



Universidad de Guanajuato

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN QUIMICA

“Síntesis y Caracterización de Oligoboranos”

TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA:
Q. ANDERSON ALVAREZ QUESADA

DIRTECTOR: DR. GERARDO GONZALEZ GARCIA
CODIRECTOR: DR. JOSÉ OSCAR JIMENEZ HALLA

GUANAJUATO, GTO. 2020

LISTA DE ABREVIATURAS

Mon	monómero	Hex	Hexilo
Dil1_1	dímero del Mon. 1, conformación 1	Dur	durilo
Dil1_2	dímero del Mon. 1, conformación 2	Mes	mesitilo
Dil1_3	dímero del Mon. 1, conformación 3	Tip	tripilo
Dil2_1	dímero del Mon. 2, conformación 1	Dip	2,6-diisopropilfenil
Dil2_2	dímero del Mon. 2, conformación 2	DME	dimetoxietano
Dil2_3	dímero del Mon. 2, conformación 3	Ph	fenilo
Dil2_4	dímero del Mon. 2, conformación 4	Boc	t-butiloxicarbinilo
Dil2_5	dímero del Mon. 2, conformación 5	NCO	isocianato
Dil2_6	dímero del Mon. 2, conformación 6	pin	pinacolato
Dil2_7	dímero del Mon. 2, conformación 7	cat	catecolato
Dil3_1	dímero del Mon. 3, conformación 1	Me	Metilo
Dil3_2	dímero del Mon. 3, conformación 2	t-Bu	terbutilo
Tril1_1	trímero del Mon. 1, conformación 1	iPr	isopropilo
Tril1_2	trímero del Mon. 1, conformación 2	NHC	Carbeno N-heterocíclico
Tril1_3	trímero del Mon. 1, conformación 3	dba	dibencilideneacetona
Tril1_4	trímero del Mon. 1, conformación 4	Ar	arilo
Tril2_1	trímero del Mon. 2, conformación 1	NEt₂	dietilamina
Tril2_2	trímero del Mon. 2, conformación 2	OEt	etoxido
Tril3_1	trímero del Mon. 3, conformación 1	KC₈	grafito de potasio
Tril3_2	trímero del Mon. 3, conformación 2	SiO₂	silice
Tetl1_1	tetrámero del Mon. 1, conformac. 1	KOH	hidroxido de potasio
Tetl1_2	tetrámero del Mon. 1, conformac. 2	BF₃	trifluoruro de boro
Tetl1_3	tetrámero del Mon. 1, conformac. 3	BCl₃	tricloruro de boro
Tetl1_4	tetrámero del Mon. 1, conformac. 4	BBr₃	tribromuro de boro
Tetl1_5	tetrámero del Mon. 1, conformac. 5	B₂Cl₄	tetracloruro de diborano
Tetl2_1	tetrámero del Mon. 2, conformac. 1	PhBCl₂	diclorofenilborano
Tetl3_1	tetrámero del Mon. 3, conformac. 1	B₂O₃	Oxido de boro
GPC	cromatografía de permeación en gel	Me₃Si	trimetilsilano
HPLC	cromatografía líquida de alta eficacia	EtSiH	etilsilano
DFT	teoría funcional de la densidad	NH₃	amoniaco
Mw	peso molecular promedio en peso	NHMe₂	dimetilamina
Mn	peso molecular promedio en número	PS	poliestireno
PDI	índice de polidispersidad	DMF	dimetilformamida
RMN	resonancia magnética nuclear	THF	tetrahidrofurano
MAS	giro de ángulo mágico	ET₂O	dietiléter
Da	dalton	EtOH	etanol
DRX	difracción de rayo x	DMSO	dimetilsulfoxido
D₀	entalpia relativa	CH₂Cl₂	diclorometano
RT	temperatura ambiente	CHCl₃	cloroformo

Contenido

RESUMEN.....	10
Capítulo I	11
1 Introducción.....	11
1.1 Objetivos.....	13
1.1.1 Objetivo general.	13
1.1.2 Objetivos Específicos.	13
Capítulo II	14
2 Marco teórico.....	14
2.1 Benzimidazol.	14
2.2 Breve Reseña de la Química del Boro.	14
2.3 Polímeros que Contienen Boro	16
2.3.1 Polímeros organoboro.	19
2.3.1.1 Polímeros con boro en la cadena principal.	20
2.3.1.2 Polímeros conjugados funcionalizados con boro en la cadena lateral..	24
2.3.1.3 Polímeros funcionalizados con grupos organoboranos colgantes.....	27
2.3.2 Polímeros Que Contienen Ácido, Ester Borónico y grupos boroxina.	30
2.3.3 Polímeros Que Contienen Carborano.....	34
2.3.4 Polímeros Luminiscentes que Contienen Boro	39
2.4 Oligoboranos	45
2.4.1 Métodos de obtención de Oligoboranos.	45
2.4.1.1 Acoplamiento Reductor de Haloboranos.....	45
2.4.1.2 Deshidroacoplamiento catalítico.	50
2.4.1.3 Acoplamiento de Borileno	54
2.4.1.4 Hidroborcación y Diborcación de Diborenos y Diborinos	56
2.4.1.5 Metátesis salina de un anión boril y haloboranos.....	60
Capítulo III	64
3 Metodologías Experimentales y Computacionales.	64
3.1 Materiales	64
3.2 Síntesis del monómero 1 (BO ₂ F ₂).	64
3.3 Síntesis de los monómeros 2-5 (BNOF ₂).	65
3.3.1 Síntesis de 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-6-ethoxyphenol (L2).	66
3.3.2 Síntesis de 2-ethoxy-6-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol (L3).....	66
3.3.3 Síntesis de 2-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol (L4).	67
3.3.4 Síntesis de 4-methyl-2-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol (L5).....	67
3.3.5 Síntesis del Monómero 2.	67
3.3.6 Síntesis del Monómero 3.	68
3.3.7 Síntesis del Monómero 4.	68
3.3.8 Síntesis del Monómero 5.	69
3.4 Síntesis del Oligoborano 1.	69
3.5 Síntesis del Oligoborano 2.	70
3.6 Síntesis del Oligoborano 3.	71
3.7 Detalles Experimentales de la Caracterización.	72
3.7.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	72
3.7.2 Difracción de Rayos X Monocristal (DRX)	72
3.7.3 Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz con Detección de Masas por Tiempo de Vuelo (MALDI-TOF).....	73

3.8	Estudio Computacional de las Reacciones de Oligomerización de los Monómeros Usados en Esta Tesis	73
3.8.1	Metodología Computacional	73
Capítulo IV	75
4	Resultados y Discusiones	75
4.1	Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	75
4.2	Difracción de Rayos X Monocristal (DRX).....	81
4.3	Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz con Detección de Masas por Tiempo de Vuelo (MALDI-TOF).....	86
4.4	Resultados Computacionales	91
4.4.1	Boranos.....	91
4.4.2	Dímeros del monómero 1.....	96
4.4.3	Trímeros y Tetrámeros.....	98
Capítulo V	101
5	Conclusiones y Perspectivas.....	101
5.1	Conclusiones.....	101
5.2	Perspectivas.....	102
6	Referencias.....	103
7	Apéndices.....	112
7.1	Apéndice 1: Resonancia Magnética Nuclear.....	112
7.1.1	Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los ligantes L2-L5	112
7.1.2	Espectro de ^1H , ^{13}C , ^{11}B y ^{19}F de los monómeros 1-5.....	117
7.1.3	Espectros de ^1H , ^{13}C , ^{11}B y ^{19}F del oligoborano 1.....	128
7.1.4	Espectros RMN ^{11}B de los oligoboranos 1, 2 y 3 con benceno- D_6 externo.....	133
7.1.5	Espectros de ^{11}B MAS RMN en estado Sólido.....	136
7.2	Apéndice 2: Estudio Computacional.....	139

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diborano y derivados de diboranos con ligantes O,O' donadores.	11
Figura 2. Cíclico-trifosfatriborina [(CH ₃) ₂ PBH ₂] ₃ (1) y Representaciones esquemáticas de los polímeros Olin 2, 3 y 4.	18
Figura 3. Ruta de síntesis de a) 1a-c y b) de 3a,b.....	21
Figura 4. polímeros con enlaces B-N en la cadena principal	22
Figura 5. Ruta de síntesis de los poli(ciclodiburazano)s de la forma 1, 2 y 4.....	23
Figura 6. Polímeros de quinolato de organoboro en la cadena principal	24
Figura 7. polímeros conjugados funcionalizados con grupos triorganoborano.....	26
Figura 8. polímeros conjugados funcionalizados con sistemas de Boro tetracoordinados.	27
Figura 9. Polímeros funcionalizados con grupos colgantes organoboranos tricoordinados.	28
Figura 10. Polímeros funcionalizados con grupos colgantes organoboranos tetracoordinados.	29
Figura 11. Polímeros funcionalizados con grupos colgantes hidroxiquinolato-organoboranos.....	29
Figura 12. Polímeros y copolímeros con grupos colgantes de BODYPI.	30
Figura 13. Estructuras de Polímeros (1 y 2) y el copolímero (3) que contiene ácido fenilborónico.	31
Figura 14. Ruta de síntesis de Copolímeros en bloque que contienen A) Ester borónico y B) Acido borónico mediante posmodificación.....	32
Figura 15. copolímero de bloque de ácido borónico tipo wulff a Unido a azúcar a un pH neutro.	32
Figura 16. Polímeros conjugados funcionalizados con Ácido Borónico y Ester Borónico 33	
Figura 17. Materiales poliméricos derivados de boratos, boronatos y boroxinas	34
Figura 18. Estructuras de los dicarba-closo-dodecaboranos: Orto- (1), Meta- (2) y para-Carborano (3)	35
Figura 19. Ruta de síntesis del 1,12-bis-(4-clorofenil)-112-dicarbododecaborano.	35
Figura 20. Síntesis de [n]carboranofanos (2 y 3) obtenidos a partir de un ditiol-m-carborano.	36
Figura 21. Rusta sintética del macrocilo ciclooctafano 3.	36
Figura 22. Polímeros que contienen carboranos con estabilidad térmicas.	37
Figura 23. Polímeros π-conjugados basados en o- y m-carborano con propiedades luminiscentes.	38
Figura 24. poli(dihexilfluorenos) que contienen carborano con propiedades luminiscentes.	39
Figura 25. polímeros que contienen boro con propiedades luminiscentes.....	41
Figura 26. Ruta de síntesis del polímero BMOP.....	41
Figura 27. Polimeros basados en qinolato con propiedades fluorescentes.....	42
Figura 28. Polimeros que contienen Cetoiminatos luminiscentes.	43
Figura 29. Polímeros fluorescentes basados en diiminatos (diferentes sustituyentes laterales).....	44
Figura 30. Co-polímeros fluorescentes de diiminatos (diferentes comonómeros y puntos de conexión).	45
Figura 31: Reacciones de Acoplamiento Reductor de Haloboranos.....	48
Figura 32. Ruta de síntesis de diborildiborenos doblemente estabilizados con NHC.....	49
Figura 33. síntesis de tetraborano (6) con puente de hidrógeno (Dip= 2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃).....	49

Figura 34. Posibles mecanismos de Acoplamiento reductor de haloboranos. Tomado de H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, <i>Angew. Chemie - Int. Ed.</i> 2013, 52, 3574–3583.....	50
Figura 35. Reacciones de deshidroacoplamiento catalítico de boranos realizadas por Braunschweig y colaboradores.	51
Figura 36: Reacciones de deshidroacoplamiento catalítico de boranos realizadas por Himmel y colaboradores.	53
Figura 37. Generación in situ y triple deshidroacoplamiento de un dihidroborano	53
Figura 38. Reacciones de acoplamiento de borilenos, realizada por Braunschweig y colaboradores.	55
Figura 39. Adición oxidativa de $\text{Br}_2\text{B}_2\text{Dur}_2$ al platino para formar 2 y la reducción de 2 para formar 3	55
Figura 40. Construcción del enlace simple B–B, mediante inserción de borileno sobre B-H	56
Figura 41. Síntesis de diborenos 3a-c estabilizados en base y la hidroboración de 3b, c para proporcionar triboranos 4b,c	57
Figura 42. Hidroboración de los diborenos 1a, b con 9-borabicyclo- [3.3.1] nonano (9-BBN).	58
Figura 43. Síntesis de B_4 a través de la diboración de 1 con B_2cat_2	58
Figura 44. Reacciones de diborenos 1–3 con B_2Cat_2	59
Figura 45. Diboración de diborinos sin catalizador.	59
Figura 46. Síntesis del Borillitio 3	60
Figura 47. Formación de enlaces B-B a partir del Borillitio 3	61
Figura 48. Síntesis de los compuestos 2-4	62
Figura 49. Reactividad de los complejos 2 y 4 frente a $[(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{O}]$	62
Figura 50. Ejemplos destacados de aniones boril.	63
Figura 51. Vista ORTEP de la unidad asimétrica del Ligante L3 en forma de cristal.	81
Figura 52: Vista ORTEP de la unidad asimétrica del monómero 1 en forma de cristal.	82
Figura 53: Vista ORTEP de la unidad asimétrica del monómero 2 en forma de cristal.	82
Figura 54. Vista ORTEP de la unidad asimétrica del monómero 3 en forma de cristal.	83
Figura 55: Vista ORTEP de la unidad asimétrica del monómero 4 en forma de cristal.	84
Figura 56: Vista ORTEP de la unidad asimétrica del monómero 5 en forma de cristal.	84
Figura 57. Espectro MALDI-TOF del Oligómero 1	86
Figura 58. A) Espectro MALDI-TOF del Oligómero 1 , B) Estructuras del dímero	87
Figura 59. Ampliación del Espectro MALDI-TOF del Oligómero 1	88
Figura 60. Espectro de MALDI-TOF de alta resolución modo reflector del oligoborano 1	89
Figura 61. A) Expansión de la distribución isotópica del pico m/z 537 en el espectro MALDI-TOF (modo reflector) y B) distribución isotópica calculada para el dímero y un ion de sodio.	90
Figura 62. A) Expansión de la distribución isotópica del pico m/z 553 en el espectro MALDI-TOF (modo reflector) y B) distribución isotópica calculada para el dímero y un ion de sodio.	91
Figura 63. Geometrías optimizadas de los boranos con los ligandos L1, L2 y L3 calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d).	92
Figura 64. Análisis IBO para el borano-L1 a nivel PBE/SVPD. Las cargas atómicas están dadas en e^- y en cada enlace se muestra el porcentaje de contribución de cada átomo.	93
Figura 65. Análisis IBO para el borano-L2 a nivel PBE/SVPD. Las cargas atómicas están dadas en e^- y en cada enlace se muestra el porcentaje de contribución de cada átomo.	94
Figura 66. Mapas de congestionamiento estérico para cada ligando del borano. El porcentaje de volumen quemado se muestra al pie de cada mapa. Las zonas rojas	

representan las partes más congestionadas y las azules las menos congestionadas en lo que respecta al átomo de boro.....	95
Figura 67. Conformaciones del dímero calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.....	96
Figura 68. Superficies NCI para los dímeros de los boranos sustituidos con los ligandos L1, L2 y L3. El color azul significa una zona de atracciones fuertes (puentes de hidrógeno, interacciones de halógenos, etc), el color verde es para zonas de atracciones débiles (van der Waals, etc) y el color rojo para zonas de fuerte repulsión electrónica.	97
Figura 69. Conformaciones del trímero calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.....	98
Figura 70. Conformaciones del tetrámero calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.....	99

Figuras Apéndices

Figura A1. Espectro RMN de ^1H de Ligante L2 en DMSO- D_6	112
Figura A2. Espectro RMN de ^{13}C del Ligante L2 en DMSO- D_6	112
Figura A3. Espectro RMN de ^1H del Ligante L3 en DMSO- D_6	113
Figura A4. Espectro RMN de ^{13}C del Ligante L3 en DMSO- D_6	114
Figura A5. Espectro RMN de ^1H del Ligante L4 en DMSO- D_6	114
Figura A6. Espectro RMN de ^{13}C del Ligante L4 en DMSO- D_6	115
Figura A7. Espectro RMN de ^1H del Ligante L5 en DMSO- D_6	116
Figura A8. Espectro RMN de ^{13}C del Ligante L5 en DMSO- D_6	116
Figura A9. Espectro RMN de ^1H del Monómero 1 en CDCl_3	117
Figura A10. Espectro RMN de ^{13}C del Monómero 1 en CDCl_3	118
Figura A11. Espectro RMN de ^{11}B del Monómero 1 en CDCl_3	118
Figura A12. Espectro RMN de ^{19}F del Monómero 1 en CDCl_3	119
Figura A13. Espectro RMN de ^1H del Monómero 2 en DMSO- D_6	119
Figura A14. Espectro RMN de ^{13}C del Monómero 2 en DMSO- D_6	120
Figura A15. Espectro RMN de ^{11}B del Monómero 2 en DMSO- D_6	120
Figura A16. Espectro RMN de ^{19}F del Monómero 2 en DMSO- D_6	121
Figura A17. Espectro RMN de ^1H del Monómero 3 en DMSO- D_6	121
Figura A18. Espectro RMN de ^{13}C del Monómero 3 en DMSO- D_6	122
Figura A19. Espectro RMN de ^{11}B del Monómero 3 en DMSO- D_6	123
Figura A20. Espectro RMN de ^{19}F del Monómero 3 en DMSO- D_6	123
Figura A21. Espectro RMN de ^1H del Monómero 4 en DMSO- D_6	124
Figura A22. Espectro RMN de ^{13}C del Monómero 4 en DMSO- D_6	124
Figura A23. Espectro RMN de ^{11}B del Monómero 4 en DMSO- D_6	125
Figura A24. Espectro RMN de ^{19}F del Monómero 4 en DMSO- D_6	125
Figura A25. Espectro RMN de ^1H del Monómero 5 en DMSO- D_6	126
Figura A26. Espectro RMN de ^{13}C del Monómero 5 en DMSO- D_6	126
Figura A27. Espectro RMN de ^{11}B del Monómero 5 en DMSO- D_6	127
Figura A28. Espectro RMN de ^{19}F del Monómero 5 en DMSO- D_6	127
Figura A29. Espectro RMN de ^1H del Oligómero 1 en CDCl_3	128
Figura A30. Espectro RMN de ^{13}C del Oligómero 1 en CDCl_3	128
Figura A31. Espectro RMN de ^1H del Oligómero 1 en Metanol- D_4	129
Figura A32. Espectro RMN de ^{13}C del Oligómero 1 en Metanol- D_4	129
Figura A33. Espectro RMN de ^{11}B del Oligómero 1 en Metanol- D_4	130
Figura A34. Espectro RMN de ^{19}F del Oligómero 1 en Metanol- D_4	130

Figura A35. Espectro RMN de ^1H del Oligómero 1 en DMSO- D_6 .	131
Figura A36. Espectro RMN de ^{13}C del Oligómero 1 en DMSO- D_6 .	131
Figura A37. Espectro RMN de ^{11}B del oligómero 1 en DMSO- D_6 .	132
Figura A38. Espectro RMN de del ^{19}F Oligómero 1 en DMSO- D_6 .	132
Figura A39. Espectro RMN de ^{11}B del Oligómero 1 disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.	133
Figura A40. Espectro RMN de ^{19}F del Oligómero 1 disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.	133
Figura A41. Espectro RMN de ^{11}B del Oligómero 2 disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.	134
Figura A42. Espectro RMN de ^{19}F del Oligómero 2 disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.	134
Figura A43. Espectro RMN de ^{11}B del Oligómero 3 disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.	135
Figura A44. Espectro RMN de ^{19}F del Oligómero 3 disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.	135
Figura A45. Espectro RMN de ^{11}B MAS del Monómero 1 .	136
Figura A46. Espectro RMN ^{11}B MAS del Monómero 2 .	136
Figura A47. Espectro RMN ^{11}B MAS del Monómero 3 .	137
Figura A48. Espectro RMN ^{11}B MAS del Monómero 4 .	137
Figura A49. Espectro RMN ^{11}B MAS del Monómero 5 .	138
Figura A50. Espectro RMN ^{11}B MAS del Oligoborano 1 .	138
Figura A 51. Análisis IBO para el borano-L3 a nivel PBE/SVPD. Las cargas atómicas están dadas en e^- y en cada enlace se muestra el porcentaje de contribución de cada átomo.	139
Figura A 52. Conformaciones del dímero con el ligando L2 calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.	140
Figura A 53. Conformaciones del dímero con el ligando L3 calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.	140
Figura A 54. Conformaciones del trímero con el ligando L2 calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.	141
Figura A 55. Conformaciones del trímero con el ligando L3 calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.	141
Figura A 56. Geometría optimizada del tetrámero con el ligando L2 calculada al nivel ω -B97XD/6-311G(d).	142
Figura A 57. Geometría optimizada del tetrámero con el ligando L3 calculada al nivel ω -B97XD/6-311G(d).	142

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Desplazamientos químicos de los ligantes L2-L5 mostrados en RMN de ^1H y ^{13}C	75
Tabla 2. Desplazamientos químicos de los Monómeros 1-5 en RMN de	77
Tabla 3. Desplazamientos químicos de los Oligoboranos 1, 2 y 3 en ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F RMN.	80
Tabla 4. Resumen de datos cristalográficos y resultados de refinamiento de estructuras para L3 y 1-5	85
Tabla 5. Parámetros geométricos calculados al nivel ω -B97XD/6-311G(d).	92
Tabla 6. Energías de oligomerización calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). Las energías de reacción se expresan en kcal/mol	100
Tabla A1. Coordenadas Cartesianas (x-y-z) de las geometrías optimizadas de cada compuesto estudiado computacionalmente en esta Tesis.	143

RESUMEN.

Este trabajo describe la síntesis y caracterización estructural de cinco nuevos complejos de boro (difluoroboranos **1-5**) con esqueleto de coordinación BO_2F_2 (Mon.**1**) basado en el ligante 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona y BNOF_2 (Mon. **2-5**) basados en ligantes derivados de benzimidazol: 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-6-ethoxyphenol (**L2**), 2-ethoxy-6-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol (**L3**), 2-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol (**L4**) y 4-methyl-2-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol (**L5**). Los complejos monoméricos (**1-5**) al igual que los ligantes L2-L5 fueron caracterizados mediante RMN de ^1H , ^{13}C , ^{11}B y ^{19}F , sus estructuras fueron confirmadas mediante difracción de rayos X de monocristal. Estos complejos funcionaron como monómeros para la formación de oligoboranos, mediante reacciones de acoplamiento reductor con sodio metálico. Para el caso de los oligoboranos obtenidos a partir de **1**, se realizó la caracterización estructural por espectrometría de masas MALDI-TOF, obteniéndose grados de polimerización (DP) de 2 hasta 8 unidades concatenadas de monómero **1**. Se hicieron cálculos teóricos a nivel DFT usando el programa Gaussian09, realizando optimizaciones de geometría en fase gas para los monómeros **1**, **2** y **3**, observándose que el anillo central que contiene al boro es plano usando el ligante **L2**, en contraste de los ligandos **L1** y **L3** que presentan desviaciones del plano anular a 14.6° y 15.8° para **L1** y **L3** respectivamente, además fue muy evidente que el ligando **L1** es mucho menos estérico que los ligandos **L2** y **L3** que prácticamente son idénticos en congestión estérica, según el porcentaje de volumen quemado ($\%V_{\text{buried}}$). Finalmente se hicieron cálculos de optimización de geometría para el dímero trímero y tetrámero del oligómero **1**, para la búsqueda de las conformaciones de más baja energía, encontrándose para el dímero que la estructura de mínima energía es **Dil1_2** donde el diborano tiene ambos flúors en posición cis, para el caso del trímero también se prefieren conformaciones (**Tri1_1** y **Tri1_3**), donde hay un mayor apilamiento de los ligandos y por último para el tetrámero también se prefieren las estructuras (**Tet1_1** y **Tet1_3**), las cuales presentan el apilamiento de dos o tres ligandos, aunque uno más esté extendido.

Capítulo I

1 Introducción.

Desde la aparición de compuestos diborano (4) (Figura 1) en 1925, se introdujo un nuevo grupo de reactivos que demostrarían ser muy versátiles y extremadamente útiles en muchas rutas sintéticas para formar una gama de productos naturales valiosos, intermedios farmacéuticos y compuestos biológicamente activos.^[1]

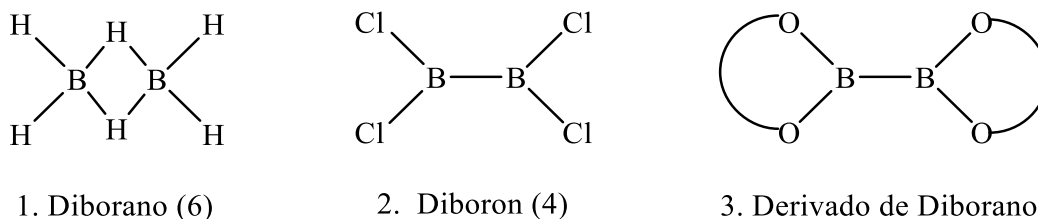


Figura 1. Diborano y derivados de diboranos con ligantes O, O' donadores.

Los compuestos orgánicos que contienen boro han demostrado ser candidatos ideales para la química verde, ya que generalmente se consideran no tóxicos siendo benignos para el medio ambiente. Se ha visto un progreso notable en las últimas décadas tanto en la química del boro inorgánico como en el orgánico, lo cual ha dejado a varias personas galardonadas con el Premio Nobel por su investigación innovadora en estas áreas.^[2]

William Lipscomb y Herbert Brown recibieron el Premio Nobel en 1976 y 1979 respectivamente, por sus contribuciones al campo de la química del boro. La principal contribución de Lipscomb en este campo provino de la deducción de la naturaleza del enlace químico en los boranos, como el B_2H_6 , el diborano (6).^[3] Por su parte Herbert Brown fue galardonado por su desarrollo del uso de compuestos de boro y fósforo en reacciones importantes en el campo de la síntesis orgánica.^[4] En 1981, Roald Hoffmann, laureado con el Premio Nobel, fue un estudiante de doctorado en el laboratorio de Lipscomb y luego se responsabilizó, en parte, del desarrollo del método extendido de Hückel para calcular orbitales moleculares, el enfoque del fragmento orbital molecular (FMO) y el desarrollo de La analogía isolobal está más allá del campo del clúster de boro.^[5] por otro lado En 2010, el Premio Nobel fue otorgado al profesor Akira Suzuki por su excelente trabajo en reacciones de acoplamiento cruzado y los correspondientes productos de organoboranos y

reactivos de boronato que han sido una alternativa importante de sus contrapartes más tóxicas de estaño.^[6]

En los últimos años, se ha centrado un creciente interés y mucho esfuerzo en la síntesis de compuestos organoboro debido a sus potenciales aplicaciones tales como reactivos en síntesis orgánica, catalizadores de ácido de Lewis, materiales luminiscentes, sensores químicos, precursores cerámicos y detectores nucleares.^[7,8] En este sentido, los materiales poliméricos funcionales son prometedores para el desarrollo de nuevos materiales ópticos, electrónicos, biológicos y relacionados con la energía. Por lo tanto, la investigación sobre la síntesis y las propiedades de los polímeros que contienen boro bien definidos es un área que ha despertado gran interés entre los científicos de los materiales.^[9,10]

Recientemente se han intensificado las investigaciones para obtener largas cadenas boro concatenados, sin embargo, la resistencia del boro a mostrar hibridación sp^2 , es la causa principal de que boranos simples (B_nH_{n+2}) favorezcan enlaces con tres centros y dos electrones, un efecto que se amplifica a medida que aumenta el tamaño de las moléculas. Razón por la cual los enlaces de tipo boro-boro han sido tradicionalmente dominados por grupos con modos de enlace no clásicos.^[11] A pesar de que los enlaces B-B, poseen una entalpia de enlace relativamente alta ($D_0 = 293 \text{ kJ mol}^{-1}$), la construcción de cadenas de átomos de boro ha resultado ser un desafío debido a la falta de rutas sintéticas para estos compuestos y a la fácil rotura del enlace B-B que a menudo es promovida por los enlaces muy estables que el boro puede formar con oxígeno (B-O: $D_0 = 536 \text{ kJmol}^{-1}$), nitrógeno (B-N: $D_0 = 446 \text{ kJmol}^{-1}$) y carbono (B-C: $D_0 = 372 \text{ kJmol}^{-1}$). Además, la susceptibilidad de estos compuestos a la hidrólisis y otras reacciones no deseadas debido al orbital p vacío del boro.^[12,13]

Nuevas estrategias de acoplamiento boro-boro podrían acortar el camino para la construcción de compuestos de boro oligoméricos y poliméricos. Sin embargo, son conocidas pocas rutas de acoplamiento boro-boro, concretamente el acoplamiento reductor de haloboranos, el deshidroacoplamiento catalítico, el acoplamiento de borileno y la hidroboreación de diborenos, que por lo general requieren compuestos y condiciones especiales de boro. Por lo tanto, el alcance de las posibilidades sintéticas está muy limitado hasta la fecha.^[14]

Hasta el momento, se ha logrado la concatenación de máximo 6 átomos de Boro (B_6), como lo reportado por H. Nöth y colaboradores, Sin embargo, estas estructuras no fueron confirmadas por DRX.^[15] Recientemente Holger Braunschweig y colaboradores informó

sobre la síntesis de cadenas de B_4 libres de metal en forma de diborilborilenos por acoplamiento reductor de dos diboranos estabilizados con carbenos, cuya estructura fue confirmada mediante DRX monocristal,^[16] y la síntesis de tetraboranos lineales y ramificados por 1,1- y 1,2-Diboración de diborenos.^[17] Actualmente sigue siendo un reto lograr la concatenación de largas cadenas de Boro. En este trabajo se propone la síntesis de oligoboranos mediante reacción de acoplamiento reductor de dihaloboranos, donde se espera lograr la concatenación de varios átomos de boro.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general.

Obtener oligoboranos a partir de complejos de difluoroboranos, mediante reacción de acoplamiento reductor.

1.1.2 Objetivos Específicos.

- Sintetizar monómeros de difluoroboranos por medio de la reacción directa de BF_3 , con ligantes O,O' donadores basados en el compuesto orgánico 2-hidroxibenzofenona y N,O donadores basados en compuestos derivados del benzimidazol.
- Obtener oligoboranos mediante acoplamiento reductor con sodio metálico de difluoroboranos.
- Caracterizar estructuralmente los monómeros y oligómeros obtenidos mediante DRX, RMN y MALDI-TOF.
- Realizar cálculos de optimización estructural mediante teoría funcional de la densidad (DFT).

Capítulo II

2 Marco teórico.

2.1 Benzimidazol.

El benzimidazol es una clase importante de compuestos heterocíclicos con actividades biológicas relevantes, décadas de investigación han llevado a la evolución del benzimidazol como un sistema heterocíclico vital y un espectro de propiedades farmacológicas están asociadas con este núcleo.^[18] Además, su naturaleza privilegiada con similitudes estructurales con los nucleótidos naturales, le permiten reconocer fácilmente los biopolímeros del cuerpo humano, como proteínas, enzimas y receptores.^[19] Las actividades principales que presenta el benzimidazol como una estructura privilegiada incluyen antihipertensivos, antiinflamatorios, antibacterianos, antifúngicos, antihelmínticos, antivirales, antioxidantes, antiulcerosos, antitumorales y psicoactivos.^[20]

Por otra parte, los derivados de benzimidazol entre estos los bidentados que contienen N,O, actúan como buenos ligandos al reaccionar con metales de transición, generando compuestos que exhiben varias geometrías y diversos números de coordinación.^[21,22] Por ejemplo se ha reportado que estos ligantes pueden formar complejos con **Fe**^[23], **Ru**^[24], **Co**^[25], **Ni**^[26], **Pd**^[27], **Pt**^[28], **Cu**^[29], **Zn**^[30], entre otros. Los elementos del grupo 13 de la tabla periódica también han demostrado ser capaces de formar complejos con derivados de benzimidazol, entre los que se destacan compuestos con **B**^[31,32], **Al**^[33], **In** y **Ga**^[34].

2.2 Breve Reseña de la Química del Boro.

El boro (Buraq en árabe / Burah en persa, que es la palabra para "blanco", el color que se atribuye al bórax (tetraborato de sodio, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)) fue descubierto en 1808 independientemente por el químico británico, Sir Humphry Davy, y Los dos químicos franceses, Joseph Louis Gay-Lussac y Loius Jacques Thenard.^[35] Aislaron el boro en un 50% de pureza mediante la reducción del ácido bórico con sodio o magnesio. El químico sueco Jons Jakob Berzilius identificó al boro como un elemento en 1824. La primera

muestra pura de boro fue producida por el químico estadounidense William Weintraub en 1909. El boro no aparece en la naturaleza en forma elemental, pero se encuentra en sus formas compuestas de bórax, ácido bórico, colemanita, kernita, ulexita y boratos. En la antigüedad, los compuestos de minerales de bórax conocidos como tincal se exportaban desde el Tíbet. Históricamente, se sabe que el boro se ha utilizado para refinar oro y plata en Arabia, para esmaltes de cerámica en China y para embalsamar en Egipto. Se sabe que los egipcios usaron la sal natrón, que contiene boratos junto con otras sales comunes como el bicarbonato de sodio y el cloruro de sodio en el proceso de momificación. Se cree que Marco Polo trajo natrón a Italia, donde fue utilizado por los artesanos de la época.^[36]

Estados Unidos y Turquía son los mayores productores mundiales de boro. Las fuentes económicamente importantes provienen de los minerales rasorita (kernita) y tincal, que se encuentran en el desierto de Mojave de California, siendo el bórax la fuente más importante allí. El famoso "Bórax de 20 equipos de mulas", ahora parte del folklore de la química se origina en el momento en que equipos de 20 mulas solían transportar colemanita desde Furnace Creek en Death Valley, 166 millas al sur hasta Mojave. El boro elemental en su forma impura se puede obtener mediante la reducción del óxido B_2O_3 por magnesio, y en la forma pura por la reducción de BCl_3 por hidrógeno en los filamentos calientes.^[35]

El boro con un número atómico de 5 es deficiente en electrones, posee un orbital p vacante (uno de los orbitales 2p) lo que lo convierte en un buen electrófilo. En términos de hibridación de orbitales atómicos, el boro tiene tres orbitales hibridados sp^2 que apuntan a los vértices de un triángulo equilátero con su orbital p vacante posicionado perpendicular al plano del triángulo equilátero que contiene los orbitales sp^2 . Por lo tanto, los compuestos de boro a menudo se comportan como ácidos de Lewis, uniéndose fácilmente con sustancias ricas en electrones para compensar su deficiencia de electrones. Se sabe que el boro, al reaccionar con el hidrógeno, forma grupos de borohidruros llamados boranos.^[37] Los grupos de boranos, en los que algunos de los átomos de boro han sido sustituidos por átomos de carbono, producen una clase de compuestos conocidos como carboranos. El boro también existe en sistemas de anillos "inorgánicos similares al benceno" como la borazina, la boroxina y la trifosfatriborina con nitrógeno, oxígeno y fósforo, respectivamente. El elemento boro existe en la naturaleza en gran abundancia tanto como isótopos de boro 10 como de boro 11, y el núcleo de este último posee un neutrón adicional. El núcleo de

boro 10 es el único elemento ligero que es capaz de unir un neutrón lento (o neutrones térmicos) para producir un núcleo de boro-11 excitado.^[36]

2.3 Polímeros que Contienen Boro

Los compuestos de boro muestran propiedades físicas y químicas muy interesantes, que son de gran beneficio potencial en el campo de la ciencia de los materiales. Una nueva clase atractiva de polímeros que reciben mucho interés contiene grupos funcionales de boro como parte integral, los cuales presentan una serie de características interesantes, incluida la tendencia de las especies de boro tricoordinado a actuar como ácidos de Lewis hacia una amplia gama de sustratos ricos en electrones, así como a formar sistemas π conjugados que a menudo son muy coloreados y altamente luminiscentes.^[38] Además, los compuestos que contienen boro experimentan una reacción nuclear tras la exposición a neutrones, para lo cual el isótopo ^{10}B tiene una sección transversal excepcionalmente grande. Por lo tanto, los polímeros que contienen boro son prometedores para una gran cantidad de aplicaciones.^[10]

Desde los primeros informes de compuestos oligoméricos y poliméricos que contienen boro, la química polimérica del boro ha ganado mucho terreno. Los polímeros que contienen boro ahora encuentran aplicaciones en una variedad de campos, incluido su uso como precursores poliméricos para materiales cerámicos de alto rendimiento, retardantes de llama, componentes de baterías de iones de litio, nanomateriales supramoleculares, reactivos con soporte de polímeros y catalizadores para transformaciones orgánicas, en medicamentos. entrega, como materiales optoelectrónicos, sensores para aniones y pequeñas moléculas tóxicas, entre otros.^[7,36]

Los primeros polímeros que contenían boro fueron sintetizados por Stock en la década de 1920, reportando por primera vez sobre la generación de un polímero de hidruro de boro durante sus estudios pioneros en la química del hidruro de boro (borano). Descubrió que se podían formar compuestos bastante complicados análogos a los hidrocarburos a partir del boro y sus hidruros, desde entonces se han producido una variedad creciente de polímeros que contienen boro.^[39] El énfasis en gran parte del desarrollo de polímeros de boro involucra la capacidad del boro para deslocalizar electrones debido a la presencia de un orbital p vacío. Además, la capacidad del boro para capturar neutrones y su capacidad para formar

recubrimientos protectores han impulsado la producción de polímeros. Finalmente, se han buscado polímeros de boro con altos porcentajes de nitrógeno y boro como precursores de cerámicas de nitruro de boro y fibras nitruro de boro.^[36]

Tras el trabajo de Stock, Herbert Schlesinger y Anton Burg elevaron la química de los hidruros de boro a nuevas alturas.^[40] Con base en los aductos de aminoborano ($R_3N \cdot B_2H_5$), con enlaces deficientes en electrones (o enlaces de tres centros B-H-B), obtenidos de aminas como NH_3 ó $NHMe_2$ y diborano, Burg y sus colegas exploraron la química de fosfinas con aductos de diborano. Descubrieron que la fosfina y el diborano producen el trímero $[(CH_3)_2PBH_2]_3$ (**2**, Figura. 2), estable a $400^\circ C$ y a la reducción por sodio en amoníaco líquido.^[41] Gracias a estos esfuerzos, Heying y Schroeder crearon los cauchos de carboranosiloxano, conocidos bajo el nombre comercial DEXSIL[®], en los Laboratorios Olin en New Haven, Connecticut.^{[42][43]} Burg y sus colegas descubrieron que cuando la unidad $(CH_3)_2PBH_2$ se fabricó en presencia de un ligero exceso de base, se formó un compuesto de cadena abierta larga con hasta 300 unidades repetitivas. Sin embargo, solo se pudieron producir productos con bajos rendimientos y bajos pesos moleculares.^[41,44,45]

Schroeder y Heying en su búsqueda de polímeros térmicamente estables, sintetizaron el primer polímero (**2**, Figura. 2) con enlaces P-O-P que contienen el decaborano de racimo de boro abierto dentro de la arquitectura de la cadena ($M_n = 27,000$ Da) por la reacción de condensación catalizada por trietilamina entre decaborano de bis(clorodifenilfosfina) y bis(hidroxidifenilfosfina)-decaborano.^[46] En los intentos de Olin de producir polímeros de alta temperatura, hicieron reaccionar un dimetoxi intermedio lineal de m-carborano con diclorosilano en presencia de $FeCl_3$ como catalizador, produciendo un polímero cristalino, denominado DEXSIL 200 ($SiB -2$) (**3**, Figura. 2); (PF $151^\circ C$).^[47,48] Sin embargo, eran polímeros pequeños (5–10 unidades repetitivas), por lo que se introdujeron algunos restos de siloxilo con grupos 1-vinil-o-carboranilo colgantes para mejorar sus características de curado, resultando en DEXSIL 201 (**4**, Figura. 2).^[49] Continuando su búsqueda de polímeros de alta temperatura, el equipo de Olin intentó la inclusión de unidades de p-carborano en estos polímeros. Formando un polímero con una longitud de cadena promedio de solo 11 unidades repetidas que se fundían en el rango de $300-400^\circ C$.^[50]

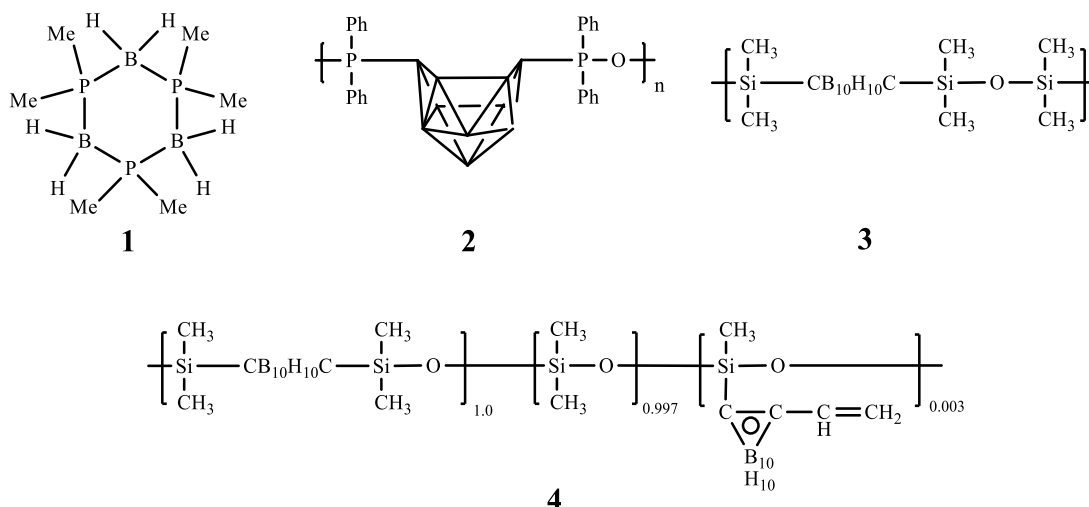


Figura 2. Cíclico-trifosfatriborina $[(CH_3)_2PBH_2]_3$ (1) y Representaciones esquemáticas de los polímeros Olin 2, 3 y 4.

Mientras que los esfuerzos de Olin en la producción de polímeros a alta temperatura se centraron en reacciones de condensación catalizadas por $FeCl_3$, los esfuerzos posteriores de Unión Carbide, Inc. utilizaron una ruta de aminosilano y una ruta de ureidosilano.^[51-53] La reacción de aminosilano tenía la ventaja de que no requería un catalizador y era realizable entre 10 y 25 °C. Sin embargo, los pesos moleculares de los polímeros sintetizados por esta ruta rara vez superaron los 20,000 Da. Por lo que solo siguieron con la ruta de ureidosilano. En las pruebas iniciales, los monómeros de bisureidosilano se prepararon y utilizaron in situ, se encontró que los pesos moleculares de los polímeros resultantes eran bastante bajos. A altas temperaturas de polimerización de 160-170 °C, el carboranodisilanol sufrió autocondensación, lo que provocó la caída de los pesos moleculares de los polímeros. Por lo que hicieron una reacción de policondensación en solución a baja temperatura, que incluyó la adición lenta del monómero de carboranodisilanol sólido a una solución del bisureidosilano.^{[54][55]} Los pesos moleculares de los polímeros obtenidos por esta ruta modificada fueron tan alto como 200,000 Da. Posteriormente, el equipo de Unión Carbide logró la síntesis de polímeros de carboranilosiloxano de peso molecular ultra alto (peso molecular de varios millones) mediante una modificación del procedimiento de ureidosilano a baja temperatura.^[56]

Durante el tiempo de los informes de Olin, los primeros ejemplos de sistemas de borato oligomérico con puente de boro (1-pirazolil) aparecieron del laboratorio de Trofimenko en

DuPont Chemicals. Él Informó la síntesis de poli (1-pirazolil) boratos (6) (Figura. 5) de las reacciones de borohidruros de metales alcalinos con el ligando pirazol.^[57]

Desde estos primeros estudios sobre poli(fosfinoboranos), poli(carboranilosiloxanos) y poli(1-pirazolil) boratos, la química del polímero del boro se ha convertido en un campo importante que abarca áreas tales como precursores poliméricos para compuestos de alto rendimiento y fibras, nanomateriales supramoleculares, catalizadores con soporte polimérico para transformaciones poliméricas y orgánicas, agentes terapéuticos en medicina, polímeros ópticos, etc. Se podría considerar que estos desarrollos en la química de polímeros del boro han sido impulsados por las características fundamentales del boro: primero, sus características electrónicas; el de su capacidad de deslocalización π debido a la presencia de un orbital p vacío, y segundo, sus características nucleares; la de su capacidad de captura de neutrones debido a su existencia natural en forma de dos isótopos. Una tercera característica es, su capacidad de reaccionar a altas temperaturas con oxígeno para formar un protector intumesciente B_2O_3 carbonizado, también ha contribuido a su utilización en polímeros, compuestos y fibras de alto rendimiento, además de otras aplicaciones.^[58]

2.3.1 Polímeros organoboro.

El boro pertenece al grupo 13 y tiene un electrón menos que el carbono. Por lo tanto, se esperarían las propiedades diferentes para la introducción de átomos de nitrógeno u oxígeno que poseen pares solitarios. Al introducir complejos organoborónicos que contienen un átomo de boro tricoordinado, el orbital p vacante puede generarse en el sistema de conjugación. De este modo, la unidad de boro puede funcionar como un aceptador de electrones o un ácido de Lewis. Por otra parte, los complejos que contienen boro tetracoordinados pueden mostrar una excelente estabilidad, y se han incorporado una variedad de complejos organoborónicos en los polímeros conjugados. Sus propiedades de emisión han llamado la atención para construir un material óptico. Aquí, se presentan la serie de polímeros conjugados que contienen organoboron que implican complejos de boro tricoordinados, tetracoordinados y sus características.^[59] Estos polímeros pueden clasificarse de diferentes formas, una de ellas es dependiendo de la posición en la que se encuentre el átomo de boro en el polímero, si es en la cadena principal o en la cadena lateral.

2.3.1.1 *Polímeros con boro en la cadena principal.*

Chujo y colaboradores han sido pioneros en la funcionalización de polímeros orgánicos con boro en la cadena principal.^[9] Iniciando con la incorporación de boro en sistemas poliméricos no conjugados en la década de 1990, implementando técnicas de polimerización por hidrobtoración, halobtoración y fenilbtoración.^[60] Posteriormente se informaron los primeros polímeros conjugados- π de vinilborano, por Siebert y colaboradores en 1998. Obtenidos a través de la hidrobtoración de derivados de 2,5-dietiniltiofeno con la mezcla $\text{BCl}_3/\text{Et}_3\text{SiH}$ (Figura. 3a).^[61] Casi al mismo tiempo Chujo y sus colaboradores, informaron un avance en el desarrollo de polímeros organoborano conjugados aislables y bien caracterizados. Aprovecharon la preparación fácil y la reactividad selectiva de los arilboranos estéricamente impedidos ArBH_2 ($\text{Ar} = \text{Mes}$ (mesitilo, 2,4,6-trimetilfenilo); Tip (tripilo, 2,4,6-triisopropilfenilo), para la síntesis de polímeros organoborónicos conjugados mucho más estables, mediante polimerización por hidrobtoración.^[62,63] Estos polímeros han recibido un gran interés en la última década debido a la observación de propiedades ópticas y electrónicas inusuales que generalmente se atribuyen a la deslocalización extendida en polímeros consistentes de centros de boro tricoordinados deficientes en electrones que alternan con un sistema π orgánico.^[7]

Una especie de organoborano ditópico, 9,10-dihidro-9,10-diboraantraceno **2** (Figura. 3b), fue empleada como un bloque de construcción para polímeros conjugados. El marco rígido y plano de diboraantraceno se eligió con el objetivo de maximizar la superposición π entre el boro y los sustituyentes aromáticos y para asegurar una buena estabilidad mediante la incorporación de boro en un sistema de anillo. La hidrobtoración con 1,4-dietinilbenceno proporcionó el polímero **3a** (Figura.3b), que se obtuvo como un sólido amarillo brillante que resultó ser escasamente soluble en disolventes no coordinantes. Sin embargo, Wagner y colaboradores demostraron que se obtiene un material polimérico **3b** (Figura.3b) que es bien soluble en solventes orgánicos comunes cuando se usa un derivado de dialquinilbenceno sustituido con hexiloxi.^[64]

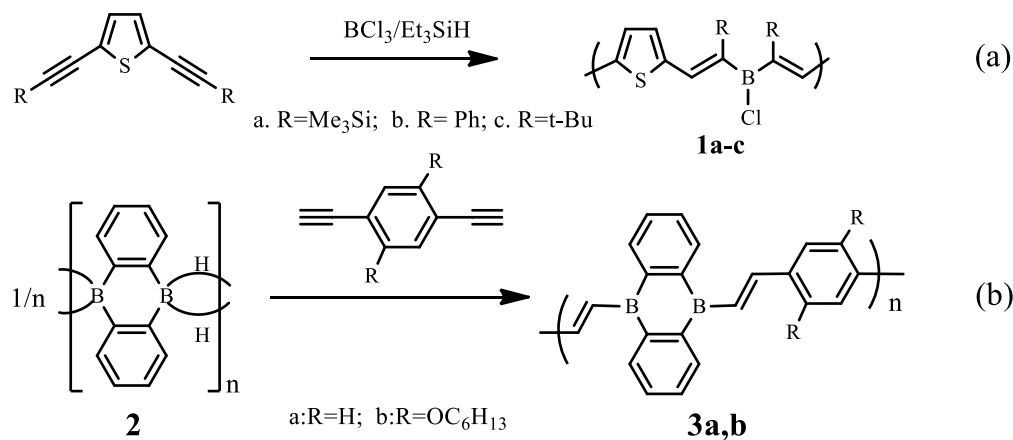


Figura 3. Ruta de síntesis de a) **1a-c** y b) de **3a,b**

Los restos organoboranos también se han incorporado frecuentemente en materiales poliméricos a través de enlaces boro-oxígeno y boro-nitrógeno. Esto se puede lograr a través de rutas de policondensación, en las que los enlaces de boro-oxígeno o boro-nitrógeno se forman durante el proceso de polimerización o mediante la polimerización de monómeros de organoboranos preformados. En este último caso, no solo se han empleado los métodos de polimerización por condensación, sino también de polimerización por adición y apertura de anillo. Los primeros estudios sobre la formación de polímeros de boronato a través de la condensación de ácido fenilborónico con dioles alifáticos por Gerwarth en la década de 1970 reflejaron una característica distintiva de los boronatos R-B(OR')_2 , que es la formación reversible y la escisión de los enlaces boro-oxígeno en presencia de cantidades traza de agua.^[65] No se pudieron obtener materiales de alto peso molecular, pero los equilibrios que involucran especies cíclicas fueron evidentes. Wagener y sus colaboradores hicieron observaciones similares cuando estudiaron la polimerización de los monómeros de boronato por metátesis de dieno acíclico (ADMET).^[66]

A diferencia de los polímeros de boronato reportados anteriormente por Gerwarth y Wagener, la incorporación de la funcionalidad del éster borónico en un sistema cíclico conduce a una estabilidad apreciable y solo a una lenta hidrólisis en presencia de agua. Por lo tanto, los polímeros relacionados pudieron ser analizados por GPC sin precauciones especiales. Los pesos moleculares de $M_n = 10000 - 11000$ Da ($\text{PDI} = 2.4$ a 2.6) se lograron fácilmente de acuerdo con el análisis GPC versus los estándares PS.^[67]

Los polímeros con enlaces B-N dentro de la cadena principal también se prepararon mediante copolimerización por boración con diinos y diisocianatos.^[68] Los intentos iniciales mediante el uso de una mezcla de PhBCl_2 , un dialquino y un diisocianato dieron copolímeros **1** (Figura. 4). Sin embargo, el componente de diino se incorporó a una cantidad mucho menor. extensión de lo esperado de las proporciones de alimentación, lo que sugiere que el monómero diino estaba reaccionando más lentamente que el diisocianato. Para lograr una estructura de copolímero alterna, se desarrolló un procedimiento por etapas, en el que las especies de fenilborano bifuncional **2** (Figura. 4) se prepararon primero por haloboración del precursor de dialquino respectivo.^[68,69] El tratamiento de **2** (Figura. 4) con diisocianato de elección en CHCl_3 a temperatura ambiente proporcionó el polímero **3** en rendimientos moderados (Figura. 4). Se alcanzaron pesos moleculares de hasta M_n 4300 Da. La incorporación del enlace B-N en un sistema de anillo heterocíclico es atractiva debido al efecto estabilizador esperado. De hecho, los polímeros que presentan unidades de diazaborole en la cadena principal se encuentran entre los primeros ejemplos de polímeros que contienen boro y fueron reportados por primera vez por Marvel y sus colaboradores en 1962.^[70]

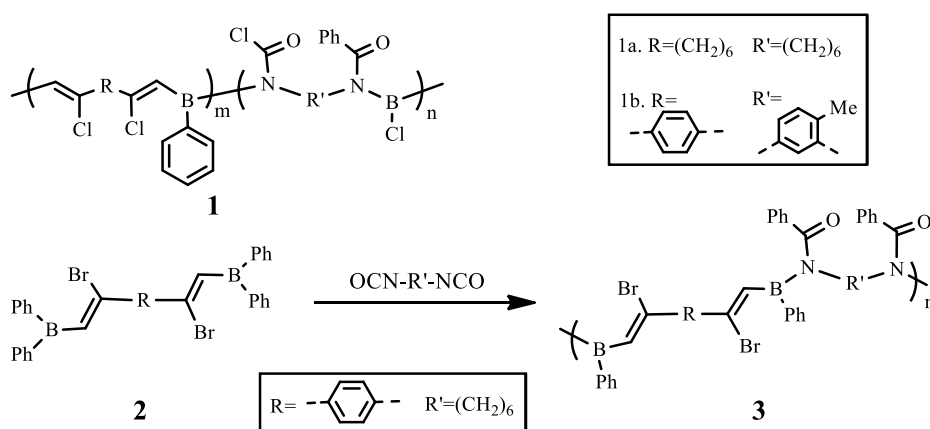


Figura 4. polímeros con enlaces B-N en la cadena principal

También se han observado interesantes propiedades ópticas y electrónicas para polímeros del tipo de cadena principal con boro tetracoordinado. En este caso, el boro se incorpora típicamente en una estructura heterocíclica, que generalmente conduce a una estabilidad favorable en condiciones ambientales. En un esfuerzo inicial, Chujo y sus colaboradores prepararon una gran variedad de diferentes poli(ciclodiburazano)s de la forma (**1 y 2**), siendo R una gran variedad de sistemas aromáticos, utilizando la hidroborcación de

compuestos diciano con boranos bifuncionales $\text{RBH}_2(\text{R})\text{t-Bu}$, Mes, Tip, isopinocampheyl) (Figura. 5a).^[71] Los materiales resultantes mostraron una estabilidad favorable y se aislaron fácilmente cuando los grupos Mes y Tip más voluminosos se unieron a la fuente de borano.^[72,73] La formación exitosa del heterociclo de borazano tras la polimerización fue evidente a partir de los espectros de ^{11}B RMN, que mostraron una señal principal cercana a 0 ppm, en la región esperada de boro tetracoordinado. Sin embargo, en la mayoría de los casos, esta señal grande fue acompañada por una señal más pequeña a ~ 30 ppm, que se atribuye a los grupos terminales de polímeros de aminoborano.

La polimerización a través del acoplamiento Sonogashira-Hagihara se exploró como una ruta alternativa a los poli(ciclodiborazanos) (Figura. 5b).^[74] Tratamiento del monómero de ciclodiborazano **3** con un dialquino en presencia de $\text{PdCl}_2/\text{Cu}(\text{OAc})_2$ como el catalizador condujo a la formación de **4**, donde no se generaron grupos terminales aminoborano, observándose solo una señal a 0.9 ppm en el espectro RMN de ^{11}B . En conclusión, aunque el acoplamiento Sonogashira-Hagihara no es tan generalmente aplicable como el protocolo de hidroborcación, un mejor control sobre la cobertura del grupo final y, en última instancia, la estructura electrónica del polímero hace que esta ruta sea muy atractiva.

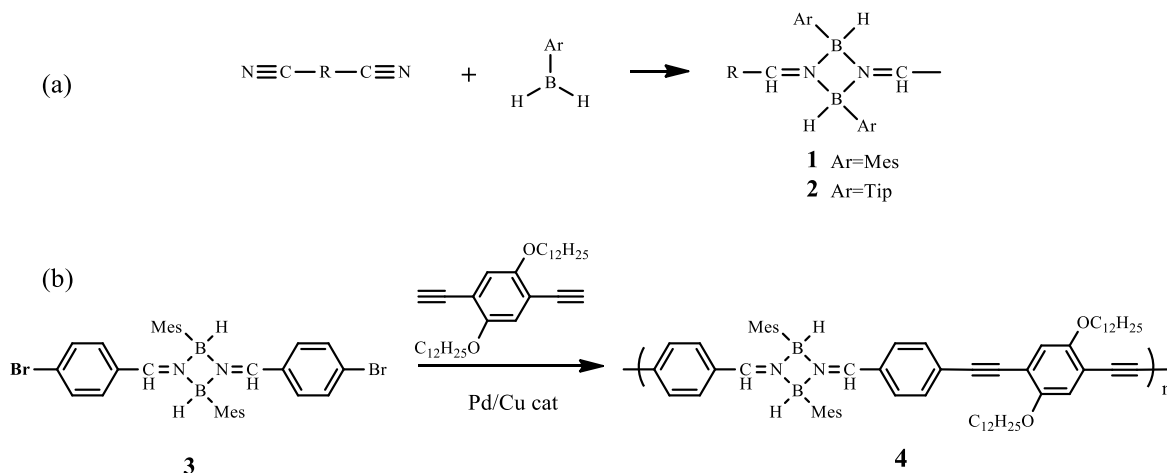


Figura 5. Ruta de síntesis de los poli(ciclodiborazano)s de la forma **1**, **2** y **4**.

Los primeros ejemplos de polímeros de quinolato de organoboro de cadena principal, fueron reportados por Chujo y colaboradores en 2007.^[75] La polimerización se realizó a través del acoplamiento Sonogashira-Hagihara de monómeros de quinolato de organoboro funcionalizados con diiodo preformados con diferentes dialquinos (Figura. 6). Este último contenía largas cadenas laterales de alquilo para promover una buena solubilidad de los

polímeros **1** en disolventes orgánicos. Los pesos moleculares en relación con los estándares de PS oscilaron entre Mn) 3200-8800 Da con PDI de 1.7 a 2.4.^[76] Posteriormente también investigaron el efecto de cambiar el heteroátomo en los derivados de hidroxiquinolato de oxígeno a azufre y selenio (**2**, Figura. 6),^[77] y de manera similar sintetizaron los polímeros de aminoquinolato (**3**, Figura. 6), usando un borano funcionalizado con acetilaminoquinolina en las reacciones de acoplamiento de Sonogashira-Hagihara.^[78]

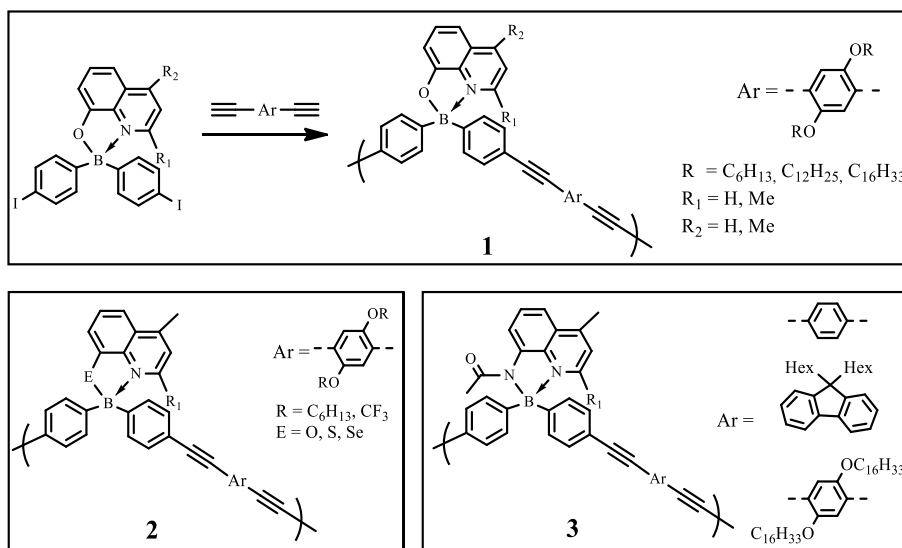


Figura 6. Polímeros de quinolato de organoboro en la cadena principal

Li y sus colaboradores informaron sobre la incorporación de BODIPY en un marco polimérico conjugado con fenilenoetileno a través del acoplamiento Sonogashira-Hagihara.^[79] Las absorciones de energía más bajas con máximos en el rango de 570 a 640 nm y las emisiones rojas correspondientes (615-664 nm) se atribuyen a transiciones π - π^* centradas en BODIPY. Se lograron eficiencias cuánticas de emisión de hasta el 25%, lo cual es bastante alto para los materiales orgánicos emisores rojos.

2.3.1.2 Polímeros conjugados funcionalizados con boro en la cadena lateral.

La modificación de polímeros conjugados con grupos triorganoborano altamente deficientes en electrones se ha estudiado con el objetivo de generar nuevos materiales, en los que el boro actúa como un fuerte aceptor π debido a la superposición efectiva de su orbital p vacío con el sistema π orgánico conjugado, esperando como resultado de esta interacción mutua, propiedades ópticas y electrónicas interesantes.^[80]

Jäkke y colaboradores lograron la funcionalización del poliotiopheno con restos organoborano tricoordinados deficientes en electrones (Figura. 7a). Eligieron un enfoque de modificación posterior a la polimerización. Primero, sintetizaron un poliotiopheno sililado (**1**, Figura.7a) con un rendimiento del 60% por policondensación de tipo Stille. La reacción de **1** con un ligero exceso de BBr_3 en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente condujo a la escisión esencialmente cuantitativa de los enlaces Si-C (sp^2) y al tratamiento posterior del polímero dibromoborilado resultante con mesitil cobre $(\text{MesCu})_n$ ($n = 4, 5$) dio el polímero de triarilborano **2** (Figura.7a) como un sólido rojo estable al aire con un rendimiento de ~50%.^[81] Yamaguchi y sus colaboradores buscaron la funcionalización de los poli(arileniletileno)s (PAE) con restos organoborano deficientes en electrones. Su enfoque involucra al monómero organoborano (**3**, Figura. 7b) como un elemento clave. Se utiliza el ligando Mes ($\text{Ar}'=2,6\text{-dimetil-4-n-hexilfenilo}$) para garantizar una buena solubilidad de los materiales poliméricos seleccionados. El acoplamiento de Sonogashira-Hagihara catalizado por Pd (0) de **3** con una variedad de diiodoarenos produjo polímeros **4** (Figura. 7b) sustituidos con borylo en rendimientos moderados a altos.^[82] Por otro lado la preparación de copolímeros de fenileno-fluoreno (**6**, Figura. 7c) con restos de diazaborole unidos a los grupos de fenileno fue reportada por Yamamoto y colaboradores. Exploraron un procedimiento de postmodificación en el que reaccionaron con un polímero preformado con funcionalidad amino (**5**, Figura. 7c), con derivados de ácido arilborónico en formación de los restos diazaborole. Se lograron grados de funcionalización del 73-85%, dependiendo del grupo arilo particular unido al boro.^[83]

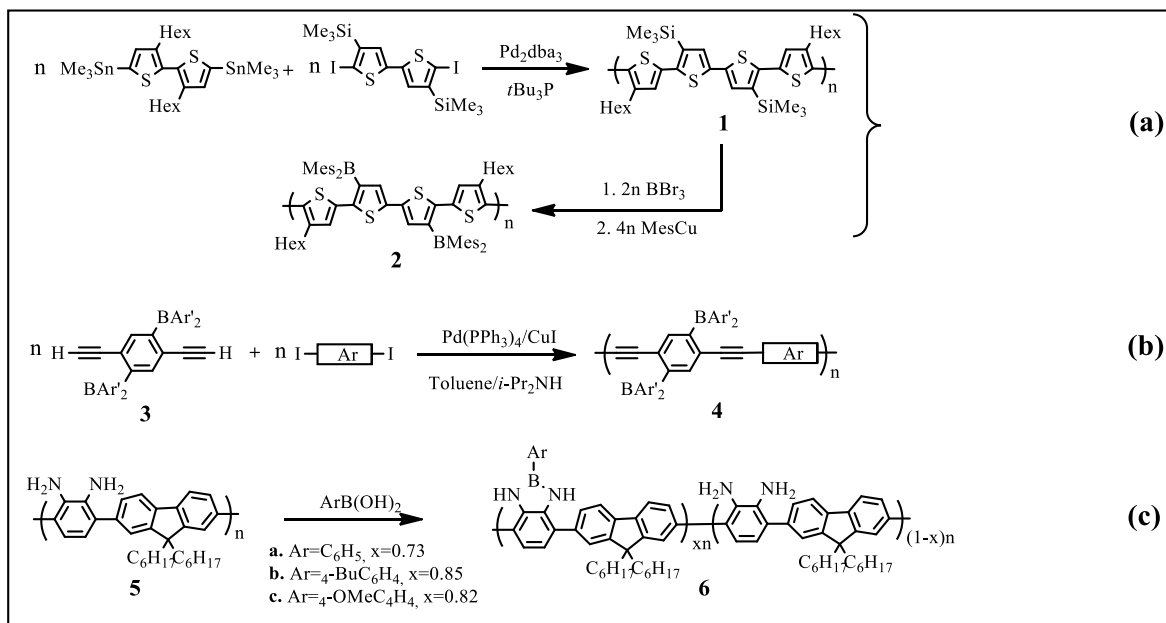


Figura 7. polímeros conjugados funcionalizados con grupos triorganoborano.

Chujo desarrolló un poli(fenilenetilenos) conjugado con grupos de unión a 8-hidroxiquinolato incorporados en la cadena principal conjugada (**2**, Figura. 8a) usando el acoplamiento Sonogashira-Hagihara. El 5,7-Dibromo-8-hidroxiquinolona fue primero protegido con un grupo Boc (t-butiloxycarbonilo) y luego reaccionado con 1,4-dietnil-2,5-bis(hexadeciloxi) benceno en presencia de $\text{Pd(PPh}_3)_4/\text{CuI}$ como el sistema catalítico para dar el polímero **1** (Figura. 8a). Luego se eliminó el grupo Boc con piperidina y los restos de 8-hidroxiquinolona resultantes se hicieron reaccionar con un gran exceso de Ph_3B para asegurar la funcionalización cuantitativa con grupos borano.^[84] Posteriormente Chujo y sus colegas también estudiaron la incorporación de restos de β -dicetonato en el esqueleto conjugado de PPE. Eligiendo nuevamente un precursor dihalogenado protegido con Boc y haciéndolo reaccionar con 1,4-dietnil-2,5-bis(hexadeciloxi) benceno mediante acoplamiento de Sonogashira-Hagihara. El polímero **3** (Figura. 8b) se obtuvo como un sólido amarillo con un rendimiento del 84%. La desprotección se realizó mediante tratamiento con piperidina, y el producto se convirtió directamente en los quelatos organoborónicos deseados **4a** y **4b** (Figura. 8b) mediante tratamiento con Ph_3B or $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}\cdot\text{OEt}_2$, respectivamente.^[85]

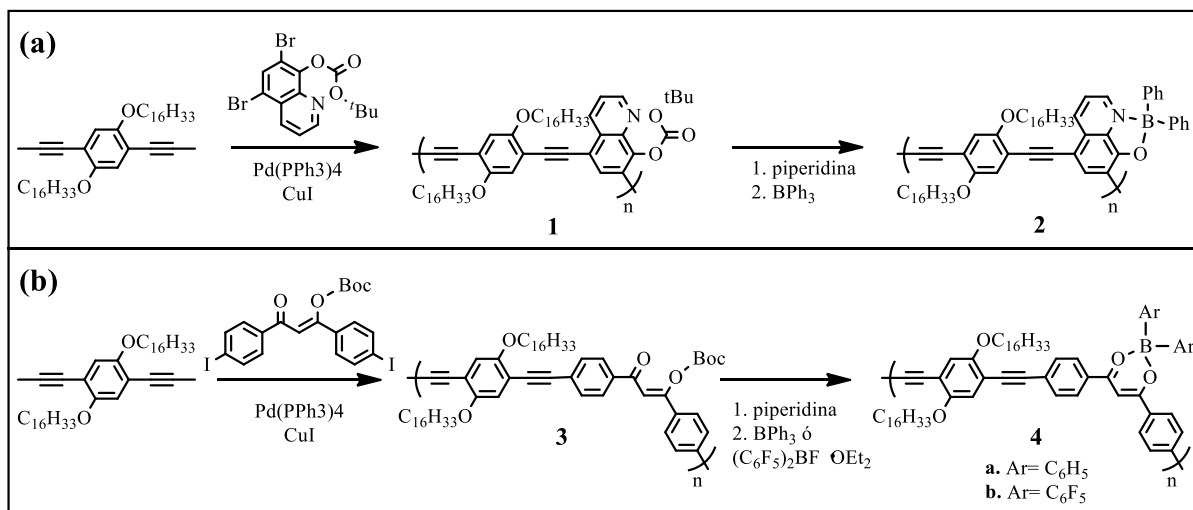


Figura 8. polímeros conjugados funcionalizados con sistemas de Boro tetraordinados.

2.3.1.3 Polímeros funcionalizados con grupos organoboranos colgantes.

En algunos trabajos iniciales, Lequan y sus colegas informaron que un poliuretano que presenta un resto triarilborano cromóforo como la cadena lateral, que consiste en un donante de arilamina unido por un grupo diazo a un receptor Mes_2B , fue funcionalizado con un grupo dihidroxietilamina que permitió para su uso como monómero bifuncional (**1**, Figura. 9a) en reacciones de poliadición con diisocyanatos resultando los polímeros **2** (Figura. 9a).^[86]

Shirota y sus colegas utilizaron el monómero organoborano ambipolar **3** (Figura. 9b) que se funcionaliza con un grupo vinilo para su incorporación a las poliolefinas. Informaron que la polimerización por radicales libres estándar de **3** proporciona un material polimérico (**4**, Figura. 9b) que exhibe una alta estabilidad térmica, una temperatura de transición vítrea alta de 194°C y una buena capacidad de formación de película.^[87] Jäkle y sus colaboradores desarrollaron un enfoque versátil de modificación de polímeros para introducir diferentes restos de triarilborano luminiscentes como grupos secundarios al poliestireno (Figura. 9c). El método sintético implica la decoración inicial de poliestireno con grupos sililo (**5**, Figura. 9c) que luego se pueden reemplazar cuantitativamente con tribromuro de boro para dar el polímero reactivo poli (4-dibromoborylstyrene) (**6**, Figura. 9c). Aprovechando la alta selectividad de las reacciones de intercambio de estaño-boro, uno de los sustituyentes de bromo de cada grupo BBR_2 fue reemplazado con un derivado de

bitiofeno para dar los polímeros sustituidos **7** (Figura. 9c), el tratamiento de **7** con CuMes en tolueno a 130°C produjo los polímeros **8** (Figura. 9c).^[88]

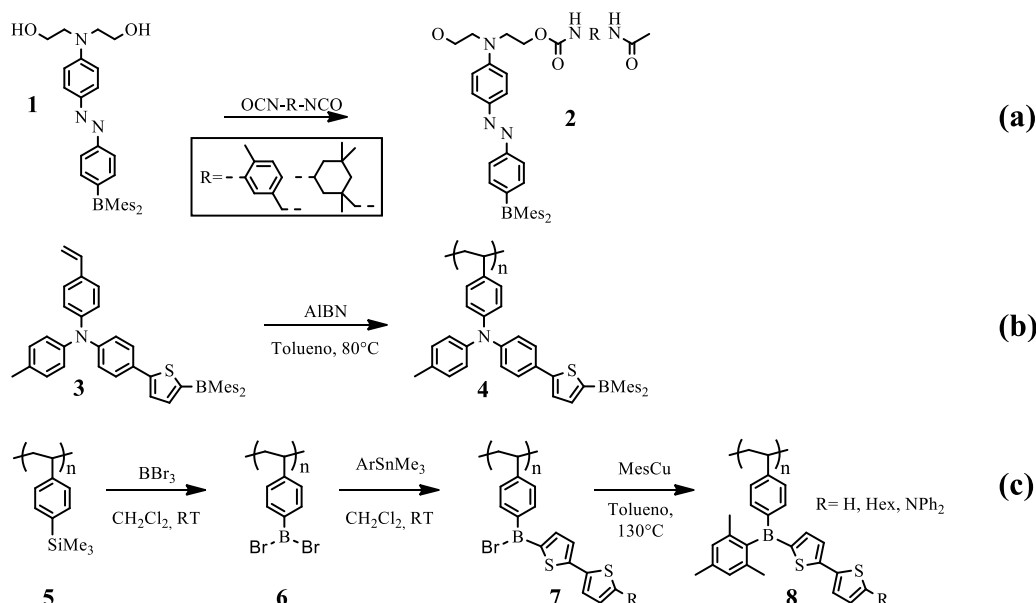


Figura 9. Polímeros funcionalizados con grupos colgantes organoboranos tricoordinados.

