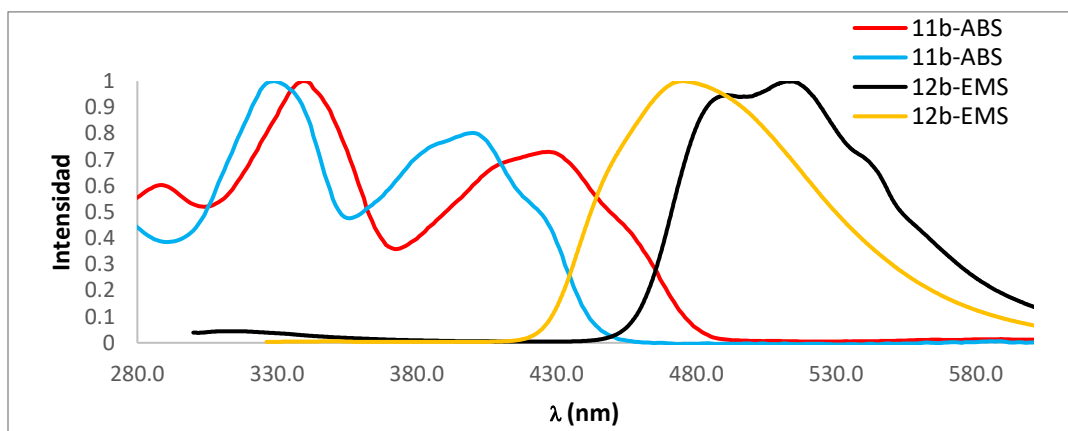
Esquema 1.51: Efecto de grupo donador sobre el fragmento de pirimidina.

Cuando otro grupo donador se adiciona (**11b** y **12b**) ocurre un desplazamiento batocrómico. Cuando el etoxi está presente en el anillo de pirimidina ocurre un incremento en el rendimiento cuántico en ambos productos. Este derivado tiene la particularidad de presentar tres máximos de absorción. (**Esquema 1.52**)



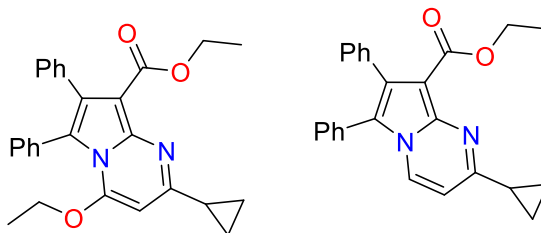
11b
 Max Abs: 342 nm
 Max Ems: 517 nm
 Stokes Shift: 175 nm
 Φ : 0.74

12b
 Max Abs: 325 nm
 Max Ems: 475 nm
 Stokes Shift: 150 nm
 Φ : 0.85



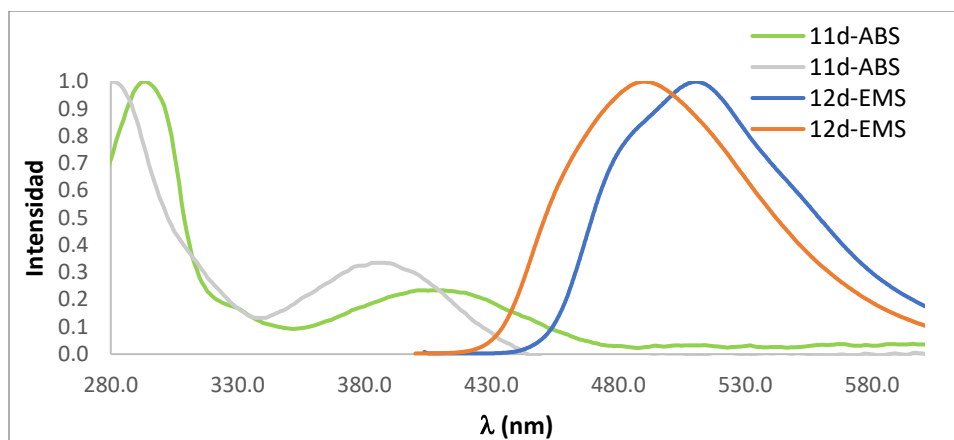
Esquema 1.52: Efecto de los grupos donadores en el fragmento de la pirimidina.

Un efecto hipsocrómico se detecta después de sustituir el grupo fenilo con un ciclopropilo en el anillo de pirimidina (**11d** y **12d**) (**Esquema 1.53**).



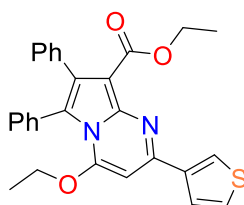
11d
 Max Abs: 284, 391 nm
 Max Ems: 494 nm
 Stokes Shift: 210, 103 nm
 Φ : 0.61, 85

12d
 Max Abs: 287, 404 nm
 Max Ems: 513 nm
 Stokes Shift: 109, 226 nm
 Φ : 0.42, 0.40

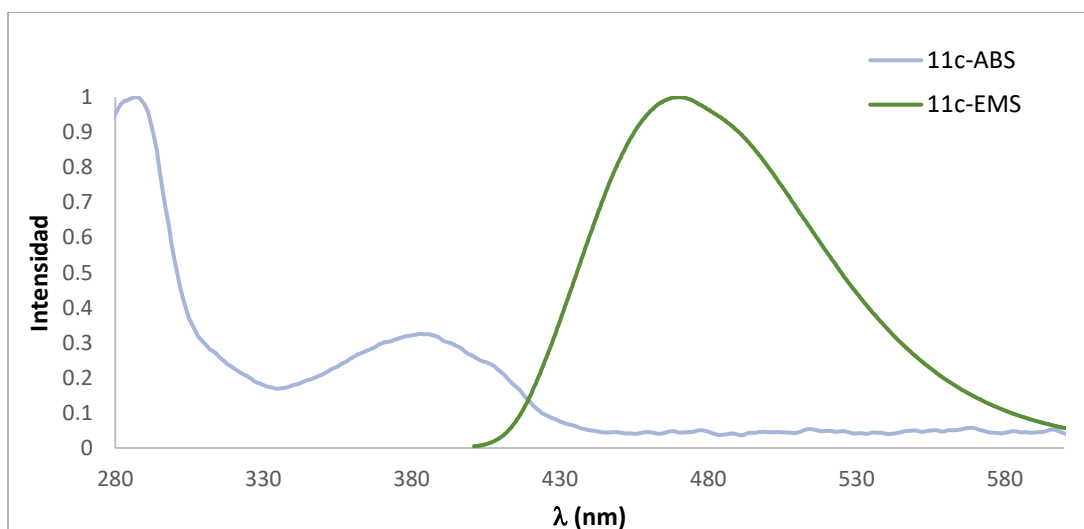


Esquema 1.53: Efecto del grupo alifático en el anillo de pirimidina.

Cuando el grupo 3-tiofeno se usa como sustituyente (**11c**) se observan 2 picos de máxima absorción en 395 y 290 nm (**Esquema 1.54**). La banda en 295 nm tiene un rendimiento cuántico de uno, lo cual fue verificado utilizando el 8-amino-bodipy como referencia.



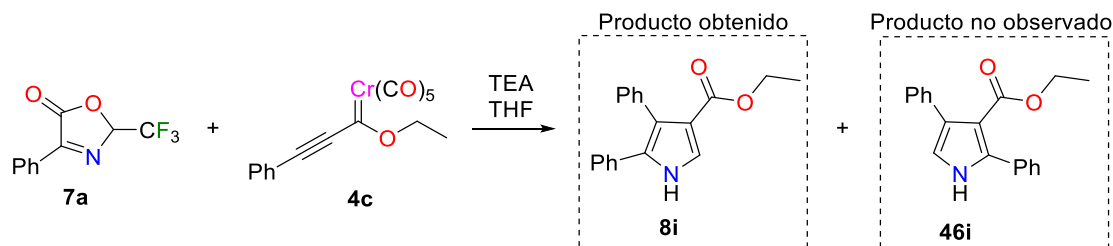
11c
 Max Abs: 395, 290 nm
 Max Ems: 470 nm
 Stokes Shift: 180 nm
 Φ : 1.0



Esquema 1.54: Efecto del grupo heteroaromático en el anillo de pirimidina.

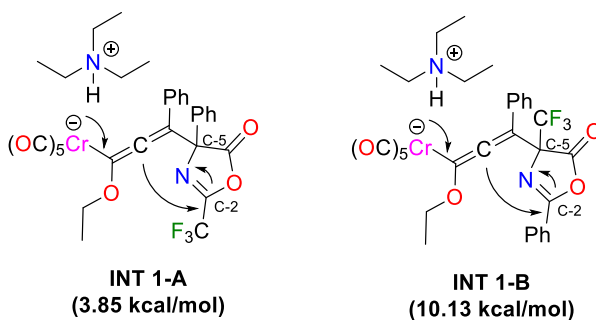
Conclusiones del capítulo I:

1) Se logró la síntesis selectiva (**Esquema 1.55**) de los pirroles trisustituidos **8i-l** mediante el uso de los alquinil carbenos de Fischer **3c-h** y las 2-trifluorometil oxazolonas **7a-b**.



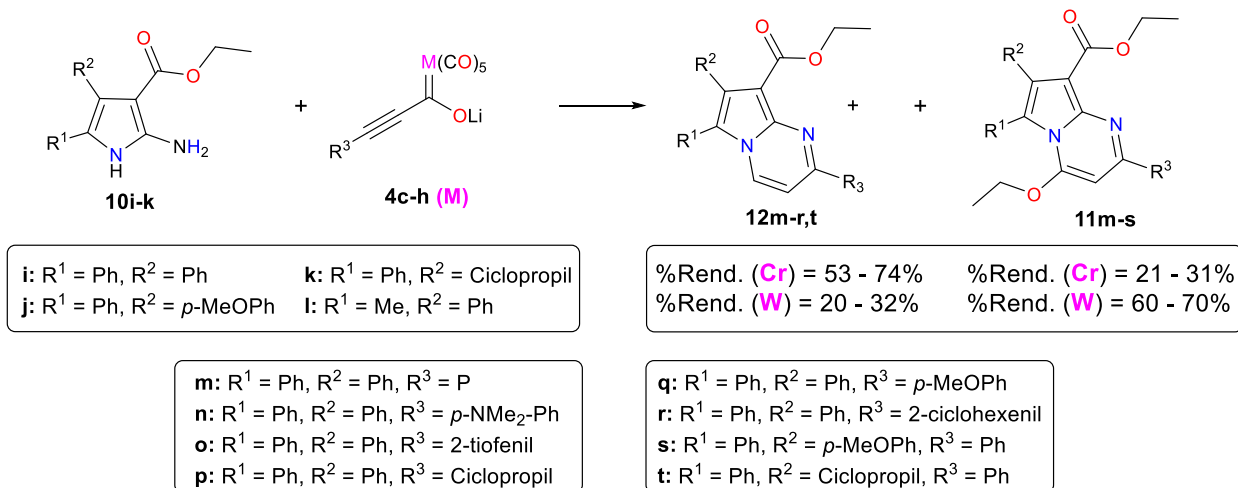
Esquema 1.55: La reacción de la 2-trifluorometiloxazolona **7a** y el alquinilcarbeno de Fischer **4c** da lugar a la formación del pirrol **8i**. De acuerdo con la naturaleza de cicloadición de la reacción, el producto **46i** debería obtenerse, sin embargo, en ninguna condición estudiada se observó la formación de este producto.

Utilizando la teoría del funcional de la densidad se determinó que la presencia del grupo trifluorometilo en el **C-2** en el **INT1-A** eleva la energía relativa del intermediario con respecto a su contraparte **INT 1-B**, quien tiene un grupo fenilo en lugar del grupo trifluorometilo. Esta diferencia hace que el ataque nucleofílico intramolecular se vea favorecido en el caso del **INT 1-A**, que lleva a la formación del producto observado.



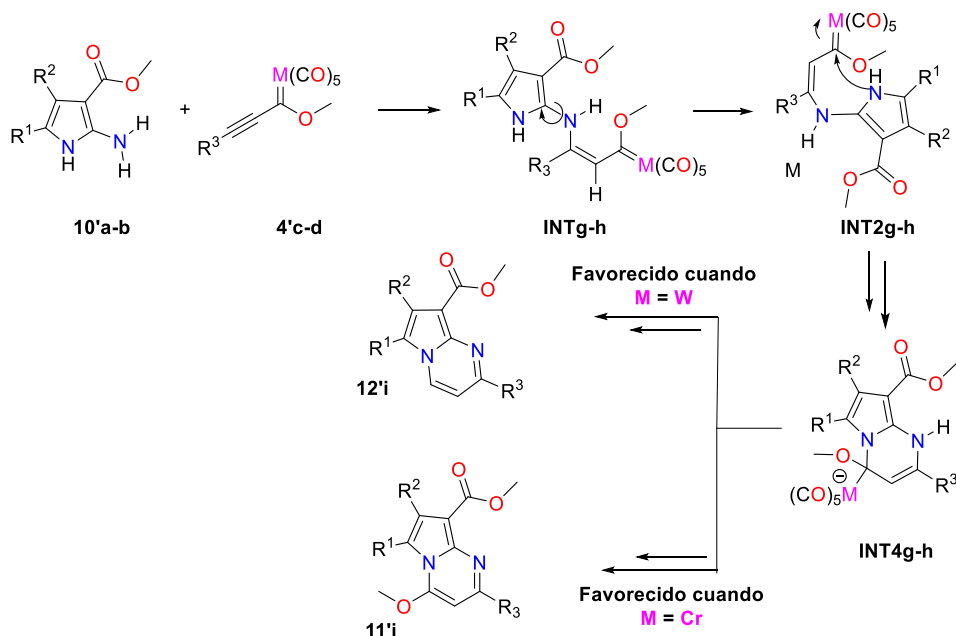
Esquema 1.56: La presencia del grupo trifluorometilo en el **INT 1-A** hace que el intermediario sea 6.28 kcal/mol más energético que su contraparte **INT 1-B**, quien tiene el grupo fenilo en el **C-2**.

2) Se logró la síntesis de los pirrolo[1,2-*a*]pirimidinas (**11m-s**, **12m-r**, **t**) mediante el uso de alquinilcarbenos de Fischer **4c-h** y 2-aminopirroles **10i-k** con rendimientos generales del 20 a 74%. Se llevó a cabo el análisis de los efectos del disolvente, temperatura y la base. Además, se estudió el efecto de los sustituyentes en la reacción (**Esquema 1.56**).



Esquema 1.57: La reacción entre los 2-aminopirroles y los alquynilcarbenos **4c-h**, con Cr y W da lugar a la formación de los pirrolo-pirimidinas **11m-s** y **12m-r,t**. La reacción presenta selectividad dependiente del metal, del solvente y de la base. Además, se ve perjudicada por el aumento o disminución de la temperatura de reacción.

Posteriormente, se realizó la exploración de la superficie de energía potencial, así como el análisis de reactividad utilizando la DFT. Se postuló que la diferencia en las energías de disociación entre los metales **Cr** y **W** como la causa de la selectividad entre la serie de compuestos **11** y **12** (**Esquema 1.58**).



Esquema 1.56: El análisis de la superficie de energía potencial y el análisis de las energías de disociación mostraron que los INT4g-h son los intermediarios en común de la serie **11** y **12**. A partir de este intermediario se da la selectividad definida por la disociación del fragmento organometálico.

3) Se determinaron las propiedades fotofísicas (espectros de absorción, emisión, absorptividad molar y rendimiento cuántico) de los pirrolo[1,2-a]pirimidinas obtenidas. Los compuestos presentaron un desplazamiento de Stokes de 75 a 226 nm, así como rendimientos cuánticos del 0.35 a 1.0

Tabla 13. Propiedades fotofísicas de los pirrolo[1,2-a]pirimidinas.

Compuesto	$\lambda_{\text{MAX ABS}}$	$\epsilon(\times 10^4)$ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{MAX EMS}}$	Φ	Desplazamiento Stokes (nm)
11a	257	2.37	480	0.77	223
12a	298	4.17	513	0.36	215
11b	295	2.12	517	0.88	222
	342	3.94		0.74	175
	428	2.38		0.78	89
12b	325	2.75	475	0.85	150
11c	395	2.06	470	1	75
	290	6.45		0.40	180
12c	301	5.81	502	0.35	101
11d	284	2.86	494	0.61	210
	391	0.96		0.85	103
12d	404	1.24	513	0.4	109
	287	3.32		0.42	226

Perspectivas del capítulo I:

- 1) Realizar el estudio computacional y explicar las transiciones electrónicas involucradas de los pirrolo[1,2-a]pirimidinas sintetizadas. Encontrar la correlación estructura-actividad de las distintas propiedades fotofísicas.
- 2) Llevar a cabo modificaciones estructurales a los pirrolo[1,2-a]pirimidinas y evaluar el efecto de dicha modificación sobre las propiedades fotofísicas estudiadas anteriormente.

Capítulo II

Estudio teórico-computacional de indicadores fluorescentes monocolor y bicolor para la detección del decaimiento doble beta sin neutrinos ($\beta\beta 0\nu$).

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo un estudio de relación estructura-actividad aplicable a los sistemas fluorescentes bicolor **FBI** (de sus siglas en inglés *Fluorescence Bicolor Indicator*) de las generaciones **G1**, **G2** y **GDiazol** (Figura 2.I), así como a los sistemas **FMI** (de las siglas en inglés *Fluorescence Monocolor Indicator*) **G0** (Figura 2.II). Con el término de Indicador Fluorescente Monocolor se indica un compuesto que emite fluorescencia a una determinada longitud de onda cuando interaccionan con iones metálicos, mientras que en ausencia del correspondiente ion no emiten (sistema apagado-encendido). Por otra parte, con el término de indicadores fluorescentes bicolor se indican compuestos que presentan diferentes longitudes de onda de emisión entre sus formas libres y queladas con iones metálicos. La metodología desarrollada permite la predicción del desplazamiento de las longitudes de onda de máxima absorción y de máxima emisión de los **FBI** como consecuencia de la coordinación con Ba^{+2} . Esta predicción es una herramienta poderosa para el diseño y síntesis de nuevos derivados de **G1**, **G2** y **G-Diazol**. Además, se logra explicar la capacidad de “apagado-encendido” del Indicador Fluorescente Monocolor **G0**.

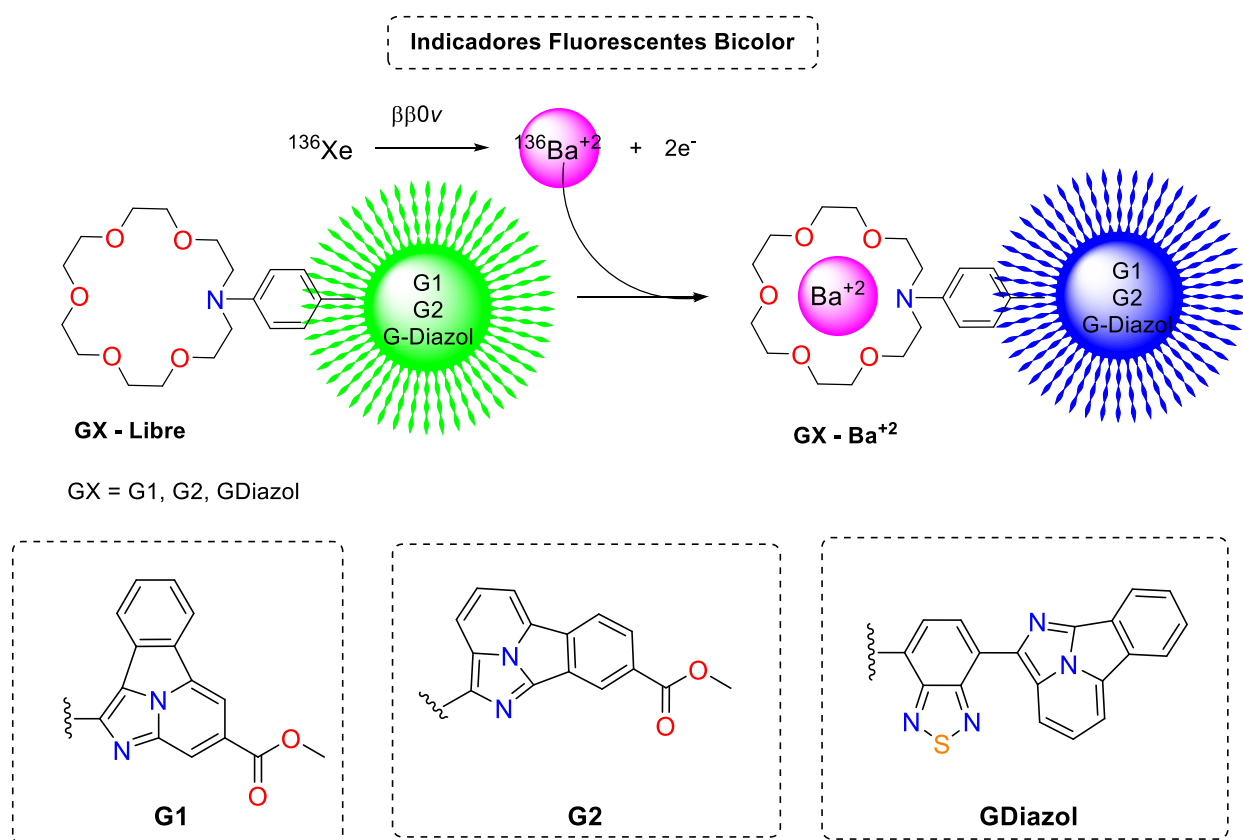


Figura 2.I: Resumen del capítulo II. Indicadores Fluorescentes Bicolor (FBI).

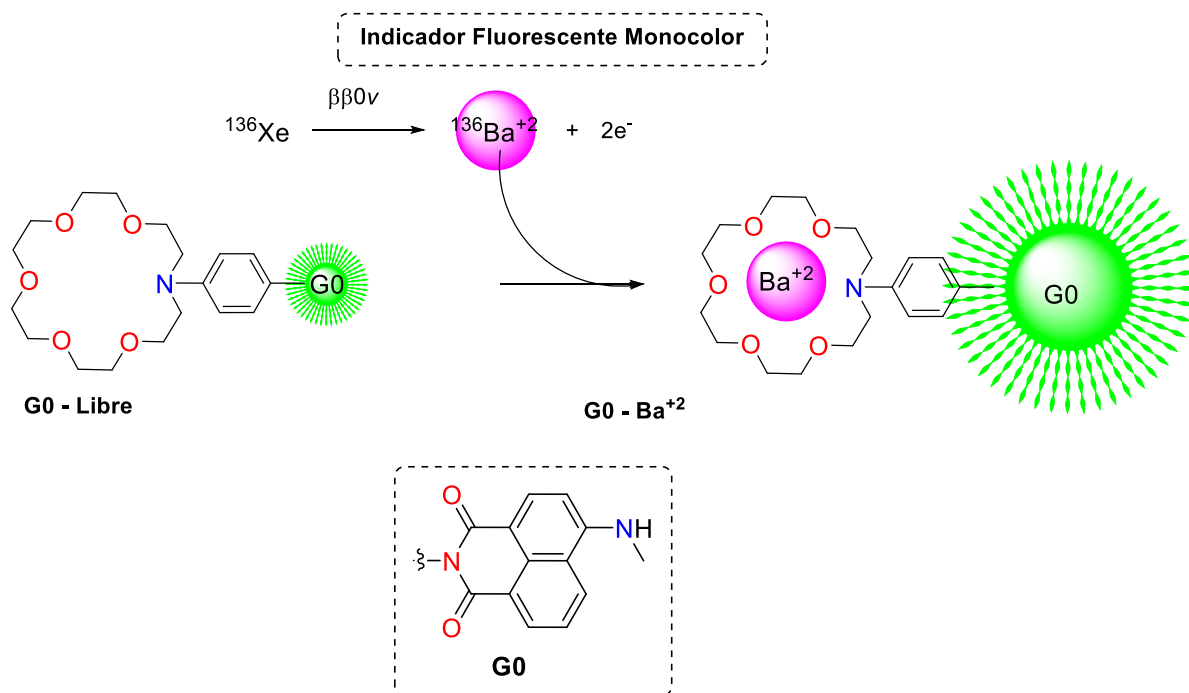


Figura 2.II: Resumen del capítulo II. Indicadores Fluorescentes Monocolor (**FMI**).

Marco Teórico

Desintegración beta.

El decaimiento beta (desintegración beta) es un proceso mediante el cual, para compensar la inestable relación de neutrones y protones de un determinado núcleo atómico, se emite una partícula beta (un electrón β^- o un positrón β^+). Para ello, algunos neutrones se convierten en protones o viceversa. Como resultado de esta desintegración, cada neutrón emite una partícula beta y un antineutrino (o neutrino) electrónico. Un ejemplo de emisión de electrones (desintegración β^-) es la desintegración del $^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + e^- (\text{electrón}) + \bar{\nu}_e (\text{neutrino})$ (**Figura 2.1**). El decaimiento β fue descrito por primera vez en 1934 por Enrico Fermi.⁴⁵

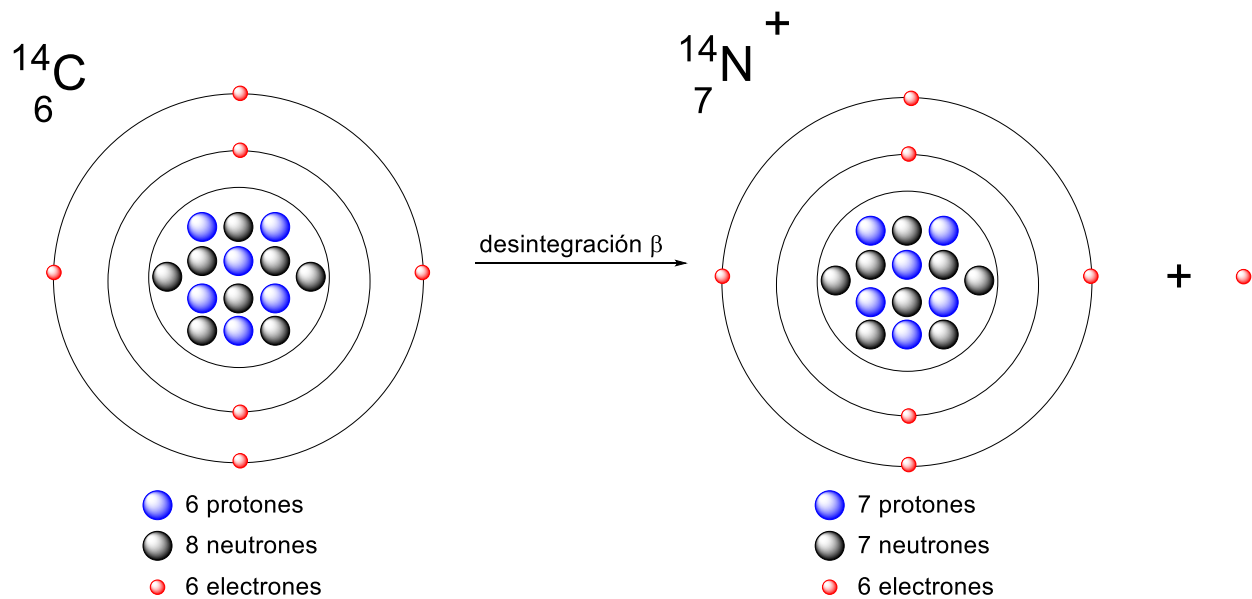
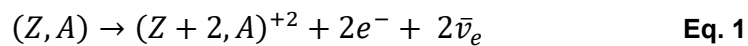


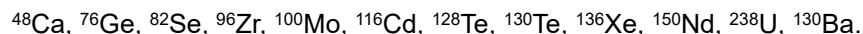
Figura 2.1: Desintegración β del ^{14}C .

En 1935, Maria Goeppert-Mayer⁴⁶ describió la posibilidad del decaimiento doble beta ($\beta\beta 2\nu$). Este proceso corresponde a la transición nuclear en donde un núcleo con un número de protones "Z" decae en un núcleo con un número de protones "Z+2" con la liberación de dos electrones y dos antineutrinos electrónicos. (**Ecuación 1**).

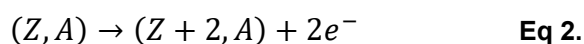


(e^- , electrón; $\bar{\nu}_e$, antineutrino electrónico).

De todos los isótopos de los elementos que componen la tabla periódica, solamente se ha descrito este decaimiento para los siguientes núcleos:⁴⁷



En 1939 Wendell H. Furry⁴⁸ propuso el decaimiento doble beta sin neutrinos ($\beta\beta 0\nu$, ecuación 2), el cual viola la ley de conservación del número de leptones y solo puede ocurrir si y solo si los neutrinos son partículas de Majorana. Esto es, que el neutrino es su propia antipartícula.⁴⁹ La observación inequívoca de este decaimiento tendría consecuencias en la física de partículas y en la cosmología, ofreciendo un mecanismo de leptogénesis.⁵⁰ Así como, una potencial explicación a la asimetría cósmica entre la materia y la antimateria.⁵¹



(e^{-} , electrón; $\bar{\nu}_e$, antineutrino electrónico).

Debido a las grandes implicaciones que tendría la confirmación de este tipo de decaimiento, los físicos de partículas que trabajan en esta área han unido esfuerzos para encontrar evidencias del $\beta\beta 0\nu$ en varios isótopos sin llegar a resultados concluyentes. El mayor desafío que representa este problema es el tiempo de vida media del decaimiento ($T_{1/2}^{0\nu}$). De todos los isótopos, el ^{136}Xe es el que tiene la vida media más corta, con un $T_{1/2}^{0\nu} >$ de 10^{26} años.⁵² La vida estimada del universo es de 13.7×10^9 años, lo que nos da una idea de la poca probabilidad que hay de que ocurra un $\beta\beta 0\nu$. En función de su posible detección, el ruido de fondo más importante del decaimiento $\beta\beta 0\nu$ es el decaimiento $\beta\beta 2\nu$, el cual produce dos electrones y los mismos núcleos hijos además de que tiene una tasa de desintegración más rápida. Sin embargo, los detectores actuales tienen la suficiente resolución para distinguir entre ambos fenómenos. La herramienta más poderosa para discriminar los demás ruidos de fondos diferentes al $\beta\beta 2\nu$ es la detección del núcleo hijo, en particular, el Ba^{+2} producto de la desintegración $\beta\beta 2\nu$ del ^{136}Xe . La implementación de una técnica robusta de detección de Ba^{+2} facilitaría la identificación del candidato a $\beta\beta 0\nu$. La posibilidad de detectar bario fue propuesta en 1991 por Moe y ha sido investigado exhaustivamente durante las últimas dos décadas.⁵³⁻⁵⁵

En 2015 el profesor Nygren⁵⁶ propuso la posibilidad de utilizar un detector de bario basado en indicadores moleculares fluorescentes. Estos indicadores deben responder a la estimulación óptica con una señal muy distintiva que permita una identificación inequívoca de la molécula que ha quelado el ion único producido en la desintegración $\beta\beta 0\nu$, así como una buena discriminación del ruido de fondo debido a las moléculas no queladas en los alrededores. Es decir, el factor de discriminación entre la respuesta del indicador quelado y la respuesta del indicador sin quelar debe ser lo más grande posible. En la actualidad, el proyecto NEXT⁵⁷⁻⁶⁰ ha desarrollado una serie de propuestas de experimentos. Éstos consisten en un detector acoplado a un campo electromagnético (**Figura 2.2**), en donde, una vez ocurrida la desintegración $\beta\beta 0\nu$ (**Figura 2.3**), los electrones viajarán hacia el ánodo. Por otra parte, el Ba^{+2} será transportado hacia el

cátodo en donde se encuentra un detector de bario acoplado a una superficie. El detector cambiará su longitud de onda máxima de emisión al coordinarse con el Ba^{+2} (**Figura 2.3**). La combinación de la detección de la energía liberada correspondiente a una desintegración $\beta\beta 0\nu$ y la detección inequívoca del ion hijo (Ba^{+2}), confirmaría la existencia del $\beta\beta 0\nu$. Para este experimento, uno de los principales retos es el diseño y síntesis de un detector fluorescente bicolor con un factor de discriminación grande entre la especie libre y la especie quelada con Ba^{+2} . Dicho factor de discriminación se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$f_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}(Ba^{+2}) - I_{\lambda}(libre)}{I_{\lambda}(libre)} \quad \text{Eq. 3}$$

En donde:

f_{λ} = factor de discriminación a una determinada longitud de onda.

$I_{\lambda}(Ba^{+2})$ = Intensidad de emisión del sensor fluorescente bicolor coordinado al Ba^{+2} .

$I_{\lambda}(libre)$ = Intensidad de emisión del sensor fluorescente bicolor en su forma libre.

En otras palabras, a mayor desplazamiento ($\Delta\lambda$) en las longitudes de onda de máxima emisión entre las especies libres y queladas de los correspondientes sensores fluorescentes y a mayor diferencia en intensidad de los mismos, el factor de discriminación será mayor.

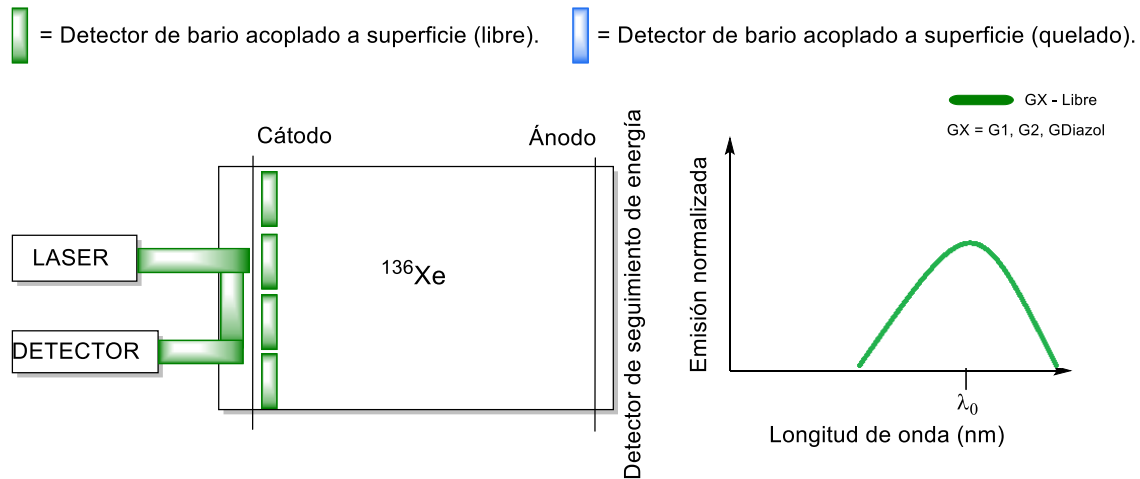


Figura 2.2: Prototipo NEXT, antes de la desintegración $\beta\beta 0\nu$. La cámara contiene xenón líquido.

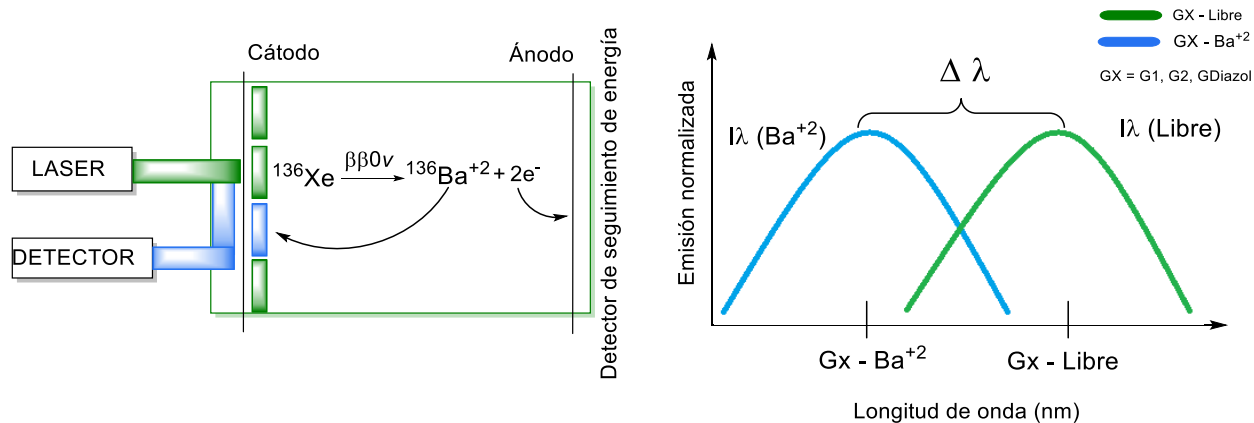


Figura 2.3: Prototipo NEXT, después de la desintegración $\beta\beta 0\nu$. La desintegración del ^{136}Xe con su posterior liberación del átomo hijo (Ba^{+2}) es detectado por los indicadores fluorescentes bicolor acoplados a superficie, así como por un detector de seguimiento de energía. Lo anterior debido a la coordinación del Ba^{+2} al **FBI**.

En el presente capítulo se llevó a cabo un estudio de relación estructura-actividad, aplicando una metodología teórico-computacional aplicable a los sistemas bicolor **G1**, **G2** y **GDiazol** enfocado en el cambio estructural a causa de la quelación con el Ba^{+2} cuya consecuencia inmediata es el desplazamiento en las longitudes de onda de máxima emisión. Además, se realizó el estudio de los sistemas fluorescentes monocolor dando una explicación al sistema de “apagado-encendido”.

Justificación

Considerando la importancia de los indicadores fluorescentes bicolor (FBI) y monocolor (FMI) en la detección de Ba^{+2} en los experimentos del proyecto NEXT-BOLD y, a su vez, la importancia de este para la detección del decaimiento doble beta sin neutrinos, es necesario el desarrollo de una metodología teórico-computacional que permita explicar y predecir el comportamiento de los FBI y FMI con el fin de disponer de herramientas computacionales que permitan el diseño de nuevas generaciones de indicadores con mayores desplazamientos de longitudes de onda de máxima emisión entre la especie libre y la especie quelada con el ion metálico con respecto a las moléculas originales evaluadas.

Hipótesis

El desplazamiento de las longitudes de onda de máxima absorción y emisión de indicadores fluorescentes bicolor (**G1**, **G2**, **GDiazol**) así como el encendido de la fluorescencia de un indicador fluorescente monocolor (**G0**) puede ser modelado mediante la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y la teoría de los funcionales de la densidad dependientes del tiempo (TD-DFT)

Objetivo General

Desarrollar una metodología teórico-computacional que permita explicar y predecir los desplazamientos en las longitudes de onda de máxima absorción y emisión producto de la quelación de los indicadores con $Ba(ClO_4)_2$ ó Ba^{2+} sin contraión.

Objetivos Particulares

- 1) Determinar las geometrías fundamentales de las especies libres y queladas.
- 2) Calcular las longitudes de onda de máxima absorción y emisión.
- 3) Estudiar la relación estructura-actividad de las moléculas para el cálculo del desplazamiento de las longitudes de onda de máxima absorción y emisión.
- 4) Calcular el desplazamiento ($\Delta\lambda$) de longitudes de onda de máxima absorción y emisión para todas las especies utilizando las relaciones estructura-actividad y compararlos con los resultados experimentales.

Indicadores Fluorescentes Bicolor (FBI)

En el año 2020 el grupo del profesor Fernando P. Cossío y colaboradores utilizaron un indicador fluorescente bicolor (**FBI**) basado en el núcleo de benzo[a]imidazo[5,1,2cd] (llamado de aquí en adelante como **G1**). Este sistema está compuesto por un fluoróforo (núcleo de **G1**), espaciador (anillo de benceno) y el sistema quelante de Ba^{+2} (éter corona de 5 unidades de oxígeno y un nitrógeno), como se muestra en la **Figura 2.4**. El grupo éter permitirá la incorporación de grupos funcionales capaces de anclarse a la superficie del dispositivo. Los sistemas fluorescentes bicolor como **G1** presentan la particularidad de desplazar su longitud de onda máxima de emisión hacia el azul al momento de ser acomplejado por el Ba^{+2} .

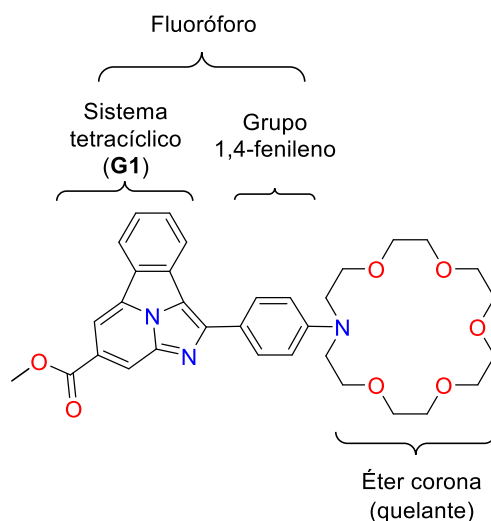


Figura 2.4: Indicador Fluorescente Bicolor **G1**. El sistema del fluoróforo está compuesto por el sistema tetracíclico **G1** y por el grupo 1,4-fenileno, mientras que el quelante está compuesto por el grupo éter corona de 6 unidades.

En la **Figura 2.5** se muestra el espectro de absorción UV-Vis (panel a la izquierda) y de fluorescencia (panel a la derecha) del compuesto **G1** (forma libre, curvas en verde) y **G1-Ba(ClO₄)₂** (forma quelada, curvas azules) en acetonitrilo. Los espectros de absorción son de tipo excitónico en ambos compuestos, con el pico más intenso excitónico a 434 nm para **G1-Libre** y 420 para **G1-Ba(ClO₄)₂** nm. Esto representa un $\Delta\lambda_{\text{abs}} = -14$ nm. En lo que concierne la fluorescencia (panel a la derecha), **G1** en su forma libre presenta una banda de emisión muy ancha con longitud de onda máxima de emisión de 508 nm. Por otra parte, el espectro de fluorescencia de su forma quelada con **Ba(ClO₄)₂** mantiene las características de un espectro excitónico como el de absorción, aunque más estructurado, observándose el pico excitónico a 434 nm y hasta dos replicas vibrónicas (458 y 480 nm). Estas características espectrales sugieren que se está observando una emisión localizada del fluoróforo. Para la discusión del presente trabajo se toma en consideración la banda máxima de emisión de 458 nm, asociada a la emisión de menor energía.

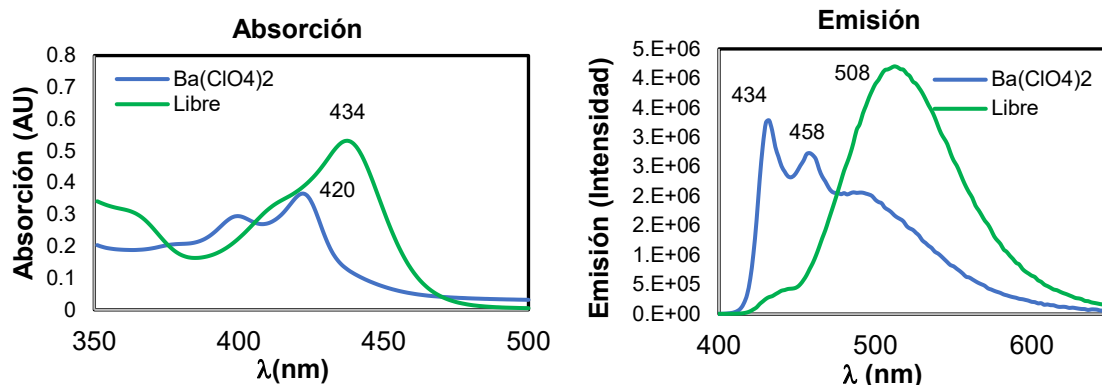


Figura 2.5: Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de **G1-Libre** y **G1-Ba(ClO₄)₂**.

Por otra parte, el sistema **G1** en presencia de perclorato de sodio, no presenta cambios ni en absorción ni en fluorescencia, a diferencia de lo que ocurre con el perclorato de bario. Lo anterior indica que la interacción con los iones bario es la responsable del cambio en las propiedades ópticas (**Figura 2.6**).

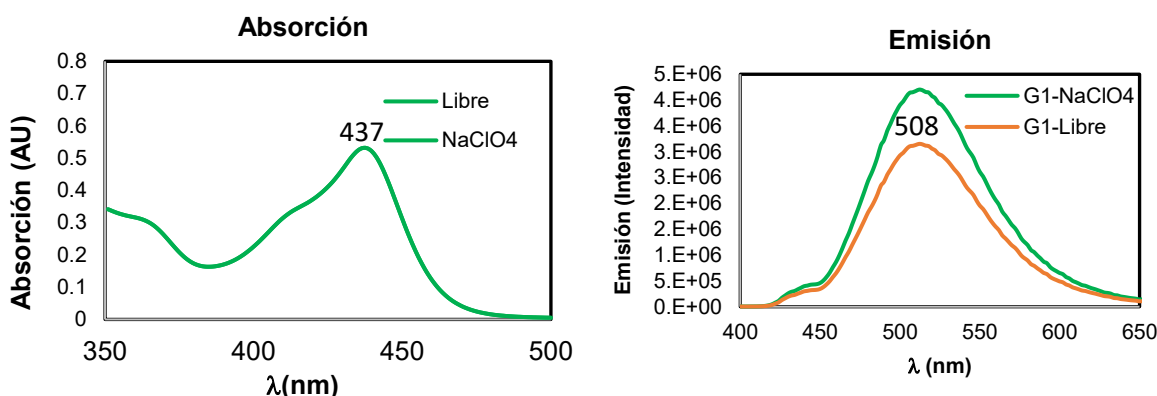


Figura 2.6: Espectro de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de **G1-Libre** y **G1-NaClO₄**.

Para poder explicar el mecanismo fotofísico o estructural responsable del cambio en las propiedades ópticas, se desarrolló una propuesta de metodología de análisis teórico-computacional, utilizando los funcionales BHandH, BHandHLYP, CAM-B3LYP, M06, M062X, M06-L, PBE0, WB97XD para DFT y TD-DFT. Se utilizó el conjunto de base 6-311++G(d,p) para todos los átomos ligeros y DEF2-TZVPP para el átomo de Ba. Se empleó el modelo de solvatación de medio continuo polarizable (PCM) con acetonitrilo como solvente para todas las especies de **G1-Libre**. Por otra parte, las especies **G1-Ba(ClO₄)₂** se estudiaron en fase gas. Las optimizaciones iniciales de estructuras se realizaron empleando el nivel de teoría B3LYP con la dispersión empírica GD3BJ.

Como punto de partida se realizó la optimización de geometría de las especies libre y quelada. En un análisis estructural inicial, se detectó que la principal diferencia estructural entre las especies **G1-Libre** y **G1-Ba(ClO₄)₂** corresponde al cambio de ángulo diedro ω_{abcd} formado entre el grupo 1,4-fenileno y el sistema tetracíclico (**Figura 2.7**). El ángulo diedro ω_{abcd} de mínima energía de la especie libre es de 19.23

grados, mientras que, el ángulo diedro ω_{abcd} de mínima energía de la especie quelada es de 50 grados. Por otra parte, en **G1-Ba(ClO₄)₂** los oxígenos del éter corona están coordinados al bario con una distancia promedio de 3.10 Å y el nitrógeno del núcleo de **G1** se coordina al Ba⁺² con una distancia de 3.04 Å. El anillo aromático también participa en la coordinación con el Ba⁺² con una distancia desde su centro de 3.47 Å en forma de π -catión. Los contraiones del Ba⁺² (percloratos) mantienen su distancia iónica original al bario, ya que la distancia Ba-Cl en la estructura cristalina del Ba(ClO₄)₂ es de 3.55 Å.⁶² Mientras que, en la especie quelada las distancias Ba-Cl son de 3.46 y 3.55 Å. El nitrógeno del éter corona se encuentra a 4.48 Å del Ba⁺², lo que infiere que su participación en la coordinación del bario es débil.

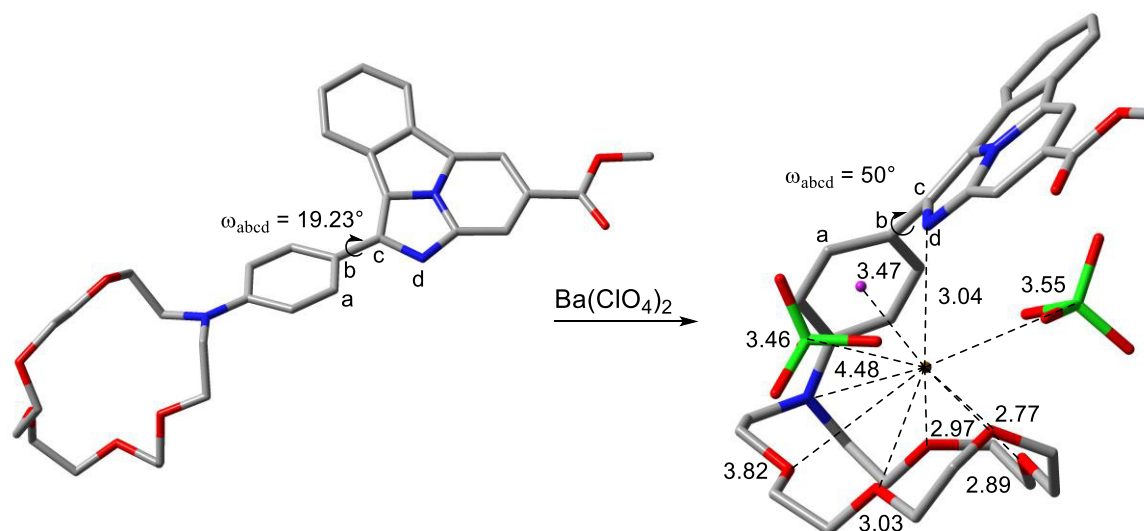


Figura 2.7: Estructuras de mínima energía encontradas a nivel de teoría B3LYP-GD3BJ / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP (Ba) para las especies **G1-Libre** (izquierda) y **G1-Ba(ClO₄)₂** (derecha). En el caso de **G1-Libre** la optimización se realizó considerando el medio continuo polarizable con acetonitrilo, mientras que para **G1-Ba(ClO₄)₂** el cálculo se realizó en fase gas.

Se realizó el estudio comparativo de excitaciones verticales utilizando los funcionales anteriormente descritos. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 2.2** y en la **Figura 2.8**. El valor experimental de la longitud de onda máxima de absorción para la especie **G1-Libre** es de 434 nm. Los funcionales M06 y PBE0 son los que mejor reprodujeron el valor experimental con una diferencia respecto al valor experimental de 3 y 1 nanómetros, respectivamente. El error (diferencia entre el valor calculado y el valor experimental) promedio de todos los funcionales es de 45 nm.

Tabla 2.2: Estudio comparativo de las excitaciones verticales de **G1-Libre**. Valores obtenidos.

Benchmarking		G1-Libre	
Funcional	Max. ABS. (nm)	Max. ABS. (nm)	Error* (nm)
Valor Exp.	434		N/A
BHandH	377		57
BHandHLYP	376		58
camb3lyp	382		52
m06	431		3
m062x	384		50
m06l	518		84
PBE0	433		1
wb97xd	377		57
Promedio	410		45

*) Error absoluto.

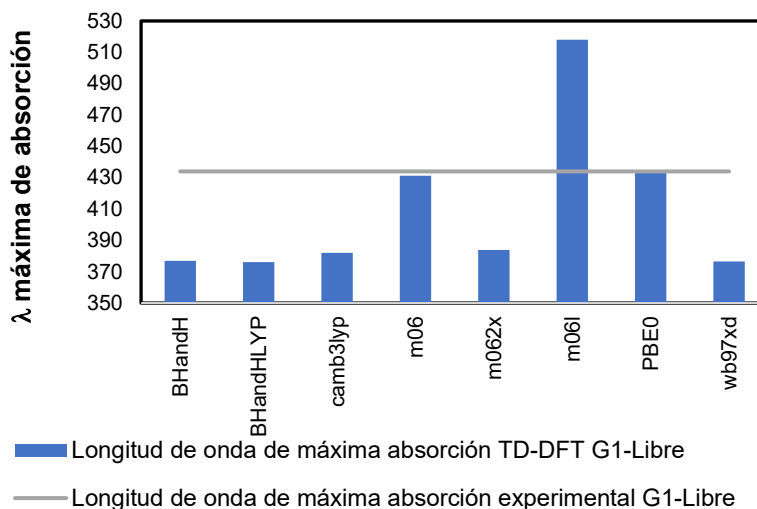


Figura 2.8: Comparación de excitaciones verticales de **G1**. La línea horizontal en gris representa el valor experimental. Las líneas verticales representan los valores obtenidos mediante los correspondientes funcionales.

De la misma manera y utilizando los mismos funcionales y conjuntos de base, se realizó la comparación de las excitaciones verticales de la especie **G1-Ba(CIO₄)₂**. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 2.3** y se representan en la **Figura 2.9**. El valor experimental de la longitud de onda máxima de absorción para la especie **G1-Ba(CIO₄)₂** es de 420 nm. El funcional M06-L fue el funcional que más se aproximó al valor experimental, con una desviación de 12 nanómetros respecto al valor experimental. El error absoluto promedio entre el valor experimental y los distintos funcionales es de 65 nm.

Tabla 2.3: Estudio comparativo de las excitaciones verticales de **G1-Ba(CIO₄)₂**.

<i>Benchmarking</i>	G1-Ba(CIO₄)₂	
Funcional	Max. ABS. (nm)	Error* (nm)
Valor Exp.	420	N/A
BHandH	335	85
BHandHLYP	335	85
camb3lyp	342	78
m06	373	47
m062x	341	79
m06l	432	12
PBE0	369	51
wb97xd	340	80
Promedio	358	65

*) Error absoluto

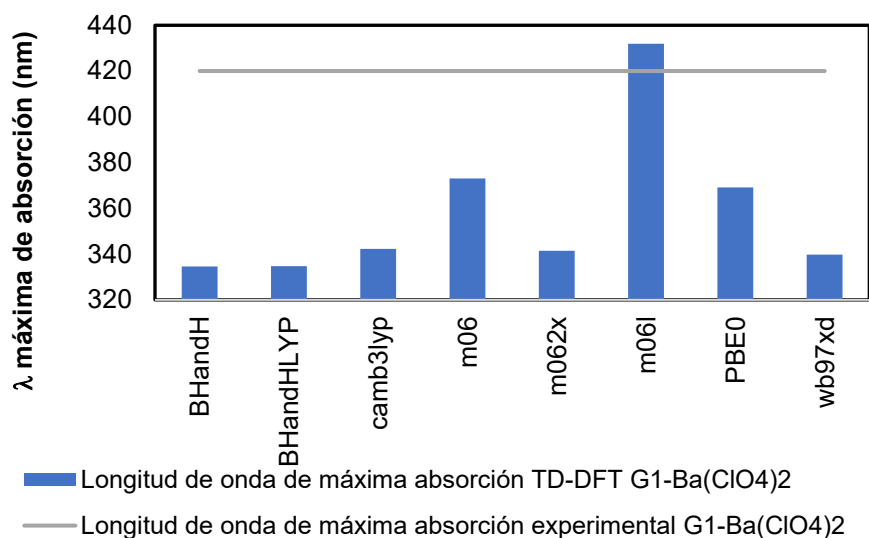


Figura 2.9: Comparación de excitaciones verticales de **G1-Ba(CIO₄)₂**. La línea horizontal gris representa el valor experimental, mientras que las líneas verticales azules corresponden a los valores obtenidos mediante el correspondiente funcional.

Posteriormente, se realizó el cálculo de los orbitales involucrados en la transición electrónica de menor energía. Dado que el funcional M06 aproximó adecuadamente los valores de longitud de onda máxima de absorción tanto para las especies libres y queladas se utilizó este funcional para el cálculo de los orbitales frontera. Se observa que, en ambos casos la transición más probable con 93% ocurre de HOMO a LUMO. En el caso de **G1-Libre**, el HOMO y el LUMO se concentran tanto en el sistema 1,4-fenileno como el

tetraciclo de **G1**, mientras que en la especie **G1-Ba(ClO₄)₂** se observa que la densidad se concentra en mayor medida en el sistema 1,4-fenileno. Por otra parte, el LUMO se concentra en mayor medida en el núcleo de **G1**. El desplazamiento hacia la azul de 14 nm a consecuencia de la coordinación con el Ba⁺², puede justificarse con la disminución de la conjugación por la pérdida de coplanaridad entre el puente conjugado 1,4 fenileno y G1 como consecuencia de la coordinación del éter corona enlazado al fenileno, con el Ba⁺² como se puede apreciar en la misma figura y que se corrobora con los cálculos (ver más adelante).

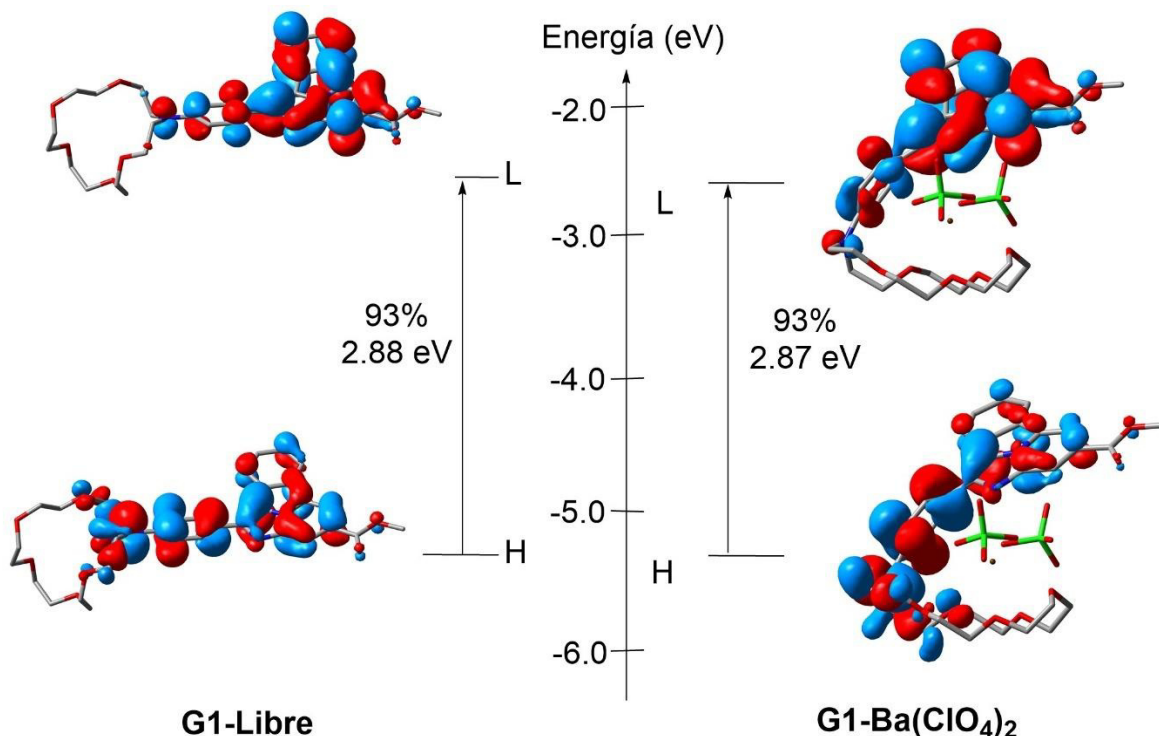


Figura 2.10: Orbitales moleculares de Kohn-Sham de las especies **G1-Libre** y **G1-Ba(ClO₄)₂**. DFT M06 /6-311++G(d,p) para **G1-Libre** y M06-L/6-311++g/DEF2TZVPP para **G1-Ba(ClO₄)₂**. H y L representan HOMO y LUMO respectivamente.

Con los valores calculados de longitud de onda máxima de absorción de las especies libres y queladas se calcularon los valores teóricos de $\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ mostrados en la **Tabla 2.4**. El valor experimental de $\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ es de -14 nm. El funcional WB97XD es el funcional con el valor más próximo ($\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ de -36.91 nm) y el funcional M06-L el menos próximo al valor experimental ($\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ de -72.12 nm). El desplazamiento calculado promedio es de $\Delta\lambda$ es de -52 ± 17 nm, lo que representa un error promedio respecto al valor experimental de $-38 \text{ nm} \pm 17$ nm. La desviación estándar pone en manifiesto la alta dispersión entre los distintos valores calculados para la longitud de onda máxima de absorción (**Tabla 2.4 y Figura 2.11**). Además, los altos errores de los valores calculados tanto de longitud de onda máxima de absorción como

de $\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ hacen que el cálculo directo carezca de importancia predictiva o explicativa, por lo que es una metodología de utilidad disminuida para el diseño de nuevas moléculas de **G1**.

Tabla 2.4: Estudio comparativo de **G1-Libre** y **G1-Ba(ClO₄)₂** ($\Delta\lambda$ -Absorción) a distintos funcionales.

Funcional	Libre	PeBA	$\Delta\lambda$	Error*
Experimental	434	420	-14	N/A
BHandH	377	335	-45	-31
BHandHLYP	376	335	-41	-27
cam-b3lyp	382	342	-40	-26
m06	431	373	-58	-44
M06-L	384	341	-42	-28
m062x	518	432	-86	-72
PBE	433	369	-64	-50
WB97XD	377	340	-37	-23
Promedio			-52	-38
Desv. Est.**				17

*)Diferencia del $\Delta\lambda$ calculado y el $\Delta\lambda$ experimental. **) Desviación estándar.

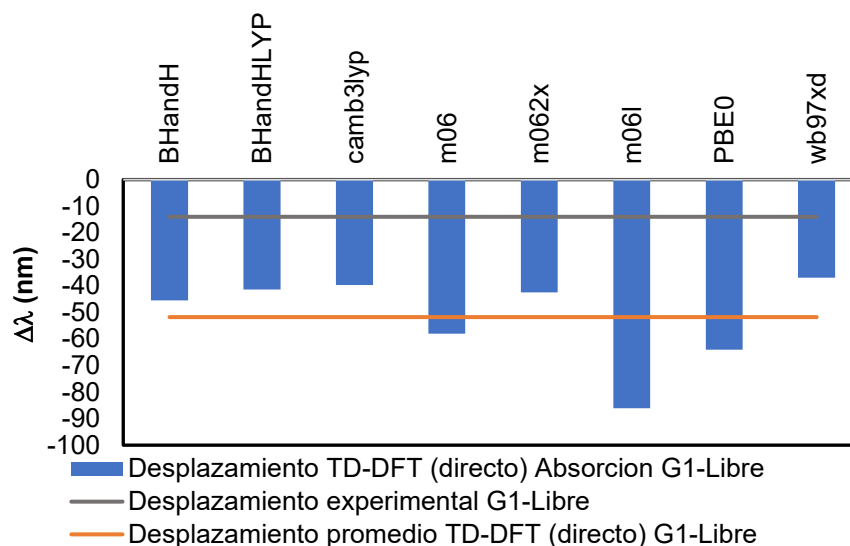
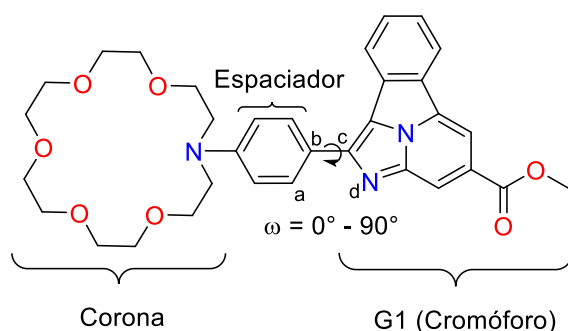


Figura 2.11: Estudio comparativo de **G1-Libre** y **G1-Ba(ClO₄)₂** ($\Delta\lambda$ -Absorción, cálculo directo) a distintos funcionales. La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental entre las especies libre y queladas. La línea horizontal naranja representa el valor $\Delta\lambda$ promedio de los distintos funcionales. Las líneas verticales azules representan el valor de $\Delta\lambda$ para cada respectivo funcional.

Como se ha mencionado anteriormente, el desplazamiento hipsocrómico del máximo de absorción de **G1** al coordinarse con el Ba²⁺ puede estar asociado con la pérdida de la coplanaridad entre **G1** y el grupo 1-4 fenileno. En efecto, el profesor Marcel Mayor y colaboradores^{63,64} encontraron una correlación lineal entre la longitud de onda máxima de absorción y el ángulo diedro entre dos sistemas aromáticos deslocalizados.

Para corroborarlo teóricamente, se llevó a cabo una exploración de la variación de la energía con respecto al ángulo diedro formado ω_{abcd} entre ambas unidades (sistema tetracíclico y grupo 1,4-fenileno), manteniendo libres el resto de los parámetros, que fueron optimizados independientemente en cada punto (*Relaxed SSCAN*). (**Figura 2.12**). Dicho estudio se realizó desde la coplanaridad hasta la ortogonalidad, tanto para la especie libre como la especie quelada. Se utilizó un Δ del ángulo diedro de 10 grados. Se observa que en la especie **G1-Libre**, el ángulo diedro de mínima energía es de 19.23 grados (valor próximo a la coplanaridad) mientras que, en **G1-Ba(ClO₄)₂** es de 50 grados, a medio camino entre la coplanaridad y la ortogonalidad (**Tabla 2.5**). Lo anterior representa una diferencia estructural entre ambas especies con una diferencia de ángulo diedro de aproximadamente 30 grados.

Tabla 2.5. Análisis tipo SCAN, superficie de energía potencial.



Ángulo diedro	G1-Libre	G1-Ba(ClO ₄) ₂
	Energías relativas (kcal/mol)	Energías relativas (kcal/mol)
0	0.3	3.2
10	0.1	2.7
20	0	2
30	0.2	0.9
40	0.8	0.1
50	1.8	0
60	3	0.5
70	4.2	1.3
80	5.2	2
90	5.6	2.1

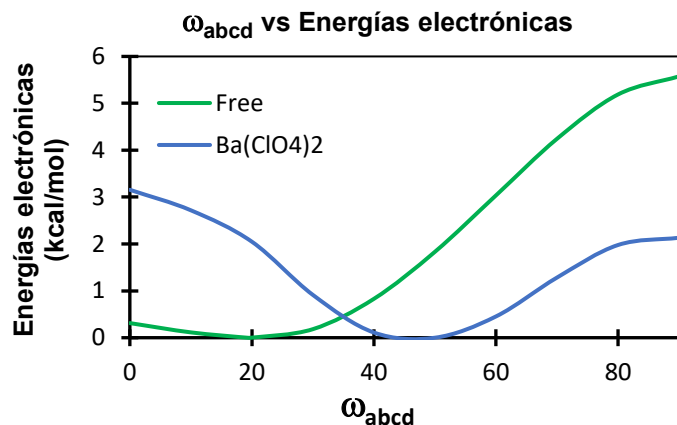


Figura 2.12: Diagrama de energías electrónicas totales de **G1-Libre** (verde) y **G1-Ba(ClO₄)₂** (azul). El SCAN estructural se realizó utilizando el funcional B3LYP GD3BJ, con un conjunto base de 6-311++G(d,p) para todos los átomos ligeros y el DEF2-TZVPP para el átomo de bario.

Posteriormente, se realizó el cálculo de la longitud de onda máxima de absorción a cada ángulo diedro restringido. Se utilizaron los funcionales BHandH, BHandHLYP, CAM-B3LYP, M06, M062X, M06-L, PBE, WB97XD. Los datos obtenidos se aproximaron a una recta, de los cuales se calcularon sus respectivas ecuaciones. Las R² para todos los funcionales es superior a 0.97, lo que representa que la aproximación lineal es adecuada para el estudio. Además, la aproximación realizada por el profesor Marcel Mayor y colaboradores corresponde también a una ecuación lineal.^{63,64} (**Figura 2.13 y Tabla 2.6**).

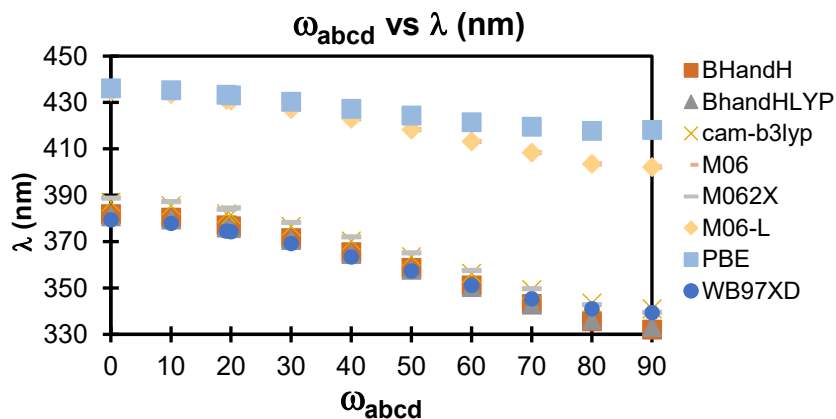


Figura 2.13: Rectas obtenidas en el análisis conformacional utilizando los respectivos funcionales. Las rectas aproximadas obtenidas corresponden a la longitud de onda máxima de absorción en función del ángulo diedro. Las pendientes de las rectas aproximadas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.6: Análisis tipo SCAN, ecuaciones de las rectas aproximadas a las curvas por mínimos cuadrados. Especie **G1-Libre**.

Funcional	Pendiente	R ²
BHandH	-0.6083	0.9814
BHandHLYP	-0.5902	0.9828
cam-b3lyp	-0.5721	0.9848
m06	-0.4047	0.9848
m062x	-0.6093	0.9816
m06-l	-0.4012	0.9848
PBE	-0.2336	0.9761
WB97XD	-0.5045	0.9861

Partiendo de la hipótesis de que el cambio del ángulo diedro es quien define el desplazamiento de las longitudes de onda de máxima absorción entre especies libre y queladas y que hay una diferencia de ángulo diedros de 30 grados, se resuelve la **Ecuación 4**:

$$\Delta\lambda_{abs} = m * (\omega_2 - \omega_1) \text{ Eq. 4.}$$

En donde **m** es la pendiente entre el ángulo diedro y la longitud de onda máxima de absorción. ω_2 es el ángulo diedro de la especie quelada (50 grados) y ω_1 es el ángulo diedro de la especie libre (19.23 grados) (**Tabla 2.7**). El valor de $\Delta\lambda_{abs}$ experimental es de -14 nm, mientras que el $\Delta\lambda_{abs}$ calculado es de -15 nm ± 4 nm, lo que representa un error promedio de 1 ± 4 nm, en contraste con el error promedio de -38 nm ± 17 nm del cálculo directo (**Figura 2.14**).

Tabla 2.7: Cálculo de $\Delta\lambda$ utilizando el análisis estructural.

Funcional	$\Delta\lambda$	Error**
BHandH	-18	4
BHandHLYP	-18	4
cam-b3lyp	-17	3
m06	-12	-2
m062x	-18	4
m06-l	-12	-2
PBE	-7	-7
WB97XD	-15	1
Promedio	-15	1
Desv. Est.*		4

*) Desviación Estándar. **) Diferencia del $\Delta\lambda$ calculado y el $\Delta\lambda$ experimental

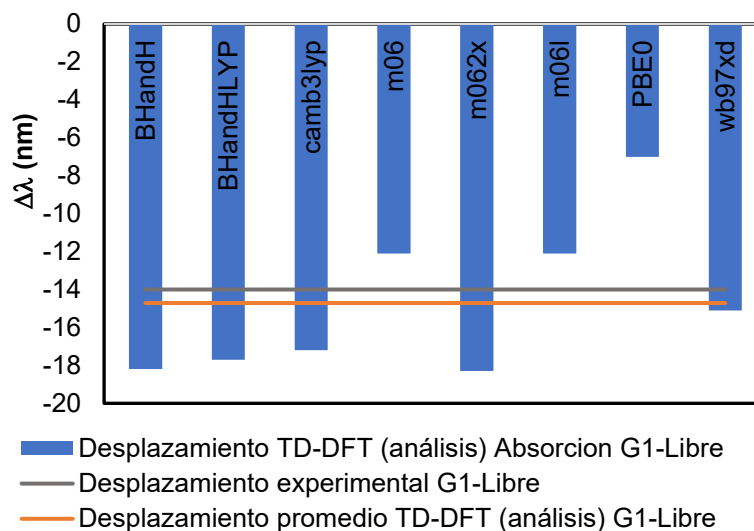


Figura 2.14: Estudio comparativo de la variación en la diferencia de la longitud de onda máxima de absorción entre las especies **G1-Libre** y **G1-Ba(ClO₄)₂** ($\Delta\lambda$ -Absorción, análisis estructural). La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental entre las especies libre y queladas. La línea horizontal naranja representa el valor $\Delta\lambda$ promedio de los distintos funcionales. Las líneas verticales azules representan el valor de $\Delta\lambda$ para cada funcional.

El análisis anterior indica que es posible calcular el desplazamiento en las longitudes de onda de máxima absorción entre las especies libres y queladas utilizando los siguientes datos:

- 1) Pendiente de la recta de regresión lineal entre el ángulo diedro de la especie **G1-Libre** y la longitud de onda máxima de absorción
- 2) Diferencia de ángulos diedros entre la especie libre y quelada.

Además, aporta evidencia de que el desplazamiento en las longitudes de onda de máxima absorción es debido al cambio estructural que sufre la molécula a consecuencia de la coordinación del Ba⁺².

Debido a que es posible calcular el desplazamiento de las longitudes de onda de máxima absorción utilizando los valores de la especie libre puede concluirse que el desplazamiento en las longitudes de onda de máxima absorción se debe a la diferencia de ángulos diedros que presenta **G1** como consecuencia de la coordinación con el bario, en lugar de las consecuencias electrónicas que el bario causa por sí mismo. Para estudiar la propuesta, se realizó un análisis de las cargas Mulliken (B3LYP / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP) a lo largo de la curva de energía potencial, desde 0 grados hasta 90 grados. Se dividió la molécula en 3 secciones de estudio: tetraciclo, 1,4-fenileno y el éter corona. Los valores se calcularon de forma relativa al ángulo diedro de 0 grados, en donde existe la máxima conjugación. Iniciando la desconexión de 0 grados hacia 90 grados, el 1,4-fenileno gana carga positiva, mientras que el tetraciclo adquiere ese mismo valor de carga negativa. El valor máximo se alcanza cuando el ángulo diedro es de 30 grados, con un intercambio de carga de 0.70 unidades atómicas. Esto indica que la densidad de carga se concentra

desde el tetraciclo hacia el 1,4-fenileno, el éter corona no gana o pierde carga eléctrica a lo largo de la superficie de energía potencial. Todo ello es lo esperado teniendo en cuenta que la resonancia entre el nitrógeno del éter corona y el 1,4-fenileno no se ve modificado (**Tabla 2.7**)

Tabla 2.7: Análisis de cargas Mulliken

Ángulo diedro	Tetraciclo Δq	1,4-fenileno Δq	Corona Δq
0	0	0	0
10	-0.11	0.13	-0.02
20	-0.48	0.52	-0.04
30	-0.7	0.71	-0.01
40	-0.71	0.68	0.03
50	-0.67	0.64	0.03
60	-0.66	0.65	0.01
70	-0.65	0.67	-0.02
80	-0.65	0.69	-0.04
90	-0.65	0.72	-0.06

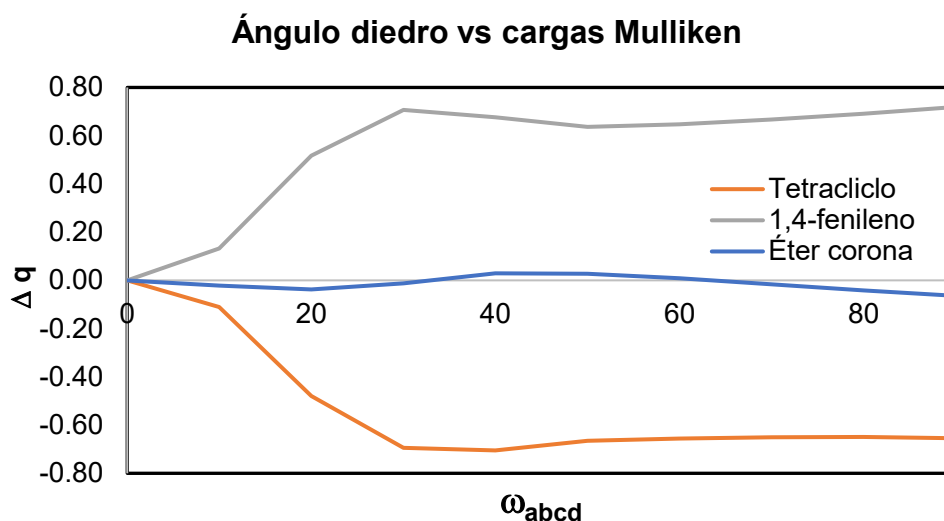


Figura 2.15: Deslocalización de carga eléctrica. **G1-Libre**. La línea naranja corresponde a los valores de deslocalización de carga del fragmento del tetraciclo. La línea gris corresponde a los valores de deslocalización de carga del fragmento del 1,4-fenileno. La línea azul corresponde a los valores de deslocalización de carga del fragmento del éter corona. Los valores fueron calculados utilizando el funcional B3LYP-GD3BJ / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP.

De igual forma, se realizó el análisis de las cargas Mulliken de la especie **G1**-quelada (**Tabla 2.9**), observándose la tendencia contraria respecto a la especie libre. En presencia de bario y comenzando desde la coplanaridad hacia la ortogonalidad, el núcleo de **G1** pierde una considerable cantidad de

densidad de carga (1.31 unidades de carga eléctrica). Por otra parte, el bario gana -1.59 unidades de carga eléctrica. El espaciador gana -0.54 unidades de carga negativa, mientras que la corona gana 0.81 unidades de carga positiva.

Tabla 2.9: Análisis tipo SCAN de las cargas Mulliken de **G1-Ba(ClO₄)₂**

Ángulo Diedro	Tetraciclo Δq	1,4-fenileno Δq	Éter corona Δq	Ba ⁺² Δq
0	0	0	0	0
10	-0.26	0.04	0.33	-0.11
20	0	-0.02	0.35	-0.33
30	0.38	-0.19	0.36	-0.55
40	0.62	-0.32	0.39	-0.7
50	0.78	-0.41	0.46	-0.83
60	0.93	-0.48	0.52	-0.97
70	1.11	-0.5	0.63	-1.24
80	1.25	-0.49	0.77	-1.53
90	1.31	-0.54	0.81	-1.59

Ángulo diedro vs cargas Mulliken

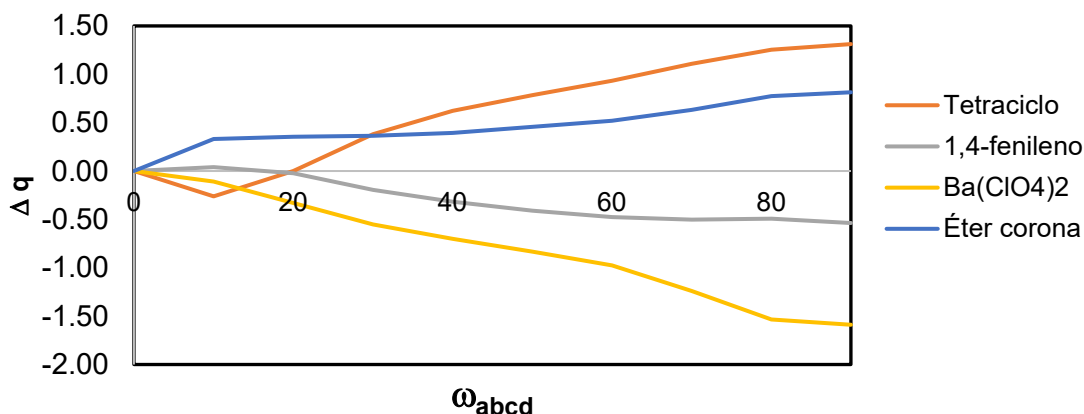


Figura 2.16: Deslocalización de carga eléctrica. **G1-Ba(ClO₄)₂**. La línea gris corresponde a los valores de deslocalización de carga del fragmento del 1,4-fenileno. La línea azul corresponde a los valores de deslocalización de carga del fragmento del éter corona. La línea amarilla corresponde a los valores del Ba(ClO₄)₂. La línea naranja corresponde a los valores de deslocalización de carga del fragmento tetracíclico. Los valores fueron calculados utilizando el funcional B3LYP-GD3BJ / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP.

Analizando la **Figura 2.16** se observa que de 20 grados a 50 grados (mínimo de la especie libre y mínimo de la especie quelada, respectivamente):

- El tetraciclo de **G1** pierde una densidad de carga de 0.78 unidades.
- El fragmento de éter corona pierde 0.11 unidades de carga negativa.

- El Ba²⁺ gana 0.5 unidades de carga negativa.
- El grupo 1,4-fenileno gana 0.39 unidades de carga negativa.

Lo anterior representa una tendencia contraria a **G1-Libre**, en donde **G1** gana densidad de carga negativa mientras que el espaciador la pierde.

Dado que los efectos electrónicos son opuestos en presencia y en ausencia del bario, se realizó un análisis de las longitudes de onda de máxima absorción con respecto al ángulo diedro de la especie **G1-Ba(ClO₄)₂**. Además, y para reforzar la hipótesis de que los efectos electrónicos debidos a la presencia del bario no tienen un efecto importante en el desplazamiento de longitudes de onda, se realizó el cálculo del desplazamiento utilizando los valores de la especie quelada. Se utilizaron los funcionales BHandH, BHandHLYP, CAM-B3LYP, M06, M062X, PBE, WB97XD y se obtuvieron las respectivas ecuaciones y las pendientes de las rectas (**Tabla 2.9** y **Figura 2.17**).

Tabla 2.9: Análisis tipo SCAN, ecuaciones de las rectas aproximadas a las curvas por mínimos cuadrados. Especie **G1-Ba(ClO₄)₂**.

Funcional	Pendiente	R ²
BHandH	-0.4321	0.9571
BHandHLYP	-0.431	0.9281
cam-b3lyp	-0.4149	0.9641
m06	-0.4999	0.5312
m062x	-0.4275	0.9640
PBE	-0.5201	0.7005
WB97XD	-0.3925	0.9657

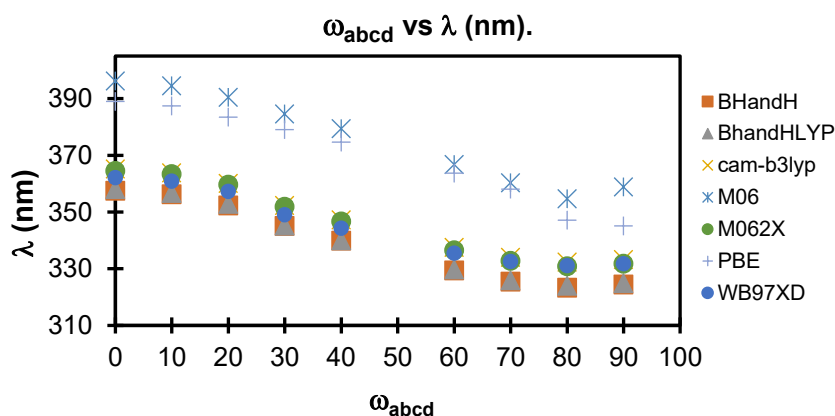


Figura 2.17: Curvas obtenidas en el análisis tipo SCAN. **G1-Ba(ClO₄)₂**. Estas curvas fueron aproximadas a rectas, cuya pendiente se muestra en la **Tabla 2.9**. Los funcionales M06 y PBE fueron descartados por la poca correlación entre el ángulo diedro y la longitud de onda máxima de emisión, con R² de 0.5312 y 0.7005 respectivamente. El Funcional M06-L no se pudo determinar por error en la convergencia de las ecuaciones autoconscientes.

Considerando que es el cambio en el ángulo diedro lo que define el desplazamiento de la longitud de onda máxima de absorción de las especies libres y queladas, se resuelve la **Ecuación 3**:

$$\Delta\lambda_{\text{abs}} = m * (\omega_1 - \omega_2) \text{ Eq. 3.}$$

En donde m es la pendiente entre el ángulo diedro y la longitud de onda máxima de absorción, ω_2 es el ángulo diedro de la especie quelada (50 grados) y ω_1 es el ángulo diedro de la especie libre (19.23 grados). El valor experimental corresponde a 14 nm. Los valores calculados de desplazamientos son cercanos al valor experimental. El promedio del desplazamiento TD-DFT es de 13 nm, con un error promedio de 1 nm. (Tabla 2.10 y Figura 2.18)

Tabla 2.10: Determinación de $\Delta\lambda$ con los valores de **G1-Ba(ClO₄)₂**.

	Pendiente	$\Delta\lambda$	Error
BHandH	-0.4321	13	1
BHandHLYP	-0.431	13	1
cam-b3lyp	-0.4149	12	2
m06	-0.4999	15	-1
m062x	-0.4275	13	1
PBE	-0.5201	16	-2
WB97XD	-0.3925	12	2
Promedio		13	1

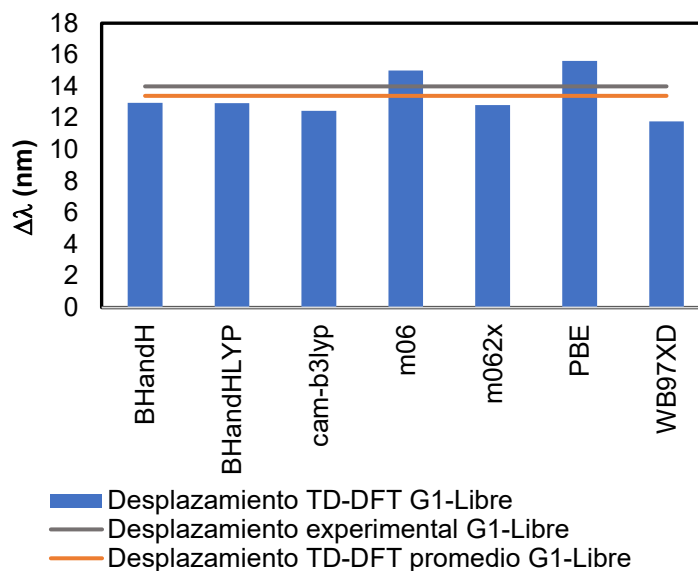


Figura 2.18: Cálculo de $\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ utilizando los valores de **G1-Ba(ClO₄)₂**. La línea horizontal naranja representa el valor promedio de $\Delta\lambda$ obtenido entre los distintos funcionales. La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental. Las líneas verticales azules representan los valores de $\Delta\lambda$ obtenidos mediante cada respectivo funcional.

En resumen, el hecho de que los desplazamientos puedan ser calculados utilizando tanto los valores de la especie libre como de la especie quelada, muestra que para **G1** y para sus excitaciones verticales las consideraciones estructurales (el cambio estructural a causa de la coordinación con Ba²⁺) son las de mayor impacto en el desplazamiento de las longitudes de onda de máxima absorción.

Para la determinación de las longitudes de onda de máxima emisión se realizó la relajación de las geometrías en los estados excitados (**Figura 2.19**). Tomando como ejemplo el funcional CAM-B3LYP y en el caso de **G1-libre**, el ángulo diedro cambió de 19.22 grados en el estado fundamental a 5.89 grados en el estado excitado. Asimismo, en **G1-Ba(ClO₄)₂**, el ángulo diedro cambió de 50 grados en el estado fundamental a 27.74 grados en el estado excitado.

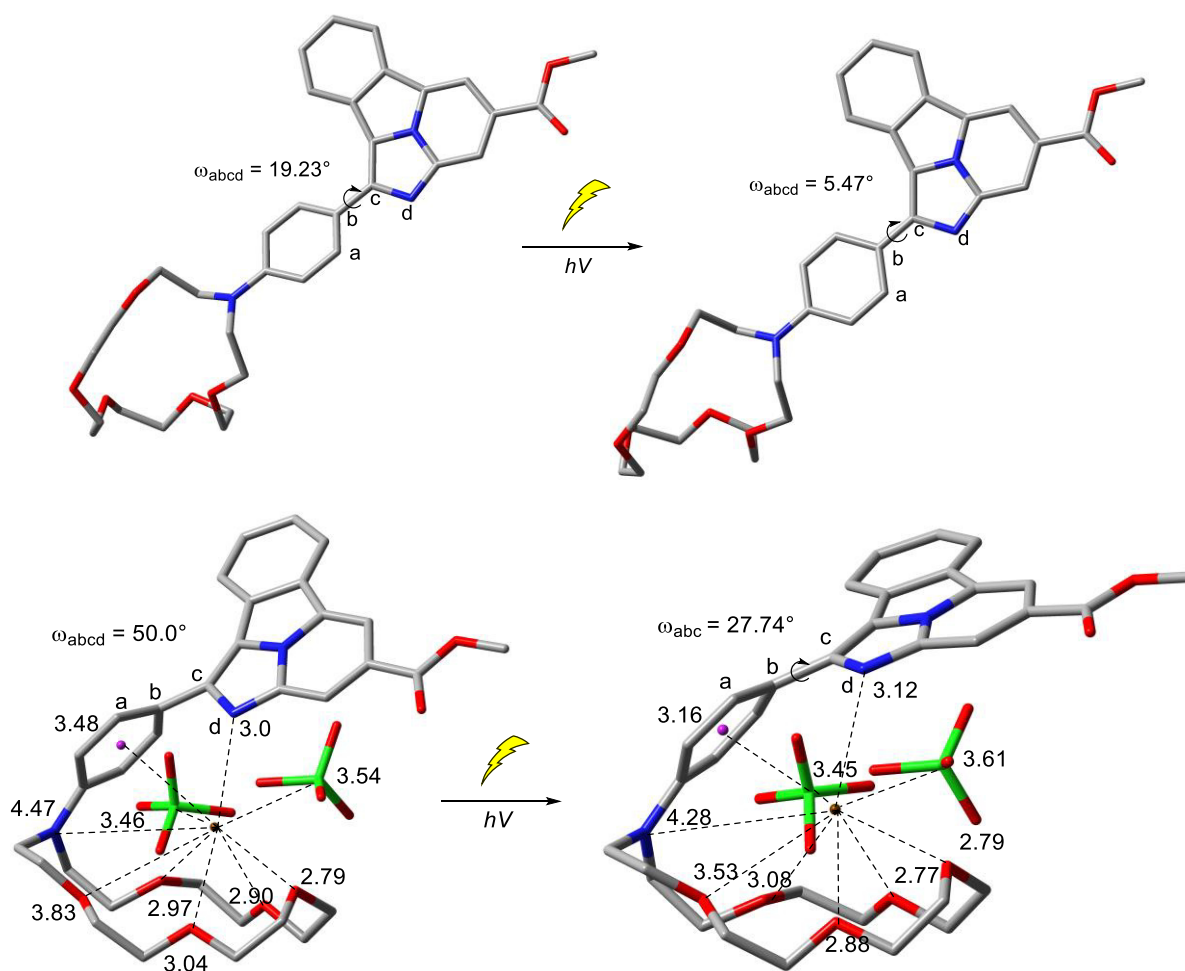


Figura 2.19: Relajación estructural de los estados excitados. CAM-B3LYP 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP. Las estructuras de la izquierda representan las geometrías de mínima energía del estado fundamental, mientras que las estructuras de la derecha representan las geometrías de mínima energía del primer estado excitado.

Se realizó un estudio comparativo de la relajación de los estados excitados (emisión) para la especie **G1-Libre** utilizando los mismos funcionales que en las excitaciones verticales (**Tabla 2.12 y Figura 2.20**). Los valores calculados tienen errores altos respecto a los valores experimentales. Los funcionales M06 y PBE se aproximaron más al valor experimental con un error de -30 y -35 nm respectivamente mientras que, el funcional M06-L dio el error más alto, con un error de 113 nm.

Tabla 2.12: Comparación de los valores de emisión **G1-Libre** utilizando los distintos funcionales.

G1-Libre Máxima emisión		
Benchmark	Max EMS (nm)	Error (nm)
Valor Experimental.	508	N/A
BHandH	425	-83
BHandHLYP	427	-81
camb3lyp	435	-73
m06	478	-30
m062x	445	-63
m06l	621	113
PBE0	473	-35
wb97xd	434	-74
Promedio (absoluto)	467	69

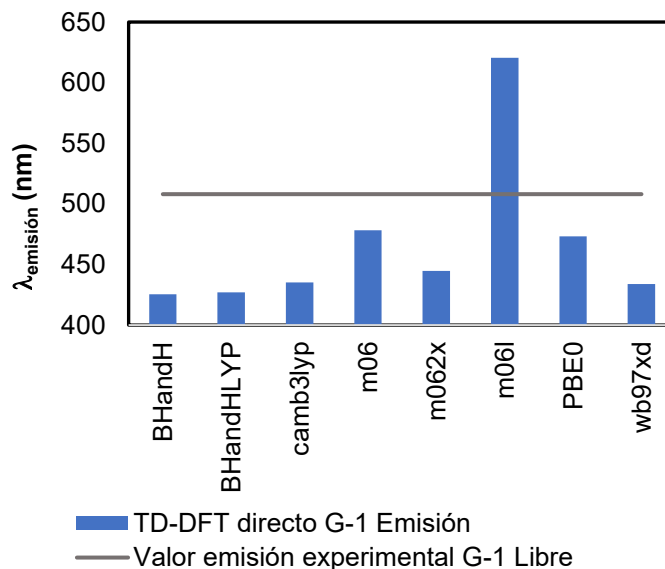


Figura 2.20: Comparación de longitudes de onda de máxima emisión. **G1-Libre**. La línea horizontal gris representa el valor de longitud de onda máxima de emisión experimental mientras que las líneas verticales azules representan los valores obtenidos de longitudes de onda de máxima emisión al correspondiente nivel de teoría.

De la misma manera, se realizó el estudio comparativo de las longitudes de onda de máxima emisión para la especie **G1-Ba(ClO₄)₂**. El error promedio es elevado, con una desviación promedio de 104 nm. El funcional PBE0 dio la menor desviación con un error de -29 nm, mientras que el funcional M06-L dio el error más grande con una desviación de 159 nm (**Tabla 2.11 y Figura 2.21**).

Tabla 2.11: Estudio comparativo de las longitudes de onda de máxima emisión del sistema **G1-Ba(ClO₄)₂** utilizando distintos funcionales.

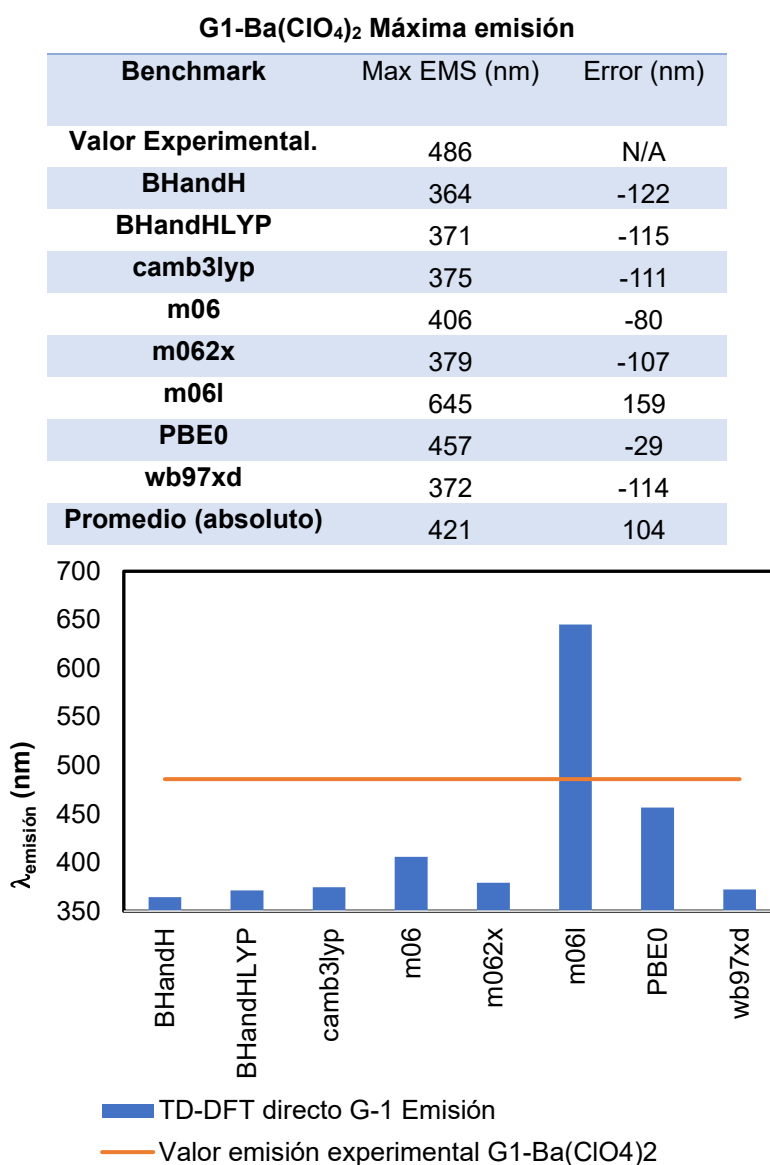


Figura 2.21: Comparación de longitudes de onda de máxima emisión utilizando distintos funcionales. **G1-Libre**. La línea horizontal naranja representa el valor de longitud de onda máxima de emisión experimental mientras que las líneas verticales azules representan los valores obtenidos de longitudes de onda de máxima emisión al correspondiente nivel de teoría.

Con los valores de máxima emisión de las especies libre y queladas se determinó el $\Delta\lambda_{\text{emisión}}$ teórico (**Tabla 2.13 y Figura 2.22**). Realizando el cálculo de forma directa, en promedio, el $\Delta\lambda_{\text{emisión}}$ de todos los funcionales es de $46 \text{ nm} \pm 33 \text{ nm}$. Asimismo, el $\Delta\lambda_{\text{emisión}}$ experimental es de -50 nm . A pesar de que el valor promedio de $\Delta\lambda_{\text{emisión}}$ calculada (-46 nm) da una adecuada aproximación al valor experimental (-50 nm), la dispersión de los valores es muy alta ($\pm 33 \text{ nm}$). La desviación estándar del desplazamiento es de 33 nm . El funcional PBE0 fue el que mostró el error más bajo con un valor de -6 nm , mientras que el funcional M06 dio el error más alto con un valor de 74 nm .

Tabla 2.13. Determinación del desplazamiento de longitud de onda máxima de emisión realizando el cálculo directo.

Funcional	Libre	PeBA	$\Delta\lambda$	Error
Experimental	508	458	-50	N/A
BHandH	425	364	-61	-11
BHandHLYP	427	371	-56	-6
cam-b3lyp	435	375	-60	-10
m06	478	406	-72	-22
m062x	445	379	-66	-16
m06-l	621	645	+24	+74
PBE	473	457	-16	+34
WB97XD	434	372	-62	-12
		Promedio	-46	4
		Desv. Est.*		33

*) Desviación estándar.

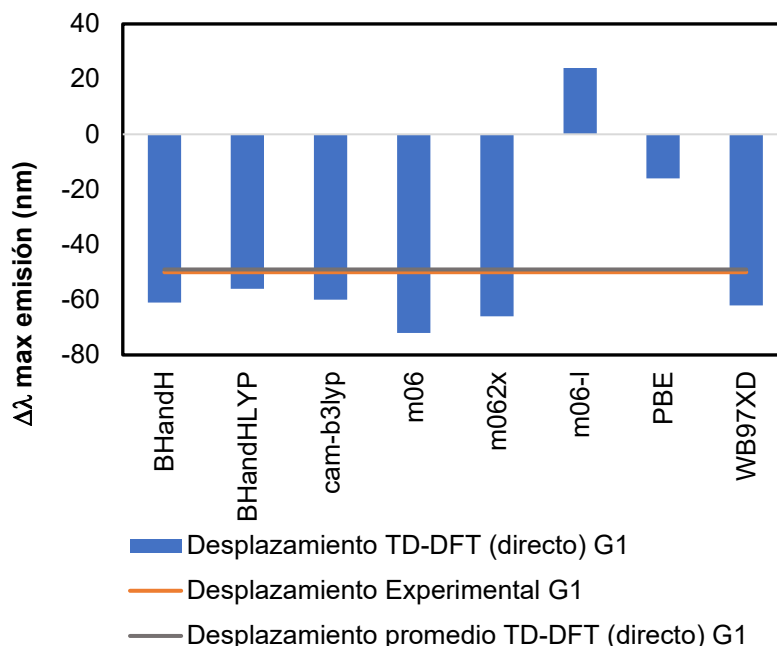


Figura 2.22: Comparación de longitudes de onda de máxima emisión. **G1-Ba(ClO₄)₂**. La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ de máxima emisión experimental. La línea horizontal naranja representa el valor promedio de $\Delta\lambda$ entre los distintos funcionales. Las líneas verticales azules representan los valores obtenidos de $\Delta\lambda$ de máxima emisión al correspondiente nivel de teoría.

Para minimizar el alto valor de desviación estándar, se realizó un análisis estructural similar al realizado en las excitaciones verticales (análisis estructural). Para ello y como primer paso, se llevó a cabo la relajación del estado excitado de las especies **G1-Ba(ClO₄)₂**. Se observó una dispersión muy alta entre los valores de ángulo diedro formado entre el 1,4-fenileno y el éter corona. Los valores se muestran en la **Tabla 2.14**. A consecuencia de lo anterior, para el análisis estructural se consideró que el ángulo diedro de la especie quelada no cambia significativamente a raíz de la relajación, bajo la consideración que la coordinación al bario ejerce la suficiente fuerza para mantener rígido el ángulo. La alta dispersión de los valores indica que los funcionales utilizados en TD-DFT tienen dificultad para asignar una estructura de mínima energía adecuada.

Tabla 2.14. Valores de ángulos diedros entre el espaciador y el cromóforo de las especies **G1-Ba(ClO₄)₂** relajadas en el estado excitado.

Funcional	Ángulo Diedro
BHandHLYP	2
BHandH	27
CAM-B3LYP	34
M06L	90
M062x	28
WB97XD	33
pbe1	39
m06	90

Empleando los mismos fundamentos que en el cálculo de $\Delta\lambda$ de longitudes de máxima absorción, se realizó el cálculo de $\Delta\lambda$ de longitudes de onda de máxima emisión. Se realizó el cálculo de la longitud de onda máxima de emisión de las estructuras de mínima energía para cada uno de los ángulos diedros restringidos (0-90° con Δ de 10°) de la especie **G1-Libre**. Se utilizaron los funcionales BHandH, BHandHLYP, CAM-B3LYP, M06, M062X, M06-L, PBE, WB97XD. Se determinaron las ecuaciones de las rectas aproximadas a las curvas obtenidas, obteniendo la pendiente de la misma. Considerando que es el cambio del ángulo diedro lo que define el desplazamiento de la longitud de onda máxima de emisión de las especies libres y queladas, se resolvió la **Ecuación 4**:

$$\Delta\lambda_{ems} = m_{ems} * (\omega_2 - \omega_1) \text{ Eq 4.}$$

Donde **m** es la pendiente entre el ángulo diedro y la longitud de onda máxima de emisión, ω_2 es el ángulo diedro de la especie quelada (50 grados) y ω_1 es el ángulo diedro de la especie libre (5.89 grados). Utilizando esta metodología, el $\Delta\lambda$ promedio es -37 nm \pm 2 nm (**Tabla 2.15 y Figura 2.23**). Lo anterior representa un error de -13 nm \pm 2 nm respecto al valor experimental (El valor experimental corresponde a -50 nm). La desviación estándar de los valores disminuye de ± 33 nm utilizando el cálculo directo a ± 2 nm utilizando el análisis estructural. La disminución de esta dispersión en los valores da más certeza para realizar el cálculo de forma predictiva.

Tabla 2.15. Determinación del $\Delta\lambda$ de máxima emisión mediante análisis estructural.

	Pendiente	Delta	Error
BHandH	-0.7848	-36	-14
BHandHLYP	-0.8295	-38	-12
cam-b3lyp	-0.8467	-39	-11
m06	-0.7415	-34	-16
m062x	-0.8204	-38	-12
WB97XD	-0.7649	-35	-15
Promedio		-37	-13
Desv. Est.		2	

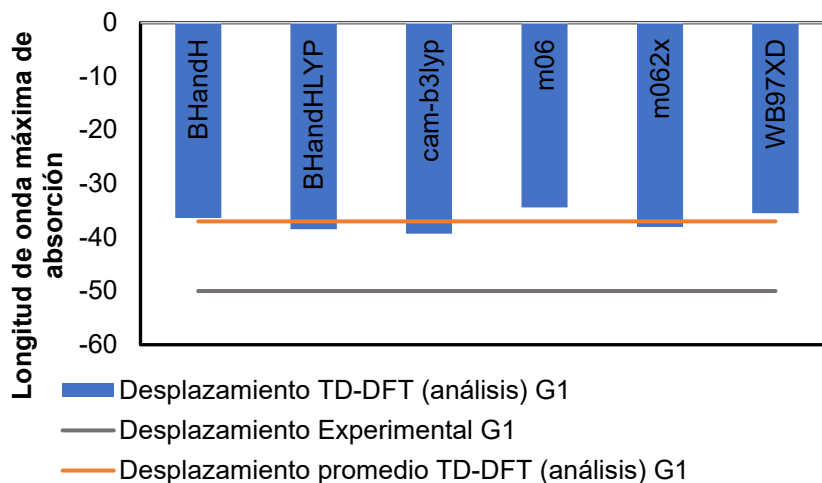


Figura 2.23: Cálculo de $\Delta\lambda$ de emisión de **G1** empleando el análisis estructural. La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental. La línea horizontal naranja representa el valor de $\Delta\lambda$ promedio obtenido entre los distintos funcionales. Las líneas verticales azules representan los valores de $\Delta\lambda$ obtenidos a cada respectivo funcional.

En resumen, para **G1** el $\Delta\lambda$ de las longitudes de onda de máxima absorción experimental es de -14 nm. El valor de $\Delta\lambda_{\text{abs}}$ calculado de forma directa es de -52 nm \pm 17 nm, mientras que, el $\Delta\lambda_{\text{abs}}$ calculado por análisis estructural es -15 \pm 4. Para emisión, el $\Delta\lambda_{\text{emisión}}$ experimental es de -50 nm, de forma directa, el $\Delta\lambda_{\text{emisión}}$ es de -46 nm \pm 33 nm, mientras que realizando el cálculo estructural, el $\Delta\lambda_{\text{emisión}}$ es de -37 nm \pm 2 nm.

En conclusión, el análisis estructural permite la predicción en los desplazamientos de longitudes de onda de máxima absorción y de máxima emisión de los sistemas fluorescentes bicolor **G1** a consecuencia de la coordinación con el perclorato de bario. Este fenómeno es debido al cambio de ángulo diedro entre el espaciador y el fluoróforo.

Por otra parte, la tendencia general de los sistemas fluorescentes, al ser coordinados por algún metal, es el aumento en la intensidad de fluorescencia. Esto es debido al aumento en la rigidez del sistema lo que

evita que los estados excitados se relajen por vías no radiativas aumentando, por consecuencia, la energía dispersada en forma de fotones.^{65,66} Sin embargo, en el caso de **G1**, la presencia del Bario causa un decrecimiento en la intensidad de la emisión, reflejado en una disminución en el área bajo la curva de la intensidad a la misma longitud de onda de la especie quelada respecto a la especie libre (**Figura 2.26-Izquierda**).

Lo anterior puede explicarse analizando la curva de energía potencial (**Figura 2.26-derecha**). Al comparar las energías electrónicas totales respecto a los ángulos diedros se observa que el perclorato de bario causa que el sistema sea menos rígido que la especie libre. En el caso de la especie quelada, se observa que únicamente hay una diferencia de 1 kcal/mol entre el ángulo diedro de 0 grados y de 90 grados, mientras que en la especie libre hay una diferencia de aproximadamente 6 kcal/mol, siendo entonces que, el sistema **G1-Libre** es más rígido que su análogo quelado, por lo tanto, tiene menor probabilidad de dispersiones no radiativas. La consecuencia de lo anterior es la mayor intensidad de fluorescencia.

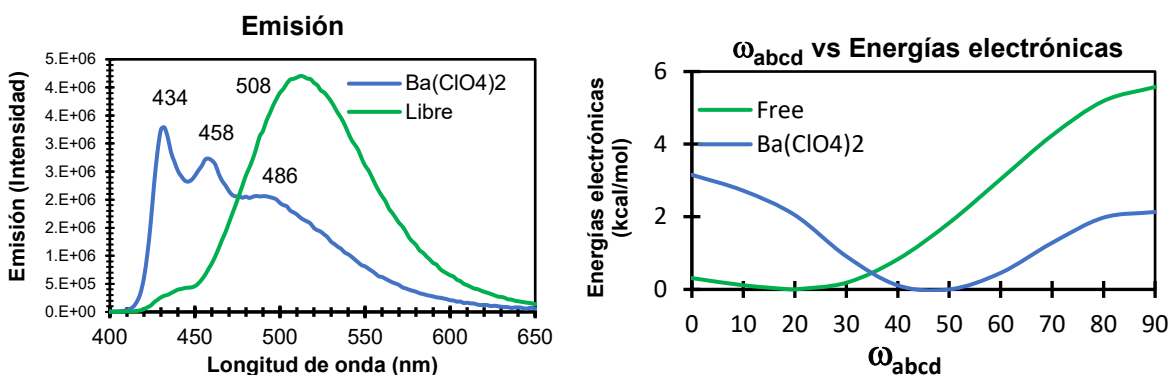
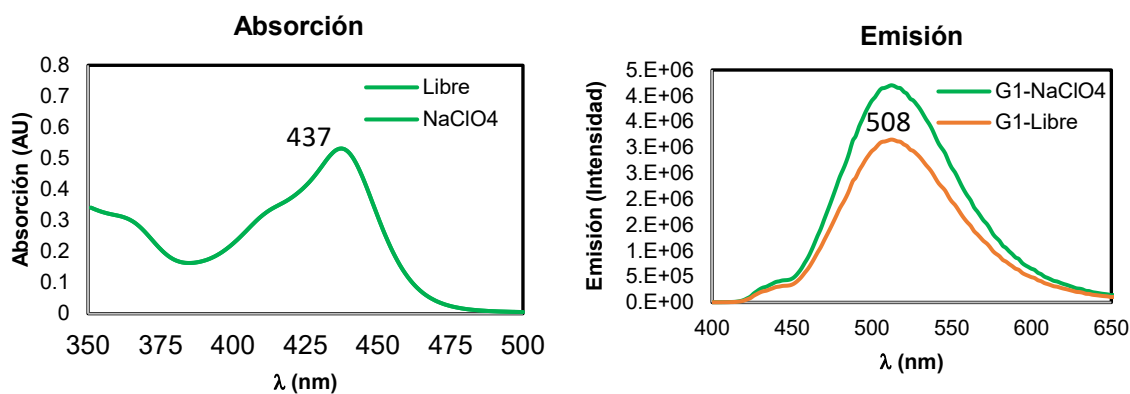


Figura 2.24: Comparación de las superficies de energía potencial, libre y quelado y las intensidades de emisión de las especies **G1** libre y quelada. Los valores de energía electrónica están calculados con el nivel de teoría B3LYP D3BJ / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP / PCM = MeCN.

Por otra parte, cuando se menciona la selectividad del bario frente al sodio, se hace referencia a que de forma experimental no ocurre un desplazamiento en las longitudes de onda de máxima absorción y de máxima emisión a consecuencia de la quelación del sistema **G1** con el ion metálico. Asimismo, la intensidad de emisión en la especie **G1**-quelada es mayor que en la especie **G1**-libre (**Figura 2.25**). Esto puede explicarse realizando la exploración de la superficie de energía potencial (**Figura 2.27**). Analizando las energías electrónicas totales respecto al ángulo diedro, se observa que el ángulo diedro de mínima energía del sistema **G1-NaClO₄** corresponde a -23 grados (**Figura 2.26**). El ángulo diedro de mínima energía de la especie libre corresponde a 19 grados, por lo que, virtualmente, no hay diferencia de ángulos diedros entre la especie libre y la especie quelada, por tanto, no hay desplazamiento en la longitud de onda máxima de absorción y emisión. Por otra parte, en la especie **G1-Libre** el sistema requiere 6 kcal/mol para dar un giro desde 0 a 90 grados (**Figura 2.24, derecha**) mientras que el sistema **G1-NaClO₄** requiere casi 11 kcal/mol (**Figura 2.27**). Lo anterior se traduce en una mayor rigidez del sistema a causa del perclorato

de sodio, explicando el aumento en la intensidad de emisión del sistema **G1** como consecuencia de la quelación.



Esquema 2.25: Espectro de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de **G1-Libre** y **G1-NaClO₄**.

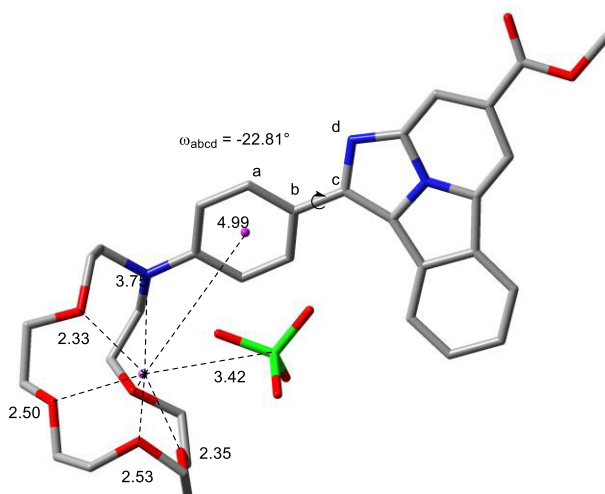


Figura 2.26: Estructura de mínima energía de **G1-NaClO₄**. Las distancias mostradas se miden en Å.

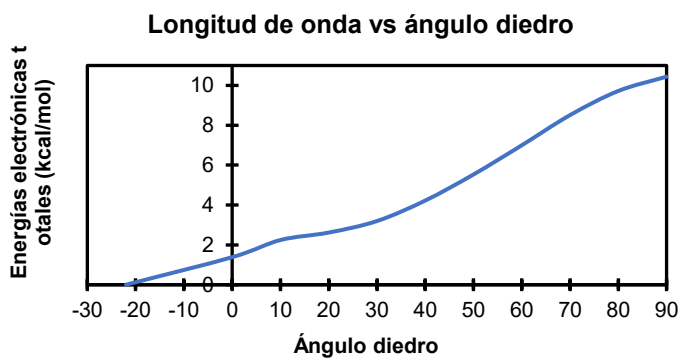


Figura 2.27: Exploración de la superficie de energía potencial de **G1-NaClO₄**. B3LYP-D3BJ / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP.

Estudio teórico-computacional de indicadores fluorescentes monocolor de Ba²⁺.

En contraparte a los sistemas **G1** los Indicadores Fluorescentes Monocolor (**Figura 2.28**) se caracterizan por no presentar un desplazamiento en las longitudes de máxima absorción o de máxima emisión en presencia de un ion metálico. Sin embargo, lo que confiere su capacidad de ser indicadores es el sistema “apagado-encendido”. En el caso de **G0** como indicador de Ba²⁺, en ausencia de perclorato de bario, el sistema emite muy poca fluorescencia mientras que, en presencia del metal la fluorescencia es mucho más intensa. (**Figura 2.29**). La longitud de onda máxima de absorción para ambas especies, **G0-Libre** y **G0-Ba(ClO₄)₂**, corresponde de 439. El valor de longitud de onda máxima de emisión para ambas especies es de 480 nm. Estas bandas se deben a las transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ del fluoróforo naftilimida **G0**, en acuerdo con lo reportado para estructuras similares y a los cálculos teóricos (ver más adelante).⁶⁷

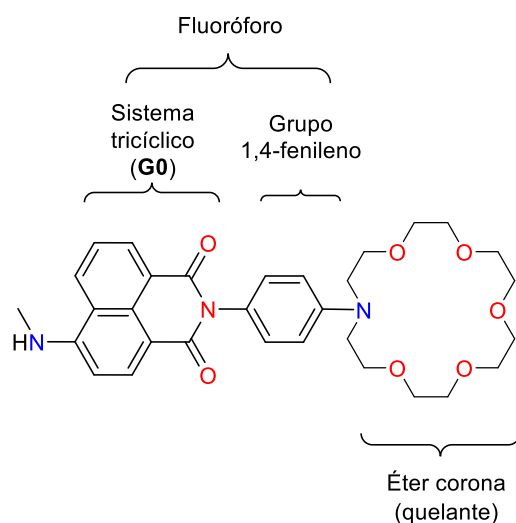


Figura 2.28: Sistema Fluorescente Monocolor **G0**, se muestran los dos componentes principales, correspondientes al fluoróforo, compuesto por el sistema tricíclico y el grupo 1,4-fenileno y el grupo quelante correspondiente al éter corona de 6 unidades.

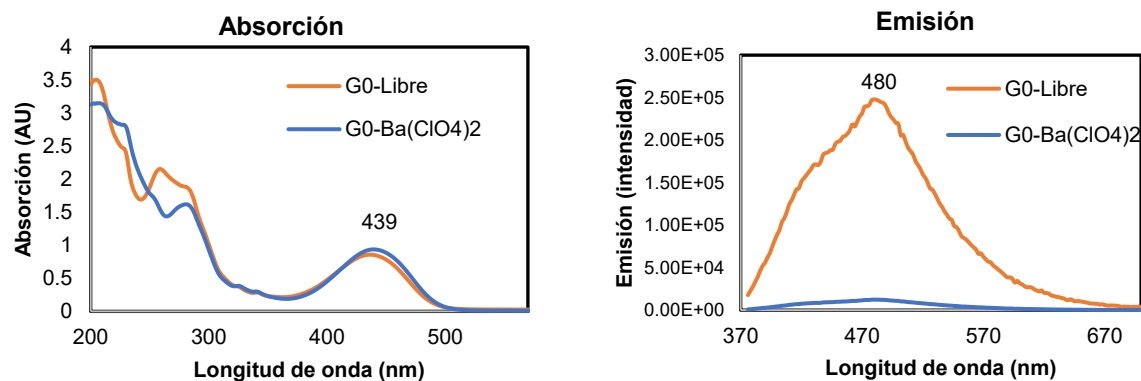


Figura 2.29: Espectros de absorción y emisión de **G0-Libre** y **G0-Ba(ClO₄)₂**. En el caso de la absorción, tanto la intensidad como la longitud de onda máxima de absorción no varía, por otra parte, en el caso de la emisión ocurre un aumento en la intensidad de emisión a consecuencia de la quelación con perclorato de bario, manteniendo la misma longitud de onda máxima de emisión que su contraparte libre.

Se realizó una optimización de estructuras de **G0-Libre** y **G0-Ba(ClO₄)₂**. A diferencia de los sistemas **G1** no hay diferencia significativa en los ángulos diedros triciclo-1,4-fenileno entre las especies **G0-Libre** y **G0-Ba(ClO₄)₂**. Los valores de ángulo diedro son 89 grados para **G0-libre** y 85 grados para **G0-Ba(ClO₄)₂** (**Figura 2.30**). Lo anterior es debido al impedimento estérico que ejerce el grupo carbonilo sobre el 1,4-fenileno, evitando la coplanaridad y favoreciendo la ortogonalidad. En la sección de estudio de **G1** se llegó a la conclusión que es la diferencia de ángulos diedros entre las especies libres y queladas la principal responsable del desplazamiento en las longitudes de onda de máxima absorción y de máxima emisión. En el caso de **G0**, la ausencia de cambio de ángulos diedros entre el fluoróforo y el espaciador explicaría la ausencia del desplazamiento en las longitudes de onda de máxima absorción y emisión.

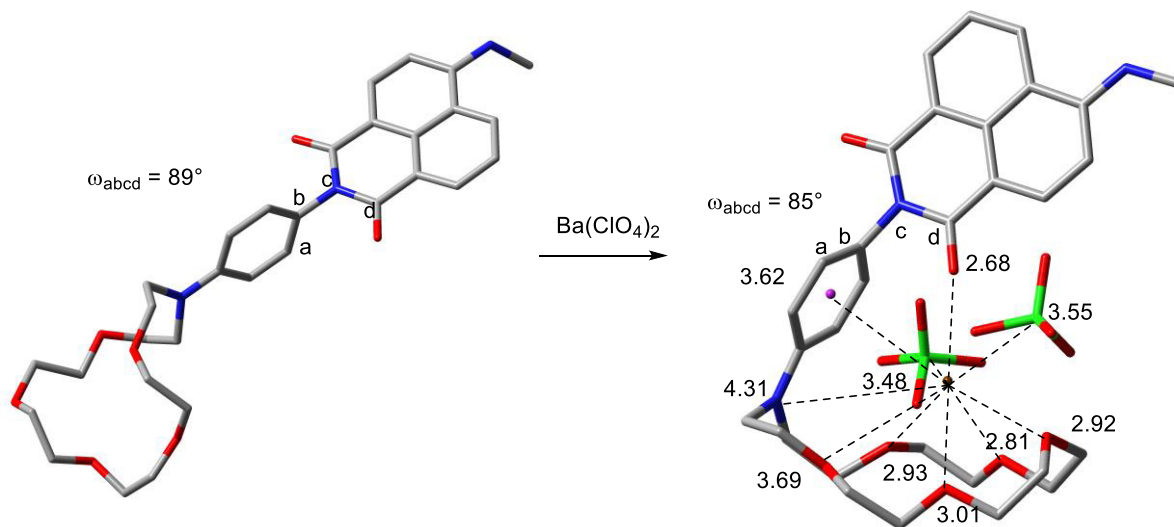


Figura 2.30: Estructuras optimizadas de **G0-Libre** y **G0-Ba(ClO₄)₂**. La optimización se realizó utilizando el nivel de teoría B3LYP-D3BJ / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP. Se observa que el ángulo diedro ω_{abcd} conformado entre el espaciador el fluoróforo de la especie libre (89°) es virtualmente la misma que su contraparte quelada (85°). Las distancias mostradas están indicadas en Å.

El análisis de la curva de energía potencial del ángulo diedro de ambas especies (libre y quelado), tienen perfiles energéticos similares (**Figura 2.31**). Lo anterior muestra que no hay un efecto de rigidez o relajación del sistema a consecuencia de la quelación con el perclorato de bario. Por lo tanto y bajo este análisis, no se lograría explicar el aumento de la fluorescencia resultado de la quelación.

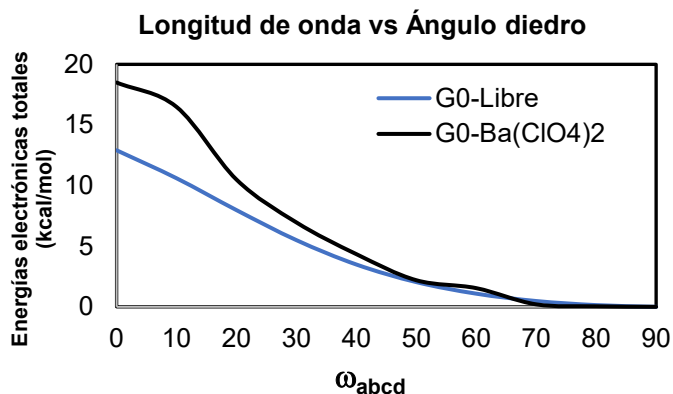


Figura 2.31. Diagrama de energías electrónicas totales, análisis tipo SCAN de **G0-Libre** y **G0-Ba(ClO₄)₂**. Los valores de energías electrónicas totales se determinaron utilizando el nivel de teoría B3LYP-D3BJ / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP.

Como siguiente paso, se realizó un estudio comparativo de las especies libres y queladas utilizando los funcionales BHandH, BHandHLYP, CAM-B3LYP, M06, M06-2X, M06-L, PBE0, WB97XD. El funcional que logró reproducir los valores experimentales corresponde al funcional M06-L, con un error de solo -2.63 nm para la especie libre y 9.36 nm para la especie quelada. (**Tabla 2.14**)

Tabla 2.14: Estudio comparativo de las excitaciones verticales de las especies **G0-Libre** y **G0-Ba(ClO₄)₂**.

Funcional	G0-Libre		G0-Ba(ClO ₄) ₂	
	Val. Exp.	Error	Val. Exp.	Error
Val Exp	440	N/A	436	N/A
BHandH	355	-85	354	-82
BHandHLYP	353	-87	351	-85
CAM-B3LYP	365	-75	363	-73
M06	401	-39	395	-41
M06-2X	364	-76	363	-73
M06-L	437	-3	427	-9
PBE0	399	-41	394	-42
WB97XD	363	-77	360	-76

Uno de los fenómenos fotofísicos por los que un indicador fluorescente presenta las características de “prendido-apagado” es mediante una transferencia electrónica fotoinducida (PET de sus siglas en inglés, **Figura 2.32**). Este es un proceso que consta de 2 etapas: un sistema realiza la promoción de uno de sus electrones a un orbital de más alta energía a consecuencia de la interacción con un fotón (**A**). Posteriormente, un orbital donador realiza la donación de un electrón al orbital que ha quedado semivacío (**B**), evitando que ocurra la relajación del electrón excitado a su orbital de partida (**C**). La consecuencia directa de este proceso es la inhibición de la fluorescencia.

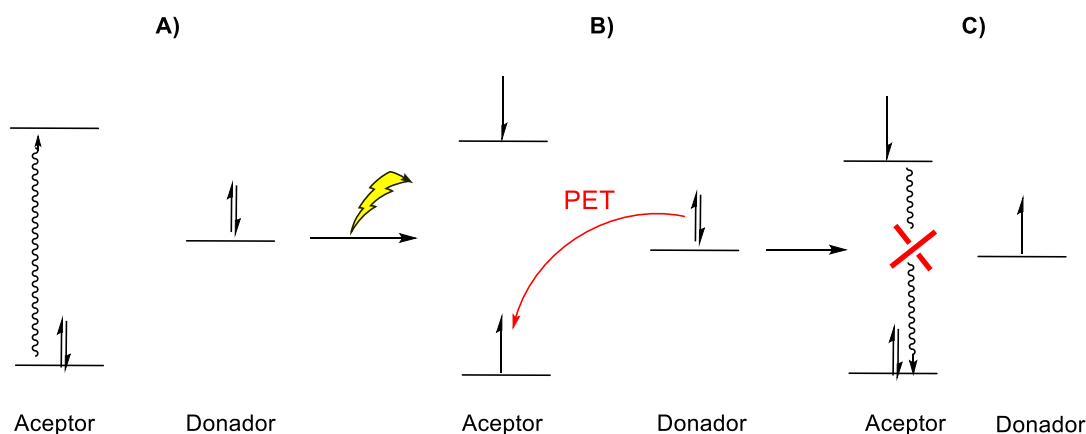


Figura 2.32. Representación esquemática de la transferencia electrónica fotoinducida (PET).

Utilizando el funcional M06-L se realizó el cálculo de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas que se ven reflejados en los espectros de absorción UV-Vis (**Figura 2.33**). En ambos casos, la transición más probable (con 94% para la especie libre y 95% para la especie quelada) corresponde a la transición HOMO-1 al LUMO. En los diagramas de orbitales moleculares se observa que esta transición (HOMO-1 a LUMO) ocurre en la sección del cromóforo. Por otra parte, los fragmentos del espaciador y del quelante no se ven involucrados. Además, en ambos casos, la energía del HOMO está próxima a la energía del HOMO-1 (0.65 eV de diferencia).

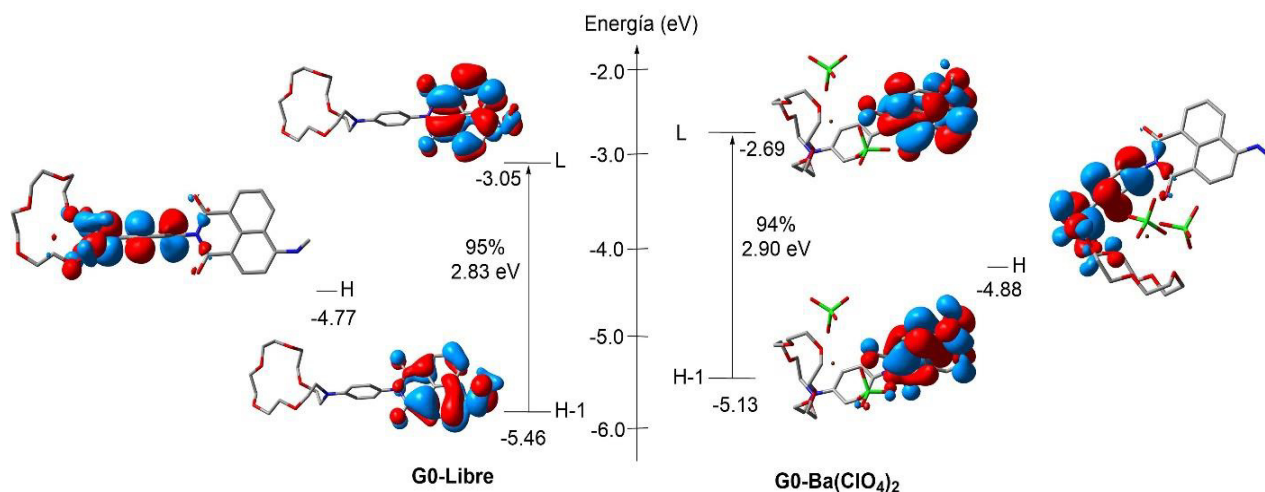
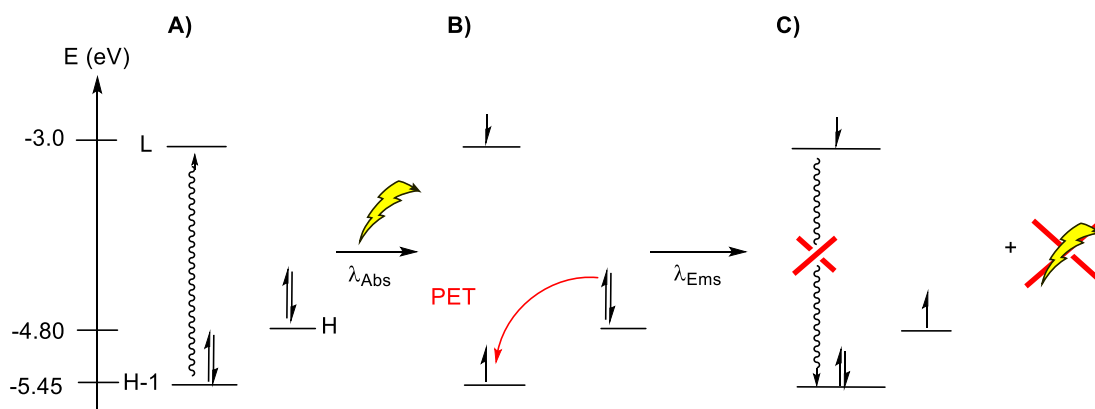


Figura 2.33: Orbitales moleculares fronteras de **G0** y **G1-Ba(ClO₄)₂** / M06-L / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP. Se observa que, tanto para la especie libre como para la especie quelada la transición electrónica ocurre de H-1 a L, ambos orbitales frontera están concentradas en el fluoróforo. El HOMO en ambos sistemas corresponde al 1,4-fenileno, pero no participa de forma activa en la transición electrónica.

Este perfil de transiciones electrónicas es coincidente con el fenómeno de PET (**Figura 2.32**). En la especie **G0-libre** la diferencia energética entre HOMO-1 y HOMO es de solo 0.65 eV. Esto permite la estabilización

del HOMO-1 posterior a la promoción de uno de sus electrones al LUMO como consecuencia de la interacción con un fotón, evitando así, la relajación de este electrón excitado a su orbital de origen (**Figura 2.34**).



Esquema 2.34: PET de G0-Libre, mostrando la inhibición de la fluorescencia.

En cambio, en **G0-Ba(CIO₄)₂**, los electrones del HOMO se encuentran comprometidos en la interacción con los orbitales vacíos del Ba⁺². Esto evita que los electrones del HOMO estabilicen al orbital semivacío HOMO-1 posterior a la excitación adiabática. Lo anterior causa que el PET no se lleve a cabo y, por tanto, el electrón promovido pueda regresar a su orbital de origen, con la emisión de un fotón. (**Esquema 2.35**)

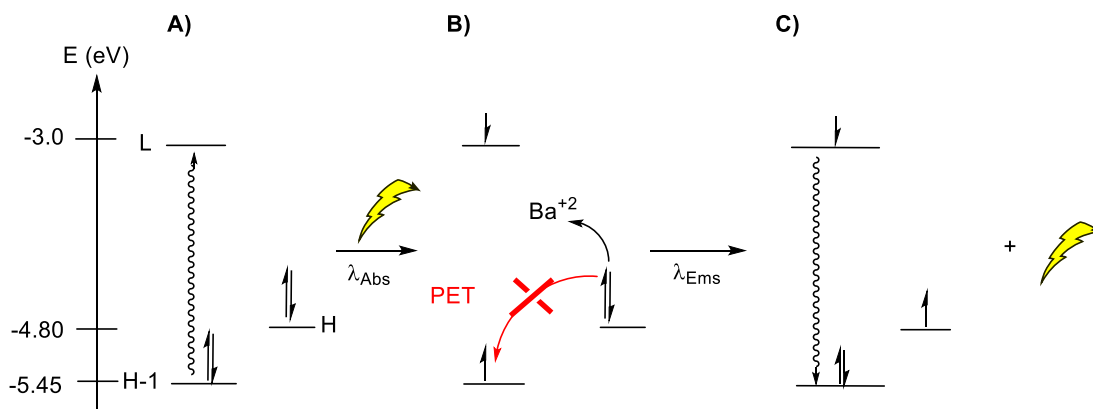
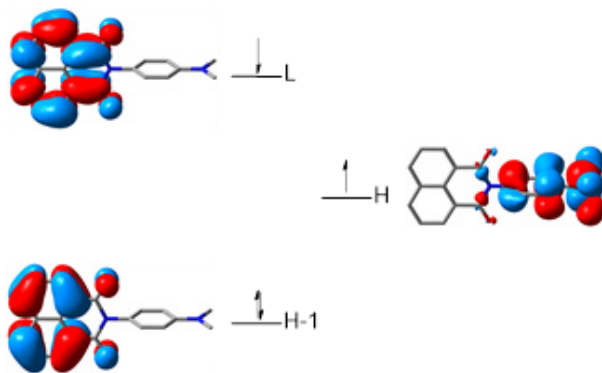


Figura 2.35: PET de **G0-Ba(CIO₄)₂**, mostrando la activación de la fluorescencia.

Para reforzar la hipótesis anterior, se realizó el cálculo de la ocupación orbitalaria del primer estado excitado de **G0**. Se utilizó el Espacio Activo Completo en un Campo Auto-Consistente (CASSCF) de la estructura de **G0** minimizada a sus componentes esenciales, debido al alto costo computacional del cálculo. Para el espacio activo se utilizaron los últimos 4 electrones activos en los 3 orbitales de más baja energía (4,3) del primer estado excitado (NRoot=2). La matriz de densidad resultante (**Tabla 2.15**) muestra una disposición con dos electrones en el HOMO-1, un electrón en H y un electrón en L. Lo anterior es concordante con lo esperado en el PET, ya que, de no ocurrir el PET y considerando que la excitación se

da del HOMO-1 al LUMO, la disposición electrónica sería de un electrón para el HOMO-1, dos electrones para el HOMO y un electrón para el LUMO.

Tabla 2.15: Matriz de densidad CASSCF(4,3,NRoot=2) de **G0**.



	1	2	3
1	0.200000D+01		
2	-0.421981D-04	0.100001D+01	
3	-0.454150D-04	0.139546D-05	0.999992D+00

Indicadores Fluorescentes Bicolor G2.

Los compuestos de la familia de Indicadores Fluorescentes Bicolor **G2** (Figura 2.35), al igual que **G1** se caracterizan por tener un desplazamiento en las longitudes de onda de máxima absorción y emisión al coordinar el perclorato de bario. El valor de longitud de onda máxima de absorción para la especie libre es de 510 nm y 483 nm para la especie quelada, lo que representa $\Delta\lambda$ de 27 nm, mientras que los valores de longitud de onda máxima de emisión para la especie libre son de 636 nm y 560 nm para la especie quelada, lo que representa un $\Delta\lambda$ de 76 nm. (Figura 2.37).

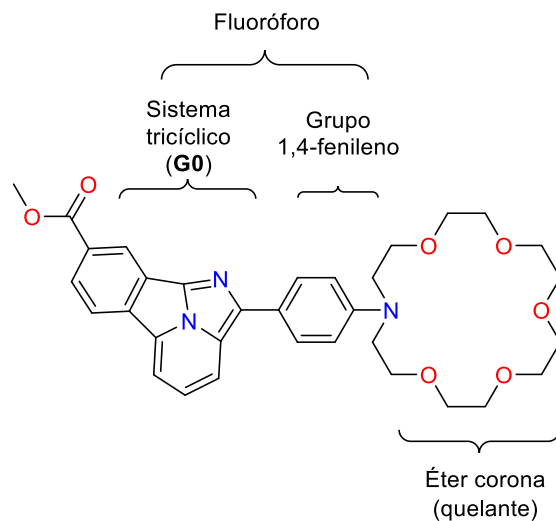


Figura 2.35: Indicador Fluorescente Bicolor **G2** en sus respectivos componentes.

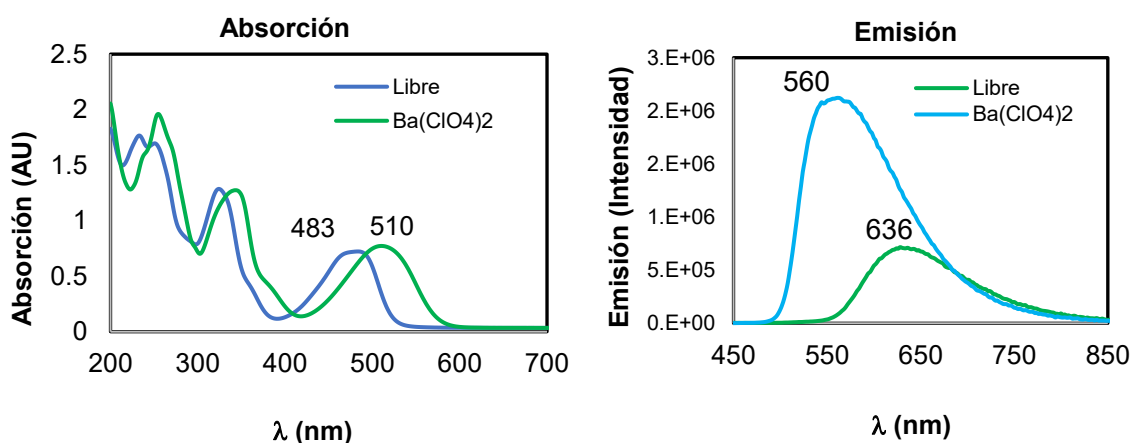
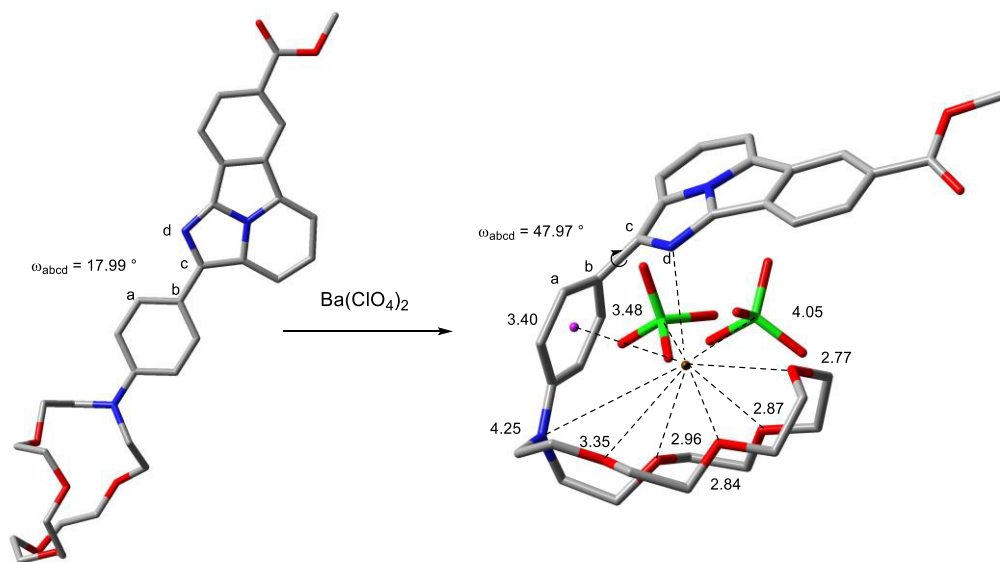


Figura 2.37: Espectros de UV-Vis de las especies libres y queladas de **G2** (izquierda). Espectros de emisión de las especies libres y queladas de **G2** (derecha).

Empleando la misma metodología utilizada para estudiar los sistemas **G1**, se realizó el estudio de los Indicadores Fluorescentes Bicolor de la generación **G2**. En el Figura 2.38 se muestra el cambio estructural

a consecuencia de la quelación con perclorato de bario, el ángulo diedro de mínima energía para la especie libre es de 18 grados, mientras que el ángulo diedro de mínima energía para la especie quelada es de 48 grados.



Esquema 2.38: Estructuras optimizadas de **G2**. B3LYP GD3BJ / 6-311++G(d,p) DEF2TZVPP (Ba). Se observa que el ángulo diedro formado entre el espaciador y el fluoróforo en la especie libre es de 17.99 grados, mientras que en la especie quelada es de 47.97 grados.

