

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи



САТТАРОВА АЛИНА ФАНИЛЕВНА

**КИНЕТИКА [2+1]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ
ГАЛОГЕНМЕТИЛКЕТОНОВ К ФУЛЛЕРЕНУ C₆₀ В УСЛОВИЯХ
РЕАКЦИИ БИНГЕЛЯ**

1.4.4 Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической
химии и химической экологии
Мустафин А.Г.

Уфа - 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ.....	5
БЛАГОДАРНОСТИ	7
ВВЕДЕНИЕ	8
Актуальность темы исследования.....	8
Степень разработанности темы исследования.	9
Цели и задачи.....	10
Научная новизна.	11
Теоретическая и практическая значимость работы.....	11
Положения, выносимые на защиту.....	12
Степень достоверности и апробация результатов.....	12
Методология и методы исследования.....	13
Публикации.....	14
Личный вклад автора.....	15
Объем и структура диссертации.	15
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	16
1.1. Общие характеристики фуллеренов C_{60} и C_{70} , присущие им реакции и основные типы продуктов.....	16
1.2. Квантово-химические исследования фуллереновых систем	18
1.2.1. Изучение геометрических параметров и электрохимических свойств отдельных молекул	19
1.2.2. Исследование механизма реакций функционализации фуллерена	28
1.2.2.1 Чашеобразные полиены	28
1.2.2.2. Экзоэдральные фуллерены	30
<i>Циклоприсоединение необъемных аддендов</i>	30
<i>Реакция Дильса-Альдера</i>	33
<i>Реакция Бингеля</i>	35
1.2.2.3. Эндоэдральные фуллерены.....	38
<i>Реакция Дильса-Альдера</i>	38
<i>Реакция Бингеля</i>	42
Вывод из литературного обзора по главе 1.2.....	51
1.3. ВЭЖХ-исследования фуллереновых систем	52

1.3.1. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии для синтеза и разделения продуктов функционализации фуллерена	53
1.3.2. Исследования кинетики функционализации фуллерена.....	57
Вывод из литературного обзора по главе 1.3.....	60
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	63
2.1. Модельные реакции циклопропанирования фуллерена объемными галогенметилкетонами по Бингелю	63
2.1.1. Производные фуллерена с различной степенью разветвленности углеводородной цепи: синтез субстратов и продуктов модельной реакции а и модельная реакция b	63
2.1.2. Модельная реакция циклопропанирования фуллерена по Бингелю для квантово-химического исследования (модельная реакция с).....	65
2.2. ВЭЖХ-исследование кинетических параметров реакции Бингеля	66
2.2.1. Модельная реакция а	67
2.2.2. Модельная реакция b	71
2.2.3. Конверсионные параметры модельных реакций а и b	73
2.2.4. Математическое моделирование кинетических параметров реакции Бингеля в программном пакете DIP Solver	75
<i>Моделирование механизма реакции</i>	75
<i>Определение констант скоростей</i>	80
<i>Установление активационных параметров.....</i>	82
2.3. DFT – исследование механизма и активационных параметров реакции Бингеля.....	83
2.3.1. Моделирование элементарных актов.....	83
<i>Изменение доминантных геометрических параметров и энергетический профиль модельной реакции а и b</i>	84
<i>Изменение доминантных геометрических параметров и энергетический профиль модельной реакции с.....</i>	88
2.3.2. Аспекты региоселективности в бисаддукте метанофуллерена	92
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	95
3.1. Реактивы и материалы	95
3.2. Приборы и оборудование.....	96
3.3. Методика проведения синтеза.....	96

3.3.1. Общая методика получения имидов метилового эфира малеопимаровой кислоты	96
3.3.2. Методика получения diaзосоединений в условиях реакции Арндта- Эйстера	97
3.3.3. Методика получения галогенметилкетонов	98
3.3.4. Реакция Бингеля бром- или хлорметилкетонов с фуллереном C₆₀ ...	101
3.4. Условия и методика проведения хроматографического исследования..	102
3.6. Методика проведения квантово-химических расчетов	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110
ПРИЛОЖЕНИЕ	129

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

5MR – five-membered rings – пятичленные кольца

6MR – six-membered rings – шестичленные кольца

Вn-i – изобутил

Вu-n – н-бутил

СA – chloranil – хлоранил

CASSCF – метод полного самосогласованного поля активного пространства

DBU – 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene – 1,8-диазобисцикло(5.4.0)ундец-7-ен

DDMf – diphenyldiazomethane – дифенилдиазометан

DDQ – 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone – 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон

DFT – density functional theory – теория функционала плотности

Dmbm – диметилброммалонат

E_a – энергия активации

Et – этил

E_{gap} – величина запрещенной зоны

FD – fullerene-derivatives – производные фуллерена

FORWARD – по прямому пути реакции

He-n – н-гексил

HOMO – highest occupied molecular orbital – высшая занятая молекулярная орбиталь

IEFPCM – интегральное уравнение поляризованной континуальной модели

Int (I) – интермедиат

IPR – isolated pentagon rule – правило изолированного пятичленника

IRC – Intrinsic Reaction Coordinate – координата внутренней реакции

LUMO – lowest unoccupied molecular orbital – низшая свободная молекулярная орбиталь

Me – метил

MP – 2,2-диметилпропиловый эфир фенил-С₆₁-масляной кислоты

NHC – N-heterocyclic carbenes – N-гетероциклические карбены

NPA – Natural Population Analysis – анализ естественной популяции
o-DCB – ortho-dichlorobenzene – орто-дихлорбензол
P – продукт
PAC – predictive aromaticity criteria – прогностические критерии ароматичности
PCBM – фенил- C_{60} бутилметиловый эфир
PC₆₁BM – фенил - C_{61} бутилметиловый эфир
PC₇₁BM – фенил - C_{71} бутилметиловый эфир
PRC (RC) – предреакционный (предреактантный) комплекс
Pr-i – изопропи
Pr-n – n-пропил
QSPR – quantitative structure-property relationship – количественная связь структура-свойство
QUILD – quantum-regions interconnected by local descriptions – квантовые области, связанные между собой локальными описаниями (программное обеспечение)
R – реагент/исходные вещества
REVERSE – в обратном направлении реакции
SP – single-point energy calculations – одноточечные расчеты энергии
TCNE – tetracyanoethylene – тетрацианоэтилен
TDDFT – time-dependent density functional theory – теория функционала плотности, зависящая от времени
TRMC – time-recursive motion compensation – рекурсивная компенсация движения во времени
TS – transition state – переходный комплекс
ZPE – поправки нулевой энергии
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
МО – молекулярная орбиталь
ОДУ – система однородных дифференциальных уравнений
ППЭ – поверхность потенциальной энергии
ЯМР – спектроскопия ядерно-магнитного резонанса
PFO – полимерный фуллереновый оксид

БЛАГОДАРНОСТИ

Все расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере Уфимского института химии, в центре коллективного пользования «Химия», регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках государственного задания 1021062311390-1-1.4.1) и Российского фонда фундаментальных исследования (РФФИ, проект № 20-33-90242\20).

Автор выражает искреннюю благодарность:

- научному руководителю, д.х.н., проф. А.Г. Мустафину за наставления и всестороннюю поддержку;
- д.х.н., проф. Ю.Н. Бигловой за неоценимую помощь и поддержку, оказанную на всех этапах выполнения данной работы;
- лаборатории органических функциональных материалов Уфимского института химии УФИЦ РАН, и, в частности, к.х.н., с.н.с. И.М. Сахаутдинову и к.х.н. Р.Н. Маликовой за помощь в синтезе соединений, расшифровку ЯМР-спектров и предоставление ряда соединений, а также научным сотрудникам к.х.н. А.Н. Андрияновой и к.х.н. Л.Р. Латыповой за их профессиональные советы;
- лаборатории химической физики Уфимского института химии УФИЦ РАН, и, в частности, д.х.н., проф. С.Л. Хурсану и к.х.н., с.н.с. Э.М. Хамитову за консультации и советы по вопросам квантово-химических расчетов; к.х.н., с.н.с. М.Ю. Овчинникову за профессиональные советы и предоставленную возможность стать одной из первых пользователей программных пакетов «DIP Solver» и «VizKin»;
- моей семье и друзьям – Т.Т. Садыкову, И.С. Петрову, А.А. Псянчину, О.И. Анисимовой, И.А. Анисимову, Т.С. Гречко за неоценимую поддержку;
- мужу, В.Р. Саттарову за любовь и поддержку.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Неординарные свойства трехмерных молекул фуллерена обуславливают потенциальные возможности их приложения во многих областях науки, техники, биологии и медицины. Прогресс в упомянутых и смежных областях невозможен без достижений в синтетической химии фуллеренов, поэтому разработка методов получения новых модификатов C_{60} важна и востребована в исследованиях. Описанная Бингелем в конце прошлого века реакция нуклеофильного циклопропанирования C_{60} со стабилизированными карбанионами стала базовым процессом превращения фуллерен-метанофуллерен. К преимуществам этого типа циклопропанирования относят: мягкие условия синтеза, хорошие выходы целевых продуктов, доступность и многообразие исходных субстратов, благодаря чему существенно облегчается получение разнящихся по степени функционализации C_{60} продуктов, демонстрирующих широкий спектр полезных свойств. Однако ввиду того, что химическая модификация по [6-6]-связи фуллеренового каркаса сопровождается образованием смеси аддуктов моно- и полиприсоединения, проведение процесса, направленного только на синтез вещества запланированного строения, проблематично. Следует отметить, что трудности возникают и при разделении многокомпонентного набора получающихся при этом регио- и стереоизомерных соединений. Поэтому поиск вариантов качественного и количественного контроля за течением процесса с применением физико-химических методов имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Если в настоящее время учеными выработано единое мнение о механизме реакции Бингеля, то относительно кинетики процесса ясность отсутствует. Систематические кинетические исследования в полном объеме в научной литературе не приведены, хотя именно эти знания позволяют оптимизировать и в целом контролировать функционализацию фуллерена в его метанопроизводное.