Los quelatos de organoboro también se han unido como grupos colgantes a las poliolefinas. Como ya se discutió en el contexto de los polímeros de organoboro de la cadena principal, la funcionalización del polímero con estos cromóforos es atractiva, porque se ha identificado una amplia gama de complejos tetracoordinados de boro como posibles candidatos para nuevos materiales de dispositivos electroluminiscentes.^[89] Las reacciones de sustitución de polímeros proporcionan una ruta directa a los polímeros de quinolato de organoboro como se muestra en el Figura 10. En 2004, se informó la preparación de quinolatos de organoboro poliméricos (**3**, Figura. 10a) mediante la alcoholisis de uno de los sustituyentes B-arilo en polímeros (**2**, Figura. 10a) con 8-hidroxiquinolina.^[90] Posteriormente se reportó por los mismos autores una segunda generación de polímeros de quinolato de organoboro (**5**, Figura. 10b) a través de un procedimiento más eficiente que aprovecha la alta selectividad de las reacciones de intercambio Sn/B de arildibromoboranos (ArBBr_2) con derivados de feniltrimetilestaño. La formación selectiva de las especies de diarilbromoborano (**4**, Figura. 10b) permite la unión directa del grupo quinolato sin la necesidad de pasar por el derivado de triarilborano (Figura. 10b).^[91]

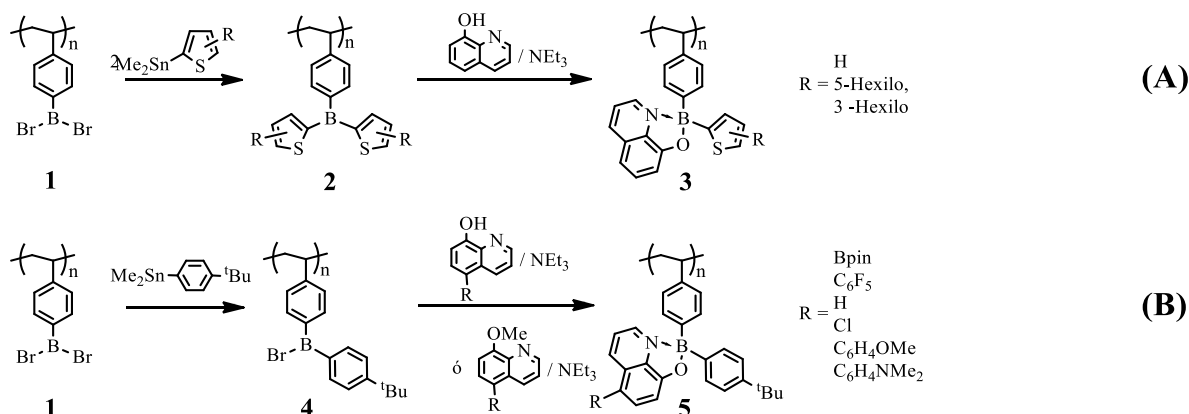


Figura 10. Polímeros funcionalizados con grupos colgantes organoboranos tetracoordinados.

Weck y sus colaboradores eligieron un enfoque sintético diferente para los polímeros de quinolato de organoboro funcionalizados de la cadena lateral. Los polímeros funcionalizados con hidroxiquinolona **1** (Figura. 11a) y **4** (Figura.11b) de diferente grado de funcionalización se prepararon a partir de copolímeros de poli (estireno-clorometilostireno) mediante reacciones de modificación del polímero (Figura. 11). Los polímeros funcionalizados con ligando se trataron luego con trifenilborano a TA durante 24 h, dando como resultado la formación de los polímeros **2** y **5** con rendimientos esencialmente cuantitativos.^[92]

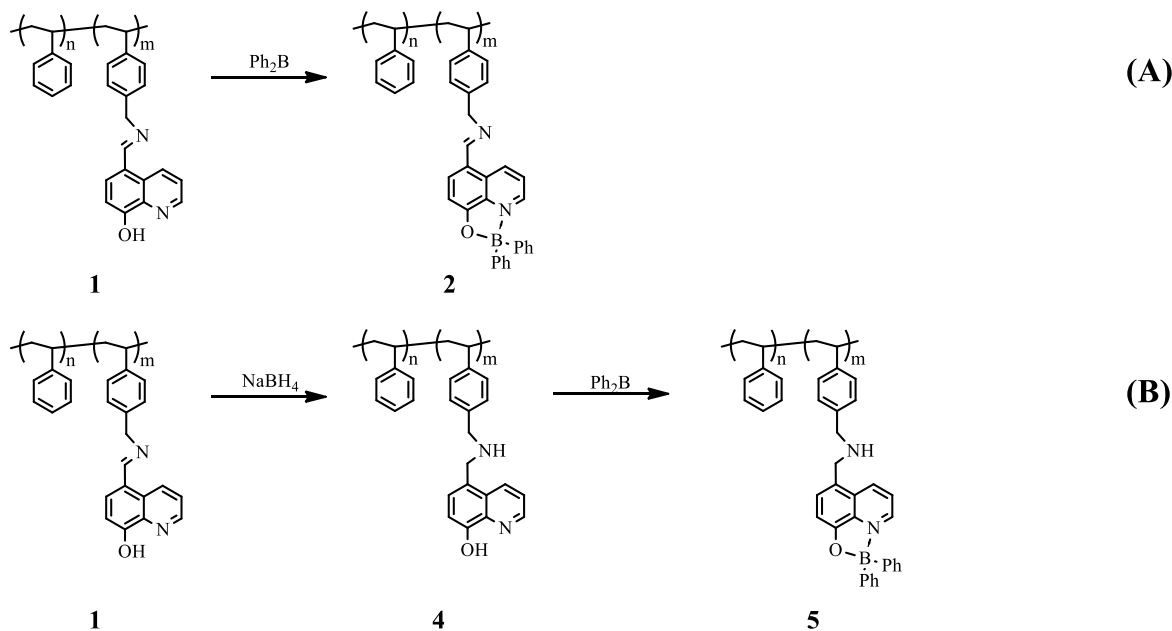


Figura 11. Polímeros funcionalizados con grupos colgantes hidroxiquinolato-organoboranos.

Los tintes de BODIPY se han incorporado a las poliolefinas mediante la unión a grupos de metacrilato y la posterior copolimerización con metacrilato de metilo no funcionalizado. Por ejemplo, García-Moreno y Arbeloa y sus colaboradores compararon las propiedades láser de los materiales en los que los colorantes BODIPY se disolvieron físicamente en polímeros de metacrilato con los derivados de la copolimerización por radicales libres de derivados polimerizables.^[93] Nagai y colaboradores prepararon copolímeros de bloque y homopolímeros luminiscentes utilizando un monómero metacrilato que se derivatizó con un derivado luminiscente de difluoro o dialquinil-BODIPY (**1**, Figura. 12). La polimerización reversible por transferencia de cadena de adición-fragmentación (RAFT) se realizó como un medio para controlar el peso molecular del poli (metacrilato de metilo) funcionalizado resultante (PMMA) y finalmente preparar copolímeros de bloque con poliestireno como segundo bloque (**3**, Figura. 12).^[94]

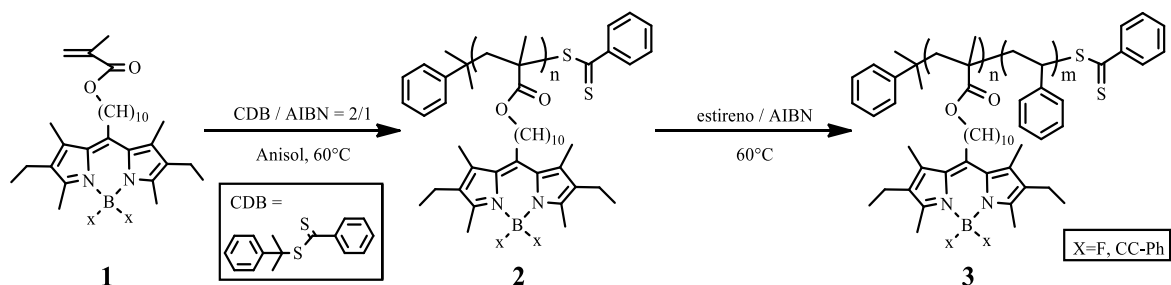


Figura 12. Polímeros y copolímeros con grupos colgantes de BODYPI.

2.3.2 Polímeros Que Contienen Ácido, Ester Borónico y grupos boroxina.

Es bien sabido que los ácidos borónicos pueden unirse reversiblemente a azúcares y otros compuestos de 1,2 o 1,3 dioles.^[95] Los polímeros que contienen grupos de ácido borónico tienen una capacidad similar para unirse a azúcares y glucoproteínas, y precisamente esta capacidad de los ácidos borónicos de formar complejos covalentes reversibles con 1,2- ó 1,3-dioles, es quizás la característica química más importante que los ha llevado a encontrar utilidad en una gran cantidad de aplicaciones biomédicas.^[96,97] Basado en la misma interacción, se han realizado muchos estudios con los copolímeros termorresistentes funcionalizados con ácido borónico empleados para la detección de glucosa.^[98-103] Los polímeros que contienen ácido borónico con su reactividad única y su comportamiento sensible a los estímulos tienen aplicaciones potenciales como materiales de autocuración, agentes terapéuticos, sistemas de administración de fármacos autorregulados, adsorbentes de nucleótidos y sensores de azúcares y glucoproteínas.^[104]

La polimerización por radicales libres iniciada por calor o AIBN (2,2'-azobis (2-metilpropionitrilo)), se ha aplicado a la homo y co-polimerización de olefinas que contienen ácido borónico y éster Borónico. En 2004 se reportó la copolimerización de NIPA con VPBA usando diversas relaciones de alimentación de monómero, las reacciones se llevaron a cabo en 1,4-dioxano a 65°C con iniciador de radicales AIBN a una concentración total constante de monómeros bajo la atmósfera de nitrógeno (**1**, Figura. 13).^[105] Copolímeros funcionales aniónicos que contienen boro fueron reportados, inicialmente se sintetizaron los polímeros **2** (Figura. 13) por polimerización de radicales complejos de ácido 4-vinilfenilborónico y anhídridos maleicos o citracónicos con 2,20-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador en DMF a 70°C bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente los copolímeros (**3**, Figura. 13) se sintetizan mediante el injerto parcial con α -hidroxi, ω -metoxi-poli(óxido de etileno) y la incorporación con poli(etilenimina).^[106]

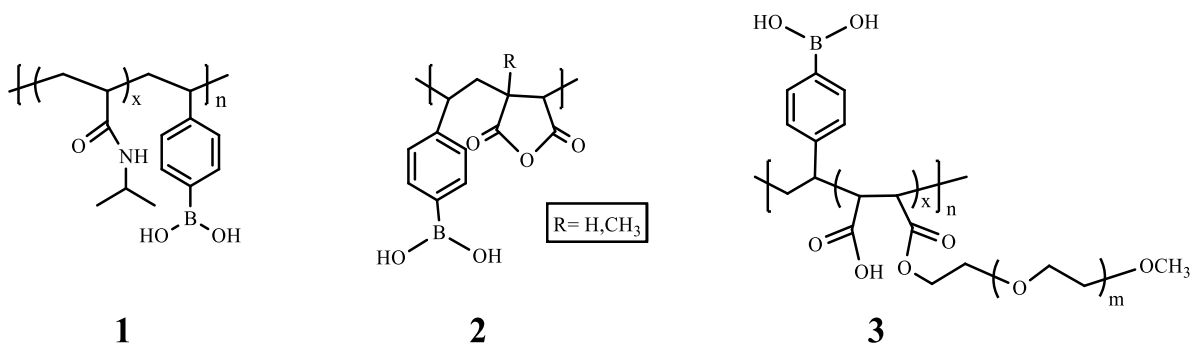


Figura 13. Estructuras de Polímeros (1 y 2) y el copolímero (3) que contiene ácido fenilborónico.

En 2005 fue informado por Jäkle y colaboradores un copolímero de bloques que contiene boro bien definido (**3**, Figura. 14a), usando la polimerización por radicales de transferencia de átomos (ATRP), se polimerizó 4-pinacolatoborylestireno para dar un producto con una distribución estrecha de peso molecular (PDI <1.1).^[107] Un método alternativo para la preparación de copolímeros de bloques funcionalizados con ácido borónico aprovecha el intercambio selectivo de los grupos trimetilsililo en especies ArSiMe_3 con BBr_3 .^[108] Partiendo de esta base fue sintetizado el copolímero de bloques anfifílico, poli(ácidoestirenoborónico)-b-poliestireno (PSBA-b-PS) (**3**, Figura. 14b), se obtuvo mediante intercambio de silicio-boro y posterior hidrólisis.^[107]

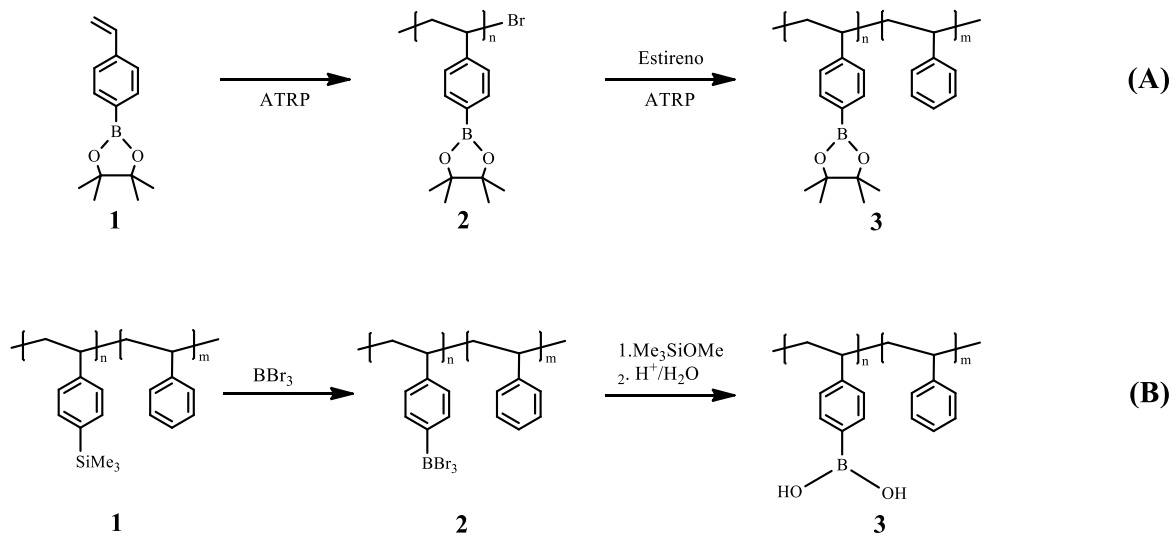


Figura 14. Ruta de síntesis de Copolímeros en bloque que contienen A) Ester borónico y B) Acido borónico mediante posmodificación

El grupo van Hest introdujo un monómero de estirilo con un grupo dialquilaminometilo adyacente al grupo de ácido borónico (ácido borónico de tipo Wulff). La interacción ácido-base de Lewis entre B y N reduce el pKa del ácido borónico, lo que favorece unión al azúcar a pH neutro. Un copolímero de bloque que contiene dicho bloque funcionalizado con ácido borónico en combinación con un bloque de poli(etilenglicol) hidrófilo (PEG) se sintetizó mediante polimerización RAFT usando un CTA basado en PEG (Figura. 15).^[109]

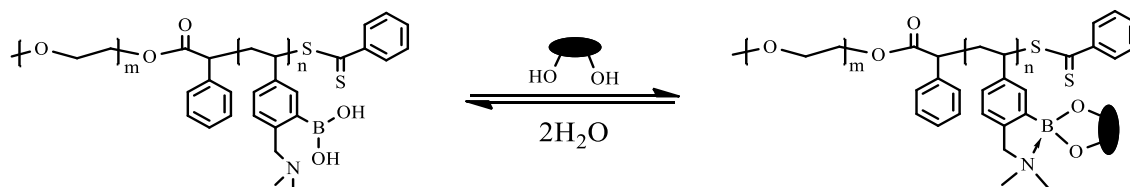


Figura 15. copolímero de bloque de ácido borónico tipo wulff a Unido a azúcar a un pH neutro.

Los polímeros conjugados que están funcionalizados con ácido borónico o grupos éster Borónico, también son prometedores como materiales sensoriales que funcionan en base a mecanismos de detección electroquímicos u ópticos.^[110] Fabre y sus colegas informaron sobre la síntesis de ácido borónico y polipirrol funcionalizado con éster de boronato (1, Figura. 16) y su uso como sensor de fluoruro conductimétrico.^[111] Freund y sus colegas prepararon polianilina funcionalizada con ácido borónico (2, Figura. 16)), poli(ácidoanilina borónico) (PABA) y demostraron que el polímero era altamente eficiente como sensor de sacarido.^[112,113] también demostraron la formación de nanopartículas

conductoras de PABA, con un tamaño promedio de 12-15 nm, sin el uso de surfactantes.^[114] He y sus colegas desarrollaron un nuevo compuesto PABA / DNA / SWNT para la detección de dopamina en el diagnóstico de la enfermedad de Parkinson. La detección de dopamina se basa en los cambios de conductividad en la formación del complejo (**3**, Figura. 16)).^[115]

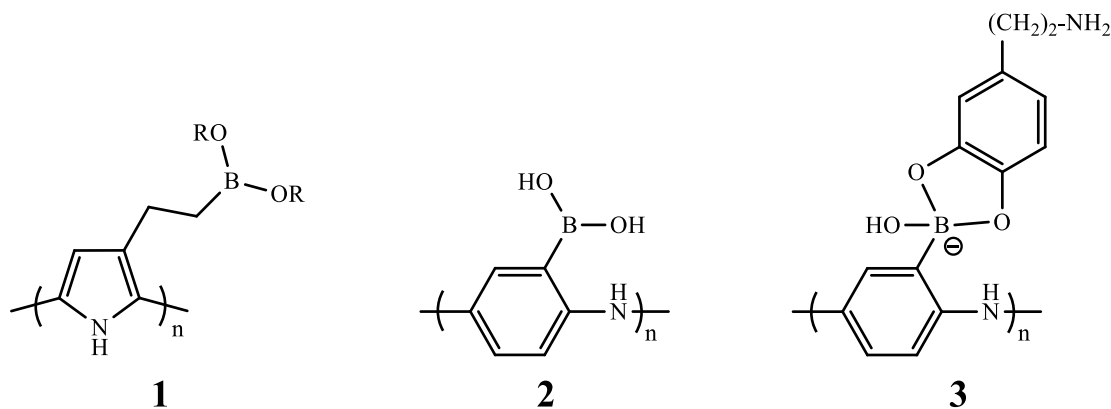


Figura 16. Polímeros conjugados funcionalizados con Ácido Borónico y Ester Borónico

Los materiales poliméricos derivados de boratos, boronatos y boroxinas cumplen funciones importantes como electrolitos sólidos en baterías de iones de litio, dispositivos electrocrómicos y otros dispositivos que requieren grandes conductividades iónicas.^[110] Típicamente, los componentes activos están preparados por tratamiento del polímero que contiene boro con una sal de litio tal como perclorato de litio, triflato de litio o triflimida de litio (TFSI). La formación de enlaces covalentes, por otro lado, se logra por reacción con especies de organolitio como n-butil litio, fenillitio, pentafluorofenil litio o naftillitio.^[116,117] Un método comúnmente utilizado para la formación de los polímeros que contienen boro es hacer reaccionar poli(etilenglicol) o poli(alcoholvinílico) (PVA) terminados en hidroxilo con polímeros fuente de borano como por ejemplo, **1**^[118] y **2**^[119] (Figura. 17) que contienen ácido de Lewis, como B_2O_3 o $BH_3 \cdot THF$, que da como resultado sitios con forma de estrella o peine.^[119,120] Los polímeros organoboronato lineales, por ejemplo el **3** (Figura. 17) se obtuvieron por condensación de poli(etilenglicol) con $MesBH_2$ o $[MesBH_3] Li$.^[116,121] También se ha reportado la síntesis de polímeros funcionalizados con boroxina,^[122] y se formaron sistemas de tetraarilpentaborato (**4**,Figura. 17) tras la condensación de polímeros funcionalizados con ácido arilborónico en presencia de $LiOMe$.^[123]

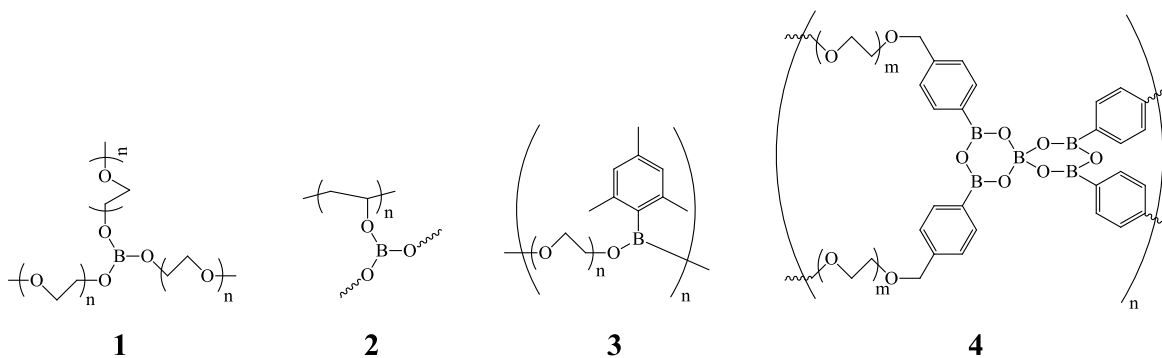


Figura 17. Materiales poliméricos derivados de boratos, boronatos y boroxinas

2.3.3 Polímeros Que Contienen Carborano

Los sistemas de grupos de carboranos, que pueden representarse mediante la fórmula general $C_pB_qH_{p+q}$, pueden considerarse derivados de los grupos de boranos mediante la sustitución de algunos de sus átomos de boro por átomos de carbono.^[36] Los grupos de carboranos conocidos se dividen en tres categorías, los closo, nido- y aracunocarboranos, donde los primeros están contruidos de jaulas poliédricas cerradas, mientras que los dos últimos incluyen aquellos carboranos en los que el poliedro de boro-carbono se asemejan a las formas de esqueletos de nido. Se sabe que las estructuras de capa cerrada de los closo-dicarbaboranos contribuyen a su asombrosa inercia química, especialmente a los ácidos, con los 1,2-, 1,7- y 1,12-dicarba-closo-dodecaboranos, mejor conocidos por los nombres más populares o- (**1**), m- (**2**) y p-carborano (**3**) (Figura. 18), respectivamente, son los más estables.^[36] Los carboranos, en general, y los carboranos icosaédricos, en particular, en sus formas neutras y aniónicas, también son conocidos por sus características excepcionales, tales como baja nucleofilicidad y alta hidrofobicidad, además de sus propiedades de extracción de electrones que tienen un carácter aromático altamente polarizable.^[124,125]

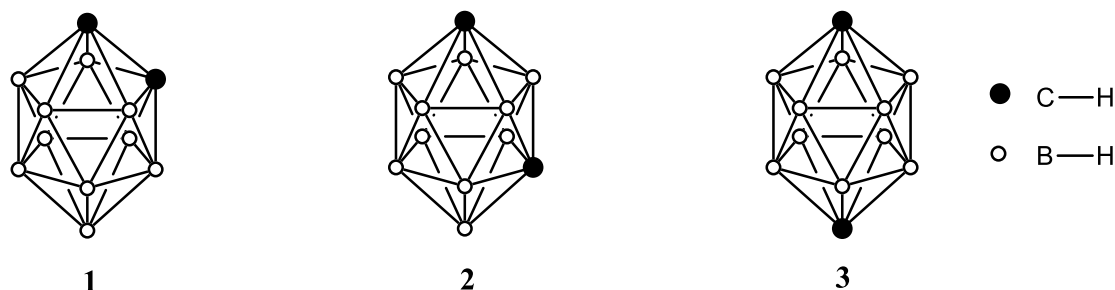


Figura 18. Estructuras de los dicarba-closo-dodecaboranos: Orto- (1), Meta- (2) y para-Carborano (3)

Las macromoléculas que contienen carborano han atraído mucha atención debido a su interesante estructura electrónica, contenido de boro excepcionalmente grande y alta estabilidad térmica. proporcionandole aplicaciones potenciales como materiales de alta temperatura y luminiscentes.^[126] Los polímeros que contienen racimos de borano y carborano se han empleado más ampliamente como precursores de carburo de boro, nitruro de boro y materiales cerámicos relacionados.^[36] Los copolímeros de bloques que presentan estos grupos como bloques de construcción son prometedores como precursores de las cerámicas porosas, que además podrían servir como plantillas para la síntesis de nanomateriales, en el almacenamiento y separación de gases, y como soportes para catalizadores. Además, debido a la gran sección transversal de captura de neutrones de los átomos de ^{10}B y la baja toxicidad, los dendrímeros y polímeros funcionalizados con carborano y metallaborano son prometedores para BNCT en el tratamiento del cáncer y como componentes de escudos de neutrones. También se prevén aplicaciones como resistencias en microlitografía.^[95,110]

Wade y Williams han informado sobre la síntesis de un análogo de poli(p-fenileno) a base de carborano. El polímero en forma de barra (Figura. 19) fue preparado por la policondensación catalítica de 1,12-bis-(4-clorofenil)-1,12-dicarbododecaborano, usando Zn y $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador.^[127]

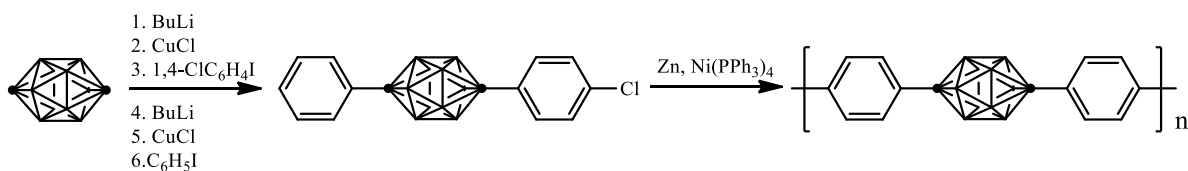


Figura 19. Ruta de síntesis del 1,12-bis-(4-clorofenil)-1,12-dicarbododecaborano.

Varios ejemplos informados de análogos de ciclofanos de carboranofano, compuestos obtenidos mediante el puente de las posiciones 1,4 o 1,3 de los anillos de benceno, enfatizan aún más esta analogía inorgánica-orgánica. Jones y sus colaboradores han informado sobre la síntesis de carboranofanos a partir de m-carborano, en el que los carbonos están en una relación 1,3 entre sí. Este compuesto se convirtió en el ditiol conocido, que reaccionó aún más en la presencia de KOH en etanol con 1, n-dibromoalcano ($n = 6, 7$ u 8) para producir tres $[n]$ carboranofanos (**2** y **3**, Figura. 20).^[128]

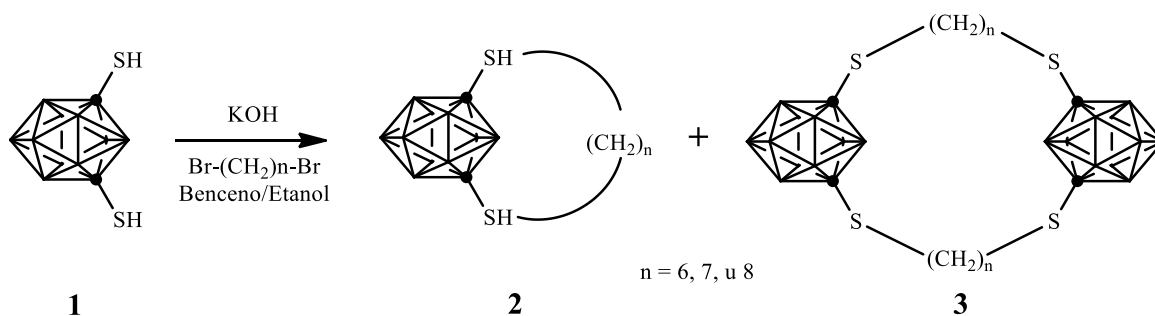


Figura 20. Síntesis de $[n]$ carboranofanos (**2** y **3**) obtenidos a partir de un ditiol-m-carborano.

Se ensambló un nuevo ciclooctafano (**3**, Figura. 21) mediante la reacción de condensación entre el derivado C,C'-dicobre (I) de m-carborano y 1,2-bis(4-yodofenil)-o-carborano. Se descubrió que el macrociclo adoptaba una confirmación de mariposa (ángulo diédrico de 143°) con las unidades de o-carborano en las puntas de las alas y los planos del anillo de fenileno aproximadamente perpendiculares a los planos del ala de la confirmación.^[129]

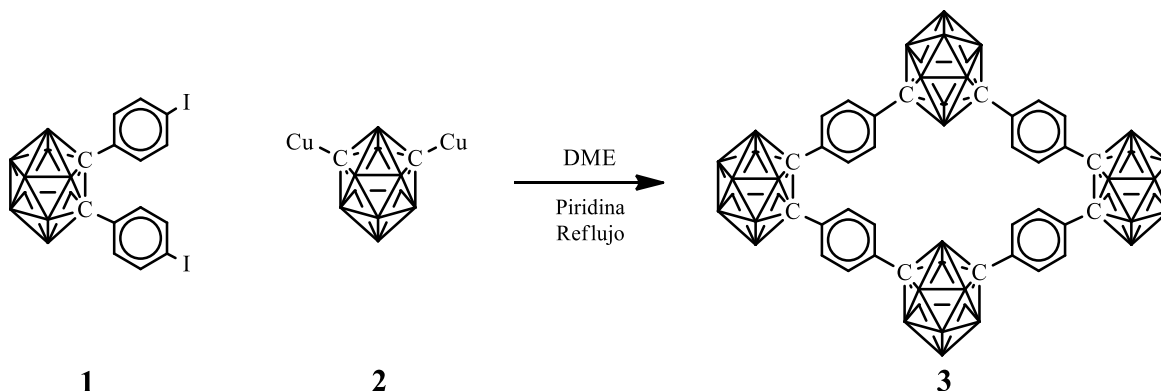


Figura 21. Rusta sintética del macrocilo ciclooctafano **3**.

Debido a su buena estabilidad térmica y química, los carboranos se utilizan en materiales resistentes al calor libres de halógenos. La fuerte afinidad del boro por el átomo de oxígeno

suprime la oxidación de los átomos de carbono y permite la formación de residuos inorgánicos que contienen boro.^[130] Keller y sus colegas exploraron los poli(metacarborano-disiloxano-diacetileno)s, que son atractivos porque los polímeros mantienen propiedades elastoméricas mientras obtienen estabilidad térmica y oxidativa del bloque de construcción de carborano. El poli(carborano-siloxano-acetileno) (**1**, Figura. 22) se sintetiza, mediante una reacción de dos etapas en un recipiente por la reacción de dilitiobutadiino con 1,7-bis (clortetrametilidisiloxi)-m-carborano.^[131] La síntesis y las propiedades térmicas de poli(carborano-silano) (PACS) terminados en fenilacetileno, que contienen grupos de metacarborano, también fueron informadas. El polímero (PACS) (**2**, Figura. 22) se sintetizó por la reacción de metildiclorosilano con 1,7-dilitio-m-carborano y fenilacetiluro de litio. La estructura se caracterizó usando FTIR, RMN de ¹H, ¹³C, ²⁹Si y cromatografía de permeación en gel.^[132]

Más recientemente Xing y Zhang, reportaron la síntesis y estudio de una serie poliimidas de carborano (**3-6**, Figura. 22). Inicialmente, se prepararon diaminas aromáticas de metacarborano de diferentes estructuras. La polimerización de estas nuevas diaminas con el dianhídrido 4,4'-oxidiftálico condujo a poliimidas de metacarborano con varias estructuras y propiedades térmicas. Los análisis térmicos revelaron que tienen una estabilidad térmica de moderada a ultra alta dependiendo de sus estructuras específicas, con temperaturas de descomposición del 5% que varían de 382 a 786°C en nitrógeno, y entre 388 y 1128°C en aire seco.^[133]

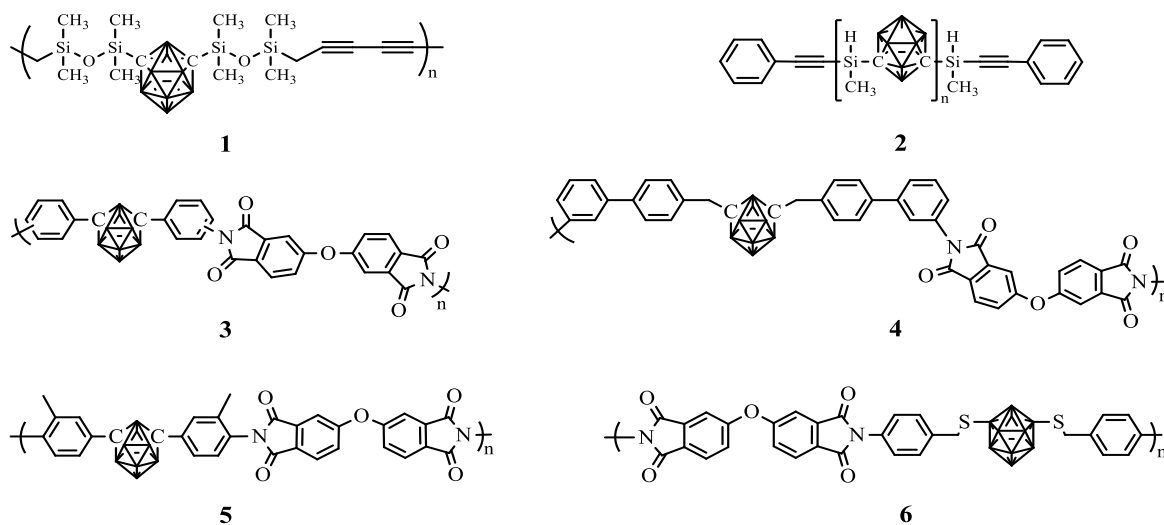


Figura 22. Polímeros que contienen carboranos con estabilidad térmicas.

Se ha demostrado que los carboranos, son buenos candidatos para la síntesis de materiales poliméricos emisores de luz. En 2009, se reportaron *o*-carboranos activos en emisión inducida por agregación en polímeros conjugados de cadena principal. Sintetizados mediante reacciones de policondensación de acoplamiento Sonogashira-Hagihara del monómero *o*-carborano **1** catalizadas por paladio, con compuestos de diino **2** en soluciones anhidras de THF y trietilamina a temperatura ambiente durante 48h bajo atmósfera de argón para proporcionar los polímeros **3** con excelentes rendimientos (Figura. 22).^[134] Los mismos autores reportaron también la síntesis de polímeros π -conjugados basados en *m*-carborano (**6**, Figura. 22), sintetizados de forma similar. Se encontró que los que poseen secuencias alternativas de metacarborano-*p*-fenileno-etinileno, exhiben una intensa emisión de luz azul en solución.^[135]

En 2013 se informó sobre la síntesis de un nuevo polímero luminiscente que contiene unidades de *p*-fenileno-etinileno y *o*-carborano unido a 9,12 alternativamente en la cadena principal, El polímero **9** (Figura. 23) se preparó con un rendimiento aislado del 95% por policondensación Sonogashira-Hagihara de **7** con **8** (Figura. 23). El polímero obtenido exhibe fotoluminiscencia azul intenso, proporcionando las primeras ideas sobre las propiedades ópticas de un colorante *o*-carbaborano disustituido 9,12.^[136]

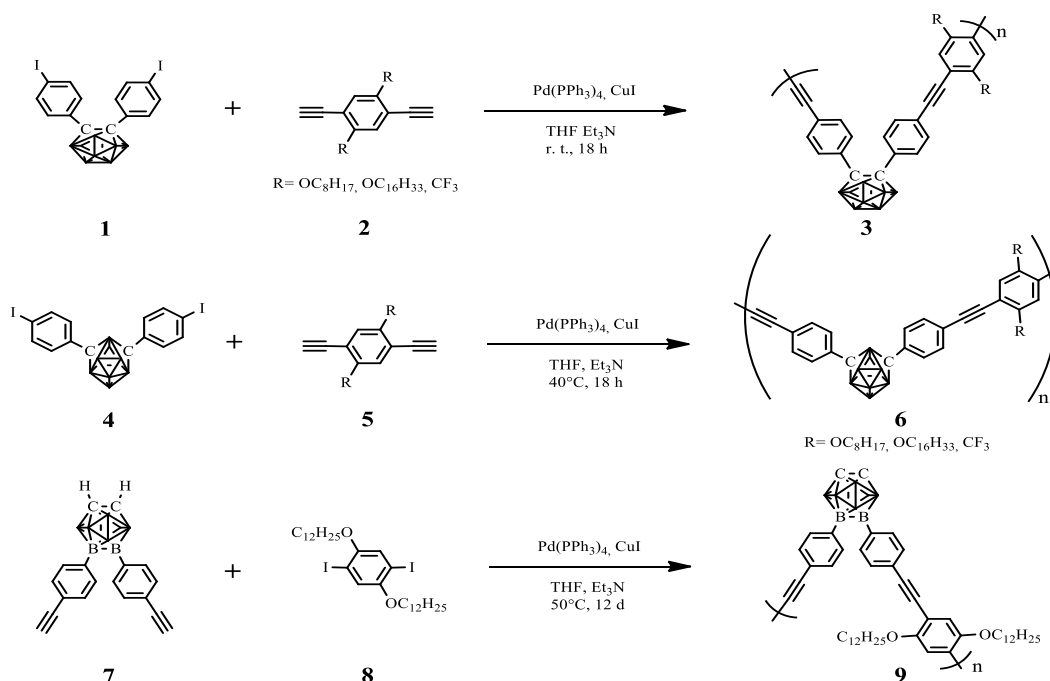


Figura 23. Polímeros π -conjugados basados en *o*- y *m*-carborano con propiedades luminiscentes.

Recientemente se reportó la síntesis y estudio de poli(dihexilfluorenos) que contienen carborano, El polímero PFCY se sintetizó a partir del monómero de bis(flourenil)carborano bromado mediante acoplamiento Yamamoto en presencia de 10% en peso de 4-bromostireno como una funcionalidad de etapa final. El PFCS se polimerizó mediante el acoplamiento de Suzuki del monómero de bis-(fluorenil) carborano bromado con éster bis (1,3-propanodiol) del ácido 9,9-dihexilfluoreno-2,7-diborónico, que se enfrió con un exceso de 4-bromostireno. Los polímeros experimentan un solvatocromismo drástico tanto en solución como en los estados sólidos, una característica que es ventajosa para su uso en aplicaciones de detección ambiental y biológica. ^[137]

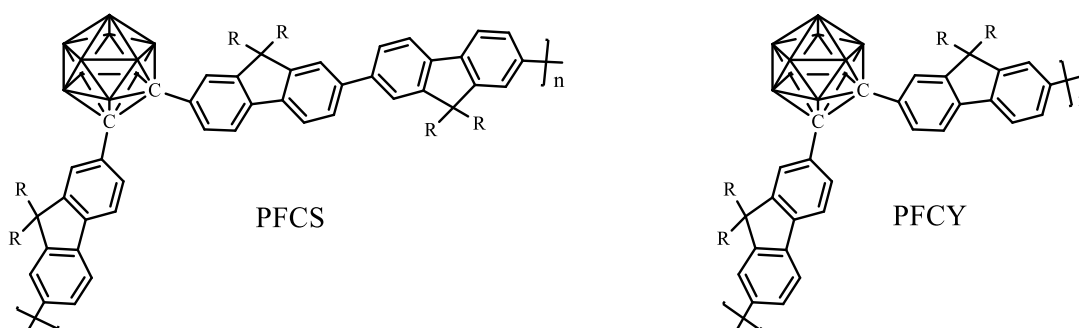


Figura 24. poli(dihexilfluorenos) que contienen carborano con propiedades luminiscentes.

2.3.4 Polímeros Luminiscentes que Contienen Boro

Los polímeros luminiscentes juegan un papel importante en la ciencia de los materiales, involucrando sensores químicos, dispositivos ópticos y electrónicos, así como aplicaciones de imágenes. ^[138–140] Muchísimos cromóforos se han descubierto e incorporado en estructuras poliméricas durante las últimas décadas. Los cromóforos de boro y los polímeros luminiscentes que contienen boro han atraído un interés particular, debido a su fácil síntesis, buena estabilidad, la amplia selección de ligandos disponibles, absorción y emisión sintonizables a través de toda la ventana espectral visible, así como otras propiedades fotofísicas novedosas, como la absorción de dos fotones, la fosforescencia a temperatura ambiente y la emisión dual. ^[7,38] Desde un punto de vista estructural, polímeros luminiscentes con cromóforos de boro en la cadena principal, cadena lateral o en la cadena final han sido sintetizados.

La síntesis de polímeros de quinolato de organoboro luminiscentes (**1**, Figura. 25) a través de un procedimiento de tres pasos a partir de un poliestireno sililado (Véase arriba Figura.

10a). Los polímeros sustituidos con hexilo emiten eficientemente luz a 513–514 nm tras la excitación a 395 nm.^[90] El grupo Fraser utilizó difluoroboron dibenzoilmetano (BF₂dbm) funcionalizado con hidroxilo como iniciador para polimerizar lactida. Los polímeros de poli(ácido láctico) (PLA) con un grupo final BF₂dbm luminiscente (**2**, Figura. 25) muestran propiedades fotofísicas interesantes e inusuales, a saber, fluorescencia intensa, retardada fluorescencia, absorción de dos fotones y fosforescencia a temperatura ambiente (RTP) sensible al oxígeno. En solución de diclorometano, el polímero y el iniciador muestran una absorción y emisión similares. Sin embargo, en estado sólido, con un aumento en el peso molecular, la emisión cambia de verde a azul (507 a 443 nm).^[141]

Los cromóforos de BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaceno) poseen altos rendimientos cuánticos, bajas tasas de cruce entre sistemas, coeficientes de absorción molar grandes y buena fotoestabilidad. Se utilizan como agentes de etiquetado biológico y para dispositivos electrónicos.^[142] El grupo Chujo sintetizó polímeros que contienen BODIPY conjugado mediante reacción de acoplamiento de Sonogashira. Un BODIPY sustituido con diiodo y varios aril-diinos se usaron como bloques de construcción (**3**, Figura. 25).^[143] También se ha informado la polimerización RAFT de monómeros de quinolato de boro luminiscentes. Los estudios cinéticos indican una polimerización de pseudo primer orden que conduce a homopolímeros estrechos. Mediante el uso de macro-CTA basados en PEO, se obtuvieron copolímeros de bloques anfifílicos, que forman micelas que exhiben una buena estabilidad en solución acuosa (**4**, Figura. 25). La luminiscencia de las soluciones de polímeros y micelas se puede ajustar utilizando diferentes ligandos de quinolato. El ligando de quinolato proporciona materiales emisores de verde, mientras que el ligando respectivo con un sustituyente de arilamina donador de electrones proporciona materiales emisores de rojo, debido a un proceso de transferencia de carga.^[144]

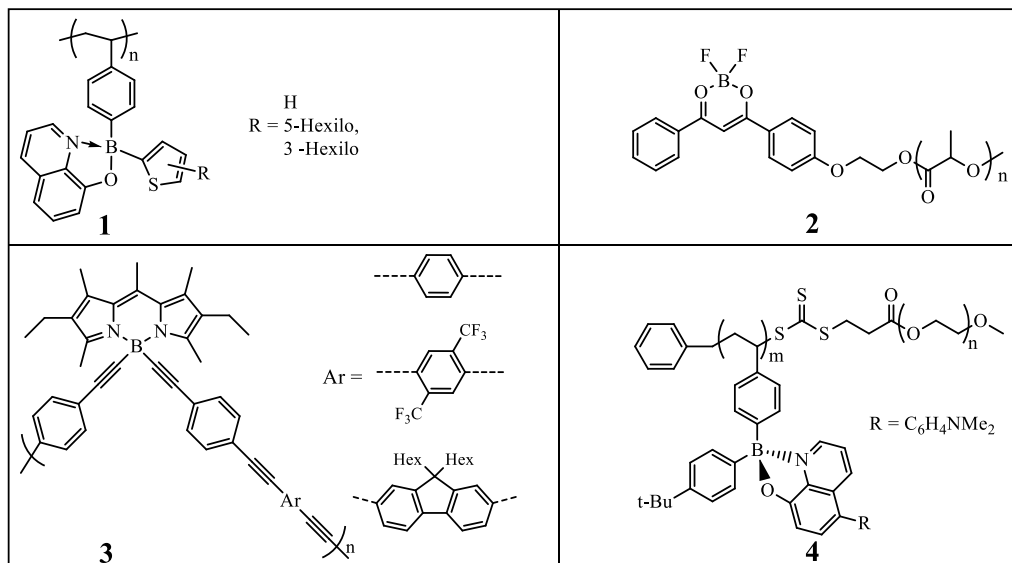


Figura 25. polímeros que contienen boro con propiedades luminiscentes.

En 2015 se informó la síntesis de un polímero orgánico microporoso de ácido Lewis (Figura. 26), basado en boro (BMOP) derivado de nodos de boro tris(4-bromo-2,3,5,6-tetrametilfenilo) y conectores de dietinilbifenilo con un tamaño de poro de 1.08 nm para detección selectiva y captura de iones F^- . BMOP mostró una emisión selectiva de color azul para iones F^- en mezclas acuosas con un límite de detección de 2.6 μM . Fuertes interacciones B – F facilitan el secuestro rápido de F^- por BMOP. La emisión de transferencia de carga intramolecular (ICT) de BMOP se puede regenerar de forma reversible mediante la adición de un exceso de agua, y el polímero se puede reutilizar varias veces.^[145]

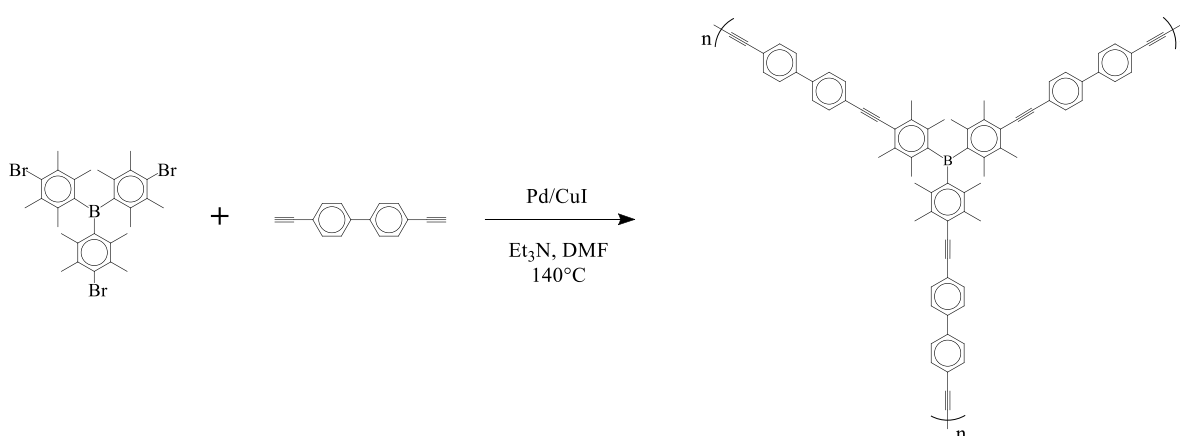


Figura 26. Ruta de síntesis del polímero BMOP.

Recientemente se informó la síntesis un complejo de quinolinato de mono-boro, B-1, con dos átomos de yodo en sus posiciones 5 y 7, el cual se usó para la preparación de polímeros mediante condensación con otros componentes. La combinación de los polímeros con una placa de vidrio o una placa de gel de sílice dio como resultado ocho películas fluorescentes. Las películas obtenidas se convirtieron en dispositivos, cada uno de los cuales podría funcionar como un sensor de fluorescencia individual. La integración de los dispositivos produjo una matriz conceptual de sensores. Los estudios de rendimiento de detección demostraron que la matriz de sensores mostró una poderosa capacidad de discriminación para los vapores de los alcanos saturados probados y los solventes encontrados comúnmente. La detección es rápida, sensible y totalmente reversible, como lo demuestran los tiempos de respuesta de menos de 1 s, el límite de detección de menos de 3,7 ppm y las mediciones repetibles en más de 50 repeticiones cuando se usó la película S7 como sensor y n-pentano como analito de muestra.^[146]

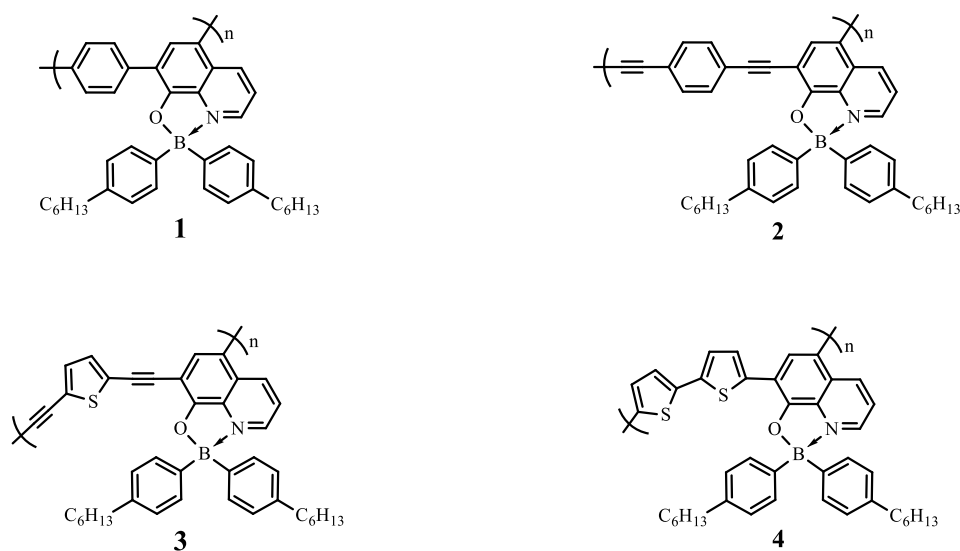


Figura 27. Polímeros basados en quinolato con propiedades fluorescentes.

Polímeros que contienen Cetoiminatos de Boro han demostrado tener propiedades ópticas interesantes. Chujo y colaboradores diseñaron y sintetizaron polímeros de cetoiminatos (**1**, Figura. 28). Se observó una emisión verde intensa del polímero del ligando solo en solución diluida, y se observó enfriamiento causado por agregación ACQ en la película. Además, la emisión de rojo fue inducida por la complejación con boro, lo que indica que el sistema de conjugación se alargó a través de la cadena principal del polímero. Curiosamente, el

polímero que contiene boro mostró una mayor eficiencia de emisión en película que en solución. Lo que indica un comportamiento típico de emisión inducida por agregación AIE.^[147] Posteriormente los mismos autores reportaron diferentes polímeros que contienen cetoiminato de boro cambiando los puntos de conexión (**2**, Figura. 28). Según las mediciones ópticas, se observó luminiscencia en estado sólido, aunque también se detectó ACQ. Estos datos sugieren que los movimientos moleculares en los grupos fenilo en la base de las cetonas juegan un papel crítico en las propiedades AIE de los cetoiminatos de boro.^[148]

Más recientemente el grupo de Chujo informó el diseño de un complejo con un ligando fusionado con el fin de mejorar la capacidad de respuesta ambiental y la eficiencia de emisión del cetoiminato de boro.^[149] Al utilizar estos complejos fusionados como monómeros, se obtuvieron los polímeros (**3** y **4**, Figura. 28). Que exhibieron una emisión intensa tanto en los estados de solución como de película. De manera interesante, encontramos que uno de los polímeros lineales presentaba luminiscencia termocrómica en solución. El espectro de emisión de la solución de polímero en cloroformo mostró dos bandas de emisión a ~530 y 580 nm por debajo de 30 ° C, mientras que al calentar la solución de polímero, la banda de emisión a ~580 nm disminuyó drásticamente y casi desapareció a 50 ° C. Solo se detectó la banda de emisión a ~530 nm después del calentamiento.^[150]

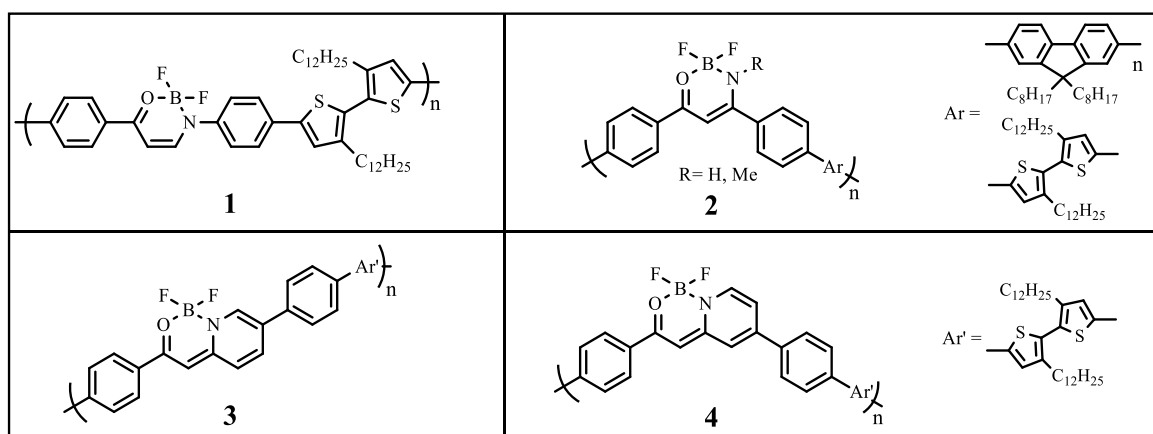


Figura 28. Polimeros que contienen Cetoiminatos luminiscentes.

Al introducir un enlace B–N, se mejora la flexibilidad y, por consiguiente, se puede inducir la AIE y el luminocromismo sensible a estímulos. Por lo tanto, se puede esperar que se

obtenga una mayor sensibilidad ambiental, seguida por la capacidad de respuesta ante los estímulos, si se mejora la flexibilidad molecular. Sobre la base de esta idea, se diseñaron y sintetizaron polímeros basados en diiminato de cadena principal, y se observó que la intensidad de emisión y el color podían ajustarse por los efectos sustituyentes (Figura. 29). Se descubrió que, al modificar los sustituyentes de la cadena lateral para ajustar las propiedades de los materiales, se desarrollaron sensores tipo película.^[151]

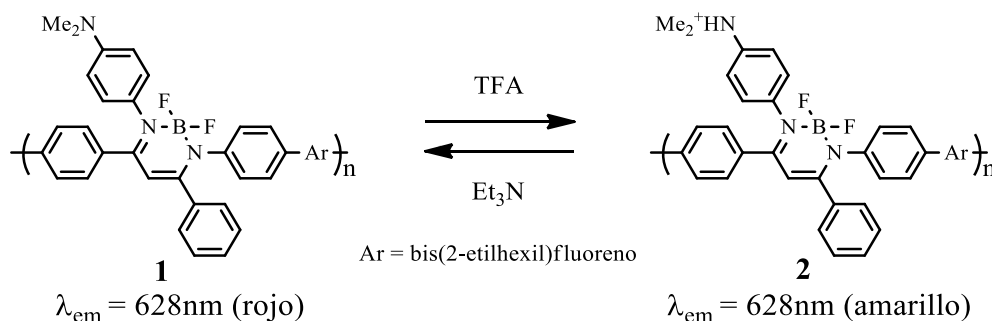


Figura 29. Polímeros fluorescentes basados en diiminatos (diferentes sustituyentes laterales).

Más recientemente para investigar la influencia de la alteración de los puntos de conexión, se sintetizaron una serie de co-polímeros alternos compuestos de diiminato de boro con puntos de conexión variables a las unidades de monómero. Se evidenció que todos los polímeros tenían propiedades de emisión inducida por agregación (AIE), y sus películas presentaban diversos colores de verde a naranja dependiendo del tipo de comonómero como el fluoreno y el bitiofeno y los puntos de conexión. Como resultado, se demostró que se cambió el carácter de transferencia de carga en las propiedades de emisión de los polímeros. Esto significa que el reemplazo del punto de conexión en los complejos de diiminato podría ser una estrategia prometedora no solo para regular el color de emisión sino también para agregar capacidad de respuesta ambiental a las propiedades de luminiscencia derivadas de los caracteres intrínsecos de la emisión de CT sin cambiar los componentes químicos.^[152]

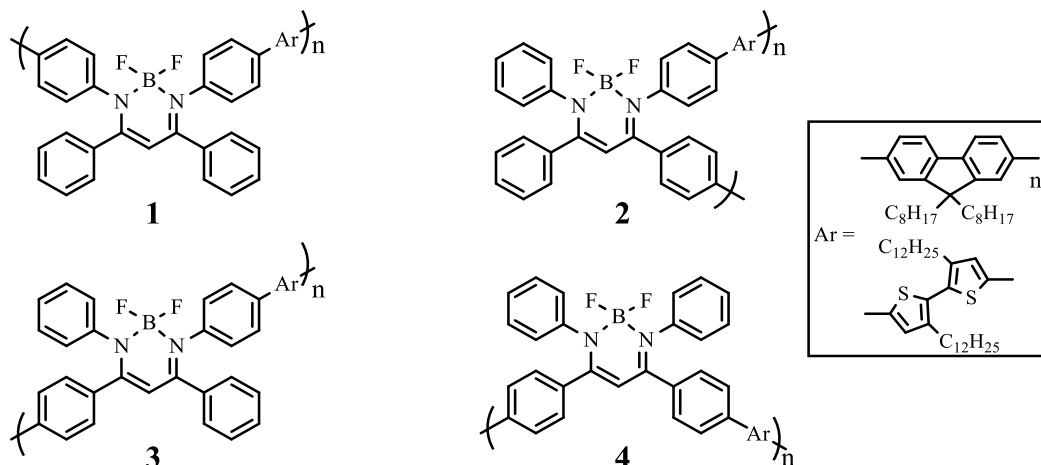


Figura 30. Co-polímeros fluorescentes de diiminatos (diferentes comonómeros y puntos de conexión).

2.4 Oligoboranos

El primer diborano (4) B_2Cl_4 con precisión electrónica fue sintetizado por Alfred Stock y col. en 1925 a partir de BCl_3 mediante descarga de arco entre un ánodo de Zn y un cátodo de Al bajo N_2 a baja temperatura.^[1] Más tarde, Schlesinger y sus colaboradores mejoraron significativamente este método utilizando una descarga incandescente entre los electrodos de mercurio, que permitió la síntesis de B_2Cl_4 en una escala de varios gramos.^[153] De aquí en adelante se han realizado avances significativos en la química de los compuestos a base de boro. Sin embargo, pocas rutas de acoplamiento boro-boro son conocidas, básicamente acoplamiento reductor de haloboranos, deshidroacoplamiento catalítico, acoplamiento de borileno e hidroboreación de diborenos, que por lo general requieren compuestos y condiciones especiales de boro. Razón por la cual, el alcance de las posibilidades sintéticas está muy limitado hasta la fecha.

2.4.1 Métodos de obtención de Oligoboranos.

2.4.1.1 Acoplamiento Reductor de Haloboranos.

La reducción de haloboranos es el método predominante para la construcción de enlaces B-B con precisión electrónica; pero presenta varias desventajas, entre ellas la generación de especies radicales reactivas durante las reacciones que requiere sustituyentes voluminosos o π en el centro de boro, el control de la longitud de la cadena, el tamaño del

anillo o incluso la selectividad para productos lineales, cíclicos o poliédricos es muy deficiente.^[12]

La estabilización del donante π proporcionada por los sustituyentes dialquilamino permitió la síntesis y aislamiento del primer diborano (4) en 1960 por *R. J. Brotherton y col.* El tetra-(dimetilamino)-diborano $[B_2(NMe_2)_4]$ se preparó mediante acoplamiento reductor de halo-bis-(dimetilamino)-boranos $[(Me_2N)_2BCl]$ con sodio fundido muy disperso según (**Ec. 1, Figura. 31**). Este compuesto resultó estable a 200° en presencia de aire seco, además el tetra-(dimetilamino)-diborón condujo a una variedad de tetra-(amino)-diboranos mediante reacciones de transaminación con aminas primarias y secundarias (**Ec. 2, Figura. 31**).^[154] Utilizando la misma metodología, Nöth y col. en 1970 lograron aislar varios oligoboranos con precisión electrónica de fórmula $[B_n(NR_2)_{n+2}]$ ($n=2-8$) mediante el acoplamiento reductor de varios (dialquilamino)haloboranos, como por ejemplo R_2NBCl_2 , $(R_2N)_2BCl$, o $(R_2N)_3B_2Cl$ ($R=CH_3$) con una aleación de Na/K, sin embargo el aislamiento de compuestos puros con $n>2$ causa dificultades y se obtuvo muy bajos rendimientos, por ejemplo $n=3$ (5,5%) y para $n>5$ no se logró separación por destilación sin descomposición (**Ecs. 3-5, Figura. 31**).^[15] Unos años más tardes en 1980 lograron aislar hexakis(dimetilamino)ciclohexaborano $B_6[N(CH_3)_2]_6$, a partir de residuos de destilación de la deshalogenación de $[(CH_3)_2N]_2BCl$, sin embargo estos compuestos solo fueron caracterizados mediante RMN y no se logró su elucidación estructural mediante DRX.^[155]

Por otro lado *T. Davan y J.A. Morrison* sintetizaron el tetra-t-butiltetraborano(4) (B_4t-Bu_4) a partir de t-butilitio y el B_4Cl_4 , este último sintetizado previamente a partir de BCl_3 mediante descargas de radiofrecuencia ($\sim 10MHz$) (**Ec. 6, Figura. 31**).^[156,157] Un año más tarde Klusik y Berndt sintetizaron el $[B_4t-Bu_4]$ a partir de $B_2t-Bu_2Cl_2$ y aleación de Na/K, el cual pudo reducirse aún más al anión radical $[B_4t-Bu_4]^-$, identificando mediante espectroscopia ESR, por lo que postularon una estructura de anillo doblado o mariposa clásica (**Ec.7, Figura. 31**).^[158] Mientras que *Peter Paetzold y col.* lograron sintetizar (B_4tBu_4) utilizando también aleación de Na/K, pero en este caso partiendo de $tBuBF_2$ (**Ec. 8, Figura. 31**), el cual mediante difracción de rayos X reveló una estructura tetraédrica, este compuesto de organoboro resultó ser inerte.^[159]

La reacción de Et_2NBCl_2 con potasio en ciclohexano en ebullición proporcionó una mezcla de aminoboranos, que contiene, 20-25% en moles de ciclo- $(BNEt_2)_3$ (**1**), ciclo- $(BNEt_2)_4$ (**2**) y

ciclo-(BNEt₂)₆ (**3**), respectivamente, así como cantidades variables de closo-(BNEt₂)₆ (**4**) (**Ec. 9, Figura. 31**). **1** y **3** fueron altamente enriquecidos por medio de HPLC y **4** fue aislado por cromatografía en columna y cristalización. Al permanecer en solución a temperatura ambiente, el isómero ciclo **3** se reorganiza lentamente hacia el closo-isómero **4**, mientras que a temperaturas elevadas se produce la conversión inversa.^[160]

La síntesis de tetraboranos B₄R₄ estables, deshalogenando derivados de diborano (**4**) con impedimento estérico en lugar de los compuestos RBX₂ fue realizada por Siebert y Col. El tratamiento de [B₂(N/Pr₂)₂Cl₂] **3e** con una aleación de Na/K en hexano (20°C, 48 h) da como resultado la formación de una mezcla de reacción de color verde grisáceo, de la cual se aislaron el **2e** azul (18%), **4** incoloro (2%), y **5e** incoloro (3%) (**Ec. 10, Figura. 31**).^[161]

El concepto de estabilización de los centros de boro de bases de Lewis mediante donadores de carbenos (HC) heterocíclicos voluminosos, también ha sido empleado para reacciones de acoplamiento reductor. Por ejemplo la reducción de RBBr₃ (R=C{N(2,6-Prⁱ₂C₆H₃)CH}₂) con KC₈ en Et₂O en condiciones ambientales, produjo (R(H)₂B–B(H)₂R) (cristales incoloros en bloques estables al aire) y (R(H)B=B(H)R) (cristales en forma de láminas de color rojo anaranjados sensibles al aire) (**Ec. 11, Figura. 31**).^[162] Mediante un procedimiento similar la reducción con exceso de litio metálico en THF de **1** (R=Mes) ó **2** (R=Dur) en condiciones ambientales produjo espontáneamente un color rojo oscuro que indica la rápida (~50min) formación de diborenos **3** y **4** (**Ec.12, Figura. 31**).^[163] Así como también La reducción del bis (9-borafluorenil)metano **1** con exceso de litio proporciona la sal dianión Li₂[**1**] (**Ec. 13, Figura.31**).^[164]

El primer sistema π aromático tipo Hückel con un esqueleto de boro puro fue sintetizado por H. Braunschweig y col., Los autores presentaron el aislamiento del dianión triboraciclopropenil, un análogo basado en boro del catión ciclopropenilo, que pertenece a la clase prototípica de los compuestos aromáticos π de Hückel. La reducción de Cl₂BNCy₂ por el metal sódico produjo [B₃(NCy₂)₃]²⁻, que se aisló como su sal dimérica de Na⁺ (Na₄[B₃(NCy₂)₃]₂·2DME; con un rendimiento del 45% (**Ec. 14, Figura. 31**).^[165]

Ec.

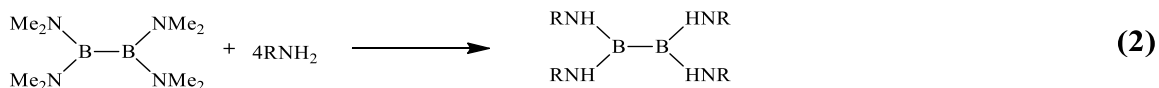
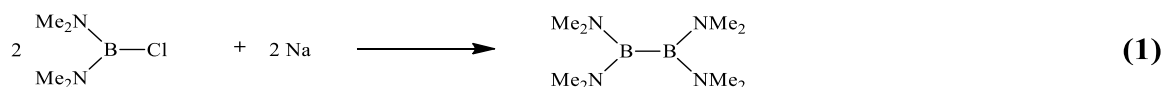
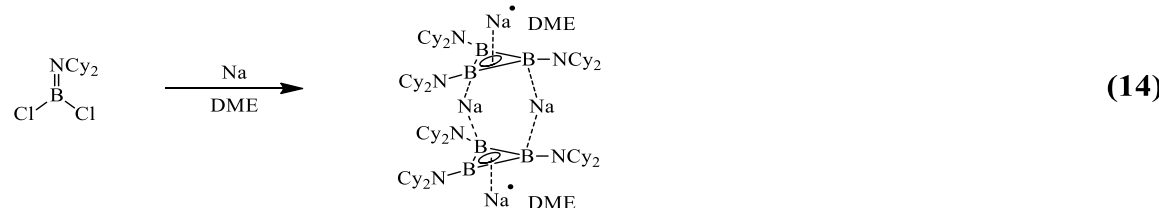
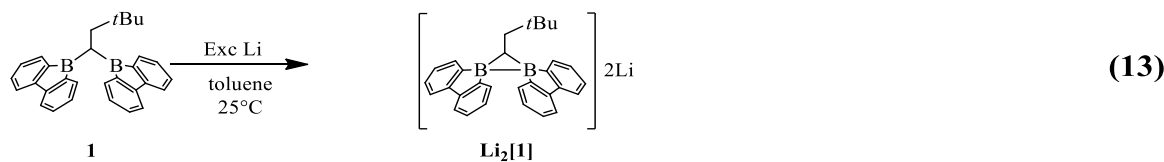
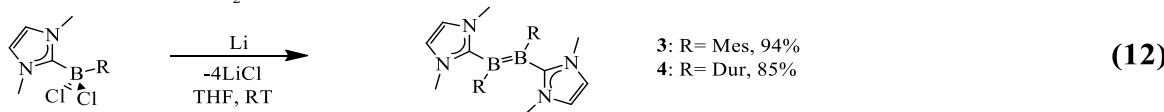
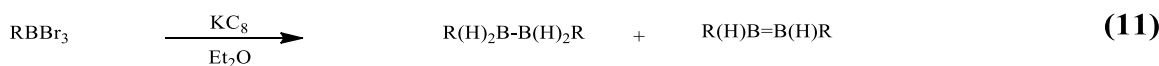
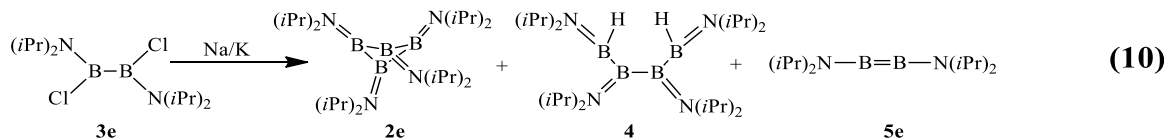
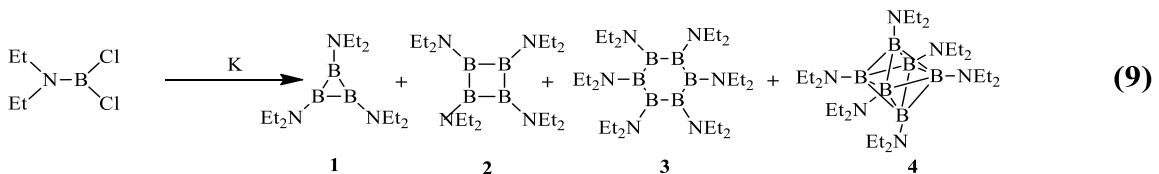
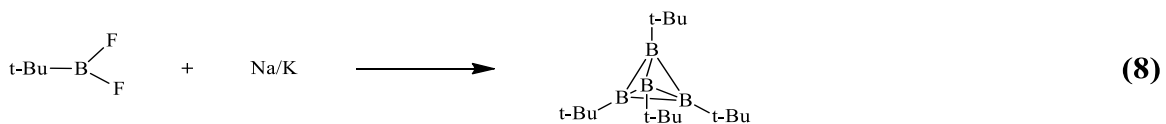
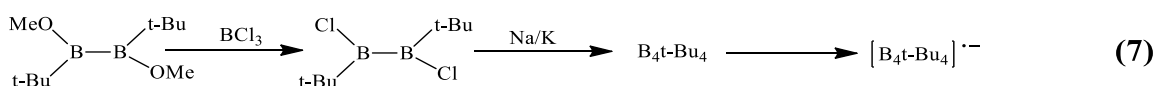
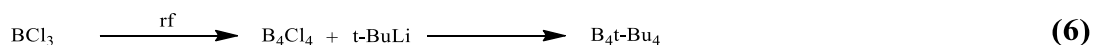
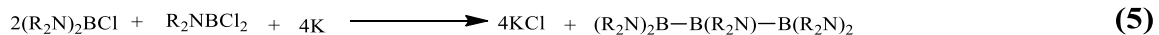
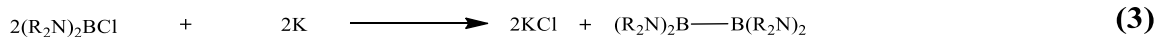

 R = [CH₃]; [CH₂(CH₂)₄CH₃]; [C₆H₅]


Figura 31: Reacciones de Acoplamiento Reductor de Haloboranos.

En 2018, en un intento por preparar cadenas de boro con orbitales π parcialmente llenos, se informó sobre el acoplamiento reductor de aductos de Lewis dihaloboranos sustituidos con boril para formar diborildiborenos que presentan cadenas B_4 significativamente conjugadas con dos electrones π . La reducción de los aductos de 1,1-dibromodiborano resultantes condujo al acoplamiento reductor y al aislamiento de 1,2-diborildiborenos doblemente estabilizados con NHC (Figura. 32). Estos compuestos son los primeros ejemplos de moléculas que exhiben deslocalización de electrones π sobre una cadena de todo boro.^[16]

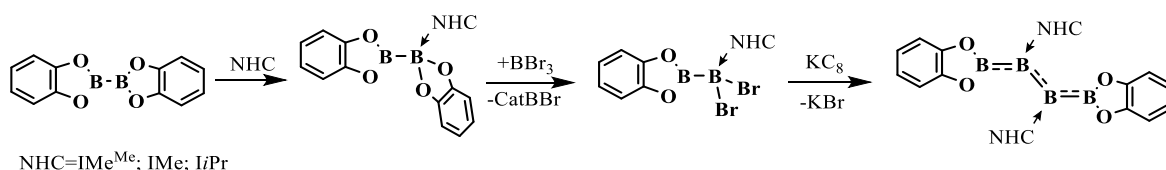


Figura 32. Ruta de síntesis de diborildiborenos doblemente estabilizados con NHC.