En la **Figura 2.39**, se muestran los diagramas de energías electrónicas totales para las especies libres y queladas, observándose que hay un efecto de rigidez estructural a consecuencia de la quelación con perclorato de bario.

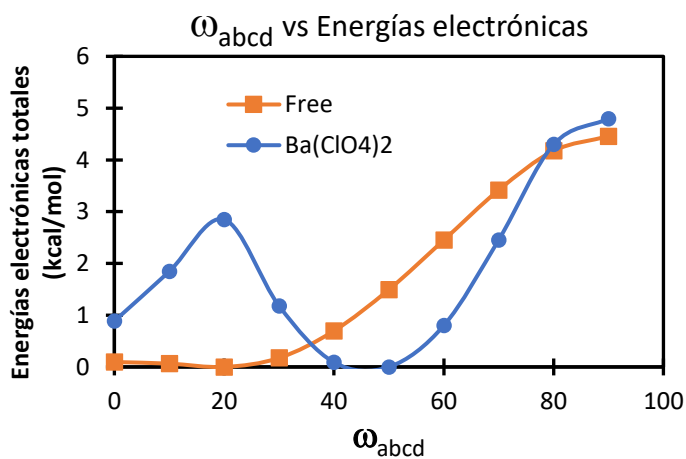


Figura 2.39: Diagrama de energías electrónicas totales, obtenidos mediante análisis tipo SCAN de **G2-Libre** y **G2-Ba(ClO₄)₂**. Se observa un aumento en la rigidez a consecuencia de la quelación con perclorato de bario, especialmente en la zona próxima al ángulo diedro de 20 grados.

Posteriormente, se realizó el estudio comparativo de las longitudes de onda de máxima absorción para la especie libre. El funcional CAM-B3LYP tuvo el menor error con una diferencia de 7 nm respecto al valor experimental, mientras que el funcional M062X tuvo el error más alto con 108 nm de diferencia respecto al valor experimental. En promedio, el error fue de 50 nm. (**Tabla 2.16 y Esquema 2.40**).

Tabla 2.16. Estudio comparativo de las longitudes de onda de excitaciones adiabáticas para **G2-Libre** a diferentes funcionales.

Funcional	G2-Libre	Error (absoluto)
Experimental	510	N/A
BHandH	454	56
BHandHLYP	453	57
cam-b3lyp	459	51
m06	517	7
m062x	460	50
M06-L	618	108
PBE	520	10
WB97XD	449	61
Promedio		50

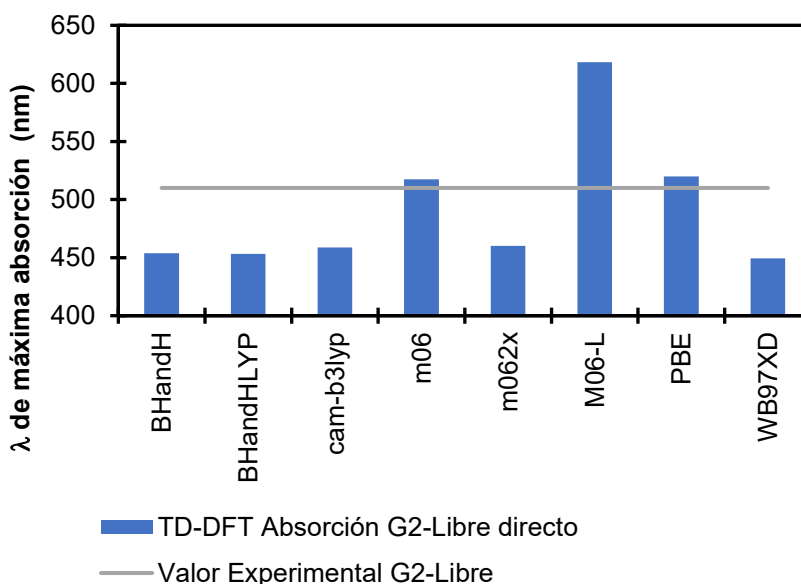


Figura 2.40: Cálculo de longitud de onda máxima de absorción de **G2-Libre**. La línea horizontal gris representa experimental de longitud de onda máxima de absorción. Las líneas verticales azules representan los valores de λ de máxima absorción obtenidos a cada respectivo funcional.

De igual forma, se realizó el estudio comparativo de las longitudes de onda de máxima absorción para la especie **G2-Ba(CIO₄)₂**. El funcional M06-L dio el valor más próximo con un error de 2 nm con respecto al valor experimental, mientras que los funcionales BHandH y BHandHLYP dieron un error de 83 nm. El error promedio fue de 61 nm respecto al valor experimental. (**Tabla 2.17 y Figura 2.41**)

Tabla 2.17: Estudio comparativo de las longitudes de onda de excitaciones adiabáticas para **G2-Ba(CIO₄)₂** a diferentes funcionales.

Funcional	G2-Ba(CIO ₄) ₂	Error (absoluto)
Experimental	483	N/A
BHandH	400	83
BHandHLYP	400	83
cam-b3lyp	407	76
m06	443	40
m062x	407	76
m06-l	485	2
PBE	436	47
WB97XD	403	80
Promedio		61

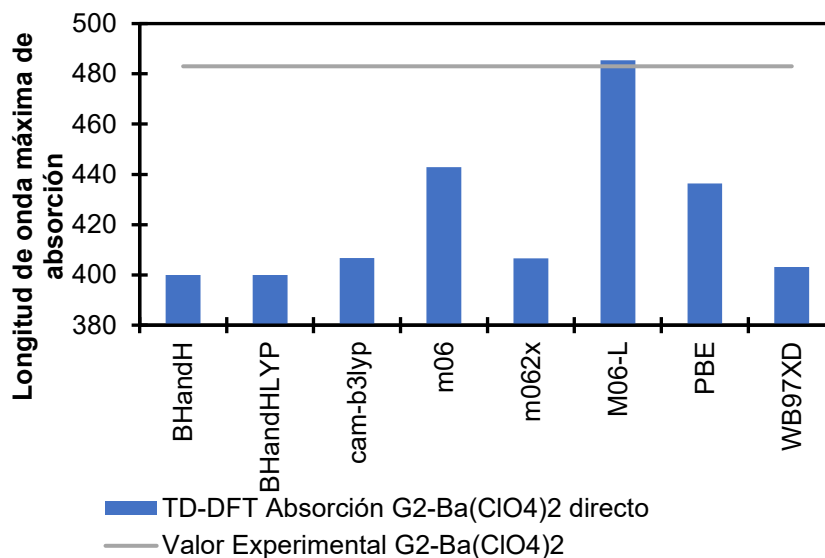


Figura 2.42: Cálculo de longitud de onda máxima de absorción de **G2-Ba(CIO₄)₂**. La línea horizontal gris representa experimental de longitud de onda máxima de absorción. Las líneas verticales azules representan los valores de λ de máxima absorción obtenidos a cada respectivo funcional.

Con respecto a los orbitales moleculares involucrados, se utilizaron los funcionales M06 para la especie libre y M06-L para la especie quelada, debido a la buena concordancia con los valores experimentales. En ambos casos, el HOMO se concentra en los componentes del 1,4-fenileno y el cromóforo y en menor

medida en el éter corona. En el caso del LUMO, para ambas especies se concentran en la región del cromóforo. (Figura 2.42).

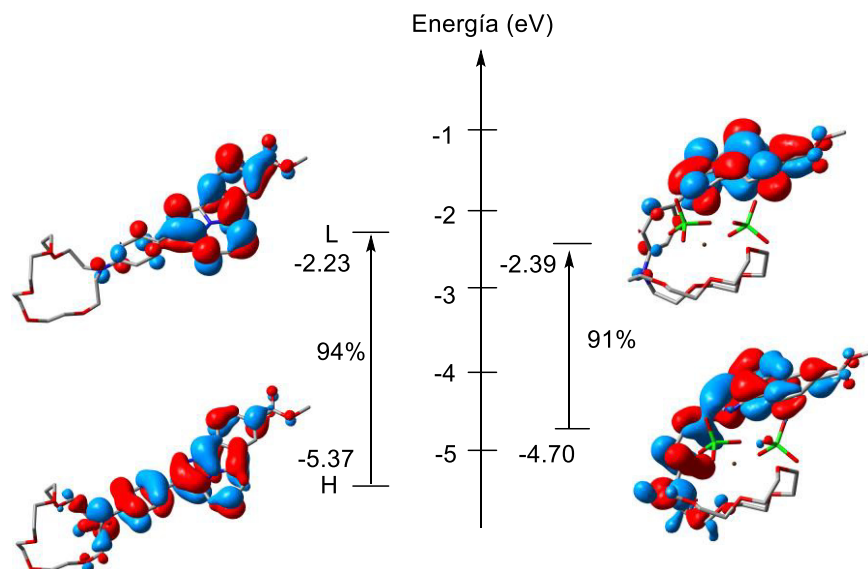


Figura 2.42. Orbitales Moleculares Frontera involucrados en la transición electrónica. El nivel de teoría empleado corresponde a M06-L / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP.

Posteriormente, se realizó el cálculo directo del $\Delta\lambda$ de máxima absorción entre las especies libres y queladas (Tabla 2.18 y Figura 2.43). El funcional WB97XD aproximó más el valor con un error de 19 nm respecto al valor experimental, mientras que M06-L dio el error más alto, con una diferencia de 106 nm respecto al valor experimental. El $\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ promedio es de $-69 \text{ nm} \pm 29$, comparado con el valor experimental de -27 nm lo que da un error promedio de $-42 \pm 29 \text{ nm}$.

Tabla 2.18: Determinación del desplazamiento de longitud de onda máxima de absorción realizando el cálculo directo.

Funcional	G2-Libre	G2-Ba(ClO ₄) ₂	$\Delta\lambda$	Error
Experimental	510	483	-27	N/A
BHandH	454	400	-54	-27
BHandHLYP	453	400	-53	-26
CAM-B3LYP	459	407	-52	-25
M06	517	443	-74	-48
M06-2X	460	407	-54	-27
M06-L	618	485	-133	-106
PBE	520	436	-83	-59
WB97XD	449	403	-46	-19
Promedio			-69	-42
		Desv. Est.**		29

**) Desviación Estandar.

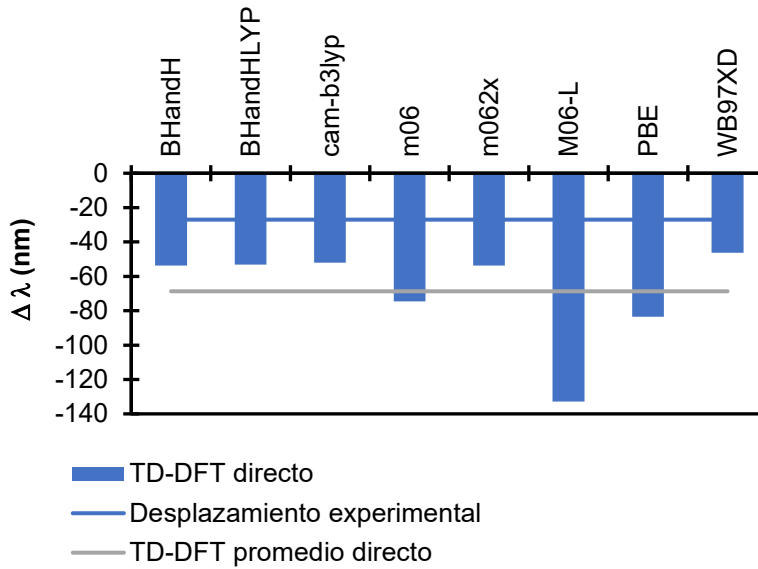


Figura 2.43: Cálculo de $\Delta\lambda$ de máxima absorción entre las especies **G2-libre** y **G2-Ba(ClO₄)₂** calculada de forma directa. La línea horizontal gris representa el $\Delta\lambda$ experimental. Las líneas verticales azules representan los valores de $\Delta\lambda$ de máxima absorción obtenidos a cada respectivo funcional.

Para aplicar la hipótesis desarrollada en el presente trabajo, se realizó el cálculo SCAN (**Figura 2.44**) de las longitudes de onda de máxima absorción a los distintos ángulos diedros, calculados a los correspondientes niveles de teoría. En la **Tabla 2.19** y en la **Figura 2.45** se muestran los valores de $\Delta\lambda$ obtenidos resolviendo la **Ecuación 3**.

$$\Delta\lambda_{abs} = m_{abs} * (\omega_2 - \omega_1) \text{ Eq. 3.}$$

En donde $\Delta\lambda_{abs}$ es el desplazamiento de las longitudes de onda de máxima absorción, m_{abs} es la pendiente entre la longitud de onda de máxima absorción y el correspondiente ángulo diedro, ω_2 y ω_1 son los ángulos diedros de la especie quelada (48 grados) y libre (18 grados). El $\Delta\lambda_{absorción}$ calculado promedio es de $-29 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$, comparado con -27 nm de valor experimental da un error promedio de 2 nm . En contraste con el error de $69 \text{ nm} \pm 29 \text{ nm}$ resultado del cálculo directo. El funcional M06-L fue descartado, debido a un R^2 muy bajo comparado con los demás funcionales ($R^2 = 0.90$ vs $R^2 = 0.98$ promedio, **Tabla 2.19**).

$$\Delta\lambda_{abs} = m_{abs} * (\omega_2 - \omega_1) \text{ Eq. 3.}$$

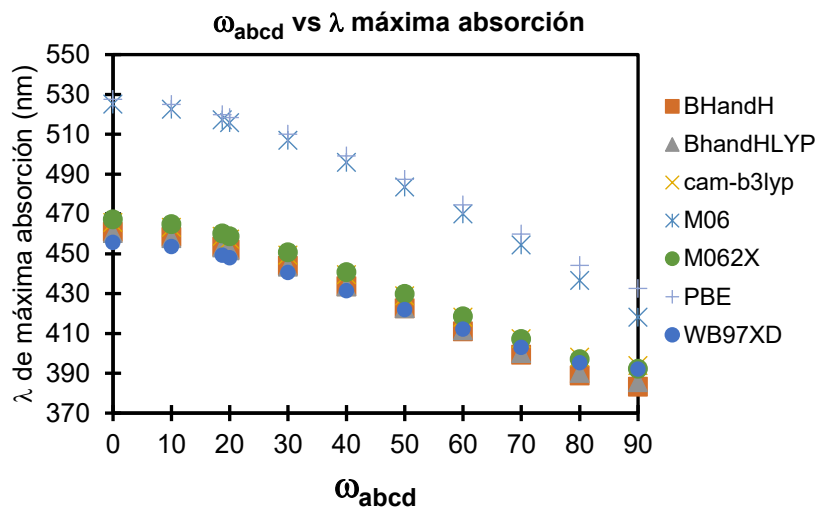


Figura 2.44: Análisis tipo SCAN de ángulos diedros vs longitud de onda máxima de absorción de la especie **G1-libre** calculado a los respectivos funcionales.

Tabla 2.19: Determinación del desplazamiento de longitud de onda máxima de absorción, realizando el cálculo por análisis estructural a diferentes funcionales. El funcional M06-L se descartó por la poca correlación del ángulo diedro con la longitud de onda máxima de absorción. Las pendientes corresponden a la pendiente obtenida por regresión lineal de las curvas mostradas en la **Figura 2.44**.

Funcional	Pendiente	R ²	Δλ	Error
BHandH	-0.9462	0.9851	-27	0
BHandHLYP	-0.9158	0.9853	-26	-1
CAM-B3LYP	-0.8738	0.9856	-25	-2
M06	-1.2088	0.9667	-35	8
M06-2X	-0.9188	0.9848	-26	-1
M06-L	-0.2655	0.9099	N/A	N/A
PBE	-1.109	0.9757	-33	6
WB97XD	-1.109	0.9862	-32	5
Promedio			-29	2
	Desv. Est.			4

*) Desviación estándar.

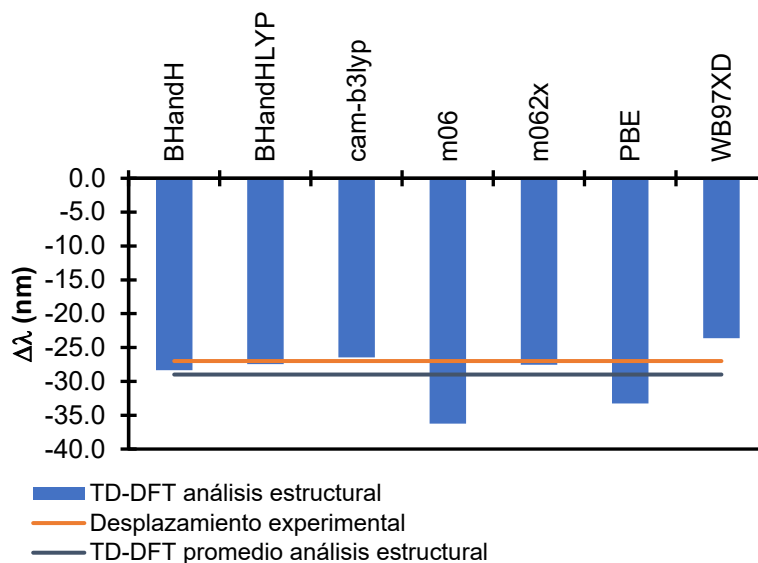


Figura 2.45: Cálculo de $\Delta\lambda$ de máxima absorción en **G2**, metodología por análisis estructural. La línea horizontal naranja representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental. La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ calculado promedio utilizando el análisis estructural. Las líneas verticales azules representan el valor de $\Delta\lambda$ calculado a cada respectivo funcional.

Posteriormente, se realizó el estudio correspondiente a la relajación de los estados excitados. En la **Tabla 2.20** se muestran los valores del ángulo diedro ω_{abcd} correspondiente a cada funcional, tanto para la especie **G2-Libre** como para la especie **G2-Ba(ClO₄)₂**. En la **Figura 2.46** se muestra una representación de la relajación del estado excitado para las especies **G2** libre y quelados, utilizando el funcional BHandH de forma representativa.

Tabla 2.20: Ángulos diedros entre el 1,4-fenileno y el sistema tetracíclico de las especies **G2-Libre** y **G2-Ba(ClO₄)₂** mediante distintos funcionales.

Funcional	G2-Libre	G2-Ba(ClO ₄) ₂
	ω_{abcd}	ω_{abcd}
BHandH	0.6	37
BHandHLYP	0.66	90
CAM-B3LYP	1	33
M06	0.17	37
M06-2X	0.64	38
M06-L	1.9	90
PBE	0.7	33
WB97XD	0.82	40

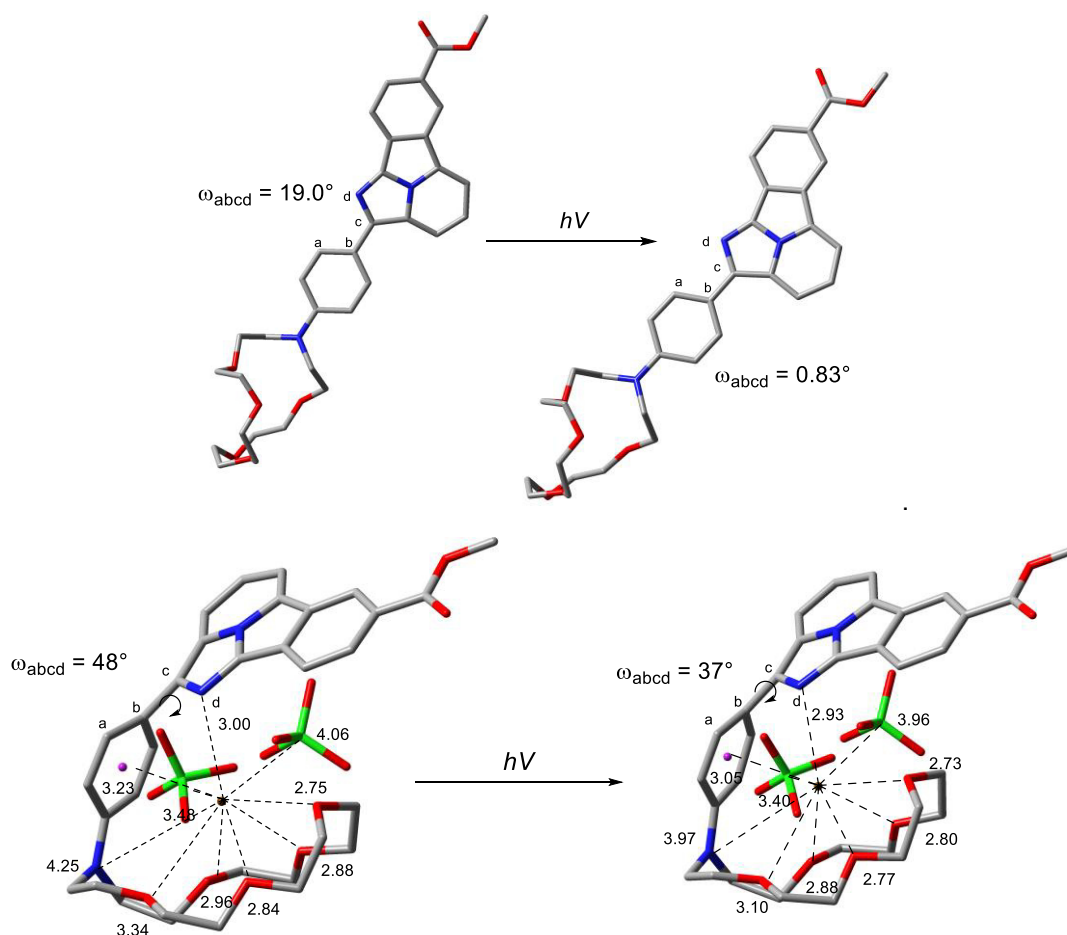


Figura 2.46: Relajación de los estados excitados de las especies **G2-Libre** (arriba) y **G2-Ba(ClO₄)₂** (abajo). Se utilizaron los datos del funcional TD-DFT BHandH / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP. Los valores del ángulo diedro ω_{abcd} obtenidos con los distintos funcionales se muestran en la **Tabla 2.20**.

Como siguiente paso se realizó el cálculo de las longitudes de onda de máxima emisión utilizando el cálculo directo mediante los respectivos funcionales para la especie **G2-Libre**. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 2.21**. Los funcionales M06 y PBE lograron la mayor proximidad al valor experimental con solo 1 nm de error respecto al valor experimental para ambos casos. Por otra parte, el funcional M06-L dio el error más alto con una diferencia del valor experimental de 113 nm.

Tabla 2.21: Estudio comparativo de longitudes de onda de máxima emisión de **G2-Libre**.

Funcional	λ max. ems. G2-libre	Error (absoluto)
Experimental	636	N/A
BHandH	555	81
BHandHLYP	558	78
CAM-B3LYP	565	71
M06	637	1
M06-2X	574	62
M06-L	749	113
PBE	635	1
WB97XD	554	82

Utilizando una metodología similar se realizó el cálculo de las longitudes de onda de máxima emisión utilizando el cálculo directo para la especie **G2-Ba(CIO₄)₂**. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 2.22**. El valor obtenido utilizando el funcional M06 fue el más próximo al valor experimental con un error de 30 nm. Por otra parte, el funcional BHandH dio el error más alto con una diferencia de 99 nm respecto al valor experimental.

Tabla 2.22: Estudio comparativo de longitudes de onda de máxima emisión de **G2-Ba(CIO₄)₂**.

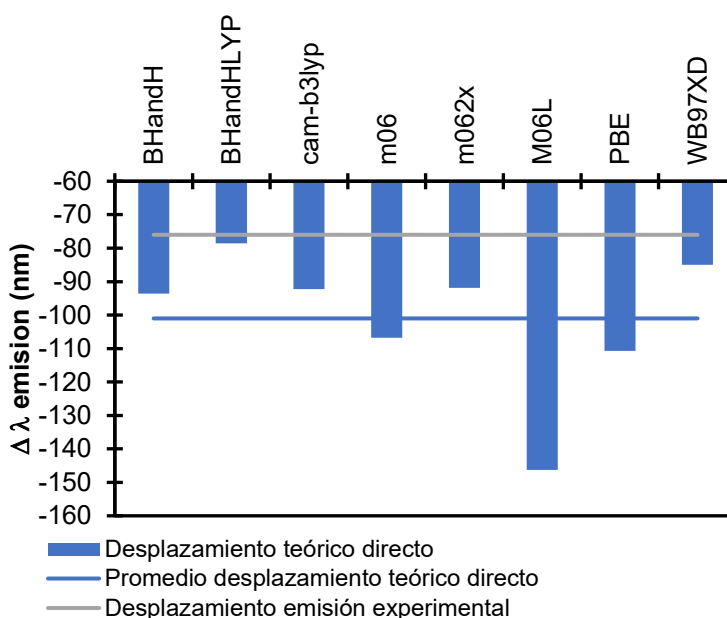
Funcional	λ max. ems. G2-Ba(CIO ₄) ₂	Error (absoluto)
Experimental	560	N/A
BHandH	461	-99
BHandHLYP	479	-81
CAM-B3LYP	473	-87
M06	530	-30
M06-2X	482	-78
M06-L	603	43
PBE	524	-36
WB97XD	469	-91

Con los valores de las longitudes de onda de máxima emisión para las especies libres y queladas, se realizó el cálculo de $\Delta\lambda$ de máxima emisión como consecuencia de la quelación de **G2** con **Ba(CIO₄)₂**. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 2.23** y en la **Figura 2.47**. El valor de $\Delta\lambda$ de máxima emisión promedio de los distintos funcionales es de -101 nm, representando un error promedio de 25 nm con una desviación estándar de 21 nm. El funcional BHandHLYP se aproximó más al valor experimental con un error de 3 nm, mientras que el funcional M06-L dio el error más alto con una diferencia de 70 nm respecto al valor experimental.

Tabla 2.23: Determinación del desplazamiento de longitud de onda máxima de emisión para el sistema **G2** mediante el cálculo directo y mediante distintos funcionales

Funcional	G2-Libre	G2-Ba(ClO ₄) ₂	$\Delta\lambda$	Error
Experimental	636	560	-76	N/A
BHandH	555	461	-94	-18
BHandHLYP	558	479	-79	-3
CAM-B3LYP	565	473	-92	-16
M06	637	530	-107	-31
M06-2X	574	482	-92	-16
M06-L	749	603	-146	-70
PBE	635	524	-111	-35
WB97XD	554	469	-85	-9
Promedio			-101	25
		Desv. Est.**		21

**) Desviación estándar



Esquema 2.47: Cálculo de $\Delta\lambda$ de máxima emisión en **G2**, mediante la metodología por cálculo directo. La línea horizontal azul representa el valor de $\Delta\lambda$ promedio de los distintos funcionales. La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental. Las líneas verticales azules representan el valor de $\Delta\lambda$ de máxima emisión calculado a cada respectivo funcional.

Finalmente, se realizó el análisis estructural para llevar a cabo el cálculo de $\Delta\lambda$ de longitudes de onda de máxima emisión. Para ello, se realizó el análisis de tipo SCAN comparando las longitudes de onda de máxima emisión con respecto al ángulo diedro (**Figura 2.48**). En la **Tabla 2.24** y en la **Figura 2.49** se muestran los valores de $\Delta\lambda$ obtenidos resolviendo la **Ecuación 3**. Debido a la dispersión en los valores de

ω_{abcd} de la especie quelada (**Tabla 2.20**) se tomó en cuenta la misma consideración que en el sistema **G1**. Esto es, que el ángulo diedro entre el espaciador y el cromóforo en el sistema **G2-Ba(ClO₄)₂** se mantiene igual en el estado relajado del estado excitado que en el estado fundamental (48 grados)

$$\Delta\lambda_{ems} = m_{ems} * (\omega_2 - \omega_1) \text{ Eq. 3.}$$

En donde $\Delta\lambda_{ems}$ es el desplazamiento de las longitudes de onda de máxima emisión, m_{abs} es la pendiente entre la longitud de onda de máxima absorción y el correspondiente ángulo diedro, ω_2 y ω_1 son los ángulos diedros de la especie quelada (48 grados) y libre (**Tabla 2.20**).

Como se observa en la **Tabla 2.24** y en la **Figura 2.49** el $\Delta\lambda$ promedio de los distintos funcionales es de 67 nm. Comparando este valor promedio con el valor de $\Delta\lambda$ experimental el error resultante corresponde a 9 nm, con una desviación estándar de 3 nm. En comparación, la metodología por cálculo directo da un valor de $\Delta\lambda$ promedio de 101, el cual representa un error promedio de 25 nm con una desviación estándar de 21 nm.

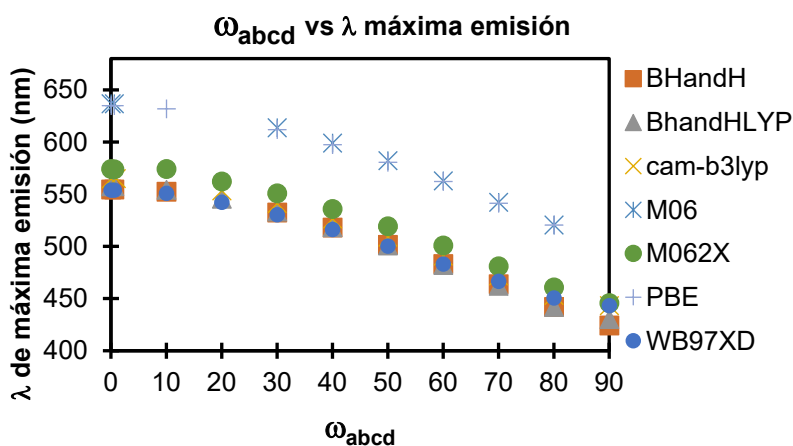


Figura 2.48: Análisis tipo SCAN de ángulos diedros vs longitud de onda máxima de emisión de la especie **G2-libre** calculado a los respectivos funcionales.

En conclusión, y al igual que en los sistemas fluorescentes bicolor de la generación **G1**, es posible realizar una estimación precisa del $\Delta\lambda$ de longitudes de onda de máxima absorción y de máxima emisión que ocurre a consecuencia de la quelación del sistema **G2** con $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ utilizando la metodología de análisis estructural planteado en este trabajo.

Tabla 2.24: Determinación del desplazamiento de longitud de onda máxima de absorción, realizando el cálculo por análisis estructural

Funcional	Pendiente	R ²	$\Delta\lambda$	Error
BHandH	-1.4474	0.9658	-69	-7
BHandHLYP	-1.4752	0.9737	-70	-6
CAM-B3LYP	-1.4233	0.9737	-67	-9
M06	-1.4021	0.9557	-67	-9
M06-2X	-1.4699	0.9712	-70	-6
PBE	-0.2067	0.9623	-66	-10
WB97XD	-1.3942	0.9808	-62	-14
Promedio			-67	-9
Desv. Est.			3	

*) Desviación estándar.

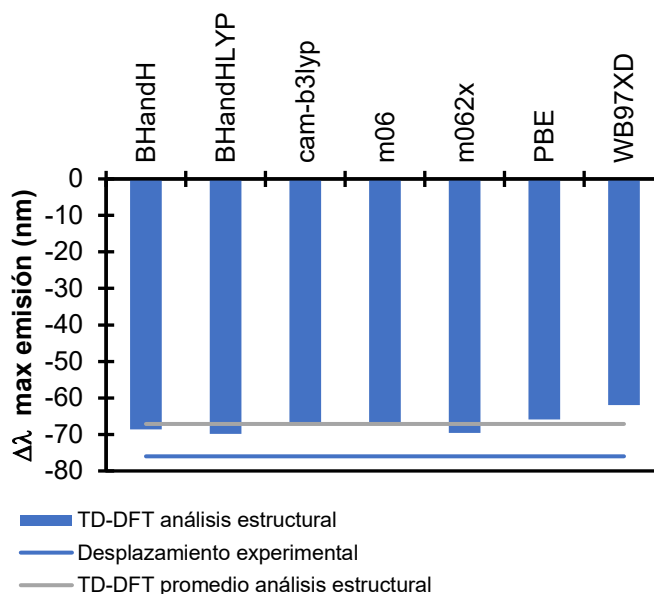


Figura 2.49: Cálculo de $\Delta\lambda$ de máxima emisión en **G2**, mediante la metodología del análisis estructural. La línea horizontal azul representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental. La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ promedio de los distintos funcionales. Las líneas verticales azules representan el valor de $\Delta\lambda$ de máxima emisión calculado a cada respectivo funcional.

Indicadores Fluorescentes Bicolor G-Diazol.

Los compuestos de la familia de Indicadores Fluorescentes Bicolor **GDiazol** (Figura 2.50), al igual que **G1** y **G2** se caracterizan por tener un desplazamiento en las longitudes de onda de máxima absorción y emisión como consecuencia de la coordinación con perclorato de bario. La especie **GDiazol** tiene su longitud de onda máxima de absorción en 514 nm para la especie libre y 497 nm para la especie quelada, lo que representa un $\Delta\lambda$ de 17 nm. Además, tiene su longitud de onda máxima de emisión en 732 nm para la especie libre y 666 nm para la especie quelada, lo que representa un $\Delta\lambda$ de 66 nm. (Figura 2.51). Todos los espectros presentan un desplazamiento batocrómico con respecto a los del compuesto **G1** debido a la extensión de la conjugación de tipo π por la presencia del benzotiazol entre el sistema tricíclico y el grupo 1,4-fenileno.

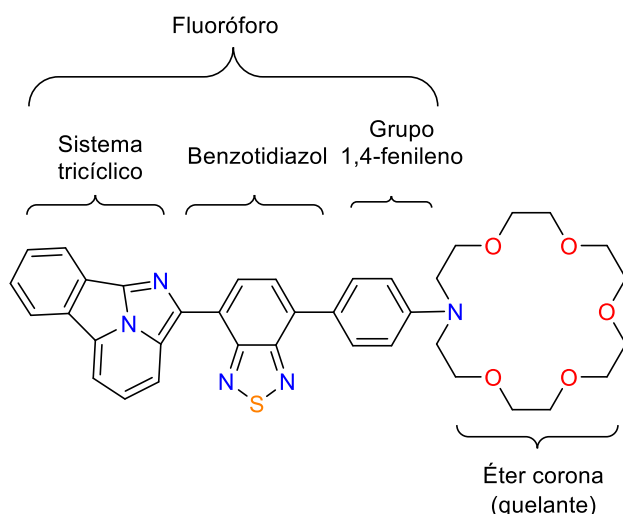


Figura 2.50. Indicador Fluorescente Bicolor **GDiazol**.

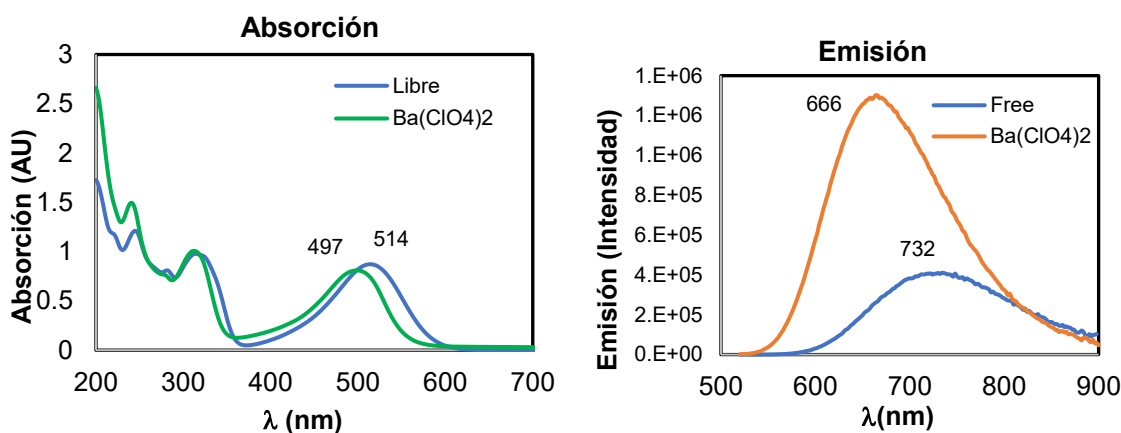


Figura 2.51. Espectro de UV-Vis de **GDiazol** (Izquierda). Espectro de emisión de **GDiazol** (Derecha).

Siguiendo una metodología similar, se realizó el análisis del Indicador Fluorescente Bicolor de la generación **GDiazol**. En la Figura 2.52 se muestra el cambio estructural a consecuencia de la quelación

con perclorato de bario. El ángulo diedro de mínima energía de la especie libre es de 34.5 grados y para la especie quelada con $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ es de 47.50 grados.

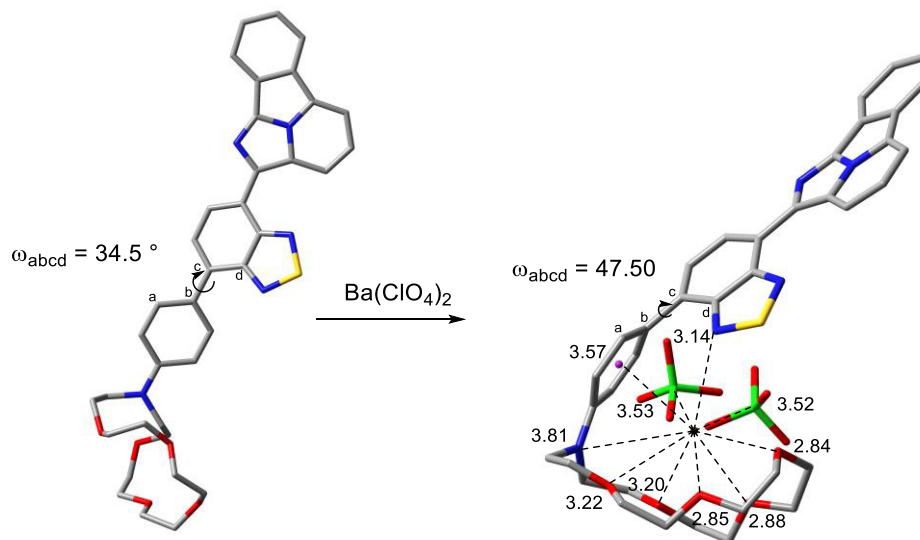


Figura 2.52. Estructuras optimizadas de **GDiazol**. El funcional utilizado fue B3LYP-D3BJ / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP. El ángulo diedro formado entre el 1,4-fenileno y el benzotiadiazol en la especie libre es de 35.5 grados, mientras que en la especie quelada es de 47.5 grados.

En la **Figura 2.53**, se muestra la superficie de energía potencial de las especies libre y quelada. Al igual que como se observa en el sistema **G2**, se muestra un efecto de rigidez a consecuencia de la coordinación del metal con el sistema. Por lo tanto, un aumento en las intensidades de emisión.

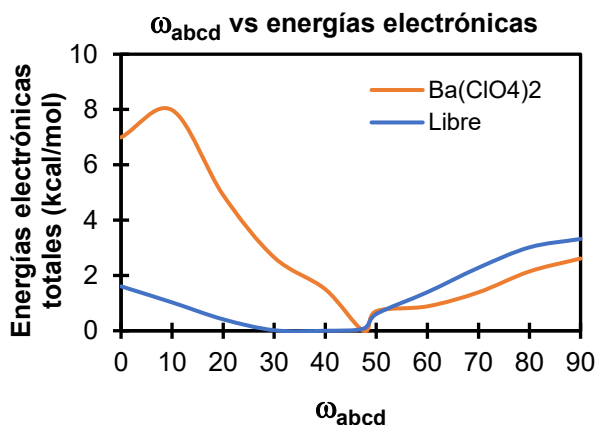


Figura 2.53. Diagrama de energías electrónicas totales de **GDiazol-Libre** y **GDiazol-Ba(ClO₄)₂**. El funcional utilizado fue B3LYP-D3BJ / 6-311++G(d,p) / DEF2-TZVPP.

Se realizó el estudio comparativo (**Tabla 2.25** y **Figura 2.54**) de las longitudes de onda de máxima absorción a los respectivos funcionales de la especie **GDiazol**. El Funcional BHandHLYP se aproximó al

valor experimental con un error de 5 nm, mientras que el funcional M06-L da el error más alto con un valor de 234 nm respecto al valor experimental. En promedio, el error obtenido es de 62 nm.

Tabla 2.25. Estudio comparativo de la longitud de onda máxima de absorción para el **FBI GDiazol-Libre**.

Funcional	G-Diazol-Libre	Error (absoluto)
Experimental	514	N/A
BHandH	505	9
BHandHLYP	509	5
cam-b3lyp	499	15
m06	597	83
M06-L	748	234
m062x	495	19
PBE	609	95
WB97XD	480	34
Promedio		62

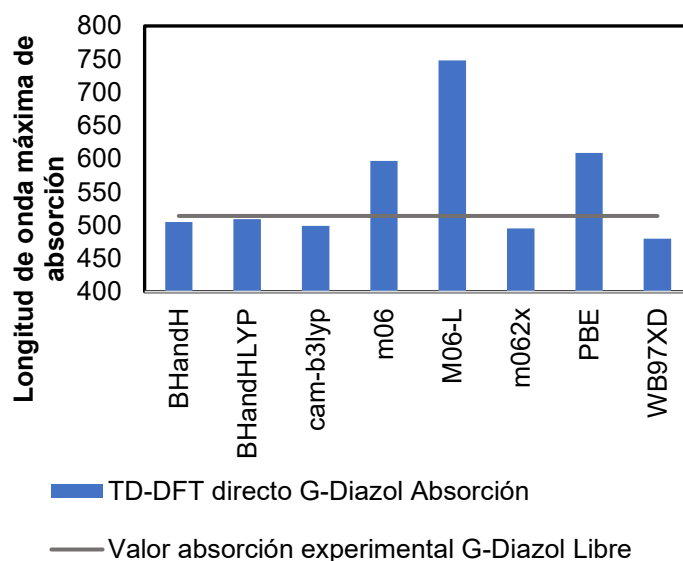


Figura 2.54: Cálculo de λ de máxima absorción en **GDiazol** mediante metodología directa. La línea horizontal gris representa el valor de λ_{abs} experimental. Las líneas verticales azules representan el valor de λ calculado mediante cada funcional.

De igual forma, y utilizando los mismos funcionales, se realizó el estudio comparativo de la especie **GDiazol** quelada con $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (**Tabla 2.26** y **Figura 2.55**) El funcional BHandHLYP da el error más bajo con un valor de 23 nm respecto al valor experimental, mientras que el funcional M06-L da el error más alto, con una desviación de 126 nm. El error promedio es de 45 nm.

Tabla 2.26. Estudio comparativo de longitud de onda máxima de absorción **GDiazol-Ba(ClO₄)₂**.

Funcional	G-Diazol-Ba(ClO ₄) ₂	Error (absoluto)
Experimental	497	N/A
BHandH	472	25
BHandHLYP	474	23
cam-b3lyp	468	29
m06	541	44
M06-L	623	126
m062x	466	31
PBE	536	39
WB97XD	456	41
Promedio		45

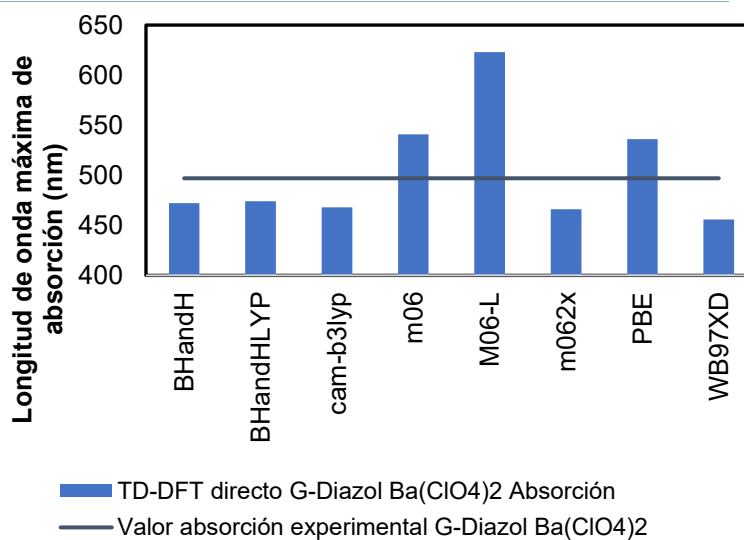


Figura 2.55: Cálculo de λ de máxima absorción en **GDiazol-Ba(ClO₄)₂** mediante metodología directa. La línea horizontal gris representa el valor de λ experimental. Las líneas verticales azules representan el valor de λ calculado a cada respectivo funcional.

Con los valores de longitudes de onda de máxima absorción de las especies libres y queladas, se realizó el cálculo directo de $\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ (Tabla 2.23 y Figura 2.56) como resultado de la quelación. El valor experimental de $\Delta\lambda$ es de -17 nm. El funcional WB97XD da el resultado más proximo con un $\Delta\lambda$ de -24 nm, mientras que el funcional M06-L da el error más alto con un valor de -124 nm. El $\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ promedio es de -51 ± 38 nm.

Tabla 2.27: Cálculo de $\Delta\lambda$ (absorción) de **GDiazol**.

Funcional	GDiazol-Libre	GDiazol-Ba(ClO ₄) ₂	$\Delta\lambda$	Error
Experimental	514	497	-17*	N/A
BHandH	505	472	-34	-17
BHandHLYP	509	474	-35	-18
cam-b3lyp	499	468	-31	-14
m06	597	541	-56	-39
M06-L	748	623	-124	-107
m062x	495	466	-30	-13
PBE	609	536	-73	-56
WB97XD	480	456	-24	-7
Promedio			-51	-34
		Desv. Est.*		38

*) Valor de desplazamiento experimental. *) Desviación estándar.

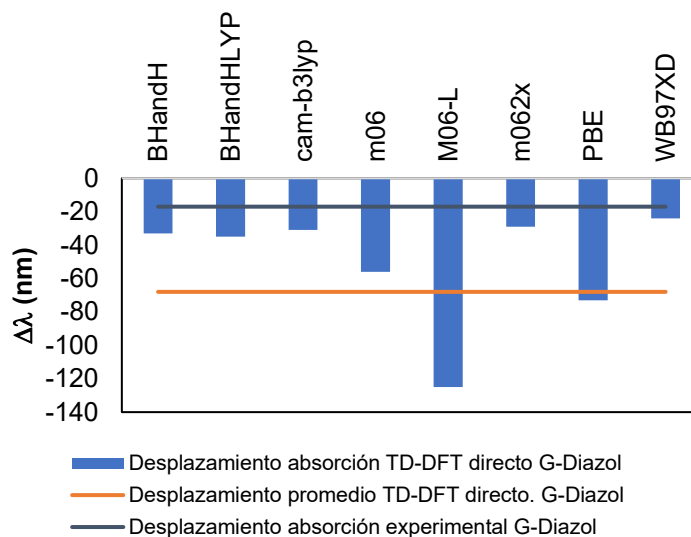


Figura 2.56: Cálculo de $\Delta\lambda$ de máxima absorción en **GDiazol** a consecuencia de la quelación con Ba(ClO₄)₂ mediante metodología directa. La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental. La línea horizontal naranja representa el valor de $\Delta\lambda$ promedio de los distintos funcionales. Las líneas verticales azules representan el valor de λ obtenido con cada funcional.

Para minimizar el error de $\Delta\lambda_{\text{absorción}}$, se realizó el análisis estructural. Se determinaron las longitudes de onda de máxima absorción a los correspondientes ángulos diedros utilizando los distintos funcionales (**Figura 2.58**). El funcional M06-L fue descartado por la baja correlación entre los ángulos diedros y las longitudes de onda de máxima absorción.

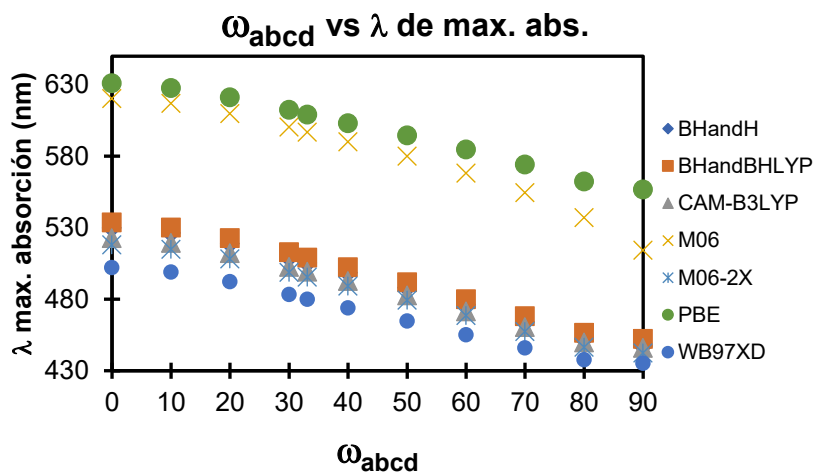


Figura 2.57. SCAN de ángulos diedros vs longitud de onda máxima de absorción para el sistema **GDiazol**. Posteriormente, se realizó el cálculo de $\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ utilizando las pendientes obtenidas y aplicando el análisis estructural, resolviendo la Ecuación 3.

$$\Delta\lambda_{\text{abs}} = m_{\text{abs}} * (\omega_2 - \omega_1) \text{ Eq 3.}$$

En donde $\Delta\lambda_{\text{abs}}$ es el desplazamiento de las longitudes de onda de máxima absorción, m_{abs} es la pendiente entre la longitud de onda de máxima absorción y el correspondiente ángulo diedro, ω_2 y ω_1 son los ángulos diedros de la especie quelada (47.5°) y libre (34.5°). De esta manera, el $\Delta\lambda$ promedio resulta de -14 nm con una desviación estándar de 2 nm. El valor experimental es de -17 nm, lo que resulta en un error promedio de -3 nm con una desviación estándar de 2 nm. En contraste con el error de -34 nm con una desviación estándar de 38 nm resultado del cálculo directo (**Tabla 2.29 y Figura 2.58**).

Tabla 2.28. Determinación del desplazamiento de longitud de onda máxima de absorción, realizando el cálculo por análisis estructural

Funcional	Pendiente	R2	$\Delta\lambda$	Error
BHandH	-1.0022	0.8414	-14	-3
BHandHLYP	-0.9917	0.8396	-14	-3
cam-b3lyp	-0.9369	0.8175	-14	-4
m06	-1.1515	0.7685	-17	0
m062x	-0.9194	0.8404	-13	-4
PBE	-0.883	0.7734	-13	-4
WB97XD	-0.8219	0.8507	-12	-5
Promedio			-14	-3
	Desv. Est.			2

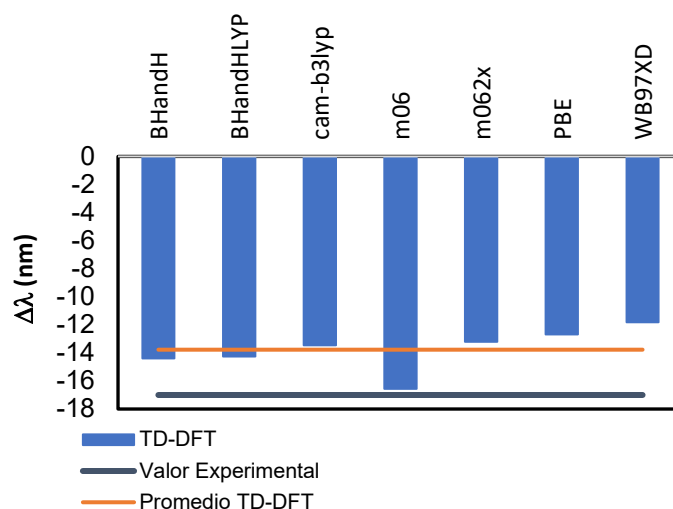


Figura 2.58. Cálculo del $\Delta\lambda$ de máxima absorción del sistema **GDiazol** a consecuencia de la quelación con $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental. La línea horizontal naranja representa el valor promedio de $\Delta\lambda$ de los distintos funcionales. Las líneas verticales azules representan los valores de $\Delta\lambda$ calculados a cada respectivo funcional.

Por otro lado, se realizó el cálculo de las longitudes de onda de máxima emisión para el sistema de **GDiazol-Libre**. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 2.29** y en el **Figura 2.59**. El funcional BHandH tuvo el menor error respecto al valor experimental con un error de 12 nm respecto al valor experimental. Mientras que, el funcional M06-L dio el error más alto con una desviación de 79 nm respecto al valor experimental.

Tabla 2.29. Estudio comparativo de longitud de onda máxima de emisión de **GDiazol-Libre**.

Funcional	λ max. ems. GDiazol-libre	Error (absoluto)
Experimental	732	N/A
BHandH	708	24
BHandHLYP	720	12
CAM-B3LYP	706	26
M06	808	76
M06-2X	694	38
M06-L	*	*
PBE	811	79
WB97XD	675	57

*) No se logró obtener la geometría relajada del estado excitado utilizando el funcional M06-2X

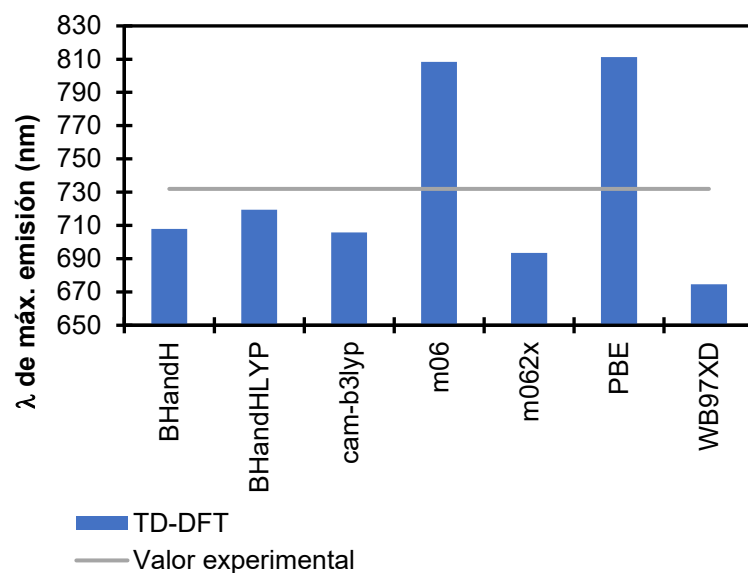


Figura 2.59: Valores de λ de máxima emisión del sistema **GDiazol-Libre**. La línea horizontal gris representa el valor experimental. Las líneas verticales azules representan los valores de máxima emisión calculados a cada respectivo funcional.

De la misma manera, se realizó el cálculo de las longitudes de onda de máxima emisión para el sistema de **GDiazol-Ba(ClO₄)₂**. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 2.30** y en la **Figura 2.60**. El funcional M06 aproximó más al valor experimental con una diferencia de 37 nm respecto al valor experimental, mientras que, el funcional WB97XD dio el error más alto con una diferencia de 103 nm respecto al valor experimental.

Tabla 2.30. Estudio comparativo de longitud de onda máxima de emisión de **GDiazol-Libre**.

Funcional	λ max. ems. GDiazol-Ba(ClO ₄) ₂	Error (absoluto)
Experimental	666	N/A
BHandH	568	98
BHandHLYP	597	69
CAM-B3LYP	590	76
M06	703	37
M06-2X	565	101
M06-L		
PBE	727	61
WB97XD	563	103

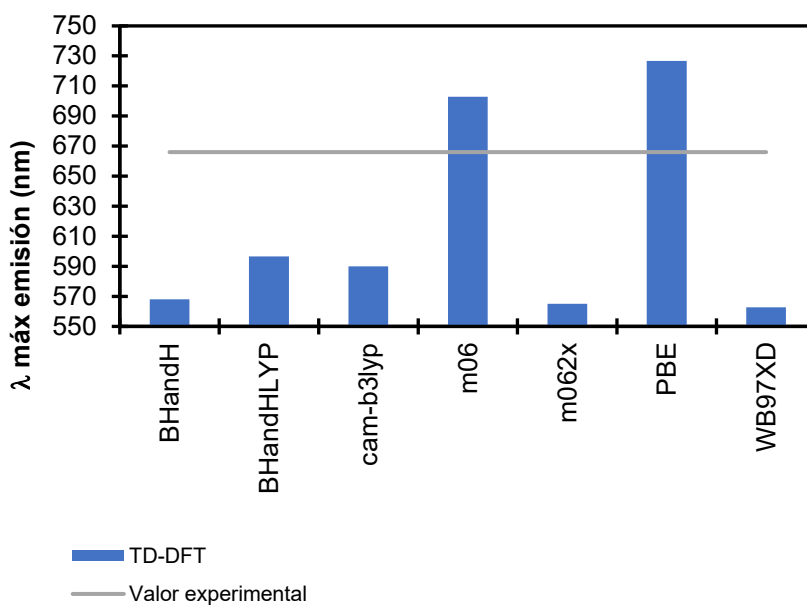


Figura 2.60: Valores de λ de máxima emisión del sistema **GDiazol-Ba(ClO₄)₂**. La línea horizontal gris representa el valor experimental. Las líneas verticales azules representan los valores de máxima emisión calculados a cada respectivo funcional.

Con los valores de longitudes de onda de máxima emisión de las especies libres y queladas obtenidas mediante cálculo directo, se realizó el cálculo del $\Delta\lambda$ del sistema **GDiazol** a consecuencia de la quelación con Ba(ClO₄)₂. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 2.31** y en el **Figura 2.61**. El funcional PBE fue el que más aproximó al valor experimental con una desviación de 19 nm. Por otra parte, el funcional BHandH dio el error más alto con una desviación de 74 nm respecto al valor experimental. En promedio, el $\Delta\lambda$ calculado fue de -112 nm, lo que representa un error promedio de -50 nm con una desviación estándar de 50 nm.

Tabla 2.31: Determinación del desplazamiento de longitud de onda máxima de emisión para el sistema GDiazol mediante el cálculo directo.

Funcional	GDiazol-Libre	GDiazol-Ba(ClO ₄) ₂	$\Delta\lambda$	Error
Experimental	732	666	-66	N/A
BHandH	708	568	-140	-74
BHandHLYP	720	597	-123	-57
CAM-B3LYP	706	590	-116	-50
M06	808	703	-106	-40
M06-2X	694	565	-129	-63
M06-L	*	*	*	*
PBE	811	727	-85	-19
WB97XD	675	563	-112	-46
Promedio			-116	-50
Desv. Est.**				18

*) No se logró obtener la geometría relajada del estado excitado utilizando el funcional M06-L

**) Desviación estándar

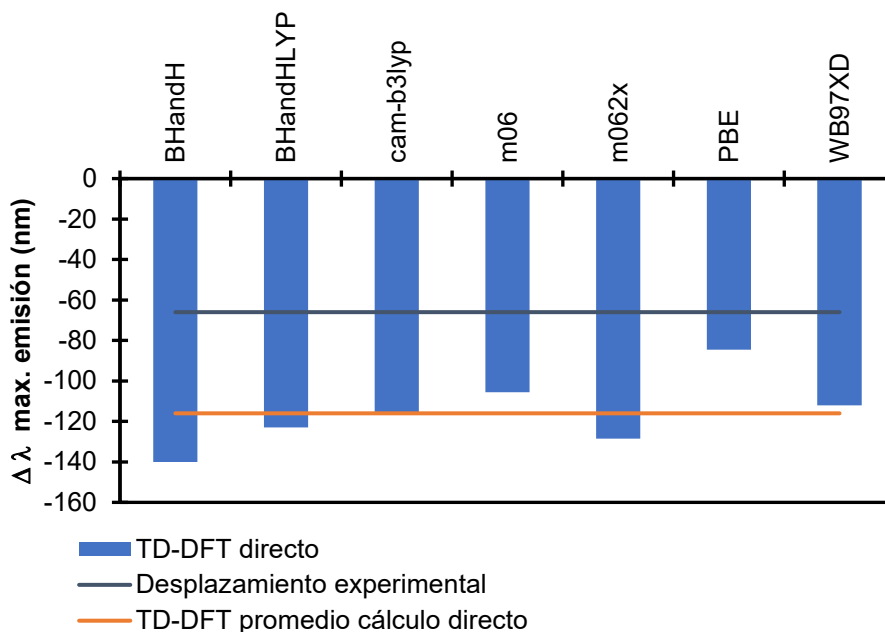


Figura 2.61: Valores de $\Delta\lambda$ de GDiazol a consecuencia de la quelación con Ba(ClO₄)₂, el cálculo se realizó de forma directa. La línea horizontal naranja representa el valor de $\Delta\lambda$ promedio calculado con los distintos funcionales. La línea horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental. Las líneas verticales azules representan los valores de $\Delta\lambda$ calculados con cada funcional.

Para llevar a cabo el cálculo de $\Delta\lambda$ utilizando la metodología del análisis se llevó a cabo el análisis tipo SCAN de las longitudes de onda de máxima emisión de las especies libres y queladas de los sistemas **GDiazol-Libre** y **GDiazol-Ba(ClO₄)₂**. Las rectas obtenidas se muestran en la **Figura 2.62** y los valores de las pendientes se muestran en la **Tabla 2.32**.

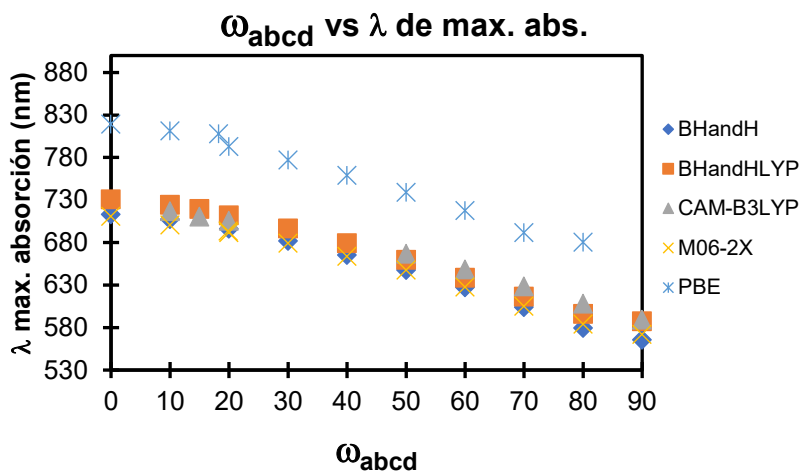


Figura 2.62: Rectas obtenidas del ángulo diedro formado entre el espaciador y el cromóforo en el sistema GDiazol-Libre contra la longitud de onda máxima de emisión.

Se realizó el cálculo de $\Delta\lambda_{\text{absorción}}$ utilizando las pendientes obtenidas y aplicando el análisis estructural, resolviendo la **Ecuación 3**.

$$\Delta\lambda_{abs} = m_{abs} * (\omega_2 - \omega_1) \text{ Eq 3.}$$

En donde $\Delta\lambda_{abs}$ es el desplazamiento de las longitudes de onda de máxima absorción, m_{abs} es la pendiente entre la longitud de onda máxima de absorción y el correspondiente ángulo diedro, ω_2 y ω_1 son los ángulos diedros de la especie quelada y libre. Los valores de $\Delta\lambda$ calculados se muestran en la **Tabla 2.32** y en el **Figura 2.63**. En promedio, el $\Delta\lambda$ calculado con los distintos funcionales corresponde a -52 nm, lo que representa un error de -14 nm respecto al valor experimental, con una desviación estándar de 8 nm. En contraste con el error promedio de 50 nm y una desviación estándar de 17 nm obtenido de forma directa.

Tabla 2.32. Determinación del desplazamiento de longitud de onda máxima de absorción para el sistema GDiazol, realizando el cálculo por análisis estructural

Funcional	Pendiente	ω_{abcd} GDiazol Libre	ω_{abcd} GDiazol Ba(ClO ₄) ₂	$\Delta\lambda$	Error
Experimental	N/A	N/A	N/A	-66	N/A
BHandH	-1.7395	10	47	-64	-2
BHandHLYP	-1.7437	15	47	-55	-11
cam-b3lyp	-1.6733	16	47	-53	-13
m06					
m062x	-1.6304	20	47	-44	-22
m06-l					
PBE	-1.7257	18	47	-50	-16
WB97XD	-1.4942	18	47	-43	-23
Promedio				-52	-14
Desv. Est.					8

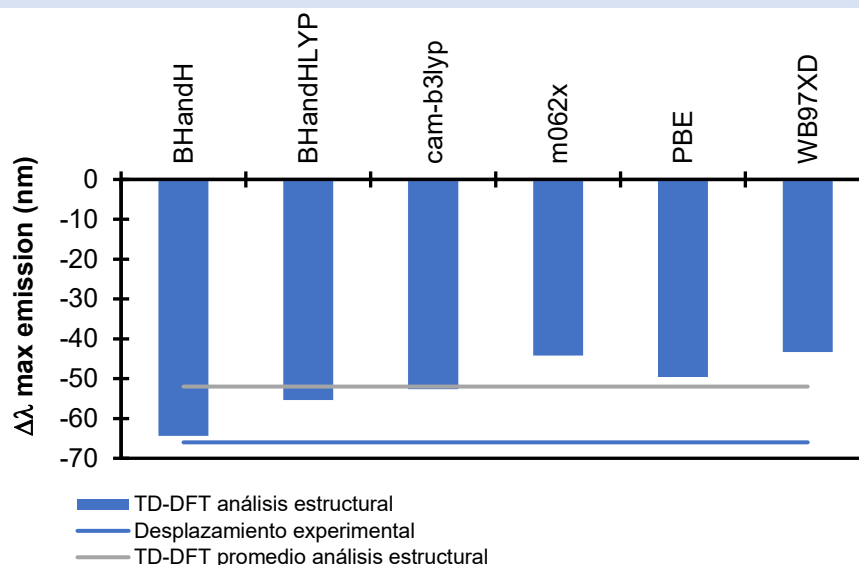


Figura 2.63: Valores de $\Delta\lambda$ de GDiazol a consecuencia de la quelación con Ba(ClO₄)₂, el cálculo se realizó utilizando el análisis estructural. La barra horizontal gris representa el valor de $\Delta\lambda$ promedio calculado con los distintos funcionales. La línea horizontal azul representa el valor de $\Delta\lambda$ experimental. Las líneas verticales azules representan los valores de $\Delta\lambda$ calculados a cada respectivo funcional.

En conclusión particular, y al igual que los sistemas fluorescentes bicolor **G1** y **G2**, el análisis estructural permitió el cálculo de $\Delta\lambda$ de absorción y emisión para el sistema GDiazol a consecuencia de la quelación con Ba(ClO₄)₂. Además, con la información obtenida con todos los sistemas fluorescentes bicolor estudiados, el análisis estructural es una herramienta útil que permitirá el diseño de nuevas generaciones de indicadores fluorescentes bicolor.

Conclusiones del capítulo II:

Se llevó a cabo el análisis de estructura-actividad los Indicadores Fluorescentes Bicolor **G1**, **G2** y **GDiazol** así como el Indicador Fluorescente Monocolor **G0**. En el caso de los sistemas bicolor, se encontró una correlación entre el cambio de ángulo diedro (formado por el grupo 1,4-fenileno y el sistema fluorescente) a causa de la quelación con el perclorato de bario y la longitud de onda máxima de absorción, así como de máxima emisión. La correlación, que puede aproximarse a una línea recta, permite el cálculo de la diferencia de longitudes de onda de máxima absorción y emisión. Este cálculo ha demostrado ser demostrativo y predictivo. Lo que representa una valiosa herramienta para el diseño de nuevos compuestos fluorescentes bicolors quelantes de bario (**Figura 2.64**).

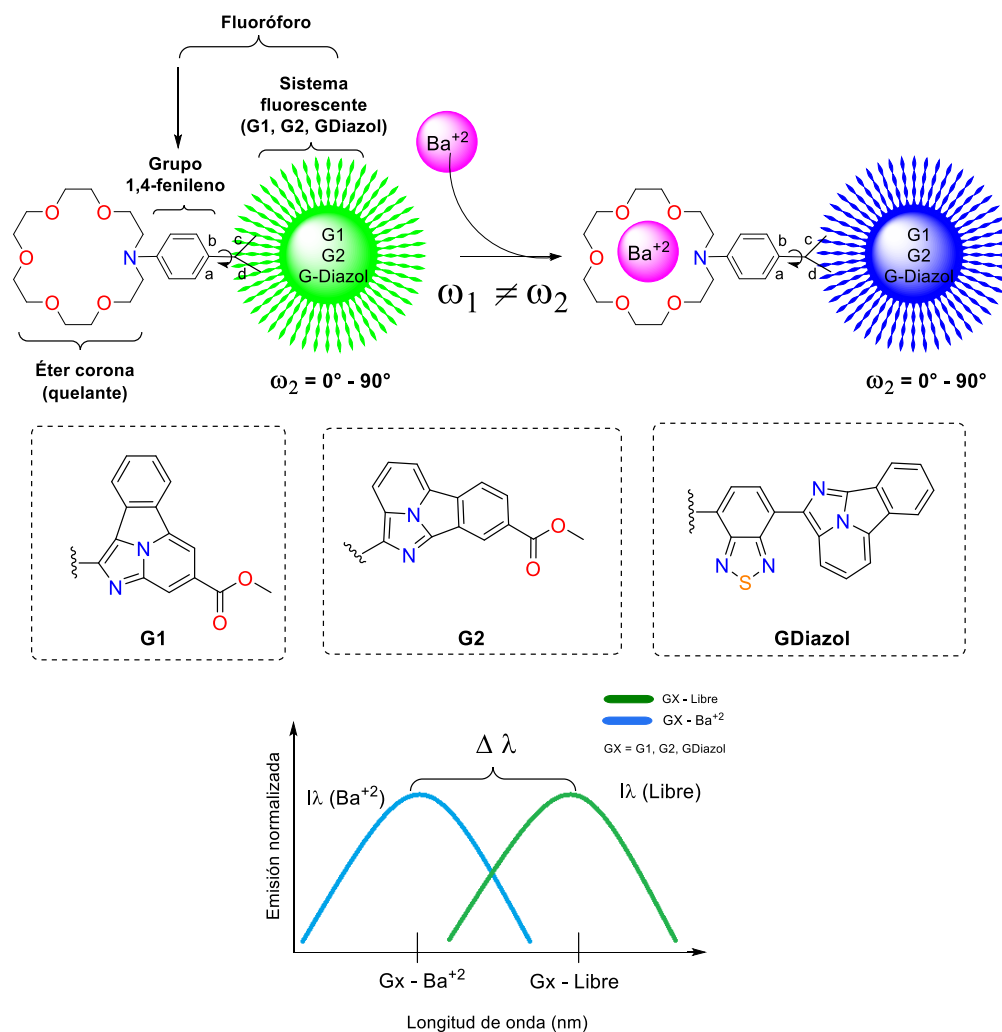


Figura 2.64: En los sistemas fluorescentes bicolor, G1, G2 y GDiazol la coordinación con Ba^{2+} causa un cambio en el ángulo diedro formado entre el 1,4-fenileno y el grupo tetracíclico. Este cambio causa un desplazamiento proporcional en las longitudes de onda de máxima absorción y de máxima emisión, misma que puede ser cuantificada.

Por otro lado, los Indicadores Fluorescentes Monocolor G0 tienen la particularidad de no cambiar la longitud de onda máxima de emisión en presencia del bario. Sin embargo, presentan la actividad OFF-ON. Se determinó que el efecto PET (**Esquema 2.65**) es el causante del estado “OFF”, mientras que la presencia del bario anula el efecto PET, permitiendo la fluorescencia (“ON”). Esto se comprobó al verificar que no hay cambio en el ángulo diedro formado entre el fenileno y el fluoróforo así como la matriz de ocupación calculado mediante CAS-SCF en el primer estado excitado (**Esquema 2.64-B**)

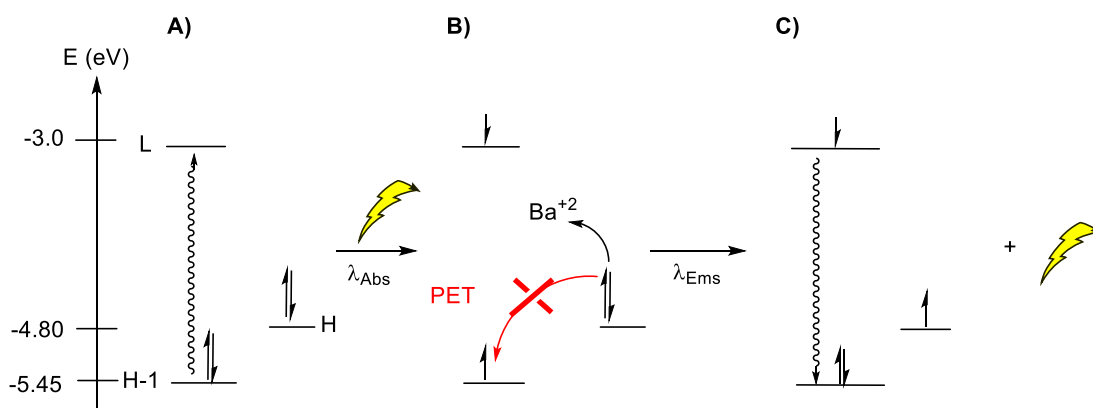


Figura 2.65: En el Indicador Fluorescente Monocolor, **G0**, la coordinación con Ba^{+2} anula los efectos del PET, activando la fluorescencia de este tipo de moléculas.

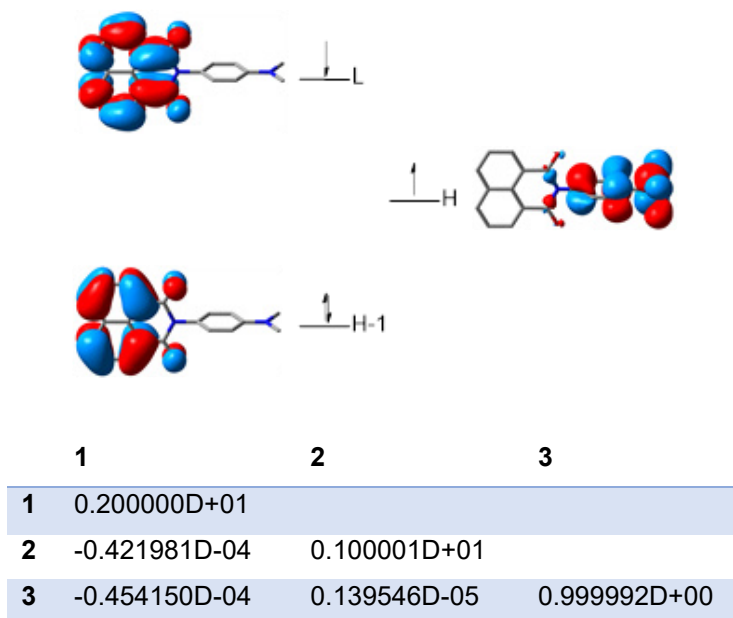


Figura 2.66: La desactivación del efecto PET se confirmó mediante el cálculo de la ocupación orbitalaria mediante CAS-SCF, dando una ocupación esperada para el PET en caso de la molécula **G0-libre**.

Perspectivas del capítulo II:

- 1) Realizar el estudio de estructura actividad de los mismos sistemas G1,G2 y GDiazol en presencia del Ba⁺², en ausencia del contraión perclorato y comparar con los futuros datos experimentales.
- 2) Realizar el estudio utilizando Ra⁺² y Ra(ClO₄)₂. Lo anterior debido a que es la única forma experimental hasta el momento de estudiar un átomo con naturaleza parecida al Ba⁺² en ausencia del contraión, como se espera que pase en el decaimiento doble del ¹³⁶Xe.

Capítulo III

Síntesis de oligómeros de prolinas no naturales altamente sustituidos con aplicaciones en organocatálisis.

Resumen

En el presente capítulo se llevó a cabo el estudio experimental de la síntesis de oligómeros de prolina no naturales altamente sustituidos, conformados por 2, 4, 8 y 16 unidades. En La Figura 3.1 se ejemplifica la ruta sintética propuesta para llegar al oligómero de 4 unidades (**3.14m**). El proceso se inicia mediante la síntesis de la imina **3.4** a partir del aldehído **3.1** y la amina **3.2**. Posteriormente, la imina sintetizada **3.4** reacciona vía cicloadición (3 + 2) con los nitroestirenos **3.3a-b** en presencia de un organocatalizador de fosoramidito **3.5** o **3.6** para dar las correspondientes prolinas **Exo-L (3.7c-f)** y **Exo-D (3.7c-f)**. Estas prolinas se metilaron para dar los compuestos **3.8g-i**. Las prolinas **3.8c-i** se sometieron a reacciones de hidrólisis para formar los correspondientes ácidos carboxílicos **3.9c-i**. Además, las prolinas **3.8c-i** también fueron sometidas a condiciones de reducción para dar las aminoprolinas **3.10c-i**. Posteriormente, las aminoprolinas **3.10c-i** y los ácidos carboxílicos **3.9c-i** se acoplaron para dar los dímeros de prolina **3.11j-l**. Los dímeros fueron hidrolizados y reducidos para dar los correspondientes dímeros de los ácidos carboxílicos **3.13j-l** y los dímeros de aminoprolinas **3.12j-l**. Finalmente, los fragmentos ácido y amino se sometieron una vez más a condiciones de acoplamiento para dar lugar al tetrámero **3.14m** Bajo un procedimiento similar, se continuó la propuesta de ruta de síntesis para la formación de los oligómeros de 8 y 16 unidades.

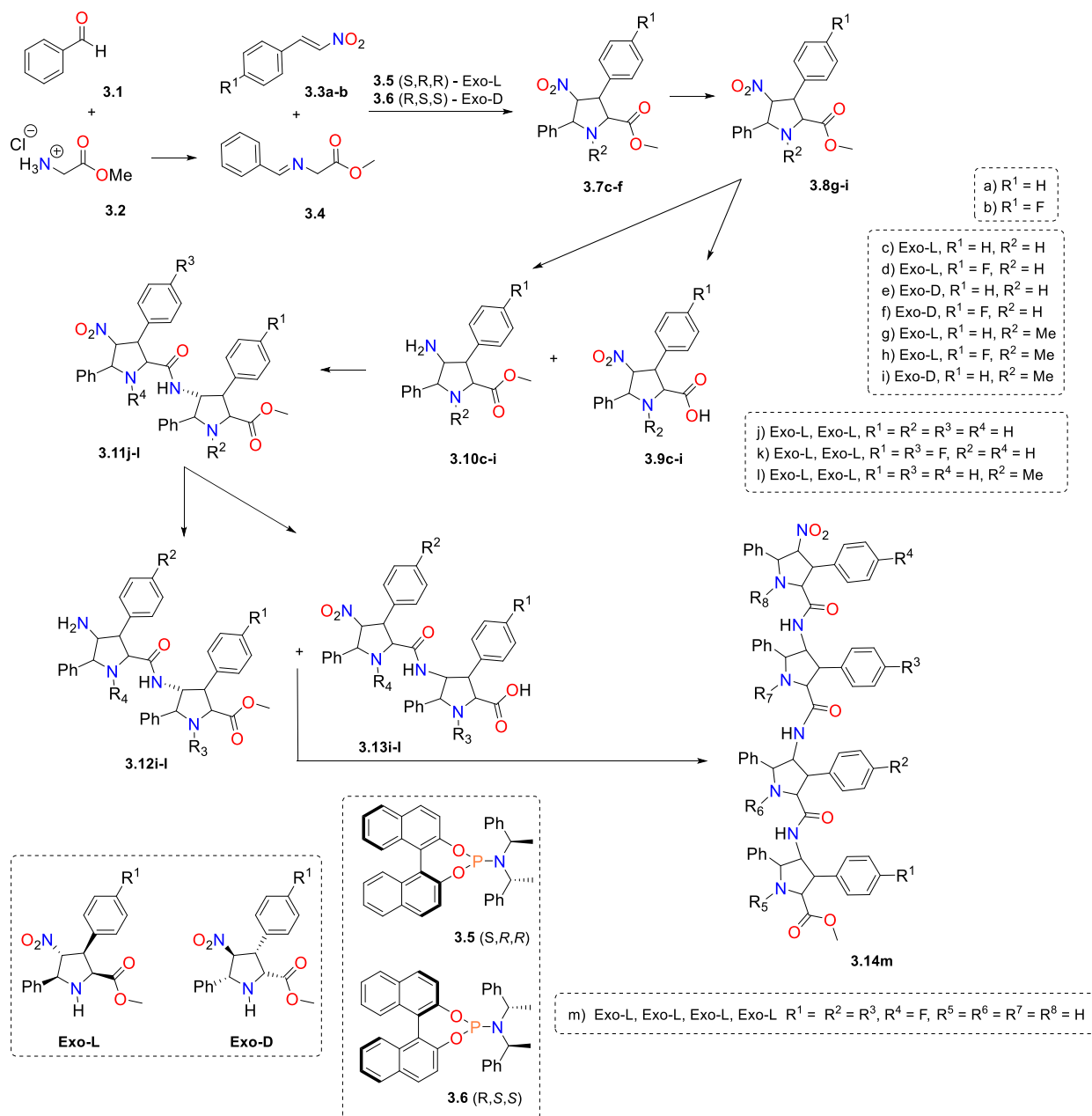


Figura 3.1: Resumen del capítulo III. La Figura corresponde a la ejemplificación de la ruta propuesta para la síntesis del tetrámero **3.14m**. La ruta final de síntesis se describe a lo largo del presente capítulo.

Síntesis de prolinas no naturales altamente sustituidas con aplicaciones en organocatálisis.

En el año 2000, el grupo de los Prof. List y MacMillan publicaron simultáneamente la primera catálisis de enamina⁶⁸ y la catálisis del ion iminio⁶⁹ respectivamente. Estas dos reacciones pioneras ejemplifican los principales mecanismos que gobiernan la organocatálisis covalente.⁷⁰ La reacción aldólica y reacciones relacionadas reportadas por List et. al. tiene lugar a través de la formación de las enaminas **3.17** a partir del aminoácido **3.15** (el cual actúa como organocatalizador) y el compuesto carbonílico **3.16** (**Figura 3.1**). En el intermediario **3.17**, la posición α es activada a través de una adición nucleofílica con incremento en la energía del HOMO. Por lo tanto, la reacción entre las enaminas **3.17** y la especie electrofílica **3.18** da lugar al intermediario zwitteriónico **3.19** que, a su vez, es hidrolizado para formar el producto **3.20** con la consecuente liberación del organocatalizador **3.15**.⁷¹ Este mecanismo puede extrapolarse a otras reacciones como las cicloadiciones de tipo Diels-Alder que involucran dienaminas como intermediarios.⁷²

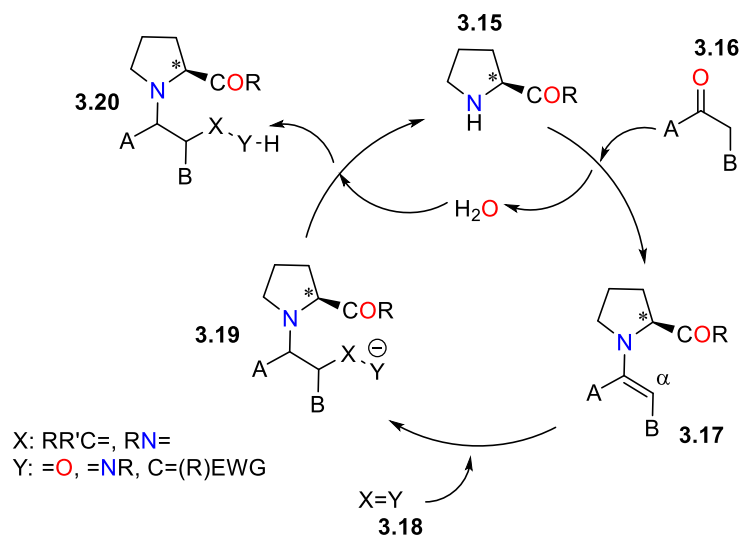


Figura 3.1: Organocatálisis vía enamina **3.17** a partir del aminoácido **3.15**. Ruta catalítica propuesta por List.

Por otro lado, de acuerdo con la reacción reportada por MacMillan et al., un aminoácido secundario como organocatalizador **3.1** puede formar una sal de iminio de carácter electrofílico **3.22** (**Figura 3.2**) cuya energía de LUMO es menor que su precursor α,β -insaturado **3.21**. Este decaimiento en la energía del LUMO se traduce en una aceleración de la reacción de cicloadición (4+2) entre el dieno y el dienófilo para generar un intermediario catiónico **3.24**. Una hidrólisis ácida de esta última especie da lugar al correspondiente cicloaducto de Diels-Alder **3.25** y regenerando el organocatalizador **3.1**.⁶⁹

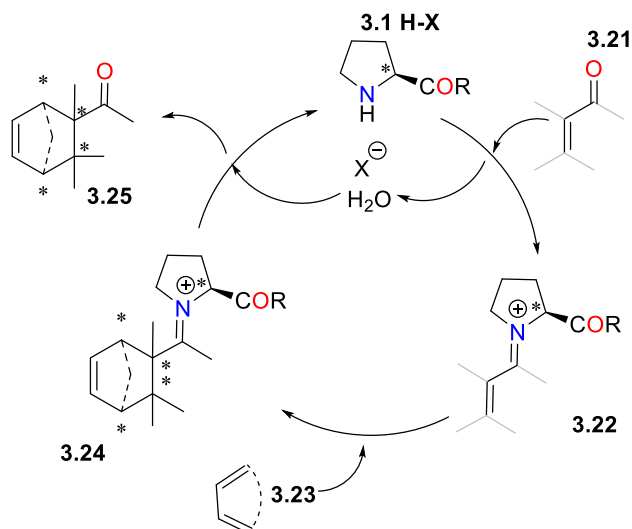


Figura 3.2: Organocatálisis vía ion iminio. Ruta de catálisis propuesta por MacMillan et al.⁶⁹

La *L*-prolina ha sido el catalizador más empleado para la organocatálisis debido a su versatilidad y su alta eficiencia. Sin embargo, los problemas de solubilidad en disolventes orgánicos, altos tiempos de reacción y altas cargas de catalizador han provocado a la búsqueda de catalizadores más reactivos.⁷³ A lo largo del siglo XXI han surgido alternativas, como lo son la formación de aminoácidos no naturales sintéticos. En los últimos años se han diseñado nuevas rutas sintéticas para la obtención de aminoácidos con capacidad de actuar como organocatalizadores. Dos de las principales vías son la preparación de organocatalizadores derivados de aminoácidos naturales, para que puedan cumplir el rol de organocatalizadores. El aminoácido más comúnmente utilizado para este propósito es la 4-hidroxiprolina (**3.26**, **Figura 3.3**).

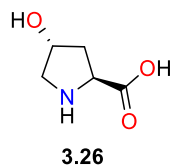


Figura 3.3: 4-hidroxiprolina, este compuesto es de los organocatalizadores más utilizados y del que se basa el diseño de organocatalizadores más eficientes.

Algunos ejemplos pueden ser los descritos por los grupos de Hayashi,⁷⁴ Luo,⁷⁵ Wennemers e Iwabuchi⁷⁶ (**Figura 3.4-A**) los cuales, han sido utilizado como catalizadores en reacciones para la obtención de precursores como derivados del nitroestireno o el aducto de aza-Michael/Henry, así como para la síntesis total de múltiples compuestos, como la convultamidina E y la Juvabiona (**Figura 3.4-B**).

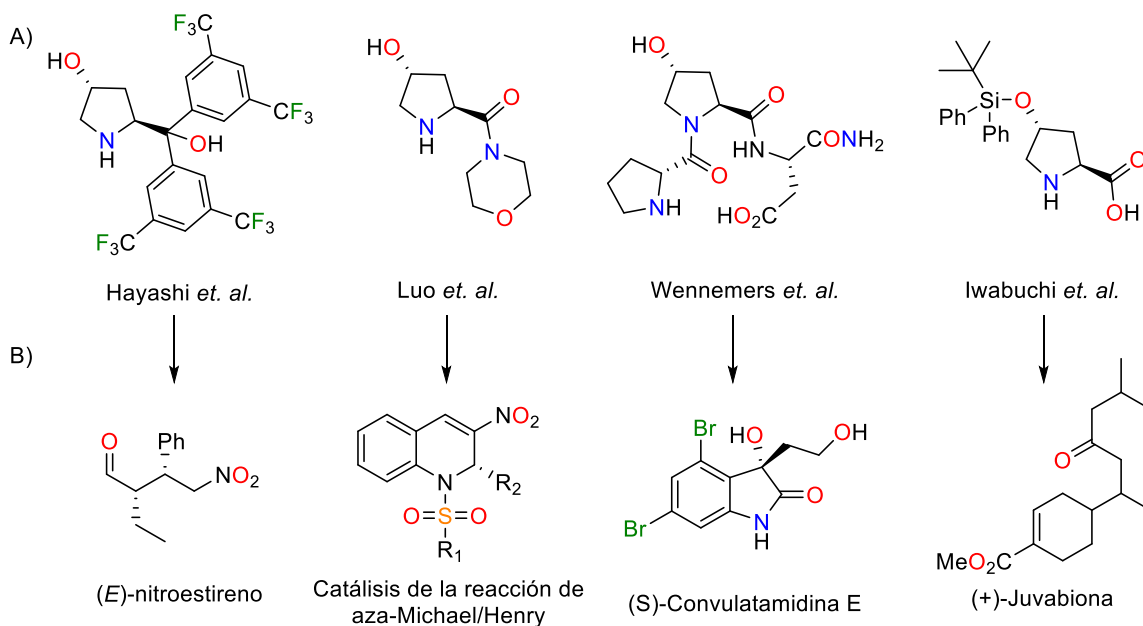


Figura 3.4: A) Organocatalizadores basados en 4-hidroxiprolina y ejemplos de catálisis B) Productos obtenidos mediante catálisis de organocatalizadores basados en 4-hidroxiprolina.

La segunda vía es la síntesis de aminoácidos sintéticos no naturales. Algunos ejemplos de esta metodología sintética son los descritos por e Itoh,⁷⁷ Jacobsen⁷⁸ y Cossío⁷⁹ (**Figura 3.5**) los cuales, permitieron con éxito la síntesis total de diversos productos naturales con altas enantioselectividades.

Para la síntesis de estos catalizadores existen una gran diversidad de rutas de síntesis y diversas formas de clasificación. En este caso se ha optado por clasificar en aminoácidos sintéticos cíclicos y abiertos. Sin embargo, muchos de estos catalizadores resultan estructuralmente complejos y de múltiples etapas de síntesis. Lo ideal es tener una molécula estructuralmente simple, pero con alta eficiencia como organocatalizador. Un ejemplo de organocatalizador que cumple con estas especificaciones es el organocatalizador sintético basado en prolina del profesor Cossio *et. al.* utilizado en la síntesis de la pancracina (**Figura 3.5**).⁷⁹

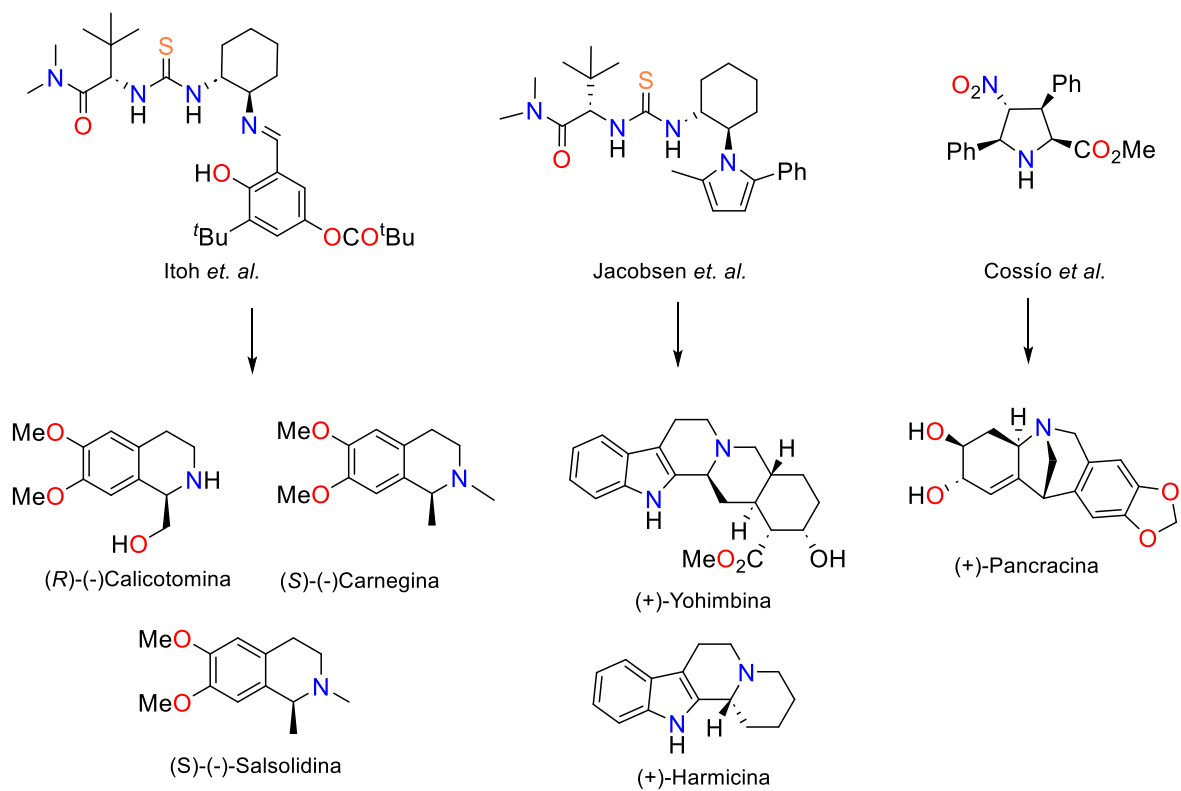


Figura 3.5: Organocatalizadores basados en aminoácidos sintéticos no naturales para la síntesis de diversos derivados de productos naturales.

En el año 2015, Cossio *et. al.* realizaron la síntesis enantioselectiva de diversos aminoácidos sintéticos (**Figura 3.6, 3.7c-e**) mediante el uso de iluros de azometino (**3.4'**) y el nitroestireno (**3.3**) en presencia de los fosoroamiditos quirales como catalizadores e inductores quirales **3.5** o **3.6**, trietilamina como base y la sal de triflato de cobre como catalizador.⁸⁰

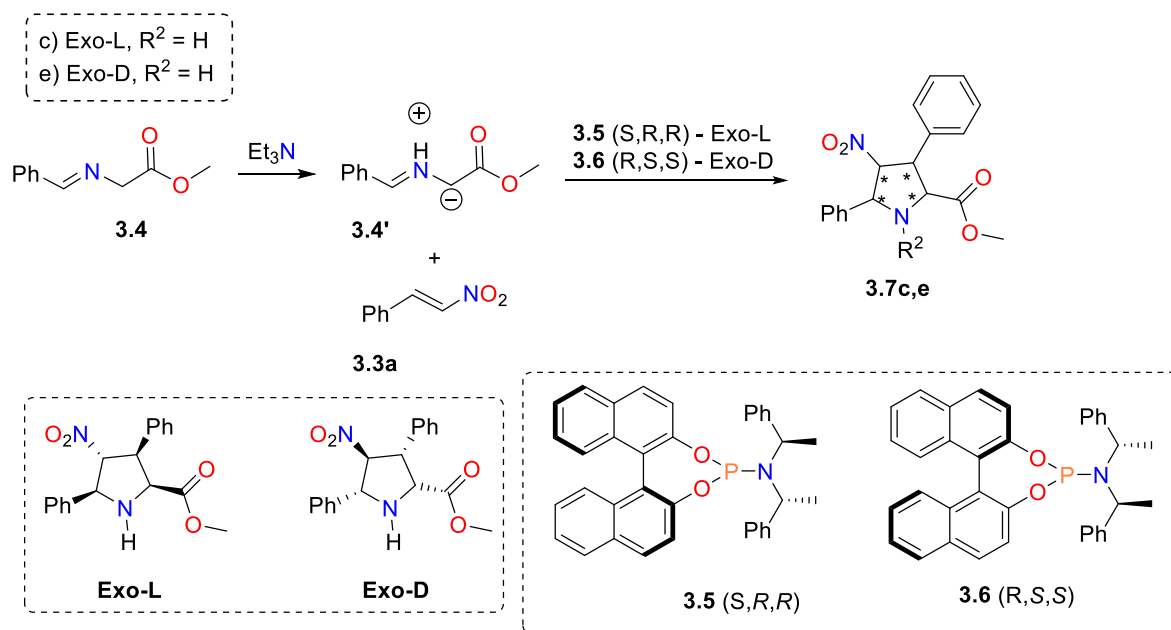
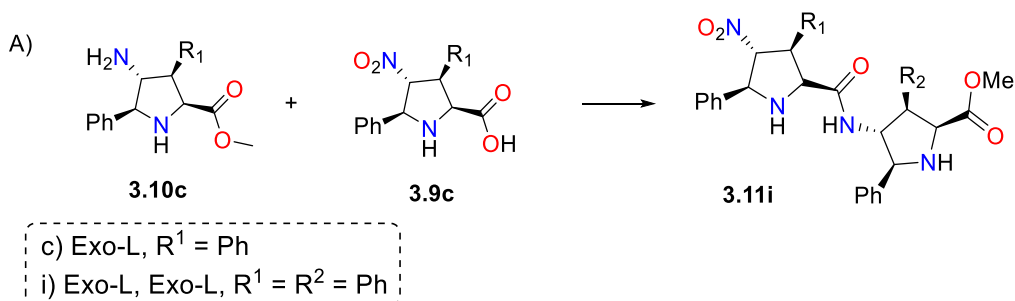


Figura 3.6: Síntesis de prolina no naturales de Cossío et al. sintetizados mediante el uso de organocatalizadores de fosforamidito.

En el año 2021, Cossio et al. realizaron la síntesis de diversos dímeros de aminoácidos sintéticos provenientes de los iluros de azometino con propiedades en catálisis asimétrica (**Figura 3.7-A**). Estos dímeros son capaces de activar el LUMO de los aceptores de Michael, así como de aumentar la energía del HOMO de las especies nucleofílicas en reacciones de condensación aldólica.⁸¹ Con base en lo relevante de la actividad mostrada por estos dímeros, en este proyecto se busca continuar con el desarrollo e investigación de dímeros de prolina quirales no naturales y densamente sustituidas así como su posterior funcionalización al oligómero correspondiente de prolina altamente sustituidas y no naturales. (**Figura 3.7-B**).



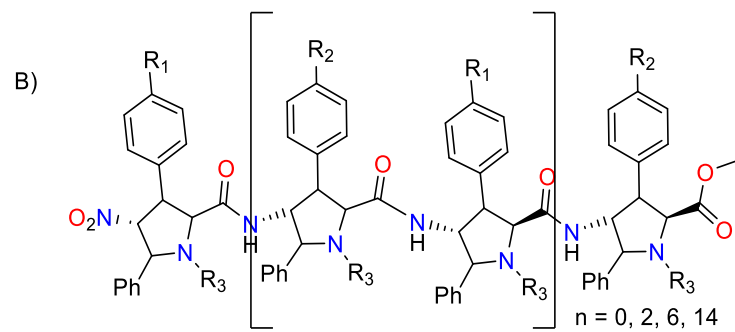


Figura 3.7: A) Dímeros sintetizados por Cossío et. A. B) Oligómeros objetivos.

Justificación:

Es importante generar nuevos organocatalizadores basados en aminoácidos sintéticos con capacidad de catálisis. Lo anterior debido a la versatilidad catalítica de los monómeros derivados de prolina, la novedosa aplicación de dímeros de las mismas y a lo inexplorado en catálisis con oligómeros de prolina. Por lo tanto, es necesario optimizar las rutas de síntesis que permitan la obtención eficiente de estos nuevos catalizadores, así como explorar los oligómeros como potenciales catalizadores quirales con actividad catalítica potenciada.

Hipótesis:

Es posible la síntesis de oligómeros de prolinas no naturales de 4, 8 y 16 unidades a partir del correspondiente monómero. Estos oligómeros tendrán capacidades catalíticas superiores a las observadas en los dímeros, serán eficientes organocatalizadores en reacciones de condensación.

Objetivo General

Llevar a cabo la síntesis de tetrámeros, octámeros y decahexámeros de derivados de prolinas no naturales.

Objetivos particulares (Figura 3.8):

- 1) Llevar a cabo la síntesis de los derivados de prolina **3.7c-i**, mediante catálisis asimétrica de la reacción de cicloadición entre iluros de azometinos de imina **3.4'** y nitroestirenos **3.3a-b**.
- 2) Realizar la reducción (**3.10c-i**) e hidrólisis (**3.9c-i**) de los correspondientes derivados de prolina.
- 3) Realizar la reacción de acoplamiento entre los aminos (**3.10c-i**) y ácidos carboxílicos correspondientes (**3.9c-i**), para dar lugar a los dímeros peptídicos (**3.11j-l**).
- 4) Realizar la reacción de reducción (**3.12j-l**) e hidrólisis (**3.13j-l**) de los dímeros correspondientes.
- 5) Realizar la reacción de acoplamiento entre los amino y ácidos carboxílicos de los dímeros correspondientes, para dar lugar al tetrámero peptídico (**3.14m**).
- 6) Continuar la secuencia para la obtención de octámeros y decahexámero.

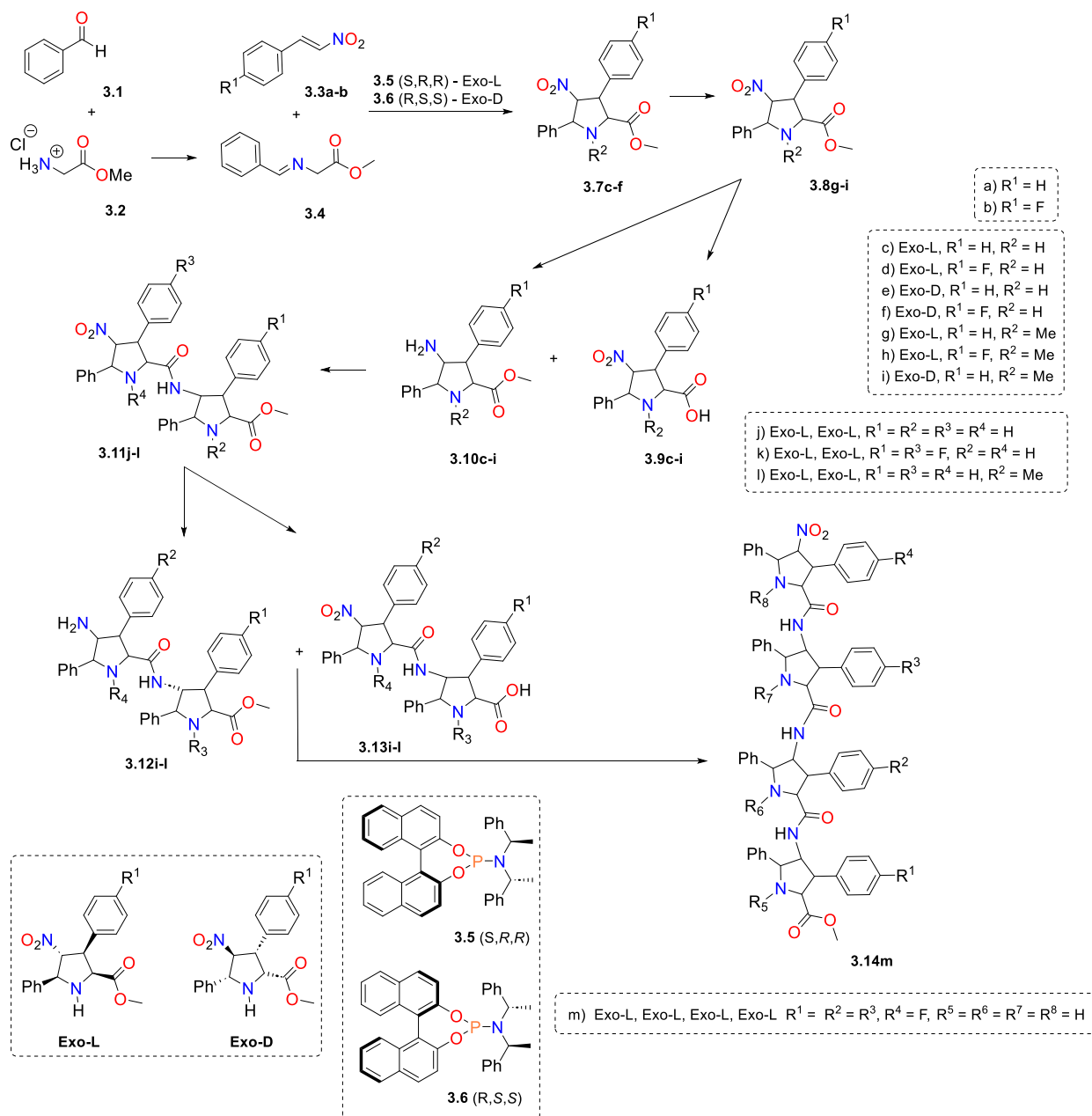


Figura 3.8: Estructuras objetivos del capítulo 3.

Síntesis de prolinas quirales no naturales altamente sustituidos.

Se llevó a cabo la síntesis de la imina **3.4** (Figura 3.9) mediante una reacción de condensación entre el aldehído **3.1** y el derivado de glicina **3.2** utilizando cloruro de metileno como solvente. Bajo estas condiciones, la imina **3.4** se obtuvo con un rendimiento del 96%. El compuesto se caracterizó por medio de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). Las señales características que permitieron su identificación son los protones del metoxilo y los protones alfa a carbonilo, así como la integración de los protones aromáticos y el protón de imina en 8.29 ppm.

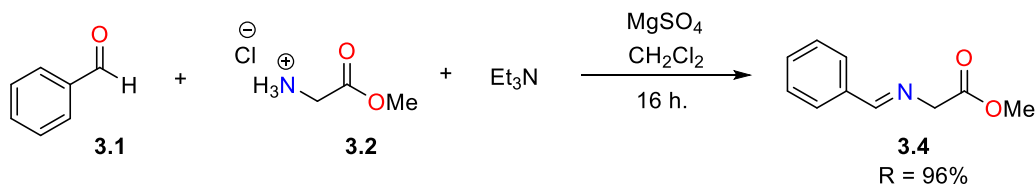


Figura 3.9: Síntesis de iminas **3.4** mediante la reacción de condensación entre el aldehído **3.1** y el clorhidrato **3.2**.

Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de los catalizadores de fosforoamiditos (**S,R,R**) y su enantiómero (**R,S,S**) (Figura 3.10). Se emplearon los bifenoles y las feniletilaminas correspondientes en presencia de trietilamina y cloruro de fósforo. La pureza enantiomérica de los compuestos se confirmó mediante UPLC-UV-Vis utilizando columna quiral 1B y comparando con los compuestos de referencia.

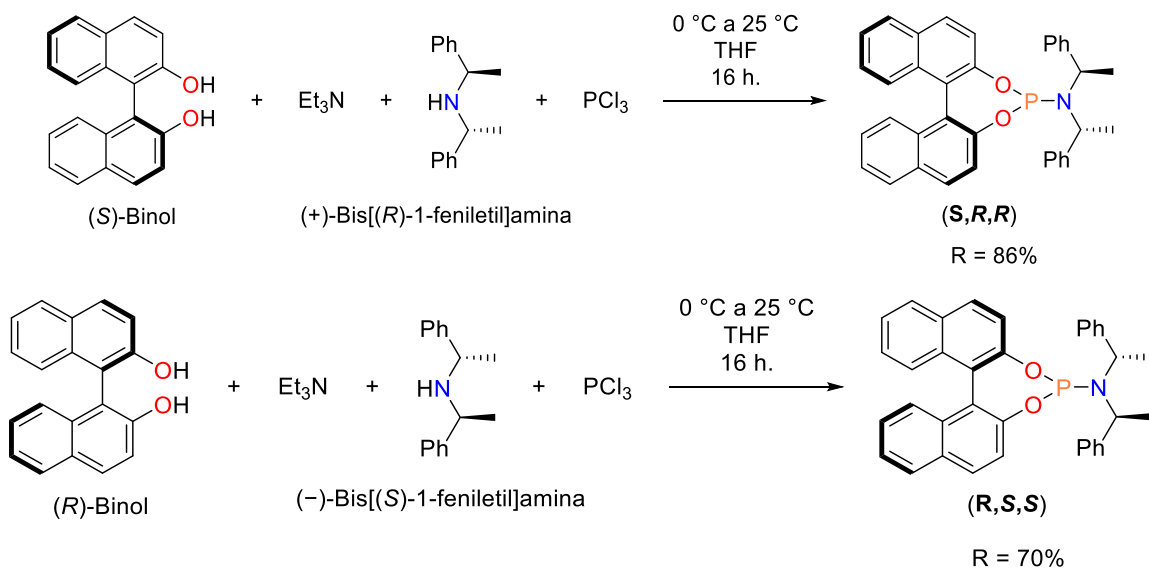


Figura 3.10. Síntesis de catalizadores de fosforoamiditos (**S,R,R**) y su enantiómero (**R,S,S**) mediante los correspondientes bifenoles y las feniletilaminas en presencia de TEA y cloruro de fósforo.

Una vez sintetizados los catalizadores de fosoramidito (**S,R,R**) y (**R,S,S**) se llevó a cabo la síntesis de las prolinas no-naturales quirales **3.7c-f** mediante el uso de la imina **3.4**, los nitroestirenos **3.3a-b**, los catalizadores de fosoroamiditos (**S,R,R**) / (**R,S,S**), y triflato de cobre con rendimientos de 64%-78% y excesos enantioméricos del 97%-98% (**Figura 3.11**). El flúor permitió realizar análisis por RMN de ^{19}F en reacciones posteriores. Las estructuras fueron confirmadas mediante RMN de ^1H . Además, el exceso enantiomérico fue determinado mediante HPLC con columna quiral 1B, la integración relativa permitió la cuantificación del exceso enantiomérico. El tiempo de retención comparado con los compuestos de referencia permitió la caracterización de los enantiómeros **D/L**.

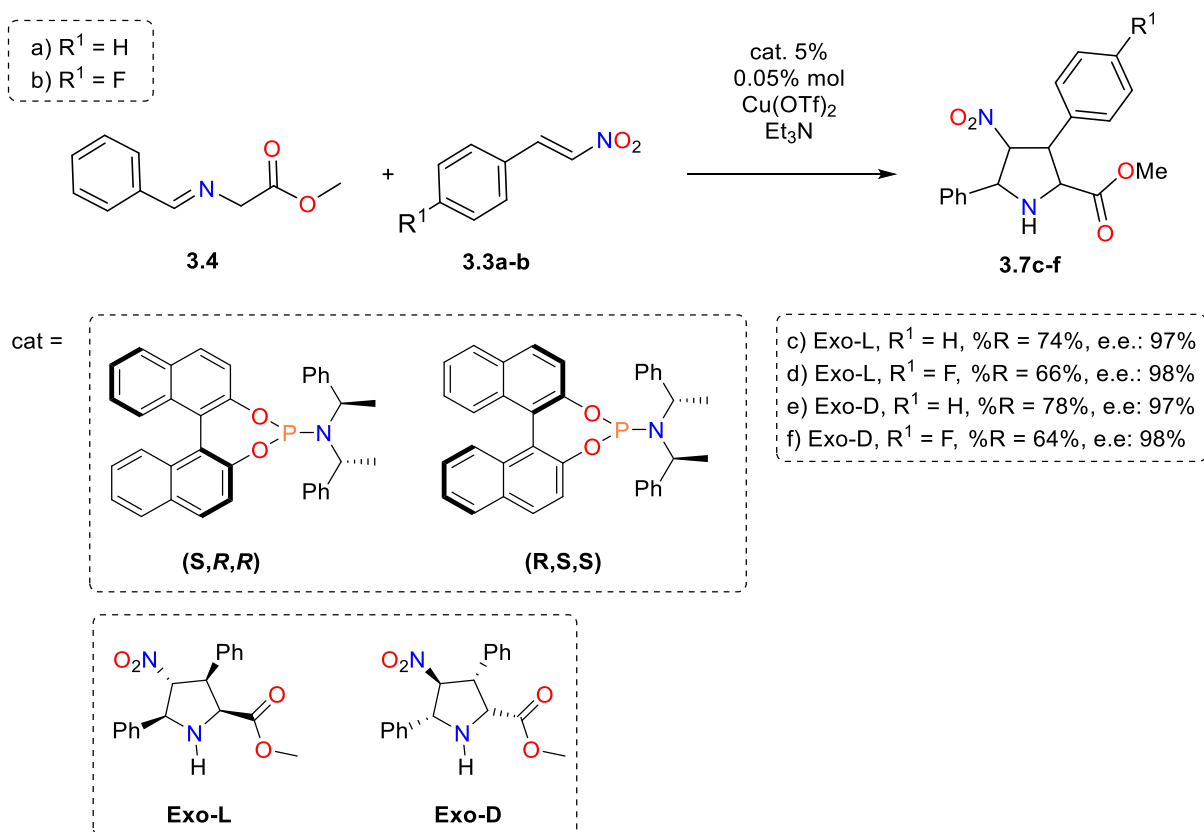


Figura 3.11: Síntesis de prolinas no-naturales quirales mediante la reacción de cicloadición (3+2) entre la imina **3.4** y los nitroestirenos **3.3a-b**. Los organocatalizadores de fosoramidito (**S,R,R**) y (**R,S,S**) actuaron como inductores quirales.

El siguiente paso de reacción correspondió a la metilación de las prolinas **3.7c,e** para la obtención de las N-Me prolinas **3.8g,h** (**Figura 3.12**), para ello se utilizaron 1,3,5-trioxano, trietilsilano y ácido trifluoroacético, así como cloruro de metileno como disolvente. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente durante 16 horas. Los rendimientos fueron del 44% al 89%. La estructura fue confirmada por RMN de ^1H , con la adición de una señal simple que integra para 3 protones.

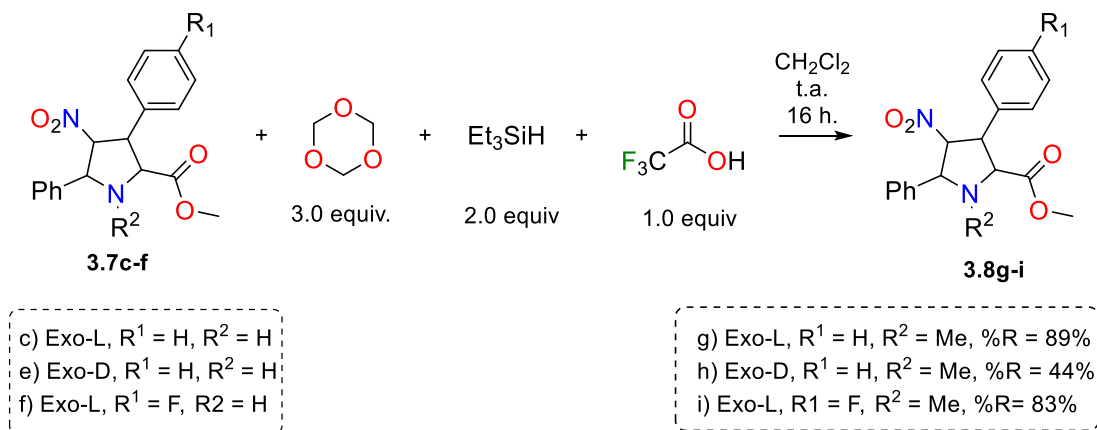


Figura 3.12: Metilación reductiva de las prolinas **3.7c-f** para la obtención de las N-metilprolinas **3.8g-i**. Las condiciones de reacción corresponden a 3 equivalentes de 1,3,5-trioxano, 2 equivalentes de trietilsilano, 1 equivalente de ácido trifluoroacético en presencia de diclorometano como disolvente, temperatura ambiente y 16 horas de reacción.

Una vez llevado a cabo la metilación, se procedió a realizar la reducción del grupo nitro de los compuestos **3.8c-d,g-h** para obtener las γ -aminoprolinas **3.10c-d,g-h**. Se utilizó hierro como agente reductor y ácido clorhídrico como donador de protones en presencia de una mezcla metanol/agua. La reacción procedió con rendimientos del 20-80%. Los compuestos N-metilados dieron rendimientos mayores (78-80%) con respecto a sus homólogos no protegidos (20-24%). (**Figura 3.13**). En RMN de 1H el desplazamiento de las señales alifáticas a campos altos por el efecto de apantallamiento del grupo amino, así como la integración fueron las evidencias que permitieron comprobar la presencia del compuesto deseado.

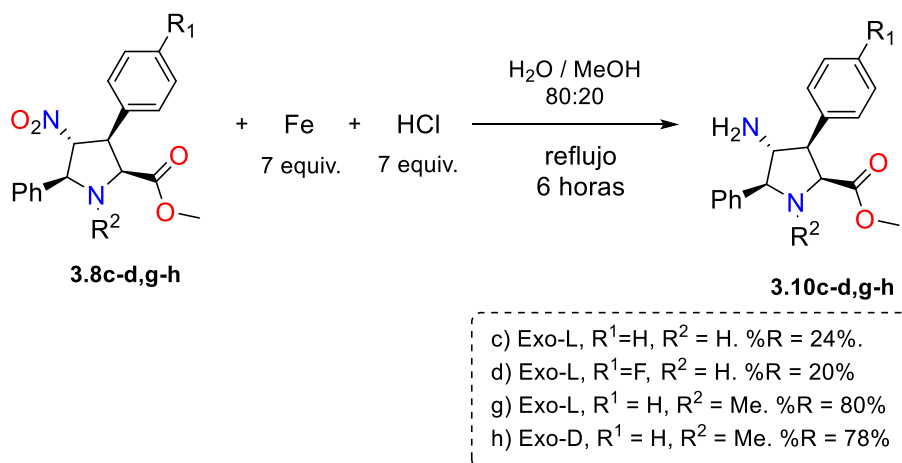


Figura 3.13: Reducción del grupo nitro bajo la reacción de Béchamp. Las condiciones de reacción corresponden a 7 equivalentes de hierro, 7 equivalentes de ácido clorhídrico en una mezcla 80:20 de metanol/agua a temperatura de reflujo durante 6 horas.

Por otro lado, se llevó a cabo la hidrólisis básica del grupo éster de las prolinas **3.7c-f** para la obtención de los ácidos carboxílicos **3.8c-f** (Figura 3.14). Para ello se utilizó hidróxido de sodio en presencia de una solución de metanol/agua bajo agitación a temperatura ambiente por 16 horas con posterior acidificación a pH = 1. En RMN de ^1H la desaparición de la señal del singulete del éster fue la señal confirmatoria de que la reacción procedió exitosamente.

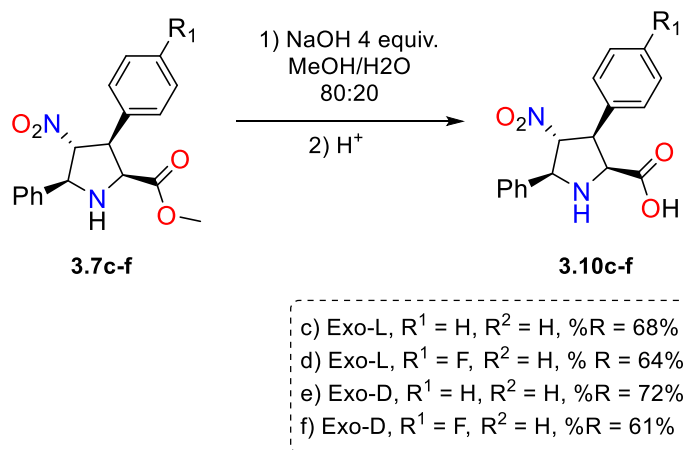


Figura 3.14: Hidrólisis del grupo éster de las prolinas **3.7c-f** mediante hidrólisis básica con posterior acidificación del carboxilato a pH = 1 para la obtención de los ácidos carboxílicos **3.10c-f**.

Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de los dímeros de prolina **3.11j-l**, utilizando las γ -aminoprolinas **3.10c-h** y los ácidos carboxílicos **3.19c-h** PyBOP como agente acoplante, en presencia de DIPEA (Figura 3.15).

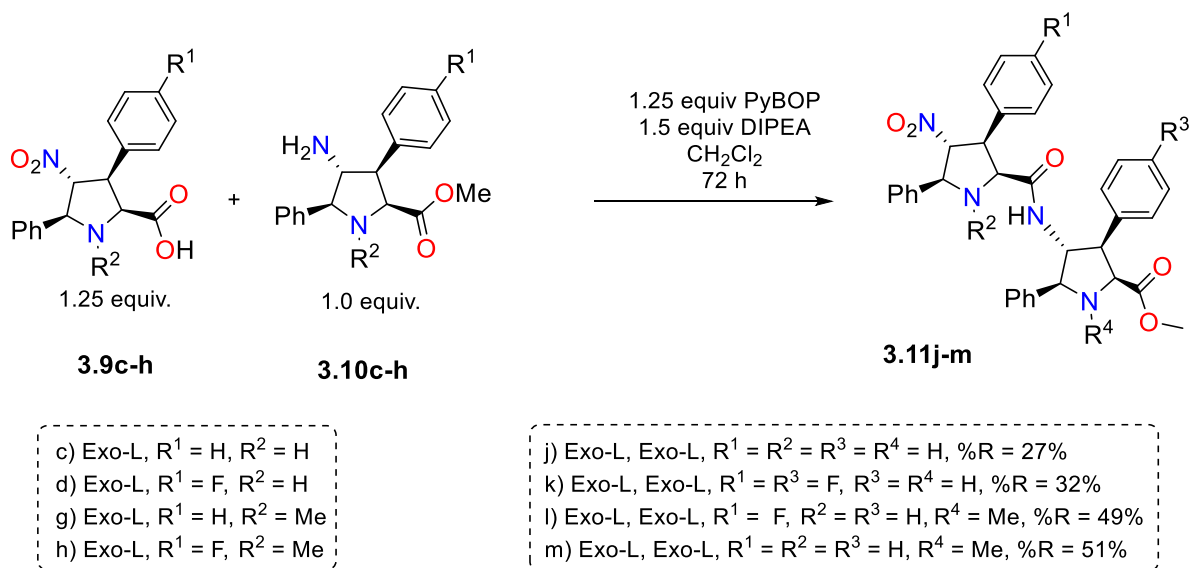


Figura 3.15: Síntesis de los dímeros de prolina mediante acoplamiento con PyBOP de las aminoprolinas **3.10c-h** y los ácidos carboxílicos **3.9c-h**.

En la **Figura 3.16a** se reporta el espectro de RMN de protón del compuesto **3.11j**, donde puede observarse que las señales características corresponden al metilo del éster que integra para 3 unidades, el metilo de amina que integra para 3 unidades, los 8 protones alifáticos, así como los 19 protones aromáticos. La dimerización se confirmó por RMN de ^{19}F mostrado en la **Figura 3.16b**, donde se observan dos señales de flúor que integra cada uno a la unidad, correspondiente a cada flúor del monómero.

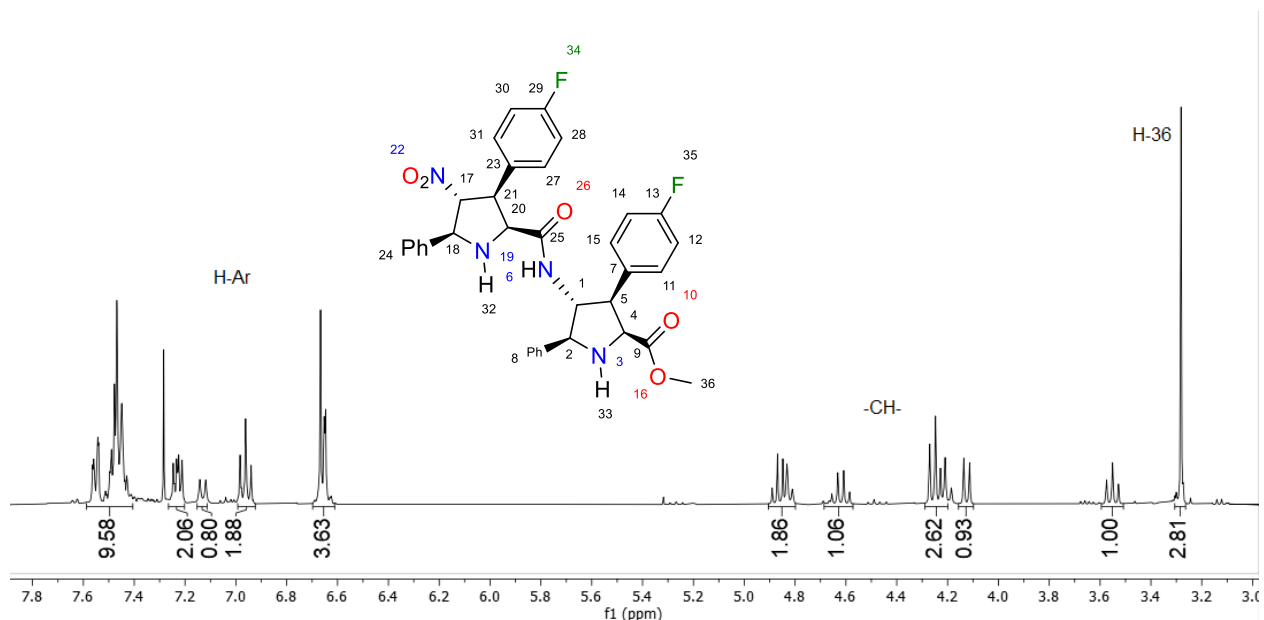


Figura 3.16a. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.11j** (CDCl_3 , 400 MHz).

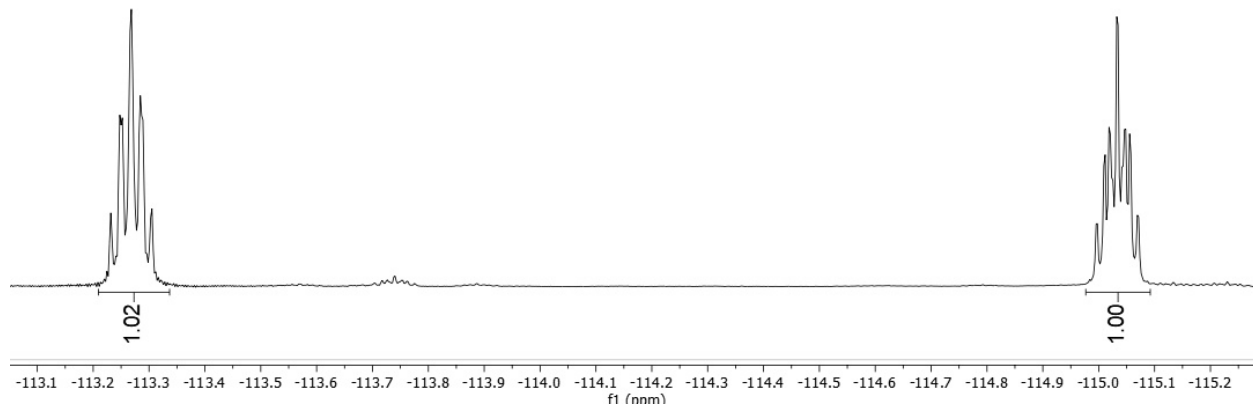


Figura 3.16b. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **3.11j** (CDCl_3 , 376 MHz).

Una vez llevado a cabo la síntesis de los dímeros **3.11j-l**, se procedió a realizar la hidrólisis para la obtención del ácido carboxílico **3.13i**, como se muestra en la **Figura 3.17**. Como condiciones iniciales

se utilizó hidróxido de sodio en presencia de una mezcla metanol/agua 20:80 a 100 °C durante 24 horas, posteriormente, se acidificó el medio a pH = 1 para la conversión del correspondiente carboxilato a ácido carboxílico. El espectro de RMN de ^1H del producto obtenido se muestra en la **Figura 3.18**. Se observa señales no deseadas en 11.0 ppm y 6 ppm. Además de dos señales de éster que indican reacción incompleta. Con el objetivo de reducir las reacciones no deseadas se utilizaron temperaturas menores, de 80 °C a 40 °C (**Entradas 2-4 Tabla 3.1**). Sin embargo, aún se observaron las señales no deseadas. Se realizó la reacción a temperatura ambiente durante 48 horas. En la **Figura 3.19** se muestra el espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción obtenido, posterior de la acidificación. Las señales no deseadas en 11 ppm y 6 ppm no se observan, por integración relativa del protón del éster, se calcula una conversión de éster a ácido carboxílico del 66%. Se permitió la evolución de la reacción a 72 horas, sin embargo, no se observó cambio con respecto a las 48 horas.

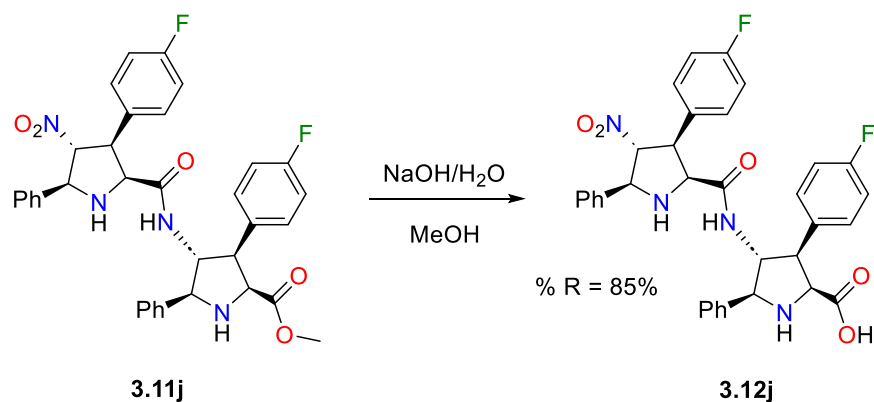


Figura 3.17: Hidrólisis del dímero.

Tabla 3.1: Optimización de hidrólisis.

Entrada	Temperatura	Tiempo	Resultado
1	100 °C	16 h.	---
2	80 °C	16 h.	---
3	60 °C	16 h.	---
4	40 °C	16 h.	---
6	25 °C	48 h.	66%
7	25 °C	72 h.	66%

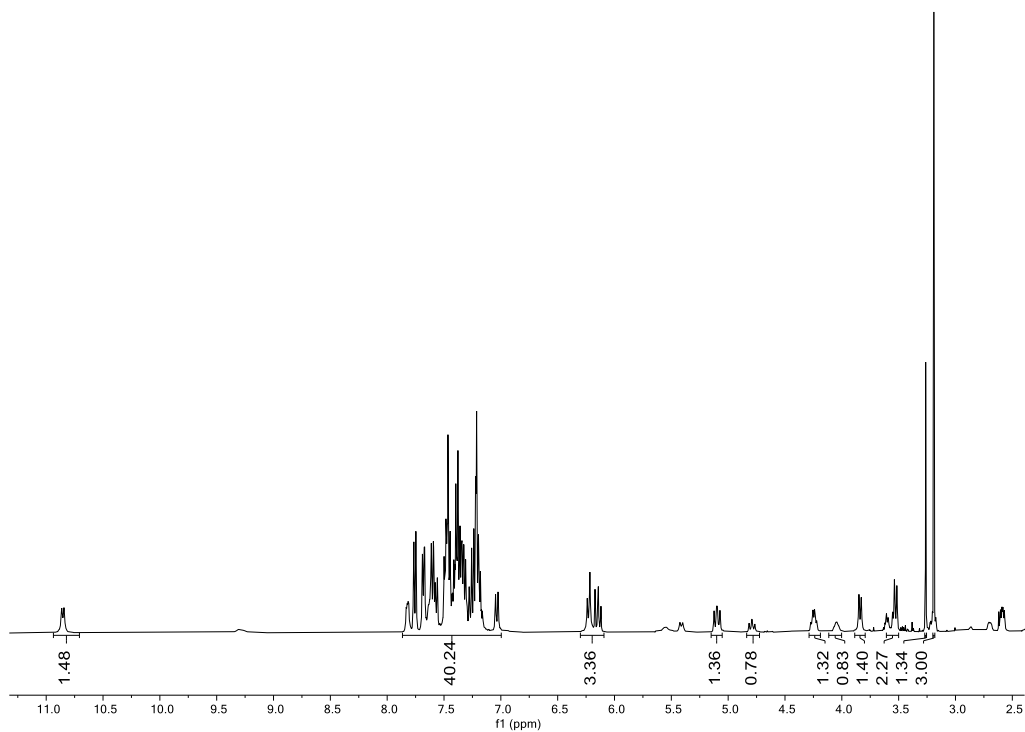


Figura 3.18: Espectro de RMN de crudo de reacción a altas temperaturas. (DMSO-d₆, 400 MHz).

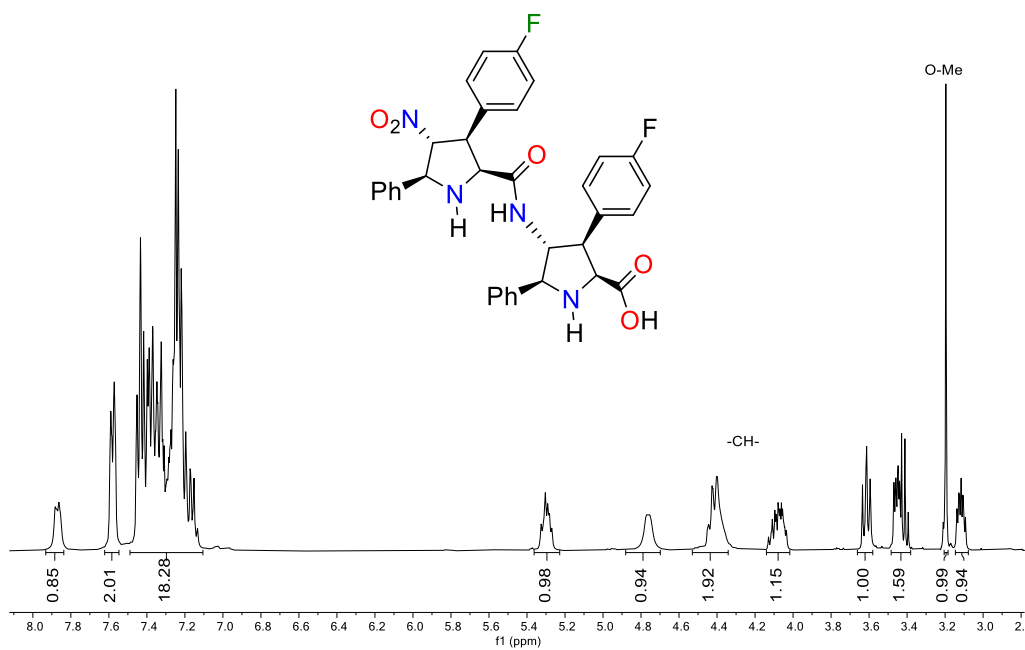


Figura 3.19: Espectro de RMN de ¹H de **3.12j**. (DMSO-d₆, 400 MHz).

En la **Figura 3.20**, se muestra la reducción con hierro del dímero **3.12j** para la obtención del amino **3.12j**, sin embargo, no fue posible aislar el producto esperado, por lo que se procedió a realizar la reducción utilizando química de flujo continuo y catalizador de Raney/Niquel.

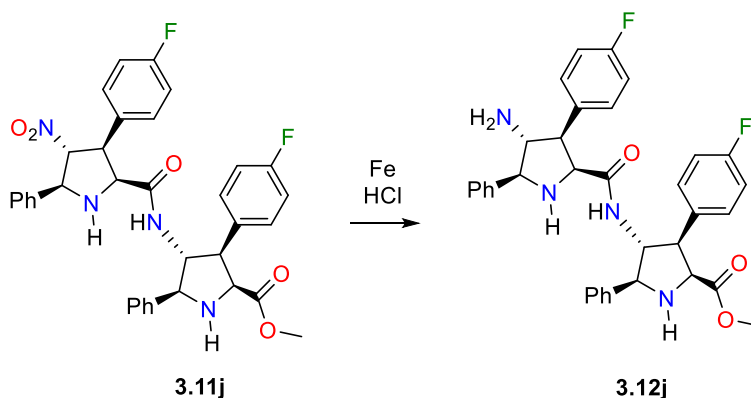
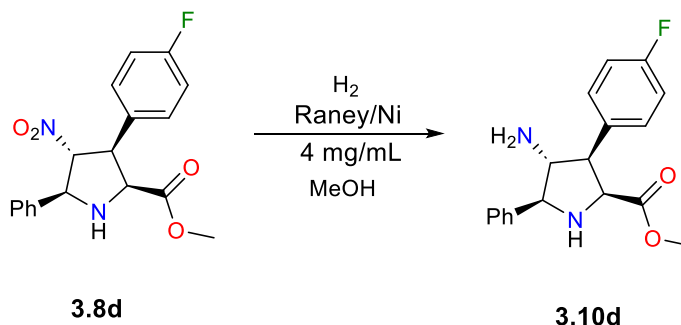


Figura 3:20. Reducción del dímero con hierro.

Como reacción modelo, se utilizaron las prolina sintetizadas anteriormente (**3.8d**), debido a que las aminas pudieron ser utilizadas como compuestos de referencia, además, se aprovechó la presencia del flúor para realizar un monitoreo por RMN de ^{19}F . Como condiciones iniciales, se utilizó un cartucho de Raney/Ni con la capacidad de la celda electrolítica al 100%, 60 °C de temperatura a 20 bar de H_2 con un flujo de 1 ml/min a concentración de la prolina de 4 mg/ml. (**Tabla 3.2, entrada 1**). Bajo estas condiciones iniciales se observó un solo producto en el espectro de RMN de ^{19}F , sin embargo, no corresponde con la señal esperada de la 4-aminoproline esperada **3.10j** ni al material de partida **3.8d**. Se modificaron las temperaturas del reactor a 40 °C, 30 °C y 25 °C y bajo estas condiciones la señal desconocida empieza a disminuir, sin embargo, se observan más señales de las cuales ninguna corresponde con el producto esperado (**Tabla 3.2, entradas 2-4, Figura 3.21**).

Tabla 3.2 Optimización de reducción por flujo continuo, variación de temperatura y presión.



Entrada	Celda* (%)	Presión (bar de H_2)	T. (°C)
1	100%	20	60
2	100%	20	40
3	100%	20	30
4	100%	1	25

*) Capacidad electrolítica de la celda.

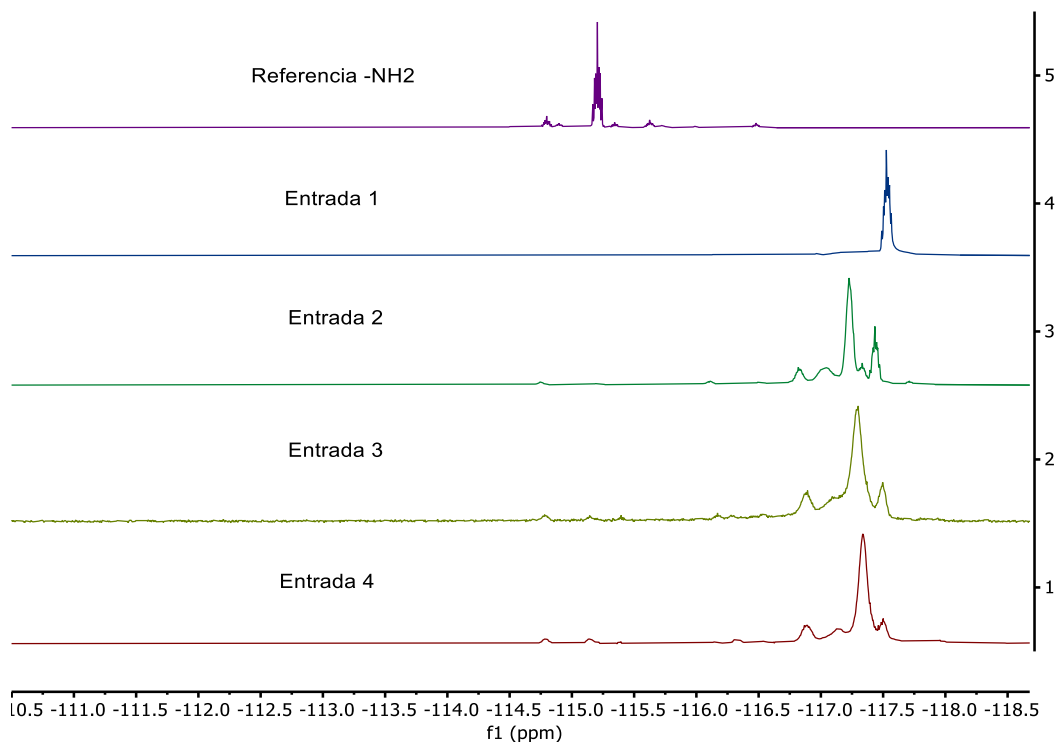
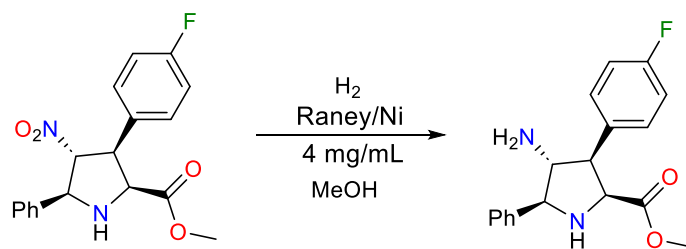


Figura 3.21: Espectros de RMN de ^{19}F de la reducción del nitro a amino, Raney/Ni. (CDC_3 , 376 MHz).