Степень разработанности темы исследования.

Несмотря на очевидные положительные аспекты реакции Бингеля, перечисленные в предыдущем разделе, квантово-химические исследования механизма нуклеофильного циклопропанирования в научной литературе освещены скудно и практически все из них сосредоточены на циклопропанировании высших эндофуллеренов различного строения [1-5]. Особенностью функционализации эндофуллеренов является наличие открытых структур в качестве продуктов циклопропанирования Бингеля-Хирша, более того, данные фуллероиды более стабильны, чем закрытые аддукты [1]. Циклоприсоединение по Бингелю-Хиршу осуществляется селективно по [6,6]-связи только в случае фуллерена C_{60} , а для высших фуллеренов возможны и [5,6]-аддукты, поскольку нередко в синтезированных высших фуллеренах нарушается правило изолированного пятиугольника. Итогом исследования ароматичности и реакционной способности неэквивалентных [6,6]- и [5,6]-связей в высших эндоэдральных фуллеренах стали прогнозирующие критерии ароматичности, разработанные группой ученых под руководством Echegoyen L. [2] на примере циклоприсоединения диэтилброммалоната к $Sc_3N@D_{3h}-C_{78}$ в условиях Бингеля-Хирша. В работе [3] авторы рассмотрели возможные пути циклопропанирования $La@C_{2v}-C_{82}$ и охарактеризовали неописанные ранее продукты, самым термодинамически стабильным из которых оказался фуллероид.

Как показали Alegret N. с соавторами, согласно экспериментальным данным реакция Бингеля-Хирша протекает под кинетическим контролем [4]. В то же время, на основе результатов теоретических изысканий обнаружено, что протекающие под кинетическим и термодинамическим контролем процессы циклопропанирования эндо-фуллерена с металлнитридными кластерами $Me_3N@C_{80}$ (где Me = Sc, Y или Gd) приводят к идентичным продуктам [4, 5]. О кинетическом контроле реакции сообщается и в работе [2].

Исследование [6] примечательно сравнением реакционной способности «полого» и Li-инкапсулированного фуллерена. Расчет проведен для реакции Дильса-Альдера, при этом показано, что инкапсуляция фуллерена значительно

снижает энергетический барьер процесса. В обзоре [7] обобщено, что инкапсулированный внутри фуллереновой клетки металл или металлический кластер, оказывает существенное влияние на реакционную способность и региоселективность соответствующего эндофуллерена. Авторы относят это за счет переноса электронов от инкапсулированного звена к фуллереновой структуре. Кроме того, в научной литературе отсутствуют расчетные данные о влиянии природы галогена в использованном функционализирующем субстрате. Таким образом, вполне очевидна необходимость проведения квантово-химического исследования основных элементарных актов реакции Бингеля на примере «полого» фуллерена C_{60} , в котором отсутствует эффект влияния включенной эндо-группы.

Кинетические исследования реакции Бингеля описаны в работах [8, 9], их авторы рассматривают механизм реакции как тримолекулярный. Исследование [8] не учитывает возникновение аддуктов бис- и полиприсоединения, а в статье [9] показаны стадии до образования аддуктов бисприсоединения, не рассматривая дальнейшую функционализацию фуллеренового ядра.

Цели и задачи.

Цель диссертационной работы – комплексное изучение кинетических параметров реакции [2+1]-циклоприсоединения по Бингелю галогенметилкетонов различной степени разветвленности углеродной цепи к фуллерену, включающее хроматографическое исследование, математическое и квантово-химическое моделирование.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие *задачи*:

1) ВЭЖХ-исследование кинетики реакции Бингеля на примере присоединения объемных галогенметилкетонов, отличающихся:

- разветвленностью цепи функционализирующего субстрата,
- природой галогена,

к фуллерену в условиях варьирования температуры и мольного соотношения взаимодействующих веществ;

2) Решение обратной задачи химической кинетики путем математического моделирования изучаемого процесса с определением констант скоростей реакций и выявления их активационных барьеров;

3) Квантово-химическое исследование элементарных актов реакции Бингеля и определение энергии активации при участии различных галогенметилкетонов;

4) Установление закономерностей региохимии аддуктов бисприсоединения галогенметилкетонов к ядру C_{60} .