Más recientemente fue presentada la síntesis de un tetraborano (6) con puente de hidrógeno en tres pasos, a partir de la reacción entre borillitio con dos equivalentes de trimetilborato para dar un diborano (4) asimétrico **2** con dos sustituyentes amino y dos sustituyentes alcoxi con un rendimiento del 78%. El tratamiento de **2** con dos equivalentes de tribromuro de boro inducida por reacción de intercambio de ligando para proporcionar diaminodibromodiborano (4) **3** con un rendimiento del 53%. La reacción de **3** con cinco equivalentes de grafito de potasio en tolueno a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ generó el tetraborano(6) **4** (Figura.33).^[166]

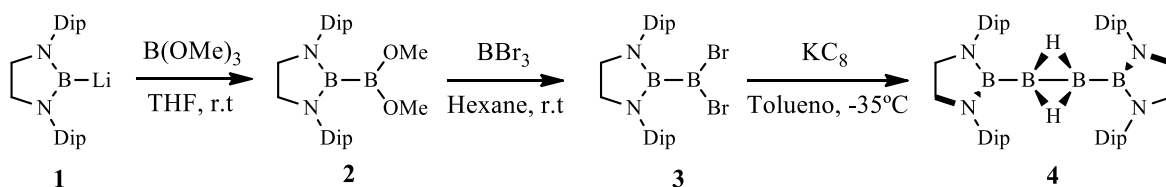


Figura 33. síntesis de tetraborano (6) con puente de hidrógeno (*Dip*= 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

2.4.1.1.1 Mecanismos Propuestos Para la Reducción de Haloboranos

El mecanismo del acoplamiento reductor de haloboranos aún no está claro. Los dos mecanismos más probables son: (1) reducción de dos electrones de un borano que conduce a un anión boril, seguido de un ataque nucleofílico en un haloborano adicional

(Ruta 1, Figura. 34); y (2) el acoplamiento de dos especies de radicales boril generados por la reducción en un electrón de haloboranos (Ruta 2, Figura. 34).^[12,167]

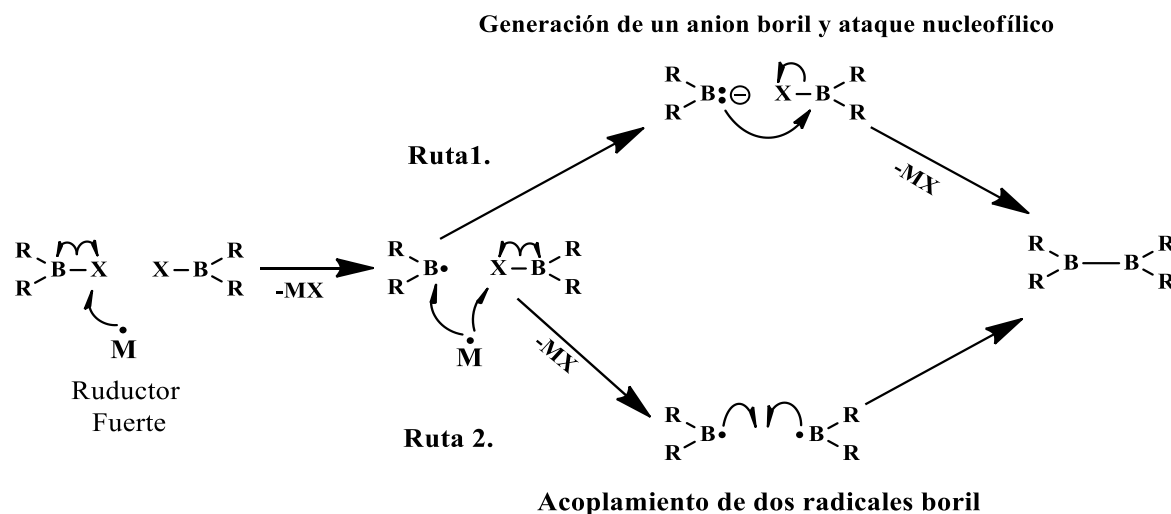


Figura 34. Posibles mecanismos de Acoplamiento reductor de haloboranos. Tomado de H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013, 52, 3574–3583.

2.4.1.2 Deshidroacoplamiento catalítico.

Las reacciones de deshidroacoplamiento catalítico de compuestos con enlaces elemento-hidrógeno proporcionan una alternativa atractiva a los protocolos convencionales para la formación de enlaces B-B, porque solo producen dihidrógeno como subproducto. Aunque el punto de enfoque principal fue el mecanismo de la formación de enlaces B-C, las reacciones de deshidroacoplamiento que transforman los enlaces B-H en enlaces B-B se consideraron tangencialmente en investigaciones experimentales y teóricas.^[168] Los primeros reportes de reacciones de deshidroacoplamiento catalítico mediadas por metales fueron desarrollados por Sneddon y col, a principios de la década de 1980. publicaron una serie de artículos sobre la formación de enlaces B-B entre grupos de boranos, donde se encontró que PtBr₂ actuaba como un catalizador de deshidrodimerización general para hidruros de boro y carboranos que conducen a la formación de compuestos de jaulas poliédricas unidas por enlaces B-B. por ejemplo la reacción de deshidroacoplamiento catalítico que involucra un enlace B-H, se informó en la reacción del borano [B₅H₉] con PtBr₂ para dar origen al diborano 1:2'[B₅H₈]₂, en cuyo caso se cree que la especie de Pt IV es un intermediario en el ciclo catalítico.^[169–171]

Los primeros diboranos (4) aislables con enlaces B-H terminales, protegidos por grupos voluminosos 1,1,3,3,5,5,7,7-octaetil-s-hidrindacen-4-ilo (Eind) 1,1,7,7-tetrametil-3,3,5,5-tetrapropil-shidrindacen-4-ilo (MPind), fueron sintetizados por el grupo de Matsuo y Tamao. En ambos ejemplos, los grupos voluminosos S-hidrindacen-4-ilo permitieron la estabilización de 1,2-diaril-1,2-dihidrodiboranos (4), que presentan puentes o hidruros terminales dependiendo del patrón de sustitución de los ligandos de arilo.^[175,176]

Himmel y colaboradores han estudiado exhaustivamente la reactividad de los aductos de Lewis del borano (BH_3) con guanidinas bicíclicas ($\text{hppH}\cdot\text{BH}_3$, Figura. 7). En 2010 informaron sobre la reacción deshidroacoplamiento catalítico de $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ que conducen al diborano (4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ doblemente estabilizado con dos puentes de hpp (hpp = 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidinato) en condiciones suaves (Ec. 1, Figura.36). probando varios pre-catalizadores de deshidrogenación, donde el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ proporcionó los mejores resultados, el cual permitió la deshidrogenación cuantitativa a 60 °C.^[177] También reportaron esta misma reacción con pre-catalizadores de metales del Grupo 9 con estado de oxidación +1, obteniendo buenos resultados cuando usaron catalizadores de Rh.^[178] En 2013 reportaron la abstracción de hidruro de $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ efectuada con el ácido de Lewis $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, que conduce a la formación del anión borato $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, como lo demuestra el análisis de RMN de la mezcla de reacción. Sorprendentemente, la reacción proporcionó una sal dicationica, el tetraborano $[\text{B}_4\text{H}_2(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ (Ec.2, Figura. 7), que es el dímero del producto de monocatión esperado.^[179] Más recientemente informaron sobre reacciones rápidas de deshidroacoplamiento boro-boro, las cuales pudieron lograrse a temperatura ambiente mediante la adición de yodo elemental a boranos (Ec. 3, Figura. 36).^[180]

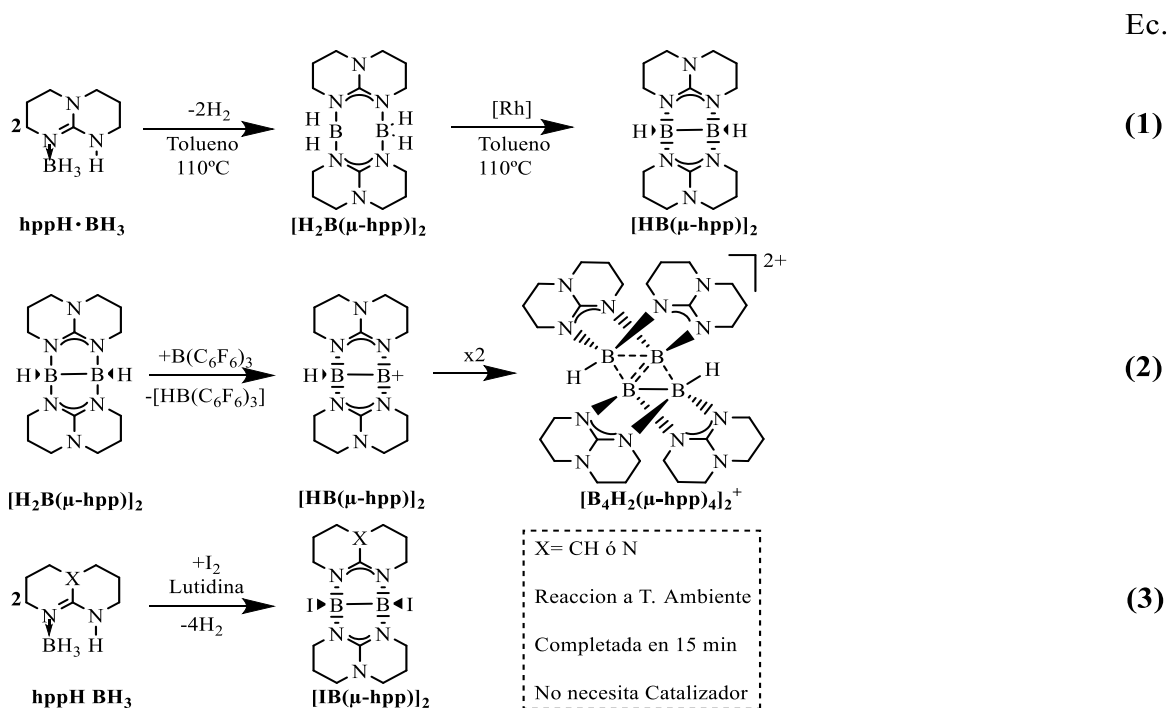


Figura 36: Reacciones de deshidroacoplamiento catalítico de boranos realizadas por Himmel y colaboradores.

Recientemente Braunschweig y colaboradores reportaron la formación de un complejo aniónico que lleva una cadena tetraarilada de cuatro átomos de boro (**1**), a través de un proceso de deshidroacoplamiento triple inusual e incompleto (Figura. 37). El trabajo describe sus esfuerzos para aplicar el conocido proceso de deshidroacoplamiento de un hidrobórano mediado por metales a la construcción de cadenas de átomos de boro hipovalentes que tienen sustituyentes distintos al hidrógeno.^[181]

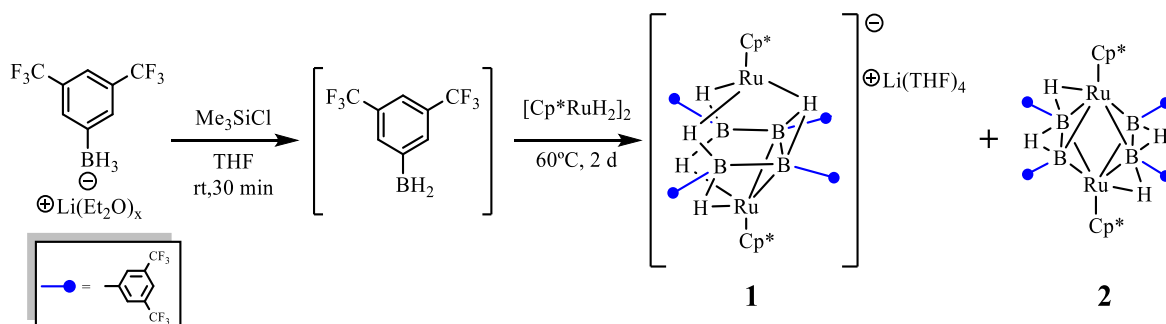


Figura 37. Generación *in situ* y triple deshidroacoplamiento de un dihidrobórano

2.4.1.3 Acoplamiento de Borileno

A diferencia de los carbenos singlete $[:CR_2]$, que son (en muchos casos) especies aislables, los borilenos libres $[:BR]$ son especies altamente reactivas, cuya generación requiere condiciones de reacción severas. Además, la captura de especies de borileno generadas in situ requiere temperaturas extremadamente bajas y sufre problemas de selectividad.^[182] Sin embargo, a pesar de su alta reactividad, los borilenos pueden estabilizarse en la esfera de coordinación de fragmentos de metales de transición, formando complejos que son térmicamente estables y aislables en condiciones ambientales, como se demostró en el primer informe estructural sobre estos complejos en 1995.^[183] Los carbenos singulares estables como los carbenos N-heterocíclicos (NHC) y los carbenos (alquil) (amino) cíclicos (CAAC), han demostrado ser tan potentes como los centros de metales de transición para llevar a cabo la generación y estabilización de especies de borilenos, estabilizados con bases en condiciones de reacciones más suaves y con buena selectividad.^[184–187]

En 2002, el grupo de investigación de Braunschweig y colaboradores informaron sobre una reacción que involucra el complejo de cloroborileno puenteado $[\mu-BCl\{\eta^5-C_5H_4CH_3\}Mn(CO)_2]_2$ y CO, del cual un sólido cristalino anaranjado de La estructura $[(\mu-BCl)_2\{\eta^5-C_5H_4CH_3\}Mn(CO)_2]_2$ se aisló en condiciones fotolíticas (Ec.1, Figura. 38). Aunque aún se desconoce el mecanismo detallado, es probable que la reacción proceda a través de la formación del intermediario terminal de cloroborileno $[(\eta^5-C_5H_4CH_3)(OC)_2MnBCl]$ seguido de acoplamiento intermolecular con otra molécula, lo que representaría el primer ejemplo de una reacción de acoplamiento borileno-borileno.^[188]

Años más tardes presentaron la síntesis de los complejos mononucleares bis(borileno) y dinuclear tetra(borileno), ambos con enlaces B-B parcialmente formados. La eliminación selectiva de un centro de hierro de este último da como resultado la creación en un solo paso de tres enlaces B–B y la síntesis de un complejo tetraborón mononuclear altamente inusual con una cadena B_4 concatenada (Ec.2, Figura. 38).^[189] Para contrarrestar la interacción débil entre los dos borilenos debido a la fuerte donación de electrones del enlace σ - B-B lleno a un orbital vacío en el centro de Fe, los autores emplearon fosfinas como ligandos donantes σ fuertes para poblar el orbital vacío, y así disminuir la cantidad de interacción enlace- σ B-B \rightarrow Fe y efectuar el acoplamiento B-B completo, como se ilustra en (Ec.3, Figura. 38).^[190]

Ec

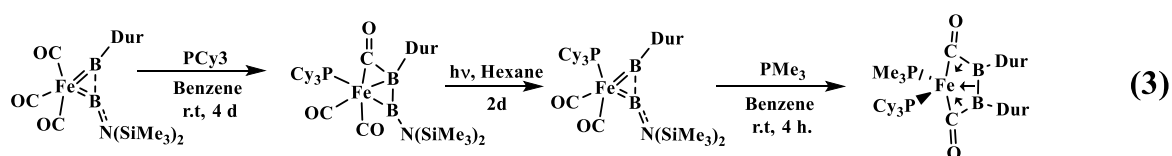
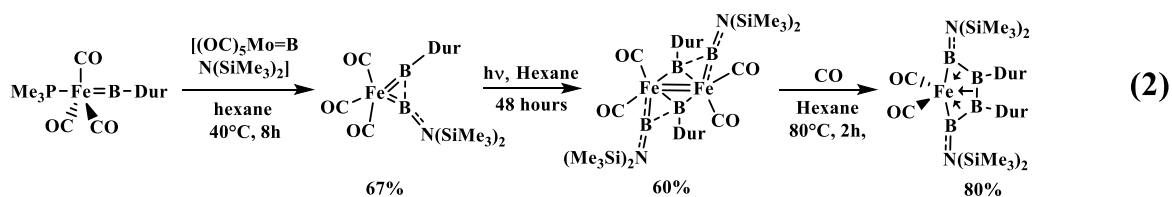
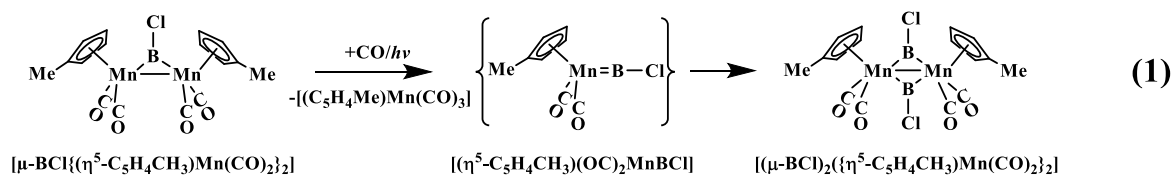


Figura 38. Reacciones de acoplamiento de borilenos, realizada por Braunschweig y colaboradores.

La síntesis y caracterización completa de un complejo de diborano de metal de transición estable $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{B}_2(\text{Dur})_2)]$, también fue reportada por Braunschweig y colaboradores. Eligieron un metal rico en electrones para un fuerte enlace- π $\text{M} \rightarrow \text{L}$. El complejo se preparó mediante reducción de un complejo de diborano(4)ilo con $[\text{Mg}(\text{Mes}^{\text{Nacnac}})]_2$ ($\text{Mes}^{\text{Nacnac}} = (\text{MesNCMe})_2\text{CH}$, Mes = mesitil) (Figura. 39).^[191]

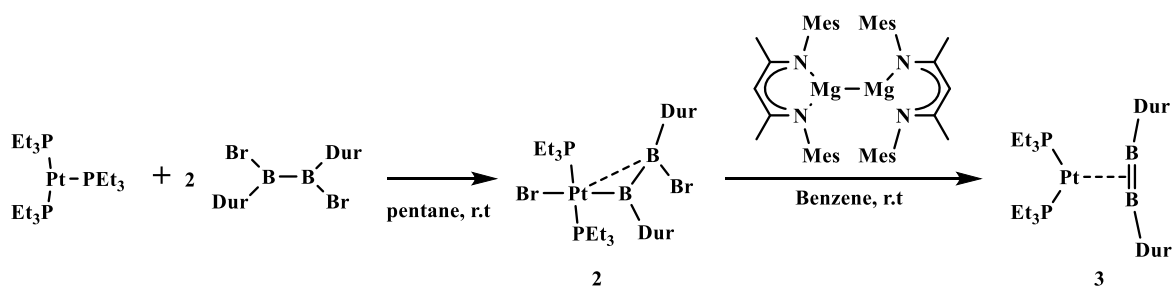


Figura 39. Adición oxidativa de $\text{Br}_2\text{B}_2\text{Dur}_2$ al platino para formar 2 y la reducción de 2 para formar 3.

Recientemente se informó una nueva estrategia para construir un enlace sencillo B-B con precisión electrónica mediante la inserción directa de borileno en el enlace B-H. La reducción de bromoborileno estabilizado por silileno fusionado con carborano con 2 equivalentes de naftaleno sódico en THF a temperatura ambiente, dio una inserción inesperada de borileno en B-H, originando un nuevo compuesto con un enlace simple B-B

$[\{2\}\text{Na}]_2$ (Figura. 40). Los resultados de la teoría funcional experimental y de densidad sugieren que dicho enlace sencillo B-B con precisión electrónica se forma a través de la inserción de borileno generada in situ en el enlace B-H.^[192]

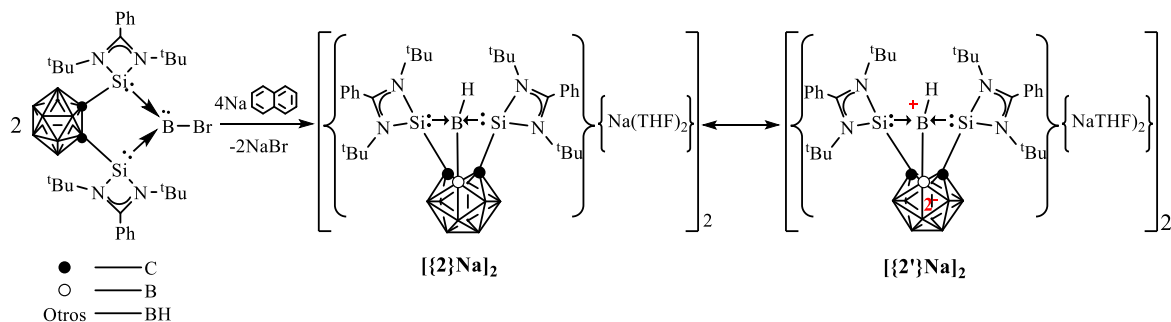


Figura 40. Construcción del enlace simple B-B, mediante inserción de borileno sobre B-H

2.4.1.4 Hidroboración y Diboración de Diborenos y Diborinos

La posibilidad de enlaces múltiples entre elementos del grupo principal distintos del carbono ha fascinado a los químicos inorgánicos. La búsqueda de análogos homoatómicos del grupo 13 a 15 de alquenos y alquinos se ha llevado a cabo intensamente durante las últimas décadas. Los compuestos de diborano relacionados se han considerado inaccesibles durante mucho tiempo debido a la naturaleza deficiente en electrones del átomo de boro y su incapacidad para llenar los orbitales de enlace. Sin embargo, estudios experimentales y teóricos en esta área demostraron claramente lo contrario y hoy día se dispone de un pequeño número de especies de diborano con órdenes de enlace superiores a uno^[162,163,193–195].

El primer progreso hacia las especies neutras de diborano de enlace múltiple provino de Robinson y colaboradores., utilizando el concepto de estabilización de base de Lewis de los centros de boro por donantes de carbeno N-heterocíclico (NHC) (ver arriba Figura. 31, Ec.11.),^[162] quienes inspiraron al grupo de Braunschweig y col., para el desarrollo de un par de diborenos utilizando un procedimiento similar, (ver arriba Figura. 31, Ec.12).^[163]

A partir del descubrimiento de hidroboración de dobles enlaces carbono-carbono por H. C. Brown en la década de 1950^[4], se generaron nuevas y poderosas herramientas para síntesis orgánicas. Permitiendo que los enlaces C=C, C=O, C=N y C≡C se funcionalicen

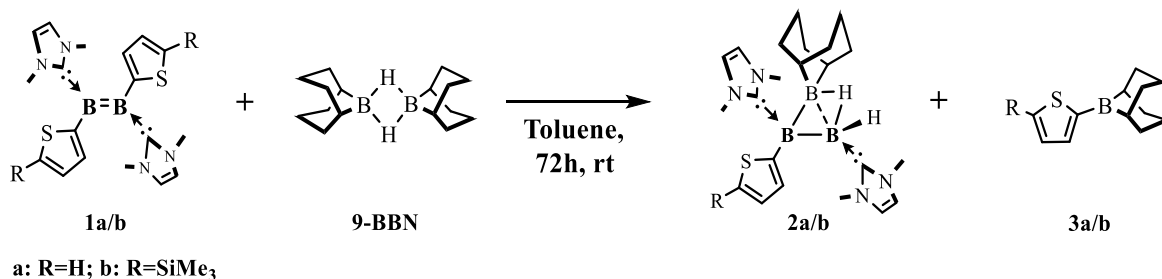


Figura 42. Hidroboración de los diborenos 1a, b con 9-borabiciclo- [3.3.1] nonano (9-BBN).

En 2018 Kinjo y sus colaboradores descubrieron que la diboración de una especie B₂ (**1**) con bis(catecolato)diborano (B₂cat₂), mezclados estequiométricamente conduce a la formación de un tetraborano que contiene una cadena B₄ (Figura. 43).^[199] Mientras que en el grupo de Braunschweig y col., el mismo reactivo (B₂cat₂) condujo a diboraciones 1,1 y 1,2 de los diborenos (**1-3**) no estresados estéricamente basados en un quelato de bencilfosfina produciendo tetraboranos (Figura. 44). Los diborenos simétricos estudiados se sometieron a 1,2-diboraciones, mientras que se encontró que un derivado asimétrico produce un aducto de triborilborano-fosfina como resultado de una 1,1-diboración formal.^[17]

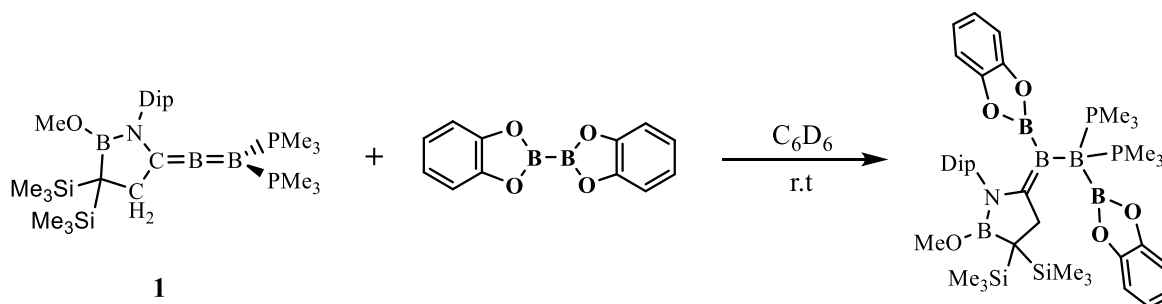


Figura 43. Síntesis de B₄ a través de la diboración de **1** con B₂cat₂.

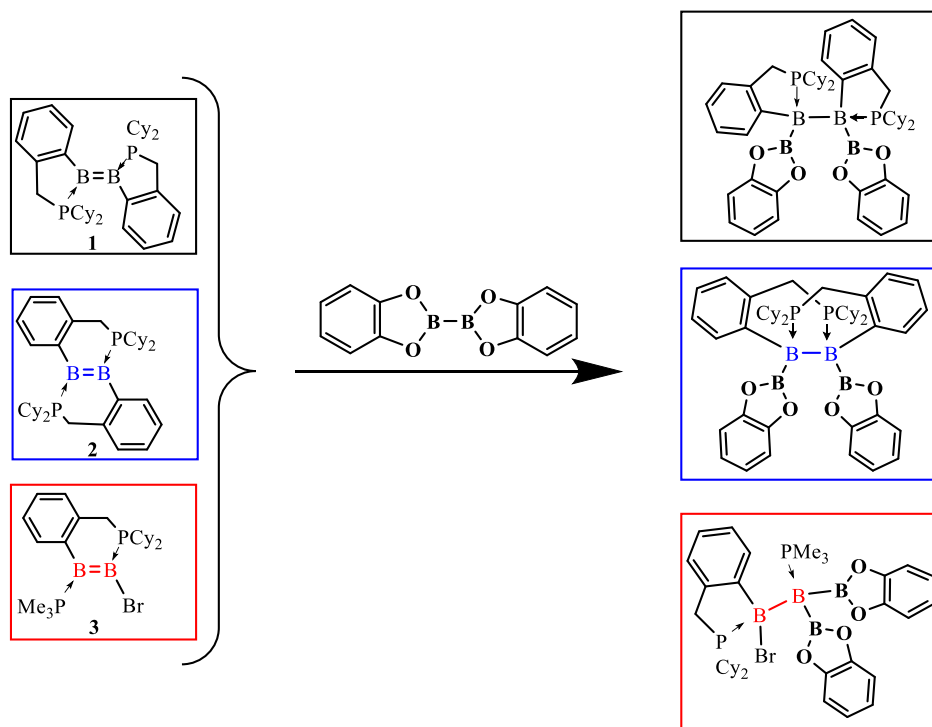


Figura 44. Reacciones de diborenos 1–3 con B_2Cat_2 .

Al igual que los diborenos, los diborinos también se niegan a someterse a adiciones 1,2 convencionales con especies lábiles con enlaces σ . Sin embargo, se descubrió que los diorganildihalogenuros más ligeros pueden someterse a adiciones 1,2 convencionales a través de diborinos, produciendo diborenos o productos radiales.^[200] Recientemente fue reportada la síntesis convergentes de cadenas B4 monoinsaturadas, diborildiborenos doblemente estabilizados en base, mediante diboración simple, no catalizada, a temperatura ambiente de triples enlaces boro-boro (Figura. 45). Se encontró que dos de los productos diborildiborenos son estables al aire y al agua en estado sólido, un efecto que se atribuye a su alta cristalinidad e insolubilidad extrema en una amplia gama de solventes.^[201]

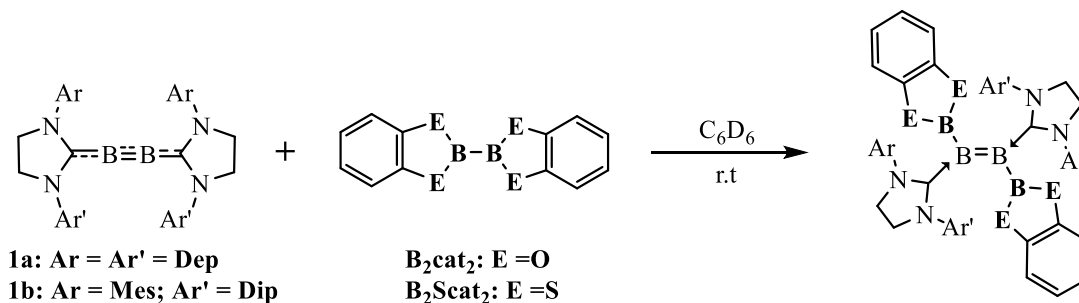


Figura 45. Diboración de diborinos sin catalizador.

2.4.1.5 Metátesis salina de un anión boril y haloboranos

Los compuestos de boro se han considerado tradicionalmente como "ácidos de Lewis", prefiriendo aceptar electrones en lugar de donarlos en el curso de sus reacciones, característica que se ha aprovechado ampliamente en la química orgánica, por ejemplo, en hidroboração, la química de boro-enolato y acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura. La mayoría de los reactivos de boro trivalentes se caracterizan por presentar carácter electrofílico, debido a la vacante de dos electrones para llenar el orbital externo del boro, y su reactividad se basa en un fragmento de boril deficiente en electrones que interactúa con moléculas orgánicas ricas en electrones.^[202]

En general, la existencia de un orbital p vacío en compuestos de boro permite agregarles nucleófilos para formar un enlace boro-nucleófilo. Sin embargo, en los últimos años se han producido algunos avances en la síntesis de aniones boril nucleofílicos estables, que sugieren un nuevo contexto conceptual para los restos borilos, basado en su carácter nucleófilo que se puede mejorar dependiendo de los sustituyentes en el boro.^[203] El primer ejemplo de este tipo fue reportado en 2006 por Yamashita y Nozaki, quienes lograron reducir el diaminobromoborano **2** con el uso de una combinación de polvo de litio y naftaleno en tetrahidrofurano (THF) a -45°C , proporcionando el correspondiente compuesto de borillitio **3** (Figura. 46), que es isoelectrónico con un carbeno N-heterocíclico y reacciona como un nucleófilo. El enlace B-Li del borillitio se puede dibujar como una resonancia entre un enlace covalente y uno iónico como se ilustra en la (Figura. 46).^[204]

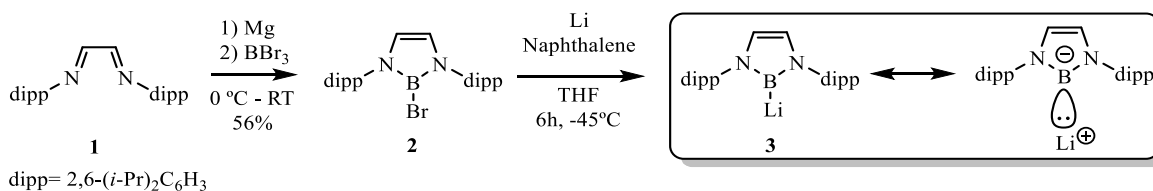


Figura 46. Síntesis del Borillitio 3

La reactividad del borillitio **3** fue estudiada mediante diversas reacciones entre las que se destaca la reacción con borano-THF (BH₃·THF) proporcionando el primero borohidruro sustituido con boril **4** (Figura. 47A). El compuesto cristalizó como un dímero acomplejado con cuatro moléculas de THF. El dímero carece de los enlaces B-H puente que se ven en los boranos neutros y, en cambio, se mantiene unido por interacciones iónicas Li-HB.^[205] El borillitio **3** también se sometió a una metátesis de doble sal con BF₃·Et₂O para producir el

triborano (5) (compuesto **5** Figura. 47B), en el cual la unidad de fluoroboril planar trigonal central se estabiliza por dos restos voluminosos de diaminoboril. Aunque el compuesto **5** no fue caracterizado cristalográficamente, sus derivados de cloro e hidroxilo, obtenidos por reacción de **5** con Me_3SiCl y LiOH (o SiO_2) respectivamente, pudieron analizarse mediante métodos de difracción de rayos X, confirmando así la formación del triborano(5).^[206]

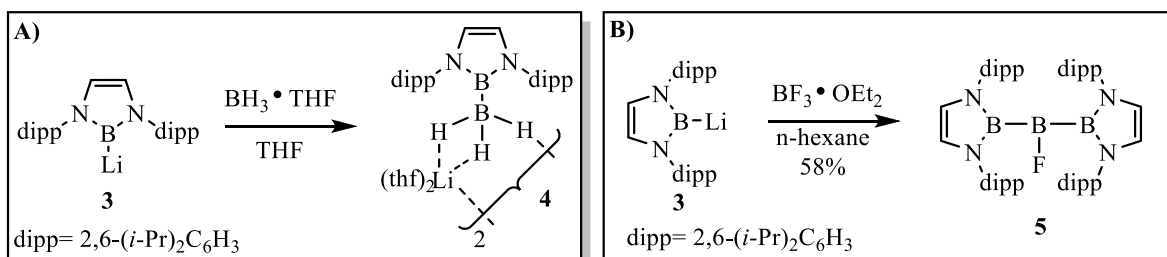


Figura 47. Formación de enlaces B-B a partir del Borillitio **3**.

Recientemente Michael S. Hill y colaboradores reportaron la síntesis de un derivado de magnesio **4**, que comprende un anión $\{\text{Bpin}\}^-$ nucleofílico terminal, a través de la activación heterolítica del enlace B–B del bis(pinacolato)diborano $[\text{B}_2(\text{Pin})_2]$, que se logra mediante el tratamiento de un complejo de diborano de magnesio **1** (fácilmente generado con 4-dimetilaminopiridina.*N,N'*-di-isopropilcarbodiimida) (Figura. 48, Ruta1). Además, la reacción equimolar entre **1** y $[\text{B}_2\text{pin}_2]$ produjo un nuevo complejo de magnesio **2**, que consiste en un anión $[\text{pinB-Bpin}(\text{n-Bu})]^-$ coordinado a Mg (1) a través de los centros O (1) y O (3) de los dos restos de boro de pinacolato. A su vez determinaron que mediante la adición de un equivalente molar de $[\text{B}_2(\text{Pin})_2]$ a una solución de **2**, se obtuvo un inusual anión triborón catenado $[\text{B}_3\text{pin}_3]^-$ **3** (Figura. 48, Ruta 2), identificado mediante difracción de rayos X. El anión triborano **3** también puede ser obtenido mediante reacción entre **1** y $[\text{B}_2(\text{Pin})_2]$ con estequiometría [1:2] a temperatura ambiente.^[207]

Un año más tarde los mismos autores reportaron una serie de reacciones, con el fin de ampliar el estudio de los compuestos **2** y **4**, (Figura. 48) y su reactividad con anhídrido difenilborónico $[(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{O}]$. Inicialmente la reacción entre **2** y $[(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{O}]$ en proporciones molares [1:0.5] condujo a la conversión similar en las nuevas especies **5** y **6** (Figura. 49A). Luego en un intento de inducir una generación similar de **4** mediante la eliminación del diborano $\text{B}(\text{sp}^2)\text{-B}(\text{sp}^3)$ $[\text{pinBBPh}_2(\text{DMAP})]$, el compuesto **5** se hizo reaccionar con dos equivalentes molares de DMAP. Sin embargo, este procedimiento resultó en la cristalización del complejo de pares de iones separados por carga

$[\text{HC}\{\text{Me}\}\text{CN}(\text{Dipp})\}_2\text{Mg}(\text{DMAP})_2]^+ [\text{pinBBPh}_2\text{Bpin}]^-$ **7** (Figura. 49B), en el que el anión triborano (**6**) mantiene su integridad como una entidad no coordinada. Y Finalmente la reacción del compuesto **6** borilo de magnesio terminal también se realizaron con $[(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{O}]$ en una estequiometría relativa 1: 0,5. Proporcionando **8** y **9** (Figura. 49C).^[208]

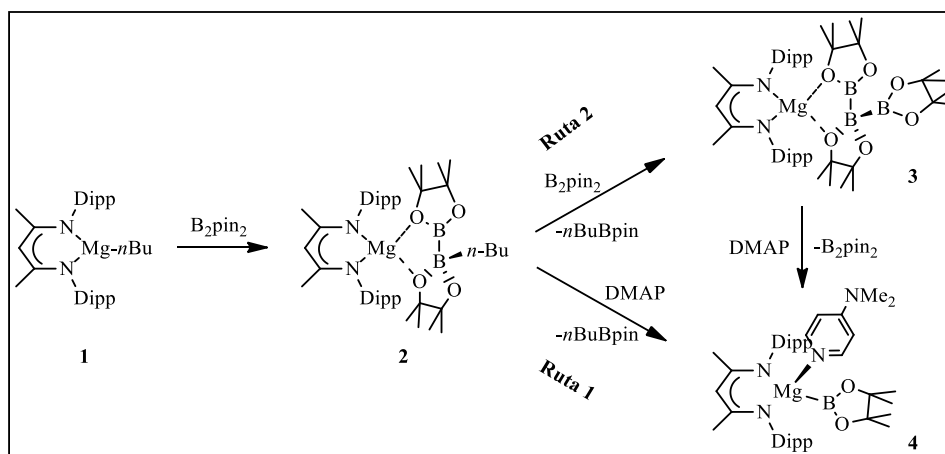


Figura 48. Síntesis de los compuestos 2-4.

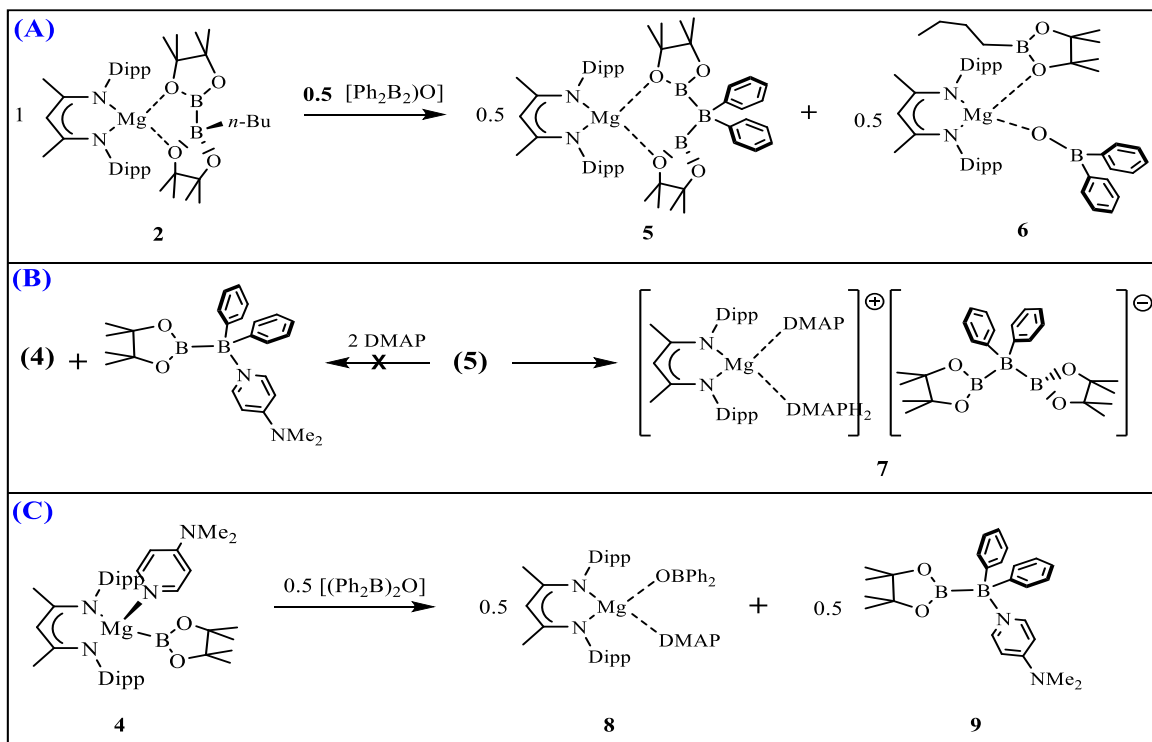


Figura 49. Reactividad de los complejos **2** y **4** frente a $[(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{O}]$.

Capítulo III

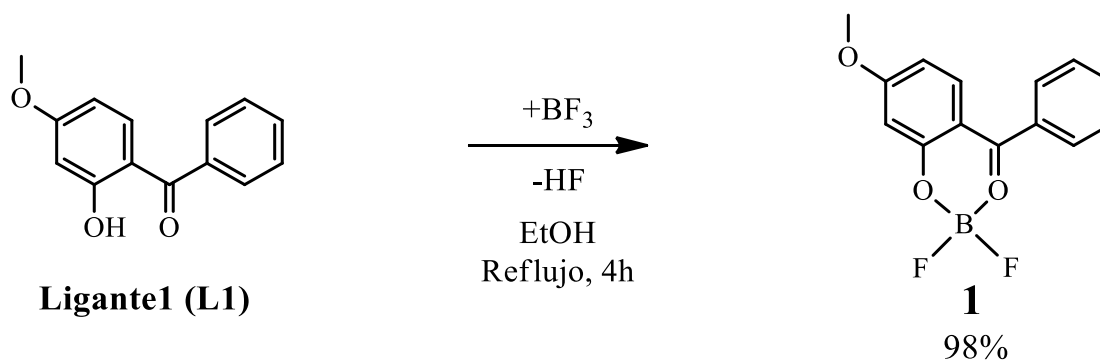
3 Metodologías Experimentales y Computacionales.

3.1 Materiales

Todos los solventes fueron de grado analítico y se utilizaron sin purificación adicional. Los reactivos eran productos comerciales y se usaron tal como se recibieron. Etanol (99.5%, Karal, S.A de C.V), Metanol (99.8% , Karal, S.A de C.V), N,N-Dimetilformamida (DMF, 99.8%, Sigma-Aldrich), 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (98%, Sigma-Aldrich), 1,2-fenilendiamina (99%, Merck-schuchardt), N-fenyl-1,2-fenilendiamina (98%, Sigma-Aldrich), 3-Etoxilisalicilaldehído (97%, Sigma-Aldrich), Salicilaldehído (98%, Sigma-Aldrich), 2-hidroxi-5-metilbenzaldehyde (98%, Sigma-Aldrich), solución de complejo de metanol-trifluoruro de boro $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (14% BF_3 basis, Sigma-Aldrich).

3.2 Síntesis del monómero 1 (BO_2F_2).

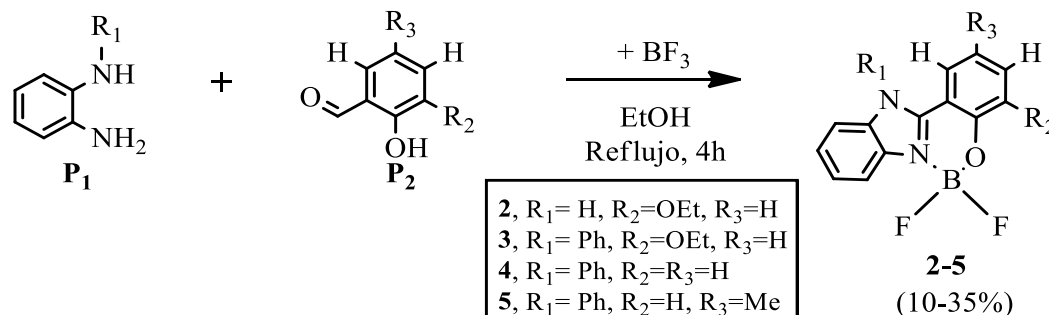
Se adicionaron 2.50 g de 2-hidroxi-4metoxibenzofenona (10.9 mmol) en un matraz de 250 mL, los cuales se disolvieron en 30mL de etanol absoluto, seguidamente se agregaron 11 mL de $\text{BF}_3 \cdot \text{MeOH}$ 14% (19.51 mmol de BF_3). Se mantuvo en agitación constante y al reflujo durante 4 horas (Esquema 1), obteniendo una solución de color amarillo pálido, posteriormente esta solución se transfirió a un cristizador de vidrio donde se evaporó el solvente lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose cristales de color amarillo adecuados para el análisis de difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento: 2.9661 (10.74 mmol), 98%.



Esquema 1. Metodología para la obtención del Monómero 1.

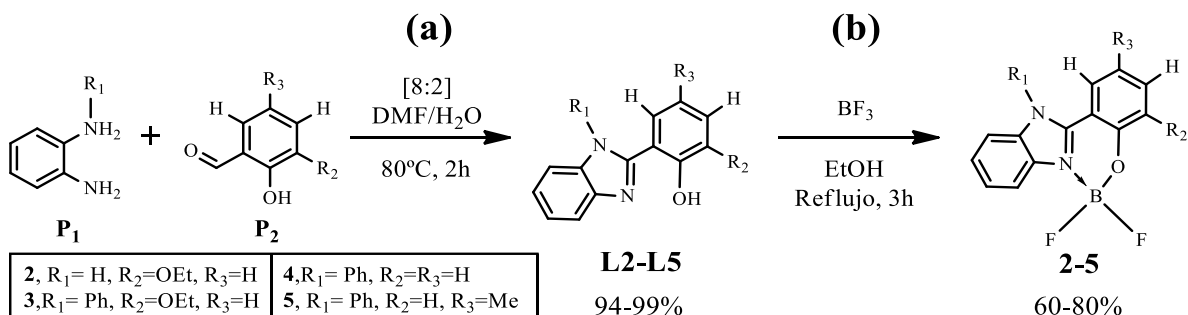
3.3 Síntesis de los monómeros 2-5 (BNOF₂).

Los complejos de boro **2-5** fueron sintetizados de la misma forma, en primera instancia se mezclaron los precursores de fenilendiamina (P₁), salicilaldehído (P₂) y BF₃•2CH₃OH a la vez en 20 mL de etanol dejándolos a reflujo durante 4 h. Posteriormente la mezcla de reacción respectiva se mantuvo a bajas temperatura (≈5°C) por varios días, precipitando cristales de **2-5** con rendimiento entre 10-35% (véase Esquema 2).



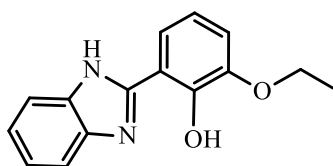
Esquema 2. Reacción general para la formación de **2-5** en un solo paso (metodología 1).

Debido al bajo rendimiento de obtención de los complejos **2-5**, implementando la metodología 1 (Esquema. 2), se optó por implementar una segunda metodología, que consistió en sintetizar primero el ligante (**L2-L5**), mediante reacción entre la fenilendiamina (P₁) y el aldehído (P₂) correspondientes, utilizando como solvente una mezcla de N,N-dimetilformamida y agua [DMF:H₂O] [8:2], manteniendo la temperatura en 80°C durante 2 h, una vez obtenido el producto de reacción, se purificó por cristalización en una mezcla de Metanol/Agua [3:2] mediante evaporación lenta del solvente a temperatura ambiente, para así obtener L2-L5 con rendimientos 94-99% (véase Esquema 3a). Después de obtener el ligante correspondiente totalmente puro, se hizo reaccionar con BF₃•2CH₃OH en etanol a reflujo durante 3 h, obteniendo los complejos **2-5** con una mejora significativa en sus rendimientos 60-80% (véase Esquema 3b).



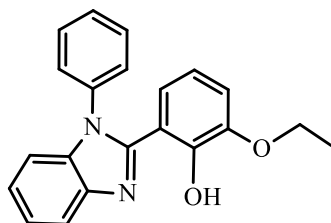
Esquema 3. a) formación de los ligandos **L2-L5** y b) síntesis de **2-5** (metodología. 2).

3.3.1 Síntesis de 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-6-ethoxyphenol (**L2**).



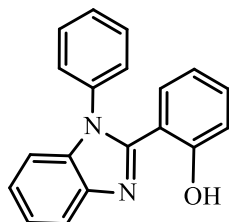
En un matraz fondo redondo de 250 mL se adicionaron 15 mL de una mezcla de N,N-dimetilformamida y agua desionizada [8:2], seguido de la adición de 3 mmol (0.325 g) de 1,2-fenilendiamina y 3 mmol (0.5 g) de 3-etoxysalicilaldehído, la mezcla se agitó vigorosamente a 80°C durante 2 h. una vez obtenido el producto de reacción, se secó a temperatura ambiente y posteriormente se purificó por cristalización en una mezcla de Metanol/Agua [3:2], obteniendo cristales de color café anaranjado. Rendimiento: 0.758 g (2.98 mmol), 99.07%.

3.3.2 Síntesis de 2-ethoxy-6-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol (**L3**).



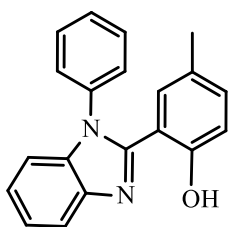
Se siguió el mismo procedimiento utilizado para la obtención de **L2**, En un matraz fondo redondo de 250 mL se adicionaron 15 mL de una mezcla de N,N-dimetilformamida y agua desionizada [8:2], seguido de la adición de 1.355 mmol (0.25 g) de N-fenil-1,2-fenilendiamina y 1.355 mmol (0.225 g) de 3-etoxysalicilaldehído, la mezcla se agitó vigorosamente a 80°C durante 2 h. una vez obtenido el producto de reacción, se secó a temperatura ambiente y posteriormente se purificó por cristalización en una mezcla de Metanol/Agua [3:2], obteniendo cristales de color café oscuro. Rendimiento: 0.435 g (1.316 mmol), 97.24%.

3.3.3 Síntesis de 2-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol (L4).



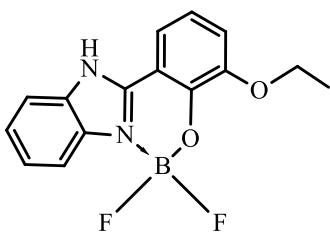
Se siguió el mismo procedimiento utilizado para la obtención de **L2**, En un matraz fondo redondo de 250 mL se adicionaron 15 mL de una mezcla de N,N-dimetilformamida y agua desionizada [8:2], seguido de la adición de 1.355 mmol (0.25 g) de N-fenil-1,2-fenilendiamina y 1.355 mmol (0.166 g) de salicilaldehído, la mezcla se agitó vigorosamente a 80°C durante 2 h. una vez obtenido el producto de reacción, se secó a temperatura ambiente y posteriormente se purificó por cristalización en una mezcla de Metanol/Agua [3:2], obteniendo cristales de color gris oscuro. Rendimiento: 0.365 g (1.27 mmol), 94.08%.

3.3.4 Síntesis de 4-methyl-2-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol (L5)



Se siguió el mismo procedimiento utilizado para la obtención de **L2**, En un matraz fondo redondo de 250 mL se adicionaron 15 mL de una mezcla de N,N-dimetilformamida y agua desionizada [8:2], seguido de la adición de 1.355 mmol (0.25 g) de N-fenil-1,2-fenilendiamina y 1.355 mmol (0.185 g) de 2-hidroxi-5-metilbenzaldehído, la mezcla se agitó vigorosamente a 80°C durante 2 h. una vez obtenido el producto de reacción, se secó a temperatura ambiente y posteriormente se purificó por cristalización en una mezcla de Metanol/Agua [3:2], obteniendo cristales de color verde oscuro. Rendimiento: 0.390 g (1.265 mmol), 95.70%.

3.3.5 Síntesis del Monómero 2.

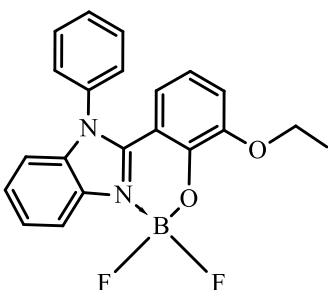


Metodología 1: En un matraz fondo redondo de 250 mL se adicionaron 20 mL de etanol absoluto, 0.50 g de 1,2-fenilendiamina (4.6 mmol), 0.77 g de 3-etoxisalicilaldehído (4.6 mmol), 6 mL de $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 14% (10.64 mmol BF_3), se agitó vigorosamente al reflujo durante 4 h. obteniendo una solución de color naranja, posteriormente esta solución se mantuvo durante una semana a

temperatura baja ($\approx 5^{\circ}\text{C}$), logrando así la precipitación de cristales de color beige-rosa. Rendimiento: 0.492 g (1.63 mmol), 35.18%.

Metodología 2: En un matraz de 250 mL se disolvieron 0.735 g (0.89 mmol) en 20 mL de etanol, y se hicieron reaccionar con 6 mL de $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 14% (10.64 mmol BF_3). La reacción se mantuvo a reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción resultante se mantuvo a bajas temperatura ($\approx 5^{\circ}\text{C}$) durante una semana, logrando la precipitación de Cristales color beige-rosa. Rendimiento: 0.692 g (2.29 mmol), 79.3%.

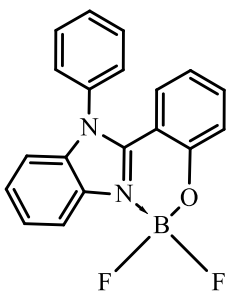
3.3.6 Síntesis del Monómero 3.



(2.71 mmol), 6 mL de $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 14% (10.64 mmol BF_3), se agitó vigorosamente al reflujo durante 4h. obteniendo una solución de verde oscura, posteriormente esta solución se mantuvo durante una semana a temperatura baja ($\approx 5^{\circ}\text{C}$), logrando así la precipitación de cristales de color gris oscuro. Rendimiento: 0.332 g (0.877 mmol), 32.16%.

Metodología 2: En un matraz de 250 mL se disolvieron 0.412 g (1.31 mmol) en 20 mL de etanol, y se hicieron reaccionar con 3.7 mL de $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 14% (6.56 mmol BF_3). La reacción se mantuvo a reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción resultante se mantuvo a bajas temperatura ($\approx 5^{\circ}\text{C}$) durante una semana, logrando la precipitación de Cristales color gris oscuro. Rendimiento: 0.327 g (0.86 mmol), 69.3%.

3.3.7 Síntesis del Monómero 4.

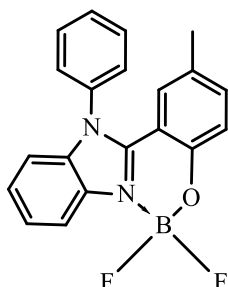


Metodología 1: En un matraz fondo redondo de 250 mL se adicionaron 20 mL de etanol absoluto, 0.50 g de N-fenil-1,2-fenilendiamina (2.71 mmol), 0.331 g de salicilaldehido (2.71 mmol), 6 mL de $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 14% (10.64 mmol BF_3), se agitó vigorosamente al reflujo durante 4h. obteniendo una solución de verde oscura, posteriormente esta solución se mantuvo durante una semana a temperatura baja ($\approx 5^{\circ}\text{C}$), logrando

así la precipitación de cristales de color gris oscuro. Rendimiento: 0.089 g (0.266 mmol), 9.81%.

Metodología 2: En un matraz de 250 mL se disolvieron 0.300 g (1.05 mmol) en 20 mL de etanol, y se hicieron reaccionar con 3 mL de $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 14% (5.32 mmol BF_3). La reacción se mantuvo a reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción resultante se mantuvo a bajas temperatura ($\approx 5^\circ\text{C}$) durante una semana, logrando la precipitación de Cristales color gris oscuro. Rendimiento: 0.209g (0.625 mmol), 59.72%

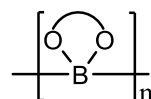
3.3.8 Síntesis del Monómero 5.



Metodología 1: En un matraz fondo redondo de 250 mL se adicionaron 20 mL de etanol absoluto, 0.50 g de N-fenil-1,2-fenilendiamina (2.71 mmol), 0.369 g de 2-hidroxi-4-metilbenzaldehido (2.71 mmol), 3 mL de $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 14% (5.32 mmol BF_3), se agitó vigorosamente al reflujo durante 4h. obteniendo una solución de verde oscura, posteriormente esta solución se mantuvo durante una semana a temperatura baja ($\approx 5^\circ\text{C}$), logrando así la precipitación de cristales de color gris oscuro. Rendimiento: 0.149 g (0.428 mmol), 14.5%.

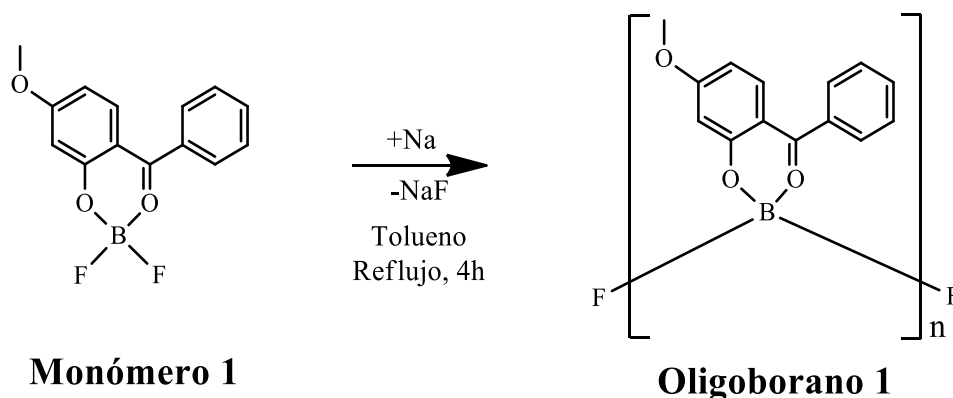
Metodología 2: En un matraz de 250 mL se disolvieron 0.300 g (0.99 mmol) en 20 mL de etanol, y se hicieron reaccionar con 3 mL de $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 14% (5.32 mmol BF_3). La reacción se mantuvo a reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción resultante se mantuvo a bajas temperatura ($\approx 5^\circ\text{C}$) durante una semana, logrando la precipitación de Cristales color gris oscuro. Rendimiento: 0.221g (0.635 mmol), 63.68%.

3.4 Síntesis del Oligoborano 1.



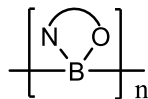
En un matraz Schlenk se adicionaron 25 mL de tolueno seco, 0.83 g de Na metálico (36.08 mmol) y 1.00 g de del monómero **1** (3.62 mmol), la mezcla de reacción se mantuvo en agitación vigorosa al reflujo durante 4h (Esquema 4). Terminada la reacción el producto obtenido se dejó en reposo durante 24 horas para sedimentar la sal de sodio formada y material sin reaccionar. Posteriormente se procedió a filtrar mediante cánula una solución

de color rojiza correspondiente al oligómero en disolución, el cual fue dejado en atmosfera de N_2 en un matraz Schlenk hasta lograr la evaporación casi completa del disolvente, obteniéndose un sólido policristalino de color anaranjado-rojizos. El Oligoborano 1 fue caracterizado mediante RMN de 1H , ^{13}C , ^{11}B y ^{19}F , y mediante MALDI-TOF.

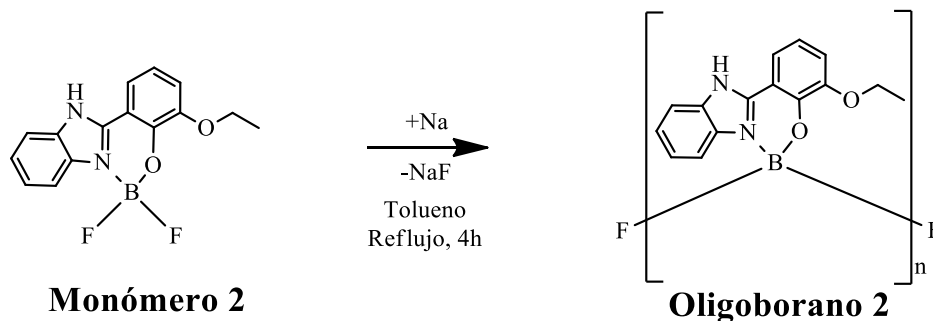


Esquema 4. Obtención del oligoborano 1 mediante acoplamiento reductor con Na.

3.5 Síntesis del Oligoborano 2.



En un matraz Schlenk se adicionaron 15 mL de tolueno seco, 0.076 mg de Na metálico (3.30 mmol) y 0.1 g del monómero 2 (0.33 mmol), la mezcla de reacción se mantuvo en agitación vigorosa y a reflujo durante 4 h (Esquema 5). Terminada la reacción el producto obtenido se dejó en reposo durante 24 horas para sedimentar la sal de sodio formada y material sin reaccionar. Posteriormente se procedió a filtrar mediante cánula, El producto resultante en disolución en tolueno presentó una coloración rosa, el cual fue dejado en atmosfera de N_2 en un matraz Schlenk hasta lograr la evaporación del disolvente. El producto en solución fue caracterizado mediante RMN de ^{11}B y ^{19}F , utilizando una referencia externa de benceno- D_6 en un capilar sellado.

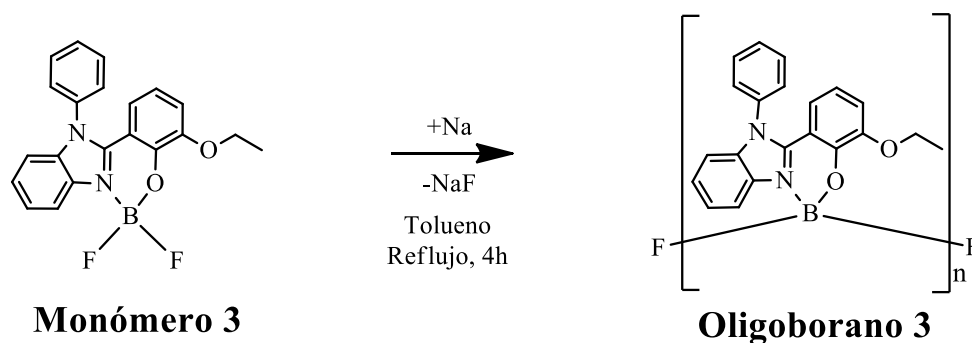


Esquema 5. Obtención del Oligoborano 2 mediante acoplamiento reductor con Na.

3.6 Síntesis del Oligoborano 3.



En un matraz Schlenk se adicionaron 15mL de tolueno seco, 0.134 g de Na metálico (5.82 mmol) y 0.22 g del monómero 3 (0.58 mmol), la mezcla de reacción se mantuvo en agitación vigorosa y a reflujo durante 4 h (Esquema 6). Terminada la reacción el producto obtenido se dejó en reposo durante 24 horas para sedimentar la sal de sodio formada y material sin reaccionar. Posteriormente se procedió a filtrar mediante cánula, El producto resultante en disolución en tolueno presentó una coloración verde oscura, el cual fue dejado en atmosfera de N₂ en un matraz Schlenk hasta lograr la evaporación del disolvente. El producto en solución fue caracterizado mediante RMN de ¹¹B y ¹⁹F, utilizando una referencia externa de benceno-*D*₆ en un capilar sellado.



Esquema 6. Obtención del oligoborano 4 mediante acoplamiento reductor con Na.

3.7 Detalles Experimentales de la Caracterización.

3.7.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de RMN ^1H , ^{13}C , ^{11}B y ^{19}F se registraron a 25 °C en un espectrómetro Bruker Avance de 500 MHz (^1H 500 MHz; ^{13}C 126 MHz; ^{11}B 160 MHz; ^{19}F 471 MHz). Se usó como solvente DMSO- D_6 (99.9% D, Sigma-Aldrich, St Louis, MO, EUA), con tetrametilsilano (TMS) como patrón interno, los cambios químicos (ppm) se determinaron en relación con la señal residual interna del solvente (CD_3) $_2\text{SO}$ a 2.50 ppm para RMN de ^1H y 39.05 ppm para ^{13}C . Las señales se abrevian de la siguiente manera: s = singulete, d = doblete, t = triplete, q = cuadruplete, m = multiplete, dd = doblete de dobletes. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en Hz.

Los espectros de RMN ^{11}B MAS en estado sólido (Resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico) se registraron a 22°C en un Bruker Advance III HD 400-MHz NMR (Karlsruhe, Alemania). Se usaron rotores de ZrO_2 con 4.0 mm de diámetro, pulso $\pi/2$ de 2.0 μs , 1.0 ms de tiempo de contacto y 5.0 s de retraso de reciclaje. Los cambios químicos (ppm) se determinaron en relación con el $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ externo (0.0 ppm) y se hicieron girar a 7 kHz y 9 kHz.

3.7.2 Difracción de Rayos X Monocristal (DRX)

Se obtuvieron cristales individuales del ligante **L3** y de los complejos **1-5**, en el caso del ligante **L3** se cristalizó mediante evaporación lenta del disolvente (Etanol/agua 3:2), el monómero **1** cristalizó mediante evaporación lenta del disolvente (Etanol) a temperatura ambiente. Mientras que los monómeros **2-5** cristalizaron mediante precipitación de la mezcla de reacción respectiva a bajas temperaturas. Para todos los casos se seleccionó un cristal adecuado y se montó en aceite inerte (perfluoropolialquil éter, ABCR) en un difractómetro EosS2 de fuente única Super Nova en offset. Los cristales se mantuvieron a 293(2) K durante la recopilación de datos. Las estructuras se resolvieron con el programa ShelXT^[220] usando métodos directos y se refinaron con el paquete de refinamiento ShelXL,^[221] usando la minimización de mínimos cuadrados en el software Olex².^[222]

3.7.3 Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz con Detección de Masas por Tiempo de Vuelo (MALDI-TOF)

Los espectros MALDI-TOF se registraron en modo reflector y lineal utilizando un instrumento SISTEM AB SCIEX TOF/TOF 5800 equipado con un láser de nitrógeno que emite a una longitud de onda $\lambda = 349$ nm, un ancho de banda de entrada = 1000MHz con un ancho de pulso 3 ns, trabajando en modo positivo y extracción retrasada. La matriz usada fue el ácido 2,5-dihidroxibenzoico (DHB).

3.8 Estudio Computacional de las Reacciones de Oligomerización de los Monómeros Usados en Esta Tesis

3.8.1 Metodología Computacional

Se hicieron cálculos teóricos usando el programa Gaussian09^[223] disponible en el Laboratorio de Cómputo de Alto Rendimiento “Pipila” de la Universidad de Guanajuato. Inicialmente, se realizaron optimizaciones de geometría en fase gas para cada monómero u oligómeros de cada borano sustituido con los ligandos presentados en esta Tesis. Para ello, hemos usado el funcional de Gordon y colaboradores, ω -B97XD,^[224] de última generación que incluye correcciones a la dispersión de largo alcance y que ha demostrado ser muy preciso en geometrías y energías para compuestos inorgánicos.^[225,226] Para la precisión numérica de nuestros cálculos, usamos el conjunto base 6-311G(d) de calidad triple- ζ con una función de polarización para todos los átomos menos hidrógenos. Posteriormente, para corroborar si las optimizaciones de geometría conducían a mínimos locales en la superficie de energía potencial, se corrieron cálculos de frecuencias armónicas al mismo nivel de teoría, demostrando así que cada una de las estructuras, presentadas a continuación, tiene solamente valores positivos (reales) en los eigenvalores del Hessiano calculado (frecuencias del espectro IR).

En los casos, previamente señalados, en los que los compuestos son muy grandes (es decir, contienen muchos átomos), para evitar un costo computacional muy elevado, implementamos la metodología ONIOM^[227-229] en nuestros cálculos usando un esquema híbrido QM:QM de dos capas. En la capa alta, usamos el mismo nivel de teoría señalado

[ω -B97XD/6-311G(d)], mientras que en la capa baja usamos el método semiempírico de última generación PM6 para tratar los efectos estéricos en los oligoboranos. Es decir, los grupos etoxilo terminales se cambiaron a grupos hidroxilo y los grupos fenilo por hidrógenos para ajustar la capa alta considerando efectos electrónicos. Esta metodología híbrida se indica, si es el caso, como ONIOM(ω -B97XD/6-311G(d):PM6) en lo que resta de este Capítulo.

Además, los boranos que presentamos fueron caracterizados computacionalmente mediante las técnicas del volumen quemado (para conocer el grado de estericidad que induce cada monómero dentro de cada oligoborano) usando el servidor SambVca de la Universidad de Salerno y el KAUST^[230] así como las gráficas de Orbitales de Enlace Intrínsecos (IBOs por sus siglas en inglés) con el programa de Gerald Knizia.^[231,232] Por otro lado, se determinaron las interacciones no covalentes en la estructura de los diboranos más estables en los mapas calculados a través del programa Multiwfn^[233] para deducir efectos de empaquetamiento en los oligoboranos analizados.

Capítulo IV

4 Resultados y Discusiones

4.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros RMN de ^1H y ^{13}C de los ligantes **L2-L5** (Figs. A1-A8, anexos) junto con los espectros RMN de ^1H , ^{11}B , ^{13}C y ^{19}F de los monómeros **2-5** (Figuras A13-A28, anexos) se registraron en DMSO- D_6 . Mientras que los RMN de ^1H , ^{11}B , ^{13}C y ^{19}F del monómero **1** (Figs. A9-A12, anexos) se registraron en cloroformo- d y los espectros RMN de ^1H , ^{11}B , ^{13}C y ^{19}F del oligoborano **1** se registraron en metanol- D_4 y DMSO- D_6 (Figs. A29-A38, Anexos). Adicionalmente los oligoboranos **1**, **2** y **3** disueltos en tolueno fueron analizados mediante RMN de ^{11}B y ^{19}F utilizando una referencia externa de benceno- D_6 mediante un capilar sellado (Figs. A39-A44, Anexos). Los monómeros **1-5** junto con el oligoborano **1**, fueron también analizados mediante resonancia de estado sólido RMN ^{11}B MAS (Figs. A45-A50, Anexos).

Como era de esperarse los ligantes **L2-L5** al tener estructuras parecidas presentan espectros RMN de ^1H y ^{13}C (Figs. A1-A8) bastante similares en la región aromática cuyos desplazamientos se resumen en la tabla 1, para el caso el RMN de ^{13}C se observaron señales van desde 110 ppm hasta 160 ppm. Con respecto a RMN de ^1H las diferencias más marcadas con respecto a los ligantes pueden apreciarse en los desplazamientos químicos asociados al protón fenólico apreciados de la siguiente manera 13.19 (**L2**), 12.03 (**L3**), 12.11 (**L4**) y 11.79 ppm (**L5**). Cabe resaltar que en todos los espectros de protón se aprecia una señal bastante intensa a 3.3 ppm la cual es atribuida a presencia de agua en la muestra, esto es debido a la facilidad con la que se hidrata el DMSO- D_6 . En el espectro de protón de **L2** (Figura. A1) se logran observar 2 señales entre 2.75 y 2.89 ppm atribuidas al DMF utilizado como solvente, que permanece en la muestra a pesar de tiempos prolongados de secado.

Tabla 1. Desplazamientos químicos de los ligantes L2-L5 mostrados en RMN de ^1H y ^{13}C .