Posteriormente, se realizó el análisis del efecto de la capacidad electrolítica de la celda (**Figura 3.22**). Se tomaron como condiciones iniciales 1% de capacidad electrolítica, 1 bar de presión de H_2 , 25 °C a flujo de 1 ml/min. Se observó el producto esperado **3.10d** con un 33% de conversión (por integración relativa de la señal de ^{19}F respecto al material de partida) (**Tabla 3.3, entrada 5**). Bajo las mismas condiciones y empleando 5% de la capacidad electrolítica se obtuvo 44% conversión (**Tabla 3.3, entrada 6**). Con el objetivo de encontrar el porcentaje de capacidad de electrólisis óptimo se empleó 2% de capacidad obteniendo un 46% de conversión. Este valor no representa variación significativa respecto al 5% de capacidad (**Tabla 3.3, entrada 7**). Posteriormente, se aumentó a 10 bar de presión de H_2 utilizando 5% de capacidad electrolítica a 60 °C con lo que se obtuvo un 62% de conversión (**Tabla 3.3, entrada 8**). Bajo estas últimas condiciones y utilizando 25 °C no se observó transformación, obteniendo únicamente el material de partida. El resultado contradictorio entre la entrada 5 y la entrada 9 donde el aumento en la presión de H_2 disminuyó la conversión del 33% a 0% dio indicios de posible oxidación del catalizador, causando la pérdida en la reproducibilidad de la reacción.

Tabla 3.3: Optimización de reducción por flujo continuo, variación de presión y capacidad electrolítica de la celda.



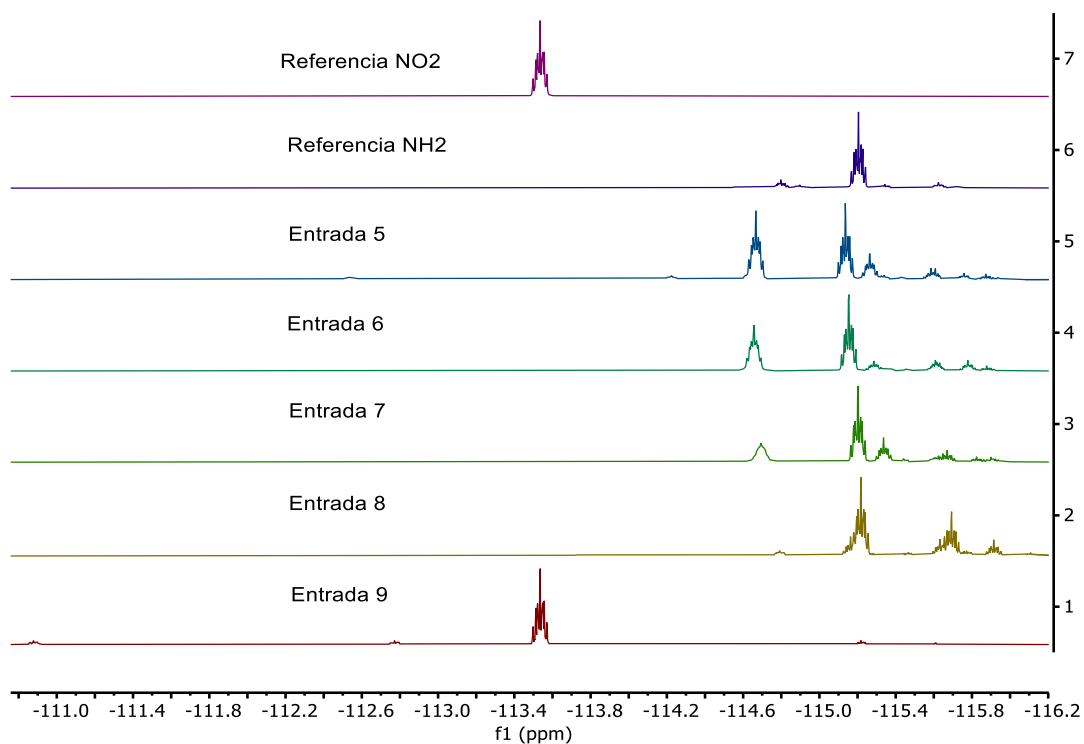
3.8d

3.10d

Entrada	Celda* (%)	Presión (bar de H ₂)	T. (°C)	%**
5	1	1	25	33
6	5	1	25	44
7	2	1	25	46
8	5	10	60	62
9	5	10	25	trazas

*) Capacidad electrolítica de la celda

**) Porcentaje de conversión por integración relativa de las señales de ¹⁹F.



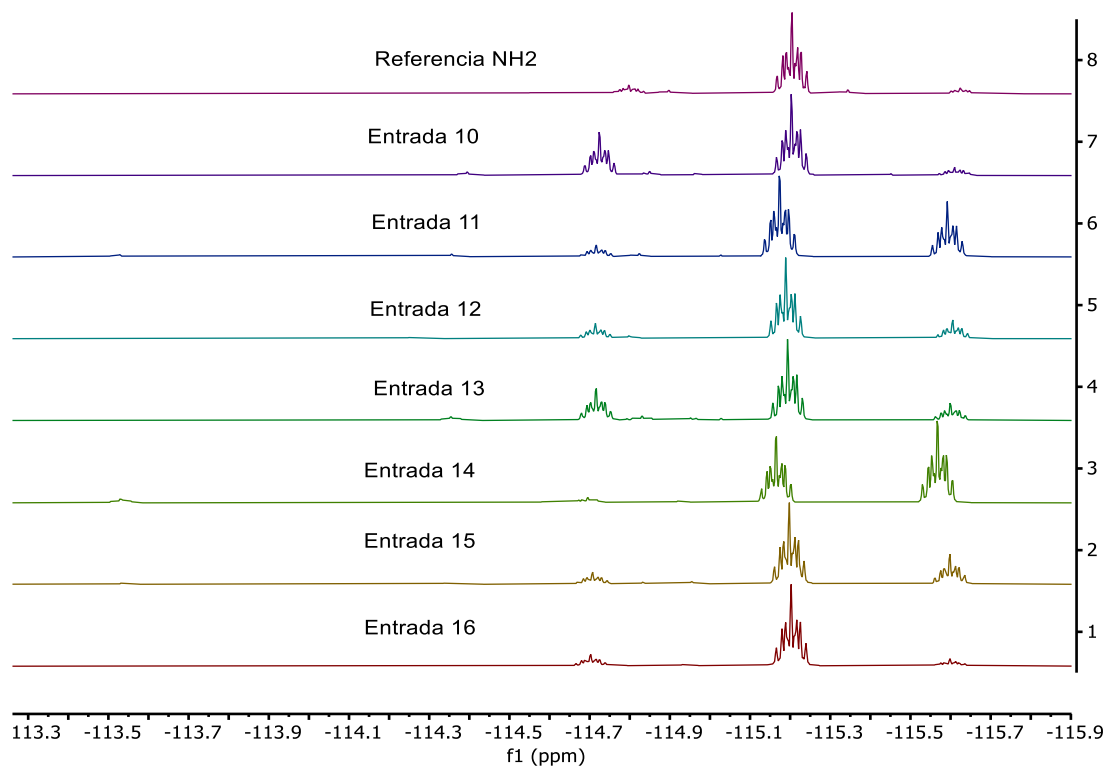


Figura 3.23: Optimización de condiciones de reducción mediante RMN de ^{19}F . (CDCl_3 , 377 MHz)

Con las condiciones del reactor de flujo continuo optimizado, se realizó la reducción del dímero nitroéster **3.11j** al amino **3.13j** (Figura 3.24). Se obtuvo con transformación completa y 85% de rendimiento. En la Figura 3.25, se muestra el espectro de RMN de ^1H del producto, observándose desplazamiento de las señales alifáticas a campos bajos, por efecto apantallante del grupo amino, además de las correspondientes integraciones para todas las señales esperadas.

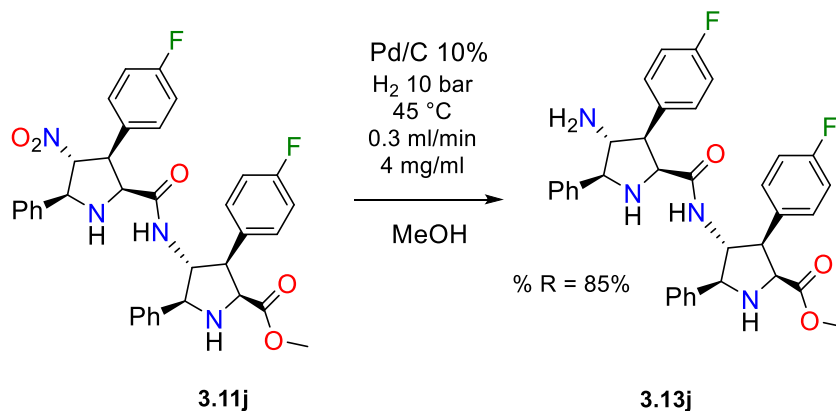


Figura 3.24: Reducción del dímero por flujo continuo. Las condiciones de reacción corresponden al uso de catalizador de paladio/C 10%, a una presión de 10 bares de presión, 45°C a un flujo de 0.3 ml/min y a una concentración de dímero de 4 mg/ml. El disolvente empleado fue metanol.

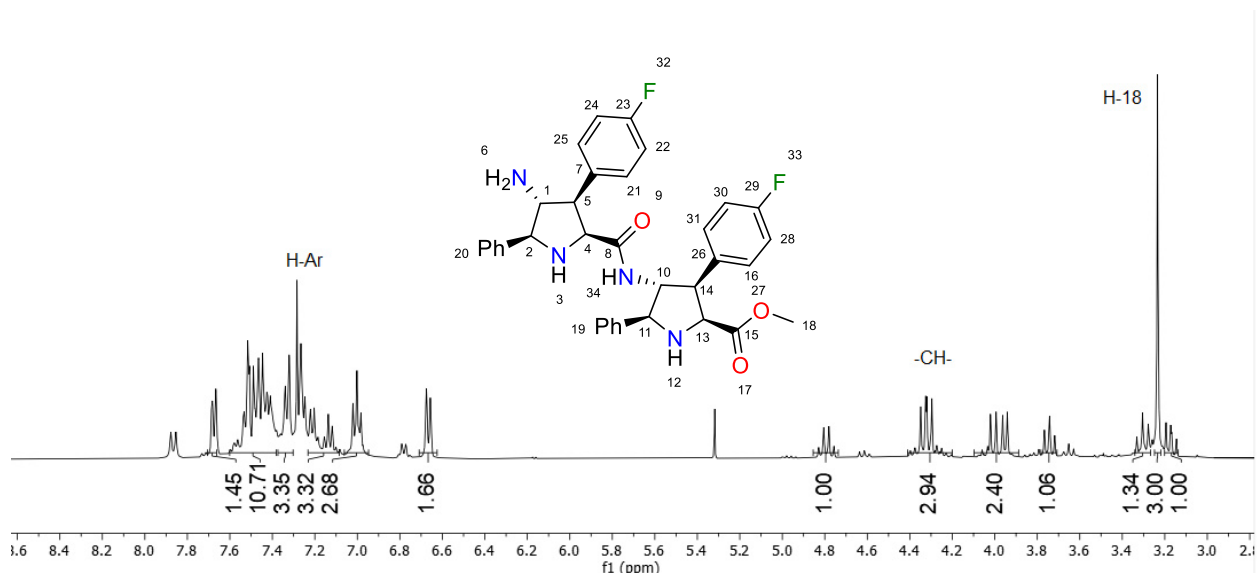


Figura 3.25: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.13j**. (CDCl_3 , 400 MHz).

Una vez sintetizados la amina **3.13j** y el ácido carboxílico **3.13j**, se sometieron ambos fragmentos a condiciones de acoplamiento utilizando PyBOP como agente acoplante para la obtención del tetrámero **3.14m** (**Figura 3.26**). Se observó el producto por RMN de ^1H (**Figura 3.27**). El patrón de integraciones y desplazamientos químicos son concordantes con el producto **3.14m** esperado (singulete del éster con integración relativa a 3 protones, señales para 16 protones alifáticos y 36 protones aromáticos). Sin embargo, debido a la similitud de polaridades entre el producto y los residuos de PyBOP, no logró obtenerse el producto de manera pura, estimándose el rendimiento de la reacción en 1%.

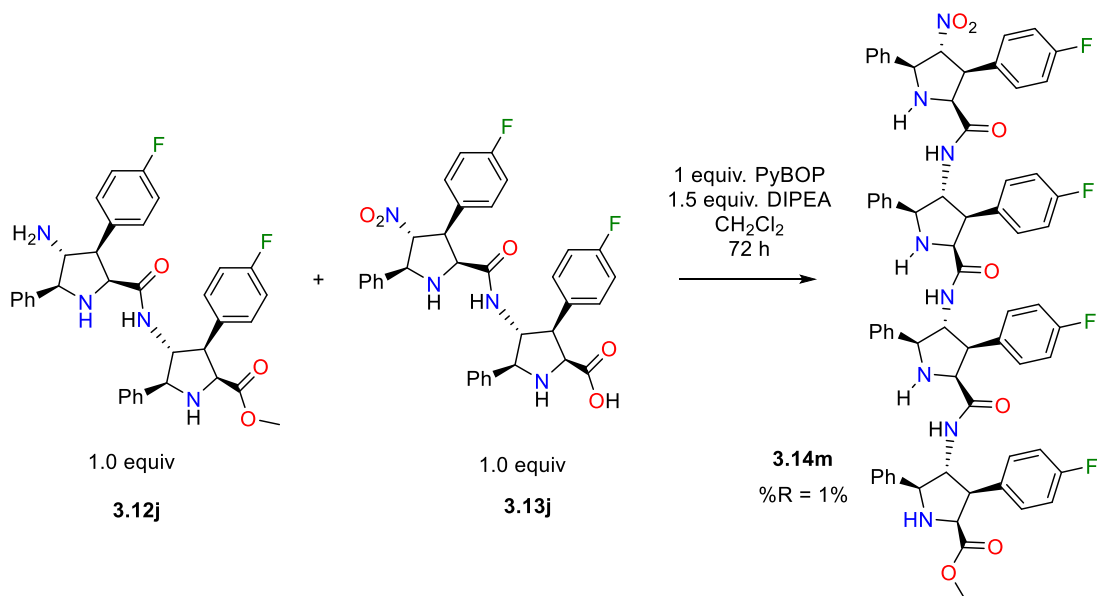


Figura 3.26: Síntesis del tetrámero de **3.2a**.

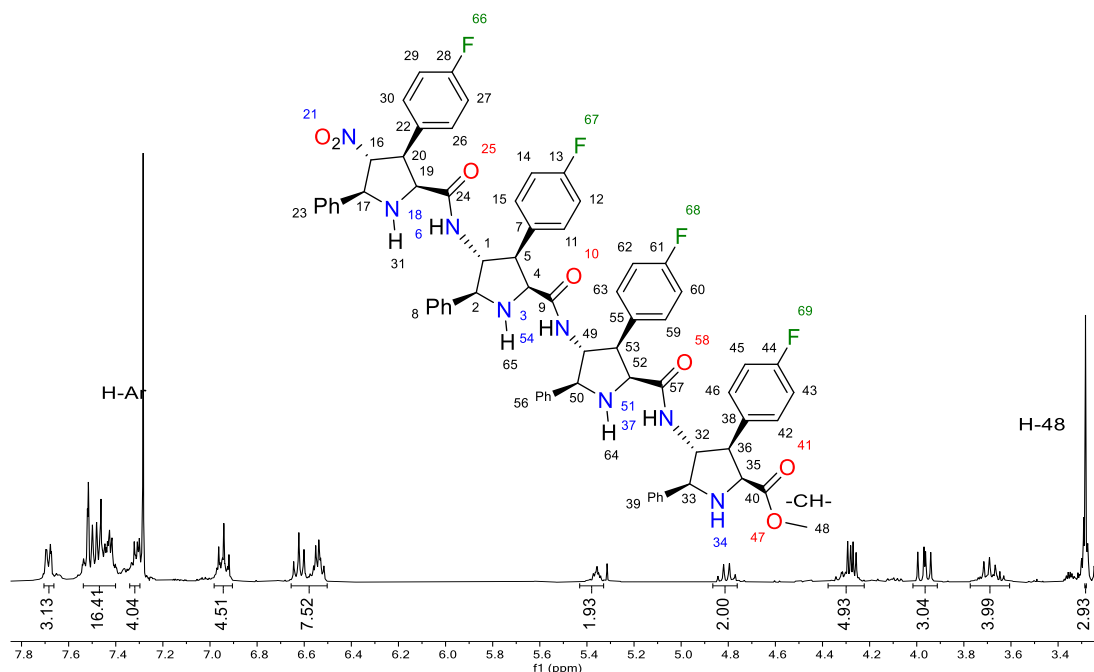


Figura 3.26: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.14m**. (CDCl_3 , 400 MHz).

Con el objetivo de aumentar el rendimiento global de la reacción y bajo la sospecha de que el nitrógeno de pirrolidina puede reaccionar con el agente acoplante dando lugar a reacciones secundarias, se procedió a realizar la protección del nitrógeno del núcleo de prolina **3.8c** (**Figura 3.27**). La prolina se sometió a condiciones de protección utilizando Boc_2O como agente protector y DMAP como base, sin embargo, no logró aislarse el producto esperado **3.17c**.

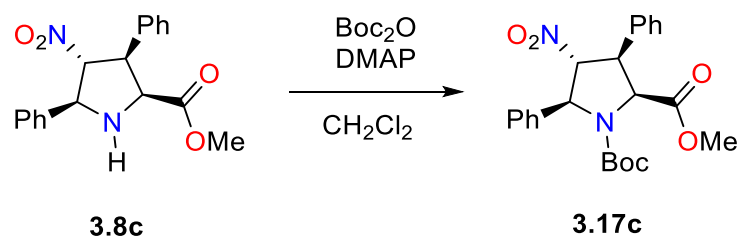


Figura 3.27: Protección con Boc_2O y DMAP. La reacción dio lugar a productos secundarios no identificados que no corresponden con la estructura esperada.

Como alternativa, se empleó una metodología de protección de la amina **3.8c** con una mezcla de acetona/agua 80:20 en presencia de Boc_2O (**Figura 3.28**). En donde, de acuerdo con lo reportado en la bibliografía, el agua actúa como catalizador (**Figura 3.29**).⁸² La reacción procedió a 50 °C y se observó transformación completa a las 16 horas de reacción. El rendimiento de la obtención de **3.17c** fue cuantitativo. El espectro de RMN de ^1H (**Figura 3.30**) confirma la presencia del N-Boc con la integración de 9 protones dividido en dos singletes (7 y 2), posiblemente por apantallamiento no

simétrico del éster sobre los protones del N-Boc. En la **Figura 3.29** se representa el mecanismo de catálisis del agua para la protección de la prolina con N-Boc.

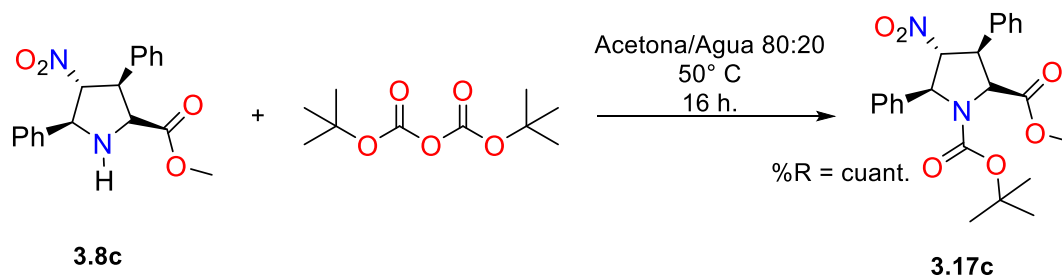


Figura 3.28: Protección de amina de prolina con Boc₂O.

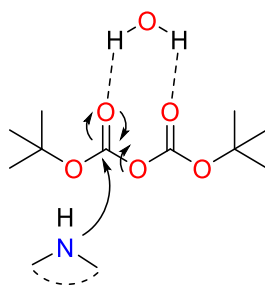


Figura 3.29. Catálisis del agua en la protección con Boc₂O. Los hidrógenos del agua se coordinan al compuesto 1-3-dicarbonílico aumentando la electrofilia del sistema, favoreciendo el ataque nucleofílico por parte de la prolina.

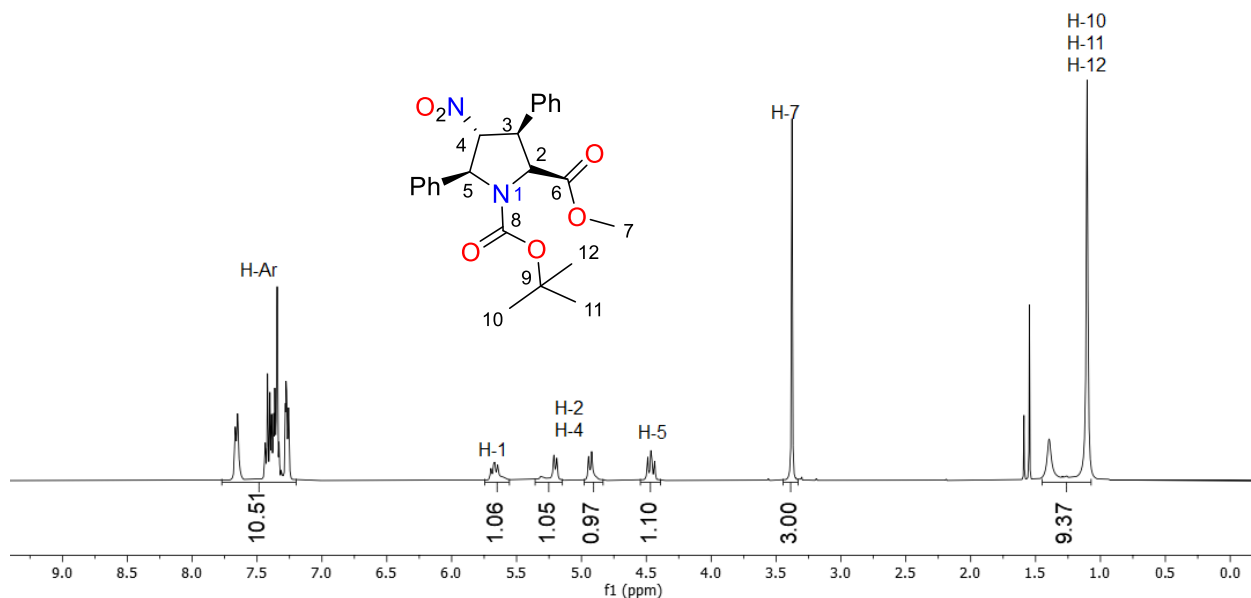


Figura 3.30: Espectro de RMN de ¹H del compuesto **3.17c**. (CDCl₃, 400 MHz).

Con relación a la hidrólisis del éster para la obtención del fragmento de ácido carboxílico **3.18c**, se empleó la misma metodología para la hidrólisis de la prolina no protegida **3.8c** (**Figura 3.31**). La hidrólisis no funcionó bajo estas condiciones iniciales por lo que se procedió a realizar una cinética

de reacción por RMN de ^1H . En la **Figura 3.32** se muestran los espectros completos de la cinética y en la **Figura 3.33**, se muestra la señal del éster que se busca hidrolizar. Los espectros fueron obtenidos con una diferencia de 2-3 horas entre cada uno. La integración relativa de los protones del éster se mantuvo en 3, lo que indicó que la hidrólisis no procedió durante la cinética de la reacción.

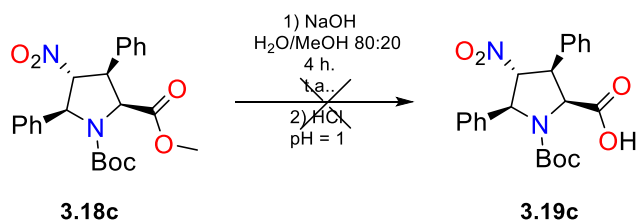


Figura 3.31: Hidrólisis básica del compuesto **3.18c**. No se observó transformación bajo las condiciones de hidrólisis básica.

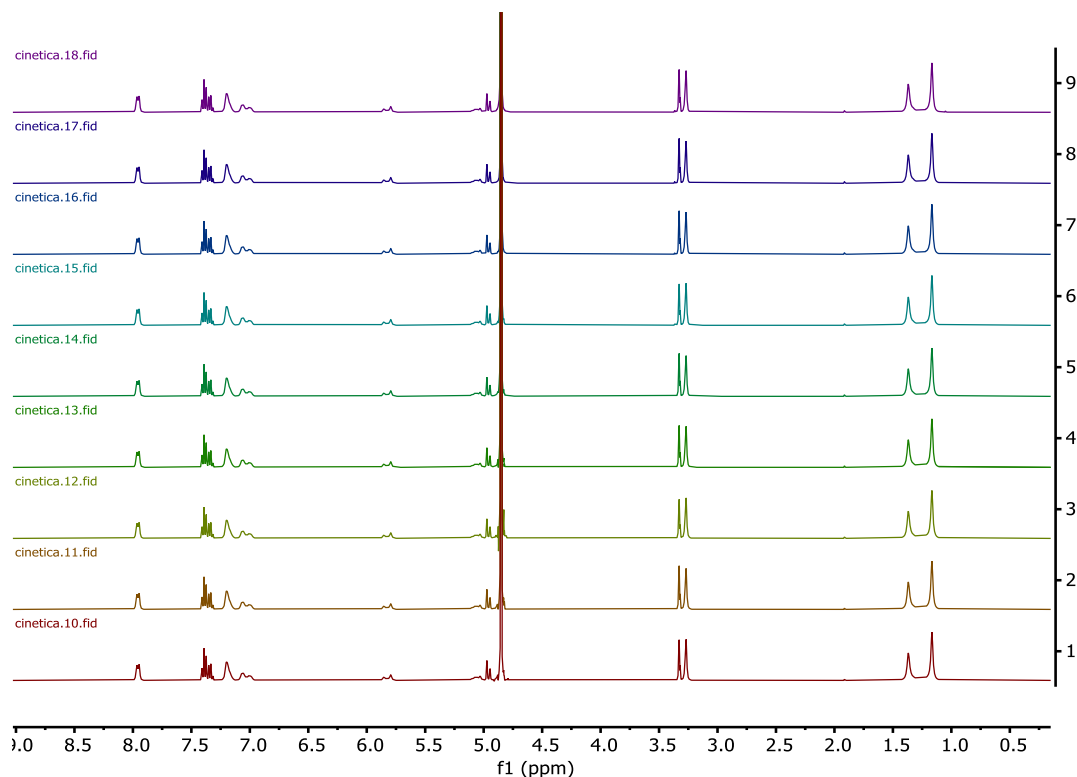


Figura 3.32: Espectros de RMN de ^1H del crudo de reacción (D_2O , 400 MHz)

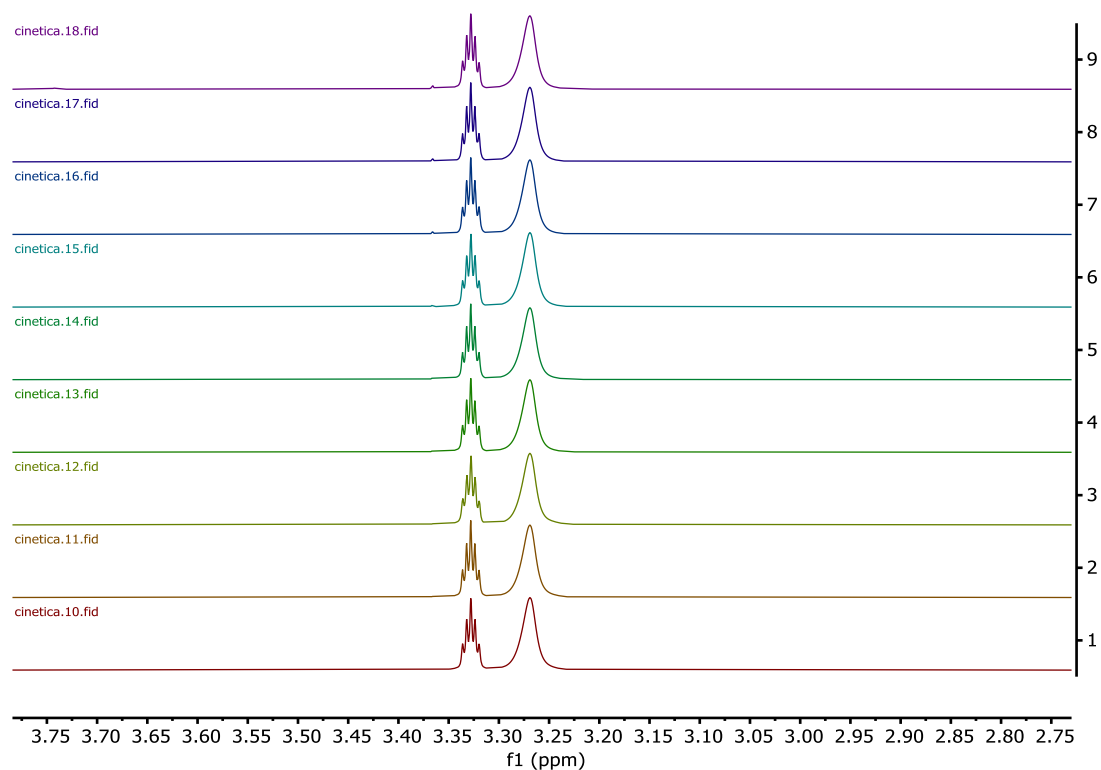


Figura 3.33: Acercamiento de los espectros de RMN ^1H a la señal del éster. (D_2O , 400 MHz).

Sin embargo, por experiencia con la hidrólisis de la prolina no protegida **3.8c**, un indicador de que la reacción ha terminado es la disolución completa del material de partida en la mezcla $\text{MeOH}(80)/\text{H}_2\text{O}(20)$. Coincidiendo que el crudo de reacción de la hidrólisis de la prolina protegida **3.18c** terminó por disolverse en la misma $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ y sin que se observara precipitación alguna conlleva a la hipótesis de la formación de una sal de prolina soluble en agua, siendo el único protón ácido el hidrógeno alfa al grupo nitró. Lo anterior pudo confirmarse al analizar el espectro de RMN de ^1H (**Figura 3.34**), en la sección alifática, en donde aparece una señal en 5.35 ppm, lo que da indicios de epimerización del protón base del grupo nitró (**Figura 3.35**).

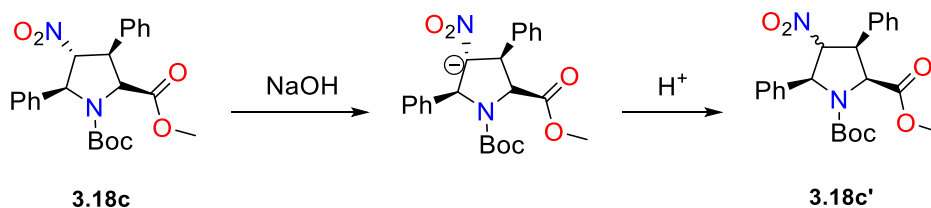


Figura 3.34: Epimerización del carbono base de grupo nitró. Los protones alfa a grupos nitros suelen tener características ácidas, por lo que puede ser desprotonado por medio de una base, la re-protonación terminaría en la epimerización del carbono.

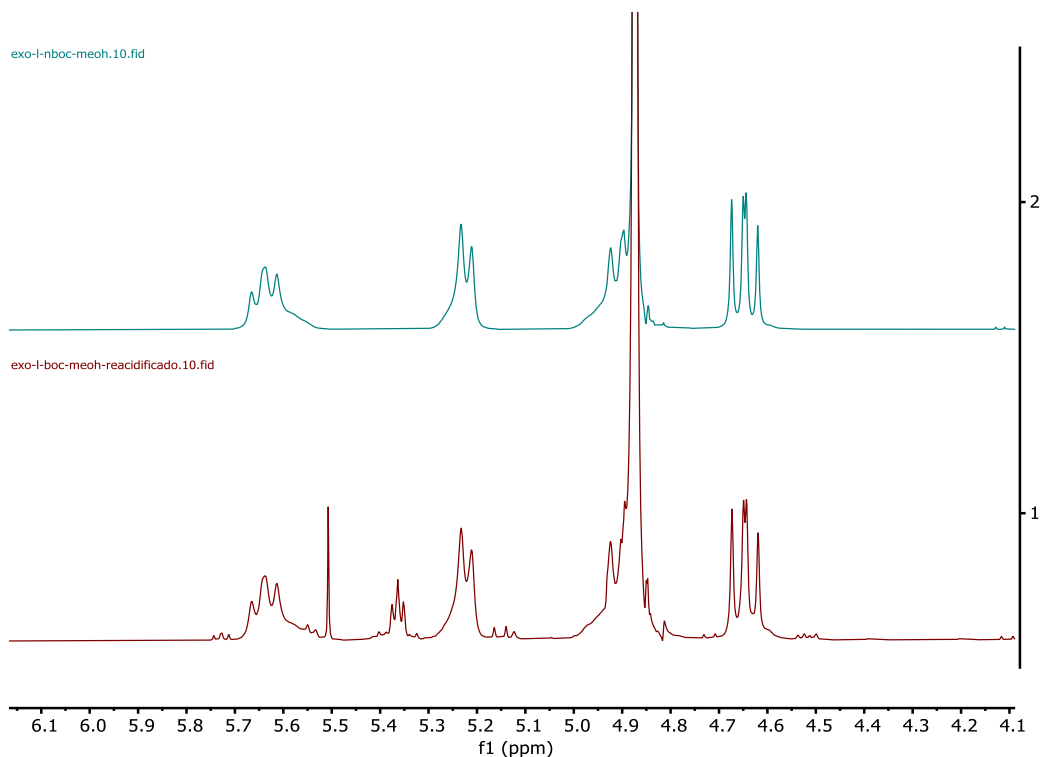


Figura 3.35: Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de la hidrólisis, sección alifática. (D_2O , 400 MHz). En la parte superior se muestra la prolina antes de ser sometida a hidrólisis básica, en la parte superior se muestra el mismo crudo de reacción después de ser acidificado.

Sin embargo, esta epimerización no se observa en la hidrólisis de la prolina sin proteger **3.8c**, esto puede ser debido a la interacción del hidróxido sobre el protón de la amina secundaria, sin llegar a formar el amiduro, esta carga parcial negativa resultado de esta interacción evitaría la formación de una segunda carga sobre el carbono base del grupo nitro, evitando su epimerización. En el caso de la prolina protegida **3.26**, al no haber este impedimento, el carbono termina por epimerizar. (**Figura 3.36**).

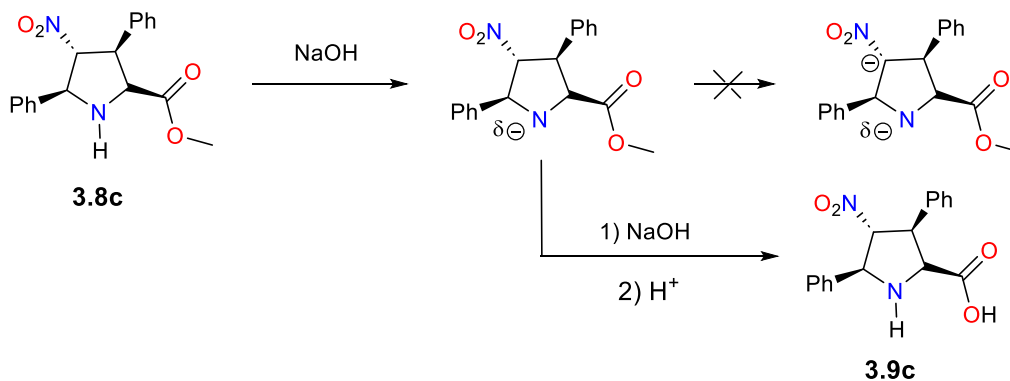


Figura 3.36: Epimerización de N-Boc e hidrólisis del éster. Las cargas negativas representan cargas parciales, por lo que no deben ser considerados como cargas formales.

Como alternativa, se realizó la protección de la prolina ya hidrolizada **3.9c**, se utilizaron las condiciones de protección optimizadas con anterioridad, se logró aislar el producto esperado con un rendimiento de 80% (**Figura 3.37**). En la **Figura 3.38** se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.19c**, donde se muestra la incorporación de las dos señales que integran para 9 protones, correspondientes al Boc.

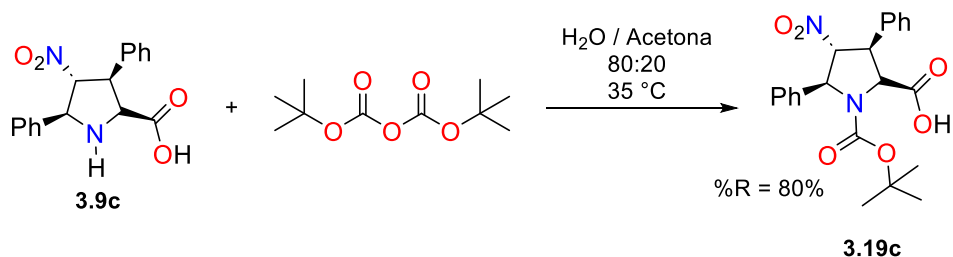


Figura 3.37: Protección de la prolina **3.9c** con Boc_2O .

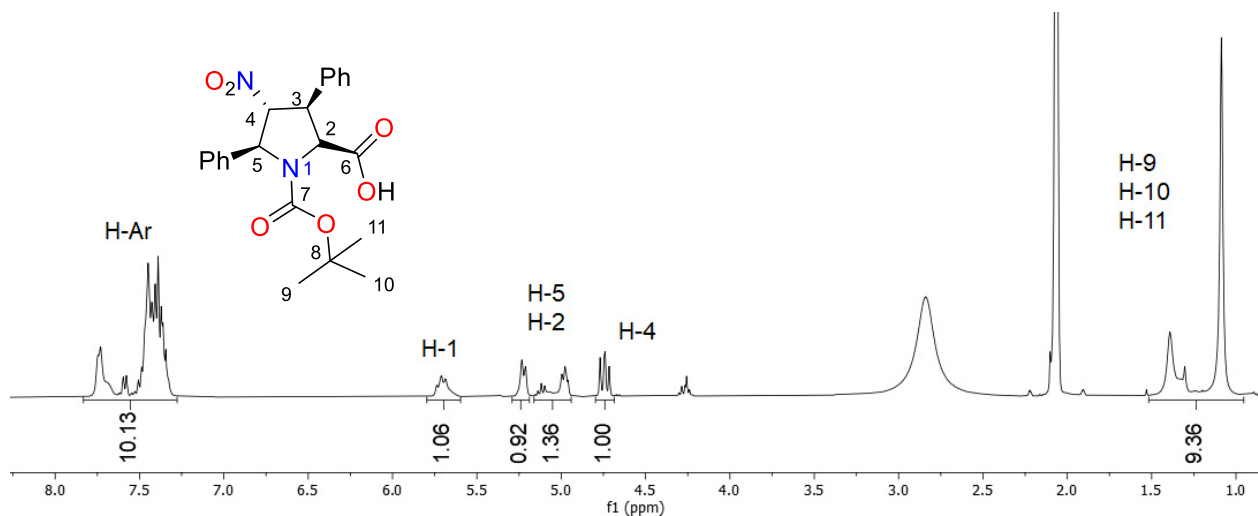


Figura 3.38: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.19c**. (DMSO- d_6 , 400 MHz).

Posteriormente, se realizó la síntesis de la amina de la prolina protegida con N-Boc **3.20c** por reducción del grupo nitro, utilizando el reactor de flujo continuo, utilizando las condiciones optimizadas previamente (**Figura 3.39**). La reacción procedió con un rendimiento del 95%. En la **Figura 3.40** se muestra el espectro de RMN de ^1H en donde se observan las dos señales que integran a 9 protones del Boc, la aparición de la señal de NH_2 , así como las señales alifáticas y aromáticas correspondientes.

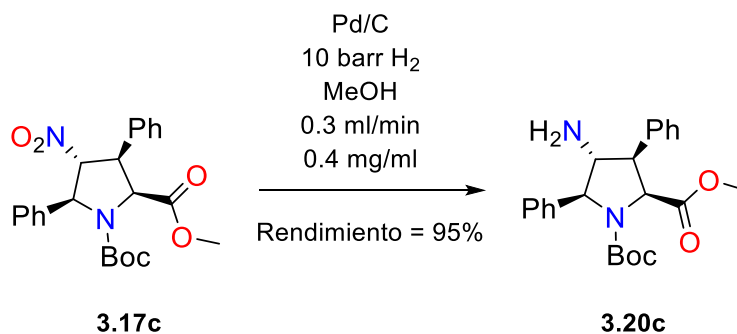


Figura 3.39: Síntesis de la γ -aminoprolina **3.29 b**

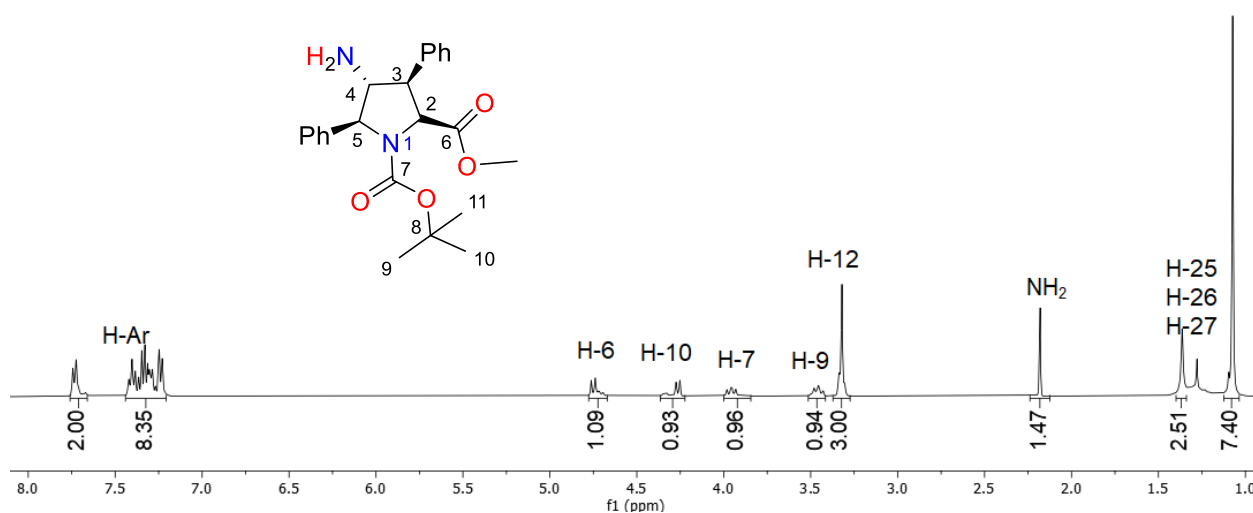
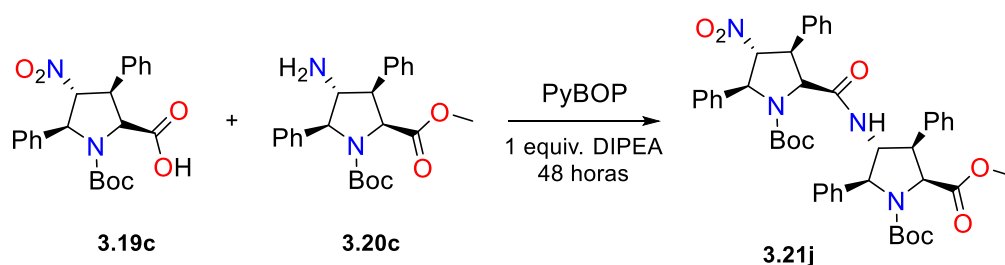


Figura 3.40: Espectro de RMN de ¹H del compuesto **3.29**. (CDCl₃, 400 MHz).

Con los correspondientes fragmentos de amina **3.20c** y el ácido carboxílico **3.19c** sintetizados, se procedió a realizar el acoplamiento para la formación del dímero bi-prottegido con Boc **3.21j**, sin embargo, la reacción no procedió bajo ninguna de las condiciones empleadas, los cuales consistieron en el aumento de los equivalentes de PyBOP, aumento de temperatura a reflujo, cambio de solvente a temperatura ambiente y reflujo (**Tabla 3.5**). En todos los casos se recuperó únicamente materia prima sin reaccionar.

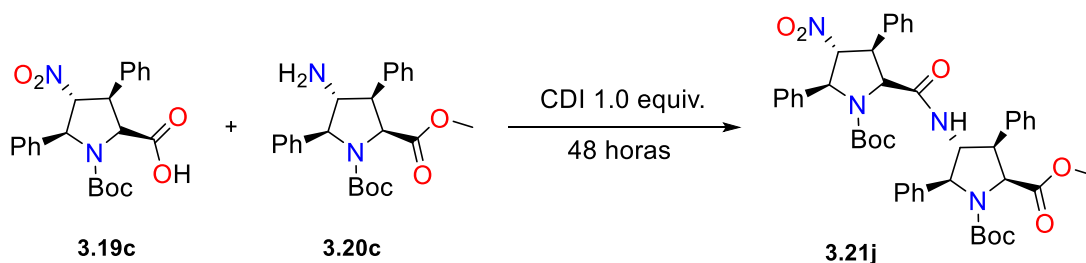
Tabla 3.5: Síntesis del dímero bi-prottegido, PyBOP.



Entrada	Equiv. PyBOP	Solvente	Temperatura	Rendimiento
1	1	CH ₂ Cl ₂	t.a.	N/A
2	2	CH ₂ Cl ₂	t.a.	N/A
3	1	CH ₂ Cl ₂	Reflujo	N/A
4	1	THF	t.a.	N/A
5	1	THF	Reflujo	N/A

Como alternativa al PyBOP, se recurrió al uso de CDI como agente acoplante utilizándose las condiciones empleadas en la **Tabla 3.6**, sin embargo, al igual que en PyBOP, la reacción no procedió, aislándose únicamente material de partida.

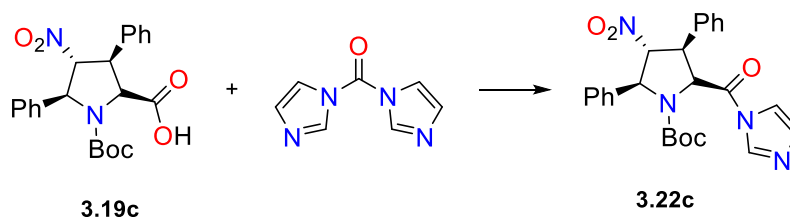
Tabla 3.6: Síntesis del dímero bi-prottegido, CDI.



Entrada	Base	Solvente	Temperatura	Rendimiento
1	N/A	CH ₂ Cl ₂	t.a.	N/A
2	DIPEA	CH ₂ Cl ₂	t.a.	N/A
3	DIPEA	CH ₂ Cl ₂	Reflujo	N/A
4	DIPEA	THF	t.a.	N/A
5	DIPEA	THF	Reflujo	N/A

N/A) No aislado.

Con el objetivo de obtener más información sobre la naturaleza de la reacción, se realizó la reacción entre el ácido carboxílico **3.19c** y el CDI, esperando aislar el compuesto **3.22c**, sin embargo, no se observó reacción en ninguna de las condiciones mostradas en la **Tabla 3.7**.



Entrada	Base	Solvente	Temperatura	Tiempo	Rendimiento
1	N/A	CH ₂ Cl ₂	t.a.	48 h	N/R
2	DIPEA	CH ₂ Cl ₂	t.a.	48 h	N/R
3	DIPEA	CH ₂ Cl ₂	Reflujo	48 h	N/R
4	DIPEA	THF	t.a.	48 h	N/R
5	DIPEA	THF	Reflujo	48 h	N/R
6	DIPEA	THF	Reflujo	2 semanas	N/R

N/R) No reacción (Reacción no observada).

Como nueva alternativa, se planteó la síntesis del dímero **3.11j** mediante la transformación del ácido carboxílico **3.9c** al haluro de ácido **3.23c**, para posteriormente realizar el acoplamiento con la amina **3.10c** (Figura 3.41).

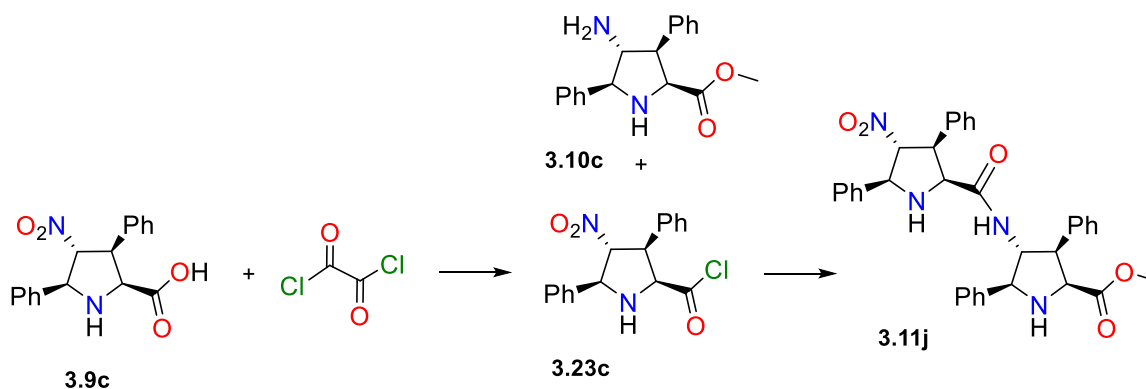


Figura 3.41: Síntesis propuesta del dímero vía haluro de ácido.

Como primer paso, se empleó la prolina **3.9c** en presencia del cloruro de oxalilo, con el objetivo de obtener el haluro de ácido **3.23c** correspondiente (Figura 3.42), sin embargo, se obtuvo el producto **3.24**. En la Figura 3.43 se muestra el espectro de RMN de ¹H, donde, la integración correspondiente a 8 protones alifáticos y 20 señales aromáticas dan indicativo de la formación de un dímero. Lo anterior indica que el nitrógeno del núcleo de prolina **3.9c** no está lo suficientemente impedido como para evitar el ataque nucleofílico al haluro de ácido **3.22**.

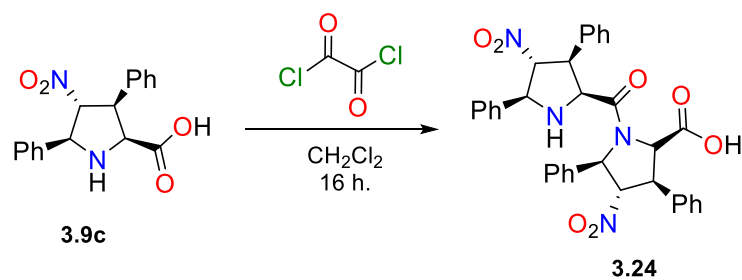


Figura 3.42: Reacción del ácido carboxílico con el cloruro de oxalilo para formar el compuesto **3.24**.

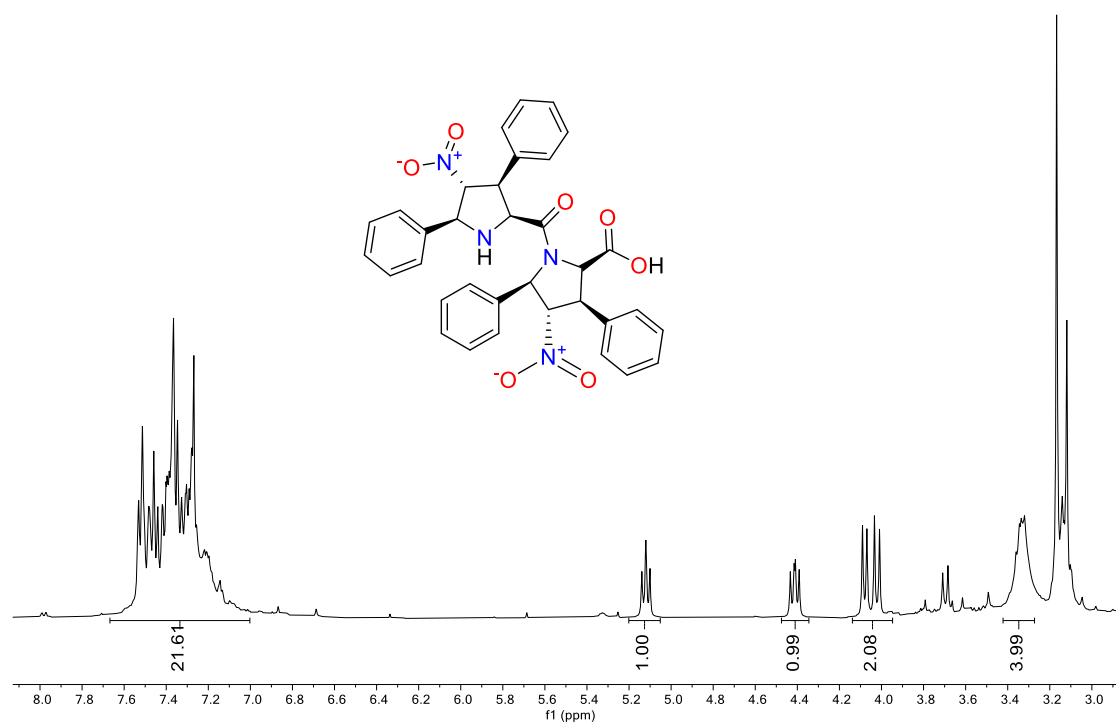


Figura 3.43: Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción. (CDCl_3 , 400 MHz).

Como siguiente alternativa, se planteó la síntesis de los oligómeros de 2, 4, 8 y 16 unidades de forma directa, a partir del aminoácido **3.25c** utilizando PyBOP como agente acoplante, como se muestra en la **Figura 3.44**.

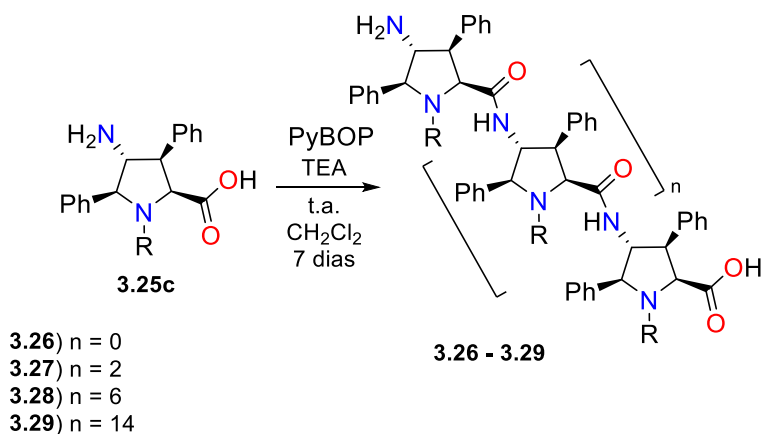


Figura 3.44: Síntesis de los oligómeros a partir de los aminoácidos.

Para ello, se empleó la hidrólisis de la prolina **3.15**, para la formación del ácido carboxílico **3.16** correspondiente, posteriormente se llevó a cabo la reducción del grupo nitro a amina. Se obtuvo el producto **3.34** en forma de clorhidrato, con un rendimiento global de 32% (**Figura 3.45**). En la **Figura 3.46** se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.34**, donde se observa el singulete que integra para 3 protones, correspondientes al R-NH_3^+ , así como las señales alifáticas y aromáticas correspondientes.

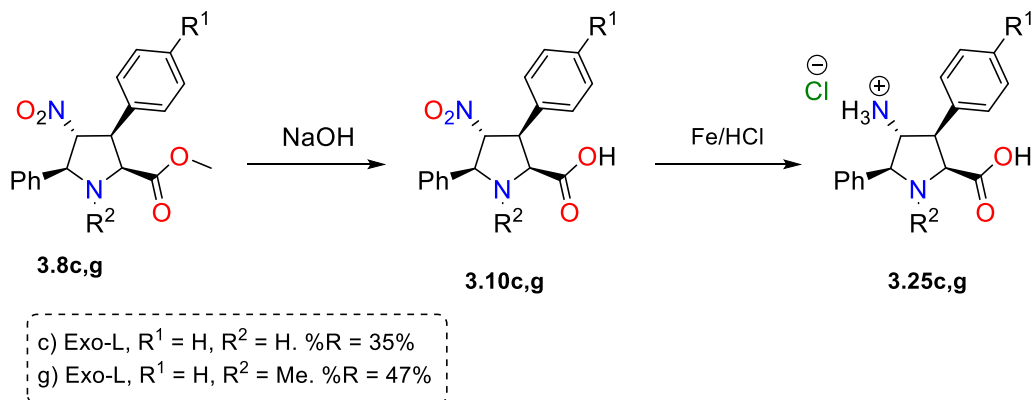


Figura 3.45: Síntesis de aminoácidos **3.25c,g** por medio de la reducción del grupo nitro a partir del ácido carboxílico correspondiente.

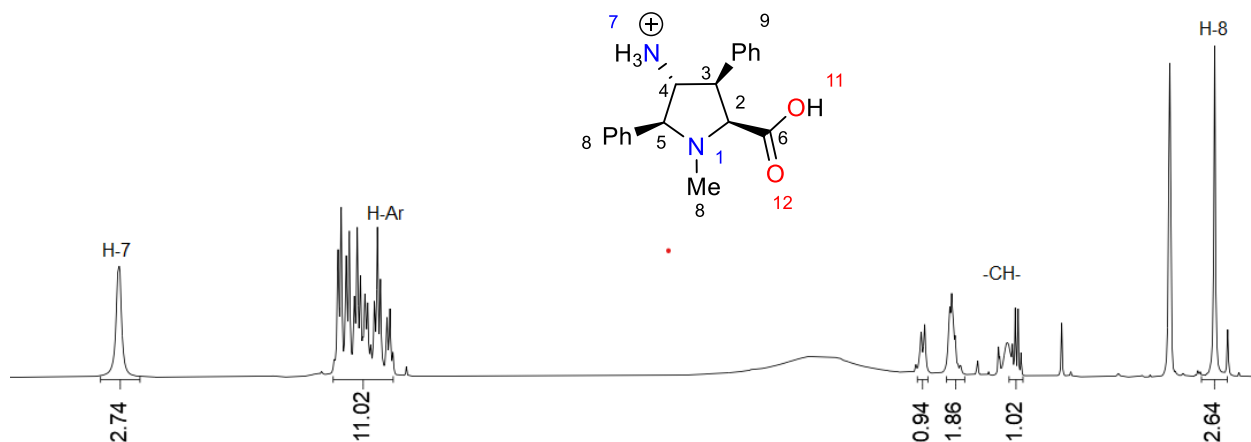
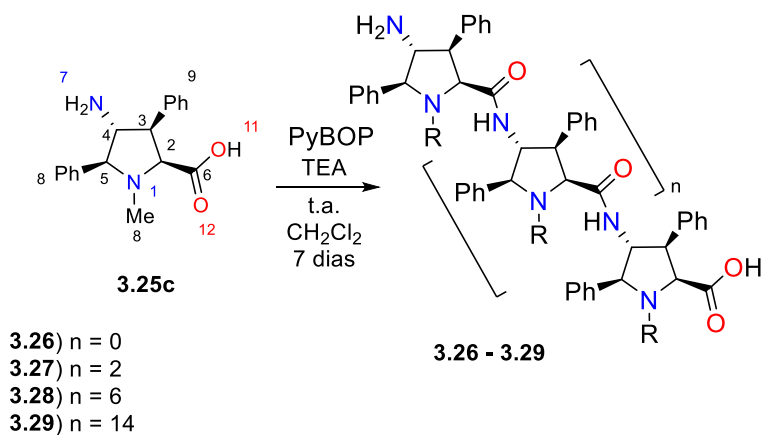


Figura 3.46: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.25c**. (DMSO- d_6 , 400 MHz).

Con el propósito de obtener los oligómeros en una sola etapa de reacción, se sometió el γ -aminoácido sintetizado a condiciones de acoplamiento, utilizando TEA como base, CH_2Cl_2 como disolvente, a temperatura ambiente durante 7 días. Se variaron los equivalentes del agente acoplante. En la **Tabla 3.7** se muestran los productos mayoritarios esperados para la respectiva cantidad de equivalentes, desde el monómero hasta el decahexámero. Para dar seguimiento a la oligomerización se utilizó RMN de Espectroscopía de Difusión Ordenada (DOSY), utilizando como señal de referencia el diclorometano deuterado, La consideración principal de la elección del disolvente corresponde a que la señal residual del cloroformo deuterado es de 5.32 ppm, región en el cual no se encuentran señales de productos esperados (**Figura 3.17**). Posteriormente, se analizó la región aromática del espectro de DOSY (**Figura 3.47**). Debido a la interferencia de las señales aromáticas del PyBOP se determinó que esta región no es óptima para el análisis, por otra parte, la región alifática, con seguimiento de las señales del trietilamonio (**Figura 3.19**) puede observarse una variación en las constantes de difusión proporcional al aumento de los equivalentes de agente acoplante, lo que indicaría la presencia de distintos productos con radios hidrodinámicos diferentes, el cual, sería evidencia indirecta de la formación de los respectivos oligómeros. Para ver la asignación individual de cada espectro de DOSY a su respectivo equivalente se encuentra en la información de soporte.

Tabla 3.7: Reacción de oligomerización.



Entrada	Equivalentes De PyBOP	Producto mayoritario esperado
1	0	Monómero
2	1	Dímero
3	2	Tetrámero
4	3	Octámero
5	4	Decahexámero

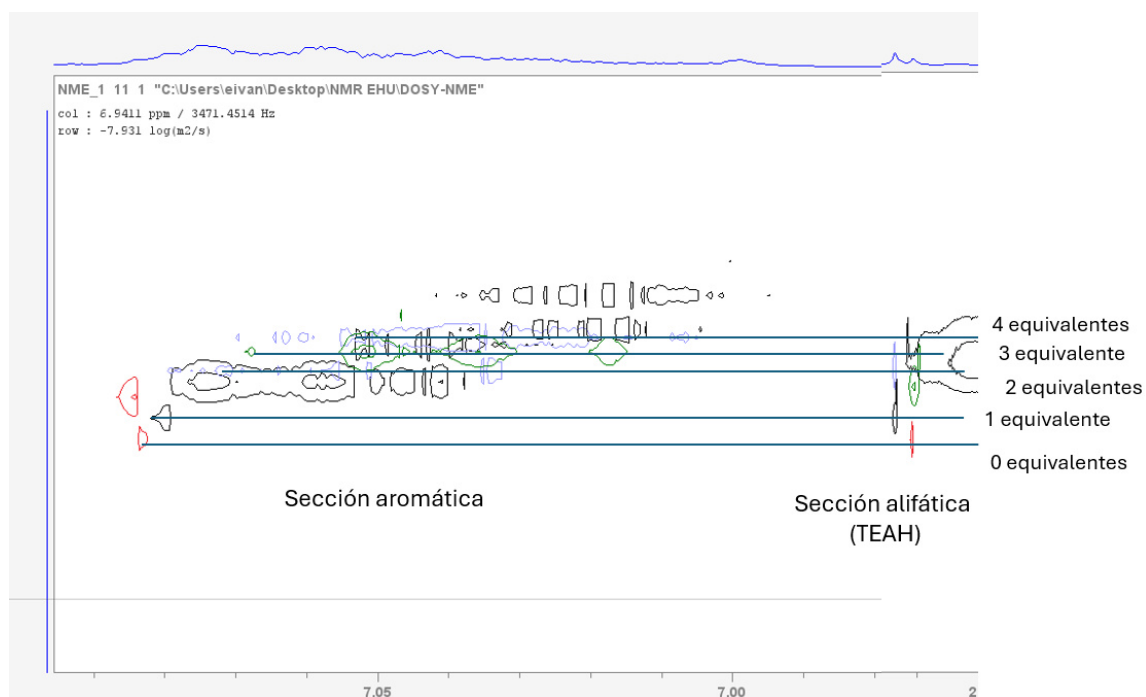


Figura 3.47: Espectro de difusión ordenada. En la parte derecha se muestra la sección alifática correspondiente a los etilos del trietilamonio, mientras que la parte izquierda corresponde a la sección aromática de la cadena oligomérica.

Conclusiones del capítulo III:

Se realizó la síntesis del tetrámero objetivo **3.14m** con un rendimiento menor al 1% a partir del acoplamiento con PyBOP de los dímeros ácidos (**3.13i-l**) y aminos (**3.12i-l**).

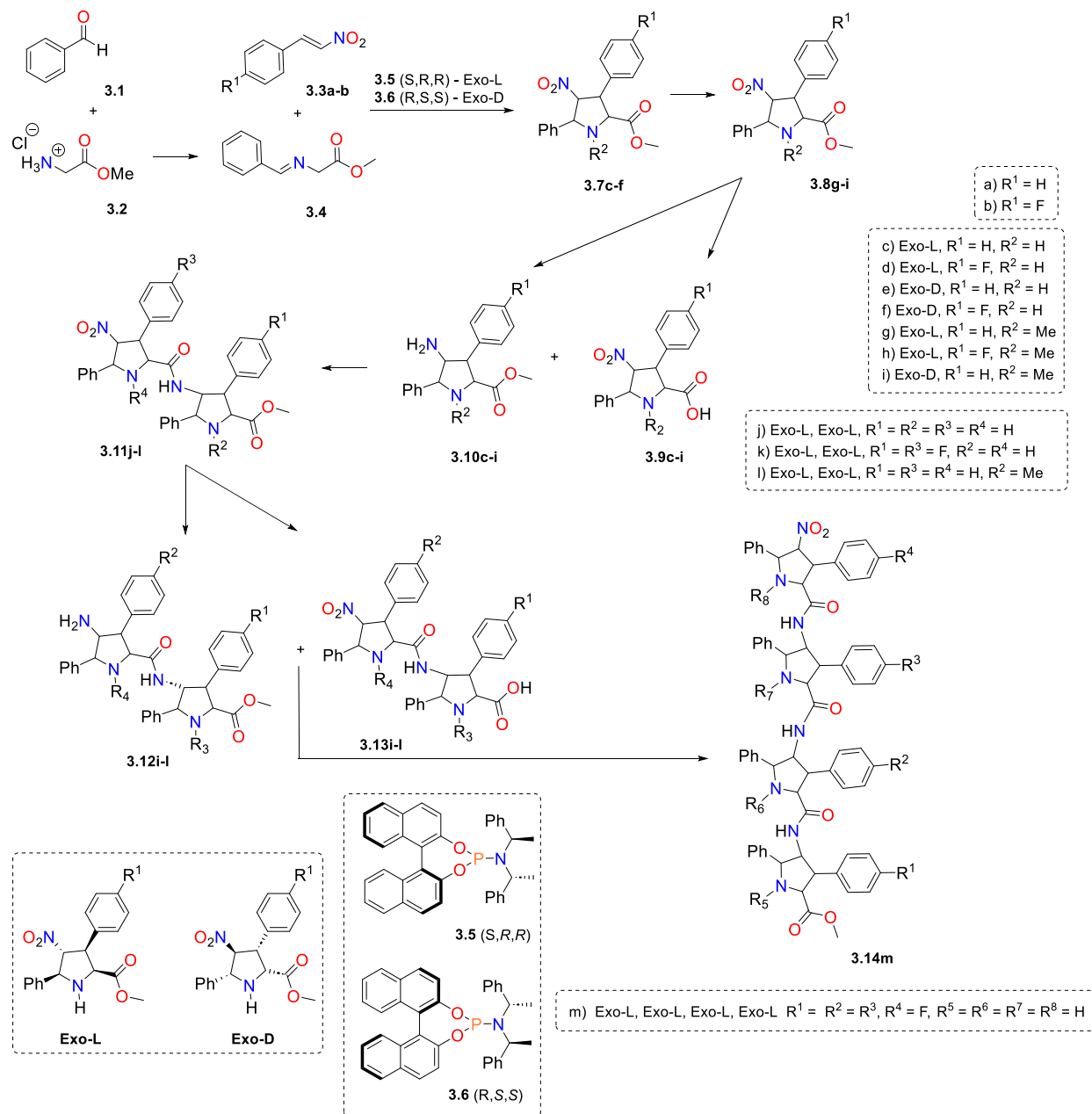


Figura 3.48: La síntesis del tetrámero **3.14** se llevó a cabo mediante una serie consecutiva de acoplamientos entre grupos aminos y ácidos carboxílicos de prolina quirales.

Debido al bajo rendimiento obtenido, se realizó la protección de los nitrógenos con Boc_2O de la prolina **3.19c**, sin embargo, no se logró el acoplamiento entre los correspondientes monómeros.

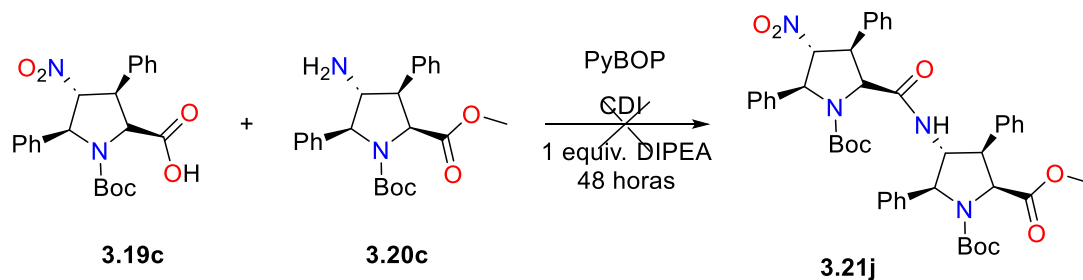


Figura 3.49. La protección con Boc de las prolinas imposibilitó la formación de los dímeros.

Por otra parte, se intentó el acoplamiento mediante haluro de ácido **3.23c** y **3.10c**, sin embargo, se dio el auto acoplamiento en lugar de la dimerización esperada.

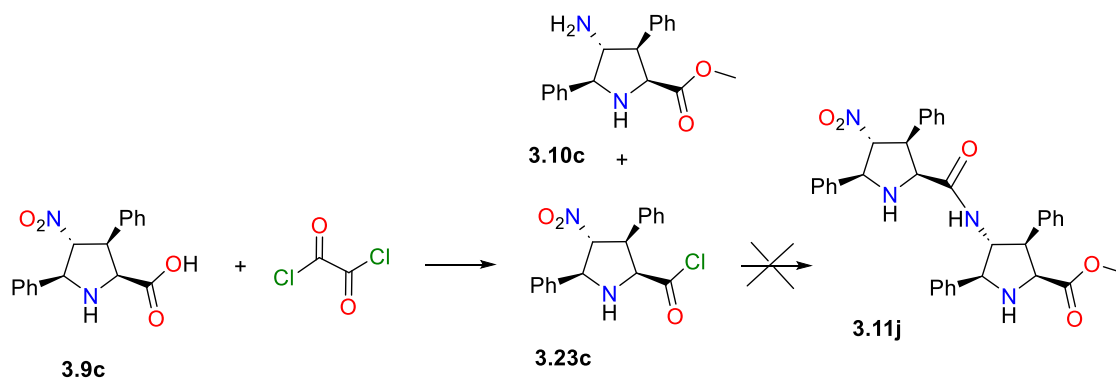


Figura 3.50. La formación del haluro de ácido no resultó ser una estrategia viable para la oligomerización de las prolinas.

Finalmente se llevó a cabo la síntesis del γ -aminoácido **3.25c** para realizar su oligomerización. Si bien hay datos por DOSY que corroboran la presencia de los oligómeros, faltan más datos experimentales que comprueben su presencia.

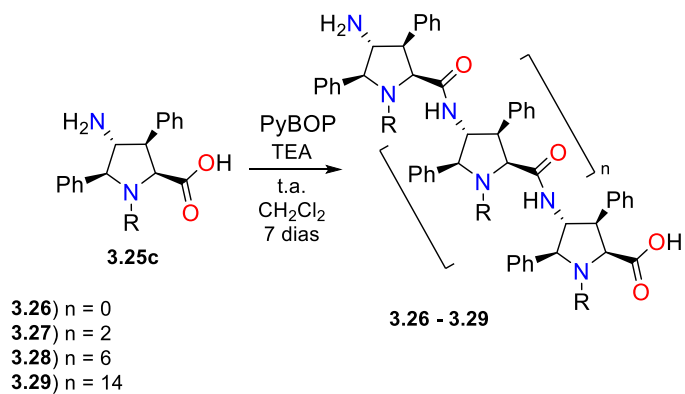


Figura 3.51: La síntesis del γ -aminoácido correspondiente permitió llevar a cabo reacciones de oligomerización de forma concertada. Los espectros DOSY dan evidencia de la formación de los oligómeros.

Perspectivas del capítulo III:

- 1) Encontrar una metodología de síntesis más eficiente que permita un mayor control en la oligomerización de las prolínas.
- 2) Llevar a cabo análisis de los crudos de reacción que permitan corroborar la presencia o ausencia de los oligómeros objetivo.

Publicaciones generadas y congresos

Publicaciones:

- 1) Velazco-Cabral, I., Vázquez, J.L., Alcaraz-Contreras, Y., Delgado, F., Peña-Cabrera, E., García-Revilla, M.A., Vázquez, M.A. Synthesis of Fluorescent Pyrrolo[1,2-a]pyrimidines from Fischer Carbene Complexes as Building Blocks. *J. Org. Chem.* **2023**, 88(14), 9615-9628. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c02211>.
- 2) Velazco-Cabral, I., Vázquez, J. L., Bazan-Jiménez, A., Vázquez, M. A., García-Revilla, M.A. Computational studies on the reaction pathways of trifluoromethyloxazolones with both α,β and $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated Fischer carbenes. *Comput. Theor. Chem.*, **2022**, 1215, 113828. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113828>.
- 3) López, J., Velazco-Cabral, I., Rodríguez-deLeón, E., Villegas-Gómez, C., Delgado, F., Tamariz, J., Arrieta, A., Cossío, F., Vázquez, M.A. Selective synthesis of trisubstituted pyrroles through the reactions of alkynyl Fischer carbene complexes with oxazolones. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 538-550. <https://doi.org/10.1039/C9OB02411E>.
- 4) Feliciano, A.; Vázquez, J. L.; Benítez-Puebla, L. J.; Velazco-Cabral, I.; Cruz-Cruz, D.; Delgado, F.; Vázquez, M. A. Fischer Carbene Complexes: A Glance at Two Decades of Research on Higher-Order Cycloaddition Reactions. *Chem. – A Eur. J.* **2021**, 27 (32), 8233–8251. <https://doi.org/10.1002/chem.202005434>.
- 5) Auria-Luna, F., Foss, F., Molina-Canteras, J., Velazco-Cabral, I., Larumbe, A., Aparicio, B., Vázquez, J.L., Alberro, N., Arrastia, I., Naciancneo, V., Jones, B., Nygren, D., Gómez-Cárdenas, J., Rogero, C., Rivilla, I., Cossío, F. Supramolecular Chemistry in solution and solid-gas interfaces: Synthesis and photophysical properties of monocolour and bicolor fluorescent sensors for Barium tagging in neutrinoless double beta decay. *J. Am. Chem. Soc.* (**Enviado y en revision**).
- 6) Feliciano, A., Vázquez, M.A, Velazco-Cabral, I., López, J., Benitez-Puebla, L.J., Mastachi-Loza, S., Lagunas-Rivera, S., García-Revilla, M.A., Delgado, F., Microwave-Assisted Reactivity of a Fischer Alkynyl Carbene Complex with Benzylidene Anilines. *J. Mex. Chem. Soc.* **2024**, 68(1). <https://doi.org/10.29356/jmcs.v68i1.1863>.

Colaboraciones:

- 1) Rubio-Cortés, J., López, J., Velazco-Cabral, I., Vázquez, M. A., Alcaraz-Contreras, Y. Study of 2,6-Substituents at the New 4-Ethoxy-Phenols as Radical-Scavenger *Polycycl. Aromat. Comp.* **2021**, 43(1), 790-800. <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.2020135>.
- 2) Vázquez, J. L., Velazco-Cabral, I., Benitez-Puebla, L. J., Feliciano, A.; Alvarado-Méndez, E., Trejo-Durán, M., Peña-Cabrera, E., García-Revilla, M. A., Vázquez, M. A. Effect of Substituents on the Nonlinear Optical Properties of New Coumarin-imidazo[1,2-a] heterocyclic-3-acrylates derivatives: A Theoretical-Experimental Overview. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 22466-22475. DOI <https://doi.org/10.1039/D1CP03396D>.
- 3) Vázquez, J.L., Velazco-Cabral, I., Flores-Álamo, M., Turlakov, G., Rodríguez, G., Moggio, I., Arias, E., Peña-Cabrera, E., Vázquez, M.A. Synthesis of Polysubstituted Symmetrical BODIPYs via Fischer Carbene Complexes: Theoretical, Photophysical and Electrochemical Evaluation. *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202202446. <https://doi.org/10.1002/chem.202202446>.

- 4) Baraka, F., Erdocia, X., Velazco-Cabral, I., Hernández-Ramoz, F., Dávila-Rodríguez, I., Maugin, M., Labidi, J. Impact of deep eutectic solvent pre-treatment on the extraction of cellulose nanofibers. *Cellulose*. 2024, <https://doi.org/10.1007/s10570-024-06185-0>
- 5) Baraka, F., Morales, A., Velazco-Cabral, I., Rivilla, I., Labidi, J. -Physically cross-linked cellulose nanofibers hydrogel: Influence of the composition and lignin content. *J. Chem. Eng.* (**Enviado y en revision**).

Congresos:

- 1) Velazco-Cabral, I., Auria-Luna, F., Molina-Contreras, J., Larumbe, A., Aparicio, B., Vázquez, J.L., Alberro, N., Arrastia, I., Rivilla, I., Vázquez, M.A., Cossío, F. Estudio TD-DFT de Indicadores Fluorescentes Bicolor para la detección de Ba⁺² en decaimiento bb0v. *LatinXChem*, **Octubre 2023**.
- 2) Velazco-Cabral, I., Vázquez-Guevara, M.A., Rivilla, I., Shafer, T., San-José, L., Cossío, F., Synthesis of foldamers based on chiral prolines, study of interactions with biomolecules such as DNA. XXXIX Reunión Bienal de la Sociedad Española de Química. Zaragoza, **Junio 2023**.
- 3) Lecuona, A., Rivilla, I., Zhou, J., Velazco-Cabral, I., Cossío, F., Synthesis and characterization of carbon quantum dots (CQDs) decorated with enantiomerically pure prolines. XXXIX Reunión Bienal de la Sociedad Española de Química. Zaragoza, **Junio 2023**.
- 4) Villoria, A., Velazco-Cabral, I., Saa, L., Liuktus M., Rivilla, I., Lopez-Cortajarena, Cossío, F. XXXIX Reunión Bienal de la Sociedad Española de Química. Zaragoza, **Junio 2023**.
- 5) Velazco-Cabral, I., García-Revilla, M.A., Lagunas-Riveras, S., Villegas-Gómez, C., Vázquez, M.A., Síntesis regioselectiva de pirroles. *LatinXChem*, **Septiembre 2020**.



XXXIX REUNIÓN
BIENAL DE QUÍMICA

Zaragoza 2023 

25 - 29 de junio
Auditorio de Zaragoza
www.bqz2023.com

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

The President of the Organising Committee of the
**XXXIX REUNIÓN BIENAL DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
QUÍMICA**

CERTIFIES THAT:

**E.I. Velazco Cabral, M.Á. Vázquez Guevara, I. Rivilla,
T. Schäfer, L. San José, F.P. Cossío Mora**

contributed with the Poster entitled

**SYNTHESIS OF FOLDAMERS BASED ON CHIRAL
PROLINES, STUDY OF INTERACTION WITH
BIOMOLECULES SUCH AS DNA.**

in the **XXXIX Reunión Bienal de la Sociedad Española de
Química**, held in **Zaragoza** from 25th to 29th June, 2023.

And as evidence thereof, we hereby issue this certificate.

Prof. Fernando J. Lahoz
President of the Organizing Committee

Abstracts published in Abstract Book with ISBN 978-84-09-52207-1 (S06-PP51)

Certificate of Participation



This is to certify that Erik Ivan Velazco Cabral, Marco Antonio García Revilla, Selene Lagunas Rivera, Clarisa Villegas Gomez, and Miguel Ángel Vazquez Guevara participated in the #LatinXChem Twitter Conference 2020 on Sept 7th 2020 with the poster entitled "Carbenos de Fischer in silico: Síntesis regioselectiva de pirroles".

Dr. Gabriel Merino
Organizer

Dr. Miguel Ángel Méndez
Organizer

Dr. Braulio V. Rodríguez-Molina
Organizer

LatinXChem

This is to certify that

Iván Velazco-Cabral, Fernando Auria-Luna, Juan Molina-Canteras, Amaia Larumbe, Borja Aparicio, Juan Luis Vázquez, Nerea Aberro, Iosune Arrastia, Iván Rivilla, Miguel A. Vázquez, Fernando P. Cossío.

participated in the #LatinXChem Twitter Conference 2023 on October 16 and 17, with the poster entitled:

Estudio TD-DFT de Indicadores fluorescentes bicolor para la detección de Ba²⁺ en decaimiento bb0v.

Gabriel Merino
On behalf of the
#LatinXChem Organizing Committee

Ramón Miranda
On behalf of the
#LatinXChemComp category



XXXIX REUNIÓN
BIENAL DE QUÍMICA
Zaragoza 2023 

25 - 29 de junio
Auditorio de Zaragoza
www.bqz2023.com

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

The President of the Organising Committee of the
**XXXIX REUNIÓN BIENAL DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
QUÍMICA**

CERTIFIES THAT:

**E.I. Velazco Cabral, M.Á. Vázquez Guevara, I. Rivilla,
T. Schäfer, L. San José, F.P. Cossío Mora**

contributed with the Poster entitled

**SYNTHESIS OF FOLDAMERS BASED ON CHIRAL
PROLINES, STUDY OF INTERACTION WITH
BIOMOLECULES SUCH AS DNA.**

in the **XXXIX Reunión Bienal de la Sociedad Española de
Química**, held in **Zaragoza** from 25th to 29th June, 2023.

And as evidence thereof, we hereby issue this certificate.

Prof. Fernando J. Lahoz
President of the Organizing Committee

Abstracts published in Abstract Book with ISBN 978-84-09-52207-1 (S06-PP51)



XXXIX REUNIÓN
BIENAL DE QUÍMICA
Zaragoza 2023 

25 - 29 de junio
Auditorio de Zaragoza
www.bq2023.com

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

The President of the Organising Committee of the
**XXXIX REUNIÓN BIENAL DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
QUÍMICA**

CERTIFIES THAT:

**A. Villoria, E.I. Velazco-Cabral, L. Saa, M. Liutkus, I.
Rivilla, A. Lopez-Cortajarena, F.P. Cossio**

contributed with the Oral Flash Presentation + Poster entitled

**DESIGN, CHEMICAL SYNTHESIS AND VALIDATION
OF MODIFIED PROTEINS WITH HUISGENASE
ACTIVITY IN (3+2) CYCLOADDITION REACTIONS**

in the **XXXIX Reunión Bienal de la Sociedad Española de
Química**, held in **Zaragoza** from 25th to 29th June, 2023.

And as evidence thereof, we hereby issue this certificate.

Prof. Fernando J. Lahoz
President of the Organizing Committee

Abstracts published in Abstract Book with ISBN 978-84-09-52207-1 (**S14-FP16**)

Bibliografía

- (1) Moss, G. P.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates Based on Structure (IUPAC Recommendations 1995). *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67* (8–9), 1307–1375.
<https://doi.org/10.1351/PAC199567081307/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- (2) Grasse, P. B.; Brauer, B. E.; Zupancic, J. J.; Kaufmann, K. J.; Schuster, G. B. Chemical and Physical Properties of Fluorenylidene: Equilibration of the Singlet and Triplet Carbenes. *J Am Chem Soc* **1983**, *105* (23), 6833–6845.
https://doi.org/10.1021/JA00361A014/ASSET/JA00361A014.FP.PNG_V03.
- (3) Fischer, E. O.; Maasböl, A. On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1964**, *3* (8), 580–581. <https://doi.org/10.1002/ANIE.196405801>.
- (4) Feliciano, A.; Vázquez, J. L.; Benítez-Puebla, L. J.; Velazco-Cabral, I.; Cruz Cruz, D.; Delgado, F.; Vázquez, M. A. Fischer Carbene Complexes: A Glance at Two Decades of Research on Higher-Order Cycloaddition Reactions. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (32), 8233–8251.
<https://doi.org/10.1002/CHEM.202005434>.
- (5) López, J.; Velazco-Cabral, I.; Rodríguez-DeLeón, E.; Villegas Gómez, C.; Delgado, F.; Tamariz, J.; Arrieta, A.; Cossío, F. P.; Vázquez, M. A. Selective Synthesis of Trisubstituted Pyrroles through the Reactions of Alkynyl Fischer Carbene Complexes with Oxazolones. *Org Biomol Chem* **2020**, *18* (3), 538–550. <https://doi.org/10.1039/C9OB02411E>.
- (6) Flores-Conde, M. I.; Vázquez, M. A.; Reyes, L.; Tamariz, J.; Delgado, F. Unprecedented Synthesis of 3-Alkenyl-3-Ethoxy-2-Iminoketones via 1,3-Dipolar Cycloadditions of Nitrones with Alkynyl Fischer Carbene Complexes. *Organometallics* **2013**, *32* (15), 4244–4254.
https://doi.org/10.1021/OM400420C/SUPPL_FILE/OM400420C_SI_003.CIF.
- (7) Flores-Conde, M. I.; de la Cruz, F. N.; López, J.; Jiménez-Halla, J. Ó. C.; Peña-Cabrera, E.; Flores-Álamo, M.; Delgado, F.; Vázquez, M. A. Unexpected Reactivity of Pyridinium Salts toward Alkynyl Fischer Complexes to Produce Oxo-Heterocycles. *Appl Organomet Chem* **2018**, *32* (3), e4202. <https://doi.org/10.1002/AOC.4202>.
- (8) Benítez-Puebla, L. J.; López, J.; Flores-Álamo, M.; Cruz, D. C.; Peña-Cabrera, E.; Delgado, F.; Tamariz, J.; Vázquez, M. A. Alkynyl Fischer Carbenes as a Platform for the Production of Difluorodiazaborinine Complexes via β -Amino-Azadienes. *European J Org Chem* **2019**, *2019* (38), 6571–6578. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201901047>.
- (9) Vázquez, M. A.; Reyes, L.; Miranda, R.; García, J. J.; Jiménez-Vázquez, H. A.; Tamariz, J.; Delgado, F. Facial Stereoselectivity in the Diels-Alder Reactions of (Arylethynyl)Ethoxycarbenes of Group 6 with 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3- Diene and Unusual Rearrangement of Strained Norbornadienyl Fischer Carbene Complexes of Chromium(0). *Organometallics* **2005**, *24* (14), 3413–3421.
https://doi.org/10.1021/OM050159Q/SUPPL_FILE/OM050159QSI20050429_093647.PDF.
- (10) Reyes, L.; Mendoza, H.; Vázquez, M. A.; Ortega-Jiménez, F.; Fuentes-Benites, A.; Flores-Conde, M. I.; Jiménez-Vázquez, H.; Miranda, R.; Tamariz, J.; Delgado, F. Synthesis of New Polycyclic Oxazol-2-One Derivatives by a Tandem [4 + 2]

Cycloaddition/Cyclopentannulation/1,5-Sigmatropic Rearrangement Process of Fischer (Arylalkynyl)(Alkoxy)Carbenes and Exo-2-Oxazolidinone Dienes. *Organometallics* **2008**, *27* (17), 4334–4345.

https://doi.org/10.1021/OM8002416/SUPPL_FILE/OM8002416_SI_001.PDF.

- (11) De La Cruz, F. N.; López, J.; Jiménez-Halla, J. Ó. C.; Flores-Álamo, M.; Tamariz, J.; Delgado, F.; Vázquez, M. A. Synthesis of Novel Polysubstituted N-Benzyl-1H-Pyrroles via a Cascade Reaction of Alkynyl Fischer Carbenes with α -Imino Glycine Methyl Esters. *Org Biomol Chem* **2015**, *13* (48), 11753–11760. <https://doi.org/10.1039/C5OB01655J>.
- (12) López, J.; De La Cruz, F. N.; Flores-Conde, M. I.; Flores-Álamo, M.; Delgado, F.; Tamariz, J.; Vázquez, M. A. Regioselective Multicomponent Synthesis of 2,4,6-Trisubstituted Phenols from Fischer Alkynyl Carbene Complexes. *European J Org Chem* **2016**, *2016* (7), 1314–1323. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201501211>.
- (13) Wulff, W. D.; Tang, P. C.; Stuart McCallum, J. Regiochemistry of the Reaction of Chromium-Carbene Complexes with Acetylenes. *J Am Chem Soc* **1981**, *103* (25), 7677–7678. https://doi.org/10.1021/JA00415A058/ASSET/JA00415A058.FP.PNG_V03.
- (14) Wu, R. T.; Okabe, T.; Namikoshi, M.; Okuda, S.; Nishimura, T.; Tanaka, N. CADEGUOMYCIN, A NOVEL NUCLEOSIDE ANALOG ANTIBIOTIC II. IMPROVED PURIFICATION, PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND STRUCTURE ASSIGNMENT. *J Antibiot (Tokyo)* **1982**, *35* (3), 279–284. <https://doi.org/10.7164/ANTIBIOTICS.35.279>.
- (15) Bergstrom, D. E.; Brattesani, A. J.; Ogawa, M. K.; Reddy, A.; Schweickert, M. J.; Balzarini, J.; Clercq, E. De. Antiviral Activity of C-5 Substituted Tubercidin Analogues. *J Med Chem* **1984**, *27* (3), 285–292. https://doi.org/10.1021/JM00369A010/ASSET/JM00369A010.FP.PNG_V03.
- (16) Kicska, G. A.; Long, L.; Hörig, H.; Fairchild, C.; Tyler, P. C.; Furneaux, R. H.; Schramm, V. L.; Kaufman, H. L. Immucillin H, a Powerful Transition-State Analog Inhibitor of Purine Nucleoside Phosphorylase, Selectively Inhibits Human T Lymphocytes. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2001**, *98* (8), 4593–4598. <https://doi.org/10.1073/PNAS.071050798/ASSET/4BADB12A-ECBB-427F-96D9-66D4BB8A56C5/ASSETS/GRAPHIC/PQ0710507007.JPEG>.
- (17) Pathania, S.; Rawal, R. K. Pyrrolopyrimidines: An Update on Recent Advancements in Their Medicinal Attributes. *Eur J Med Chem* **2018**, *157*, 503–526. <https://doi.org/10.1016/J.EJMECH.2018.08.023>.
- (18) Tumkevicius, S.; Dodonova, J. Pyrrolo[2,3-d]Pyrimidine-Core-Extended π -Systems: Synthesis of 2,4,7-Triarylpyrrolo[2,3-d]Pyrimidines. *Synlett* **2011**, *2011* (12), 1705–1708. <https://doi.org/10.1055/S-0030-1260931/ID/6/BIB>.
- (19) Seela, F.; Steker, H. Synthese von 2'-Desoxyribofuranosiden Des 7H-Pyrrolo[2,3-d]-Pyrimidins: Einfluß Des C-2-Substituenten Auf Die Fluoreszenz. *Liebigs Ann Chem* **1984**, *1984* (10), 1719–1730. <https://doi.org/10.1002/JLAC.198419841012>.
- (20) Li, T.; Chiou, M. F.; Li, Y.; Ye, C.; Su, M.; Xue, M.; Yuan, X.; Wang, C.; Wan, W. M.; Li, D.; Bao, H. Synthesis of Unsymmetrically Tetrasubstituted Pyrroles and Studies of AIEE in

- Pyrrolo[1,2-a]Pyrimidine Derivatives. *Chem Sci* **2022**, *13* (19), 5667–5673.
<https://doi.org/10.1039/D2SC00837H>.
- (21) Shvedov, V. I.; Mezentseva, M. V.; Altukhova, L. B.; Grinev, A. N. Condensation of 2-(Acetamido)Cyclohexanone with Malononitrile. *Chem Heterocycl Compd (N Y)* **1974**, *10* (3), 331–333. <https://doi.org/10.1007/BF00472423/METRICS>.
- (22) Li, T.; Chiou, M. F.; Li, Y.; Ye, C.; Su, M.; Xue, M.; Yuan, X.; Wang, C.; Wan, W. M.; Li, D.; Bao, H. Synthesis of Unsymmetrically Tetrasubstituted Pyrroles and Studies of AIEE in Pyrrolo[1,2-a]Pyrimidine Derivatives. *Chem Sci* **2022**, *13* (19), 5667–5673.
<https://doi.org/10.1039/D2SC00837H>.
- (23) Kel'in, A. V.; Sromek, A. W.; Gevorgyan, V. A Novel Cu-Assisted Cycloisomerization of Alkynyl Imines: Efficient Synthesis of Pyrroles and Pyrrole-Containing Heterocycles [9]. *J Am Chem Soc* **2001**, *123* (9), 2074–2075.
https://doi.org/10.1021/JA0058684/SUPPL_FILE/JA0058684_S1.PDF.
- (24) Xun, Z.; Feng, X.; Wang, J.; Shi, D.; Huang, Z. Multicomponent Strategy for the Preparation of Pyrrolo[1,2-a]Pyrimidine Derivatives under Catalyst-Free and Microwave Irradiation Conditions. *Chin J Chem* **2016**, *34* (7), 696–702. <https://doi.org/10.1002/CJOC.201600142>.
- (25) Faron1, K. L.; Wulff, W. D. Ene versus [2 + 2] Cycloaddition Reactions of Fischer Carbene Complexes: An Unusual Effect of Silicon on the Product Partition and the Stereospecificity. *J Am Chem Soc* **1990**, *112* (17), 6419–6420.
https://doi.org/10.1021/JA00173A052/SUPPL_FILE/JA00173A052_SI_001.PDF.
- (26) Barluenga, J.; Tomás, M.; Ballesteros, A.; Santamaría, J.; Brillet, C.; García-Granda, S.; Piñera-Nicolás, A.; Vázquez, J. T. [3 + 2] Cycloaddition of Fischer Alkenyl Carbene Complexes to Enamines: An Efficient Asymmetric Approach to Cyclopentanoids. *J Am Chem Soc* **1999**, *121* (18), 4516–4517. https://doi.org/10.1021/JA9825736/SUPPL_FILE/JA9825736_S.PDF.
- (27) Wulff, W. D.; Yang, D. C. Diels-Alder Reactions of Fischer Carbene Complexes. *J Am Chem Soc* **1983**, *105* (22), 6726–6727.
https://doi.org/10.1021/JA00360A037/SUPPL_FILE/JA00360A037_SI_001.PDF.
- (28) Feliciano, A.; Vázquez, J. L.; Benítez-Puebla, L. J.; Velazco-Cabral, I.; Cruz Cruz, D.; Delgado, F.; Vázquez, M. A. Fischer Carbene Complexes: A Glance at Two Decades of Research on Higher-Order Cycloaddition Reactions. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (32), 8233–8251.
<https://doi.org/10.1002/CHEM.202005434>.
- (29) Barluenga, J.; Santamaría, J.; Tomás, M. Synthesis of Heterocycles via Group VI Fischer Carbene Complexes. *Chem Rev* **2004**, *104* (5), 2259–2283.
<https://doi.org/10.1021/CR0306079/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR0306079H00043.GIF>.
- (30) Velazco-Cabral, I. Estudio Teórico-Experimental de La Síntesis de Poliheterociclos Utilizando Carbenos de Fischer, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto., 2020.
- (31) Velazco-Cabral, I.; Luis Vázquez, J.; Bazan-Jiménez, A.; Vázquez, M. A.; García-Revilla, M. A. Computational Studies on the Reaction Pathways of Trifluoromethyloxazolones with Both

α,β and $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Unsaturated Fischer Carbenes. *Comput Theor Chem* **2022**, *1215*, 113828. <https://doi.org/10.1016/J.COMPTC.2022.113828>.

- (32) López, J.; Velazco-Cabral, I.; Rodríguez-DeLeón, E.; Villegas Gómez, C.; Delgado, F.; Tamariz, J.; Arrieta, A.; Cossío, F. P.; Vázquez, M. A. Selective Synthesis of Trisubstituted Pyrroles through the Reactions of Alkynyl Fischer Carbene Complexes with Oxazolones. *Org Biomol Chem* **2020**, *18* (3), 538–550. <https://doi.org/10.1039/C9OB02411E>.
- (33) Benítez-Puebla, L. J.; López, J.; Flores-Álamo, M.; Cruz, D. C.; Peña-Cabrera, E.; Delgado, F.; Tamariz, J.; Vázquez, M. A. Alkynyl Fischer Carbenes as a Platform for the Production of Difluorodiazaborinine Complexes via β -Amino-Azadienes. *Eur J Org Chem* **2019**, *2019* (38), 6571–6578. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201901047>.
- (34) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor Chem Acc* **2008**, *120* (1–3), 215–241. <https://doi.org/10.1007/S00214-007-0310-X/METRICS>.
- (35) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. III. The 3-21+G Basis Set for First-Row Elements, Li–F. *J Comput Chem* **1983**, *4* (3), 294–301. <https://doi.org/10.1002/JCC.540040303>.
- (36) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. *J Chem Phys* **1985**, *82* (1), 270–283. <https://doi.org/10.1063/1.448799>.
- (37) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev* **2005**, *105* (8), 2999–3093. https://doi.org/10.1021/CR9904009/ASSET/CR9904009.FP.PNG_V03.
- (38) Cammi, R.; Mennucci, B.; Tomasi, J. Fast Evaluation of Geometries and Properties of Excited Molecules in Solution: A Tamm-Dancoff Model with Application to 4-Dimethylaminobenzonitrile. *J. of Phys. Chem. A* **2000**, *104* (23), 5631–5637. <https://doi.org/10.1021/JP000156L>.
- (39) Schlegel, H. B. Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures. *J Comput Chem* **1982**, *3* (2), 214–218. <https://doi.org/10.1002/JCC.540030212>.
- (40) Zhai, J.; Xu, L. The Penta-Coordinated $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ Dianion in $[2,2,2\text{-Crypt-K}]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ Ethylene-Diamine Monosolvate. *Acta Crystallogr C* **2011**, *67* (6), m202–m204. <https://doi.org/10.1107/S0108270111018233/BI3018ISUP2.HKL>.
- (41) de J. Gómez-Infante, A.; Bañuelos, J.; Valois-Escamilla, I.; Cruz-Cruz, D.; Prieto-Montero, R.; López-Arbeloa, I.; Arbeloa, T.; Peña-Cabrera, E. Synthesis, Properties, and Functionalization of Nonsymmetric 8-MethylthioBODIPYs. *European J Org Chem* **2016**, *2016* (29), 5009–5023. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201600724>.

- (42) Esnal, I.; Urías-Benavides, A.; Gómez-Durán, C. F. A.; Osorio-Martínez, C. A.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Bañuelos, J.; Epelde, N.; López Arbeloa, I.; Hu, R.; Tang, B. Z.; Peña-Cabrera, E. Reaction of Amines with 8-MethylthioBODIPY: Dramatic Optical and Laser Response to Amine Substitution. *Chem Asian J* **2013**, *8* (11), 2691–2700. <https://doi.org/10.1002/ASIA.201300760>.
- (43) Arroyo, I. J.; Hu, R.; Merino, G.; Tang, B. Z.; Peña-Cabrera, E. The Smallest and One of the Brightest. Efficient Preparation and Optical Description of the Parent Borondipyromethene System. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (15), 5719–5722. https://doi.org/10.1021/JO901014W/SUPPL_FILE/JO901014W_SI_003.PDF.
- (44) Bañuelos, J.; Martín, V.; Gómez-Durán, C. F. A.; Córdoba, I. J. A.; Peña-Cabrera, E.; García-Moreno, I.; Costela, Á.; Pérez-Ojeda, M. E.; Arbeloa, T.; Arbeloa, Í. L. New 8-Amino-BODIPY Derivatives: Surpassing Laser Dyes at Blue-Edge Wavelengths. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (26), 7261–7270. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201003689>.
- (45) Fermi, E. Versuch Einer Theorie Der β -Strahlen. I. *Zeitschrift für Physik* **1934**, *88* (3–4), 161–177. <https://doi.org/10.1007/BF01351864/METRICS>.
- (46) Goeppert-Mayer, M. Double Beta-Disintegration. *Phys. Rev.* **1935**, *48* (6), 512. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.48.512>.
- (47) Barabash, A. S. Average and Recommended Half-Life Values for Two-Neutrino Double Beta Decay. *Nucl Phys A* **2015**, *935*, 52–64. <https://doi.org/10.1016/J.NUCLPHYSA.2015.01.001>.
- (48) Furry, W. H. On Transition Probabilities in Double Beta-Disintegration. *Phys. Rev.* **1939**, *56* (12), 1184. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.1184>.
- (49) Majorana, E. Teoria Simmetrica Dell'elettrone e Del Positrone. *Il Nuovo Cimento* **1937**, *14* (4), 171–184. <https://doi.org/10.1007/BF02961314/METRICS>.
- (50) Sakharov, D. Violation of C_p in Variance, C Asymmetry, and Baryon Asymmetry of the Universe. *Soviet Physics - Uspekhi* **1991**, *34* (5), 392–393. <https://doi.org/10.1070/PU1991V034N05ABEH002497/XML>.
- (51) Fukugita, M.; Yanagida, T. Baryogenesis without Grand Unification. *Phys. Lett. B* **1986**, *174* (1), 45–47. [https://doi.org/10.1016/0370-2693\(86\)91126-3](https://doi.org/10.1016/0370-2693(86)91126-3).
- (52) Gando, A.; Gando, Y.; Hachiya, T.; Hayashi, A.; Hayashida, S.; Ikeda, H.; Inoue, K.; Ishidoshiro, K.; Karino, Y.; Koga, M.; Matsuda, S.; Mitsui, T.; Nakamura, K.; Obara, S.; Oura, T.; Ozaki, H.; Shimizu, I.; Shirahata, Y.; Shirai, J.; Suzuki, A.; Takai, T.; Tamae, K.; Teraoka, Y.; Ueshima, K.; Watanabe, H.; Kozlov, A.; Takemoto, Y.; Yoshida, S.; Fushimi, K.; Banks, T. I.; Berger, B. E.; Fujikawa, B. K.; O'Donnell, T.; Winslow, L. A.; Efremenko, Y.; Karwowski, H. J.; Markoff, D. M.; Tornow, W.; Detwiler, J. A.; Enomoto, S.; Decowski, M. P. Search for Majorana Neutrinos Near the Inverted Mass Hierarchy Region with KamLAND-Zen. *Phys Rev Lett* **2016**, *117* (8), 082503. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLTT.117.082503/FIGURES/3/MEDIUM>.
- (53) Danilov, M.; DeVoe, R.; Dolgolenko, A.; Giannini, G.; Gratta, G.; Picchi, P.; Piepke, A.; Pietropaolo, F.; Vogel, P.; Vuilleumier, J. L.; Wang, Y. F.; Zeldovich, O. Detection of Very Small

Neutrino Masses in Double-Beta Decay Using Laser Tagging. *Phys. Lett. B* **2000**, *480* (1–2), 12–18. [https://doi.org/10.1016/S0370-2693\(00\)00404-4](https://doi.org/10.1016/S0370-2693(00)00404-4).

- (54) Sinclair, D.; Rollin, E.; Smith, J.; Mommers, A.; Ackeran, N.; Aharmin, B.; Auger, M.; Barbeau, P. S.; Benitez-Medina, C.; Breidenbach, M.; Burenkov, A.; Cook, S.; Coppens, A.; Daniels, T.; De Devoe, R.; Dobi, A.; Dolinski, M. J.; Donato, K.; Fairbank, W.; Farine, J.; Giroux, G.; Gornea, G.; Graham, K.; Gratta, G.; Green, M.; Hagemann, C.; Hall, C.; Hall, K.; Hallman, D.; Hargrove, C.; Herrin, S.; Kaufman, L. K.; Leonard, D. S.; Leport, F.; MacKay, D.; MacLennan, R.; Mong, B.; Díez, M.; Müller, R.; Neilson, R.; Niner, E.; Odian, A.; O’Sullivan, K.; Ouellet, C.; Piepke, A.; Pocar, A.; Prescott, C. Y.; Pushkin, K.; Rowson, P. C.; Slutsky, S.; Stekhanov, V.; Twelker, K.; Voskanyan, N.; Vuilleumier, J. L.; Wichoski, U.; Wodin, J.; Yang, L.; Yen, Y. R. Prospects for Barium Tagging in Gaseous Xenon. *J Phys Conf Ser* **2011**, *309* (1), 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/309/1/012005>.
- (55) Mong, B.; Cook, S.; Walton, T.; Chambers, C.; Craycraft, A.; Benitez-Medina, C.; Hall, K.; Fairbank, W.; Albert, J. B.; Auty, D. J.; Barbeau, P. S.; Basque, V.; Beck, D.; Breidenbach, M.; Brunner, T.; Cao, G. F.; Cleveland, B.; Coon, M.; Daniels, T.; Daugherty, S. J.; Devoe, R.; Didberidze, T.; Dilling, J.; Dolinski, M. J.; Dunford, M.; Fabris, L.; Farine, J.; Feldmeier, W.; Fierlinger, P.; Fudenberg, D.; Giroux, G.; Gornea, R.; Graham, K.; Gratta, G.; Heffner, M.; Hughes, M.; Jiang, X. S.; Johnson, T. N.; Johnston, S.; Karelin, A.; Kaufman, L. J.; Killick, R.; Koffas, T.; Kravitz, S.; Krücken, R.; Kuchenkov, A.; Kumar, K. S.; Leonard, D. S.; Licciardi, C.; Lin, Y. H.; Ling, J.; Maclellan, R.; Marino, M. G.; Moore, D.; Odian, A.; Ostrovskiy, I.; Piepke, A.; Pocar, A.; Retiere, F.; Rowson, P. C.; Roza, M. P.; Schubert, A.; Sinclair, D.; Smith, E.; Stekhanov, V.; Tarka, M.; Tolba, T.; Twelker, K.; Vuilleumier, J. L.; Walton, J.; Weber, M.; Wen, L. J.; Wichoski, U.; Yang, L.; Yen, Y. R.; Zhao, Y. B. Spectroscopy of Ba and Ba+ Deposits in Solid Xenon for Barium Tagging in NEXO. *Phys Rev A* **2015**, *91* (2), 022505. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVA.91.022505>/FIGURES/16/MEDIUM.
- (56) Zhao, J.; Wen, L.-J.; -, al; Nygren, D. R. Detecting the Barium Daughter in ^{136}Xe $0\text{-N}\beta\beta$ Decay Using Single-Molecule Fluorescence Imaging Techniques. *J Phys Conf Ser* **2015**, *650* (1), 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/650/1/012002>.
- (57) Martín-Albo, J.; Muñoz Vidal, J.; Ferrario, P.; Nebot-Guinot, M.; Gómez-Cadenas, J. J.; Álvarez, V.; Azevedo, C. D. R.; Borges, F. I. G.; Cárcel, S.; Carrión, J. V.; Cebrián, S.; Cervera, A.; Conde, C. A. N.; Díaz, J.; Diesburg, M.; Esteve, R.; Fernandes, L. M. P.; Ferreira, A. L.; Freitas, E. D. C.; Goldschmidt, A.; González-Díaz, D.; Gutiérrez, R. M.; Hauptman, J.; Henriques, C. A. O.; Hernando Morata, J. A.; Herrero, V.; Labarga, L.; Laing, A.; Lebrun, P.; Liubarsky, I.; López-March, N.; Lorca, D.; Losada, M.; Martínez-Lema, G.; Martínez, A.; Monrabal, F.; Monteiro, C. M. B.; Mora, F. J.; Moutinho, L. M.; Novella, P.; Nygren, D.; Palmeiro, B.; Para, A.; Querol, M.; Renner, J.; Ripoll, L.; Rodríguez, J.; Santos, F. P.; dos Santos, J. M. F.; Serra, L.; Shuman, D.; Simón, A.; Sofka, C.; Sorel, M.; Stiegler, T.; Toledo, J. F.; Torrent, J.; Tsamalaidze, Z.; Veloso, J. F. C. A.; Webb, R.; White, J. T.; Yahlali, N.; Yepes-Ramírez, H. Sensitivity of NEXT-100 to Neutrinoless Double Beta Decay. *Journal of High Energy Physics* **2016**, *2016* (5), 1–30. [https://doi.org/10.1007/JHEP05\(2016\)159](https://doi.org/10.1007/JHEP05(2016)159)/METRICS.
- (58) Álvarez, V.; Borges, M.; Cárcel, S.; Carmona, M.; Castel, J.; Catalá, M.; Cebrián, S.; Cervera, A.; Chan, D.; Conde, N.; Dafni, T.; Dias, T.; Díaz, J.; Egorov, M.; Esteve, R.; Evtoukhovitch, P.;

Fernandes, P.; Ferrario, P.; Ferreira, L.; Ferrer-Ribas, E.; Freitas, E. D. C.; Gehman, M.; Gil, A.; Giomataris, I.; Goldschmidt, A.; Gómez, H.; Gómez-Cadenas, J.; González, K.; González-Díaz, D.; Gutiérrez, M.; Hauptman, J.; Hernando Morata, A.; Herrera, C.; Herrero, V.; Iguaz, J.; Irastorza, G.; Kalinnikov, V.; Kiang, D.; Labarga, L.; Liubarsky, I.; Lopes, M.; Lorca, D.; Losada, M.; Luzón, G.; Marí, A.; Martín-Albo, J.; Martínez, A.; Miller, T.; Moiseenko, A.; Monrabal, F.; Monteiro, B.; Monzó, M.; Mora, J.; Moutinho, M.; Muñoz Vidal, J.; Natal Da Luz, H.; Navarro, G.; Nebot, M.; Nygren, D.; Oliveira, B.; Palma, R.; Pérez, J.; Pérez Aparicio, L.; Renner, J.; Ripoll, L.; Rodríguez, A.; Rodríguez, J.; Santos, P.; Dos Santos, F.; Segui, L.; Serra, L.; Shuman, D.; Sofka, C.; Sorel, M.; Toledo, F.; Tomás, A.; Torrent, J.; Tsamalaidze, Z.; Vázquez, D.; Velicheva, E.; Veloso, A.; Villar, A.; Webb, C.; Weber, T.; White, J.; Yahlali, N. NEXT-100 Technical Design Report (TDR). Executive Summary. *Journal of Instrumentation* **2012**, 7 (06), T06001. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/7/06/T06001>.

- (59) Nygren, D. High-Pressure Xenon Gas Electroluminescent TPC for 0- ν $\beta\beta$ -Decay Search. *Nucl Instrum Methods Phys Res A* **2009**, 603 (3), 337–348. <https://doi.org/10.1016/J.NIMA.2009.01.222>.
- (60) Gomez-Cadenas, J. J. Status and Prospects of the NEXT Experiment for Neutrinoless Double Beta Decay Searches. *Proceedings of the 54th Rencontres de Moriond - 2019 Electroweak Interactions and Unified Theories, EW 2019* **2019**, 201–206.
- (61) Rivilla, I.; Aparicio, B.; Bueno, J. M.; Casanova, D.; Tonnelé, C.; Freixa, Z.; Herrero, P.; Rogero, C.; Miranda, J. I.; Martínez-Ojeda, R. M.; Monrabal, F.; Olave, B.; Schäfer, T.; Artal, P.; Nygren, D.; Cossío, F. P.; Gómez-Cadenas, J. J. Fluorescent Bicolour Sensor for Low-Background Neutrinoless Double β Decay Experiments. *Nature* **2020**, 583 (7814), 48–54. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2431-5>.
- (62) Lee, J. H.; Kang, J. H.; Lim, S. C.; Hong, S. T. Crystal Structure of Barium Perchlorate Anhydrate, Ba(ClO₄)₂, from Laboratory X-Ray Powder Data. *Acta Crystallogr E Crystallogr Commun* **2015**, 71 (Pt 6), 588–591. <https://doi.org/10.1107/S2056989015008828/CV5487ISUP3.HKL>.
- (63) Vonlanthen, D.; Rudnev, A.; Mishchenko, A.; Käslin, A.; Rotzler, J.; Neuburger, M.; Wandlowski, T.; Mayor, M. Conformationally Controlled Electron Delocalization in N-Type Rods: Synthesis, Structure, and Optical, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Properties of Dicyanocyclophanes. *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17 (26), 7236–7250. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201003763>.
- (64) Rotzler, J.; Vonlanthen, D.; Barsella, A.; Boeglin, A.; Fort, A.; Mayor, M. Variation of the Backbone Conjugation in NLO Model Compounds: Torsion-Angle-Restricted, Biphenyl-Based Push-Pull-Systems. *Eur. J. Org Chem* **2010**, 2010 (6), 1096–1110. <https://doi.org/10.1002/EJOC.200901358>.
- (65) Zhang, H.; Han, L. F.; Zachariasse, K. A.; Jiang, Y. B. 8-Hydroxyquinoline Benzoates as Highly Sensitive Fluorescent Chemosensors for Transition Metal Ions. *Org Lett* **2005**, 7 (19), 4217–4220. https://doi.org/10.1021/OL051614H/SUPPL_FILE/OL051614HSI20050806_123221.PDF.

- (66) Nijegorodov, N. I.; Downey, W. S. The Influence of Planarity and Rigidity on the Absorption and Fluorescence Parameters and Intersystem Crossing Rate Constant in Aromatic Molecules. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (22), 5639–5643. https://doi.org/10.1021/J100073A011/ASSET/J100073A011.FP.PNG_V03.
- (67) Thapa, P.; Byrnes, N. K.; Denisenko, A. A.; Foss, Jr., F. W.; Jones, B. J. P.; Mao, J. X.; Nam, K.; Newhouse, C. A.; Nygren, D. R.; McDonald, A. D.; Vuong, T. T.; Woodruff, K. Barium Selective Chemosensing by Diazacrown Ether Naphthalimide Turn-on Fluorophores for Single Ion Barium Tagging. **2020**. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2006.09494>
- (68) List, B.; Lerner, R. A.; Barbas, C. F. Proline-Catalyzed Direct Asymmetric Aldol Reactions. *J Am Chem Soc* **2000**, *122* (10), 2395–2396. <https://doi.org/10.1021/JA994280Y>.
- (69) Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W. C. New Strategies for Organic Catalysis: The First Highly Enantioselective Organocatalytic Diels - Alder Reaction [16]. *J Am Chem Soc* **2000**, *122* (17), 4243–4244. https://doi.org/10.1021/JA000092S/SUPPL_FILE/JA000092S_S.PDF.
- (70) Vicario, J. L.; Badia, D.; Carrillo, L.; Reyes, E. Organocatalytic Enantioselective Conjugate Addition Reactions. **2010**. <https://doi.org/10.1039/9781849732185>.
- (71) Agirre, M.; Arrieta, A.; Arrastia, I.; Cossío, F. P. Organocatalysts Derived from Unnatural α -Amino Acids: Scope and Applications. *Chem Asian J* **2019**, *14* (1), 44–66. <https://doi.org/10.1002/ASIA.201801296>.
- (72) Arrastia, I.; Arrieta, A.; Cossio, F. P. Organocatalyzed Transient Dienamine-Mediated Diels-Alder Reactions between α,β -Unsaturated Ketones and Alkenes. *Lett Org Chem* **2018**, *15* (5), 394–403. <https://doi.org/10.2174/1570178615666180102144530>.
- (73) Liu, J.; Wang, L. Recent Advances in Asymmetric Reactions Catalyzed by Proline and Its Derivatives. *Synthesis (Stuttg)* **2016**, *49* (05), 960–972. <https://doi.org/10.1055/S-0036-1588901>.
- (74) Itoh, T.; Ishikawa, H.; Hayashi, Y. Asymmetric Aldol Reaction of Acetaldehyde and Isatin Derivatives for the Total Syntheses of Ent-Convolutamydine e and Cpc-1 and a Half Fragment of Madindoline A and B. *Org Lett* **2009**, *11* (17), 3854–3857. https://doi.org/10.1021/OL901432A/SUPPL_FILE/OL901432A_SI_001.PDF.
- (75) Luo, H.; Yan, X.; Chen, L.; Li, Y.; Liu, N.; Yin, G. Enantioselective Catalytic Domino Aza-Michael–Henry Reactions: One-Pot Asymmetric Synthesis of 3-Nitro-1,2-Dihydroquinolines via Iminium Activation. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016* (9), 1702–1707. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201501618>.
- (76) Itagaki, N.; Iwabuchi, Y. Enantio- and Diastereocontrolled Synthesis of (+)-Juvabione Employing Organocatalytic Desymmetrisation and Photoinduced Fragmentation. *Chem. Commun.* **2007**, No. 11, 1175–1176. <https://doi.org/10.1039/B616641E>.

- (77) Kanemitsu, T.; Yamashita, Y.; Nagata, K.; Itoh, T. Catalytic Asymmetric Synthesis of (R)-(-)-Calycotomine, (S)-(-)-Salsolidine and (S)-(-)-Carnegine. *Synlett* **2006**, *2006* (10), 1595–1597. <https://doi.org/10.1055/S-2006-941586/ID/20>.
- (78) Mergott, D. J.; Zuend, S. J.; Jacobsen, E. N. Catalytic Asymmetric Total Synthesis of (+)-Yohimbine. *Org Lett* **2008**, *10* (5), 745–748. <https://doi.org/10.1021/OL702781Q>.
- (79) de Gracia Retamosa, M.; Ruiz-Olalla, A.; Bello, T.; de Cózar, A.; Cossío, F. P. A Three-Component Enantioselective Cyclization Reaction Catalyzed by an Unnatural Amino Acid Derivative. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (3), 668–672. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201708952>.
- (80) Castelló, L. M.; Nájera, C.; Sansano, J. M.; Larrañaga, O.; De Cózar, A.; Cossío, F. P. Enantioselective Synthesis of Exo -4-Nitroprolinates from Nitroalkenes and Azomethine Ylides Catalyzed by Chiral Phosphoramidite-Silver(I) or Copper(II) Complexes. *Synthesis (Germany)* **2015**, *47* (7), 934–943. <https://doi.org/10.1055/S-0034-1380158>.
- (81) de Gracia Retamosa, M.; Ruiz-Olalla, A.; Agirre, M.; de Cózar, A.; Bello, T.; Cossío, F. P. Additive and Emergent Catalytic Properties of Dimeric Unnatural Amino Acid Derivatives: Aldol and Conjugate Additions. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (63), 15671–15687. <https://doi.org/10.1002/CHEM.202102394>.
- (82) Cheraiet, Z.; Ouarna, S.; Hessainia, S.; Berredjem, M.; Aouf, N.-E. N-Tert-Butoxycarbonylation of Structurally Diverse Amines and Sulfamides under Water-Mediated Catalyst-Free Conditions. *ISRN Org Chem* **2012**, *2012*, 1–8. <https://doi.org/10.5402/2012/404235>.

Información de soporte

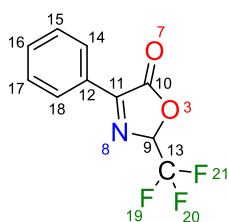
Información de Soporte

Capítulo 1

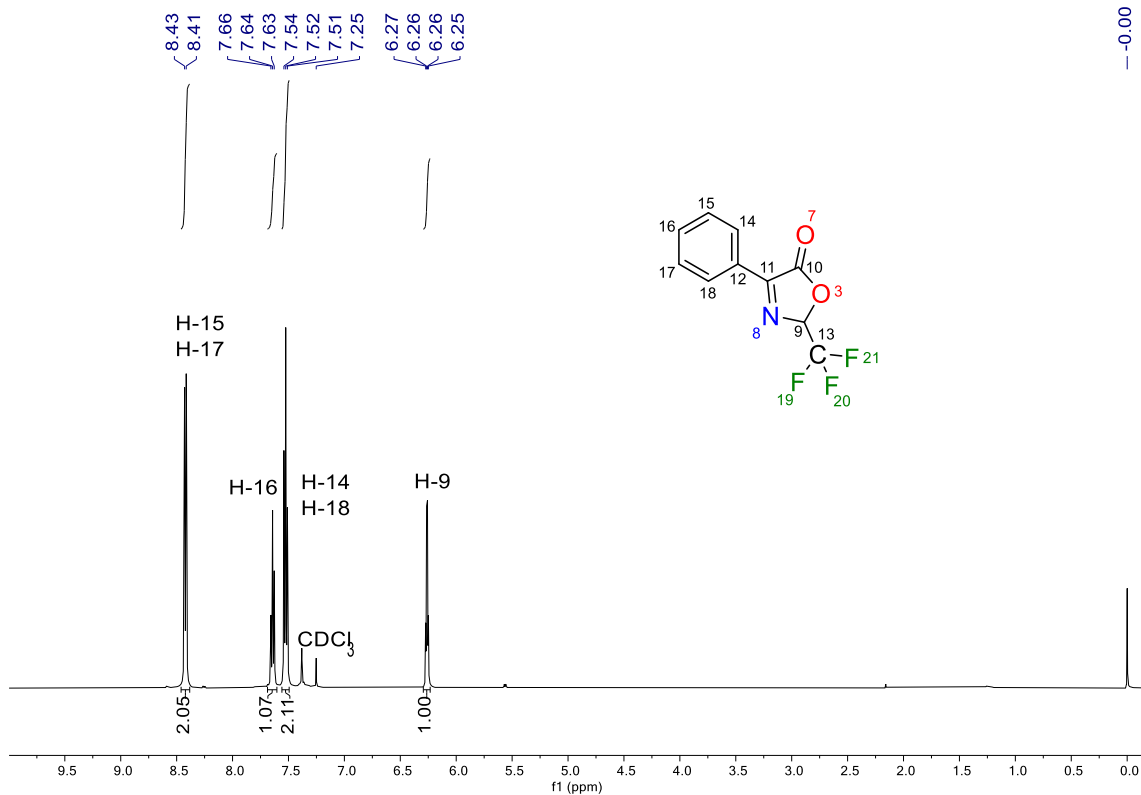
Procedimiento general para la síntesis de 2-trifluorometil-oxazolonas 7 a-b

En un matraz balón de 25 mL provisto de agitador, se adicionaron 1.3 mmol (1.0 equivalentes) del correspondiente aminoácido. Posteriormente, se incorporaron mediante una adición lenta 3.9 mmol (3.0 equivalentes) del anhídrido trifluoroacético, la mezcla se dejó en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo, el crudo de reacción fue neutralizado con una solución saturada de NaHCO₃ (3 x 15 ml) y se realizó una extracción con CH₂Cl₂ (3 x 15 ml). Las fracciones orgánicas se evaporaron a presión reducida y se recuperaron los compuestos **7a-b**.

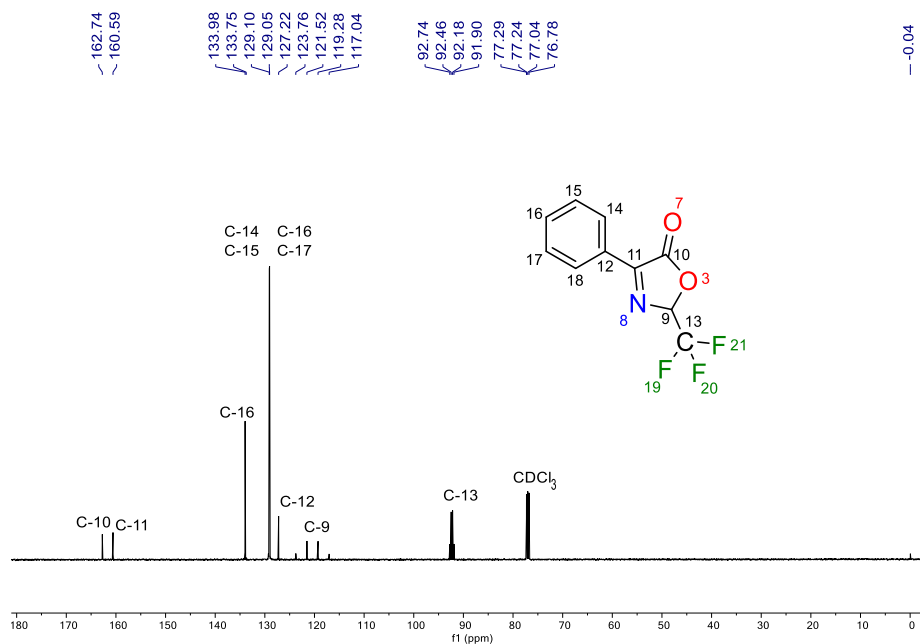
4-fenil-2-(trifluorometil)oxazol-5(2H)-ona (7a). Rendimiento: 93%; sólido amarillo; p.f.: 87 °C ¹H



RMN (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.42 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 2H, H-15,17), 7.64 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 1H, H-16), 7.53 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, H-14,18), 6.25 (q, ³J_{H-F} = 5.0 Hz, 1H, H-9). ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) δ: 162.7 (C=O), 160.6 (C-11), 133.9 (C-10), 129.1 (C-15,17) 129.0 (C-14,18), 127.2 (C-12), 120.4 (q, ¹J_{C-F} = 280.0 Hz, C-13), 92.1 (q, ¹J_{C-F} = 33.9 Hz, C-13). 92.4 (q, ¹J_{C-C} = 91.5 Hz, C-1).

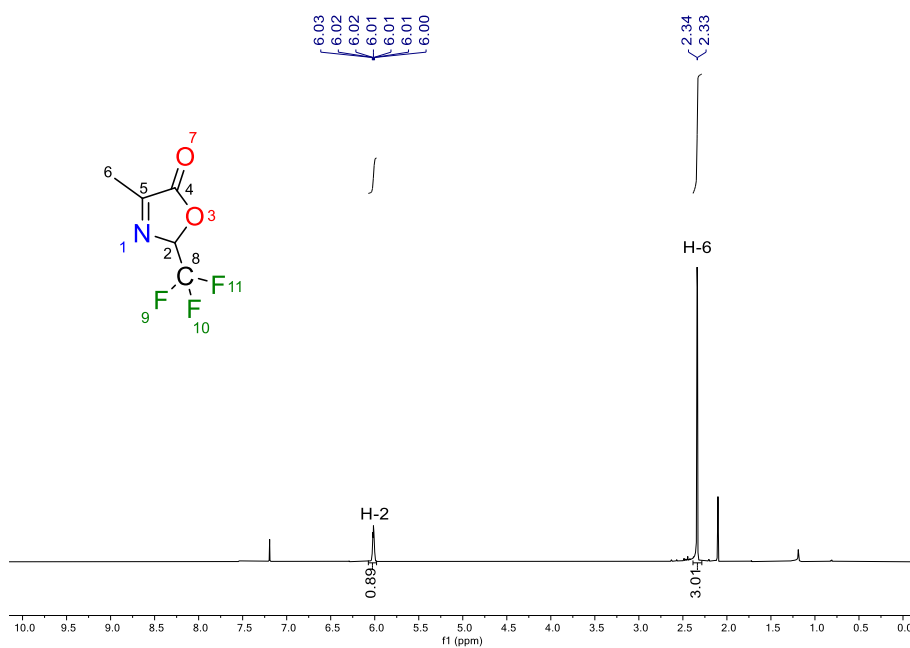
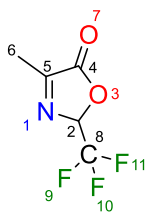


Espectro de RMN de ¹H del compuesto **7a**. (CDCl₃, 500 MHz).

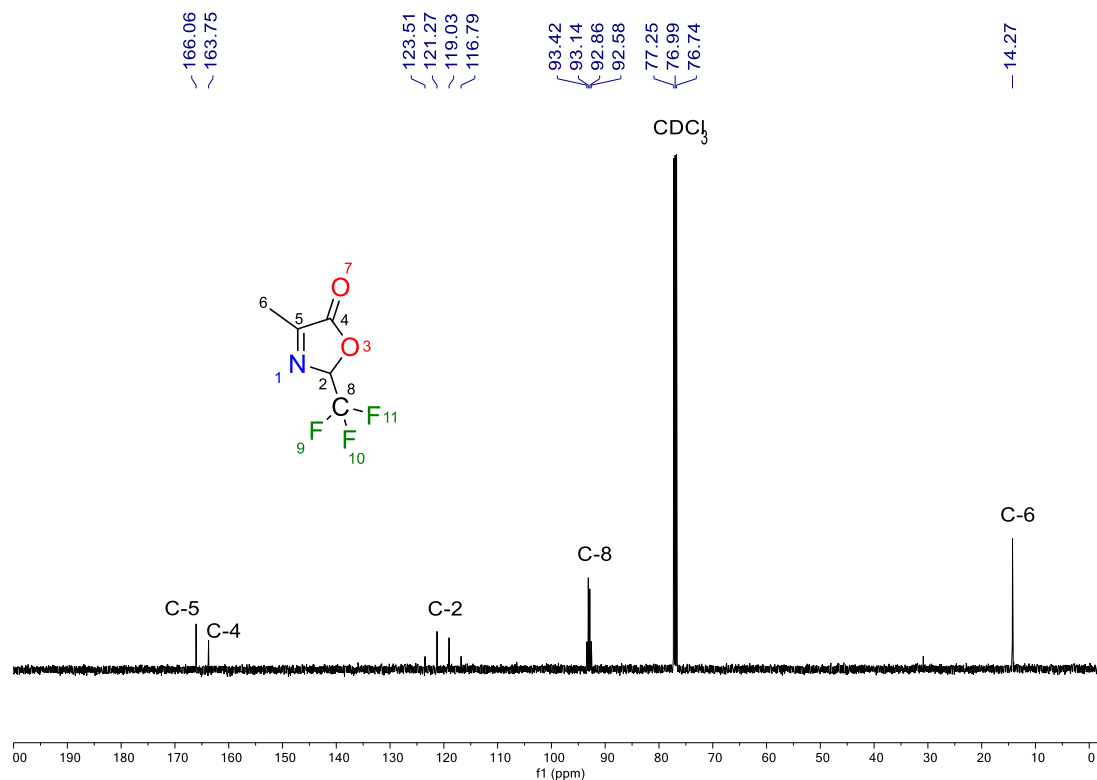


Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **7a**. (CDCl_3 , 125 MHz).

4-metil-2-(trifluorometil)oxazol-5(2H)-ona (7b). Rendimiento: 40%; líquido naranja. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) d: 6.02-6.00 (m, 1H, H-2), 2.33 (s, 3H, H-6). ^{13}C RMN (125 MHz (CDCl_3)) δ : 166.0 (C-4), 163.7 (C-5), 120.0 (q, $2\text{JC-F} = 280.0$ Hz, C-2), 93.2 (q, $1\text{JC-C} = 70.0$ Hz, C-8), 14.2 (C-6).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **7b**. (CDCl_3 , 500 MHz).

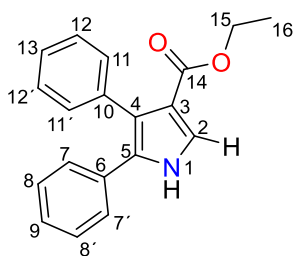


Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **7b**. (CDCl₃, 125 MHz).

Procedimiento general para la síntesis de pirroles **8 i-l**.

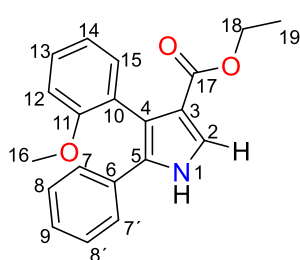
En un matraz balón de 100 mL provisto de agitador y previamente secado por 24 horas en horno a 120 °C, se le adicionaron 0.9 mmol (1.1 equivalentes) de la correspondiente oxazolona **7a-b**. Subsecuentemente, se incorporaron 40 mL de THF a la mezcla seguido por la adición de 0.9 mmol de Et₃N. En otro matr az, 0.86 mmol (1.0 equivalentes) del correspondiente alquilil carbeno de Fischer (**4a-c**) fueron disueltos en 10 mL de THF y sometidos a atmósfera inerte. La solución del carbeno fue transferida lentamente vía cánula al matraz con la oxazolona y la mezcla se dejó reaccionar por 4 horas. El tiempo de reacción fue establecido por monitoreo mediante TLC. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna utilizando un sistema Hex / AcOEt 8:2. Los productos aislados fueron recuperados mediante destilación a presión reducida.

Ethyl 4,5-diphenyl-1H-pyrrole-3-carboxylate (8i).³⁹ Rendimiento: 88% (220.5 mg); sólido blanco;

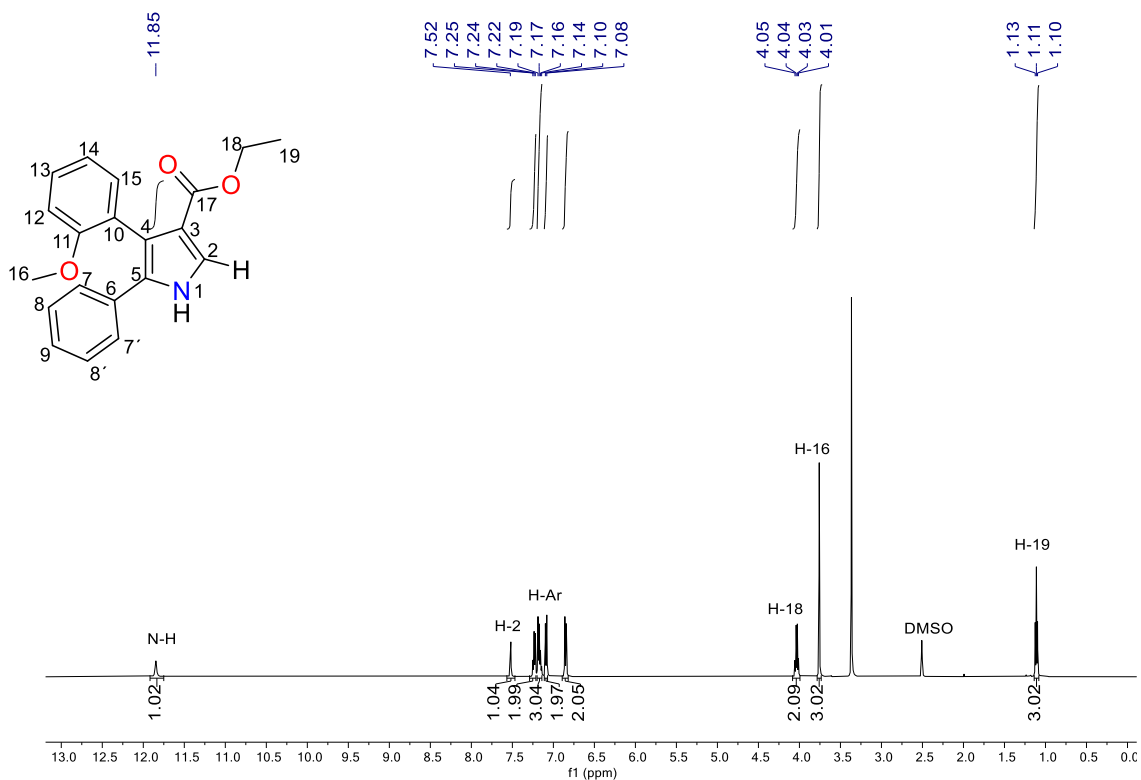


pf: 203–205 °C. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.67 (s, 1H, H-1), 7.52 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H-2), 7.29–7.13 (m, 10H, Ph-H), 4.13 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-15), 1.14 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, H-16). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, CDCl₃) δ: 164.7 (C-14), 134.9 (C-10), 132.0 (C-6), 130.8 (C-8), 130.1 (C-12), 128.5 (C-9), 127.6 (C-7), 127.0 (C-13), 126.9 (C-11), 126.5 (C-2), 124.2 (C-4), 122.8 (C-5), 116.4 (C-3), 59.5 (C-15), 14.1 (C-16).

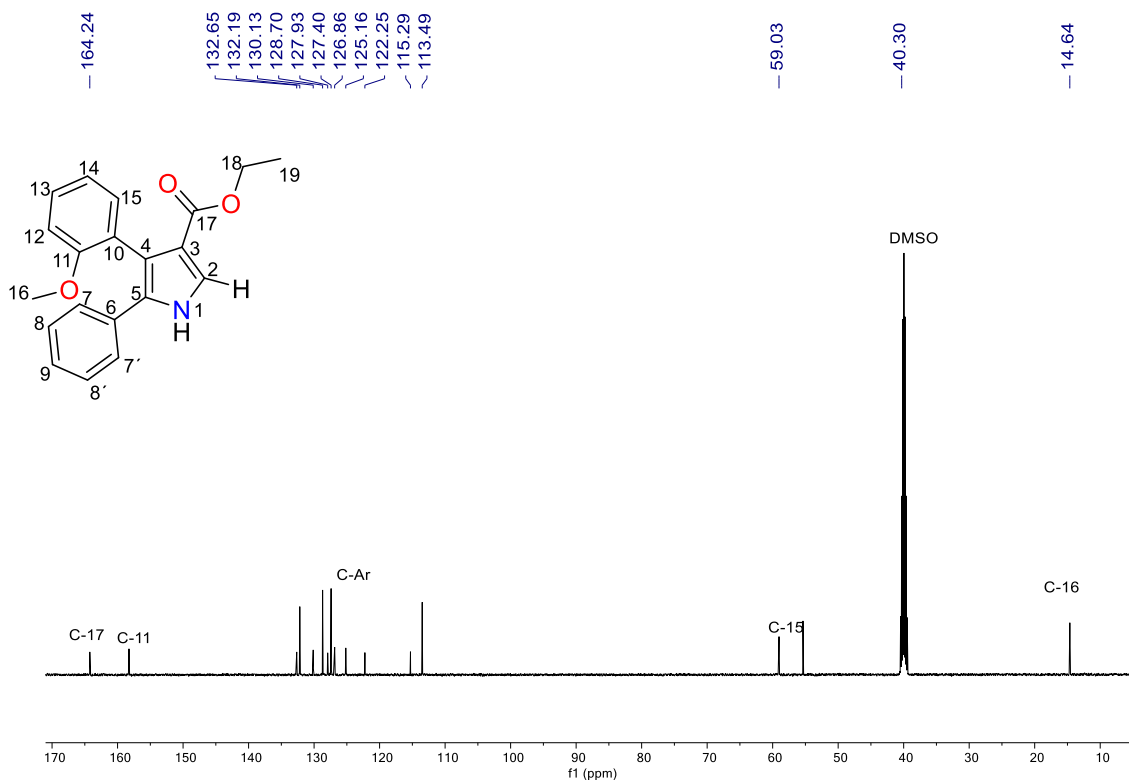
Ethyl 4-(2-methoxyphenyl)-5-phenyl-1H-pyrrole-3-carboxylate (8j).¹⁹ Rendimiento: 80%; sólido



blanco; pf: 171–172 °C. ¹H RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ: 11.85 (s, 1H, H-1), 7.52 (d, 3 J = 3.0 Hz, 1H, H-2), 7.27–7.09 (m, 7H, CH Ar), 6.91–6.86 (m, 2H, CH Ar), 4.10 (q, 3 J = 7.0 Hz, 2H, H-18), 3.61 (s, 3H, H-16), 1.09 (t, 3 J = 7.0 Hz, 3H, H-19). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, DMSO-d₆) δ: 164.7 (C-17), 157.9 (C-11), 132.4 (C-6), 132.0 (C-15), 130.1 (C-13), 128.4 (C-8), 128.3 (C-9), 126.7 (C-10), 126.3 (C-7), 124.3 (C-3), 123.9 (C-14), 120.2 (C-12), 118.6 (C-4), 117.3 (C-5), 110.7 (C-2), 59.3 (C-18), 55.4 (C-16), 14.1 (C-19).

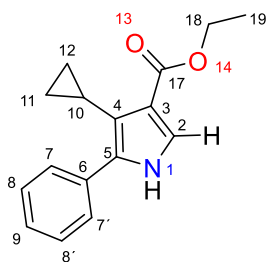


Espectro de RMN de ¹H del compuesto **8j**. (CDCl₃, 500 MHz).



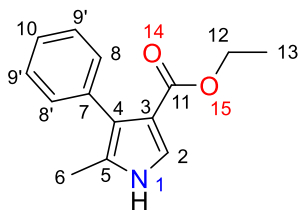
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **8j**. (DMSO- d_6 , 125 MHz).

4-ciclopropil-5-fenil-1H-pirrol-3-carboxilato de etilo (8k): Rendimiento: 72%; sólido blanco;

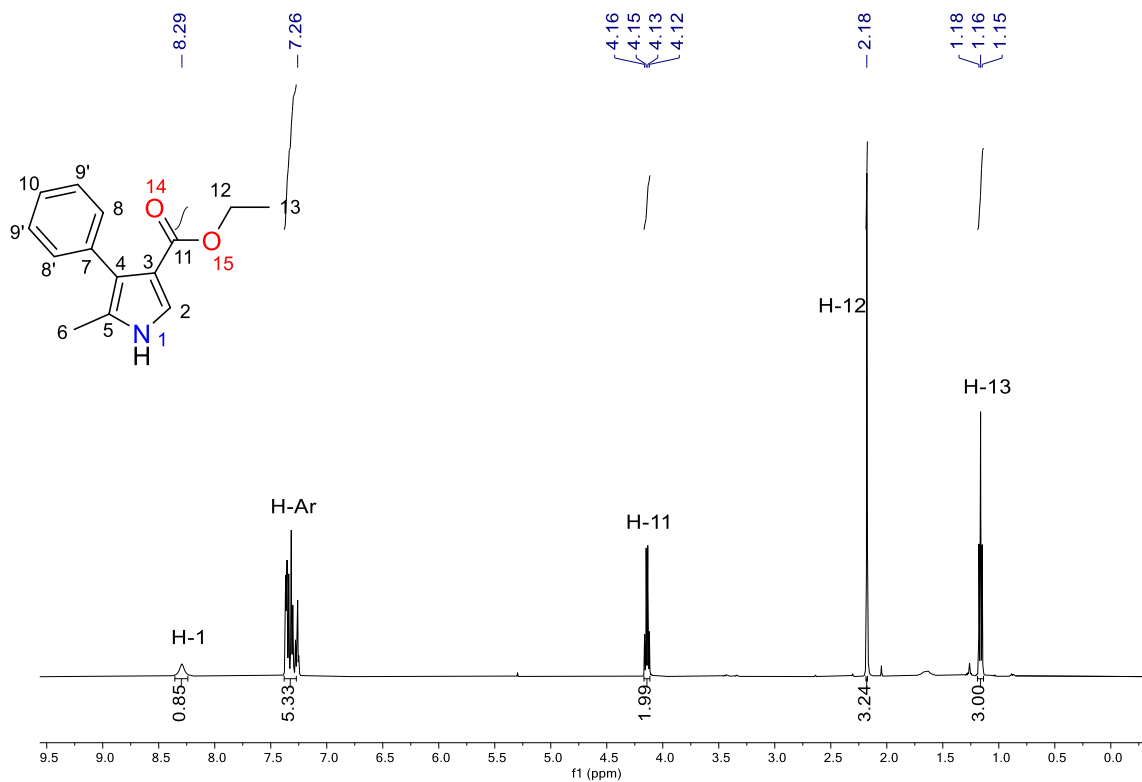


pf: 114-115 °C. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.34 (s, 1H, H-1), 7.50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 2H, H-7,7'), 7.42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, 1H, H-2), 7.40 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 2H, H-8,8'), 7.30 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 1H, H-9), 4.31 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H, H-11), 1.96 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz, 1H, H-10), 1.37 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 3H, H-15), 0.82 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz, 2H, H-11), 0.24 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz, H-12). ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ : 165.0 (C-13), 132.5 (C-6), 131.5 (C-5), 128.2 (C-7), 127.3 (C-8), 126.5 (C-9), 123.8 (C-2) 122.9 (C-4), 117.8 (C3), 59.5 (C-14), 14.5 (C-15), 8.45 (C-11,12), 7.21 (C-10).

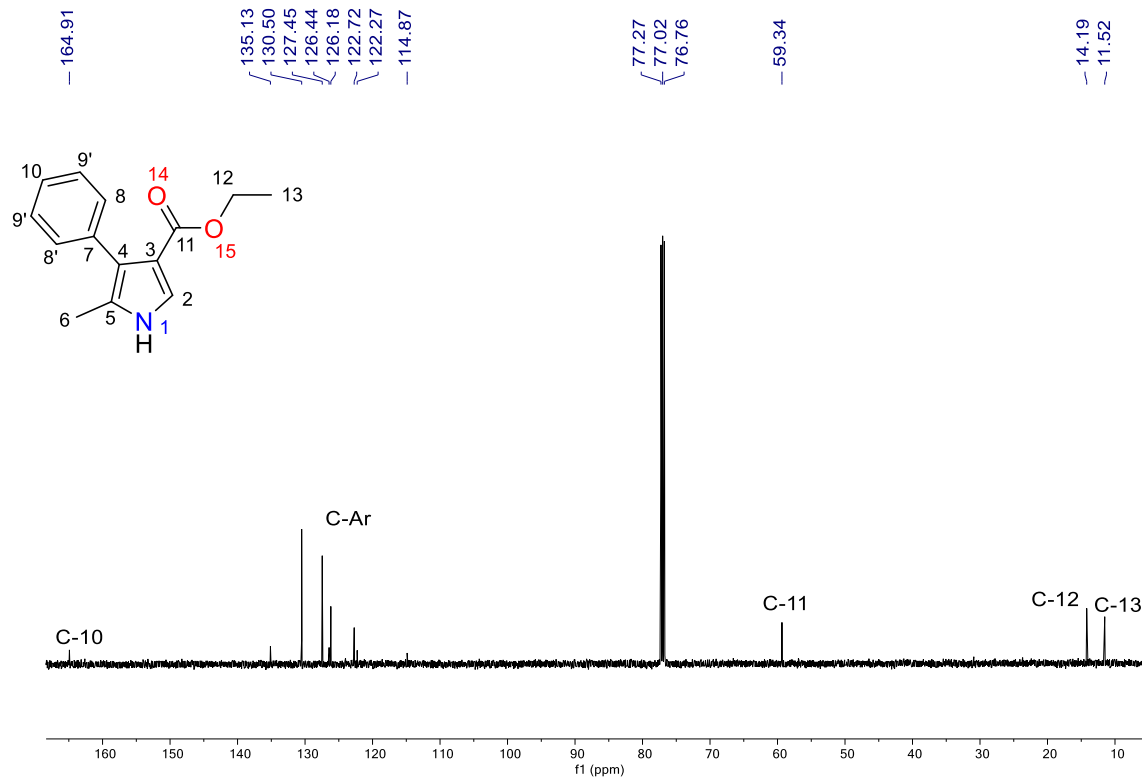
5-metil-4-fenil-1H-pirrol-3-carboxilato de etilo. (8l). Rendimiento: 60%; sólido blanco; p.f.: 134-138



°C. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.22 (s, 1H, H-1), 7.29-7.19 (m, 6H, H-2,8-10), 4.08 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, 2H, H-12), 2.11 (s, 3H, H-6), 1.09 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5.0$ Hz, 3H, H-13). ^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3) δ : 164.9 (C-11), 135.2 (C-7), 130.4 (C-9), 127.4 (C-8), 126.1 (C-2), 122.7 (C-4), 122.3 (C-5), 123.3 (C-4), 114.8 (C-3), 59.7 (C-12), 14.0 (C-13), 11.4 (C-6).



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **8I**. (CDCl₃, 500 MHz).

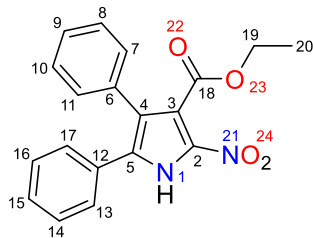


Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **8I**. (CDCl₃, 125 MHz).

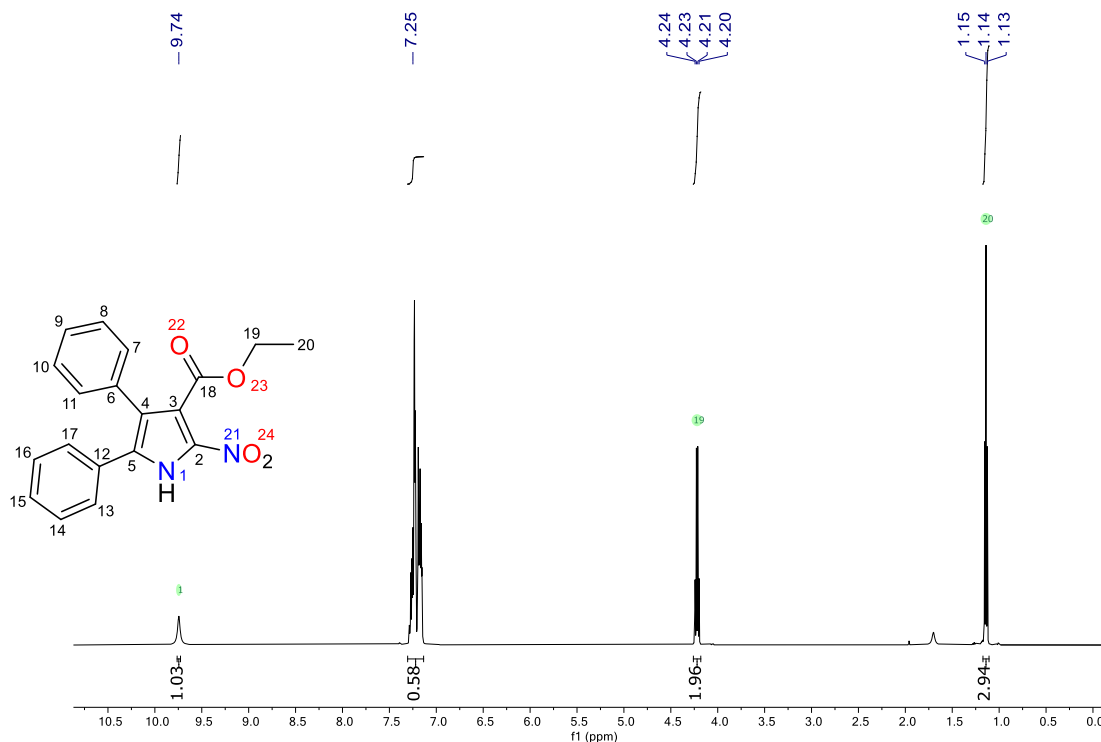
Procedimiento general para la síntesis de 2-nitropirroles 9 i-k.

En un matraz balón de 50 mL seco y provisto de agitador, se le adicionaron 1.00 mmol (1.1 equivalentes) del correspondiente pirrol (**8i-k**) seguido de 15 mL de CH₂Cl₂, la mezcla se enfrió a 0 °C en un baño de hielo. Posteriormente, una mezcla de 2ml de Ac₂O y 2.0 mL de HNO₃ al 65% se incorporaron a la mezcla mediante una adición muy lenta y controlada, una vez completado el proceso, la mezcla se dejó en agitación durante 60 minutos a 0 °C. El crudo de reacción fue neutralizado con una solución saturada de NaHCO₃, se extrajo con AcOEt, se concentró mediante destilación a presión reducida y se purificó por columna utilizando sílica gel y un sistema Hex:AcOEt 80:20. El producto se recuperó por destilación a presión reducida.

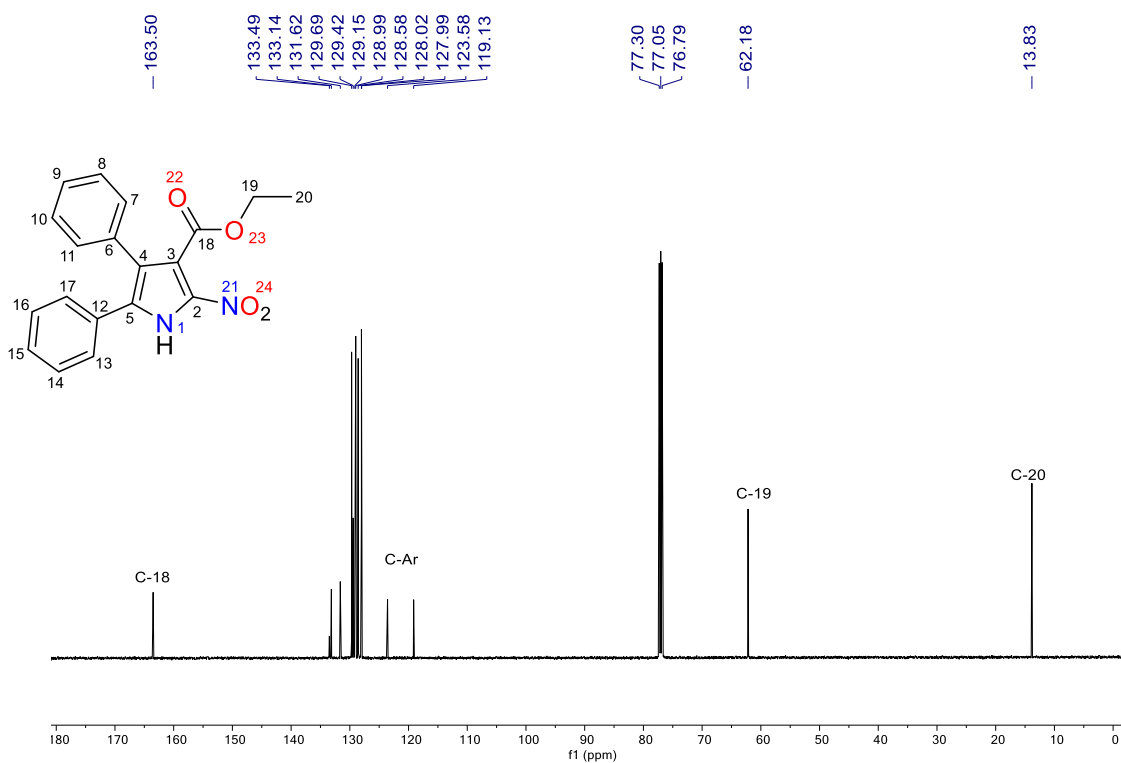
2-nitro-4,5-difenil-1H-pirrol-3-carboxilato de etilo (9i). Rendimiento: 60%; sólido amarillo. ¹H



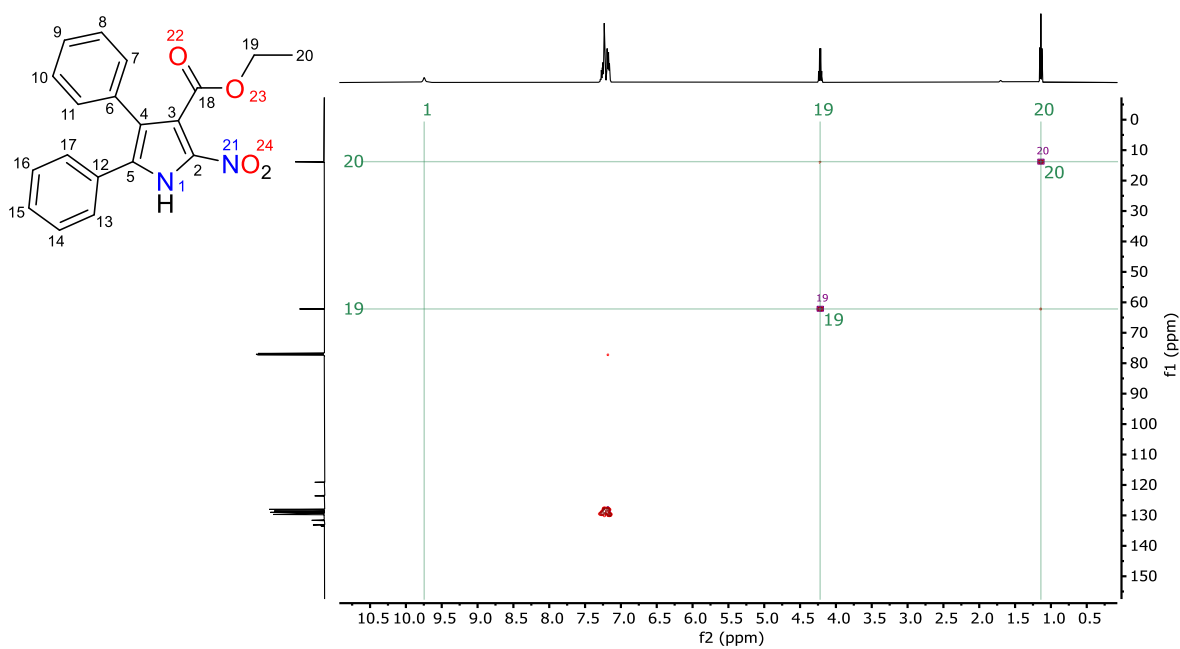
RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 9.74 (s, 1H, N), 7.31 – 7.14 (m, 10H, Ar-H), 4.22 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H-19), 1.14 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H-20). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, CDCl₃) δ 163.5 (C-18), 133.5 (C-Ar), 133.1 (C-Ar), 131.6 (C-Ar), 129.7 (C-Ar), 129.4 (C-Ar), 129.1 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 123.6 (C-Ar), 119.1 (C-Ar), 62.2 (C-19), 13.8 (C-20). HRMS (ESI): *m/z* calcd para C₁₉H₁₆N₂O₄ [M + K]⁺ 375.0742, encontrado: 375.0746.



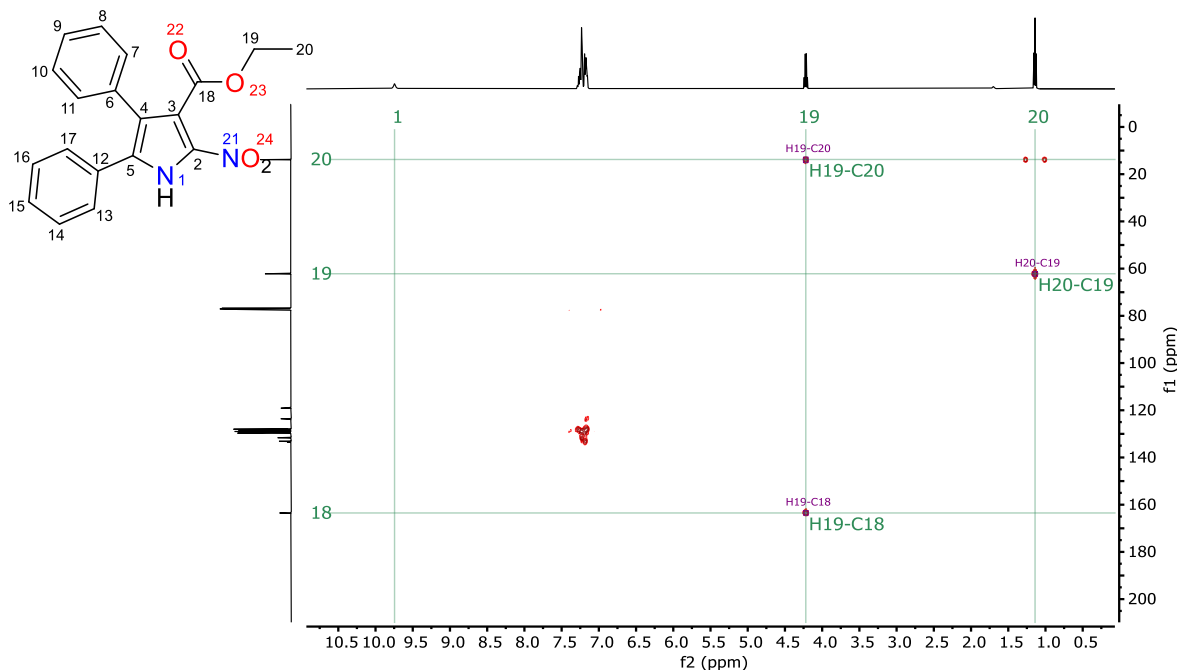
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **9i**. (CDCl₃, 500 MHz).



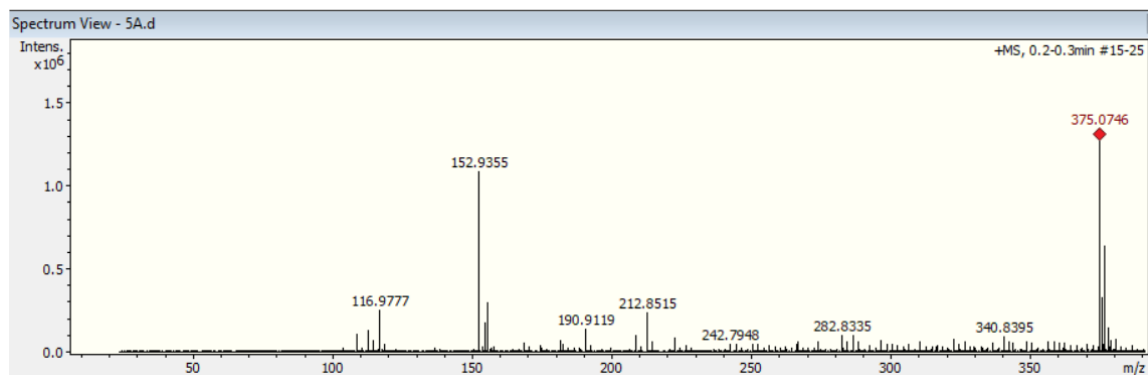
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **9i**. (CDCl_3 , 125 MHz).



Espectro de HSQC del compuesto **9i**. (CDCl_3 , 125 MHz).

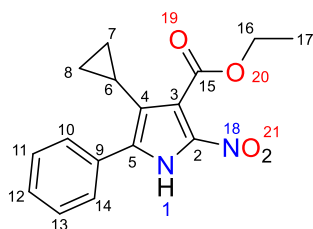


Espectro de HMBC del compuesto **9i**. (CDCl₃, 500 MHz).



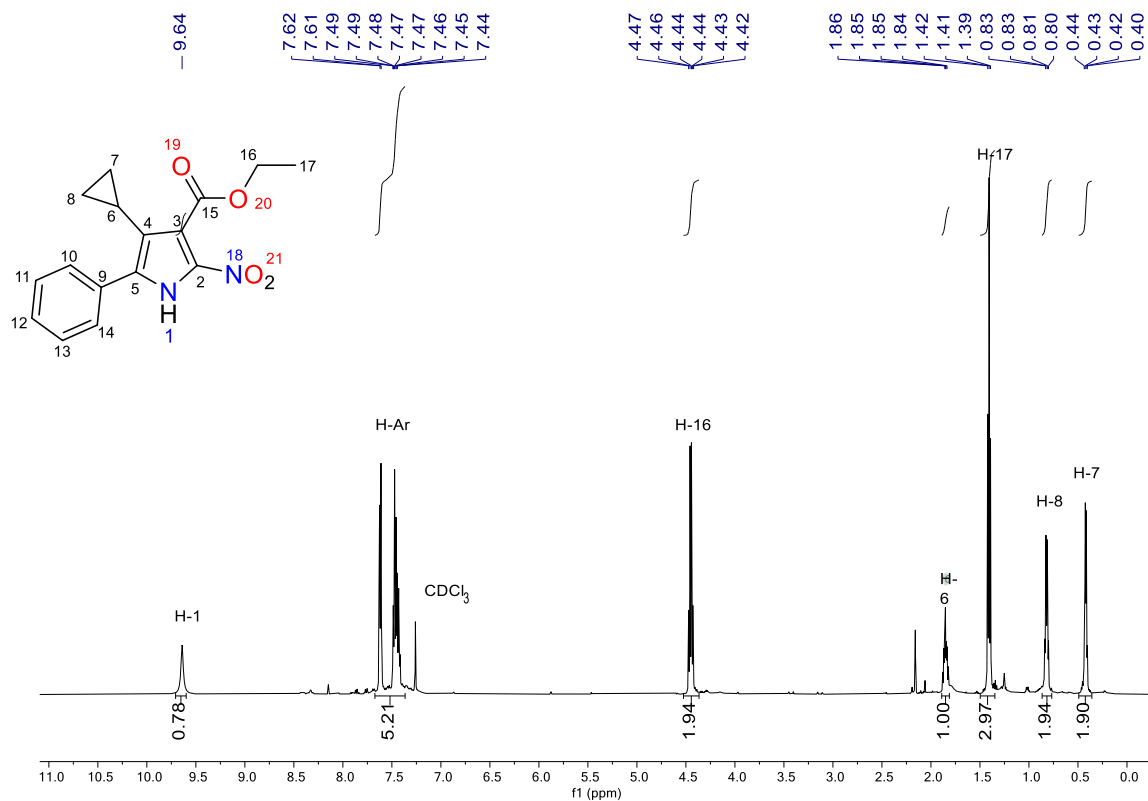
Espectro de masas de alta resolución del compuesto **9i**. (ESI-TOF).

4-ciclopropil-2-nitro-5fenil-1H-pirrol-3-carboxilato de etilo (9k). Rendimiento: 75%; sólido

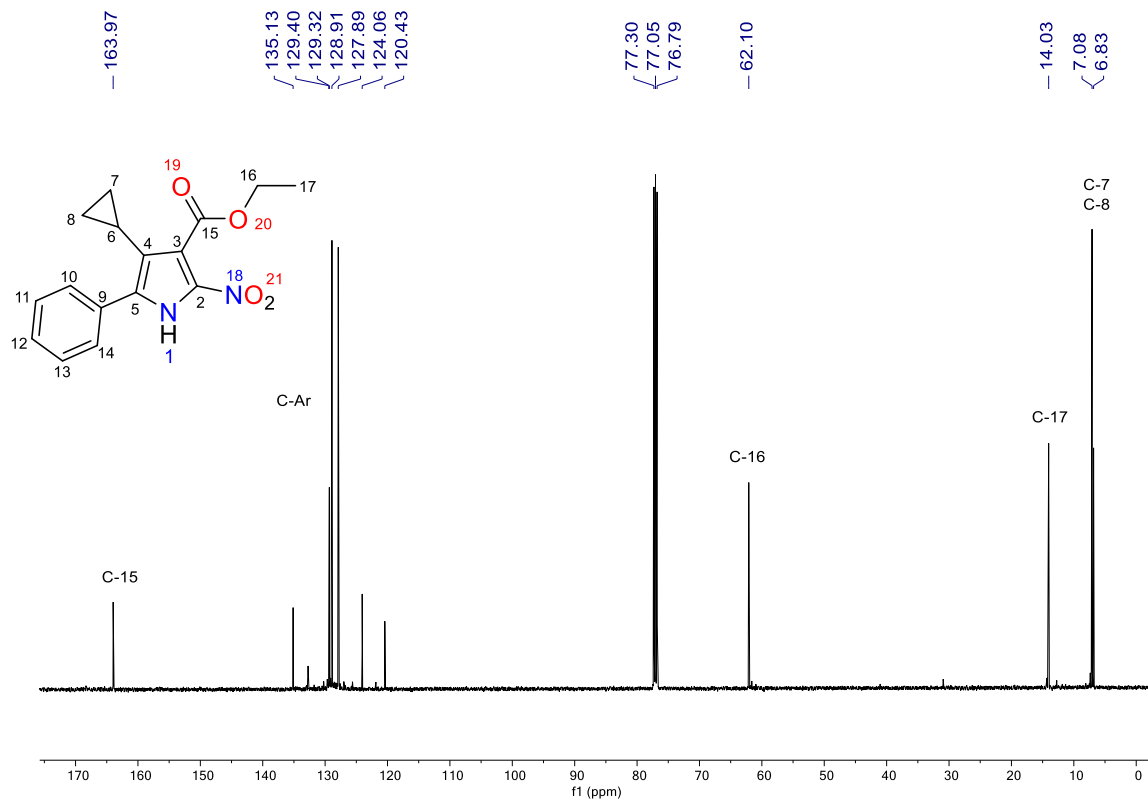


amarillo. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 9.64 (s, 1H, N-1), 7.70 – 7.57 (m, 2H, Ar-H), 7.56 – 7.38 (m, 3H, Ar-H), 4.45 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H-16), 1.85 (tt, *J* = 8.4, 5.4 Hz, 1H, H-6), 1.41 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H-17), 0.88 – 0.78 (m, 2H, H-7), 0.47 – 0.36 (m, 2H, H-8). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, CDCl₃) δ 164.0 (C-15), 135.1 (C-Ar), 129.4 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 128.9 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 124.0 (C-Ar), 120.4 (C-Ar), 62.1 (C-16), 14.0 (C-17), 12.7

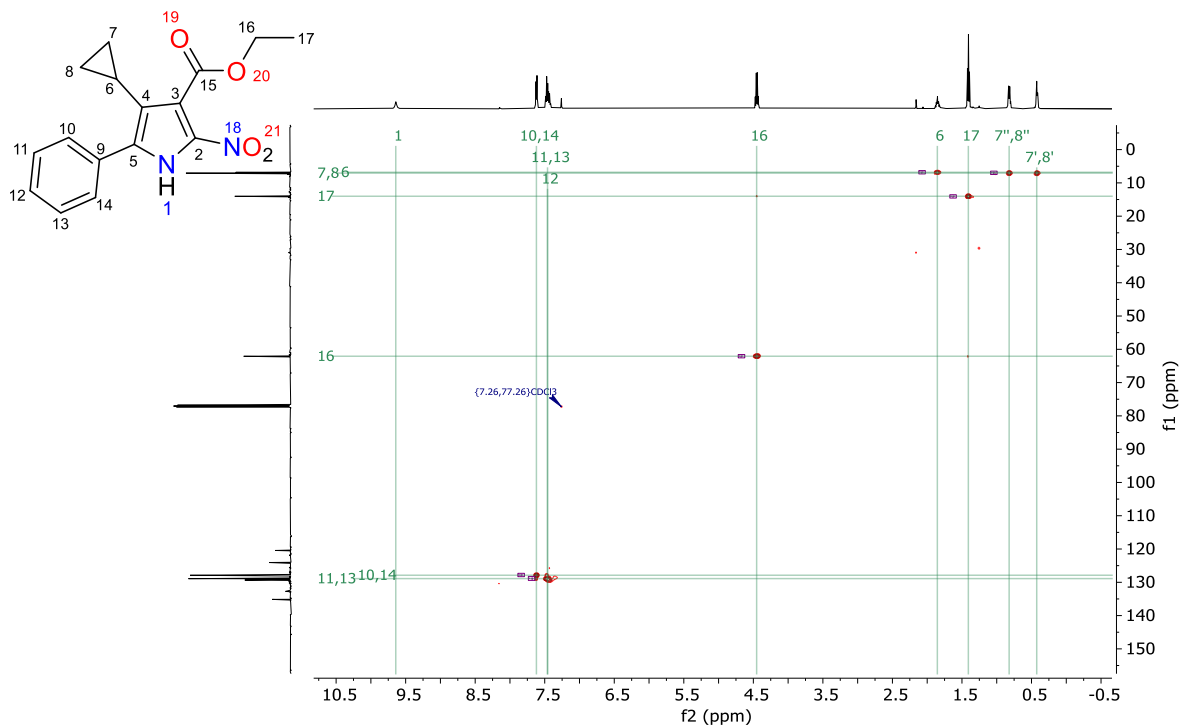
(C-7), 7.0 (C-8), 6.8 (C-6). HRMS (ESI): *m/z* calcd para C₁₆H₁₆N₂O₄ [M + K]⁺ 339.0747, encontrado: 339.0760.



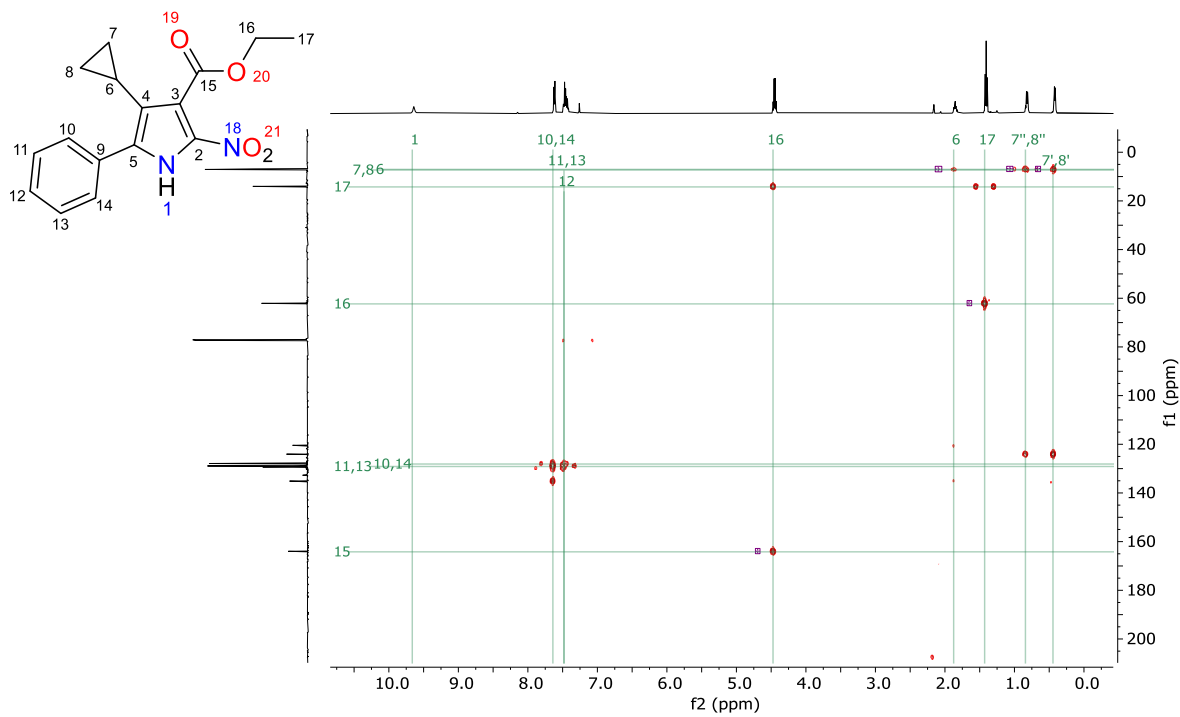
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **9k**. (CDCl₃, 500 MHz).



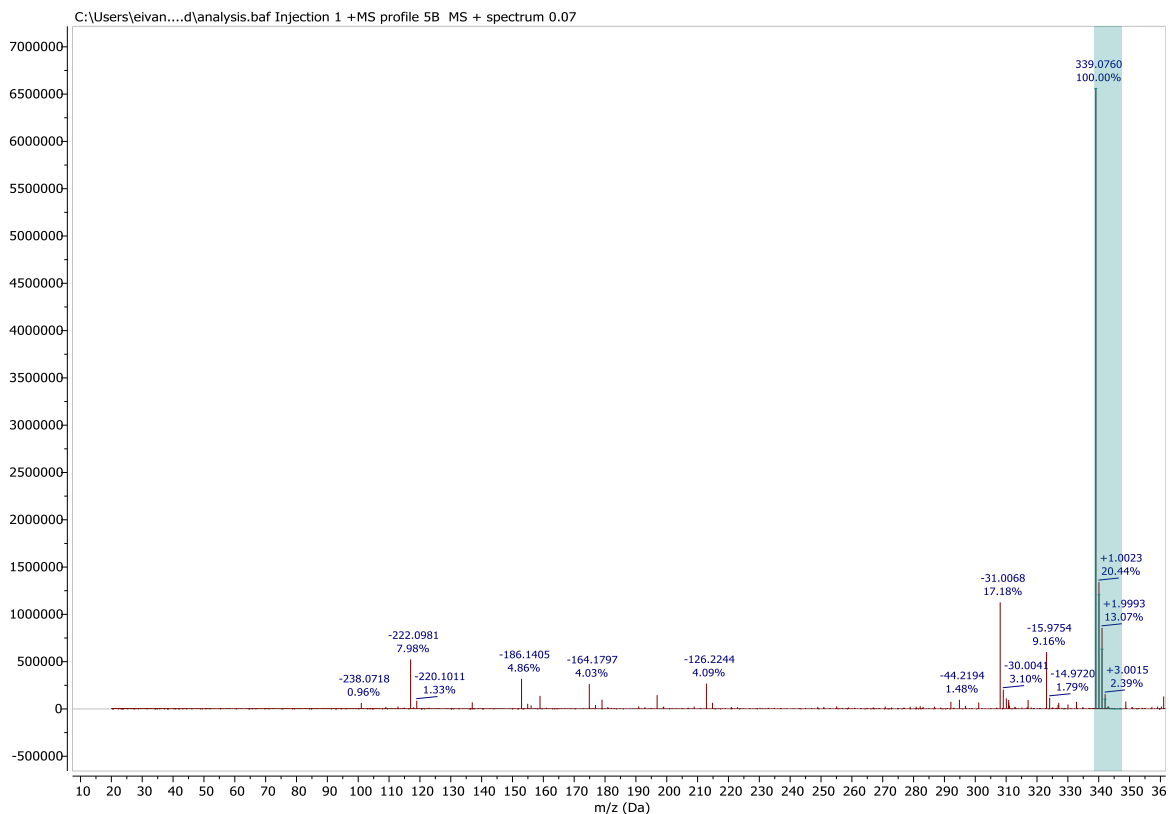
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **9k**. (CDCl₃, 125 MHz).



Espectro de HSQC del compuesto **9k**. (CDCl₃, 500 MHz)



Espectro de HMBC del compuesto **9k**. (CDCl₃, 500 MHz).

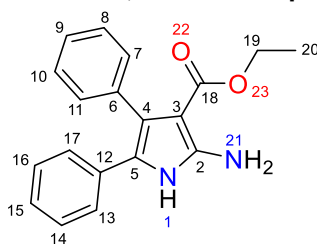


Espectro de masas de alta resolución del compuesto **9k**. (ESI-TOF).

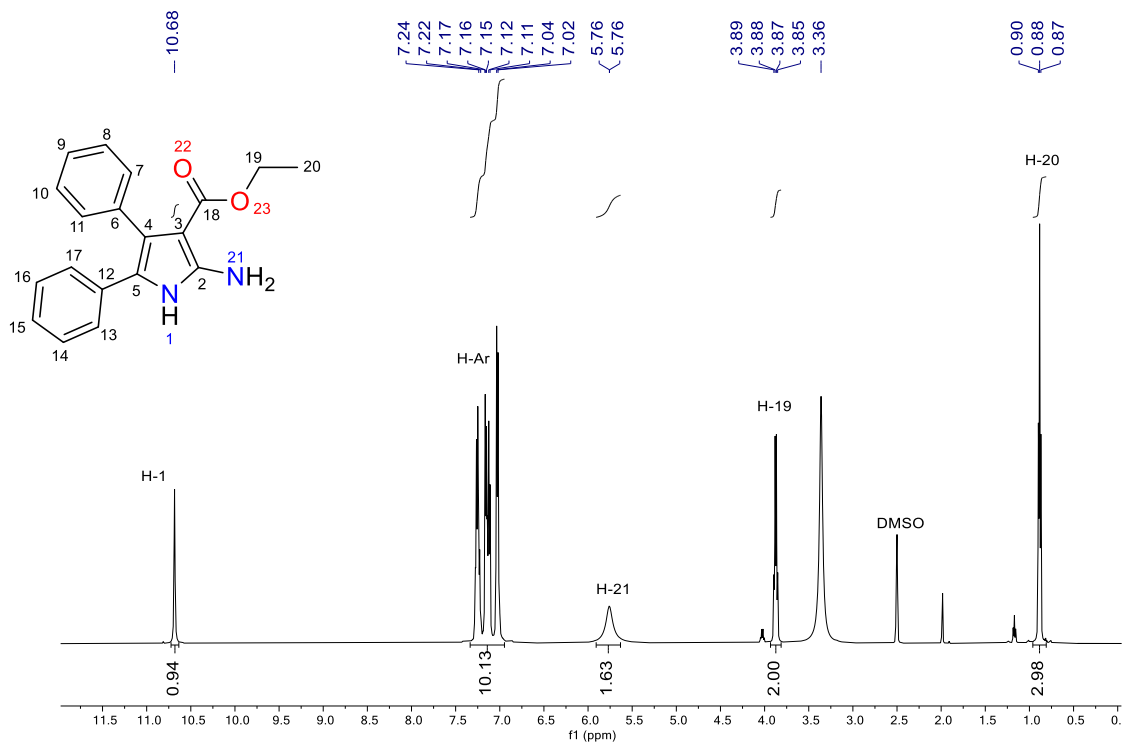
Procedimiento general para la síntesis de 2-aminopirroles **10 i-k**.

En un matraz de 50 mL provisto de agitador se adicionaron 1.0 mmol (1.1 equivalentes) del correspondiente 2-nitropirrol (**9a-b**). Posteriormente, se adicionaron 15 mL de una mezcla EtOH/H₂O 80:20 seguido de 7 mmol (7.0 equivalentes) de Fe. Finalmente, se adicionaron 10 mmol de HCl 35% y se llevó el sistema a reflujo por 3 horas. El crudo de reacción fue neutralizado con una solución saturada de NaHCO₃, extraído con AcOEt, concentrado por destilación a presión reducida y purificado por cromatografía en columna utilizando un sistema Hex:AcOEt 80:20. Los productos aislados fueron recuperados por destilación a presión reducida.

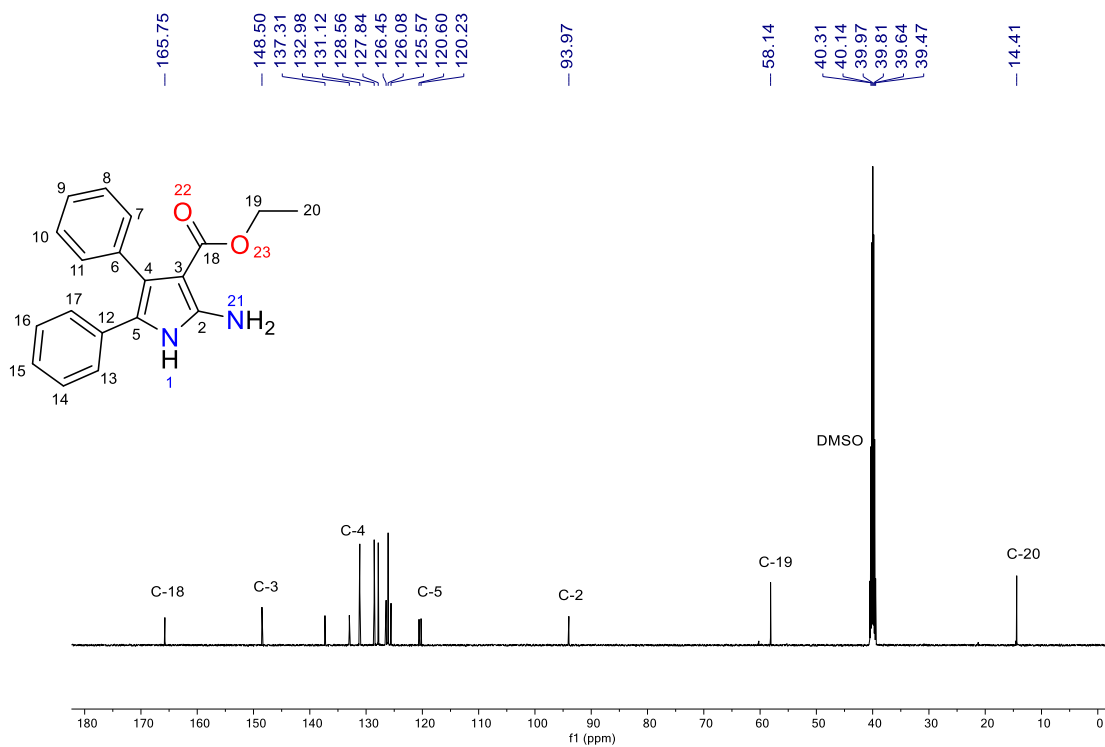
2-amino-4,5-difenil-1H-pirrol-3-carboxilato de etilo (10i). Rendimiento: 86%; sólido amarillo; ¹H



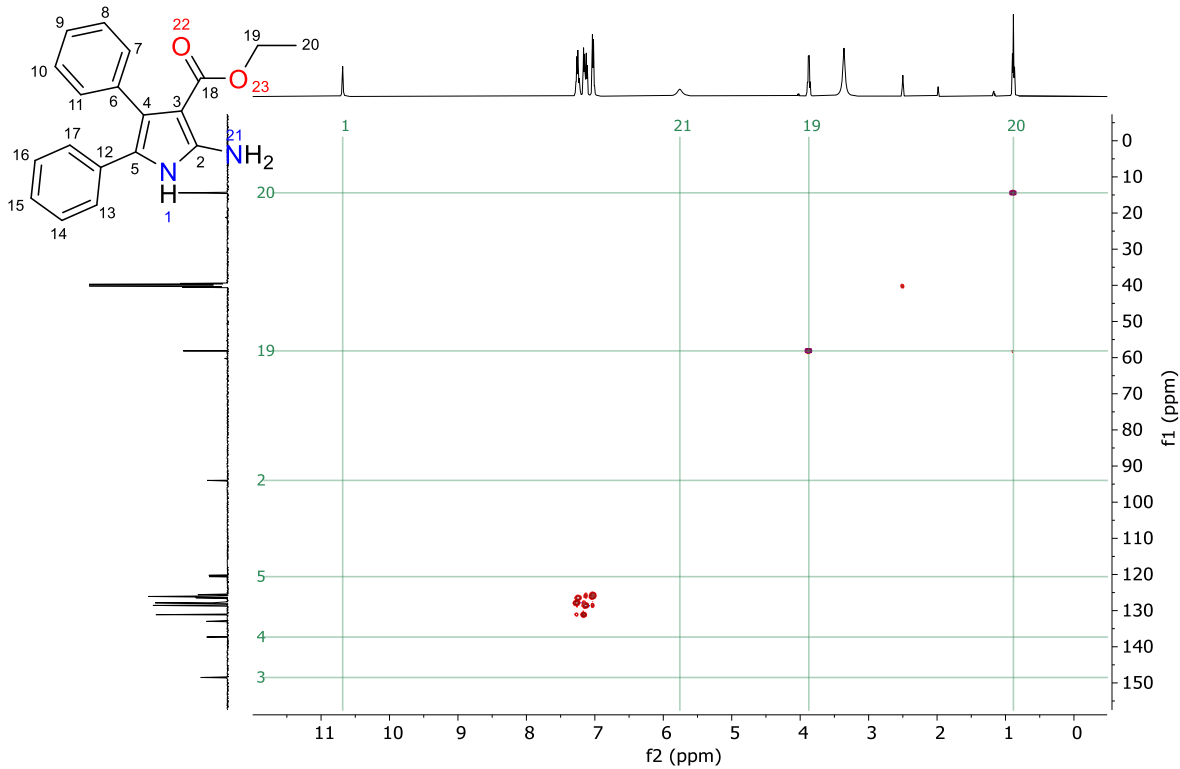
RMN (500 MHz, DMSO) δ 10.68 (s, 1H, N-1), 7.48 – 6.86 (m, 11H, Ar-H), 5.7 (s, 2H, H-21), 3.87 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, H-19), 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, H-20). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, DMSO) δ 165.7 (C-18), 148.5 (C-3), 137.3 (C-4), 133.0 (C-Ar), 131.1 (C-Ar), 128.5 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 126.4 (C-Ar), 126.1 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 120.6 (5), 120.2, 94.0 (C-2), 58.1 (C-19), 14.4 (C-20). HRMS (ESI): m/z para for C₁₉H₁₈N₂O₂ [M + H]⁺ 307.1441, encontrado: 307.1459.



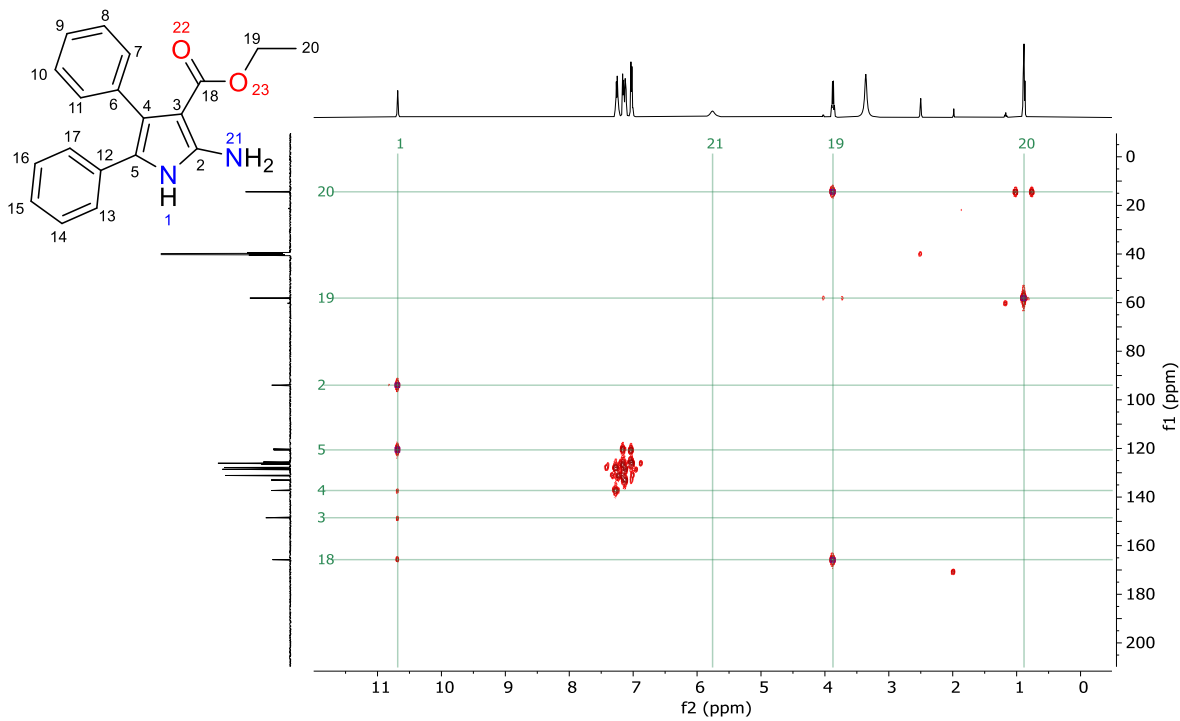
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **10i**. (DMSO-d₆, 500 MHz).



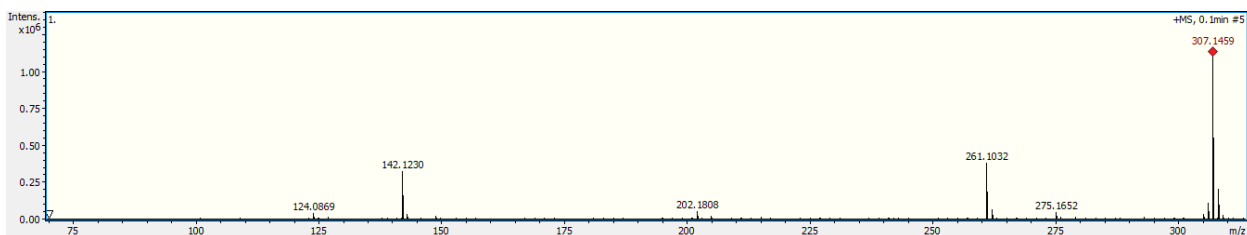
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **10i**. (DMSO-d₆, 125 MHz).



Espectro de RMN de HSQC del compuesto **10i** (500 MHz).

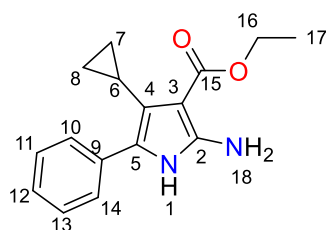


Espectro de RMN de HMBC del compuesto **10i**. (500 MHz).



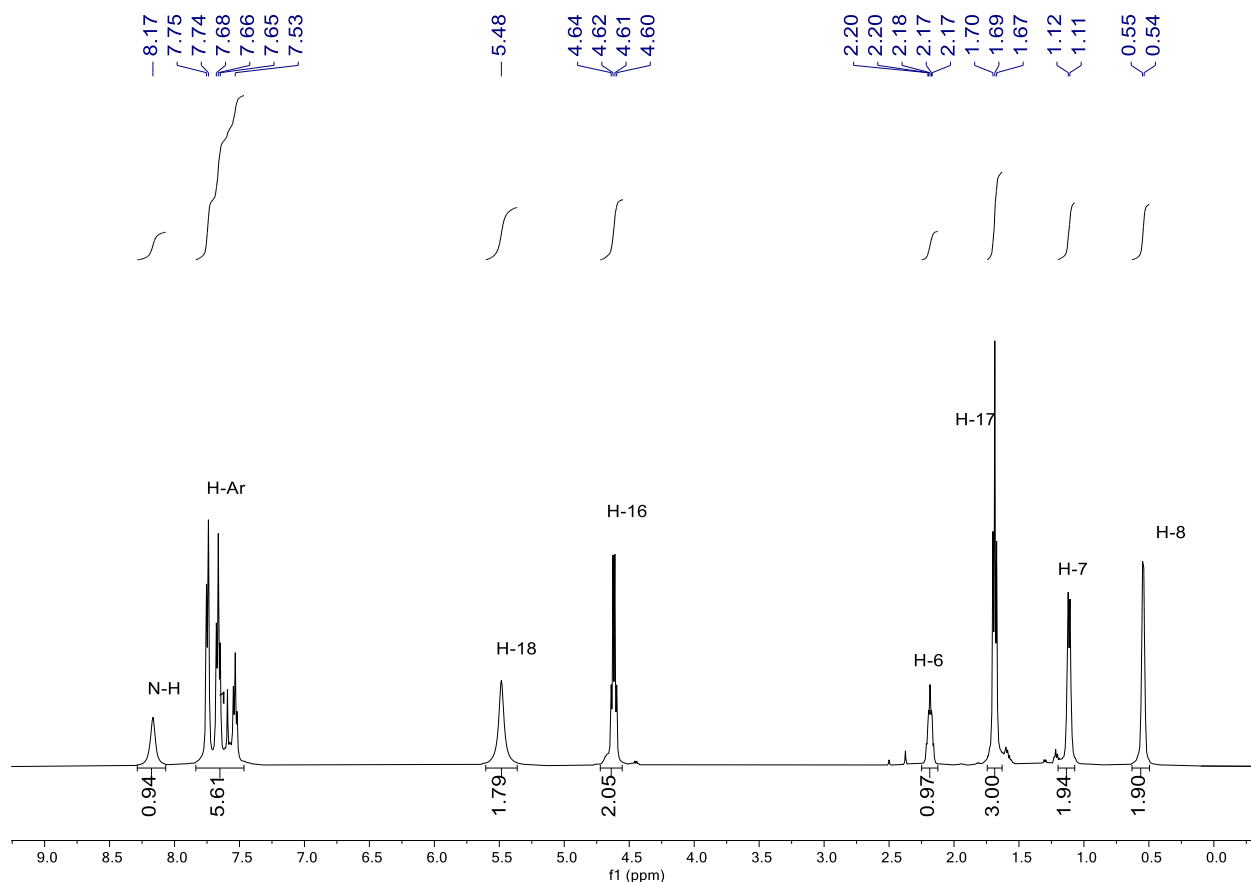
Espectro de masas de alta resolución del compuesto **10i**. (ESI-TOF).

2-amino-4-ciclopropil-5-fenil-1H-pirrol-3-carboxilato de etilo (10k). Rendimiento: 90% (243.3

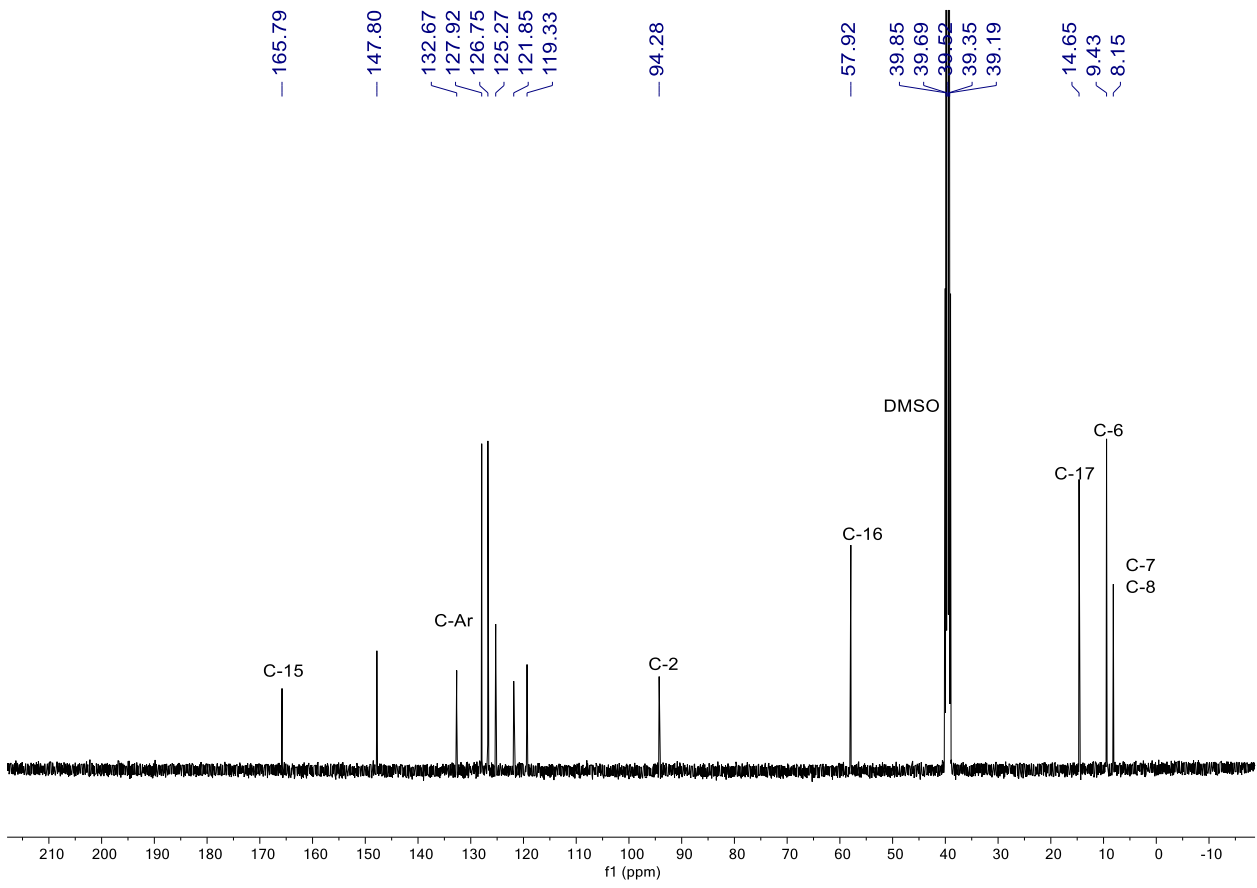


mg); sólido amarillo. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (s, 1H, N-1), 7.80 – 7.43 (m, 5H, Ar-H), 5.48 (s, 2H, -NH₂), 4.60 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, H-16), 2.17 (td, $J = 8.3, 4.2$ Hz, 1H, H-6), 1.69 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, H-17), 1.12 (m, 2H, H-7), 0.56 (m, 2H, H-8). ^{13}C { ^1H } RMN (125 MHz, DMSO) δ 165.8 (C-15), 147.8 (C-Ar), 132.7(C-Ar), 127.9 (C-Ar), 126.7(C-Ar), 125.3 (C-Ar), 121.8 (C-Ar), 119.3 (C-Ar), 94.3 (C-2), 57.9

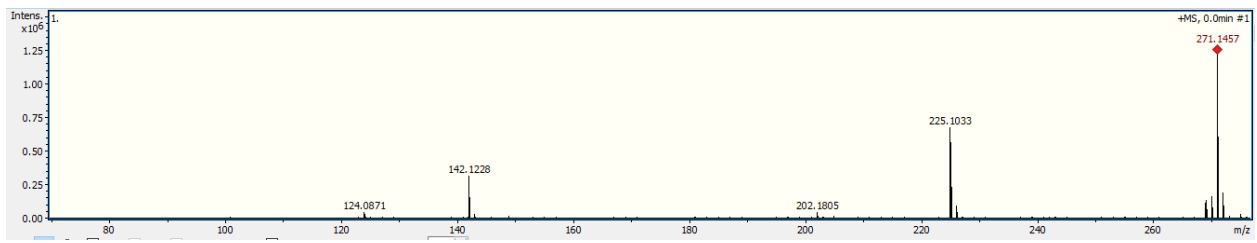
(C-16), 14.6 (C-17), 9.4 (C-7, C-8), 8.1 (C-6). HRMS (ESI): m/z calcd para $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ [$\text{M} + \text{H}$]⁺ 271.1441, encontrado 271.1457.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **10k**. (DMSO- d_6 , 500 MHz).



Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **10k**. (DMSO- d_6 , 500 MHz).

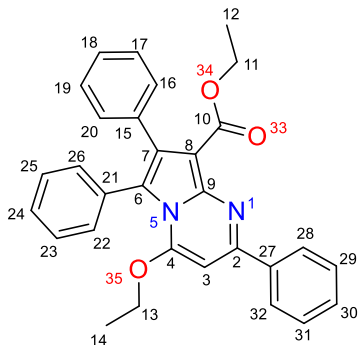


Espectro de masas de alta resolución del compuesto **10k**. (ESI-TOF).

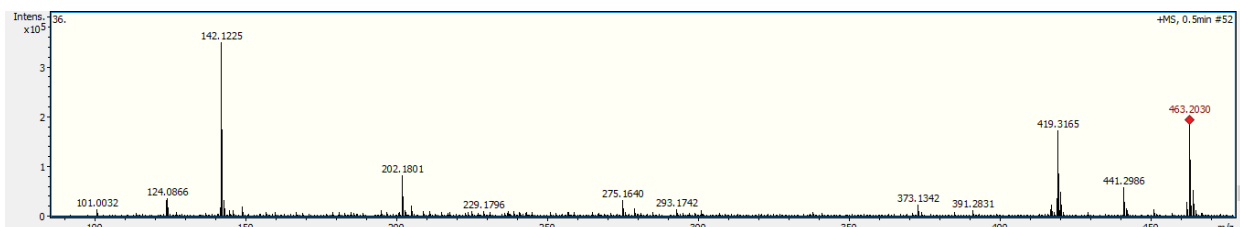
Procedimiento general para la síntesis de pirrolo[1,2-a]pirimidinas (11-12)

En un matraz de 50 mL provisto de agitador se adicionaron 1 mmol (1.0 equivalentes) del correspondiente 2-aminopirrol (**10 i-k**), seguido por la incorporación de 10 mL de THF anhidro, y 0.9 mmol de Et₃N. Después de la adición de los compuestos, la mezcla se dejó en agitación por 30 min a temperatura ambiente. En un matraz separado, 1.3 mmol (1.3 equivalentes) del alquinil carbeno de Fischer se disolvió en 10 mL de THF anhidro y se mantuvo en condiciones de atmosfera inerte. La solución con el carbeno se adicionó lentamente vía cánula al matraz con el 2-aminopirrol y se dejó reaccionar por 48 horas a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por TLC. El crudo de reacción fue purificado utilizando cromatografía en columna usando un sistema Hex:AcOEt 80:20. Los productos aislados fueron recuperados mediante destilación a presión reducida.

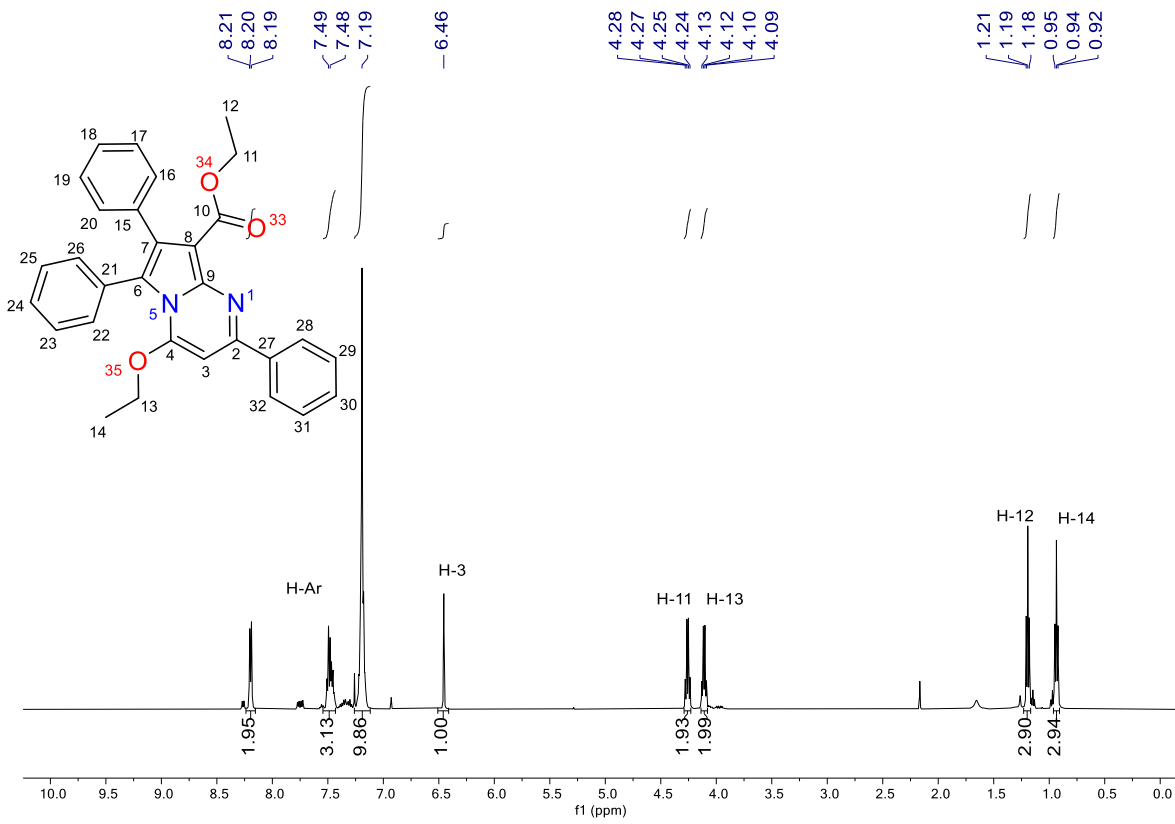
4-etoxi-2,6,7-trifenilpirrolo[1,2-a]pirimidina-8-carboxilato de etilo (**11m**). Rendimiento: 62%;



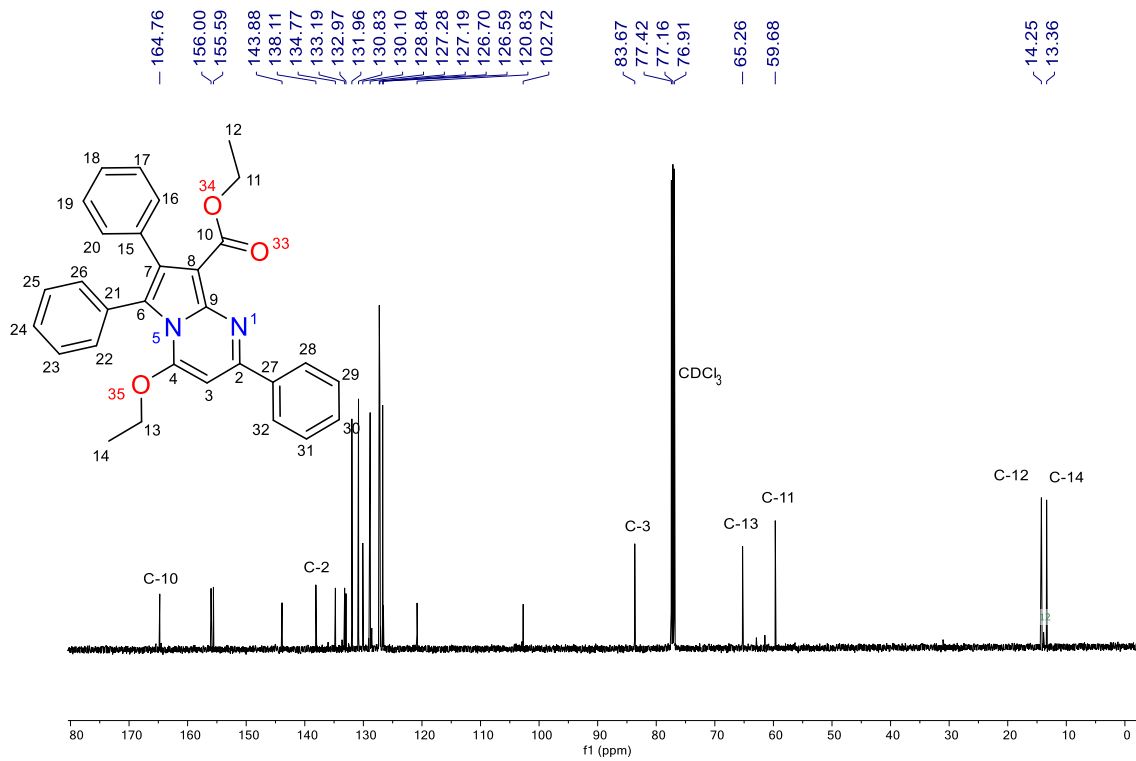
sólido amarillo; pf: 136-138 °C. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8.19 (d, *J* = 7.37 Hz, 2H, Ar-H), 7.50 – 7.43 (m, 3H, Ar-H), 7.19 (m, 10H, Ar-H), 6.45 (s, 1H, H-3), 4.25 (q, *J* = 7.10 Hz, 2H, H-11), 4.10 (q, *J* = 6.92 Hz, 2H, H-13) 1.19 (q, *J* = 7.10 Hz, 2H, H-12) 0.93 (t, *J* = 6.92 Hz, 3H, 14), ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, CDCl₃) δ 164.8 (C-10), 156.0 (C-Ar), 155.6 (C-Ar), 143.9 (C-Ar), 138.1 (C-2), 134.8 (C-Ar), 133.2 (C-Ar), 133.0 (C-Ar), 132.0 (C-Ar), 130.8 (C-Ar), 130.1 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 126.6 (C-Ar), 120.8 (C-Ar), 102.7 (C-Ar), 83.7 (C-3), 65.3 (C-13), 59.7 (C-11), 14.2 (C-12), 13.4 (C-14). HRMS (ESI): *m/z* calcd para C₃₀H₂₆N₂O₃ [M + H]⁺ 463.2016, encontrado: 463.2031.



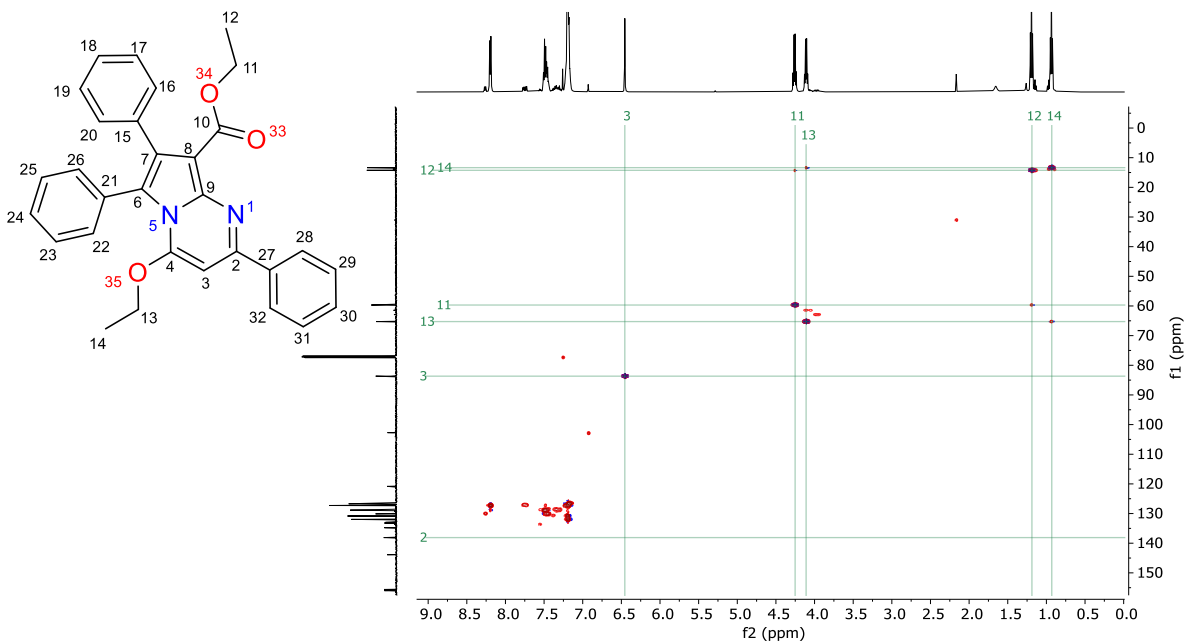
Espectro de masas de alta resolución del compuesto **11m**. (ESI-TOF).



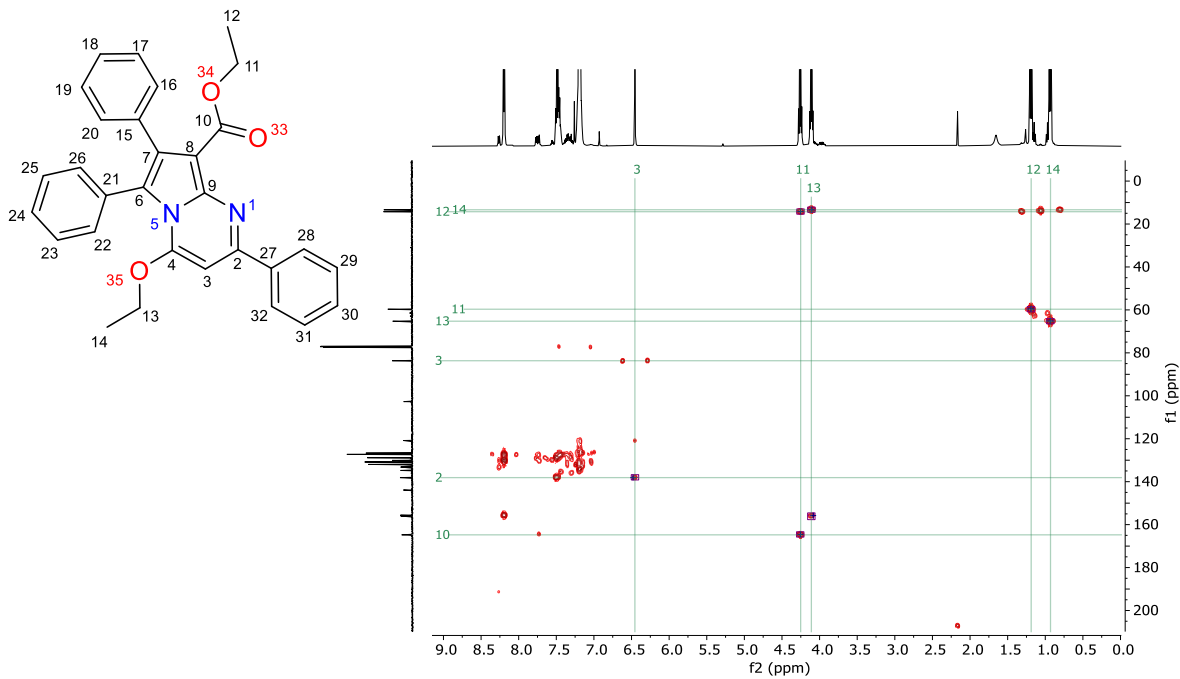
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **11m**. (CDCl₃, 500 Mhz).



Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **11m**. (CDCl₃, 125 Mhz).

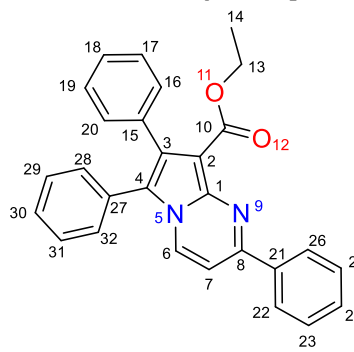


Espectro de HSQC del compuesto **11m**. (500 MHz).

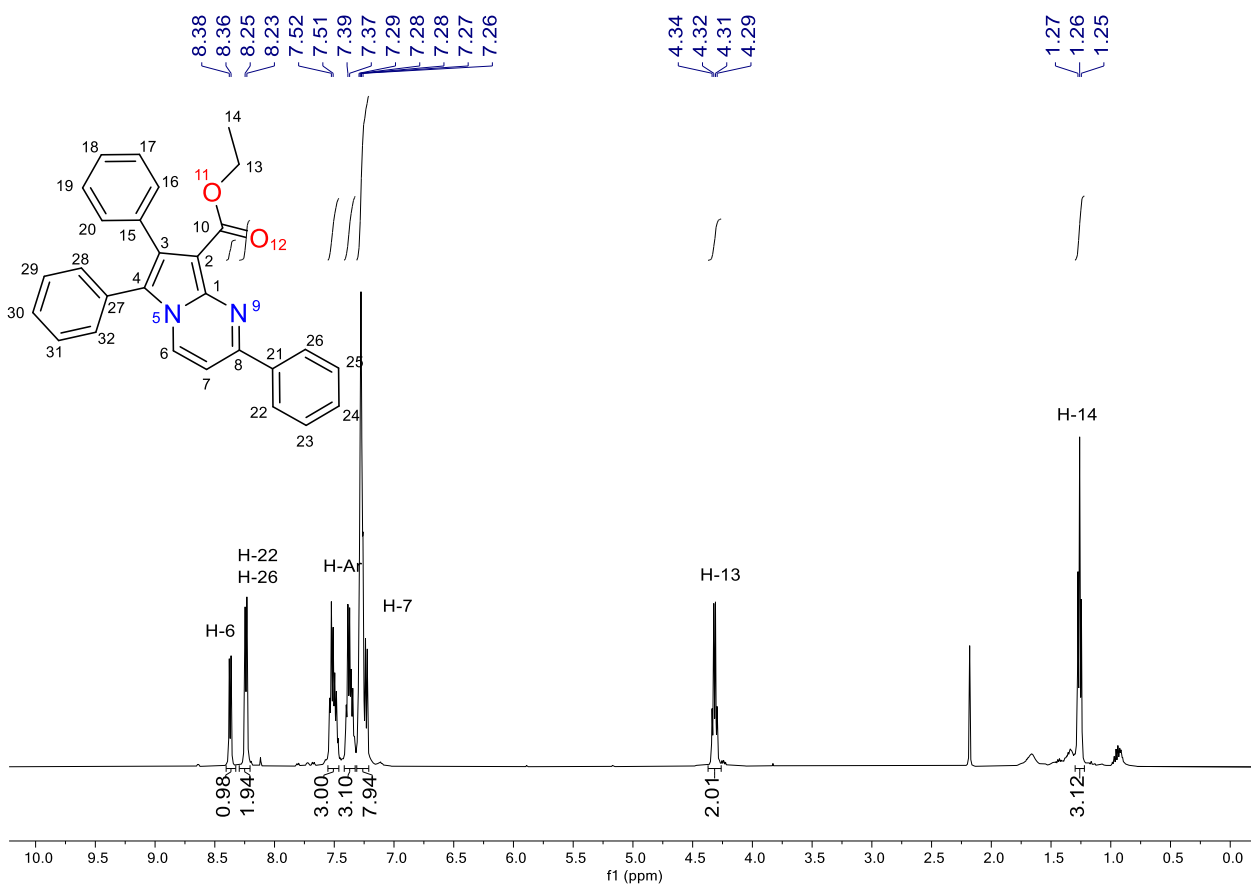


Espectro de HMBC del compuesto **11m**. (500 MHz).

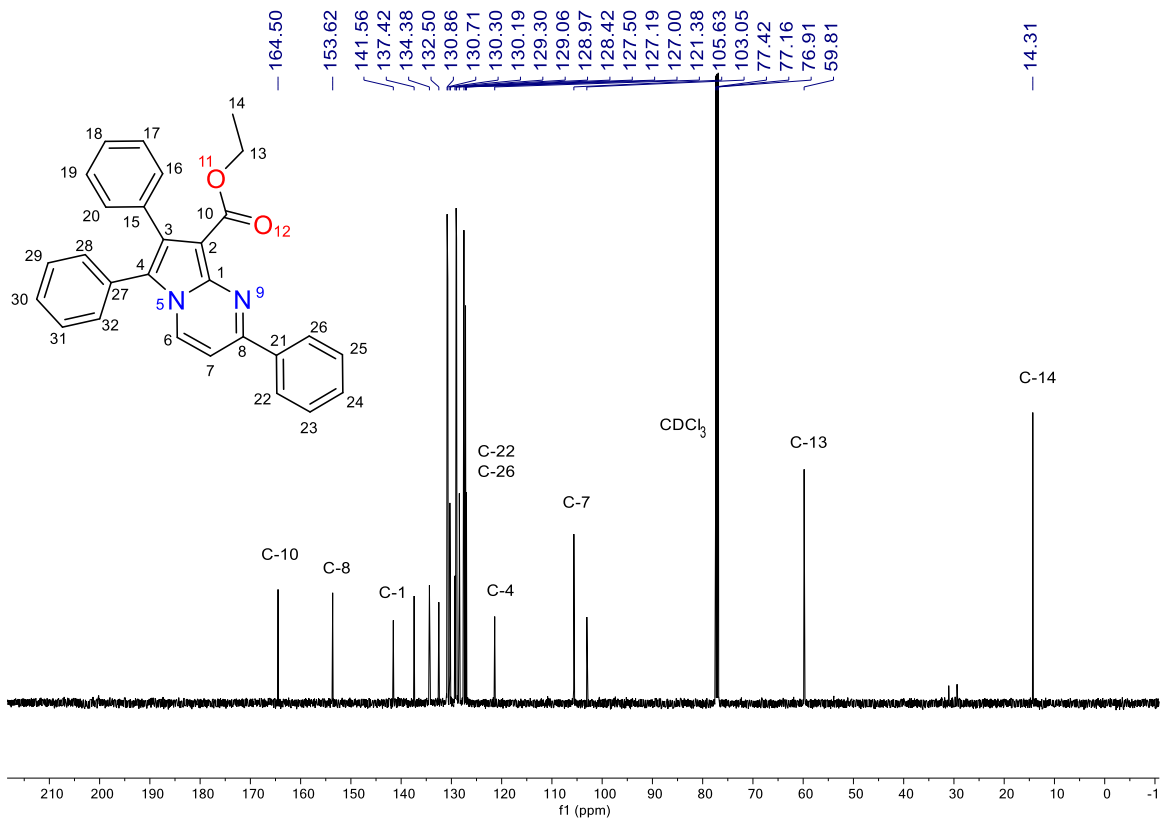
Etil-2,6,7-trifenilpirrolo[1,2-a]pirimidina-8-carboxilato de etilo (12m). Rendimiento: 70%; sólido



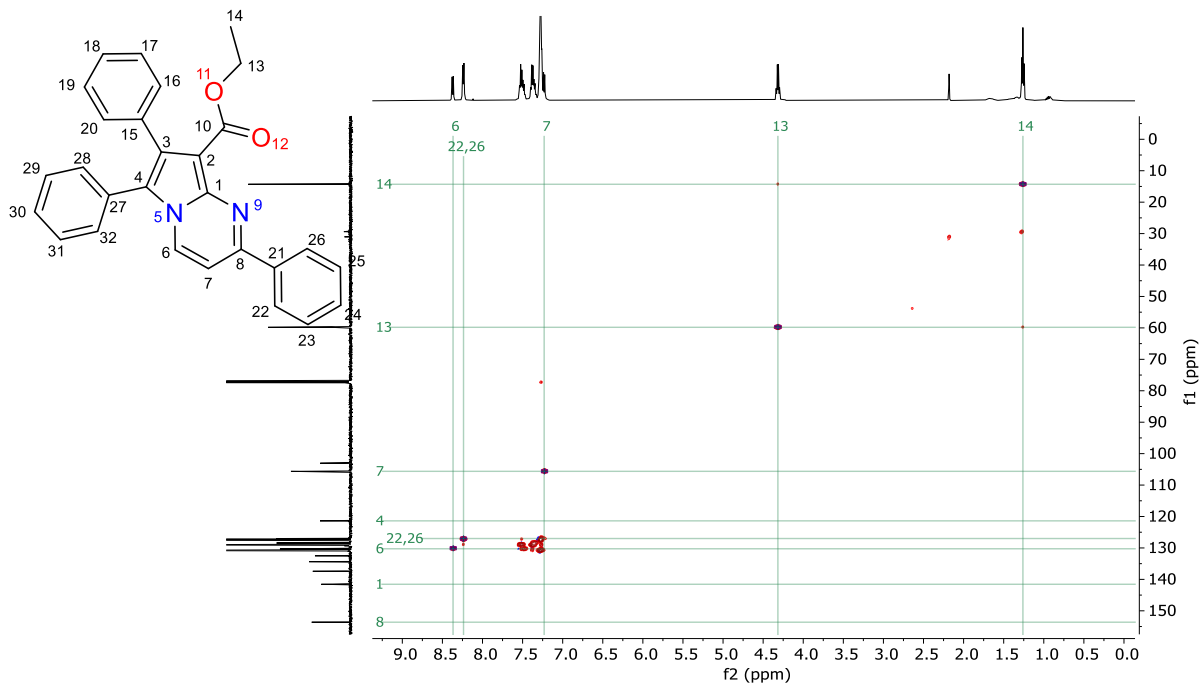
amarillo; pf: 122-124 °C. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 8.37 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H-6), 8.24 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, H-22, H-26), 7.57 – 7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.42 – 7.33 (m, 3H), 7.28 (m, 8H, Ar-H), 7.23 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H-7), 4.32 (q, $J = 7.1$ Hz, 1H, H-13), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, H-14). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125 MHz, CDCl_3) δ 164.5 (C-10), 153.6 (C-8), 141.6 (C-1), 137.4 (C-Ar), 134.4 (C-Ar), 132.5 (C-Ar), 130.9 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 130.3 (C-Ar), 130.2 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 127.5 (C-Ar), 127.19 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 121.4 (C-4), 105.6 (C-7), 103.0 (C-Ar), 59.8 (C-13), 14.3 (C-14). HRMS (ESI): m/z calcd para $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ [M + H] 419.1754, encontrado 419.1766.



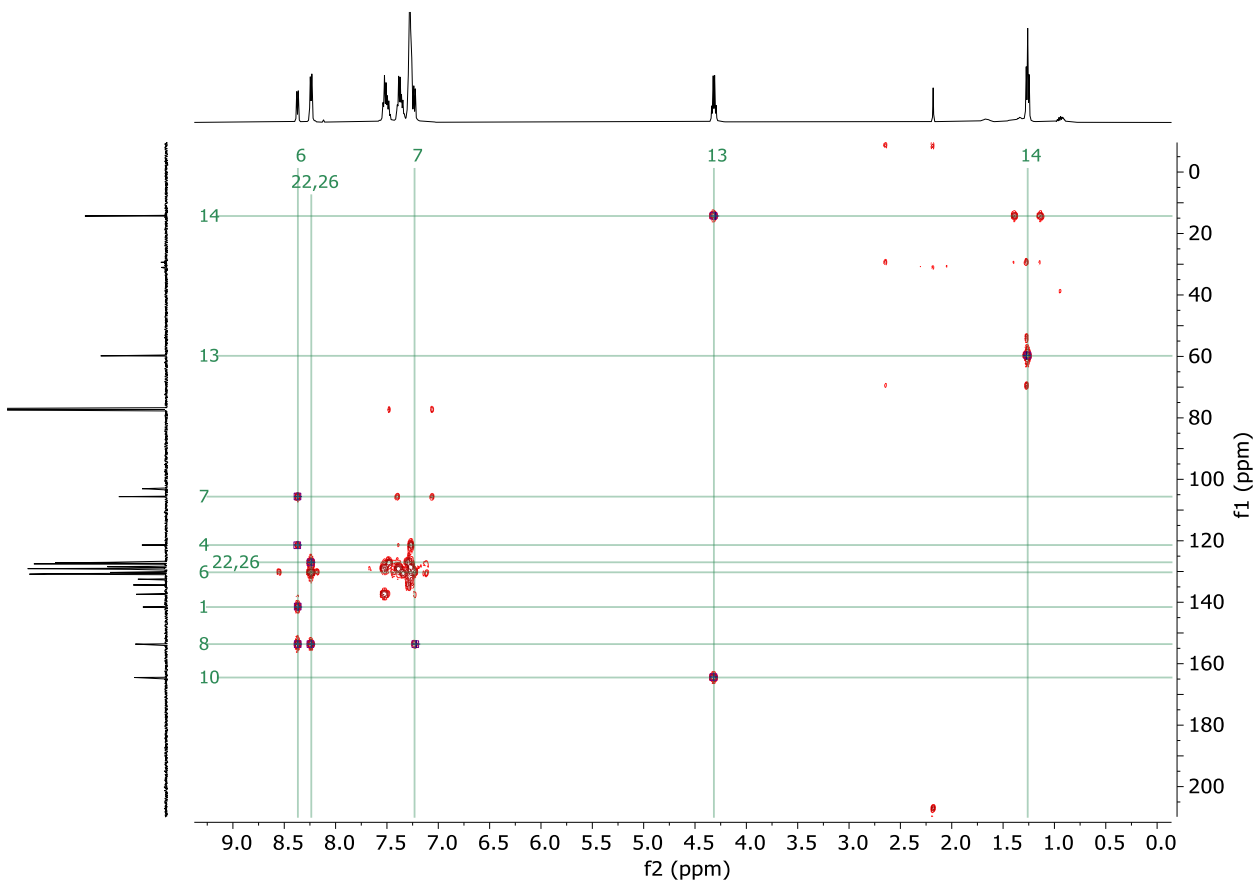
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **12m**. (CDCl_3 , 500 MHz).



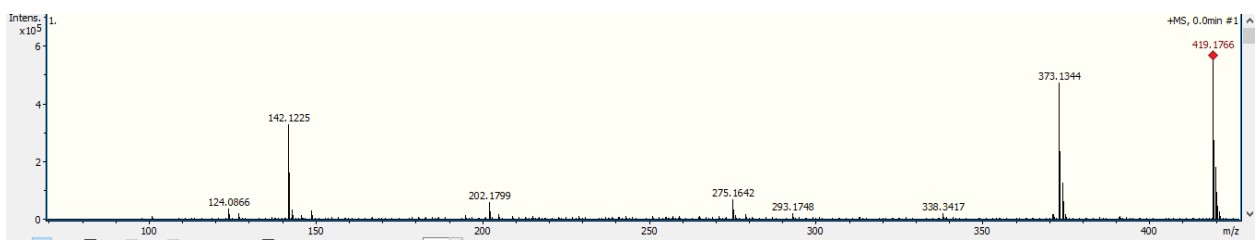
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **12m**. (CDCl₃, 500 MHz).



Espectro de RMN de HSQC del compuesto **12m**. (CDCl₃, 500 MHz).



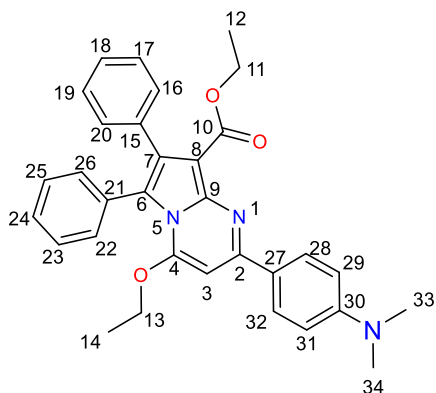
Espectro de RMN de HMBC del compuesto **12m**. (CDCl₃, 500 MHz).



Espectro de masas de alta resolución del compuesto **12m**. (ESI-TOF).

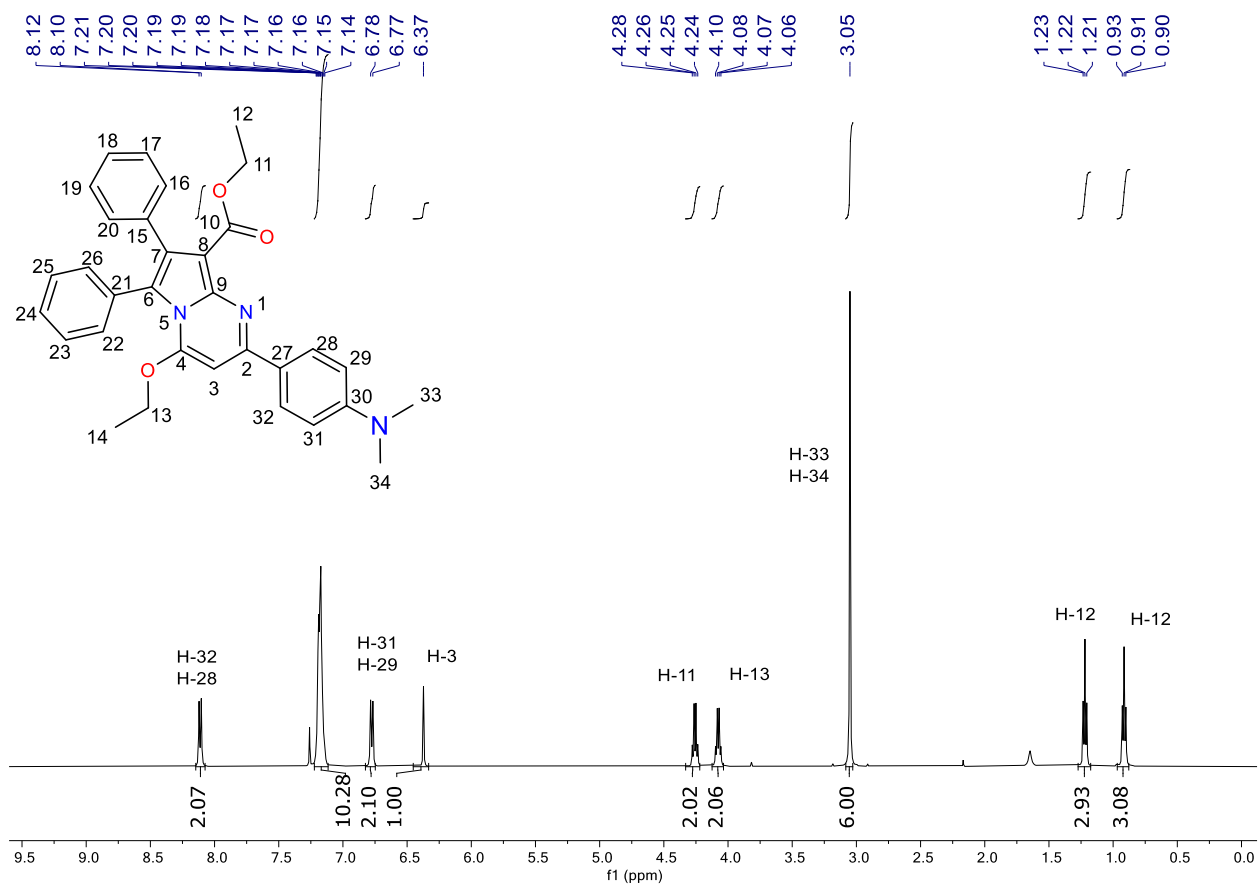
Etil-2-(4-(dimetilamino)fenil)-4-etoxy-6,7-difenilpirrolo[1,2-a]pirimidina-8-carboxilato (11n).

Rendimiento: 69%; sólido amarillo; pf: 186-190 °C. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8.11 (d, *J* = 8.5 Hz,

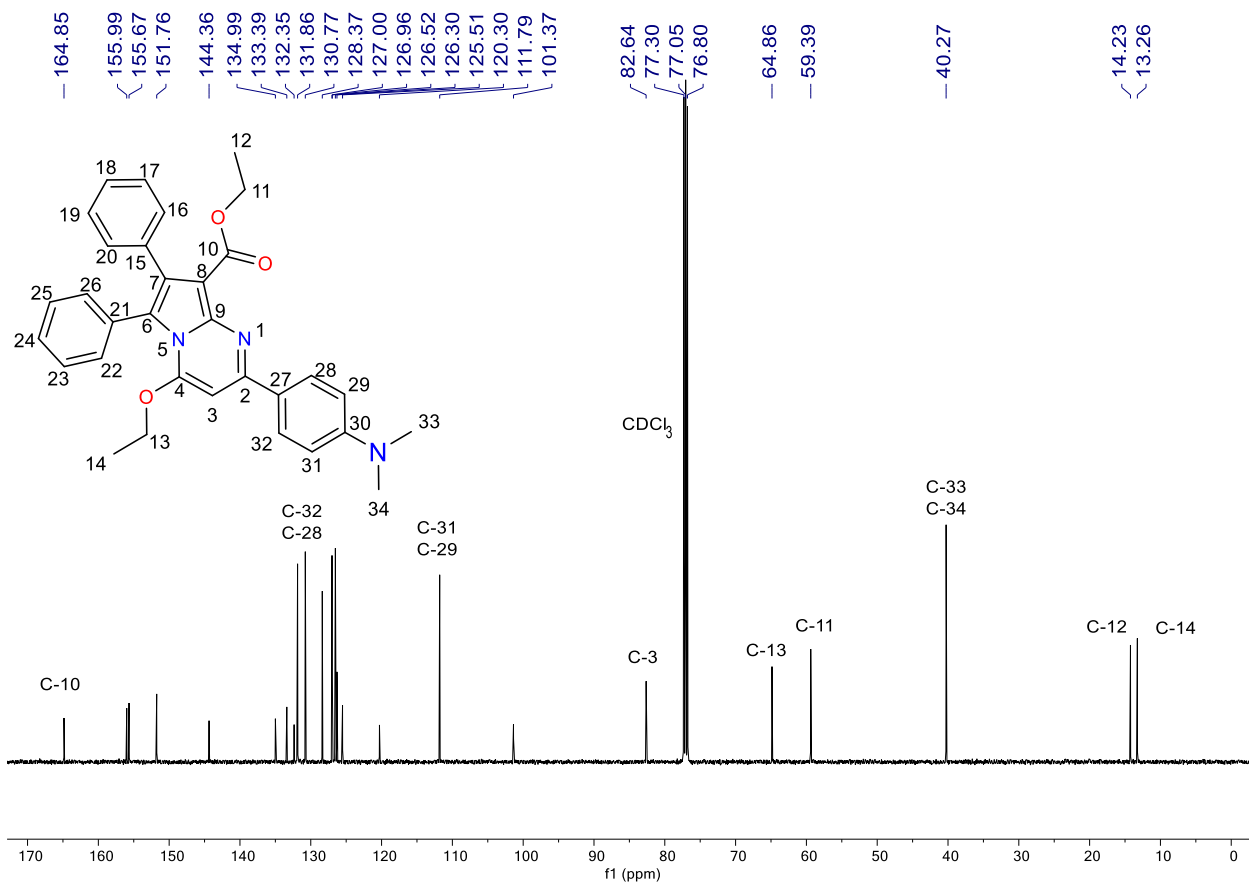


2H, Ar-H), 7.22 – 7.12 (m, 10H, Ar-H), 6.78 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 6.37 (s, 1H, H-3), 4.26 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H-11), 4.08 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, H-13), 3.05 (s, 6H, H-33, H-34), 1.22 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H-12), 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, H-14). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, CDCl₃) δ 164.8 (C-10), 156.0 (C-Ar), 155.7 (C-Ar), 151.8 (C-Ar), 144.4 (C-Ar), 135.0 (C-Ar), 133.4 (C-Ar), 132.3 (C-Ar), 131.9, 130.8, 128.4 (28, 32), 127.0, 127.0, 126.5, 126.3, 125.5 (C-Ar), 120.3 (C-Ar), 111.8 (C-29, C-31), 101.4, 82.6 (C-3), 64.8 (C-13), 59.4 (C-11), 40.3 (C-33, C-34), 14.2 (C-12), 13.2 (C-14). HRMS (ESI): *m/z* calcd para

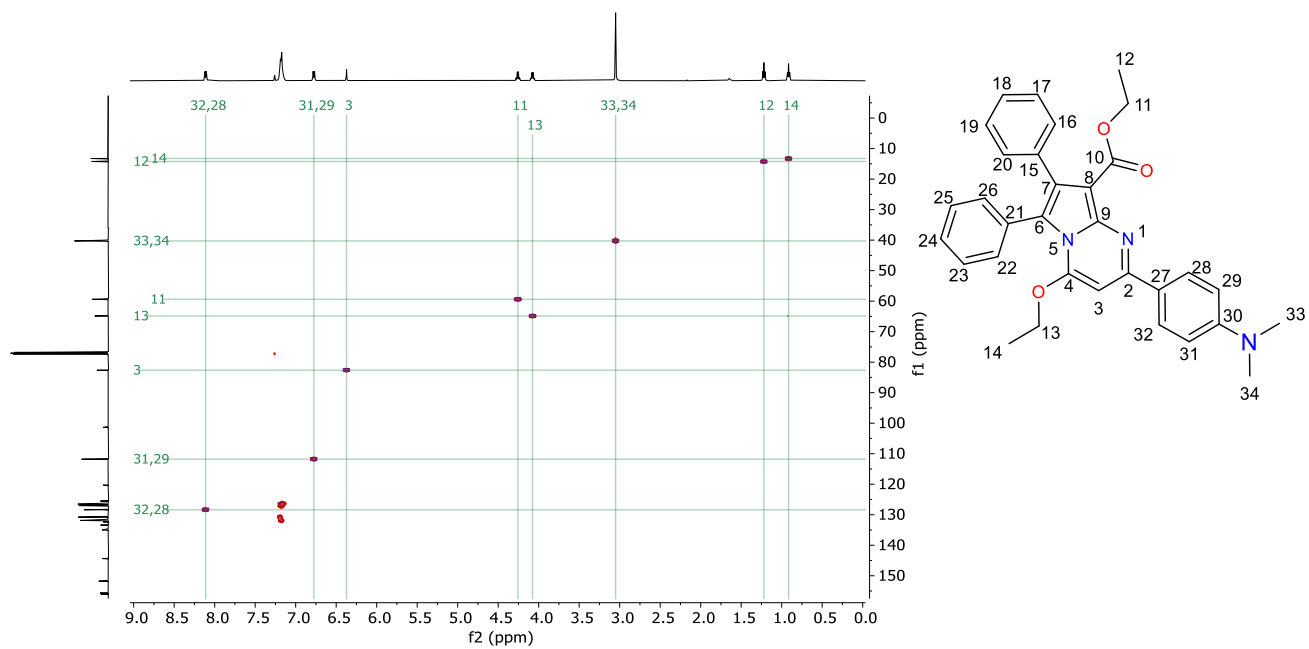
C₃₂H₃₁N₃O₃ [M + H]⁺ 506.2438, encontrado 506.2466.



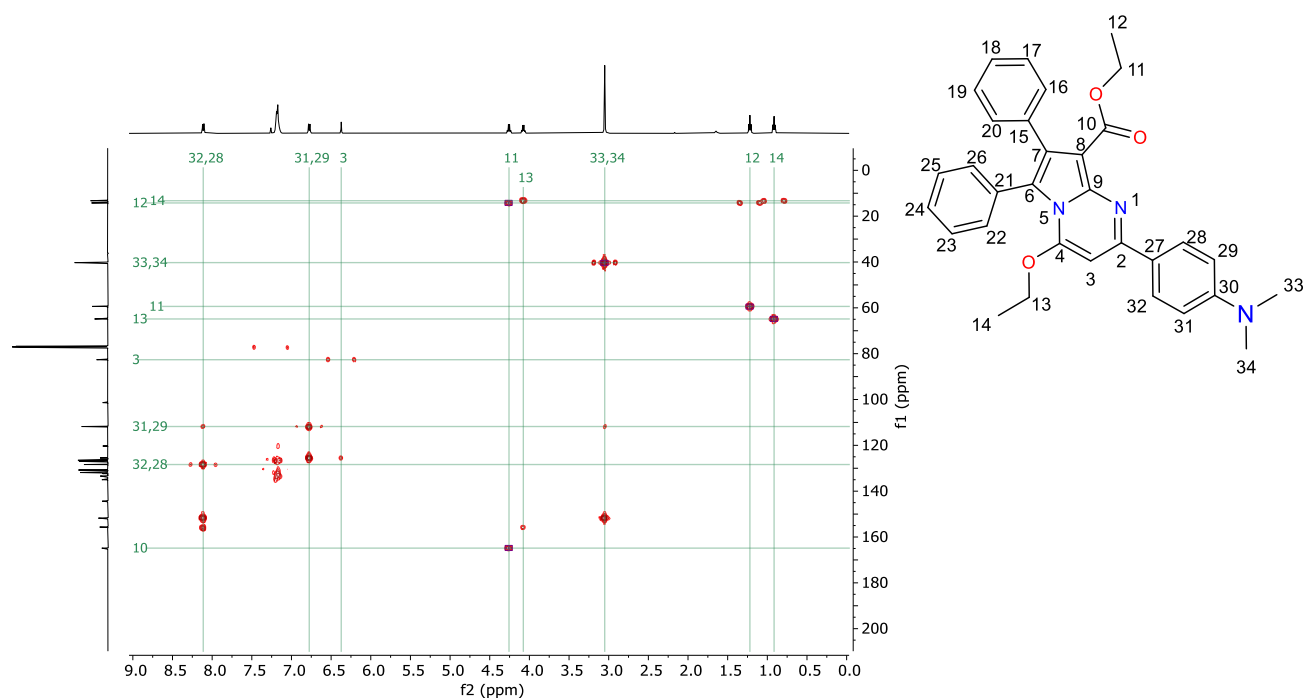
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **11n**. (CDCl₃, 500 MHz).



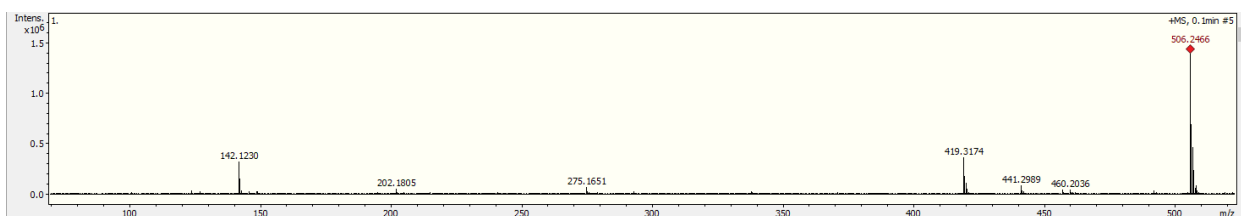
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **11n**. (CDCl₃, 125 MHz).



Espectro de RMN de HSQC del compuesto **11n**. (500 MHz).



Espectro de RMN de HMBC del compuesto **11n**. (500 MHz).



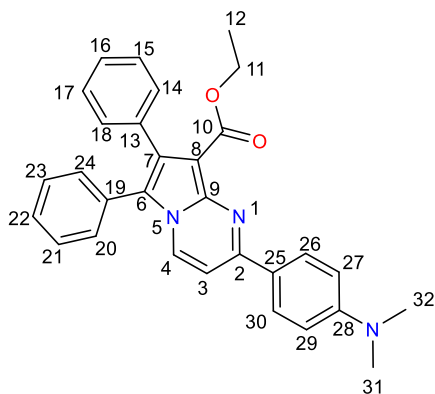
Espectro de masas de alta resolución del compuesto **10b**. (ESI-TOF).

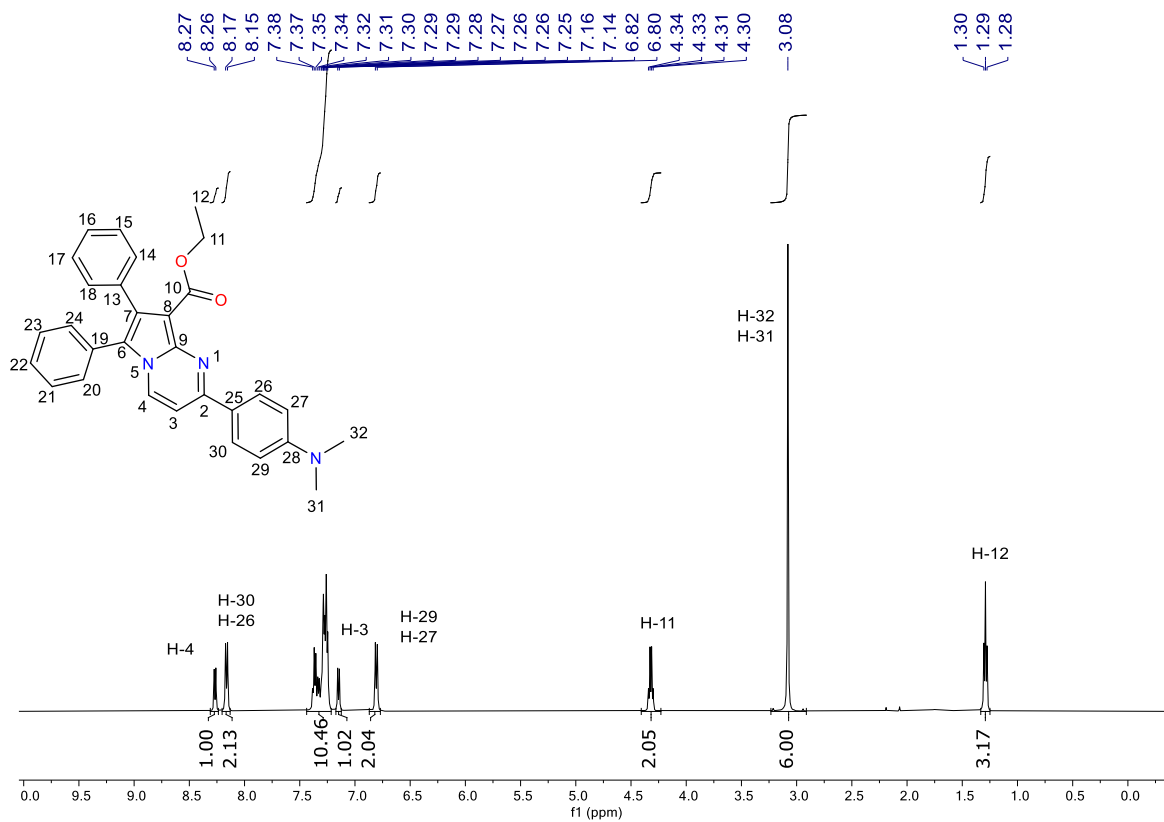
2-(4-(dimetilamino)fenil)-6,7-difenilpirrolo[1,2-a]pirimidina-8-carboxilato de etilo (12n).

Rendimiento: 60%; sólido amarillo; pf: 175-177 °C. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8.27 (d, *J* = 7.5 Hz,

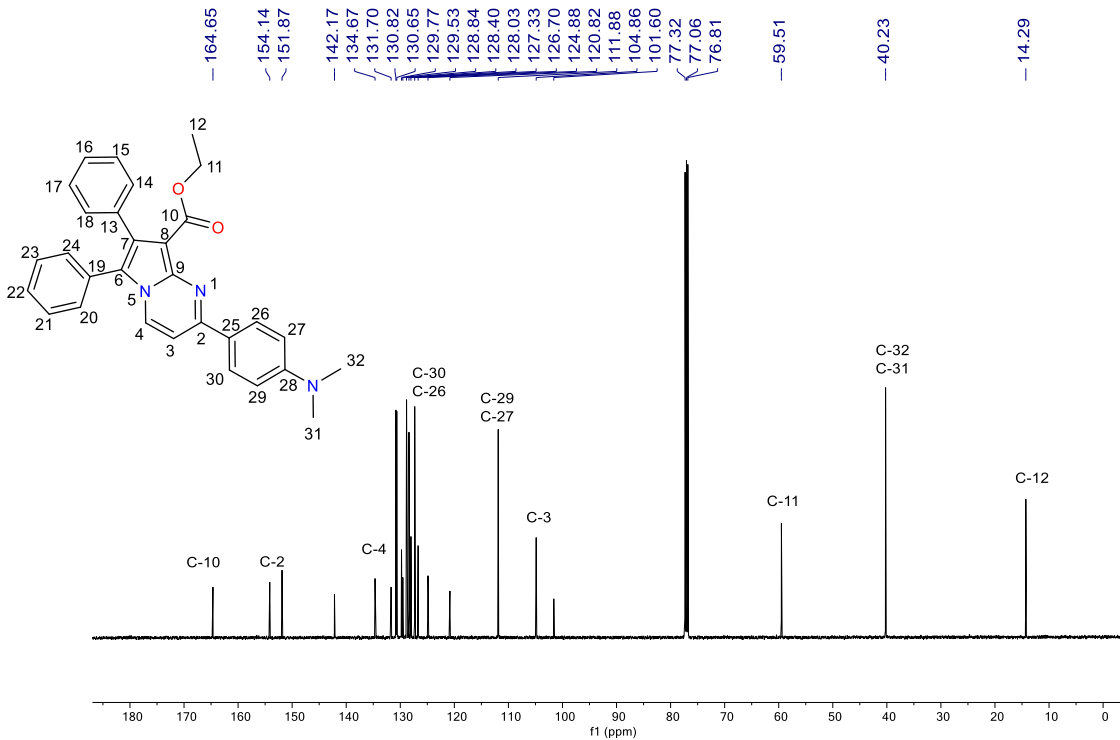
1H, H-4), 8.17 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-26, H-30), 7.44 – 7.22 (m, 10H, Ar-H), 7.15 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-3), 6.81 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-27, H-29), 4.32 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H-11), 3.08 (s, 6H, H-31, H-32), 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H-12). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, CDCl₃) δ 164.6 (C-10), 154.1 (C-2), 151.9 (C-Ar), 142.2 (C-Ar), 134.7 (C-Ar), 131.7 (C-Ar), 130.8 (C-Ar), 130.6 (C-Ar), 129.8 (C-4), 129.5 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 128.4 (C-26, C-30), 128.0 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 124.9 (C-Ar), 120.8 (C-Ar), 111.9 (C-27, C-29), 104.9 (3C-), 101.6 (C-Ar), 59.5 (C-11), 40.2 (C-31, C-32), 14.3 (C-12). HRMS (ESI): *m/z* calcd

for C₃₀H₂₇N₃O₂ [M + H]⁺ 462.2176, found 462.2193.

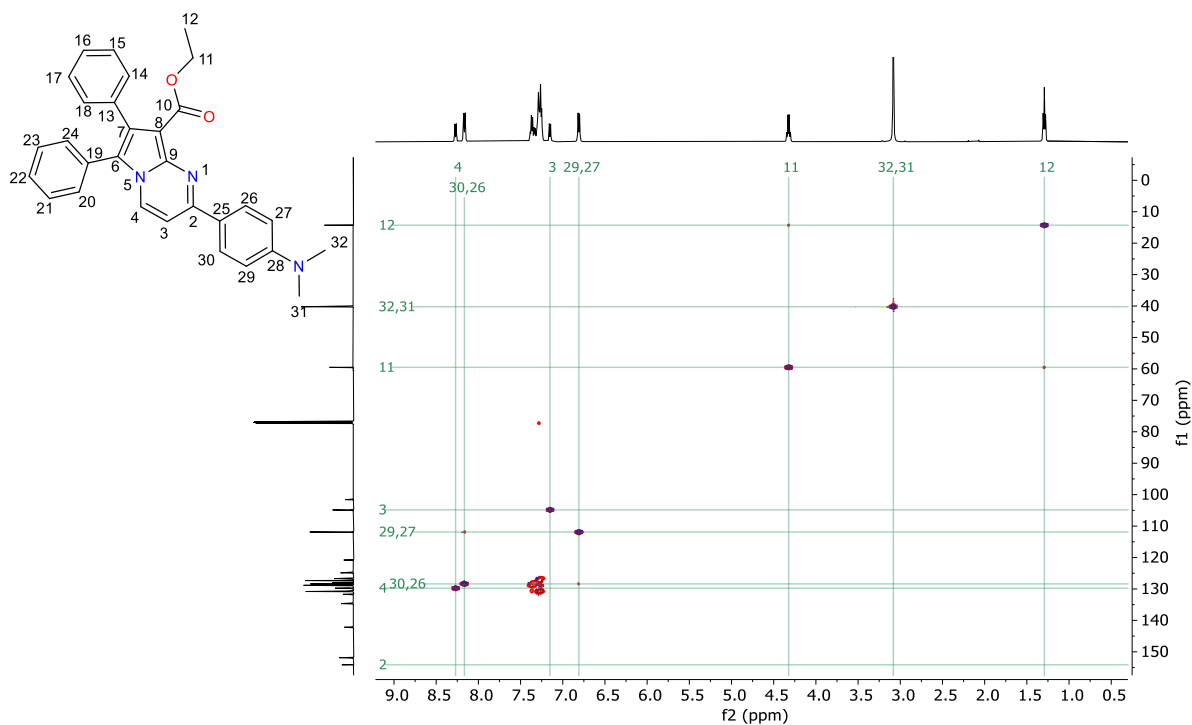




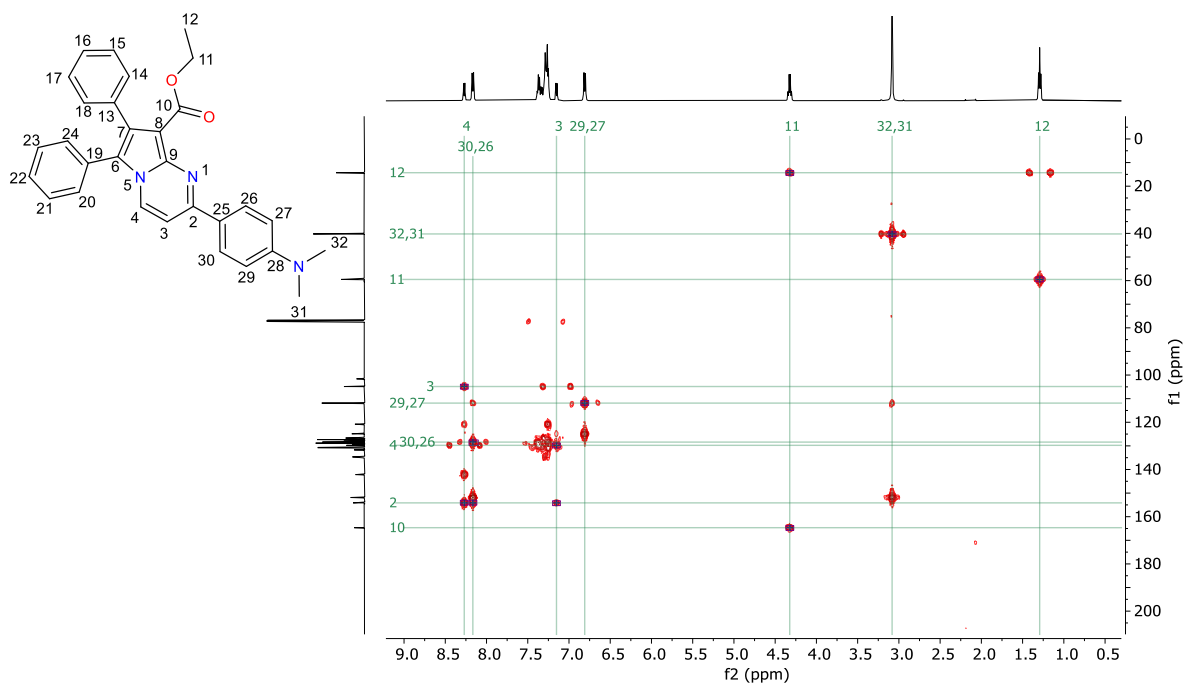
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **12n**. (CDCl₃, 500 MHz).



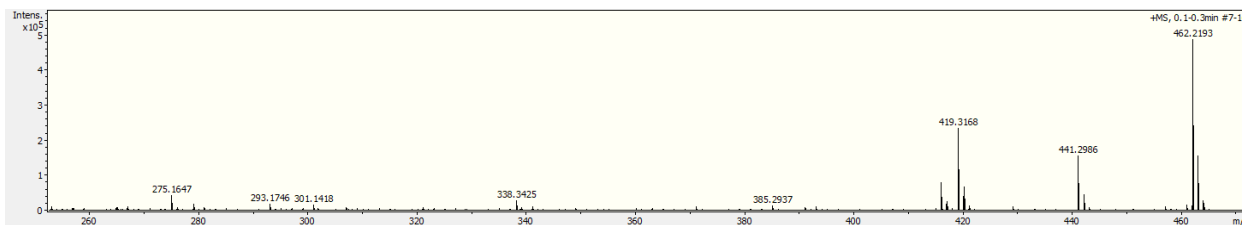
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **12n**. (CDCl₃, 125 MHz).



Espectro de HSQC del compuesto **12n**. (CDCl₃, 500 MHz).



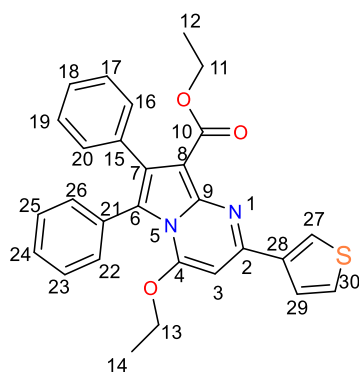
Espectro de HMBC del compuesto **12n**. (CDCl₃, 500 MHz).



Espectro de masas de alta resolución del compuesto **12n**. (ESI-TOF).

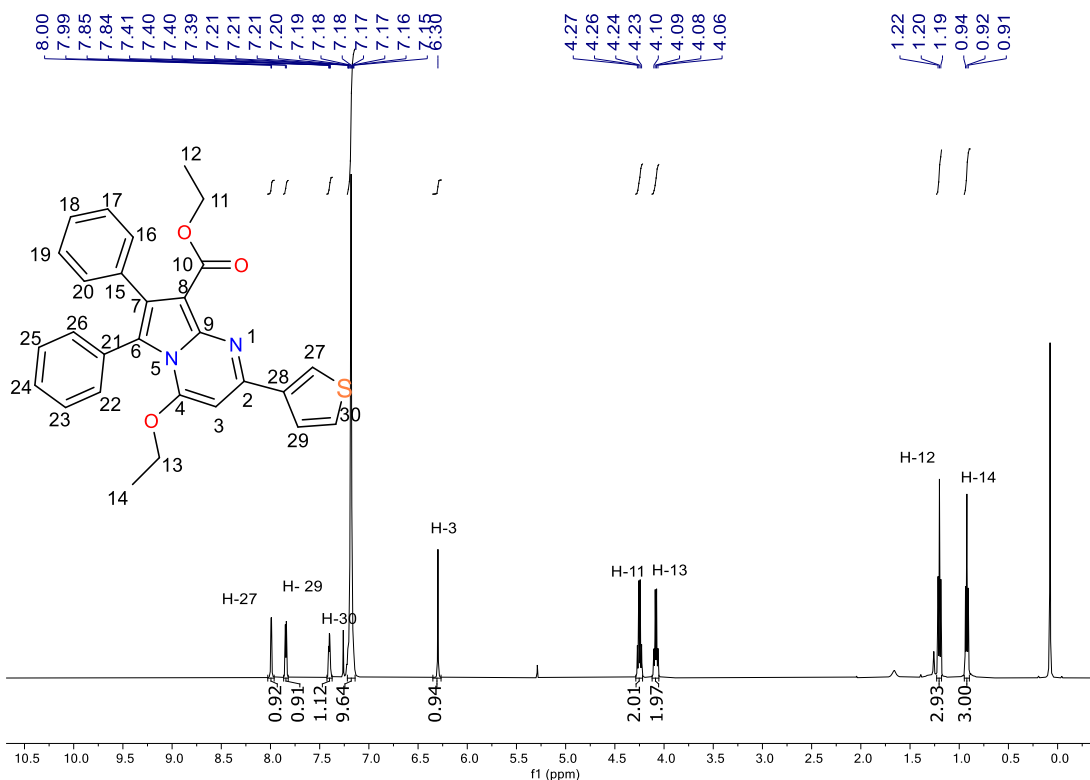
4-etoxi-6,7-difenil-2-(tiofen-3-il)pirrolo[1,2-a]pirimidina-8-carboxilato de etilo (11o).

Rendimiento: 65% Sólido amarillo; pf: 196-198 °C. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 7.99 (s, 1H, H-27), 7.84 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H-29), 7.40 (dd, $J = 5.2, 3.0$ Hz, 1H, H-30), 7.22 – 7.14 (m, 10H, Ar-H), 6.30

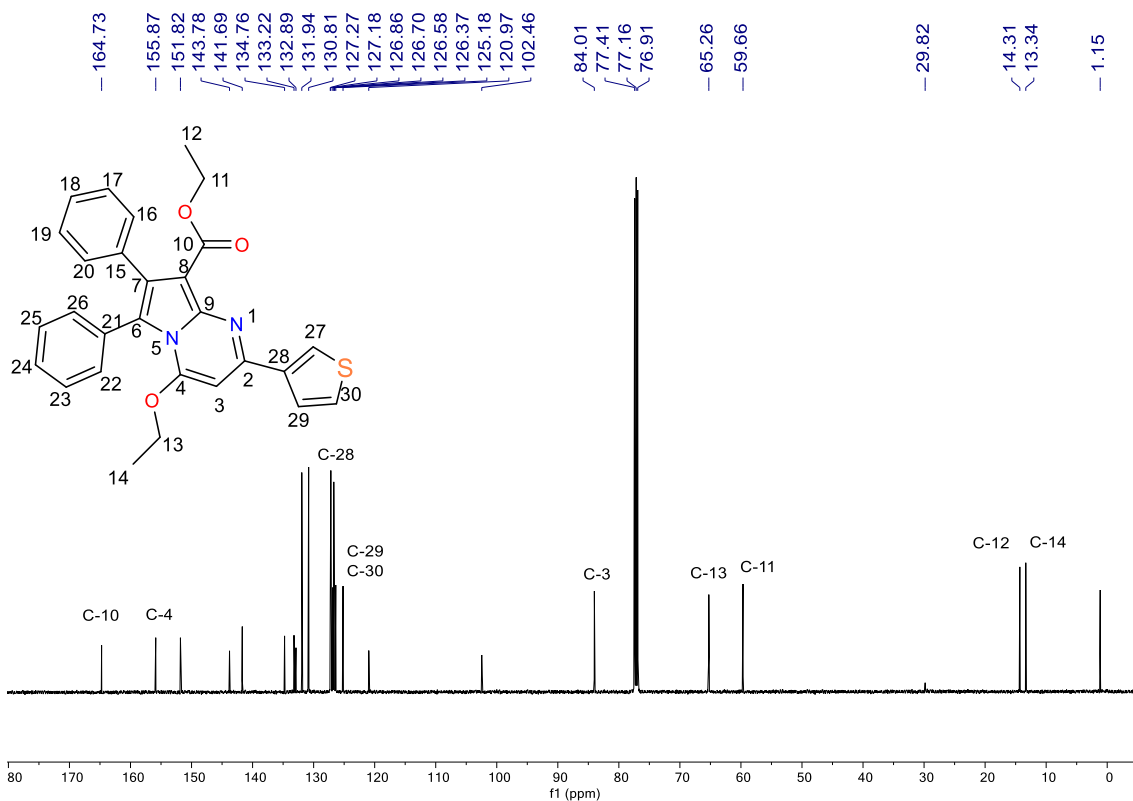


(s, 1H, H-3), 4.25 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, H-11), 4.08 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, H-13), 1.20 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, H-12), 0.92 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H-14).

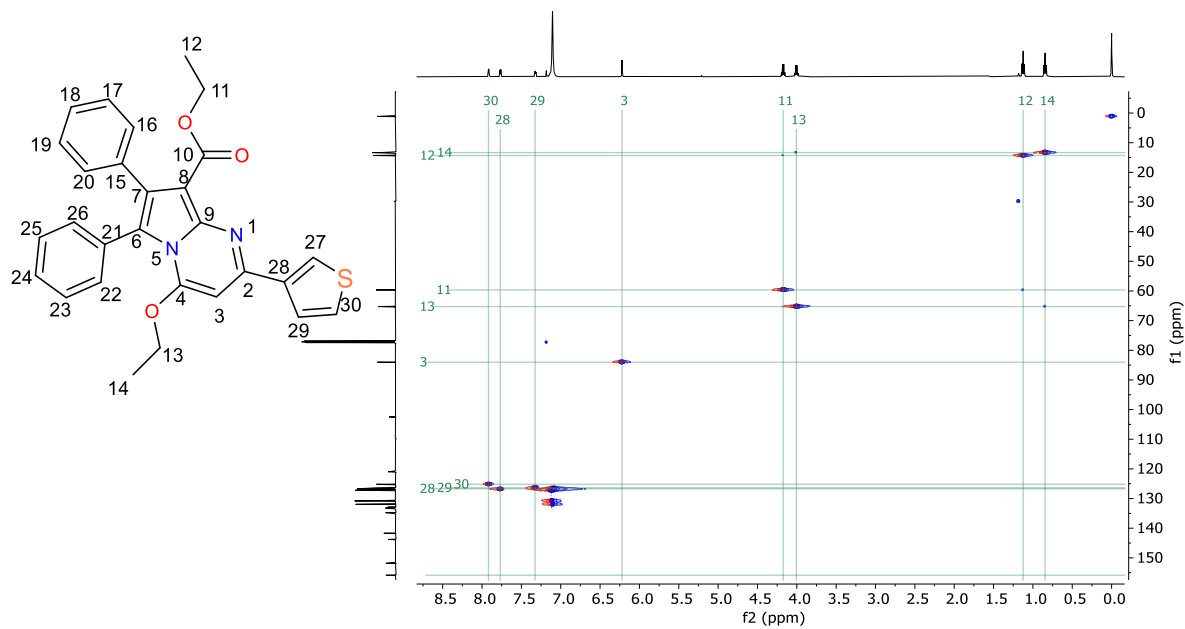
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125 MHz, CDCl_3) δ 164.7 (C-10), 155.9 (C-4), 151.8 (C-Ar), 143.8 (C-Ar), 141.7 (C-Ar), 134.8 (C-Ar), 133.2 (C-Ar), 132.9 (C-Ar), 131.9 (C-Ar), 130.8 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 126.9 (C-Ar), 126.7 (C-28), 126.6 (C-Ar), 126.4 (C-29), 125.2 (C-30), 121.0 (C-Ar), 102.4 (C-Ar), 84.0 (C-3), 65.3 (C-13), 59.7 (C-11), 14.3 (C-12), 13.3 (C-14). HRMS (ESI): m/z calcd para $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ [M + H] 469.1580, encontrado: 469.1601.



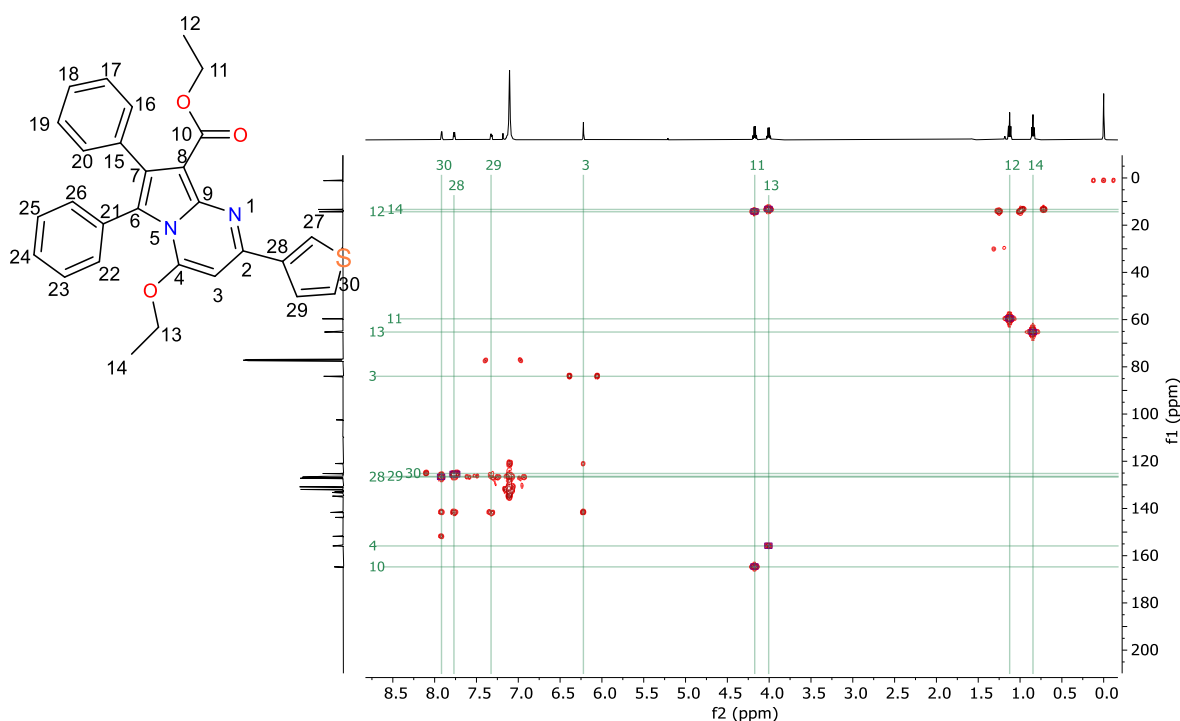
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **11o**. (CDCl_3 , 500 MHz).



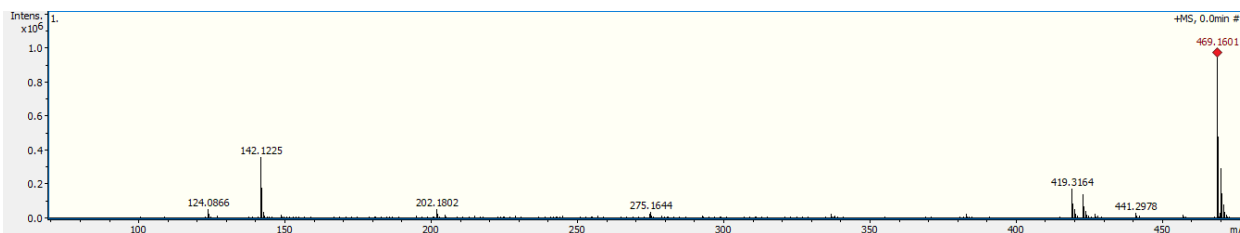
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **11o**. (CDCl₃, 125 MHz).



Espectro de HSQC del compuesto **11o**. (CDCl₃, 500 MHz).

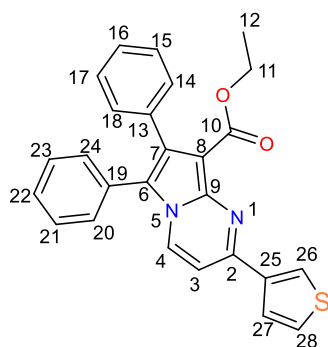


Espectro de HMBC del compuesto **11o**. (CDCl₃, 500 MHz)



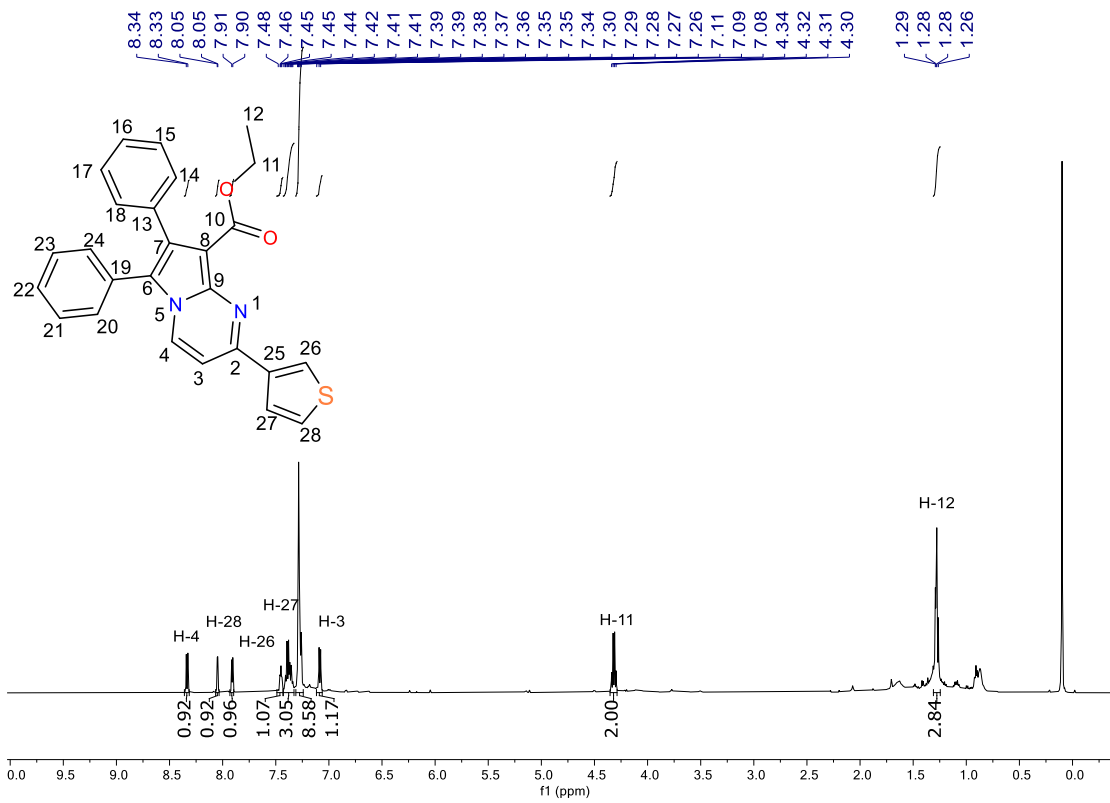
Espectro de masas del compuesto **11o**. (ESI-TOF).

6,7-difenil-2-(tiofen-2-il)pirrolo[1,2-a]pirimidina-8-carboxilato de etilo (12o). Rendimiento: 50%

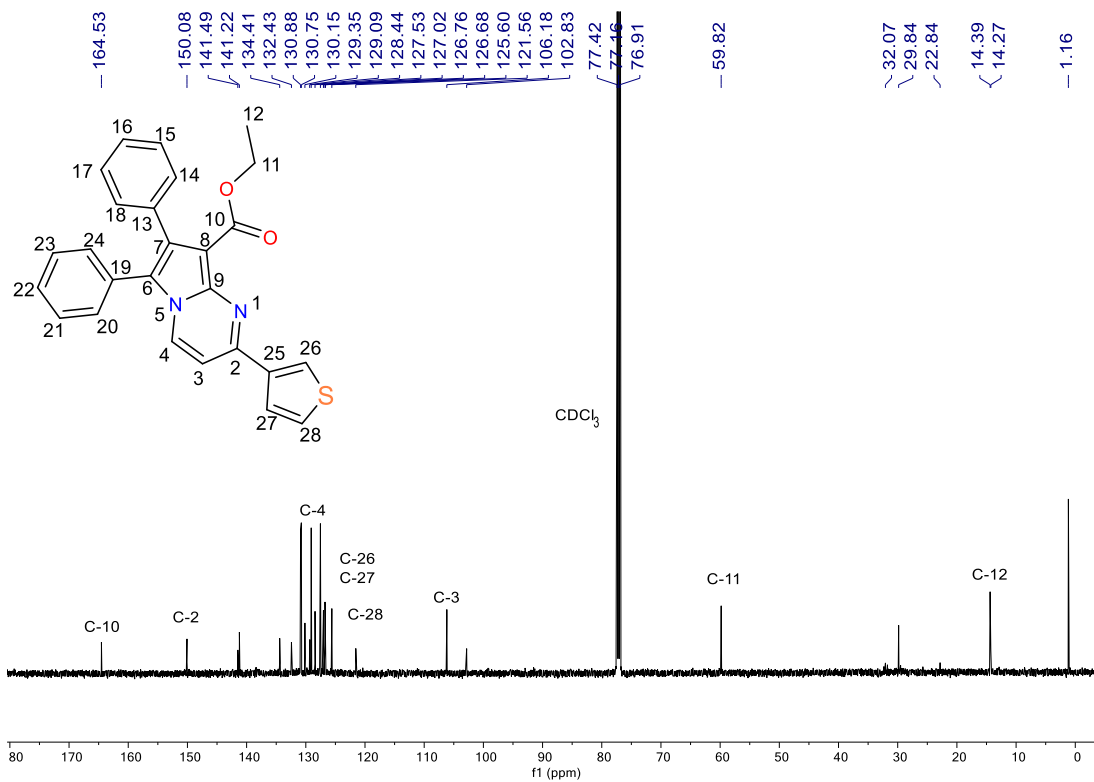


(212.26 mg); sólido amarillo; pf: 153-155 °C. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8.34 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-4), 8.05 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, H-28), 7.91 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, H-26), 7.45 (dd, *J* = 5.2, 3.0 Hz, 1H, H-27), 7.43 – 7.33 (m, 3H), 7.31 – 7.24 (m, 9H, Ar-H), 7.08 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-3), 4.32 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H-11), 1.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H-12). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, CDCl₃) δ 164.5 (C-10), 150.1 (C-2), 141.5 (C-Ar), 141.2 (C-Ar), 134.4 (C-Ar), 132.4 (C-Ar), 130.9 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 130.1 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 129.1 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 127.5 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 126.7 (C-27), 126.7 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 121.6 (C-Ar), 106.2 (C-Ar), 102.8 (C-Ar), 59.8 (C-11), 14.4 (12).

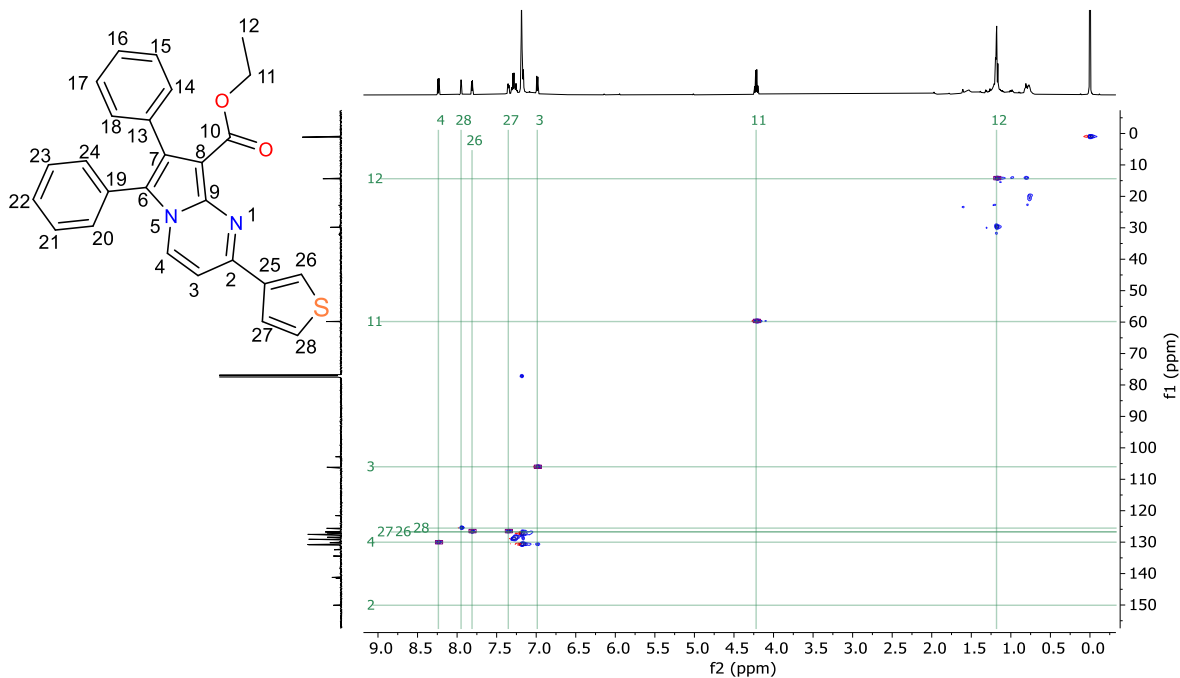
HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₂₆H₂₀N₂O₂S [M + H]⁺ 425.1318, encontrado: 425.1343.