Ligante	RMN ^1H (500 MHz).	RMN ^{13}C (126 MHz)
L2	(DMSO- D_6) δ 13.26 (s, 1H), 13.19 (s, 1H), 7.72 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 1H),	(DMSO- D_6) δ 152.44 (s), 149.09 (s), 148.18 (s), 141.19 (s), 133.52 (s), 123.77 (s),

	7.60 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.34 – 7.23 (m, $J = 18.0$, 7.8 Hz, 2H), 7.07 (dd, $J = 8.0$, 1.0 Hz, 1H), 6.93 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.09 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.37 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H).	122.90 (s), 119.16 (s), 118.37 (s), 118.15 (s), 115.84 (s), 113.07 (s), 111.96 (s), 64.47 (s), 15.29 (s).
L3	(DMSO- D_6) δ 12.03 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.65 – 7.58 (m, 3H), 7.50 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 7.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.31 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.98 (dd, $J = 7.0$, 2.3 Hz, 1H), 6.61 – 6.56 (m, 2H), 4.04 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.33 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).	(DMSO- D_6) δ 151.19 (s), 148.75 (s), 148.01 (s), 140.69 (s), 136.95 (s), 136.53 (s), 130.62 (s), 129.73 (s), 127.90 (s), 124.21 (s), 123.62 (s), 120.59 (s), 118.99 (s), 118.43 (s), 115.52 (s), 114.45 (s), 110.92 (s), 64.54 (s), 15.19 (s).
L4	(DMSO- D_6) δ 12.11 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.64 – 7.57 (m, 3H), 7.53 – 7.47 (m, 2H), 7.36 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.31 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.27 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.03 (dd, $J = 7.9$, 1.4 Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.68 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H).	(DMSO- D_6) δ 158.20 (s), 151.14 (s), 140.92 (s), 136.96 (s), 136.55 (s), 131.95 (s), 130.59 (s), 129.66 (s), 129.12 (s), 127.81 (s), 124.16 (s), 123.55 (s), 119.06 (s), 118.84 (s), 117.41 (s), 114.53 (s), 110.88 (s).
L5	(DMSO- D_6) δ 11.79 (s, 1H), 7.81 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.67 – 7.57 (m, 3H), 7.52 – 7.46 (m, 2H), 7.35 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.08 (dd, $J = 8.3$, 1.9 Hz, 1H), 6.83 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.80 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 2.00 (s, 3H).	(DMSO- D_6) δ 155.93 (s), 151.24 (s), 141.01 (s), 137.04 (s), 136.49 (s), 132.54 (s), 130.51 (s), 129.57 (s), 129.41 (s), 127.80 (s), 127.15 (s), 124.10 (s), 123.50 (s), 119.03 (s), 117.16 (s), 114.18 (s), 110.84 (s), 20.53 (s).

En el caso del monómero **1**, los espectros de RMN de 1H y ^{13}C mostraron las señales características provenientes del ligando en este caso la 2-hidroxi-metoxibenzofenona, a excepción del protón OH, lo que nos daba indicios que podría estarse acomplejándose el boro que más tarde se corroboró mediante DRX, el espectro de RMN ^{11}B presentó una única señal a 0.82 ppm y en RMN de ^{19}F se aprecia una señal doble ubicada a -144.25 ppm, debido al acoplamiento con los dos isotopos del boro (véase Figs. A9–A12). Sus desplazamientos químicos se resumen en la tabla 2.

Los monómeros **2–5** cuyos desplazamientos se resumen en la tabla 3, también presentaron espectros de RMN de 1H y ^{13}C muy similares entre sí en la región aromática (Figs. A13–A28), observándose valores de desplazamiento químico muy similares a los de sus ligandos correspondientes (**L2–L5**). En los espectros de RMN ^{11}B de **2–5** se observan señales en 2.57 (**2**), 2.59 (**3**), 2.48 (**4**) y 2.51 ppm (**5**), respectivamente (Figuras A15, A19, A23, A27), las señales mostraron diferencias de desplazamientos químicos en los diferentes complejos que van desde 0.02 - 0.11 ppm, lo que está relacionado con el tamaño y la posición del sustituyente presente en el anillo procedente del salicilaldehído (**P2**, Esquema. 3), así, el monómero **4** (véase Figura. 56) que no está sustituido presentó un desplazamiento menor (2.48ppm), seguido del monómero **5** (2.51 ppm) con un metilo en la posición para con

respecto al oxígeno (O1) (véase Figura 57) y por último **2** (2.57 ppm) y **3** (2.59 ppm) los cuales presentan un etóxido en la posición orto con respecto al O1 (ver Figs. 54 y 55 respectivamente). También fueron evidentes pequeñas señales en 0.00 ppm atribuidas a remanente de BF₃, que permanece en la muestra ya que los compuestos fueron secados a temperatura ambiente, sin embargo, el compuesto **4** no presentó esta señal, debido a que este tuvo un periodo de secado mucho más prolongado.

Los espectros de estado sólido RMN ¹¹B MAS de los monómeros **1-5** (Figs. A45–A49), muestran desplazamientos químicos a frecuencias más bajas, con respecto a los espectros en estado líquido para todos los casos, además las bandas son más anchas. Presentando desplazamientos de -0.16, 1.78, 2.00, 1.71 y 1.75 ppm para **1**, **2**, **3**, **4** y **5** respectivamente. Todos los espectros de RMN de ¹¹B tanto en estado líquido como en estado sólido confirman claramente la presencia de centros de boro tetracoordinados (desplazamientos entre 4 y -4ppm).

Los espectros de RMN de ¹⁹F de **2-5** (Figuras A13–A28) mostraron señales dobles debido al acoplamiento del núcleo de flúor con los dos isótopos del boro manteniendo una proporción 1:4 lo que está de acuerdo con sus abundancias. Al igual que en los espectros de RMN de ¹¹B, las señales en RMN de ¹⁹F a 139.87, 141.07, 141.27 y 141.39 ppm para **2**, **3**, **4** y **5** respectivamente, presentaron pequeñas diferencias de desplazamiento químico que van desde 0.07–1.55 ppm, observándose también señales alrededor de -152 ppm debidas al BF₃ remanente. Se pudo apreciar que el monómero **4** también presenta una pequeña señal a -152 ppm atribuida al BF₃ remanente a pesar de que este no se reflejó en RMN de ¹¹B, lo que está estrictamente relacionado con la mayor abundancia que presenta el núcleo ¹⁹F (100%) con respecto a ¹¹B (80 %).

Tabla 2. Desplazamientos químicos de los Monómeros 1-5 en RMN de ¹H, ¹³C, ¹¹B y ¹⁹F.

Mon.	RMN ¹ H (500 MHz)	RMN ¹³ C (126 MHz)	RMN ¹¹ B (160 MHz)	RMN ¹⁹ F (471 MHz)
			RMN ¹¹ B MAS (128MHz)	
1	(Cloroformo- <i>d</i>) δ 7.85 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.74 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.64 – 7.57 (m, 3H), 6.61 (dd, J = 12.7, 2.2 Hz, 2H), 3.97 (s, 3H).	(Cloroformo- <i>d</i>) δ 191.35(s), 172.58(s), 169.58(s), 135.60(s), 134.75(s), 132.60(s), 131.79(s), 129.06(s), 113.24(s), 101.80(s), 56.66(s).	(Cloroformo- <i>d</i>) δ 0.82.	(Cloroformo- <i>d</i>) δ -144.25 (d, J = 29.7 Hz).
			(128 MHz, Estado sólido)	

			δ -0.16.	
2	(DMSO-D ₆) δ 14.57 (s, 1H), 7.82 – 7.76 (m, 2H), 7.66 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 7.56 – 7.48 (m, 2H), 7.23 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 1H), 7.04 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 4.10 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.40 (t, J = 7.0 Hz, 3H).	(DMSO-D ₆) δ 149.16 (s), 147.88 (s), 147.48 (s), 132.71 (s), 132.55 (s), 125.98 (s), 125.41 (s), 120.15 (s), 117.75 (s), 116.99 (s), 115.46 (s), 113.58 (s), 109.13 (s), 64.45 (s), 15.19 (s).	(DMSO-D ₆) δ 2.57 (s), -0.00 (s). (128 MHz, Estado sólido) δ 1.78	(DMSO-D ₆) δ -139.87 (d, J = 30.8 Hz), -152.57 (d, J = 25.7 Hz).
3	(DMSO-D ₆) δ 7.94 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.85 (dd, 2H), 7.79 (t, J = 4.9 Hz, 3H), 7.60 (t, 1H), 7.51 (t, 1H), 7.15 (t, J = 8.2 Hz, 2H), 6.65 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 6.31 (dd, 1H), 4.08 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 1.39 (t, J = 6.9 Hz, 3H).	(DMSO-D ₆) δ 149.53 (s), 135.76 (s), 134.76 (s), 131.72 (s), 131.40 (d, J = 11.8 Hz), 128.60 (s), 126.51 (s), 126.29 (s), 119.42 (s), 117.70 (s), 117.17 (s), 115.79 (s), 112.30 (s), 109.32 (s), 64.54 (s), 15.17 (s).	(DMSO-D ₆) δ 2.59 (s), -0.00 (s). (128 MHz, Estado sólido) δ 2.00.	(DMSO-D ₆) δ -141.07 (d, J = 30.3 Hz), -152.60 (d, J = 25.8 Hz).
4	(DMSO-D ₆) δ 7.93 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.90 – 7.84 (m, 2H), 7.81 (d, J = 7.3 Hz, 3H), 7.61 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.56 – 7.42 (m, 2H), 7.16 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 3.5 Hz, 2H).	(DMSO-D ₆) δ 157.94 (s), 146.08 (s), 135.74 (s), 135.35 (s), 134.67 (s), 131.80 (s), 131.45 (s), 128.58 (s), 126.55 (s), 126.30 (s), 125.92 (s), 120.38 (s), 119.82 (s), 115.81 (s), 112.29 (s), 109.15 (s).	(DMSO-D ₆) δ 2.48 (s). (128 MHz, Estado sólido) δ 1.71.	(DMSO-D ₆) δ -141.27 (d, J = 27.8 Hz), -- 152.60 (d, J = 26.9 Hz).
5	(DMSO-D ₆) δ 7.92 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.88 – 7.85 (m, 2H), 7.84 – 7.78 (m, J = 11.4, 7.2 Hz, 3H), 7.60 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.51 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 8.5, 1.8 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.45 (s, 1H), 1.92 (s, 3H).	(DMSO-D ₆) δ 156.02 (s), 146.15 (s), 136.20 (s), 135.66 (s), 134.71 (s), 131.65 (d, J = 17.8 Hz), 131.35 (s), 128.64 (s), 128.22 (s), 126.47 (s), 126.24 (s), 125.80 (s), 120.13 (s), 115.79 (s), 112.25 (s), 108.70 (s), 20.65 (s).	(DMSO-D ₆) δ 2.51 (s), 0.00 (s). (128 MHz, Estado sólido) δ 1.75.	(DMSO-D ₆) δ -141.39 (d, J = 27.9 Hz), -152.60 (d, J = 26.1 Hz), 148.26 (d, J = 26.5 Hz).

Los espectros del oligoborano **1**, a diferencia del monómero **1** se registraron metanol-*D*₄ y DMSO-D₆, debido a que el oligómero reacciona con CDCl₃, causando un cambio de color inmediato de naranjado rojizo a rojo intenso, este cambio físico de color se vio reflejado en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C (Figuras. A29 y A30), donde las señales en la región aromática se traslapan y mostraron baja intensidad a pesar de la relativamente alta concentración de la muestra, además la señal correspondiente al grupo O-CH₃ no se observó en RMN de ¹H ni en RMN de ¹³C. Esta señal si fue evidente en los espectros registrados en Metanol-*D*₄, con desplazamientos de 3.74 y 53.18 ppm par ¹H y ¹³C respectivamente, al igual que en DMSO-D₆ con desplazamientos 3.61 y 54.65 ppm, para ¹H y ¹³C respectivamente. Por otro lado, en el espectro RMN de ¹H en metanol-*D*₄ (Figura.

A31), las señales en la región aromática están más definidas y separadas entre sí, a diferencia del espectro RMN de ^1H registrado en DMSO- D_6 (Figura. A35), donde las señales se observan un poco traslapadas. Sin embargo, los espectros de RMN de ^{13}C son bastante similares.

Al igual que los espectros de RMN de ^1H , el espectro RMN de ^{11}B del oligoborano **1** registrado en metanol- D_4 (Figura. A33), presenta 5 señales bien definidas con buena separación mostrando desplazamientos a -1.16, 2.45, 2.69, 2.95 y 6.07, lo que no ocurre en el espectro en DMSO- D_6 (Figura. A37), donde solo se pudieron observar 3 señales bastante anchas con desplazamientos de -1.29, 1.74 y 6.31 ppm, sin embargo, las señales intermedias observadas en RMN de ^{11}B en metanol- D_4 (2.45, 2.69, 2.95 ppm), están en el rango de la señal a 1.74 ppm observada en RMN de ^{11}B en DMSO- D_6 , ya que esta última es una señal bastante ancha que va desde 0.46 hasta 3.23 ppm. Resultando en términos generales espectros bastante similares con la particularidad de que en metano- D_4 las señales están más definidas y mejor separadas que en DMSO- D_6 . Estos espectros muestran marcada diferencia con respecto al monómero **1** donde solo se observa una única señal (0.82 ppm), lo que nos da indicios de que se están formando compuestos con enlaces boro-boro.

El espectro de RMN de ^{11}B del oligoborano **1** disuelto en tolueno, registrado utilizando una referencia externa de benceno- D_6 , presentó un patrón bastante similar al espectro registrado en DMSO con diferencias de desplazamientos, observándose también tres señales bastante anchas en 1.31, 5.22 y 8.76 ppm (Figura. A39). Los oligoboranos **2** y **3** también fueron analizados utilizando la referencia externa de benceno- D_6 , sin embargo, debido a que las muestras estaban bastante diluidas en tolueno, no presentaron espectros de RMN de ^{11}B óptimos, tanto así que para el oligoborano **2** no se observó señal alguna (Figura. A40) y el oligoborano **3**, escasamente presentó una señal ancha de poca intensidad a 2.52 ppm (Figura. A42). Por otro lado, el espectro en estado sólido RMN ^{11}B MAS del oligoborano **1**, mostro una señal bastante ancha e intensa a 6.85 ppm con dos hombros en -0.21 y 3.26 ppm, asemejándose con los desplazamientos mostrados en los espectros en estado líquido.

Tabla 3. Desplazamientos químicos de los Oligoboranos 1, 2 y 3 en ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F RMN.

Oligoborano	RMN ^1H (500 MHz)	RMN ^{13}C (126 MHz)	RMN ^{11}B (160 MHz)	RMN ^{19}F (471 MHz)
1	(Metanol- D_4) δ 7.64 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.39 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 6.23 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 5.94 (dd, $J = 8.9, 2.4$ Hz, 1H), 3.74 (s, 3H).	(Metanol- D_4) δ 197.59, 172.95, 164.27, 140.75, 134.01, 129.61, 128.39, 126.67, 124.19, 118.91, 103.61, 99.89, 53.18.	(Metanol- D_4) δ 6.07, 2.95, 2.69, 2.45, -1.16.	(Metanol- D_4) δ -152.19 (d, $J = 90.0$ Hz), -155.48 (d, $J = 24.4, 9.2$ Hz).
1	(DMSO- D_6) δ 7.46 – 7.37 (m, 2H), 6.88 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.54 (dd, $J = 9.1, 2.5$ Hz, 1H), 3.61 (s, 3H).	(DMSO- D_6) δ 194.92, 177.70, 164.69, 143.54, 136.45, 129.64, 128.81, 128.05, 125.79, 118.26, 105.63, 98.53, 54.65.	(DMSO- D_6) δ 6.31, 1.74, -1.29.	(DMSO- D_6) δ -148.31 (d).
1	Oligómeros disueltos en tolueno (producto resultante después de la reacción de acoplamiento reductor de los monómeros con Na), análisis utilizando una referencia externa de benceno- D_6 , mediante capilar sellado.		(Benceno- D_6) δ 8.76, 5.22, 1.31.	(Benceno- D_6) δ -152.38 (d, $J = 410.7$ Hz).
3			(Benceno- D_6) δ 2.52.	No presentó señal alguna.
1	RMN ^{11}B MAS En estado solido.		(128 MHz, Estado sólido) δ 6.85, 3.26, -0.21.	-----

Los espectros de RMN de ^{19}F del oligoborano **1** mostraron señales dobles de poca intensidad con diferencias de desplazamientos dependiendo del disolvente utilizado. Mostrando desplazamientos en 1252.19 y 155.48 ppm para el espectro registrado en metanol- D_4 (Figura. A34) y una señal doble a 148.31 ppm para el espectro registrado en DMSO- D_6 (Figura. A38), mientras que el espectro utilizando la referencia externa de benceno- D_6 presentó una pequeña señal doble a 152.38 ppm (Figura. A40). La presencia de estas señales en los espectros nos puede indicar la formación de compuestos lineales con flúor unido al átomo de boro terminal. Sin embargo los espectros de RMN de ^{19}F utilizando la referencia externa de benceno- D_6 de los oligoborano **2** y **3** (Figs. 42 y 44 respectivamente) no presentan señal alguna, debido a la baja concentración de la muestra o en el caso del oligómero 4, puede deberse a que se estén formando solo especies cíclicas de boro.

4.2 Difracción de Rayos X Monocristal (DRX)

El ligante **L3** cristalizó mediante evaporación lenta del solvente metanol/agua [3:2], como cristales de color café, en la figura 51 se muestra la unidad asimétrica del ligante **L3** en la estructura cristalina, el cual cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial $P\bar{1}$.

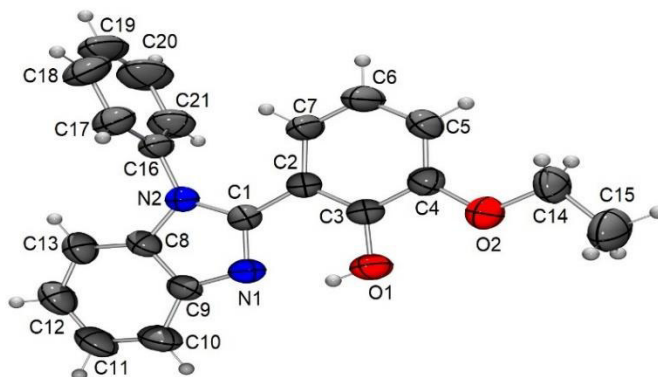


Figura 51. Vista ORTEP de la unidad asimétrica del Ligante **L3** en forma de cristal.

El monómero **1** cristalizó mediante evaporación lenta del disolvente (etanol) a temperatura ambiente como cristales de color amarillo, La unidad asimétrica se muestra en figura 52, el sistema formado por el átomo de boro, los oxígenos O1 y O2 y los dos átomos de flúor presenta una geometría tetraédrica un tanto distorsionada. El complejo cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/n$. Los ángulos y las longitudes de enlace seleccionadas para **1** se dan en el pie de la figura.

Por su parte el monómero **2** precipitó de la mezcla de reacción a bajas temperaturas como cristales beige-rosa, La figura 53 muestra la unidad asimétrica del monómero **2** en la estructura cristalina, el cual mostró una geometría tetraédrica para el átomo de boro y cristalizó en un sistema ortorrómbico con el grupo espacial $Pnma$. Cabe destacar que la molécula es simétrica, todos los anillos incluido donde está el boro y el sustituyente etóxido están en el mismo plano, siendo los átomos de flúor los únicos que se encuentran fuera del plano. Los ángulos y las longitudes de enlace seleccionadas para **2** se dan en el pie de la figura.

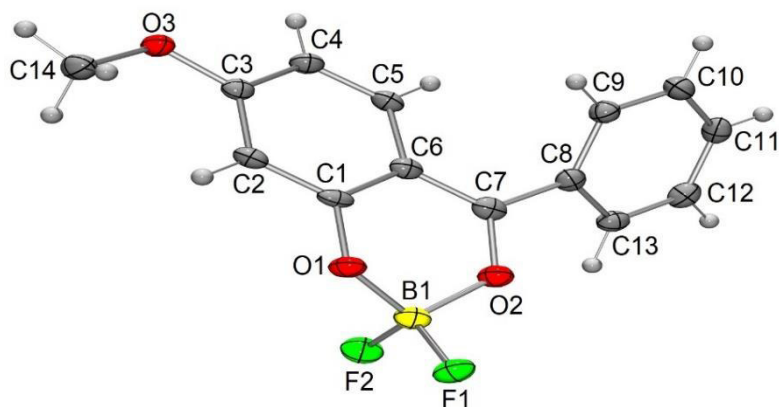


Figura 52: Vista ORTEP de la unidad asimétrica del monómero **1** en forma de cristal.

Longitudes de enlace [Å] seleccionados: B-O1 1.461(3), B-O2 1.516(3), B-F1 1.365(2), B-F2 1.377(2); ángulos [°] seleccionados: O1-B-O2 110.08(16), O1-B-F1 110.26(16), O1-B-F2 110.51(17), F1-B-O2 106.80(16), F2-B-O2 107.59(16), F1-B-F2 111.49(17).

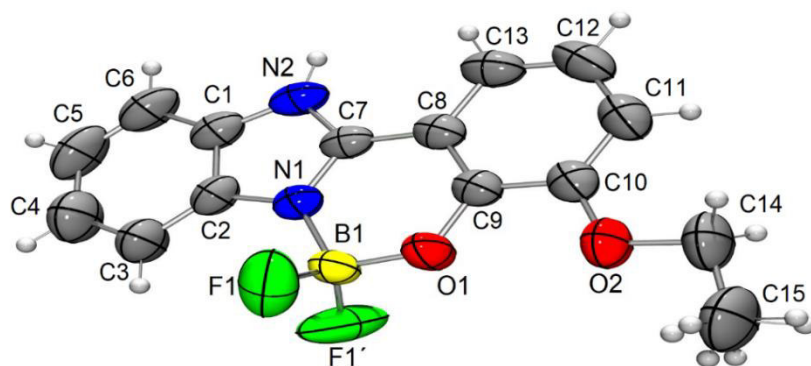


Figura 53: Vista ORTEP de la unidad asimétrica del monómero **2** en forma de cristal.

Longitudes de enlace [Å] seleccionados: B-O1 1.426 (4), B-N1 1.545 (4), B-F1 1.359(2), B-F1' 1.359(2); ángulos [°] seleccionados: N1-B-O1 110.3(2), N1-B-F1 109.19(18), N1-B-F1' 109.19(18), F1-B-O1 109.09(18), F1'-B-O1 109.09(18), F1-B-F1' 110.0(3).

Mientras tanto los monómeros **3-5** al igual que el monómero **2** precipitaron de la mezcla de reacción respectiva a bajas temperaturas, sin embargo, todos estos precipitaron como cristales de color gris oscuro, que resultaron adecuados para el análisis de difracción de rayos X. Las estructuras cristalinas de los complejos **3**, **4** y **5** se muestran en las Figuras 54, 55 y 56 respectivamente. Los complejos **3** y **4** cristalizaron en sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/n$, mientras que el monómero **5** cristalizó en un sistema triclinico con grupo espacial $P\bar{1}$. Se pudo evidenciar que estos complejos también presentan una geometría tetraédrica para el átomo de boro, sin embargo, estas se encuentran más distorsionadas debido a una mayor presencia estérica causada por el anillo de benceno unido al N2, además, es evidente que el anillo proveniente del derivado de salicilaldehído y el anillo de benceno unido al N2, presentan torciones con respecto al anillo de benzimidazol. En el pie de cada figura se presentan las longitudes de enlace, ángulos y valores de ángulos de torsión seleccionados para cada uno de los complejos. Los datos de los cristales y los parámetros experimentales utilizados para los análisis de la estructura cristalina de los compuestos **L3** y **1-5** se resumen en la Tabla 1.

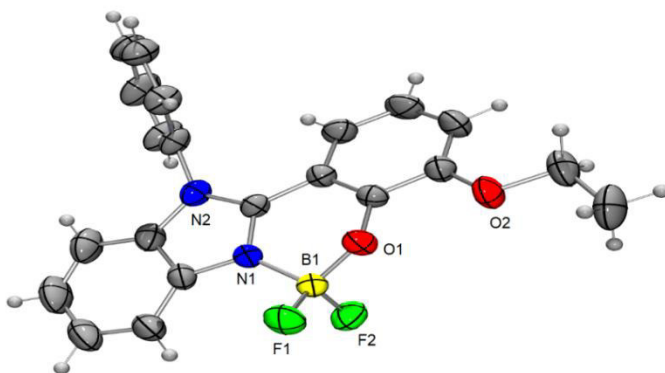


Figura 54. Vista ORTEP de la unidad asimétrica del monómero **3** en forma de cristal.

Longitudes de enlace [Å] seleccionados: B-O1 1.440(2), B-N1 1.560(2), B-F1 1.371(2), B-F2 1.391(2); ángulos [°] seleccionados: N1-B-O1 107.73 (14), N1-B-F1 109.81(15), N1-B-F2 107.10(15), F1-B-O1 110.11(16), F2-B-O1 111.39(15), F1-B-F2 110.60(16).

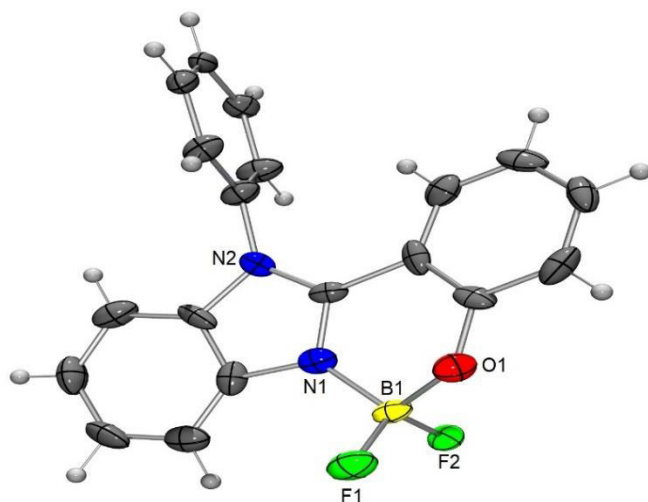


Figura 55: Vista ORTEP de la unidad asimétrica del monómero **4** en forma de cristal.

Longitudes de enlace [Å] seleccionados: B-O1 1.500(7), B-N1 1.550(6), B-F1 1.344(6), B-F2 1.388(5); ángulos [°] seleccionados: N1-B-O1 106.8(3), N1-B-F1 112.2(4), N1-B-F2 109.0(4), F1-B-O1 107.2(4), F2-B-O1 109.9(4), F1-B-F2 111.6(4).

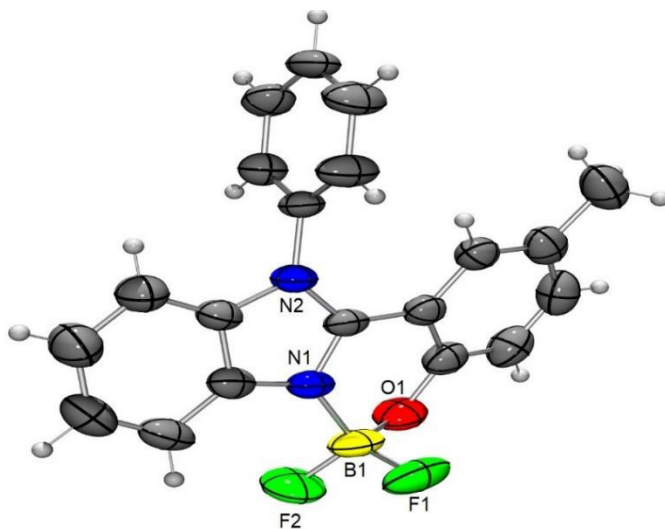


Figura 56: Vista ORTEP de la unidad asimétrica del monómero **5** en forma de cristal.

Longitudes de enlace [Å] seleccionados: B-O1 1.440(3), B-N1 1.570(3), B-F1 1.382(3), B-F2 1.368(3); ángulos [°] seleccionados: O1-B-N1 107.18(15), F1-B-N1 107.92(17), F2-B-N1 109.3(2), F1-B-O1 111.1(2), F2-B-O1 110.15(19), F1-B-F2 111,01(18).

Tabla 4. Resumen de datos cristalográficos y resultados de refinamiento de estructuras para **L3** y **1-5**.

Compuesto	L3	1	2	3	4	5
Formula	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	C ₁₄ H ₁₁ BF ₂ O ₃	C ₁₅ H ₁₃ BF ₂ N ₂ O ₂	C ₂₁ H ₁₇ BF ₂ N ₂ O ₂	C ₁₉ H ₁₃ BF ₂ N ₂ O	C ₂₀ H ₁₅ BF ₂ N ₂ O
Formula mass, g mol ⁻¹	330.39	276.04	302.10	378.18	334.12	348.15
Colección T, K	293(2)	100(1)	293(2)	293(2)	93.0(2)	293(2)
λ (Mo Kα), Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	Pnma	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
a, Å	7.0841(6)	12.4042(5)	17.0520(10)	13.7898(8)	9.8829(8)	9.5973(5)
b, Å	10.3655(10)	8.1666(3)	6.8660(10)	9.5603(6)	16.0166(7)	9.7223(5)
c, Å	13.8735(15)	12.4402(6)	14.9870(10)	13.8293(8)	10.8558(7)	9.8074(6)
α, deg	88.204(8)	90	90	90.00	90.00	109.663(5)
β, deg	86.301(8)	104.576(5)	90	93.074(5)	116.920(10)	93.247(4)
γ, deg	88.838(8)	90	90	90.00	90.00	98.156(4)
V, Å ³	1015.94(17)	1219.63(9)	1754.7(3)	1820.55(18)	1532.16(17)	847.66(8)
Z	2	4	4	4	4	1
ρ(calcd), g/cm ⁻³	1.0799	1.503	1.1435	1.380	1.448	1.364
F(000)	348.2	568.0	624.4	784.0	688.0	360.0
Dimensiones del cristal, mm	0.2×0.1×0.1	0.5×0.2×0.1	0.2×0.1×0.1	? × ? × ?	0.6×0.4×0.3	? × ? × ?
θ rango, deg	6.92 to 58.96	6.486 to 52.74	7.24 to 52.74	7.28 to 59.24	6.88 to 52.72	6.76 to 58.7
No. de reflexiones colectadas	8708	13149	10777	8631	3950	7160
No. de reflexiones independientes/parámetros	4686/228	2496/182	1944/131	4312/254	2587/226	3898/236
R _{int}	0.0254	0.0366,	0.0235	0.0193	0.0154	0.0168
R ₁ (F) [F ² >2σ(F ²)] ^[a]	0.0726,	0.0489	0.0606,	0.0506,	0.1084,	0.0526,
wR ₂ (F ²) ^[b] (all data)	0.2181	0.1102	0.1665	0.1219	0.2819	0.1252
S ^[c] (all data)	1.035	1.119	1.024	1.061	1.028	1.058
Max./min. Densidad electrónica residual, e Å ⁻³	0.33/-0.39	0.34/-0.22	0.30/-0.21	0.19/-0.18	1.42/-0.42	0.17/-0.15

^[a] $R_1(F) = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$ para las reflexiones observadas [F²>2σ(F²)].

^[b] $wR_2(F^2) = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$.

^[c] $S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$; (n = número de reflexiones, p = número de parámetros).

4.3 Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz con Detección de Masas por Tiempo de Vuelo (MALDI-TOF)

La figura 57 muestra el espectro MALDI-TOF (modo lineal) del oligómero 1 (unidad repetitiva M con $m/z = 238$ y $M' = M-OCH_3+Na^+$ con $m/z = 229$), utilizando una matriz ácido-2,5-dihidroxibenzoico (DHB). El pico base en el espectro con $m/z = 374$, puede ser atribuido a un aducto del monómero con la matriz deshidratada $[M+DHB-H_2O+H]^+$, el pico observado en $m/z = 361$ puede deberse a un aducto monómero-matriz con pérdida de OCH_3 en el monómero $[M-OCH_3 + DHB + H]^+$, el pico en $m/z = 394$ puede ser atribuido a $[M+DHB+H]^+$, otra señal en $M/z = 748$ es debida al dimero del pico base $[2M+2(DHB-H_2O)+H]^+$, en el espectro también fueron evidentes señales debidas a ductos de la matriz con $m/z = 309.11$, 409.06 y 463.03 debidas a $[2DHB+H]^+$, $[3DHB-3H_2O]^+$ y $[3DHB+H]^+$ respectivamente. En las figuras 58 y 59 se hacen ampliaciones del espectro para mejor apreciación de las señales.

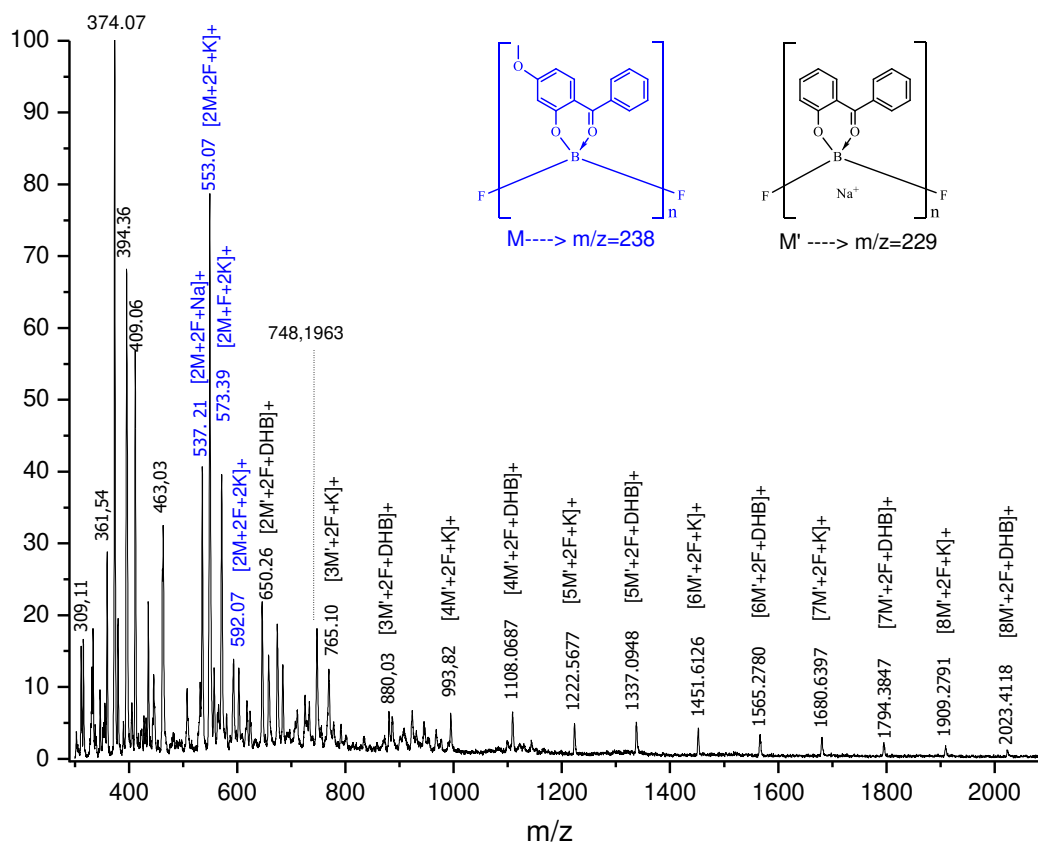


Figura 57. Espectro MALDI-TOF del Oligómero 1.

En la región del espectro entre 500-600 Da, se pudo evidenciar la presencia de aductos del diborano con Na^+ y K^+ , con señales en m/z 537.21, 553.07, 573.39 y 592.07 Da atribuidas a los aductos $[2M+2F+\text{Na}]^+$, $[2M+2F+\text{K}]^+$, $[2M+\text{F}+2\text{K}]^+$ y $[2M+2F+2\text{K}]^+$ respectivamente (Figura 58B).

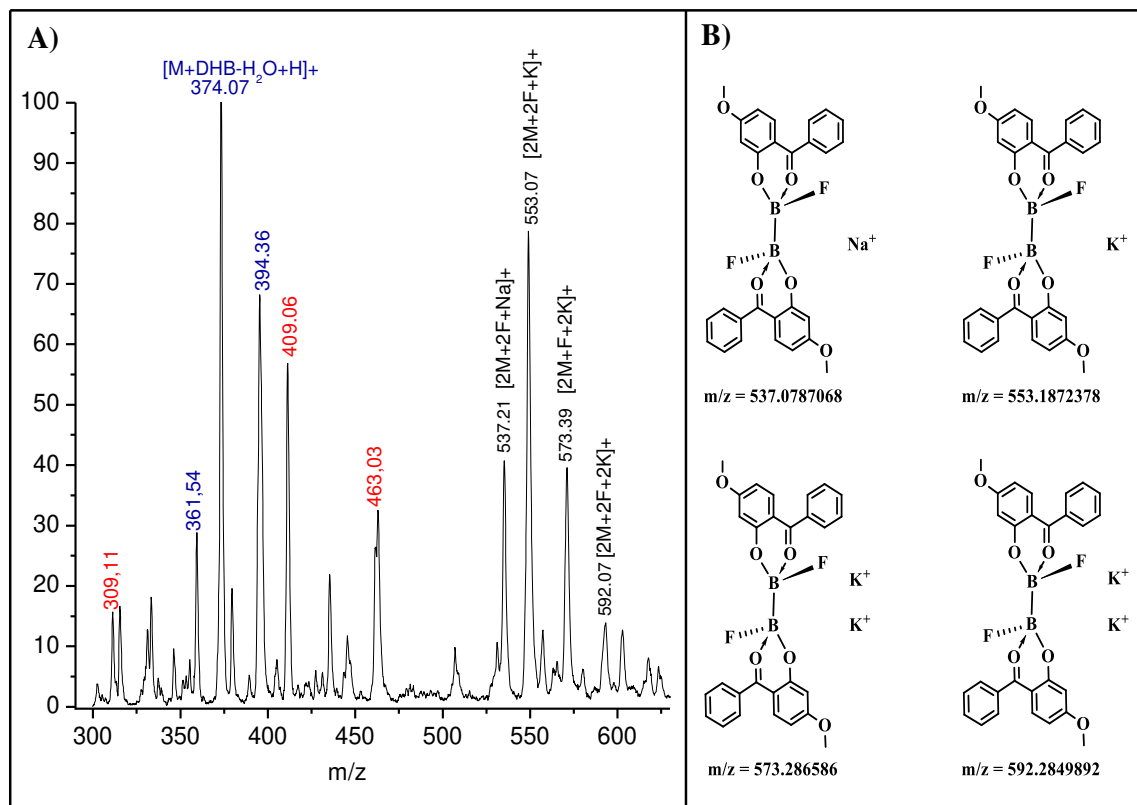


Figura 58. A) Espectro MALDI-TOF del Oligómero 1, **B)** Estructuras del dimero

Las señales mostradas desde m/z 765 son debidas a aductos de las especies oligoméricas con potasio y la matriz, presentándose dos series, una en donde los distintos oligómeros con fluors terminales forman aductos con un átomo de potasio $[nM'+2F+\text{K}]^+$ y la otra donde forman aductos con una molécula de la matriz $[nM'+2F+\text{DHB}]^+$, siendo n =grado de polimerización y toma valores de 2-8. por ejemplo, los picos con valores m/z de 7.65 y 880, son atribuidos a ductos del triborano con potasio y la matriz $[3M'+2F+\text{K}]^+$ y $[2M'+2F+\text{DHB}]^+$

respectivamente, los picos en m/z 993 y 1108 se deben a los aductos del tetraborano $[4M'+2F+K]^+$ y $[4M'+2F+DHB]^+$ respectivamente, y de forma análoga los picos ubicados en m/z 1222, 1337, 1451, 1566, 1680, 1794, 1909 y 2023. Corresponden a los aductos $[5M'+2F+K]^+$, $[5M'+2F+DHB]^+$, $[6M'+2F+K]^+$, $[6M'+2F+DHB]^+$, $[7M'+2F+K]^+$, $[7M'+2F+DHB]^+$, $[8M'+2F+K]^+$ y $[8M'+DHB+K]^+$ respectivamente.

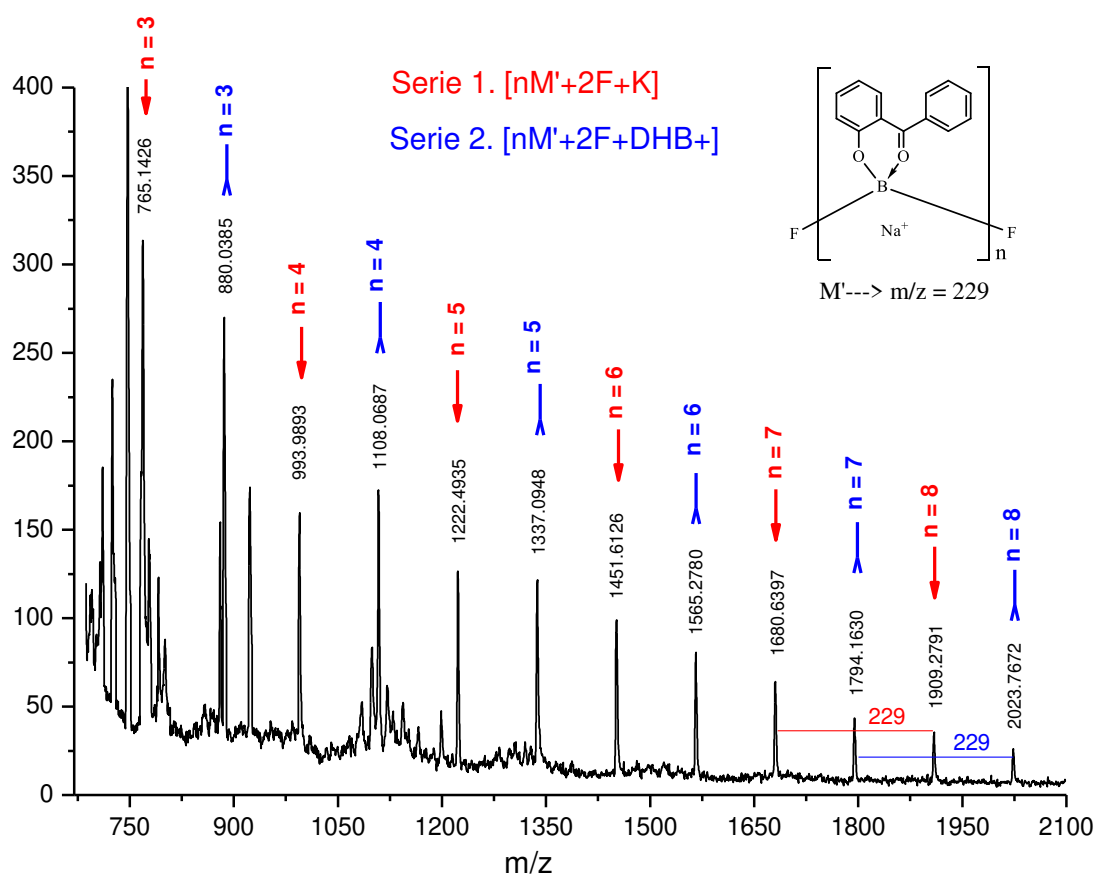


Figura 59. Ampliación del Espectro MALDI-TOF del Oligómero 1.

En la figura 60 se muestra el espectro MALDI-TOF de alta resolución (modo reflector) del oligómero **1**, en el espectro solo se pudieron identificar señales atribuidas a aductos del dímero con Na^+ m/z 537 $[M+2F+Na]^+$ y K^+ m/z 553 $[M+2F+K]^+$, sin embargo, se pudo evidenciar claramente una distribución isotópica para ambos picos.

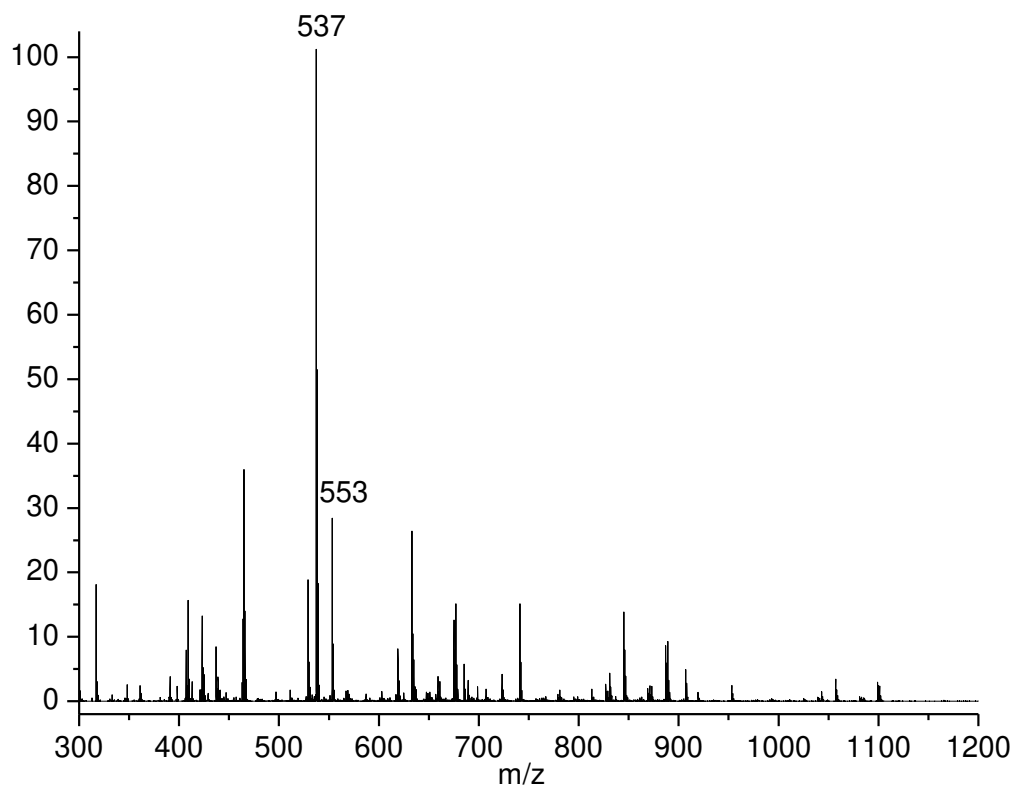


Figura 60. Espectro de MALDI-TOF de alta resolución modo reflector del oligoborano 1.

La distribución isotópica observada para el pico centrado alrededor de m/z 537 se aprecia mejor cuando esta área se expande en la Figura. 61 A. Esta distribución se comparó con la distribución isotópica calculada para un ión del dímero y un átomo de sodio como se muestra en la figura 61 B. Se puede observar que la distribución de las alturas y las masas son bastante similares, excepto las masas por debajo del isotopo de mayor abundancia observadas en la distribución calculada (m/z 536 y 535) los cuales no se ven en el pico real, sin embargo, podemos decir que las dos distribuciones son bastante similares, lo que confirma esta asignación estructural.

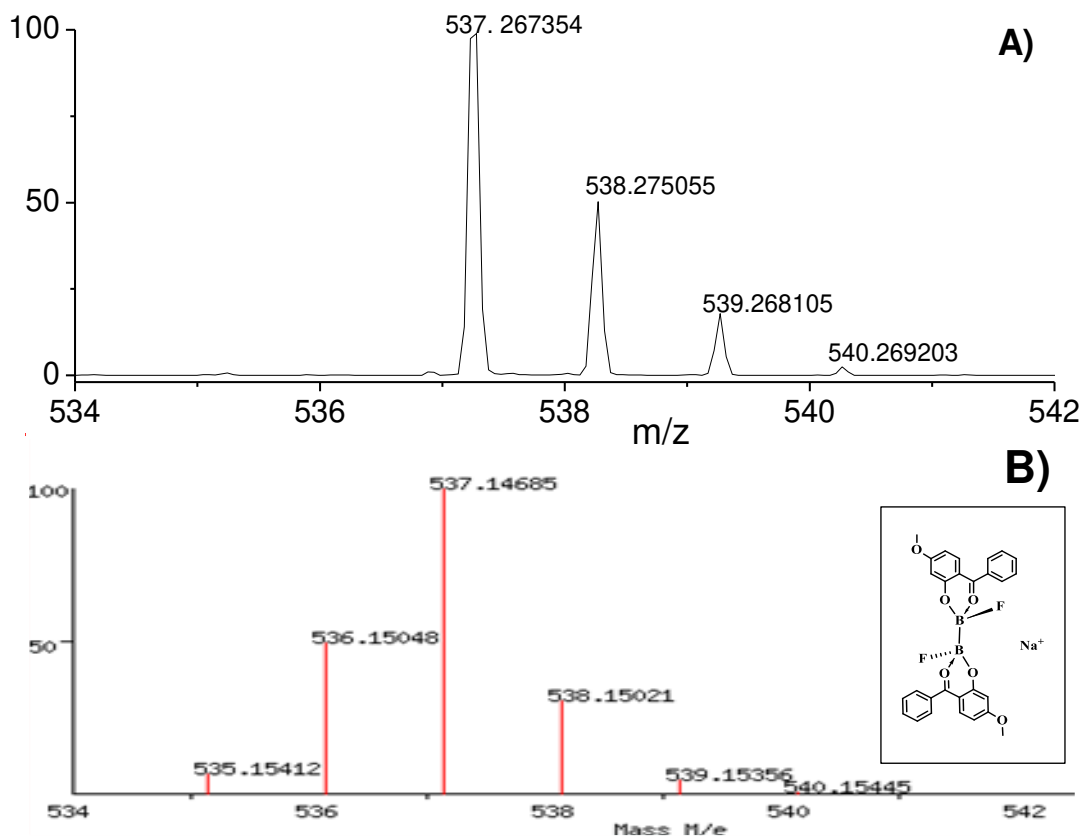


Figura 61. A) Expansión de la distribución isotópica del pico m/z 537 en el espectro MALDI-TOF (modo reflector) y **B)** distribución isotópica calculada para el dímero y un ion de sodio.

De manera similar, el pico centrado en m/z 553 (Figura. 62A) se comparó con la distribución isotópica calculada para el dímero y un átomo de potasio (Fig. 63B). En este caso, todas las masas corresponden excepto m/z 552 observada en la distribución calculada, sin embargo la distribución de las alturas de los picos son muy similares en ambas distribuciones (experimental y calculada), por lo que podemos decir que la asignación es correcta.

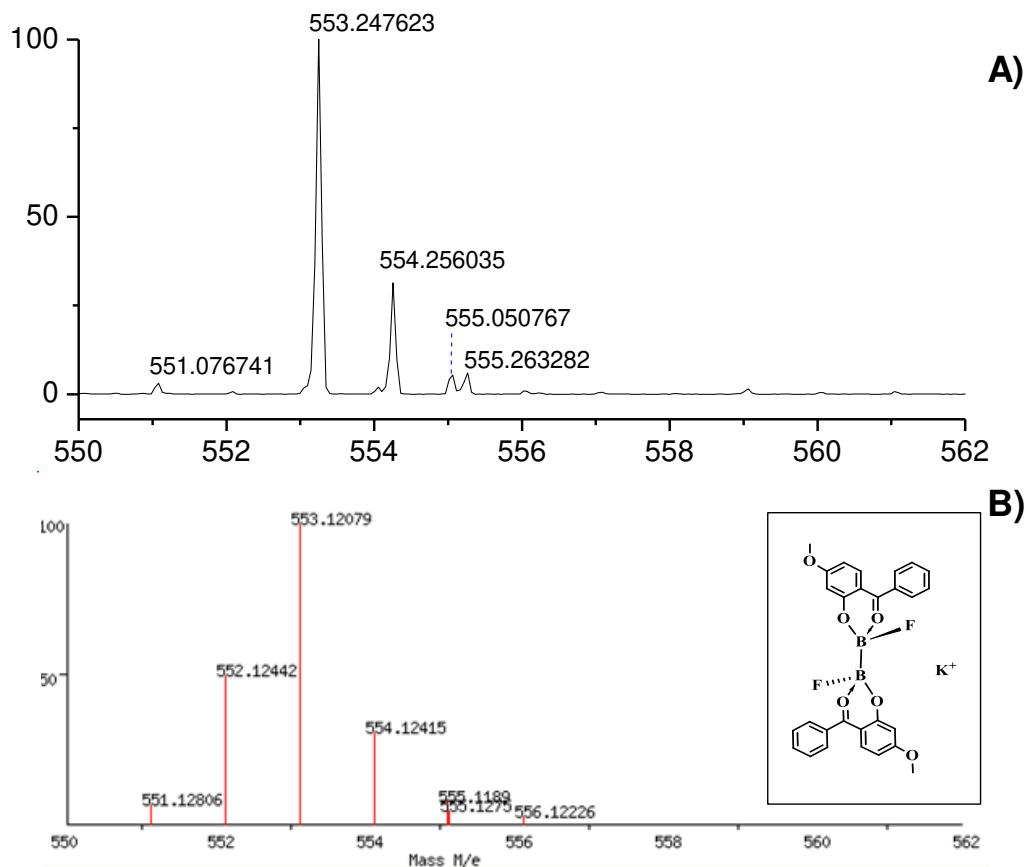


Figura 62. A) Expansión de la distribución isotópica del pico m/z 553 en el espectro MALDI-TOF (modo reflector) y **B)** distribución isotópica calculada para el dímero y un ion de sodio.

4.4 Resultados Computacionales

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a nivel DFT según la metodología computacional arriba detallada. Primero se discutirá el análisis de los boranos RBF_2 ($R = L1, L2, L3$) y después el análisis de las conformaciones más probables en el dímero, trímero y tetrámero de cada borano reportado en esta Tesis.

4.4.1 Boranos

Se procedió a optimizar la geometría de los tres monómeros empleados (**1**, **2**, y **3**) y a comparar este resultado con la geometría resultante de la difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 63 y en la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos. Los parámetros geométricos de los cálculos teóricos están en excelente acuerdo con las

estructuras obtenidas de la cristalografía de rayos X. Se observa, además, que el anillo central que contiene al boro no es plano usando los ligandos L1 y L3: el boro con L1 está 14.6° desviado del plano anular mientras que con L3 está a 15.8° . En contraste, el monómero con L2 presenta una estructura plana en el anillo que contiene al boro. Esto se puede deber a la donación más efectiva del par libre del nitrógeno imínico del bencimidazol al boro.

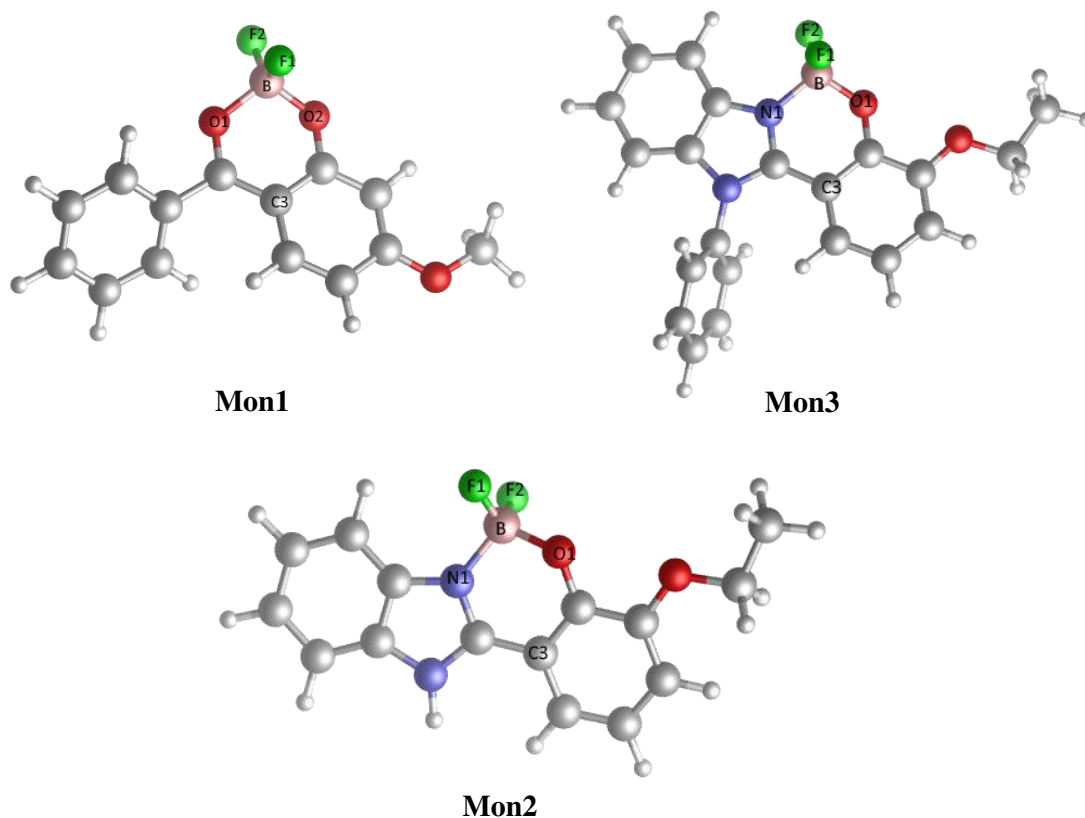


Figura 63. Geometrías optimizadas de los boranos con los ligandos L1, L2 y L3 calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d).

Tabla 5. Parámetros geométricos calculados al nivel ω -B97XD/6-311G(d). Las distancias de enlace se expresan en angstroms y los ángulos y diedros en grados.

Compuesto	Parámetro	Valor calculado	Valor experimental
Mon1	B-F1	1.36	1.37
	B-F2	1.37	1.38
	B-O1	1.55	1.52
	B-O2	1.48	1.46
	F1-B-F2	115.2	111.5

	O1-C3-O2-B	19.7	-15.5
Mon2	B-F1	1.38	1.36
	B-F2	1.38	1.36
	B-O1	1.47	1.43
	B-N1	1.59	1.54
	F1-B-F2	112.7	110.0
	O1-C3-N1-B	13.6	0.0
Mon3	B-F1	1.38	1.39
	B-F2	1.38	1.37
	B-O1	1.46	1.44
	B-N1	1.59	1.56
	F1-B-F2	112.7	110.6
	O1-C3-N1-B	-16.0	-16.0

En las Figuras 64, 65 y A51 se muestra el análisis de los orbitales de enlace intrínsecos para cada borano. Para el caso de L1, existe una mayor deslocalización electrónica en comparación con los otros ligandos. El boro presenta una mayor acidez debido a que los oxígenos no son tan buenos donadores como el nitrógeno (en L2 y L3, que prácticamente tienen el mismo mecanismo de enlace a diferencia de L1).

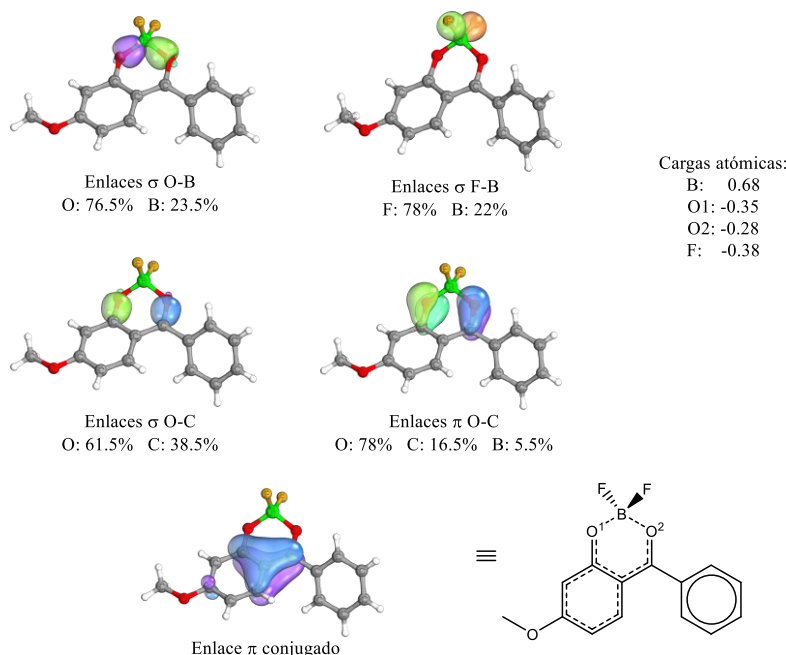


Figura 64. Análisis IBO para el borano-L1 a nivel PBE/SVPD. Las cargas atómicas están dadas en e^- y en cada enlace se muestra el porcentaje de contribución de cada átomo.

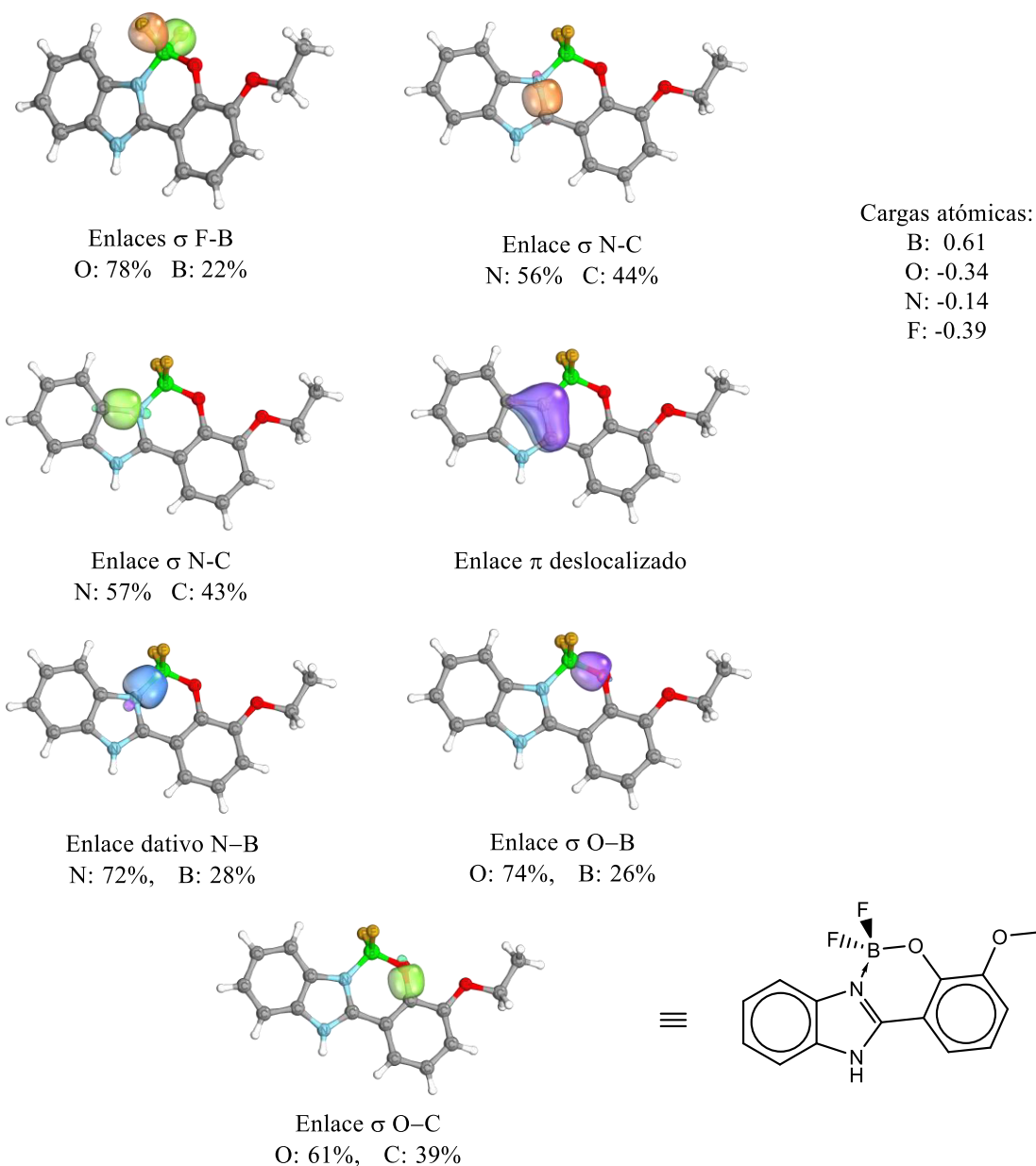


Figura 65. Análisis IBO para el borano-L2 a nivel PBE/SVPD. Las cargas atómicas están dadas en e^- y en cada enlace se muestra el porcentaje de contribución de cada átomo.

Finalmente, en la Figura 66 se muestran los mapas de congestionamiento estérico donde el boro es el átomo central. Las zonas en rojo son las que presentan una mayor congestión y las zonas verdes una menor congestión estérica. De acuerdo con el porcentaje de volumen quemado ($\%V_{\text{buried}}$), se aprecia fácilmente que el ligando L1 es mucho menos

estérico que los ligandos L2 y L3 que prácticamente son idénticos en congestiónamiento estérico.

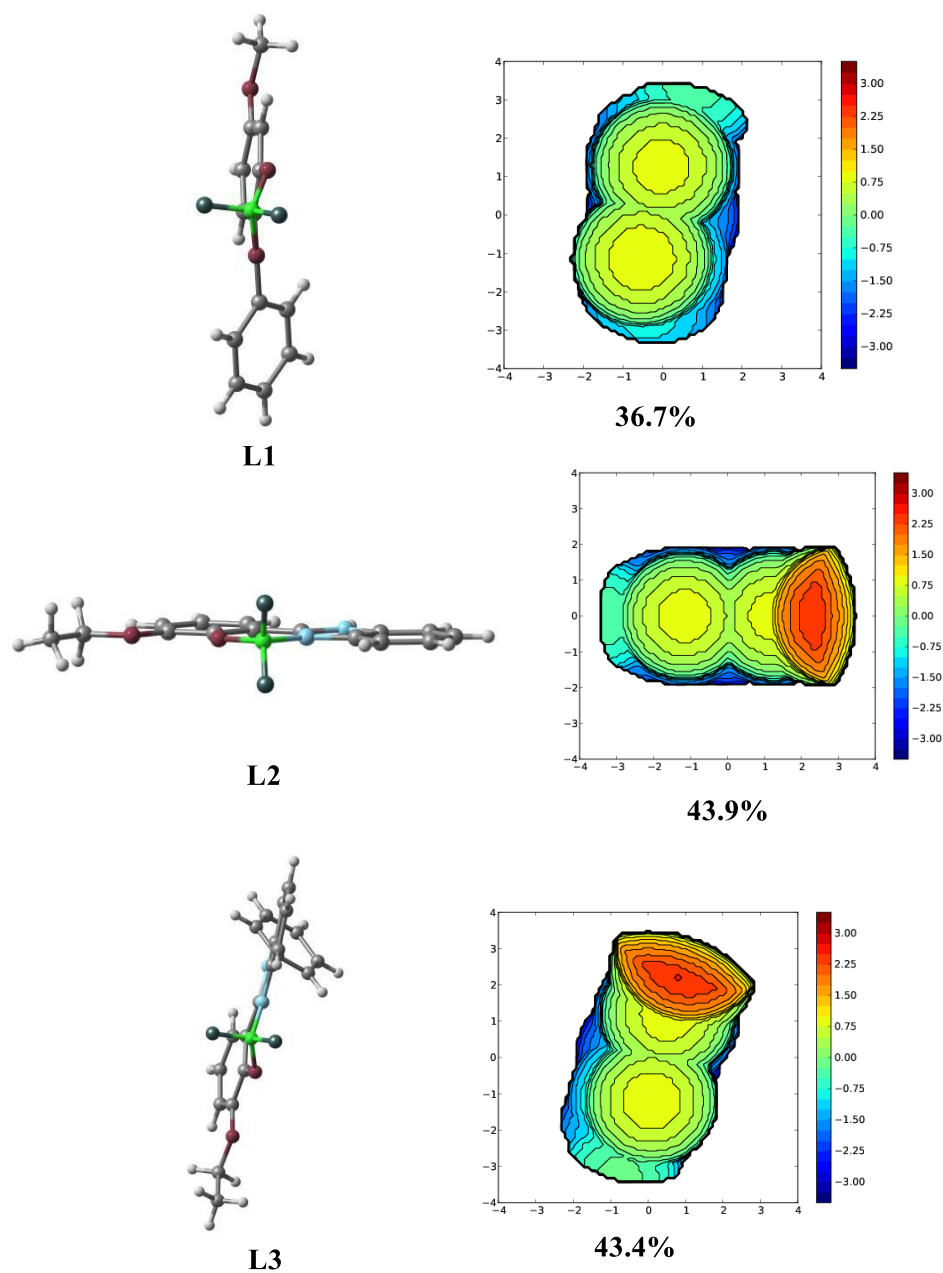


Figura 66. Mapas de congestiónamiento estérico para cada ligando del borano. El porcentaje de volumen quemado se muestra al pie de cada mapa. Las zonas rojas representan las partes más congestionadas y las azules las menos congestionadas en lo que respecta al átomo de boro.

4.4.2 Dímeros del monómero 1.

A continuación, presentamos los resultados computacionales en la búsqueda de las conformaciones de más baja energía para los dímeros del borano-L1 en la Figura 67. Se obtuvo que la estructura de mínima energía es **Dil1_2** donde el diborano tiene ambos flúors en posición cis, mientras que los otros conformeros son más distantes en energía (> 5 kcal/mol).

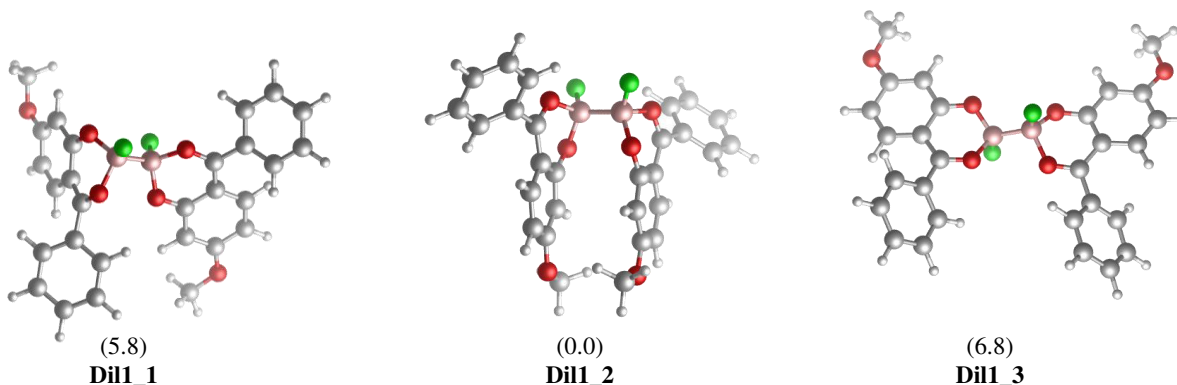


Figura 67. Conformaciones del dímero calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.

El hecho de que la conformación del diborano (con el ligando L1) más bajo en energía tuviera los fragmentos benzodioxina más cercanos nos hizo sospechar que el apilamiento en los oligoboranos de los anillos aromáticos obedeciera a interacción de tipo π - π . Para corroborar esto, se llevaron a cabo cálculos de interacciones no covalentes (NCI por sus siglas en inglés) en el dímero de más baja energía, mostrados en la Figura 68. Lo que encontramos es que, efectivamente, existen este tipo de interacciones en los oligoboranos debido a que en los distintos ángulos de este dímero se aprecian, casi todas, zonas verdes (indicando interacciones débiles estabilizantes) y amarillas (interacciones tipo van der Waals). Con lo cual se explica que los dímeros **Dil1_1** y **Dil1_3** son menos estables que **Dil1_2** debido a las interacciones de apilamiento π - π que hay en ésta última estructura a diferencia de las primeras. Además, es esperado que el mismo fenómeno ocurra en las estructuras de los triboranos y tetraboranos de éste (L1) y los demás ligandos (véase las Figuras A52 y A53 del Apéndice 2).