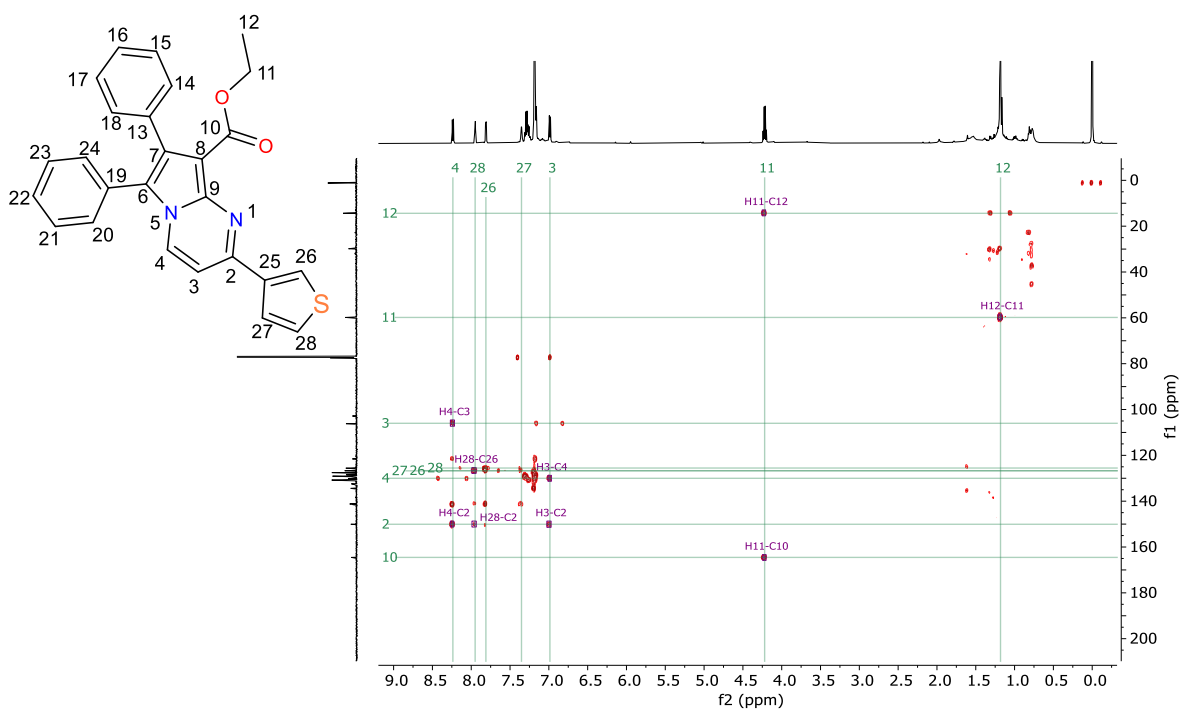
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **12o**. (CDCl₃, 500 MHz).



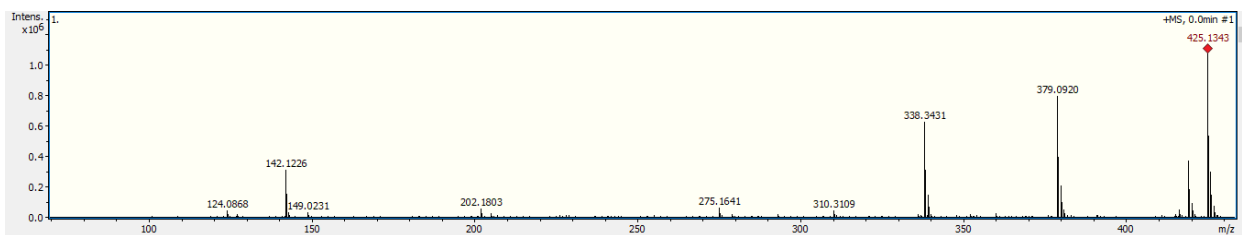
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **12o**. (CDCl₃, 125 MHz).



Espectro de HSQC del compuesto **12o**. (CDCl_3 , 500 MHz).



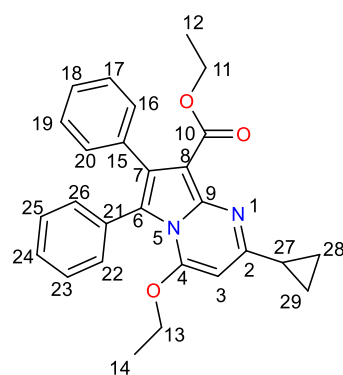
Espectro de HMBC del compuesto **12o**. (CDCl_3 , 500 MHz).



Espectro de masas de alta resolución del compuesto **12o**. (ESI-TOF).

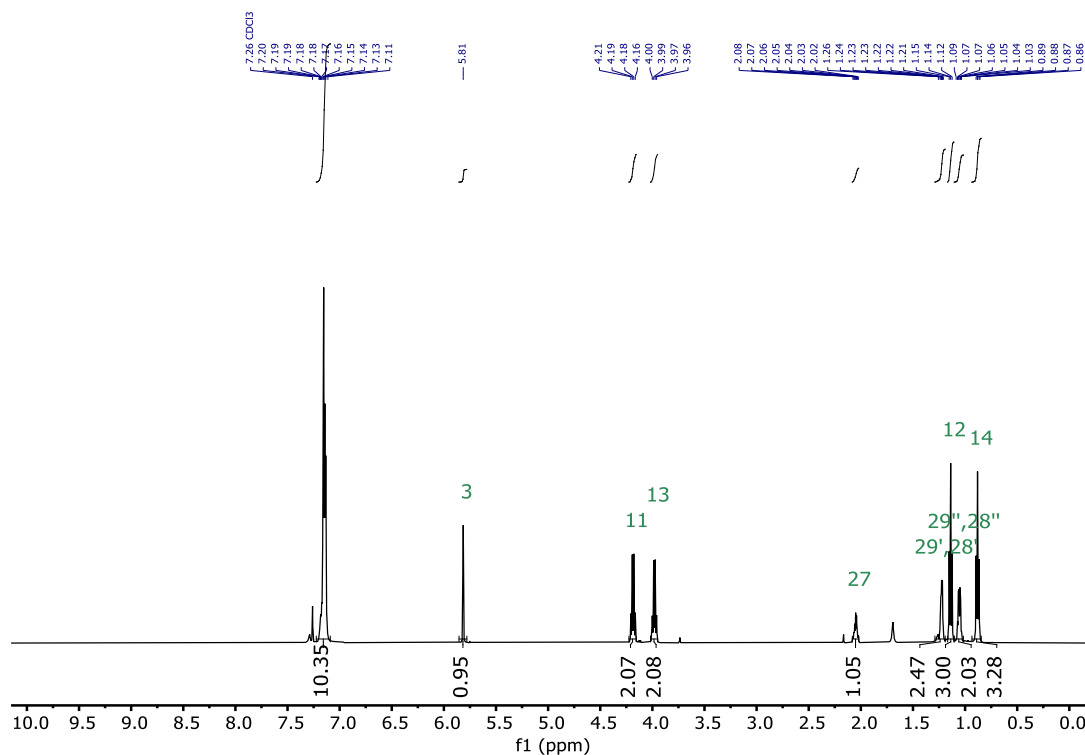
2-ciclopropil-4-etoxi-6,7-difenilpirrolo[1,2-a]pirimidina-8-carboxilato de etilo (11p).

Rendimiento: 63% (268.7 mg); sólido amarillo; pf: 150-153 °C. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 7.22 –

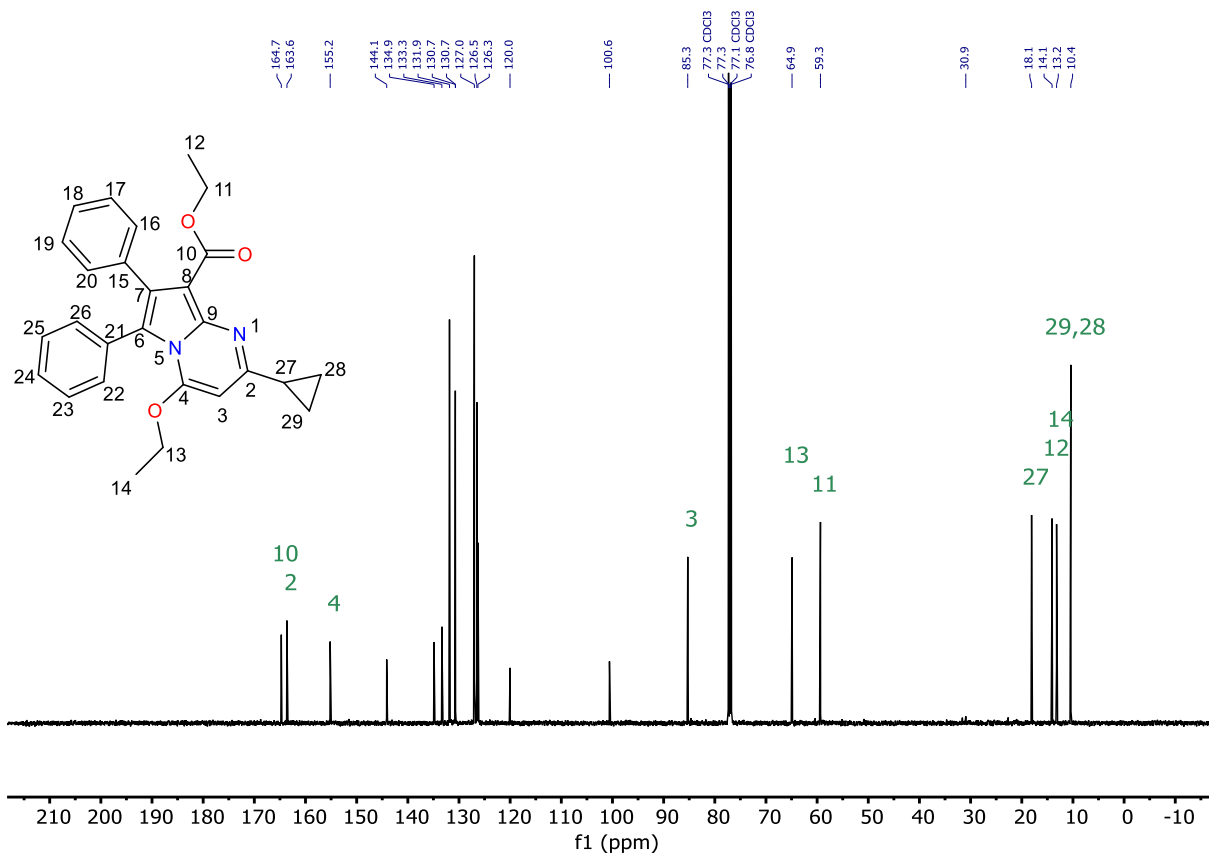


7.09 (m, 10H, Ar-H), 5.81 (s, 1H, H-3), 4.19 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, H-11), 3.98 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, H-13), 2.08 – 2.02 (m, 1H, H-27), 1.29 – 1.19 (m, 2H, H-28', H-29'), 1.14 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, H-12), 1.10 – 1.02 (m, 2H, H-28'', H-29''), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H-14). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125 MHz, CDCl_3) δ 164.7 (C-10), 163.6 (C-2), 155.1 (C-4), 144.1 (C-Ar), 134.9 (C-Ar), 133.3 (C-Ar), 131.8 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 126.3 (C-Ar), 120.0 (C-Ar), 100.6 (C-Ar), 85.3 (C-3), 64.9 (C-13), 59.3 (C-11), 18.1 (C-27), 14.1 (C-12), 13.2 (C-14), 10.4 (C-28, C-29). HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$

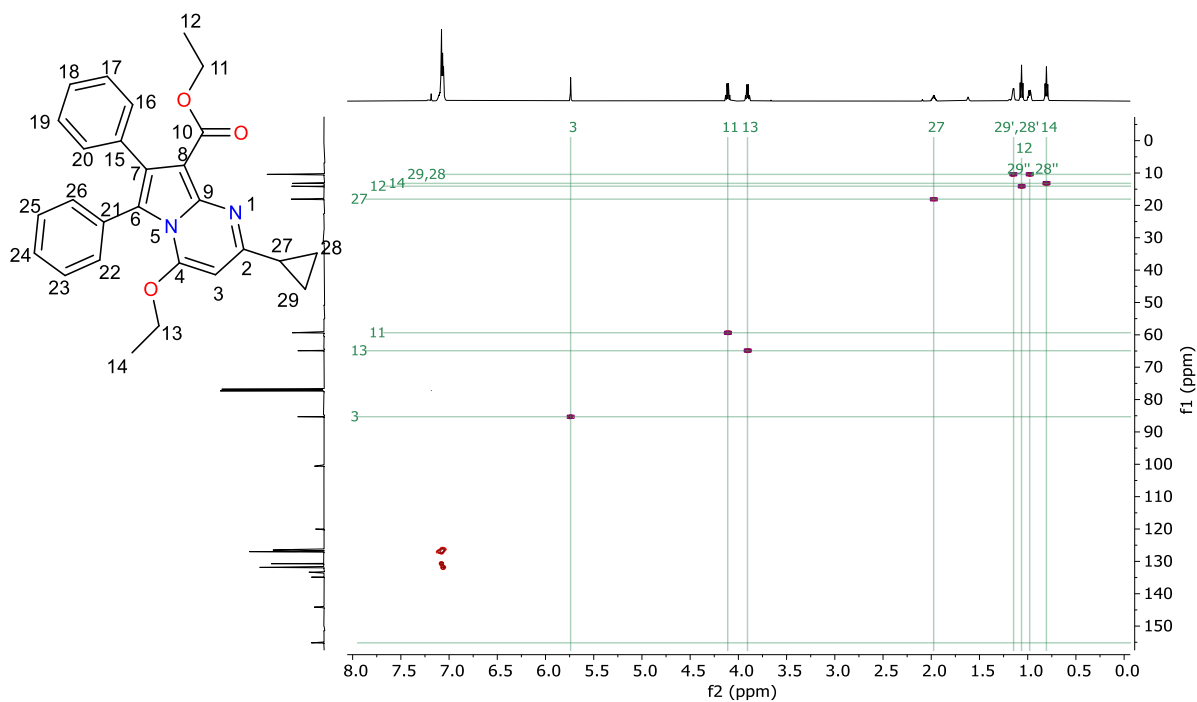
427.2016, encontrado: 427.2037.



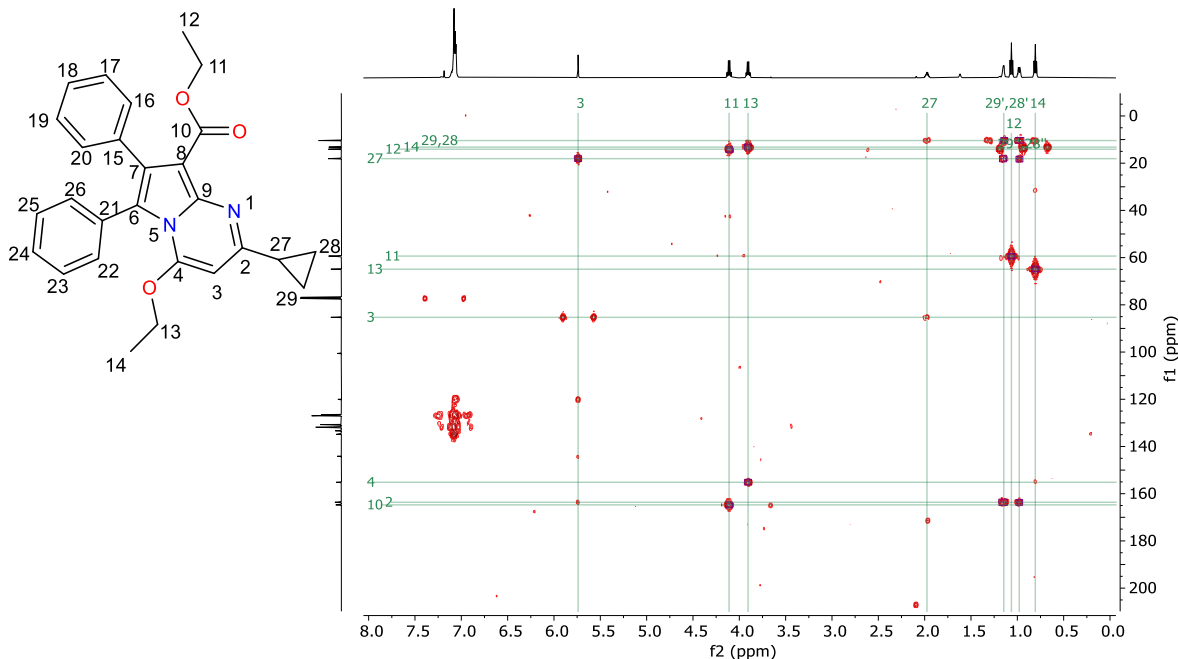
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **11p**. (CDCl_3 , 500 MHz).



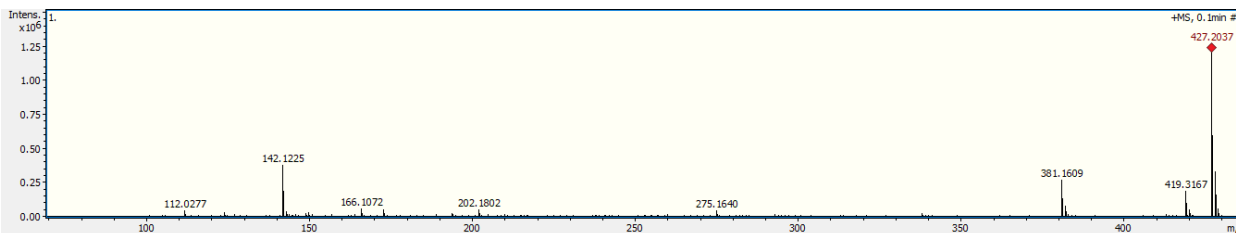
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **11p**. (CDCl₃, 125 MHz).



Espectro de RMN de HSQC del compuesto **11p**. (CDCl₃, 500 MHz).

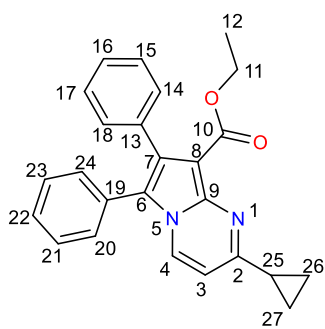


Espectro de RMN de HMBC del compuesto **11p**. (CDCl₃, 500 MHz)



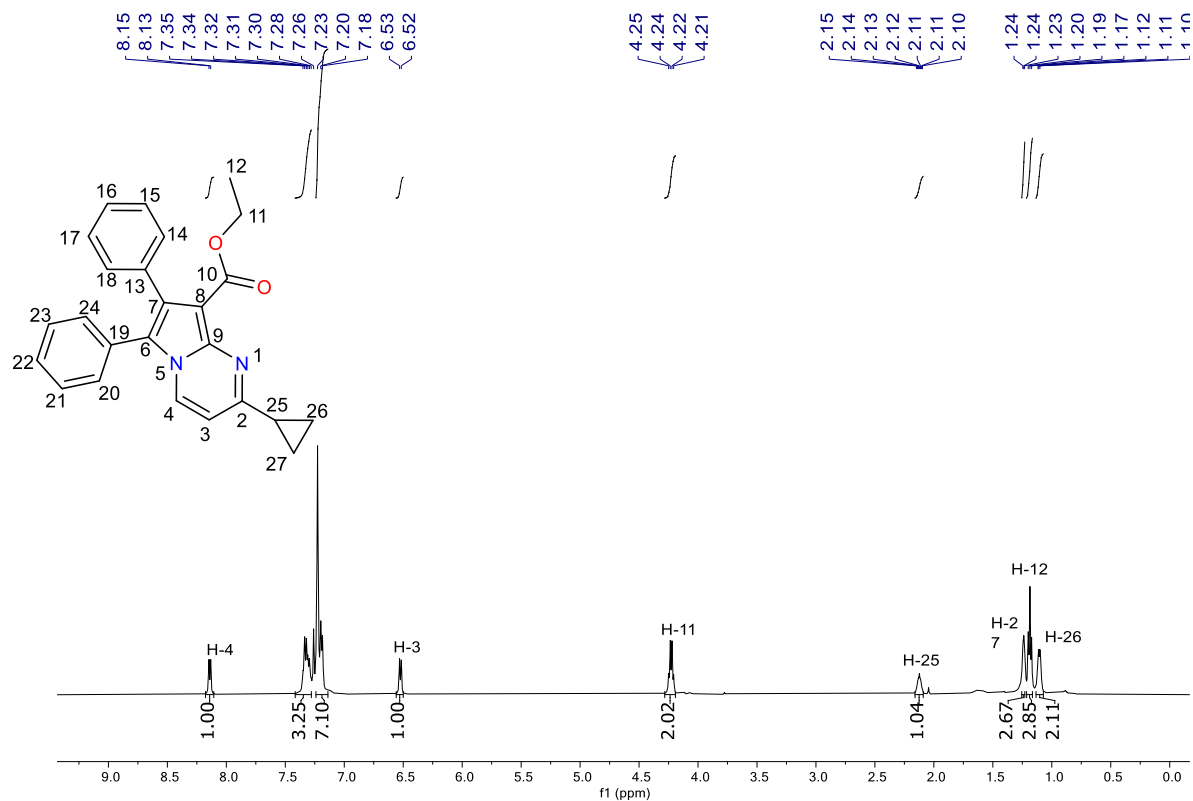
Espectro de masas de alta resolución del compuesto **11p**. (ESI-TOF).

2-ciclopropil-6,7-difenilpirrolo[1,2-a]pirimidina-8-carboxilato de etilo (12p). Rendimiento: 60%

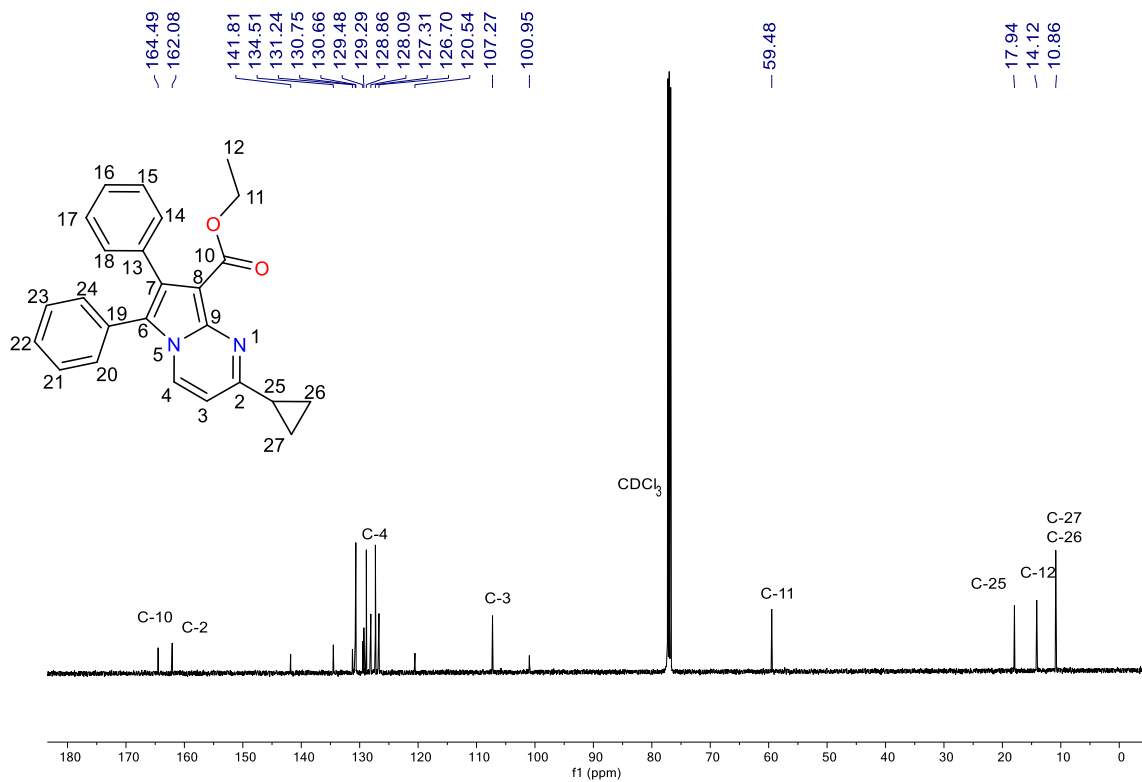


(229.5 mg); sólido amarillo; pf: 128-131 °C. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8.14 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-4), 7.32 (m, 3H, Ar-H), 7.21 (m, 7H, Ar-H), 6.52 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-3), 4.23 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H-11), 2.12 (tt, *J* = 8.3, 4.7 Hz, 1H, H-25), 1.25 – 1.23 (m, 3H, H-26', H-27'), 1.19 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H-12), 1.11 (dq, *J* = 7.4, 4.0 Hz, 2H, H-26'', H-27''). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, CDCl₃) δ 164.5 (C-10), 162.1 (C-2), 141.8 (C-Ar), 134.5 (C-Ar), 131.2 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 129.3 (C-4), 128.9 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 126.7 (C-Ar),

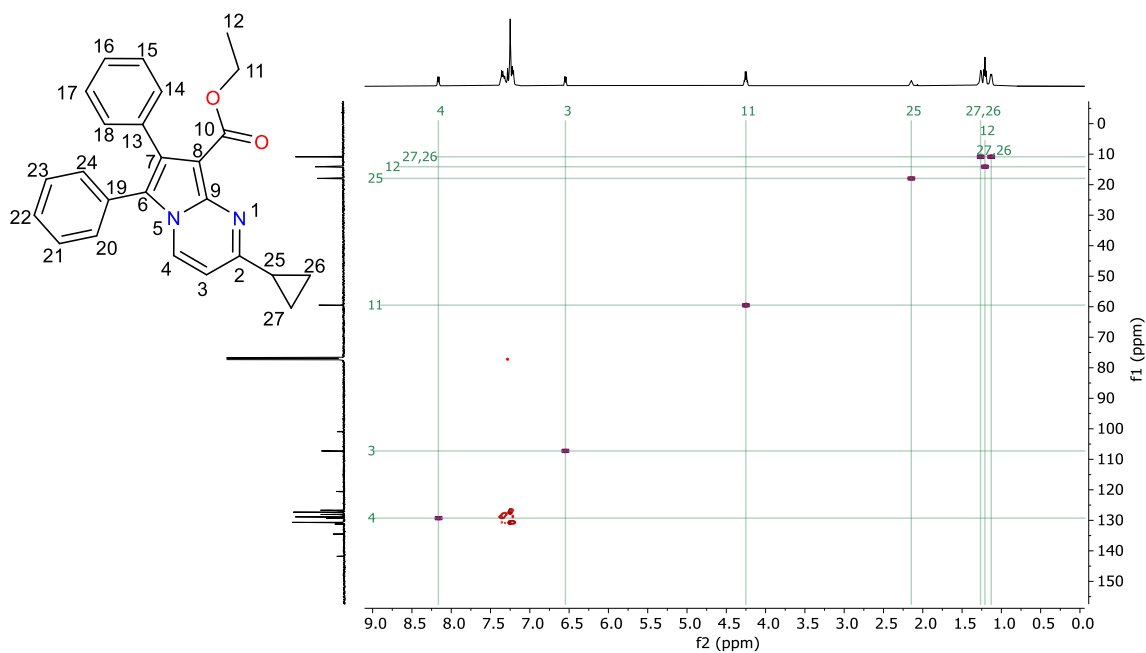
120.5 (C-Ar), 107.3 (C-3), 59.4 (C-11), 17.9 (C-25), 14.1 (C-12), 10.7 (C-26, C-27). HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₂₅H₂₂N₂O₂ [M + H]⁺ 383.1754, encontrado 383.1766.



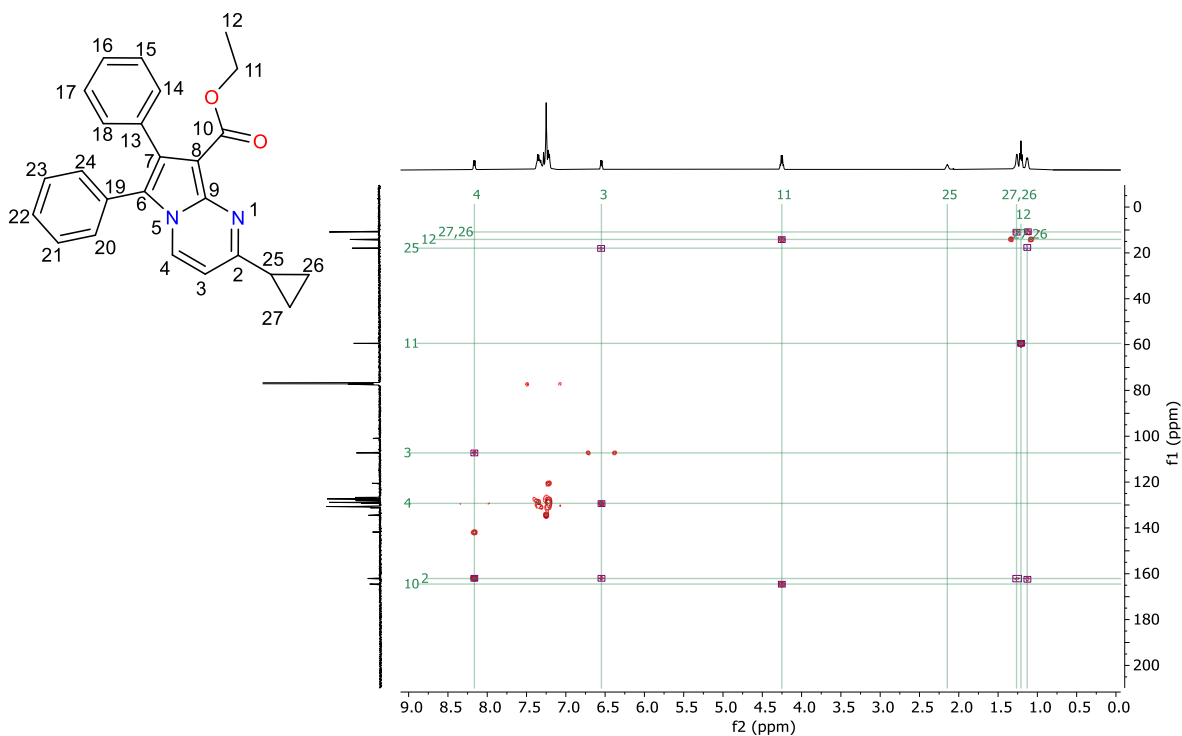
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **12p**. (CDCl₃, 500 MHz).



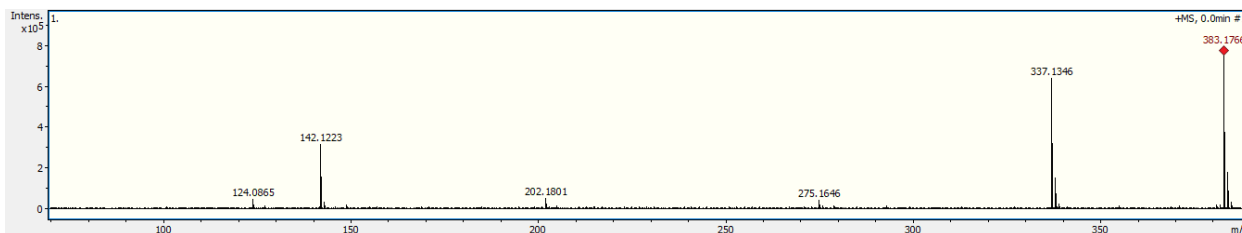
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **12p**. (CDCl₃, 125 MHz).



Espectro de HSQC del compuesto **12p**. (CDCl₃, 500 MHz).

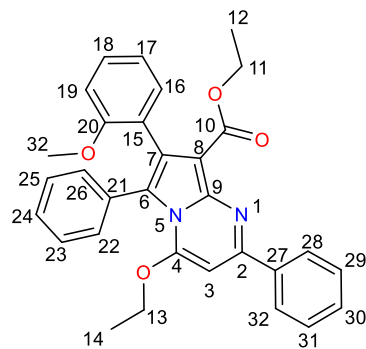


Espectro de HMBC del compuesto **12p**. (CDCl₃, 500 MHz).

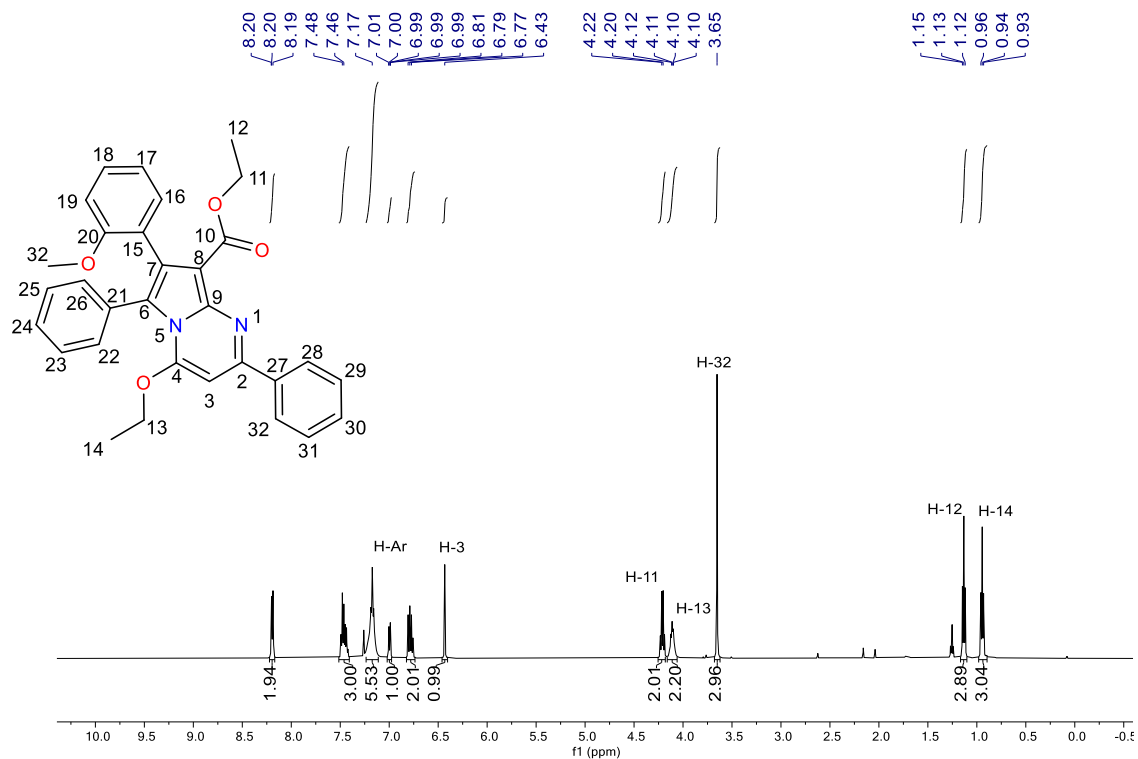


Espectro de masas de alta resolución del compuesto **12p**. (ESI-TOF).

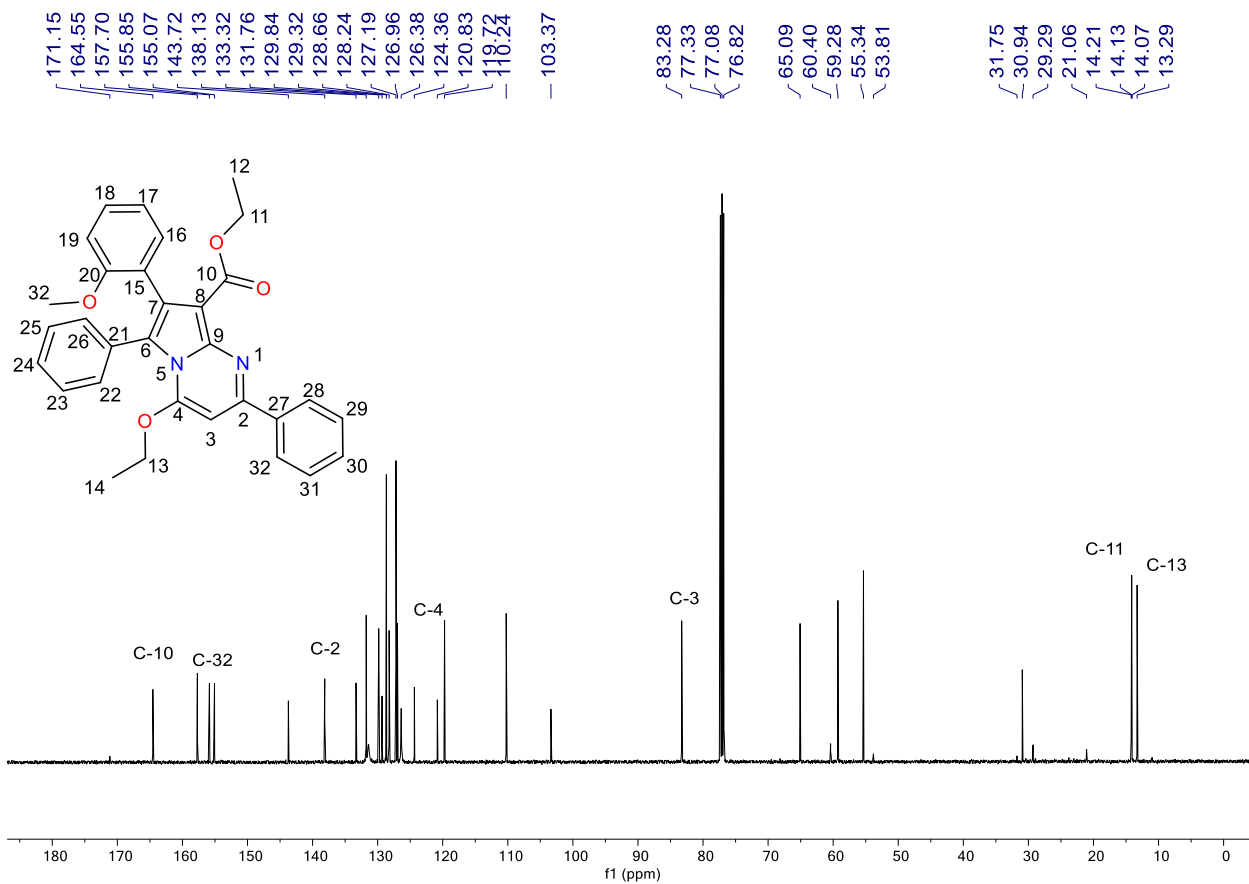
4-etoxi-2-(2-metoxifenil)-6,7-difenilpirrolo[1,2-a]pirimidina-8-carboxilato de etilo (11q).



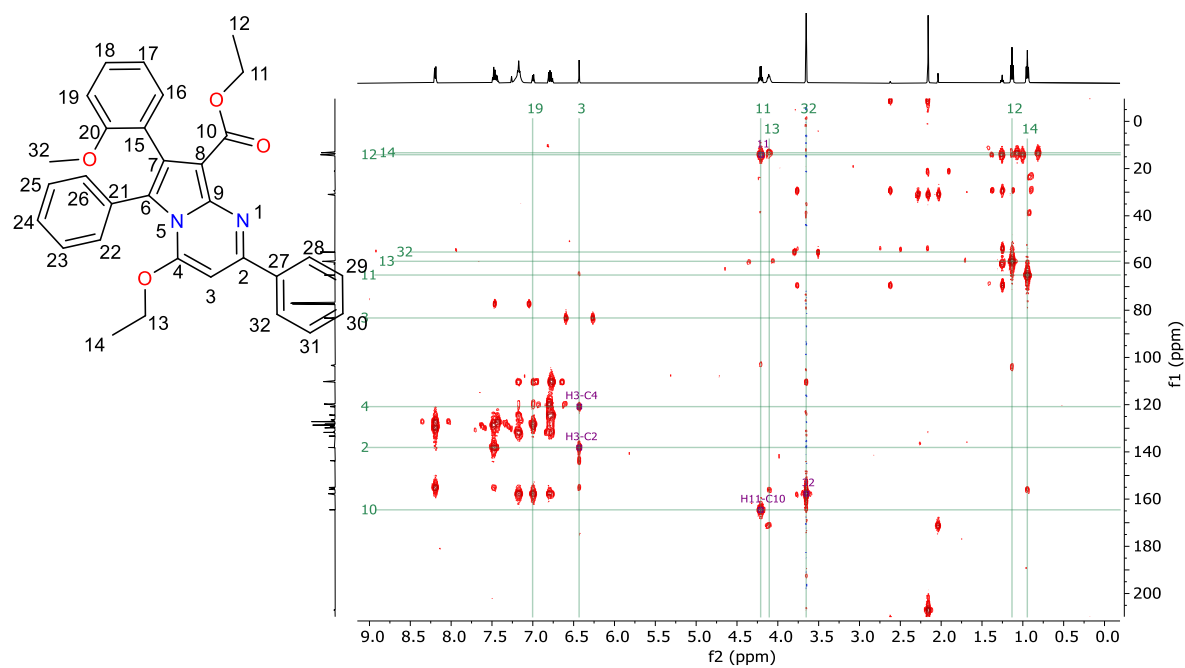
Rendimiento: 74% (364.5 mg); sólido amarillo; pf: 132-136 °C. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8.23 – 8.17 (m, 2H, Ar-H), 7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.18 (m, 6H, Ar-H), 6.83 – 6.74 (m, 2H, Ar-H), 6.43 (s, 1H, H-3), 4.21 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H-11), 4.11 (q, *J* = 7.0, 3.3 Hz, 2H, H-13), 3.65 (s, 3H, H-33), 1.13 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H-12), 0.94 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, H-14). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, CDCl₃) δ 164.7 (C-10), 157.7 (C-28), 155.0 (C-Ar), 154.7 (C-4), 143.7 (C-Ar), 134.9 (C-Ar), 133.2 (C-Ar), 132.5 (C-Ar), 131.9 (C-Ar), 131.6 (C-29), 131.0 (C-Ar), 130.9 (C-Ar), 130.8 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 126.4 (C-Ar), 121.4 (C-Ar), 120.3 (C-Ar), 111.7 (C-Ar), 102.2 (C-Ar), 88.7 (C-3), 64.9 (C-13), 59.5 (C-11), 55.9 (C-33), 14.1 (C-12), 13.3 (C-14). HRMS (ESI): *m/z* calcd para C₃₁H₂₈N₂O₄ [M + H]⁺ 493.2122, encontrado: 493.2160.



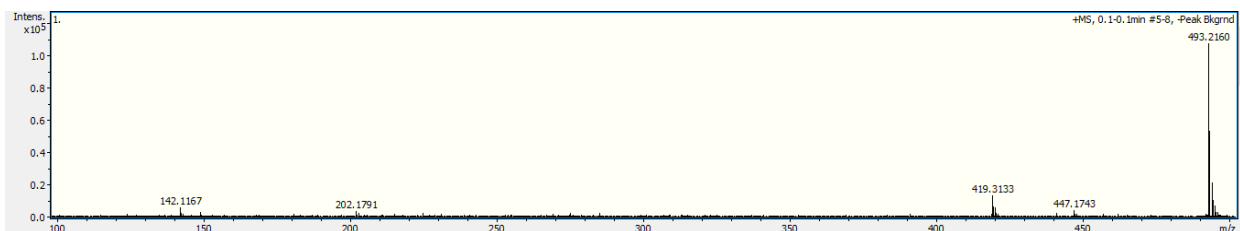
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **11q**. (CDCl₃, 500 MHz).



Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **11q**. (CDCl_3 , 125 MHz).



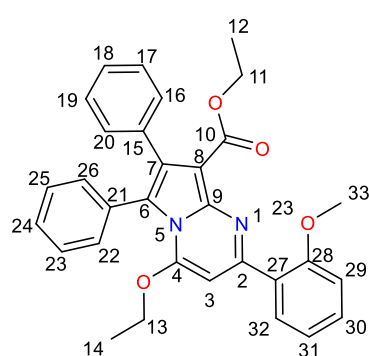
Espectro de HMBC del compuesto **11q**. (CDCl_3 , 500 MHz).



Espectro de masas de alta resolución del compuesto **11q**. (ESI-TOF).

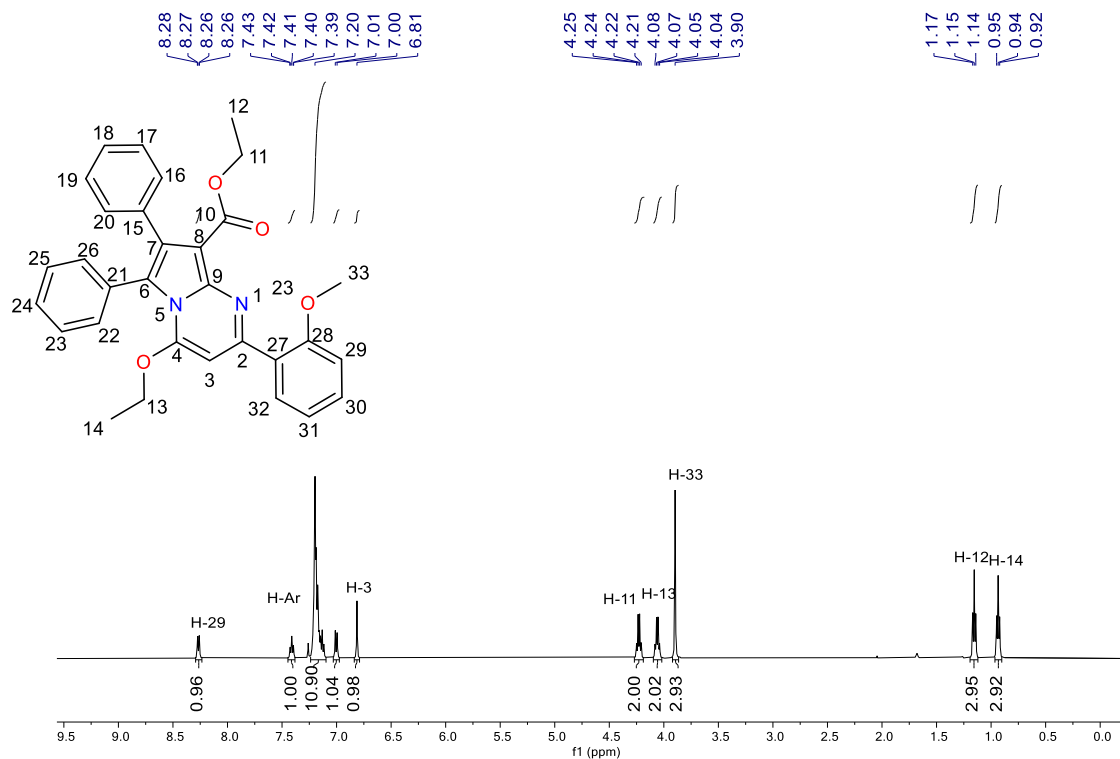
4-etoxi-7-(2-metoxifenil)-2,6-difenilpirrolo[1,2-a]pyrimidia-8-carboxilato de etilo (11s).

Rendimiento: 74% (364.5 mg); sólido amarillo; pf: 173-175 °C. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 8.30 –

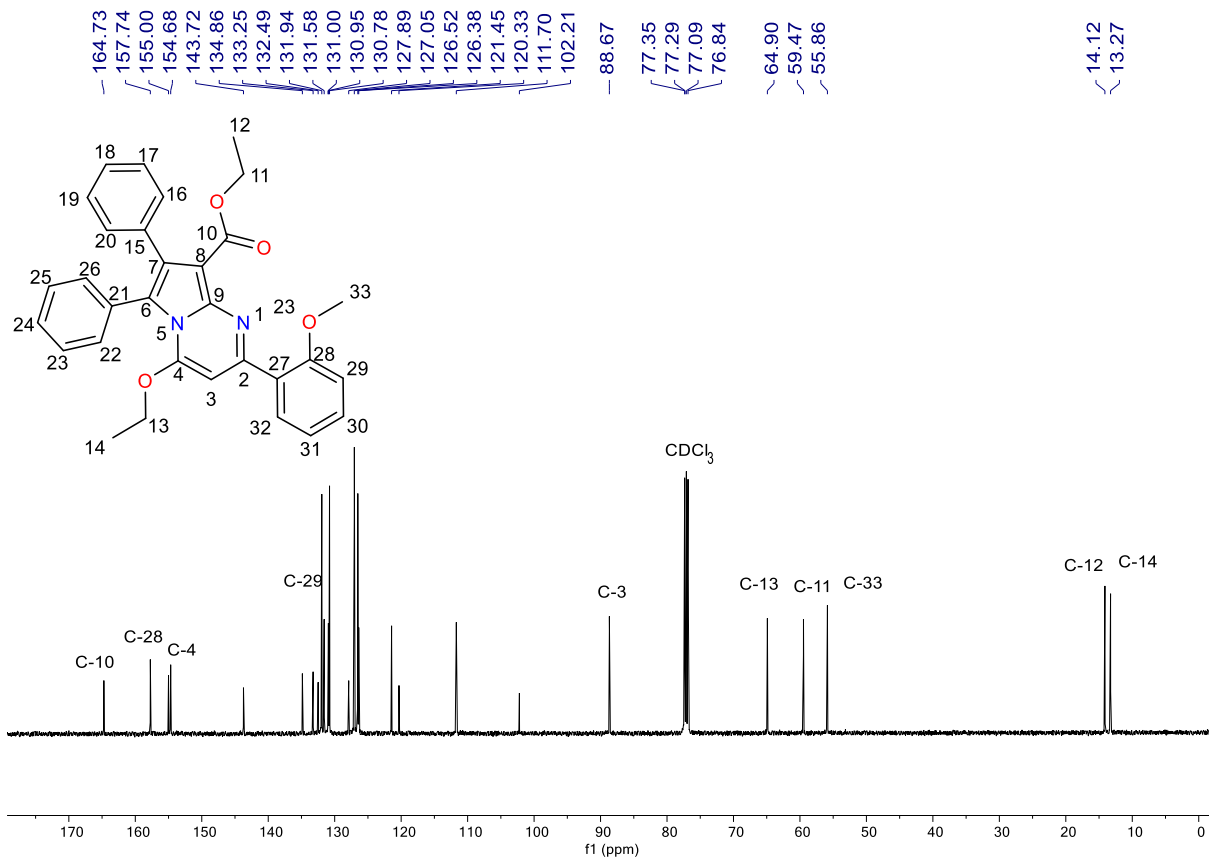


8.24 (d, 1H, Ar-H), 7.45 – 7.38 (m, 1H, Ar-H), 7.24 – 7.09 (m, 12H, Ar-H), 7.00 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, AR-H), 6.81 (s, 1H, H-3), 4.23 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, H-11), 4.06 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, H-13), 3.90 (s, 3H, H-33), 1.15 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, H-12), 0.94 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H-14).

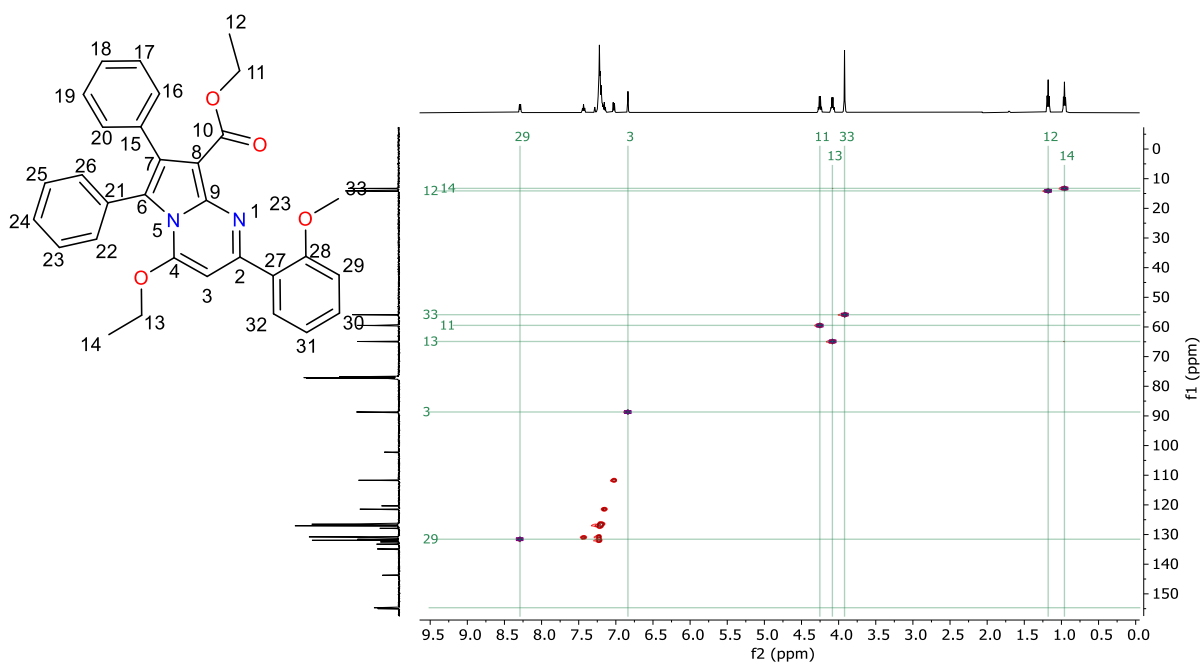
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125 MHz, CDCl_3) δ 164.5 (C-10), 157.7 (C-Ar), 155.8 (C-Ar), 155.1 (C-Ar), 143.7 (C-Ar), 138.1 (C-2), 133.3 (C-Ar), 131.8 (C-Ar), 131.4 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 128.7 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 126.4 (C-Ar), 124.4 (C-Ar), 120.8 (C-4), 119.7 (C-Ar), 110.2 (C-Ar), 103.4 (C-Ar), 83.3 (C-3), 65.1 (C-13), 59.3 (11), 55.3 (C-32), 14.1 (C-12), 13.3 (C-14). HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 493.2122, found 493.2138.



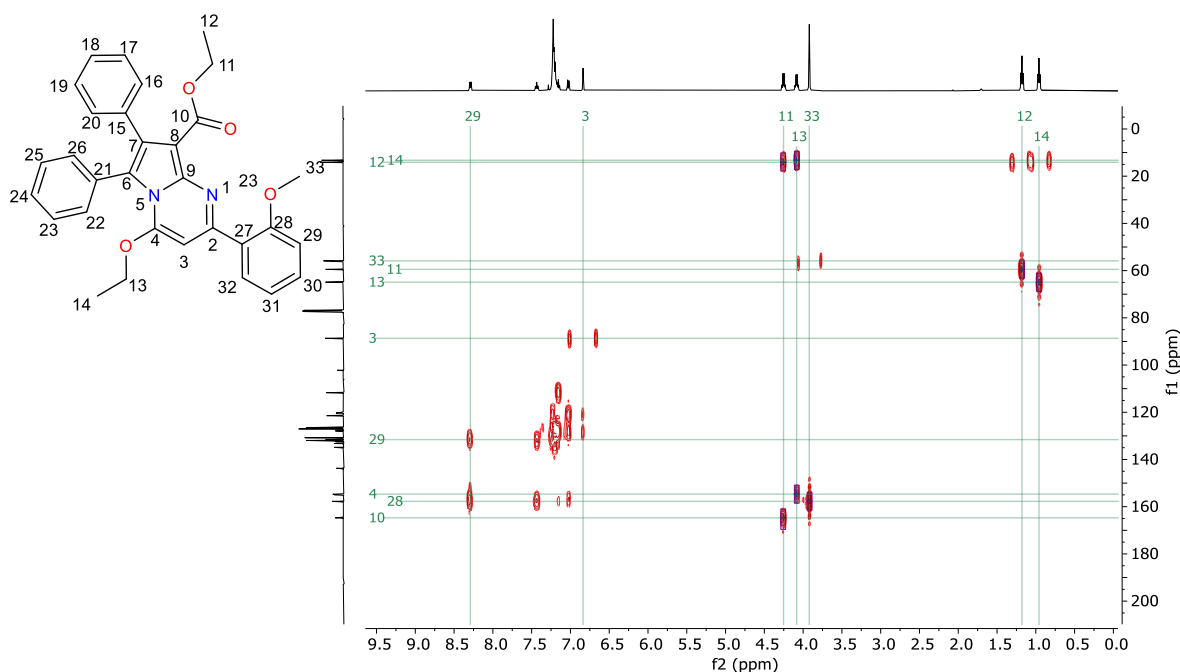
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **11s**. (CDCl_3 , 500 MHz).



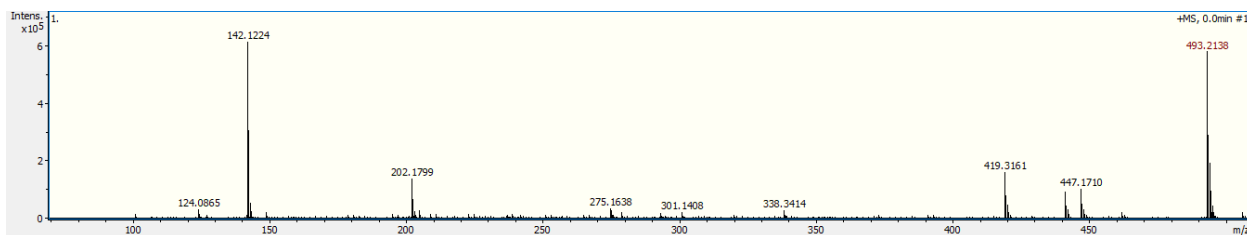
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **11s**. (CDCl₃, 125 MHz).



Espectro de HSQC del compuesto **11s**. (CDCl₃, 500 MHz)

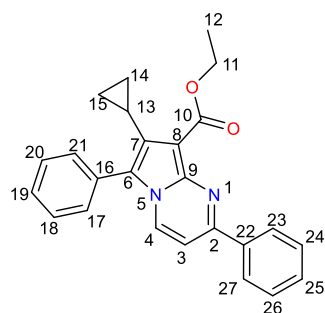


Espectro de HMBC del compuesto **11s**. (CDCl₃, 500 MHz).



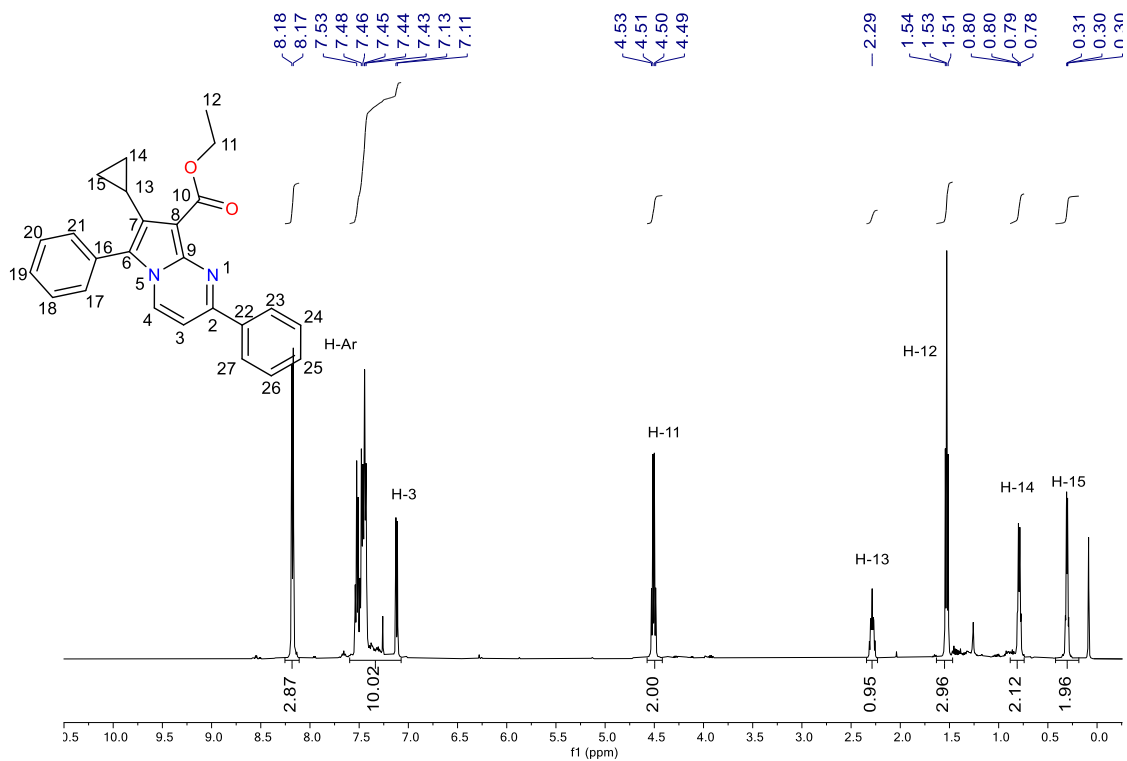
Espectro de masas de alta resolución del compuesto **11s**. (ESI-TOF).

Ethyl-7-cyclopropyl-2,6-diphenylpyrrolo[1,2-a]pyrimidine-8-carboxylate (12t). Rendimiento:

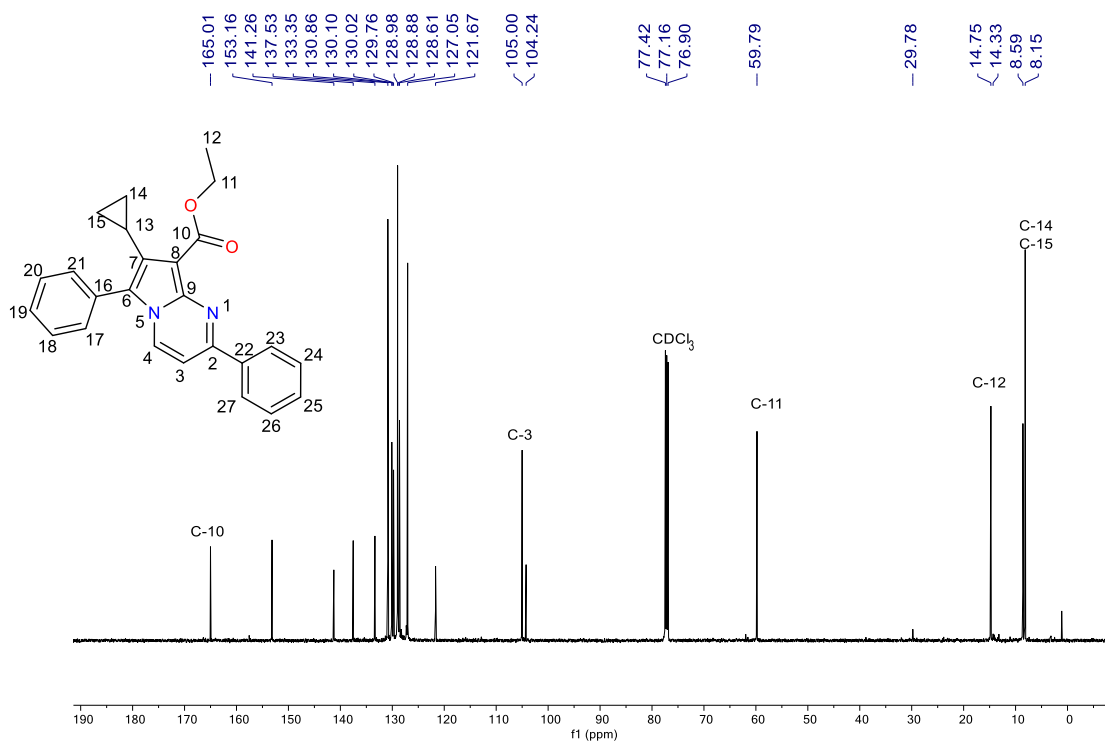


42% (160.6 mg); sólido amarillo; pf: 126-129 °C. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8.18 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H, Ar-H), 7.55 – 7.41 (m, 8H, Ar-H), 7.12 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-3), 4.51 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H-11), 2.29 (tt, *J* = 8.7, 5.6 Hz, 1H, H-13), 1.53 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H-12), 0.85 – 0.75 (m, 2H, H-14', H-15'), 0.35 – 0.27 (m, 2H, H-14'', H-15''). ¹³C{¹H} RMN (125 MHz, CDCl₃) δ 165.0 (C-10), 153.2 (C-Ar), 141.3 (C-Ar), 137.5 (C-Ar), 133.3 (C-Ar), 130.9 (C-Ar), 130.1 (C-Ar), 130.0 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 121.7 (C-Ar),

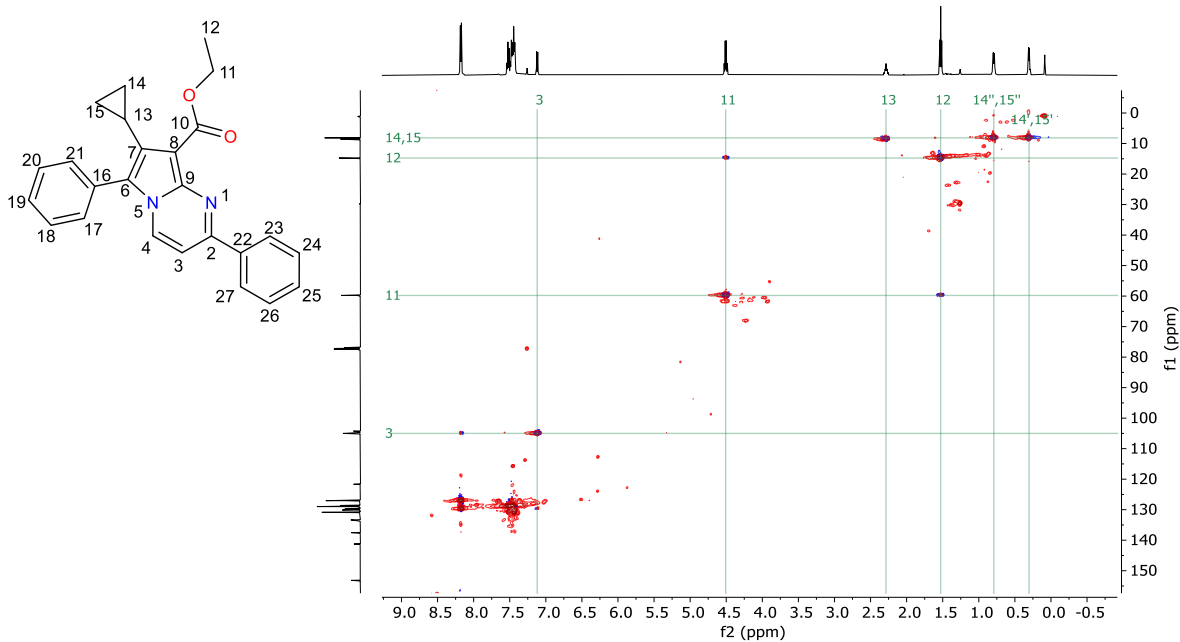
105.00 (C-3), 104.2 (C-Ar), 59.8 (C-11), 14.7 (C-12), 8.5 (C-14) 8.1 (C-15). HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₂₅H₂₂N₂O₂ [M + H]⁺ 383.1754, found 383.1774.



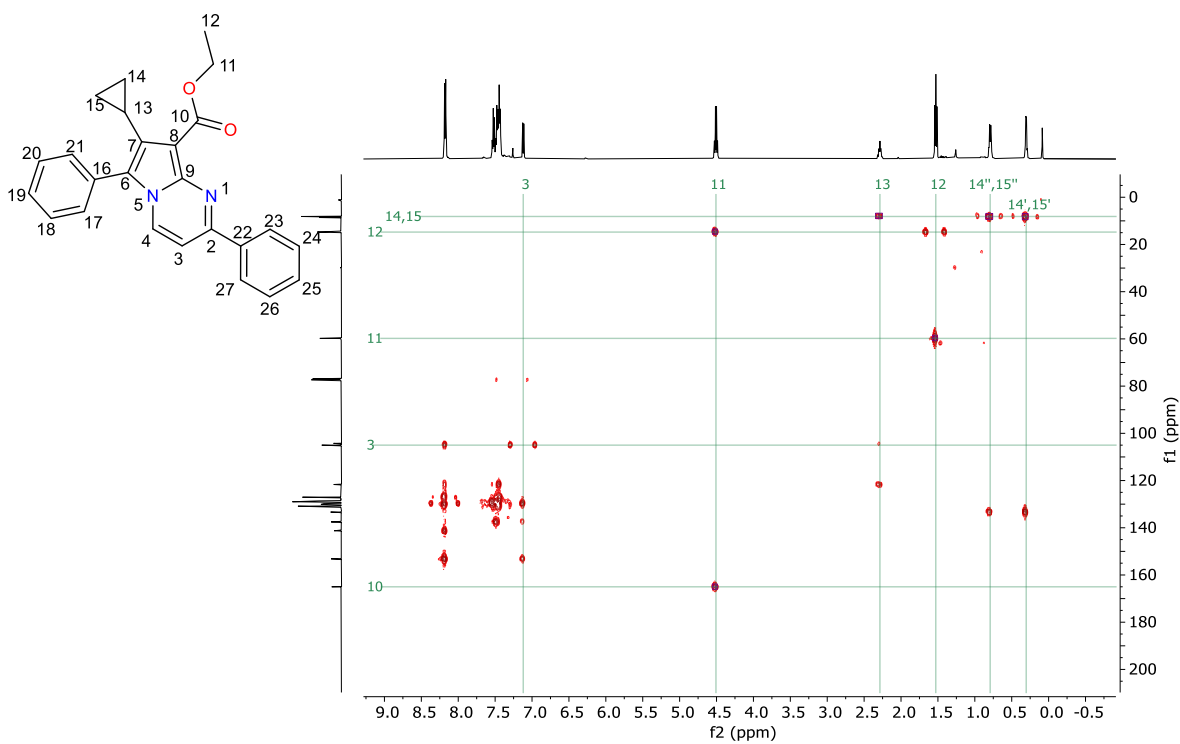
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **12t**. (CDCl₃, 500 MHz)



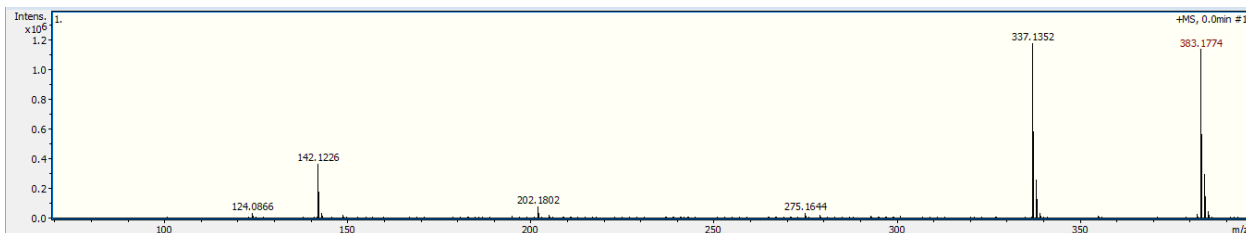
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **12t**. (CDCl₃, 125 MHz).



Espectro de HSQC del compuesto **12t**. (CDCl₃, 500 MHz).

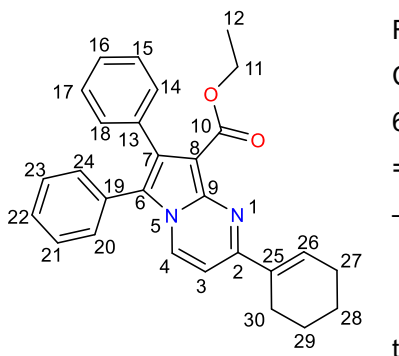


Espectro de HMBC del compuesto **12t**. (CDCl₃, 500 MHz).

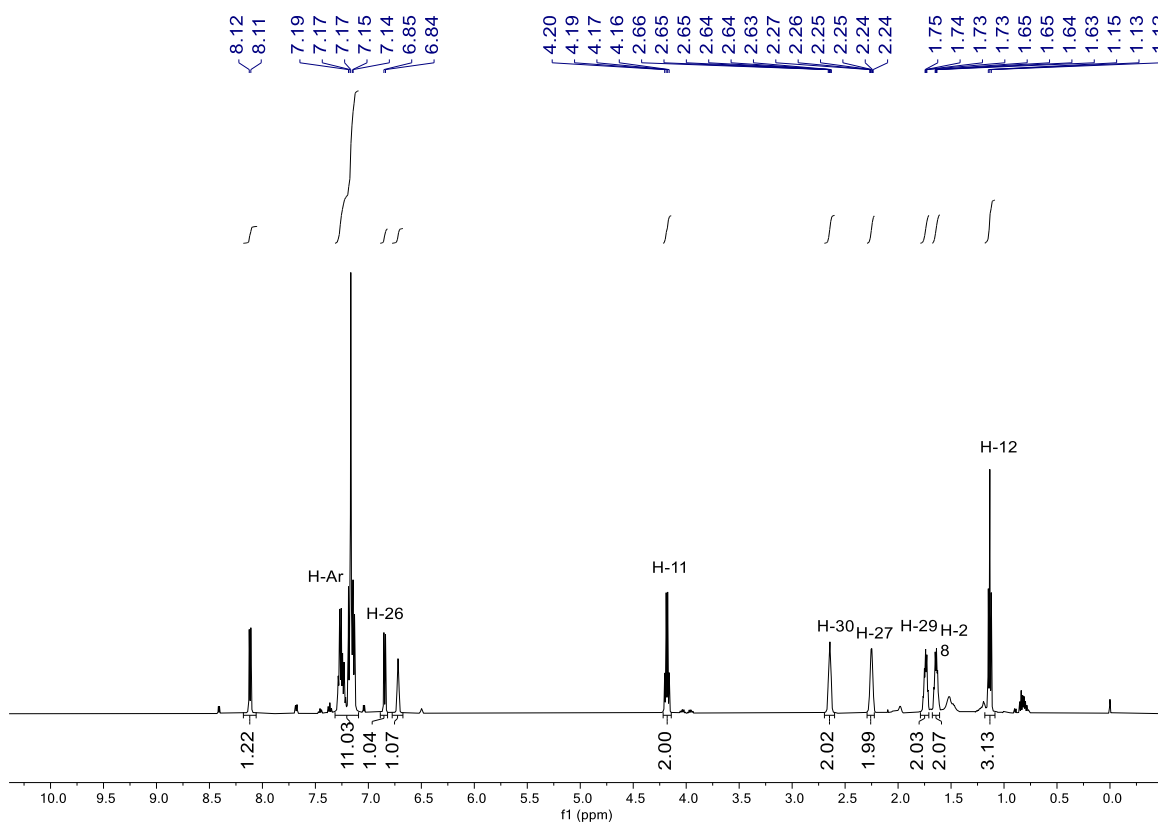


Espectro de masas de alta resolución del compuesto **12t**. (ESI-TOF).

Etil 2-(ciclohex-1-en-1-il)-6,7-difenilpirrolo[1,2-a]pyrimidine-8-carboxilato de etilo (12r).



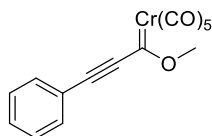
Rendimiento: 6% (25 mg); aceite Amarillo. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 8.12 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H-4), 7.30 – 7.12 (m, 11H, Ar-H), 6.85 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H-3), 6.74 – 6.69 (m, 1H, H-26), 4.18 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, H-11), 2.70 – 2.60 (m, 2H), 2.30 – 2.21 (m, 2H), 1.80 – 1.59 (m, 4H), 1.13 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, H-12).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **12r**. (CDCl_3 , 500 MHz).

Detalles computacionales

Todos los puntos estacionarios a lo largo de los mecanismos de reacción fueron calculados utilizando el paquete de Gaussian 09³³, utilizando los niveles de teoría correspondientes (M06-L, M06-2X, CAM-B3LYP, B3LYP), con los conjuntos base 6-311++g** / 6-311g+*³¹ para los átomos ligeros y el potencial de core efectivo LANL2TZ³² para los átomos de Cr y W. Cuando estos niveles de teoría son empleados adecuadamente, se puede describir de forma adecuada la termoquímica, cinética química (estados de transición), interacciones no covalentes y energías de disociación de compuestos organometálicos^{34, 35} Todo los puntos estacionarios y los estados de transición fueron completamente optimizados con el modelo de solvente no explícito mediante el medio continuo polarizable^{36 37} El solvente utilizado fue THF, en concordancia con los datos experimentales. Todos los mínimos y los estados de transición a lo largo de la superficie de energía potencial fueron verificados con cálculos de frecuencia. Para confirmar la conexión entre las energías mínimas, estados de transición e intermediarios, se realizaron cálculos de IRC con la optimización de Berny. Las energías libres fueron determinados a 363.15 K. con la determinada inclusión de las correcciones termales a las energías libres.³⁸

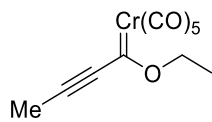


4a'

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.409395	1.399719	-0.458623
2	6	0	1.045330	0.429013	-0.814061
3	6	0	1.934597	-0.631992	-1.135259
4	8	0	1.448371	-1.577538	-1.903751
5	24	0	3.848116	-0.678021	-0.440211
6	6	0	3.169206	-0.265327	1.316095
7	8	0	2.742280	-0.003081	2.337420
8	6	0	3.598030	-2.565872	-0.114015
9	8	0	3.417488	-3.674144	0.060124
10	6	0	4.407876	-1.083267	-2.244414
11	8	0	4.695916	-1.327048	-3.316445
12	6	0	5.649567	-0.735510	0.207557
13	8	0	6.722440	-0.771973	0.590797
14	6	0	3.984266	1.210740	-0.800291
15	8	0	4.034832	2.328552	-1.004306
16	6	0	-0.339620	2.537495	-0.043881
17	6	0	0.242278	3.481861	0.814826
18	6	0	-1.656484	2.716187	-0.491725
19	6	0	-0.489200	4.589715	1.218215
20	1	0	1.260316	3.334488	1.155258
21	6	0	-2.378887	3.827948	-0.084100
22	1	0	-2.096672	1.981697	-1.155216
23	6	0	-1.796865	4.763357	0.769405
24	1	0	-0.041165	5.318824	1.882070
25	1	0	-3.395349	3.966763	-0.431078
26	1	0	-2.364515	5.630819	1.084916
27	6	0	0.088489	-1.527344	-2.381905
28	1	0	-0.597990	-1.532065	-1.535543
29	1	0	-0.056600	-0.630063	-2.983224
30	1	0	-0.041600	-2.419921	-2.986488

Zero-point correction=	0.191655
(Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=	0.215177
Thermal correction to Enthalpy=	0.216121
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.134272
Sum of electronic and zero-point Energies=	-
	1113.631631
Sum of electronic and thermal Energies=	-
	1113.608110
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-
	1113.607166
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-
	1113.689015

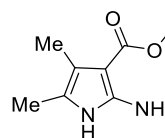


4d'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.162920	-0.610785	-0.001853
2	6	0	-2.186469	0.103949	-0.002232
3	6	0	-0.940557	0.800589	-0.002215

4	8	0	-1.022507	2.108290	-0.003944
5	24	0	0.850973	-0.167751	-0.000029
6	6	0	0.186436	-1.290862	-1.419141
7	8	0	-0.232781	-1.951919	-2.244507
8	6	0	1.482483	1.126957	-1.285689
9	8	0	1.836887	1.907261	-2.032132
10	6	0	1.419546	1.013683	1.415973
11	8	0	1.733284	1.732333	2.239550
12	6	0	2.533994	-1.077740	-0.002933
13	8	0	3.537386	-1.619203	-0.006414
14	6	0	0.134005	-1.406572	1.292093
15	8	0	-0.308658	-2.135151	2.045042
16	6	0	-2.298477	2.782151	-0.002886
17	1	0	-2.857799	2.510312	-0.897563
18	1	0	-2.858305	2.508314	0.890780
19	1	0	-2.067026	3.843013	-0.001185
20	6	0	-4.342461	-1.460790	0.004842
21	1	0	-4.606340	-1.704145	1.036794
22	1	0	-5.190438	-0.954528	-0.458294
23	1	0	-4.145804	-2.393315	-0.526334

Zero-point correction=	0.138283
(Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=	0.158806
Thermal correction to Enthalpy=	0.159750
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.086100
Sum of electronic and zero-point Energies=	-
	921.974364
Sum of electronic and thermal Energies=	-
	921.953842
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-
	921.952898
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-
	922.026548



10d

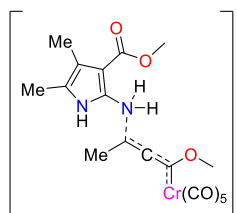
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.595790	-0.889165	0.304044
2	6	0	-2.633812	-1.065297	-0.610442
3	6	0	-2.692807	-2.479616	-0.926996
4	6	0	-1.713131	-3.093509	-0.204995
5	7	0	-1.055629	-2.108154	0.538387
6	1	0	-0.255604	-2.273981	1.130683
7	6	0	-3.506858	-0.041417	-1.135060
8	8	0	-3.220957	1.193148	-0.640699
9	7	0	-1.064634	0.248896	0.872227
10	8	0	-4.410485	-0.208303	-1.928320
11	1	0	-1.673514	1.051249	0.789727
12	6	0	-3.661596	-3.125307	-1.868793
13	1	0	-4.692664	-2.947501	-1.555920
14	1	0	-3.495969	-4.202063	-1.918832
15	1	0	-3.562943	-2.713751	-2.875550
16	6	0	-4.039323	2.261658	-1.120759
17	1	0	-3.671623	3.159278	-0.630157
18	1	0	-3.945903	2.355648	-2.202724
19	1	0	-5.083957	2.088094	-0.862306
20	1	0	-0.694494	0.128563	1.805265
21	6	0	-1.282170	-4.517613	-0.095786
22	1	0	-1.381930	-4.888096	0.928326
23	1	0	-1.894535	-5.147091	-0.739930
24	1	0	-0.238566	-4.643874	-0.397524

Zero-point correction= 0.199186
 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.212224
 Thermal correction to Enthalpy= 0.213168
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.160189
 Sum of electronic and zero-point Energies= -
 571.786402
 Sum of electronic and thermal Energies= -
 571.773363
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 571.772419
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 571.825398



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	-0.000140	0.000077	-0.397111
2	6	0	0.735439	-1.166871	0.063818
3	1	0	0.261759	-2.076141	-0.311324
4	1	0	1.760063	-1.130956	-0.311463
5	1	0	0.771500	-1.223816	1.166163
6	6	0	0.643005	1.220333	0.063876
7	1	0	1.667297	1.263835	-0.311416
8	1	0	0.099766	2.089769	-0.311393
9	1	0	0.674405	1.279675	1.166211
10	6	0	-1.378488	-0.053418	0.063935
11	1	0	-1.928790	0.811045	-0.312623
12	1	0	-1.859150	-0.959363	-0.310471
13	1	0	-1.445608	-0.054855	1.166318

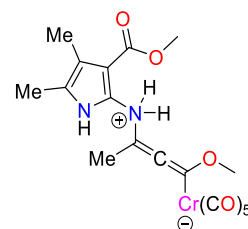
Zero-point correction= 0.120828
 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.126224
 Thermal correction to Enthalpy= 0.127169
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.093556
 Sum of electronic and zero-point Energies= -
 174.309849
 Sum of electronic and thermal Energies= -
 174.304453
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 174.303508
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 174.337120



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.051427	-0.012450	-0.866498
2	6	0	-3.230766	0.498997	-0.346593
3	6	0	-3.034324	1.913756	-0.166112
4	6	0	-1.751880	2.195160	-0.562777
5	7	0	-1.170869	1.006739	-0.983943
6	1	0	-0.218183	0.914815	-1.310909
7	6	0	-4.435570	-0.254390	-0.029978
8	8	0	-4.291014	-1.578434	-0.283932

9	7	0	-1.671994	-1.337172	-1.120718
10	6	0	-0.669785	-2.047740	0.400835
11	6	0	0.136656	-1.190773	0.835108
12	6	0	1.006051	-0.147256	0.947269
13	8	0	0.691242	0.873118	1.745986
14	8	0	-5.461352	0.205461	0.412245
15	24	0	2.859681	-0.105904	-0.110796
16	6	0	3.086128	-1.966361	0.343551
17	8	0	3.187063	-3.070237	0.601252
18	6	0	1.864704	-0.624678	-1.626965
19	8	0	1.161998	-0.937572	-2.479654
20	6	0	2.552394	1.745151	-0.506885
21	8	0	2.369011	2.843658	-0.750134
22	6	0	4.503020	-0.065683	-1.029885
23	8	0	5.495018	-0.039803	-1.600540
24	6	0	3.648779	0.411790	1.587266
25	8	0	4.074467	0.722307	2.593887
26	1	0	-1.018341	-1.428648	-1.896508
27	1	0	-2.495294	-1.920972	-1.263828
28	6	0	-0.558168	0.831404	2.449088
29	1	0	-0.622003	1.759881	3.011411
30	1	0	-1.386039	0.756177	1.740335
31	1	0	-0.570323	-0.026892	3.124432
32	6	0	-4.045037	2.878641	0.371245
33	1	0	-4.939071	2.901105	-0.254882
34	1	0	-4.366053	2.588647	1.373757
35	1	0	-3.631661	3.886061	0.419623
36	6	0	-0.963297	3.461733	-0.572703
37	1	0	-1.607664	4.308148	-0.340677
38	6	0	-5.430667	-2.399644	-0.001364
39	1	0	-5.683849	-2.339372	1.056625
40	1	0	-6.283338	-2.081396	-0.600193
41	1	0	-5.136943	-3.412097	-0.265546
42	1	0	-0.159793	3.430426	0.167901
43	1	0	-0.510146	3.638595	-1.551203
44	6	0	-1.251267	-3.398563	0.511709
45	1	0	-2.320732	-3.353112	0.728772
46	1	0	-1.100513	-3.971279	-0.406230
47	1	0	-0.747086	-3.917932	1.328101

Zero-point correction= 0.340723
 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.373998
 Thermal correction to Enthalpy= 0.374942
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.274257
 Sum of electronic and zero-point Energies= -
 1493.752160
 Sum of electronic and thermal Energies= -
 1493.718885
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 1493.717941
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 1493.818626

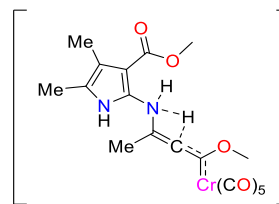


INT1 10d+4d'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z

1	6	0	-2.019435	0.006613	-0.659370
2	6	0	-3.269478	0.468023	-0.304694
3	6	0	-3.162172	1.894911	-0.180562
4	6	0	-1.856062	2.223196	-0.459101
5	7	0	-1.178763	1.055980	-0.759822
6	1	0	-0.175771	0.986820	-0.888446
7	6	0	-4.473445	-0.336365	-0.096686
8	8	0	-4.241280	-1.655069	-0.303505
9	7	0	-1.567349	-1.348674	-0.833006
10	6	0	-0.729287	-1.916679	0.350405
11	6	0	0.169608	-1.124855	0.854931
12	6	0	1.064825	-0.160327	1.011741
13	8	0	0.856736	0.850340	1.897333
14	8	0	-5.554075	0.087808	0.221311
15	24	0	2.884593	-0.092376	-0.183086
16	6	0	1.803491	-0.629209	-1.622184
17	8	0	1.035310	-0.969629	-2.408848
18	6	0	2.499195	1.749107	-0.538581
19	8	0	2.254997	2.841925	-0.759813
20	6	0	3.744023	0.418170	1.487118
21	8	0	4.211782	0.715825	2.478862
22	6	0	4.463830	-0.008435	-1.185769
23	8	0	5.424442	0.043409	-1.809916
24	6	0	3.152448	-1.950675	0.250243
25	8	0	3.267105	-3.056391	0.497323
26	1	0	-2.413885	-1.923493	-0.945435
27	6	0	-0.371178	0.829883	2.621766
28	1	0	-1.223818	0.898791	1.937996
29	1	0	-0.448923	-0.094430	3.201769
30	1	0	-0.357388	1.691528	3.286139
31	6	0	-4.273269	2.830405	0.183054
32	1	0	-5.104279	2.741064	-0.518740
33	1	0	-3.925418	3.863100	0.178152
34	1	0	-4.666319	2.604013	1.176034
35	6	0	-5.364302	-2.531108	-0.121160
36	1	0	-4.986576	-3.533427	-0.303041
37	1	0	-5.744025	-2.441495	0.895477
38	1	0	-6.150344	-2.281596	-0.832669
39	1	0	-1.006533	-1.435401	-1.689323
40	6	0	-1.132628	3.528108	-0.457026
41	1	0	-0.631460	3.702325	-1.411660
42	1	0	-1.830604	4.345279	-0.284138
43	1	0	-0.374889	3.552556	0.330511
44	6	0	-1.132596	-3.326127	0.651009
45	1	0	-2.177751	-3.382089	0.971936
46	1	0	-1.009467	-3.972138	-0.224011
47	1	0	-0.501525	-3.709072	1.450542

Zero-point correction= 0.342793
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.376320
Thermal correction to Enthalpy= 0.377264
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.274906
Sum of electronic and zero-point Energies= -
1493.758214
Sum of electronic and thermal Energies= -
1493.724687
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
1493.723743
Sum of electronic and thermal Free Energies= -
1493.826101

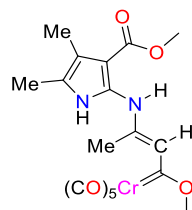


TS 2
TS2-10d+4d'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.847779	-0.263309	-0.016053
2	6	0	4.119169	0.271925	-0.117469
3	6	0	5.042073	-0.834370	-0.118557
4	6	0	4.294645	-1.979728	-0.017147
5	7	0	2.959354	-1.608881	0.040895
6	1	0	2.176152	-2.243485	0.115497
7	6	0	4.469626	1.685433	-0.198015
8	8	0	3.379693	2.485862	-0.162702
9	7	0	1.569475	0.345535	-0.033989
10	6	0	0.480360	-0.291031	0.766081
11	6	0	-0.420584	-0.642625	-0.142006
12	6	0	-1.751580	-1.052550	-0.266575
13	8	0	-1.991501	-2.302003	-0.618682
14	8	0	5.590516	2.126465	-0.284773
15	24	0	-3.364752	0.282722	-0.049530
16	6	0	-3.812350	-0.716712	1.527019
17	8	0	-4.052815	-1.329079	2.457907
18	6	0	-2.261890	1.447027	1.000675
19	8	0	-1.606987	2.142004	1.624026
20	6	0	-2.754190	1.160883	-1.647329
21	8	0	-2.354184	1.663077	-2.588709
22	6	0	-4.831502	1.449501	0.153846
23	8	0	-5.722136	2.158200	0.276693
24	6	0	-4.431799	-0.926065	-1.114943
25	8	0	-5.066419	-1.631965	-1.741355
26	1	0	0.652114	-0.009785	-0.901936
27	1	0	1.666429	1.354628	0.100369
28	6	0	-0.903268	-3.233963	-0.722873
29	1	0	-0.180557	-2.870168	-1.456202
30	1	0	-0.424405	-3.358690	0.249446
31	1	0	-1.341021	-4.172962	-1.050356
32	6	0	6.533699	-0.733413	-0.203053
33	1	0	6.990894	-1.722609	-0.177318
34	1	0	6.840543	-0.234467	-1.124133
35	1	0	6.934244	-0.146067	0.625366
36	6	0	4.675936	-3.420834	0.048401
37	1	0	4.357067	-3.871653	0.991695
38	1	0	4.221678	-3.987547	-0.768198
39	1	0	5.756477	-3.528904	-0.027861
40	6	0	3.632449	3.895033	-0.232796
41	1	0	4.250663	4.207843	0.607968
42	1	0	4.134447	4.140031	-1.168153
43	1	0	2.656938	4.371132	-0.187125
44	6	0	0.589064	-0.357577	2.252595
45	1	0	-0.309423	-0.815880	2.665436
46	1	0	1.458151	-0.945254	2.562532
47	1	0	0.696694	0.646064	2.673304

Zero-point correction= 0.336196
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.369803
Thermal correction to Enthalpy= 0.370747
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.266312
Sum of electronic and zero-point Energies= -
1493.718875
Sum of electronic and thermal Energies= -
1493.685268

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 1493.684324
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 1493.788759

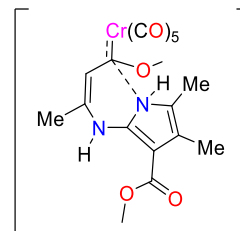


INT 2
INT 2 10d+4d'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.164187	-0.966730	-0.267118
2	6	0	3.713847	0.303343	-0.263948
3	6	0	4.998227	0.210469	0.370454
4	6	0	5.176206	-1.108702	0.721393
5	7	0	4.053908	-1.802820	0.325162
6	1	0	3.898122	-2.792420	0.458653
7	6	0	3.121056	1.523897	-0.819247
8	8	0	1.866522	1.333297	-1.260580
9	7	0	1.946968	-1.455985	-0.773556
10	6	0	0.736772	-1.171092	-0.239900
11	6	0	-0.387215	-1.532086	-0.966514
12	6	0	-1.740851	-1.240131	-0.677662
13	8	0	-2.620111	-1.891107	-1.448697
14	8	0	3.680957	2.593765	-0.882804
15	24	0	-2.872324	0.263921	0.456731
16	6	0	-2.526763	-0.546313	2.164334
17	8	0	-2.360409	-1.019662	3.188797
18	6	0	-1.416493	1.496706	0.618120
19	8	0	-0.624061	2.311066	0.729775
20	6	0	-3.214154	0.969266	-1.300924
21	8	0	-3.407350	1.375508	-2.347337
22	6	0	-3.960809	1.556636	1.252980
23	8	0	-4.627934	2.354011	1.737653
24	6	0	-4.413119	-0.901414	0.289833
25	8	0	-5.342709	-1.551707	0.214139
26	1	0	-0.155198	-2.077672	-1.876977
27	1	0	1.960513	-1.808809	-1.723577
28	6	0	-2.263904	-2.890344	-2.413245
29	1	0	-1.729088	-2.445743	-3.254504
30	1	0	-1.661886	-3.675955	-1.954221
31	1	0	-3.208958	-3.300388	-2.760058
32	6	0	5.955728	1.338652	0.604512
33	1	0	6.830173	0.996121	1.157981
34	1	0	6.291729	1.771873	-0.339480
35	1	0	5.482294	2.141848	1.171884
36	6	0	6.299154	-1.812462	1.409109
37	1	0	5.980307	-2.220099	2.371633
38	1	0	6.677417	-2.637162	0.800455
39	1	0	7.122275	-1.123946	1.590895
40	6	0	1.225902	2.473837	-1.843574
41	1	0	1.149801	3.278776	-1.113779
42	1	0	1.786627	2.814889	-2.713882
43	1	0	0.235231	2.133616	-2.134895
44	6	0	0.763446	-0.585911	1.132756
45	1	0	-0.217083	-0.628620	1.586438
46	1	0	1.475070	-1.144967	1.744289
47	1	0	1.105757	0.449087	1.090628

Zero-point correction= 0.342715
 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.375828
 Thermal correction to Enthalpy= 0.376773
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.275488

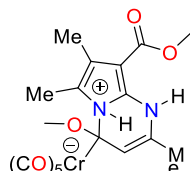
Sum of electronic and zero-point Energies= -
 1493.806450
 Sum of electronic and thermal Energies= -
 1493.773336
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 1493.772392
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 1493.873677



TS 3
TS3 10d+4d'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.493314	0.349115	1.068940
2	6	0	2.333037	-0.539433	0.463914
3	6	0	1.876464	-1.890928	0.822378
4	6	0	0.786109	-1.772686	1.604033
5	7	0	0.497732	-0.368016	1.781922
6	6	0	3.425800	-0.205816	-0.438770
7	8	0	3.586597	1.131206	-0.556451
8	7	0	1.420147	1.700775	1.108289
9	6	0	0.236773	2.375424	1.475418
10	6	0	-0.923650	1.717068	1.580540
11	6	0	-1.166659	0.297767	1.154720
12	8	0	-2.036508	-0.376989	1.942727
13	8	0	4.120150	-0.999024	-1.029284
14	24	0	-1.537292	-0.044408	-1.002851
15	6	0	-3.068676	1.055855	-0.656248
16	8	0	-3.990061	1.702983	-0.473542
17	6	0	-0.467666	1.492808	-1.434912
18	8	0	0.164355	2.399469	-1.716197
19	6	0	-0.067208	-1.182228	-1.529997
20	8	0	0.710525	-1.853540	-2.027092
21	6	0	-2.120236	-0.200339	-2.763634
22	8	0	-2.498470	-0.285962	-3.844300
23	6	0	-2.513001	-1.621214	-0.458387
24	8	0	-3.079555	-2.559044	-0.151006
25	1	0	-1.811373	2.286654	1.837642
26	1	0	2.143482	2.202241	0.608868
27	6	0	-2.187181	-0.051059	3.327031
28	1	0	-1.235806	-0.113494	3.862630
29	1	0	-2.604125	0.948315	3.453961
30	1	0	-2.871047	-0.792406	3.734296
31	6	0	2.520539	-3.151973	0.350534
32	1	0	2.037216	-4.024920	0.788141
33	1	0	2.460552	-3.222681	-0.737290
34	1	0	3.579567	-3.161637	0.614731
35	6	0	-0.105088	-2.772686	2.254897
36	1	0	-1.102364	-2.760840	1.809245
37	1	0	0.314956	-3.771708	2.147543
38	1	0	-0.217455	-2.567834	3.324062
39	6	0	4.617900	1.559144	-1.454833
40	1	0	5.586918	1.194891	-1.115025
41	1	0	4.418775	1.187093	-2.459285
42	1	0	4.590815	2.645007	-1.437641
43	1	0	0.459615	-0.078181	2.762201
44	6	0	0.414419	3.846010	1.683471
45	1	0	1.145706	4.039570	2.471949
46	1	0	0.780789	4.314644	0.764703
47	1	0	-0.532570	4.309991	1.952844

Zero-point correction= 0.342334
 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.374006
 Thermal correction to Enthalpy= 0.374950
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.279874
 Sum of electronic and zero-point Energies= -
 1493.777947
 Sum of electronic and thermal Energies= -
 1493.746274
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 1493.745330
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 1493.840406

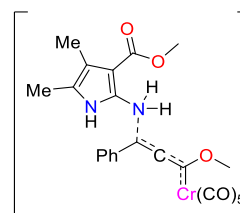


INT 3
INT 3 10d+4d'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.465464	0.309827	-0.973579
2	6	0	-2.314315	-0.584913	-0.399506
3	6	0	-1.796975	-1.934723	-0.663655
4	6	0	-0.658806	-1.847037	-1.369769
5	7	0	-0.396234	-0.418043	-1.650460
6	6	0	-3.480701	-0.242657	0.402891
7	8	0	-3.661757	1.094491	0.464161
8	7	0	-1.424738	1.644811	-1.082504
9	6	0	-0.266753	2.320334	-1.533744
10	6	0	0.870512	1.623923	-1.641885
11	6	0	1.002461	0.192624	-1.228158
12	8	0	1.967027	-0.497997	-1.975852
13	8	0	-4.211172	-1.027435	0.958878
14	24	0	1.547498	0.030702	0.988924
15	6	0	3.072818	1.077256	0.451214
16	8	0	3.989968	1.689055	0.162662
17	6	0	0.536344	1.614299	1.380106
18	8	0	-0.063400	2.549981	1.639568
19	6	0	0.087276	-1.028178	1.648243
20	8	0	-0.710408	-1.642434	2.188928
21	6	0	2.225599	-0.014739	2.712515
22	8	0	2.656766	-0.038681	3.777968
23	6	0	2.494943	-1.583686	0.517480
24	8	0	3.064668	-2.538463	0.271531
25	1	0	1.779447	2.144413	-1.920342
26	1	0	-2.178818	2.155905	-0.639622
27	6	0	2.008525	-0.303109	-3.385867
28	1	0	1.072232	-0.587035	-3.881047
29	1	0	2.240052	0.732852	-3.642517
30	1	0	2.795785	-0.956399	-3.758570
31	6	0	-2.452718	-3.182249	-0.173027
32	1	0	-1.891661	-4.066531	-0.470864
33	1	0	-2.525428	-3.157250	0.915705
34	1	0	-3.470217	-3.255920	-0.561190
35	6	0	0.230871	-2.878199	-1.971193
36	1	0	1.231382	-2.856607	-1.541292
37	1	0	-0.204171	-3.863745	-1.811734
38	1	0	0.332686	-2.729360	-3.050400
39	6	0	-4.770185	1.539903	1.257502
40	1	0	-5.702727	1.150616	0.850416
41	1	0	-4.651506	1.204993	2.287259
42	1	0	-4.752519	2.624685	1.203913
43	1	0	-0.520004	-0.252183	-2.663322

44 6 0 -0.444835 3.786636 -1.759839
 45 1 0 -1.210448 3.975311 -2.516504
 46 1 0 -0.755421 4.281850 -0.834527
 47 1 0 0.493087 4.230171 -2.089900

Zero-point correction= 0.343651
 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.375571
 Thermal correction to Enthalpy= 0.376515
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.280729
 Sum of electronic and zero-point Energies= -
 1493.780557
 Sum of electronic and thermal Energies= -
 1493.748637
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 1493.747692
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 1493.843478

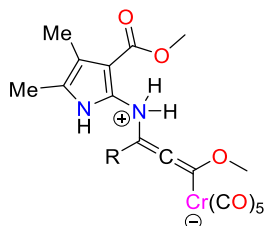


TS 1
TS1 10d+4a'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.472348	-0.903685	0.955259
2	6	0	-2.781856	-1.237853	0.645183
3	6	0	-2.770812	-2.596159	0.171811
4	6	0	-1.465334	-3.018395	0.192992
5	7	0	-0.689801	-1.968150	0.665886
6	1	0	0.312201	-2.005816	0.795418
7	6	0	-3.922450	-0.332486	0.695489
8	8	0	-3.561696	0.891883	1.143303
9	7	0	-0.931552	0.325702	1.347004
10	6	0	-0.490955	1.353848	-0.274624
11	6	0	0.104926	0.620982	-1.102390
12	6	0	0.863468	-0.353327	-1.679120
13	8	0	0.280825	-1.209774	-2.516362
14	8	0	-5.054638	-0.595144	0.364736
15	24	0	2.947545	-0.547786	-1.286526
16	6	0	3.094173	1.376271	-1.330589
17	8	0	3.157530	2.512177	-1.333323
18	6	0	2.491028	-0.450145	0.537245
19	8	0	2.099967	-0.388471	1.616185
20	6	0	2.684670	-2.448199	-1.256516
21	8	0	2.512163	-3.574173	-1.223527
22	6	0	4.792622	-0.746505	-0.956475
23	8	0	5.910119	-0.873159	-0.744458
24	6	0	3.160507	-0.616690	-3.218350
25	8	0	3.247825	-0.660749	-4.350101
26	1	0	-0.054709	0.240193	1.857218
27	1	0	-1.617437	0.878006	1.858942
28	6	0	-1.135239	2.632475	-0.020083
29	6	0	-0.911869	3.349359	1.159921
30	6	0	-1.993552	3.157430	-0.992565
31	6	0	-1.537348	4.573381	1.362710
32	1	0	-0.234413	2.957654	1.910993
33	6	0	-2.608299	4.387702	-0.788966
34	1	0	-2.171816	2.593077	-1.900585
35	6	0	-2.384991	5.096026	0.388368
36	1	0	-1.354252	5.123981	2.277543
37	1	0	-3.270533	4.788326	-1.547230

38	1	0	-2.869368	6.052046	0.547403
39	6	0	-1.123150	-1.067329	-2.774679
40	1	0	-1.395391	-1.883457	-3.439409
41	1	0	-1.684631	-1.132526	-1.840400
42	1	0	-1.310538	-0.103849	-3.254539
43	6	0	-3.964310	-3.375173	-0.285373
44	1	0	-4.717773	-3.438564	0.502005
45	1	0	-4.439271	-2.893076	-1.142575
46	1	0	-3.679992	-4.387223	-0.573902
47	6	0	-0.823000	-4.303950	-0.208310
48	1	0	-1.582245	-5.062219	-0.393123
49	6	0	-4.565066	1.911673	1.117219
50	1	0	-4.963327	2.017977	0.108331
51	1	0	-5.371945	1.667684	1.808286
52	1	0	-4.057306	2.825273	1.420131
53	1	0	-0.231665	-4.182350	-1.119591
54	1	0	-0.159303	-4.675773	0.576102

Zero-point correction=	0.394217
(Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=	0.430449
Thermal correction to Enthalpy=	0.431393
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.323715
Sum of electronic and zero-point Energies=	-
1685.409045	
Sum of electronic and thermal Energies=	-
1685.372814	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-
1685.371869	
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-
1685.479548	

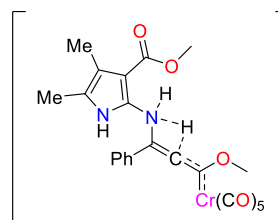


INT 1
INT 1 10d+4a'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.675383	-0.912742	0.304474
2	6	0	-2.725588	-1.101789	-0.567045
3	6	0	-2.741052	-2.499129	-0.892563
4	6	0	-1.697666	-3.081707	-0.209828
5	7	0	-1.058152	-2.091752	0.513666
6	1	0	-0.240461	-2.227840	1.094634
7	6	0	-3.578218	-0.049480	-1.122819
8	8	0	-3.267756	1.154523	-0.597851
9	7	0	-1.164431	0.319007	0.850730
10	6	0	-0.234837	1.082604	-0.125465
11	6	0	0.642122	0.372176	-0.780136
12	6	0	1.580827	-0.465159	-1.178878
13	8	0	1.468030	-1.185089	-2.320242
14	8	0	-4.435084	-0.202769	-1.956231
15	24	0	3.364621	-0.748054	0.045378
16	6	0	2.151268	-0.886913	1.459346
17	8	0	1.282644	-0.947578	2.217207
18	6	0	3.151167	-2.624411	-0.300202
19	8	0	2.990864	-3.736265	-0.493858
20	6	0	4.326049	-0.541398	-1.636135
21	8	0	4.845772	-0.415541	-2.638677
22	6	0	4.902705	-1.038980	1.073184

23	8	0	5.835632	-1.225997	1.713824
24	6	0	3.420416	1.157549	0.319087
25	8	0	3.400697	2.283507	0.489514
26	1	0	-1.971375	0.922715	1.048908
27	6	0	-0.547623	2.521786	-0.195191
28	6	0	-0.366697	3.196843	-1.407542
29	6	0	-1.036219	3.233755	0.905389
30	6	0	-0.673877	4.546145	-1.516382
31	1	0	0.004842	2.645450	-2.263853
32	6	0	-1.349712	4.585645	0.791582
33	1	0	-1.151846	2.755929	1.873320
34	6	0	-1.174123	5.245751	-0.419369
35	1	0	-0.533262	5.051658	-2.464568
36	1	0	-1.722650	5.121983	1.656077
37	1	0	-1.420140	6.296921	-0.508111
38	6	0	0.245208	-1.039075	-3.038610
39	1	0	-0.598427	-1.355507	-2.416532
40	1	0	0.105091	0.005235	-3.334550
41	1	0	0.318003	-1.671278	-3.921154
42	6	0	-3.709710	-3.172116	-1.814578
43	1	0	-4.737093	-3.034118	-1.472809
44	1	0	-3.508444	-4.241320	-1.874778
45	1	0	-3.645444	-2.750466	-2.819496
46	6	0	-3.932186	2.296734	-1.156284
47	1	0	-3.466969	3.160788	-0.686360
48	1	0	-3.781220	2.321305	-2.234917
49	1	0	-4.997812	2.257168	-0.932038
50	1	0	-0.664441	0.138624	1.728261
51	6	0	-1.210826	-4.490839	-0.147125
52	1	0	-1.285947	-4.890909	0.866738
53	1	0	-1.805815	-5.122756	-0.803957
54	1	0	-0.167822	-4.559335	-0.464864

Zero-point correction=	0.396353
(Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=	0.431979
Thermal correction to Enthalpy=	0.432923
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.325435
Sum of electronic and zero-point Energies=	-
1685.416491	
Sum of electronic and thermal Energies=	-
1685.380864	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-
1685.379920	
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-
1685.487408	

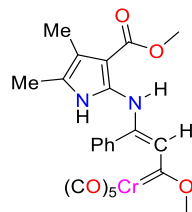


TS 2
TS2 10d+4a'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.738849	-0.508693	0.580564
2	6	0	3.975826	-1.010387	0.219121
3	6	0	4.929980	-0.496833	1.168013
4	6	0	4.232911	0.287667	2.051507
5	7	0	2.898057	0.263262	1.676473
6	1	0	2.149878	0.762973	2.137808
7	6	0	4.270413	-1.869839	-0.921590
8	8	0	3.164176	-2.145656	-1.651377
9	7	0	1.447165	-0.732793	0.041557

10	6	0	0.450990	0.368852	0.114917
11	6	0	-0.532417	-0.125526	0.867690
12	6	0	-1.866366	0.156584	1.182756
13	8	0	-2.151237	0.618197	2.383097
14	8	0	5.360027	-2.297698	-1.216474
15	24	0	-3.425188	-0.263756	-0.171697
16	6	0	-3.721313	1.629801	-0.275121
17	8	0	-3.879356	2.757888	-0.320780
18	6	0	-2.201997	-0.152392	-1.652112
19	8	0	-1.488953	-0.099939	-2.539126
20	6	0	-2.999375	-2.129883	0.030621
21	8	0	-2.716714	-3.225627	0.160694
22	6	0	-4.850132	-0.626569	-1.353127
23	8	0	-5.716917	-0.845733	-2.067259
24	6	0	-4.619005	-0.359664	1.343061
25	8	0	-5.327107	-0.411304	2.231486
26	1	0	0.460440	-1.192112	0.777021
27	1	0	1.525447	-1.184221	-0.872987
28	6	0	0.635297	1.626401	-0.611048
29	6	0	-0.285600	2.664230	-0.420447
30	6	0	1.680703	1.801265	-1.523630
31	6	0	-0.176458	3.843163	-1.143547
32	1	0	-1.088225	2.543072	0.298969
33	6	0	1.790609	2.988134	-2.241043
34	1	0	2.406573	1.010552	-1.682478
35	6	0	0.862964	4.008942	-2.057127
36	1	0	-0.901069	4.634490	-0.992101
37	1	0	2.601252	3.112566	-2.948982
38	1	0	0.949757	4.930689	-2.619688
39	6	0	-1.084635	0.955922	3.287529
40	1	0	-0.465874	0.074805	3.467381
41	1	0	-0.483017	1.762804	2.865570
42	1	0	-1.562187	1.283989	4.206543
43	6	0	6.402887	-0.766754	1.166014
44	1	0	6.890362	-0.263652	2.001173
45	1	0	6.604690	-1.836830	1.240395
46	1	0	6.863171	-0.419847	0.238716
47	6	0	4.666812	1.099042	3.226009
48	1	0	4.504937	2.165733	3.051325
49	1	0	4.116130	0.815834	4.126233
50	1	0	5.727158	0.946179	3.418901
51	6	0	3.359559	-2.984290	-2.797528
52	1	0	4.050570	-2.512750	-3.495347
53	1	0	3.753229	-3.952347	-2.489591
54	1	0	2.378125	-3.097640	-3.249449

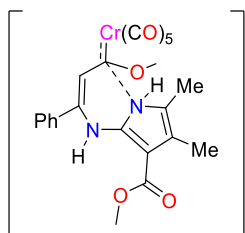
Zero-point correction= 0.390430
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.426767
Thermal correction to Enthalpy= 0.427711
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.317426
Sum of electronic and zero-point Energies= -
1685.380719
Sum of electronic and thermal Energies= -
1685.344382
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
1685.343438
Sum of electronic and thermal Free Energies= -
1685.453722



INT 2
INT2 10d+4a'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.045181	-0.252426	0.599453
2	6	0	4.193840	-0.881770	0.133170
3	6	0	5.291318	0.030347	0.334074
4	6	0	4.771483	1.158118	0.911517
5	7	0	3.408284	0.960091	1.079941
6	1	0	2.772685	1.649010	1.457007
7	6	0	4.291702	-2.213171	-0.445362
8	8	0	3.124394	-2.896218	-0.375461
9	7	0	1.744738	-0.746953	0.641051
10	6	0	0.565724	-0.066897	0.689246
11	6	0	-0.551036	-0.703538	1.185491
12	6	0	-1.910238	-0.322959	0.951959
13	8	0	-2.771804	-0.749510	1.867733
14	8	0	5.286765	-2.695187	-0.935931
15	24	0	-2.894580	0.302152	-0.857253
16	6	0	-2.330420	2.150159	-0.901379
17	8	0	-2.088691	3.256755	-1.017766
18	6	0	-1.348166	-0.254224	-1.841593
19	8	0	-0.438025	-0.616924	-2.425653
20	6	0	-3.531740	-1.504812	-0.864337
21	8	0	-3.915437	-2.578361	-0.870646
22	6	0	-3.846539	0.618852	-2.440643
23	8	0	-4.431061	0.802080	-3.409516
24	6	0	-4.391725	0.825981	0.250689
25	8	0	-5.272255	1.131127	0.902366
26	1	0	-0.358222	-1.618883	1.739319
27	1	0	1.698372	-1.759521	0.644851
28	6	0	0.600047	1.359592	0.289891
29	6	0	0.154964	2.332322	1.187860
30	6	0	1.199799	1.743681	-0.914154
31	6	0	0.335084	3.681171	0.896142
32	1	0	-0.297583	2.025184	2.123745
33	6	0	1.346227	3.090034	-1.214626
34	1	0	1.558654	0.984964	-1.601158
35	6	0	0.930703	4.059269	-0.302027
36	1	0	0.003743	4.433211	1.601910
37	1	0	1.799830	3.386274	-2.152666
38	1	0	1.066349	5.109647	-0.530764
39	6	0	-2.368507	-1.389438	3.088517
40	1	0	-2.043909	-2.412955	2.893159
41	1	0	-1.568608	-0.825389	3.569644
42	1	0	-3.255868	-1.401428	3.715723
43	6	0	6.723079	-0.220889	-0.025280
44	1	0	7.348297	0.623755	0.265069
45	1	0	7.100961	-1.116402	0.471776
46	1	0	6.836547	-0.382525	-1.098932
47	6	0	5.391507	2.446621	1.337302
48	1	0	4.939973	3.292339	0.811428
49	1	0	5.268176	2.612439	2.410747
50	1	0	6.457688	2.444218	1.117336
51	6	0	3.127665	-4.203467	-0.960552
52	1	0	3.370260	-4.140171	-2.020906
53	1	0	3.854332	-4.840601	-0.457411
54	1	0	2.121681	-4.590504	-0.823241

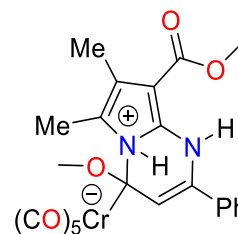
Zero-point correction= 0.395320
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.431651
Thermal correction to Enthalpy= 0.432595
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.323469
Sum of electronic and zero-point Energies= -
1685.463638
Sum of electronic and thermal Energies= -
1685.427307
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
1685.426363
Sum of electronic and thermal Free Energies= -
1685.535488



TS 3
TS3 10d+4a'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.429901	1.463460	0.832497
2	6	0	0.219581	2.585245	0.412520
3	6	0	1.536295	2.602995	1.064859
4	6	0	1.636628	1.507839	1.841770
5	7	0	0.420406	0.735368	1.707829
6	6	0	-0.267645	3.521634	-0.592782
7	8	0	-1.556577	3.281335	-0.912621
8	7	0	-1.641060	0.922888	0.554207
9	6	0	-1.884318	-0.458990	0.723576
10	6	0	-0.887656	-1.307203	1.014114
11	6	0	0.577399	-0.993434	0.995265
12	8	0	1.289714	-1.615918	1.966499
13	8	0	0.378903	4.405433	-1.103507
14	24	0	1.554290	-1.087117	-0.004800
15	6	0	0.325705	-2.504501	-1.413748
16	8	0	-0.383939	-3.352105	-1.695929
17	6	0	0.357169	0.186915	-1.811449
18	8	0	-0.313003	0.910680	-2.385738
19	6	0	2.877885	0.285522	-0.679624
20	8	0	3.744742	1.022273	-0.603607
21	6	0	2.346771	-1.345773	-2.669200
22	8	0	2.832635	-1.511711	-3.695731
23	6	0	2.769360	-2.363222	-0.210150
24	8	0	3.499317	-3.116565	0.229776
25	1	0	-1.132766	-2.355351	1.152308
26	1	0	-2.206885	1.439465	-0.108770
27	6	0	-3.298094	-0.863546	0.564228
28	6	0	-4.329593	-0.005325	0.958737
29	6	0	-3.622123	-2.107128	0.012169
30	6	0	-5.658150	-0.392714	0.821906
31	1	0	-4.091882	0.959236	1.393132
32	6	0	-4.950324	-2.492331	-0.119628
33	1	0	-2.831484	-2.762291	-0.335887
34	6	0	-5.972637	-1.637386	0.285612
35	1	0	-6.447843	0.277822	1.139443
36	1	0	-5.187923	-3.456243	-0.553756
37	1	0	-7.007915	-1.937552	0.176875
38	6	0	0.687484	-1.970242	3.214530
39	1	0	0.235275	-1.107024	3.710742
40	1	0	-0.072268	-2.740972	3.080527
41	1	0	1.494470	-2.351175	3.836552
42	6	0	2.576607	3.649035	0.837703
43	1	0	3.447188	3.477095	1.469664
44	1	0	2.897445	3.641822	-0.206036
45	1	0	2.174994	4.642828	1.044073
46	6	0	2.730963	0.975713	2.699373
47	1	0	3.200994	0.102730	2.238304
48	1	0	3.489464	1.741970	2.853687
49	1	0	2.355022	0.669082	3.679944
50	6	0	-2.090387	4.064241	-1.987628
51	1	0	-2.042176	5.124533	-1.742590
52	1	0	-1.528657	3.870251	-2.901268
53	1	0	-3.122605	3.744373	-2.099695
54	1	0	-0.040063	0.546188	2.601602

Zero-point correction=	0.395627
(Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=	0.430357
Thermal correction to Enthalpy=	0.431301
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.328515
Sum of electronic and zero-point Energies=	-
1685.434878	
Sum of electronic and thermal Energies=	-
1685.400148	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-
1685.399204	
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-
1685.501990	

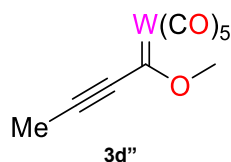


INT 3
INT 3 10d+4a'

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.344725	1.327004	0.706553
2	6	0	0.342256	2.454679	0.381661
3	6	0	1.654042	2.393931	1.041524
4	6	0	1.758367	1.241556	1.721725
5	7	0	0.480193	0.506208	1.588222
6	6	0	-0.120687	3.491347	-0.532973
7	8	0	-1.369485	3.236617	-0.977969
8	7	0	-1.567966	0.852501	0.428290
9	6	0	-1.903237	-0.502563	0.661318
10	6	0	-0.921146	-1.353890	0.992293
11	6	0	0.519563	-0.973924	1.032159
12	8	0	1.251663	-1.722575	1.960255
13	8	0	0.510436	4.462428	-0.874444
14	24	0	1.446896	-1.266829	-1.045846
15	6	0	0.784669	-3.064947	-0.858105
16	8	0	0.414106	-4.140027	-0.778228
17	6	0	-0.176182	-0.709222	-1.907525
18	8	0	-1.127863	-0.382994	-2.445980
19	6	0	2.178516	0.484353	-1.355006
20	8	0	2.663912	1.465073	-1.683366
21	6	0	2.190128	-1.751909	-2.674331
22	8	0	2.645694	-2.060616	-3.682909
23	6	0	3.059620	-1.760289	-0.102697
24	8	0	4.019658	-2.050039	0.435890
25	1	0	-1.156496	-2.399712	1.149583
26	1	0	-2.121997	1.405177	-0.216338
27	6	0	-3.321134	-0.854688	0.461891
28	6	0	-4.332310	0.063283	0.763661
29	6	0	-3.673927	-2.115085	-0.032557
30	6	0	-5.669104	-0.278953	0.590005
31	1	0	-4.075047	1.040513	1.157588
32	6	0	-5.010005	-2.456341	-0.197146
33	1	0	-2.896931	-2.819858	-0.307533
34	6	0	-6.012512	-1.540178	0.113668
35	1	0	-6.442794	0.439668	0.833180
36	1	0	-5.269504	-3.434985	-0.583155
37	1	0	-7.053959	-1.805935	-0.021999
38	6	0	0.705485	-1.931096	3.259693
39	1	0	0.583167	-0.996467	3.819114
40	1	0	-0.256943	-2.445817	3.215930
41	1	0	1.424398	-2.550032	3.793768
42	6	0	2.693253	3.456703	0.913683

43	1	0	3.567366	3.231210	1.522296
44	1	0	3.001813	3.546344	-0.129569
45	1	0	2.286865	4.424005	1.213963
46	6	0	2.830038	0.685539	2.592624
47	1	0	3.266993	-0.220267	2.171750
48	1	0	3.613732	1.431733	2.713721
49	1	0	2.447774	0.440514	3.587750
50	6	0	-1.907050	4.182983	-1.912627
51	1	0	-1.958154	5.171076	-1.456833
52	1	0	-1.283577	4.221760	-2.805118
53	1	0	-2.901719	3.821094	-2.156740
54	1	0	0.009860	0.486698	2.508675

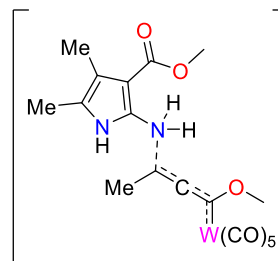
Zero-point correction= 0.396867
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.431943
Thermal correction to Enthalpy= 0.432887
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.329006
Sum of electronic and zero-point Energies= -
1685.438130
Sum of electronic and thermal Energies= -
1685.403054
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
1685.402110
Sum of electronic and thermal Free Energies= -
1685.505991



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.458160	-0.649115	-0.004892
2	6	0	-2.504669	0.095968	-0.001742
3	6	0	-1.291997	0.846704	0.000056
4	8	0	-1.424560	2.151508	0.001156
5	74	0	0.643085	-0.104982	0.000169
6	6	0	-0.046821	-1.406546	-1.430075
7	8	0	-0.455265	-2.129930	-2.209056
8	6	0	1.244851	1.233661	-1.440455
9	8	0	1.566445	1.989452	-2.228243
10	6	0	1.248177	1.242131	1.431285
11	8	0	1.571191	2.002566	2.214014
12	6	0	2.475656	-1.006093	-0.000120
13	8	0	3.503582	-1.505933	-0.000348
14	6	0	-0.042729	-1.398544	1.439552
15	8	0	-0.449641	-2.116907	2.223967
16	6	0	-2.726950	2.771180	-0.000102
17	1	0	-3.273788	2.476548	-0.895268
18	1	0	-3.275882	2.475974	0.893569
19	1	0	-2.538851	3.840485	0.000461
20	6	0	-4.609368	-1.536538	-0.002025
21	1	0	-4.867112	-1.791727	1.028429
22	1	0	-5.472121	-1.055419	-0.464162
23	1	0	-4.382484	-2.460085	-0.536344

Zero-point correction= 0.137589
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.158342
Thermal correction to Enthalpy= 0.159286
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.083555
Sum of electronic and zero-point Energies= -
903.500141
Sum of electronic and thermal Energies= -
903.479388

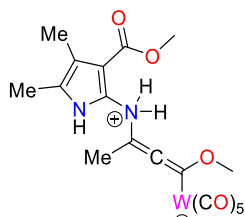
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
903.478444
Sum of electronic and thermal Free Energies= -
903.554175



TS 1
TS1 10d+4d''

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.561112	-0.027264	-0.829178
2	6	0	-3.748180	0.517763	-0.363628
3	6	0	-3.520226	1.926334	-0.174568
4	6	0	-2.213276	2.170773	-0.512630
5	7	0	-1.648962	0.967073	-0.911069
6	1	0	-0.675422	0.843857	-1.161667
7	6	0	-4.985893	-0.201096	-0.096650
8	8	0	-4.866068	-1.530424	-0.335811
9	7	0	-2.202839	-1.362520	-1.057334
10	6	0	-1.238714	-2.073536	0.489833
11	6	0	-0.439943	-1.217460	0.939493
12	6	0	0.401220	-0.148042	1.048127
13	8	0	0.057043	0.866321	1.843141
14	8	0	-6.016713	0.289023	0.298605
15	74	0	2.335107	-0.072672	-0.075644
16	6	0	2.762630	-1.957076	0.636415
17	8	0	2.997300	-3.007358	1.008327
18	6	0	1.343167	-0.913270	-1.624128
19	8	0	0.699049	-1.389904	-2.446892
20	6	0	1.965038	1.803244	-0.795913
21	8	0	1.809945	2.851133	-1.224161
22	6	0	4.095751	-0.040506	-1.054420
23	8	0	5.096297	-0.021973	-1.616858
24	6	0	3.131290	0.779682	1.635075
25	8	0	3.541135	1.253303	2.583585
26	1	0	-1.537667	-1.480585	-1.820212
27	1	0	-3.035197	-1.931307	-1.209229
28	6	0	-1.197980	0.795887	2.533228
29	1	0	-1.287645	1.723015	3.094060
30	1	0	-2.016581	0.703360	1.815566
31	1	0	-1.198455	-0.062638	3.208484
32	6	0	-4.527114	2.919056	0.317167
33	1	0	-5.393699	2.960716	-0.345437
34	1	0	-4.896667	2.640823	1.306278
35	1	0	-4.090915	3.916043	0.379574
36	6	0	-1.386402	3.412165	-0.484374
37	1	0	-2.005221	4.271111	-0.229919
38	6	0	-6.039337	-2.318101	-0.098337
39	1	0	-6.337723	-2.241627	0.946734
40	1	0	-6.855148	-1.981496	-0.737103
41	1	0	-5.762418	-3.340404	-0.341509
42	1	0	-0.589870	3.332924	0.260739
43	1	0	-0.921288	3.602611	-1.454433
44	6	0	-1.822492	-3.424140	0.587355
45	1	0	-2.896778	-3.377822	0.779020
46	1	0	-1.650443	-3.996571	-0.326938
47	1	0	-1.338636	-3.943556	1.415796

Zero-point correction= 0.340254
 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.373647
 Thermal correction to Enthalpy= 0.374591
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.271711
 Sum of electronic and zero-point Energies= -
 1475.278439
 Sum of electronic and thermal Energies= -
 1475.245046
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 1475.244102
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 1475.346982

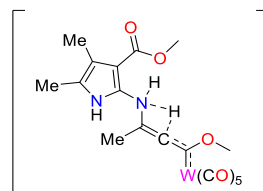


INT 1 10d+4d"

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.575578	-0.709695	-0.024963
2	6	0	-2.761267	-1.029326	-0.652547
3	6	0	-2.675572	-2.417103	-1.012399
4	6	0	-1.444459	-2.863403	-0.591577
5	7	0	-0.794298	-1.807508	0.019282
6	1	0	0.177238	-1.820846	0.312075
7	6	0	-3.888297	-0.131678	-0.906479
8	8	0	-3.655730	1.116997	-0.434482
9	7	0	-1.119994	0.567097	0.457657
10	6	0	-0.067487	1.276366	-0.445173
11	6	0	0.852349	0.523090	-0.968513
12	6	0	1.694913	-0.478295	-1.192648
13	8	0	1.572053	-1.262156	-2.296331
14	8	0	-4.911258	-0.431276	-1.465383
15	74	0	3.333954	-0.976157	0.302589
16	6	0	2.001675	-0.474010	1.724820
17	8	0	1.152424	-0.160333	2.437212
18	6	0	2.739227	-2.925590	0.383982
19	8	0	2.434494	-4.025633	0.458775
20	6	0	4.474240	-1.421103	-1.372314
21	8	0	5.069110	-1.666997	-2.308897
22	6	0	4.801789	-1.411683	1.595535
23	8	0	5.640447	-1.665427	2.341189
24	6	0	3.950144	0.987369	0.223281
25	8	0	4.279492	2.077652	0.201397
26	1	0	-1.956060	1.164427	0.521929
27	6	0	0.466460	-0.992492	-3.154982
28	1	0	-0.478317	-1.146132	-2.622751
29	1	0	0.513582	0.038740	-3.517159
30	1	0	0.540963	-1.688268	-3.988047
31	6	0	-3.734823	-3.210506	-1.712702
32	1	0	-4.666798	-3.205498	-1.144854
33	1	0	-3.417329	-4.244340	-1.846042
34	1	0	-3.955114	-2.788392	-2.695035
35	6	0	-4.704647	2.075897	-0.639923
36	1	0	-4.341498	3.004698	-0.209096
37	1	0	-4.895619	2.194535	-1.705454
38	1	0	-5.612669	1.747511	-0.136078
39	1	0	-0.720239	0.477764	1.400296
40	6	0	-0.768414	-4.188103	-0.710107
41	1	0	-0.473105	-4.569729	0.269708
42	1	0	-1.436724	-4.912654	-1.171763
43	1	0	0.131143	-4.111625	-1.326647
44	6	0	-0.325368	2.749864	-0.488758
45	1	0	-1.296914	2.972188	-0.941664
46	1	0	-0.308576	3.186293	0.514801

47 1 0 0.452530 3.225794 -1.082285

Zero-point correction= 0.341579
 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.374684
 Thermal correction to Enthalpy= 0.375628
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.272577
 Sum of electronic and zero-point Energies= -
 1475.285131
 Sum of electronic and thermal Energies= -
 1475.252026
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 1475.251082
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 1475.354133

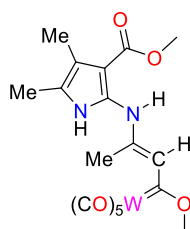


TS2 10d+4d"

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.501008	0.278121	-0.048753
2	6	0	-4.756432	-0.298009	-0.119664
3	6	0	-5.714466	0.777682	-0.093980
4	6	0	-5.002049	1.946545	-0.008089
5	7	0	-3.654732	1.619191	0.015468
6	1	0	-2.891511	2.279343	0.075734
7	6	0	-5.062948	-1.722394	-0.190243
8	8	0	-3.946797	-2.486630	-0.193082
9	7	0	-2.204514	-0.289653	-0.099326
10	6	0	-1.126586	0.354943	0.707739
11	6	0	-0.248283	0.762695	-0.198976
12	6	0	1.078616	1.206950	-0.286746
13	8	0	1.300849	2.465024	-0.619408
14	8	0	-6.171102	-2.199608	-0.238614
15	74	0	2.778990	-0.185214	-0.030700
16	6	0	2.964529	0.452719	1.908885
17	8	0	3.068057	0.800460	2.990687
18	6	0	1.468025	-1.624420	0.581239
19	8	0	0.715268	-2.410923	0.928575
20	6	0	2.544780	-0.805192	-1.976716
21	8	0	2.404447	-1.154019	-3.052546
22	6	0	4.354527	-1.423474	0.209276
23	8	0	5.254274	-2.123348	0.343921
24	6	0	4.004798	1.348991	-0.647296
25	8	0	4.685482	2.198003	-0.982769
26	1	0	-1.310919	0.121444	-0.967627
27	1	0	-2.268990	-1.304747	0.010091
28	6	0	0.194185	3.372742	-0.737798
29	1	0	-0.511491	2.994428	-1.480216
30	1	0	-0.299079	3.486119	0.228616
31	1	0	0.616411	4.320933	-1.058822
32	6	0	-7.203859	0.628510	-0.140663
33	1	0	-7.692404	1.601903	-0.095597
34	1	0	-7.518784	0.125622	-1.056982
35	1	0	-7.562268	0.022893	0.693836
36	6	0	-5.427296	3.374668	0.070781
37	1	0	-5.003274	3.959151	-0.749512
38	1	0	-6.511680	3.449366	0.010772
39	1	0	-5.108842	3.830826	1.011617
40	6	0	-4.154942	-3.903746	-0.247641
41	1	0	-4.725393	-4.232826	0.620342

42	1	0	-4.688797	-4.169832	-1.159225
43	1	0	-3.162895	-4.346737	-0.242905
44	6	0	-1.209449	0.355316	2.196787
45	1	0	-0.328106	0.841540	2.614091
46	1	0	-2.101487	0.882405	2.547343
47	1	0	-1.257749	-0.670309	2.574316

Zero-point correction= 0.335271
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.369248
Thermal correction to Enthalpy= 0.370192
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.262494
Sum of electronic and zero-point Energies= -
1475.245562
Sum of electronic and thermal Energies= -
1475.211585
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
1475.210641
Sum of electronic and thermal Free Energies= -
1475.318338

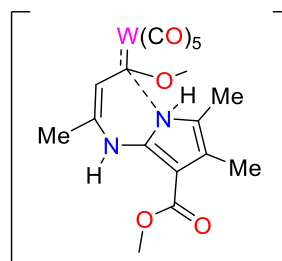


INT 2
INT 2 10d+4d"

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.719391	0.997370	-0.173167
2	6	0	-4.196572	-0.296274	-0.289456
3	6	0	-5.479184	-0.335868	0.353437
4	6	0	-5.728021	0.932160	0.828495
5	7	0	-4.649441	1.722988	0.496407
6	1	0	-4.547036	2.702415	0.723530
7	6	0	-3.549325	-1.418991	-0.975467
8	8	0	-2.299343	-1.127951	-1.372786
9	7	0	-2.537424	1.598163	-0.642563
10	6	0	-1.306707	1.310609	-0.163547
11	6	0	-0.213666	1.775498	-0.880140
12	6	0	1.148797	1.473869	-0.668586
13	8	0	2.005399	2.220499	-1.377941
14	8	0	-4.066630	-2.493565	-1.174235
15	74	0	2.342948	-0.218469	0.300189
16	6	0	2.066553	0.383729	2.236765
17	8	0	1.936933	0.689916	3.329588
18	6	0	0.820892	-1.561614	0.454964
19	8	0	0.035900	-2.386045	0.576296
20	6	0	2.634044	-0.799344	-1.648775
21	8	0	2.801514	-1.123027	-2.728745
22	6	0	3.558399	-1.674279	0.931403
23	8	0	4.264198	-2.512296	1.282999
24	6	0	3.968113	1.049860	0.184586
25	8	0	4.894467	1.709424	0.138028
26	1	0	-0.480318	2.406204	-1.723512
27	1	0	-2.584762	2.034695	-1.556279
28	6	0	1.609862	3.332853	-2.190257
29	1	0	1.059911	2.996156	-3.070948
30	1	0	1.007680	4.036865	-1.614012
31	1	0	2.539112	3.803788	-2.500434
32	6	0	-6.367517	-1.535287	0.481239
33	1	0	-7.251686	-1.301482	1.074494
34	1	0	-6.691705	-1.890298	-0.498564
35	1	0	-5.839653	-2.362154	0.959742

36	6	0	-6.883681	1.503123	1.581564
37	1	0	-6.571928	1.877105	2.559755
38	1	0	-7.342685	2.329519	1.033483
39	1	0	-7.645320	0.741609	1.739362
40	6	0	-1.613117	-2.151302	-2.102826
41	1	0	-1.558624	-3.066195	-1.514737
42	1	0	-2.126536	-2.347164	-3.044557
43	1	0	-0.615876	-1.757053	-2.285433
44	6	0	-1.274463	0.611606	1.154995
45	1	0	-0.295123	0.695818	1.608633
46	1	0	-2.023402	1.057760	1.812828
47	1	0	-1.531742	-0.440882	1.028796

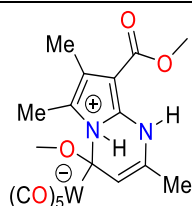
Zero-point correction= 0.342935
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.375830
Thermal correction to Enthalpy= 0.376774
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.275406
Sum of electronic and zero-point Energies= -
1475.333574
Sum of electronic and thermal Energies= -
1475.300679
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
1475.299735
Sum of electronic and thermal Free Energies= -
1475.401103



TS3 10d+4d"

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.346303	1.328140	0.691958
2	6	0	0.337954	2.459696	0.375267
3	6	0	1.653215	2.393978	1.028325
4	6	0	1.758201	1.239994	1.705531
5	7	0	0.476878	0.509229	1.577964
6	6	0	-0.136479	3.510248	-0.516996
7	8	0	-1.393525	3.264533	-0.944120
8	7	0	-1.566052	0.846898	0.412579
9	6	0	-1.917307	-0.496785	0.676106
10	6	0	-0.950344	-1.352844	1.022608
11	6	0	0.505293	-0.989669	1.058819
12	8	0	1.216795	-1.717079	2.022991
13	8	0	0.490781	4.485652	-0.852885
14	74	0	1.496817	-1.319292	-1.063180
15	6	0	0.822603	-3.247431	-0.866415
16	8	0	0.470079	-4.331340	-0.806185
17	6	0	-0.245539	-0.767895	-1.972176
18	8	0	-1.221175	-0.457123	-2.481224
19	6	0	2.231797	0.552310	-1.431869
20	8	0	2.679197	1.552658	-1.762430
21	6	0	2.308385	-1.835810	-2.800389
22	8	0	2.779355	-2.145383	-3.806770
23	6	0	3.214412	-1.815587	-0.049046
24	8	0	4.176641	-2.094932	0.495310
25	1	0	-1.196390	-2.399513	1.159048
26	1	0	-2.156097	1.427036	-0.171213
27	6	0	0.639387	-1.886068	3.313770
28	1	0	0.522230	-0.936683	3.849834

29	1	0	-0.331758	-2.382296	3.260572
30	1	0	1.335649	-2.504918	3.876929
31	6	0	2.691721	3.458637	0.905959
32	1	0	3.570021	3.224295	1.504958
33	1	0	2.991818	3.564215	-0.138149
34	1	0	2.286721	4.420930	1.223322
35	6	0	2.834012	0.678684	2.567695
36	1	0	3.266343	-0.225633	2.139901
37	1	0	3.619724	1.423237	2.687088
38	1	0	2.457650	0.427175	3.563327
39	6	0	-1.941974	4.225337	-1.856938
40	1	0	-1.998844	5.203579	-1.380744
41	1	0	-1.323181	4.287018	-2.751291
42	1	0	-2.935311	3.861850	-2.103636
43	1	0	0.006929	0.507624	2.498361
44	6	0	-3.358109	-0.822898	0.449648
45	1	0	-4.002423	-0.208519	1.083211
46	1	0	-3.631869	-0.635487	-0.593197
47	1	0	-3.542852	-1.872544	0.671118

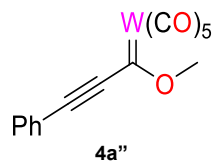


INT 3
INT 3 10d+4d⁰

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.346303	1.328140	0.691958
2	6	0	0.337954	2.459696	0.375267
3	6	0	1.653215	2.393978	1.028325
4	6	0	1.758201	1.239994	1.705531
5	7	0	0.476878	0.509229	1.577964
6	6	0	-0.136479	3.510248	-0.516996
7	8	0	-1.393525	3.264533	-0.944120
8	7	0	-1.566052	0.846898	0.412579
9	6	0	-1.917307	-0.496785	0.676106
10	6	0	-0.950344	-1.352844	1.022608
11	6	0	0.505293	-0.989669	1.058819
12	8	0	1.216795	-1.717079	2.022991
13	8	0	0.490781	4.485652	-0.852885
14	74	0	1.496817	-1.319292	-1.063180
15	6	0	0.822603	-3.247431	-0.866415
16	8	0	0.470079	-4.331340	-0.806185
17	6	0	-0.245539	-0.767895	-1.972176
18	8	0	-1.221175	-0.457123	-2.481224
19	6	0	2.231797	0.552310	-1.431869
20	8	0	2.679197	1.552658	-1.762430
21	6	0	2.308385	-1.835810	-2.800389
22	8	0	2.779355	-2.145383	-3.806770
23	6	0	3.214412	-1.815587	-0.049046
24	8	0	4.176641	-2.094932	0.495310
25	1	0	-1.196390	-2.399513	1.159048
26	1	0	-2.156097	1.427036	-0.171213
27	6	0	0.639387	-1.886068	3.313770
28	1	0	0.522230	-0.936683	3.849834
29	1	0	-0.331758	-2.382296	3.260572
30	1	0	1.335649	-2.504918	3.876929
31	6	0	2.691721	3.458637	0.905959
32	1	0	3.570021	3.224295	1.504958
33	1	0	2.991818	3.564215	-0.138149
34	1	0	2.286721	4.420930	1.223322
35	6	0	2.834012	0.678684	2.567695
36	1	0	3.266343	-0.225633	2.139901
37	1	0	3.619724	1.423237	2.687088
38	1	0	2.457650	0.427175	3.563327