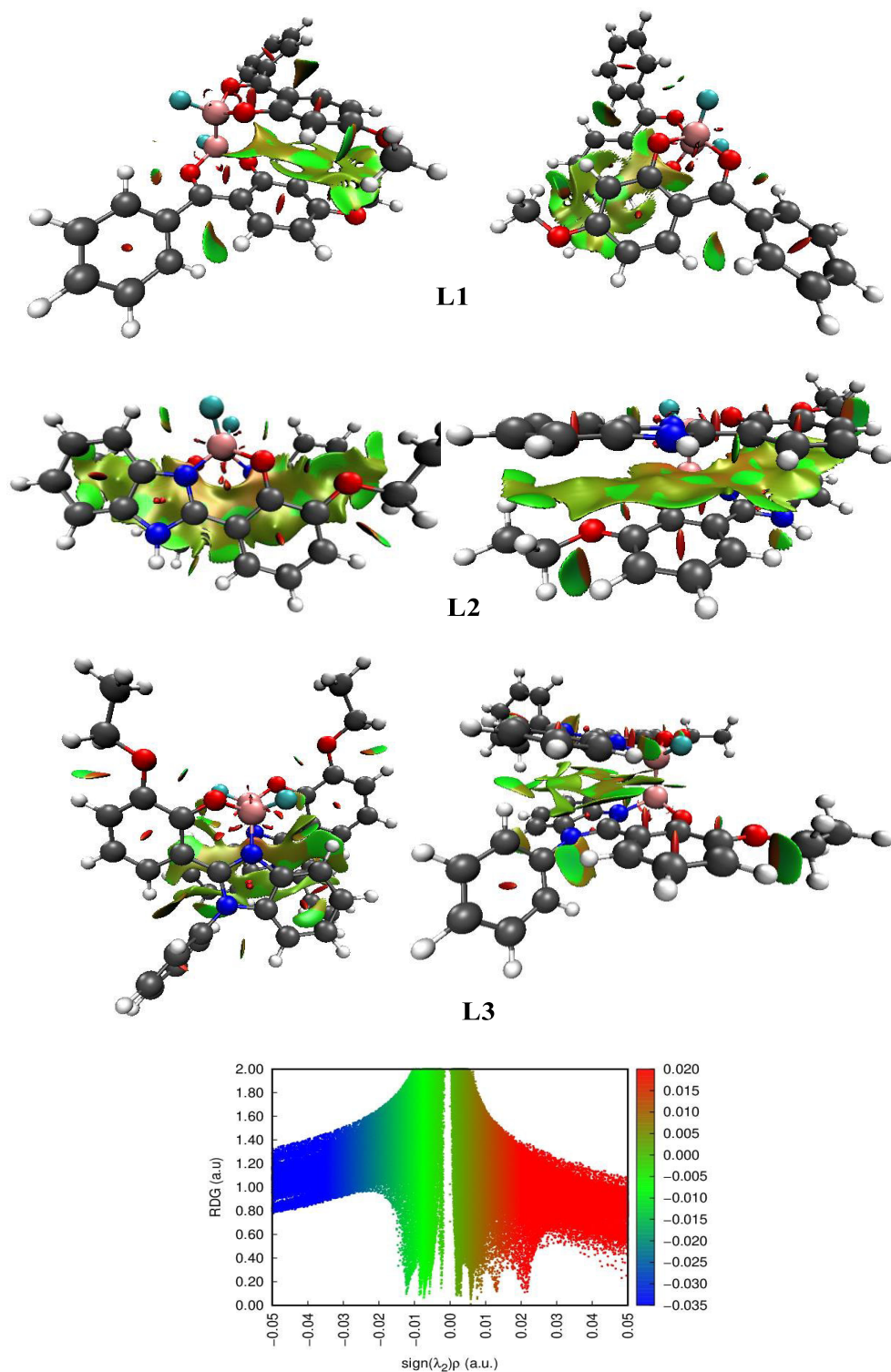


Figura 68. Superficies NCI para los dímeros de los boranos sustituidos con los ligandos L1, L2 y L3. El color azul significa una zona de atracciones fuertes (puentes de hidrógeno, interacciones de halógenos, etc), el color verde es para zonas de atracciones débiles (van der Waals, etc) y el color rojo para zonas de fuerte repulsión electrónica.

4.4.3 Trímeros y Tetrámeros

Finalmente, se llevaron a cabo cálculos de optimización de geometrías en las estructuras de trímeros y tetrámeros, de las cuales sólo mostramos aquí las correspondientes al ligando L1 (Figuras 69 y 70). En el Apéndice 2 de esta Tesis, en las Figuras A54 a A57 se muestra el análisis conformacional correspondiente a los ligandos L2 y L3. Como ya se había encontrado con los diboranos, para el caso de triboranos también se prefieren conformaciones (**Tri1_1** y **Tri1_3**) donde haya un mayor apilamiento que aquellas donde los ligandos estén más extendidos en las estructuras. En este caso, es probable que experimentalmente estemos observando ambas estructuras como una mezcla en el seno de la reacción.

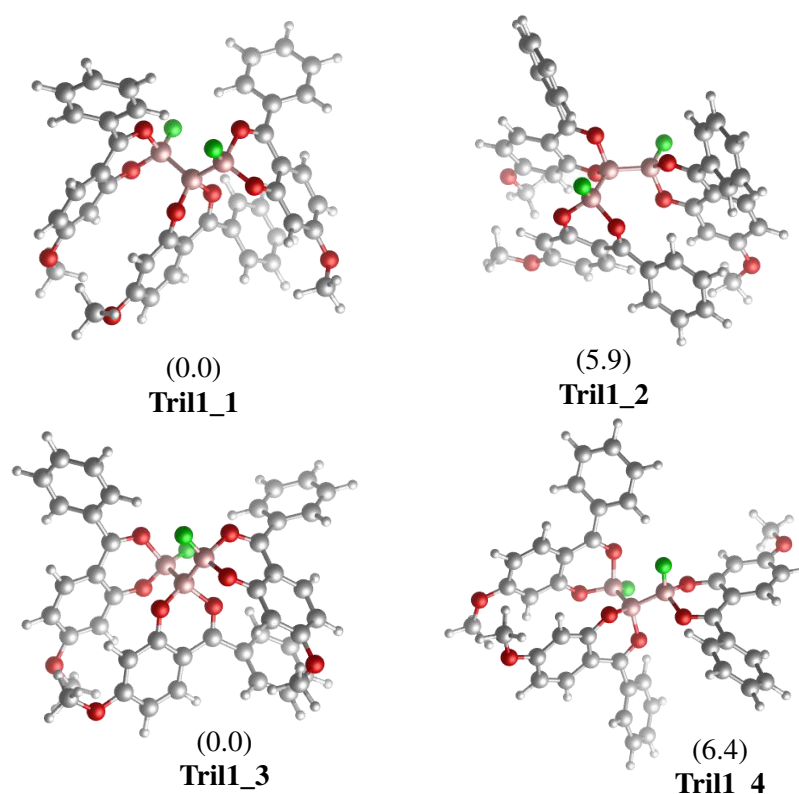


Figura 69. Conformaciones del trímero calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.

En el caso de los tetraboranos para el ligando L1, también tenemos dos estructuras candidatas a observarse como una mezcla en el crudo de reacción (**Tet1_1** y **Tet1_3**), las cuales presentan el apilamiento en pares o en tres de los ligandos, aunque uno más esté extendido. Lo mismo ocurre en los tetrámeros de los ligandos L2 y L3 en sus estabildades

relativas. Además, debido a la carga estérica de los ligandos, al enrocarse entre monómeros para apilarse según las interacciones π - π mostradas arriba, ya no es posible aceptar un monómero más en estos oligoboranos.

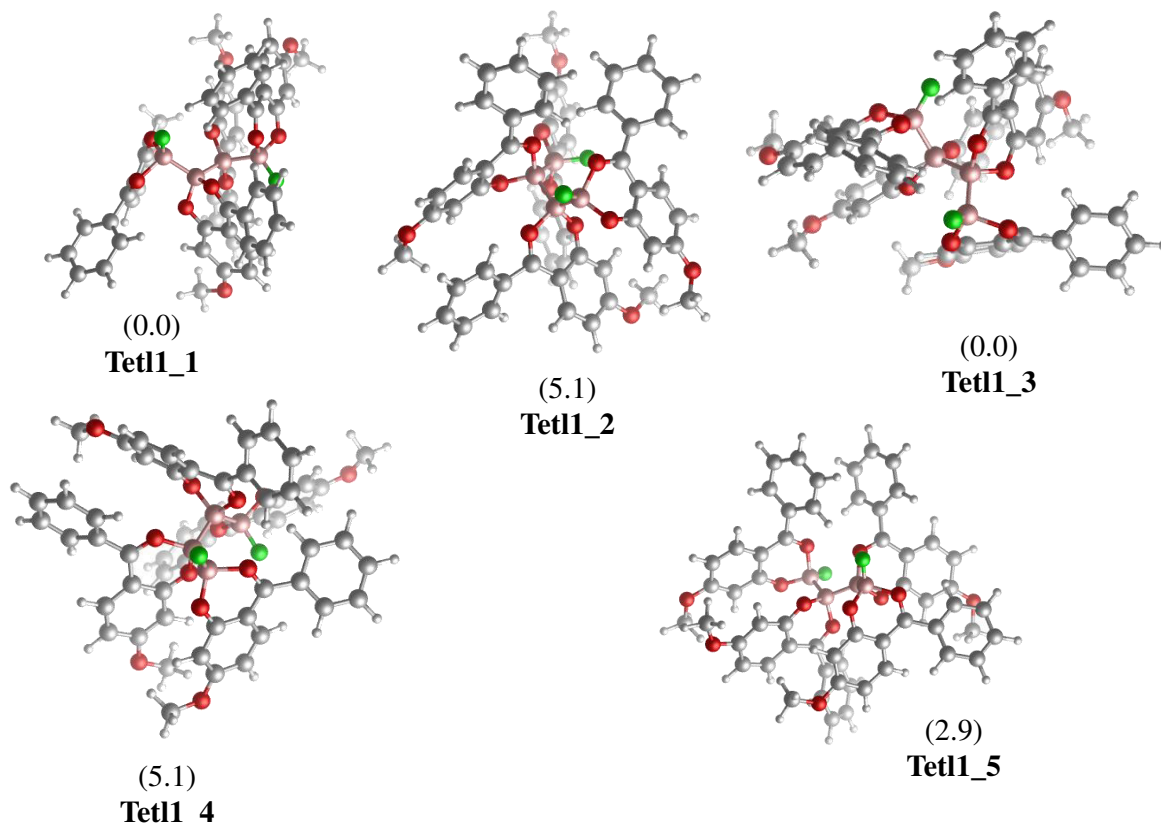


Figura 70. Conformaciones del tetrámero calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.

Finalmente, se calcularon las energías de oligomerización para el caso del ligando L1, las cuales están contenidas en la Tabla 6. A pesar de que el modelo de reacción utilizado para calcular las energías de reacción muestra al F_2 como subproducto en cada reacción, y sabemos que éste no se obtiene experimentalmente, es importante mencionar que esto es sólo un punto de referencia para conservar la estequiometría de la reacción y nos permita aplicar la Ley de Hess en la obtención de estas energías. Debido a que aún no tenemos plenamente identificado el subproducto de reacción, a sabiendas de que este modelo de reacción presenta un error en las verdaderas energías de reacción, éste es constante en

todas ellas y la tendencia, en términos cuantitativos, de estos valores se conservará al modificar estas reacciones según los correctos subproductos de reacción.

Interesantemente, conforme el oligómero de borano crece se observa un aumento en la energía de reacción. Esto quiere decir que la reacción tiende a suceder de manera favorable. Sin embargo, debido a la disposición espacial de los ligandos en el tetrámero, por cuestiones estéricas ya no es posible seguir agregando monómeros a la cadena y, por ello, experimentalmente sólo observamos la formación de tetraboranos como longitud máxima de la cadena. Además, para la formación de tetrámeros se prefiere la reacción entre dos dímeros en vez de un trímero con un monómero.

Tabla 6. Energías de oligomerización calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). Las energías de reacción se expresan en kcal/mol

Reacción	ΔH	ΔG
2monomero \rightarrow dimero + F ₂	-28.3	-37.9
dimero + monomero \rightarrow trimero + F ₂	-34.1	-43.9
trimero + monomero \rightarrow tetramero + F ₂	-35.6	-42.6
2dimero \rightarrow tetramero + F ₂	-41.4	-48.5

Capítulo V

5 Conclusiones y Perspectivas.

5.1 Conclusiones.

- Se sintetizó con éxito un monómero con esqueleto de coordinación BO_2F_2 (Monómero 1) con un rendimiento del 98%, mediante reacción directa entre 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona y BF_3 en metanol, el cual es estable en condiciones ambientales.
- Siguiendo la misma metodología se sintetizaron monómeros con esqueleto de coordinación BNOF_2 (Monómeros 2-5), sin embargo, los rendimientos fueron muy bajos (10-35%). Implementando otra metodología, sintetizando primero el ligante (L2-L5) con rendimientos excelentes (94-99%) mediante reacción entre las fenilendiaminas y los aldehídos correspondientes utilizando una mezcla de DMF/ H_2O como solvente, basándonos en el concepto que la formación del anillo bencimidazol se favorece en un ambiente oxidante. Seguido de la reacción entre los respectivos ligantes y BF_3 en etanol, logrando así un mejoramiento significativo en los rendimientos de obtención de estos monómeros (60-80%).
- La elucidación estructural de los ligantes (L2-L5) y monómeros 1-5, fue llevada a cabo mediante Resonancia Magnética Nuclear y las estructuras de 1-5 fueron determinadas mediante difracción de rayos X de cristal único.
- El producto de reacción en solución (en tolueno) de los oligoboranos 1, 2 y 3 se caracterizó mediante RMN de ^{11}B y ^{19}F utilizando una referencia externa de benceno- D_6 , sin embargo, debido a la baja concentración de la muestra el oligoborano 2 no presentó señal alguna en RMN de ^{11}B y ^{19}F , mientras el oligoborano 4 solo presentó una señal ancha de baja intensidad a 2.52 ppm en RMN de ^{11}B y no se observó señal alguna en RMN de ^{19}F .
- El oligoborano 1 por su parte presentó espectros de RMN ^{11}B similares con pequeñas diferencias de desplazamientos en los diferentes disolventes

deuterados utilizados, incluyendo también el espectro de RMN ^{11}B MAS en estado sólido. Además, se pueden apreciar señales en RMN de ^{19}F , lo que indica la presencia de oligómeros con átomos de boro con flúor terminal.

- El oligoborano **1** fue caracterizado por MALDI-TOF, donde se comprobó la presencia de especies oligoméricas con diferentes grados de polimerización (DP) variando desde 2 hasta 8 monómeros concatenados.
- Mediante cálculos a nivel DFT de optimizaciones de geometría se observó que el anillo central que contiene al boro es plano usando el ligante **L2**, mientras que **L1** y **L3** que presentan desviaciones del plano anular a 14.6° y 15.8° respectivamente, además mediante cálculos optimización de geometría para el dímero trímero y tetrámero del oligómero **1**, se determinó que las conformaciones de más baja energía, fueron aquellas donde hay un mayor apilamiento de los ligandos, debido a interacciones estabilizantes de tipo π - π .

5.2 Perspectivas.

- Sintetizar Nuevos complejos Organo-difluoroboranos con ligantes de tipo *O,O'* y *N,N* donadores, basados en compuestos orgánicos dicetonatos y diiminatos respectivamente
- probar la reactividad de todos los ligantes utilizados con sistemas clorados (reacción de todos los ligantes *O,O'*, *N,O* y *N,N* con BCl_3).
- Estudiar la reactividad de los nuevos complejos órgano-dihaloboranos (fluorados y clorados) en la reacción de acoplamiento reductor con metales alcalinos (Li, Na y K).
- Completar la caracterización de los oligómeros sintetizados y Caracterizar estructural, térmica y fisicoquímicamente los nuevos complejos y oligómeros obtenidos mediante DRX, RMN, MALDI-TOF, TGA y DSC.
- Realizar cálculos de optimización estructural mediante cálculos de teoría funcional de la densidad DFT.

- Estudiar las Propiedades ópticas de los monómeros y oligómeros mediante UV-Vis y cálculos teóricos.

6 Referencias

- [1] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 643–657.
- [2] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.
- [3] W. N. Lipscomb, *Science (80-)*. **1977**, *196*, 1047–1055.
- [4] Herbert C. Brown, *Nobel Lect.* **1979**, 341–364.
- [5] W. N. Hoffmann, R., & Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 4–5.
- [6] A. Suzuki, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 6723–6733.
- [7] F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022.
- [8] F. Cheng, F. Jäkle, in *Prog. Control. Radic. Polym. Mater. Appl.* (Ed.: ACS Symposium Series), Washington, DC, **2012**, pp. 27–38.
- [9] N. Matsumi, Y. Chujo, *Polym. J.* **2008**, *40*, 77–89.
- [10] F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107–1121.
- [11] E. Osorio, J. K. Olson, W. Tiznado, A. I. Boldyrev, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 9677–9681.
- [12] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
- [13] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115.
- [14] S. Litters, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 4345–4347.
- [15] K. Hermannsdörfer, E. Matejckova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.
- [16] A. Hermann, J. Cid, J. Mattock, R. Dewhurst, I. Krummenacher, A. Vargas, M. J. Ingleson, H. Braunschweig, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 10091–10095.
- [17] T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 1–7.
- [18] B. Narasimhan, D. Sharma, P. Kumar, *Med. Chem. Res* **2012**, *21*, 269–283.
- [19] P. K. Singh, O. Silakari, *Benzimidazole: Journey From Single Targeting to Multitargeting Molecule*, Elsevier Ltd, Patiala, India, **2018**.
- [20] Y. Bansal, O. Silakari, *Bioorganic Med. Chem.* **2012**, *20*, 6208–6236.
- [21] M. Haga, *Benzimidazole Ligands*, Elsevier Science, **2004**.
- [22] V. A. Barrera-Guzmán, E. O. Rodríguez-Hernández, N. Ortíz-Pastrana, R. Domínguez-González, A. B. Caballero, P. Gamez, N. Barba-Behrens, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2018**, *23*, 1165–1183.
- [23] R. K. Dubey, U. K. Dubey, C. M. Mishra, *Transit. Met. Chem.* **2006**, *31*, 849–855.
- [24] O. Dayan, M. Tercan, N. Özdemir, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1123*, 35–43.
- [25] A. Tavman, A. Çınarlı, D. Gürbüz, A. S. Birteksöz, *J. Iran. Chem. Soc.* **2012**, *9*, 815–825.

- [26] A. Esparza-Ruiz, A. Peña-Hueso, E. Mijangos, G. Osorio-Monreal, H. Nöth, A. Flores-Parra, R. Contreras, N. Barba-Behrens, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2090–2098.
- [27] S. O. Ojwach, A. O. Ogwenyo, M. P. Akerman, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5069–5078.
- [28] M. Serratrice, L. Maiore, A. Zucca, S. Stoccoro, I. Landini, E. Mini, L. Massai, G. Ferraro, A. Merlino, L. Messori, et al., *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 579–590.
- [29] F. Saczewski, E. Dziemidowicz-Borys, P. J. Bednarski, R. Grünert, M. Gdaniec, P. Tabin, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 1389–1398.
- [30] A. Tavman, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2010**, *55*, 377–383.
- [31] A. Esparza-Ruiz, A. Peña-Hueso, H. Nöth, A. Flores-Parra, R. Contreras, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3814–3822.
- [32] K. Benelhadj, J. Massue, P. Retailleau, G. Ulrich, R. Ziesel, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2918–2921.
- [33] W. Zhang, Y. Wang, L. Wang, C. Redshaw, W. H. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *750*, 65–73.
- [34] M. K. Pal, N. Kushwah, D. Manna, A. Wadawale, V. Sudarsan, T. K. Ghanty, V. K. Jain, *Organometallics* **2013**, *32*, 104–111.
- [35] I. Asimov, *The Search for the Elements*, Fawcett World Library, New York, **1962**.
- [36] S. Bernard, Y. Chujo, D. Cornu, T. M. Keller, M. K. Kolel-Veetil, N. Matsumi, P. Miele, Y. Nagata, H. Ohno, M. Patel, et al., *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, Volume 8, Boron-Containing Polymers*, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, **2007**.
- [37] A. Stock, C. Massenez, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1912**, *45*, 3539–3568.
- [38] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585.
- [39] A. Stock, R. Wierl, *Anorg. und Allg. Chemie* **1931**, *203*, 228–234.
- [40] H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *J. Chem. Inf. Model.* **1942**, *31*, 1–41.
- [41] A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3872–3877.
- [42] H. Schroeder, T. L. Heying, J. R. Reiner, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1092–1096.
- [43] H. J. Dietrich, R. P. Alexander, T. L. Heying, H. Kwasnik, C. O. Obenland, H. A. Schroeder, *Die Makromol. Chemie* **1974**, *175*, 425–440.
- [44] A. B. Burg, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *11*, 258.
- [45] R. I. WAGNER, F.F. Caseiro JR, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *11*, 259.
- [46] H. Schroeder, J. R. Reiner, T. A. Knowles, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 393–396.
- [47] S. Papetti, T. L. Heying, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1105–1107.
- [48] S. Papetti, B. B. Schaeffer, A. P. Gray, T. L. Heying, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1966**, *4*, 1623–1636.
- [49] N. S. Semeiuk, S. Papetti, H. Schroeder, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2441–2444.
- [50] H. Schroeder, S. Papetti, R. P. Alexander, J. F. Sieckhaus, T. L. Heying, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2444–2449.
- [51] K. O. Knollmueller, R. N. Scott, H. Kwasnik, J. F. Sieckhaus, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1971**, *9*, 1071–1088.
- [52] E. N. Peters, D. D. Stewart, J. J.

- Bohan, R. Moffitt, C. D. Beard, G. T. Kwiatkowski, E. Hedaya, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 973–981.
- [53] E. Hedaya, H. Kawakami, P. W. Kopf, G. T. Kwiatkowski, D. W. Mcneil, D. A. Owen, E. N. Peters, R. W. Tulis, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 2229–2238.
- [54] E. N. Peters, J. H. Kawakami, G. T. Kwiatkowski, E. Hedaya, B. L. Joesten, D. W. McNeil, D. A. Owens, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 723–732.
- [55] E. N. Peters, D. D. Stewart, J. J. Bohan, D. W. Mcneil, *J. Elastomers Plast.* **1978**, *10*, 29–36.
- [56] D. D. Stewart, E. N. Peters, C. D. Beard, G. B. Dunks, E. Hedaya, G. T. Kwiatkowski, R. B. Moffitt, J. J. Bohan, *Macromolecules* **1979**, *12*, 373–377.
- [57] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170–3177.
- [58] L. G. Sneddon, *Advances in Boron Chemistry*, 201, 491, **1997**.
- [59] K. Tanaka, *Encycl. Polym. Nanomater.* **2015**, 1476–1485.
- [60] Y. Chujo, *Macromol. Symp.* **1997**, *118*, 111–116.
- [61] R. J. P. Corriu, T. Deforth, W. E. Douglas, G. Guerrero, W. S. Siebert, *Chem. Commun.* **1998**, 963–964.
- [62] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112–5113.
- [63] N. Matsumi, M. Miyata, Y. Chujo, **1999**, 4467–4469.
- [64] A. Lorbach, M. Bolte, H. Li, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, F. Jakle, M. Wagner, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 4584–4588.
- [65] U. W. Gerwarth, *Zeitschrift für Naturforsch.* **1997**, *32b*, 1408–1415.
- [66] P. S. Wolfe, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7961–7967.
- [67] W. Niu, M. D. Smith, J. J. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16466–16467.
- [68] N. Matsumi, K. Kotera, Y. Chujo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2801–2806.
- [69] N. Matsumi, K. Kotera, K. Naka, Y. Chujo, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3155–3157.
- [70] J. E. Mulvaney, J. J. Bloomfield, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.* **1962**, *62*, 59–72.
- [71] F. Matsumoto, Y. Chujo, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 27–30.
- [72] N. MATSUMI, K. NAKA, Y. CHUJO, *Polym. BJOURNAL* **1999**, *30*, 833–837.
- [73] N. Matsumi, Y. Chujo, *Polym. Bull.* **1999**, *43*, 151–155.
- [74] N. Matsumi, Y. Chujo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8146–8148.
- [75] Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6–8.
- [76] Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2809–2813.
- [77] Y. Tokoro, A. Nagai, K. Kokado, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2988–2993.
- [78] Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3488–3492.
- [79] M. Zhu, L. Jiang, M. Yuan, X. Liu, C. Ouyang, H. Zheng, X. Yin, Z. Zuo, H. Liu, Y. Li, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7401–7410.
- [80] M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 834–838.

- [81] H. Li, A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5792–5793.
- [82] C. H. Zhao, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3898–3900.
- [83] I. Yamaguchi, B. J. Choi, T. A. Koizumi, K. Kubota, T. Yamamoto, *Macromolecules* **2007**, *40*, 438–443.
- [84] Y. Nagata, H. Otaka, Y. Chujo, *Macromolecules* **2008**, *41*, 737–740.
- [85] A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8295–8298.
- [86] C. Branger, M. Lequan, R. M. Lequan, M. Large, F. Kajzar, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 265–270.
- [87] D. Mutaguchi, K. Okumoto, Y. Ohsedo, K. Moriwaki, Y. Shirota, *Org. Electron.* **2003**, *4*, 49–59.
- [88] K. Parab, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12879–12885.
- [89] Q. Wu, M. Esteghamatian, N. X. Hu, Z. Popovic, G. Enright, Y. Tao, M. D'lorio, S. Wang, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 79–83.
- [90] Y. Qin, C. Pagba, P. Piotrowiak, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7015–7018.
- [91] Y. Qin, I. Kiburu, S. Shah, F. Jäkle, *Macromolecules* **2006**, *39*, 9041–9048.
- [92] X. Y. Wang, M. Weck, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7219–7224.
- [93] A. Costela, I. García-Moreno, M. Pintado-Sierra, F. Amat-Guerri, R. Sastre, M. Liras, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, I. López Arbeloa, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8118–8124.
- [94] A. Nagai, K. Kokado, J. Miyake, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5446–5452.
- [95] F. Cheng, F. Jäkle, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2122–2132.
- [96] J. Yan, G. Springsteen, S. Deeter, B. Wang, **2004**, *60*, 11205–11209.
- [97] P. C. Trippier, C. McGuigan, *Medchemcomm* **2010**, *1*, 183–198.
- [98] K. Kataoka, H. Miyazaki, T. Okano, Y. Sakurai, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1061–1062.
- [99] T. Aoki, Y. Nagao, K. Sandi, N. Ogata, A. Kikuchi, Y. Sakurai, K. Kataoka, T. Okano, *Polym. J.* **1996**, *28*, 371–374.
- [100] T. Miyata, T. Uragami, K. Nakamae, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, *54*, 79–98.
- [101] W. L. A. Brooks, B. S. Sumerlin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1375–1397.
- [102] J. Liu, K. Yang, W. Shao, Y. Qu, S. Li, Q. Wu, L. Zhang, Y. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9552–9556.
- [103] H. Gaballa, P. Theato, *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 871–881.
- [104] J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Polymer (Guildf).* **2011**, *52*, 4631–4643.
- [105] E. K. Çimen, Z. M. O. Rzaev, E. Pişkin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *95*, 573–582.
- [106] G. Kahraman, O. Beşkardeş, Z. M. O. Rzaev, E. Pişkin, *Polymer (Guildf).* **2004**, *45*, 5813–5828.
- [107] Y. Qin, V. Sukul, D. Pagakos, C. Cui, F. Jäkle, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8987–8990.
- [108] Y. Qin, G. Cheng, O. Achara, K. Parab, F. Jäkle, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7123–7131.
- [109] T. K. Kyoung, J. J. L. M. Cornelissen, R. J. M. Nolte, J. C. M. Van Hest, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13908–13909.

- [110] A. Doshi, F. Jäkle, *Boron-Containing Polymers*, **2013**.
- [111] M. Nicolas, B. Fabre, G. Marchand, J. Simonet, *European J. Org. Chem.* **2000**, 1703–1710.
- [112] E. Shoji, M. S. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12486–12493.
- [113] B. A. Deore, M. D. Braun, M. S. Freund, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 660–664.
- [114] B. A. Deore, I. Yu, J. Woodmass, M. S. Freund, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1094–1105.
- [115] S. R. Ali, R. R. Parajuli, Y. Balogun, Y. Ma, H. He, *Sensors* **2008**, *8*, 8423–8452.
- [116] N. Matsumi, K. Sugai, H. Ohno, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2321–2326.
- [117] E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, K. Służewska, J. Ostrowska, N. Langwald, A. Tomaszewska, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6055–6061.
- [118] J. A. Lee, J. Y. Lee, M. H. Ryou, G. B. Han, J. N. Lee, D. J. Lee, J. K. Park, Y. M. Lee, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 753–757.
- [119] P. Y. Pennarun, P. Jannasch, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1849–1859.
- [120] S. R. Shankar, N. Matsumi, *Polym. Bull.* **2012**, *68*, 721–727.
- [121] N. Matsumi, K. Sugai, K. Sakamoto, T. Mizumo, H. Ohno, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4951–4954.
- [122] M. A. Mehta, T. Fujinami, T. Inoue, *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 724–728.
- [123] Y. Nishihara, M. Miyazaki, Y. Tomita, Y. Kadono, K. Takagi, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7913–7918.
- [124] R. E. Williams, in *Prog. Chem. Vol. 2* (Eds.: R.J. Brotherton, H. Steinberg), Pergamon Press Inc., Oxford, **1970**, pp. 37–119.
- [125] N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, in *Chem. Elem. (Second Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997*, pp. 139–215.
- [126] B. P. Dash, R. Satapathy, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1955–1972.
- [127] H. M. Colquhoun, P. L. Herbertson, K. Wade, I. Baxter, D. J. Williams, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1694–1696.
- [128] L. Barnett-Thamattoor, J. J. Wu, D. M. Ho, J. Maitland Jones, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7221–7224.
- [129] M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. A. Hugh MacBride, A. Mackinnon, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 155–164.
- [130] Y. Morisaki, *Carborane Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [131] T. M. Keller, *Carbon N. Y.* **2002**, *40*, 225–229.
- [132] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, T. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 2658–2667.
- [133] T. Xing, K. Zhang, *Polym. Int.* **2015**, *64*, 1715–1721.
- [134] K. Kokado, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1418–1420.
- [135] K. Kokado, Y. Tokoro, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2925–2930.
- [136] M. Tominaga, Y. Morisaki, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1357–1362.
- [137] K. L. Martin, A. Krishnamurthy, J. Strahan, E. R. Young, K. R. Carter, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 1701–1709.
- [138] S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M.

- Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339–1386.
- [139] B. Z. Tang, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 900–902.
- [140] A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091.
- [141] G. Zhang, J. Chen, S. J. Payne, S. E. Kooi, J. N. Demas, C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8942–8943.
- [142] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184–1201.
- [143] A. Nagai, J. Miyake, K. Kokado, Y. Nagata, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15276–15278.
- [144] F. Cheng, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3717–3719.
- [145] V. M. Suresh, A. Bandyopadhyay, S. Roy, S. K. Pati, T. K. Maji, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 10799–10804.
- [146] Y. Qi, W. Xu, R. Kang, N. Ding, Y. Wang, G. He, Y. Fang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1892–1901.
- [147] R. Yoshii, K. Tanaka, Y. Chujo, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2268–2278.
- [148] R. Yoshii, A. Nagai, K. Tanaka, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1315–1319.
- [149] K. Suenaga, K. Tanaka, Y. Chujo, *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 5191–5196.
- [150] K. Suenaga, K. Uemura, K. Tanaka, Y. Chujo, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1127–1133.
- [151] R. Yoshii, A. Hirose, K. Tanaka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18131–18139.
- [152] M. Yamaguchi, S. Ito, A. Hirose, K. Tanaka, Y. Chujo, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1942–1946.
- [153] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265–3266.
- [154] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [155] Heinrich Nöth, Hans Pommerening, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1980**, *19*, 482–483.
- [156] T. Davan, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3194–3197.
- [157] T. Davan, J. A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 250–251.
- [158] A. Klusik, H., & Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17–C19.
- [159] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1991**, *30*, 173–175.
- [160] M. Baudler, K. Rockstein, W. Oehlert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1149–1152.
- [161] Claus-Jürgen Maier, Hans Pritzkow, Walter Siebert, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666–1668.
- [162] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [163] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [164] A. Hübner, T. Kaese, M. Diefenbach, B. Endeward, M. Bolte, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3705–3714.
- [165] T. Kupfer, H. Braunschweig, K. Radacki, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 15084–15088.
- [166] A. Yagi, H. Kisu, M. Yamashita, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 5496–5499.
- [167] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, S. Mozo, *ChemCatChem* **2015**, *7*,

- 1630–1638.
- [168] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609.
- [169] E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 182.
- [170] E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7793–7800.
- [171] E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7446–7450.
- [172] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616.
- [173] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 144–145.
- [174] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 76–79.
- [175] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258–8260.
- [176] Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1587–1589.
- [177] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2*, 5201–5210.
- [178] A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 12514–12527.
- [179] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H. J. Himmel, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1029–1034.
- [180] J. Elias, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25*, 6553–6561.
- [181] C. Lenczyk, D. K. Roy, K. Oberdorf, J. Nitsch, R. D. Dewhurst, K. Radacki, J. F. Halet, T. B. Marder, M. Bickelhaupt, H. Braunschweig, *Chem. - A Eur. J.* **2019**, 16544–16549.
- [182] H. Braunschweig, R. Shang, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3099–3106.
- [183] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, *34*, 825–826.
- [184] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [185] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- [186] Rei Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Conserv. Exhib.* **2011**, *333*, 225–240.
- [187] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163.
- [188] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361.
- [189] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [190] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 10657–10660.
- [191] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115–121.
- [192] H. Wang, J. Zhang, H. K. Lee, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3888–3891.
- [193] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science (80-)*. **2012**, *336*, 1420–1422.

- [194] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15917–15920.
- [195] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, 24, 266–273.
- [196] K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 930–931.
- [197] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53, 3241–3244.
- [198] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10983–10985.
- [199] W. Lu, K. Xu, Y. Li, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, 57, 15691–15695.
- [200] J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, et al., *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1–7.
- [201] T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 7375–7378.
- [202] J. Cid, H. Gulyás, J. J. Carbó, E. Fernández, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3558–3570.
- [203] M. Yamashita, K. Nozaki, in *Synth. Appl. Organoboron Compounds, Vol. 49* (Eds.: E. Fernández, A. Whiting), Springer International Publishing, Switzerland, **2015**, pp. 1–37.
- [204] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science (80-)*. **2006**, 314, 113–115.
- [205] K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S. H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11449–11451.
- [206] Y. Hayashi, Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5888–5890.
- [207] A. F. Pécharman, A. L. Colebatch, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, C. Weetman, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1–7.
- [208] A. F. Pécharman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, 57, 10688–10691.
- [209] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16069–16079.
- [210] S. Robinson, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5769–5771.
- [211] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, 54, 359–362.
- [212] W. Lu, H. Hu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6650–6661.
- [213] B. Wang, Y. Li, R. Ganguly, H. Hirao, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2016**, 7, DOI 10.1038/ncomms11871.
- [214] T. Ohsato, Y. Okuno, S. Ishida, T. Iwamoto, K. H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 11426–11430.
- [215] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 5606–5609.
- [216] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst,

- K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 5837–5840.
- [217] H. Braunschweig, C. W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [218] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607.
- [219] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 7082–7099.
- [220] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [221] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [222] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [223] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., *Gaussian 09, Revis. C.01; Gaussian, Inc. Wallingford CT* **2010**.
- [224] J. Da Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [225] Y. Minenkov, Å. Singstad, G. Occhipinti, V. R. Jensen, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 5526–5541.
- [226] K. Yang, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 164117.
- [227] S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *461–462*, 1–21.
- [228] T. Vreven, K. S. Byun, I. Komáromi, S. Dapprich, J. A. M. Jr., K. Morokuma, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput* **2006**, *2*, 815–826.
- [229] L. W. Chung, W. M. C. Sameera, R. Ramozzi, A. J. Page, M. Hatanaka, G. P. Petrova, T. V. Harris, X. Li, Z. Ke, F. Liu, et al., *Chem. Rev.* **2015**, DOI 10.1021/cr5004419.
- [230] L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 872–879.
- [231] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843.
- [232] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518–5522.
- [233] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.

7 Apéndices.

7.1 Apéndice 1: Resonancia Magnética Nuclear.

7.1.1 Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los ligantes L2-L5

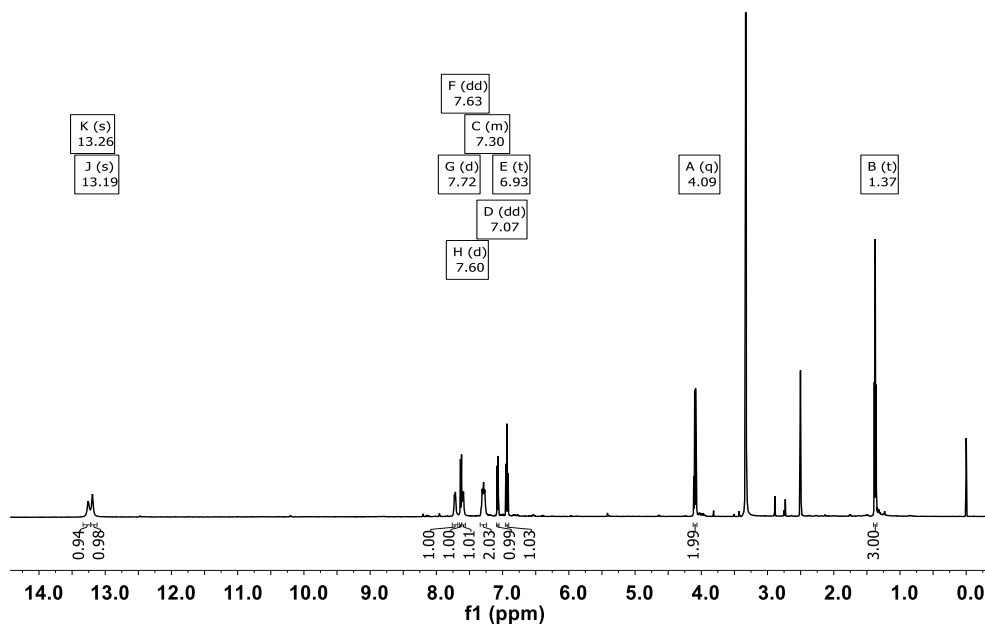


Figura A1. Espectro RMN de ^1H de Ligante L2 en DMSO- D_6 .

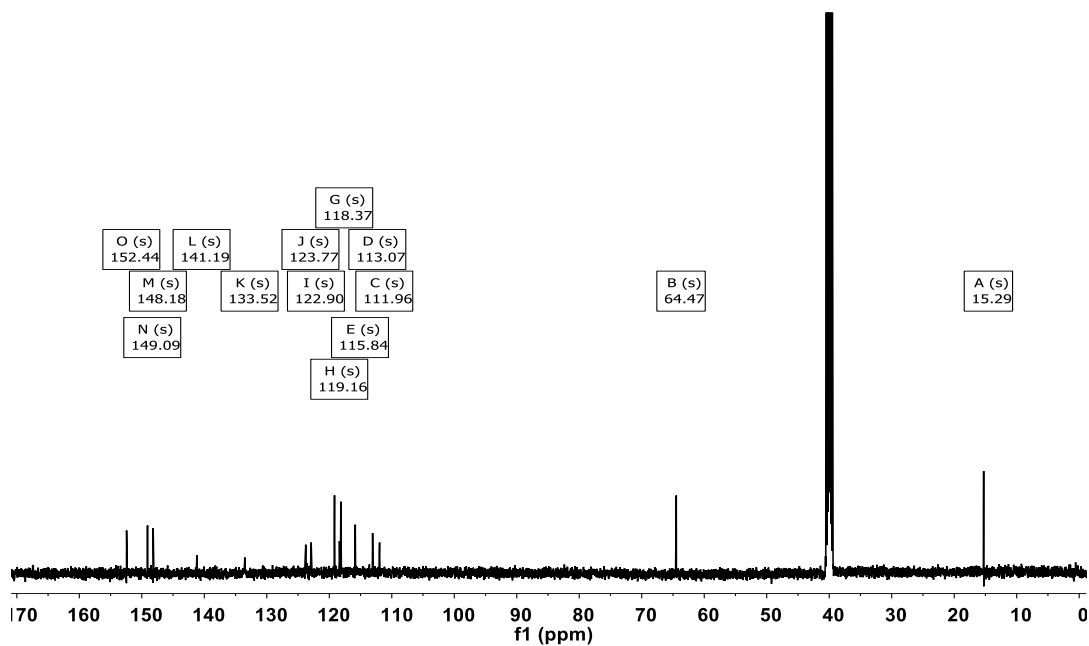


Figura A2. Espectro RMN de ^{13}C del Ligante L2 en DMSO- D_6 .

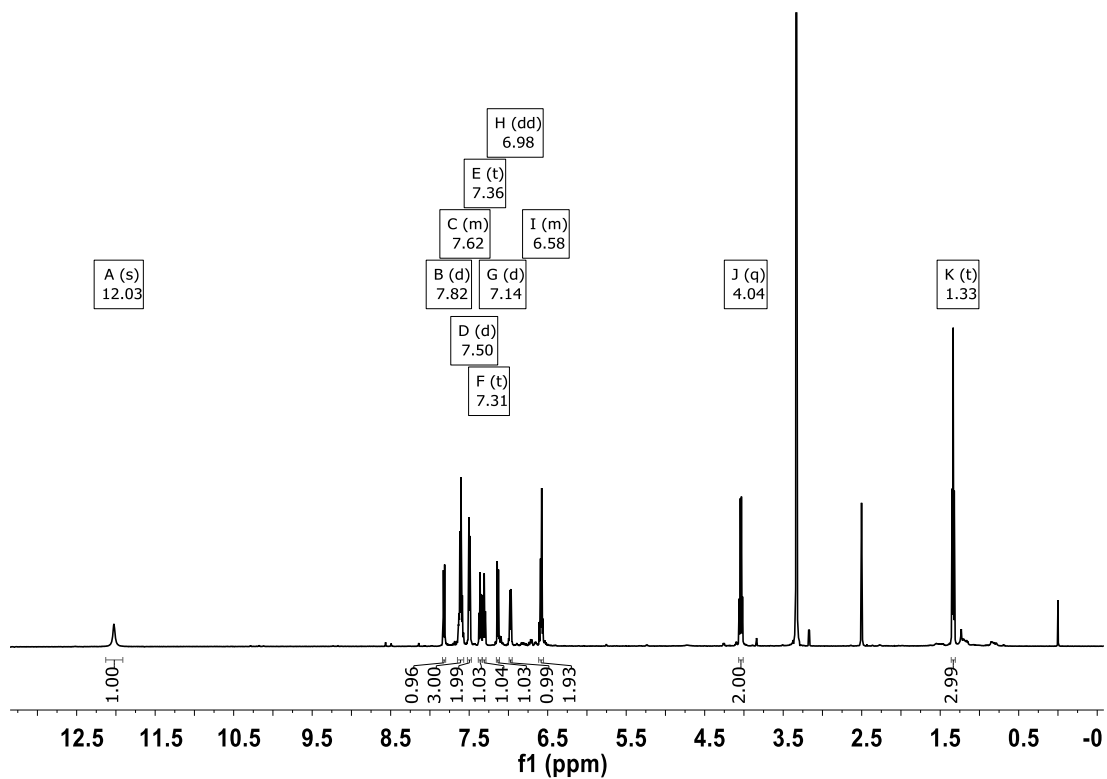


Figura A3. Espectro RMN de ^1H del Ligante **L3** en DMSO-D_6 .

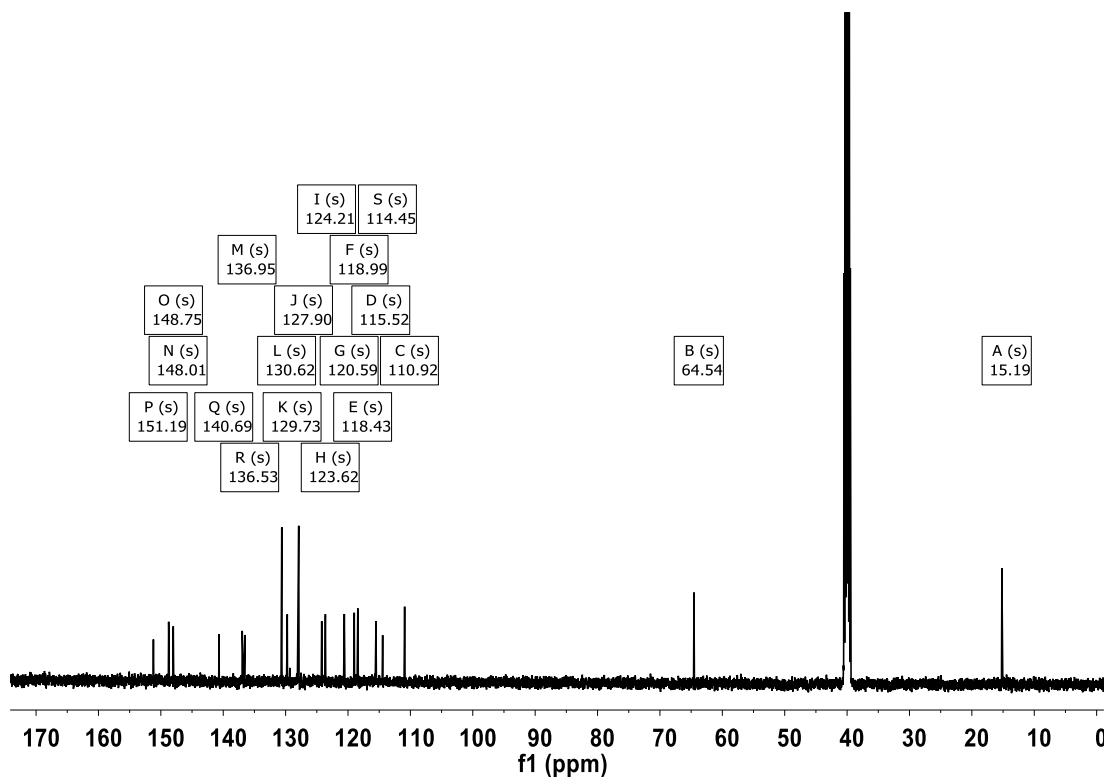


Figura A4. Espectro RMN de ^{13}C del Ligante L3 en DMSO-D₆.

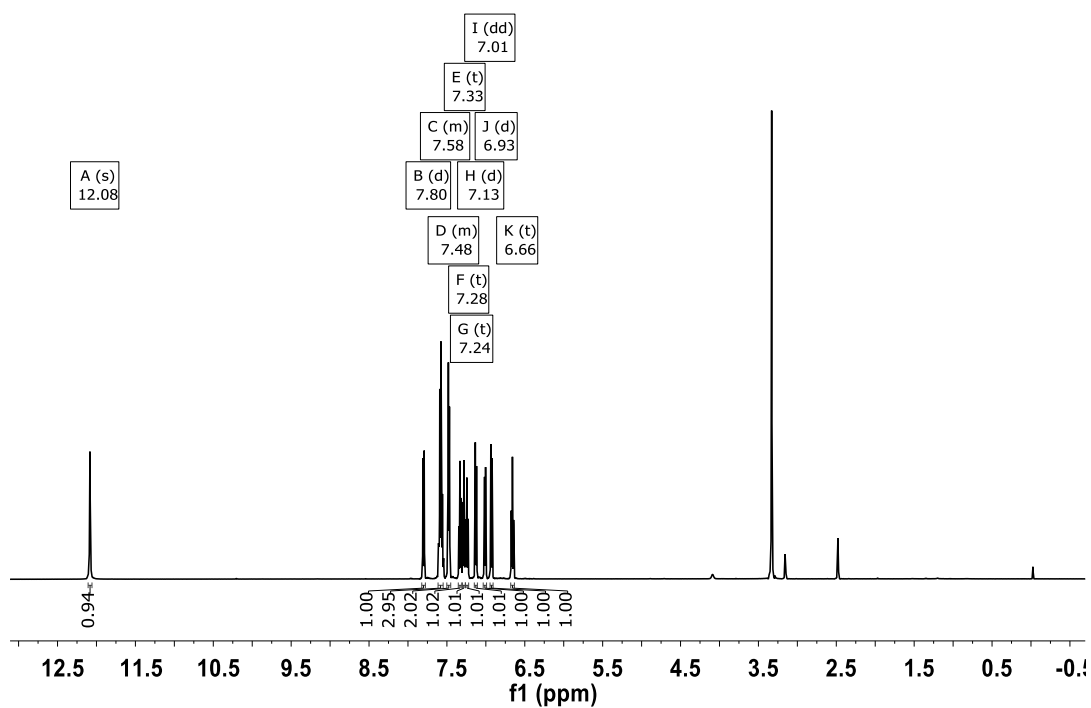


Figura A5. Espectro RMN de ^1H del Ligante L4 en DMSO-D₆.

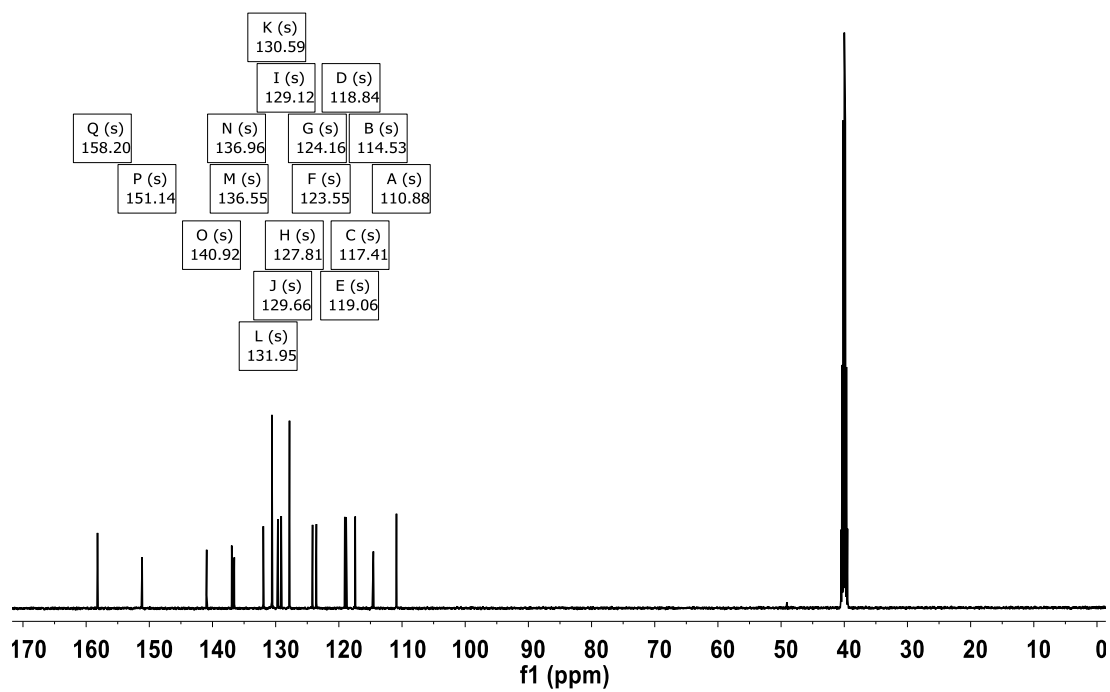


Figura A6. Espectro RMN de ^{13}C del Ligante **L4** en DMSO-D_6 .

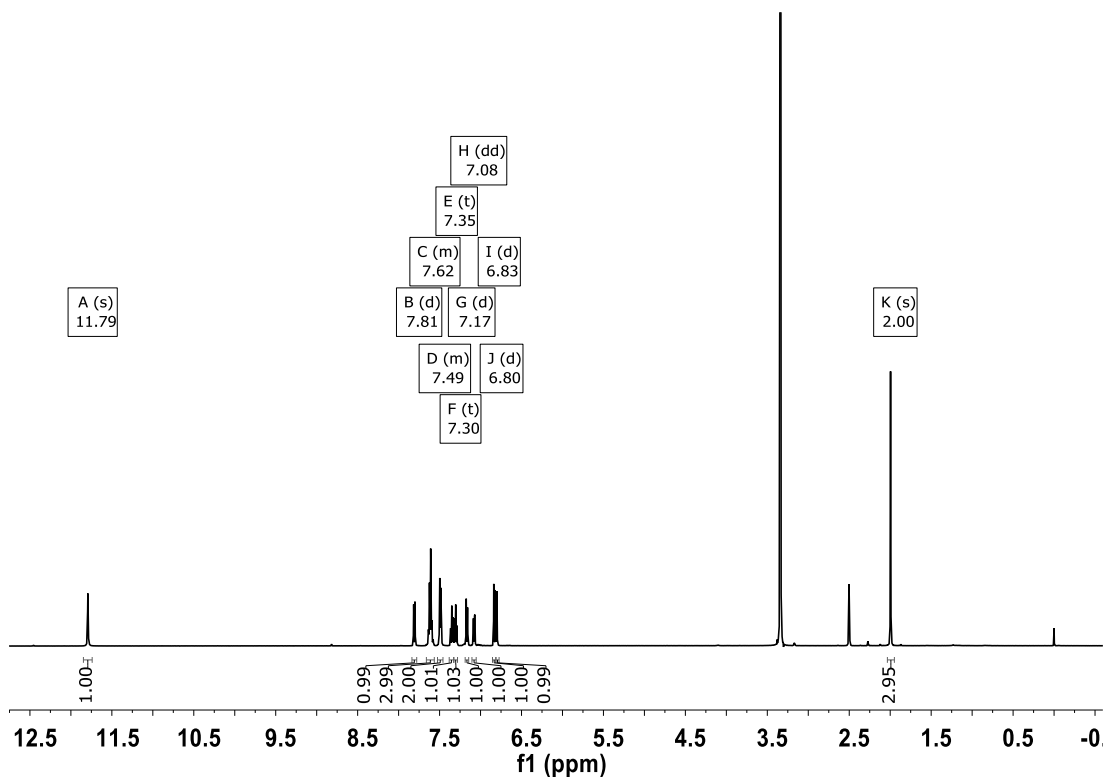


Figura A7. Espectro RMN de ^1H del Ligante L5 en DMSO- D_6 .

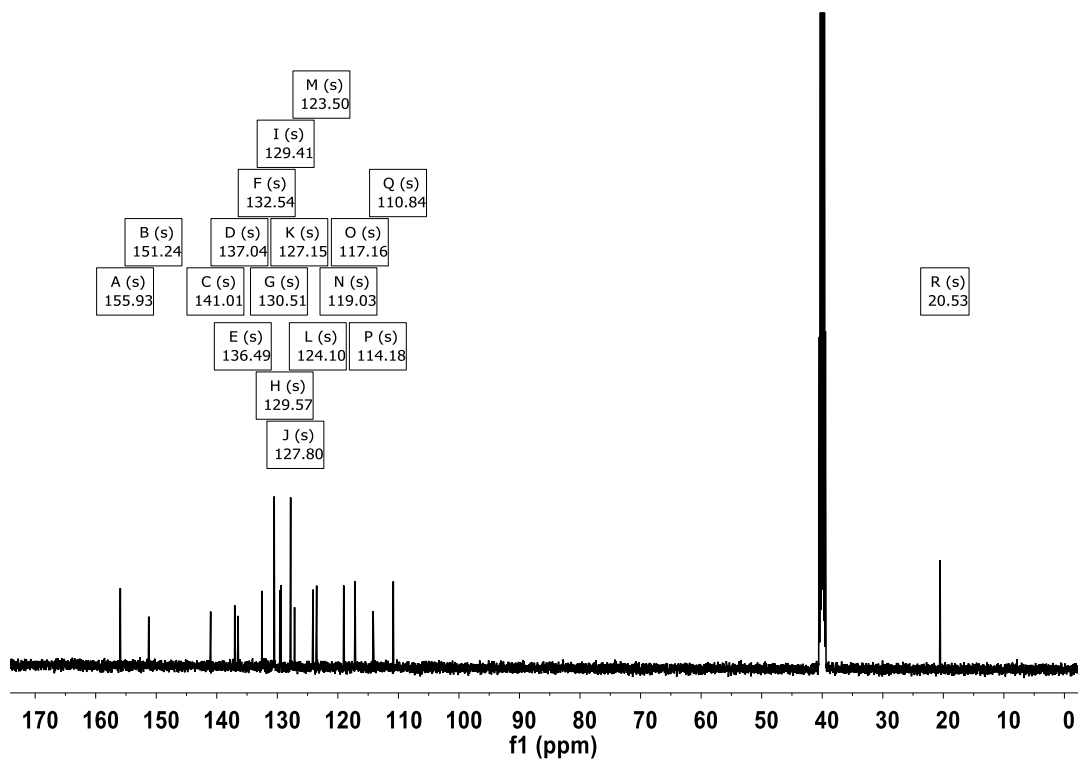


Figura A8. Espectro RMN de ^{13}C del Ligante L5 en DMSO- D_6 .

7.1.2 Espectro de ^1H , ^{13}C , ^{11}B y ^{19}F de los monómeros 1-5.

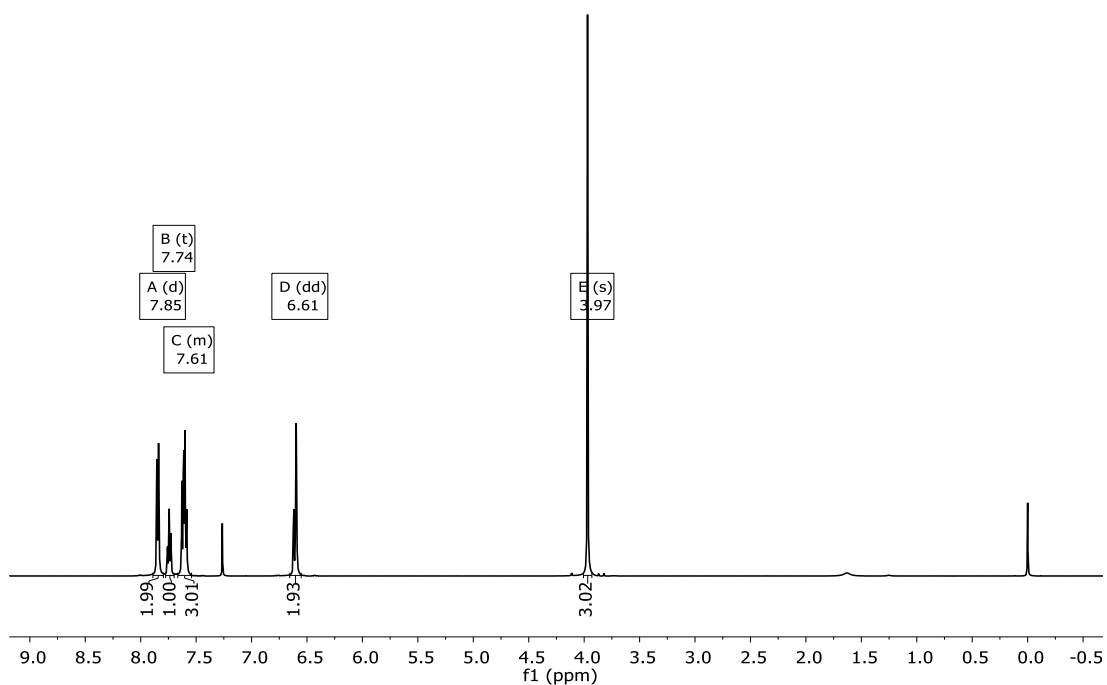


Figura A9. Espectro RMN de ^1H del Monómero 1 en CDCl_3 .

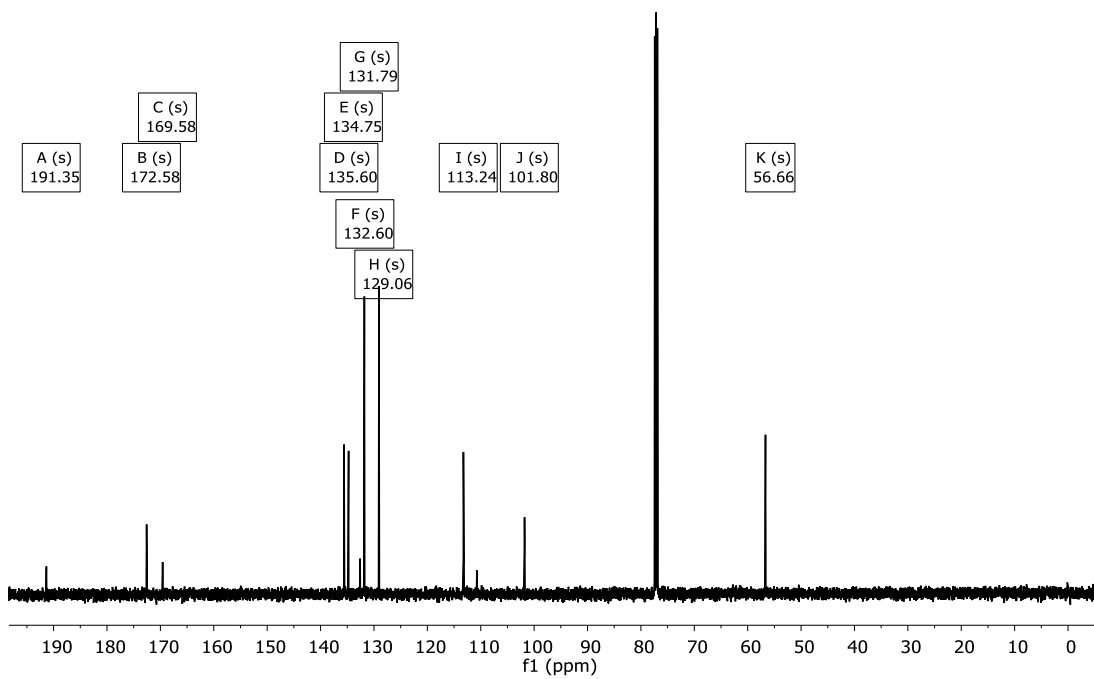


Figura A10. Espectro RMN de ^{13}C del Monómero **1** en CDCl_3 .

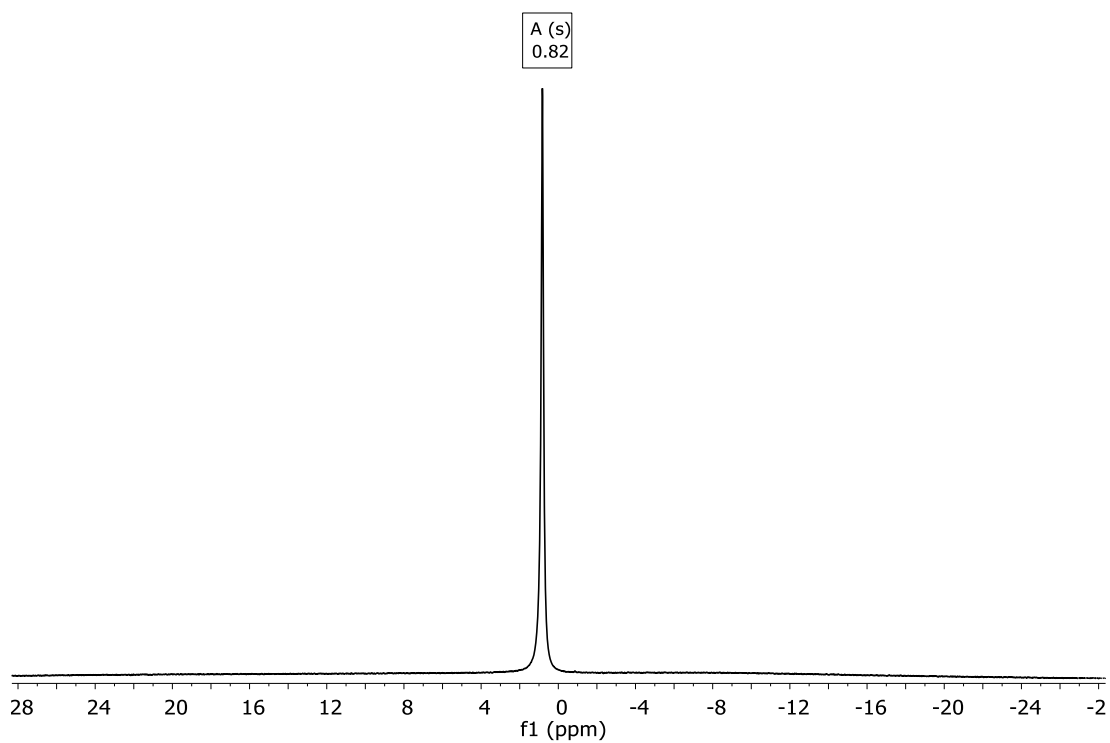


Figura A11. Espectro RMN de ^{11}B del Monómero **1** en CDCl_3 .

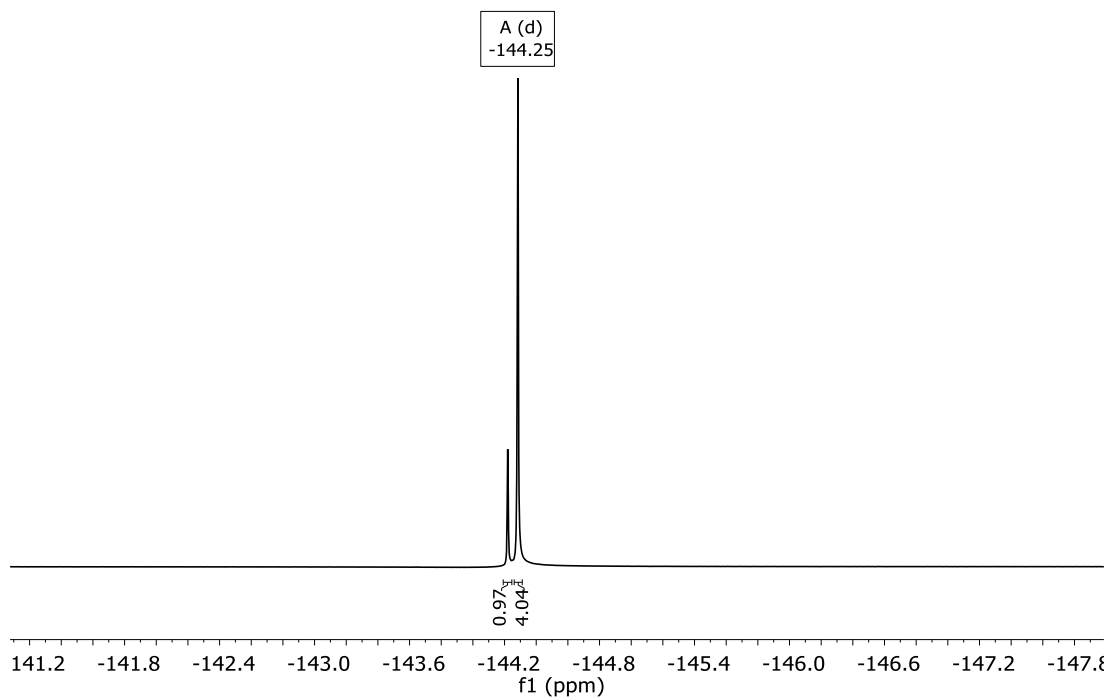


Figura A12. Espectro RMN de ^{19}F del Monómero **1** en CDCl_3 .

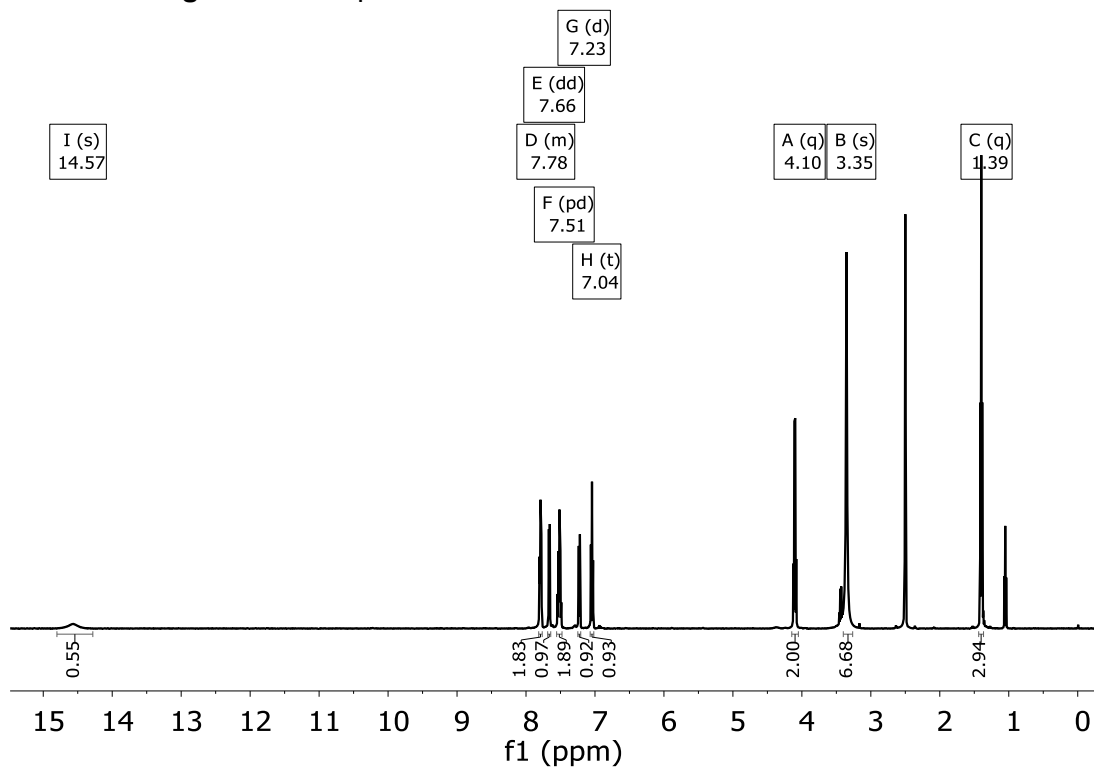


Figura A13. Espectro RMN de ^1H del Monómero **2** en DMSO-D_6 .

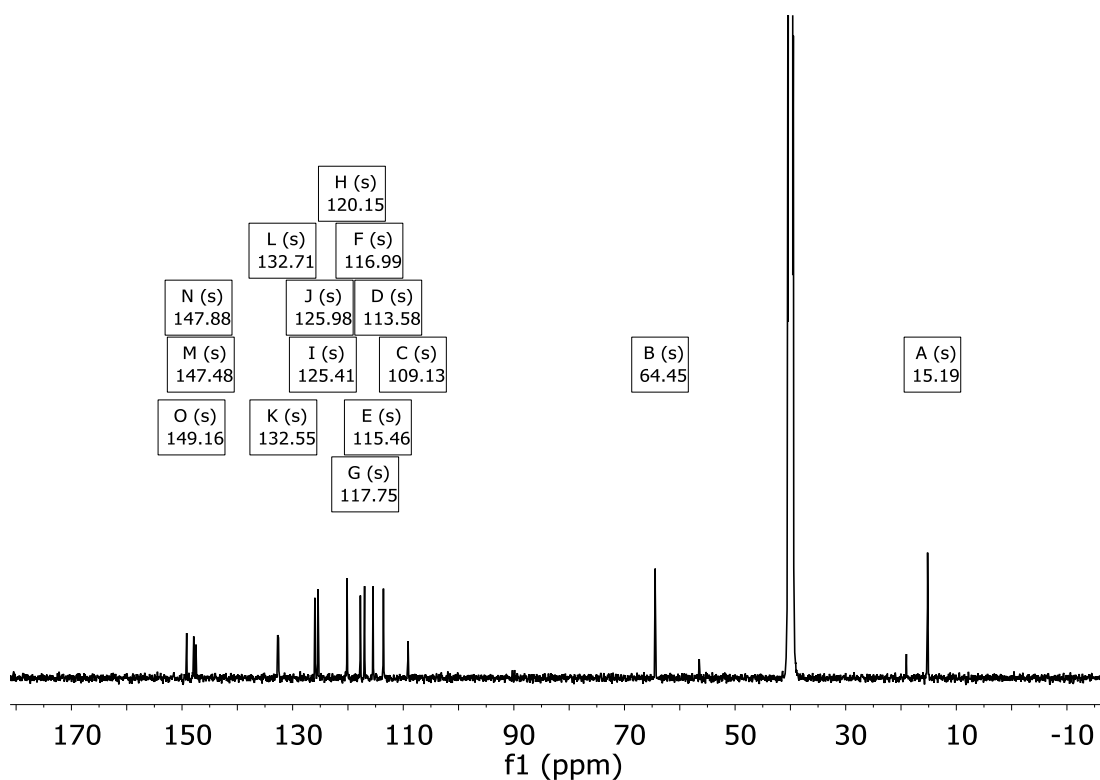


Figura A14. Espectro RMN de ^{13}C del Monómero **2** en DMSO-D_6 .

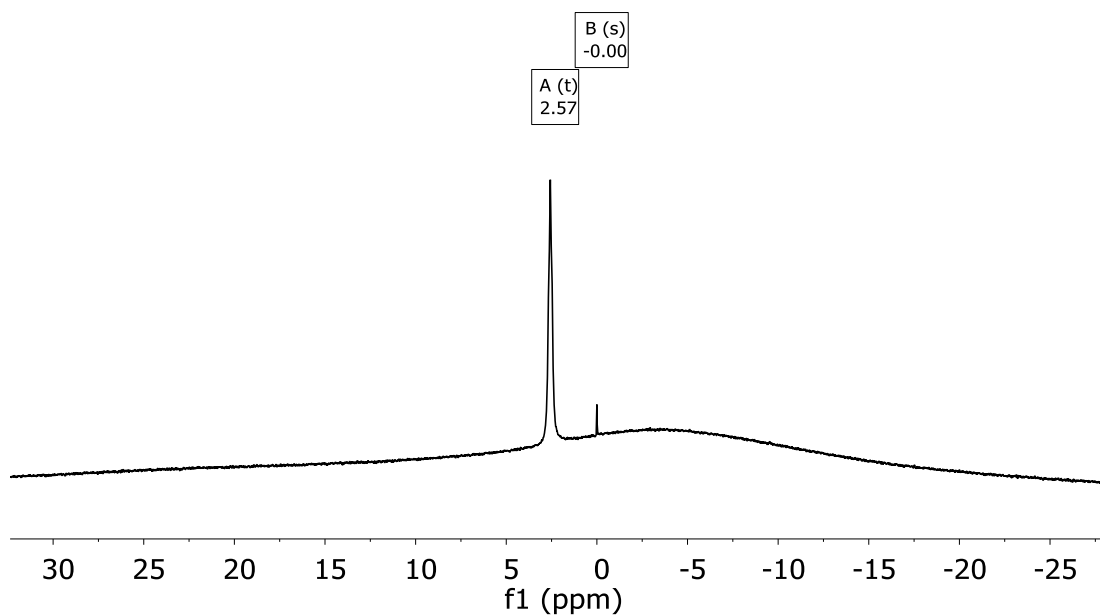


Figura A15. Espectro RMN de ^{11}B del Monómero **2** en DMSO-D_6 .

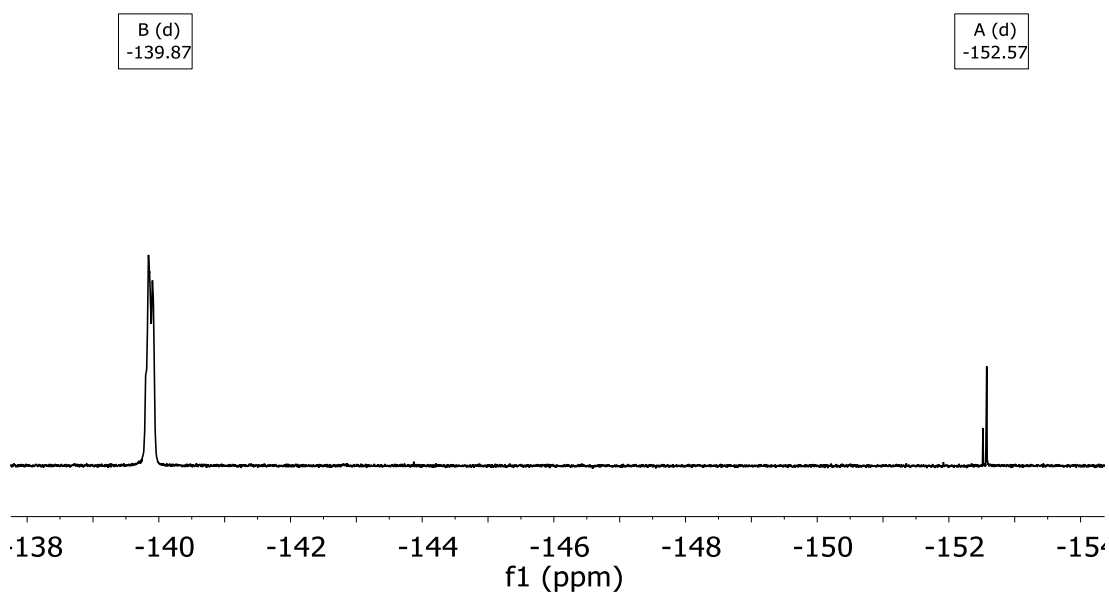


Figura A16. Espectro RMN de ^{19}F del Monómero 2 en DMSO-D_6 .

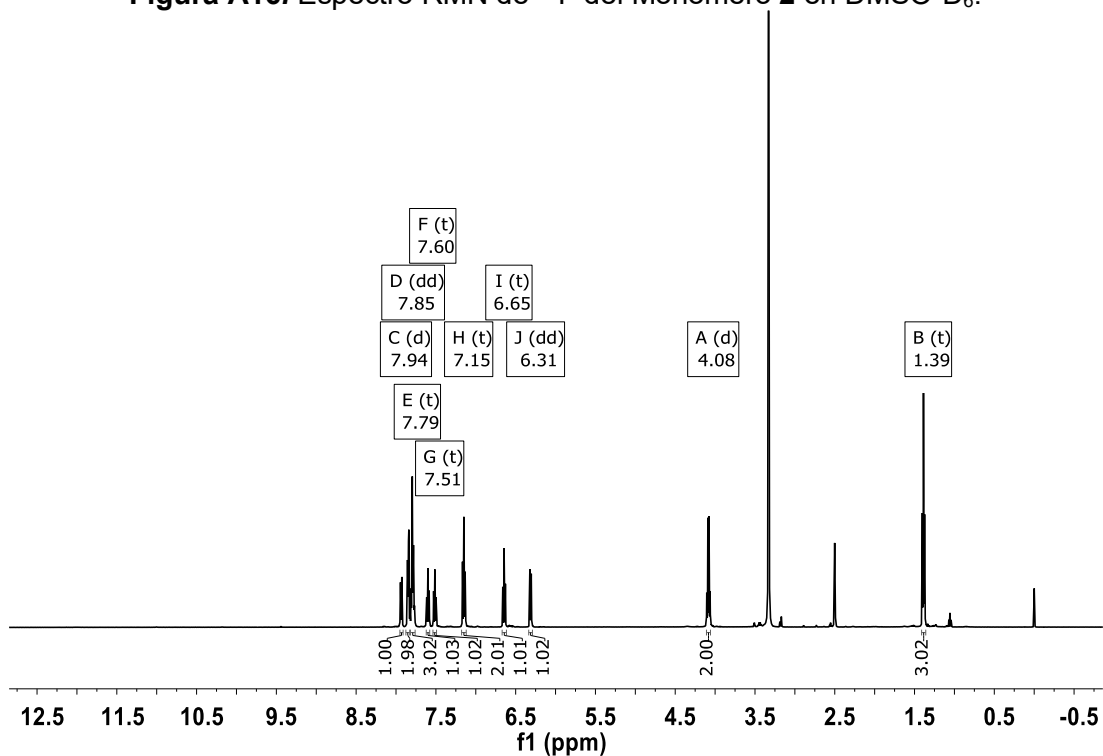


Figura A17. Espectro RMN de ^1H del Monómero 3 en DMSO-D_6 .

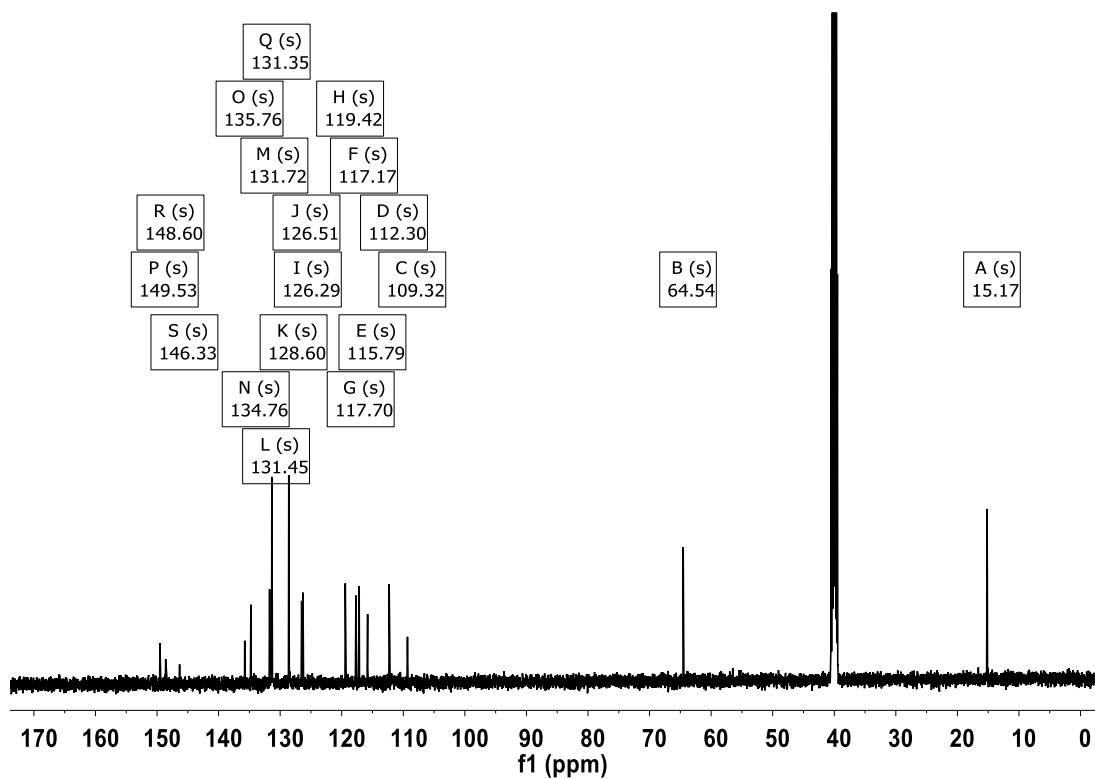


Figura A18. Espectro RMN de ^{13}C del Monómero 3 en DMSO- D_6 .

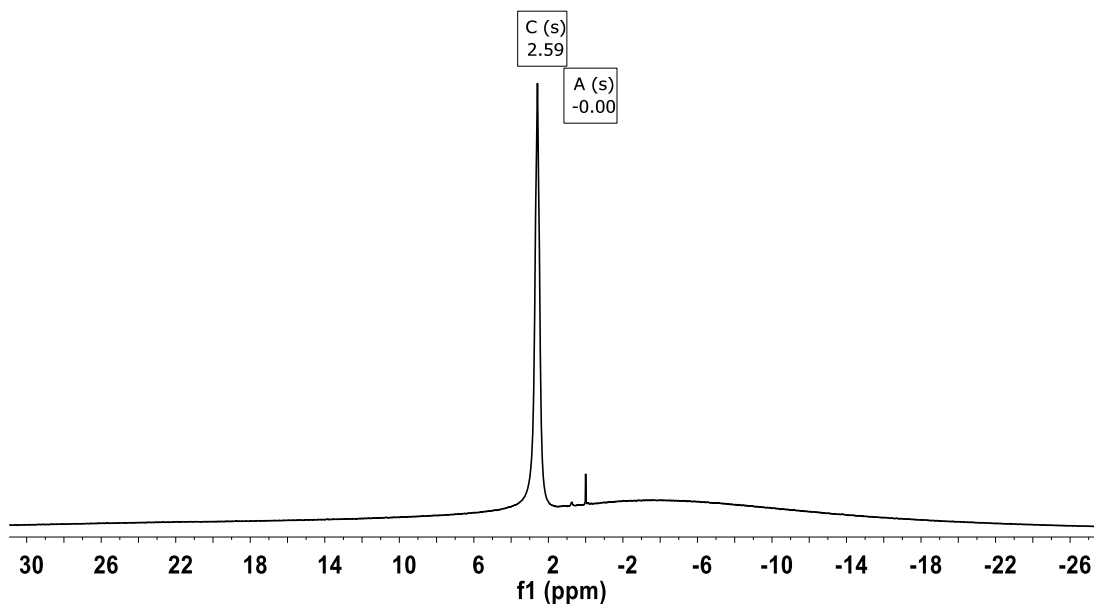


Figura A19. Espectro RMN de ^{11}B del Monómero **3** en DMSO-D_6 .

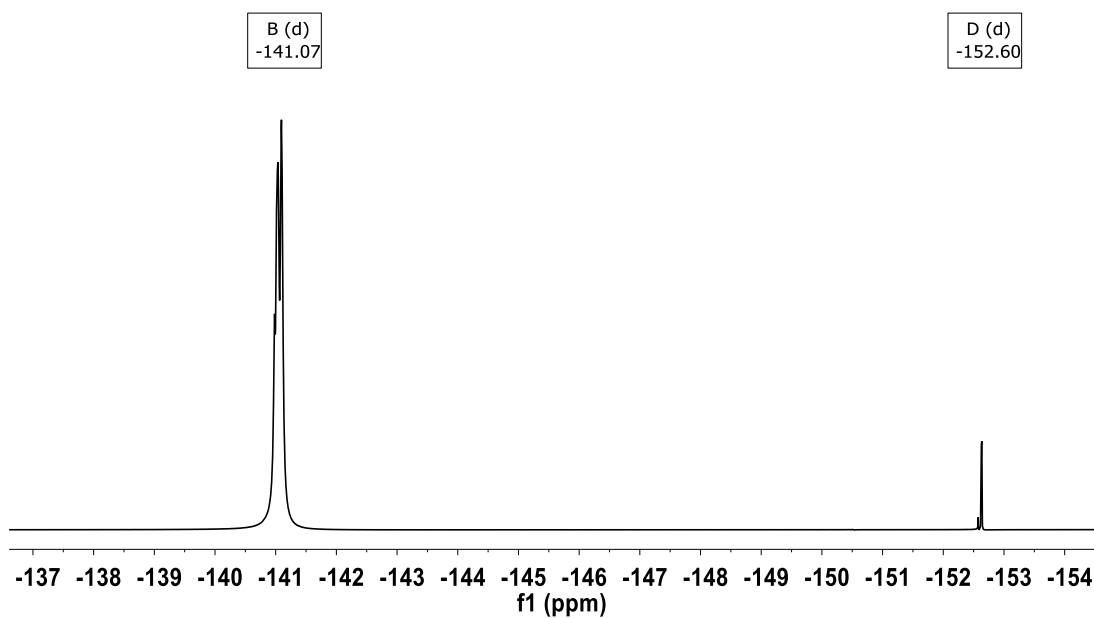


Figura A20. Espectro RMN de ^{19}F del Monómero **3** en DMSO-D_6 .

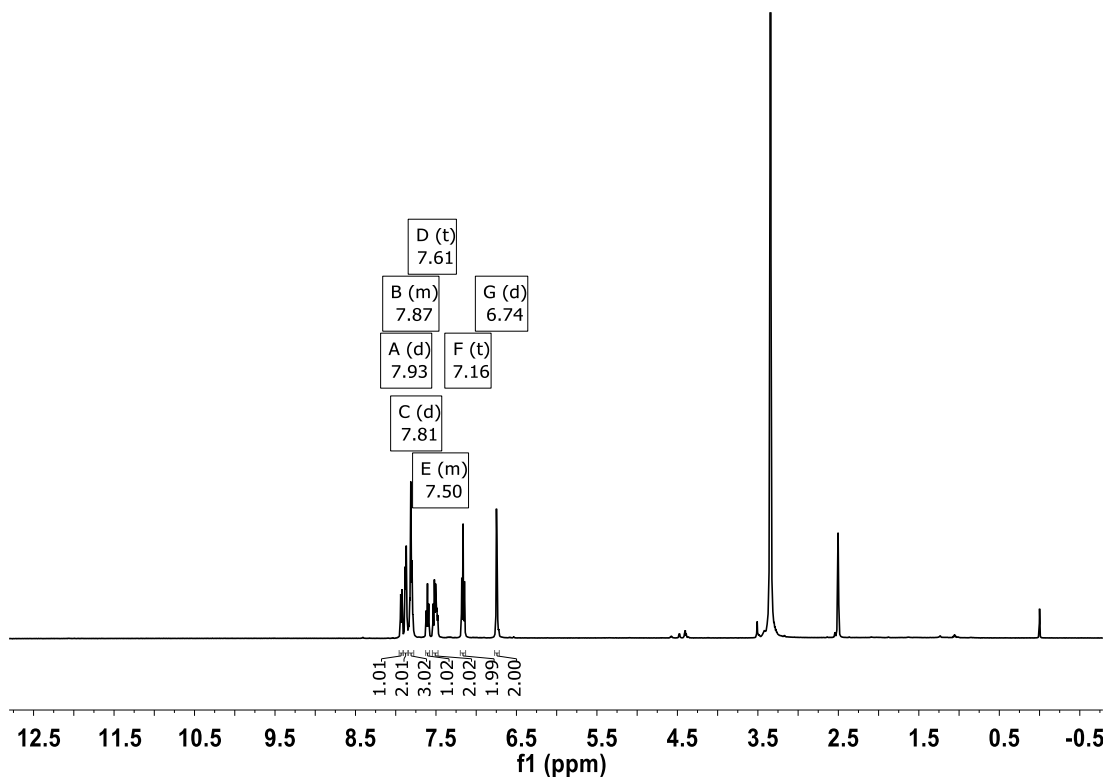


Figura A21. Espectro RMN de ^1H del Monómero 4 en DMSO-D_6 .

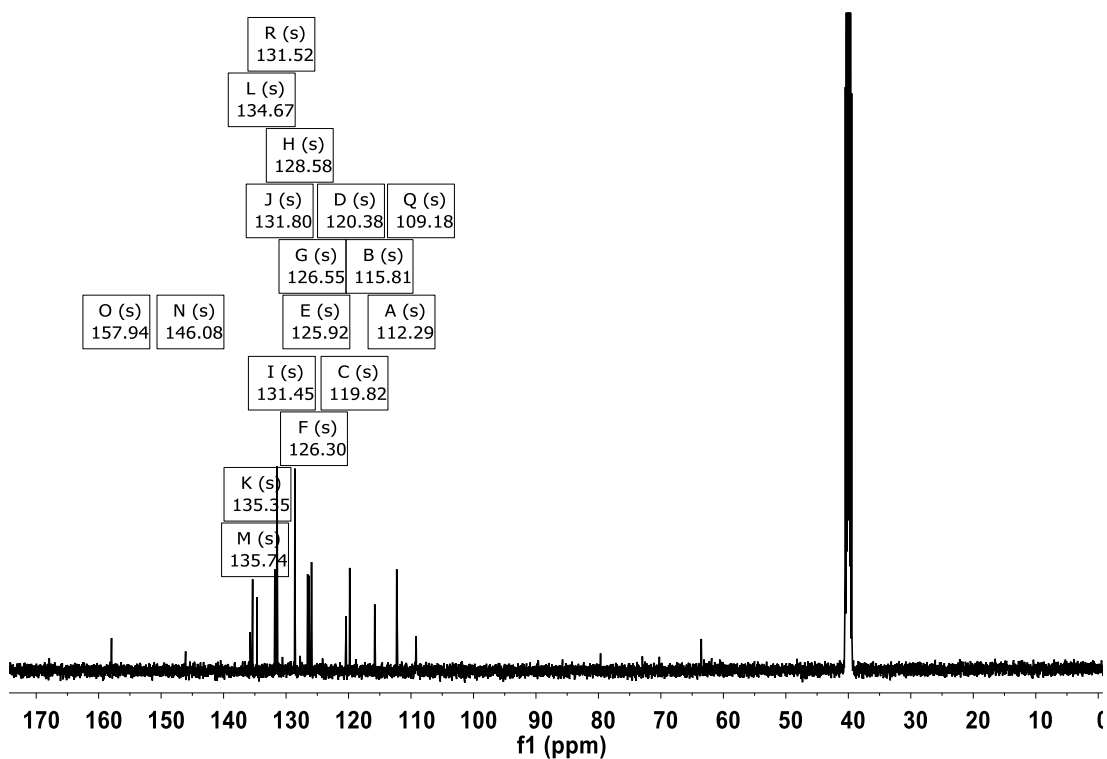


Figura A22. Espectro RMN de ^{13}C del Monómero 4 en DMSO-D_6 .

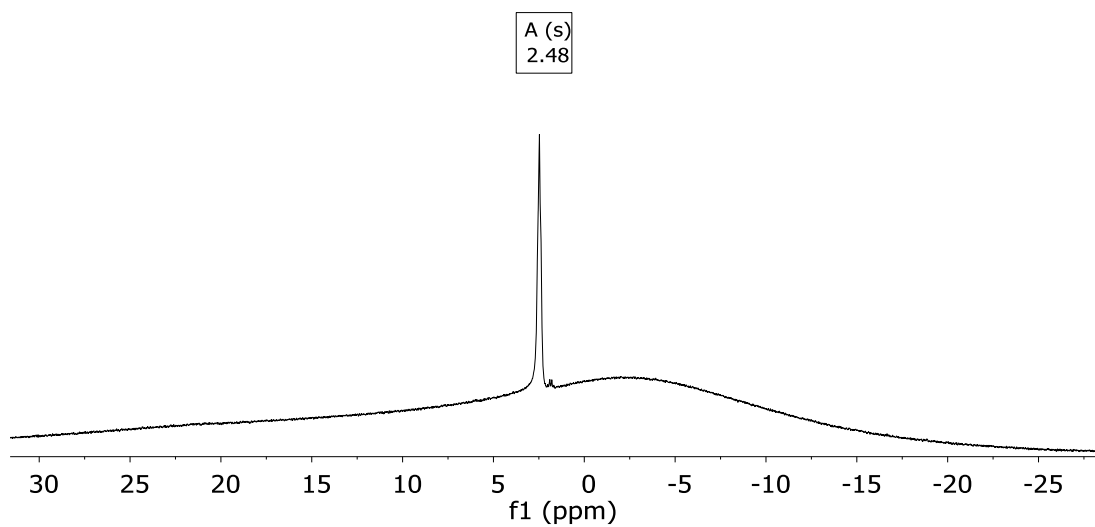


Figura A23. Espectro RMN de ^{11}B del Monómero **4** en DMSO-D_6 .

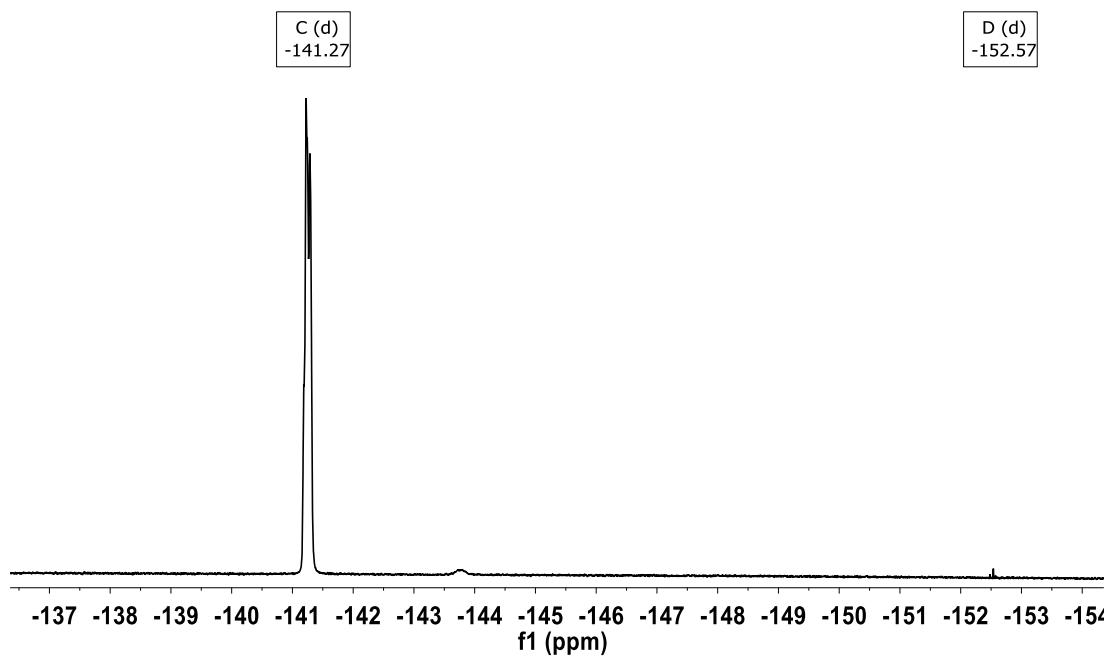


Figura A24. Espectro RMN de ^{19}F del Monómero **4** en DMSO-D_6 .

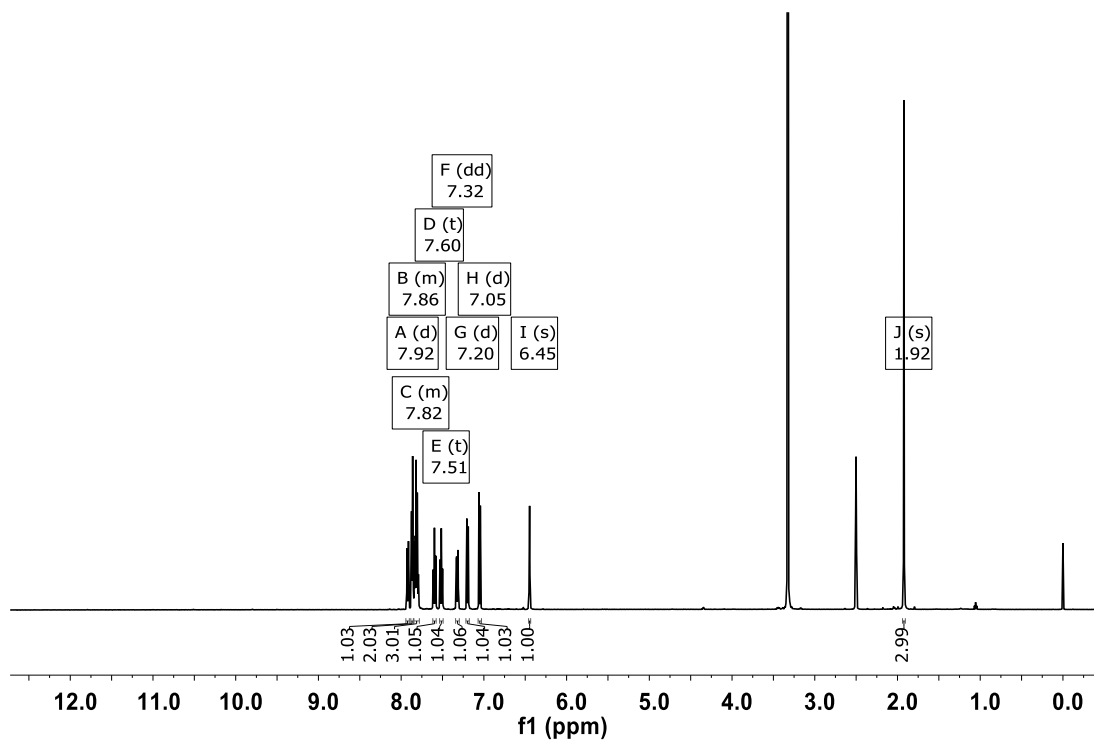


Figura A25. Espectro RMN de ^1H del Monómero 5 en DMSO-D_6 .

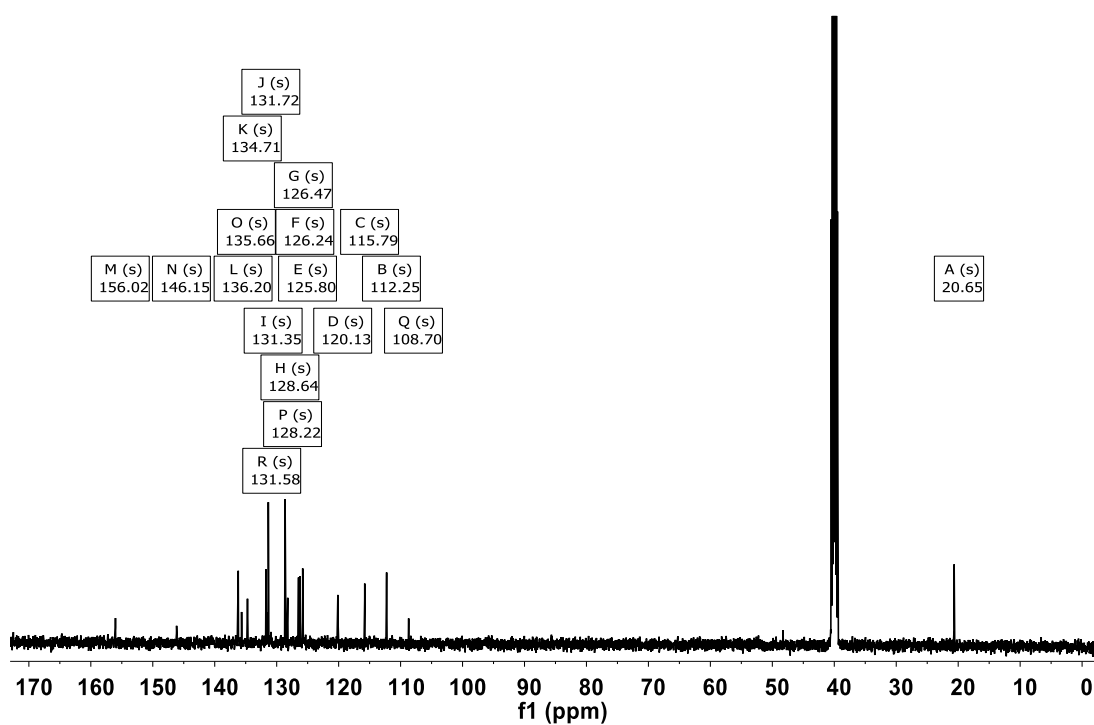


Figura A26. Espectro RMN de ^{13}C del Monómero 5 en DMSO-D_6 .

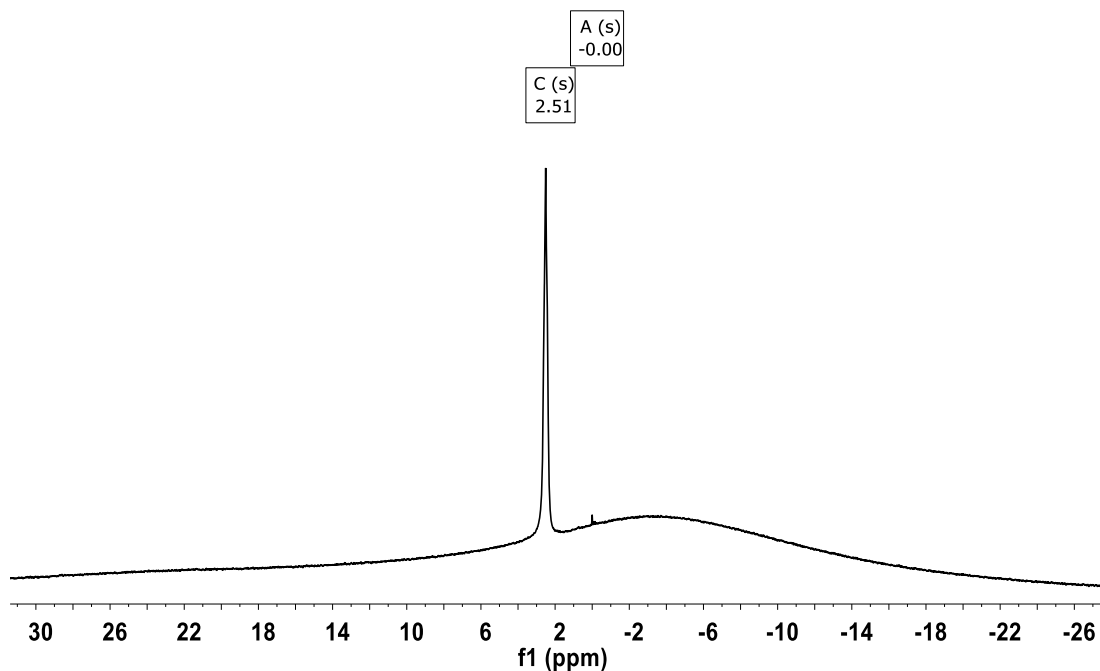


Figura A27. Espectro RMN de ^{11}B del Monómero 5 en DMSO-D_6 .

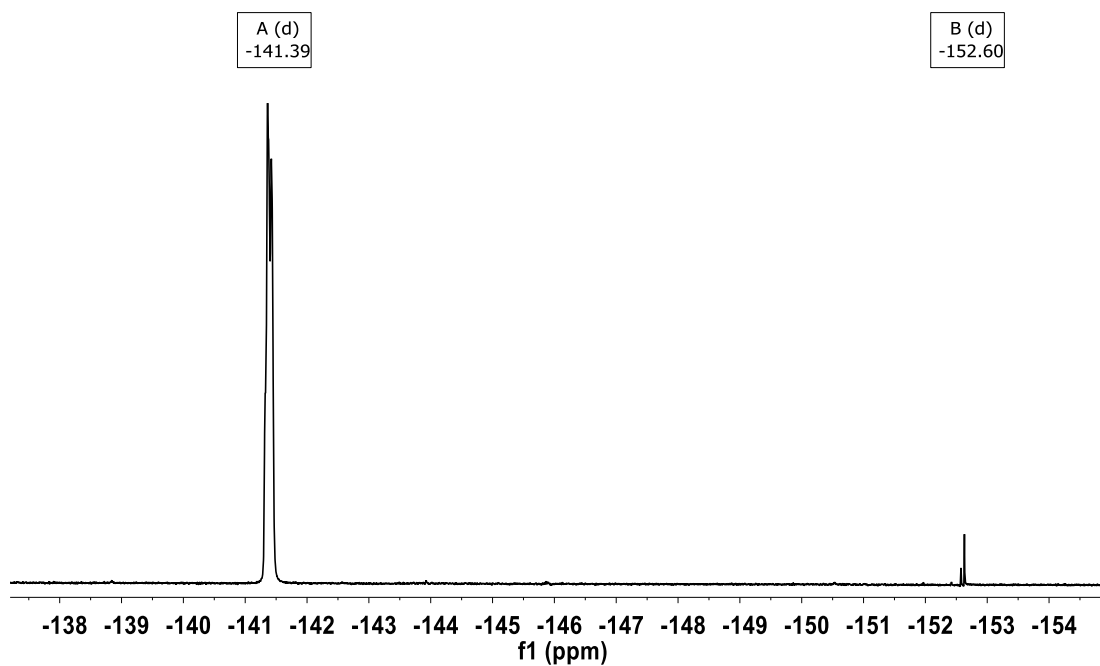


Figura A28. Espectro RMN de ^{19}F del Monómero 5 en DMSO-D_6 .

7.1.3 Espectros de ^1H , ^{13}C , ^{11}B y ^{19}F del oligoborano 1.

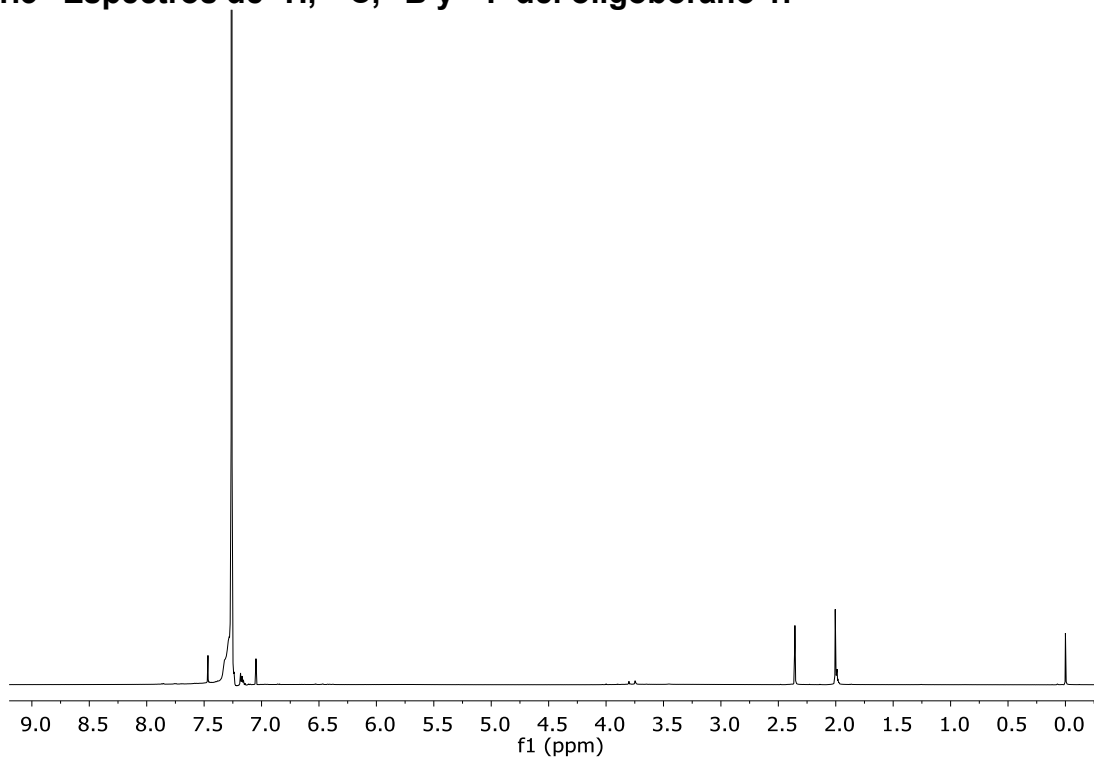


Figura A29. Espectro RMN de ^1H del Oligómero 1 en CDCl_3 .

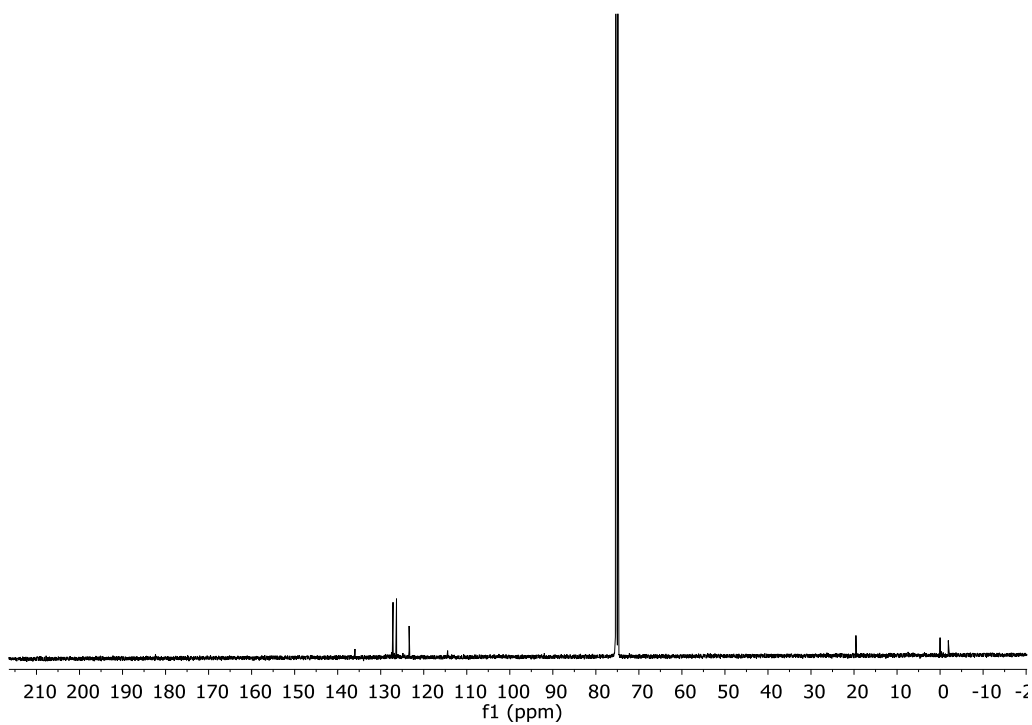


Figura A30. Espectro RMN de ^{13}C del Oligómero 1 en CDCl_3 .

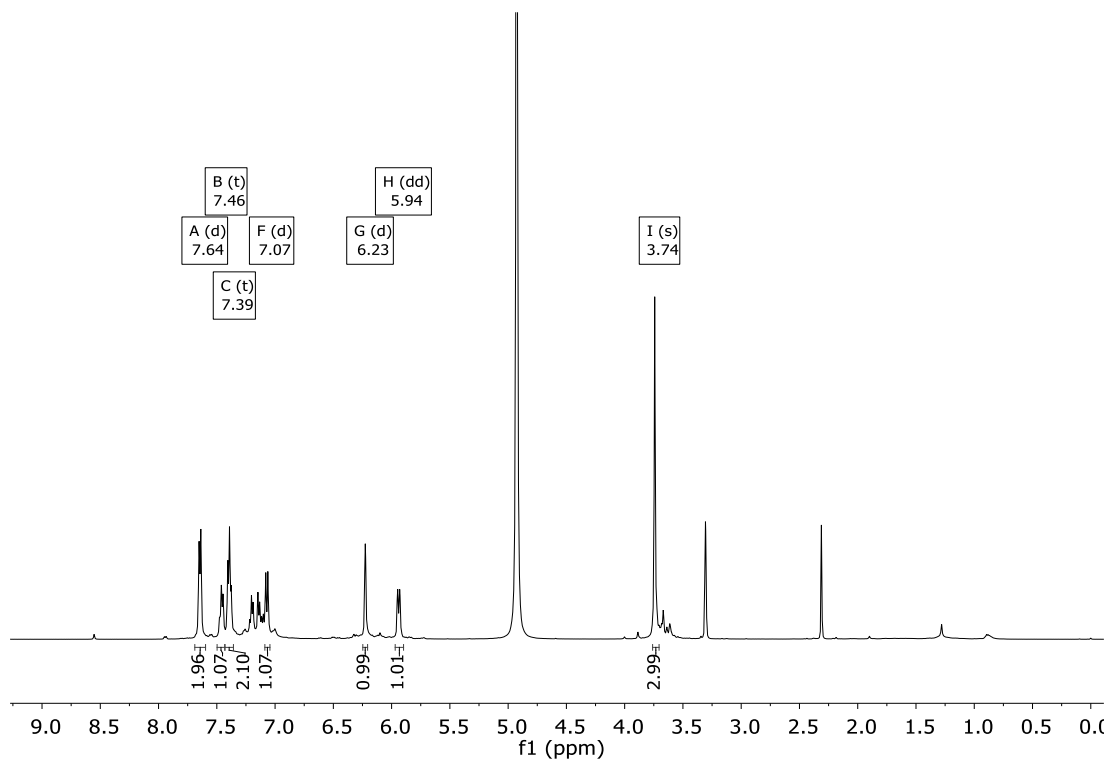


Figura A31. Espectro RMN de ^1H del Oligómero 1 en Metanol- D_4 .

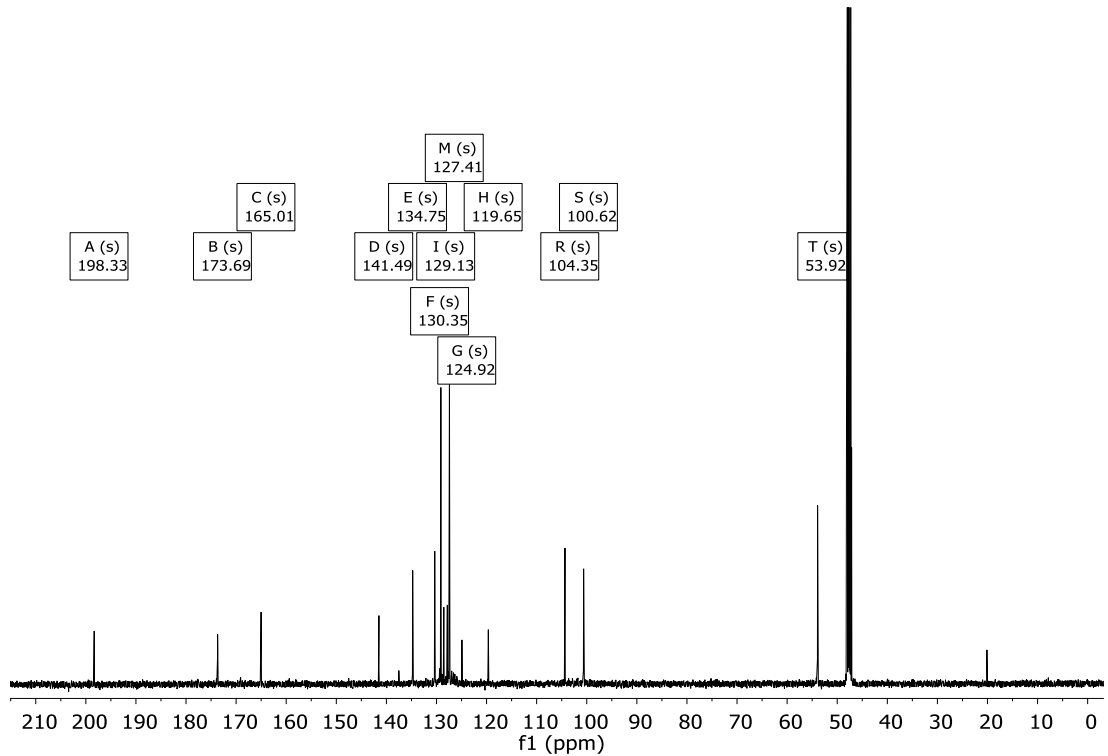


Figura A32. Espectro RMN de ^{13}C del Oligómero 1 en Metanol- D_4 .

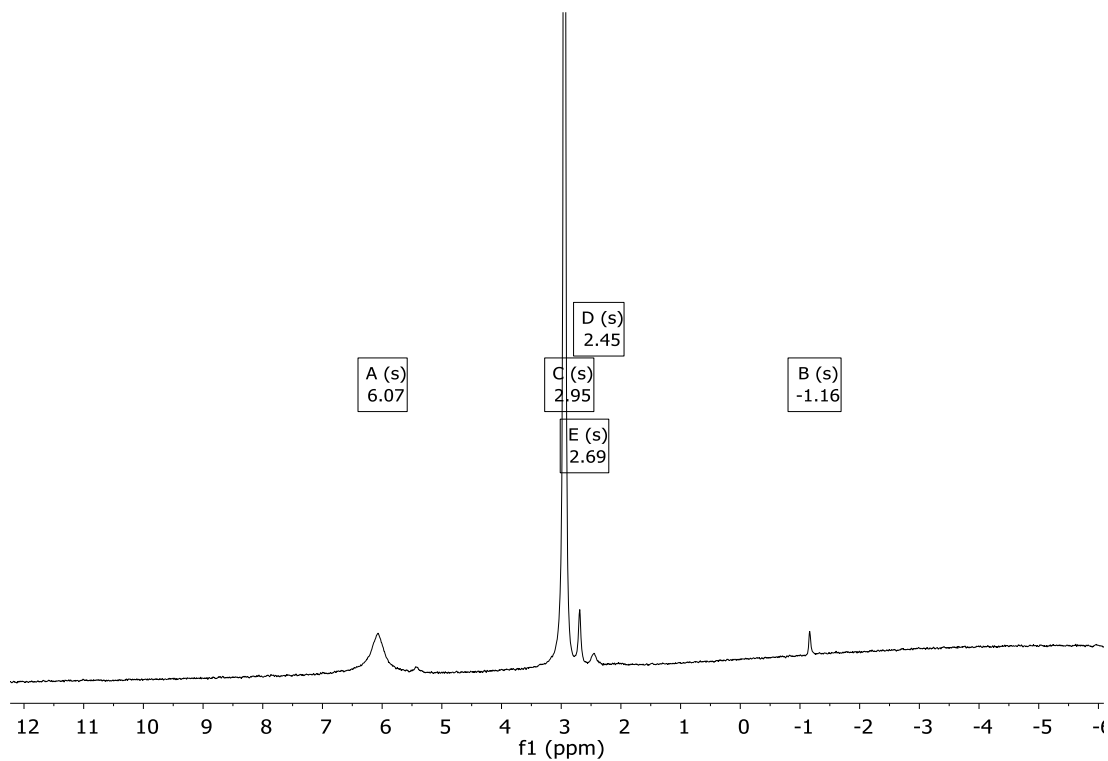


Figura A33. Espectro RMN de ^{11}B del Oligómero **1** en Metanol- D_4 .

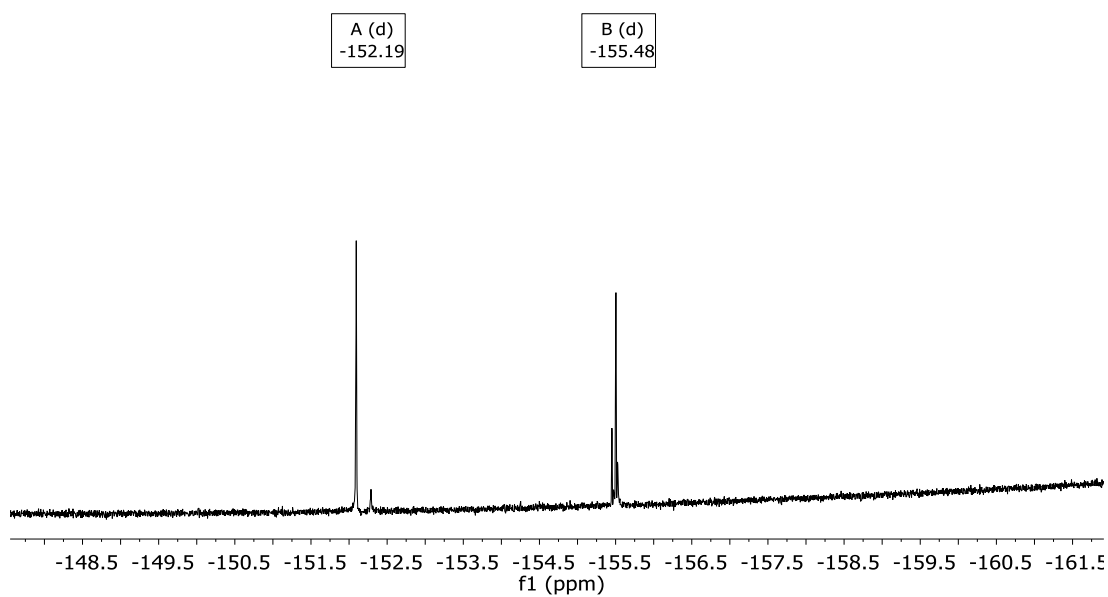


Figura A34. Espectro RMN de ^{19}F del Oligómero **1** en Metanol- D_4 .

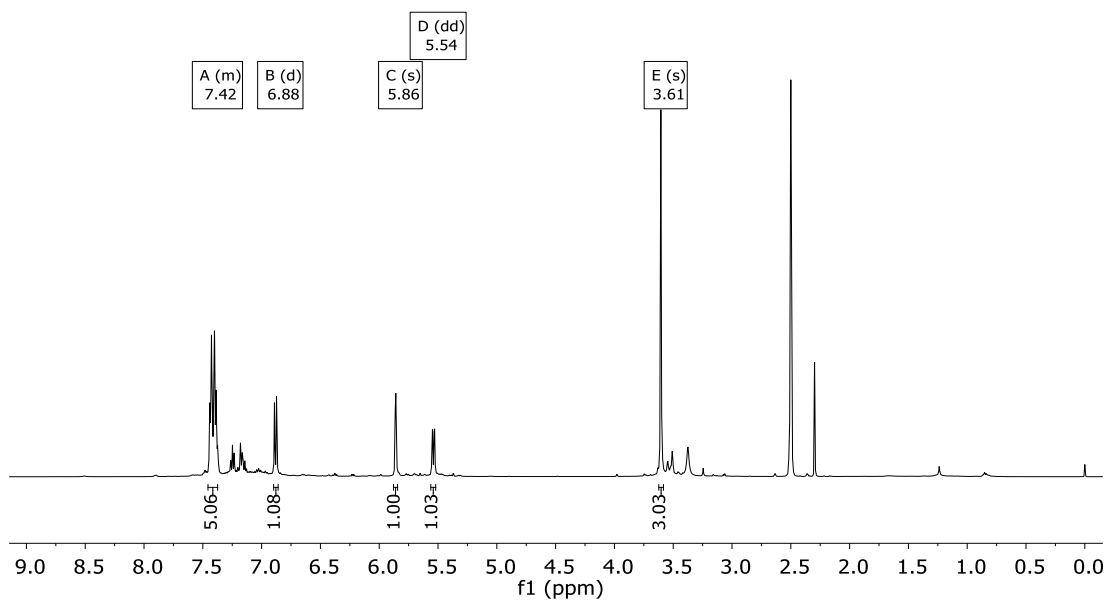


Figura A35. Espectro RMN de ^1H del Oligómero 1 en DMSO-D_6 .

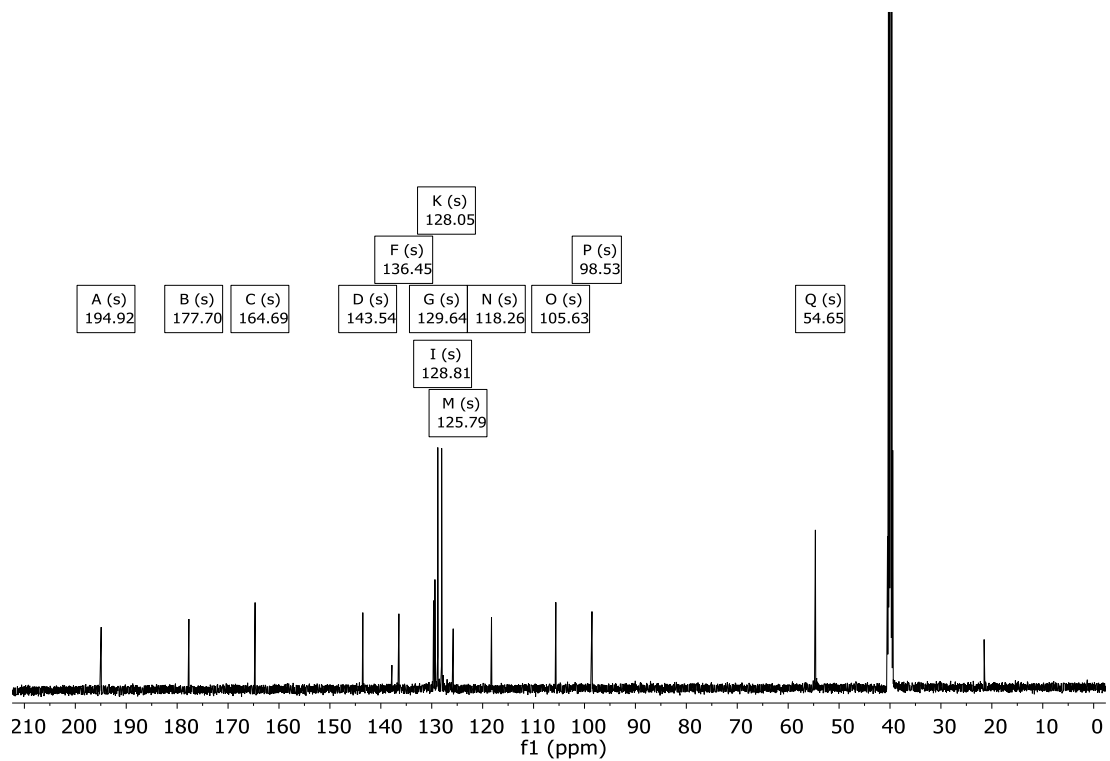


Figura A36. Espectro RMN de ^{13}C del Oligómero 1 en DMSO-D_6 .

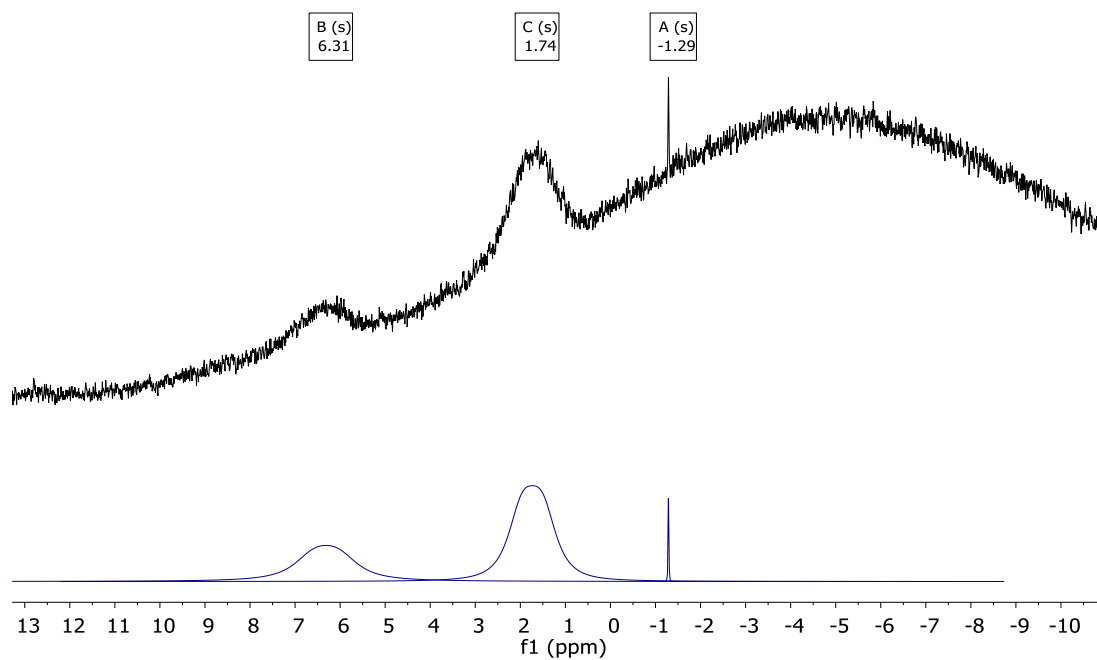


Figura A37. Espectro RMN de ^{11}B del oligómero 1 en DMSO-D_6 .

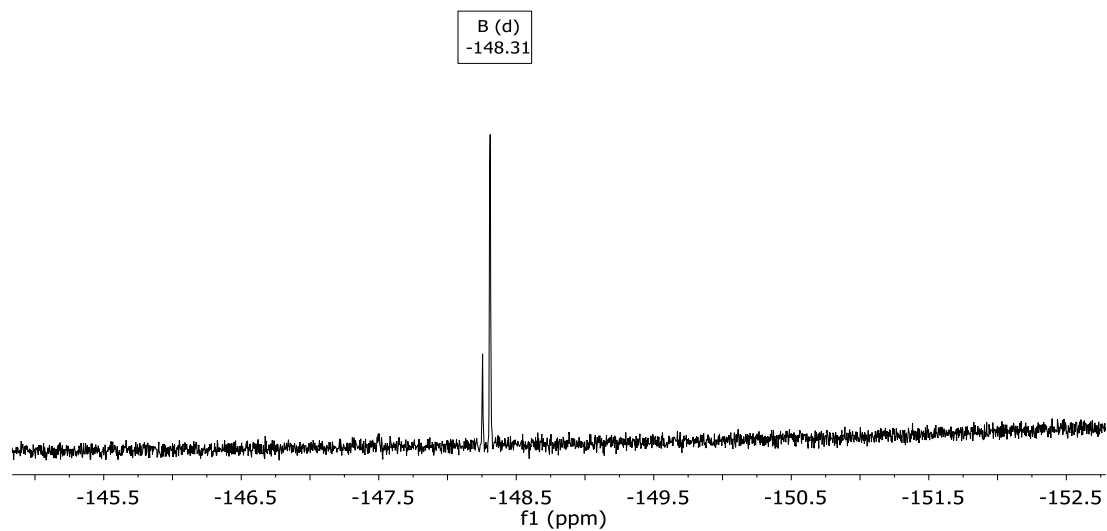


Figura A38. Espectro RMN de del ^{19}F Oligómero 1 en DMSO-D_6 .

7.1.4 Espectros RMN ^{11}B de los oligoboranos 1, 2 y 3 con benceno- D_6 externo.

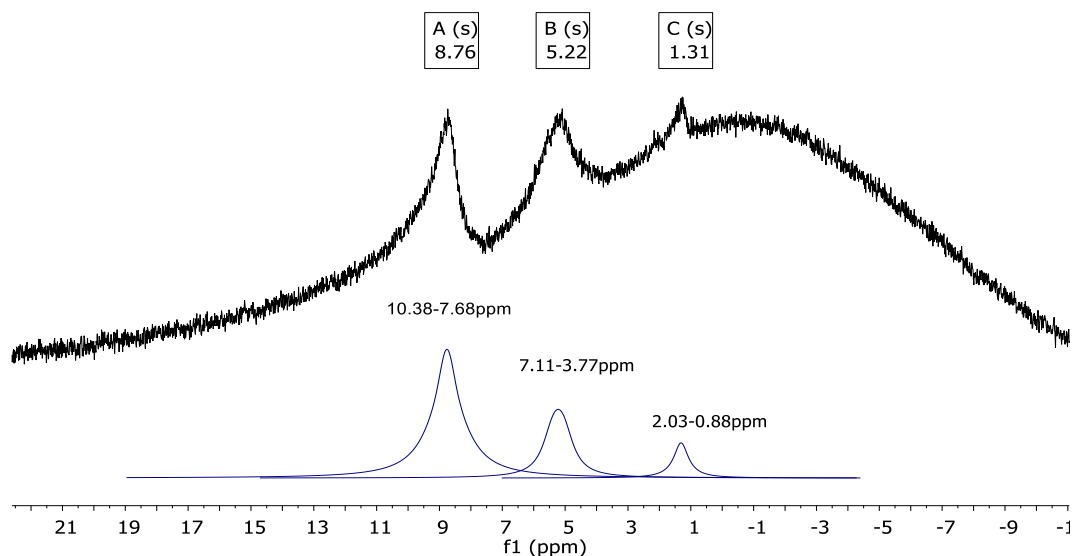


Figura A39. Espectro RMN de ^{11}B del Oligómero 1 disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.

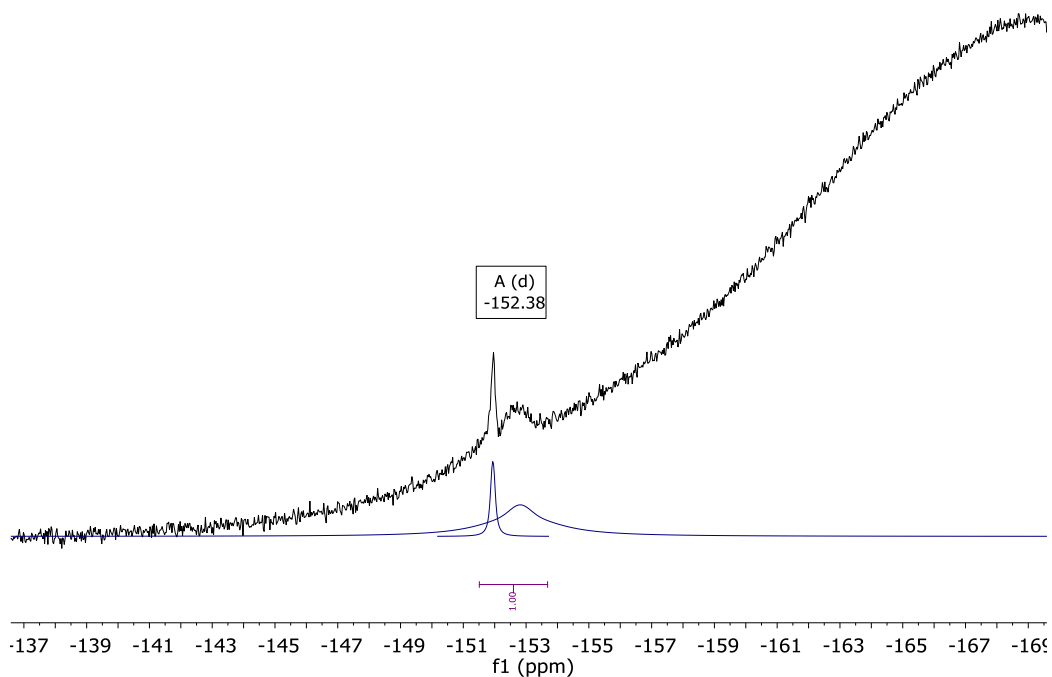


Figura A40. Espectro RMN de ^{19}F del Oligómero 1 disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.

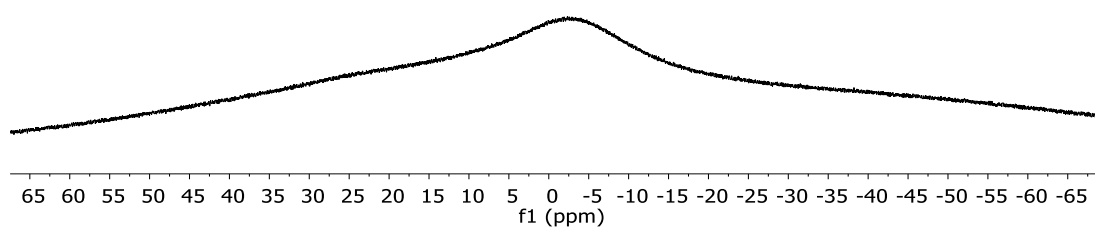


Figura A41. Espectro RMN de ^{11}B del Oligómero **2** disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.

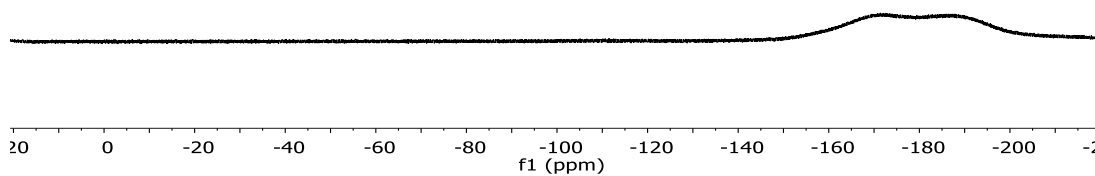


Figura A42. Espectro RMN de ^{19}F del Oligómero **2** disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.

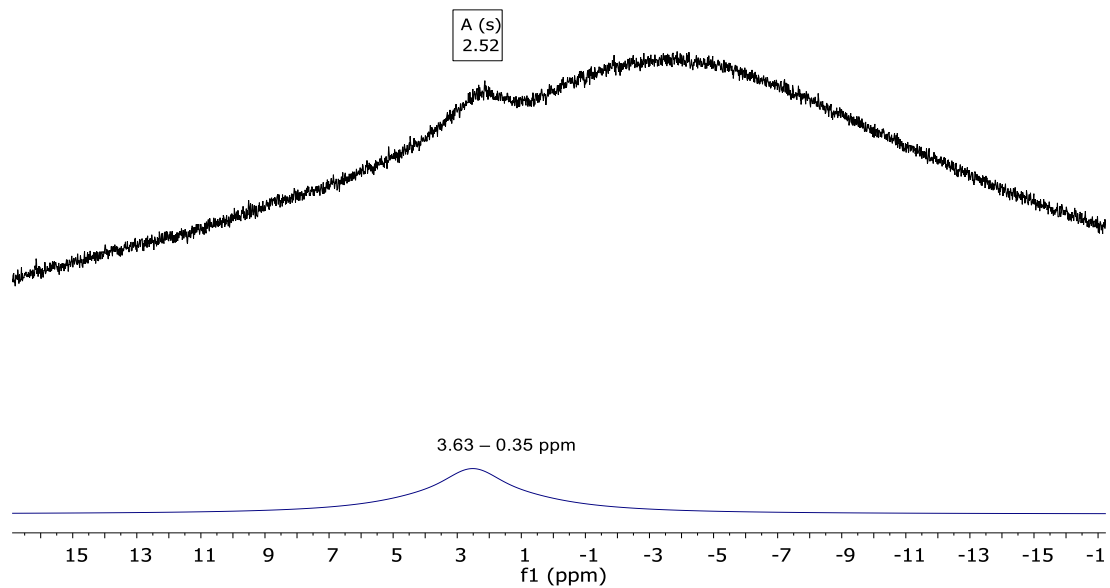


Figura A43. Espectro RMN de ^{11}B del Oligómero **3** disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.

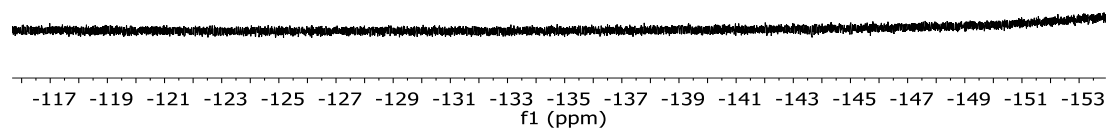


Figura A44. Espectro RMN de ^{19}F del Oligómero **3** disuelto en tolueno, usando una referencia externa de Benceno- D_6 mediante un capilar.

7.1.5 Espectros de ^{11}B MAS RMN en estado Sólido.

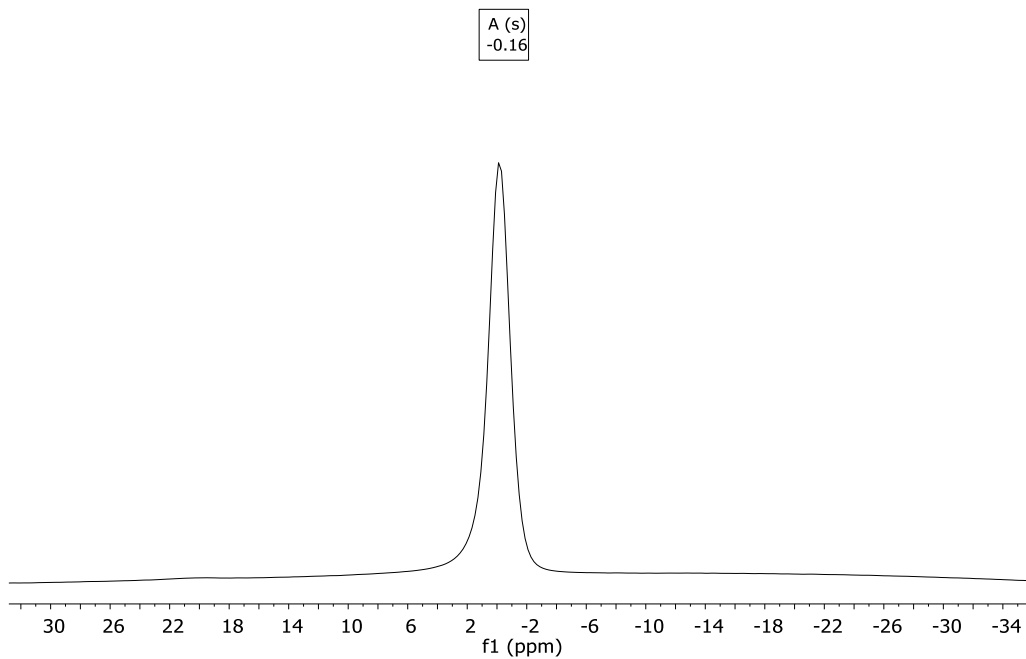


Figura A45. Espectro RMN de ^{11}B MAS del Monómero 1.

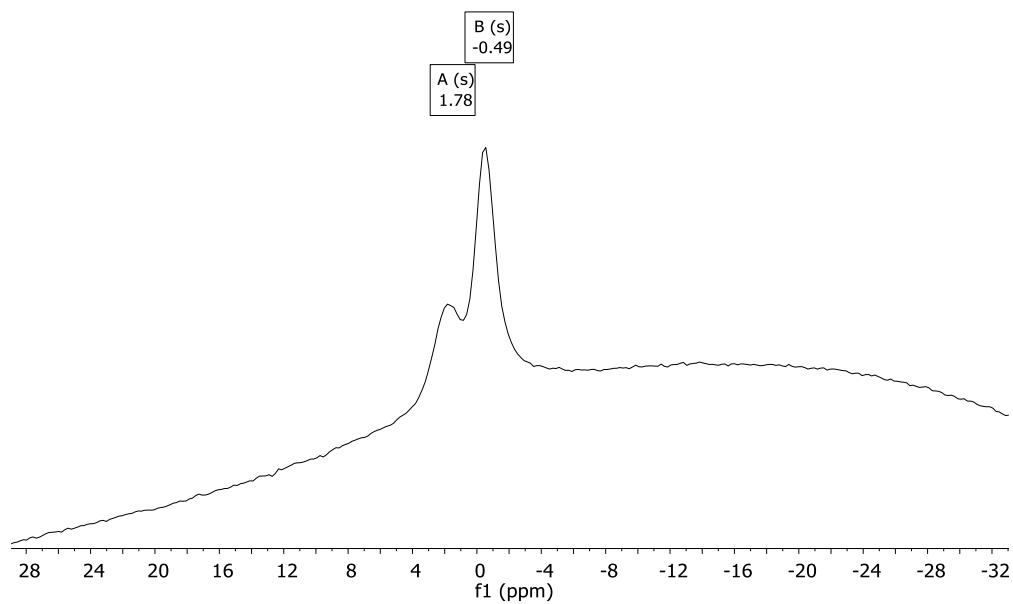


Figura A46. Espectro RMN ^{11}B MAS del Monómero 2.