39	6	0	-1.941974	4.225337	-1.856938
40	1	0	-1.998844	5.203579	-1.380744
41	1	0	-1.323181	4.287018	-2.751291
42	1	0	-2.935311	3.861850	-2.103636
43	1	0	0.006929	0.507624	2.498361
44	6	0	-3.358109	-0.822898	0.449648
45	1	0	-4.002423	-0.208519	1.083211
46	1	0	-3.631869	-0.635487	-0.593197
47	1	0	-3.542852	-1.872544	0.671118

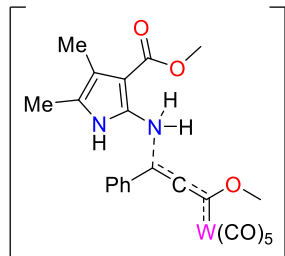
Zero-point correction=	0.343630
(Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=	0.375529
Thermal correction to Enthalpy=	0.376473
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.280045
Sum of electronic and zero-point Energies=	-
1475.307775	
Sum of electronic and thermal Energies=	-
1475.275877	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-
1475.274933	
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-
1475.371360	



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.500045	0.648487	-0.001939
2	6	0	-1.353375	1.046395	-0.000649
3	6	0	0.036487	1.338305	0.000699
4	8	0	0.365979	2.609474	0.005313
5	74	0	1.508218	-0.237657	-0.000298
6	6	0	0.367098	-1.239434	-1.380538
7	8	0	-0.296358	-1.786395	-2.127597
8	6	0	2.514317	0.771469	-1.486377
9	8	0	3.061177	1.346223	-2.301768
10	6	0	2.573888	0.843316	1.388471
11	8	0	3.152876	1.460523	2.149038
12	6	0	2.905644	-1.727480	0.003024
13	8	0	3.691489	-2.557320	0.005412
14	6	0	0.434439	-1.178648	1.474969
15	8	0	-0.189747	-1.691965	2.277441
16	6	0	-3.838409	0.164408	-0.002639
17	6	0	-4.075065	-1.218625	0.001013
18	6	0	-4.917952	1.059664	-0.006319
19	6	0	-5.377685	-1.695523	0.001438
20	1	0	-3.233249	-1.900787	0.003695
21	6	0	-6.216820	0.572559	-0.006204
22	1	0	-4.725762	2.125673	-0.009227
23	6	0	-6.446874	-0.802036	-0.002171
24	1	0	-5.560732	-2.762887	0.004517
25	1	0	-7.051417	1.262695	-0.009103
26	1	0	-7.463042	-1.177972	-0.001855
27	6	0	-0.644598	3.637232	0.008058
28	1	0	-1.259058	3.552036	-0.888136
29	1	0	-1.261563	3.544758	0.901820
30	1	0	-0.102918	4.578241	0.012629

Zero-point correction=	0.190956
(Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=	0.213849
Thermal correction to Enthalpy=	0.214793
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.134008

Sum of electronic and zero-point Energies= -
 1095.157434
 Sum of electronic and thermal Energies= -
 1095.134541
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 1095.133597
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 1095.214381

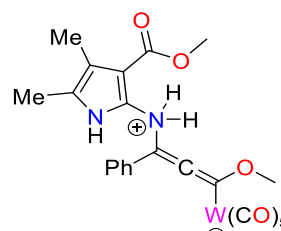


TS 1
 TS 1 10d+4a''

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.952340	1.237684	-1.028358
2	6	0	-2.992714	1.962621	-0.467584
3	6	0	-2.465583	3.253417	-0.113900
4	6	0	-1.135099	3.250557	-0.450808
5	7	0	-0.843363	2.011017	-1.004206
6	1	0	0.075609	1.722489	-1.314046
7	6	0	-4.331443	1.455556	-0.194088
8	8	0	-4.469316	0.175164	-0.607494
9	7	0	-1.905844	-0.103350	-1.423565
10	6	0	-1.383686	-1.192648	0.126289
11	6	0	-0.408145	-0.663677	0.714908
12	6	0	0.701356	0.089734	0.967474
13	8	0	0.611375	1.091787	1.842370
14	8	0	-5.222217	2.060079	0.354689
15	74	0	2.648098	-0.318378	-0.046889
16	6	0	2.559313	-2.261544	0.640716
17	8	0	2.507516	-3.339401	1.001994
18	6	0	1.581421	-0.868897	-1.676573
19	8	0	0.905859	-1.157127	-2.558514
20	6	0	2.733507	1.603337	-0.722251
21	8	0	2.787069	2.675102	-1.117528
22	6	0	4.418693	-0.691449	-0.934964
23	8	0	5.426321	-0.897866	-1.444218
24	6	0	3.540249	0.290678	1.718259
25	8	0	4.008620	0.641073	2.692984
26	1	0	-1.201505	-0.302196	-2.132145
27	1	0	-2.827453	-0.430672	-1.708660
28	6	0	-2.420554	-2.211898	0.157482
29	6	0	-2.724959	-2.994352	-0.961853
30	6	0	-3.128489	-2.405949	1.348378
31	6	0	-3.722350	-3.958788	-0.886839
32	1	0	-2.170978	-2.857837	-1.884756
33	6	0	-4.118002	-3.379289	1.420418
34	1	0	-2.893803	-1.788601	2.207803
35	6	0	-4.419013	-4.154545	0.303910
36	1	0	-3.950857	-4.564129	-1.755836
37	1	0	-4.659399	-3.526268	2.347309
38	1	0	-5.194754	-4.908824	0.360657
39	6	0	-0.654240	1.334027	2.472222
40	1	0	-0.515056	2.203603	3.109749
41	1	0	-1.417933	1.532707	1.717230
42	1	0	-0.938589	0.463665	3.068403
43	6	0	-3.233585	4.363772	0.532501
44	1	0	-4.097072	4.648420	-0.071691
45	1	0	-3.615743	4.054111	1.507733
46	1	0	-2.604321	5.242909	0.671242
47	6	0	-0.060462	4.274666	-0.300699

48 1 0 -0.476653 5.201817 0.089980
 49 6 0 -5.692628 -0.486042 -0.268904
 50 1 0 -5.851177 -0.448569 0.808736
 51 1 0 -6.531789 -0.016189 -0.781712
 52 1 0 -5.564524 -1.516156 -0.595330
 53 1 0 0.714583 3.930860 0.389602
 54 1 0 0.417301 4.492879 -1.258792

Zero-point correction= 0.393417
 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.429930
 Thermal correction to Enthalpy= 0.430874
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.321009
 Sum of electronic and zero-point Energies= -
 1666.935204
 Sum of electronic and thermal Energies= -
 1666.898690
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
 1666.897746
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -
 1667.007611

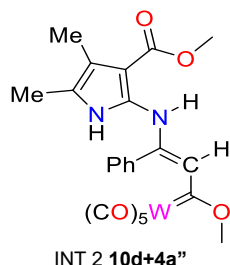


INT 1 10d+4a''

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.075441	1.274364	-0.987536
2	6	0	-3.142279	1.886611	-0.367527
3	6	0	-2.742386	3.239993	-0.106578
4	6	0	-1.452880	3.373948	-0.568052
5	7	0	-1.065008	2.158221	-1.101878
6	1	0	-0.150505	1.957884	-1.486162
7	6	0	-4.388149	1.234338	0.039631
8	8	0	-4.400563	-0.064538	-0.329838
9	7	0	-1.923049	-0.105252	-1.368447
10	6	0	-1.417324	-1.006316	-0.212168
11	6	0	-0.448890	-0.529949	0.519771
12	6	0	0.626917	0.098909	0.966947
13	8	0	0.565192	0.965914	2.006902
14	8	0	-5.288828	1.753850	0.647907
15	74	0	2.634960	-0.220342	-0.052086
16	6	0	1.589862	-0.108027	-1.758570
17	8	0	0.856555	-0.020784	-2.646883
18	6	0	2.874486	1.811667	-0.053804
19	8	0	3.006547	2.945900	-0.072415
20	6	0	3.397344	-0.302077	1.877169
21	8	0	3.779209	-0.336798	2.947079
22	6	0	4.421029	-0.445498	-0.930705
23	8	0	5.446066	-0.564481	-1.440085
24	6	0	2.323273	-2.251328	-0.034700
25	8	0	2.128617	-3.374410	-0.047433
26	1	0	-2.851693	-0.443354	-1.649253
27	6	0	-2.182970	-2.262256	-0.099851
28	6	0	-2.394952	-2.814891	1.168229
29	6	0	-2.721134	-2.910488	-1.216831
30	6	0	-3.132898	-3.981471	1.314200
31	1	0	-1.983645	-2.310778	2.035358
32	6	0	-3.465113	-4.077497	-1.066530
33	1	0	-2.546461	-2.534348	-2.220162
34	6	0	-3.677413	-4.614642	0.198237
35	1	0	-3.292452	-4.393802	2.303628
36	1	0	-3.870634	-4.568886	-1.942877

37	1	0	-4.257794	-5.521900	0.314343
38	6	0	-0.729459	1.213762	2.550628
39	1	0	-1.384979	1.648131	1.789380
40	1	0	-1.167786	0.280722	2.918115
41	1	0	-0.596569	1.914595	3.371957
42	6	0	-3.579568	4.286423	0.560835
43	1	0	-4.537945	4.402693	0.052500
44	1	0	-3.069344	5.249240	0.560345
45	1	0	-3.795781	4.011751	1.595504
46	6	0	-5.500296	-0.860943	0.133503
47	1	0	-5.263663	-1.881088	-0.161843
48	1	0	-5.579862	-0.784899	1.217337
49	1	0	-6.427549	-0.525764	-0.330500
50	1	0	-1.285260	-0.187424	-2.168695
51	6	0	-0.508048	4.528387	-0.570818
52	1	0	-0.242816	4.819728	-1.589889
53	1	0	-0.962664	5.386887	-0.080072
54	1	0	0.412088	4.279823	-0.037096

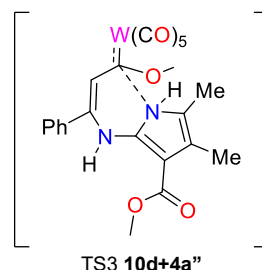
Zero-point correction= 0.395280
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.432140
Thermal correction to Enthalpy= 0.433084
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.320888
Sum of electronic and zero-point Energies= -
1666.942459
Sum of electronic and thermal Energies= -
1666.905599
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
1666.904655
Sum of electronic and thermal Free Energies= -
1667.016851



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.453992	0.093644	-0.428325
2	6	0	4.619115	0.664462	0.073385
3	6	0	5.633104	-0.359138	0.064964
4	6	0	5.051824	-1.491548	-0.440093
5	7	0	3.732144	-1.192765	-0.746874
6	1	0	3.068185	-1.859100	-1.115474
7	6	0	4.809240	2.040725	0.506455
8	8	0	3.726326	2.816292	0.260389
9	7	0	2.221052	0.704328	-0.641236
10	6	0	0.991999	0.144457	-0.805359
11	6	0	0.024634	0.862228	-1.479684
12	6	0	-1.384987	0.645411	-1.427085
13	8	0	-2.066371	1.118648	-2.467161
14	8	0	5.809535	2.484028	1.021434
15	74	0	-2.719259	0.148121	0.308916
16	6	0	-2.326389	-1.857171	0.538897
17	8	0	-2.200174	-2.971931	0.741448
18	6	0	-1.184856	0.644000	1.558221
19	8	0	-0.318406	0.944441	2.239694
20	6	0	-3.255331	2.119952	0.186589
21	8	0	-3.579230	3.212709	0.136130
22	6	0	-3.992634	-0.028262	1.851246
23	8	0	-4.726457	-0.109897	2.732348
24	6	0	-4.162785	-0.319159	-1.080199
25	8	0	-4.958895	-0.568046	-1.855869

26	1	0	0.391895	1.708419	-2.053890
27	1	0	2.286852	1.713462	-0.720424
28	6	0	0.826035	-1.252582	-0.338706
29	6	0	0.403789	-2.227574	-1.245842
30	6	0	1.226847	-1.624334	0.948533
31	6	0	0.417460	-3.569655	-0.878609
32	1	0	0.103006	-1.930587	-2.244010
33	6	0	1.206135	-2.961358	1.320199
34	1	0	1.568968	-0.866049	1.644339
35	6	0	0.821591	-3.936412	0.400865
36	1	0	0.107368	-4.325503	-1.589890
37	1	0	1.507356	-3.246284	2.320852
38	1	0	0.827805	-4.981455	0.687357
39	6	0	-1.430474	1.647259	-3.639870
40	1	0	-1.000586	2.629199	-3.434553
41	1	0	-0.657930	0.964195	-3.995454
42	1	0	-2.221278	1.743574	-4.378914
43	6	0	7.050273	-0.200854	0.521983
44	1	0	7.602251	-1.132368	0.395577
45	1	0	7.560390	0.581548	-0.043439
46	1	0	7.093819	0.088281	1.573627
47	6	0	5.573281	-2.868573	-0.679644
48	1	0	5.001393	-3.609049	-0.113825
49	1	0	5.517737	-3.136434	-1.737996
50	1	0	6.614417	-2.938264	-0.369216
51	6	0	3.825044	4.182804	0.678265
52	1	0	3.984029	4.236449	1.754768
53	1	0	4.647994	4.676574	0.162511
54	1	0	2.877076	4.641594	0.410582

Zero-point correction= 0.395021
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.431425
Thermal correction to Enthalpy= 0.432369
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.321911
Sum of electronic and zero-point Energies= -
1666.991011
Sum of electronic and thermal Energies= -
1666.954607
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
1666.953663
Sum of electronic and thermal Free Energies= -
1667.064122



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.890505	1.624114	0.875260
2	6	0	-0.230419	2.742513	0.466847
3	6	0	1.004508	2.841196	1.257463
4	6	0	1.048488	1.795169	2.103939
5	7	0	-0.125772	0.975487	1.884626
6	6	0	-0.627401	3.607302	-0.639046
7	8	0	-1.869778	3.316463	-1.075660
8	7	0	-2.044357	1.024550	0.489250
9	6	0	-2.259290	-0.355497	0.694983
10	6	0	-1.283662	-1.152545	1.152857
11	6	0	0.161061	-0.786923	1.318788
12	8	0	0.744398	-1.327768	2.416924
13	8	0	0.052514	4.477240	-1.128763

14	74	0	1.461850	-0.946301	-0.588816	2	6	0	-0.310243	2.769217	0.385479
15	6	0	0.234971	-2.479963	-1.162161	3	6	0	0.963087	2.907175	1.105645
16	8	0	-0.429131	-3.338789	-1.517658	4	6	0	1.149271	1.834807	1.890463
17	6	0	0.323019	0.356314	-1.678403	5	7	0	-0.032787	0.952294	1.760287
18	8	0	-0.273864	1.063944	-2.350183	6	6	0	-0.848526	3.686165	-0.614612
19	6	0	2.781724	0.555768	-0.116393	7	8	0	-2.056408	3.280532	-1.054773
20	8	0	3.594349	1.337386	0.063382	8	7	0	-2.022922	0.960484	0.447854
21	6	0	2.574338	-1.292891	-2.207418	9	6	0	-2.200620	-0.413856	0.734869
22	8	0	3.217330	-1.503782	-3.139025	10	6	0	-1.168367	-1.113267	1.224832
23	6	0	2.622632	-2.250720	0.499743	11	6	0	0.216577	-0.570628	1.387597
24	8	0	3.280580	-2.973142	1.085065	12	8	0	0.875944	-1.130133	2.490660
25	1	0	-1.510924	-2.201200	1.314564	13	8	0	-0.304410	4.685940	-1.016655
26	1	0	-2.552149	1.491069	-0.253169	14	74	0	1.457455	-0.949330	-0.590162
27	6	0	-3.624453	-0.825809	0.373004	15	6	0	0.428807	-2.707679	-0.815040
28	6	0	-4.731061	-0.001268	0.598332	16	8	0	-0.108965	-3.698628	-0.999489
29	6	0	-3.823679	-2.100967	-0.166148	17	6	0	0.075671	0.023600	-1.736759
30	6	0	-6.014241	-0.452657	0.309082	18	8	0	-0.679730	0.559465	-2.408158
31	1	0	-4.589339	0.987360	1.020714	19	6	0	2.612630	0.739685	-0.533524
32	6	0	-5.107147	-2.549942	-0.450353	20	8	0	3.336972	1.622740	-0.593349
33	1	0	-2.968594	-2.729965	-0.386345	21	6	0	2.500577	-1.443968	-2.206683
34	6	0	-6.206411	-1.728594	-0.212152	22	8	0	3.107321	-1.735303	-3.142582
35	1	0	-6.864468	0.192169	0.497246	23	6	0	2.822485	-1.880708	0.640572
36	1	0	-5.248102	-3.537592	-0.873284	24	8	0	3.592723	-2.387171	1.308962
37	1	0	-7.206185	-2.078610	-0.439631	25	1	0	-1.296228	-2.167743	1.440154
38	6	0	-0.033220	-1.657018	3.572797	26	1	0	-2.586620	1.400298	-0.271118
39	1	0	-0.697881	-0.841250	3.867989	27	6	0	-3.536471	-0.960398	0.427440
40	1	0	-0.630546	-2.552054	3.393223	28	6	0	-4.682203	-0.175643	0.592625
41	1	0	0.682678	-1.844735	4.369857	29	6	0	-3.671701	-2.273095	-0.036334
42	6	0	2.029125	3.913618	1.089170	30	6	0	-5.939792	-0.700735	0.315977
43	1	0	2.460616	3.870418	0.087116	31	1	0	-4.592751	0.840801	0.960364
44	1	0	1.573639	4.899373	1.201241	32	6	0	-4.930113	-2.796080	-0.305530
45	1	0	2.830717	3.804740	1.818605	33	1	0	-2.786405	-2.875082	-0.208270
46	6	0	2.056405	1.346981	3.103129	34	6	0	-6.068135	-2.012659	-0.129853
47	1	0	2.548887	0.428353	2.772259	35	1	0	-6.820587	-0.085254	0.455630
48	1	0	2.811462	2.119533	3.241595	36	1	0	-5.021294	-3.812741	-0.668847
49	1	0	1.595393	1.145346	4.074616	37	1	0	-7.048313	-2.420623	-0.345844
50	6	0	-2.305820	4.027741	-2.241055	38	6	0	0.188687	-1.198078	3.736064
51	1	0	-2.320170	5.099097	-2.044820	39	1	0	0.086848	-0.212144	4.206010
52	1	0	-1.639345	3.814176	-3.076545	40	1	0	-0.801526	-1.647310	3.630197
53	1	0	-3.308084	3.663885	-2.449342	41	1	0	0.802749	-1.816211	4.388274
54	1	0	-0.678562	0.827957	2.733122	42	6	0	1.898647	4.054975	0.919977

Zero-point correction= 0.395293
(Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.430212

Thermal correction to Enthalpy= 0.431156

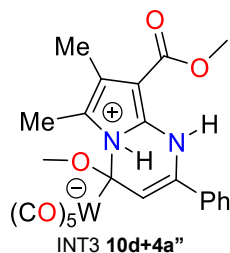
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.327044

Sum of electronic and zero-point Energies= -
1666.963076

Sum of electronic and thermal Energies= -
1666.928157

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
1666.927212

Sum of electronic and thermal Free Energies= -
1667.031325



Zero-point correction= 0.396327
(Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.430685

Thermal correction to Enthalpy= 0.431629

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.329617

Sum of electronic and zero-point Energies= -
1666.965622

Sum of electronic and thermal Energies= -
1666.931265

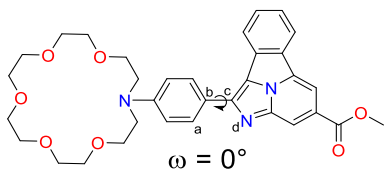
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -
1666.930320

Sum of electronic and thermal Free Energies= -
1667.032333

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.884413	1.597286	0.764494

Información de Soporte

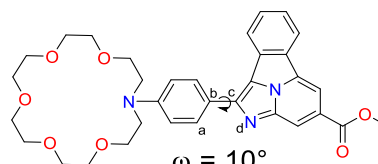
Capítulo 2



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.680891	-0.318553	-0.362758
2	6	0	-0.938425	0.863284	-0.221555
3	6	0	-0.955616	-1.495513	-0.622504
4	6	0	0.440047	0.884232	-0.335853
5	1	0	-1.445576	1.797053	-0.029627
6	6	0	0.421805	-1.494121	-0.736665
7	1	0	-1.494381	-2.428636	-0.723427
8	6	0	1.173112	-0.298693	-0.600528
9	1	0	0.946580	1.833971	-0.244456
10	1	0	0.921245	-2.436768	-0.908594
11	6	0	7.245062	-0.244697	2.969693
12	1	0	7.730182	-1.187374	2.697546
13	1	0	7.379271	-0.109033	4.051649
14	6	0	7.901055	0.913071	2.236703
15	1	0	8.936654	1.021313	2.585040
16	1	0	7.367262	1.837874	2.466346
17	6	0	8.809430	-0.117319	0.263604
18	1	0	8.994018	-0.968159	0.930531
19	1	0	9.763685	0.405277	0.114448
20	6	0	8.291662	-0.665458	-1.050666
21	1	0	7.312347	-1.125314	-0.889125
22	1	0	8.984729	-1.438351	-1.402417
23	6	0	6.914071	0.521001	-2.630296
24	1	0	6.460106	-0.451301	-2.858208
25	1	0	7.060663	1.054929	-3.571197
26	6	0	5.999522	1.306259	-1.700745
27	1	0	6.369519	2.332895	-1.578377
28	1	0	6.000615	0.832893	-0.717579
29	6	0	3.710606	1.843255	-1.363827
30	1	0	2.836607	2.081859	-1.972344
31	1	0	4.079709	2.772366	-0.908182
32	6	0	3.333940	0.853870	-0.259107
33	1	0	2.785498	1.382435	0.521461
34	1	0	4.233503	0.460665	0.215473
35	6	0	3.272174	-1.433785	-1.246212
36	1	0	4.092201	-1.058827	-1.860437
37	1	0	2.617636	-1.995692	-1.910844
38	6	0	3.850718	-2.362559	-0.184818
39	1	0	4.019343	-3.361411	-0.609703
40	1	0	3.152108	-2.459618	0.654461
41	6	0	5.614354	-2.401983	1.441662
42	1	0	5.237075	-3.423604	1.569314
43	1	0	6.697238	-2.469137	1.312770
44	6	0	5.273039	-1.578741	2.677092
45	1	0	4.193566	-1.421838	2.732215
46	1	0	5.582735	-2.125660	3.577950
47	7	0	2.542423	-0.285251	-0.717912
48	8	0	4.689904	1.324868	-2.265205
49	8	0	8.207431	0.350217	-2.057636
50	8	0	7.851574	0.775185	0.821543
51	8	0	5.856525	-0.278607	2.651363
52	8	0	5.095046	-1.815421	0.251509
53	6	0	-5.127932	-1.252531	-0.235270
54	6	0	-4.043998	0.723657	0.008381
55	7	0	-5.250684	0.090044	0.001113
56	6	0	-6.362434	0.853095	0.219460
57	6	0	-7.558173	0.162590	0.201285
58	6	0	-7.525186	-1.237556	-0.036185

59	6	0	-6.334754	-1.952369	-0.253913
60	1	0	-8.499551	0.664496	0.362076
61	1	0	-6.366560	-3.017563	-0.430333
62	6	0	-4.383034	2.112766	0.268091
63	6	0	-5.821966	2.187387	0.398088
64	6	0	-3.635792	3.290126	0.402818
65	6	0	-6.460237	3.402492	0.652133
66	6	0	-5.690015	4.550002	0.780300
67	6	0	-4.292208	4.487998	0.655929
68	1	0	-3.709949	5.395995	0.759353
69	1	0	-7.538749	3.445600	0.746724
70	1	0	-2.558870	3.288392	0.313630
71	7	0	-3.815464	-1.530022	-0.390364
72	6	0	-3.129244	-0.350167	-0.247587
73	1	0	-6.168154	5.501681	0.977344
74	6	0	-8.789146	-2.023020	-0.063954
75	8	0	-8.847647	-3.221466	-0.259467
76	8	0	-9.873785	-1.262031	0.152129
77	6	0	-11.147559	-1.939525	0.142719
78	1	0	-11.886361	-1.165186	0.330678
79	1	0	-11.318837	-2.406035	-0.827286
80	1	0	-11.177329	-2.696533	0.926281

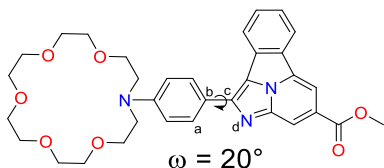
Rotational constants (GHZ): 0.1785594 0.0228060
0.0217705



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.643079	-0.269878	-0.411113
2	6	0	-0.897923	0.840116	0.014837
3	6	0	-0.922847	-1.352707	-0.944877
4	6	0	0.479848	0.887598	-0.101565
5	1	0	-1.400843	1.684556	0.464842
6	6	0	0.453789	-1.323063	-1.067552
7	1	0	-1.464643	-2.233959	-1.263309
8	6	0	1.208152	-0.195110	-0.653925
9	1	0	0.990303	1.781385	0.226213
10	1	0	0.949496	-2.195602	-1.467795
11	6	0	7.033077	-0.827565	2.908555
12	1	0	7.537774	-1.695707	2.472521
13	1	0	7.099790	-0.924770	4.001103
14	6	0	7.727808	0.452165	2.477057
15	1	0	8.740847	0.474153	2.899618
16	1	0	7.179034	1.313030	2.865179
17	6	0	8.749979	-0.149375	0.383029
18	1	0	8.925594	-1.106655	0.887901
19	1	0	9.699917	0.400880	0.366251
20	6	0	8.285665	-0.451818	-1.027721
21	1	0	7.305473	-0.936180	-0.988791
22	1	0	8.998537	-1.147427	-1.485065
23	6	0	6.950013	1.013119	-2.398535
24	1	0	6.481135	0.099142	-2.783116
25	1	0	7.122067	1.685537	-3.241263
26	6	0	6.036854	1.658675	-1.365751
27	1	0	6.411902	2.653787	-1.091372
28	1	0	6.037039	1.045639	-0.463602
29	6	0	3.740763	2.064315	-0.924850
30	1	0	2.864172	2.425036	-1.465810
31	1	0	4.100961	2.871588	-0.272753

32	6	0	3.374030	0.847638	-0.072697	8	6	0	1.176510	-0.136939	-0.567757
33	1	0	2.834024	1.180941	0.814225	9	1	0	0.942929	1.662626	0.630657
34	1	0	4.276398	0.355910	0.291924	10	1	0	0.937397	-1.978226	-1.700352
35	6	0	3.299965	-1.163440	-1.543732	11	6	0	7.233698	-1.318431	2.690278
36	1	0	4.142788	-0.673456	-2.032957	12	1	0	7.727342	-2.082274	2.081136
37	1	0	2.654888	-1.538859	-2.337435	13	1	0	7.365988	-1.603806	3.743042
38	6	0	3.830176	-2.327292	-0.713922	14	6	0	7.878871	0.036310	2.454554
39	1	0	3.997851	-3.203581	-1.354656	15	1	0	8.914180	0.012815	2.819276
40	1	0	3.101807	-2.600840	0.057798	16	1	0	7.337666	0.800009	3.017335
41	6	0	5.471875	-2.706963	0.997900	17	6	0	8.791380	-0.159831	0.238220
42	1	0	5.049583	-3.717488	0.945633	18	1	0	8.993054	-1.195002	0.539111
43	1	0	6.558096	-2.805727	0.936496	19	1	0	9.737289	0.395346	0.291380
44	6	0	5.063320	-2.054384	2.312528	20	6	0	8.269505	-0.187070	-1.184282
45	1	0	3.985459	-1.877911	2.319054	21	1	0	7.298474	-0.690635	-1.203492
46	1	0	5.302476	-2.727625	3.146950	22	1	0	8.970826	-0.761861	-1.799970
47	7	0	2.576516	-0.154542	-0.776152	23	6	0	6.857416	1.486376	-2.189170
48	8	0	4.725634	1.767691	-1.916883	24	1	0	6.400807	0.661852	-2.750389
49	8	0	8.230854	0.725041	-1.843827	25	1	0	6.984677	2.329892	-2.870470
50	8	0	7.761307	0.616146	1.064130	26	6	0	5.960028	1.865880	-1.019600
51	8	0	5.668590	-0.778334	2.503516	27	1	0	6.325725	2.782926	-0.538731
52	8	0	5.066554	-1.926401	-0.122771	28	1	0	5.989800	1.067609	-0.276501
53	6	0	-5.079944	-1.247360	-0.273320	29	6	0	3.673360	2.171613	-0.459288
54	6	0	-4.004779	0.721415	0.043824	30	1	0	2.781975	2.613162	-0.908314
55	7	0	-5.206209	0.079706	0.038672	31	1	0	4.043280	2.853702	0.318432
56	6	0	-6.319964	0.832503	0.283195	32	6	0	3.334845	0.819348	0.171556
57	6	0	-7.512786	0.137872	0.244209	33	1	0	2.800832	0.985153	1.108025
58	6	0	-7.475233	-1.251498	-0.050492	34	1	0	4.249495	0.287603	0.435717
59	6	0	-6.284232	-1.950540	-0.313140	35	6	0	3.274391	-0.903517	-1.627609
60	1	0	-8.455981	0.629639	0.424452	36	1	0	4.087988	-0.311828	-2.049599
61	1	0	-6.314916	-3.005092	-0.545010	37	1	0	2.617727	-1.164036	-2.456534
62	6	0	-4.347938	2.103860	0.323271	38	6	0	3.864099	-2.169940	-1.017201
63	6	0	-5.784247	2.166908	0.481583	39	1	0	4.033847	-2.922948	-1.798734
64	6	0	-3.603516	3.284744	0.437302	40	1	0	3.171298	-2.590733	-0.279295
65	6	0	-6.422839	3.376416	0.760802	41	6	0	5.612453	-2.805781	0.500575
66	6	0	-5.655512	4.527380	0.878107	42	1	0	5.224628	-3.802180	0.257694
67	6	0	-4.261205	4.477058	0.712464	43	1	0	6.695770	-2.836423	0.361597
68	1	0	-3.684063	5.390079	0.799107	44	6	0	5.265224	-2.465919	1.944440
69	1	0	-7.499180	3.413868	0.879541	45	1	0	4.185301	-2.337250	2.045177
70	1	0	-2.530756	3.286898	0.303803	46	1	0	5.571401	-3.292646	2.599710
71	7	0	-3.768044	-1.507085	-0.468462	47	7	0	2.544267	-0.059714	-0.686855
72	6	0	-3.088315	-0.330968	-0.274880	48	8	0	4.636023	2.068183	-1.509808
73	1	0	-6.134432	5.474646	1.093769	49	8	0	8.162464	1.128087	-1.742971
74	6	0	-8.736206	-2.040417	-0.104170	50	8	0	7.827515	0.445508	1.092888
75	8	0	-8.791108	-3.229417	-0.351552	51	8	0	5.846675	-1.238257	2.375986
76	8	0	-9.822614	-1.294437	0.151852	52	8	0	5.108946	-1.829331	-0.406527
77	6	0	-11.093630	-1.976456	0.119668	53	6	0	-5.108765	-1.272977	-0.252584
78	1	0	-11.834692	-1.214032	0.343923	54	6	0	-4.033706	0.689097	0.091285
79	1	0	-11.267722	-2.402095	-0.868465	55	7	0	-5.236032	0.051881	0.069803
80	1	0	-11.116455	-2.766252	0.870444	56	6	0	-6.349854	0.811643	0.294437
						57	6	0	-7.544431	0.122099	0.231808
						58	6	0	-7.507195	-1.266903	-0.066998
						59	6	0	-6.315451	-1.970349	-0.314906
						60	1	0	-8.488998	0.617101	0.395162
						61	1	0	-6.348222	-3.022987	-0.555098
						62	6	0	-4.371778	2.072457	0.361533
						63	6	0	-5.809250	2.144560	0.499047
						64	6	0	-3.615734	3.244677	0.480590
						65	6	0	-6.440510	3.360945	0.765247
						66	6	0	-5.663514	4.505318	0.887815
						67	6	0	-4.267115	4.443753	0.741212
						68	1	0	-3.684670	5.353024	0.831880
						69	1	0	-7.517905	3.409609	0.869512
						70	1	0	-2.540812	3.229032	0.361677
						71	7	0	-3.793399	-1.534565	-0.432540
						72	6	0	-3.117173	-0.359032	-0.226443
						73	1	0	-6.137140	5.457535	1.093254
						74	6	0	-8.770543	-2.050178	-0.144653
						75	8	0	-8.826351	-3.238174	-0.396626
						76	8	0	-9.857879	-1.300253	0.095181
						77	6	0	-11.131165	-1.976530	0.039381
						78	1	0	-11.872496	-1.211612	0.254026
						79	1	0	-11.290659	-2.397867	-0.953044
						80	1	0	-11.169923	-2.768858	0.786801

Rotational constants (GHz): 0.1775597 0.0232216
0.0219956

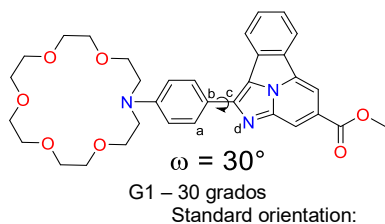


G1 – 20 grados

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.670155	-0.282083	-0.336069
2	6	0	-0.937769	0.753026	0.264771
3	6	0	-0.943054	-1.254230	-1.042598
4	6	0	0.439683	0.831698	0.158131
5	1	0	-1.451857	1.504691	0.849893
6	6	0	0.433504	-1.190131	-1.159696
7	1	0	-1.476839	-2.075583	-1.503969

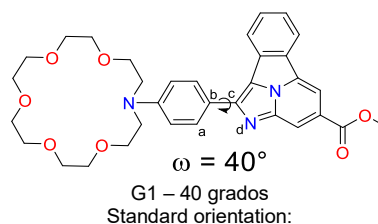
Rotational constants (GHZ): 0.1792964 0.0231078
0.0217324



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.657481	-0.272777	-0.346697
2	6	0	-0.934510	0.691897	0.370828
3	6	0	-0.930243	-1.124452	-1.192465
4	6	0	0.440887	0.802584	0.261514
5	1	0	-1.455578	1.358519	1.047495
6	6	0	0.444628	-1.025340	-1.315000
7	1	0	-1.459878	-1.880886	-1.758582
8	6	0	1.181064	-0.053802	-0.590966
9	1	0	0.939631	1.573433	0.830877
10	1	0	0.950917	-1.721771	-1.967645
11	6	0	7.130965	-1.704758	2.538413
12	1	0	7.644191	-2.373491	1.839916
13	1	0	7.232169	-2.139978	3.542245
14	6	0	7.779154	-0.331318	2.520675
15	1	0	8.802317	-0.407883	2.911151
16	1	0	7.217513	0.344243	3.169572
17	6	0	8.767284	-0.205096	0.332101
18	1	0	8.970224	-1.270685	0.492961
19	1	0	9.704788	0.343289	0.493647
20	6	0	8.293246	-0.037402	-1.097586
21	1	0	7.325375	-0.533024	-1.218113
22	1	0	9.017043	-0.523817	-1.761459
23	6	0	6.907318	1.760865	-1.905921
24	1	0	6.460000	1.014350	-2.573547
25	1	0	7.053935	2.680345	-2.476023
26	6	0	5.985819	2.000424	-0.718368
27	1	0	6.341588	2.852397	-0.123629
28	1	0	6.001442	1.119063	-0.075633
29	6	0	3.687444	2.227753	-0.170994
30	1	0	2.804816	2.727181	-0.574460
31	1	0	4.041927	2.799518	0.697520
32	6	0	3.337273	0.804160	0.266655
33	1	0	2.797889	0.843699	1.213655
34	1	0	4.247657	0.236299	0.461485
35	6	0	3.278412	-0.656097	-1.751865
36	1	0	4.101658	-0.019635	-2.079387
37	1	0	2.626855	-0.790386	-2.614600
38	6	0	3.850357	-2.002310	-1.321005
39	1	0	4.020449	-2.640269	-2.198979
40	1	0	3.146536	-2.515142	-0.655374
41	6	0	5.571958	-2.860902	0.114539
42	1	0	5.193365	-3.811970	-0.278731
43	1	0	6.658639	-2.871888	0.002452
44	6	0	5.185481	-2.728851	1.582212
45	1	0	4.103137	-2.613067	1.672043
46	1	0	5.475095	-3.640825	2.121697
47	7	0	2.547663	0.054933	-0.707928
48	8	0	4.671530	2.262849	-1.206560
49	8	0	8.200170	1.340974	-1.477814
50	8	0	7.769826	0.268576	1.230515
51	8	0	5.753973	-1.575908	2.197540
52	8	0	5.092416	-1.764629	-0.658371
53	6	0	-5.093194	-1.285786	-0.248905
54	6	0	-4.021450	0.680293	0.070444
55	7	0	-5.222270	0.042003	0.061070
56	6	0	-6.334941	0.804112	0.285797
57	6	0	-7.528324	0.111902	0.237592
58	6	0	-7.490173	-1.280673	-0.046887

59	6	0	-6.299372	-1.985429	-0.295418
60	1	0	-8.473020	0.606256	0.402164
61	1	0	-6.332948	-3.040729	-0.523601
62	6	0	-4.355814	2.064409	0.333440
63	6	0	-5.791983	2.139406	0.477081
64	6	0	-3.591972	3.231436	0.445571
65	6	0	-6.416984	3.359996	0.739050
66	6	0	-5.633869	4.501631	0.851596
67	6	0	-4.237766	4.434562	0.701779
68	1	0	-3.652203	5.342315	0.787545
69	1	0	-7.493591	3.414663	0.848331
70	1	0	-2.516714	3.203716	0.327470
71	7	0	-3.776412	-1.546258	-0.431282
72	6	0	-3.105722	-0.364329	-0.246821
73	1	0	-6.102991	5.456852	1.053512
74	6	0	-8.752766	-2.066972	-0.106268
75	8	0	-8.808496	-3.257414	-0.346260
76	8	0	-9.839262	-1.316678	0.135911
77	6	0	-11.111761	-1.995753	0.098223
78	1	0	-11.852536	-1.230101	0.312161
79	1	0	-11.279391	-2.427002	-0.888579
80	1	0	-11.142213	-2.780808	0.853662

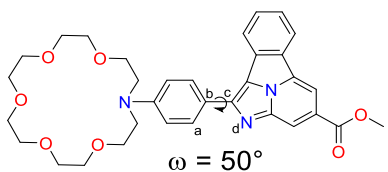
Rotational constants (GHZ): 0.1786053 0.0233043
0.0217829



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.629375	-0.275605	-0.353500
2	6	0	-0.912706	0.616021	0.457935
3	6	0	-0.904695	-1.003531	-1.308274
4	6	0	0.460803	0.754980	0.349949
5	1	0	-1.438586	1.202082	1.203032
6	6	0	0.468503	-0.874660	-1.430527
7	1	0	-1.432001	-1.688873	-1.961080
8	6	0	1.202005	0.009040	-0.599771
9	1	0	0.956466	1.464215	0.996907
10	1	0	0.974277	-1.477377	-2.170800
11	6	0	6.981565	-1.953511	2.405310
12	1	0	7.508381	-2.560599	1.662202
13	1	0	7.038717	-2.487335	3.364074
14	6	0	7.654119	-0.599076	2.545804
15	1	0	8.661989	-0.735988	2.958780
16	1	0	7.083461	0.020446	3.241073
17	6	0	8.711953	-0.278084	0.408232
18	1	0	8.896694	-1.356798	0.475810
19	1	0	9.652097	0.238864	0.641595
20	6	0	8.276718	0.025483	-1.011670
21	1	0	7.303831	-0.438825	-1.198535
22	1	0	9.008768	-0.414404	-1.698465
23	6	0	6.939199	1.917106	-1.677474
24	1	0	6.481532	1.236307	-2.405468
25	1	0	7.113304	2.874535	-2.172438
26	6	0	6.011405	2.082644	-0.481976
27	1	0	6.369257	2.888856	0.172512
28	1	0	6.018521	1.159194	0.098543
29	6	0	3.707527	2.240656	0.062167
30	1	0	2.826865	2.778792	-0.292959
31	1	0	4.053473	2.717119	0.989542
32	6	0	3.358169	0.777313	0.340433
33	1	0	2.819409	0.711028	1.286289
34	1	0	4.268780	0.191732	0.472008
35	6	0	3.295964	-0.451899	-1.827262

36	1	0	4.132789	0.204461	-2.069019
37	1	0	2.651109	-0.469942	-2.705659
38	6	0	3.839371	-1.850382	-1.555413
39	1	0	4.013514	-2.380673	-2.501523
40	1	0	3.115993	-2.426622	-0.967704
41	6	0	5.485270	-2.887526	-0.147029
42	1	0	5.089409	-3.791996	-0.624196
43	1	0	6.574219	-2.931032	-0.222093
44	6	0	5.047297	-2.851393	1.311967
45	1	0	3.965664	-2.711873	1.371532
46	1	0	5.292927	-3.808126	1.792622
47	7	0	2.567598	0.141483	-0.710947
48	8	0	4.700608	2.387085	-0.955547
49	8	0	8.217644	1.433364	-1.273162
50	8	0	7.698775	0.127114	1.322978
51	8	0	5.620655	-1.762842	2.031283
52	8	0	5.073873	-1.718960	-0.849871
53	6	0	-5.066150	-1.297992	-0.236421
54	6	0	-3.993729	0.672979	0.037041
55	7	0	-5.194635	0.036285	0.044174
56	6	0	-6.304762	0.804118	0.263615
57	6	0	-7.498128	0.111430	0.236336
58	6	0	-7.461656	-1.287150	-0.020746
59	6	0	-6.272963	-1.997915	-0.260893
60	1	0	-8.441951	0.608395	0.398078
61	1	0	-6.308736	-3.058029	-0.465270
62	6	0	-4.322417	2.060498	0.283905
63	6	0	-5.757242	2.141795	0.432403
64	6	0	-3.549998	3.222176	0.384039
65	6	0	-6.374781	3.368517	0.683132
66	6	0	-5.584417	4.506861	0.780970
67	6	0	-4.188739	4.431393	0.629658
68	1	0	-3.598633	5.336964	0.706965
69	1	0	-7.450552	3.430758	0.796400
70	1	0	-2.474501	3.182019	0.268127
71	7	0	-3.748410	-1.562338	-0.415235
72	6	0	-3.080482	-0.374133	-0.265981
73	1	0	-6.047913	5.466594	0.974370
74	6	0	-8.724980	-2.074003	-0.056619
75	8	0	-8.782490	-3.269011	-0.271998
76	8	0	-9.809559	-1.318312	0.176590
77	6	0	-11.082601	-1.997325	0.160359
78	1	0	-11.821657	-1.227243	0.364057
79	1	0	-11.256671	-2.447611	-0.816774
80	1	0	-11.108423	-2.767462	0.931149

Rotational constants (GHz): 0.1782285 0.0235930
0.0219585

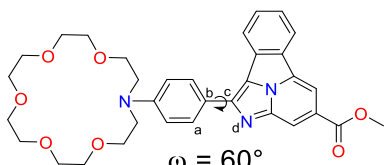


G1 – 50 grados
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.649590	-0.353925	-0.306033
2	6	0	-0.938765	0.453684	0.592719
3	6	0	-0.923401	-0.967464	-1.335748
4	6	0	0.434708	0.609353	0.500748
5	1	0	-1.470820	0.963099	1.388528
6	6	0	0.450227	-0.820966	-1.442678
7	1	0	-1.447431	-1.578894	-2.061182
8	6	0	1.179058	-0.026701	-0.523167
9	1	0	0.926548	1.249894	1.218328
10	1	0	0.958439	-1.339020	-2.242977
11	6	0	7.152077	-2.146435	2.160965
12	1	0	7.672246	-2.647261	1.338160

13	1	0	7.264015	-2.779256	3.052277
14	6	0	7.780311	-0.789748	2.428286
15	1	0	8.807445	-0.930688	2.789327
16	1	0	7.214175	-0.273527	3.206646
17	6	0	8.745145	-0.196369	0.306520
18	1	0	8.964584	-1.268907	0.243343
19	1	0	9.676870	0.322090	0.568719
20	6	0	8.251541	0.252750	-1.054345
21	1	0	7.289991	-0.224663	-1.265745
22	1	0	8.974889	-0.075083	-1.809667
23	6	0	6.827558	2.154501	-1.458361
24	1	0	6.378175	1.551870	-2.257124
25	1	0	6.951453	3.172910	-1.831807
26	6	0	5.924434	2.131196	-0.233198
27	1	0	6.273946	2.856142	0.514222
28	1	0	5.971579	1.140590	0.221070
29	6	0	3.631175	2.159819	0.375424
30	1	0	2.728323	2.708962	0.102498
31	1	0	3.985277	2.536427	1.344820
32	6	0	3.327969	0.664423	0.489561
33	1	0	2.802389	1.476571	1.426895
34	1	0	4.256425	0.095179	0.546108
35	6	0	3.277111	-0.326321	-1.796858
36	1	0	4.090099	0.377637	-1.980097
37	1	0	2.622667	-0.277162	-2.666672
38	6	0	3.868344	-1.726521	-1.673609
39	1	0	4.041069	-2.155012	-2.670278
40	1	0	3.174254	-2.381025	-1.134246
41	6	0	5.589757	-2.848556	-0.429328
42	1	0	5.204310	-3.707634	-0.991265
43	1	0	6.675773	-2.843720	-0.548618
44	6	0	5.210018	-2.993056	1.039152
45	1	0	4.127349	-2.904231	1.152478
46	1	0	5.508939	-3.986813	1.399538
47	7	0	2.544254	0.127456	-0.619931
48	8	0	4.595181	2.452586	-0.638197
49	8	0	8.133655	1.678097	-1.144648
50	8	0	7.752576	0.066881	1.292582
51	8	0	5.772394	-1.969415	1.855800
52	8	0	5.111506	-1.624369	-0.978367
53	6	0	-5.105703	-1.330106	-0.195432
54	6	0	-4.004283	0.631225	0.013217
55	7	0	-5.215508	0.015805	0.031301
56	6	0	-6.313149	0.809235	0.221961
57	6	0	-7.516855	0.135109	0.213387
58	6	0	-7.501485	-1.272757	0.006098
59	6	0	-6.323751	-2.011105	-0.200581
60	1	0	-8.453477	0.651510	0.354797
61	1	0	-6.376007	-3.077643	-0.363993
62	6	0	-4.308524	2.030347	0.220426
63	6	0	-5.742147	2.142193	0.355408
64	6	0	-3.511898	3.176375	0.300692
65	6	0	-6.336541	3.387113	0.569603
66	6	0	-5.523186	4.511147	0.645937
67	6	0	-4.127871	4.404139	0.510755
68	1	0	-3.520390	5.299304	0.573187
69	1	0	-7.411542	3.474372	0.672908
70	1	0	-2.436061	3.107525	0.199769
71	7	0	-3.789467	-1.621592	-0.349968
72	6	0	-3.106558	-0.437644	-0.244872
73	1	0	-5.968626	5.484589	0.811256
74	6	0	-8.777445	-2.040040	-0.007497
75	8	0	-8.853376	-3.240954	-0.179574
76	8	0	-9.850323	-1.258869	0.192762
77	6	0	-11.134280	-1.917337	0.195725
78	1	0	-11.861281	-1.128632	0.369301
79	1	0	-11.312493	-2.398999	-0.765564
80	1	0	-11.174955	-2.659201	0.993110

Rotational constants (GHz): 0.1805579 0.0235132
0.0218039

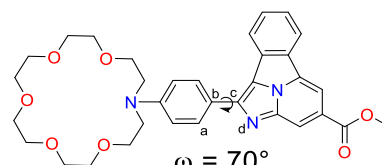


$\omega = 60^\circ$
G1 – 60 grados
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.661112	-0.393471	-0.265618
2	6	0	-0.958064	0.315627	0.717292
3	6	0	-0.931840	-0.874910	-1.360059
4	6	0	0.414548	0.493977	0.643175
5	1	0	-1.496554	0.733812	1.560686
6	6	0	0.441239	-0.705161	-1.449657
7	1	0	-1.450347	-1.402508	-2.152562
8	6	0	1.163241	-0.013875	-0.446376
9	1	0	0.900849	1.056263	1.427182
10	1	0	0.952869	-1.123440	-2.304398
11	6	0	7.273637	-2.354159	1.889445
12	1	0	7.770905	-2.750577	0.998446
13	1	0	7.428978	-3.079291	2.700283
14	6	0	7.889388	-1.023022	2.284514
15	1	0	8.931492	-1.182459	2.590936
16	1	0	7.344543	-0.608785	3.135692
17	6	0	8.766044	-0.174328	0.212212
18	1	0	8.993741	-1.228188	0.011884
19	1	0	9.701179	0.321638	0.504410
20	6	0	8.220158	0.429822	-1.065947
21	1	0	7.259084	-0.035715	-1.303795
22	1	0	8.921842	0.212269	-1.879307
23	6	0	6.757261	2.340487	-1.190003
24	1	0	6.299427	1.842389	-2.053494
25	1	0	6.855000	3.402254	-1.424658
26	6	0	5.882538	2.135980	0.039067
27	1	0	6.243985	2.752436	0.873031
28	1	0	5.944782	1.091828	0.348572
29	6	0	3.601901	2.076584	0.697658
30	1	0	2.690652	2.647142	0.509880
31	1	0	3.972472	2.335706	1.699002
32	6	0	3.309678	0.576055	0.635975
33	1	0	2.787787	0.277012	1.546210
34	1	0	4.242533	0.011144	0.624151
35	6	0	3.260376	-0.140387	-1.749994
36	1	0	4.061809	0.591963	-1.856582
37	1	0	2.600325	-0.003451	-2.605921
38	6	0	3.874093	-1.535866	-1.788328
39	1	0	4.044289	-1.847813	-2.827841
40	1	0	3.196101	-2.258305	-1.319528
41	6	0	5.641416	-2.761134	-0.717542
42	1	0	5.255743	-3.552261	-1.371445
43	1	0	6.723073	-2.716574	-0.865482
44	6	0	5.309866	-3.096662	0.731131
45	1	0	4.229891	-3.044547	0.885507
46	1	0	5.635989	-4.121811	0.953754
47	7	0	2.527179	0.166774	-0.527219
48	8	0	4.543354	2.499236	-0.290922
49	8	0	8.078137	1.852587	-0.971575
50	8	0	7.805094	-0.045400	1.254207
51	8	0	5.880485	-2.173403	1.654859
52	8	0	5.121953	-1.489840	-1.095509
53	6	0	-5.126765	-1.357136	-0.150373
54	6	0	-4.016069	0.603928	-0.014135
55	7	0	-5.231203	-0.002540	0.017384
56	6	0	-6.324441	0.804248	0.175748
57	6	0	-7.531414	0.136996	0.187303
58	6	0	-7.522882	-1.278531	0.034216
59	6	0	-6.348819	-2.031213	-0.135184
60	1	0	-8.465970	0.662899	0.305629
61	1	0	-6.406542	-3.103320	-0.254478

62	6	0	-4.310953	2.010984	0.147296
63	6	0	-5.744122	2.137691	0.268426
64	6	0	-3.503799	3.150439	0.201414
65	6	0	-6.328968	3.393470	0.440815
66	6	0	-5.505713	4.512088	0.490327
67	6	0	-4.110345	4.389360	0.370725
68	1	0	-3.495619	5.280723	0.413366
69	1	0	-7.403750	3.493551	0.533968
70	1	0	-2.427663	3.066629	0.114008
71	7	0	-3.809864	-1.661309	-0.280542
72	6	0	-3.123263	-0.476784	-0.221937
73	1	0	-5.943808	5.493768	0.623409
74	6	0	-8.803429	-2.038665	0.042640
75	8	0	-8.885299	-3.244662	-0.084753
76	8	0	-9.872475	-1.244386	0.207650
77	6	0	-11.160440	-1.894881	0.228266
78	1	0	-11.883379	-1.096259	0.370598
79	1	0	-11.337395	-2.409091	-0.716242
80	1	0	-11.208793	-2.607855	1.051155

Rotational constants (GHZ): 0.1822388 0.0234588
0.0216819

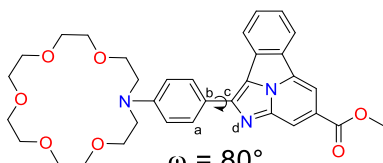


$\omega = 70^\circ$
G1 – 70 grados
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.636450	-0.357163	-0.289132
2	6	0	-0.928556	0.214530	0.775033
3	6	0	-0.916281	-0.682615	-1.443997
4	6	0	0.443142	0.409425	0.713686
5	1	0	-1.462235	0.514676	1.670147
6	6	0	0.456325	-0.494597	-1.521740
7	1	0	-1.438742	-1.101891	-2.296560
8	6	0	1.183924	0.057169	-0.440120
9	1	0	0.934158	0.864638	1.561695
10	1	0	0.962070	-0.791754	-2.429170
11	6	0	7.135518	-2.614863	1.612126
12	1	0	7.673466	-2.887902	0.698612
13	1	0	7.242016	-3.451300	2.316769
14	6	0	7.743147	-1.364762	2.224176
15	1	0	8.766710	-1.583547	2.555367
16	1	0	7.159558	-1.067007	3.098008
17	6	0	8.728124	-0.245349	0.336201
18	1	0	8.959604	-1.265083	0.005743
19	1	0	9.650980	0.195953	0.735283
20	6	0	8.247384	0.530874	-0.873868
21	1	0	7.292511	0.117568	-1.212073
22	1	0	8.982683	0.407159	-1.677080
23	6	0	6.809568	2.464074	-0.794626
24	1	0	6.362399	2.071076	-1.715817
25	1	0	6.927642	3.543373	-0.909562
26	6	0	5.908372	2.138052	0.388039
27	1	0	6.251396	2.665801	1.288238
28	1	0	5.967310	1.067973	0.591103
29	6	0	3.616183	1.976031	0.975499
30	1	0	2.705432	2.564439	0.851136
31	1	0	3.967348	2.096711	2.009500
32	6	0	3.334246	0.497431	0.700779
33	1	0	2.819521	0.065780	1.560590
34	1	0	4.271202	-0.052347	0.604754
35	6	0	3.272245	0.120718	-1.763009
36	1	0	4.078407	0.855891	-1.767822
37	1	0	2.608396	0.383201	-2.586517
38	6	0	3.876340	-1.258503	-2.006144

39	1	0	4.038797	-1.419317	-3.080664
40	1	0	3.195217	-2.035886	-1.642028
41	6	0	5.618773	-2.639973	-1.098235
42	1	0	5.256457	-3.329859	-1.869961
43	1	0	6.706058	-2.589247	-1.191807
44	6	0	5.221982	-3.163152	0.276714
45	1	0	4.136715	-3.119792	0.391907
46	1	0	5.531614	-4.212607	0.373783
47	7	0	2.547558	0.252702	-0.504726
48	8	0	4.574465	2.532120	0.072151
49	8	0	8.118926	1.932817	-0.606347
50	8	0	7.720438	-0.248709	1.341922
51	8	0	5.758508	-2.377592	1.337737
52	8	0	5.128693	-1.321911	-1.322411
53	6	0	-5.093455	-1.362525	-0.117990
54	6	0	-4.006605	0.614990	-0.074461
55	7	0	-5.214301	-0.003611	-0.010925
56	6	0	-6.315267	0.795768	0.131518
57	6	0	-7.512722	0.114730	0.187165
58	6	0	-7.487667	-1.306301	0.091984
59	6	0	-6.306579	-2.050736	-0.059728
60	1	0	-8.452478	0.632796	0.298841
61	1	0	-6.351755	-3.127782	-0.130160
62	6	0	-4.316243	2.023788	0.040368
63	6	0	-5.749276	2.138840	0.169653
64	6	0	-3.520549	3.171932	0.047517
65	6	0	-6.346229	3.393639	0.301773
66	6	0	-5.534400	4.521922	0.304656
67	6	0	-4.138920	4.409902	0.178372
68	1	0	-3.533567	5.308631	0.184684
69	1	0	-7.421206	3.486131	0.400179
70	1	0	-2.444323	3.095171	-0.045850
71	7	0	-3.772875	-1.655243	-0.244332
72	6	0	-3.102094	-0.460830	-0.238100
73	1	0	-5.982098	5.503047	0.406105
74	6	0	-8.758203	-2.081376	0.150118
75	8	0	-8.826442	-3.292155	0.069409
76	8	0	-9.834156	-1.294414	0.303488
77	6	0	-11.113333	-1.958967	0.371734
78	1	0	-11.843435	-1.164309	0.498797
79	1	0	-11.301114	-2.509059	-0.550186
80	1	0	-11.137499	-2.642140	1.220539

Rotational constants (GHz): 0.1803024 0.0236513
0.0217904

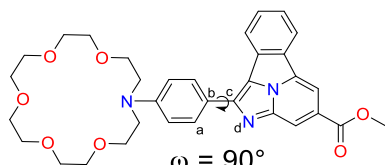


G1 – 80 grados
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.657272	-0.282468	0.177592
2	6	0	0.941675	0.126617	-0.952877
3	6	0	0.945433	-0.451830	1.369124
4	6	0	-0.430648	0.328491	-0.909239
5	1	0	1.468796	0.297856	-1.884985
6	6	0	-0.428017	-0.257963	1.428791
7	1	0	1.472916	-0.753191	2.267341
8	6	0	-1.162692	0.139446	0.286912
9	1	0	-0.928493	0.662517	-1.808352
10	1	0	-0.928222	-0.433538	2.370308
11	6	0	-7.335884	-2.839834	-1.124188
12	1	0	-7.814030	-2.947878	-0.145449
13	1	0	-7.507884	-3.773860	-1.676696
14	6	0	-7.960232	-1.684894	-1.888295
15	1	0	-9.008421	-1.922708	-2.112181

16	1	0	-7.433142	-1.548424	-2.835117
17	6	0	-8.797814	-0.248115	-0.152582
18	1	0	-9.012147	-1.189283	0.368053
19	1	0	-9.742421	0.129455	-0.566263
20	6	0	-8.236322	0.723549	0.865555
21	1	0	-7.266567	0.358220	1.216045
22	1	0	-8.921150	0.764958	1.720310
23	6	0	-6.793392	2.589919	0.378675
24	1	0	-6.327917	2.392455	1.352218
25	1	0	-6.900765	3.670749	0.268145
26	6	0	-5.920829	2.017169	-0.729402
27	1	0	-6.293732	2.334716	-1.712386
28	1	0	-5.969652	0.927841	-0.692880
29	6	0	-3.645547	1.803574	-1.375660
30	1	0	-2.742569	2.416561	-1.372518
31	1	0	-4.029129	1.756491	-2.404273
32	6	0	-3.327698	0.389598	-0.886065
33	1	0	-2.809538	-0.152615	-1.678613
34	1	0	-4.252046	-0.158607	-0.699833
35	6	0	-3.240468	0.387421	1.604435
36	1	0	-4.045720	1.118295	1.515951
37	1	0	-2.567955	0.759590	2.376896
38	6	0	-3.845508	-0.942053	2.044485
39	1	0	-3.987063	-0.953248	3.133929
40	1	0	-3.176440	-1.768094	1.776693
41	6	0	-5.654768	-2.403107	1.448909
42	1	0	-5.270240	-2.952625	2.316575
43	1	0	-6.733218	-2.293567	1.586144
44	6	0	-5.352947	-3.189079	0.179110
45	1	0	-4.276045	-3.201234	-0.002478
46	1	0	-5.687994	-4.227809	0.303493
47	7	0	-2.527147	0.343330	0.333991
48	8	0	-4.586141	2.482340	-0.540671
49	8	0	-8.110002	2.047164	0.332011
50	8	0	-7.855022	-0.443877	-1.200460
51	8	0	-5.937906	-2.606186	-0.982567
52	8	0	-5.111773	-1.087193	1.400321
53	6	0	5.093286	-1.368732	0.009068
54	6	0	4.061346	0.637218	0.069201
55	7	0	5.253695	-0.010232	-0.002721
56	6	0	6.379255	0.764780	-0.065071
57	6	0	7.558746	0.054932	-0.132354
58	6	0	7.492896	-1.368416	-0.129371
59	6	0	6.288681	-2.086615	-0.060254
60	1	0	8.514945	0.551850	-0.185474
61	1	0	6.302759	-3.166824	-0.059533
62	6	0	4.412279	2.041645	0.052414
63	6	0	5.850669	2.123465	-0.031608
64	6	0	3.648596	3.210050	0.098753
65	6	0	6.485085	3.366070	-0.066679
66	6	0	5.704481	4.515332	-0.018577
67	6	0	4.303696	4.435731	0.063292
68	1	0	3.723201	5.350031	0.098816
69	1	0	7.564511	3.433290	-0.130256
70	1	0	2.568570	3.158829	0.160130
71	7	0	3.761883	-1.630649	0.083245
72	6	0	3.124751	-0.419532	0.132905
73	1	0	6.181267	5.487602	-0.044934
74	6	0	8.743639	-2.174493	-0.199284
75	8	0	8.776259	-3.389349	-0.201101
76	8	0	9.844839	-1.410474	-0.260368
77	6	0	11.107687	-2.105616	-0.330282
78	1	0	11.862875	-1.325579	-0.373628
79	1	0	11.245609	-2.724957	0.555836
80	1	0	11.145746	-2.727383	-1.224558

Rotational constants (GHz): 0.1798846 0.0233622
0.0214699

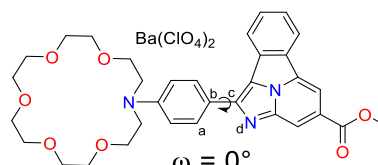


G1 – 90 grados
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.637721	-0.183257	0.086768
2	6	0	0.891901	0.004647	-1.081069
3	6	0	0.951242	-0.171999	1.304404
4	6	0	-0.482443	0.195234	-1.041518
5	1	0	1.396393	0.015281	-2.040928
6	6	0	-0.424420	0.009899	1.360772
7	1	0	1.499833	-0.319091	2.228186
8	6	0	-1.187300	0.203982	0.185363
9	1	0	-1.002923	0.363511	-1.973415
10	1	0	-0.904376	-0.020281	2.328388
11	6	0	-7.249119	-2.982476	-0.686102
12	1	0	-7.735670	-2.942693	0.293792
13	1	0	-7.385686	-3.999984	-1.077936
14	6	0	-7.900165	-1.990447	-1.634224
15	1	0	-8.937289	-2.297190	-1.822949
16	1	0	-7.366271	-1.993516	-2.586997
17	6	0	-8.795353	-0.318958	-0.154236
18	1	0	-9.004148	-1.180467	0.491059
19	1	0	-9.740328	-0.013436	-0.622505
20	6	0	-8.252884	0.791798	0.722629
21	1	0	-7.279959	0.492992	1.123955
22	1	0	-8.943400	0.939433	1.560900
23	6	0	-6.830541	2.588261	-0.023625
24	1	0	-6.350061	2.513653	0.959555
25	1	0	-6.949617	3.646877	-0.262729
26	6	0	-5.969076	1.889834	-1.066317
27	1	0	-6.352914	2.089714	-2.075836
28	1	0	-6.018838	0.812706	-0.901503
29	6	0	-3.699195	1.563874	-1.675695
30	1	0	-2.795629	2.167077	-1.779907
31	1	0	-4.092812	1.353979	-2.679797
32	6	0	-3.377379	0.246574	-0.966866
33	1	0	-2.875621	-0.421801	-1.668531
34	1	0	-4.299003	-0.259910	-0.676814
35	6	0	-3.239628	0.658375	1.488208
36	1	0	-4.053053	1.358862	1.292524
37	1	0	-2.553854	1.162126	2.169278
38	6	0	-3.822509	-0.578228	2.164597
39	1	0	-3.945266	-0.401481	3.241968
40	1	0	-3.148588	-1.432199	2.031644
41	6	0	-5.592372	-2.160919	1.807862
42	1	0	-5.186585	-2.576071	2.738206
43	1	0	-6.673799	-2.072450	1.936137
44	6	0	-5.262954	-3.095130	0.650243
45	1	0	-4.185598	-3.098036	0.470859
46	1	0	-5.567126	-4.119181	0.906313
47	7	0	-2.553603	0.397393	0.228841
48	8	0	-4.631182	2.369515	-0.950594
49	8	0	-8.142766	2.033381	0.015764
50	8	0	-7.843590	-0.650125	-1.159938
51	8	0	-5.861487	-2.682167	-0.575477
52	8	0	-5.098132	-0.844929	1.579802
53	6	0	5.048070	-1.350604	-0.085224
54	6	0	4.069734	0.677237	0.064146
55	7	0	5.245757	0.000884	-0.013329
56	6	0	6.393155	0.745725	-0.007588
57	6	0	7.553975	0.007679	-0.089369
58	6	0	7.449339	-1.411394	-0.168261
59	6	0	6.224876	-2.097518	-0.167333
60	1	0	8.524257	0.479535	-0.094653
61	1	0	6.209464	-3.175928	-0.229553

62	6	0	4.459417	2.070263	0.132908
63	6	0	5.901045	2.115147	0.088685
64	6	0	3.727362	3.255789	0.226586
65	6	0	6.570266	3.338633	0.139314
66	6	0	5.820698	4.505679	0.232701
67	6	0	4.416709	4.462197	0.275628
68	1	0	3.860853	5.389490	0.348589
69	1	0	7.652443	3.377486	0.106748
70	1	0	2.645168	3.232737	0.260275
71	7	0	3.708460	-1.578035	-0.055386
72	6	0	3.103534	-0.353101	0.035594
73	1	0	6.324647	5.463659	0.273138
74	6	0	8.678974	-2.247572	-0.258194
75	8	0	8.678591	-3.460987	-0.325102
76	8	0	9.801395	-1.512656	-0.258186
77	6	0	11.045938	-2.238331	-0.344688
78	1	0	11.822797	-1.478753	-0.331988
79	1	0	11.150306	-2.908917	0.508067
80	1	0	11.083617	-2.811012	-1.271181

Rotational constants (GHZ): 0.1781286 0.0234097
0.0215383

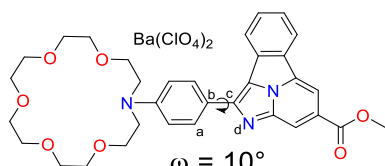


G1 – Ba(ClO₄)₂.
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.317265	-0.159965	2.163101
2	6	0	0.701280	1.087033	2.304182
3	6	0	0.574887	-1.287456	2.547247
4	6	0	-0.600492	1.214862	2.761324
5	1	0	1.221027	1.979646	1.998351
6	6	0	-0.718334	-1.173116	3.033144
7	1	0	1.024110	-2.265945	2.440980
8	6	0	-1.359421	0.083970	3.132038
9	1	0	-1.026726	2.205571	2.791542
10	1	0	-1.235444	-2.078626	3.307609
11	6	0	-5.007641	-0.681984	-2.572940
12	1	0	-5.475184	0.309560	-2.626520
13	1	0	-5.746151	-1.429327	-2.889805
14	6	0	-3.795177	-0.793757	-3.475913
15	1	0	-4.084662	-0.585631	-4.511984
16	1	0	-3.390416	-1.803541	-3.409376
17	6	0	-2.652993	1.359904	-3.678069
18	1	0	-3.024085	1.322068	-4.708076
19	1	0	-1.594766	1.608493	-3.689438
20	6	0	-3.411862	2.418439	-2.895192
21	1	0	-4.500648	2.308860	-2.992175
22	1	0	-3.126323	3.406561	-3.276185
23	6	0	-3.531745	3.356084	-0.707506
24	1	0	-4.630913	3.357483	-0.719127
25	1	0	-3.170419	4.320259	-1.087299
26	6	0	-3.007783	3.144554	0.697863
27	1	0	-3.406931	3.919212	1.358981
28	1	0	-1.918576	3.199622	0.690894
29	6	0	-4.196994	1.769350	2.338880
30	1	0	-4.910387	0.964162	2.172778
31	1	0	-4.743661	2.710175	2.474250
32	6	0	-3.374144	1.465949	3.592250
33	1	0	-4.064932	1.460687	4.443085
34	1	0	-2.662753	2.267762	3.788281
35	6	0	-3.458590	-0.991556	3.904481
36	1	0	-4.370055	-0.631617	4.384457
37	1	0	-2.923634	-1.587433	4.654734
38	6	0	-3.851235	-1.937215	2.767209

39	1	0	-4.617376	-2.617276	3.163125	5	1	0	-1.020370	2.988212	-1.125819
40	1	0	-3.020183	-2.544101	2.408370	6	6	0	1.378336	0.781040	-3.167492
41	6	0	-5.196956	-2.026640	0.831250	7	1	0	-0.279957	-0.554004	-3.404320
42	1	0	-4.631950	-2.894908	0.482027	8	6	0	1.886221	1.941277	-2.542264
43	1	0	-6.069921	-2.374516	1.401676	9	1	0	1.265832	3.666080	-1.374153
44	6	0	-5.684771	-1.232168	-0.352509	10	1	0	2.022876	0.136362	-3.742520
45	1	0	-6.431493	-1.837310	-0.879489	11	6	0	4.330346	-1.928605	2.487597
46	1	0	-6.157864	-0.294274	-0.032621	12	1	0	4.638056	-1.135736	3.181660
47	7	0	-2.679670	0.188727	3.555914	13	1	0	5.091847	-2.718677	2.509039
48	8	0	-3.396570	1.840284	1.154724	14	6	0	2.998360	-2.539689	2.872132
49	8	0	-3.046679	2.299238	-1.524331	15	1	0	3.058397	-2.951858	3.885632
50	8	0	-2.737057	0.070410	-3.071997	16	1	0	2.753454	-3.337849	2.171571
51	8	0	-4.597877	-0.952087	-1.233305	17	6	0	1.580333	-0.859650	3.945092
52	8	0	-4.385656	-1.201018	1.665010	18	1	0	1.797817	-1.440777	4.847871
53	56	0	-1.967969	-0.112638	-0.387537	19	1	0	0.508409	-0.692367	3.878690
54	6	0	3.557079	0.697151	1.136486	20	6	0	2.296682	0.479640	4.011095
55	6	0	4.404649	-1.389099	0.871834	21	1	0	3.361943	0.372423	4.256487
56	6	0	5.686522	0.630700	0.193589	22	1	0	1.820024	1.090769	4.787135
57	6	0	5.461268	-2.197670	0.448839	23	6	0	2.600192	2.469012	2.730874
58	1	0	5.418257	-3.274241	0.527524	24	1	0	3.663791	2.521052	3.003576
59	6	0	6.729008	-0.168151	-0.226032	25	1	0	2.017807	3.054166	3.453827
60	1	0	7.629682	0.250668	-0.647423	26	6	0	2.370076	3.017421	1.337274
61	6	0	6.598694	-1.578640	-0.091385	27	1	0	2.716852	4.053505	1.282863
62	6	0	5.289321	2.022749	0.308085	28	1	0	1.303852	2.986001	1.108616
63	6	0	3.969983	2.068786	0.892527	29	6	0	4.161716	2.785468	-0.315727
64	6	0	5.958657	3.193707	-0.046852	30	1	0	4.911656	2.003040	-0.404038
65	1	0	6.946620	3.146979	-0.490129	31	1	0	4.573916	3.614406	0.272340
66	6	0	3.368707	3.314633	1.094812	32	6	0	3.787285	3.287111	-1.715112
67	6	0	4.053006	4.467207	0.737033	33	1	0	4.699923	3.680907	-2.173526
68	1	0	3.579826	5.430599	0.887359	34	1	0	3.099241	4.130212	-1.649454
69	6	0	5.336528	4.414183	0.171906	35	6	0	4.190567	1.424173	-3.307723
70	1	0	2.371150	3.395978	1.501376	36	1	0	5.132445	1.974968	-3.324138
71	7	0	4.612923	-0.044751	0.701497	37	1	0	3.875939	1.314293	-4.353051
72	1	0	5.840053	5.333647	-0.101442	38	6	0	4.465509	0.011273	-2.778993
73	7	0	3.188533	-1.554315	1.429337	39	1	0	5.380554	-0.336873	-3.277946
74	6	0	2.650462	-0.309322	1.593599	40	1	0	3.672794	-0.698386	-3.014380
75	6	0	7.698475	-2.480400	-0.527482	41	6	0	5.374522	-1.137524	-0.933611
76	8	0	7.681957	-3.686518	-0.432421	42	1	0	4.866885	-2.048738	-1.259656
77	8	0	8.744636	-1.801612	-1.052598	43	1	0	6.387493	-1.122153	-1.361159
78	6	0	9.845344	-2.609428	-1.500577	44	6	0	5.491584	-1.134457	0.568424
79	1	0	10.580606	-1.908121	-1.888751	45	1	0	6.196769	-1.925050	0.850048
80	1	0	10.259697	-3.182593	-0.670173	46	1	0	5.882003	-0.174874	0.932836
81	1	0	9.518995	-3.297538	-2.281351	47	7	0	3.236197	2.271681	-2.602356
82	17	0	-1.975678	-3.553607	-0.855906	48	8	0	3.055857	2.199353	0.379732
83	17	0	0.467319	2.133368	-1.592772	49	8	0	2.169021	1.114334	2.742902
84	8	0	-3.324509	-4.131059	-1.079646	50	8	0	1.925796	-1.606913	2.778584
85	8	0	-1.980846	-2.776366	0.461928	51	8	0	4.223753	-1.401764	1.166366
86	8	0	-1.685649	-2.501040	-1.906601	52	8	0	4.662208	0.018825	-1.366680
87	8	0	-0.937125	-4.586958	-0.834686	53	56	0	1.634323	-0.312326	0.321059
88	8	0	0.017026	0.783990	-2.126655	54	6	0	-3.229537	1.327168	-1.236694
89	8	0	-0.149223	2.218947	-0.204458	55	6	0	-3.659629	-0.880793	-1.493965
90	8	0	-0.080341	3.212450	-2.451883	56	6	0	-5.256307	0.631134	-0.333173
91	8	0	1.930831	2.195965	-1.505207	57	6	0	-4.517381	-1.957833	-1.265357
						58	1	0	-4.271536	-2.958212	-1.590728
						59	6	0	-6.099205	-0.433890	-0.098830
						60	1	0	-7.025904	-0.315809	0.440923
						61	6	0	-5.716192	-1.718151	-0.576698
						62	6	0	-5.119109	2.056439	-0.085779
						63	6	0	-3.865334	2.491787	-0.653657
						64	6	0	-5.957095	2.957714	0.567922
						65	1	0	-6.893047	2.622234	0.999329
						66	6	0	-3.511400	3.840614	-0.559551
						67	6	0	-4.362587	4.721736	0.094959
						68	1	0	-4.087413	5.767517	0.169810
						69	6	0	-5.572092	4.288636	0.659414
						70	1	0	-2.592377	4.207144	-0.996743
						71	7	0	-4.118906	0.321144	-1.022036
						72	1	0	-6.211101	5.001057	1.167170
						73	7	0	-2.444858	-0.674915	-2.046745
						74	6	0	-2.151716	0.648221	-1.874884
						75	6	0	-6.594329	-2.896976	-0.348413
						76	8	0	-6.356659	-4.020386	-0.729396
						77	8	0	-7.713780	-2.580274	0.343263
						78	6	0	-8.608638	-3.672969	0.606460
						79	1	0	-9.437058	-3.241653	1.164050

Rotational constants (GHZ): 0.0714350 0.0300449
0.0277447

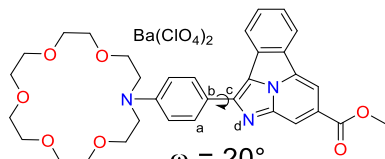


$\omega = 10^\circ$
G1 – Ba(ClO₄)₂.
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.846630	1.168572	-2.257382
2	6	0	-0.369803	2.377538	-1.731907
3	6	0	0.056510	0.388857	-2.992877
4	6	0	0.954120	2.754134	-1.858983

80	1	0	-8.959794	-4.111551	-0.328519
81	1	0	-8.106946	-4.442258	1.194836
82	17	0	2.164638	-3.397751	-1.175024
83	17	0	-1.267712	0.782718	2.004981
84	8	0	3.512539	-3.982130	-0.968179
85	8	0	2.314979	-2.008217	-1.798131
86	8	0	1.506115	-3.135226	0.165187
87	8	0	1.325855	-4.248791	-2.022888
88	8	0	-0.708728	-0.617080	1.821313
89	8	0	-0.499752	1.635627	1.007281
90	8	0	-0.986604	1.251809	3.384928
91	8	0	-2.706126	0.807381	1.710493

Rotational constants (GHZ): 0.0704045 0.0341378
0.0311193

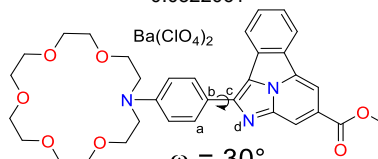


$\omega = 20^\circ$
G1 – Ba(ClO₄)₂.
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.682861	-1.592230	-2.067480
2	6	0	0.262846	-2.702212	-1.319136
3	6	0	-0.261671	-0.983609	-2.904316
4	6	0	-1.057786	-3.111942	-1.314918
5	1	0	0.955431	-3.181496	-0.642693
6	6	0	-1.579489	-1.422710	-2.946588
7	1	0	0.033179	-0.125782	-3.494992
8	6	0	-2.037343	-2.439703	-2.080988
9	1	0	-1.330479	-3.923785	-0.658598
10	1	0	-2.260468	-0.909649	-3.605408
11	6	0	-4.066028	2.445417	2.189347
12	1	0	-4.350447	1.833815	3.055503
13	1	0	-4.806624	3.247871	2.078467
14	6	0	-2.701714	3.080599	2.362335
15	1	0	-2.695779	3.704394	3.263247
16	1	0	-2.480333	3.699901	1.493449
17	6	0	-1.276964	1.609860	3.701292
18	1	0	-1.446640	2.366755	4.474813
19	1	0	-0.212149	1.403279	3.631497
20	6	0	-2.015419	0.331029	4.063052
21	1	0	-3.067103	0.513562	4.321601
22	1	0	-1.517807	-0.123082	4.928567
23	6	0	-2.400916	-1.869855	3.230671
24	1	0	-3.449820	-1.841389	3.558340
25	1	0	-1.789579	-2.308156	4.029623
26	6	0	-2.249098	-2.696013	1.969533
27	1	0	-2.606566	-3.714516	2.147598
28	1	0	-1.196397	-2.733379	1.686990
29	6	0	-4.138591	-2.765602	0.418195
30	1	0	-4.883440	-1.998801	0.220468
31	1	0	-4.516816	-3.443555	1.192935
32	6	0	-3.874675	-3.558152	-0.867356
33	1	0	-4.821671	-4.019351	-1.164738
34	1	0	-3.188699	-4.383394	-0.675217
35	6	0	-4.388144	-2.055777	-2.777835
36	1	0	-5.330110	-2.582574	-2.616724
37	1	0	-4.151056	-2.162557	-3.843676
38	6	0	-4.621974	-0.560270	-2.527524
39	1	0	-5.567489	-0.305783	-3.027239
40	1	0	-3.844535	0.074233	-2.952765
41	6	0	-5.362976	0.973321	-0.902524
42	1	0	-4.855423	1.773632	-1.446428
43	1	0	-6.406687	0.917576	-1.244816
44	6	0	-5.362714	1.285829	0.571406
45	1	0	-6.037065	2.135048	0.731336

46	1	0	-5.734225	0.433316	1.155475
47	7	0	-3.386593	-2.764468	-1.988185
48	8	0	-2.976017	-2.080489	0.898016
49	8	0	-1.953210	-0.550297	2.946580
50	8	0	-1.653753	2.117021	2.420483
51	8	0	-4.051765	1.641172	1.011450
52	8	0	-4.723849	-0.278765	-1.134935
53	56	0	-1.501845	0.349898	0.270653
54	6	0	3.132647	-1.528372	-1.216504
55	6	0	3.353597	0.701960	-1.524791
56	6	0	5.134788	-0.647654	-0.433036
57	6	0	4.116588	1.855459	-1.339888
58	1	0	3.761225	2.827283	-1.650291
59	6	0	5.886071	0.492126	-0.244564
60	1	0	6.840696	0.466093	0.257454
61	6	0	5.364505	1.731275	-0.710355
62	6	0	5.125390	-2.073374	-0.145776
63	6	0	3.883406	-2.620505	-0.636744
64	6	0	6.059145	-2.892163	0.486598
65	1	0	6.987938	-2.478086	0.861464
66	6	0	3.630890	-3.986906	-0.489137
67	6	0	4.577278	-4.783378	0.143038
68	1	0	4.385956	-5.843799	0.260871
69	6	0	5.778079	-4.244718	0.631362
70	1	0	2.716630	-4.424843	-0.868857
71	7	0	3.947187	-0.448873	-1.076860
72	1	0	6.493213	-4.893110	1.123238
73	7	0	2.127279	0.382217	-1.997261
74	6	0	1.966550	-0.959867	-1.795089
75	6	0	6.139142	2.987898	-0.525875
76	8	0	5.778998	4.082655	-0.893616
77	8	0	7.316584	2.779757	0.108599
78	6	0	8.117144	3.952295	0.327658
79	1	0	9.009492	3.602442	0.842020
80	1	0	8.377946	4.418720	-0.623282
81	1	0	7.575938	4.673231	0.941724
82	17	0	-2.146832	3.057745	-1.799111
83	17	0	1.436684	-0.499202	2.035214
84	8	0	-3.461498	3.718232	-1.608353
85	8	0	-2.372506	1.573771	-2.093878
86	8	0	-1.373171	3.065793	-0.494817
87	8	0	-1.375724	3.680160	-2.878686
88	8	0	0.912650	0.860472	1.611808
89	8	0	0.605783	-1.496548	1.243886
90	8	0	1.201527	-0.691690	3.487909
91	8	0	2.860692	-0.631000	1.698114

Rotational constants (GHZ): 0.0699580 0.0358933
0.0322061



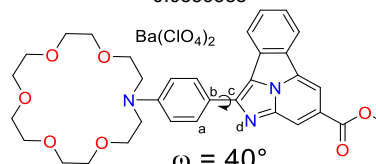
$\omega = 30^\circ$
G1 – Ba(ClO₄)₂.
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.245596	-2.180338	-1.871351
2	6	0	-0.135032	-3.160458	-0.938383
3	6	0	-0.746808	-1.687988	-2.730891
4	6	0	-1.468903	-3.483924	-0.750058
5	1	0	0.602563	-3.563293	-0.256444
6	6	0	-2.072509	-2.065998	-2.596064
7	1	0	-0.484874	-0.941335	-3.469295
8	6	0	-2.487745	-2.852002	-1.501120
9	1	0	-1.714998	-4.161891	0.053261
10	1	0	-2.789461	-1.648021	-3.282156
11	6	0	-3.203465	3.163928	1.739272
12	1	0	-3.499526	2.840046	2.745667

13	1	0	-3.812778	4.036520	1.469381
14	6	0	-1.746407	3.574328	1.679226
15	1	0	-1.562588	4.381076	2.397951
16	1	0	-1.511503	3.926446	0.675627
17	6	0	-0.504893	2.200196	3.275158
18	1	0	-0.520254	3.118193	3.873062
19	1	0	0.510485	1.814804	3.236075
20	6	0	-1.414351	1.160384	3.911422
21	1	0	-2.407175	1.562949	4.152025
22	1	0	-0.943777	0.819407	4.841643
23	6	0	-2.140370	-1.084931	3.607402
24	1	0	-3.151533	-0.842457	3.964469
25	1	0	-1.529089	-1.409376	4.458706
26	6	0	-2.179274	-2.189700	2.571305
27	1	0	-2.635044	-3.084626	3.006239
28	1	0	-1.163601	-2.427665	2.258055
29	6	0	-4.208349	-2.323370	1.232994
30	1	0	-4.863610	-1.509197	0.933260
31	1	0	-4.568545	-2.742909	2.180140
32	6	0	-4.225782	-3.415539	0.158492
33	1	0	-5.247433	-3.803837	0.096794
34	1	0	-3.602094	-4.256702	0.460112
35	6	0	-4.852327	-2.260053	-1.946368
36	1	0	-5.813611	-2.578008	-1.539582
37	1	0	-4.824429	-2.613563	-2.984528
38	6	0	-4.843841	-0.724300	-2.013694
39	1	0	-5.809634	-0.436037	-2.454755
40	1	0	-4.058513	-0.326863	-2.656980
41	6	0	-5.078222	1.240364	-0.747580
42	1	0	-4.516201	1.778063	-1.514797
43	1	0	-6.152268	1.323032	-0.970536
44	6	0	-4.825907	1.871834	0.597667
45	1	0	-5.358497	2.829861	0.616142
46	1	0	-5.219638	1.242058	1.406598
47	7	0	-3.832096	-2.963973	-1.171895
48	8	0	-2.905375	-1.758515	1.414052
49	8	0	-1.557459	0.068186	3.010188
50	8	0	-0.853045	2.488957	1.919550
51	8	0	-3.433383	2.112744	0.804193
52	8	0	-4.710262	-0.136031	-0.726231
53	56	0	-1.111158	0.325834	0.189016
54	6	0	2.758523	-1.765598	-1.261228
55	6	0	2.554171	0.485814	-1.408606
56	6	0	4.666622	-0.584112	-0.658149
57	6	0	3.113944	1.746730	-1.208408
58	1	0	2.548705	2.650980	-1.382509
59	6	0	5.225204	0.660427	-0.462744
60	1	0	6.229145	0.778341	-0.085691
61	6	0	4.435924	1.810794	-0.744270
62	6	0	4.938521	-2.004952	-0.490264
63	6	0	3.752495	-2.735051	-0.863169
64	6	0	6.067375	-2.683128	-0.034981
65	1	0	6.958001	-2.137652	0.254291
66	6	0	3.736268	-4.127547	-0.771545
67	6	0	4.874385	-4.781179	-0.315805
68	1	0	4.872741	-5.862319	-0.238932
69	6	0	6.028124	-4.069526	0.049508
70	1	0	2.851699	-4.687163	-1.050549
71	7	0	3.384569	-0.562358	-1.128180
72	1	0	6.897188	-4.610090	0.404861
73	7	0	1.348551	-0.027210	-1.755768
74	6	0	1.458073	-1.395268	-1.660007
75	6	0	4.992976	3.173463	-0.523466
76	8	0	4.386157	4.204551	-0.699896
77	8	0	6.276023	3.142294	-0.094628
78	6	0	6.879372	4.423638	0.146567
79	1	0	7.892541	4.209280	0.479259
80	1	0	6.891186	5.017177	-0.768483
81	1	0	6.327409	4.965191	0.915876
82	17	0	-1.727245	2.587385	-2.362962
83	17	0	1.667840	-0.767508	2.146791
84	8	0	-2.874305	3.517479	-2.226219
85	8	0	-2.233877	1.151718	-2.242914
86	8	0	-0.781856	2.762378	-1.189136
87	8	0	-1.022674	2.773334	-3.636630

88	8	0	1.429093	0.590253	1.517048
89	8	0	0.684137	-1.694539	1.453676
90	8	0	1.366192	-0.708490	3.599217
91	8	0	3.048912	-1.212050	1.901670

Rotational constants (GHZ): 0.0684251 0.0414711
0.0359588

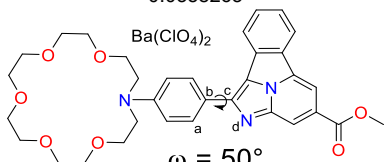


G1 – Ba(ClO₄)₂.
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.287951	-2.339778	-1.637211
2	6	0	-0.088778	-3.213213	-0.604910
3	6	0	-0.688461	-1.983571	-2.576372
4	6	0	-1.420455	-3.540435	-0.404782
5	1	0	0.644913	-3.519357	0.129325
6	6	0	-2.011947	-2.362724	-2.416754
7	1	0	-0.422845	-1.330738	-3.397908
8	6	0	-2.434215	-3.019371	-1.241969
9	1	0	-1.671016	-4.124517	0.467738
10	1	0	-2.723410	-2.045022	-3.160421
11	6	0	-3.313301	3.261752	1.414756
12	1	0	-3.627035	3.025029	2.440000
13	1	0	-3.929905	4.095766	1.054459
14	6	0	-1.862116	3.691448	1.348655
15	1	0	-1.709143	4.567262	1.989563
16	1	0	-1.609370	3.949980	0.321048
17	6	0	-0.631638	2.503689	3.096248
18	1	0	-0.689541	3.472759	3.604106
19	1	0	0.395776	2.148940	3.114819
20	6	0	-1.524499	1.499009	3.807437
21	1	0	-2.538131	1.885995	3.977181
22	1	0	-1.074524	1.269685	4.781465
23	6	0	-2.176844	-0.787186	3.696839
24	1	0	-3.199498	-0.533420	4.011009
25	1	0	-1.580122	-1.028294	4.585547
26	6	0	-2.177345	-1.973933	2.754884
27	1	0	-2.622981	-2.840267	3.253553
28	1	0	-1.152221	-2.215640	2.476337
29	6	0	-4.190700	-2.237911	1.412128
30	1	0	-4.844295	-1.459310	1.026562
31	1	0	-4.562629	-2.566442	2.390262
32	6	0	-4.190249	-3.427587	0.446324
33	1	0	-5.210054	-3.823801	0.409530
34	1	0	-3.568603	-4.234236	0.834843
35	6	0	-4.796546	-2.504070	-1.777867
36	1	0	-5.761856	-2.789282	-1.356439
37	1	0	-4.745447	-2.963735	-2.772627
38	6	0	-4.799689	-0.983849	-2.000539
39	1	0	-5.750680	-0.751377	-2.502457
40	1	0	-3.993093	-0.643422	-2.650430
41	6	0	-5.093421	1.092690	-0.938781
42	1	0	-4.510350	1.558539	-1.736584
43	1	0	-6.160240	1.144103	-1.202373
44	6	0	-4.888526	1.853352	0.346557
45	1	0	-5.427995	2.803431	0.255767
46	1	0	-5.304533	1.300424	1.199412
47	7	0	-3.781444	-3.104058	-0.915750
48	8	0	-2.892187	-1.652043	1.555866
49	8	0	-1.599098	0.319990	3.014909
50	8	0	-0.956887	2.651500	1.712511
51	8	0	-3.505177	2.126949	0.573606
52	8	0	-4.718558	-0.271710	-0.772308
53	56	0	-1.124828	0.333922	0.174382
54	6	0	2.823453	-1.844231	-1.178096

55	6	0	2.536354	0.397379	-1.330269
56	6	0	4.711308	-0.592019	-0.658336
57	6	0	3.057822	1.678757	-1.158340
58	1	0	2.452110	2.560782	-1.308447
59	6	0	5.232132	0.672164	-0.488789
60	1	0	6.242237	0.827546	-0.143068
61	6	0	4.393202	1.792476	-0.747663
62	6	0	5.034061	-2.000729	-0.475235
63	6	0	3.860572	-2.774515	-0.795419
64	6	0	6.199280	-2.635364	-0.048881
65	1	0	7.081875	-2.057485	0.199171
66	6	0	3.891186	-4.165041	-0.679491
67	6	0	5.064841	-4.774589	-0.253550
68	1	0	5.100421	-5.853701	-0.158711
69	6	0	6.207252	-4.020692	0.059154
70	1	0	3.014820	-4.755770	-0.917422
71	7	0	3.415845	-0.619226	-1.089610
72	1	0	7.105162	-4.527453	0.391864
73	7	0	1.331646	-0.160127	-1.605206
74	6	0	1.495552	-1.524310	-1.517565
75	6	0	4.907954	3.175512	-0.550736
76	8	0	4.257598	4.182981	-0.706650
77	8	0	6.206045	3.192241	-0.169655
78	6	0	6.770417	4.495360	0.048549
79	1	0	7.802125	4.318898	0.344451
80	1	0	6.727272	5.086963	-0.866805
81	1	0	6.227150	5.017755	0.837039
82	17	0	-1.713407	2.332072	-2.592382
83	17	0	1.664318	-0.506170	2.221210
84	8	0	-2.872174	3.257334	-2.581574
85	8	0	-2.210162	0.910421	-2.338885
86	8	0	-0.800557	2.638569	-1.419874
87	8	0	-0.976902	2.394330	-3.860405
88	8	0	1.368844	0.814603	1.542761
89	8	0	0.685503	-1.491472	1.602830
90	8	0	1.409996	-0.392822	3.678242
91	8	0	3.047539	-0.928059	1.943289

Rotational constants (GHZ): 0.0683581 0.0411940
0.0358263

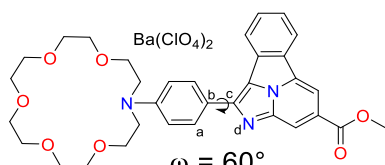


G1 – Ba(ClO₄)₂.
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.368426	2.475186	-1.322086
2	6	0	0.007083	3.208431	-0.187168
3	6	0	0.587005	2.292291	-2.327565
4	6	0	1.332887	3.551111	0.025808
5	1	0	-0.718324	3.387760	0.595399
6	6	0	1.905101	2.683499	-2.143247
7	1	0	0.317807	1.756979	-3.229236
8	6	0	2.338264	3.185391	-0.898411
9	1	0	1.589477	4.017927	0.964546
10	1	0	2.606258	2.494443	-2.939017
11	6	0	3.516740	-3.323247	0.977044
12	1	0	3.855573	-3.195775	2.013850
13	1	0	4.148334	-4.087376	0.504955
14	6	0	2.079447	-3.795503	0.902631
15	1	0	1.977693	-4.748327	1.434557
16	1	0	1.800208	-3.935651	-0.141146
17	6	0	0.866924	-2.880523	2.819296
18	1	0	0.993658	-3.898410	3.204028
19	1	0	-0.176652	-2.588473	2.909043
20	6	0	1.729843	-1.918875	3.620258
21	1	0	2.771885	-2.257306	3.697130

22	1	0	1.315194	-1.845492	4.633826
23	6	0	2.262081	0.397521	3.764418
24	1	0	3.304264	0.149590	4.012255
25	1	0	1.694057	0.518451	4.695660
26	6	0	2.187237	1.676462	2.955573
27	1	0	2.611583	2.505268	3.530733
28	1	0	1.145020	1.900331	2.729439
29	6	0	4.163797	2.134724	1.610213
30	1	0	4.819690	1.419633	1.119946
31	1	0	4.553646	2.350954	2.612403
32	6	0	4.122286	3.430723	0.793512
33	1	0	5.134644	3.846883	0.784747
34	1	0	3.496713	4.173981	1.288576
35	6	0	4.699953	2.821544	-1.545685
36	1	0	5.667803	3.084888	-1.115774
37	1	0	4.604288	3.401388	-2.471972
38	6	0	4.742387	1.342782	-1.956631
39	1	0	5.674091	1.208594	-2.526214
40	1	0	3.914408	1.054433	-2.605036
41	6	0	5.136778	-0.838204	-1.172796
42	1	0	4.525351	-1.217013	-1.994984
43	1	0	6.190471	-0.831098	-1.489065
44	6	0	5.008316	-1.756066	0.016156
45	1	0	5.563035	-2.672984	-0.215357
46	1	0	5.453091	-1.301133	0.911453
47	7	0	3.690326	3.266287	-0.589369
48	8	0	2.877575	1.512828	1.711205
49	8	0	1.694542	-0.647551	2.984131
50	8	0	1.153735	-2.842178	1.419565
51	8	0	3.643379	-2.092889	0.268697
52	8	0	4.745021	0.485576	-0.821853
53	56	0	1.157387	-0.358529	0.155087
54	6	0	-2.919030	1.922261	-1.028762
55	6	0	-2.579515	-0.308866	-1.209843
56	6	0	-4.803868	0.622642	-0.627794
57	6	0	-3.082611	-1.603549	-1.089246
58	1	0	-2.453006	-2.471005	-1.223522
59	6	0	-5.306034	-0.654156	-0.506281
60	1	0	-6.326929	-0.836403	-0.208671
61	6	0	-4.433012	-1.752252	-0.747529
62	6	0	-5.162811	2.020662	-0.426225
63	6	0	-3.991216	2.823834	-0.671977
64	6	0	-6.360100	2.623408	-0.044090
65	1	0	-7.242428	2.023611	0.146205
66	6	0	-4.054873	4.210533	-0.526707
67	6	0	-5.260045	4.787955	-0.145947
68	1	0	-5.321801	5.863753	-0.029545
69	6	0	-6.400991	4.005629	0.093637
70	1	0	-3.179479	4.822333	-0.708262
71	7	0	-3.491748	0.684811	-1.000587
72	1	0	-7.324281	4.487617	0.391897
73	7	0	-1.372540	0.278298	-1.402050
74	6	0	-1.569903	1.637069	-1.302241
75	6	0	-4.926981	-3.149285	-0.601598
76	8	0	-4.250614	-4.139999	-0.753656
77	8	0	-6.238199	-3.199459	-0.272753
78	6	0	-6.784196	-4.517769	-0.104180
79	1	0	-7.829933	-4.367763	0.154709
80	1	0	-6.693616	-5.088302	-1.029387
81	1	0	-6.261397	-5.046311	0.693955
82	17	0	1.732565	-1.977750	-2.852297
83	17	0	-1.632866	0.117351	2.289092
84	8	0	2.929309	-2.842321	-2.991287
85	8	0	2.176615	-0.574609	-2.444474
86	8	0	0.878311	-2.465667	-1.697289
87	8	0	0.952136	-1.922026	-4.094278
88	8	0	-1.240104	-1.134499	1.534580
89	8	0	-0.686211	1.197084	1.787130
90	8	0	-1.434920	-0.086913	3.743253
91	8	0	-3.023865	0.488427	1.974072

Rotational constants (GHZ): 0.0683152 0.0403368
0.0352488

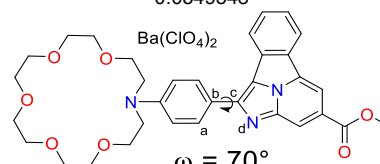


G1 – Ba(ClO₄)₂.
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.421092	2.582827	-1.015789
2	6	0	-0.017816	3.152851	0.199088
3	6	0	0.493331	2.579083	-2.072968
4	6	0	1.308588	3.494577	0.413130
5	1	0	-0.717193	3.201798	1.022870
6	6	0	1.813431	2.960168	-1.876848
7	1	0	0.198359	2.179719	-3.035163
8	6	0	2.284316	3.286662	-0.587798
9	1	0	1.591536	3.826939	1.400103
10	1	0	2.488831	2.901013	-2.714578
11	6	0	3.614805	-3.366431	0.518901
12	1	0	4.001329	-3.346320	1.546662
13	1	0	4.230929	-4.066079	-0.061320
14	6	0	2.180734	-3.851439	0.460041
15	1	0	2.116811	-4.859759	0.884755
16	1	0	1.852836	-3.877996	-0.578692
17	6	0	1.045467	-3.184124	2.521284
18	1	0	1.200965	-4.237341	2.779537
19	1	0	0.003601	-2.921200	2.689279
20	6	0	1.932537	-2.306455	3.389182
21	1	0	2.982564	-2.628163	3.372975
22	1	0	1.570243	-2.363366	4.423877
23	6	0	2.445604	-0.011239	3.770466
24	1	0	3.503022	-0.268340	3.928116
25	1	0	1.933604	-0.003525	4.741373
26	6	0	2.310939	1.347567	3.113857
27	1	0	2.752220	2.117039	3.754919
28	1	0	1.254933	1.573368	2.965564
29	6	0	4.214660	1.978527	1.732611
30	1	0	4.850673	1.328569	1.136616
31	1	0	4.650609	2.089163	2.732993
32	6	0	4.125475	3.354083	1.064110
33	1	0	5.131685	3.785208	1.064510
34	1	0	3.509632	4.028977	1.659679
35	6	0	4.624179	3.032663	-1.350614
36	1	0	5.605110	3.253787	-0.926518
37	1	0	4.488211	3.720531	-2.194184
38	6	0	4.659939	1.614188	-1.935102
39	1	0	5.559796	1.559262	-2.565721
40	1	0	3.798290	1.390729	-2.565398
41	6	0	5.103686	-0.638894	-1.426269
42	1	0	4.447052	-0.926406	-2.250439
43	1	0	6.137804	-0.589383	-1.798501
44	6	0	5.043508	-1.687033	-0.344004
45	1	0	5.588529	-2.566048	-0.707868
46	1	0	5.535053	-1.331908	0.571803
47	7	0	3.644918	3.332897	-0.311592
48	8	0	2.938008	1.335384	1.826178
49	8	0	1.842041	-0.970456	2.911478
50	8	0	1.268814	-2.979417	1.124605
51	8	0	3.695959	-2.065488	-0.057846
52	8	0	4.732373	0.634139	-0.906315
53	56	0	1.183340	-0.370174	0.149094
54	6	0	-2.981591	1.990210	-0.862251
55	6	0	-2.598089	-0.231638	-1.066032
56	6	0	-4.862239	0.653161	-0.575706
57	6	0	-3.086197	-1.536433	-1.002486
58	1	0	-2.438240	-2.391227	-1.128023
59	6	0	-5.349058	-0.633164	-0.505470
60	1	0	-6.380218	-0.837459	-0.262477
61	6	0	-4.448088	-1.712766	-0.730200

62	6	0	-5.254589	2.042283	-0.369775
63	6	0	-4.086295	2.868424	-0.544353
64	6	0	-6.480116	2.619145	-0.040793
65	1	0	-7.360572	2.002018	0.094972
66	6	0	-4.181222	4.251404	-0.383173
67	6	0	-5.414050	4.802942	-0.055708
68	1	0	-5.500210	5.875678	0.072642
69	6	0	-6.551840	3.998377	0.114369
70	1	0	-3.308264	4.879938	-0.511076
71	7	0	-3.534694	0.743156	-0.882122
72	1	0	-7.497366	4.460429	0.371689
73	7	0	-1.393677	0.378532	-1.185030
74	6	0	-1.617527	1.732611	-1.076306
75	6	0	-4.926718	-3.120215	-0.642983
76	8	0	-4.229836	-4.096669	-0.793844
77	8	0	-6.249427	-3.197446	-0.370766
78	6	0	-6.782295	-4.527441	-0.261576
79	1	0	-7.840041	-4.399150	-0.042991
80	1	0	-6.644577	-5.070376	-1.197501
81	1	0	-6.285371	-5.070739	0.543123
82	17	0	1.629903	-1.623981	-3.049727
83	17	0	-1.556985	-0.174107	2.380283
84	8	0	2.827723	-2.441621	-3.359047
85	8	0	2.078385	-0.271575	-2.500510
86	8	0	0.849249	-2.264337	-1.917837
87	8	0	0.778927	-1.434252	-4.231065
88	8	0	-1.139074	-1.350656	1.524941
89	8	0	-0.608314	0.953139	2.000606
90	8	0	-1.390028	-0.508019	3.812969
91	8	0	-2.943418	0.218381	2.066438

Rotational constants (GHZ): 0.0680102 0.0398227
0.0349548

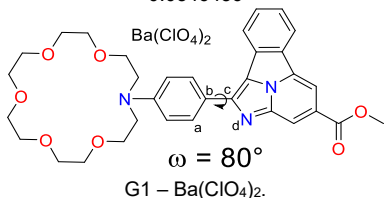


G1 – Ba(ClO₄)₂.
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.483310	2.671310	-0.627579
2	6	0	-0.016789	3.037807	0.641083
3	6	0	0.365160	2.866961	-1.719607
4	6	0	1.315494	3.369970	0.836531
5	1	0	-0.667308	2.933773	1.498776
6	6	0	1.692436	3.230224	-1.534752
7	1	0	0.019869	2.628322	-2.717806
8	6	0	2.233452	3.350683	-0.237216
9	1	0	1.650746	3.538895	1.848209
10	1	0	2.320545	3.318867	-2.406417
11	6	0	3.691685	-3.357379	-0.053095
12	1	0	4.147836	-3.454631	0.941135
13	1	0	4.273700	-3.970265	-0.754151
14	6	0	2.262254	-3.859858	-0.074956
15	1	0	2.240490	-4.914795	0.221452
16	1	0	1.863107	-3.762223	-1.084238
17	6	0	1.253831	-3.488892	2.123343
18	1	0	1.423247	-4.566102	2.228323
19	1	0	0.224984	-3.257147	2.390104
20	6	0	2.195557	-2.727615	3.041895
21	1	0	3.243016	-3.030762	2.910451
22	1	0	1.906298	-2.929624	4.081568
23	6	0	2.738625	-0.496402	3.682250
24	1	0	3.806148	-0.757898	3.715700
25	1	0	2.311072	-0.622998	4.685426
26	6	0	2.545390	0.934882	3.224109
27	1	0	3.033573	1.620353	3.923683
28	1	0	1.479451	1.160857	3.191673

29	6	0	4.324879	1.778000	1.789537
30	1	0	4.920490	1.219961	1.070828
31	1	0	4.835766	1.773874	2.760052
32	6	0	4.168703	3.222837	1.305808
33	1	0	5.165237	3.676290	1.302648
34	1	0	3.577660	3.801569	2.016891
35	6	0	4.525995	3.235428	-1.155610
36	1	0	5.529360	3.406160	-0.761839
37	1	0	4.336246	4.034487	-1.882715
38	6	0	4.529158	1.911444	-1.930118
39	1	0	5.381283	1.952434	-2.624781
40	1	0	3.623580	1.762167	-2.519921
41	6	0	5.008780	-0.385497	-1.753083
42	1	0	4.288018	-0.573390	-2.552087
43	1	0	6.009222	-0.277561	-2.198055
44	6	0	5.038935	-1.563688	-0.812271
45	1	0	5.556397	-2.381797	-1.327126
46	1	0	5.600938	-1.320770	0.099645
47	7	0	3.606845	3.360764	-0.030988
48	8	0	3.066386	1.101765	1.900072
49	8	0	2.066029	-1.340922	2.757213
50	8	0	1.388258	-3.098074	0.755290
51	8	0	3.720085	-1.994956	-0.471168
52	8	0	4.679987	0.806308	-1.046273
53	56	0	1.218610	-0.384945	0.144184
54	6	0	-3.049890	2.049005	-0.609876
55	6	0	-2.628467	-0.162353	-0.852823
56	6	0	-4.929972	0.684549	-0.482519
57	6	0	-3.105673	-1.472818	-0.872534
58	1	0	-2.442737	-2.316447	-0.992067
59	6	0	-5.406176	-0.607569	-0.492187
60	1	0	-6.449780	-0.829584	-0.331772
61	6	0	-4.479927	-1.670609	-0.696594
62	6	0	-5.352787	2.064867	-0.273233
63	6	0	-4.185772	2.907660	-0.349715
64	6	0	-6.605784	2.620920	-0.020600
65	1	0	-7.485687	1.991209	0.040408
66	6	0	-4.309740	4.285975	-0.170513
67	6	0	-5.569519	4.816676	0.080245
68	1	0	-5.678202	5.885658	0.221959
69	6	0	-6.705951	3.996017	0.154788
70	1	0	-3.438151	4.926836	-0.224989
71	7	0	-3.584910	0.796047	-0.689877
72	1	0	-7.673109	4.442068	0.353141
73	7	0	-1.428341	0.465515	-0.888011
74	6	0	-1.673713	1.813170	-0.755392
75	6	0	-4.948853	-3.084272	-0.700381
76	8	0	-4.234630	-4.047645	-0.853108
77	8	0	-6.284438	-3.182959	-0.510832
78	6	0	-6.810084	-4.520307	-0.493691
79	1	0	-7.880101	-4.409395	-0.333045
80	1	0	-6.611879	-5.018945	-1.443295
81	1	0	-6.356458	-5.096091	0.313956
82	17	0	1.424029	-1.181163	-3.222664
83	17	0	-1.400901	-0.506166	2.516191
84	8	0	2.602086	-1.914932	-3.745202
85	8	0	1.898887	0.093436	-2.528892
86	8	0	0.754571	-1.994404	-2.131744
87	8	0	0.469769	-0.851142	-4.289192
88	8	0	-1.008755	-1.569635	1.512609
89	8	0	-0.440770	0.648389	2.271576
90	8	0	-1.222543	-1.022298	3.891417
91	8	0	-2.785291	-0.058536	2.271818

Rotational constants (GHz): 0.0674604 0.0392596
0.0346436

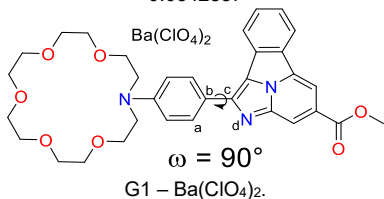


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.573716	2.726630	-0.063422
2	6	0	0.000197	2.827665	1.210274
3	6	0	0.182265	3.151024	-1.157506
4	6	0	1.341447	3.146575	1.363557
5	1	0	-0.572267	2.528951	2.078067
6	6	0	1.518602	3.497865	-1.009435
7	1	0	-0.240380	3.105809	-2.153656
8	6	0	2.165391	3.372227	0.238325
9	1	0	1.759326	3.108100	2.357626
10	1	0	2.072825	3.766734	-1.894283
11	6	0	3.709817	-3.221884	-0.896967
12	1	0	4.272403	-3.490646	0.006992
13	1	0	4.213721	-3.680566	-1.758175
14	6	0	2.288246	-3.745627	-0.859157
15	1	0	2.302976	-4.837646	-0.766353
16	1	0	1.780227	-3.470707	-1.783265
17	6	0	1.531721	-3.813164	1.466592
18	1	0	1.715257	-4.886905	1.350193
19	1	0	0.539206	-3.659329	1.884516
20	6	0	2.569334	-3.211519	2.400479
21	1	0	3.596158	-3.461321	2.101197
22	1	0	2.398892	-3.607128	3.410324
23	6	0	3.174974	-1.122571	3.377887
24	1	0	4.242242	-1.343379	3.231705
25	1	0	2.878287	-1.456111	4.380852
26	6	0	2.902487	0.361236	3.236552
27	1	0	3.464376	0.917866	3.992848
28	1	0	1.837319	0.545587	3.377130
29	6	0	4.472916	1.536817	1.788276
30	1	0	4.998766	1.128976	0.927492
31	1	0	5.087372	1.394726	2.685361
32	6	0	4.231053	3.033243	1.572821
33	1	0	5.209389	3.525132	1.566381
34	1	0	3.686595	3.456359	2.418187
35	6	0	4.371816	3.481849	-0.869113
36	1	0	5.403910	3.602433	-0.535783
37	1	0	4.111745	4.395501	-1.417661
38	6	0	4.317518	2.319605	-1.867355
39	1	0	5.095988	2.507850	-2.621669
40	1	0	3.358736	2.250468	-2.383592
41	6	0	4.818984	0.039985	-2.152871
42	1	0	4.012766	-0.020034	-2.887873
43	1	0	5.762169	0.248150	-2.679798
44	6	0	4.958793	-1.285647	-1.447328
45	1	0	5.424295	-1.985128	-2.151770
46	1	0	5.613784	-1.193775	-0.570424
47	7	0	3.551012	3.367522	0.329368
48	8	0	3.248125	0.803857	1.918322
49	8	0	2.404918	-1.799577	2.393049
50	8	0	1.507769	-3.174210	0.188419
51	8	0	3.687331	-1.805460	-1.054270
52	8	0	4.568545	1.080442	-1.213425
53	56	0	1.254350	-0.400793	0.122029
54	6	0	-3.138113	2.083002	-0.217416
55	6	0	-2.677818	-0.113388	-0.525944
56	6	0	-5.012749	0.707870	-0.337376
57	6	0	-3.141805	-1.421977	-0.662290
58	1	0	-2.464272	-2.256007	-0.762627
59	6	0	-5.475949	-0.582672	-0.467104
60	1	0	-6.529192	-0.814558	-0.433535
61	6	0	-4.525381	-1.631493	-0.633132
62	6	0	-5.464405	2.077746	-0.117828
63	6	0	-4.301662	2.926713	-0.041325
64	6	0	-6.741055	2.620069	0.021688
65	1	0	-7.618062	1.985829	-0.033846
66	6	0	-4.453676	4.297097	0.173555
67	6	0	-5.736558	4.813984	0.309877
68	1	0	-5.867032	5.876702	0.477691
69	6	0	-6.868731	3.987487	0.234857
70	1	0	-3.585766	4.942352	0.233721

71	7	0	-3.653440	0.831140	-0.393263
72	1	0	-7.854499	4.422930	0.345866
73	7	0	-1.485707	0.524851	-0.443526
74	6	0	-1.752679	1.860821	-0.258413
75	6	0	-4.981570	-3.043519	-0.766002
76	8	0	-4.249090	-3.994007	-0.911058
77	8	0	-6.328082	-3.155619	-0.706250
78	6	0	-6.843629	-4.492384	-0.820194
79	1	0	-7.924631	-4.393115	-0.752468
80	1	0	-6.555230	-4.930667	-1.776404
81	1	0	-6.462075	-5.116362	-0.011109
82	17	0	1.078693	-0.548975	-3.338840
83	17	0	-1.072454	-1.022459	2.694874
84	8	0	2.185585	-1.139439	-4.129100
85	8	0	1.630888	0.581528	-2.474462
86	8	0	0.546069	-1.571651	-2.354392
87	8	0	0.001058	-0.043926	-4.200778
88	8	0	-0.794892	-1.869322	1.470227
89	8	0	-0.156047	0.185113	2.561273
90	8	0	-0.722403	-1.780718	3.916892
91	8	0	-2.479075	-0.581371	2.703866

Rotational constants (GHZ): 0.0664160 0.0387757
0.0342857

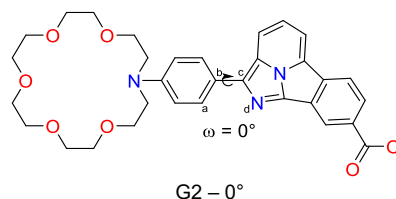


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.621283	2.698076	-0.507040
2	6	0	-0.083363	2.554963	-1.710141
3	6	0	-0.020245	3.341409	0.552704
4	6	0	-1.430579	2.874393	-1.792677
5	1	0	0.393317	2.072181	-2.553060
6	6	0	-1.363269	3.682694	0.472295
7	1	0	0.498463	3.474513	1.494280
8	6	0	-2.134198	3.335927	-0.657586
9	1	0	-1.948386	2.649086	-2.712044
10	1	0	-1.825286	4.123696	1.341098
11	6	0	-3.586705	-2.945920	1.722361
12	1	0	-4.269787	-3.353389	0.965234
13	1	0	-3.968285	-3.232478	2.711456
14	6	0	-2.185856	-3.507406	1.585234
15	1	0	-2.216400	-4.597914	1.691233
16	1	0	-1.553517	-3.088344	2.367829
17	6	0	-1.763023	-3.999041	-0.774641
18	1	0	-1.937767	-5.030169	-0.448455
19	1	0	-0.836534	-3.951796	-1.343031
20	6	0	-2.914914	-3.533857	-1.651078
21	1	0	-3.892410	-3.693826	-1.176496
22	1	0	-2.889744	-4.103514	-2.589205
23	6	0	-3.632744	-1.624091	-2.887714
24	1	0	-4.670500	-1.760244	-2.550387
25	1	0	-3.498864	-2.149442	-3.842302
26	6	0	-3.305739	-0.155802	-3.070172
27	1	0	-3.959108	0.281223	-3.831505
28	1	0	-2.268360	-0.056788	-3.390129
29	6	0	-4.625283	1.328796	-1.652263
30	1	0	-5.042132	1.075319	-0.679080
31	1	0	-5.353444	1.076161	-2.431978
32	6	0	-4.331766	2.830226	-1.703986
33	1	0	-5.294100	3.352476	-1.680754
34	1	0	-3.867970	3.092657	-2.656065
35	6	0	-4.213500	3.676392	0.631064
36	1	0	-5.275010	3.755228	0.390818

37	1	0	-3.896978	4.666778	0.980702
38	6	0	-4.051832	2.701436	1.802139
39	1	0	-4.732909	3.035449	2.599110
40	1	0	-3.037646	2.694027	2.205135
41	6	0	-4.500328	0.512092	2.528216
42	1	0	-3.595631	0.555506	3.139940
43	1	0	-5.356871	0.827633	3.142528
44	6	0	-4.741428	-0.908744	2.082681
45	1	0	-5.113521	-1.466401	2.950287
46	1	0	-5.507308	-0.945822	1.296333
47	7	0	-3.521460	3.331686	-0.603253
48	8	0	-3.438352	0.543465	-1.826046
49	8	0	-2.738166	-2.148143	-1.914860
50	8	0	-1.557098	-3.150414	0.356787
51	8	0	-3.537327	-1.524938	1.621533
52	8	0	-4.388563	1.377127	1.402711
53	56	0	-1.274301	-0.420498	-0.107251
54	6	0	3.173041	2.055858	-0.191425
55	6	0	2.686350	-0.125671	0.180934
56	6	0	5.029060	0.697612	0.172153
57	6	0	3.135338	-1.422239	0.433389
58	1	0	2.450156	-2.252160	0.513350
59	6	0	5.477575	-0.580751	0.422008
60	1	0	6.528775	-0.806587	0.512814
61	6	0	4.515809	-1.624466	0.551699
62	6	0	5.498149	2.058874	-0.062917
63	6	0	4.347230	2.897175	-0.290608
64	6	0	6.781492	2.602547	-0.096904
65	1	0	7.649587	1.976603	0.073672
66	6	0	4.517883	4.258253	-0.547485
67	6	0	5.807069	4.776341	-0.576910
68	1	0	5.951933	5.831796	-0.775822
69	6	0	6.927545	3.960409	-0.354118
70	1	0	3.659265	4.895417	-0.720755
71	7	0	3.670912	0.814598	0.082648
72	1	0	7.918680	4.396786	-0.383911
73	7	0	1.505872	0.506746	-0.022295
74	6	0	1.788264	1.830841	-0.258269
75	6	0	4.957427	-3.023072	0.814316
76	8	0	4.214476	-3.966638	0.949960
77	8	0	6.303751	-3.130852	0.887294
78	6	0	6.806210	-4.454445	1.135217
79	1	0	7.888894	-4.353711	1.160462
80	1	0	6.431236	-4.830908	2.087733
81	1	0	6.500194	-5.132069	0.337279
82	17	0	-0.605367	0.054056	3.261922
83	17	0	0.673108	-1.545719	-2.804952
84	8	0	-1.564546	-0.343894	4.319252
85	8	0	-1.297019	1.011434	2.295306
86	8	0	-0.231121	-1.151886	2.423180
87	8	0	0.596241	0.689502	3.823158
88	8	0	0.557806	-2.149292	-1.419172
89	8	0	-0.189091	-0.291951	-2.767051
90	8	0	0.128694	-2.492096	-3.805467
91	8	0	2.071598	-1.184531	-3.091749

Rotational constants (GHZ): 0.0653728 0.0390207
0.0342753



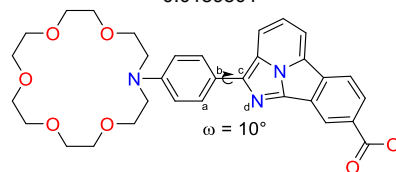
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.209482	0.339054	-0.283043
2	6	0	-0.381981	1.378633	0.170532

3	6	0	-0.570909	-0.754164	-0.893264
4	6	0	0.995728	1.337873	0.024975
5	1	0	-0.811029	2.253631	0.639836
6	6	0	0.804040	-0.811853	-1.041373
7	1	0	-1.174382	-1.580846	-1.245784
8	6	0	1.640233	0.237353	-0.587557
9	1	0	1.570418	2.185286	0.370747
10	1	0	1.231251	-1.694838	-1.494863
11	6	0	7.508322	-1.200247	2.814736
12	1	0	7.933193	-2.064510	2.294451
13	1	0	7.599574	-1.390721	3.893002
14	6	0	8.284055	0.057205	2.462120
15	1	0	9.308243	-0.028753	2.848240
16	1	0	7.813109	0.920389	2.937514
17	6	0	9.197563	-0.440907	0.294140
18	1	0	9.291089	-1.457407	0.694974
19	1	0	10.193240	0.021585	0.316910
20	6	0	8.695580	-0.553712	-1.131447
21	1	0	7.679295	-0.958470	-1.125766
22	1	0	9.344115	-1.252413	-1.672315
23	6	0	7.472379	1.145576	-2.323332
24	1	0	6.939688	0.318821	-2.809094
25	1	0	7.692728	1.898720	-3.082357
26	6	0	6.606573	1.729245	-1.215734
27	1	0	7.056941	2.651061	-0.823640
28	1	0	6.551587	1.012799	-0.394917
29	6	0	4.357382	2.311467	-0.729087
30	1	0	3.515589	2.785999	-1.236449
31	1	0	4.787279	3.033749	-0.021410
32	6	0	3.885498	1.071889	0.033614
33	1	0	3.369622	1.387997	0.941293
34	1	0	4.744063	0.485119	0.363180
35	6	0	3.644745	-0.813213	-1.580286
36	1	0	4.515146	-0.356725	-2.053934
37	1	0	2.960566	-1.085336	-2.383636
38	6	0	4.099998	-2.068624	-0.843533
39	1	0	4.180014	-2.911748	-1.543304
40	1	0	3.372690	-2.334494	-0.067849
41	6	0	5.778769	-2.730440	0.739345
42	1	0	5.304087	-3.706773	0.584200
43	1	0	6.856360	-2.871545	0.627013
44	6	0	5.448125	-2.223041	2.137536
45	1	0	4.384463	-1.984179	2.204192
46	1	0	5.665997	-3.008940	2.873451
47	7	0	3.010297	0.192144	-0.735861
48	8	0	5.312844	2.007186	-1.747493
49	8	0	8.729175	0.704214	-1.816585
50	8	0	8.287257	0.334136	1.066541
51	8	0	6.139457	-1.020268	2.464193
52	8	0	5.380249	-1.806017	-0.268353
53	6	0	-3.486246	1.391042	0.453324
54	6	0	-4.720529	-0.337834	-0.312167
55	6	0	-2.659670	0.366423	-0.140371
56	7	0	-3.444056	-0.659177	-0.589961
57	7	0	-4.746157	0.869691	0.301825
58	6	0	-5.981076	1.352622	0.657415
59	6	0	-5.956460	2.581803	1.277868
60	6	0	-4.697288	3.206278	1.482171
61	6	0	-3.481850	2.644567	1.089078
62	1	0	-6.866765	3.065788	1.604036
63	1	0	-4.681558	4.172301	1.970664
64	1	0	-2.563292	3.179459	1.278697
65	6	0	-6.095529	-0.747440	-0.395234
66	6	0	-6.886309	0.304756	0.208713
67	6	0	-6.731642	-1.883470	-0.911949
68	6	0	-8.269813	0.195375	0.278592
69	6	0	-8.883992	-0.945354	-0.243133
70	6	0	-8.109770	-1.970858	-0.831467
71	1	0	-8.622943	-2.839133	-1.223636
72	1	0	-8.866710	0.976990	0.728152
73	1	0	-6.154484	-2.679016	-1.366108
74	6	0	-10.354838	-1.121703	-0.200835
75	8	0	-10.945269	-2.090831	-0.640766
76	6	0	-12.422967	-0.174009	0.464778
77	1	0	-12.715609	-1.043333	1.053772

78	1	0	-12.739744	0.742835	0.954884
79	1	0	-12.855846	-0.243770	-0.533217
80	8	0	-10.986263	-0.086411	0.381998

Rotational constants (GHZ): 0.2384286 0.0192924
0.0189804

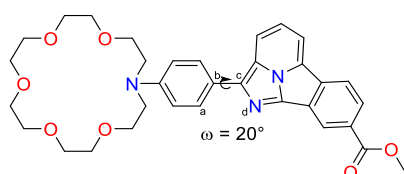


G2 - 10°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.212759	0.369937	-0.251491
2	6	0	-0.389689	1.316645	0.378758
3	6	0	-0.569611	-0.612051	-1.023599
4	6	0	0.988963	1.300329	0.237874
5	1	0	-0.823489	2.086859	1.002736
6	6	0	0.806842	-0.645706	-1.168113
7	1	0	-1.169886	-1.368171	-1.513560
8	6	0	1.638341	0.316212	-0.544181
9	1	0	1.561215	2.073791	0.729887
10	1	0	1.238636	-1.442618	-1.756731
11	6	0	7.499570	-1.647322	2.613988
12	1	0	7.934070	-2.412740	1.963152
13	1	0	7.582496	-2.011615	3.647259
14	6	0	8.271185	-0.345974	2.479365
15	1	0	9.292535	-0.489920	2.855581
16	1	0	7.791642	0.425923	3.085222
17	6	0	9.202628	-0.481719	0.266610
18	1	0	9.298707	-1.549070	0.499338
19	1	0	10.195917	-0.024983	0.369459
20	6	0	8.708563	-0.364407	-1.161305
21	1	0	7.693887	-0.768006	-1.227169
22	1	0	9.362905	-0.963781	-1.804657
23	6	0	7.484138	1.502522	-2.066525
24	1	0	6.958589	0.766109	-2.686823
25	1	0	7.704839	2.372700	-2.687800
26	6	0	6.608940	1.889713	-0.882807
27	1	0	7.054197	2.732857	-0.337685
28	1	0	6.550235	1.045105	-0.194896
29	6	0	4.355984	2.384464	-0.322007
30	1	0	3.517625	2.936977	-0.749873
31	1	0	4.780767	2.979436	0.498233
32	6	0	3.878572	1.036549	0.222097
33	1	0	3.356139	1.199103	1.165822
34	1	0	4.734311	0.402055	0.456531
35	6	0	3.652094	-0.554921	-1.682951
36	1	0	4.520297	-0.022297	-2.074115
37	1	0	2.970865	-0.697467	-2.521439
38	6	0	4.114809	-1.910347	-1.158732
39	1	0	4.201202	-2.628081	-1.986018
40	1	0	3.388387	-2.303425	-0.438113
41	6	0	5.797541	-2.814539	0.293217
42	1	0	5.335103	-3.755415	-0.028800
43	1	0	6.877195	-2.923007	0.165595
44	6	0	5.453678	-2.554299	1.754462
45	1	0	4.387542	-2.338183	1.852204
46	1	0	5.673629	-3.451439	2.348844
47	7	0	3.009642	0.296457	-0.688577
48	8	0	5.318493	2.251696	-1.370034
49	8	0	8.740432	0.988267	-1.632606
50	8	0	8.284477	0.155473	1.148063
51	8	0	6.132689	-1.418637	2.284382
52	8	0	5.392971	-1.737108	-0.545778
53	6	0	-3.501473	1.408149	0.450494
54	6	0	-4.716115	-0.352144	-0.272471
55	6	0	-2.663008	0.374826	-0.108311

56	7	0	-3.435033	-0.667916	-0.538660
57	7	0	-4.754983	0.868939	0.313640
58	6	0	-5.996317	1.356700	0.638541
59	6	0	-5.985619	2.611393	1.206360
60	6	0	-4.733623	3.257912	1.386122
61	6	0	-3.511134	2.691669	1.022558
62	1	0	-6.902250	3.101865	1.503878
63	1	0	-4.730432	4.247376	1.825468
64	1	0	-2.598111	3.247260	1.177554
65	6	0	-6.087998	-0.771996	-0.357736
66	6	0	-6.890773	0.290830	0.211158
67	6	0	-6.712927	-1.923647	-0.853125
68	6	0	-8.274333	0.175640	0.269327
69	6	0	-8.877041	-0.981073	-0.230049
70	6	0	-8.091377	-2.016471	-0.784904
71	1	0	-8.595844	-2.896918	-1.160905
72	1	0	-8.879957	0.965131	0.692735
73	1	0	-6.126960	-2.727007	-1.281523
74	6	0	-10.347318	-1.164185	-0.198548
75	8	0	-10.928437	-2.146070	-0.622309
76	6	0	-12.426812	-0.212782	0.424659
77	1	0	-12.720833	-1.069813	1.030740
78	1	0	-12.753337	0.713452	0.890091
79	1	0	-12.849100	-0.308118	-0.575735
80	8	0	-10.989832	-0.119334	0.354317

Rotational constants (GHZ): 0.2377518 0.0193546
0.0188959



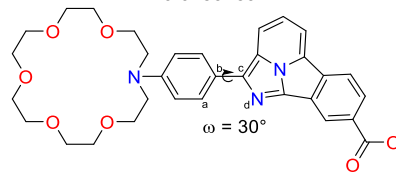
G2 - 20°

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.199810	0.366798	-0.253113
2	6	0	-0.386757	1.228809	0.499285
3	6	0	-0.550025	-0.505006	-1.141589
4	6	0	0.992881	1.234328	0.368169
5	1	0	-0.832950	1.904935	1.217962
6	6	0	0.828161	-0.516330	-1.278253
7	1	0	-1.144637	-1.191124	-1.731986
8	6	0	1.650850	0.360101	-0.529113
9	1	0	1.559650	1.936800	0.962192
10	1	0	1.267196	-1.227275	-1.963687
11	6	0	7.439363	-1.967284	2.440219
12	1	0	7.893999	-2.641781	1.707638
13	1	0	7.508418	-2.456610	3.421569
14	6	0	8.197814	-0.651820	2.483473
15	1	0	9.214087	-0.831390	2.858064
16	1	0	7.698342	0.033592	3.171647
17	6	0	9.168361	-0.501869	0.288327
18	1	0	9.270720	-1.589096	0.387748
19	1	0	10.155130	-0.054117	0.465897
20	6	0	8.698302	-0.211791	-1.122845
21	1	0	7.684866	-0.602829	-1.252800
22	1	0	9.363234	-0.730939	-1.822564
23	6	0	7.488592	1.752352	-1.818577
24	1	0	6.960841	1.084149	-2.509868
25	1	0	7.719378	2.676832	-2.351567
26	6	0	6.608923	2.028720	-0.607187
27	1	0	7.045131	2.826302	0.009292
28	1	0	6.559268	1.127634	0.006023
29	6	0	4.340440	2.401805	-0.016537
30	1	0	3.497391	2.992984	-0.378439
31	1	0	4.747885	2.891677	0.878478
32	6	0	3.880749	0.986970	0.340911

33	1	0	3.355640	1.013114	1.296869
34	1	0	4.744937	0.338307	0.489461
35	6	0	3.678138	-0.356040	-1.749288
36	1	0	4.551951	0.219626	-2.058470
37	1	0	3.008316	-0.389642	-2.608236
38	6	0	4.132803	-1.767950	-1.394517
39	1	0	4.231879	-2.375224	-2.304649
40	1	0	3.395230	-2.247488	-0.740801
41	6	0	5.791222	-2.850512	-0.039606
42	1	0	5.337900	-3.743730	-0.486224
43	1	0	6.873493	-2.941751	-0.157792
44	6	0	5.417809	-2.776529	1.435710
45	1	0	4.348159	-2.581630	1.539288
46	1	0	5.634982	-3.739484	1.917506
47	7	0	3.023428	0.363880	-0.663589
48	8	0	5.314692	2.418737	-1.062208
49	8	0	8.737995	1.187425	-1.429817
50	8	0	8.228530	0.012498	1.225675
51	8	0	6.076115	-1.711505	2.116301
52	8	0	5.401329	-1.676260	-0.745074
53	6	0	-3.490099	1.413726	0.396996
54	6	0	-4.702022	-0.372616	-0.261220
55	6	0	-2.651141	0.363298	-0.122565
56	7	0	-3.418954	-0.697107	-0.513939
57	7	0	-4.742155	0.868887	0.280642
58	6	0	-5.983109	1.369910	0.585019
59	6	0	-5.970910	2.647090	1.100871
60	6	0	-4.718726	3.301726	1.251870
61	6	0	-3.496513	2.720630	0.911847
62	1	0	-6.887263	3.149735	1.378283
63	1	0	-4.716385	4.309356	1.647806
64	1	0	-2.579809	3.278157	1.038731
65	6	0	-6.074242	-0.795275	-0.330563
66	6	0	-6.877244	0.288398	0.198001
67	6	0	-6.699577	-1.964844	-0.781480
68	6	0	-8.260721	0.175322	0.261082
69	6	0	-8.863537	-0.999796	-0.192999
70	6	0	-8.077995	-2.055359	-0.708499
71	1	0	-8.582429	-2.949807	-1.049950
72	1	0	-8.865891	0.980539	0.654504
73	1	0	-6.113857	-2.783994	-1.179226
74	6	0	-10.333716	-1.182153	-0.151997
75	8	0	-10.915101	-2.180105	-0.535960
76	6	0	-12.412360	-0.208098	0.438117
77	1	0	-12.704322	-1.039812	1.079465
78	1	0	-12.738503	0.736164	0.866092
79	1	0	-12.836893	-0.344544	-0.556525
80	8	0	-10.975652	-0.116731	0.360680

Rotational constants (GHZ): 0.2360096 0.0194935
0.0189159



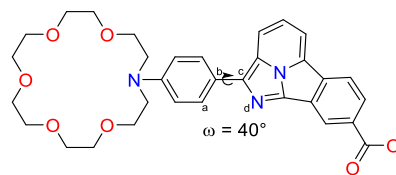
G2 - 30°

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.198588	0.331514	-0.220051
2	6	0	-0.395874	1.126116	0.612465
3	6	0	-0.542250	-0.444049	-1.188036
4	6	0	0.984773	1.149852	0.490326
5	1	0	-0.854120	1.731161	1.385841
6	6	0	0.837109	-0.438164	-1.316031
7	1	0	-1.131280	-1.069181	-1.848272
8	6	0	1.651312	0.366638	-0.481893
9	1	0	1.545260	1.795878	1.150671
10	1	0	1.282802	-1.076189	-2.065747

11	6	0	7.465753	-2.114986	2.293900
12	1	0	7.910961	-2.739059	1.512549
13	1	0	7.539890	-2.672048	3.238113
14	6	0	8.232654	-0.810098	2.423293
15	1	0	9.252005	-1.022706	2.771455
16	1	0	7.745744	-0.174054	3.165746
17	6	0	9.175285	-0.504315	0.230800
18	1	0	9.274324	-1.596279	0.249540
19	1	0	10.166839	-0.074020	0.424174
20	6	0	8.683992	-0.111324	-1.148108
21	1	0	7.669859	-0.495250	-1.292974
22	1	0	9.340271	-0.574174	-1.894027
23	6	0	7.459746	1.895955	-1.674821
24	1	0	6.928757	1.287473	-2.417077
25	1	0	7.680554	2.864771	-2.127163
26	6	0	6.590498	2.060325	-0.435773
27	1	0	7.031285	2.799429	0.246668
28	1	0	6.546763	1.107486	0.093285
29	6	0	4.326554	2.375176	0.205798
30	1	0	3.477876	2.990674	-0.097702
31	1	0	4.739263	2.788991	1.136144
32	6	0	3.875972	0.932706	0.445308
33	1	0	3.349376	0.877704	1.399211
34	1	0	4.743692	0.278929	0.542677
35	6	0	3.687392	-0.230539	-1.750313
36	1	0	4.559282	0.373964	-2.004285
37	1	0	3.022342	-0.193298	-2.612798
38	6	0	4.147250	-1.665273	-1.514485
39	1	0	4.258952	-2.191364	-2.472434
40	1	0	3.406604	-2.203160	-0.911717
41	6	0	5.790815	-2.841051	-0.216159
42	1	0	5.323400	-3.701175	-0.710282
43	1	0	6.871003	-2.937987	-0.348953
44	6	0	5.429069	-2.849010	1.263886
45	1	0	4.361928	-2.651188	1.386129
46	1	0	5.641345	-3.839757	1.688097
47	7	0	3.024461	0.389622	-0.609377
48	8	0	5.291765	2.486873	-0.842551
49	8	0	8.716124	1.307142	-1.349292
50	8	0	8.253082	-0.054827	1.217677
51	8	0	6.101495	-1.830265	1.999724
52	8	0	5.408657	-1.622268	-0.846277
53	6	0	-3.490405	1.407889	0.347393
54	6	0	-4.703372	-0.406330	-0.224584
55	6	0	-2.652716	0.332698	-0.114180
56	7	0	-3.418425	-0.747925	-0.449194
57	7	0	-4.742955	0.861834	0.251786
58	6	0	-5.983363	1.383318	0.521049
59	6	0	-5.967383	2.685013	0.971748
60	6	0	-4.712714	3.341576	1.097575
61	6	0	-3.491290	2.739108	0.794593
62	1	0	-6.882882	3.205237	1.217899
63	1	0	-4.708956	4.367738	1.442682
64	1	0	-2.569757	3.294182	0.898314
65	6	0	-6.077257	-0.826215	-0.282644
66	6	0	-6.879383	0.286772	0.182991
67	6	0	-6.704648	-2.014117	-0.679248
68	6	0	-8.263894	0.183374	0.239267
69	6	0	-8.868697	-1.010491	-0.159936
70	6	0	-8.084162	-2.094376	-0.614254
71	1	0	-8.590190	-3.002405	-0.915126
72	1	0	-8.868140	1.010754	0.585233
73	1	0	-6.119691	-2.854916	-1.030196
74	6	0	-10.340198	-1.183618	-0.123355
75	8	0	-10.923116	-2.197265	-0.460978
76	6	0	-12.418950	-0.170398	0.396337
77	1	0	-12.721372	-0.968332	1.074651
78	1	0	-12.743674	0.795301	0.774677
79	1	0	-12.835167	-0.352932	-0.594431
80	8	0	-10.981117	-0.090261	0.327918

Rotational constants (GHz): 0.2378045 0.0195190
0.0188762

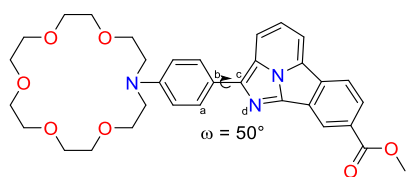


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.223003	0.298071	-0.193385
2	6	0	-0.437493	1.030473	0.708701
3	6	0	-0.552341	-0.382054	-1.220309
4	6	0	0.944610	1.073900	0.604649
5	1	0	-0.913465	1.570314	1.519389
6	6	0	0.828718	-0.356447	-1.331633
7	1	0	-1.129441	-0.949613	-1.940855
8	6	0	1.626974	0.379430	-0.422396
9	1	0	1.493492	1.668081	1.321196
10	1	0	1.287373	-0.923046	-2.129313
11	6	0	7.607742	-2.337866	2.051460
12	1	0	8.041067	-2.855028	1.189507
13	1	0	7.725126	-2.998265	2.921701
14	6	0	8.347742	-1.036304	2.308267
15	1	0	9.381008	-1.259326	2.605045
16	1	0	7.866667	-0.500540	3.129500
17	6	0	9.234668	-0.458301	0.149941
18	1	0	9.358715	-1.542094	0.036411
19	1	0	10.219132	-0.030229	0.381274
20	6	0	8.713633	0.085962	-1.164761
21	1	0	7.708259	-0.305944	-1.345040
22	1	0	9.371151	-0.262182	-1.969665
23	6	0	7.431155	2.106248	-1.439862
24	1	0	6.924584	1.589770	-2.264546
25	1	0	7.622858	3.134801	-1.751668
26	6	0	6.549824	2.073275	-0.199115
27	1	0	6.977151	2.706345	0.589965
28	1	0	6.509791	1.051353	0.181140
29	6	0	4.287133	2.329871	0.477533
30	1	0	3.437797	2.970830	0.234640
31	1	0	4.699072	2.651748	1.444038
32	6	0	3.838057	0.870827	0.577620
33	1	0	3.299560	0.728836	1.515773
34	1	0	4.707307	0.213661	0.626178
35	6	0	3.681107	-0.083269	-1.718750
36	1	0	4.543217	0.556147	-1.914414
37	1	0	3.019147	0.017618	-2.578286
38	6	0	4.167818	-1.524538	-1.608565
39	1	0	4.284079	-1.963803	-2.608835
40	1	0	3.441154	-2.127158	-1.051170
41	6	0	5.871600	-2.787705	-0.483197
42	1	0	5.415064	-3.594725	-1.068524
43	1	0	6.949653	-2.830683	-0.655880
44	6	0	5.557421	-2.992837	0.993198
45	1	0	4.490191	-2.841716	1.169507
46	1	0	5.807008	-4.022949	1.281693
47	7	0	3.001641	0.423417	-0.532400
48	8	0	5.252015	2.545555	-0.554237
49	8	0	8.703909	1.518433	-1.185380
50	8	0	8.317342	-0.151947	1.194173
51	8	0	6.228279	-2.057222	1.833491
52	8	0	5.431964	-1.513934	-0.944907
53	6	0	-3.517976	1.402099	0.276978
54	6	0	-4.730918	-0.441434	-0.188464
55	6	0	-2.680861	0.302013	-0.114540
56	7	0	-3.444194	-0.798879	-0.380957
57	7	0	-4.770796	0.854194	0.207130
58	6	0	-6.010891	1.394553	0.436601
59	6	0	-5.992334	2.720926	0.808506
60	6	0	-4.735619	3.380155	0.903918
61	6	0	-3.514671	2.757184	0.645242