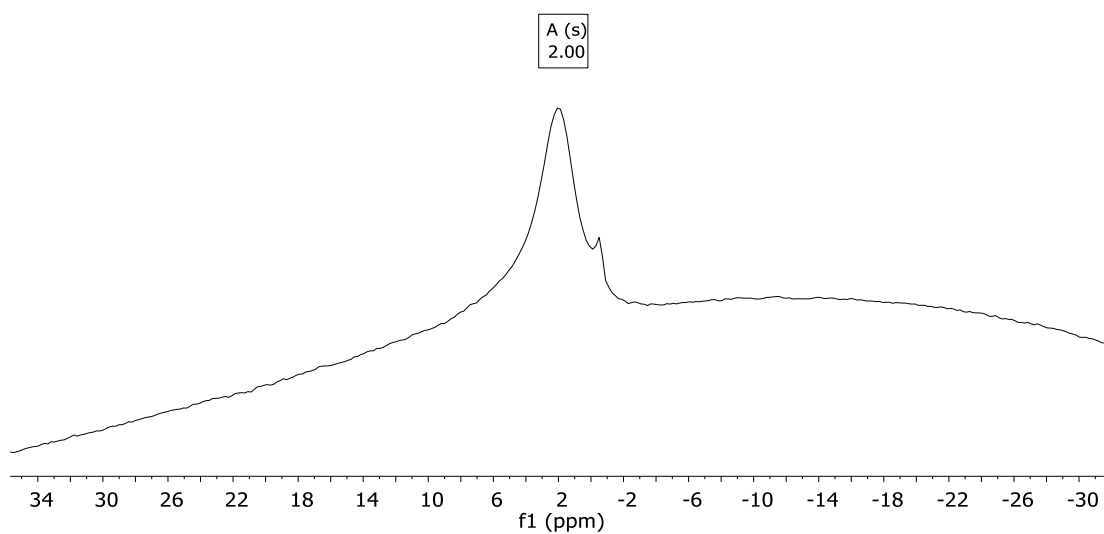


Figura A47. Espectro RMN ^{11}B MAS del Monómero **3**.

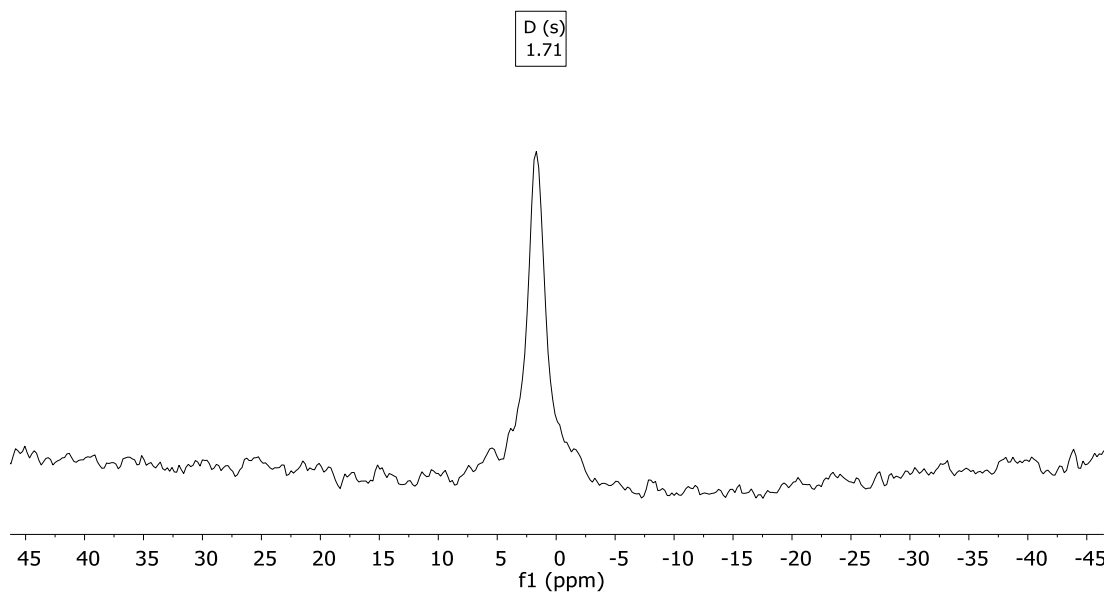


Figura A48. Espectro RMN ^{11}B MAS del Monómero **4**.

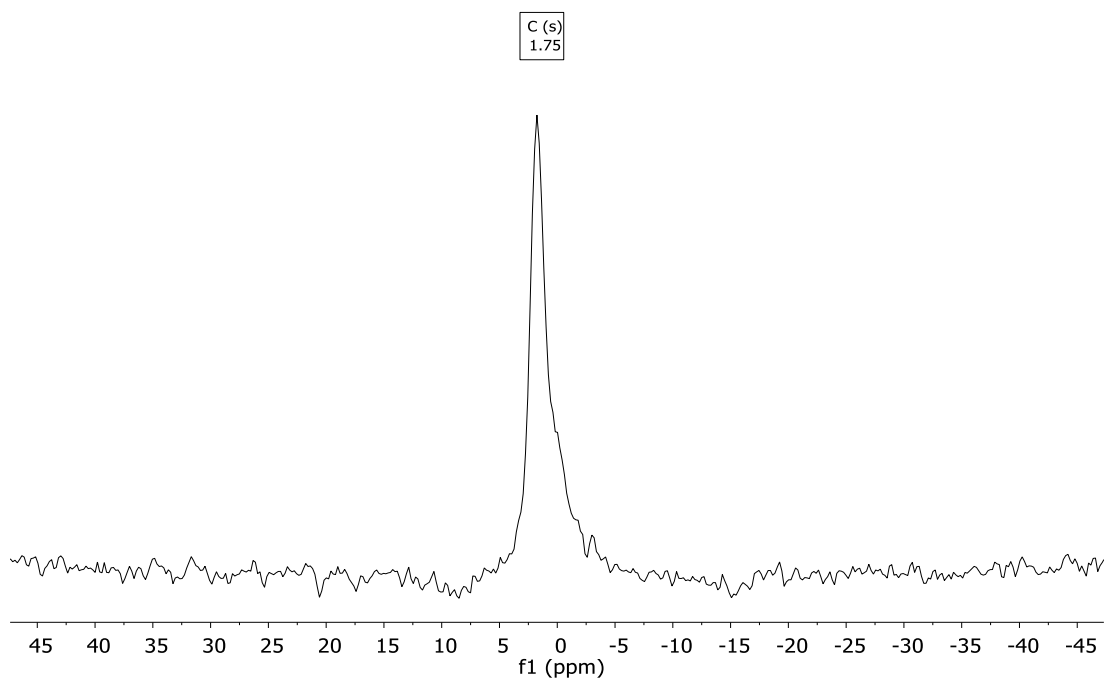


Figura A49. Espectro RMN ^{11}B MAS del Monómero **5**.

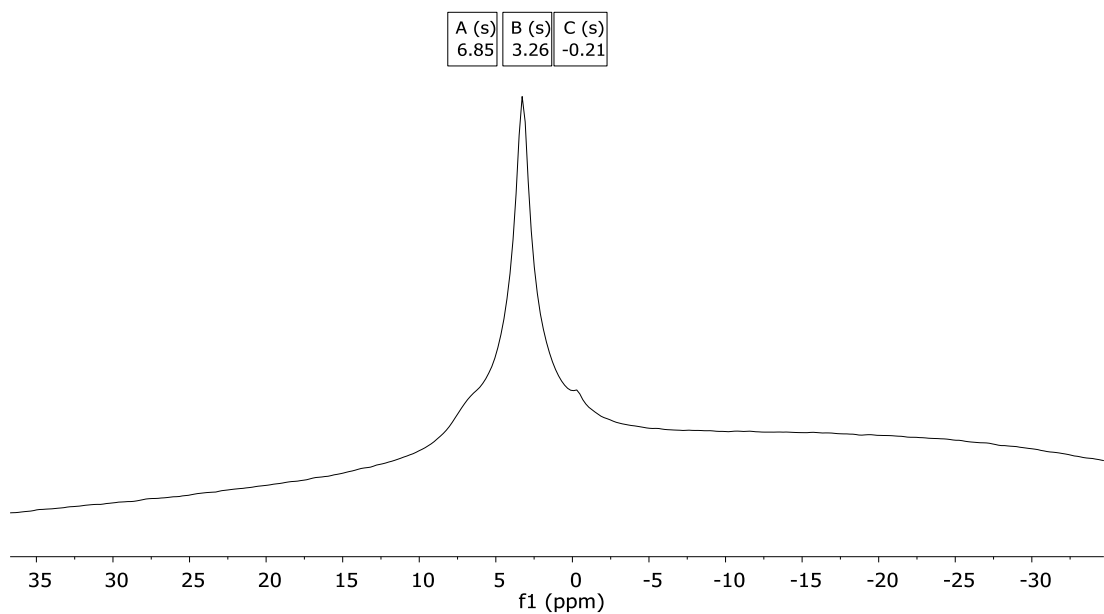


Figura A50. Espectro RMN ^{11}B MAS del Oligoborano **1**.

7.2 Apéndice 2: Estudio Computacional.

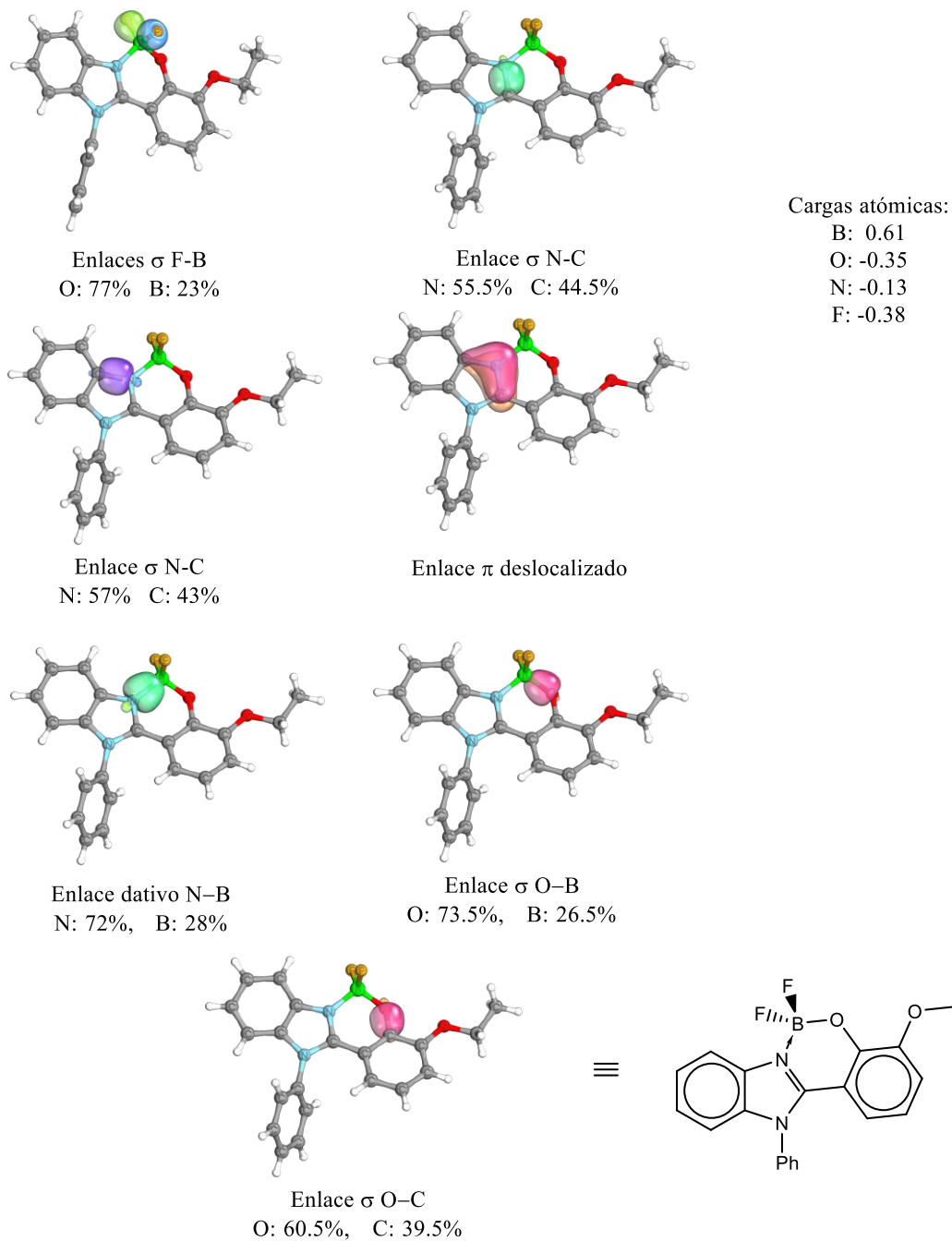


Figura A 51. Análisis IBO para el borano-L3 a nivel PBE/SVPD. Las cargas atómicas están dadas en e^- y en cada enlace se muestra el porcentaje de contribución de cada átomo.

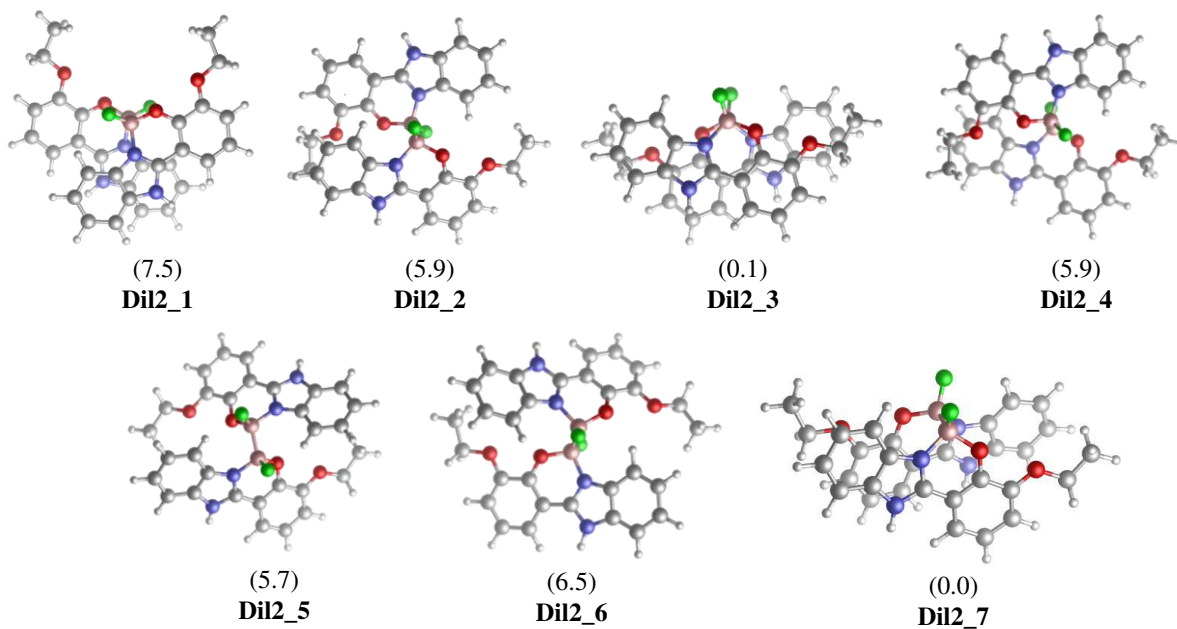


Figura A 52. Conformaciones del dímero con el ligando L2 calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.

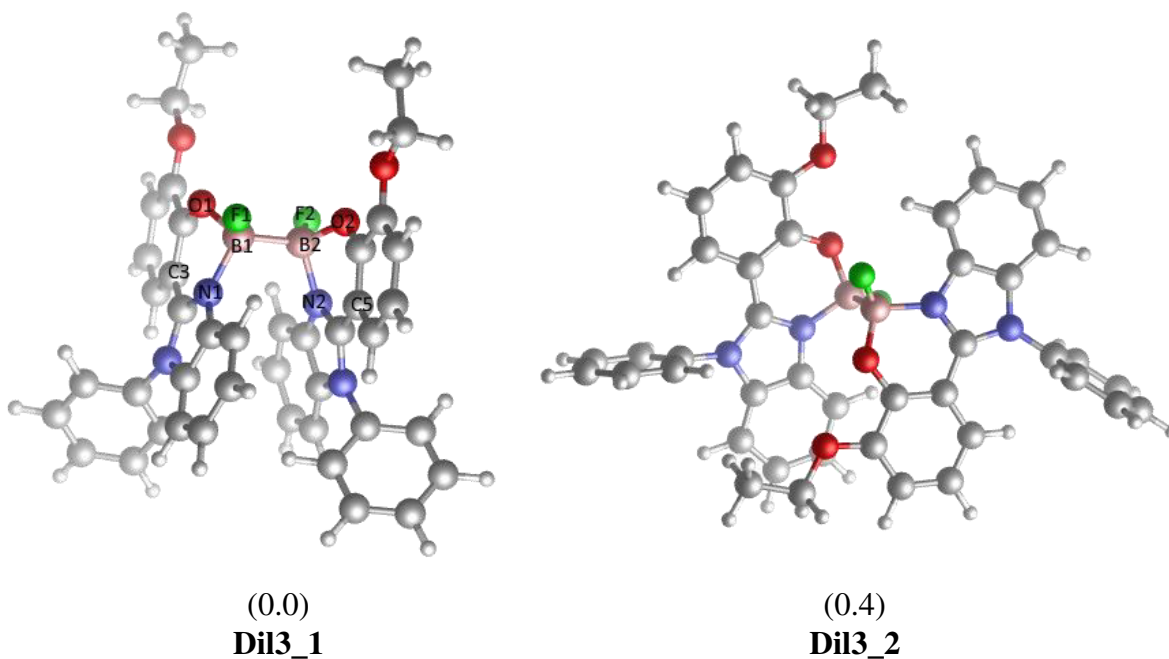


Figura A 53. Conformaciones del dímero con el ligando L3 calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.

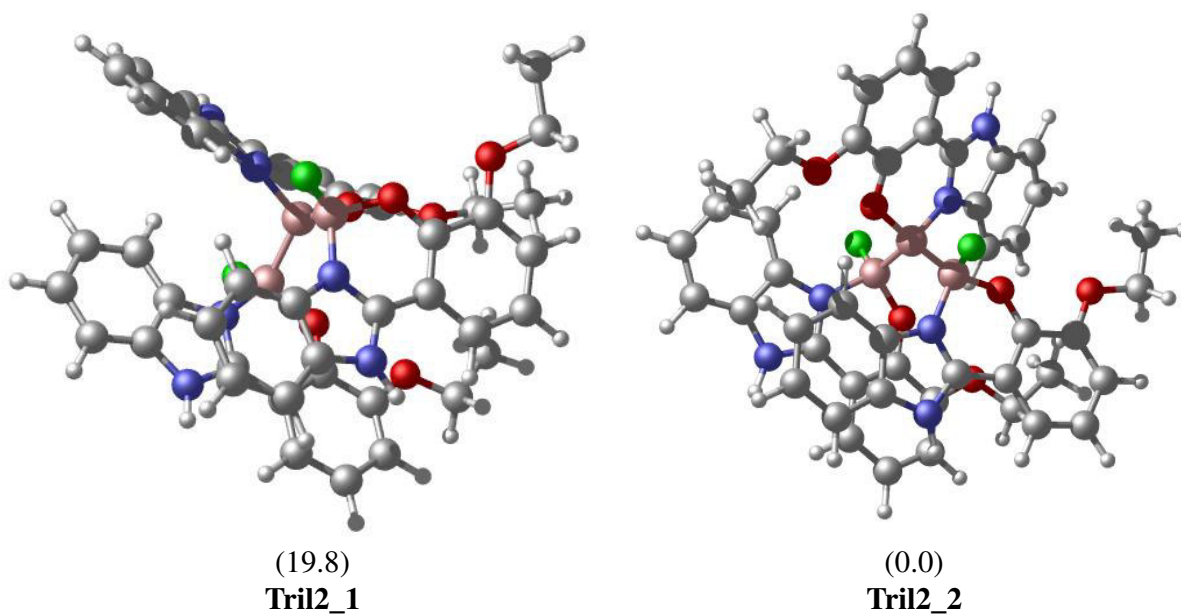


Figura A 54. Conformaciones del trímero con el ligando L2 calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.

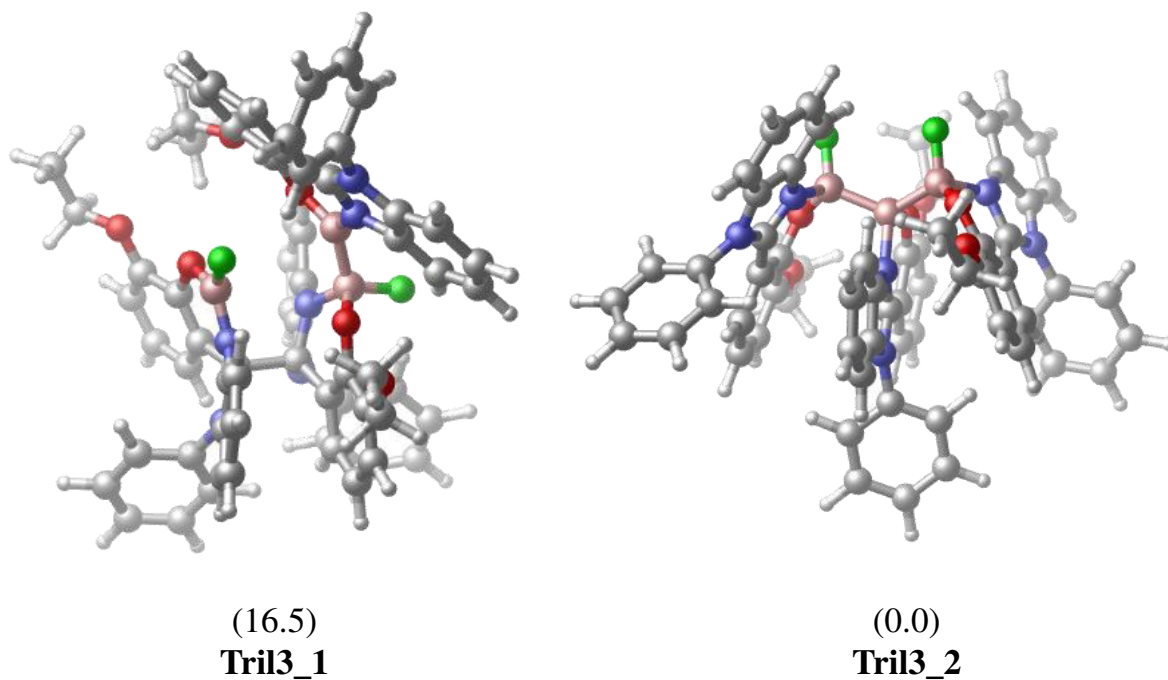
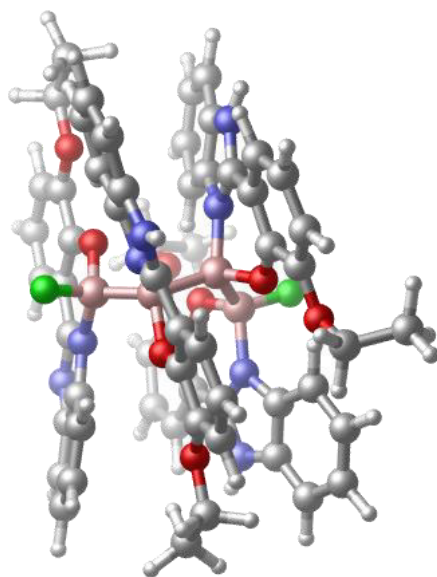
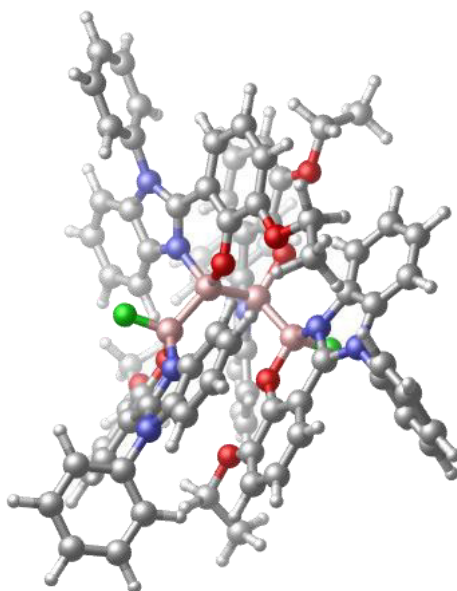


Figura A 55. Conformaciones del trímero con el ligando L3 calculadas al nivel ω -B97XD/6-311G(d). La energía relativa se expresa en kcal/mol en paréntesis.



Tet12_2

Figura A 56. Geometría optimizada del tetrámero con el ligando L2 calculada al nivel ω -B97XD/6-311G(d).



Tet13_2

Figura A 57. Geometría optimizada del tetrámero con el ligando L3 calculada al nivel ω -B97XD/6-311G(d).

Tabla A1. Coordenadas Cartesianas (x-y-z) de las geometrías optimizadas de cada compuesto estudiado computacionalmente en esta Tesis.

Monomero1							
SCF energy = -990.420899812 a.u.				6	0.961210	2.600274	0.207755
9	-0.108395	3.658435	-0.870637	1	0.251329	3.413403	0.324978
8	1.327473	1.863919	-0.499957	6	3.229244	1.814755	0.056048
8	-1.080932	1.628076	-0.212345	1	4.286567	2.048327	0.045530
9	0.197160	2.890820	1.281941	6	2.305561	2.864366	0.191249
8	4.090715	-1.918978	0.166840	1	2.667552	3.881513	0.285695
6	0.333001	-0.206960	0.125003	6	-4.441397	1.301403	-0.235987
6	1.460091	0.602409	-0.191327	1	-4.774304	2.331582	-0.293787
6	-0.948600	0.377613	-0.041200	6	-3.571369	-1.414455	-0.093100
6	2.910656	-1.291082	0.138180	1	-3.225142	-2.438660	-0.048021
6	2.741065	0.034489	-0.217373	6	5.012389	-0.364742	-0.222380
1	3.562637	0.683721	-0.487209	1	5.267683	0.296868	-1.060634
6	0.551839	-1.553805	0.516531	5	-0.271719	-1.551184	0.269579
1	-0.289540	-2.156199	0.837114	6	-5.340439	0.247670	-0.272993
6	-2.208314	-0.393299	-0.056293	1	-6.400100	0.459174	-0.362206
6	1.803933	-2.087509	0.531938	6	-4.911979	-1.086402	-0.201883
1	1.989886	-3.107035	0.845159	1	-5.650623	-1.879092	-0.236111
6	-2.315317	-1.626065	-0.703954	6	5.659200	-1.720819	-0.388989
1	-1.459806	-2.043172	-1.222930	9	-0.661977	-2.594638	-0.541200
5	0.123599	2.596232	-0.058307	1	5.345645	0.117994	0.705587
6	-3.530961	-2.294963	-0.725151	1	5.399555	-2.372948	0.446760
1	-3.614447	-3.244551	-1.241983	1	6.746419	-1.618264	-0.429511
6	5.255635	-1.197385	-0.193466	1	5.318201	-2.194478	-1.311252
1	6.075915	-1.906876	-0.116346	Monómero 3			
1	5.426886	-0.362078	0.491636	SCF energy = -1295.04581584 a.u.			
1	5.186669	-0.826176	-1.220078	9	-1.137483	3.321478	0.590659
6	-4.639374	-1.744369	-0.092702	9	-1.309408	2.533333	-1.562525
1	-5.587218	-2.271818	-0.105317	8	-2.106641	1.226488	0.227927
6	-3.333068	0.170218	0.551247	8	-4.275649	-0.190814	0.249535
1	-3.246580	1.138347	1.030340	7	0.287271	1.508507	-0.091435
6	-4.539374	-0.511800	0.544235	7	1.751254	-0.131137	-0.070598
1	-5.406613	-0.077701	1.029094	6	2.474023	1.055614	0.042992
Monómero 2				6	1.537175	2.087115	0.029883
SCF energy = -1064.03072120 a.u.				6	1.928557	3.417861	0.141358
8	1.050457	-1.052917	-0.129298	1	1.192670	4.210705	0.144915
8	3.611401	-0.567849	-0.180620	6	3.285885	3.661129	0.261629
7	-1.284542	-0.346428	0.048969	1	3.634154	4.683860	0.353012
9	-0.302303	-1.878553	1.612179	6	4.224535	2.617757	0.277231
7	-1.944943	1.740059	-0.057575	1	5.277846	2.853557	0.380770
1	-1.893836	2.739617	-0.139142	6	3.836955	1.291891	0.170496
6	-0.877857	0.913359	0.041251	1	4.555737	0.480971	0.189208
6	1.418585	0.203016	-0.016124	6	0.429056	0.190335	-0.149395
6	0.513605	1.269871	0.098018	6	-0.722528	-0.680011	-0.244328
6	-2.666609	-0.359269	-0.052454	6	-1.964969	-0.059256	-0.014451
6	-3.097616	0.968465	-0.123148	6	-3.137902	-0.862436	-0.007369
6	2.809086	0.502558	-0.049764	6	-3.044943	-2.215503	-0.266691
				1	-3.935570	-2.831544	-0.279630

6	-1.803363	-2.809806	-0.537119
1	-1.757507	-3.869809	-0.758724
6	-0.655021	-2.061191	-0.524342
1	0.292370	-2.533046	-0.743109
6	-5.498450	-0.903291	0.245230
1	-5.473751	-1.691953	1.008937
1	-5.647556	-1.381026	-0.732077
6	-6.599517	0.092221	0.531912
1	-6.615325	0.872176	-0.231208
1	-6.442288	0.566324	1.502448
1	-7.570592	-0.408978	0.540853
6	2.347245	-1.424361	0.037114
6	3.020615	-1.956900	-1.054060
1	3.068562	-1.394548	-1.980003
6	3.604376	-3.212730	-0.943398
1	4.125540	-3.639872	-1.792821
6	3.511540	-3.921580	0.248899
1	3.964285	-4.903603	0.330801
6	2.843028	-3.373361	1.338102
1	2.773118	-3.924128	2.269300
6	2.263038	-2.116403	1.237770
1	1.733416	-1.674303	2.074011
5	-1.128092	2.212473	-0.228825

DiL1_1

SCF energy = -1781.00379404 a.u.

8	-1.656654	-2.428939	-1.136902
8	-1.402767	-0.155064	-1.976208
8	-4.831615	-3.254387	2.280134
6	-2.856185	-0.604605	-0.198283
6	-2.549009	-1.993636	-0.297565
6	-2.314365	0.245878	-1.201952
6	-4.147440	-2.458497	1.444232
6	-3.249615	-2.913823	0.498718
1	-3.005878	-3.959540	0.371853
6	-3.765685	-0.176542	0.800603
1	-3.946524	0.883560	0.934375
6	-2.765067	1.639608	-1.417424
6	-4.393238	-1.071883	1.613547
1	-5.075886	-0.761169	2.394433
6	-4.111019	2.004612	-1.428520
1	-4.877817	1.249528	-1.294822
5	-0.579328	-1.461641	-1.558845
6	-4.467981	3.328462	-1.649817
1	-5.516201	3.605959	-1.675828
6	-4.618553	-4.650893	2.208860
1	-5.263680	-5.087481	2.968073
1	-3.575571	-4.900778	2.425377
1	-4.893493	-5.043966	1.225277
6	-3.485558	4.291889	-1.844771
1	-3.766896	5.326428	-2.011841
6	-1.780971	2.605188	-1.640882

1	-0.741547	2.298230	-1.642197
6	-2.142063	3.929164	-1.839781
1	-1.375261	4.679039	-2.003455
9	-0.026117	-1.928187	-2.726780
8	0.432142	0.524883	-0.065812
8	1.973287	-1.309764	-0.568014
9	0.258917	-1.562148	1.001868
8	2.011853	4.238511	2.409006
6	2.697537	0.561099	0.649141
6	1.398076	1.129439	0.566395
6	2.926611	-0.640996	-0.078352
6	2.154969	3.041896	1.821452
6	1.151245	2.391620	1.128845
1	0.152037	2.792676	1.022393
6	3.691265	1.244401	1.394505
1	4.663139	0.785050	1.529738
6	4.276684	-1.189056	-0.336503
6	3.433930	2.450586	1.975409
1	4.177025	2.975175	2.562750
6	5.351591	-0.374202	-0.696563
1	5.209753	0.695423	-0.802614
5	0.464992	-0.974961	-0.254583
6	6.590413	-0.939147	-0.966387
1	7.418273	-0.304278	-1.262711
6	0.761935	4.893984	2.309500
1	0.881608	5.840266	2.832009
1	-0.029968	4.309181	2.786980
1	0.498519	5.083668	1.264345
6	6.765257	-2.314133	-0.865506
1	7.736350	-2.753182	-1.068315
6	4.448815	-2.573094	-0.270029
1	3.600554	-3.198976	-0.018540
6	5.693535	-3.130114	-0.518054
1	5.827284	-4.203936	-0.448486

DiL1_2

SCF energy = -1781.01373829 a.u.

8	-0.194502	-0.491890	1.564246
8	-1.883226	-2.032376	0.697141
8	-1.010844	4.163780	1.330553
6	-2.224371	0.283430	0.599231
6	-0.978671	0.498948	1.253637
6	-2.664414	-1.068253	0.477380
6	-1.347902	2.876711	1.152828
6	-0.581732	1.806849	1.573388
1	0.372386	1.925497	2.068536
6	-2.978401	1.403654	0.180906
1	-3.897823	1.248019	-0.371272
6	-4.041458	-1.445866	0.096557
6	-2.554044	2.675651	0.438335
1	-3.116121	3.544236	0.117411
6	-5.166155	-0.813525	0.628188

1	-5.048778	-0.021383	1.359601	6	-0.211873	3.591156	-0.320273
5	-0.318489	-1.800595	0.811298	6	-0.101508	2.957911	-1.589727
6	-6.435423	-1.232366	0.253903	6	-0.029277	2.773303	0.828131
1	-7.309434	-0.754160	0.682398	6	-0.302744	5.106101	-2.668257
6	0.187361	4.459445	2.025187	6	-0.112093	3.741363	-2.756667
1	0.257180	5.544550	2.045323	1	0.002025	3.220840	-3.697565
1	1.055401	4.047496	1.504595	6	-0.434063	4.990920	-0.272853
1	0.150335	4.073316	3.048283	1	-0.595168	5.470794	0.685044
6	-6.584463	-2.266639	-0.663129	6	0.190260	3.316071	2.189356
1	-7.577884	-2.585915	-0.960546	6	-0.488035	5.736609	-1.411853
6	-4.194115	-2.503811	-0.802770	1	-0.676270	6.802740	-1.392173
1	-3.309869	-2.992471	-1.196633	6	1.027382	4.407076	2.427135
6	-5.464455	-2.900107	-1.191636	1	1.541628	4.885252	1.601055
1	-5.581092	-3.708771	-1.904624	5	-0.404120	0.756217	-0.606466
9	0.145818	-2.786129	1.659720	6	1.236435	4.852258	3.725396
9	-0.145930	-2.786106	-1.659697	1	1.900827	5.690037	3.907088
8	0.194452	-0.491879	-1.564201	6	-0.190260	5.385625	-5.017751
8	1.883145	-2.032429	-0.697128	1	-0.257929	6.225154	-5.706068
8	1.011000	4.163760	-1.330558	1	-0.981434	4.663978	-5.242534
6	2.224380	0.283366	-0.599251	1	0.786427	4.903663	-5.124085
6	0.978663	0.498930	-1.253608	6	0.602799	4.220090	4.788423
6	2.664367	-1.068330	-0.477387	1	0.760790	4.575406	5.801335
6	1.348009	2.876677	-1.152838	6	-0.418048	2.663475	3.263707
6	0.581768	1.806847	-1.573351	1	-1.042435	1.798962	3.069594
1	-0.372367	1.925535	-2.068456	6	-0.223669	3.125359	4.556252
6	2.978502	1.403555	-0.181005	1	-0.711836	2.626857	5.386667
1	3.897964	1.247876	0.371097	8	-0.053460	-1.670912	-1.702168
6	4.041403	-1.445962	-0.096566	8	0.025162	-1.514308	0.746715
6	2.554193	2.675569	-0.438428	9	1.802790	-0.762541	-0.585456
1	3.116338	3.544132	-0.117562	8	0.351369	-5.933068	-3.723677
6	5.166094	-0.813527	-0.628092	6	0.211873	-3.591156	-0.320273
1	5.048711	-0.021292	-1.359405	6	0.101508	-2.957911	-1.589727
5	0.318414	-1.800596	-0.811268	6	0.029277	-2.773303	0.828131
6	6.435364	-1.232370	-0.253815	6	0.302744	-5.106101	-2.668257
1	7.309374	-0.754089	-0.682227	6	0.112093	-3.741363	-2.756667
6	-0.187241	4.459470	-2.025112	1	-0.002025	-3.220840	-3.697565
1	-0.257009	5.544578	-2.045263	6	0.434063	-4.990920	-0.272853
1	-1.055265	4.047572	-1.504451	1	0.595168	-5.470794	0.685044
1	-0.150306	4.073320	-3.048204	6	-0.190260	-3.316071	2.189356
6	6.584406	-2.266736	0.663112	6	0.488035	-5.736609	-1.411853
1	7.577829	-2.586014	0.960526	1	0.676270	-6.802740	-1.392173
6	4.194061	-2.503984	0.802671	6	-1.027382	-4.407076	2.427135
1	3.309817	-2.992706	1.196463	1	-1.541628	-4.885252	1.601055
6	5.464402	-2.900286	1.191530	5	0.404120	-0.756217	-0.606466
1	5.581041	-3.709016	1.904441	6	-1.236435	-4.852258	3.725396
				1	-1.900827	-5.690037	3.907088
				6	0.190260	-5.385625	-5.017751
				1	0.257929	-6.225154	-5.706068
				1	0.981434	-4.663978	-5.242534
				1	-0.786427	-4.903663	-5.124085
				6	-0.602799	-4.220090	4.788423
				1	-0.760790	-4.575406	5.801335

DiL1_3

SCF energy = -1781.00158032 a.u.

8	0.053460	1.670912	-1.702168
8	-0.025162	1.514308	0.746715
9	-1.802790	0.762541	-0.585456
8	-0.351369	5.933068	-3.723677

6	0.418048	-2.663475	3.263707
1	1.042435	-1.798962	3.069594
6	0.223669	-3.125359	4.556252
1	0.711836	-2.626857	5.386667

DiL2_1

SCF energy = -1928.23259266 a.u.

8	1.055315	1.575352	1.546430
8	0.450896	3.569161	3.118532
7	1.362162	0.577252	-0.655440
7	1.265181	1.683761	-2.550281
1	1.054059	2.424124	-3.194822
6	1.098262	1.750802	-1.206062
6	0.714172	2.697859	0.974098
6	0.680500	2.881716	-0.420935
6	1.710946	-0.298643	-1.664456
6	1.626003	0.388086	-2.881915
6	0.373255	3.810579	1.798510
6	0.287858	4.108030	-0.991082
1	0.238556	4.223943	-2.069576
6	-0.014624	5.002428	1.220881
1	-0.300316	5.840595	1.844727
6	-0.062100	5.152740	-0.177383
1	-0.378180	6.099120	-0.600875
6	1.857323	-0.241081	-4.097600
1	1.782998	0.289668	-5.040039
6	2.071024	-1.641979	-1.618059
1	2.153763	-2.154788	-0.669151
6	0.014624	4.568747	4.018892
1	0.618811	5.477576	3.894897
5	0.846144	0.257753	0.861574
6	2.186287	-1.588508	-4.049109
1	2.380327	-2.117747	-4.976021
6	2.298218	-2.273876	-2.829615
1	2.574962	-3.322531	-2.833352
6	0.163861	4.008931	5.415466
9	1.760872	-0.666948	1.378021
1	-1.032212	4.824297	3.808209
1	-0.427073	3.097850	5.522915
1	-0.175245	4.738556	6.155198
1	1.208479	3.765436	5.618376
8	-1.055315	-1.575352	1.546430
8	-0.450896	-3.569161	3.118532
7	-1.362162	-0.577252	-0.655440
7	-1.265181	-1.683761	-2.550281
1	-1.054059	-2.424124	-3.194822
6	-1.098262	-1.750802	-1.206062
6	-0.714172	-2.697859	0.974098
6	-0.680500	-2.881716	-0.420935
6	-1.710946	0.298643	-1.664456
6	-1.626003	-0.388086	-2.881915
6	-0.373255	-3.810579	1.798510

6	-0.287858	-4.108030	-0.991082
1	-0.238556	-4.223943	-2.069576
6	0.014624	-5.002428	1.220881
1	0.300316	-5.840595	1.844727
6	0.062100	-5.152740	-0.177383
1	0.378180	-6.099120	-0.600875
6	-1.857323	0.241081	-4.097600
1	-1.782998	-0.289668	-5.040039
6	-2.071024	1.641979	-1.618059
1	-2.153763	2.154788	-0.669151
6	-0.014624	-4.568747	4.018892
1	-0.618811	-5.477576	3.894897
5	-0.846144	-0.257753	0.861574
6	-2.186287	1.588508	-4.049109
1	-2.380327	2.117747	-4.976021
6	-2.298218	2.273876	-2.829615
1	-2.574962	3.322531	-2.833352
6	-0.163861	-4.008931	5.415466
9	-1.760872	0.666948	1.378021
1	1.032212	-4.824297	3.808209
1	0.427073	-3.097850	5.522915
1	0.175245	-4.738556	6.155198
1	-1.208479	-3.765436	5.618376

DiL2_2

SCF energy = -1928.23591907 a.u.

8	1.880233	-1.053211	0.856420
8	4.287866	-1.523840	-0.035188
7	-0.516710	-1.543912	0.948787
7	-1.378994	-3.517340	0.542021
1	-1.429705	-4.486545	0.285414
6	-0.257863	-2.756010	0.494122
6	2.068995	-2.189174	0.235616
6	1.049498	-3.131891	0.015306
6	-1.853306	-1.485141	1.289062
6	-2.415609	-2.741227	1.040577
6	3.374614	-2.500132	-0.231974
6	1.311988	-4.354953	-0.625058
1	0.511860	-5.066430	-0.807235
6	3.617084	-3.709695	-0.852064
1	4.609801	-3.947947	-1.214172
6	2.585196	-4.642083	-1.047969
1	2.800646	-5.579002	-1.548253
6	-3.757126	-3.006354	1.283179
1	-4.192521	-3.982248	1.098630
6	-2.620870	-0.437266	1.784386
1	-2.172059	0.527978	1.978705
6	5.572652	-1.679834	-0.604652
1	6.086748	-2.531221	-0.139273
5	0.552623	-0.349184	0.847703
6	-4.521140	-1.955625	1.769132
1	-5.575070	-2.117388	1.968215

6	-3.961918	-0.692063	2.011407	6	1.318999	-0.950507	1.214282
1	-4.595774	0.103542	2.387274	6	2.216904	1.881520	-0.768548
6	6.331736	-0.394261	-0.365582	6	2.624836	2.357402	0.481571
9	0.438080	0.374986	2.051892	6	0.596565	-3.209735	0.711171
1	5.481003	-1.882568	-1.679362	6	1.221705	-1.222331	2.589555
1	5.837699	0.438752	-0.870119	1	1.450661	-0.451084	3.318391
1	7.350151	-0.477727	-0.753053	6	0.501826	-3.457337	2.067014
1	6.381792	-0.174973	0.703089	1	0.182639	-4.430729	2.419165
8	-1.154881	0.599377	-1.023755	6	0.803081	-2.459851	3.010545
8	-3.658348	0.041674	-1.399632	1	0.716302	-2.681311	4.068417
7	0.670373	2.102351	-0.336529	6	3.184828	3.618879	0.641086
7	0.409941	4.230825	0.110658	1	3.506602	3.985794	1.609459
1	-0.042102	5.118289	0.235497	6	2.344346	2.658188	-1.914847
6	-0.214709	3.074078	-0.221230	1	2.016982	2.277024	-2.872812
6	-1.999948	1.569613	-0.814023	6	0.052140	-5.436068	0.098902
6	-1.629449	2.859068	-0.396923	1	0.857866	-5.825542	0.735400
6	1.919626	2.613344	-0.032458	5	0.831570	-0.288470	-1.619313
6	1.767346	3.975509	0.241591	6	3.318374	4.386514	-0.505128
6	-3.386453	1.299879	-1.000161	1	3.755737	5.376403	-0.429915
6	-2.596360	3.852042	-0.156441	6	2.904381	3.913077	-1.760007
1	-2.300008	4.840973	0.180773	1	3.029480	4.548607	-2.629815
6	-4.321133	2.284377	-0.750965	6	-0.058696	-6.236480	-1.177910
1	-5.377213	2.077367	-0.873789	9	1.513049	-0.265451	-2.834650
6	-3.926557	3.565967	-0.329432	1	-0.885056	-5.474614	0.667948
1	-4.680839	4.320589	-0.139022	1	-0.856725	-5.838531	-1.806291
6	2.844699	4.781300	0.588634	1	-0.277596	-7.283293	-0.951695
1	2.726746	5.838900	0.796844	1	0.876221	-6.188595	-1.739207
6	3.159627	1.987721	0.058959	8	-0.982202	1.683642	-1.036538
1	3.261427	0.921693	-0.110080	8	-0.335057	4.097872	-0.264051
6	-5.010675	-0.349209	-1.519372	7	-1.706979	-0.610011	-0.592313
1	-5.510376	-0.244145	-0.547266	7	-2.344346	-1.336359	1.375968
5	0.294098	0.572745	-0.599276	1	-2.478738	-1.362431	2.370412
6	4.080648	4.160061	0.668238	6	-1.784645	-0.311379	0.691926
1	4.950338	4.746981	0.943325	6	-0.974739	1.914121	0.248403
6	4.231612	2.787566	0.416764	6	-1.318999	0.950507	1.214282
1	5.213997	2.340086	0.518271	6	-2.216904	-1.881520	-0.768548
6	-5.022215	-1.788473	-1.980503	6	-2.624836	-2.357402	0.481571
9	1.048353	0.164039	-1.715840	6	-0.596565	3.209735	0.711171
1	-5.527417	0.295073	-2.243249	6	-1.221705	1.222331	2.589555
1	-4.525994	-1.882918	-2.948412	1	-1.450661	0.451084	3.318391
1	-6.049449	-2.149613	-2.077421	6	-0.501826	3.457337	2.067014
1	-4.496343	-2.414802	-1.258273	1	-0.182639	4.430729	2.419165
				6	-0.803081	2.459851	3.010545
				1	-0.716302	2.681311	4.068417
				6	-3.184828	-3.618879	0.641086
				1	-3.506602	-3.985794	1.609459
				6	-2.344346	-2.658188	-1.914847
				1	-2.016982	-2.277024	-2.872812
				6	-0.052140	5.436068	0.098902
				1	-0.857866	5.825542	0.735400
				5	-0.831570	0.288470	-1.619313
				6	-3.318374	-4.386514	-0.505128

DiL2_3

SCF energy = -1928.24505906 a.u.

8	0.982202	-1.683642	-1.036538
8	0.335057	-4.097872	-0.264051
7	1.706979	0.610011	-0.592313
7	2.344346	1.336359	1.375968
1	2.478738	1.362431	2.370412
6	1.784645	0.311379	0.691926
6	0.974739	-1.914121	0.248403

1	-3.755737	-5.376403	-0.429915
6	-2.904381	-3.913077	-1.760007
1	-3.029480	-4.548607	-2.629815
6	0.058696	6.236480	-1.177910
9	-1.513049	0.265451	-2.834650
1	0.885056	5.474614	0.667948
1	0.856725	5.838531	-1.806291
1	0.277596	7.283293	-0.951695
1	-0.876221	6.188595	-1.739207

DiL2_4

SCF energy = -1928.23591888 a.u.

8	-1.154113	0.599532	1.023991
8	-3.657894	0.042758	1.399615
7	0.671665	2.101737	0.336831
7	0.412166	4.230283	-0.110509
1	-0.039433	5.118018	-0.235025
6	-0.212988	3.073836	0.221492
6	-1.998846	1.570049	0.814196
6	-1.627823	2.859370	0.397046
6	1.921138	2.612147	0.032617
6	1.769454	3.974373	-0.241424
6	-3.385456	1.300877	1.000203
6	-2.594303	3.852738	0.156534
1	-2.297544	4.841539	-0.180701
6	-4.319730	2.285742	0.750914
1	-5.375913	2.079192	0.873598
6	-3.924630	3.567172	0.329425
1	-4.678620	4.322070	0.138949
6	2.847170	4.779744	-0.588342
1	2.729634	5.837392	-0.796541
6	3.160869	1.985981	-0.058760
1	3.262198	0.919891	0.110193
6	-5.010397	-0.347412	1.519528
1	-5.526904	0.297497	2.243014
5	0.294721	0.572264	0.598945
6	4.082846	4.157978	-0.667886
1	4.952818	4.744500	-0.942929
6	4.233203	2.785405	-0.416475
1	5.215410	2.337527	-0.517949
6	-5.022674	-1.786404	1.981485
9	1.049127	0.162365	1.714952
1	-5.509990	-0.242682	0.547316
1	-4.497018	-2.413425	1.259694
1	-6.050113	-2.146953	2.078468
1	-4.526644	-1.880559	2.949519
8	1.879419	-1.053923	-0.857646
8	4.286930	-1.525159	0.034602
7	-0.517784	-1.543437	-0.949148
7	-1.380813	-3.516484	-0.542100
1	-1.431718	-4.485793	-0.285926
6	-0.259363	-2.755585	-0.494438

6	2.067761	-2.189646	-0.236215
6	1.047867	-3.131893	-0.015580
6	-1.854408	-1.484153	-1.289238
6	-2.417186	-2.739983	-1.040561
6	3.373184	-2.500961	0.231610
6	1.309759	-4.354761	0.625345
1	0.509257	-5.065714	0.807935
6	3.615093	-3.710405	0.852178
1	4.607667	-3.948894	1.214525
6	2.582834	-4.642274	1.048431
1	2.797864	-5.579035	1.549190
6	-3.758850	-3.004560	-1.282903
1	-4.194600	-3.980286	-1.098310
6	-2.621634	-0.435943	-1.784382
1	-2.172388	0.529087	-1.978760
6	5.571413	-1.681480	0.604707
1	5.479162	-1.884152	1.679370
5	0.552247	-0.349238	-0.848478
6	-4.522533	-1.953488	-1.768678
1	-5.576554	-2.114835	-1.967615
6	-3.962855	-0.690149	-2.011042
1	-4.596478	0.105728	-2.386738
6	6.331058	-0.396189	0.365928
9	0.437570	0.375040	-2.052604
1	6.085484	-2.533026	0.139596
1	6.381440	-0.176809	-0.702705
1	7.349360	-0.480151	0.753596
1	5.837321	0.436996	0.870460

DiL2_5

SCF energy = -1928.23711869 a.u.

8	1.171539	-1.117278	0.064774
8	3.454548	-1.605327	-1.067079
7	-1.102628	-1.728237	0.748939
7	-2.203788	-3.385474	-0.178317
1	-2.389475	-4.169566	-0.777247
6	-0.993132	-2.797970	-0.021866
6	1.291903	-2.272108	-0.537295
6	0.252067	-3.208022	-0.618737
6	-2.434303	-1.597942	1.116041
6	-3.143693	-2.648376	0.526407
6	2.523274	-2.572331	-1.181610
6	0.427422	-4.431707	-1.291255
1	-0.370454	-5.168036	-1.315671
6	2.677936	-3.774239	-1.842988
1	3.617633	-4.015354	-2.325290
6	1.629585	-4.709882	-1.890812
1	1.782568	-5.654027	-2.400746
6	-4.512524	-2.810027	0.702965
1	-5.056584	-3.627819	0.243465
6	-3.076561	-0.661364	1.920281
1	-2.524326	0.153127	2.371193

6	4.721832	-1.802403	-1.660078	7	0.765900	-2.027712	0.056497
1	5.196513	-2.698778	-1.239103	7	0.895010	-4.219078	0.081129
5	0.170720	-0.845952	1.152354	1	0.599527	-5.177653	0.040185
6	-5.147281	-1.875743	1.504734	6	0.105514	-3.149479	-0.180925
1	-6.215013	-1.963208	1.674848	6	-1.920497	-1.934431	-0.625915
6	-4.439058	-0.822417	2.102950	6	-1.263690	-3.173103	-0.626729
1	-4.974861	-0.113876	2.725016	6	2.042186	-2.363439	0.486617
6	5.543470	-0.567226	-1.366656	6	2.130087	-3.759099	0.511908
9	0.664153	-1.434027	2.350134	6	-3.293737	-1.899981	-0.997122
1	4.609028	-1.955318	-2.741949	6	-1.934578	-4.351520	-1.004146
1	5.059376	0.319632	-1.780632	1	-1.410055	-5.302023	-1.032197
1	6.540934	-0.660061	-1.804092	6	-3.939832	-3.066742	-1.353667
1	5.640058	-0.421167	-0.289723	1	-4.984419	-3.047575	-1.640022
8	-1.171635	1.117364	0.064983	6	-3.256722	-4.295251	-1.363892
8	-3.454662	1.605452	-1.066888	1	-3.783159	-5.194478	-1.662383
7	1.102633	1.728198	0.748906	6	3.284601	-4.423174	0.906925
7	2.203754	3.385492	-0.178289	1	3.345831	-5.505718	0.925849
1	2.389375	4.169903	-0.776819	6	3.127431	-1.569336	0.847592
6	0.993100	2.798006	-0.021797	1	3.066169	-0.487666	0.816130
6	-1.291973	2.272178	-0.537136	6	-5.206250	-0.531302	-1.323106
6	-0.252120	3.208072	-0.618631	1	-5.364934	-0.910039	-2.341655
6	2.434314	1.597921	1.115992	5	0.135662	-0.582997	-0.221690
6	3.143681	2.648396	0.526406	6	4.357764	-3.630119	1.278860
6	-2.523347	2.572412	-1.181431	1	5.279476	-4.102852	1.600342
6	-0.427472	4.431743	-1.291169	6	4.277067	-2.230044	1.247714
1	0.370431	5.168038	-1.315677	1	5.139479	-1.646163	1.549425
6	-2.678021	3.774327	-1.842795	6	-5.540446	0.940084	-1.234447
1	-3.617750	4.015457	-2.325032	9	0.561239	-0.242942	-1.532277
6	-1.629655	4.709938	-1.890690	1	-5.835633	-1.119813	-0.641903
1	-1.782643	5.654090	-2.400611	1	-5.346581	1.310799	-0.226823
6	4.512533	2.809996	0.702839	1	-6.592724	1.108042	-1.478185
1	5.056577	3.627795	0.243332	1	-4.923601	1.512430	-1.930420
6	3.076632	0.661231	1.920055	8	1.785506	1.324873	0.773438
1	2.524442	-0.153324	2.370907	8	4.160402	1.644735	-0.277560
6	-4.721781	1.802457	-1.660261	7	-0.617062	1.787623	0.870905
1	-5.196682	2.698731	-1.239322	7	-1.504301	3.644748	0.114106
5	-0.170720	0.845902	1.152409	1	-1.564127	4.546051	-0.324059
6	5.147345	1.875622	1.504465	6	-0.398621	2.861722	0.134501
1	6.215092	1.963043	1.674498	6	1.920888	2.276192	-0.117771
6	4.439147	0.822254	2.102633	6	0.865414	3.112616	-0.512607
1	4.974991	0.113623	2.724565	6	-1.913215	1.848774	1.348282
6	-5.543385	0.567170	-1.367228	6	-2.486148	3.036034	0.881437
9	-0.663954	1.433930	2.350290	6	3.199001	2.498319	-0.694315
1	-4.608653	1.955516	-2.742078	6	1.056634	4.133089	-1.458137
1	-5.059050	-0.319598	-1.781114	1	0.223046	4.750277	-1.780355
1	-6.540701	0.659938	-1.805018	6	3.373132	3.509612	-1.619475
1	-5.640355	0.421004	-0.290345	1	4.342932	3.672426	-2.073545
				6	2.300296	4.328532	-2.005100
				1	2.460555	5.103872	-2.745212
				6	-3.784536	3.407472	1.207830
				1	-4.224495	4.330949	0.848022
				6	-2.634578	0.971535	2.150738

DiL2_6

SCF energy = -1928.23507037 a.u.

8	-1.350264	-0.816884	-0.258491
8	-3.846994	-0.671798	-0.963111

1	-2.181886	0.053916	2.500238
6	5.418066	1.683453	-0.923081
1	5.282063	1.563609	-2.005549
5	0.476397	0.604468	0.988065
6	-4.494368	2.535836	2.018108
1	-5.512163	2.784395	2.299132
6	-3.929277	1.335252	2.475995
1	-4.523683	0.679082	3.102177
6	6.253027	0.556037	-0.360024
9	0.450090	0.176930	2.325742
1	5.901218	2.653510	-0.745778
1	6.375489	0.674538	0.718898
1	7.242896	0.550506	-0.823050
1	5.772822	-0.405366	-0.551274

DiL2_7

SCF energy = -1928.24523269 a.u.

8	1.349431	-1.411058	1.045753
8	3.853914	-1.485155	0.298242
7	-1.050408	-1.470940	0.581484
7	-1.912714	-1.846785	-1.399460
1	-1.969714	-1.946225	-2.396686
6	-0.776212	-1.612043	-0.702921
6	1.583483	-1.472483	-0.236863
6	0.570685	-1.523262	-1.212801
6	-2.415295	-1.605313	0.745607
6	-2.977886	-1.840948	-0.512715
6	2.937746	-1.487638	-0.686047
6	0.872666	-1.511994	-2.585357
1	0.075924	-1.510003	-3.322678
6	3.215453	-1.478999	-2.039317
1	4.243019	-1.463759	-2.381736
6	2.182874	-1.477236	-2.993008
1	2.430594	-1.466708	-4.048600
6	-4.344808	-2.017785	-0.685696
1	-4.780785	-2.202052	-1.661230
6	-3.204242	-1.533115	1.888452
1	-2.752121	-1.347223	2.853444
6	5.220688	-1.593713	-0.051635
1	5.377701	-2.499115	-0.652990
5	0.046604	-0.879512	1.618701
6	-5.126898	-1.952984	0.456633
1	-6.199453	-2.091040	0.370830
6	-4.564588	-1.716249	1.720795
1	-5.215699	-1.677578	2.587277
6	6.012993	-1.655289	1.233520
9	-0.175488	-1.528623	2.831762
1	5.519338	-0.725264	-0.652085
1	5.850729	-0.749752	1.819471
1	7.080331	-1.748738	1.017005
1	5.701878	-2.512729	1.833116
8	-1.349406	1.411122	1.045686

8	-3.853904	1.485241	0.298172
7	1.050422	1.470532	0.581438
7	1.912690	1.846615	-1.399470
1	1.969670	1.946331	-2.396666
6	0.776209	1.611761	-0.702946
6	-1.583488	1.472487	-0.236939
6	-0.570671	1.523065	-1.212862
6	2.415291	1.605028	0.745577
6	2.977861	1.840813	-0.512733
6	-2.937737	1.487706	-0.686122
6	-0.872636	1.511690	-2.585419
1	-0.075904	1.509490	-3.322751
6	-3.215439	1.479022	-2.039394
1	-4.242990	1.463838	-2.381854
6	-2.182849	1.477056	-2.993069
1	-2.430557	1.466276	-4.048662
6	4.344750	2.017899	-0.685705
1	4.780677	2.202414	-1.661216
6	3.204242	1.532922	1.888418
1	2.752180	1.346888	2.853409
6	-5.220634	1.594640	-0.051637
1	-5.377210	2.500396	-0.652565
5	-0.046787	0.879283	1.618647
6	5.126845	1.953204	0.456628
1	6.199376	2.091463	0.370853
6	4.564554	1.716313	1.720774
1	5.215664	1.677727	2.587262
6	-6.012848	1.655846	1.233588
9	0.175438	1.528358	2.831732
1	-5.519721	0.726705	-0.652576
1	-5.850476	0.750168	1.819289
1	-7.080211	1.749312	1.017185
1	-5.701733	2.513141	1.833388

DiL3_1

SCF energy = -2390.26723743 a.u.

9	1.838706	0.411732	2.322722
8	0.830422	-1.707086	2.482163
8	-0.144580	-3.531175	4.055837
7	1.262913	-0.754458	0.295553
7	1.236795	-1.893260	-1.588043
6	1.848890	-0.675257	-1.864676
6	1.865820	0.033203	-0.661544
6	2.437000	1.301095	-0.581787
1	2.460347	1.835201	0.358283
6	2.978221	1.819572	-1.746117
1	3.430247	2.804846	-1.723006
6	2.969428	1.096614	-2.949174
1	3.419619	1.534554	-3.833805
6	2.403700	-0.167291	-3.032956
1	2.402427	-0.735850	-3.955924
6	0.890984	-1.894480	-0.266565

6	0.230351	-2.923901	0.506851	1	0.513833	4.147464	-1.124794
6	0.284616	-2.745322	1.905164	6	0.726572	4.447936	4.960111
6	-0.269219	-3.761799	2.736065	1	0.270130	5.439340	4.833408
6	-0.890984	-4.853791	2.167197	1	1.801755	4.541413	4.757820
1	-1.336860	-5.616024	2.794660	6	0.486840	3.916275	6.355100
6	-0.979841	-4.985858	0.770709	1	0.953460	2.936777	6.472804
1	-1.493217	-5.842413	0.348717	1	-0.583241	3.809587	6.542762
6	-0.423426	-4.042409	-0.052537	1	0.906717	4.598362	7.098962
1	-0.513833	-4.147464	-1.124794	6	-1.086075	2.930578	-2.554915
6	-0.726572	-4.447936	4.960111	6	-0.123364	2.785711	-3.544212
1	-0.270130	-5.439340	4.833408	1	0.512030	1.907212	-3.543108
1	-1.801755	-4.541413	4.757820	6	0.027221	3.785922	-4.495548
6	-0.486840	-3.916275	6.355100	1	0.782877	3.684925	-5.266955
1	-0.953460	-2.936777	6.472804	6	-0.780457	4.916783	-4.451066
1	0.583241	-3.809587	6.542762	1	-0.657634	5.699529	-5.191854
1	-0.906717	-4.598362	7.098962	6	-1.747532	5.046299	-3.459913
6	1.086075	-2.930578	-2.554915	1	-2.378494	5.927490	-3.426181
6	0.123364	-2.785711	-3.544212	6	-1.909958	4.047195	-2.509559
1	-0.512030	-1.907212	-3.543108	1	-2.652988	4.132891	-1.724846
6	-0.027221	-3.785922	-4.495548	5	-0.796905	0.372677	1.807642
1	-0.782877	-3.684925	-5.266955				
6	0.780457	-4.916783	-4.451066				
1	0.657634	-5.699529	-5.191854				
6	1.747532	-5.046299	-3.459913				
1	2.378494	-5.927490	-3.426181				
6	1.909958	-4.047195	-2.509559				
1	2.652988	-4.132891	-1.724846				
5	0.796905	-0.372677	1.807642				
9	-1.838706	-0.411732	2.322722				
8	-0.830422	1.707086	2.482163				
8	0.144580	3.531175	4.055837				
7	-1.262913	0.754458	0.295553				
7	-1.236795	1.893260	-1.588043				
6	-1.848890	0.675257	-1.864676				
6	-1.865820	-0.033203	-0.661544				
6	-2.437000	-1.301095	-0.581787				
1	-2.460347	-1.835201	0.358283				
6	-2.978221	-1.819572	-1.746117				
1	-3.430247	-2.804846	-1.723006				
6	-2.969428	-1.096614	-2.949174				
1	-3.419619	-1.534554	-3.833805				
6	-2.403700	0.167291	-3.032956				
1	-2.402427	0.735850	-3.955924				
6	-0.890984	1.894480	-0.266565				
6	-0.230351	2.923901	0.506851				
6	-0.284616	2.745322	1.905164				
6	0.269219	3.761799	2.736065				
6	0.890984	4.853791	2.167197				
1	1.336860	5.616024	2.794660				
6	0.979841	4.985858	0.770709				
1	1.493217	5.842413	0.348717				
6	0.423426	4.042409	-0.052537				

DiL3_2			
SCF energy = -2390.26615429 a.u.			
9	0.126458	1.468730	1.600021
8	0.233769	-0.802610	1.047589
8	-0.861859	-3.133472	1.281117
7	2.081219	0.681661	0.442861
7	4.169502	0.060311	0.165306
6	4.150804	1.451865	0.090258
6	2.819702	1.830831	0.251832
6	2.426990	3.164564	0.170837
1	1.382081	3.442869	0.247802
6	3.431783	4.090227	-0.050766
1	3.175204	5.140164	-0.139439
6	4.777231	3.708248	-0.179013
1	5.530710	4.470716	-0.344612
6	5.164758	2.379580	-0.114326
1	6.199753	2.077579	-0.226937
6	2.884262	-0.363958	0.356835
6	2.364353	-1.717420	0.423687
6	1.009938	-1.824554	0.800726
6	0.438813	-3.122893	0.913161
6	1.193112	-4.239419	0.618951
1	0.753353	-5.227401	0.677358
6	2.528356	-4.111625	0.208226
1	3.098172	-5.000504	-0.037592
6	3.109840	-2.872346	0.112112
1	4.136463	-2.791996	-0.216456
6	-1.496143	-4.386373	1.437366
1	-0.943674	-4.996659	2.164428
1	-1.505636	-4.919103	0.478263
6	-2.905344	-4.129654	1.919043

1	-3.457614	-3.540474	1.185412
1	-2.892563	-3.583563	2.864932
1	-3.431872	-5.075504	2.070586
6	5.368300	-0.710300	0.127247
6	6.028491	-0.876194	-1.083464
1	5.611138	-0.435353	-1.981962
6	7.200641	-1.620445	-1.121881
1	7.717966	-1.759760	-2.064661
6	7.701607	-2.191595	0.042383
1	8.614407	-2.776535	0.008589
6	7.037429	-2.011675	1.250867
1	7.430259	-2.454188	2.159470
6	5.870432	-1.261452	1.298889
1	5.336468	-1.112994	2.230654
5	0.496807	0.594916	0.556741
9	0.607980	0.760489	-2.109909
8	-0.750645	2.357443	-1.042444
8	-0.933565	4.779744	-0.155422
7	-1.520614	0.055759	-1.207919
7	-3.546547	-0.663678	-0.749469
6	-2.850136	-1.740819	-1.290359
6	-1.567500	-1.272675	-1.569645
6	-0.594288	-2.115274	-2.096930
1	0.400058	-1.743127	-2.305537
6	-0.960931	-3.430247	-2.327868
1	-0.226062	-4.121618	-2.724947
6	-2.257645	-3.891567	-2.056093
1	-2.505806	-4.927445	-2.261948
6	-3.230366	-3.053286	-1.532015
1	-4.234262	-3.403400	-1.319648
6	-2.696969	0.406089	-0.710641
6	-2.932852	1.757550	-0.235457
6	-1.873114	2.666101	-0.442915
6	-2.029235	4.003497	0.011018
6	-3.214799	4.409962	0.586220
1	-3.338178	5.429937	0.929757
6	-4.272538	3.503466	0.750080
1	-5.197824	3.839950	1.203461
6	-4.135646	2.197255	0.354085
1	-4.959430	1.514196	0.501351
6	-0.948939	6.085252	0.383261
1	-1.219898	6.049547	1.446451
1	-1.697689	6.696550	-0.138274
6	0.438050	6.662275	0.207772
1	0.730378	6.637112	-0.844032
1	1.163318	6.084121	0.784306
1	0.467480	7.697934	0.555587
6	-4.842906	-0.802510	-0.170664
6	-5.970884	-0.722365	-0.974617
1	-5.857032	-0.524356	-2.034460
6	-7.225592	-0.881698	-0.399207
1	-8.114080	-0.813895	-1.017214

6	-7.340817	-1.121638	0.965148
1	-8.321774	-1.241358	1.412187
6	-6.202071	-1.209911	1.759740
1	-6.293064	-1.396685	2.823912
6	-4.945246	-1.055832	1.192038
1	-4.041330	-1.109230	1.788930
5	-0.219100	0.963095	-0.985625

TriL1_1

SCF energy = -2571.61521756 a.u.

8	-1.046699	-0.516889	0.969613
8	1.047466	-0.408173	-0.359985
8	-3.547437	-4.532579	0.852565
6	-0.169215	-2.399163	-0.198629
6	-1.160862	-1.750492	0.595008
6	1.000533	-1.649410	-0.526603
6	-2.468180	-3.782337	0.571839
6	-2.293030	-2.481662	1.001465
1	-3.028789	-1.952960	1.592386
6	-0.380974	-3.731869	-0.613103
1	0.352138	-4.209253	-1.253905
6	2.249428	-2.241703	-1.055255
6	-1.507016	-4.417317	-0.252106
1	-1.689418	-5.435721	-0.572406
6	2.798440	-3.398102	-0.503110
1	2.282082	-3.910412	0.301545
5	-0.116620	0.481728	0.250755
6	4.029249	-3.860773	-0.947867
1	4.468850	-4.742896	-0.495860
6	-4.567168	-3.972703	1.659411
1	-5.323760	-4.748121	1.758189
1	-5.006161	-3.093314	1.182219
1	-4.182442	-3.706550	2.648635
6	4.699930	-3.186722	-1.961261
1	5.656400	-3.557070	-2.315629
6	2.940631	-1.548771	-2.050253
1	2.516087	-0.633475	-2.447762
6	4.152755	-2.033806	-2.515239
1	4.679208	-1.504378	-3.302091
9	0.003799	1.851845	-2.036189
8	-1.751356	0.322106	-1.947343
8	-1.818007	2.375120	-0.625690
8	-5.293429	-2.786213	-1.512612
6	-3.592025	0.849395	-0.536059
6	-2.918491	0.005656	-1.463665
6	-2.996663	2.118586	-0.263373
6	-4.702561	-1.601784	-1.281759
6	-3.515442	-1.200274	-1.862989
1	-2.959547	-1.819546	-2.553577
6	-4.811949	0.411064	0.024327
1	-5.303369	1.024316	0.770553

6	-3.694528	3.211732	0.443660	8	-1.703743	-0.270366	-1.016609
6	-5.362959	-0.787512	-0.331282	8	-1.613407	2.114386	-0.385161
1	-6.290806	-1.142476	0.100537	8	-5.917916	-2.393745	-1.301834
6	-5.015265	3.557339	0.152795	6	-3.644568	0.939922	-0.376911
1	-5.559303	3.020416	-0.616904	6	-2.987114	-0.220343	-0.877962
5	-0.852372	1.227303	-1.129947	6	-2.866605	2.134633	-0.291841
6	-5.614773	4.616579	0.819222	6	-5.112748	-1.349275	-1.019486
1	-6.635447	4.896148	0.581315	6	-3.755375	-1.338669	-1.257041
6	-4.657101	-3.698877	-2.388820	1	-3.219084	-2.183701	-1.667052
1	-5.285511	-4.586576	-2.397105	6	-5.034268	0.875506	-0.119486
1	-3.659399	-3.960176	-2.025205	1	-5.527891	1.727803	0.333123
1	-4.587524	-3.287013	-3.400205	6	-3.465643	3.476753	-0.113981
6	-4.904515	5.317877	1.787446	6	-5.758664	-0.245709	-0.409328
1	-5.376955	6.141842	2.312392	1	-6.820590	-0.312735	-0.207975
6	-2.973749	3.929710	1.401409	6	-4.582643	3.895856	-0.836395
1	-1.949717	3.646035	1.619924	1	-5.037111	3.231438	-1.563109
6	-3.588922	4.972398	2.078651	5	-0.811445	0.745099	-0.277178
1	-3.036277	5.520011	2.834191	6	-5.086638	5.175957	-0.650750
9	-0.128743	2.331392	2.201975	1	-5.945828	5.506187	-1.224628
8	1.553784	0.720039	2.389066	6	-5.370444	-3.485653	-2.018371
8	1.665709	2.456192	0.666089	1	-6.200089	-4.165741	-2.201104
8	4.898681	-2.639069	2.429605	1	-4.599107	-4.000435	-1.437789
6	3.382604	0.876465	0.875460	1	-4.950711	-3.154804	-2.973030
6	2.682239	0.246182	1.940554	6	-4.488211	6.032169	0.266250
6	2.828912	2.086840	0.359258	1	-4.890456	7.028623	0.417350
6	4.361551	-1.485896	1.992490	6	-2.850658	4.346534	0.788842
6	3.214435	-0.918140	2.518663	1	-1.980245	4.002742	1.336595
1	2.655734	-1.362842	3.331046	6	-3.372650	5.616234	0.986175
6	4.551085	0.266577	0.367950	1	-2.906216	6.285290	1.701253
1	5.047050	0.702430	-0.491082	9	-0.790922	1.568789	2.280579
6	3.558583	2.974748	-0.570569	8	-1.691944	-0.566430	2.004551
6	5.038125	-0.890656	0.904395	8	0.686160	-0.221484	1.823723
1	5.908596	-1.389566	0.498744	8	-3.534539	-4.731318	0.729848
6	4.900446	3.306217	-0.376585	6	-0.255877	-2.234118	1.111424
1	5.434697	2.918213	0.483924	6	-1.529178	-1.776566	1.557919
5	0.654793	1.480292	1.434632	6	0.860768	-1.427932	1.499793
6	5.536102	4.162278	-1.264713	6	-2.514768	-3.864614	0.888418
1	6.574287	4.432360	-1.104048	6	-2.631099	-2.647299	1.524852
6	4.256364	-3.321151	3.486751	1	-3.568804	-2.268139	1.907563
1	4.844023	-4.219715	3.662850	6	-0.191433	-3.466323	0.423474
1	3.233505	-3.601105	3.214304	1	0.737390	-3.763051	-0.048390
1	4.236279	-2.714902	4.397688	6	2.249845	-1.926872	1.628152
6	4.840424	4.673140	-2.354976	6	-1.293884	-4.262546	0.291500
1	5.341752	5.335883	-3.052919	1	-1.264815	-5.196440	-0.256213
6	2.853231	3.506310	-1.652781	6	2.574091	-3.278928	1.759277
1	1.811614	3.237086	-1.790881	1	1.792850	-4.020470	1.867572
6	3.503077	4.343347	-2.548426	5	-0.717744	0.458792	1.456817
1	2.961412	4.743400	-3.398588	6	3.903973	-3.678429	1.798489
				1	4.144849	-4.730865	1.905418
				6	-4.771855	-4.431063	1.351844
				1	-5.416250	-5.285205	1.153824
				1	-5.224513	-3.530159	0.928108

TriL1_2

SCF energy = -2571.60641628 a.u.

1	-4.646292	-4.308477	2.431481	6	-1.506366	-4.418009	-0.252287
6	4.920449	-2.734113	1.721667	1	-1.688576	-5.436484	-0.572454
1	5.958265	-3.049967	1.735575	6	2.799084	-3.398083	-0.502810
6	3.279876	-0.981328	1.617942	1	2.282708	-3.910371	0.301841
1	3.020533	0.068461	1.567830	5	-0.116661	0.481254	0.250454
6	4.604403	-1.381730	1.652803	6	4.030017	-3.860606	-0.947383
1	5.394528	-0.640254	1.614244	1	4.469747	-4.742563	-0.495188
8	1.400871	-0.439226	-1.170965	6	-4.567124	-3.973662	1.658403
8	1.628824	1.928604	-0.561780	1	-5.323525	-4.749272	1.757059
9	0.568407	1.277257	-2.541723	1	-5.006245	-3.094488	1.180936
8	5.309798	-2.930412	-2.094756	1	-4.182757	-3.707265	2.647696
6	3.495969	0.685765	-1.247271	6	4.700649	-3.186606	-1.960837
6	2.680478	-0.470431	-1.393912	1	5.657216	-3.556823	-2.315065
6	2.880727	1.837505	-0.681819	6	2.941060	-1.548978	-2.050235
6	4.643125	-1.788824	-1.864344	1	2.516418	-0.633808	-2.447916
6	3.278982	-1.708903	-1.682258	6	4.153306	-2.033880	-2.515043
1	2.624490	-2.568087	-1.732048	1	4.679714	-1.504502	-3.301953
6	4.883261	0.576466	-1.520651	9	0.003572	1.851430	-2.036582
1	5.499317	1.467711	-1.499829	8	-1.751792	0.322038	-1.947441
6	3.642129	2.980616	-0.125337	8	-1.817838	2.374970	-0.625576
6	5.451188	-0.623678	-1.826993	8	-5.294059	-2.785924	-1.511907
1	6.508327	-0.722338	-2.039907	6	-3.592065	0.849499	-0.535721
6	4.804323	2.805666	0.627451	6	-2.918864	0.005705	-1.463492
1	5.187822	1.808306	0.810512	6	-2.996458	2.118595	-0.263080
5	0.629267	0.866798	-1.206404	6	-4.703075	-1.601521	-1.281238
6	5.447628	3.904499	1.180624	6	-3.516012	-1.200158	-1.862679
1	6.342012	3.761533	1.777160	1	-2.960342	-1.819472	-2.553403
6	4.582902	-4.143621	-2.077826	6	-4.811929	0.411323	0.024899
1	5.316615	-4.930585	-2.238546	1	-5.303115	1.024626	0.771231
1	3.838196	-4.170248	-2.879147	6	-3.694118	3.211792	0.444095
1	4.091377	-4.287764	-1.110285	6	-5.363155	-0.787186	-0.330602
6	4.940302	5.181860	0.977027	1	-6.290951	-1.142045	0.101404
1	5.446071	6.040309	1.406300	6	-5.014784	3.557649	0.153220
6	3.118449	4.263514	-0.298260	1	-5.558877	3.020890	-0.616550
1	2.194696	4.384785	-0.851742	5	-0.852473	1.226933	-1.130181
6	3.774785	5.359750	0.238657	6	-5.614143	4.616913	0.819737
1	3.370087	6.354917	0.090747	1	-6.634752	4.896687	0.581815

TriL1_3

SCF energy = -2571.61521765 a.u.

8	-1.046773	-0.517418	0.969108	6	-4.658037	-3.698627	-2.388302
8	1.047565	-0.408502	-0.360201	1	-5.286557	-4.586244	-2.396478
8	-3.547008	-4.533420	0.851935	1	-3.660291	-3.960068	-2.024923
6	-0.168836	-2.399671	-0.198815	1	-4.588640	-3.286729	-3.399680
6	-1.160725	-1.751056	0.594564	6	-4.903811	5.317965	1.788082
6	1.000826	-1.649763	-0.526722	1	-5.376129	6.141944	2.313107
6	-2.467809	-3.783048	0.571357	6	-2.973254	3.929518	1.401961
6	-2.292919	-2.482289	1.000828	1	-1.949290	3.645628	1.620496
1	-3.028804	-1.953631	1.591623	6	-3.588294	4.972218	2.079304
6	-0.380345	-3.732477	-0.613149	1	-3.035606	5.519627	2.834957
1	0.352945	-4.209874	-1.253721	9	-0.129373	2.330957	2.201553
6	2.249901	-2.241882	-1.055205	8	1.553601	0.720072	2.388867
				8	1.665143	2.456042	0.665768
				8	4.899406	-2.638117	2.430035
				6	3.382401	0.876738	0.875280

6	2.682185	0.246447	1.940469	1	0.997896	-6.628390	-3.937260
6	2.828430	2.086948	0.358959	6	0.486237	-3.408528	-3.011049
6	4.361954	-1.485165	1.992717	1	0.649508	-2.388777	-3.341799
6	3.214706	-0.917617	2.518806	6	0.884543	-4.487041	-3.786099
1	2.656098	-1.362350	3.331234	1	1.362600	-4.314750	-4.744232
6	4.551033	0.267064	0.367858	9	-0.216904	0.745851	-2.888531
1	5.046893	0.702917	-0.491228	8	-2.293492	0.524612	-1.877038
6	3.557830	2.974939	-0.570987	8	-0.789632	2.349769	-1.236158
6	5.038367	-0.889943	0.904508	8	-6.532795	0.222118	0.211251
1	5.908955	-1.388713	0.498949	6	-2.897859	2.134076	-0.237940
6	4.899596	3.306851	-0.377108	6	-3.175526	0.998197	-1.048287
1	5.434009	2.919115	0.483419	6	-1.689617	2.844616	-0.510820
5	0.654503	1.480027	1.434306	6	-5.342392	0.805874	-0.012303
6	5.534927	4.163020	-1.265361	6	-4.432773	0.376955	-0.958573
1	6.573023	4.433467	-1.104766	1	-4.602519	-0.485529	-1.588721
6	4.257443	-3.320011	3.487536	6	-3.852725	2.542013	0.719304
1	4.845479	-4.218261	3.663947	1	-3.621081	3.371358	1.377690
1	3.234674	-3.600460	3.215280	6	-1.425846	4.205476	0.006919
1	4.237221	-2.713394	4.398217	6	-5.048243	1.893109	0.845393
6	4.839032	4.673524	-2.355654	1	-5.787075	2.188015	1.580563
1	5.340100	5.336354	-3.053695	6	-2.388084	5.214562	-0.054120
6	2.852252	3.506151	-1.653225	1	-3.358971	5.012034	-0.493377
1	1.810708	3.236607	-1.791215	5	-0.816169	0.801222	-1.643797
6	3.501787	4.343279	-2.549002	6	-2.086858	6.486790	0.411854
1	2.959954	4.743068	-3.399177	1	-2.829792	7.274580	0.348598

TriL1_4

SCF energy = -2571.60494448 a.u.

8	-0.966627	-0.400146	0.829298	1	-7.866513	-1.215494	-0.208321
8	0.301986	-1.509523	-0.979618	1	-6.174118	-1.709823	-0.458332
8	-5.159318	-2.199072	2.092018	1	-6.973068	-0.622554	-1.633885
6	-1.772556	-2.344507	-0.275615	6	-0.834484	6.747270	0.956742
6	-1.878212	-1.312106	0.701451	1	-0.604459	7.739468	1.331555
6	-0.538898	-2.440824	-0.991786	6	-0.160429	4.473003	0.533027
6	-4.018210	-2.196394	1.379568	1	0.570979	3.674259	0.584495
6	-2.993351	-1.289672	1.559559	6	0.123510	5.740962	1.019507
1	-3.036894	-0.488484	2.284868	1	1.098834	5.943349	1.448783
6	-2.844095	-3.251081	-0.430231	9	1.337391	1.694197	1.109938
1	-2.797385	-3.999869	-1.212474	8	2.400627	0.916475	-0.833548
6	-0.149107	-3.628187	-1.786935	8	2.182000	-0.496289	1.161191
6	-3.952642	-3.182536	0.366106	8	6.652065	2.687501	-1.921732
1	-4.784690	-3.866812	0.252229	6	4.264930	0.381973	0.543729
6	-0.350825	-4.931495	-1.332029	6	3.667585	1.037328	-0.568341
1	-0.808230	-5.101752	-0.363667	6	3.436091	-0.497770	1.294136
5	-0.040372	-0.079753	-0.356929	6	5.812248	1.962465	-1.167109
6	0.069711	-6.007215	-2.102519	6	4.468597	1.797352	-1.437727
1	-0.074166	-7.019068	-1.739093	1	3.974031	2.252369	-2.285068
6	-5.323891	-1.221320	3.101862	6	5.642498	0.596230	0.801843
1	-6.307184	-1.401132	3.530903	1	6.090691	0.161716	1.687555
1	-5.287585	-0.213279	2.681404	6	3.969895	-1.494015	2.252827
1	-4.559209	-1.326647	3.877731	6	6.403133	1.372082	-0.020817
6	0.677803	-5.786077	-3.332644	1	7.451314	1.560971	0.174407
				6	5.115656	-2.241419	1.975722
				1	5.639684	-2.099540	1.037309

5	1.421916	0.578014	0.244707
6	5.558387	-3.196709	2.880361
1	6.441509	-3.784238	2.653833
6	6.140476	3.324420	-3.077002
1	6.985297	3.839324	-3.529007
1	5.365067	4.050745	-2.816006
1	5.735884	2.594227	-3.784395
6	4.867561	-3.402623	4.068328
1	5.219290	-4.143578	4.778589
6	3.260043	-1.728485	3.432043
1	2.353261	-1.165864	3.621954
6	3.717555	-2.669005	4.342211
1	3.173379	-2.836027	5.265409

TriL2_1

SCF energy = -2792.44180226 a.u.

8	1.213903	1.443801	-0.146781
8	3.738000	1.474721	-1.057392
7	-0.966759	2.555913	0.156709
7	-1.368142	4.511124	-0.783679
1	-1.192889	5.339899	-1.322573
6	-0.560289	3.422448	-0.763551
6	1.523252	2.278153	-1.094738
6	0.626917	3.257840	-1.557507
6	-2.079843	3.110730	0.780835
6	-2.348111	4.346608	0.175738
6	2.831415	2.281989	-1.659024
6	0.927935	4.083808	-2.652111
1	0.185836	4.775971	-3.040017
6	3.106070	3.085148	-2.748955
1	4.074235	3.026817	-3.232002
6	2.149784	3.974860	-3.264972
1	2.389539	4.572718	-4.136783
6	-3.434745	5.135893	0.529472
1	-3.625746	6.088262	0.046862
6	-2.914269	2.640098	1.791934
1	-2.684622	1.712783	2.293532
6	5.103283	1.721589	-1.328793
1	5.384888	1.264204	-2.286830
5	-0.272913	1.075536	0.141109
6	-4.261788	4.650943	1.529642
1	-5.120568	5.235683	1.841435
6	-3.998420	3.422847	2.150882
1	-4.659464	3.076541	2.937928
6	5.919555	1.157539	-0.189321
1	5.277354	2.801562	-1.408552
1	5.609414	1.630976	0.743321
1	6.983324	1.351525	-0.351664
1	5.771116	0.082518	-0.088331
5	-0.851505	0.243370	-1.314052
8	0.191117	-0.782454	-1.705322
7	-2.224395	-0.608726	-1.244941

6	0.060583	-2.069337	-1.773668
6	-2.297837	-1.926032	-1.344951
6	-3.511986	-0.128934	-1.073729
6	-1.150355	-2.755790	-1.593367
6	1.234847	-2.847201	-2.024533
7	-3.581946	-2.336965	-1.215103
6	-4.379144	-1.224197	-1.018502
6	-4.002949	1.168492	-0.990935
6	-1.213162	-4.161350	-1.656353
8	2.345710	-2.115214	-2.181606
6	1.159053	-4.223946	-2.061428
1	-3.868985	-3.293383	-1.109385
6	-5.743239	-1.077903	-0.807449
1	-3.343838	2.014959	-1.111230
6	-5.361158	1.323704	-0.774952
1	-2.159473	-4.675401	-1.520762
6	-0.071887	-4.886960	-1.879108
6	3.585268	-2.767505	-2.362099
1	2.049352	-4.810849	-2.254590
1	-6.407758	-1.933180	-0.754723
6	-6.217452	0.217928	-0.673286
1	-5.769407	2.323897	-0.684570
1	-0.109728	-5.968875	-1.940487
1	3.747995	-3.491671	-1.553941
6	4.642008	-1.690083	-2.322855
1	3.586137	-3.312415	-3.315873
1	-7.276257	0.379948	-0.503303
1	4.494698	-0.979540	-3.138685
1	5.641820	-2.124599	-2.403704
1	4.553483	-1.148091	-1.381244
5	-0.192433	0.257669	1.701122
8	1.209076	0.246326	2.248891
7	-0.531322	-1.336775	1.614032
6	2.113783	-0.621541	1.906343
6	0.417117	-2.231698	1.388536
6	-1.731312	-2.010939	1.740163
6	1.810626	-1.886541	1.366553
6	3.483843	-0.341131	2.187621
7	-0.116618	-3.477916	1.343613
6	-1.478866	-3.376585	1.548592
6	-3.021097	-1.556637	1.998273
6	2.817555	-2.815644	1.050035
8	3.715225	0.858350	2.760804
6	4.453817	-1.275541	1.894741
1	0.382415	-4.306800	1.072080
6	-2.490364	-4.326397	1.585118
1	-3.217662	-0.504144	2.147029
6	-4.031920	-2.502723	2.048519
1	2.556866	-3.770918	0.603706
6	4.128658	-2.508550	1.300289
6	4.920558	1.038892	3.478345
1	5.492842	-1.060057	2.113797

1	-2.285368	-5.380318	1.433603	6	0.826459	-2.138796	-1.536423
6	-3.774719	-3.865079	1.841775	6	-1.569755	-2.306498	-1.552932
1	-5.047701	-2.177704	2.243707	6	-3.036890	-0.717661	-1.888557
1	4.917687	-3.212126	1.059025	6	-0.297948	-2.959567	-1.362995
1	5.043930	0.221587	4.201292	6	2.116056	-2.723036	-1.373903
6	4.832236	2.380012	4.171385	7	-2.784585	-2.899670	-1.605604
1	5.782525	1.016709	2.799402	6	-3.742114	-1.921402	-1.805900
1	-4.591585	-4.576957	1.899677	6	-3.700754	0.486848	-2.099042
1	4.701139	3.177883	3.437378	6	-0.159609	-4.321656	-1.043284
1	5.745074	2.575450	4.740120	8	3.131327	-1.859121	-1.557707
1	3.980216	2.401211	4.852996	6	2.234859	-4.054964	-1.035760
9	-1.017284	0.693397	2.769338	1	-2.958987	-3.870789	-1.421246
9	-1.074500	1.072664	-2.447482	6	-5.126672	-1.979279	-1.912868
TriL2_2				1	-3.148536	1.413220	-2.154717
SCF energy = -2792.47276384 a.u.				6	-5.077942	0.434651	-2.212407
8	-1.832820	1.537263	-0.005415	1	-1.037703	-4.944566	-0.902335
8	-4.188618	1.803436	1.123641	6	1.091953	-4.861180	-0.875837
7	0.454236	2.361099	-0.561484	6	4.452648	-2.286752	-1.280996
7	0.920864	4.510185	-0.524175	1	3.214175	-4.493478	-0.887209
1	0.774372	5.496647	-0.411799	1	-5.666812	-2.916904	-1.842231
6	0.037174	3.547575	-0.161910	6	-5.781882	-0.776774	-2.119794
6	-2.102114	2.688794	0.547120	1	-5.629111	1.354863	-2.372003
6	-1.210012	3.770522	0.533304	1	1.210966	-5.911497	-0.633079
6	1.674408	2.539802	-1.202191	1	4.518243	-2.619966	-0.239657
6	1.968228	3.908234	-1.195697	6	5.359684	-1.104271	-1.533926
6	-3.378560	2.891825	1.137688	1	4.717684	-3.129000	-1.934121
6	-1.550209	5.005087	1.105378	1	-6.862608	-0.771195	-2.214434
1	-0.830883	5.818609	1.126431	1	5.353356	-0.835463	-2.592737
6	-3.708931	4.120758	1.675892	1	6.385903	-1.342849	-1.242791
1	-4.681051	4.277537	2.126993	1	5.019337	-0.241229	-0.959142
6	-2.789897	5.180244	1.671052	5	0.289201	0.388873	1.219422
1	-3.062158	6.127335	2.122165	8	1.798563	0.401421	1.085529
6	3.109703	4.433194	-1.789580	7	-0.067335	-1.147981	1.555853
1	3.317507	5.497757	-1.784887	6	2.629820	-0.493244	1.529802
6	2.557613	1.632542	-1.783061	6	0.842178	-2.070614	1.825282
1	2.356466	0.570083	-1.771799	6	-1.312846	-1.755544	1.602008
6	-5.517446	1.958191	1.576095	6	2.249600	-1.788804	1.908826
1	-5.527137	2.326084	2.610163	6	4.012765	-0.154715	1.611991
5	-0.391915	1.012849	-0.252281	7	0.247754	-3.269679	2.039554
6	3.965270	3.528113	-2.394303	6	-1.117246	-3.112034	1.884084
1	4.865893	3.890181	-2.879224	6	-2.590834	-1.241088	1.400602
6	3.692435	2.151898	-2.380775	6	3.194803	-2.724199	2.369613
1	4.391714	1.472164	-2.855090	8	4.299021	1.099408	1.213034
6	-6.194005	0.609117	1.493221	6	4.927206	-1.082511	2.065688
1	-6.033576	2.698601	0.950029	1	0.737655	-4.146268	2.058635
1	-6.085707	0.190764	0.490166	6	-2.169941	-4.015372	1.948986
1	-7.258446	0.705319	1.722399	1	-2.746858	-0.193148	1.169677
1	-5.750277	-0.083017	2.211604	6	-3.642542	-2.140575	1.470245
5	-0.448971	0.036650	-1.695205	1	2.879894	-3.713556	2.687211
8	0.761347	-0.877191	-1.837362	6	4.517610	-2.372575	2.451646
7	-1.690955	-1.000255	-1.723361	6	5.624561	1.571842	1.351595
				1	5.977294	-0.824865	2.133764

1	-2.007590	-5.065904	2.164277	6	-5.098109	-3.376469	-3.824708
6	-3.440630	-3.502642	1.735122	1	-5.594341	-4.130498	-4.427448
1	-4.648739	-1.783046	1.289750	6	-3.735905	-3.139563	-3.986415
1	5.253998	-3.079660	2.815978	1	-3.169008	-3.708700	-4.715999
1	5.953765	1.455434	2.392620	6	-3.093188	-2.177830	-3.220950
6	5.623909	3.025668	0.938887	1	-2.031264	-1.987147	-3.340621
1	6.298577	0.981581	0.715566	5	0.417669	-0.664264	-1.688350
1	-4.296629	-4.168095	1.783691	5	0.002037	1.100583	1.245372
1	5.258577	3.129388	-0.083926	8	-0.536485	2.317271	0.943743
1	6.633633	3.440154	1.000673	7	-0.812520	-0.025139	1.425922
1	4.968061	3.604476	1.592285	6	-1.897126	2.420195	0.879354
9	-0.040985	1.089164	2.407723	6	-0.635351	-1.125699	2.269858
9	-0.553153	0.744157	-2.911336	6	-2.147899	-0.088806	0.818408

TriL3_1

SCF energy = -3485.48427875 a.u.

8	0.697456	-1.686762	-0.658432	6	-1.890894	-1.695256	2.489033
8	1.431294	-3.969311	0.330271	6	0.502914	-1.632407	2.860032
7	-0.891597	0.024975	-1.322597	7	-2.854035	-1.025319	1.726930
7	-3.196222	-0.455352	-1.453771	6	-4.103591	1.538138	0.564294
6	-2.886710	0.718492	-2.197505	8	-1.541165	4.721742	1.207859
6	-1.517396	0.978347	-2.123246	6	-3.787325	3.912324	0.764124
6	-0.988700	2.077996	-2.783349	6	-2.036094	-2.778794	3.332356
1	0.063347	2.317697	-2.710012	1	1.472367	-1.195502	2.658005
6	-1.854240	2.890214	-3.517590	6	0.358919	-2.733532	3.709912
1	-1.450134	3.754546	-4.035854	6	-4.147418	-0.838285	2.290198
6	-3.214552	2.620423	-3.590290	6	-4.617051	2.815697	0.553756
1	-3.868265	3.266456	-4.166964	1	-4.759513	0.700515	0.390175
6	-3.746366	1.517864	-2.918852	6	-2.078675	5.994880	1.508518
1	-4.805131	1.285741	-2.968347	1	-4.213104	4.907229	0.774737
6	-1.964586	-0.744440	-0.674910	6	-0.889570	-3.292312	3.945632
6	-1.625879	-2.212426	-0.486143	1	-3.010750	-3.223368	3.498194
6	-0.281408	-2.548832	-0.376234	1	1.238188	-3.155109	4.187153
6	0.095885	-3.810134	0.125917	6	-5.252184	-1.465500	1.725167
6	-0.865318	-4.761547	0.403413	6	-4.311301	-0.047190	3.425103
1	-0.581387	-5.739658	0.775025	1	-5.676843	2.970280	0.385941
6	-2.212895	-4.454478	0.206771	1	-2.840704	5.895885	2.291841
1	-2.970648	-5.202812	0.411532	1	-2.564336	6.419517	0.620197
6	-2.584630	-3.194918	-0.209497	6	-0.956286	6.891224	1.983846
1	-3.634737	-2.969296	-0.312827	1	-0.980709	-4.148067	4.606613
6	1.841903	-4.939354	1.269288	1	-5.113701	-2.084151	0.847473
1	1.837184	-5.938584	0.811819	6	-6.516526	-1.278374	2.271230
1	1.146856	-4.949307	2.117058	6	-5.572269	0.135210	3.973601
6	3.233633	-4.558886	1.726798	1	-3.440651	0.433472	3.858480
1	3.205827	-3.581180	2.214613	1	-0.240722	7.099947	1.186254
1	3.915714	-4.497144	0.876311	1	-0.423269	6.422514	2.813578
1	3.621892	-5.294767	2.436687	1	-1.363462	7.845054	2.328511
6	-3.815636	-1.461239	-2.268441	1	-7.375398	-1.764255	1.819640
6	-5.178626	-1.683873	-2.117915	6	-6.679242	-0.475286	3.393402
1	-5.722084	-1.104074	-1.378505	1	-5.693603	0.761689	4.851199
6	-5.822146	-2.640639	-2.895807	1	-7.666184	-0.329167	3.820187
1	-6.886659	-2.812676	-2.771587	5	1.839454	0.295600	-1.528522
				8	1.866093	1.662761	-1.402868

7	3.174361	-0.304475	-1.235110	6	3.346698	-1.035152	3.787135
6	2.835577	2.368710	-0.811282	1	2.497289	-1.126029	4.450681
6	3.616408	-1.617270	-1.437923	6	4.579929	-0.571964	4.206974
6	4.145021	0.377778	-0.593712	1	4.717485	-0.305873	5.249606
6	3.996426	1.782724	-0.301273	6	5.659798	-0.429931	3.320013
6	2.592616	3.749225	-0.669862	1	6.605602	-0.051998	3.694202
6	4.884725	-1.706261	-0.879397	6	5.544048	-0.760628	1.980021
6	3.041703	-2.697470	-2.097658	1	6.370345	-0.654828	1.286163
7	5.182524	-0.446242	-0.350190	6	2.560615	-2.080809	0.478860
6	4.903737	2.576614	0.430071	6	1.669927	-2.691458	-0.493877
8	1.489713	4.190986	-1.279830	6	0.474109	-3.213441	0.044931
6	3.483570	4.503357	0.072305	6	-0.328460	-4.051413	-0.779280
6	5.645581	-2.867154	-0.922894	6	-0.029182	-4.197527	-2.117226
1	2.058514	-2.621796	-2.541158	1	-0.673366	-4.782569	-2.761847
6	3.792931	-3.857418	-2.148215	6	1.110134	-3.587111	-2.662214
6	6.414010	-0.155359	0.316207	1	1.326074	-3.707681	-3.717867
6	4.628398	3.909649	0.618632	6	1.964549	-2.870856	-1.860159
1	5.799272	2.149917	0.856245	1	2.865922	-2.453597	-2.286282
6	0.902619	5.409077	-0.834698	6	-2.261912	-5.421481	-0.894481
1	3.299242	5.557327	0.238399	1	-1.718009	-6.268379	-1.334023
6	5.068502	-3.945857	-1.571334	1	-2.695964	-4.835542	-1.715610
1	6.631851	-2.918827	-0.477403	6	-3.337223	-5.905470	0.052609
1	3.375038	-4.727551	-2.640639	1	-3.867258	-5.059164	0.495310
6	6.519098	-0.408421	1.676904	1	-2.896383	-6.486367	0.864801
6	7.484204	0.340855	-0.414818	1	-4.057738	-6.534114	-0.476874
1	5.311016	4.519109	1.199561	6	4.637955	-1.635639	-0.861200
1	1.583710	6.246279	-1.036618	6	4.601569	-0.476279	-1.625140
1	0.730592	5.330795	0.241732	1	3.992952	0.360328	-1.303429
6	-0.397541	5.581156	-1.581144	6	5.332728	-0.419251	-2.804129
1	5.614967	-4.880471	-1.634303	1	5.298640	0.481669	-3.407176
1	5.665009	-0.803449	2.215579	6	6.099167	-1.509650	-3.202696
6	7.717947	-0.134905	2.322123	1	6.667204	-1.464272	-4.125977
6	8.678411	0.613001	0.239194	6	6.143985	-2.657580	-2.418142
1	7.370207	0.520729	-1.477854	1	6.745142	-3.505623	-2.727209
1	-1.055238	4.730742	-1.402888	6	5.413819	-2.723184	-1.238333
1	-0.219060	5.662821	-2.655481	1	5.421107	-3.613921	-0.620226
1	-0.899637	6.493108	-1.246886	5	0.580122	-1.775768	2.031082
1	7.811569	-0.321302	3.385887	5	0.123777	-0.151079	1.484703
6	8.793370	0.378492	1.605129	8	1.457150	0.639464	1.496407
1	9.519559	1.008790	-0.318468	7	-0.280215	-0.157964	-0.090448
1	9.727649	0.592303	2.112386	6	1.961234	1.354940	0.552870
9	0.318072	-1.320331	-2.979901	6	-1.340614	-0.830815	-0.673111
9	1.327591	1.067267	1.482748	6	0.340456	0.528089	-1.042301
				6	1.482859	1.380378	-0.775126
				6	3.112286	2.147417	0.871801
				6	-1.341780	-0.537335	-2.035677
				6	-2.300366	-1.683938	-0.137169
				7	-0.266502	0.309060	-2.247969
				6	2.098597	2.210953	-1.736809
				8	3.467231	2.106356	2.169676
				6	3.741758	2.882014	-0.108044
				6	-2.279554	-1.057446	-2.916310

TriL3_2

SCF energy = -3485.50896403 a.u.

8	0.057735	-2.973017	1.260478
8	-1.379053	-4.614843	-0.145879
7	2.171276	-1.897662	1.731231
7	3.860818	-1.695862	0.333118
6	4.310606	-1.251800	1.572574
6	3.232358	-1.386152	2.446386

1	-2.267760	-1.982855	0.899843
6	-3.253903	-2.189934	-1.002018
6	0.160804	0.692141	-3.552669
6	3.219166	2.932752	-1.413649
1	1.700158	2.286647	-2.736936
6	4.513293	2.950036	2.605962
1	4.635697	3.449257	0.121109
6	-3.246516	-1.886464	-2.371327
1	-2.249168	-0.827319	-3.974880
1	-4.009860	-2.861237	-0.607933
6	1.228779	0.028732	-4.142856
6	-0.515148	1.704296	-4.218911
1	3.701510	3.554600	-2.159537
1	4.384249	3.955822	2.186430
1	5.474565	2.553918	2.250806
6	4.460790	3.016383	4.114821
1	-4.004656	-2.315944	-3.018331
1	1.725492	-0.764946	-3.596805
6	1.645634	0.410341	-5.410457
6	-0.097486	2.073728	-5.491556
1	-1.339388	2.202682	-3.720975
1	4.585160	2.025440	4.549428
1	3.496879	3.412804	4.439238
1	5.253944	3.669151	4.489924
1	2.487605	-0.093031	-5.873210
6	0.985252	1.433207	-6.083826
1	-0.613312	2.870046	-6.017207
1	1.313622	1.729285	-7.074518
5	-0.981363	0.890856	2.340828
8	-0.864063	2.327673	1.835762
7	-2.536252	0.574574	2.052907
6	-1.438690	2.721152	0.735601
6	-3.320328	-0.397070	2.637204
6	-3.229552	1.151913	1.085718
6	-2.635069	2.164596	0.236517
6	-0.829338	3.776799	-0.005266
6	-4.561285	-0.379536	1.999361
6	-3.017560	-1.339595	3.616247
7	-4.485890	0.621350	1.034351
6	-3.151493	2.563894	-1.011506
8	0.265344	4.305479	0.574709
6	-1.353772	4.156787	-1.223536
6	-5.573207	-1.272194	2.329352
1	-2.034393	-1.367412	4.069047
6	-4.017779	-2.242004	3.935687
6	-5.582046	1.031895	0.221553
6	-2.512740	3.544124	-1.730001
1	-4.037687	2.093230	-1.415277
6	0.912792	5.382830	-0.071762
1	-0.866675	4.926403	-1.810029
6	-5.275670	-2.203570	3.312087
1	-6.539219	-1.244813	1.838318

1	-3.823204	-3.001926	4.684104
6	-6.042535	0.182385	-0.775874
6	-6.180224	2.265247	0.444754
1	-2.908771	3.860982	-2.689047
1	0.186779	6.176919	-0.293279
1	1.347559	5.035150	-1.017191
6	1.985152	5.890096	0.864468
1	-6.031340	-2.925778	3.601786
1	-5.541660	-0.764861	-0.937528
6	-7.112749	0.579787	-1.566833
6	-7.241682	2.660065	-0.357997
1	-5.799580	2.909853	1.228914
1	2.681205	5.085500	1.102707
1	1.541563	6.250110	1.794859
1	2.539567	6.709431	0.399024
1	-7.474521	-0.077139	-2.350375
6	-7.709028	1.818701	-1.361802
1	-7.706696	3.626219	-0.196677
1	-8.540143	2.129951	-1.985530
9	0.389398	-2.069404	3.387673
9	-0.860551	0.943224	3.731158

TetL1_1

SCF energy = -3362.21876267 a.u.

8	-1.383884	-0.557040	0.648036
8	0.291139	-0.993037	-1.116523
8	-4.949824	-3.624174	1.160407
6	-1.406607	-2.538608	-0.667399
6	-1.947073	-1.673476	0.328080
6	-0.159440	-2.152295	-1.252881
6	-3.787622	-3.210822	0.625097
6	-3.116942	-2.065978	1.009673
1	-3.491712	-1.387171	1.764114
6	-2.112439	-3.705600	-1.023502
1	-1.723975	-4.338561	-1.813624
6	0.689970	-3.055689	-2.059863
6	-3.290127	-4.038174	-0.410147
1	-3.848191	-4.926475	-0.679616
6	0.948315	-4.369536	-1.669374
1	0.521079	-4.757863	-0.750590
5	-0.413640	0.177316	-0.310679
6	1.799715	-5.158428	-2.433167
1	2.012511	-6.175937	-2.123253
6	-5.512294	-2.868759	2.217232
1	-6.438098	-3.375051	2.481216
1	-5.731550	-1.846948	1.898817
1	-4.842745	-2.848542	3.083010
6	2.377485	-4.644657	-3.588991
1	3.032235	-5.268097	-4.189438
6	1.301511	-2.529603	-3.199843
1	1.121323	-1.494454	-3.467942
6	2.129869	-3.329393	-3.971339

1	2.598877	-2.918591	-4.858140	1	4.416173	-2.893543	-2.377586
9	-0.711704	1.623956	-2.570788	1	5.840637	-1.886623	-1.973991
8	-2.621313	0.436501	-1.952590	6	1.240907	6.746228	-2.345593
8	-1.865154	2.381243	-0.665959	1	1.152487	7.780006	-2.663977
8	-6.765226	-1.547086	-0.823464	6	0.277536	4.797168	-1.313327
6	-3.924268	1.382234	-0.195128	1	-0.552707	4.287782	-0.841070
6	-3.708387	0.437711	-1.239185	6	0.165606	6.114334	-1.729036
6	-2.956795	2.414330	-0.038475	1	-0.764273	6.649470	-1.569148
6	-5.817897	-0.602595	-0.707443	9	0.147661	2.041186	2.975171
6	-4.693672	-0.527890	-1.506502	8	0.260274	-0.284846	2.977996
1	-4.483368	-1.240319	-2.292476	8	2.306102	1.012090	2.872646
6	-5.090279	1.277962	0.596062	8	0.433996	-4.913982	1.919854
1	-5.231622	1.964202	1.422768	6	2.351710	-1.305520	2.522677
6	-3.132531	3.587276	0.843129	6	0.945882	-1.363689	2.702149
6	-6.024612	0.312884	0.353186	6	2.982852	-0.039475	2.758709
1	-6.921596	0.216735	0.952694	6	0.992620	-3.708174	2.147450
6	-4.304836	4.345308	0.850516	6	0.287752	-2.596294	2.574330
1	-5.128086	4.077265	0.196673	1	-0.781129	-2.607160	2.736973
5	-1.347972	1.095618	-1.452792	6	3.037260	-2.455394	2.085360
6	-4.396141	5.464635	1.665775	1	4.099614	-2.393857	1.878053
1	-5.300198	6.064175	1.659377	6	4.448956	0.113923	2.883417
6	-6.594402	-2.554791	-1.803238	6	2.377013	-3.635647	1.878289
1	-7.443267	-3.225183	-1.689258	1	2.883417	-4.523021	1.519109
1	-5.665645	-3.107255	-1.637127	6	5.228008	-0.766420	3.633905
1	-6.596582	-2.126308	-2.810115	1	4.758806	-1.597473	4.149420
6	-3.329212	5.815355	2.486868	5	0.770700	0.980321	2.340605
1	-3.407619	6.684501	3.131972	6	6.595951	-0.556805	3.747904
6	-2.053129	3.951796	1.651613	1	7.197231	-1.231047	4.348295
1	-1.148175	3.354398	1.656145	6	-0.933016	-5.088743	2.244631
6	-2.163592	5.057125	2.482408	1	-1.159262	-6.130082	2.024386
1	-1.333120	5.321318	3.127280	1	-1.570460	-4.441815	1.639186
8	2.255252	0.391677	0.227630	1	-1.109271	-4.892541	3.306871
8	0.998413	2.470657	0.057715	6	7.191223	0.519341	3.100071
8	4.665724	-1.185239	-3.534267	1	8.260966	0.678790	3.187276
6	2.262196	1.673959	-1.754443	6	5.047198	1.202983	2.247900
6	2.662286	0.545207	-0.999406	1	4.425038	1.877494	1.671504
6	1.551460	2.700916	-1.048427	6	6.416276	1.396328	2.347440
6	3.890902	-0.291388	-2.888567	1	6.880568	2.236783	1.842881
6	3.533077	-0.401421	-1.559522				
1	3.817650	-1.238665	-0.936789				
6	2.631317	1.744515	-3.114505				
1	2.254728	2.558024	-3.723377				
6	1.464066	4.094987	-1.533899				
6	3.416325	0.778460	-3.683533				
1	3.688043	0.806462	-4.731608				
6	2.541887	4.731312	-2.151374				
1	3.476409	4.199944	-2.293946				
5	0.873558	0.964023	0.598258				
6	2.430260	6.056810	-2.550059				
1	3.274953	6.551987	-3.017032				
6	5.206153	-2.256258	-2.785996				
1	5.809697	-2.832953	-3.484409				

TetL1_2

SCF energy = -3362.21019962 a.u.

8	0.774698	-1.197254	-0.372344
8	2.379863	0.663139	-0.153000
8	2.431596	-5.596457	-0.865269
6	3.128421	-1.539682	-0.412018
6	1.780034	-1.997571	-0.466372
6	3.321588	-0.160023	-0.081501
6	2.579465	-4.265071	-0.724672
6	1.530437	-3.381687	-0.584229
1	0.493468	-3.686666	-0.638496
6	4.172252	-2.471969	-0.602236
1	5.196436	-2.118736	-0.644495

6	4.597632	0.406520	0.416696	6	1.343627	2.634283	1.578157
6	3.918437	-3.805676	-0.767659	6	-0.027145	3.506938	-0.231676
1	4.710972	-4.527352	-0.922507	6	3.365480	3.762800	2.257606
6	5.451905	-0.306654	1.259701	6	2.428669	2.770639	2.463771
1	5.203866	-1.319689	1.554700	1	2.517788	2.028587	3.245330
5	0.890109	0.331269	-0.609967	6	2.156577	4.589463	0.354546
6	6.598628	0.296875	1.759620	1	2.065559	5.276622	-0.478902
1	7.254400	-0.259330	2.421013	6	-0.541685	4.624041	-1.055265
6	1.123418	-6.137432	-0.804280	6	3.235269	4.681167	1.187664
1	1.248688	-7.215830	-0.878718	1	4.006693	5.428851	1.049830
1	0.512774	-5.784072	-1.638544	6	-0.515937	5.943652	-0.602278
1	0.637901	-5.890516	0.145446	1	-0.096512	6.171680	0.371604
6	6.896815	1.611956	1.422075	5	-0.205517	1.128620	0.490702
1	7.792188	2.082760	1.814724	6	-1.057315	6.956114	-1.382947
6	4.887655	1.736914	0.104365	1	-1.048374	7.978970	-1.021457
1	4.196055	2.296216	-0.515397	6	4.761005	2.943856	3.982720
6	6.037171	2.332067	0.599087	1	5.717275	3.228721	4.417310
1	6.250452	3.367620	0.359904	1	4.847819	1.951862	3.528693
9	1.417903	1.930366	-2.681562	1	3.996030	2.929305	4.765450
8	1.192391	-0.325957	-3.282248	6	-1.612550	6.656673	-2.621542
8	-0.744766	1.000098	-2.665683	1	-2.028799	7.449910	-3.234278
8	0.645791	-4.981981	-3.946882	6	-1.114196	4.323324	-2.293065
6	-0.970696	-1.290073	-3.040972	1	-1.121183	3.295302	-2.635759
6	0.414101	-1.371425	-3.353047	6	-1.637450	5.341664	-3.075361
6	-1.511196	0.019356	-2.858849	1	-2.068979	5.107638	-4.042576
6	0.182259	-3.742022	-3.690577	8	-2.676921	0.833585	1.682056
6	0.960546	-2.602711	-3.746372	8	-1.051417	-0.965999	1.895180
1	2.016176	-2.622410	-3.980515	9	-2.182955	-0.566326	-0.124419
6	-1.730317	-2.475642	-2.981163	8	-7.025007	0.199997	3.452102
1	-2.759626	-2.422617	-2.646870	6	-3.208918	-1.229959	2.750813
6	-2.948543	0.344438	-2.949701	6	-3.539765	0.081649	2.303712
6	-1.171228	-3.686465	-3.286032	6	-1.847103	-1.623426	2.617356
1	-1.733058	-4.610569	-3.223655	6	-5.769092	-0.193837	3.184002
6	-3.792566	-0.269294	-3.874766	6	-4.818864	0.599536	2.572461
1	-3.398902	-1.013257	-4.558591	1	-5.016893	1.609819	2.241163
5	0.798835	0.747967	-2.296776	6	-4.220164	-2.022452	3.346895
6	-5.129592	0.100479	-3.945390	1	-4.004710	-3.051929	3.607349
1	-5.781668	-0.368942	-4.674189	6	-1.231359	-2.783086	3.303425
6	2.007918	-5.131965	-4.301820	6	-5.474574	-1.529715	3.553885
1	2.159741	-6.199577	-4.446007	1	-6.264024	-2.130995	3.987245
1	2.667635	-4.775920	-3.505660	6	-1.581897	-3.184166	4.593217
1	2.231347	-4.601726	-5.232523	1	-2.334624	-2.636728	5.148870
6	-5.626969	1.072801	-3.086403	5	-1.559509	0.168930	0.916975
1	-6.674021	1.354071	-3.138454	6	-0.927205	-4.254919	5.188345
6	-3.446682	1.336611	-2.100685	1	-1.192169	-4.554322	6.196658
1	-2.782884	1.802219	-1.382160	6	-7.407059	1.514366	3.099372
6	-4.784502	1.689171	-2.165843	1	-8.444478	1.616375	3.410252
1	-5.170889	2.447981	-1.493891	1	-7.332263	1.670800	2.018732
8	0.501797	1.660445	1.745985	1	-6.794428	2.257085	3.619772
8	-0.742732	2.473967	-0.208983	6	0.075334	-4.929442	4.501302
8	4.474818	3.920958	3.003116	1	0.582091	-5.767063	4.969379
6	1.178211	3.585184	0.531010	6	-0.199235	-3.443436	2.630854

1 0.095748 -3.089020 1.650563
 6 0.442523 -4.518906 3.223050
 1 1.242922 -5.024731 2.692659

TetL1_3

SCF energy = -3362.21876435 a.u.

8 1.384355 -0.557266 -0.648231
 8 -0.290500 -0.993932 1.116265
 8 4.951546 -3.622866 -1.160902
 6 1.408346 -2.538469 0.667688
 6 1.948125 -1.673396 -0.328209
 6 0.160934 -2.152799 1.253069
 6 3.789344 -3.209877 -0.625306
 6 3.117930 -2.065538 -1.010096
 1 3.491971 -1.386888 -1.765035
 6 2.114954 -3.704931 1.024061
 1 1.727121 -4.337783 1.814580
 6 -0.687835 -3.056499 2.060419
 6 3.292659 -4.037051 0.410485
 1 3.851346 -4.924907 0.680160
 6 -0.945298 -4.370677 1.670485
 1 -0.517823 -4.759061 0.751832
 5 0.414044 0.176840 0.310474
 6 -1.796183 -5.159836 2.434589
 1 -2.008311 -6.177615 2.125087
 6 5.513438 -2.867383 -2.218002
 1 6.439530 -3.373175 -2.481942
 1 5.732122 -1.845339 -1.899920
 1 4.843743 -2.847792 -3.083688
 6 -2.374318 -4.645975 3.590189
 1 -3.028682 -5.269594 4.190878
 6 -1.299720 -2.530356 3.200205
 1 -1.120191 -1.494983 3.467900
 6 -2.127557 -3.330389 3.972006
 1 -2.596876 -2.919513 4.858622
 9 0.710791 1.621308 2.571997
 8 2.621759 0.436781 1.952421
 8 1.863455 2.381978 0.668077
 8 6.766745 -1.542501 0.819727
 6 3.922687 1.384537 0.194511
 6 3.708360 0.439328 1.238285
 6 2.954525 2.416261 0.039585
 6 5.818365 -0.598942 0.704549
 6 4.694745 -0.525427 1.504572
 1 4.485690 -1.238271 2.290510
 6 5.087988 1.281313 -0.597870
 1 5.228011 1.967860 -1.424550
 6 3.128583 3.590239 -0.840936
 6 6.023268 0.316834 -0.356178
 1 6.919748 0.221526 -0.956581
 6 4.300874 4.348269 -0.849951
 1 5.125548 4.079507 -0.198200

5 1.347623 1.095003 1.453393
 6 4.390378 5.468615 -1.664021
 1 5.294433 6.068179 -1.658845
 6 6.597978 -2.550156 1.799936
 1 7.447369 -3.219753 1.685141
 1 5.669564 -3.103544 1.635001
 1 6.600906 -2.121433 2.806711
 6 3.321642 5.820393 -2.482299
 1 3.398657 6.690361 -3.126473
 6 2.047373 3.955881 -1.646530
 1 1.142342 3.358609 -1.649372
 6 2.155973 5.062237 -2.476179
 1 1.324057 5.327286 -3.118839
 8 -2.254808 0.390477 -0.227827
 8 -0.998534 2.469843 -0.058717
 8 -4.664197 -1.186100 3.534881
 6 -2.262275 1.673586 1.753670
 6 -2.661853 0.544300 0.999124
 6 -1.551919 2.700469 1.047224
 6 -3.889943 -0.292111 2.888703
 6 -3.532194 -0.402513 1.559677
 1 -3.816414 -1.240118 0.937263
 6 -2.631434 1.744592 3.113710
 1 -2.255270 2.558551 3.722246
 6 -1.465452 4.094904 1.531862
 6 -3.415905 0.778367 3.683175
 1 -3.687545 0.806640 4.731268
 6 -2.543911 4.731014 2.148478
 1 -3.478137 4.199161 2.291189
 5 -0.873260 0.963147 -0.598700
 6 -2.433287 6.056916 2.546128
 1 -3.278464 6.551896 3.012441
 6 -5.204045 -2.257814 2.787171
 1 -5.806893 -2.834741 3.486006
 1 -4.413704 -2.894611 2.378704
 1 -5.839130 -1.888952 1.975278
 6 -1.244341 6.746981 2.341466
 1 -1.156739 7.781114 2.658938
 6 -0.279320 4.797707 1.311184
 1 0.551453 4.288491 0.839709
 6 -0.168402 6.115299 1.725825
 1 0.761194 6.650893 1.565786
 9 -0.147868 2.039506 -2.976115
 8 -0.259856 -0.286509 -2.978157
 8 -2.306075 1.009923 -2.872908
 8 -0.432319 -4.915420 -1.918542
 6 -2.351029 -1.307633 -2.522405
 6 -0.945194 -1.365461 -2.701840
 6 -2.982538 -0.041763 -2.758544
 6 -0.991249 -3.709791 -2.146418
 6 -0.286698 -2.597811 -2.573603
 1 0.782185 -2.608398 -2.736260

6	-3.036252	-2.457567	-2.084753
1	-4.098638	-2.396298	-1.877508
6	-4.448717	0.111206	-2.882943
6	-2.375659	-3.637577	-1.877309
1	-2.881802	-4.524994	-1.517852
6	-5.227722	-0.769455	-3.633116
1	-4.758424	-1.600439	-4.148665
5	-0.770459	0.978744	-2.341101
6	-6.595761	-0.560231	-3.746768
1	-7.197013	-1.234701	-4.346942
6	0.934808	-5.089906	-2.242996
1	1.161263	-6.131140	-2.022433
1	1.571962	-4.442673	-1.637556
1	1.111283	-4.893928	-3.305246
6	-7.191158	0.515814	-3.098884
1	-8.260974	0.674968	-3.185805
6	-5.047095	1.200159	-2.247379
1	-4.424962	1.874910	-1.671225
6	-6.416255	1.393102	-2.346553
1	-6.880656	2.233472	-1.841940

TetL1_4

SCF energy = -3362.21019749 a.u.

8	0.775281	-1.197010	-0.372761
8	2.379793	0.663985	-0.153590
8	2.433748	-5.595739	-0.864627
6	3.129121	-1.538636	-0.412091
6	1.780896	-1.997002	-0.466513
6	3.321786	-0.158846	-0.081839
6	2.581147	-4.264268	-0.724310
6	1.531795	-3.381229	-0.584132
1	0.494944	-3.686615	-0.638410
6	4.173296	-2.470588	-0.602096
1	5.197359	-2.117011	-0.644376
6	4.597628	0.408206	0.416339
6	3.919959	-3.804413	-0.767311
1	4.712746	-4.525845	-0.922006
6	5.452118	-0.304574	1.259460
1	5.204436	-1.317672	1.554535
5	0.890086	0.331514	-0.610393
6	6.598590	0.299430	1.759382
1	7.254531	-0.256470	2.420865
6	1.125757	-6.137162	-0.803491
1	1.251406	-7.215533	-0.877661
1	0.514957	-5.784233	-1.637817
1	0.640178	-5.890168	0.146182
6	6.896307	1.614593	1.421741
1	7.791476	2.085762	1.814417
6	4.887182	1.738675	0.103892
1	4.195417	2.297663	-0.515969
6	6.036446	2.334312	0.598635
1	6.249356	3.369920	0.359363

9	1.416918	1.930741	-2.682206
8	1.192158	-0.325674	-3.282728
8	-0.745438	0.999629	-2.665869
8	0.647409	-4.982091	-3.946356
6	-0.970492	-1.290657	-3.040930
6	0.414281	-1.371487	-3.353210
6	-1.511518	0.018605	-2.858864
6	0.183390	-3.742271	-3.690205
6	0.961171	-2.602622	-3.746380
1	2.016763	-2.621914	-3.980731
6	-1.729579	-2.476539	-2.980704
1	-2.758817	-2.423914	-2.646140
6	-2.949006	0.343104	-2.949734
6	-1.170030	-3.687206	-3.285412
1	-1.731428	-4.611548	-3.222671
6	-3.792856	-0.271238	-3.874550
1	-3.398939	-1.015175	-4.558256
5	0.798432	0.748121	-2.297203
6	-5.130064	0.097900	-3.945111
1	-5.782017	-0.372025	-4.673697
6	2.009575	-5.131613	-4.301390
1	2.161794	-6.199203	-4.445318
1	2.669221	-4.775109	-3.505381
1	2.232697	-4.601533	-5.232252
6	-5.627788	1.070223	-3.086329
1	-6.674985	1.350969	-3.138328
6	-3.447494	1.335322	-2.100967
1	-2.783842	1.801464	-1.382659
6	-4.785483	1.687258	-2.166060
1	-5.172124	2.446087	-1.494274
8	0.501490	1.660523	1.745643
8	-0.743499	2.473599	-0.209220
8	4.473468	3.922852	3.002866
6	1.176971	3.585659	0.530772
6	1.342864	2.634792	1.577854
6	-0.028393	3.506898	-0.231892
6	3.364183	3.764199	2.257369
6	2.427849	2.771564	2.463459
1	2.517348	2.029464	3.244928
6	2.154897	4.590373	0.354329
1	2.063603	5.277511	-0.479104
6	-0.543512	4.623776	-1.055431
6	3.233556	4.682530	1.187458
1	4.004657	5.430549	1.049631
6	-0.518783	5.943344	-0.602236
1	-0.099716	6.171509	0.371767
5	-0.205641	1.128445	0.490467
6	-1.060769	6.955537	-1.382830
1	-1.052631	7.978346	-1.021187
6	4.760063	2.945955	3.982565
1	5.716083	3.231424	4.417309
1	4.847559	1.954002	3.528573

1	3.994969	2.930982	4.765164	6	-4.486536	-3.213465	0.061164
6	-1.615590	6.655888	-2.621562	1	-5.294196	-3.920972	-0.081736
1	-2.032350	7.448923	-3.234212	6	-0.773275	-4.881999	-1.509025
6	-1.115618	4.322844	-2.293373	1	-1.267127	-5.074269	-0.563940
1	-1.121797	3.294868	-2.636231	5	-0.565900	-0.024610	-0.478173
6	-1.639467	5.340932	-3.075598	6	-0.275330	-5.940173	-2.257436
1	-2.070657	5.106752	-4.042927	1	-0.419584	-6.957838	-1.910373
8	-2.676789	0.832745	1.682030	6	-6.038476	-1.243597	2.689320
8	-1.050897	-0.966478	1.895105	1	-7.036615	-1.441174	3.073974
9	-2.182609	-0.567201	-0.124416	1	-6.004177	-0.242997	2.251020
8	-7.024594	0.198405	3.452509	1	-5.309989	-1.313992	3.503325
6	-3.208251	-1.230809	2.750996	6	0.410794	-5.695221	-3.441096
6	-3.539414	0.080698	2.303805	1	0.790131	-6.524633	-4.029226
6	-1.846396	-1.624022	2.617398	6	0.144711	-3.326050	-3.112778
6	-5.768607	-0.195169	3.184333	1	0.315539	-2.300483	-3.419870
6	-4.818608	0.598343	2.572630	6	0.620857	-4.387364	-3.867108
1	-5.016861	1.608542	2.241212	1	1.159739	-4.194624	-4.788532
6	-4.219281	-2.023456	3.347249	9	-0.621859	1.108765	-2.909380
1	-4.003618	-3.052860	3.607804	8	-2.744437	0.559909	-2.104905
6	-1.230333	-2.783500	3.303525	8	-1.469692	2.410942	-1.137198
6	-5.473769	-1.530954	3.554325	8	-7.182314	-0.148712	-0.615212
1	-6.263045	-2.132344	3.987851	6	-3.661564	1.999978	-0.442412
6	-1.580579	-3.184376	4.593463	6	-3.750737	0.917031	-1.363674
1	-2.333356	-2.636988	5.149099	6	-2.467454	2.775441	-0.464437
5	-1.559249	0.168275	0.916897	6	-6.018459	0.520550	-0.642154
6	-0.925559	-4.254845	5.188741	6	-4.960341	0.209505	-1.474134
1	-1.190295	-4.554067	6.197166	1	-4.983876	-0.616164	-2.172079
6	-7.406882	1.512771	3.099990	6	-4.766736	2.292364	0.387155
1	-8.444209	1.614665	3.411215	1	-4.683979	3.089181	1.117263
1	-7.332455	1.669268	2.019334	6	-2.299449	4.048839	0.272677
1	-6.794141	2.255511	3.620223	6	-5.925605	1.576175	0.297418
6	0.077034	-4.929288	4.501694	1	-6.782567	1.787095	0.925463
1	0.584074	-5.766668	4.969895	6	-3.216658	5.093760	0.161024
6	-0.198181	-3.443770	2.630932	1	-4.099018	4.976353	-0.459684
1	0.096578	-3.089539	1.650507	5	-1.316569	0.933185	-1.723318
6	0.443914	-4.518964	3.223287	6	-2.976415	6.294452	0.815387
1	1.244359	-5.024727	2.692905	1	-3.680074	7.113900	0.713866

TetL1_5

SCF energy = -3362.21413586 a.u.

8	-1.581731	-0.364940	0.640308	6	-7.333653	-1.270491	-1.464125
8	-0.235377	-1.433053	-1.134304	1	-8.322216	-1.671517	-1.251562
8	-5.800327	-2.234067	1.707115	1	-6.575318	-2.027668	-1.247488
6	-2.293315	-2.338511	-0.480885	1	-7.275198	-0.978895	-2.517416
6	-2.468592	-1.290673	0.469516	6	-1.835755	6.443388	1.597434
6	-1.032751	-2.397533	-1.160363	1	-1.651957	7.382446	2.109441
6	-4.628220	-2.210703	1.048423	6	-1.150476	4.201973	1.051353
6	-3.629271	-1.281343	1.268871	1	-0.438109	3.388928	1.127543
1	-3.723806	-0.473359	1.981792	6	-0.930150	5.396063	1.721205
6	-3.333949	-3.268922	-0.675074	1	-0.036489	5.509583	2.324505
1	-3.228564	-4.031250	-1.438206	8	2.070532	-0.079513	-0.678079
6	-0.571021	-3.570188	-1.938527	8	1.058391	2.113363	-0.179435
				8	6.562068	-0.233337	-2.111535
				6	3.294977	1.962769	-0.841526
				6	3.156434	0.550298	-0.980528

6	2.116878	2.694843	-0.502694
6	5.445693	0.419582	-1.743998
6	4.243565	-0.198683	-1.473623
1	4.097235	-1.266705	-1.559660
6	4.520984	2.567654	-1.203613
1	4.616704	3.645816	-1.148427
6	2.011011	4.175768	-0.564773
6	5.588103	1.823273	-1.619597
1	6.538439	2.274357	-1.876121
6	2.815826	4.993944	0.224588
1	3.568816	4.553822	0.870212
5	0.944424	0.562078	0.160375
6	2.616001	6.369147	0.219760
1	3.231648	7.004451	0.847719
6	6.522745	-1.645936	-2.167163
1	7.527814	-1.959172	-2.442372
1	5.812830	-1.993251	-2.924232
1	6.262107	-2.069273	-1.191816
6	1.625971	6.926027	-0.581100
1	1.472166	8.000180	-0.583822
6	1.003221	4.732533	-1.351462
1	0.356342	4.079312	-1.925840
6	0.823154	6.107384	-1.367428
1	0.036970	6.538287	-1.977650
9	1.149728	1.708822	2.585719
8	0.570431	-0.549128	2.677496
8	2.820474	0.084047	2.102318
8	-0.870949	-4.987408	1.836410
6	2.085028	-2.097115	1.706712
6	0.819016	-1.760726	2.262166
6	3.120656	-1.116585	1.866622
6	0.043191	-3.997676	1.830526
6	-0.169896	-2.748147	2.379919
1	-1.107217	-2.454689	2.831616
6	2.249798	-3.370644	1.120680
1	3.168073	-3.600304	0.593187
6	4.568761	-1.419283	1.819449
6	1.251440	-4.303165	1.162420
1	1.352713	-5.270189	0.686375
6	5.093185	-2.674216	2.139257
1	4.438616	-3.464077	2.487512
5	1.275419	0.516865	1.890301
6	6.460606	-2.901614	2.055336
1	6.860864	-3.876272	2.312915
6	-2.103354	-4.755734	2.496034
1	-2.675637	-5.674213	2.384098
1	-2.647760	-3.928018	2.036264
1	-1.943048	-4.550599	3.558911
6	7.314552	-1.880270	1.655103
1	8.381519	-2.063190	1.579726
6	5.441207	-0.385500	1.463793
1	5.034990	0.595439	1.251042

6	6.803096	-0.618520	1.368070
1	7.464866	0.183790	1.061614

TetL2_1

SCF energy = -3342.21921193 a.u.

8	1.470939	-1.233712	1.460987
8	4.036400	-1.617195	1.781187
7	-0.860389	-2.062998	1.555576
7	-1.331408	-4.203562	1.331769
6	-2.514045	-3.598060	1.705920
6	-2.213389	-2.239468	1.836813
6	-3.193506	-1.339816	2.232545
1	-2.970256	-0.288559	2.320241
6	-4.459362	-1.846064	2.472993
1	-5.240255	-1.160973	2.785959
6	-4.752110	-3.209812	2.343745
1	-5.753405	-3.566531	2.561961
6	-3.777249	-4.116731	1.958346
1	-3.987280	-5.177460	1.871466
6	-0.362473	-3.258946	1.288446
6	1.044990	-3.547318	1.158845
6	1.897951	-2.461229	1.378498
6	3.296083	-2.718545	1.488341
6	3.775975	-3.994935	1.272967
1	4.844862	-4.181350	1.339805
6	2.904760	-5.062970	0.995761
1	3.308756	-6.057483	0.844521
6	1.549576	-4.843325	0.955715
1	0.880050	-5.672636	0.753331
6	5.443471	-1.762960	2.001034
1	5.774631	-0.711047	1.857615
1	5.901638	-2.396086	1.220988
6	5.715931	-2.267691	3.407722
1	5.387376	-3.305396	3.544027
1	5.162363	-1.671320	4.148565
1	6.779564	-2.212798	3.659714
5	0.069420	-0.729993	1.808525
5	0.923769	0.031103	-1.834510
8	2.197548	0.639691	-1.258858
7	1.252763	-1.547463	-1.929102
6	3.391808	0.115070	-1.255615
6	0.445778	-2.592229	-2.366784
6	2.448300	-2.055491	-1.673388
6	3.612651	-1.259452	-1.391506
6	4.525121	0.961839	-1.086248
6	1.186403	-3.775545	-2.276488
6	-0.825731	-2.601675	-2.928229
7	2.443487	-3.398329	-1.849027
6	4.905121	-1.808145	-1.340855
8	4.239306	2.292515	-1.041170
6	5.783225	0.399651	-0.995682
6	0.671733	-5.010769	-2.649529

1	-1.381666	-1.684460	-3.036210
6	-1.331228	-3.822914	-3.336011
6	5.980997	-0.984788	-1.129445
1	5.057689	-2.872683	-1.483838
6	5.357510	3.182471	-0.869684
1	6.652488	1.036600	-0.856049
6	-0.607026	-5.013809	-3.182261
1	1.256915	-5.919718	-2.562763
1	-2.317519	-3.855014	-3.786671
1	6.987425	-1.386380	-1.095490
1	6.081341	3.016374	-1.690322
1	5.831142	2.977428	0.108871
6	4.745383	4.570197	-0.930288
1	-1.044378	-5.950599	-3.511172
1	4.234240	4.824052	0.008141
1	3.978481	4.624066	-1.727109
1	5.501123	5.334361	-1.134231
8	-1.788151	1.131494	1.430338
8	-4.410267	1.398043	1.560205
7	0.520422	2.024761	1.316593
7	0.841305	4.184346	1.657903
6	2.066535	3.589815	1.865223
6	1.861354	2.221022	1.649109
6	2.916998	1.332352	1.815491
1	2.781556	0.275318	1.659017
6	4.138327	1.850775	2.207076
1	4.968960	1.165404	2.345061
6	4.330776	3.221074	2.425370
1	5.301547	3.585660	2.746248
6	3.290340	4.119785	2.254655
1	3.417527	5.181305	2.437908
6	-0.053532	3.218446	1.345316
6	-1.465147	3.460872	1.170556
6	-2.280526	2.329627	1.311396
6	-3.690430	2.536153	1.344921
6	-4.202911	3.800733	1.134391
1	-5.281064	3.943898	1.125291
6	-3.364308	4.907145	0.921913
1	-3.799357	5.883780	0.743707
6	-2.000897	4.739799	0.955497
1	-1.344664	5.583769	0.766672
6	-5.838204	1.461068	1.500223
1	-6.077303	0.397742	1.281845
1	-6.172749	2.084687	0.652716
6	-6.409881	1.920589	2.832064
1	-6.170212	2.970490	3.041105
1	-5.982961	1.338565	3.661092
1	-7.497907	1.808264	2.865836
5	-0.364627	0.697987	0.883771
5	-0.458526	0.516580	-0.869123
8	-1.652293	-0.467099	-1.137445
7	-0.997807	1.911724	-1.542181

6	-2.901299	-0.137567	-1.285593
6	-0.310404	3.087969	-1.816813
6	-2.278651	2.148739	-1.755978
6	-3.323734	1.172102	-1.575382
6	-3.912411	-1.146751	-1.238629
6	-1.244094	4.057791	-2.202321
6	1.039518	3.416413	-1.714689
7	-2.467195	3.424905	-2.172769
6	-4.679106	1.502425	-1.722503
8	-3.450608	-2.422607	-1.078017
6	-5.241999	-0.795113	-1.359806
6	-0.889779	5.368370	-2.495410
1	1.777927	2.683100	-1.418583
6	1.396281	4.720838	-2.009608
6	-5.638106	0.529181	-1.600524
1	-4.978610	2.527937	-1.915407
6	-4.425488	-3.473989	-1.217640
1	-6.010175	-1.559687	-1.277836
6	0.454148	5.686180	-2.391852
1	-1.629637	6.106141	-2.786164
1	2.448613	4.993780	-1.947776
1	-6.690646	0.764591	-1.709527
1	-5.011141	-3.320101	-2.142583
1	-5.092307	-3.443449	-0.335200
6	-3.598167	-4.748673	-1.274098
1	0.781453	6.696117	-2.615598
1	-2.531071	-4.502665	-1.120282
1	-3.673333	-5.247687	-2.245290
1	-3.889481	-5.461833	-0.498113
1	-1.181124	-5.187930	1.210727
1	0.608765	5.148889	1.808207
1	3.153839	-4.017187	-1.497527
1	-3.360640	3.856408	-2.319174
9	0.863006	0.430031	-3.200702
9	0.032144	-0.594592	3.215328

TetL3_1

SCF energy = -3342.00529243 a.u.

8	-1.744434	-0.429906	1.518632
8	-3.056305	-2.663859	1.455485
7	-1.565068	2.035791	1.606670
7	-3.342106	3.346639	1.710563
6	-2.242656	4.169418	1.925517
6	-1.126422	3.336023	1.848667
6	0.148542	3.859992	2.022800
1	1.017359	3.224529	1.943647
6	0.252697	5.217401	2.276202
1	1.240471	5.643647	2.415878
6	-0.874522	6.044916	2.367967
1	-0.750875	7.100779	2.584060
6	-2.149770	5.531011	2.190344
1	-3.034396	6.156042	2.266740

6	-2.889757	2.067466	1.534110	7	1.569866	-0.944899	1.741287
6	-3.709451	0.895643	1.329147	7	3.363856	-2.010596	2.475908
6	-3.037789	-0.329337	1.404330	6	2.275317	-2.756562	2.901788
6	-3.800047	-1.527568	1.309141	6	1.147588	-2.088471	2.418770
6	-5.152557	-1.459850	1.058520	6	-0.118249	-2.616582	2.650384
1	-5.725945	-2.379746	0.955504	1	-0.994981	-2.146335	2.239382
6	-5.796450	-0.224097	0.897720	6	-0.207614	-3.766233	3.413102
1	-6.851809	-0.194726	0.654846	1	-1.190088	-4.182567	3.610530
6	-5.084714	0.939620	1.033812	6	0.927766	-4.398813	3.939465
1	-5.584808	1.887454	0.859762	1	0.815118	-5.282708	4.558991
6	-3.705337	-3.937686	1.417554	6	2.195735	-3.906124	3.681977
1	-2.824537	-4.600153	1.259910	1	3.085727	-4.378580	4.087011
1	-4.370572	-4.011755	0.539730	6	2.892647	-0.930533	1.785574
6	-4.417151	-4.231740	2.728170	6	3.701260	0.146220	1.252351
1	-5.301680	-3.599655	2.870133	6	3.045640	1.382876	1.183496
1	-3.755174	-4.029931	3.582481	6	3.827118	2.535723	0.905576
1	-4.734036	-5.277705	2.787839	6	5.156945	2.389677	0.562406
5	-0.737255	0.631181	1.889455	1	5.738017	3.269514	0.295252
5	-0.360375	-1.139359	-1.388538	6	5.764117	1.125647	0.517487
8	-0.208790	-2.398673	-0.554720	1	6.799593	1.037747	0.210674
7	-1.992405	-1.053949	-1.569045	6	5.045175	0.008810	0.875092
6	-0.872845	-3.496739	-0.811188	1	5.500607	-0.976926	0.825948
6	-2.845473	0.003446	-1.870007	6	3.810511	4.933915	0.709207
6	-2.663528	-2.185501	-1.765863	1	2.951023	5.596038	0.470921
6	-2.111285	-3.492164	-1.477130	1	4.454389	4.843205	-0.183675
6	-0.350273	-4.748871	-0.375295	6	4.575361	5.399512	1.938933
6	-4.072887	-0.528616	-2.268339	1	5.421237	4.739380	2.167119
6	-2.672149	1.382925	-1.823451	1	3.928605	5.389093	2.827094
7	-3.928928	-1.904585	-2.197371	1	4.962246	6.415265	1.813754
6	-2.807491	-4.692171	-1.710400	5	0.770577	0.329799	1.042265
8	0.875764	-4.703235	0.225855	5	0.628416	0.152971	-0.696302
6	-1.066467	-5.906476	-0.604481	8	0.198005	1.560813	-1.245911
6	-5.156913	0.255663	-2.641654	7	2.107977	-0.042980	-1.433137
1	-1.734279	1.815522	-1.506930	6	0.990641	2.537634	-1.582809
6	-3.745541	2.168968	-2.201908	6	2.883761	-1.189626	-1.570718
6	-2.292595	-5.887188	-1.276775	6	2.755189	0.944217	-2.025744
1	-3.753028	-4.703749	-2.243601	6	2.319111	2.323043	-1.991716
6	1.310389	-5.892604	0.910481	6	0.512052	3.882634	-1.616826
1	-0.648514	-6.860462	-0.286465	6	4.024076	-0.866367	-2.309111
6	-4.971311	1.624896	-2.605261	6	2.730027	-2.475282	-1.062805
1	-6.100667	-0.190074	-2.940069	7	3.912492	0.483676	-2.593961
1	-3.617921	3.249986	-2.190788	6	3.178353	3.386321	-2.305794
1	-2.819055	-6.815514	-1.463320	8	-0.815711	4.058407	-1.316947
1	0.958117	-6.806011	0.390385	6	1.371768	4.908010	-1.958735
1	0.874501	-5.851500	1.926706	6	5.018857	-1.789139	-2.606564
6	2.826818	-5.821783	0.917709	1	1.867563	-2.746467	-0.473870
1	-5.784597	2.283104	-2.891349	6	3.716234	-3.400585	-1.356088
1	3.191311	-4.985910	1.537727	6	2.710175	4.675840	-2.291342
1	3.212558	-5.642542	-0.103385	1	4.227753	3.203956	-2.518688
1	3.267046	-6.748813	1.296696	6	-1.248334	5.425336	-1.176662
8	1.763686	1.491334	1.398773	1	0.997805	5.930834	-1.976341
8	3.126156	3.706659	0.973042	6	4.844128	-3.072261	-2.118736

1	5.891491	-1.512312	-3.190130	1	4.731015	2.589073	-6.616928
1	3.594856	-4.418513	-0.989414	1	8.028932	2.097206	-3.883300
1	3.359490	5.507433	-2.539437	1	7.136147	2.896702	-6.062296
1	-0.751052	6.073196	-1.927279	6	-4.694068	3.776427	1.983269
1	-0.963085	5.751225	-0.158388	6	-5.296895	4.705126	1.121397
6	-2.750169	5.413389	-1.393936	6	-5.364020	3.298659	3.122260
1	5.591047	-3.829883	-2.329736	6	-6.590331	5.150851	1.401412
1	-3.299701	5.182089	-0.467602	1	-4.750839	5.068469	0.243124
1	-3.023260	4.632074	-2.130825	6	-6.657627	3.754252	3.383840
1	-3.107950	6.374463	-1.775186	1	-4.881369	2.576305	3.784040
6	-4.958029	-2.801873	-2.672296	6	-7.270447	4.677023	2.528122
6	-4.906266	-3.247431	-4.004943	1	-7.069527	5.870121	0.737763
6	-6.012372	-3.168856	-1.824021	1	-7.189773	3.388701	4.262622
6	-5.919222	-4.083428	-4.477768	1	-8.279323	5.027623	2.741506
1	-4.082079	-2.946108	-4.654607	6	4.727188	-2.277940	2.864502
6	-7.017224	-4.006057	-2.316342	6	5.443094	-1.336704	3.621844
1	-6.047742	-2.799215	-0.795040	6	5.301904	-3.505502	2.496566
6	-6.971650	-4.463977	-3.636771	6	6.753109	-1.634394	4.003140
1	-5.888683	-4.438791	-5.508154	1	4.983595	-0.384687	3.896024
1	-7.840812	-4.299998	-1.665842	6	6.611785	-3.785169	2.890629
1	-7.758180	-5.116792	-4.013591	1	4.725170	-4.224970	1.906840
6	4.777144	1.163417	-3.528579	6	7.337090	-2.853506	3.641133
6	4.260849	1.609166	-4.756905	1	7.320535	-0.910415	4.588301
6	6.132244	1.333739	-3.202293	1	7.069787	-4.732816	2.609194
6	5.119821	2.236138	-5.661561	1	8.358597	-3.077200	3.944550
1	3.203268	1.472666	-4.992342	9	0.032010	-1.488465	-2.719830
6	6.975248	1.959246	-4.123735	9	-0.658138	0.641373	3.308405
1	6.511520	0.988505	-2.239212				
6	6.472994	2.409642	-5.349121				