62	1	0	-6.907266	3.258163	1.017533
63	1	0	-4.731145	4.424666	1.188749
64	1	0	-2.589086	3.310267	0.724158
65	6	0	-6.105987	-0.860879	-0.228850
66	6	0	-6.907890	0.280895	0.161486
67	6	0	-6.734043	-2.069447	-0.555143
68	6	0	-8.292998	0.184424	0.214933
69	6	0	-8.898515	-1.030439	-0.113587
70	6	0	-8.114285	-2.142174	-0.494567
71	1	0	-8.620987	-3.065762	-0.742236
72	1	0	-8.897195	1.033115	0.504698
73	1	0	-6.149148	-2.931704	-0.849566
74	6	0	-10.370915	-1.197282	-0.076758
75	8	0	-10.954248	-2.228700	-0.354333
76	6	0	-12.450125	-0.147632	0.363162
77	1	0	-12.760128	-0.903733	1.084566
78	1	0	-12.773977	0.839536	0.682181
79	1	0	-12.860136	-0.386171	-0.618290
80	8	0	-11.011537	-0.076174	0.300338

Rotational constants (GHZ): 0.2390492 0.0194035
0.0186750

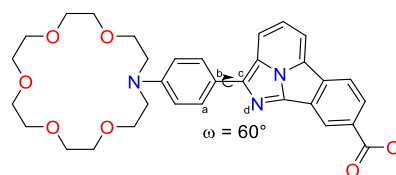


G2 - 50°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.211661	0.326724	-0.279438
2	6	0	-0.443856	0.975069	0.698157
3	6	0	-0.526283	-0.231276	-1.367270
4	6	0	0.939032	1.039317	0.615083
5	1	0	-0.936846	1.432341	1.548852
6	6	0	0.856454	-0.183413	-1.460353
7	1	0	-1.090572	-0.723424	-2.151145
8	6	0	1.638190	0.455852	-0.468110
9	1	0	1.475000	1.564809	1.392568
10	1	0	1.328341	-0.657480	-2.309089
11	6	0	7.442044	-2.585118	1.874935
12	1	0	7.922815	-3.000691	0.983522
13	1	0	7.494083	-3.350665	2.661451
14	6	0	8.182347	-1.342041	2.337226
15	1	0	9.189524	-1.623651	2.671411
16	1	0	7.655126	-0.898493	3.184672
17	6	0	9.217528	-0.530891	0.323856
18	1	0	9.352028	-1.598233	0.111750
19	1	0	10.185335	-0.129800	0.652704
20	6	0	8.773016	0.141744	-0.959424
21	1	0	7.776544	-0.218969	-1.230965
22	1	0	9.471829	-0.136605	-1.756683
23	6	0	7.520520	2.195217	-1.106916
24	1	0	7.047582	1.758425	-1.995058
25	1	0	7.736532	3.244092	-1.319440
26	6	0	6.584313	2.066840	0.086089
27	1	0	6.983696	2.621374	0.945868
28	1	0	6.516278	1.015990	0.371586
29	6	0	4.298528	2.283524	0.686579
30	1	0	3.466487	2.958068	0.476995
31	1	0	4.674430	2.499838	1.696139
32	6	0	3.830352	0.828717	0.618196
33	1	0	3.268124	0.593084	1.522789
34	1	0	4.690885	0.158475	0.614775
35	6	0	3.715230	0.140278	-1.773789
36	1	0	4.583572	0.792484	-1.879827
37	1	0	3.070174	0.340646	-2.628934
38	6	0	4.193580	-1.307493	-1.817356

39	1	0	4.323779	-1.633782	-2.858323
40	1	0	3.454016	-1.962602	-1.342605
41	6	0	5.852852	-2.704832	-0.793924
42	1	0	5.428420	-3.436779	-1.491752
43	1	0	6.938775	-2.739481	-0.908305
44	6	0	5.452096	-3.071339	0.629623
45	1	0	4.378137	-2.923894	0.763012
46	1	0	5.673618	-4.131759	0.811028
47	7	0	3.014585	0.515622	-0.551590
48	8	0	5.308052	2.587805	-0.278479
49	8	0	8.774336	1.570023	-0.846262
50	8	0	8.241038	-0.328739	1.340075
51	8	0	6.083655	-2.249749	1.608179
52	8	0	5.447398	-1.383020	-1.137153
53	6	0	-3.512318	1.430229	0.140370
54	6	0	-4.717897	-0.439174	-0.226869
55	6	0	-2.673192	0.321464	-0.212624
56	7	0	-3.430083	-0.796961	-0.415886
57	7	0	-4.762136	0.873246	0.107990
58	6	0	-6.001437	1.413508	0.340484
59	6	0	-5.984999	2.753150	0.661168
60	6	0	-4.730703	3.423193	0.711711
61	6	0	-3.510146	2.797978	0.458953
62	1	0	-6.899549	3.292125	0.867255
63	1	0	-4.728982	4.477305	0.958772
64	1	0	-2.584674	3.355135	0.507456
65	6	0	-6.090295	-0.870911	-0.220014
66	6	0	-6.894114	0.281172	0.134341
67	6	0	-6.713725	-2.098610	-0.475012
68	6	0	-8.276587	0.175240	0.224886
69	6	0	-8.877481	-1.059066	-0.031909
70	6	0	-8.091622	-2.180382	-0.379014
71	1	0	-8.594735	-3.119073	-0.570940
72	1	0	-8.882462	1.030886	0.489681
73	1	0	-6.127303	-2.968788	-0.741749
74	6	0	-10.346931	-1.237282	0.049511
75	8	0	-10.926521	-2.285244	-0.166868
76	6	0	-12.424800	-0.188076	0.496573
77	1	0	-12.708019	-0.915585	1.257292
78	1	0	-12.750289	0.808809	0.781910
79	1	0	-12.857668	-0.471952	-0.462746
80	8	0	-10.989057	-0.106252	0.392781

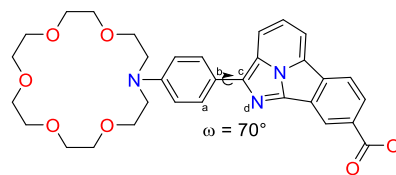
Rotational constants (GHZ): 0.2359211 0.0195197
0.0187274



G2 - 60°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.199076	0.292570	0.270464
2	6	0	0.443083	0.851949	-0.768334
3	6	0	0.503667	-0.154064	1.401432
4	6	0	-0.940586	0.930137	-0.702999
5	1	0	0.947562	1.231582	-1.650122
6	6	0	-0.879967	-0.091630	1.479157
7	1	0	1.059046	-0.571369	2.233888
8	6	0	-1.650620	0.454663	0.424917
9	1	0	-1.467708	1.384867	-1.529611
10	1	0	-1.360204	-0.480559	2.365632
11	6	0	-7.437518	-2.705455	-1.691411
12	1	0	-7.923016	-3.057737	-0.775739
13	1	0	-7.494406	-3.520713	-2.425889
14	6	0	-8.166503	-1.489524	-2.236583
15	1	0	-9.178010	-1.782349	-2.547237

16	1	0	-7.637555	-1.111534	-3.114215
17	6	0	-9.184924	-0.527277	-0.281900
18	1	0	-9.312234	-1.572574	0.024160
19	1	0	-10.155516	-0.162767	-0.643797
20	6	0	-8.742794	0.257853	0.936674
21	1	0	-7.746331	-0.076581	1.239973
22	1	0	-9.442291	0.050252	1.754528
23	6	0	-7.489578	2.315275	0.892843
24	1	0	-7.007559	1.954375	1.809682
25	1	0	-7.703936	3.378319	1.019108
26	6	0	-6.564025	2.085570	-0.293619
27	1	0	-6.960393	2.581672	-1.189818
28	1	0	-6.515758	1.015876	-0.502281
29	6	0	-4.274027	2.199343	-0.907962
30	1	0	-3.429434	2.874744	-0.760614
31	1	0	-4.646039	2.328439	-1.933750
32	6	0	-3.833388	0.748512	-0.704388
33	1	0	-3.272825	0.420774	-1.581127
34	1	0	-4.705823	0.096644	-0.643803
35	6	0	-3.736963	0.267707	1.739162
36	1	0	-4.606053	0.926106	1.778494
37	1	0	-3.098927	0.546202	2.577636
38	6	0	-4.215366	-1.170574	1.910403
39	1	0	-4.355963	-1.400891	2.975397
40	1	0	-3.471025	-1.865321	1.504601
41	6	0	-5.860476	-2.653039	0.983253
42	1	0	-5.434339	-3.329765	1.733713
43	1	0	-6.946695	-2.683985	1.097388
44	6	0	-5.454530	-3.119589	-0.409169
45	1	0	-4.379198	-2.986771	-0.546799
46	1	0	-5.680776	-4.188894	-0.518530
47	7	0	-3.027201	0.529828	0.493052
48	8	0	-5.276697	2.610531	0.024067
49	8	0	-8.745831	1.670850	0.698886
50	8	0	-8.209835	-0.409038	-1.312033
51	8	0	-6.077110	-2.363376	-1.444426
52	8	0	-5.461913	-1.307659	1.227082
53	6	0	3.502137	1.417821	-0.059101
54	6	0	4.711033	-0.467719	0.191898
55	6	0	2.665195	0.289047	0.219400
56	7	0	3.422718	-0.839614	0.350132
57	7	0	4.753462	0.863821	-0.055957
58	6	0	5.991732	1.421122	-0.249285
59	6	0	5.971595	2.777563	-0.488172
60	6	0	4.714477	3.445228	-0.505593
61	6	0	3.495396	2.802277	-0.296834
62	1	0	6.884844	3.331269	-0.657483
63	1	0	4.710414	4.511986	-0.690636
64	1	0	2.566757	3.356066	-0.318816
65	6	0	6.085191	-0.894710	0.163488
66	6	0	6.887051	0.279982	-0.111532
67	6	0	6.710868	-2.134449	0.341837
68	6	0	8.270372	0.184180	-0.200266
69	6	0	8.873747	-1.062449	-0.020100
70	6	0	8.089694	-2.206007	0.248520
71	1	0	8.594742	-3.153674	0.382375
72	1	0	8.874981	1.056996	-0.405240
73	1	0	6.125820	-3.021661	0.548726
74	6	0	10.344467	-1.230704	-0.102970
75	8	0	10.925440	-2.290154	0.041494
76	6	0	12.422343	-0.146041	-0.455370
77	1	0	12.714211	-0.810748	-1.268513
78	1	0	12.747092	0.870957	-0.658772
79	1	0	12.847925	-0.503407	0.482361
80	8	0	10.985524	-0.076091	-0.357900



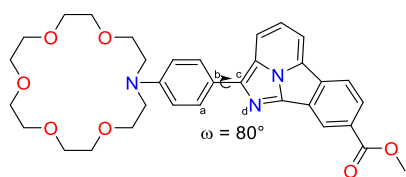
G2 - 70°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.202622	0.307091	0.245594
2	6	0	0.454908	0.758532	-0.849050
3	6	0	0.500583	-0.019578	1.411818
4	6	0	-0.929308	0.846790	-0.800106
5	1	0	0.966975	1.049261	-1.759846
6	6	0	-0.883925	0.053536	1.475122
7	1	0	1.049480	-0.351888	2.285994
8	6	0	-1.646855	0.490678	0.366251
9	1	0	-1.450370	1.218480	-1.670852
10	1	0	-1.369769	-0.242590	2.393707
11	6	0	-7.480756	-2.853395	-1.426475
12	1	0	-7.953993	-3.104643	-0.471898
13	1	0	-7.552907	-3.740746	-2.070509
14	6	0	-8.212189	-1.696742	-2.085642
15	1	0	-9.228195	-2.015863	-2.352674
16	1	0	-7.692612	-1.414129	-3.003817
17	6	0	-9.206340	-0.533064	-0.231072
18	1	0	-9.338943	-1.541813	0.178005
19	1	0	-10.177781	-0.197282	-0.617636
20	6	0	-8.744554	0.365077	0.898850
21	1	0	-7.747355	0.053455	1.223288
22	1	0	-9.436298	0.246539	1.740761
23	6	0	-7.478106	2.398938	0.643555
24	1	0	-6.998834	2.136334	1.594733
25	1	0	-7.684531	3.470962	0.653211
26	6	0	-6.554522	2.035829	-0.510636
27	1	0	-6.954395	2.424497	-1.456777
28	1	0	-6.503169	0.949333	-0.594535
29	6	0	-4.267523	2.095332	-1.146743
30	1	0	-3.424049	2.783860	-1.071066
31	1	0	-4.642923	2.119118	-2.179189
32	6	0	-3.823464	0.673328	-0.799239
33	1	0	-3.257321	0.263333	-1.636855
34	1	0	-4.694585	0.027981	-0.679947
35	6	0	-3.741266	0.433079	1.679378
36	1	0	-4.611615	1.090256	1.650335
37	1	0	-3.109229	0.792002	2.491342
38	6	0	-4.218880	-0.983220	1.984752
39	1	0	-4.363277	-1.111231	3.066340
40	1	0	-3.472910	-1.713103	1.649484
41	6	0	-5.865244	-2.547885	1.205866
42	1	0	-5.427970	-3.149755	2.011513
43	1	0	-6.949585	-2.566927	1.338751
44	6	0	-5.478620	-3.147598	-0.140312
45	1	0	-4.405362	-3.028814	-0.304379
46	1	0	-5.705431	-4.222445	-0.141562
47	7	0	-3.023865	0.576415	0.418536
48	8	0	-5.268265	2.597269	-0.258008
49	8	0	-8.739052	1.746784	0.519514
50	8	0	-8.241607	-0.525851	-1.277740
51	8	0	-6.115006	-2.496389	-1.236830
52	8	0	-5.462820	-1.185867	1.312973
53	6	0	3.520326	1.430750	0.015560
54	6	0	4.712977	-0.477162	0.136085
55	6	0	2.673305	0.293185	0.203349
56	7	0	3.420303	-0.848510	0.256569
57	7	0	4.767732	0.868548	-0.011785
58	6	0	6.011649	1.428787	-0.151996
59	6	0	6.003080	2.798819	-0.293162
60	6	0	4.750182	3.475385	-0.276334
61	6	0	3.525005	2.828959	-0.125117

Rotational constants (GHZ): 0.2362017 0.0195912
0.0187528

62	1	0	6.921575	3.356706	-0.413156
63	1	0	4.755474	4.552468	-0.386529
64	1	0	2.599888	3.389113	-0.117619
65	6	0	6.084717	-0.911885	0.091110
66	6	0	6.897614	0.273335	-0.088422
67	6	0	6.699260	-2.166028	0.185802
68	6	0	8.281228	0.173573	-0.167758
69	6	0	8.873700	-1.087542	-0.071256
70	6	0	8.078765	-2.241318	0.104050
71	1	0	8.575742	-3.199989	0.174857
72	1	0	8.894353	1.054204	-0.301581
73	1	0	6.105557	-3.061268	0.320883
74	6	0	10.344369	-1.261111	-0.147884
75	8	0	10.915506	-2.333031	-0.073894
76	6	0	12.434455	-0.171207	-0.393918
77	1	0	12.732086	-0.778957	-1.248492
78	1	0	12.769322	0.854939	-0.520321
79	1	0	12.844875	-0.597793	0.521387
80	8	0	10.996961	-0.096462	-0.309855

Rotational constants (GHZ): 0.2358159 0.0195653
0.0186897

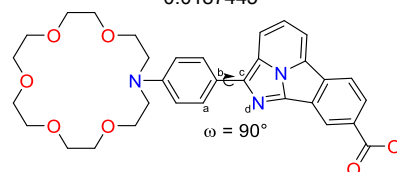


G2 - 80°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.192082	-0.397235	0.244617
2	6	0	-0.449171	-0.704836	-0.901116
3	6	0	-0.485659	-0.203808	1.436554
4	6	0	0.935802	-0.791869	-0.870352
5	1	0	-0.965743	-0.886019	-1.837384
6	6	0	0.900207	-0.279177	1.484108
7	1	0	-1.030198	0.024721	2.346151
8	6	0	1.658015	-0.575815	0.326903
9	1	0	1.453932	-1.054337	-1.781718
10	1	0	1.390667	-0.089506	2.428129
11	6	0	7.369817	3.047460	-1.096752
12	1	0	7.875797	3.175910	-0.134487
13	1	0	7.402584	4.015709	-1.615259
14	6	0	8.093878	2.007441	-1.934066
15	1	0	9.091732	2.383358	-2.195279
16	1	0	7.541468	1.837891	-2.860867
17	6	0	9.187790	0.629020	-0.294606
18	1	0	9.330851	1.581176	0.229986
19	1	0	10.143804	0.355897	-0.760523
20	6	0	8.784032	-0.407438	0.735064
21	1	0	7.796789	-0.156223	1.134196
22	1	0	9.508124	-0.377913	1.557304
23	6	0	7.532362	-2.415010	0.272650
24	1	0	7.071415	-2.265526	1.256693
25	1	0	7.752220	-3.478458	0.159689
26	6	0	6.579196	-1.940314	-0.814810
27	1	0	6.963176	-2.215794	-1.806307
28	1	0	6.512989	-0.852125	-0.776523
29	6	0	4.279557	-1.948823	-1.399586
30	1	0	3.445743	-2.653086	-1.395311
31	1	0	4.633423	-1.837083	-2.433797
32	6	0	3.826793	-0.588811	-0.865348
33	1	0	3.249681	-0.077739	-1.637408
34	1	0	4.693489	0.043796	-0.668966
35	6	0	3.760534	-0.677435	1.624667
36	1	0	4.634174	-1.320272	1.505762
37	1	0	3.134549	-1.142165	2.386324
38	6	0	4.232395	0.689611	2.109960

39	1	0	4.385578	0.675611	3.197807
40	1	0	3.478632	1.451404	1.879712
41	6	0	5.852192	2.359847	1.524878
42	1	0	5.436829	2.840994	2.418655
43	1	0	6.940157	2.377402	1.623025
44	6	0	5.412671	3.128767	0.285177
45	1	0	4.335775	3.017070	0.141398
46	1	0	5.627613	4.197448	0.420655
47	7	0	3.036093	-0.659776	0.360005
48	8	0	5.305228	-2.544310	-0.601298
49	8	0	8.782284	-1.734525	0.194931
50	8	0	8.178750	0.740088	-1.292714
51	8	0	6.018325	2.639136	-0.908328
52	8	0	5.469227	0.989521	1.461374
53	6	0	-3.538910	-1.485190	0.124349
54	6	0	-4.689515	0.451543	0.100602
55	6	0	-2.666116	-0.356425	0.204848
56	7	0	-3.387847	0.802241	0.178750
57	7	0	-4.774775	-0.900117	0.066101
58	6	0	-6.031288	-1.442126	-0.022033
59	6	0	-6.053277	-2.818651	-0.055084
60	6	0	-4.814491	-3.519147	0.004203
61	6	0	-3.574619	-2.890196	0.092382
62	1	0	-6.984455	-3.363909	-0.124842
63	1	0	-4.843908	-4.601183	-0.021575
64	1	0	-2.661293	-3.467996	0.133534
65	6	0	-6.052145	0.911786	0.027314
66	6	0	-6.891630	-0.265708	-0.049139
67	6	0	-6.638230	2.182727	0.017935
68	6	0	-8.272999	-0.142269	-0.132854
69	6	0	-8.837052	1.135483	-0.141878
70	6	0	-8.016278	2.281722	-0.066115
71	1	0	-8.491522	3.253891	-0.075884
72	1	0	-8.905876	-1.017181	-0.190549
73	1	0	-6.024219	3.072625	0.074590
74	6	0	-10.303830	1.334767	-0.232330
75	8	0	-10.851480	2.421311	-0.239090
76	6	0	-12.416815	0.274959	-0.403343
77	1	0	-12.699186	0.822084	-1.302877
78	1	0	-12.773835	-0.750318	-0.452416
79	1	0	-12.819596	0.779016	0.475187
80	8	0	-10.981392	0.175693	-0.308827

Rotational constants (GHZ): 0.2315040 0.0196487
0.0187445

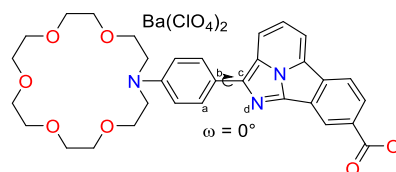


G2 - 90°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.207957	-0.498587	0.114796
2	6	0	-0.461049	-0.664415	-1.056885
3	6	0	-0.504290	-0.414981	1.320599
4	6	0	0.924798	-0.741043	-1.032955
5	1	0	-0.975049	-0.746761	-2.008326
6	6	0	0.882517	-0.481096	1.362361
7	1	0	-1.051182	-0.281147	2.247542
8	6	0	1.643584	-0.648327	0.182081
9	1	0	1.446653	-0.899524	-1.966078
10	1	0	1.370909	-0.379311	2.320875
11	6	0	7.439598	3.197023	-0.684925
12	1	0	7.915776	3.203639	0.300690
13	1	0	7.499509	4.219043	-1.083640
14	6	0	8.177921	2.252319	-1.617722
15	1	0	9.188339	2.640365	-1.801881
16	1	0	7.653371	2.203114	-2.574457

17	6	0	9.204661	0.672465	-0.125406
18	1	0	9.318533	1.540038	0.535877
19	1	0	10.178827	0.477011	-0.593134
20	6	0	8.778719	-0.505078	0.728018
21	1	0	7.779966	-0.315788	1.132105
22	1	0	9.479847	-0.598567	1.565278
23	6	0	7.553104	-2.430655	-0.042750
24	1	0	7.092588	-2.451468	0.952737
25	1	0	7.783154	-3.458187	-0.331108
26	6	0	6.592909	-1.792785	-1.036536
27	1	0	6.983013	-1.887876	-2.058785
28	1	0	6.504973	-0.728652	-0.812183
29	6	0	4.305336	-1.783175	-1.672689
30	1	0	3.485913	-2.498550	-1.762464
31	1	0	4.671255	-1.545894	-2.681348
32	6	0	3.816515	-0.501892	-0.995132
33	1	0	3.230429	0.075457	-1.711525
34	1	0	4.666520	0.126215	-0.724964
35	6	0	3.743925	-0.875651	1.467260
36	1	0	4.621465	-1.497296	1.282546
37	1	0	3.117893	-1.423425	2.171450
38	6	0	4.208667	0.431542	2.101738
39	1	0	4.355276	0.297886	3.182427
40	1	0	3.454917	1.213463	1.952151
41	6	0	5.860037	2.138242	1.770174
42	1	0	5.443022	2.488022	2.722287
43	1	0	6.946896	2.116209	1.880155
44	6	0	5.454405	3.096780	0.657726
45	1	0	4.379179	3.025582	0.479775
46	1	0	5.680134	4.127751	0.962264
47	7	0	3.022599	-0.725122	0.209671
48	8	0	5.331383	-2.449144	-0.933303
49	8	0	8.796016	-1.734423	-0.007324
50	8	0	8.226351	0.916812	-1.129585
51	8	0	6.077522	2.790645	-0.586995
52	8	0	5.448770	0.802010	1.497882
53	6	0	-3.583654	-1.535082	0.172046
54	6	0	-4.689184	0.416146	-0.040307
55	6	0	-2.682714	-0.430444	0.080769
56	7	0	-3.377762	0.737758	-0.047187
57	7	0	-4.807136	-0.927193	0.089056
58	6	0	-6.078454	-1.440217	0.116955
59	6	0	-6.133800	-2.809459	0.251796
60	6	0	-4.909986	-3.532564	0.345176
61	6	0	-3.653392	-2.932837	0.308706
62	1	0	-7.079418	-3.332646	0.287546
63	1	0	-4.965711	-4.608718	0.450644
64	1	0	-2.752848	-3.527050	0.383903
65	6	0	-6.042863	0.902824	-0.112450
66	6	0	-6.911844	-0.251358	-0.015083
67	6	0	-6.599040	2.179864	-0.247716
68	6	0	-8.292358	-0.099752	-0.055827
69	6	0	-8.826496	1.183700	-0.191514
70	6	0	-7.976859	2.307229	-0.285607
71	1	0	-8.429249	3.284761	-0.389559
72	1	0	-8.947121	-0.957430	0.015355
73	1	0	-5.962664	3.052626	-0.321459
74	6	0	-10.290912	1.412855	-0.241642
75	8	0	-10.812575	2.505535	-0.361542
76	6	0	-12.434231	0.403227	-0.178718
77	1	0	-12.748311	0.844231	-1.124776
78	1	0	-12.817295	-0.609349	-0.083803
79	1	0	-12.780590	1.022733	0.648595
80	8	0	-10.998531	0.273874	-0.139572

Rotational constants (GHZ): 0.2292005 0.0195681
0.0186527

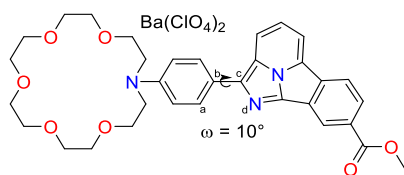


G2 - Ba(ClO₄)₂ - 0°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.564956	0.268384	-2.381972
2	6	0	0.225588	1.426730	-2.402418
3	6	0	0.048593	-0.928166	-2.786698
4	6	0	1.573138	1.386178	-2.727967
5	1	0	-0.176988	2.380682	-2.101634
6	6	0	1.393124	-0.977834	-3.128121
7	1	0	-0.535377	-1.839097	-2.789835
8	6	0	2.211650	0.173323	-3.069905
9	1	0	2.125180	2.310883	-2.667741
10	1	0	1.807179	-1.934376	-3.405495
11	6	0	4.404806	-1.120283	3.126484
12	1	0	4.941144	-0.171962	3.251561
13	1	0	4.991235	-1.917123	3.601893
14	6	0	3.029137	-1.091498	3.767319
15	1	0	3.127078	-0.889867	4.840094
16	1	0	2.548554	-2.059361	3.622857
17	6	0	2.084508	1.166583	3.741455
18	1	0	2.111874	1.096991	4.834766
19	1	0	1.123255	1.565570	3.428968
20	6	0	3.178223	2.100242	3.249548
21	1	0	4.156345	1.878999	3.698428
22	1	0	2.888494	3.123445	3.508603
23	6	0	3.961964	3.027396	1.191823
24	1	0	5.029368	2.978614	1.448644
25	1	0	3.549645	3.989427	1.516505
26	6	0	3.749278	2.882078	-0.300445
27	1	0	4.359236	3.618252	-0.832435
28	1	0	2.697674	3.063825	-0.536443
29	6	0	5.074959	1.407937	-1.738024
30	1	0	5.639521	0.507627	-1.500579
31	1	0	5.755398	2.268317	-1.730716
32	6	0	4.446952	1.259166	-3.125554
33	1	0	5.265531	1.176636	-3.849691
34	1	0	3.896558	2.159521	-3.397197
35	6	0	4.240891	-1.178388	-3.528048
36	1	0	5.268200	-0.947098	-3.813524
37	1	0	3.779511	-1.674107	-4.391814
38	6	0	4.272358	-2.196691	-2.381198
39	1	0	5.019875	-2.957401	-2.643566
40	1	0	3.318657	-2.704064	-2.235580
41	6	0	5.133037	-2.508063	-0.203663
42	1	0	4.392506	-3.292086	-0.024349
43	1	0	6.053999	-2.967371	-0.589605
44	6	0	5.454382	-1.808904	1.093351
45	1	0	5.988490	-2.517636	1.737356
46	1	0	6.097667	-0.935608	0.922453
47	7	0	3.586931	0.094618	-3.265814
48	8	0	4.107207	1.546909	-0.697689
49	8	0	3.266420	1.966057	1.834703
50	8	0	2.159394	-0.138340	3.162342
51	8	0	4.248104	-1.405886	1.737886
52	8	0	4.641820	-1.563240	-1.154306
53	56	0	2.078076	-0.174736	0.384867
54	6	0	-3.873504	-0.544270	-1.330373
55	6	0	-1.944866	0.279498	-1.917961
56	6	0	-2.698768	1.389113	-1.392679
57	6	0	-5.015521	1.288138	-0.474352
58	6	0	-2.659259	2.760495	-1.100387
59	1	0	-1.795560	3.378693	-1.294784
60	6	0	-4.968717	2.633552	-0.188342
61	1	0	-5.806245	3.140596	0.275286

62	6	0	-3.780359	3.348246	-0.510909
63	1	0	-4.480262	4.994994	0.202393
64	6	0	-5.877672	0.118645	-0.366413
65	6	0	-5.159380	-1.020180	-0.899408
66	6	0	-7.163891	-0.029061	0.136226
67	1	0	-7.709921	0.814087	0.537641
68	6	0	-5.768599	-2.280048	-0.904305
69	6	0	-7.050690	-2.403957	-0.399759
70	1	0	-7.547389	-3.365657	-0.389697
71	6	0	-7.753456	-1.293908	0.118245
72	1	0	-5.239502	-3.140221	-1.294320
73	7	0	-3.883542	0.789541	-1.054717
74	7	0	-2.687647	-0.865567	-1.859851
75	6	0	-9.122951	-1.523419	0.635225
76	8	0	-9.689887	-2.593481	0.641857
77	6	0	-11.025521	-0.540585	1.631456
78	1	0	-11.032651	-1.243934	2.465197
79	1	0	-11.321026	0.452049	1.964281
80	1	0	-11.700117	-0.902658	0.854455
81	17	0	1.445387	-3.581066	0.754774
82	17	0	-0.035737	3.120286	1.058667
83	8	0	1.899396	-2.850893	-0.507117
84	8	0	2.587167	-4.351583	1.306486
85	8	0	1.062327	-2.470601	1.714329
86	8	0	0.296634	-4.444753	0.459861
87	8	0	0.191568	1.570267	1.000940
88	8	0	0.752317	3.654847	2.246470
89	8	0	0.562200	3.688244	-0.231505
90	8	0	-3.684971	4.686498	-0.242900
91	8	0	-9.694760	-0.390785	1.111872

Rotational constants (GHZ): 0.0732532 0.0267411
0.0249025

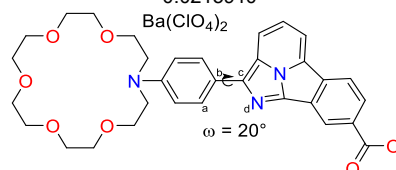


G2 – Ba(ClO₄)₂ – 10°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.290686	-0.126667	-1.991616
2	6	0	-0.362703	0.920957	-1.961251
3	6	0	-0.850455	-1.358081	-2.499440
4	6	0	0.954899	0.733395	-2.354639
5	1	0	-0.642113	1.897930	-1.595955
6	6	0	0.469536	-1.561805	-2.872747
7	1	0	-1.555158	-2.177386	-2.552626
8	6	0	1.413894	-0.523854	-2.789061
9	1	0	1.615924	1.585401	-2.274516
10	1	0	0.759039	-2.549474	-3.200489
11	6	0	5.142465	-0.965182	2.811157
12	1	0	5.838439	-0.152460	2.568450
13	1	0	5.684941	-1.731677	3.379048
14	6	0	3.966503	-0.484236	3.644903
15	1	0	4.331565	-0.047681	4.580981
16	1	0	3.318400	-1.332714	3.867198
17	6	0	3.320669	1.842412	3.221697
18	1	0	3.496679	1.998858	4.291512
19	1	0	2.379955	2.311860	2.943248
20	6	0	4.447200	2.457885	2.413109
21	1	0	5.435345	2.128386	2.763956
22	1	0	4.387569	3.548798	2.499814
23	6	0	5.221968	2.665481	0.176936
24	1	0	6.225744	2.279444	0.402285
25	1	0	5.221173	3.754496	0.308097
26	6	0	4.834690	2.349934	-1.247490
27	1	0	5.605121	2.748059	-1.917346

28	1	0	3.874302	2.814381	-1.477402
29	6	0	4.947811	0.442589	-2.723681
30	1	0	5.413439	-0.536969	-2.614520
31	1	0	5.645309	1.101010	-3.253964
32	6	0	3.648908	0.323320	-3.515959
33	1	0	3.901943	0.130130	-4.569667
34	1	0	3.112679	1.269210	-3.496917
35	6	0	3.272626	-2.088846	-3.303491
36	1	0	4.253088	-1.986305	-3.769380
37	1	0	2.634390	-2.590824	-4.041152
38	6	0	3.416170	-2.985101	-2.080573
39	1	0	3.930813	-3.905821	-2.382764
40	1	0	2.454125	-3.252068	-1.640244
41	6	0	4.751746	-3.176634	-0.116579
42	1	0	3.953480	-3.727546	0.390108
43	1	0	5.431893	-3.890259	-0.600782
44	6	0	5.532276	-2.365184	0.889831
45	1	0	6.027966	-3.053905	1.584107
46	1	0	6.293656	-1.749321	0.393856
47	7	0	2.792069	-0.743642	-2.998972
48	8	0	4.752235	0.923532	-1.391464
49	8	0	4.275628	2.068965	1.053147
50	8	0	3.150901	0.452075	2.942973
51	8	0	4.625059	-1.532221	1.609213
52	8	0	4.203553	-2.294452	-1.098681
53	56	0	2.588738	-0.159000	0.284611
54	6	0	-4.692995	-0.533829	-1.008887
55	6	0	-2.675023	0.051779	-1.571793
56	6	0	-3.321486	1.257528	-1.120218
57	6	0	-5.674084	1.444153	-0.291037
58	6	0	-3.146453	2.629464	-0.864213
59	1	0	-2.198011	3.122852	-1.016184
60	6	0	-5.489531	2.788327	-0.056665
61	1	0	-6.281036	3.400413	0.354387
62	6	0	-4.219555	3.354521	-0.348281
63	1	0	-4.069330	4.406749	-0.141339
64	6	0	-6.652078	0.371635	-0.160139
65	6	0	-6.035365	-0.858765	-0.603907
66	6	0	-7.964273	0.376781	0.296321
67	1	0	-8.437227	1.290000	0.631333
68	6	0	-6.763787	-2.052420	-0.569222
69	6	0	-8.069392	-2.024459	-0.111794
70	1	0	-8.659440	-2.931047	-0.072936
71	6	0	-8.674838	-0.824372	0.318934
72	1	0	-6.308537	-2.979522	-0.893774
73	7	0	-4.576943	0.803948	-0.805473
74	7	0	-3.527068	-1.008698	-1.467407
75	6	0	-10.078578	-0.891191	0.791311
76	8	0	-10.747914	-1.899761	0.830432
77	6	0	-11.908242	0.325544	1.656915
78	1	0	-12.014413	-0.326283	2.525098
79	1	0	-12.114556	1.359278	1.925519
80	1	0	-12.587946	-0.011614	0.873151
81	17	0	1.140416	-3.046178	1.558368
82	17	0	1.150451	3.448600	0.355037
83	8	0	1.290981	-2.632396	0.094258
84	8	0	2.157744	-4.082011	1.871917
85	8	0	1.441055	-1.780154	2.335771
86	8	0	-0.220489	-3.521976	1.820635
87	8	0	1.080349	2.010469	0.849831
88	8	0	1.900265	4.252801	1.351538
89	8	0	1.878054	3.438390	-0.956621
90	8	0	-0.225572	3.955810	0.167302
91	8	0	-10.551937	0.315518	1.184259

Rotational constants (GHZ): 0.0794955 0.0229707
0.0215910

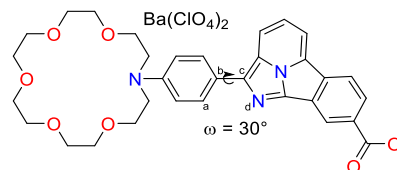


G2 – Ba(ClO₄)₂ – 20°

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.089401	1.423022	-2.372023
2	6	0	0.627306	2.513124	-1.852114
3	6	0	0.642519	0.450541	-3.070582
4	6	0	2.009840	2.575625	-1.929485
5	1	0	0.117564	3.271808	-1.276301
6	6	0	2.027295	0.520855	-3.177793
7	1	0	0.120311	-0.399833	-3.489919
8	6	0	2.761103	1.547396	-2.542036
9	1	0	2.498486	3.408100	-1.447628
10	1	0	2.531925	-0.268782	-3.711179
11	6	0	3.495075	-2.400053	2.853975
12	1	0	3.917554	-1.629172	3.510029
13	1	0	4.011294	-3.347466	3.054774
14	6	0	2.010184	-2.604964	3.089296
15	1	0	1.838098	-2.891210	4.132787
16	1	0	1.649587	-3.396137	2.432188
17	6	0	0.939128	-0.521593	3.802412
18	1	0	0.764658	-1.052565	4.744589
19	1	0	0.021376	-0.025836	3.497795
20	6	0	2.024253	0.526281	3.989025
21	1	0	2.920099	0.121624	4.479029
22	1	0	1.615993	1.332898	4.606601
23	6	0	3.135926	2.230618	2.734652
24	1	0	4.118608	2.037037	3.186766
25	1	0	2.608215	2.989623	3.323905
26	6	0	3.279185	2.719974	1.308437
27	1	0	3.920425	3.605942	1.284269
28	1	0	2.296870	2.993619	0.916943
29	6	0	5.066216	1.935680	-0.170821
30	1	0	5.605929	0.990997	-0.182450
31	1	0	5.647087	2.672343	0.397729
32	6	0	4.880371	2.429130	-1.609628
33	1	0	5.879284	2.580741	-2.032331
34	1	0	4.401185	3.407862	-1.622187
35	6	0	4.907492	0.409170	-3.049947
36	1	0	5.959693	0.688731	-2.978330
37	1	0	4.681194	0.320094	-4.120052
38	6	0	4.734814	-0.992093	-2.442909
39	1	0	5.582865	-1.594851	-2.794380
40	1	0	3.821526	-1.490137	-2.767269
41	6	0	5.089722	-2.212565	-0.454231
42	1	0	4.405554	-2.988686	-0.807074
43	1	0	6.113382	-2.473890	-0.756871
44	6	0	5.041087	-2.140727	1.051017
45	1	0	5.474625	-3.066595	1.446816
46	1	0	5.626220	-1.290949	1.426517
47	7	0	4.151806	1.513392	-2.475005
48	8	0	3.832382	1.669532	0.500736
49	8	0	2.376567	1.028729	2.703357
50	8	0	1.238352	-1.452113	2.758967
51	8	0	3.688207	-2.030455	1.489447
52	8	0	4.741302	-0.945731	-1.014348
53	56	0	1.768262	-0.334450	0.274921
54	6	0	-3.272757	0.077043	-1.531182
55	6	0	-1.488746	1.212347	-2.029311
56	6	0	-2.449871	2.178257	-1.580471
57	6	0	-4.755508	1.689485	-0.760163
58	6	0	-2.677127	3.544167	-1.347941
59	1	0	-1.909655	4.279554	-1.541015
60	6	0	-4.957898	3.030109	-0.523466
61	1	0	-5.886500	3.391703	-0.103135
62	6	0	-3.909420	3.937150	-0.834528
63	1	0	-4.072861	4.989525	-0.638888
64	6	0	-5.395943	0.384281	-0.650853
65	6	0	-4.468224	-0.616643	-1.129960
66	6	0	-6.650836	0.013672	-0.185307
67	1	0	-7.353519	0.751300	0.177933
68	6	0	-4.833662	-1.966472	-1.119848
69	6	0	-6.089103	-2.312950	-0.651629

70	1	0	-6.402107	-3.348864	-0.629746
71	6	0	-6.998390	-1.338578	-0.186971
72	1	0	-4.141345	-2.722262	-1.468823
73	7	0	-3.527929	1.388209	-1.286282
74	7	0	-2.021820	-0.043419	-2.000657
75	6	0	-8.320362	-1.803428	0.295751
76	8	0	-8.681608	-2.959281	0.321341
77	6	0	-10.404771	-1.162192	1.202064
78	1	0	-10.311818	-1.831678	2.058341
79	1	0	-10.888788	-0.232343	1.492909
80	1	0	-10.974360	-1.663832	0.418474
81	17	0	1.413134	-3.558441	-0.968291
82	17	0	-0.734666	2.371563	1.787331
83	8	0	2.060392	-2.359254	-1.659480
84	8	0	2.476276	-4.500859	-0.540492
85	8	0	0.731779	-2.964996	0.250323
86	8	0	0.441192	-4.199731	-1.859062
87	8	0	-0.354089	1.051466	1.123439
88	8	0	-0.338157	2.310609	3.221649
89	8	0	0.027699	3.460589	1.101088
90	8	0	-2.187401	2.566110	1.642810
91	8	0	-9.107474	-0.783815	0.716844

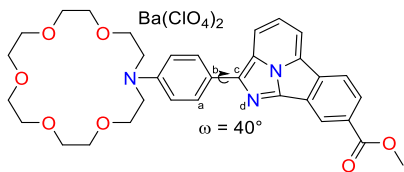
Rotational constants (GHZ): 0.0739831 0.0304845
0.0284052G2 – Ba(ClO₄)₂ – 30°

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.937895	2.143670	-2.295629
2	6	0	1.585897	3.034296	-1.419146
3	6	0	1.741964	1.203586	-2.959329
4	6	0	2.924189	2.870142	-1.091524
5	1	0	1.004705	3.761138	-0.865969
6	6	0	3.092295	1.070333	-2.675211
7	1	0	1.281581	0.508845	-3.650225
8	6	0	3.684453	1.803546	-1.625368
9	1	0	3.336747	3.519122	-0.333690
10	1	0	3.649040	0.317104	-3.207607
11	6	0	1.581223	-3.249346	2.445931
12	1	0	1.878482	-2.771804	3.387250
13	1	0	1.816678	-4.319583	2.512430
14	6	0	0.095029	-3.108752	2.174413
15	1	0	-0.472083	-3.556904	2.997990
16	1	0	-0.147934	-3.622993	1.245235
17	6	0	-0.731515	-1.011684	3.125300
18	1	0	-1.312567	-1.653674	3.796556
19	1	0	-1.374327	-0.226426	2.736635
20	6	0	0.423472	-0.375446	3.883605
21	1	0	0.995225	-1.106654	4.470156
22	1	0	0.006602	0.373854	4.563589
23	6	0	2.152371	1.233918	3.491032
24	1	0	2.920332	0.746003	4.107582
25	1	0	1.575516	1.930734	4.108696
26	6	0	2.776518	1.996224	2.339932
27	1	0	3.491699	2.729315	2.725095
28	1	0	2.003294	2.537972	1.792263
29	6	0	4.844065	1.125815	1.382996
30	1	0	5.177685	0.094280	1.293153
31	1	0	5.242790	1.549844	2.312602
32	6	0	5.359032	1.935487	0.188595
33	1	0	6.453426	1.909578	0.215087
34	1	0	5.081343	2.984123	0.289159
35	6	0	5.630994	0.270470	-1.628907

36	1	0	6.592258	0.247319	-1.113367	2	6	0	1.551048	3.074957	-1.207972
37	1	0	5.854497	0.423147	-2.692250	3	6	0	1.821358	1.408904	-2.912841
38	6	0	4.992050	-1.126714	-1.518690	4	6	0	2.879297	2.912058	-0.838794
39	1	0	5.798872	-1.845521	-1.719042	5	1	0	0.928267	3.735728	-0.618304
40	1	0	4.210372	-1.300689	-2.258175	6	6	0	3.159249	1.269282	-2.573017
41	6	0	4.311261	-2.768892	0.026377	7	1	0	1.408869	0.777340	-3.689490
42	1	0	3.693770	-3.236835	-0.744419	8	6	0	3.687561	1.915721	-1.434346
43	1	0	5.306508	-3.235652	0.018206	9	1	0	3.242378	3.497174	-0.007469
44	6	0	3.692675	-2.999923	1.381801	10	1	0	3.758074	0.578621	-3.144148
45	1	0	3.802961	-4.064168	1.621951	11	6	0	1.534411	-3.338088	2.294314
46	1	0	4.206353	-2.412808	2.154700	12	1	0	1.793266	-2.879329	3.256024
47	7	0	4.919989	1.433561	-1.107254	13	1	0	1.785699	-4.405744	2.342047
48	8	0	3.416526	1.082898	1.438259	14	6	0	0.055017	-3.215331	1.977706
49	8	0	1.284078	0.251017	2.937153	15	1	0	-0.530174	-3.699317	2.767612
50	8	0	-0.310016	-1.754805	1.977617	16	1	0	-0.146064	-3.704876	1.025321
51	8	0	2.305258	-2.668714	1.362823	17	6	0	-0.869756	-1.173557	2.958790
52	8	0	4.447932	-1.369661	-0.223137	18	1	0	-1.488616	-1.846789	3.562073
53	56	0	1.188507	-0.331986	0.131614	19	1	0	-1.491845	-0.374632	2.563951
54	6	0	-2.158972	0.525937	-1.719734	20	6	0	0.230742	-0.567278	3.815209
55	6	0	-0.485661	1.859525	-2.124862	21	1	0	0.772501	-1.322764	4.399821
56	6	0	-1.607969	2.707503	-1.900783	22	1	0	-0.231654	0.147385	4.502896
57	6	0	-3.898170	1.975496	-1.230950	23	6	0	1.990006	1.042304	3.604960
58	6	0	-2.019515	4.046323	-1.791062	24	1	0	2.716375	0.508042	4.233378
59	1	0	-1.322699	4.856022	-1.958110	25	1	0	1.390247	1.713338	4.229905
60	6	0	-4.283562	3.290136	-1.119613	26	6	0	2.687128	1.857478	2.534923
61	1	0	-5.272372	3.556330	-0.772098	27	1	0	3.393526	2.550834	3.001270
62	6	0	-3.334703	4.306100	-1.423281	28	1	0	1.951561	2.445072	1.982765
63	1	0	-3.646036	5.337723	-1.317739	29	6	0	4.786327	1.061357	1.579708
64	6	0	-4.348347	0.610669	-0.978919	30	1	0	5.141884	0.044077	1.430484
65	6	0	-3.256196	-0.288057	-1.273522	31	1	0	5.166877	1.435003	2.538269
66	6	0	-5.552921	0.111015	-0.500848	32	6	0	5.300751	1.951612	0.443985
67	1	0	-6.381158	0.767569	-0.271673	33	1	0	6.394970	1.950479	0.491936
68	6	0	-3.393033	-1.662828	-1.062186	34	1	0	4.995585	2.985889	0.598981
69	6	0	-4.600995	-2.135503	-0.578086	35	6	0	5.652486	0.408487	-1.466637
70	1	0	-4.745977	-3.193102	-0.398825	36	1	0	6.594684	0.359953	-0.918689
71	6	0	-5.677463	-1.265667	-0.300388	37	1	0	5.910938	0.639692	-2.507598
72	1	0	-2.561931	-2.328046	-1.260804	38	6	0	5.023559	-0.996802	-1.471348
73	7	0	-2.610398	1.800990	-1.670490	39	1	0	5.838730	-1.698600	-1.695627
74	7	0	-0.851891	0.542145	-2.022324	40	1	0	4.262203	-1.123017	-2.241218
75	6	0	-6.929977	-1.864505	0.220184	41	6	0	4.320801	-2.734243	-0.038176
76	8	0	-7.091445	-3.042970	0.449801	42	1	0	3.728973	-3.166927	-0.848621
77	6	0	-9.145253	-1.451941	0.927887	43	1	0	5.321447	-3.189234	-0.045171
78	1	0	-8.994988	-1.932718	1.895550	44	6	0	3.670859	-3.042742	1.287344
79	1	0	-9.795487	-0.585448	1.026868	45	1	0	3.782623	-4.117707	1.473257
80	1	0	-9.572648	-2.176347	0.233193	46	1	0	4.160609	-2.494240	2.102962
81	17	0	0.890216	-3.101385	-1.947101	47	7	0	4.899574	1.514781	-0.886446
82	17	0	-1.033888	2.608530	1.734970	48	8	0	3.360416	0.982391	1.618612
83	8	0	1.943764	-1.998900	-1.993325	49	8	0	1.140201	0.106860	2.950823
84	8	0	1.532236	-4.363977	-1.509885	50	8	0	-0.369541	-1.863383	1.809290
85	8	0	-0.107020	-2.641536	-0.897739	51	8	0	2.282298	-2.718795	1.249496
86	8	0	0.238201	-3.242549	-3.254782	52	8	0	4.446228	-1.322007	-0.207956
87	8	0	-0.816033	1.340967	0.917791	53	56	0	1.195395	-0.330846	0.113137
88	8	0	-0.915692	2.266245	3.180990	54	6	0	-2.105956	0.567655	-1.725460
89	8	0	0.035045	3.582683	1.356246	55	6	0	-0.461088	1.940608	-2.124676
90	8	0	-2.373842	3.137739	1.421738	56	6	0	-1.610869	2.758534	-1.946075
91	8	0	-7.902142	-0.942612	0.420983	57	6	0	-3.890107	1.979006	-1.293543
						58	6	0	-2.056555	4.088697	-1.858233
						59	1	0	-1.376617	4.912557	-2.026643
						60	6	0	-4.307846	3.284699	-1.199766
						61	1	0	-5.304199	3.530608	-0.858922
						62	6	0	-3.381124	4.320477	-1.507412
						63	1	0	-3.718726	5.345283	-1.416765
						64	6	0	-4.304422	0.609023	-1.009677
						65	6	0	-3.185325	-0.265727	-1.270513
						66	6	0	-5.497349	0.089158	-0.523874
						67	1	0	-6.345246	0.728024	-0.317864
						68	6	0	-3.285056	-1.637772	-1.024582
						69	6	0	-4.481902	-2.130597	-0.532786
						70	1	0	-4.598852	-3.186746	-0.326432
						71	6	0	-5.583406	-1.284061	-0.283561
						72	1	0	-2.436338	-2.285067	-1.207268
						73	7	0	-2.595163	1.829603	-1.722533
						74	7	0	-0.790557	0.616030	-1.982211
						75	6	0	-6.820177	-1.903077	0.251291
						76	8	0	-6.946311	-3.077430	0.520843

Rotational constants (GHz): 0.0724725 0.0391245
0.0349137

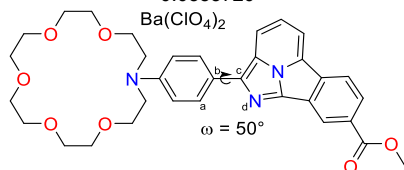


G2 - Ba(ClO₄)₂ - 40°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.967709	2.253882	-2.188521

77	6	0	-9.050469	-1.534502	0.935648
78	1	0	-8.890267	-1.975104	1.920688
79	1	0	-9.727549	-0.685561	1.000646
80	1	0	-9.451670	-2.296337	0.265858
81	17	0	0.977583	-2.980071	-2.130949
82	17	0	-1.108774	2.537803	1.783997
83	8	0	2.013302	-1.860834	-2.093488
84	8	0	1.636028	-4.258741	-1.771331
85	8	0	-0.035916	-2.606261	-1.063438
86	8	0	0.340094	-3.044958	-3.451733
87	8	0	-0.826146	1.331644	0.898428
88	8	0	-1.134491	2.087736	3.204685
89	8	0	0.000116	3.520978	1.584310
90	8	0	-2.406874	3.111817	1.381809
91	8	0	-7.820993	-1.005365	0.415711

Rotational constants (GHZ): 0.0724794 0.0394817
0.0353720

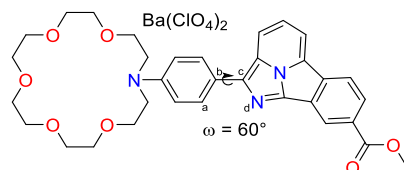


G2 – Ba(ClO₄)₂ – 50°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.987833	2.372547	-2.058223
2	6	0	1.498178	3.107689	-0.976359
3	6	0	1.898959	1.648155	-2.838274
4	6	0	2.815681	2.949072	-0.566384
5	1	0	0.830588	3.690337	-0.354312
6	6	0	3.222605	1.501804	-2.445376
7	1	0	1.542239	1.096253	-3.698798
8	6	0	3.679577	2.040982	-1.222072
9	1	0	3.123096	3.457612	0.334704
10	1	0	3.868881	0.889287	-3.053573
11	6	0	1.506046	-3.440544	2.103386
12	1	0	1.726373	-3.007934	3.086480
13	1	0	1.776685	-4.504304	2.124738
14	6	0	0.034360	-3.335261	1.744544
15	1	0	-0.564082	-3.862937	2.495568
16	1	0	-0.124860	-3.790885	0.767561
17	6	0	-0.991357	-1.364554	2.768893
18	1	0	-1.640382	-2.073371	3.294639
19	1	0	-1.595630	-0.548664	2.380908
20	6	0	0.050074	-0.801849	3.722681
21	1	0	0.564255	-1.587268	4.292953
22	1	0	-0.457767	-0.130653	4.421953
23	6	0	1.832764	0.793845	3.714348
24	1	0	2.517978	0.200241	4.335718
25	1	0	1.214361	1.428722	4.359077
26	6	0	2.597365	1.673018	2.746038
27	1	0	3.293401	2.308955	3.301359
28	1	0	1.900601	2.318678	2.208637
29	6	0	4.724089	0.974362	1.776015
30	1	0	5.106326	-0.019777	1.554123
31	1	0	5.089552	1.284509	2.762819
32	6	0	5.226426	1.958551	0.715024
33	1	0	6.319206	1.990274	0.787123
34	1	0	4.883354	2.968875	0.934605
35	6	0	5.665829	0.565189	-1.290860
36	1	0	6.586267	0.483410	-0.710814
37	1	0	5.960444	0.884729	-2.298242
38	6	0	5.052850	-0.839898	-1.427871
39	1	0	5.878292	-1.518333	-1.683058
40	1	0	4.312616	-0.907905	-2.225325
41	6	0	4.338243	-2.685008	-0.134715
42	1	0	3.772389	-3.072604	-0.985566
43	1	0	5.345920	-3.123910	-0.147008

44	6	0	3.662990	-3.087301	1.152972
45	1	0	3.781649	-4.171104	1.271343
46	1	0	4.128228	-2.587995	2.013316
47	7	0	4.866248	1.601743	-0.649918
48	8	0	3.301210	0.852426	1.801335
49	8	0	1.001692	-0.073526	2.952463
50	8	0	-0.414982	-1.986855	1.616442
51	8	0	2.272710	-2.773563	1.102356
52	8	0	4.443957	-1.262734	-0.207867
53	56	0	1.209831	-0.330973	0.098335
54	6	0	-2.059359	0.620528	-1.726624
55	6	0	-0.438352	2.030511	-2.105060
56	6	0	-1.612522	2.819028	-1.967933
57	6	0	-3.882892	1.993009	-1.341728
58	6	0	-2.088840	4.139960	-1.892330
59	1	0	-1.423892	4.977396	-2.054098
60	6	0	-4.329462	3.289315	-1.256091
61	1	0	-5.332710	3.514800	-0.921429
62	6	0	-3.422038	4.344137	-1.558859
63	1	0	-3.782957	5.361691	-1.476023
64	6	0	-4.265944	0.617964	-1.037322
65	6	0	-3.123123	-0.232339	-1.270777
66	6	0	-5.448197	0.077560	-0.547603
67	1	0	-6.313649	0.698128	-0.359459
68	6	0	-3.189465	-1.601690	-1.001258
69	6	0	-4.376014	-2.115089	-0.505566
70	1	0	-4.468036	-3.169849	-0.280242
71	6	0	-5.499552	-1.291982	-0.277969
72	1	0	-2.325460	-2.231162	-1.173763
73	7	0	-2.581314	1.869031	-1.760194
74	7	0	-0.738437	0.701090	-1.934777
75	6	0	-6.721668	-1.931628	0.266540
76	8	0	-6.816088	-3.102010	0.565076
77	6	0	-8.964256	-1.608021	0.933104
78	1	0	-8.795944	-2.018982	1.929521
79	1	0	-9.664592	-0.776672	0.974238
80	1	0	-9.341514	-2.397229	0.281366
81	17	0	1.068847	-2.815791	-2.333805
82	17	0	-1.186616	2.429037	1.858446
83	8	0	2.082348	-1.683574	-2.198747
84	8	0	1.750345	-4.106126	-2.071028
85	8	0	0.041362	-2.547693	-1.248828
86	8	0	0.442922	-2.787888	-3.661417
87	8	0	-0.839827	1.295214	0.904536
88	8	0	-1.361851	1.862984	3.225799
89	8	0	-0.047095	3.398221	1.852449
90	8	0	-2.427920	3.068805	1.379945
91	8	0	-7.747551	-1.058492	0.403964

Rotational constants (GHZ): 0.0725727 0.0397271
0.0358459



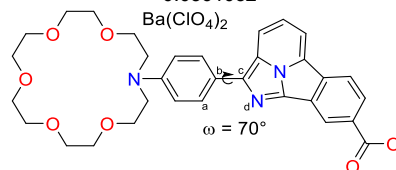
G2 – Ba(ClO₄)₂ – 60°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.983235	2.496620	-1.894280
2	6	0	1.423855	3.129833	-0.722553
3	6	0	1.949622	1.922056	-2.727821
4	6	0	2.734304	2.982816	-0.285671
5	1	0	0.713129	3.619036	-0.068734
6	6	0	3.262670	1.772643	-2.298333
7	1	0	1.646804	1.467992	-3.663018
8	6	0	3.654603	2.184759	-1.004650
9	1	0	2.991473	3.402019	0.675060

10	1	0	3.955468	1.257650	-2.945266
11	6	0	1.559790	-3.563179	1.867733
12	1	0	1.752325	-3.176050	2.875350
13	1	0	1.859955	-4.618764	1.838614
14	6	0	0.091126	-3.479509	1.489813
15	1	0	-0.503177	-4.066694	2.198734
16	1	0	-0.038234	-3.882822	0.485577
17	6	0	-1.031589	-1.609111	2.598838
18	1	0	-1.684762	-2.364966	3.048279
19	1	0	-1.639075	-0.781149	2.242376
20	6	0	-0.040610	-1.093085	3.629427
21	1	0	0.469236	-1.906535	4.163600
22	1	0	-0.589090	-0.481841	4.352747
23	6	0	1.725051	0.512332	3.800035
24	1	0	2.397218	-0.125560	4.391095
25	1	0	1.085077	1.090460	4.476621
26	6	0	2.509634	1.470266	2.927243
27	1	0	3.187328	2.060819	3.551160
28	1	0	1.821858	2.153836	2.426180
29	6	0	4.663207	0.890233	1.937640
30	1	0	5.072024	-0.072827	1.638860
31	1	0	5.012871	1.127358	2.950151
32	6	0	5.150385	1.969046	0.965662
33	1	0	6.240417	2.028280	1.061353
34	1	0	4.771882	2.948473	1.256061
35	6	0	5.673070	0.760506	-1.139145
36	1	0	6.576856	0.642036	-0.539572
37	1	0	5.990162	1.179072	-2.102392
38	6	0	5.089170	-0.635123	-1.418506
39	1	0	5.927648	-1.275719	-1.723446
40	1	0	4.359007	-0.638127	-2.228380
41	6	0	4.391522	-2.599593	-0.296762
42	1	0	3.837138	-2.923909	-1.180975
43	1	0	5.406646	-3.018945	-0.338685
44	6	0	3.716631	-3.119189	0.948941
45	1	0	3.851930	-4.207152	0.977935
46	1	0	4.169493	-2.685437	1.850463
47	7	0	4.824264	1.707614	-0.428739
48	8	0	3.244061	0.729729	1.939995
49	8	0	0.922499	-0.295036	2.947952
50	8	0	-0.395675	-2.139317	1.431459
51	8	0	2.321826	-2.823892	0.914989
52	8	0	4.472333	-1.174492	-0.248735
53	56	0	1.226405	-0.337022	0.086704
54	6	0	-2.037219	0.688632	-1.700681
55	6	0	-0.433404	2.130490	-2.042543
56	6	0	-1.626792	2.893871	-1.939555
57	6	0	-3.893254	2.025909	-1.355448
58	6	0	-2.127318	4.206455	-1.863686
59	1	0	-1.473496	5.055761	-2.008393
60	6	0	-4.362644	3.313580	-1.266426
61	1	0	-5.372964	3.519863	-0.940818
62	6	0	-3.468534	4.385818	-1.549464
63	1	0	-3.847912	5.396620	-1.465507
64	6	0	-4.253998	0.644699	-1.049506
65	6	0	-3.091455	-0.183294	-1.259603
66	6	0	-5.431358	0.083608	-0.571392
67	1	0	-6.311689	0.687445	-0.398709
68	6	0	-3.133269	-1.552037	-0.984090
69	6	0	-4.315315	-2.086469	-0.499976
70	1	0	-4.389630	-3.141591	-0.269838
71	6	0	-5.457725	-1.284666	-0.291718
72	1	0	-2.255978	-2.165467	-1.146844
73	7	0	-2.584196	1.925869	-1.758201
74	7	0	-0.713331	0.797393	-1.859120
75	6	0	-6.672827	-1.945493	0.243533
76	8	0	-6.745785	-3.115136	0.551011
77	6	0	-8.928993	-1.663335	0.882182
78	1	0	-8.762844	-2.062626	1.883666
79	1	0	-9.646461	-0.846147	0.909135
80	1	0	-9.283243	-2.465282	0.233066
81	17	0	1.154661	-2.613191	-2.541319
82	17	0	-1.277593	2.249692	1.976497
83	8	0	2.139370	-1.472170	-2.300702
84	8	0	1.869133	-3.903849	-2.390437

85	8	0	0.117482	-2.469358	-1.443005
86	8	0	0.533917	-2.482891	-3.865256
87	8	0	-0.862541	1.196629	0.961191
88	8	0	-1.540447	1.575714	3.279146
89	8	0	-0.145792	3.217472	2.123623
90	8	0	-2.487553	2.925823	1.466015
91	8	0	-7.718182	-1.093359	0.361256

Rotational constants (GHZ): 0.0727161 0.0396214
0.0361032



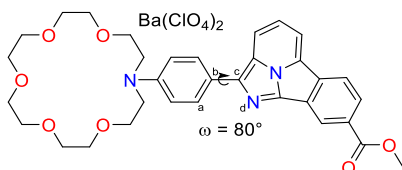
G2 - Ba(ClO₄)₂ - 70°

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.948011	2.647543	-1.669472
2	6	0	1.334263	3.142660	-0.415784
3	6	0	1.955339	2.253016	-2.554727
4	6	0	2.642856	3.004454	0.029190
5	1	0	0.589032	3.514805	0.275763
6	6	0	3.264095	2.095490	-2.111967
7	1	0	1.693543	1.924411	-3.552777
8	6	0	3.610899	2.346528	-0.765025
9	1	0	2.863116	3.307526	1.041283
10	1	0	3.993371	1.700763	-2.802589
11	6	0	1.684198	-3.706359	1.531418
12	1	0	1.864495	-3.392003	2.566152
13	1	0	2.020846	-4.745293	1.420050
14	6	0	0.212502	-3.645414	1.159862
15	1	0	-0.357209	-4.316115	1.812730
16	1	0	0.097562	-3.962845	0.123367
17	6	0	-0.990172	-1.929284	2.425121
18	1	0	-1.626318	-2.743068	2.789960
19	1	0	-1.617370	-1.087722	2.141886
20	6	0	-0.025415	-1.489532	3.514465
21	1	0	0.497910	-2.337911	3.976710
22	1	0	-0.598207	-0.962962	4.284223
23	6	0	1.702896	0.130606	3.858092
24	1	0	2.392438	-0.544371	4.384479
25	1	0	1.046688	0.619258	4.587715
26	6	0	2.459972	1.193901	3.089014
27	1	0	3.119538	1.738824	3.771111
28	1	0	1.751767	1.903095	2.656446
29	6	0	4.630770	0.777356	2.053839
30	1	0	5.066910	-0.138826	1.660708
31	1	0	4.972753	0.920870	3.086332
32	6	0	5.087193	1.961277	1.196636
33	1	0	6.174317	2.045987	1.306748
34	1	0	4.674908	2.894914	1.578173
35	6	0	5.666881	0.996536	-1.017767
36	1	0	6.564708	0.832842	-0.419892
37	1	0	5.985490	1.530231	-1.921672
38	6	0	5.118020	-0.371275	-1.456371
39	1	0	5.967834	-0.953532	-1.837100
40	1	0	4.380550	-0.296723	-2.256555
41	6	0	4.472772	-2.465596	-0.553416
42	1	0	3.918099	-2.704598	-1.464187
43	1	0	5.496227	-2.855381	-0.646715
44	6	0	3.820392	-3.131944	0.633463
45	1	0	3.980666	-4.213327	0.545281
46	1	0	4.271255	-2.785916	1.573144
47	7	0	4.775792	1.825721	-0.218724
48	8	0	3.216622	0.578452	2.034633
49	8	0	0.925147	-0.608078	2.925006
50	8	0	-0.326952	-2.325384	1.220026
51	8	0	2.418675	-2.868434	0.640418

52	8	0	4.523074	-1.052824	-0.350482	18	1	0	-0.935188	-3.395825	2.748844
53	56	0	1.247109	-0.349614	0.071271	19	1	0	-0.993274	-1.627400	2.551259
54	6	0	-2.046791	0.794378	-1.616954	20	6	0	0.866253	-2.353570	3.316148
55	6	0	-0.456477	2.265906	-1.901967	21	1	0	1.438241	-3.287393	3.404638
56	6	0	-1.665843	3.007179	-1.830323	22	1	0	0.537890	-2.043170	4.313048
57	6	0	-3.933886	2.096339	-1.314932	23	6	0	2.709200	-0.860669	3.604869
58	6	0	-2.189928	4.311015	-1.751444	24	1	0	3.465088	-1.643315	3.759240
59	1	0	-1.546416	5.172236	-1.869811	25	1	0	2.273022	-0.578882	4.569926
60	6	0	-4.425524	3.375187	-1.220301	26	6	0	3.320831	0.368984	2.967277
61	1	0	-5.446680	3.561662	-0.917291	27	1	0	4.156134	0.717105	3.582508
62	6	0	-3.541142	4.465075	-1.467864	28	1	0	2.574631	1.164083	2.916001
63	1	0	-3.938948	5.468736	-1.382476	29	6	0	5.136911	0.326894	1.343973
64	6	0	-4.279346	0.705854	-1.030899	30	1	0	5.456279	-0.445964	0.647109
65	6	0	-3.097555	-0.099456	-1.214814	31	1	0	5.738039	0.251579	2.258547
66	6	0	-5.458963	0.119566	-0.590154	32	6	0	5.348611	1.702070	0.707677
67	1	0	-6.354707	0.705524	-0.436329	33	1	0	6.429219	1.851946	0.595408
68	6	0	-3.121468	-1.470934	-0.953656	34	1	0	5.003677	2.490978	1.374645
69	6	0	-4.306375	-2.031203	-0.507324	35	6	0	5.407382	1.238719	-1.727432
70	1	0	-4.368725	-3.089671	-0.289366	36	1	0	6.401366	0.955733	-1.377900
71	6	0	-5.467961	-1.251575	-0.323512	37	1	0	5.555125	1.967758	-2.533803
72	1	0	-2.229829	-2.067625	-1.100152	38	6	0	4.734351	-0.001796	-2.336238
73	7	0	-2.613426	2.022209	-1.686149	39	1	0	5.462767	-0.466259	-3.015008
74	7	0	-0.721937	0.928603	-1.724215	40	1	0	3.843187	0.241066	-2.916898
75	6	0	-6.685171	-1.939600	0.171758	41	6	0	4.182411	-2.245451	-1.825518
76	8	0	-6.745121	-3.113857	0.463940	42	1	0	3.415523	-2.249136	-2.604680
77	6	0	-8.961733	-1.703990	0.753861	43	1	0	5.127664	-2.605936	-2.255637
78	1	0	-8.814384	-2.110616	1.755314	44	6	0	3.785206	-3.181843	-0.710204
79	1	0	-9.694015	-0.899791	0.770197	45	1	0	3.868901	-4.209396	-1.084558
80	1	0	-9.284560	-2.505165	0.087650	46	1	0	4.454711	-3.066878	0.152527
81	17	0	1.218579	-2.338332	-2.774747	47	7	0	4.720606	1.847547	-0.597091
82	17	0	-1.346143	1.971030	2.179585	48	8	0	3.768939	0.046966	1.640585
83	8	0	2.174144	-1.200854	-2.421276	49	8	0	1.689034	-1.344884	2.739280
84	8	0	1.969951	-3.616813	-2.761355	50	8	0	-0.062779	-2.580492	1.045174
85	8	0	0.185305	-2.338943	-1.664020	51	8	0	2.435911	-2.940710	-0.314751
86	8	0	0.586582	-2.088533	-4.076039	52	8	0	4.371395	-0.927400	-1.311331
87	8	0	-0.874021	1.024434	1.089117	53	56	0	1.297925	-0.361440	0.071760
88	8	0	-1.628885	1.175355	3.407253	54	6	0	-2.279787	1.072670	-0.874866
89	8	0	-0.244050	2.947537	2.447627	55	6	0	-0.711709	2.576683	-1.102977
90	8	0	-2.557832	2.662359	1.692492	56	6	0	-1.936445	3.291171	-1.124864
91	8	0	-7.748016	-1.107374	0.270583	57	6	0	-4.229105	2.320871	-0.843244
						58	6	0	-2.508856	4.576467	-1.187603
						59	1	0	-1.885589	5.453275	-1.299673
						60	6	0	-4.768762	3.583674	-0.899042
						61	1	0	-5.832513	3.745300	-0.789787
						62	6	0	-3.889743	4.692873	-1.081432
						63	1	0	-4.327636	5.682696	-1.120468
						64	6	0	-4.573281	0.916521	-0.628956
						65	6	0	-3.354033	0.144233	-0.648751
						66	6	0	-5.793035	0.287975	-0.412157
						67	1	0	-6.718145	0.847625	-0.389387
						68	6	0	-3.386772	-1.238471	-0.460173
						69	6	0	-4.613789	-1.842114	-0.242940
						70	1	0	-4.683763	-2.911719	-0.092520
						71	6	0	-5.809674	-1.094551	-0.215213
						72	1	0	-2.470231	-1.813275	-0.496834
						73	7	0	-2.864893	2.285914	-0.990716
						74	7	0	-0.953280	1.236810	-0.929912
						75	6	0	-7.074559	-1.830337	0.030610
						76	8	0	-7.153500	-3.023267	0.223778
						77	6	0	-9.419415	-1.662758	0.255647
						78	1	0	-9.425123	-2.140868	1.236077
						79	1	0	-10.163014	-0.870135	0.210800
						80	1	0	-9.612424	-2.415733	-0.509596
						81	17	0	0.496642	-1.542669	-3.093374
						82	17	0	-0.507223	1.343934	3.203563
						83	8	0	1.579419	-0.539384	-2.704211
						84	8	0	1.143289	-2.767329	-3.621565
						85	8	0	-0.228408	-1.860381	-1.800024
						86	8	0	-0.422676	-0.942610	-4.069869
						87	8	0	-0.513611	0.652836	1.848258
						88	8	0	-0.400348	0.302378	4.266043
						89	8	0	0.695061	2.237933	3.247592
						90	8	0	-1.749376	2.126534	3.339801
						91	8	0	-8.157510	-1.018378	0.018977

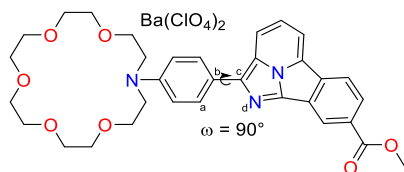
Rotational constants (GHZ): 0.0727569 0.0390960
0.0360773



G2 – Ba(ClO₄)₂ – 80°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.715304	2.954583	-1.053584
2	6	0	1.346459	3.129010	0.185707
3	6	0	1.524987	2.763687	-2.176682
4	6	0	2.710570	2.900603	0.332454
5	1	0	0.758602	3.315580	1.075576
6	6	0	2.887023	2.530863	-2.041200
7	1	0	1.069417	2.657507	-3.153566
8	6	0	3.491646	2.468265	-0.765447
9	1	0	3.121923	2.949794	1.329466
10	1	0	3.456457	2.308522	-2.930191
11	6	0	1.886514	-3.981072	0.491383
12	1	0	2.328040	-3.944088	1.494144
13	1	0	2.123358	-4.955687	0.044611
14	6	0	0.374628	-3.835171	0.522215
15	1	0	-0.058337	-4.656990	1.103702
16	1	0	-0.003413	-3.873873	-0.499451
17	6	0	-0.367708	-2.509994	2.442605

Rotational constants (GHZ): 0.0703737 0.0362213
0.0348867

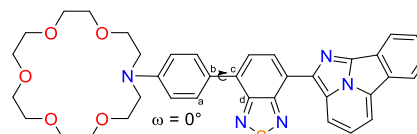


G2 - Ba(ClO₄)₂. - 90°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.633011	3.095730	-0.688915
2	6	0	-1.461010	2.591639	-1.702227
3	6	0	-1.247132	3.561722	0.477501
4	6	0	-2.817417	2.371120	-1.483273
5	1	0	-1.031374	2.245327	-2.633746
6	6	0	-2.599063	3.354137	0.704965
7	1	0	-0.638842	3.968107	1.276453
8	6	0	-3.391254	2.633050	-0.216393
9	1	0	-3.376090	1.883379	-2.268589
10	1	0	-3.007170	3.664124	1.654261
11	6	0	-1.658047	-3.576972	1.845661
12	1	0	-2.302119	-4.067689	1.106926
13	1	0	-1.718844	-4.140397	2.786246
14	6	0	-0.201915	-3.548649	1.411692
15	1	0	0.162077	-4.575810	1.295183
16	1	0	0.383499	-3.040048	2.177759
17	6	0	0.004010	-3.533070	-1.028607
18	1	0	0.573560	-4.463779	-0.927629
19	1	0	0.503340	-2.879203	-1.739799
20	6	0	-1.398626	-3.835006	-1.531289
21	1	0	-1.877651	-4.649219	-0.970339
22	1	0	-1.324083	-4.126817	-2.583762
23	6	0	-3.412181	-2.698711	-2.121654
24	1	0	-4.101484	-3.388102	-1.614669
25	1	0	-3.234432	-3.045559	-3.145515
26	6	0	-3.987370	-1.300161	-2.178931
27	1	0	-4.970574	-1.340908	-2.657958
28	1	0	-3.337555	-0.654741	-2.772761
29	6	0	-5.365486	-0.215557	-0.493767
30	1	0	-5.510379	-0.440199	0.561760
31	1	0	-6.158660	-0.705304	-1.071612
32	6	0	-5.442950	1.296605	-0.709035
33	1	0	-6.484740	1.601902	-0.546836
34	1	0	-5.212197	1.546970	-1.742880
35	6	0	-5.036628	2.174456	1.568295
36	1	0	-6.054451	1.783381	1.604504
37	1	0	-5.095666	3.226114	1.875333
38	6	0	-4.190370	1.427167	2.610313
39	1	0	-4.753157	1.433763	3.554150
40	1	0	-3.225188	1.903250	2.789939
41	6	0	-3.552481	-0.747402	3.281569
42	1	0	-2.638559	-0.356678	3.738382
43	1	0	-4.346833	-0.769268	4.041166
44	6	0	-3.323396	-2.159472	2.798743
45	1	0	-3.251252	-2.812051	3.677463
46	1	0	-4.162406	-2.498581	2.177036
47	7	0	-4.585969	2.056293	0.189058
48	8	0	-4.100092	-0.776063	-0.844635
49	8	0	-2.179363	-2.650721	-1.411355
50	8	0	0.019986	-2.810899	0.208522
51	8	0	-2.105021	-2.240121	2.060834
52	8	0	-3.962997	0.080322	2.194343
53	56	0	-1.306394	-0.365469	0.074933
54	6	0	2.339953	1.206493	-0.275474
55	6	0	0.788278	2.699966	-0.646157
56	6	0	2.022710	3.387027	-0.773610
57	6	0	4.310349	2.402783	-0.496199
58	6	0	2.613545	4.637059	-1.040539

59	1	0	2.000929	5.503297	-1.250768
60	6	0	4.868750	3.631683	-0.756205
61	1	0	5.941028	3.772849	-0.756039
62	6	0	4.000463	4.731458	-1.026558
63	1	0	4.453402	5.693697	-1.231460
64	6	0	4.642442	1.018103	-0.167576
65	6	0	3.410381	0.278884	-0.026171
66	6	0	5.863793	0.381446	0.014284
67	1	0	6.797826	0.917058	-0.087272
68	6	0	3.433608	-1.077642	0.302018
69	6	0	4.662156	-1.690946	0.477221
70	1	0	4.723397	-2.740638	0.734040
71	6	0	5.870706	-0.977560	0.334967
72	1	0	2.507337	-1.622721	0.427915
73	7	0	2.938640	2.390495	-0.533487
74	7	0	1.013976	1.381678	-0.339862
75	6	0	7.137215	-1.722642	0.540136
76	8	0	7.209503	-2.899870	0.815035
77	6	0	9.495191	-1.595946	0.568221
78	1	0	9.612461	-2.405413	-0.153497
79	1	0	10.247343	-0.826673	0.407899
80	1	0	9.570570	-2.003846	1.577074
81	17	0	0.253344	0.434681	3.077296
82	17	0	-0.461363	-0.699734	-3.757151
83	8	0	-0.991214	1.065457	2.458634
84	8	0	-0.105987	-0.162177	4.383675
85	8	0	0.669108	-0.652787	2.108265
86	8	0	1.316124	1.444748	3.205198
87	8	0	0.003276	-0.624778	-2.310255
88	8	0	-0.823967	-2.114097	-4.065412
89	8	0	-1.676002	0.172839	-3.878393
90	8	0	0.620308	-0.219884	-4.634174
91	8	0	8.230527	-0.939649	0.385332

Rotational constants (GHZ): 0.0692957 0.0357862
0.0348782

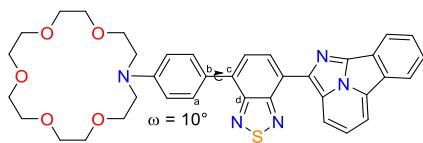


GDiazol - 0°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.219569	-0.315588	-0.512864
2	6	0	1.110168	0.760968	-0.331089
3	6	0	0.812605	-1.525877	-0.929639
4	6	0	2.474255	0.644527	-0.543683
5	1	0	0.724903	1.719859	-0.023576
6	6	0	2.171830	-1.661010	-1.141343
7	1	0	0.207738	-2.408265	-1.089228
8	6	0	3.062178	-0.573416	-0.957011
9	1	0	3.084165	1.524772	-0.401214
10	1	0	2.542430	-2.630269	-1.441780
11	6	0	7.158738	-0.332807	3.168855
12	1	0	8.015284	-0.914864	2.808557
13	1	0	6.954455	-0.655466	4.200593
14	6	0	7.496193	1.146963	3.195446
15	1	0	8.290892	1.304162	3.937506
16	1	0	6.616640	1.711785	3.510571
17	6	0	9.142922	1.279568	1.437585
18	1	0	9.734362	0.802823	2.227457
19	1	0	9.678471	2.176385	1.111871
20	6	0	9.029651	0.327117	0.262765
21	1	0	8.415734	-0.546036	0.513308
22	1	0	10.039364	-0.023396	0.003036
23	6	0	8.499408	0.265462	-2.049507
24	1	0	8.115905	-0.749685	-1.886376
25	1	0	9.540776	0.181314	-2.392477
26	6	0	7.682438	0.966645	-3.122088

27	1	0	7.984713	0.575423	-4.095709	1	6	0	0.210065	-0.508997	-0.232868
28	1	0	7.908920	2.040954	-3.098620	2	6	0	1.080551	0.567564	-0.490383
29	6	0	5.593218	1.366764	-1.954927	3	6	0	0.808826	-1.784733	-0.209068
30	1	0	4.642645	1.736410	-2.348001	4	6	0	2.438175	0.390794	-0.701111
31	1	0	6.169100	2.217012	-1.576519	5	1	0	0.683376	1.569372	-0.541268
32	6	0	5.341218	0.378315	-0.819572	6	6	0	2.163229	-1.978478	-0.408236
33	1	0	4.970631	0.913805	0.055235	7	1	0	0.212534	-2.662463	0.004796
34	1	0	6.272224	-0.080535	-0.505613	8	6	0	3.035615	-0.891221	-0.666117
35	6	0	4.992207	-1.926236	-1.692260	9	1	0	3.034380	1.265130	-0.917989
36	1	0	5.903236	-1.662629	-2.228477	10	1	0	2.545568	-2.986675	-0.342665
37	1	0	4.319316	-2.370583	-2.428485	11	6	0	7.277885	0.819124	2.972287
38	6	0	5.319928	-2.954016	-0.617491	12	1	0	8.133499	0.154630	2.802869
39	1	0	5.566223	-3.917268	-1.083632	13	1	0	7.121707	0.881309	4.059490
40	1	0	4.451693	-3.104260	0.031131	14	6	0	7.579590	2.214599	2.457197
41	6	0	6.405015	-2.838093	1.521237	15	1	0	8.399949	2.632521	3.056553
42	1	0	6.032640	-3.861534	1.658191	16	1	0	6.700002	2.847004	2.592460
43	1	0	7.440795	-2.820559	1.865312	17	6	0	9.150466	1.729381	0.692158
44	6	0	5.543500	-1.885569	2.342999	18	1	0	9.784209	1.570025	1.571888
45	1	0	4.536199	-1.838005	1.924016	19	1	0	9.649582	2.458276	0.046566
46	1	0	5.467163	-2.271582	3.369701	20	6	0	9.018219	0.420642	-0.062812
47	7	0	4.413166	-0.695223	-1.167880	21	1	0	8.430974	-0.310730	0.504798
48	8	0	6.274675	0.760526	-3.060386	22	1	0	10.026025	0.008619	-0.218963
49	8	0	8.454025	1.015930	-0.841178	23	6	0	8.418686	-0.465445	-2.180773
50	8	0	7.879164	1.705976	1.943275	24	1	0	8.061153	-1.359289	-1.654063
51	8	0	6.015473	-0.543185	2.354696	25	1	0	9.451089	-0.657055	-2.507361
52	8	0	6.439485	-2.492617	0.140554	26	6	0	7.556448	-0.198976	-3.403338
53	6	0	-1.237767	-0.206226	-0.320350	27	1	0	7.835920	-0.910182	-4.183332
54	6	0	-2.092789	-1.274595	-0.557724	28	1	0	7.763479	0.814289	-3.772717
55	6	0	-1.913741	0.997951	0.103915	29	6	0	5.497231	0.579319	-2.383303
56	6	0	-3.496998	-1.221709	-0.437595	30	1	0	4.528112	0.776907	-2.848552
57	1	0	-1.681395	-2.221160	-0.878000	31	1	0	6.068363	1.512498	-2.355628
58	6	0	-3.370927	1.051823	0.228505	32	6	0	5.299677	0.062026	-0.960824
59	6	0	-4.189316	-0.083828	-0.066847	33	1	0	4.946405	0.873519	-0.323219
60	1	0	-4.064297	-2.114682	-0.665675	34	1	0	6.248870	-0.248350	-0.538502
61	16	0	-2.517309	3.201736	0.891750	35	6	0	4.967261	-2.404661	-0.936371
62	7	0	-1.337806	2.155419	0.449572	36	1	0	5.853927	-2.346294	-1.566850
63	7	0	-3.818332	2.230777	0.668191	37	1	0	4.278129	-3.088639	-1.435890
64	6	0	-6.574182	1.000054	-0.103726	38	6	0	5.352788	-2.974056	0.422275
65	6	0	-7.627551	-0.981978	0.155099	39	1	0	5.599835	-4.039692	0.325283
66	6	0	-5.642395	-0.084661	0.022082	40	1	0	4.511789	-2.883596	1.116355
67	7	0	-6.322669	-1.272001	0.173923	41	6	0	6.524074	-2.111479	2.331082
68	7	0	-7.781733	0.354907	-0.008167	42	1	0	6.186115	-3.028316	2.831116
69	6	0	-9.072471	0.817739	-0.083384	43	1	0	7.572644	-1.964262	2.596094
70	6	0	-9.180979	2.171627	-0.295289	44	6	0	5.672873	-0.942451	2.814159
71	6	0	-7.982442	2.931573	-0.415252	45	1	0	4.647719	-1.053480	2.454728
72	6	0	-6.705590	-2.385520	-0.326758	46	1	0	5.650342	-0.948749	3.913420
73	1	0	-10.145546	2.653732	-0.376269	47	7	0	4.381704	-1.071160	-0.868073
74	1	0	-8.073581	3.997242	-0.584932	48	8	0	6.155391	-0.378436	-3.222049
75	1	0	-5.828642	3.006888	-0.410768	49	8	0	8.393317	0.665752	-1.317627
76	6	0	-8.972963	-1.511865	0.223178	50	8	0	7.896273	2.293589	1.071451
77	6	0	-9.871387	-0.392578	0.075576	51	8	0	6.109245	0.324968	2.336649
78	6	0	-9.484284	-2.800827	0.386316	52	8	0	6.490031	-2.264814	0.916113
79	6	0	-11.251441	-0.591532	0.096146	53	6	0	-1.246540	-0.350749	-0.091736
80	6	0	-11.739357	-1.883909	0.260743	54	6	0	-2.116481	-1.427175	-0.195375
81	6	0	-10.864241	-2.973728	0.403517	55	6	0	-1.902423	0.919437	0.100338
82	1	0	-11.274147	-3.968822	0.529693	56	6	0	-3.522407	-1.325992	-0.133511
83	1	0	-12.809000	-2.053792	0.279053	57	1	0	-1.714197	-2.415160	-0.372212
84	1	0	-11.930959	0.245171	-0.013751	58	6	0	-3.359312	1.025036	0.158113
85	1	0	-8.818393	-3.647722	0.497336	59	6	0	-4.196125	-0.128020	0.021867
						60	1	0	-4.106658	-2.230544	-0.241369
						61	16	0	-2.464627	3.230893	0.513220
						62	7	0	-1.301190	2.099435	0.292519
						63	7	0	-3.786451	2.269449	0.388287
						64	6	0	-6.550909	0.985887	-0.266884
						65	6	0	-7.661617	-0.912653	0.250262
						66	6	0	-5.651174	-0.085486	0.055159
						67	7	0	-6.365876	-1.221976	0.360627
						68	7	0	-7.776797	0.386547	-0.119217
						69	6	0	-9.052460	0.857949	-0.309974
						70	6	0	-9.120266	2.166227	-0.726300
						71	6	0	-7.899986	2.875728	-0.915205
						72	6	0	-6.640668	2.324469	-0.699326
						73	1	0	-10.069463	2.649277	-0.913263
						74	1	0	-7.958981	3.905330	-1.245670
						75	1	0	-5.746380	2.909029	-0.842899

Rotational constants (GHZ): 0.1636219 0.0168754
0.0164898



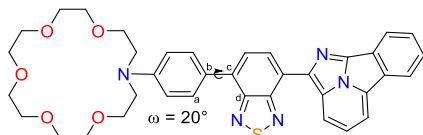
GDiazol – 10°

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z

76	6	0	-9.021367	-1.399487	0.348707
77	6	0	-9.886171	-0.298370	0.000356
78	6	0	-9.569719	-2.638388	0.686227
79	6	0	-11.270657	-0.465309	-0.001200
80	6	0	-11.795746	-1.707954	0.338675
81	6	0	-10.953338	-2.779902	0.677987
82	1	0	-11.391753	-3.736054	0.938279
83	1	0	-12.869261	-1.852470	0.342068
84	1	0	-11.925310	0.357515	-0.262830
85	1	0	-8.929186	-3.471293	0.948864

Rotational constants (GHz): 0.1655770 0.0168648
0.0164781



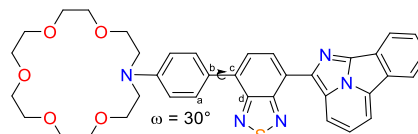
GDiazol – 20°

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.221751	-0.610364	-0.170904
2	6	0	1.084126	0.373459	-0.688505
3	6	0	0.820687	-1.835439	0.177383
4	6	0	2.443148	0.156332	-0.844352
5	1	0	0.679397	1.327273	-0.992780
6	6	0	2.178021	-2.065063	0.040360
7	1	0	0.218642	-2.627409	0.606111
8	6	0	3.045597	-1.071595	-0.478752
9	1	0	3.037072	0.948627	-1.276207
10	1	0	2.566451	-3.019888	0.363009
11	6	0	7.106850	1.610585	2.606878
12	1	0	7.974554	0.943077	2.669117
13	1	0	6.888813	1.959823	3.627054
14	6	0	7.429898	2.822888	1.752681
15	1	0	8.216701	3.399063	2.258669
16	1	0	6.542387	3.453352	1.670649
17	6	0	9.086776	1.902697	0.260363
18	1	0	9.678616	1.995964	1.178024
19	1	0	9.616792	2.433036	-0.536452
20	6	0	8.985510	0.436549	-0.114899
21	1	0	8.375995	-0.119674	0.606972
22	1	0	9.998775	0.008521	-0.114524
23	6	0	8.462457	-0.995768	-1.933872
24	1	0	8.090130	-1.715888	-1.194349
25	1	0	9.504217	-1.259758	-2.166509
26	6	0	7.636375	-1.078755	-3.206893
27	1	0	7.942492	-1.969868	-3.758779
28	1	0	7.850166	-0.199378	-3.829018
29	6	0	5.544972	-0.082782	-2.485394
30	1	0	4.588239	-0.026566	-3.011116
31	1	0	6.111418	0.830877	-2.690828
32	6	0	5.310020	-0.207700	-0.982610
33	1	0	4.936214	0.738867	-0.591083
34	1	0	6.248000	-0.382434	-0.467569
35	6	0	4.989227	-2.586640	-0.327907
36	1	0	5.891701	-2.679637	-0.930933
37	1	0	4.317826	-3.384284	-0.653405
38	6	0	5.341339	-2.788448	1.140122
39	1	0	5.611123	-3.837910	1.317424
40	1	0	4.477243	-2.551556	1.767700
41	6	0	6.395864	-1.390988	2.783872
42	1	0	6.030523	-2.129320	3.509235
43	1	0	7.425932	-1.151902	3.054448
44	6	0	5.513567	-0.149549	2.857030
45	1	0	4.514725	-0.378640	2.479736
46	1	0	5.418253	0.156807	3.908734
47	7	0	4.395314	-1.286684	-0.615841
48	8	0	6.231104	-1.220276	-3.023939

49	8	0	8.410587	0.327200	-1.411783
50	8	0	7.818062	2.536408	0.413368
51	8	0	5.979378	0.938742	2.067344
52	8	0	6.449238	-1.950915	1.475914
53	6	0	-1.233466	-0.427255	-0.075339
54	6	0	-2.111804	-1.499685	-0.085866
55	6	0	-1.867816	0.863153	-0.005980
56	6	0	-3.517197	-1.372355	-0.039967
57	1	0	-1.714106	-2.502371	-0.172866
58	6	0	-3.321331	0.996025	0.035661
59	6	0	-4.172903	-0.154827	0.003725
60	1	0	-4.115909	-2.273311	-0.068818
61	16	0	-2.388601	3.209376	0.193119
62	7	0	-1.243226	2.043283	0.080312
63	7	0	-3.727702	2.263471	0.150467
64	6	0	-6.513203	0.960773	-0.384008
65	6	0	-7.648554	-0.869285	0.299463
66	6	0	-5.627569	-0.089958	0.031182
67	7	0	-6.357066	-1.185161	0.436393
68	7	0	-7.746885	0.393461	-0.183669
69	6	0	-9.016521	0.864015	-0.412957
70	6	0	-9.067473	2.131718	-0.942021
71	6	0	-7.837969	2.805195	-1.193281
72	6	0	-6.585773	2.257710	-0.931432
73	1	0	-10.010382	2.609857	-1.169241
74	1	0	-7.883707	3.802861	-1.612025
75	1	0	-5.683912	2.815358	-1.125832
76	6	0	-9.014489	-1.326613	0.442870
77	6	0	-9.865128	-0.248811	-0.000214
78	6	0	-9.578419	-2.523010	0.890107
79	6	0	-11.251752	-0.396026	0.016204
80	6	0	-11.792587	-1.596188	0.466265
81	6	0	-10.963847	-2.645507	0.897423
82	1	0	-11.414383	-3.568628	1.242458
83	1	0	-12.867967	-1.724811	0.484931
84	1	0	-11.896345	0.409157	-0.315561
85	1	0	-8.948356	-3.338097	1.224245

Rotational constants (GHz): 0.1668717 0.0170359
0.0165778



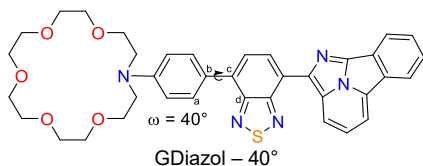
GDiazol – 30°

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.219448	-0.701357	-0.187207
2	6	0	1.074509	0.198027	-0.847069
3	6	0	0.821262	-1.843146	0.368937
4	6	0	2.437053	-0.026171	-0.951775
5	1	0	0.661262	1.084825	-1.306771
6	6	0	2.183684	-2.076094	0.285939
7	1	0	0.214182	-2.556182	0.914673
8	6	0	3.045774	-1.170955	-0.381489
9	1	0	3.029832	0.689615	-1.502308
10	1	0	2.579765	-2.957508	0.768604
11	6	0	7.016951	1.999918	2.361957
12	1	0	7.904798	1.374034	2.511313
13	1	0	6.797050	2.490205	3.321884
14	6	0	7.295236	3.080908	1.333333
15	1	0	8.059756	3.755322	1.742624
16	1	0	6.384734	3.658680	1.162844
17	6	0	8.990806	2.018993	-0.014582
18	1	0	9.576286	2.273537	0.876169
19	1	0	9.497950	2.449106	-0.883465
20	6	0	8.957509	0.510201	-0.168173
21	1	0	8.364309	0.041239	0.625767

22	1	0	9.988082	0.132091	-0.098507
23	6	0	8.500293	-1.203051	-1.746202
24	1	0	8.131806	-1.810256	-0.909771
25	1	0	9.553029	-1.469699	-1.918984
26	6	0	7.702425	-1.505735	-3.003902
27	1	0	8.042179	-2.462630	-3.405474
28	1	0	7.906460	-0.727870	-3.751817
29	6	0	5.571745	-0.469056	-2.481530
30	1	0	4.625348	-0.522496	-3.025958
31	1	0	6.119090	0.417034	-2.817678
32	6	0	5.307774	-0.364903	-0.981809
33	1	0	4.912870	0.624681	-0.749611
34	1	0	6.237904	-0.442697	-0.429722
35	6	0	5.003637	-2.620919	0.023040
36	1	0	5.911472	-2.797909	-0.552859
37	1	0	4.340898	-3.465557	-0.177905
38	6	0	5.347273	-2.588475	1.506450
39	1	0	5.624362	-3.594869	1.847690
40	1	0	4.477122	-2.263761	2.084435
41	6	0	6.407453	-0.982005	2.940119
42	1	0	6.079735	-1.633480	3.760710
43	1	0	7.436765	-0.686071	3.151213
44	6	0	5.493364	0.237135	2.882741
45	1	0	4.489971	-0.061906	2.572698
46	1	0	5.421359	0.675101	3.888654
47	7	0	4.400049	-1.388322	-0.468479
48	8	0	6.297799	-1.656747	-2.823914
49	8	0	8.403326	0.182771	-1.436896
50	8	0	7.694313	2.611120	0.050001
51	8	0	5.905234	1.223344	1.943332
52	8	0	6.445577	-1.697916	1.710215
53	6	0	-1.234881	-0.506785	-0.120066
54	6	0	-2.120456	-1.570663	-0.100947
55	6	0	-1.848048	0.791924	-0.069147
56	6	0	-3.525183	-1.423359	-0.051465
57	1	0	-1.727599	-2.577926	-0.163007
58	6	0	-3.297690	0.945992	-0.022329
59	6	0	-4.163103	-0.195793	-0.028536
60	1	0	-4.137180	-2.315815	-0.058614
61	16	0	-2.329687	3.146623	0.093328
62	7	0	-1.201890	1.961688	-0.007503
63	7	0	-3.684330	2.221397	0.073233
64	6	0	-6.487795	0.943568	-0.433608
65	6	0	-7.648054	-0.847733	0.307866
66	6	0	-5.616840	-0.109187	0.005680
67	7	0	-6.360836	-1.180651	0.445781
68	7	0	-7.729077	0.402318	-0.210320
69	6	0	-8.992294	0.887678	-0.443857
70	6	0	-9.025880	2.140867	-1.007754
71	6	0	-7.787126	2.786452	-1.285819
72	6	0	-6.542422	2.225835	-1.016589
73	1	0	-9.962240	2.628499	-1.241800
74	1	0	-7.819363	3.772697	-1.731972
75	1	0	-5.632892	2.762979	-1.232143
76	6	0	-9.020409	-1.277599	0.473949
77	6	0	-9.856232	-0.198447	0.006625
78	6	0	-9.600910	-2.450808	0.959673
79	6	0	-11.244965	-0.321193	0.038013
80	6	0	-11.802420	-1.498463	0.526632
81	6	0	-10.988139	-2.549156	0.981248
82	1	0	-11.451421	-3.454101	1.356242
83	1	0	-12.879647	-1.607827	0.557531
84	1	0	-11.878457	0.485383	-0.311222
85	1	0	-8.982086	-3.266694	1.312336

Rotational constants (GHZ): 0.1667317 0.0171294
0.0166269

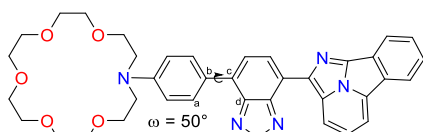


Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.185693	-0.751472	-0.184464
2	6	0	1.032901	0.047402	-0.968847
3	6	0	0.793754	-1.769656	0.566003
4	6	0	2.399781	-0.169192	-1.023596
5	1	0	0.609773	0.843133	-1.567712
6	6	0	2.161555	-1.990723	0.535371
7	1	0	0.185149	-2.389067	1.215193
8	6	0	3.016345	-1.197819	-0.269174
9	1	0	2.989903	0.457968	-1.675637
10	1	0	2.565758	-2.769714	1.165239
11	6	0	7.173359	2.314476	2.113619
12	1	0	8.049630	1.682038	2.299276
13	1	0	7.032950	2.948505	3.001608
14	6	0	7.414899	3.215939	0.916868
15	1	0	8.211937	3.926452	1.174178
16	1	0	6.506640	3.783226	0.704026
17	6	0	9.029031	1.936184	-0.336644
18	1	0	9.649215	2.293749	0.492775
19	1	0	9.503585	2.251956	-1.270878
20	6	0	8.984812	0.421358	-0.298951
21	1	0	8.417812	0.061675	0.567683
22	1	0	10.015413	0.045422	-0.218165
23	6	0	8.461327	-1.473940	-1.624360
24	1	0	8.095037	-1.961667	-0.712126
25	1	0	9.508768	-1.774950	-1.771314
26	6	0	7.646649	-1.928341	-2.823773
27	1	0	7.968249	-2.935881	-3.095646
28	1	0	7.854660	-1.261617	-3.671204
29	6	0	5.533858	-0.796427	-2.446630
30	1	0	4.585152	-0.915771	-2.976245
31	1	0	6.091323	0.023835	-2.909592
32	6	0	5.275672	-0.470904	-0.977569
33	1	0	4.875331	0.541224	-0.897741
34	1	0	6.209346	-0.462017	-0.425375
35	6	0	4.985818	-2.544997	0.366467
36	1	0	5.887605	-2.815988	-0.182090
37	1	0	4.321305	-3.409668	0.313873
38	6	0	5.347874	-2.270319	1.819766
39	1	0	5.599450	-3.210527	2.329412
40	1	0	4.494711	-1.821377	2.337681
41	6	0	6.563887	-0.590006	3.021780
42	1	0	6.294827	-1.169402	3.914808
43	1	0	7.615092	-0.311982	3.118876
44	6	0	5.679828	0.650571	2.951971
45	1	0	4.640343	0.362522	2.782672
46	1	0	5.730949	1.178621	3.914878
47	7	0	4.374573	-1.410325	-0.314170
48	8	0	6.242082	-2.031134	-2.613421
49	8	0	8.385122	-0.058609	-1.496482
50	8	0	7.735382	2.536968	-0.292987
51	8	0	6.012121	1.530762	1.884488
52	8	0	6.474086	-1.393559	1.850528
53	6	0	-1.269584	-0.551946	-0.145991
54	6	0	-2.157384	-1.609978	-0.086628
55	6	0	-1.869237	0.751378	-0.119998
56	6	0	-3.562003	-1.450463	-0.034113
57	1	0	-1.765757	-2.619829	-0.113452
58	6	0	-3.316080	0.918999	-0.068129
59	6	0	-4.189263	-0.217352	-0.040256
60	1	0	-4.181622	-2.337383	-0.012127
61	16	0	-2.326443	3.112200	-0.014261
62	7	0	-1.209532	1.914778	-0.094401
63	7	0	-3.690478	2.199975	-0.001906
64	6	0	-6.506979	0.929004	-0.464141
65	6	0	-7.677560	-0.832405	0.330648
66	6	0	-5.642404	-0.118263	-0.000589
67	7	0	-6.392460	-1.171616	0.471555
68	7	0	-7.751343	0.403932	-0.220635
69	6	0	-9.011791	0.892445	-0.462094
70	6	0	-9.038305	2.129918	-1.059980

71	6	0	-7.795795	2.758001	-1.360833
72	6	0	-6.554277	2.195282	-1.081920
73	1	0	-9.971912	2.618151	-1.303542
74	1	0	-7.822499	3.731845	-1.833784
75	1	0	-5.641630	2.719169	-1.316218
76	6	0	-9.052463	-1.247096	0.513933
77	6	0	-9.882030	-0.174543	0.021200
78	6	0	-9.639595	-2.402414	1.033240
79	6	0	-11.271475	-0.285724	0.061616
80	6	0	-11.835686	-1.445251	0.583840
81	6	0	-11.027446	-2.489586	1.063053
82	1	0	-11.495905	-3.380658	1.463933
83	1	0	-12.913563	-1.545486	0.622056
84	1	0	-11.900323	0.516090	-0.306426
85	1	0	-9.025384	-3.213280	1.405017

Rotational constants (GHZ): 0.1664096 0.0170154
0.0165074

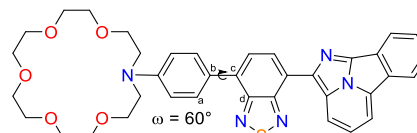


GDiazol – 50°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.216070	-0.873548	-0.176386
2	6	0	1.072903	-0.158016	-1.025677
3	6	0	0.810993	-1.789174	0.702302
4	6	0	2.442575	-0.365379	-1.025927
5	1	0	0.655595	0.562661	-1.718075
6	6	0	2.182033	-1.998103	0.727576
7	1	0	0.188410	-2.337019	1.401090
8	6	0	3.048726	-1.292627	-0.142207
9	1	0	3.043447	0.189919	-1.731112
10	1	0	2.577215	-2.697777	1.449409
11	6	0	6.891726	2.618846	1.653215
12	1	0	7.769115	2.069720	2.014968
13	1	0	6.629854	3.361022	2.421917
14	6	0	7.222594	3.361859	0.371800
15	1	0	7.973359	4.129615	0.603679
16	1	0	6.324788	3.861082	0.002122
17	6	0	8.967516	1.966168	-0.537780
18	1	0	9.511845	2.461849	0.273977
19	1	0	9.519197	2.139466	-1.466688
20	6	0	8.928183	0.474654	-0.265313
21	1	0	8.303104	0.244346	0.605594
22	1	0	9.952857	0.134474	-0.055030
23	6	0	8.533224	-1.611653	-1.326502
24	1	0	8.151301	-1.971614	-0.362781
25	1	0	9.591756	-1.900526	-1.398700
26	6	0	7.765596	-2.259416	-2.466997
27	1	0	8.120679	-3.285626	-2.582076
28	1	0	7.981000	-1.715560	-3.396484
29	6	0	5.617227	-1.145005	-2.294174
30	1	0	4.684565	-1.359204	-2.822509
31	1	0	6.166921	-0.379840	-2.851104
32	6	0	5.317234	-0.633999	-0.887667
33	1	0	4.907605	0.375144	-0.945402
34	1	0	6.235551	-0.539855	-0.318585
35	6	0	5.016770	-2.511567	0.716827
36	1	0	5.952938	-2.816419	0.250083
37	1	0	4.381840	-3.400189	0.742883
38	6	0	5.293566	-2.045293	2.140217
39	1	0	5.573154	-2.902704	2.766790
40	1	0	4.392879	-1.594650	2.567149
41	6	0	6.242146	-0.045809	3.070253
42	1	0	5.862936	-0.424611	4.028222
43	1	0	7.253360	0.325857	3.245674

44	6	0	5.327941	1.074923	2.587217
45	1	0	4.350990	0.669127	2.316508
46	1	0	5.183185	1.793104	3.407211
47	7	0	4.410347	-1.491415	-0.128511
48	8	0	6.358627	-2.372058	-2.278948
49	8	0	8.417854	-0.195726	-1.411836
50	8	0	7.674136	2.544813	-0.702999
51	8	0	5.797762	1.744782	1.423031
52	8	0	6.365659	-1.100801	2.122558
53	6	0	-1.239171	-0.655548	-0.170589
54	6	0	-2.142622	-1.698957	-0.139741
55	6	0	-1.811827	0.656598	-0.107480
56	6	0	-3.545769	-1.514324	-0.092324
57	1	0	-1.765131	-2.714025	-0.181179
58	6	0	-3.254483	0.851347	-0.057654
59	6	0	-4.148582	-0.269631	-0.066905
60	1	0	-4.182634	-2.389177	-0.096637
61	16	0	-2.220621	3.021203	0.062375
62	7	0	-1.127204	1.804302	-0.048196
63	7	0	-3.603401	2.137197	0.043686
64	6	0	-6.442034	0.933221	-0.466886
65	6	0	-7.649747	-0.828726	0.269003
66	6	0	-5.600036	-0.143712	-0.031087
67	7	0	-6.372249	-1.196323	0.405622
68	7	0	-7.697317	0.424823	-0.245341
69	6	0	-8.947035	0.944490	-0.476977
70	6	0	-8.947197	2.200175	-1.036115
71	6	0	-7.691444	2.813378	-1.311953
72	6	0	-6.462256	2.218782	-1.045406
73	1	0	-9.870046	2.713789	-1.268197
74	1	0	-7.697363	3.801789	-1.754414
75	1	0	-5.538733	2.732297	-1.259105
76	6	0	-9.033251	-1.222403	0.433742
77	6	0	-9.839798	-0.119960	-0.030153
78	6	0	-9.644579	-2.381336	0.915500
79	6	0	-11.231255	-0.205951	0.000345
80	6	0	-11.819868	-1.369695	0.484994
81	6	0	-11.033992	-2.442993	0.936456
82	1	0	-11.521203	-3.336576	1.308335
83	1	0	-12.899626	-1.450558	0.515147
84	1	0	-11.843123	0.618053	-0.346682
85	1	0	-9.047635	-3.214497	1.265449

Rotational constants (GHZ): 0.1687563 0.0173173
0.0166784

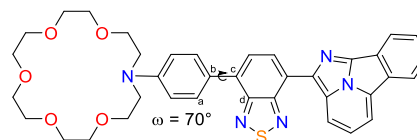


GDiazol – 60°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.205380	-0.947956	-0.148729
2	6	0	1.058685	-0.344297	-1.082037
3	6	0	0.801309	-1.724753	0.851905
4	6	0	2.431004	-0.534748	-1.047490
5	1	0	0.637345	0.273430	-1.866591
6	6	0	2.175215	-1.914103	0.912027
7	1	0	0.177467	-2.178917	1.614028
8	6	0	3.040012	-1.325306	-0.041536
9	1	0	3.031126	-0.073762	-1.818267
10	1	0	2.572512	-2.505058	1.724197
11	6	0	6.891310	2.827961	1.313942
12	1	0	7.768082	2.322180	1.735633
13	1	0	6.642933	3.665090	1.983218
14	6	0	7.215356	3.396890	-0.055403
15	1	0	7.968250	4.186963	0.069555
16	1	0	6.315777	3.845640	-0.481221

17	6	0	8.957321	1.898579	-0.790197
18	1	0	9.502559	2.492441	-0.047983
19	1	0	8.503903	1.959700	-1.736205
20	6	0	8.927894	0.451743	-0.336845
21	1	0	8.304491	0.326246	0.556324
22	1	0	9.954801	0.146578	-0.087136
23	6	0	8.539642	-1.751761	-1.125790
24	1	0	8.149302	-1.986707	-0.127478
25	1	0	9.599526	-2.043777	-1.150828
26	6	0	7.784903	-2.543153	-2.181104
27	1	0	8.145579	-3.573687	-2.161631
28	1	0	8.006195	-2.121079	-3.170562
29	6	0	5.628886	-1.429891	-2.175550
30	1	0	4.704137	-1.717645	-2.682504
31	1	0	6.181112	-0.739870	-2.821093
32	6	0	5.307958	-0.742504	-0.851174
33	1	0	4.883984	0.243361	-1.047365
34	1	0	6.219175	-0.561108	-0.291772
35	6	0	5.014573	-2.396103	0.984524
36	1	0	5.955500	-2.754077	0.567559
37	1	0	4.386100	-3.278068	1.127910
38	6	0	5.281023	-1.739730	2.332997
39	1	0	5.552563	-2.502901	3.074743
40	1	0	4.378378	-1.231833	2.685483
41	6	0	6.259432	0.337447	3.028460
42	1	0	5.898174	0.062454	4.027961
43	1	0	7.276306	0.717096	3.143924
44	6	0	5.342428	1.409850	2.450439
45	1	0	4.354533	0.989449	2.251241
46	1	0	5.226381	2.214711	3.190571
47	7	0	4.404411	-1.505773	0.006035
48	8	0	6.376923	-2.638924	-1.991792
49	8	0	8.422210	-0.358504	-1.391487
50	8	0	7.659427	2.445657	-1.017129
51	8	0	5.787714	1.941888	1.208200
52	8	0	6.356428	-0.809906	2.191749
53	6	0	-1.251786	-0.720679	-0.165727
54	6	0	-2.163680	-1.754562	-0.150274
55	6	0	-1.807787	0.595836	-0.084114
56	6	0	-3.566410	-1.554592	-0.109501
57	1	0	-1.794783	-2.772826	-0.194876
58	6	0	-3.247507	0.807606	-0.038504
59	6	0	-4.154063	-0.303548	-0.069051
60	1	0	-4.213464	-2.421709	-0.128197
61	16	0	-2.187072	2.962164	0.115309
62	7	0	-1.107901	1.733532	-0.007776
63	7	0	-3.581040	2.096101	0.079139
64	6	0	-6.430944	0.931860	-0.464541
65	6	0	-7.663309	-0.825573	0.240700
66	6	0	-5.604364	-0.160728	-0.038871
67	7	0	-6.391219	-1.210055	0.379097
68	7	0	-7.693254	0.435430	-0.256861
69	6	0	-8.935410	0.972706	-0.488496
70	6	0	-8.917760	2.235913	-1.030012
71	6	0	-7.653330	2.838022	-1.290449
72	6	0	-6.432745	2.225489	-1.025494
73	1	0	-9.833149	2.763616	-1.259938
74	1	0	-7.645213	3.832419	-1.719251
75	1	0	-5.502094	2.730961	-1.227089
76	6	0	-9.052372	-1.205254	0.392018
77	6	0	-9.843162	-0.087376	-0.061613
78	6	0	-9.679890	-2.363417	0.854175
79	6	0	-11.235647	-0.157681	-0.041140
80	6	0	-11.840635	-1.320980	0.424094
81	6	0	-11.070062	-2.409218	0.865854
82	1	0	-11.569820	-3.302072	1.222508
83	1	0	-12.921415	-1.389836	0.446354
84	1	0	-11.835743	0.677824	-0.381165
85	1	0	-9.094758	-3.208125	1.196285

Rotational constants (GHZ): 0.1691430 0.0173423
0.0166484

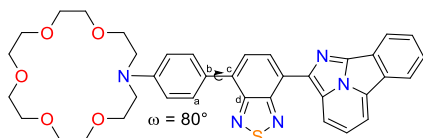


GDiazol - 70°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.216240	-0.979777	-0.050528
2	6	0	1.066543	-0.487873	-1.047885
3	6	0	0.811771	-1.628463	1.035845
4	6	0	2.440654	-0.666291	-0.989543
5	1	0	0.642978	0.032479	-1.899736
6	6	0	2.187164	-1.803524	1.119545
7	1	0	0.187244	-1.994880	1.843376
8	6	0	3.050770	-1.328935	0.103815
9	1	0	3.040035	-0.296321	-1.808495
10	1	0	2.585002	-2.296157	1.994629
11	6	0	6.817338	2.973391	0.838114
12	1	0	7.694079	2.557533	1.348592
13	1	0	6.527194	3.887000	1.378050
14	6	0	7.167697	3.358971	-0.587524
15	1	0	7.904883	4.172732	-0.551455
16	1	0	6.272962	3.729480	-1.091604
17	6	0	8.944569	1.797797	-1.065594
18	1	0	9.465548	2.493649	-0.398360
19	1	0	9.517202	1.732563	-1.995710
20	6	0	8.909381	0.426698	-0.417703
21	1	0	8.267871	0.421405	0.471582
22	1	0	9.931791	0.164264	-0.108343
23	6	0	8.547706	-1.867223	-0.913535
24	1	0	8.152721	-1.970652	0.104946
25	1	0	9.608696	-2.155515	-0.894355
26	6	0	7.801569	-2.793784	-1.859700
27	1	0	8.168161	-3.810816	-1.705756
28	1	0	8.024903	-2.501672	-2.894586
29	6	0	5.638801	-1.701498	-2.000774
30	1	0	4.714120	-2.056926	-2.462877
31	1	0	6.185820	-1.098614	-2.732424
32	6	0	5.318127	-0.850662	-0.774994
33	1	0	4.896275	0.103674	-1.092752
34	1	0	6.229481	-0.598726	-0.244217
35	6	0	5.028735	-2.252528	1.259179
36	1	0	5.975760	-2.650012	0.895296
37	1	0	4.408713	-3.116611	1.509857
38	6	0	5.280197	-1.429484	2.516142
39	1	0	5.565270	-2.090554	3.345382
40	1	0	4.367273	-0.900528	2.804656
41	6	0	6.178849	0.764258	2.896194
42	1	0	5.786467	0.645692	3.914512
43	1	0	7.180477	1.189509	2.981945
44	6	0	5.257401	1.698545	2.119413
45	1	0	4.293001	1.215444	1.949250
46	1	0	5.084028	2.604277	2.718401
47	7	0	4.416469	-1.498508	0.173797
48	8	0	6.393284	-2.873803	-1.665168
49	8	0	8.426576	-0.521976	-1.361931
50	8	0	7.651198	2.296550	-1.402565
51	8	0	5.741702	2.047864	0.827715
52	8	0	6.337854	-0.501639	2.264949
53	6	0	-1.244636	-0.752085	-0.092846
54	6	0	-2.157675	-1.780929	-0.151642
55	6	0	-1.795899	0.560382	0.040096
56	6	0	-3.561687	-1.576061	-0.136959
57	1	0	-1.790415	-2.797565	-0.232753
58	6	0	-3.234676	0.778334	0.061263
59	6	0	-4.144444	-0.325830	-0.046715
60	1	0	-4.211536	-2.437807	-0.213922
61	16	0	-2.167536	2.916346	0.342447
62	7	0	-1.091369	1.688622	0.186237
63	7	0	-3.564719	2.061573	0.232786

64	6	0	-6.406704	0.940787	-0.428404
65	6	0	-7.661715	-0.844751	0.156393
66	6	0	-5.594600	-0.176845	-0.042355
67	7	0	-6.394891	-1.242592	0.302410
68	7	0	-7.675290	0.440919	-0.274839
69	6	0	-8.909657	0.995830	-0.505826
70	6	0	-8.875090	2.285251	-0.980269
71	6	0	-7.602690	2.893480	-1.181109
72	6	0	-6.390856	2.261858	-0.921520
73	1	0	-9.783079	2.828657	-1.202713
74	1	0	-7.580991	3.908669	-1.557530
75	1	0	-5.453986	2.772292	-1.076183
76	6	0	-9.055566	-1.224646	0.256298
77	6	0	-9.831133	-0.080399	-0.155489
78	6	0	-9.698245	-2.402116	0.642285
79	6	0	-11.223912	-0.143857	-0.170168
80	6	0	-11.844304	-1.326881	0.218917
81	6	0	-11.088575	-2.440978	0.619838
82	1	0	-11.600104	-3.348689	0.917399
83	1	0	-12.925583	-1.391042	0.213023
84	1	0	-11.812032	0.711976	-0.479180
85	1	0	-9.124668	-3.266774	0.952633

Rotational constants (GHZ): 0.1702601 0.0174437
0.0166751

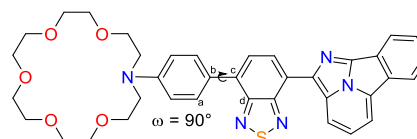


GDiazol – 80°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.223200	-0.978078	0.092557
2	6	0	1.058619	-0.635933	-0.975675
3	6	0	0.830297	-1.478654	1.247404
4	6	0	2.434447	-0.807329	-0.910615
5	1	0	0.623747	-0.237642	-1.885994
6	6	0	2.206783	-1.646719	1.335735
7	1	0	0.215414	-1.734657	2.103474
8	6	0	3.057685	-1.315149	0.254927
9	1	0	3.023215	-0.554656	-1.780310
10	1	0	2.615119	-2.023400	2.262116
11	6	0	6.802779	3.063028	0.374510
12	1	0	7.686392	2.717777	0.924377
13	1	0	6.515597	4.038147	0.795380
14	6	0	7.136182	3.261839	-1.092891
15	1	0	7.870834	4.074965	-1.170924
16	1	0	6.234539	3.561860	-1.630455
17	6	0	8.913638	1.656782	-1.384017
18	1	0	9.440344	2.437123	-0.823200
19	1	0	9.474872	1.467910	-2.304135
20	6	0	8.891683	0.385040	-0.557596
21	1	0	8.256822	0.495930	0.329459
22	1	0	9.917945	0.171798	-0.224131
23	6	0	8.545242	-1.957153	-0.740428
24	1	0	8.159055	-1.927629	0.286218
25	1	0	9.608955	-2.231705	-0.692520
26	6	0	7.800232	-3.007006	-1.548759
27	1	0	8.177970	-3.991620	-1.265353
28	1	0	8.012171	-2.852323	-2.615243
29	6	0	5.626477	-1.960489	-1.811097
30	1	0	4.699424	-2.380423	-2.210018
31	1	0	6.159883	-1.456800	-2.623498
32	6	0	5.313766	-0.956774	-0.704830
33	1	0	4.883694	-0.053830	-1.140367
34	1	0	6.230113	-0.634122	-0.223001
35	6	0	5.050262	-2.073497	1.502336
36	1	0	5.996842	-2.511939	1.187500

37	1	0	4.437713	-2.898968	1.873195
38	6	0	5.306356	-1.086839	2.634509
39	1	0	5.603366	-1.628042	3.542745
40	1	0	4.392254	-0.529206	2.857840
41	6	0	6.193444	1.142747	2.710160
42	1	0	5.810758	1.158079	3.738871
43	1	0	7.193025	1.580869	2.729513
44	6	0	5.259177	1.961402	1.825683
45	1	0	4.297014	1.454103	1.728919
46	1	0	5.083723	2.936635	2.302467
47	7	0	4.424954	-1.476674	0.330429
48	8	0	6.394483	-3.072598	-1.332005
49	8	0	8.408342	-0.684355	-1.362148
50	8	0	7.614621	2.103754	-1.768732
51	8	0	5.730211	2.141827	0.494977
52	8	0	6.354849	-0.194695	2.250438
53	6	0	-1.242525	-0.759097	0.032681
54	6	0	-2.147036	-1.784128	-0.117451
55	6	0	-1.801021	0.543511	0.210782
56	6	0	-3.552657	-1.582344	-0.141180
57	1	0	-1.773250	-2.794298	-0.239198
58	6	0	-3.239665	0.759003	0.193344
59	6	0	-4.141348	-0.339888	-0.002776
60	1	0	-4.196680	-2.439800	-0.285489
61	16	0	-2.188188	2.882006	0.610551
62	7	0	-1.103859	1.664458	0.432277
63	7	0	-3.578903	2.032159	0.414736
64	6	0	-6.391598	0.940738	-0.400799
65	6	0	-7.662878	-0.866019	0.073012
66	6	0	-5.591372	-0.192087	-0.036339
67	7	0	-6.400843	-1.270649	0.240301
68	7	0	-7.663839	0.436223	-0.305993
69	6	0	-8.890672	1.001582	-0.550446
70	6	0	-8.842183	2.308729	-0.972094
71	6	0	-7.564328	2.923139	-1.110468
72	6	0	-6.360803	2.280502	-0.839891
73	1	0	-9.743293	2.861275	-1.200015
74	1	0	-7.531547	3.952436	-1.445504
75	1	0	-5.419801	2.795851	-0.945770
76	6	0	-9.059340	-1.247550	0.117359
77	6	0	-9.822173	-0.086445	-0.270055
78	6	0	-9.713620	-2.438191	0.437674
79	6	0	-11.213964	-0.146084	-0.325700
80	6	0	-11.846162	-1.342425	-0.001713
81	6	0	-11.102885	-2.473232	0.374844
82	1	0	-11.623361	-3.391083	0.621411
83	1	0	-12.926932	-1.403980	-0.039841
84	1	0	-11.791908	0.723279	-0.615420
85	1	0	-9.149848	-3.315680	0.729391

Rotational constants (GHZ): 0.1693418 0.0174821
0.0166809



GDiazol – 90°

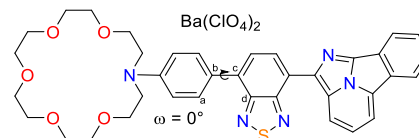
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.216117	-0.824096	0.325146
2	6	0	1.023729	-0.705150	-0.809435
3	6	0	0.847803	-1.118407	1.536066
4	6	0	2.400686	-0.876429	-0.746854
5	1	0	0.566967	-0.482007	-1.767621
6	6	0	2.224395	-1.286559	1.619970
7	1	0	0.253114	-1.211757	2.438359
8	6	0	3.049507	-1.170721	0.475986
9	1	0	2.968495	-0.795522	-1.662232

10	1	0	2.652963	-1.498503	2.588628
11	6	0	6.972498	3.041427	-0.275850
12	1	0	7.854224	2.759472	0.311678
13	1	0	6.738515	4.088760	-0.033552
14	6	0	7.276501	2.955447	-1.760333
15	1	0	8.042717	3.705848	-1.998384
16	1	0	6.375113	3.194209	-2.328161
17	6	0	8.976838	1.243834	-1.784599
18	1	0	9.548312	2.086815	-1.379994
19	1	0	9.507516	0.870503	-2.665686
20	6	0	8.922653	0.141137	-0.744752
21	1	0	8.315104	0.436246	0.119023
22	1	0	9.947111	-0.055807	-0.396192
23	6	0	8.481351	-2.178789	-0.501429
24	1	0	8.127504	-1.951090	0.511950
25	1	0	9.534619	-2.486485	-0.429270
26	6	0	7.672212	-3.321765	-1.092017
27	1	0	8.017621	-4.255573	-0.643465
28	1	0	7.859716	-3.370569	-2.173062
29	6	0	5.534715	-2.246916	-1.499534
30	1	0	4.584224	-2.694930	-1.800828
31	1	0	6.067884	-1.921090	-2.398228
32	6	0	5.283357	-1.046380	-0.591032
33	1	0	4.861168	-0.228794	-1.177436
34	1	0	6.222093	-0.666702	-0.202696
35	6	0	5.064185	-1.732966	1.789859
36	1	0	5.990676	-2.246587	1.534911
37	1	0	4.445342	-2.461779	2.318792
38	6	0	5.377977	-0.566925	2.718225
39	1	0	5.679007	-0.943293	3.705069
40	1	0	4.487571	0.054674	2.850854
41	6	0	6.346011	1.603353	2.378047
42	1	0	5.988201	1.814647	3.394027
43	1	0	7.361558	1.996709	2.303768
44	6	0	5.422580	2.291411	1.378472
45	1	0	4.438184	1.818996	1.393191
46	1	0	5.300372	3.343407	1.674592
47	7	0	4.416582	-1.338384	0.546772
48	8	0	6.271908	-3.283389	-0.837596
49	8	0	8.375398	-1.031532	-1.336751
50	8	0	7.687850	1.672576	-2.220392
51	8	0	5.864795	2.208328	0.028362
52	8	0	6.445626	0.200675	2.158176
53	6	0	-1.255996	-0.643956	0.248337
54	6	0	-2.124979	-1.682321	0.011556
55	6	0	-1.852828	0.640019	0.430223
56	6	0	-3.532986	-1.512771	-0.069701
57	1	0	-1.720558	-2.677985	-0.130019
58	6	0	-3.294196	0.822684	0.355518
59	6	0	-4.158769	-0.290665	0.086365
60	1	0	-4.148168	-2.379608	-0.271713
61	16	0	-2.311819	2.960118	0.859169
62	7	0	-1.191909	1.772326	0.700826
63	7	0	-3.672567	2.082400	0.589677
64	6	0	-6.428256	0.944681	-0.354935
65	6	0	-7.662606	-0.917069	-0.014463
66	6	0	-5.609836	-0.179679	-0.004283
67	7	0	-6.397376	-1.292019	0.190909
68	7	0	-7.687407	0.399962	-0.337524
69	6	0	-8.919651	0.939495	-0.611509
70	6	0	-8.893999	2.265144	-0.973010
71	6	0	-7.631106	2.921959	-1.028394
72	6	0	-6.420758	2.303107	-0.734044
73	1	0	-9.801471	2.800904	-1.215290
74	1	0	-7.616009	3.965786	-1.316450
75	1	0	-5.492401	2.849391	-0.776730
76	6	0	-9.047130	-1.340847	-0.048738
77	6	0	-9.828116	-0.186791	-0.420419
78	6	0	-9.676973	-2.563234	0.190615
79	6	0	-11.213452	-0.285308	-0.542727
80	6	0	-11.821301	-1.512934	-0.299057
81	6	0	-11.060295	-2.636604	0.063086
82	1	0	-11.561985	-3.579367	0.246489
83	1	0	-12.896784	-1.604816	-0.389605
84	1	0	-11.805380	0.577902	-0.822462

85 1 0 -9.099185 -3.435640 0.469885

Rotational constants (GHZ): 0.1659896 0.0173651
0.0165667

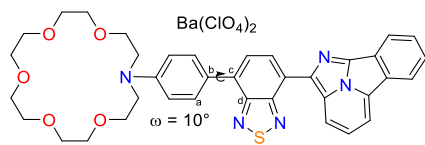


GDiazol Ba(ClO₄)₂ - 0°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.973890	2.039759	-1.677901
2	6	0	3.318321	1.817814	-1.153631
3	6	0	3.921610	0.519393	-1.187409
4	6	0	3.149617	-0.477368	-1.752622
5	6	0	1.833381	-0.269690	-2.217376
6	6	0	1.188867	0.955409	-2.204832
7	1	0	3.563830	-1.475457	-1.800086
8	1	0	1.300006	-1.152714	-2.541117
9	7	0	3.895086	2.933343	-0.701873
10	7	0	1.608157	3.323214	-1.614438
11	16	0	2.827735	4.159164	-0.920681
12	6	0	-0.251746	1.067627	-2.505901
13	6	0	-0.980465	-0.036011	-2.987934
14	6	0	-0.988490	2.247152	-2.304398
15	6	0	-2.364286	-0.026800	-3.063364
16	1	0	-0.482965	-0.956043	-3.258329
17	6	0	-2.377020	2.261336	-2.361290
18	1	0	-0.476571	3.149855	-2.012743
19	6	0	-3.107508	1.094358	-2.637835
20	1	0	-2.852592	-0.933573	-3.378864
21	1	0	-2.878300	3.187014	-2.126677
22	6	0	-3.534002	-0.127168	3.999366
23	1	0	-4.272560	-0.889822	4.276201
24	1	0	-3.505312	0.630398	4.792523
25	6	0	-2.138901	-0.707706	3.832307
26	1	0	-1.866049	-1.278592	4.727331
27	1	0	-1.426207	0.103835	3.696206
28	6	0	-2.335083	-2.901933	2.770479
29	1	0	-2.019833	-3.298034	3.742720
30	1	0	-1.758446	-3.393783	1.987204
31	6	0	-3.814883	-3.177230	2.557883
32	1	0	-4.428770	-2.811164	3.390015
33	1	0	-3.963561	-4.261019	2.470064
34	6	0	-5.551108	-2.782410	0.944965
35	1	0	-6.216115	-2.031605	1.390983
36	1	0	-5.867984	-3.774516	1.285960
37	6	0	-5.629339	-2.756864	-0.561102
38	1	0	-6.640212	-3.052814	-0.873871
39	1	0	-4.899896	-3.463110	-0.969308
40	6	0	-5.234432	-1.456210	-2.470969
41	1	0	-6.087769	-1.999202	-2.899897
42	1	0	-4.328658	-2.000093	-2.740959
43	6	0	-5.273583	-0.038964	-3.044839
44	1	0	-6.309108	0.297467	-3.027921
45	1	0	-4.978429	-0.107775	-4.100343
46	6	0	-5.230256	2.169425	-1.935618
47	1	0	-6.285398	1.904231	-1.972463
48	1	0	-5.082835	3.003898	-2.637717
49	6	0	-4.948446	2.704754	-0.535297
50	1	0	-5.693288	3.489018	-0.343719
51	1	0	-3.959447	3.151504	-0.434521
52	6	0	-5.161531	2.250848	1.758018
53	1	0	-4.304324	2.910636	1.918974
54	1	0	-6.091459	2.828957	1.846813
55	6	0	-5.158587	1.165178	2.804428
56	1	0	-5.295463	1.638049	3.783826
57	1	0	-5.978528	0.452723	2.642992
58	7	0	-4.481992	0.981450	-2.350535

59	8	0	-5.346331	-1.443357	-1.045525	22	6	0	-4.069519	2.413030	2.764058
60	8	0	-4.205921	-2.535760	1.347230	23	1	0	-4.434157	1.734206	3.543452
61	8	0	-2.016078	-1.518461	2.667028	24	1	0	-4.612162	3.363220	2.855756
62	8	0	-3.909546	0.480984	2.766769	25	6	0	-2.582574	2.697796	2.894844
63	8	0	-5.083227	1.675124	0.451409	26	1	0	-2.371244	3.083270	3.899145
64	56	0	-2.824984	-0.291527	0.268152	27	1	0	-2.295705	3.441026	2.153066
65	6	0	7.050644	-0.986357	-0.436669	28	6	0	-1.467858	0.682475	3.706944
66	6	0	5.255295	0.221804	-0.685917	29	1	0	-1.193802	1.260127	4.597427
67	6	0	6.074611	0.927588	0.262066	30	1	0	-0.604824	0.110051	3.376370
68	6	0	8.312245	0.188933	1.116022	31	6	0	-2.613185	-0.261021	4.044189
69	6	0	6.153293	2.048201	1.110507	32	1	0	-3.408171	0.244940	4.606196
70	1	0	5.355961	2.773096	1.115431	33	1	0	-2.218895	-1.079081	4.658072
71	6	0	8.371685	1.292367	1.934578	34	6	0	-4.241340	-1.680541	3.018420
72	1	0	9.219786	1.466631	2.583136	35	1	0	-5.184082	-1.132709	2.898791
73	6	0	7.279581	2.204084	1.914122	36	1	0	-4.207488	-2.091760	4.032698
74	1	0	7.329440	3.070864	2.561936	37	6	0	-4.164345	-2.839482	2.057376
75	6	0	9.047018	-1.015558	0.747289	38	1	0	-4.922500	-3.579447	2.353317
76	6	0	8.261514	-1.745504	-0.217694	39	1	0	-3.173290	-3.297198	2.124665
77	6	0	10.281970	-1.510118	1.164360	40	6	0	-4.252733	-3.539003	-0.158655
78	1	0	10.877436	-0.966799	1.889042	41	1	0	-4.753932	-4.414266	0.279090
79	6	0	8.737376	-2.951149	-0.735602	42	1	0	-3.188357	-3.765598	-0.226774
80	6	0	9.971164	-3.422466	-0.303869	43	6	0	-4.900663	-3.336140	-1.527251
81	1	0	10.351735	-4.357272	-0.698797	44	1	0	-5.973209	-3.216637	-1.380527
82	6	0	10.737233	-2.712191	0.635181	45	1	0	-4.762641	-4.283332	-2.069054
83	1	0	11.695316	-3.107951	0.950176	46	6	0	-5.453343	-1.224307	-2.736210
84	1	0	8.151134	-3.503557	-1.459404	47	1	0	-6.419350	-1.681809	-2.525700
85	7	0	7.171731	0.106652	0.357641	48	1	0	-5.412393	-1.084711	-3.826345
86	7	0	5.883495	-0.933813	-1.080097	49	6	0	-5.477576	0.199509	-2.164553
87	17	0	-1.283799	-3.196051	-1.029763	50	1	0	-6.462671	0.595888	-2.446823
88	8	0	-0.410625	-3.310882	-2.214655	51	1	0	-4.734984	0.857863	-2.613039
89	8	0	-2.659436	-2.703991	-1.445725	52	6	0	-5.907496	1.488337	-0.270036
90	8	0	-1.414478	-4.484176	-0.313299	53	1	0	-5.450141	2.338471	-0.785203
91	8	0	-0.754918	-2.135366	-0.087166	54	1	0	-6.987242	1.485294	-0.472207
92	17	0	-0.964294	2.336026	1.660249	55	6	0	-5.699463	1.636507	1.213493
93	8	0	-0.580425	0.878331	1.503760	56	1	0	-6.272972	2.509105	1.548851
94	8	0	-1.282928	2.615676	3.083002	57	1	0	-6.058484	0.751578	1.754736
95	8	0	0.100735	3.214326	1.156181	58	7	0	-4.452214	-2.210863	-2.346071
96	8	0	-2.223696	2.496817	0.822172	59	8	0	-4.418247	-2.420386	0.716751
						60	8	0	-3.145617	-0.783613	2.828471
						61	8	0	-1.766470	1.559758	2.620726
						62	8	0	-4.316206	1.845063	1.482080
						63	8	0	-5.339784	0.263361	-0.743914
						64	56	0	-2.383677	0.181194	0.252613
						65	6	0	7.167767	-0.738261	-0.130897
						66	6	0	5.112854	-0.203158	-0.622543
						67	6	0	5.799525	1.041112	-0.392346
						68	6	0	8.221024	1.300613	0.206758
						69	6	0	5.680783	2.444552	-0.385210
						70	1	0	4.726265	2.901096	-0.588487
						71	6	0	8.083161	2.668599	0.207066
						72	1	0	8.919836	3.318561	0.425619
						73	6	0	6.803851	3.213847	-0.092174
						74	1	0	6.697723	4.291907	-0.089065
						75	6	0	9.202989	0.240719	0.403368
						76	6	0	8.546966	-1.026464	0.193479
						77	6	0	10.557138	0.283332	0.732282
						78	1	0	11.056587	1.232065	0.891508
						79	6	0	9.268104	-2.214756	0.319971
						80	6	0	10.616448	-2.145466	0.648543
						81	1	0	11.187429	-3.061056	0.750093
						82	6	0	11.256509	-0.911890	0.852924
						83	1	0	12.309229	-0.893562	1.108222
						84	1	0	8.779984	-3.168853	0.164520
						85	7	0	7.070930	0.614029	-0.092215
						86	7	0	5.982393	-1.253573	-0.455159
						87	17	0	-0.182438	-2.231428	1.504240
						88	8	0	0.935859	-3.030507	0.988391
						89	8	0	-1.434465	-2.477217	0.680047
						90	8	0	-0.463213	-2.536095	2.930325
						91	8	0	0.091116	-0.745392	1.348736
						92	17	0	-2.504873	3.389520	-1.204260
						93	8	0	-1.662931	2.992755	-0.006416
						94	8	0	-3.616100	4.269179	-0.773946
						95	8	0	-1.667630	4.024675	-2.232557
						96	8	0	-3.078599	2.078908	-1.725912

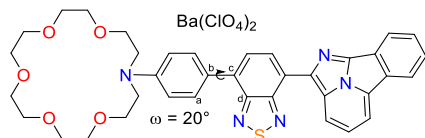
Rotational constants (GHz): 0.0679991 0.0212774
0.0200731



GDiazol Ba(ClO₄)₂ - 10°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.352510	0.143728	-1.494515
2	6	0	2.683974	0.492834	-1.024528
3	6	0	3.741150	-0.474248	-1.029247
4	6	0	3.373007	-1.749882	-1.421623
5	6	0	2.075720	-2.085504	-1.860521
6	6	0	1.029818	-1.185160	-1.924776
7	1	0	4.133800	-2.518424	-1.407887
8	1	0	1.914277	-3.105196	-2.186532
9	7	0	2.746621	1.735476	-0.538082
10	7	0	0.456650	1.118650	-1.286371
11	16	0	1.246440	2.389325	-0.613043
12	6	0	-0.277840	-1.512928	-2.515600
13	6	0	-0.801670	-2.812441	-2.354067
14	6	0	-1.210095	-0.527169	-2.885001
15	6	0	-2.160507	-3.064655	-2.386673
16	1	0	-0.144133	-3.627254	-2.080217
17	6	0	-2.570029	-0.788414	-2.998386
18	1	0	-0.877259	0.479432	-3.090336
19	6	0	-3.095860	-2.019469	-2.563474
20	1	0	-2.499676	-4.072288	-2.195683
21	1	0	-3.209811	0.021737	-3.304543

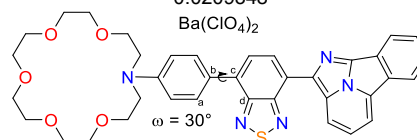
Rotational constants (GHZ): 0.0751279 0.0220440
0.0208551



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.325193	0.000645	-1.408106
2	6	0	2.653398	0.380118	-0.957004
3	6	0	3.740356	-0.552595	-1.006289
4	6	0	3.409025	-1.828200	-1.430500
5	6	0	2.114897	-2.193532	-1.857495
6	6	0	1.044545	-1.322667	-1.877944
7	1	0	4.195847	-2.569881	-1.452944
8	1	0	1.972562	-3.207367	-2.211764
9	7	0	2.687260	1.614374	-0.447382
10	7	0	0.403418	0.944265	-1.168804
11	16	0	1.170942	2.228338	-0.487766
12	6	0	-0.277257	-1.674686	-2.418010
13	6	0	-0.818128	-2.947901	-2.160053
14	6	0	-1.178972	-0.704092	-2.885617
15	6	0	-2.181313	-3.180832	-2.196841
16	1	0	-0.172578	-3.742295	-1.807587
17	6	0	-2.542587	-0.948854	-2.989697
18	1	0	-0.820236	0.276025	-3.166155
19	6	0	-3.093495	-2.136308	-2.467919
20	1	0	-2.541497	-4.164126	-1.933173
21	1	0	-3.167312	-0.155556	-3.363970
22	6	0	-4.053780	2.563166	2.605338
23	1	0	-4.427787	1.921182	3.410962
24	1	0	-4.593166	3.518642	2.650523
25	6	0	-2.567190	2.849409	2.736979
26	1	0	-2.365181	3.282851	3.723508
27	1	0	-2.271420	3.555141	1.962895
28	6	0	-1.462235	0.879831	3.662355
29	1	0	-1.185524	1.504383	4.519754
30	1	0	-0.603786	0.282387	3.366082
31	6	0	-2.617305	-0.032787	4.047948
32	1	0	-3.407806	0.511115	4.580190
33	1	0	-2.233276	-0.820910	4.706066
34	6	0	-4.269503	-1.472439	3.093213
35	1	0	-5.198719	-0.908412	2.945429
36	1	0	-4.246176	-1.834166	4.126572
37	6	0	-4.219450	-2.678954	2.191135
38	1	0	-4.998306	-3.383069	2.518953
39	1	0	-3.241177	-3.158599	2.286971
40	6	0	-4.314165	-3.489393	0.015728
41	1	0	-4.846573	-4.324605	0.493216
42	1	0	-3.256547	-3.750759	-0.024595
43	6	0	-4.940307	-3.347030	-1.370903
44	1	0	-6.010621	-3.190803	-1.243887
45	1	0	-4.822212	-4.328616	-1.853530
46	6	0	-5.430348	-1.310583	-2.726290
47	1	0	-6.409114	-1.739490	-2.514148
48	1	0	-5.360081	-1.236175	-3.821106
49	6	0	-5.438594	0.141799	-2.232186
50	1	0	-6.411906	0.541946	-2.547967
51	1	0	-4.676265	0.762020	-2.701558
52	6	0	-5.870406	1.524734	-0.404497
53	1	0	-5.394888	2.343975	-0.952319
54	1	0	-6.948015	1.529392	-0.618295
55	6	0	-5.675794	1.736509	1.073177
56	1	0	-6.241508	2.630131	1.363378
57	1	0	-6.051739	0.880753	1.648671
58	7	0	-4.455402	-2.285236	-2.250960
59	8	0	-4.455548	-2.321671	0.829173

60	8	0	-3.152397	-0.613683	2.860548
61	8	0	-1.751174	1.697451	2.527712
62	8	0	-4.292727	1.940245	1.347837
63	8	0	-5.317625	0.270995	-0.814817
64	56	0	-2.361509	0.190685	0.229486
65	6	0	7.186502	-0.729521	-0.162136
66	6	0	5.109430	-0.247470	-0.613493
67	6	0	5.761212	1.012116	-0.366918
68	6	0	8.182269	1.333220	0.203523
69	6	0	5.600447	2.411013	-0.329603
70	1	0	4.630021	2.842674	-0.510638
71	6	0	8.003262	2.696045	0.233897
72	1	0	8.823027	3.366671	0.454053
73	6	0	6.703895	3.208005	-0.036524
74	1	0	6.565458	4.282072	-0.010207
75	6	0	9.198683	0.300020	0.364168
76	6	0	8.578436	-0.982033	0.136887
77	6	0	10.555515	0.377345	0.675130
78	1	0	11.028223	1.337448	0.847271
79	6	0	9.336957	-2.150033	0.228479
80	6	0	10.687206	-2.046263	0.539773
81	1	0	11.287068	-2.945839	0.614294
82	6	0	11.292455	-0.798153	0.761047
83	1	0	12.347705	-0.752854	1.002123
84	1	0	8.875792	-3.115245	0.059920
85	7	0	7.049211	0.618059	-0.093522
86	7	0	6.012701	-1.274013	-0.480730
87	17	0	-0.216383	-2.197542	1.638598
88	8	0	0.895367	-3.021619	1.146263
89	8	0	-1.469453	-2.457151	0.820525
90	8	0	-0.501489	-2.455606	3.072607
91	8	0	0.073516	-0.720904	1.436933
92	17	0	-2.446653	3.321775	-1.406913
93	8	0	-1.642747	2.997287	-0.161324
94	8	0	-3.571240	4.221503	-1.061245
95	8	0	-1.577884	3.900261	-2.442420
96	8	0	-3.001442	1.982416	-1.870201

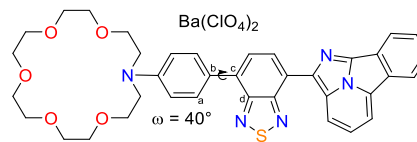
Rotational constants (GHZ): 0.0755402 0.0220975
0.0209348



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.337134	-0.084402	-1.344749
2	6	0	2.662757	0.312182	-0.903216
3	6	0	3.767886	-0.596828	-0.989340
4	6	0	3.461162	-1.865676	-1.450525
5	6	0	2.168502	-2.248197	-1.870752
6	6	0	1.083724	-1.397867	-1.852286
7	1	0	4.264553	-2.587680	-1.505080
8	1	0	2.036860	-3.255329	-2.248727
9	7	0	2.679214	1.539303	-0.375993
10	7	0	0.401415	0.841825	-1.093464
11	16	0	1.154255	2.130669	-0.402645
12	6	0	-0.256088	-1.767955	-2.331566
13	6	0	-0.809911	-3.011511	-1.988102
14	6	0	-1.130008	-0.824391	-2.894899
15	6	0	-2.175721	-3.234071	-2.037854
16	1	0	-0.175330	-3.779788	-1.564547
17	6	0	-2.495780	-1.058016	-2.995956
18	1	0	-0.749041	0.126944	-3.240205
19	6	0	-3.068719	-2.202836	-2.402808
20	1	0	-2.551517	-4.192187	-1.712433
21	1	0	-3.107523	-0.287136	-3.433760
22	6	0	-4.086994	2.658913	2.469029
23	1	0	-4.480242	2.045777	3.287809

24	1	0	-4.621064	3.618420	2.472977
25	6	0	-2.601579	2.942638	2.619843
26	1	0	-2.417153	3.408433	3.595042
27	1	0	-2.288050	3.620841	1.828434
28	6	0	-1.515969	1.008705	3.635922
29	1	0	-1.240974	1.665330	4.469586
30	1	0	-0.661100	0.390916	3.372711
31	6	0	-2.685050	0.125176	4.045646
32	1	0	-3.475772	0.699818	4.544199
33	1	0	-2.319405	-0.639187	4.741356
34	6	0	-4.354373	-1.314939	3.120653
35	1	0	-5.265191	-0.731382	2.937338
36	1	0	-4.358012	-1.640368	4.166404
37	6	0	-4.321162	-2.553227	2.262288
38	1	0	-5.127875	-3.222722	2.594841
39	1	0	-3.359684	-3.057023	2.397376
40	6	0	-4.380845	-3.438803	0.117050
41	1	0	-4.949979	-4.240766	0.608907
42	1	0	-3.330260	-3.728995	0.121186
43	6	0	-4.961571	-3.337361	-1.293095
44	1	0	-6.032368	-3.160052	-1.203715
45	1	0	-4.845374	-4.339213	-1.733446
46	6	0	-5.385651	-1.363168	-2.757011
47	1	0	-6.375816	-1.772432	-2.559231
48	1	0	-5.276651	-1.340588	-3.850786
49	6	0	-5.389519	0.107504	-2.322501
50	1	0	-6.346754	0.510586	-2.680719
51	1	0	-4.602617	0.697884	-2.789899
52	6	0	-5.846591	1.558158	-0.552184
53	1	0	-5.341783	2.351298	-1.112051
54	1	0	-6.918061	1.575576	-0.794593
55	6	0	-5.686193	1.811398	0.923166
56	1	0	-6.241074	2.724084	1.171759
57	1	0	-6.093768	0.980616	1.513480
58	7	0	-4.436462	-2.318356	-2.198706
59	8	0	-4.514130	-2.237897	0.882772
60	8	0	-3.210349	-0.497472	2.875488
61	8	0	-1.786550	1.781285	2.465865
62	8	0	-4.306530	1.996953	1.227969
63	8	0	-5.306807	0.282594	-0.907288
64	56	0	-2.376665	0.182748	0.216148
65	6	0	7.225290	-0.726639	-0.182089
66	6	0	5.134856	-0.273997	-0.601100
67	6	0	5.764053	0.991150	-0.326484
68	6	0	8.183866	1.344823	0.230165
69	6	0	5.576564	2.385279	-0.250054
70	1	0	4.596314	2.802310	-0.411162
71	6	0	7.978684	2.702498	0.298961
72	1	0	8.787338	3.383057	0.529470
73	6	0	6.666998	3.195691	0.054285
74	1	0	6.507919	4.265742	0.110554
75	6	0	9.221928	0.328093	0.353193
76	6	0	8.624839	-0.959423	0.096943
77	6	0	10.579940	0.424074	0.653567
78	1	0	11.035304	1.388426	0.847328
79	6	0	9.407025	-2.114109	0.149763
80	6	0	10.757968	-1.991880	0.451274
81	1	0	11.376101	-2.881005	0.495826
82	6	0	11.340678	-0.738393	0.700709
83	1	0	12.397138	-0.678580	0.933165
84	1	0	8.963333	-3.083443	-0.040615
85	7	0	7.062139	0.615554	-0.075538
86	7	0	6.059364	-1.285508	-0.504588
87	17	0	-0.272749	-2.171161	1.751512
88	8	0	0.829791	-3.013010	1.266274
89	8	0	-1.535943	-2.447639	0.955340
90	8	0	-0.541341	-2.387985	3.194815
91	8	0	0.022819	-0.702847	1.504546
92	17	0	-2.374930	3.258974	-1.532685
93	8	0	-1.616195	2.972755	-0.250013
94	8	0	-3.499784	4.182444	-1.256286
95	8	0	-1.466818	3.790980	-2.559321
96	8	0	-2.929311	1.909727	-1.964924

Rotational constants (GHZ): 0.0758543 0.0219810
0.0208808

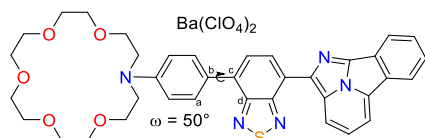


GDiazol Ba(ClO₄)₂ - 40°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.366310	-0.083862	-1.285153
2	6	0	2.690452	0.309468	-0.839446
3	6	0	3.808274	-0.575856	-0.994089
4	6	0	3.517276	-1.816269	-1.536035
5	6	0	2.224022	-2.195082	-1.963125
6	6	0	1.130330	-1.363413	-1.876167
7	1	0	4.332089	-2.518678	-1.646904
8	1	0	2.098884	-3.179664	-2.399026
9	7	0	2.693366	1.508966	-0.252389
10	7	0	0.419290	0.815678	-0.986740
11	16	0	1.161328	2.082080	-0.242839
12	6	0	-0.225794	-1.726527	-2.317608
13	6	0	-0.801632	-2.940711	-1.921050
14	6	0	-1.066503	-0.799791	-2.953937
15	6	0	-2.170530	-3.148585	-1.996604
16	1	0	-0.186042	-3.691181	-1.441149
17	6	0	-2.434521	-1.014884	-3.067609
18	1	0	-0.658794	0.127723	-3.333731
19	6	0	-3.037960	-2.126544	-2.437514
20	1	0	-2.565104	-4.083656	-1.632174
21	1	0	-3.027568	-0.254305	-3.548085
22	6	0	-4.110633	2.643116	2.454961
23	1	0	-4.537502	2.019085	3.248357
24	1	0	-4.621566	3.615031	2.472453
25	6	0	-2.622397	2.891312	2.647524
26	1	0	-2.454236	3.337501	3.634934
27	1	0	-2.278544	3.577542	1.875489
28	6	0	-1.586042	0.924932	3.653383
29	1	0	-1.292864	1.560202	4.497496
30	1	0	-0.750358	0.281428	3.387349
31	6	0	-2.785695	0.075316	4.045970
32	1	0	-3.565561	0.672496	4.534997
33	1	0	-2.453434	-0.702026	4.744080
34	6	0	-4.496020	-1.288156	3.074005
35	1	0	-5.374151	-0.661470	2.872569
36	1	0	-4.544419	-1.623363	4.115733
37	6	0	-4.494807	-2.519015	2.203648
38	1	0	-5.352072	-3.145182	2.489634
39	1	0	-3.568949	-3.076140	2.373092
40	6	0	-4.491373	-3.378470	0.045281
41	1	0	-5.125473	-4.155635	0.495216
42	1	0	-3.458957	-3.721890	0.104783
43	6	0	-4.991369	-3.235549	-1.393399
44	1	0	-6.062990	-3.046167	-1.356302
45	1	0	-4.863602	-4.229269	-1.849394
46	6	0	-5.326413	-1.244736	-2.857816
47	1	0	-6.329842	-1.635189	-2.692419
48	1	0	-5.176139	-1.234321	-3.946705
49	6	0	-5.316263	0.225604	-2.424763
50	1	0	-6.246735	0.654316	-2.821105
51	1	0	-4.493920	0.797764	-2.852870
52	6	0	-5.798803	1.677496	-0.655502
53	1	0	-5.243748	2.458161	-1.183795
54	1	0	-6.858109	1.735578	-0.940520
55	6	0	-5.689042	1.906162	0.829398
56	1	0	-6.209866	2.841907	1.065964
57	1	0	-6.162155	1.089765	1.390820
58	7	0	-4.411780	-2.202884	-2.247555
59	8	0	-4.605042	-2.180363	0.818620
60	8	0	-3.310241	-0.525249	2.864514

61	8	0	-1.823866	1.719476	2.492022
62	8	0	-4.316711	2.018755	1.192667
63	8	0	-5.289531	0.386823	-1.005453
64	56	0	-2.407451	0.125414	0.188058
65	6	0	7.278448	-0.707231	-0.244541
66	6	0	5.175180	-0.258391	-0.598976
67	6	0	5.785560	0.989384	-0.221364
68	6	0	8.205366	1.336951	0.339557
69	6	0	5.574870	2.367660	-0.017669
70	1	0	4.585652	2.778635	-0.131842
71	6	0	7.977555	2.678852	0.532365
72	1	0	8.776874	3.350737	0.814953
73	6	0	6.654516	3.167408	0.346690
74	1	0	6.477300	4.224982	0.500399
75	6	0	9.262342	0.332462	0.362117
76	6	0	8.685081	-0.938085	-0.000920
77	6	0	10.621611	0.426631	0.657069
78	1	0	11.062119	1.378354	0.930975
79	6	0	9.487666	-2.078389	-0.057631
80	6	0	10.839550	-1.958450	0.240864
81	1	0	11.473513	-2.836574	0.201059
82	6	0	11.402967	-0.721381	0.594404
83	1	0	12.460670	-0.662922	0.821458
84	1	0	9.058901	-3.035194	-0.328536
85	7	0	7.093101	0.617364	-0.018896
86	7	0	6.118867	-1.257057	-0.601651
87	17	0	-0.362907	-2.320987	1.813060
88	8	0	0.699497	-3.208185	1.313743
89	8	0	-1.651912	-2.572693	1.051966
90	8	0	-0.604648	-2.504274	3.265468
91	8	0	-0.020056	-0.870032	1.534468
92	17	0	-2.280512	3.306305	-1.516785
93	8	0	-1.569900	3.007824	-0.212263
94	8	0	-3.414575	4.229142	-1.271169
95	8	0	-1.335103	3.848362	-2.504876
96	8	0	-2.823978	1.966669	-1.989335

Rotational constants (GHZ): 0.0752321 0.0217660
0.0207061

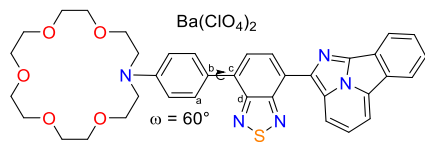


GDiazol Ba(ClO₄)₂ - 50°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.388808	-0.204965	-1.211108
2	6	0	2.711491	0.215676	-0.788379
3	6	0	3.843271	-0.648898	-0.959714
4	6	0	3.571131	-1.889934	-1.509525
5	6	0	2.277855	-2.294930	-1.916078
6	6	0	1.171187	-1.485354	-1.805191
7	1	0	4.398902	-2.574102	-1.637524
8	1	0	2.162030	-3.281822	-2.349677
9	7	0	2.702655	1.423018	-0.216891
10	7	0	0.432329	0.689173	-0.927043
11	16	0	1.163683	1.976519	-0.209880
12	6	0	-0.198537	-1.882920	-2.171624
13	6	0	-0.773902	-3.045996	-1.648913
14	6	0	-1.025124	-1.038183	-2.926211
15	6	0	-2.142206	-3.264955	-1.720431
16	1	0	-0.160221	-3.738051	-1.085832
17	6	0	-2.392608	-1.260998	-3.023225
18	1	0	-0.608145	-0.160359	-3.402983
19	6	0	-3.003022	-2.300733	-2.85526
20	1	0	-2.540603	-4.155317	-1.261317
21	1	0	-2.980997	-0.560927	-3.592717
22	6	0	-4.157766	2.836165	2.166597
23	1	0	-4.612546	2.279570	2.993764

24	1	0	-4.664574	3.807302	2.088891
25	6	0	-2.676308	3.095847	2.386713
26	1	0	-2.537639	3.613146	3.343463
27	1	0	-2.303674	3.721519	1.578211
28	6	0	-1.682199	1.217318	3.578702
29	1	0	-1.412380	1.922323	4.373733
30	1	0	-0.843059	0.551156	3.394966
31	6	0	-2.901096	0.411181	4.001866
32	1	0	-3.685929	1.051908	4.423228
33	1	0	-2.596816	-0.314403	4.765310
34	6	0	-4.609642	-0.995050	3.091899
35	1	0	-5.468135	-0.375606	2.803568
36	1	0	-4.698106	-1.231663	4.157666
37	6	0	-4.602505	-2.299169	2.336928
38	1	0	-5.475431	-2.887937	2.654324
39	1	0	-3.689595	-2.849181	2.583331
40	6	0	-4.532414	-3.344156	0.265398
41	1	0	-5.183297	-4.080599	0.758409
42	1	0	-3.503342	-3.679681	0.389827
43	6	0	-4.980633	-3.324112	-1.196658
44	1	0	-6.054432	-3.144213	-1.212694
45	1	0	-4.828048	-4.349886	-1.566464
46	6	0	-5.278784	-1.466210	-2.831220
47	1	0	-6.286979	-1.837664	-2.651816
48	1	0	-5.103718	-1.558388	-3.912645
49	6	0	-5.270214	0.036201	-2.530564
50	1	0	-6.189677	0.434841	-2.980859
51	1	0	-4.433879	0.564087	-2.987438
52	6	0	-5.769758	1.633760	-0.899328
53	1	0	-5.192002	2.364046	-1.473669
54	1	0	-6.821316	1.682331	-1.214441
55	6	0	-5.693229	1.976792	0.564672
56	1	0	-6.212305	2.930789	0.716818
57	1	0	-6.183959	1.208256	1.175780
58	7	0	-4.379551	-2.356000	-2.107331
59	8	0	-4.670388	-2.083884	0.926510
60	8	0	-3.403100	-0.271747	2.855548
61	8	0	-1.879879	1.911978	2.347051
62	8	0	-4.328483	2.112315	0.952629
63	8	0	-5.270599	0.314914	-1.129995
64	56	0	-2.412988	0.156635	0.185557
65	6	0	7.321265	-0.724976	-0.237047
66	6	0	5.208923	-0.308710	-0.577018
67	6	0	5.803649	0.949481	-0.209799
68	6	0	8.222377	1.335081	0.331102
69	6	0	5.574542	2.325713	-0.011525
70	1	0	4.578746	2.721973	-0.120757
71	6	0	7.976430	2.674396	0.519286
72	1	0	8.767937	3.359220	0.792643
73	6	0	6.645062	3.142759	0.341006
74	1	0	6.453676	4.198434	0.490706
75	6	0	9.294183	0.346337	0.349889
76	6	0	8.732958	-0.934119	-0.003311
77	6	0	10.654160	0.461767	0.633861
78	1	0	11.082702	1.421052	0.900262
79	6	0	9.551809	-2.062732	-0.061407
80	6	0	10.904026	-1.921644	0.226124
81	1	0	11.550542	-2.790512	0.185134
82	6	0	11.451846	-0.674890	0.570003
83	1	0	12.510291	-0.599891	0.788579
84	1	0	9.135158	-3.026910	-0.324980
85	7	0	7.118096	0.597631	-0.015652
86	7	0	6.167097	-1.293337	-0.582874
87	17	0	-0.465305	-2.131411	2.027194
88	8	0	0.606769	-3.053618	1.622334
89	8	0	-1.737924	-2.436297	1.259885
90	8	0	-0.735601	-2.200309	3.484100
91	8	0	-0.115675	-0.705255	1.641550
92	17	0	-2.192240	3.116572	-1.749640
93	8	0	-1.556183	2.906204	-0.388662
94	8	0	-3.304334	4.089440	-1.638161
95	8	0	-1.183481	3.546852	-2.729224
96	8	0	-2.753249	1.755551	-2.131969

Rotational constants (GHZ): 0.0762339 0.0216099
0.0206869

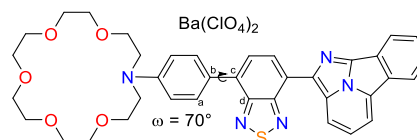


GDiazol Ba(ClO₄)₂ – 60°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.431839	-0.261412	-1.106387
2	6	0	2.753975	0.165059	-0.690132
3	6	0	3.896088	-0.673001	-0.918872
4	6	0	3.635378	-1.889969	-1.525023
5	6	0	2.340494	-2.299618	-1.926641
6	6	0	1.225399	-1.514421	-1.756802
7	1	0	4.472246	-2.552277	-1.700060
8	1	0	2.230833	-3.268938	-2.399794
9	7	0	2.735629	1.352936	-0.079020
10	7	0	0.466945	0.612287	-0.789465
11	16	0	1.190179	1.886907	-0.043267
12	6	0	-0.153806	-1.916557	-2.092121
13	6	0	-0.753237	-3.017308	-1.474430
14	6	0	-0.948413	-1.138448	-2.943948
15	6	0	-2.122857	-3.231457	-1.562293
16	1	0	-0.160666	-3.659778	-0.834851
17	6	0	-2.316757	-1.351054	-3.048364
18	1	0	-0.507010	-0.311594	-3.486142
19	6	0	-2.957040	-2.320161	-2.242221
20	1	0	-2.540085	-4.068694	-1.028133
21	1	0	-2.884646	-0.696881	-3.688889
22	6	0	-4.188008	2.931125	1.985300
23	1	0	-4.697628	2.404914	2.800163
24	1	0	-4.662181	3.914348	1.864822
25	6	0	-2.712326	3.156200	2.272597
26	1	0	-2.607189	3.691299	3.223861
27	1	0	-2.284349	3.753681	1.470372
28	6	0	-1.825386	1.286098	3.556011
29	1	0	-1.562099	2.003405	4.342233
30	1	0	-1.004560	0.585446	3.426952
31	6	0	-3.090786	0.537928	3.949143
32	1	0	-3.863339	1.218422	4.328812
33	1	0	-2.843946	-0.184121	4.736092
34	6	0	-4.825521	-0.809174	2.993646
35	1	0	-5.637780	-0.172113	2.622355
36	1	0	-4.988354	-0.987236	4.061866
37	6	0	-4.828090	-2.148212	2.302181
38	1	0	-5.744208	-2.685865	2.586905
39	1	0	-3.956948	-2.722004	2.631632
40	6	0	-4.653828	-3.284553	0.283822
41	1	0	-5.365667	-3.979741	0.752023
42	1	0	-3.650189	-3.649793	0.499658
43	6	0	-4.989074	-3.301364	-1.209067
44	1	0	-6.061081	-3.139504	-1.308816
45	1	0	-4.792552	-4.330240	-1.548210
46	6	0	-5.199114	-1.486442	-2.901703
47	1	0	-6.219422	-1.828558	-2.734373
48	1	0	-4.989219	-1.644153	-3.969439
49	6	0	-5.169520	0.027969	-2.676207
50	1	0	-6.057168	0.426963	-3.186212
51	1	0	-4.298409	0.514435	-3.114257
52	6	0	-5.683302	1.710047	-1.134318
53	1	0	-5.047908	2.395602	-1.702670
54	1	0	-6.714625	1.788061	-1.505784
55	6	0	-5.668907	2.101291	0.319542
56	1	0	-6.149427	3.082804	0.411775
57	1	0	-6.228124	1.377736	0.926875
58	7	0	-4.338826	-2.336380	-2.087349
59	8	0	-4.795553	-1.995099	0.882679
60	8	0	-3.578154	-0.145442	2.796607

61	8	0	-1.946381	1.951818	2.298795
62	8	0	-4.322481	2.187558	0.778785
63	8	0	-5.227103	0.365541	-1.290164
64	56	0	-2.436540	0.140520	0.166228
65	6	0	7.387461	-0.728823	-0.261835
66	6	0	5.263141	-0.329551	-0.542295
67	6	0	5.844550	0.916321	-0.116807
68	6	0	8.266336	1.311656	0.403178
69	6	0	5.597649	2.275644	0.161776
70	1	0	4.594103	2.660786	0.090553
71	6	0	8.003040	2.634170	0.669821
72	1	0	8.788565	3.315877	0.967128
73	6	0	6.661434	3.089389	0.540834
74	1	0	6.456335	4.131880	0.752100
75	6	0	9.353716	0.341248	0.348871
76	6	0	8.806401	-0.926997	-0.064576
77	6	0	10.716643	0.463646	0.615071
78	1	0	11.134890	1.413872	0.926462
79	6	0	9.641527	-2.036913	-0.199115
80	6	0	10.996446	-1.889288	0.072145
81	1	0	11.655670	-2.743668	-0.028040
82	6	0	11.530761	-0.654363	0.474704
83	1	0	12.591721	-0.573806	0.678595
84	1	0	9.235331	-2.991955	-0.508315
85	7	0	7.167614	0.576242	0.035205
86	7	0	6.236433	-1.296453	-0.618196
87	17	0	-0.653120	-2.137825	2.203322
88	8	0	0.389615	-3.127031	1.887874
89	8	0	-1.917795	-2.440926	1.424914
90	8	0	-0.959619	-2.099806	3.654488
91	8	0	-0.233890	-0.755058	1.736259
92	17	0	-2.031526	3.035987	-1.841781
93	8	0	-1.492379	2.865578	-0.435159
94	8	0	-3.116514	4.045328	-1.844202
95	8	0	-0.948361	3.394161	-2.769985
96	8	0	-2.610255	1.677173	-2.206024

Rotational constants (GHZ): 0.0763571 0.0213243
0.0205226

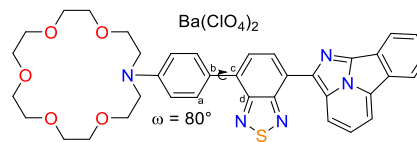


GDiazol Ba(ClO₄)₂ – 70°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.478769	-0.344578	-0.984048
2	6	0	2.800432	0.089746	-0.576173
3	6	0	3.952851	-0.714300	-0.867803
4	6	0	3.704169	-1.902160	-1.533368
5	6	0	2.408090	-2.318341	-1.928634
6	6	0	1.283507	-1.566657	-1.691816
7	1	0	4.550115	-2.536965	-1.759400
8	1	0	2.305918	-3.265308	-2.446570
9	7	0	2.773338	1.253354	0.080332
10	7	0	0.505466	0.504316	-0.627038
11	16	0	1.220931	1.762029	0.152320
12	6	0	-0.101824	-1.974155	-2.008196
13	6	0	-0.733397	-2.990949	-1.288912
14	6	0	-0.860307	-1.278773	-2.956107
15	6	0	-2.104466	-3.196393	-1.390463
16	1	0	-0.167238	-3.571887	-0.570977
17	6	0	-2.230674	-1.475149	-3.065947
18	1	0	-0.390500	-0.518570	-3.567847
19	6	0	-2.905391	-2.354074	-2.188846
20	1	0	-2.546774	-3.959862	-0.773732
21	1	0	-2.773376	-0.879234	-3.780949
22	6	0	-4.209391	3.061868	1.759694
23	1	0	-4.786469	2.583988	2.559267

24	1	0	-4.636528	4.057411	1.579085
25	6	0	-2.745718	3.242371	2.128064
26	1	0	-2.676618	3.806881	3.065558
27	1	0	-2.248418	3.794798	1.333625
28	6	0	-2.007658	1.391139	3.526812
29	1	0	-1.761042	2.127612	4.300648
30	1	0	-1.209490	0.655594	3.471988
31	6	0	-3.322569	0.707705	3.872397
32	1	0	-4.086620	1.431764	4.182262
33	1	0	-3.149640	0.006976	4.697362
34	6	0	-5.054614	-0.606866	2.865433
35	1	0	-5.814127	0.035757	2.403475
36	1	0	-5.296086	-0.716959	3.927796
37	6	0	-5.062306	-1.981545	2.247669
38	1	0	-6.015446	-2.471558	2.494427
39	1	0	-4.237661	-2.566200	2.665802
40	6	0	-4.778235	-3.221510	0.301584
41	1	0	-5.546350	-3.875936	0.738657
42	1	0	-3.807216	-3.605385	0.613644
43	6	0	-4.989563	-3.286220	-1.213109
44	1	0	-6.053001	-3.151738	-1.403273
45	1	0	-4.742604	-4.316409	-1.511833
46	6	0	-5.107597	-1.521811	-2.962177
47	1	0	-6.141072	-1.824286	-2.801093
48	1	0	-4.870993	-1.757526	-4.010053
49	6	0	-5.042149	0.001182	-2.827652
50	1	0	-5.889419	0.396824	-3.404564
51	1	0	-4.133096	0.435584	-3.243245
52	6	0	-5.564583	1.782639	-1.401395
53	1	0	-4.866486	2.413457	-1.959354
54	1	0	-6.567369	1.885903	-1.839079
55	6	0	-5.620269	2.239654	0.032173
56	1	0	-6.055478	3.246176	0.051684
57	1	0	-6.251806	1.572124	0.632998
58	7	0	-4.291763	-2.322324	-2.055901
59	8	0	-4.926717	-1.903189	0.828794
60	8	0	-3.772043	0.001144	2.718393
61	8	0	-2.030017	2.012239	2.241476
62	8	0	-4.302218	2.282185	-0.572362
63	8	0	-5.159774	0.414881	-1.466083
64	56	0	-2.467333	0.134214	0.149189
65	6	0	7.454350	-0.738105	-0.264137
66	6	0	5.320198	-0.363451	-0.498307
67	6	0	5.888402	0.875872	-0.038424
68	6	0	8.311407	1.292367	0.457774
69	6	0	5.624599	2.221157	0.288835
70	1	0	4.614224	2.592404	0.245702
71	6	0	8.031706	2.600777	0.772807
72	1	0	8.811036	3.284751	1.080979
73	6	0	6.681306	3.038542	0.679263
74	1	0	6.463479	4.070040	0.928337
75	6	0	9.412985	0.342167	0.353147
76	6	0	8.879283	-0.919835	-0.095547
77	6	0	10.777930	0.477780	0.601886
78	1	0	11.186028	1.423452	0.939478
79	6	0	9.729611	-2.010488	-0.281895
80	6	0	11.086278	-1.850050	-0.026953
81	1	0	11.757285	-2.689478	-0.167208
82	6	0	11.607331	-0.621188	0.409907
83	1	0	12.670054	-0.530255	0.599737
84	1	0	9.333720	-2.960795	-0.617876
85	7	0	7.218689	0.552145	0.081858
86	7	0	6.306900	-1.311480	-0.622928
87	17	0	-0.881334	-2.112613	2.395679
88	8	0	0.135057	-3.155783	2.181958
89	8	0	-2.120342	-2.411133	1.576751
90	8	0	-1.250132	-1.984414	3.827328
91	8	0	-0.386604	-0.774291	1.876550
92	17	0	-1.835582	2.927754	-1.942380
93	8	0	-1.408858	2.808884	-0.493426
94	8	0	-2.876890	3.973913	-2.074598
95	8	0	-0.673844	3.200256	-2.802513
96	8	0	-2.438992	1.573894	-2.286081

Rotational constants (GHZ): 0.0764116 0.0210234
0.0203558

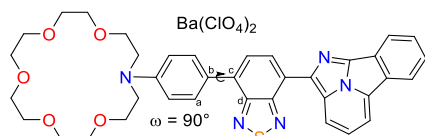


GDiazol Ba(ClO₄)₂ - 80°
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.534761	0.508404	-0.812200
2	6	0	-2.854882	0.039856	-0.438771
3	6	0	-4.019376	0.814164	-0.761118
4	6	0	-3.786119	2.003229	-1.429495
5	6	0	-2.490918	2.451808	-1.793528
6	6	0	-1.354389	1.733969	-1.516707
7	1	0	-4.642517	2.614152	-1.680745
8	1	0	-2.399580	3.398245	-2.314350
9	7	0	-2.816641	-1.127012	0.212112
10	7	0	-0.550608	-0.324788	-0.446016
11	16	0	-1.255245	-1.601375	0.308903
12	6	0	0.031836	2.165252	-1.806811
13	6	0	0.705696	3.032499	-0.944601
14	6	0	0.746667	1.621542	-2.876815
15	6	0	2.077234	3.231982	-1.055194
16	1	0	0.172799	3.498233	-0.124112
17	6	0	2.119300	1.801547	-2.988753
18	1	0	0.242425	0.979052	-3.588068
19	6	0	2.835503	2.521884	-2.008695
20	1	0	2.552729	3.868047	-0.328902
21	1	0	2.630329	1.315740	-3.803658
22	6	0	4.241521	-3.302128	1.286855
23	1	0	4.901385	-2.936185	2.081672
24	1	0	4.604810	-4.288925	0.969719
25	6	0	2.803887	-3.461662	1.753089
26	1	0	2.779154	-4.122125	2.628040
27	1	0	2.219872	-3.902605	0.948088
28	6	0	2.274727	-1.746442	3.396222
29	1	0	2.069188	-2.556731	4.105642
30	1	0	1.503287	-0.987413	3.492931
31	6	0	3.638950	-1.141772	3.693913
32	1	0	4.400261	-1.915498	3.854388
33	1	0	3.562922	-0.532751	4.602171
34	6	0	5.316411	0.250654	2.698977
35	1	0	6.023024	-0.340951	2.104137
36	1	0	5.644630	0.233330	3.743380
37	6	0	5.299169	1.687203	2.243340
38	1	0	6.277092	2.138755	2.465117
39	1	0	4.520332	2.227902	2.789288
40	6	0	4.888881	3.134896	0.466976
41	1	0	5.705561	3.729595	0.901183
42	1	0	3.956568	3.500713	0.897321
43	6	0	4.971729	3.341743	-1.047573
44	1	0	6.018191	3.254596	-1.334901
45	1	0	4.677011	4.384693	-1.236256
46	6	0	4.989256	1.740667	-2.944524
47	1	0	6.037200	1.983328	-2.776886
48	1	0	4.731950	2.118438	-3.945200
49	6	0	4.871476	0.217417	-2.994447
50	1	0	5.662078	-0.133508	-3.671924
51	1	0	3.918517	-0.133097	-3.390665
52	6	0	5.403645	-1.739911	-1.823160
53	1	0	4.633237	-2.274435	-2.386792
54	1	0	6.362349	-1.833027	-2.352385
55	6	0	5.550003	-2.357540	-0.457722
56	1	0	5.933425	-3.377375	-0.584141
57	1	0	6.260823	-1.788860	0.156468
58	7	0	4.225671	2.428948	-1.908501
59	8	0	5.049595	1.767155	0.840739
60	8	0	4.014059	-0.323222	2.588180

61	8	0	2.161969	-2.222633	2.055004	24	1	0	-4.468214	-4.464302	0.580490
62	8	0	4.278796	-2.404154	0.183564	25	6	0	-2.840523	-3.846367	-0.650014
63	8	0	5.062735	-0.359018	-1.701463	26	1	0	-2.864854	-4.738619	-1.286927
64	56	0	2.513201	-0.143364	0.133549	27	1	0	-2.134536	-3.999619	0.163450
65	6	0	-7.530078	0.757040	-0.214707	28	6	0	-2.655383	-2.677241	-2.776305
66	6	0	-5.385344	0.430544	-0.419852	29	1	0	-2.519254	-3.663549	-3.235356
67	6	0	-5.935097	-0.828980	0.004827	30	1	0	-1.936404	-1.984357	-3.204301
68	6	0	-8.356662	-1.305513	0.449864	31	6	0	-4.069468	-2.183410	-3.042056
69	6	0	-5.648582	-2.175694	0.305802	32	1	0	-4.818113	-2.960066	-2.841866
70	1	0	-4.630146	-2.525390	0.272006	33	1	0	-4.145168	-1.891106	-4.096117
71	6	0	-8.054969	-2.614681	0.740578	34	6	0	-5.632035	-0.515832	-2.328022
72	1	0	-8.824890	-3.321230	1.020128	35	1	0	-6.256373	-0.897187	-1.510637
73	6	0	-6.694410	-3.022881	0.660066	36	1	0	-6.076145	-0.829123	-3.278577
74	1	0	-6.459634	-4.055196	0.889535	37	6	0	-5.585910	0.990632	-2.313616
75	6	0	-9.475928	-0.376024	0.346003	38	1	0	-6.587638	1.375556	-2.553595
76	6	0	-8.961154	0.905903	-0.066967	39	1	0	-4.876229	1.336502	-3.071345
77	6	0	-10.841782	-0.544873	0.567907	40	6	0	-5.024704	2.884956	-1.079312
78	1	0	-11.235726	-1.505669	0.878509	41	1	0	-5.892560	3.336845	-1.580788
79	6	0	-9.830799	1.982525	-0.245501	42	1	0	-4.147906	3.106407	-1.688716
80	6	0	-11.187967	1.788907	-0.017659	43	6	0	-4.956449	3.514017	0.316008
81	1	0	-11.873881	2.617158	-0.152142	44	1	0	-5.971273	3.564054	0.708173
82	6	0	-11.690583	0.540651	0.384346	45	1	0	-4.619594	4.551047	0.176710
83	1	0	-12.754250	0.423915	0.553643	46	6	0	-4.838142	2.443621	2.551788
84	1	0	-9.449217	2.947659	-0.554715	47	1	0	-5.904461	2.556333	2.362749
85	7	0	-7.273457	-0.535022	0.109069	48	1	0	-4.590573	3.111210	3.391629
86	7	0	-6.388766	1.360967	-0.542379	49	6	0	-4.609399	1.013983	3.033037
87	17	0	1.161085	1.878627	2.725286	50	1	0	-5.305500	0.853327	3.867655
88	8	0	0.141253	2.939747	2.710703	51	1	0	-3.600251	0.833801	3.402978
89	8	0	2.318063	2.251527	1.820470	52	6	0	-5.131530	-1.219754	2.560437
90	8	0	1.667274	1.615482	4.095278	53	1	0	-4.273294	-1.544357	3.156694
91	8	0	0.603688	0.597025	2.134034	54	1	0	-6.018099	-1.171907	3.208123
92	17	0	1.586343	-2.655883	-2.176228	55	6	0	-5.392865	-2.218850	1.465131
93	8	0	1.301867	-2.692387	-0.689216	56	1	0	-5.694355	-3.164967	1.930993
94	8	0	2.551232	-3.723232	-2.530483	57	1	0	-6.202973	-1.878307	0.806374
95	8	0	0.337218	-2.770518	-2.944869	58	7	0	-4.147823	2.844607	1.330695
96	8	0	2.229891	-1.297976	-2.419009	59	8	0	-5.192224	1.468744	-1.028339
						60	8	0	-4.315330	-1.054635	-2.206485
						61	8	0	-2.337973	-2.731136	-1.385310
						62	8	0	-4.201402	-2.417353	0.710966
						63	8	0	-4.886802	0.068637	1.997064
						64	56	0	-2.566506	-0.190756	-0.093315
						65	6	0	7.608902	0.781973	0.031141
						66	6	0	5.450823	0.548858	0.222999
						67	6	0	5.974177	-0.778477	0.041491
						68	6	0	8.391212	-1.384524	-0.240099
						69	6	0	5.655921	-2.149579	-0.028393
						70	1	0	4.627205	-2.463180	0.034986
						71	6	0	8.058523	-2.716517	-0.308146
						72	1	0	8.814104	-3.479648	-0.438047
						73	6	0	6.685023	-3.070988	-0.198382
						74	1	0	6.425960	-4.121457	-0.251651
						75	6	0	9.534236	-0.478868	-0.265854
						76	6	0	9.046981	0.867695	-0.097339
						77	6	0	10.899727	-0.717198	-0.414056
						78	1	0	11.273024	-1.726790	-0.541264
						79	6	0	9.943173	1.937260	-0.082245
						80	6	0	11.299389	1.673695	-0.232201
						81	1	0	12.005725	2.495626	-0.222865
						82	6	0	11.775148	0.362528	-0.396254
						83	1	0	12.838863	0.192024	-0.510792
						84	1	0	9.582465	2.950583	0.043351
						85	7	0	7.322880	-0.540084	-0.070583
						86	7	0	6.477472	1.461704	0.212925
						87	17	0	-1.546150	0.982110	-3.278671
						88	8	0	-0.527100	1.961248	-3.686995
						89	8	0	-2.563797	1.635799	-2.362937
						90	8	0	-2.241744	0.386576	-4.446402
						91	8	0	-0.923696	-0.118674	-2.441665
						92	17	0	-1.233473	-1.857619	2.703377
						93	8	0	-1.142547	-2.329254	1.266709
						94	8	0	-2.070402	-2.794517	3.488585
						95	8	0	0.110123	-1.705577	3.282739
						96	8	0	-1.929492	-0.505489	2.628002

Rotational constants (GHZ): 0.0764882 0.0206628
0.0201758



GDiazol Ba(ClO₄)₂ - 90°
Standard orientation:

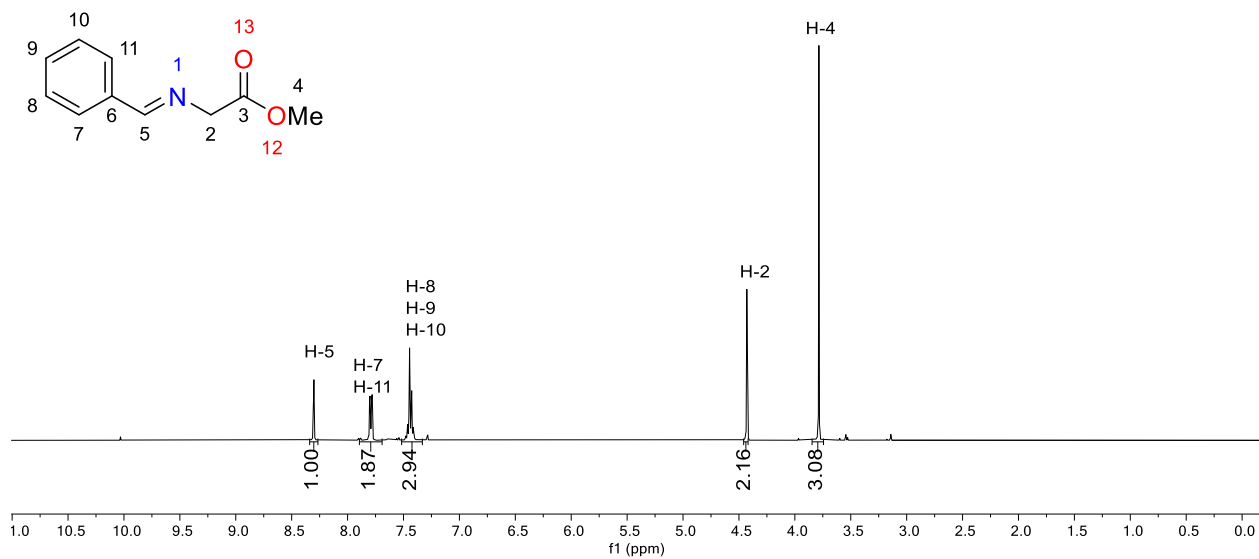
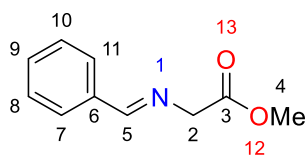
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.593273	0.790752	0.450892
2	6	0	2.910622	0.232771	0.213242
3	6	0	4.087710	1.018996	0.447955
4	6	0	3.871169	2.307547	0.903235
5	6	0	2.579103	2.844935	1.133697
6	6	0	1.429644	2.125675	0.922005
7	1	0	4.737876	2.928530	1.084927
8	1	0	2.500307	3.866041	1.489345
9	7	0	2.859621	-1.025960	-0.234702
10	7	0	0.597113	-0.070087	0.195587
11	16	0	1.288672	-1.468327	-0.311597
12	6	0	0.049042	2.623259	1.121407
13	6	0	-0.692262	3.103749	0.039333
14	6	0	-0.604183	2.470978	2.345124
15	6	0	-2.063615	3.303379	0.140048
16	1	0	-0.210158	3.259844	-0.918699
17	6	0	-1.976775	2.656885	2.455241
18	1	0	-0.048879	2.126525	3.208874
19	6	0	-2.755383	2.971890	1.323549
20	1	0	-2.590531	3.622600	-0.742259
21	1	0	-2.438744	2.484177	3.414042
22	6	0	-4.222394	-3.610017	-0.064571
23	1	0	-4.996714	-3.533993	-0.836827

Rotational constants (GHZ): 0.0766679 0.0202789
 0.0199964

Información de Soporte

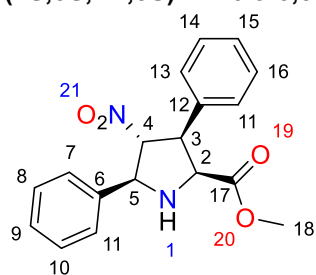
Capítulo 3

(E)-2-(benzilideneamino)acetato de metilo. (3.14). Rendimiento: 96% ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ
 8.29 (s, 1H, H-5), 7.82 – 7.74 (m, 3H, H-7, H-11), 7.50 – 7.37 (m, 3H, H-9),
 4.42 (s, 2H, 2), 3.78 (s, 3H, H-4).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.14** (CDCl_3 , 400 MHz).

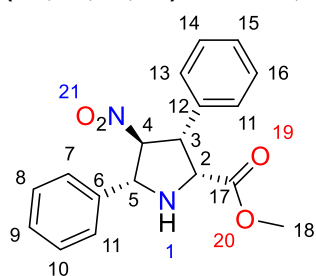
(2S,3S,4R,5S)-4-nitro-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.15 Exo-L-a); Rendimiento: 74%,



Exo-L

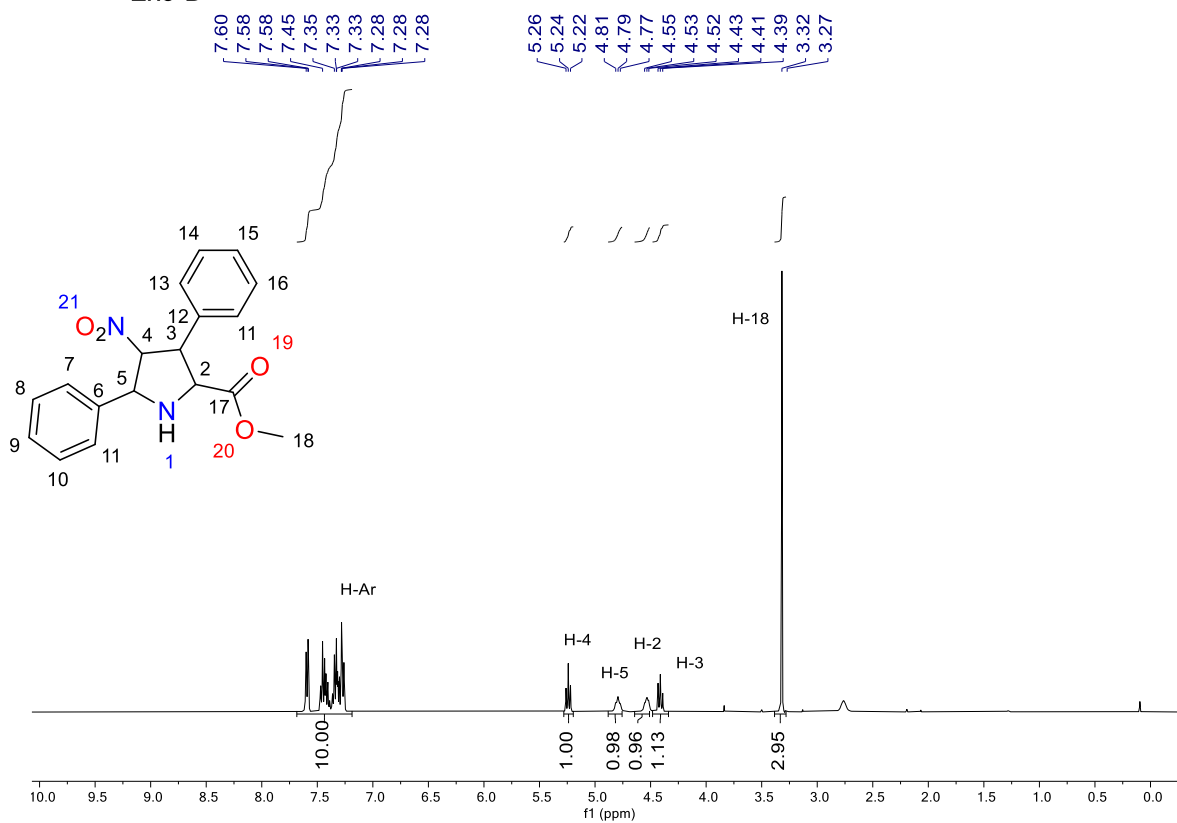
exceso enantiomérico: 97%. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.18 (m, 5H, H-Ar), 5.24 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-4), 4.79 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, 2,H-5), 4.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-2), 4.41 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-3), 3.32 (s, 3H, H-18).

(2R,3R,4S,5R)-4-nitro-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.15 Exo-D-a); Rendimiento: 74%,



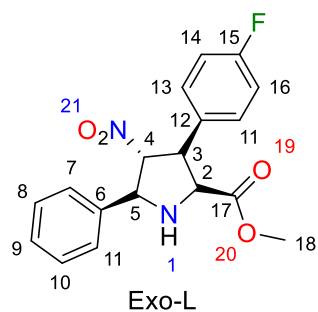
Exo-D

exceso enantiomérico: 97%. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 – 7.18 (m, 5H, H-Ar), 5.24 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-4), 4.79 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, 2,H-5), 4.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-2), 4.41 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-3), 3.32 (s, 3H, H-18).



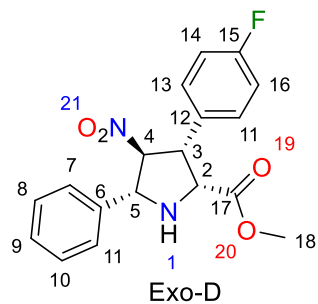
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.14 a** (CDCl_3 , 400 MHz).

(2R,3R,4R,5R)-3-(4-fluorofenil)-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.15 Exo-L-b);

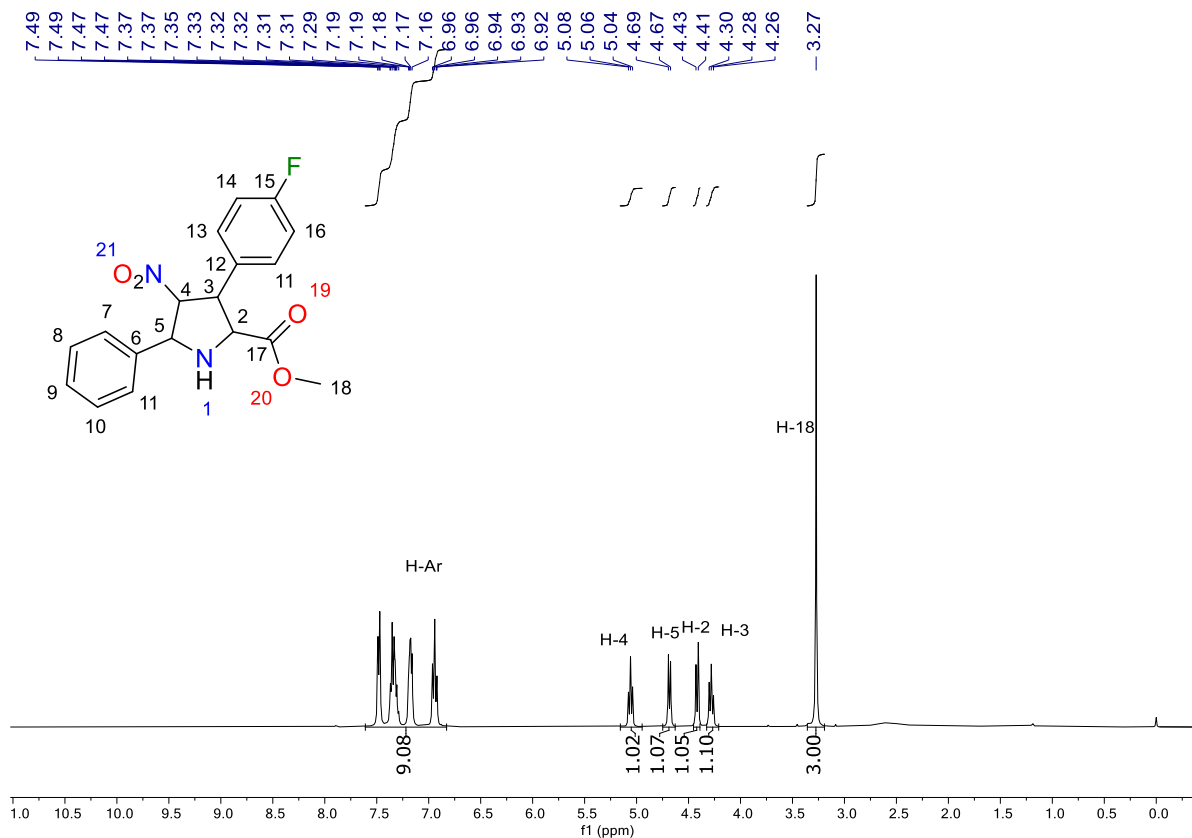


Rendimiento: 62%, exceso enantiomérico: 98% ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.49 – 6.92 (m, 9H, H-Ar), 5.24 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-4), 4.79 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-5), 4.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-2), 4.41 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-3), 3.32 (s, 3H, H-18).

(2R,3R,4S,5R)-3-(4-fluorofenil)-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.15 Exo-D-b)

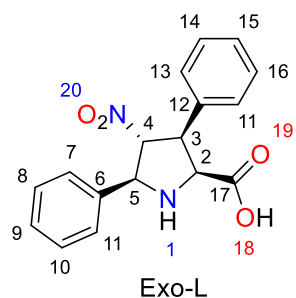


Rendimiento: 62%, exceso enantiomérico: 98% ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.49 – 6.92 (m, 9H, H-Ar), 5.24 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-4), 4.79 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-5), 4.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-2), 4.41 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-3), 3.32 (s, 3H, H-18).



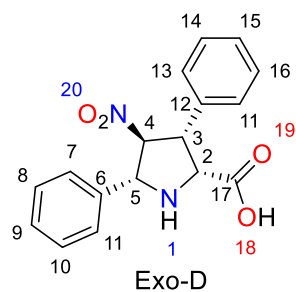
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.14 b** (CDCl_3 , 400 MHz).

Ácido (2S,3S,4R,5S)-4-nitro-3,5-difenilpirolidina-2-carboxílico (3.16-Exo-D-a). Rendimiento: 89% ¹H

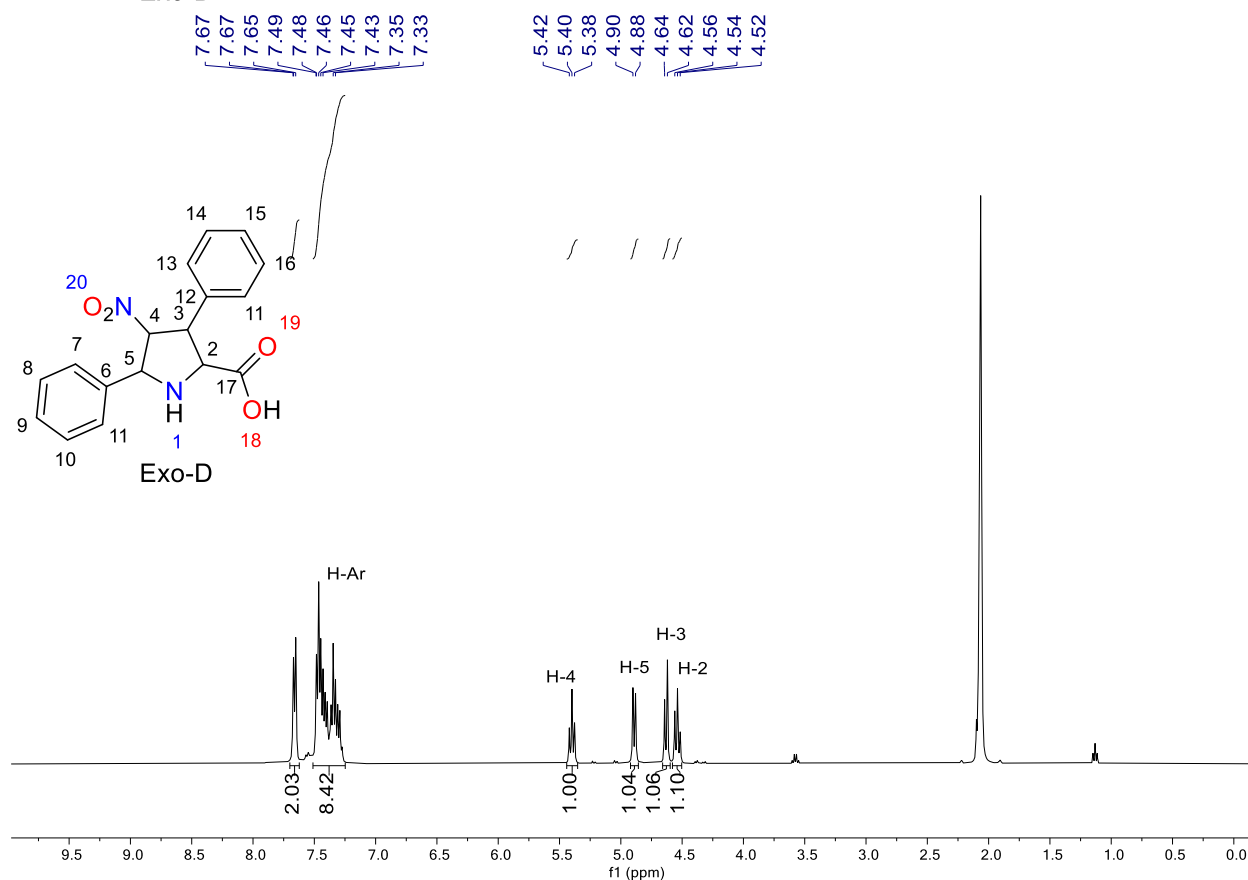


RMN (400 MHz, Acetona) δ 7.72 – 7.23 (m, 10H, H-Ar), 5.40 (t, J = 8.6 Hz, 1H, H-4), 4.89 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-5), 4.63 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H-3), 4.54 (t, J = 8.9 Hz, 1H, H-2).

Ácido (2R,3R,4S,5R)-4-nitro-3,5-difenilpirolidina-2-carboxílico (3.16-Exo-D-a) Rendimiento: 89% ¹H

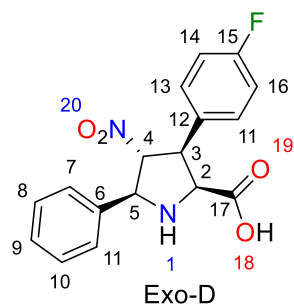


RMN (400 MHz, Acetona) δ 7.72 – 7.23 (m, 10H, H-Ar), 5.40 (t, J = 8.6 Hz, 1H), 4.89 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.63 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 4.54 (t, J = 8.9 Hz, 1H).



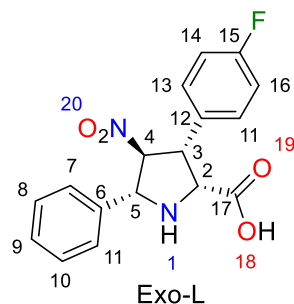
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **3.16 a** (Acetona, 400 MHz).

Ácido (2S,3S,4R,5S)-3-(4-fluorofenil)-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxílico (3.16-Exo-D-b).

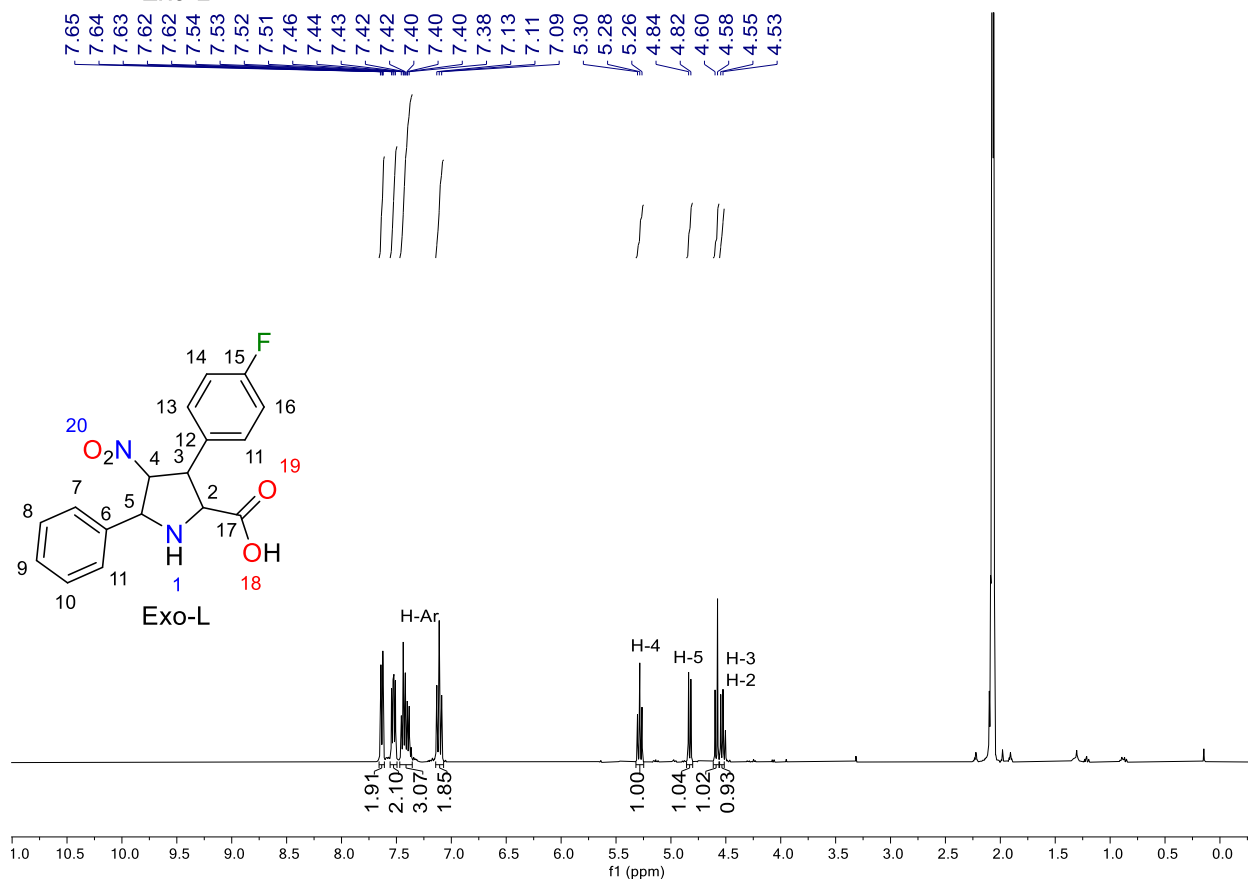


Rendimiento: 44% ^1H RMN (400 MHz, Acetona) δ 7.67 – 7.04 (m, 9H, H-Ar), 5.28 (t, J = 8.2 Hz, 1H, H-4), 4.83 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H-5), 4.59 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H-3), 4.53 (t, 1H, H-2).

Ácido (2R,3R,4S,5R)-3-(4-fluorofenil)-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxílico (3.16-Exo-D-b).

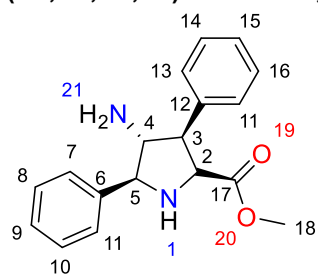


Rendimiento: 44% ^1H RMN (400 MHz, Acetona) δ 7.67 – 7.04 (m, 9H, H-Ar), 5.28 (t, J = 8.2 Hz, 1H, H-4), 4.83 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H-5), 4.59 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H-3), 4.53 (t, 1H, H-2).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.16 b**. (Acetona, 400 MHz).

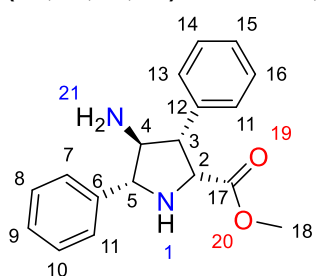
(2R,3R,4R,5S)-4-amino-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxilato de etilo (3.17-Exo-L-a). Rendimiento =



Exo-L

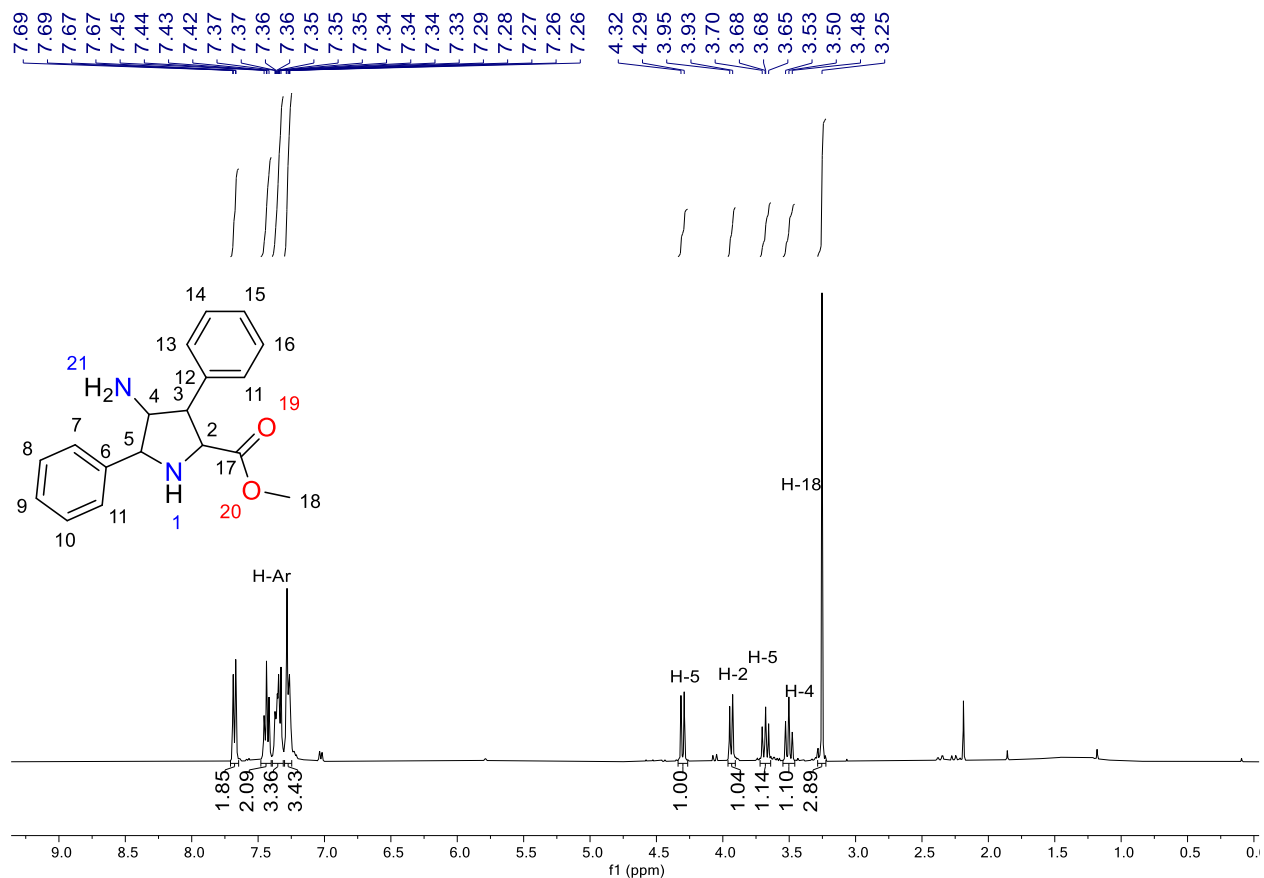
46% ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.76 – 7.13 (m, 10H, H-Ar), 4.30 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H, H-5), 3.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H-2), 3.68 (dd, $J = 10.5, 8.9$ Hz, 1H, H-5), 3.50 (t, $J = 10.1$ Hz, 1H, H-4), 3.25 (s, 3H, H-18).

(2S,3S,4S,5R)-4-amino-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxilato de etilo (3.17-Exo-D-a). Rendimiento =



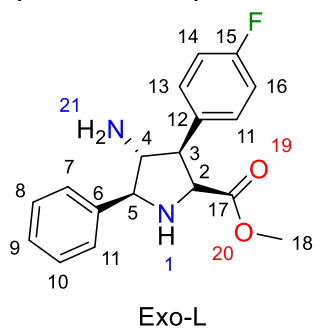
Exo-D

46% ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.76 – 7.13 (m, 10H, H-Ar), 4.30 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H, H-5), 3.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H-2), 3.68 (dd, $J = 10.5, 8.9$ Hz, 1H, H-5), 3.50 (t, $J = 10.1$ Hz, 1H, H-4), 3.25 (s, 3H, H-18).



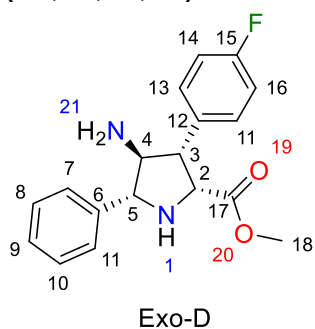
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.14 a** (CDCl_3 , 400 MHz).

(2S,3R,4R,5S)-4-amino-3-(4-fluorofenyl)-5-fenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.17-

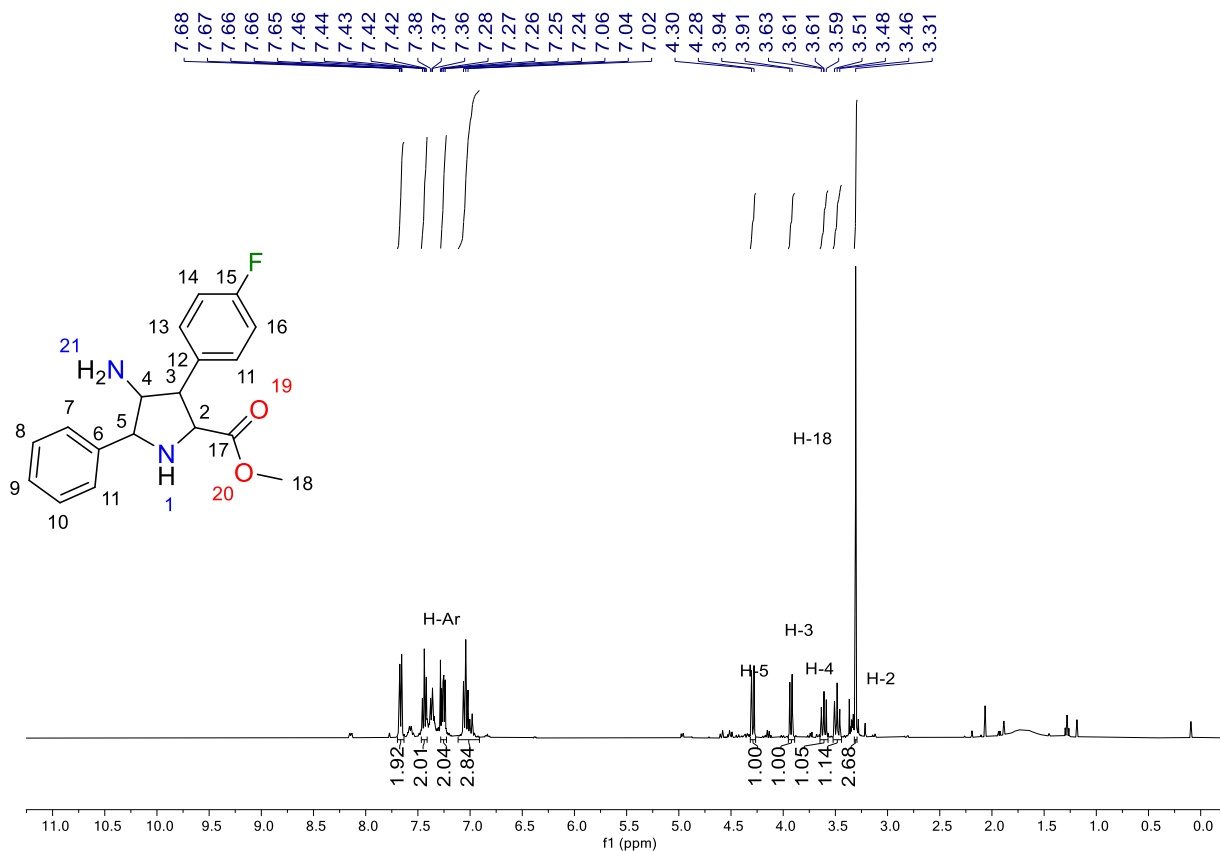


Exo-L-b). Rendimiento: 85%; $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.75 – 6.88 (m, 9H, H-Ar), 4.29 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H, H-5), 3.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-3), 3.61 (dd, $J = 10.3, 8.8$ Hz, 1H, H-4), 3.48 (t, $J = 10.1$ Hz, 1H, H-2), 3.31 (s, 3H, H-18).

(2R,3S,4S,5R)-4-amino-3-(4-fluorofenyl)-5-fenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.17-

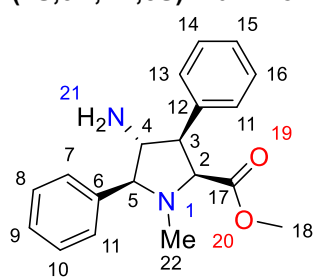


Exo-D-b). Rendimiento: 85%; $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.75 – 6.88 (m, 9H, H-Ar), 4.29 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H, H-5), 3.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-3), 3.61 (dd, $J = 10.3, 8.8$ Hz, 1H, H-4), 3.48 (t, $J = 10.1$ Hz, 1H, H-2), 3.31 (s, 3H, H-18).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.17 b** (CDCl_3 , 400 MHz).

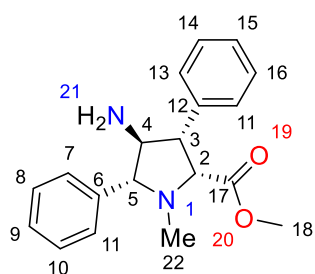
(2S,3R,4R,5S)-4-amino-1metil-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.17-Exo-L-c).



Exo-L

Rendimiento: 85%. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.52 – 7.11 (m, 10H, H-Ar), 3.64 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, H-5), 3.44 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-3), 3.27 (dd, $J = 10.5, 8.4$ Hz, 1H, H-4), 3.13 (s, 3H, H-18), 3.10 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H-2), 2.18 (s, 3H, H-22).

(2R,3S,4R,5R)-4-amino-1-metil-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.17-Exo-D-c)

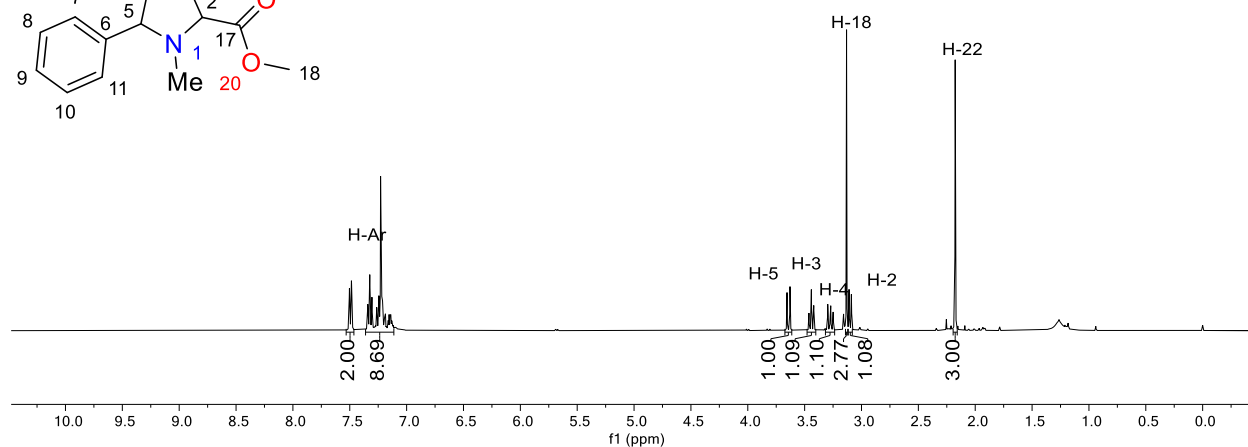
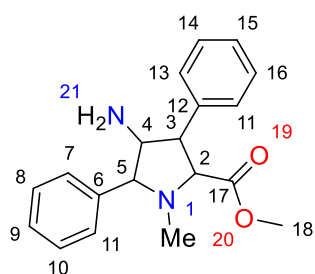


Exo-D

Rendimiento: 85%. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.52 – 7.11 (m, 10H, H-Ar), 3.64 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, H-5), 3.44 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-3), 3.27 (dd, $J = 10.5, 8.4$ Hz, 1H, H-4), 3.13 (s, 3H, H-18), 3.10 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H-2), 2.18 (s, 3H, H-22).

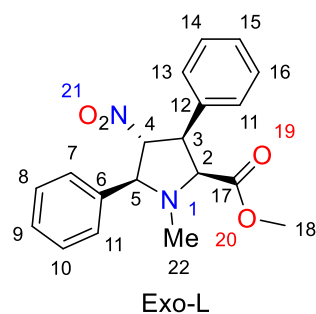
7.51
7.50
7.49
7.48
7.34
7.32
7.32
7.30
7.24
7.23
7.22
7.21

3.65
3.63
3.46
3.44
3.42
3.30
3.28
3.27
3.25
3.13
3.11
3.09
2.18



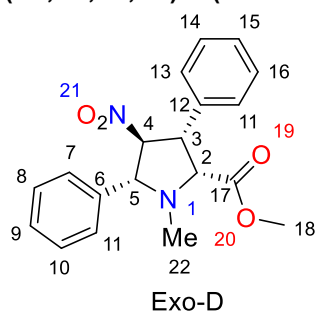
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.17 c.** (CDCl_3 , 400 MHz).

(2R,3R,4R,5R)-3-(4-fluorofenil)-1-metil-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.23-Exo-L-

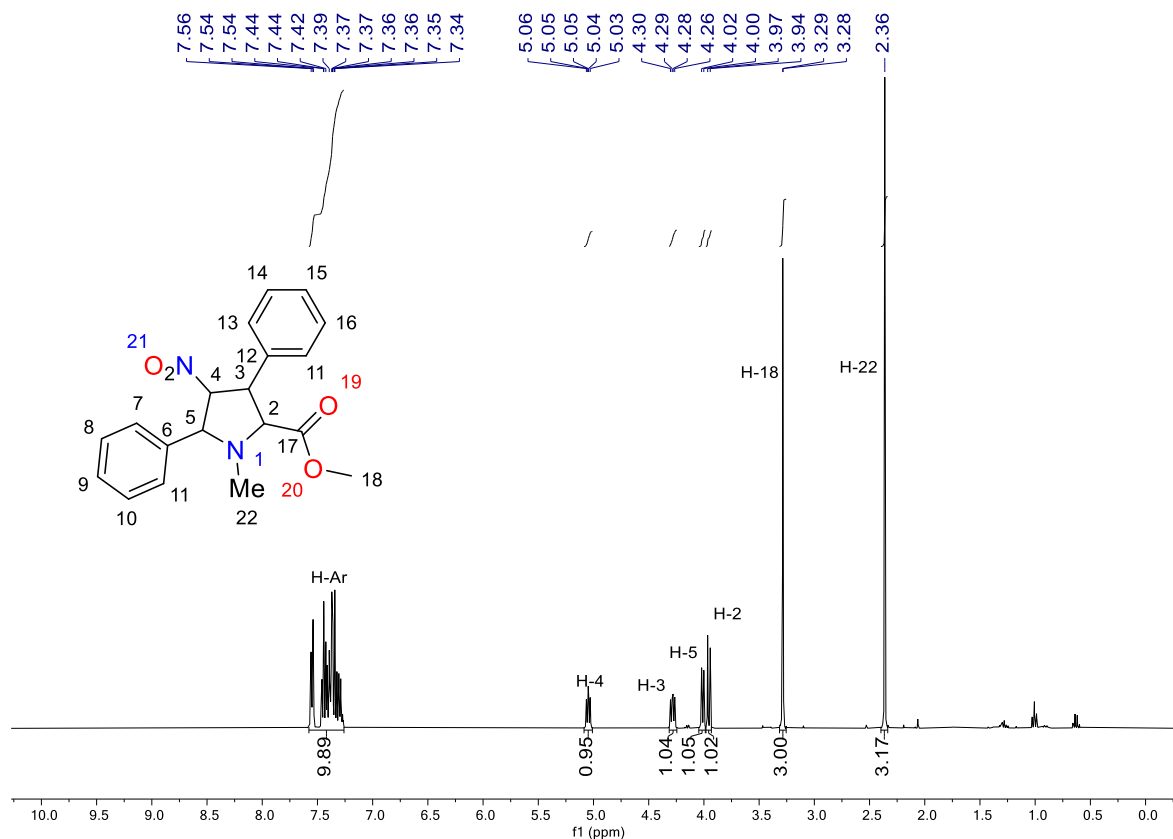


a); Rendimiento: 80% ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.56 – 7.34 (m, 10H, H-Ar), 5.04 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, H-4), 4.29 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-3), 4.0 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-5), 3.9 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, H-2), 3.32 (s, 3H, H-18), 2.36 (s, 3H, H-22).

(2R,3R,4S,5R)-3-(4-fluorofenil)-1-metil-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.23-Exo-D-

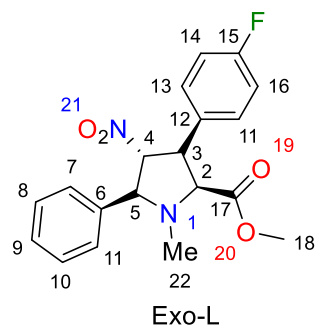


a); Rendimiento: 76% ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.56 – 7.34 (m, 10H, H-Ar), 5.04 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, H-4), 4.29 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-3), 4.0 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-5), 3.9 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, H-2), 3.32 (s, 3H, H-18), 2.36 (s, 3H, H-22).



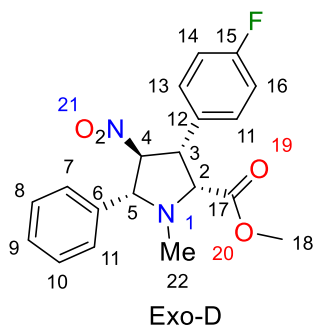
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.23 a** (CDCl_3 , 400 MHz).

(2S,3S,4R,5S)-3-(4-fluorophenyl)-1-metil-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.23-Exo-L-b);

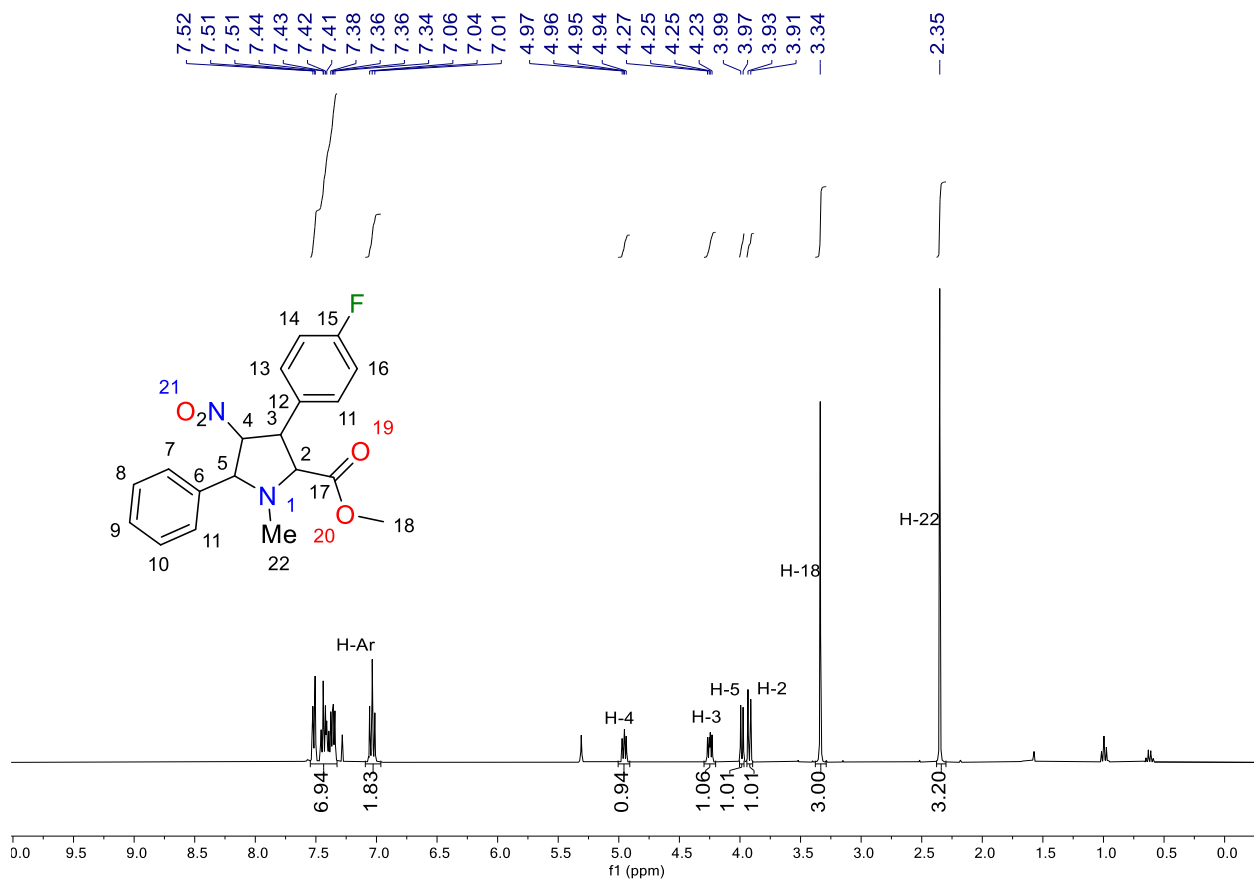


L-b); Rendimiento: 44% ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.52 – 7.01 (m, 9H, H-Ar), 4.95 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, H-4), 4.25 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-3), 3.97 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-5), 3.34 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, H-2), 3.35 (s, 3H, H-18), 2.36 (s, 3H, H-22).

(2R,3R,4S,5R)-3-(4-fluorofenil)-1-metil-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.23-Exo-D-b);

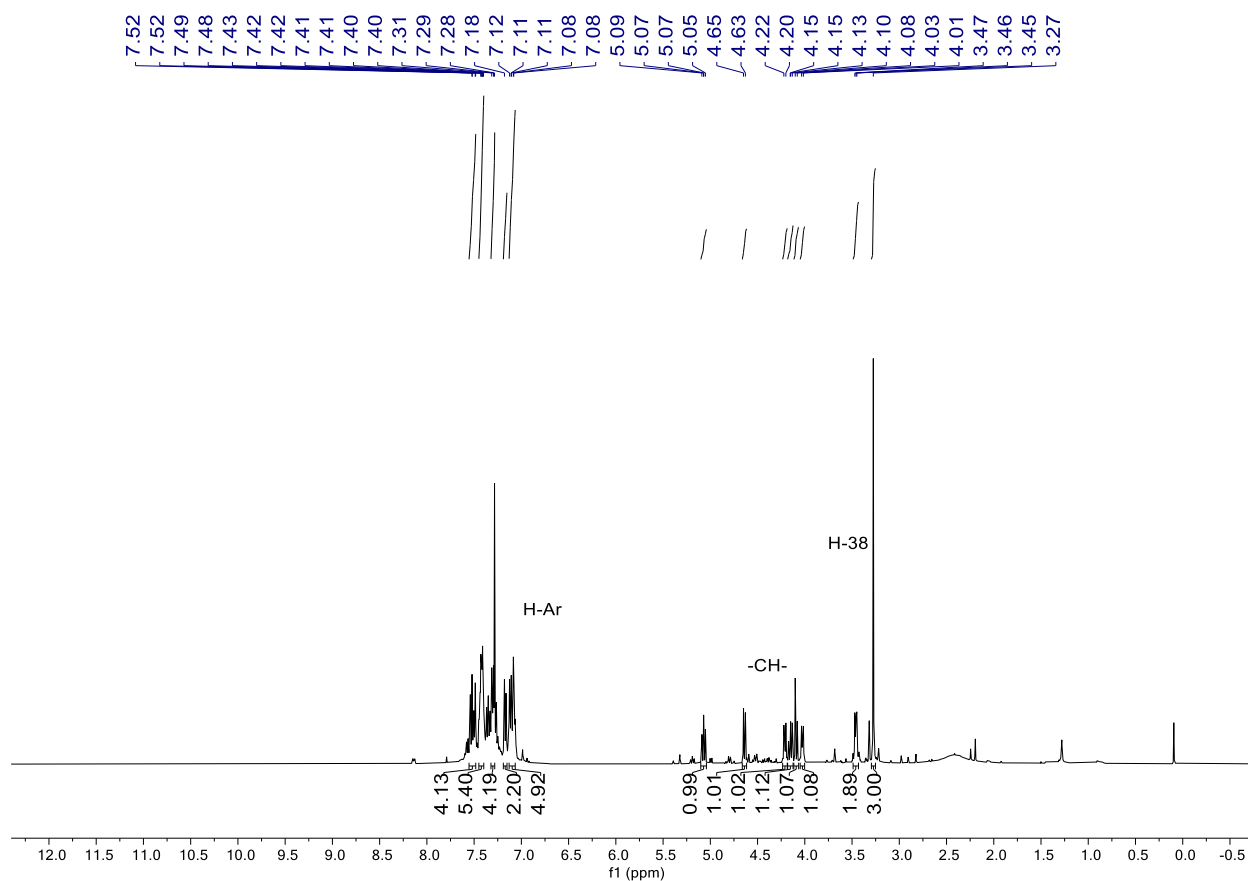
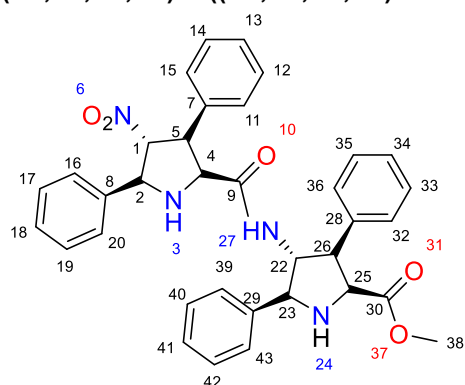


b); Rendimiento: 51 % ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.52 – 7.01 (m, 9H, H-Ar), 4.95 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, H-4), 4.25 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-3), 3.97 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-5), 3.34 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, H-2), 3.35 (s, 3H, H-18), 2.36 (s, 3H, H-22).



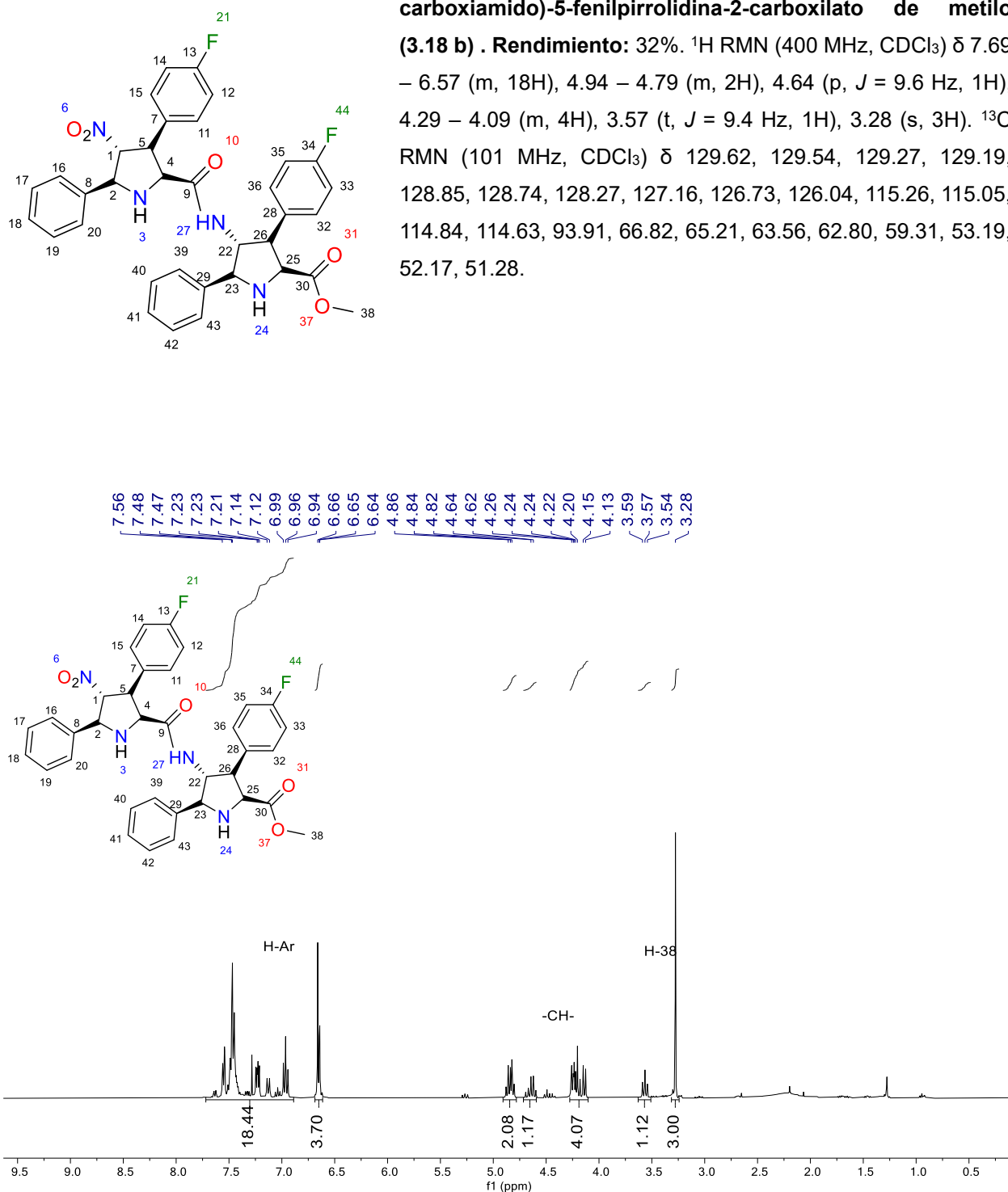
Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.23 b**. (CDCl_3 , 400 MHz).

(2R,3S,4R,5R)-4-((2R,3R,4R,5R)-4-nitro-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxiamido)-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo. (3.18 a) ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.73 – 6.87 (m, 20H), 5.10 – 5.04 (m, 1H), 4.64 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.21 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.14 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 4.09 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.02 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 3.51 – 3.42 (m, 2H), 3.27 (s, 3H).

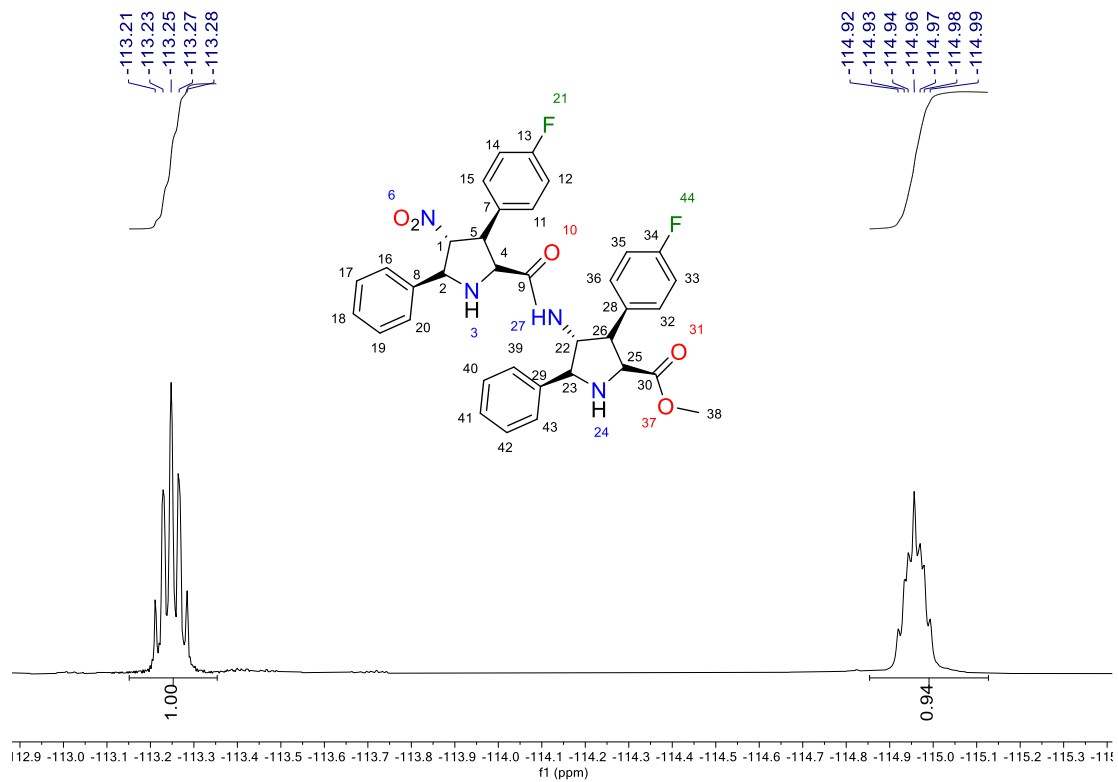


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.18 a**. (CDCl_3 , 400 MHz).

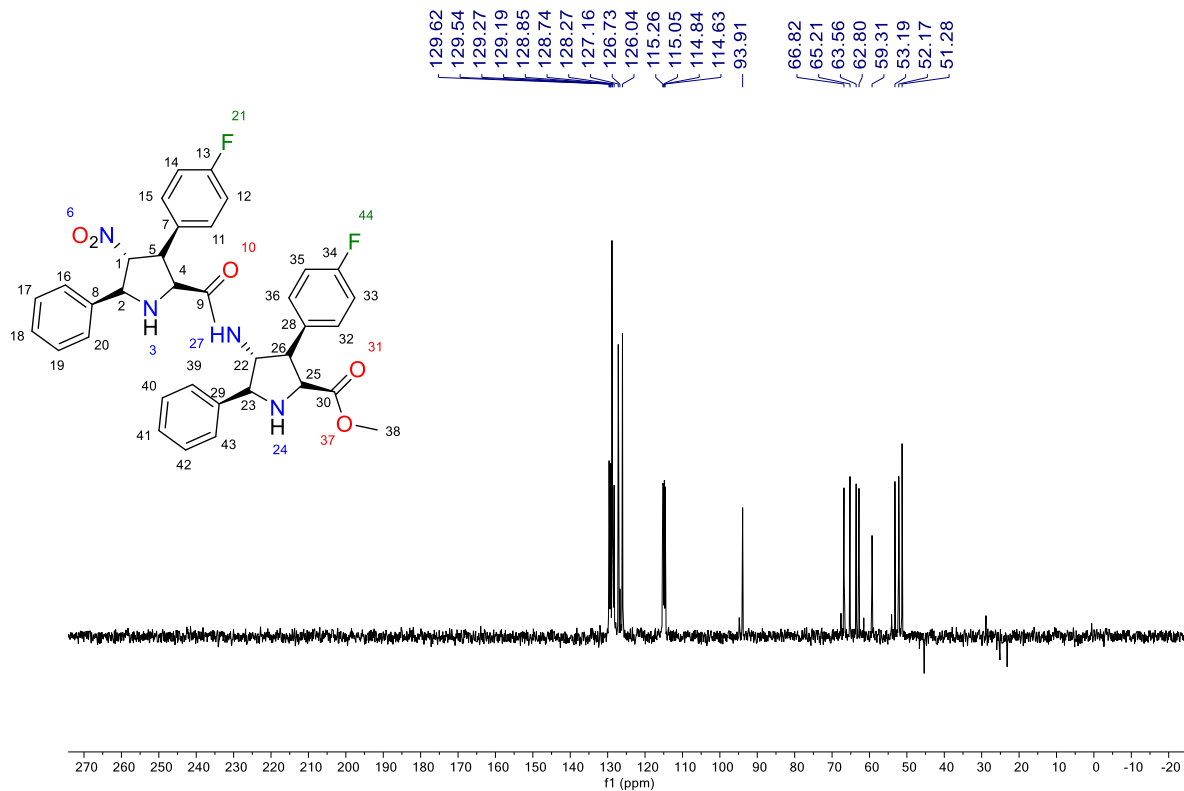
(2R,3S,4R,5R)-3-(4-fluorofenil)-4-((2R,3R,4R,5R)-3-(4-fluorofenil)-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxiamido)-5-fenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.18 b) . Rendimiento: 32%. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 7.69 – 6.57 (m, 18H), 4.94 – 4.79 (m, 2H), 4.64 (p, *J* = 9.6 Hz, 1H), 4.29 – 4.09 (m, 4H), 3.57 (t, *J* = 9.4 Hz, 1H), 3.28 (s, 3H). ¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ 129.62, 129.54, 129.27, 129.19, 128.85, 128.74, 128.27, 127.16, 126.73, 126.04, 115.26, 115.05, 114.84, 114.63, 93.91, 66.82, 65.21, 63.56, 62.80, 59.31, 53.19, 52.17, 51.28.



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **3.18 b** (CDCl₃, 400 MHz).

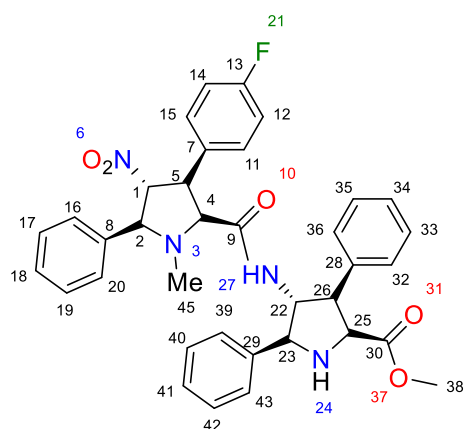


Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **3.18 b**. (CDCl_3 , 400 MHz).



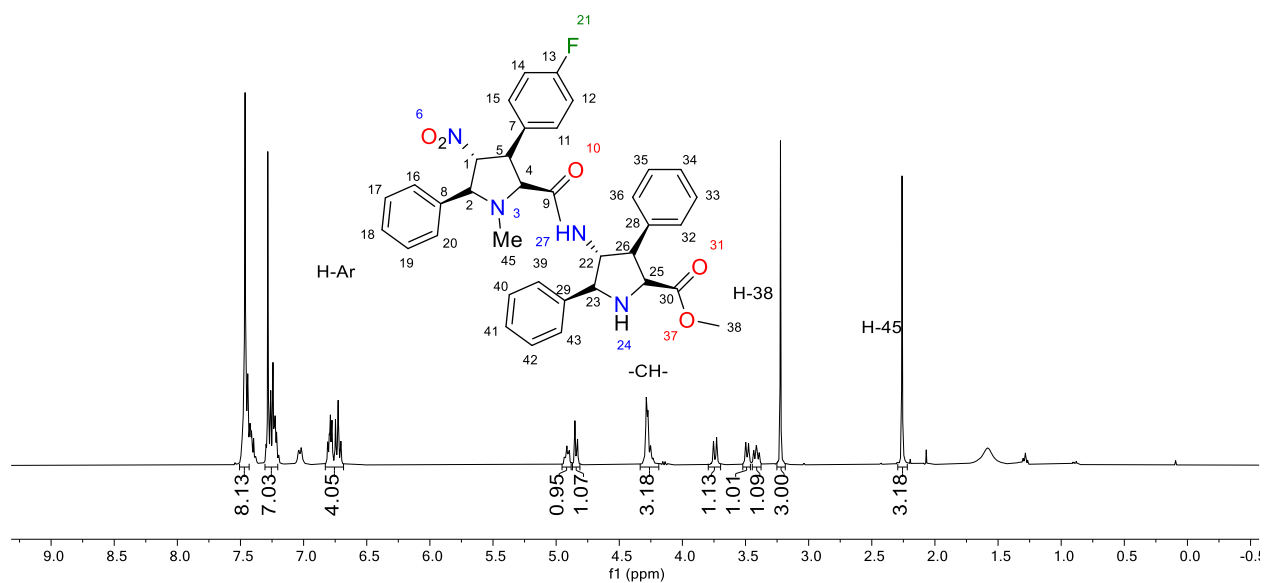
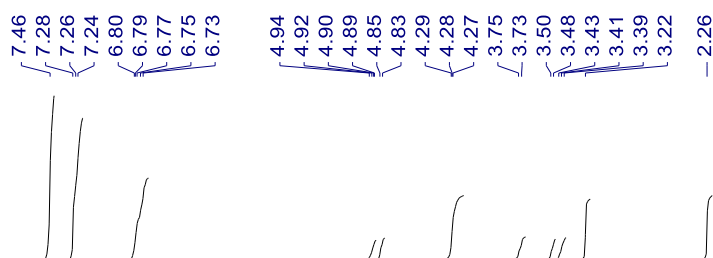
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3.18 b**. (CDCl_3 , 125 MHz).

(2R,3S,4R,5R)-4-((2R,3R,4R,5R)-3-(4-fluorofenil)-1-metil-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxiamido)-

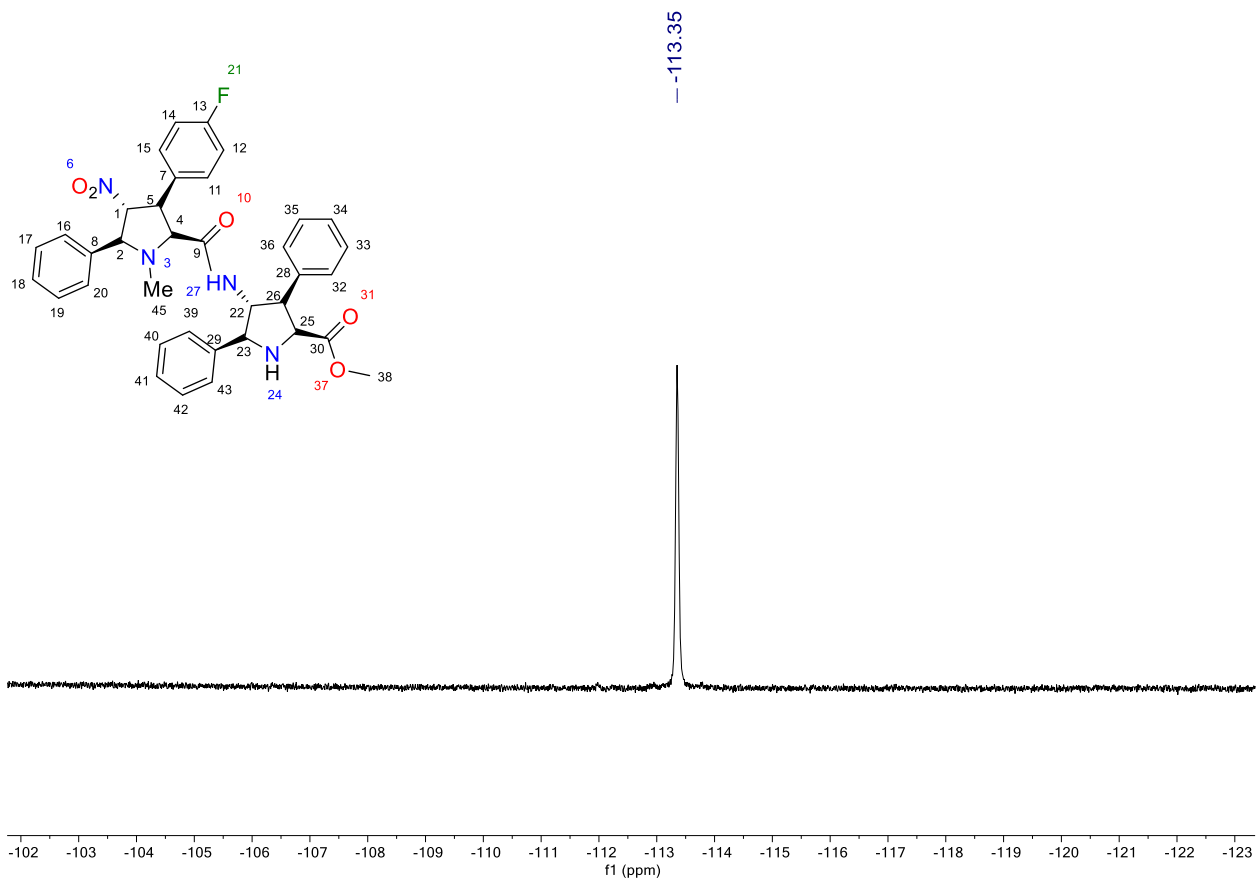


3,5-difenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.18 c).

Rendimiento = 49%. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.56 – 6.64 (m, 19H), 4.98 – 4.88 (m, 1H), 4.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.36 – 4.20 (m, 3H), 3.74 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 3.49 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 3.46 – 3.38 (m, 1H), 3.22 (s, 3H), 2.26 (s, 3H).

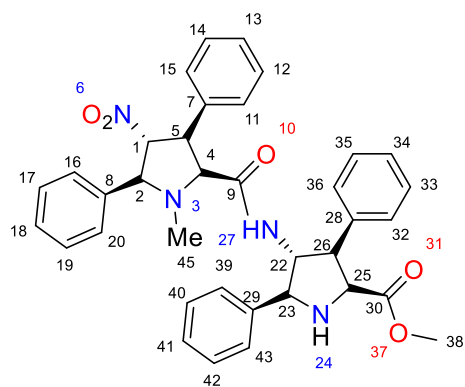


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.18 c** (CDCl_3 , 400 MHz).



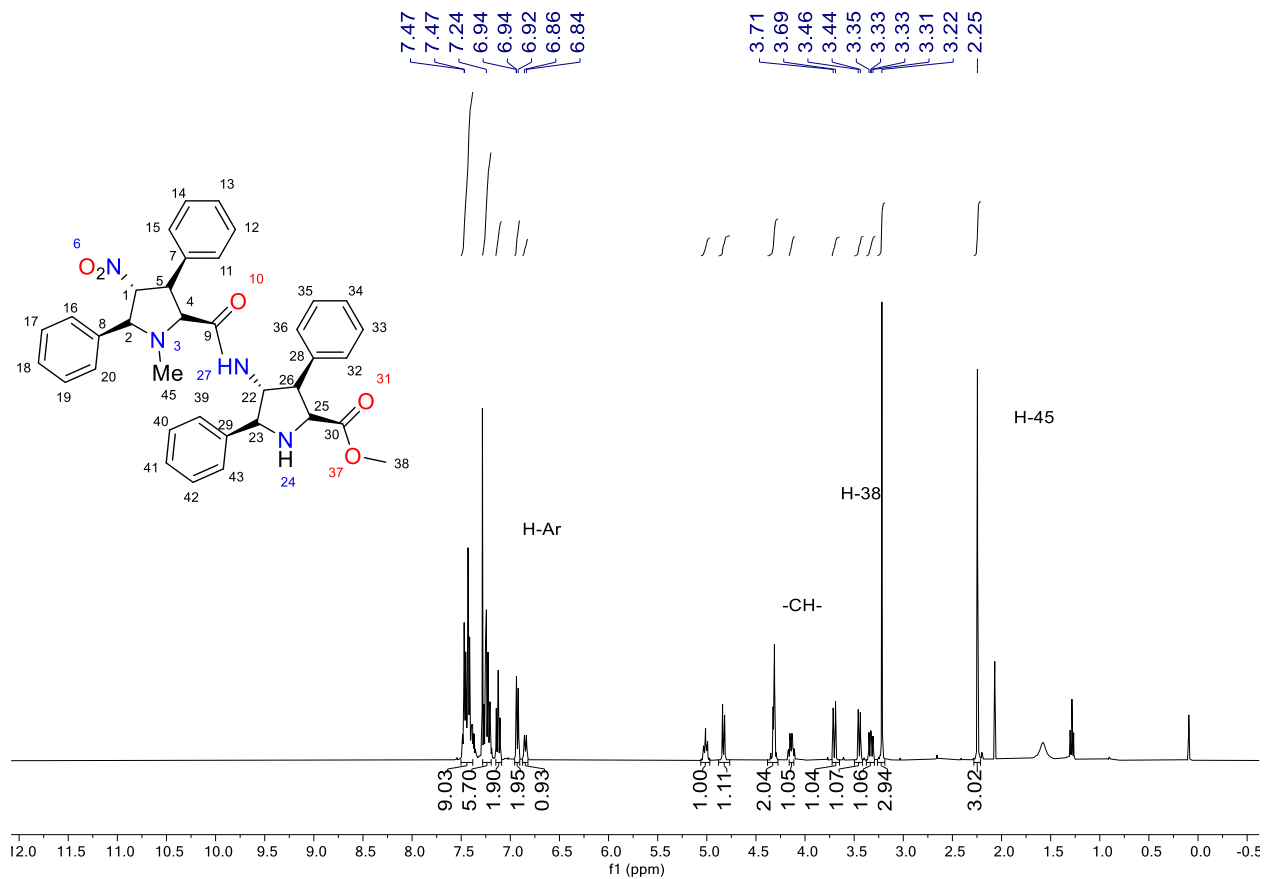
Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **3.18 c.** (CDCl_3 , 400 MHz).

(2R,3S,4R,5R)-4-((2R,3R,4R,5R)-1-metil-4-nitro-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxiamido)-3,5-



difenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.18 d).

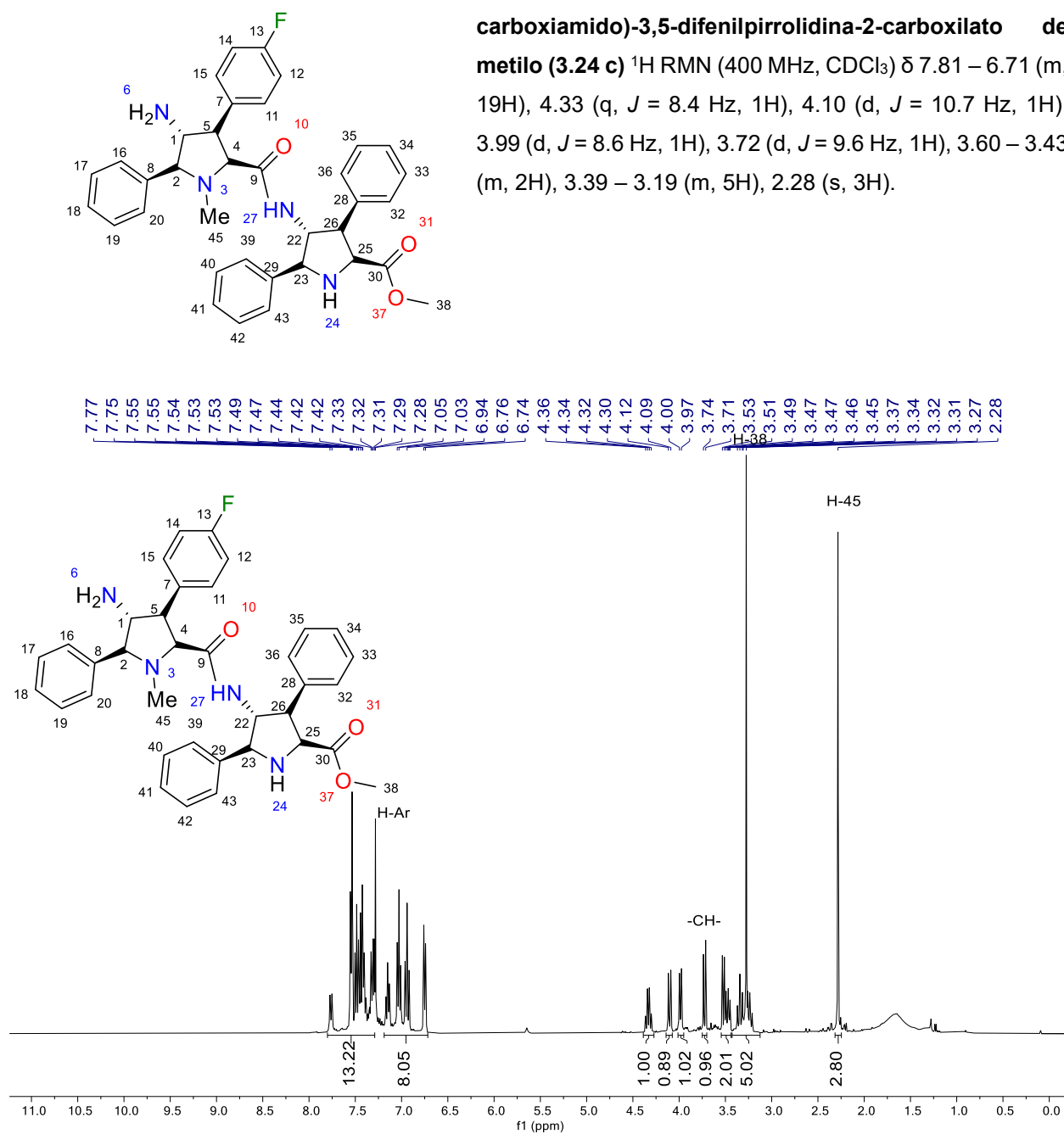
Rendimiento = 51% ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.55 – 6.76 (m, 20H), 5.01 (ddd, $J = 8.3, 5.4, 2.7$ Hz, 1H), 4.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.44 – 4.26 (m, 2H), 4.14 (qd, $J = 7.6, 3.0$ Hz, 2H), 3.70 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 3.45 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 3.33 (dd, $J = 9.5, 7.0$ Hz, 1H), 3.22 (s, 3H), 2.25 (s, 3H).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.18 d** (CDCl_3 , 400 MHz).

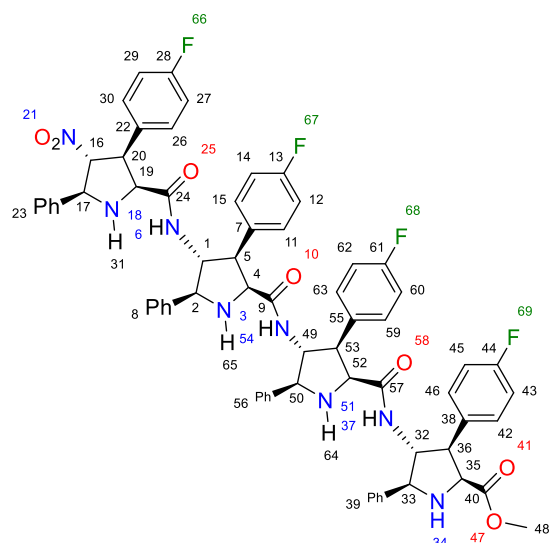
(2R,3S,4R,5R)-4-((2R,3S,4R,5R)-4-amino-3-(4-fluorofenil)-1-metil-5-fenilpirrolidina-2-

carboxiamido)-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo (3.24 c) ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.81 – 6.71 (m, 19H), 4.33 (q, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.10 (d, $J = 10.7$ Hz, 1H), 3.99 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 3.72 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 3.60 – 3.43 (m, 2H), 3.39 – 3.19 (m, 5H), 2.28 (s, 3H).

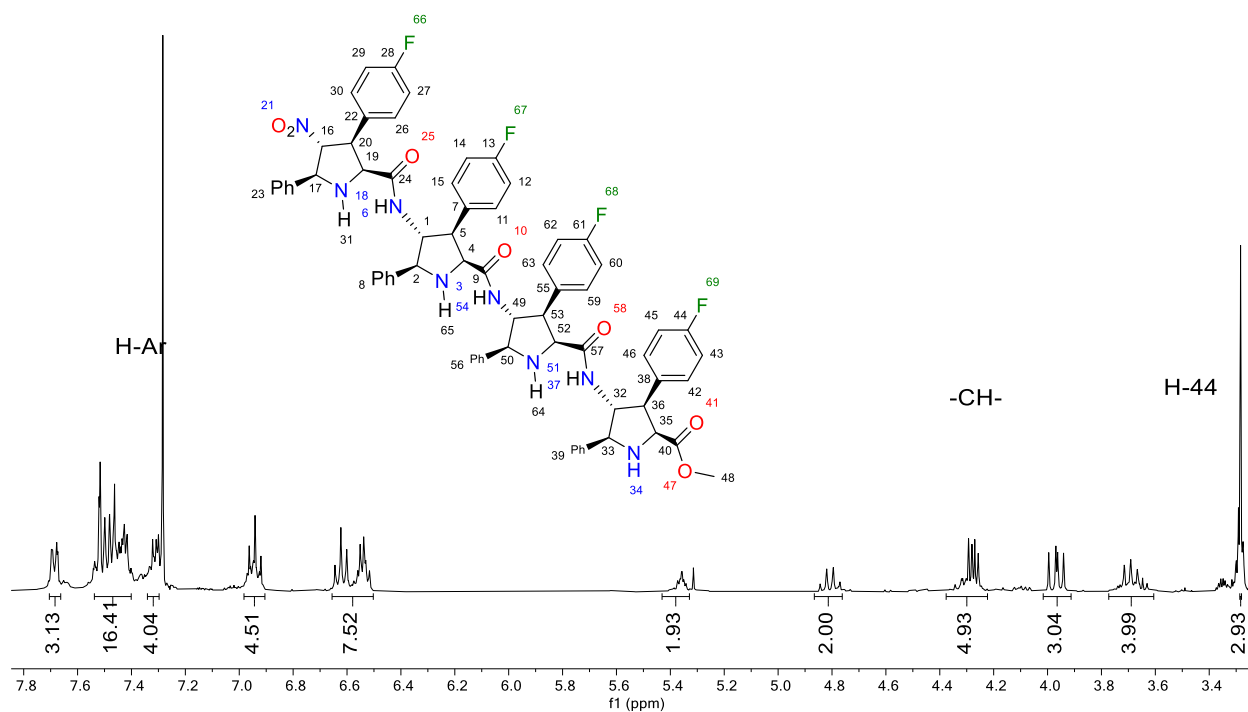


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.24 c**. (CDCl_3 , 400 MHz).

(2S,3R,4R,5S)-3-(4-fluorofenil)-4-((2S,3R,4R,5S)-3-(4-fluorofenil)-4-((2S,3R,4R,5S)-3-(4-fluorofenil)-4-((2S,3S,4R,5S)-3-(4-fluorofenil)-4-nitro-5-fenilpirrolidina-2-carboxiamido)-5-fenilpirrolidina-2-carboxiamido)-5-fenilpirrolidina-2-carboxilato de metilo. Rendimiento = 1%.

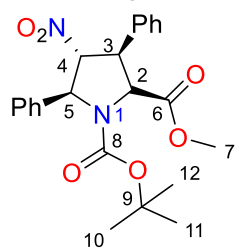


^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.75 – 6.48 (m, 26H), 5.49 – 5.34 (m, 2H), 4.81 (d, $J = 9.8$ Hz, 2H), 4.38 – 4.21 (m, 5H), 3.97 (dd, $J = 12.3, 9.7$ Hz, 3H), 3.70 (d, $J = 9.7$ Hz, 4H), 3.28 (s, 3H).

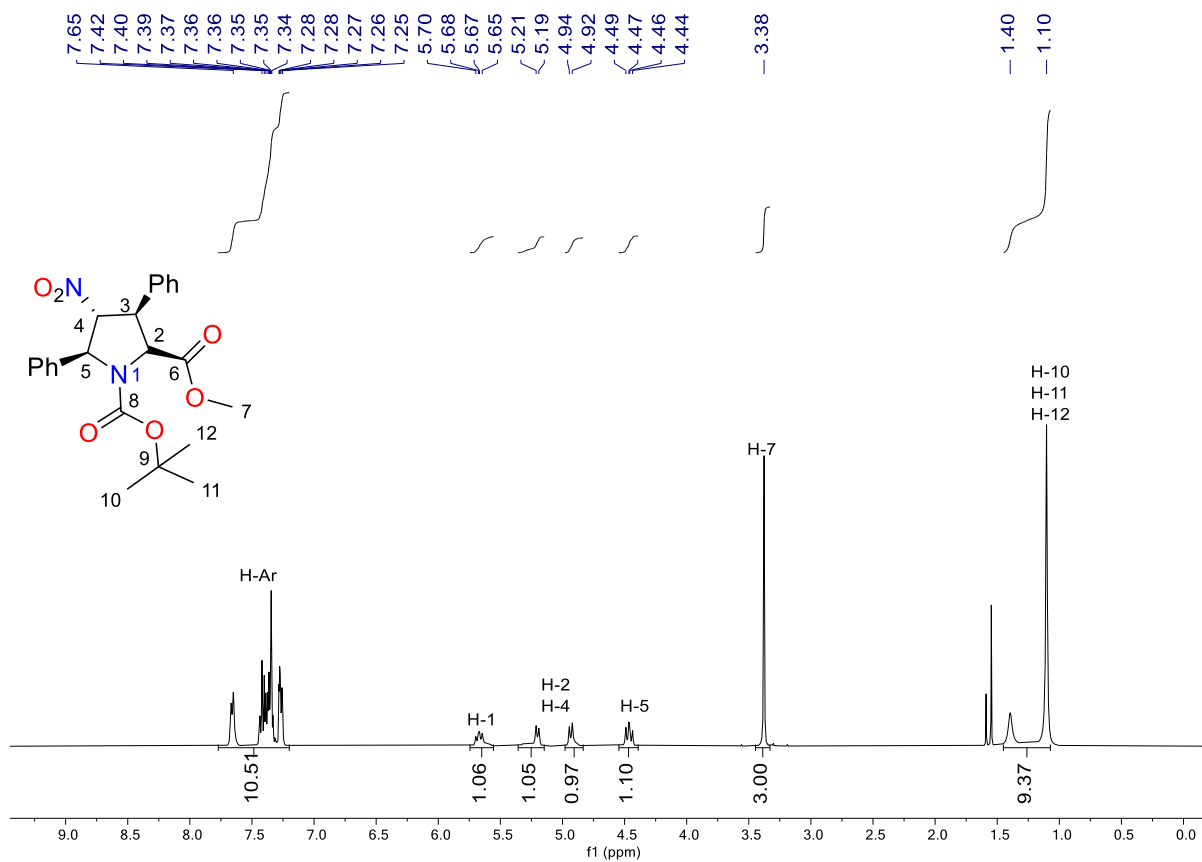


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.20 a** (CDCl_3 , 400 MHz).

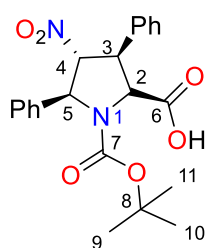
(2R,3S,4R,5S)-4-nitro-3,5-difenyipirrolidina-1,2-dicarboxilato de 1-(tert-butil) 2-metilo (3.26 a)



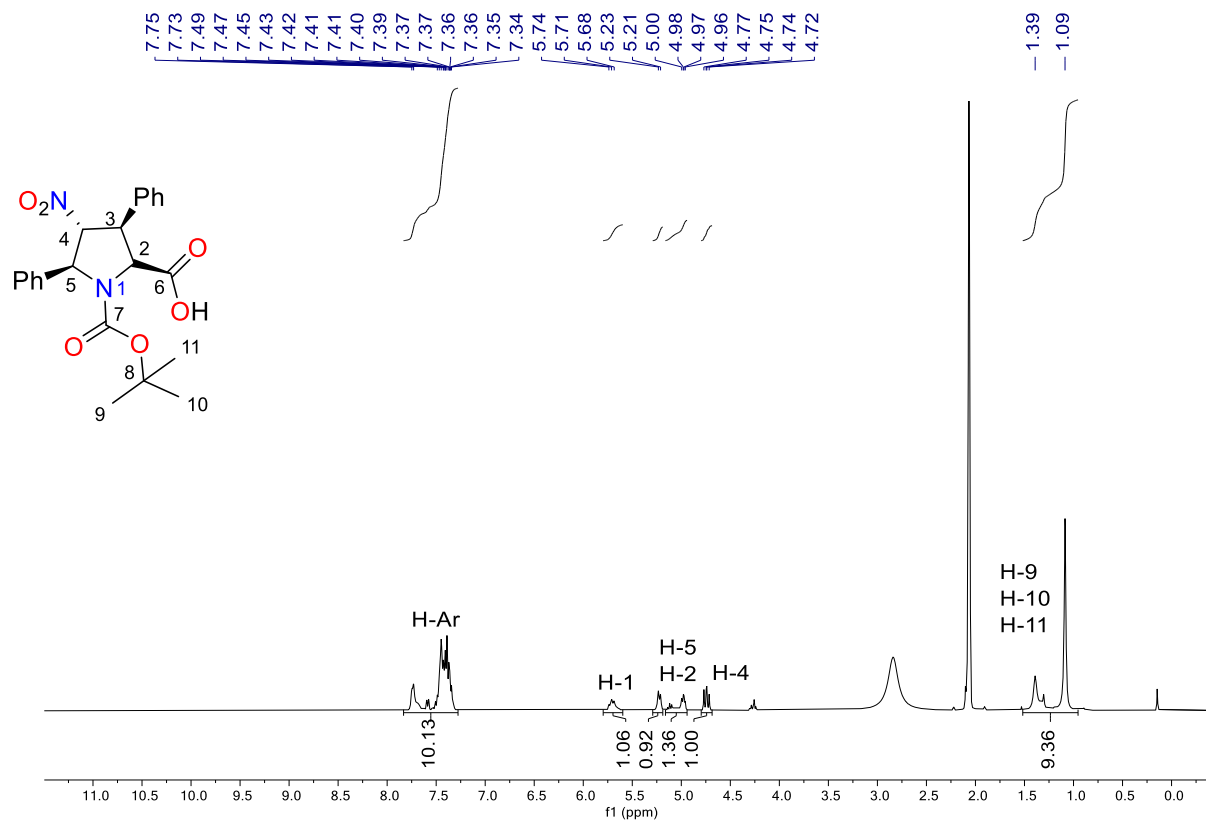
Rendimiento = cuantitativo, ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.81 – 7.11 (m, 10H), 5.67 (dd, $J = 12.0, 8.7$ Hz, 1H), 5.20 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.93 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 4.46 (dd, $J = 12.0, 9.4$ Hz, 1H), 3.38 (s, 2H), 1.10 (s, 7H).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.26 a** (CDCl_3 , 400 MHz).

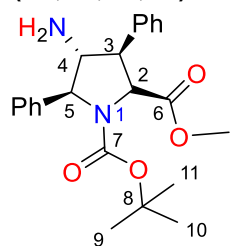


Ácido (2R,3S,4R,5S)-1-(tert-butoxicarbonil)-4-nitro-3,5-difenilpirrolidina-2-carboxílico (3.27 a). Rendimiento = 80% ^1H RMN (400 MHz, Acetona) δ 8.19 – 7.20 (m, 10H), 5.71 (t, $J = 10.8$ Hz, 1H), 5.22 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 5.04 – 4.96 (m, 1H), 4.74 (dd, $J = 12.2, 9.4$ Hz, 1H), 1.39 (s, 2H), 1.09 (s, 7H).

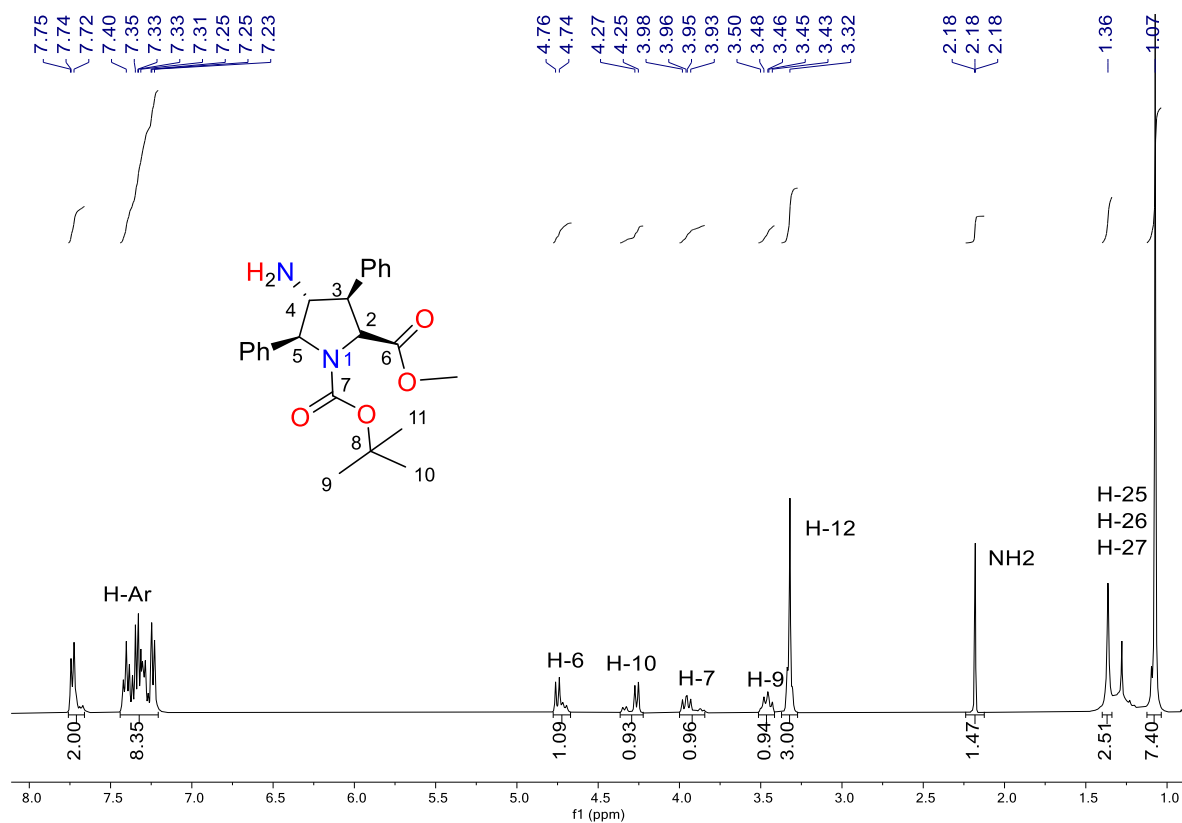


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.27 a** (Acetona, 400 MHz).

(2R,3R,4R,5S)-4-amino-3,5-difenilpirrolidina-1,2-dicarboxilato de 1-(tert-butil) 2-metilo (3.29 a).



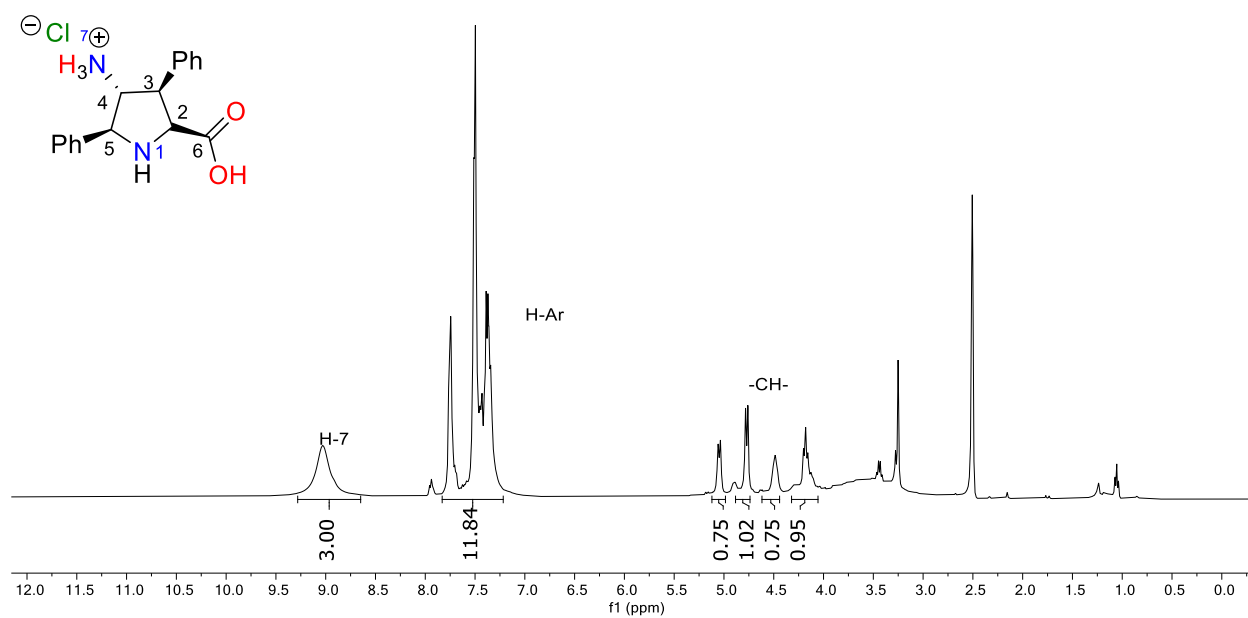
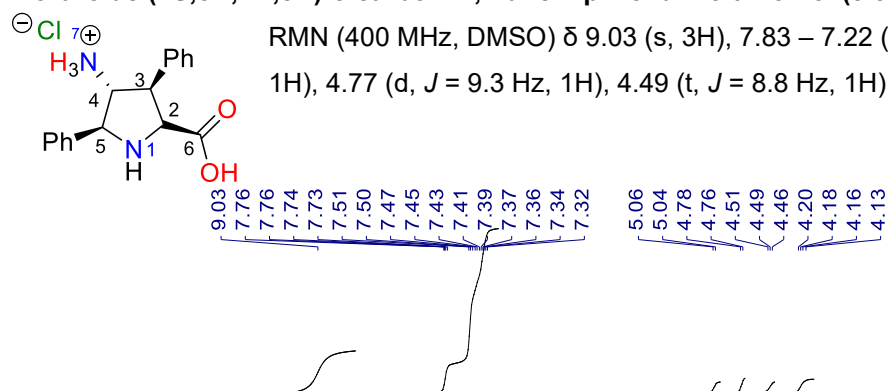
Rendimiento = 95% ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.80 – 7.13 (m, 10H), 4.75 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 4.26 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 3.96 (dd, $J = 11.7, 8.7$ Hz, 1H), 3.45 (dd, $J = 11.6, 9.1$ Hz, 1H), 3.32 (s, 3H), 2.28 – 2.05 (m, 2H), 1.07 (s, 9H).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.29 a**. (CDCl_3 , 400 MHz).

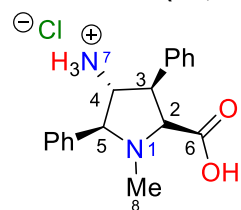
Cloruro de (2S,3R,4R,5R)-5-carboxi-2,4-difenilpirrolidin-3-amonio. (3.34 a). Rendimiento = 35% ^1H

RMN (400 MHz, DMSO) δ 9.03 (s, 3H), 7.83 – 7.22 (m, 11H), 5.05 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 4.77 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 4.49 (t, $J = 8.8$ Hz, 1H), 4.17 (q, $J = 10.6$ Hz, 1H).

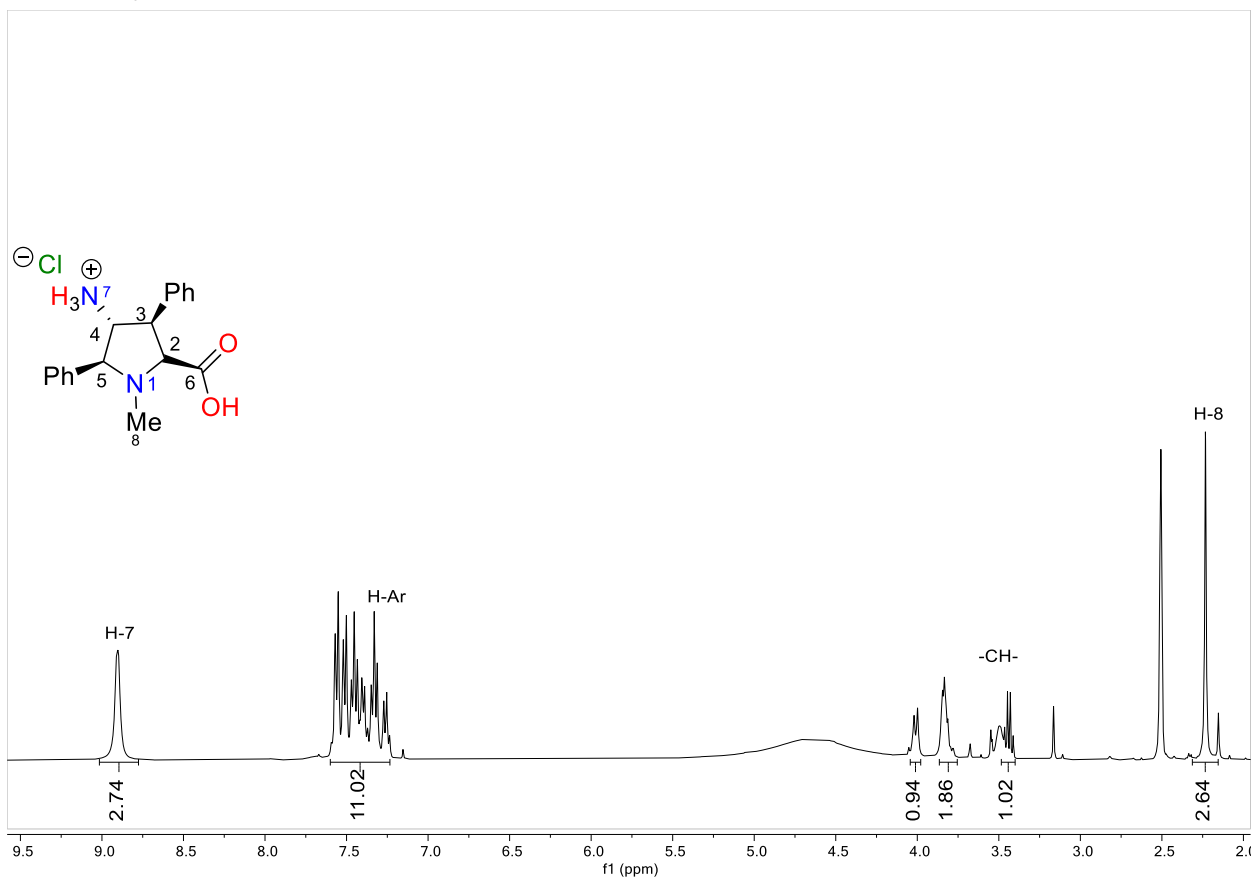


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.34 a** (DMSO- d_6 , 400 MHz).

Cloruro de (2S,3R,4R,5R)-5-carboxi-1metil-2,4-difenilpirrolidin-3-amonio. (3.34 b). Rendimiento =



40%. ^1H RMN (400 MHz, DMSO) δ 8.90 (d, $J = 5.5$ Hz, 3H), 7.74 – 6.97 (m, 11H), 4.01 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 3.84 (q, $J = 3.5$ Hz, 2H), 3.58 – 3.39 (m, 1H), 2.23 (s, 3H).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3.34 b** (DMSO-d₆, 400 MHz).