Научная новизна.

Научная новизна исследования заключается в применении комплексного подхода для исследования кинетических констант и активационных параметров нуклеофильного циклопропанирования по методике Бингеля, что обогащает малочисленные фундаментальные исследования по этой проблеме, а также позволяет оптимизировать и в целом контролировать превращение фуллерена в метанофуллерены. Так, разрозненные литературные данные по кинетике реакции не отражают влияние строения субстрата: природы галогена (фтор-, хлор-, бром- или йод-) и степени его разветвленности; а также мольного соотношения реагирующих веществ на кинетические параметры процесса – эти закономерности установлены и проанализированы в работе впервые. Кроме того, квантово-химическим методом проанализированы элементарные акты функционализации экзо- C_{60} , а также определены и описаны геометрические параметры всех участников процесса на пути превращения фуллерена в метанофуллерен.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что изучение кинетики и механизма реакции Бингеля, выбранного в качестве предмета исследования, способствует углублению знаний в области изучения кинетических и активационных параметров сложных, многоступенчатых процессов. Помимо этого, результаты, полученные на основе моделирования кинетики и механизма реакции циклопропанирования C_{60} объемными галогенметилкетонами, вносят

существенный вклад в установление особенностей кинетики протекания реакций функционализации фуллерена.

Практическая ценность исследования заключается в том, что его результаты могут найти практическое применение для реализации и контроля селективного синтеза метанофуллеренов запланированного строения и с высоким выходом в условиях реакции Бингеля.

Теоретико-практические результаты и выводы исследования могут быть использованы при разработке теоретических и практических курсов по кинетике сложных, многостадийных процессов.

Положения, выносимые на защиту.

1) Результаты экспериментального исследования кинетики реакции циклоприсоединения объемных галогенметилкетонов к C_{60} с помощью ВЭЖХ-методологии;

2) Кинетические характеристики (константы скорости и активационные параметры) элементарных стадий реакции циклопропанирования фуллерена объемными галогенметилкетонами, определенные в результате математического моделирования в программном пакете DIP Solver;

3) Геометрические параметры всех участников процесса, включая реагенты, продукты, интермедиаты и переходные комплексы первой стадии реакции Бингеля до образования моноаддукта, а также региоизомерные продукты бисприсоединения галогенметилкетонов к ядру C_{60} , установленные в результате квантово-химического моделирования.

4) Активационные параметры основных элементарных стадий реакции циклоприсоединения объемных галогенметилкетонов к C_{60} , рассчитанные в результате квантово-химического моделирования.

Степень достоверности и апробация результатов.

Высокая достоверность результатов достигнута благодаря тщательно проведенным экспериментам, применению современных физико-химических методов и использованию корректных методов квантово-химического и

математического моделирования. Общие выводы эквивалентны результатам, полученным другими исследователями.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях, таких как: восьмом, девятом, десятом, одиннадцатом Международном междисциплинарном молодежном симпозиуме (LFPM, Ростов-на-Дону, 2019 2020, 2021, 2022, соответственно), VIII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2019), XIII, XIV Всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2019, 2020, соответственно), XXIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020), V, VI, VII Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2020, 2021, 2022, соответственно), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists “MENDELEEV 2021” (Saint Petersburg, 2021), VI Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2022), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022).

Методология и методы исследования

Запланированное исследование проводилось с привлечением современных физико-химических методов. Предлагаемые для решения фундаментальной научной проблемы методы и подходы определены основными задачами, которые можно разделить на три основные группы: проведение синтеза целевых продуктов, определение кинетики описываемых взаимодействий и анализ механизма реакции Бингеля. Структура выделенных веществ установлена совокупностью спектральных методов (ИК-, одномерная и двумерная спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрия). Кинетика превращения C_{60} в метанофуллерены изучена в условиях гомогенного катализа. Благодаря применению методологии ВЭЖХ, с

использованием метода внешнего стандарта осуществлялся качественный и количественный контроль протекания процесса по расходу исходного фуллерена и накоплению моно- и бисфункционализированного продукта (метанофуллерена). Параллельно с ВЭЖХ осуществлялся УФ-спектрометрический контроль содержания продукта в реакционной смеси (разработанный ранее и запатентованный метод определения концентрации метанофуллерена необходимой степени функционализации в течение синтеза). Определение большинства кинетических параметров производилось с участием нового программного пакета DIP Solver [10] и параллельным контролем полученных значений в одном из наиболее мощных математических пакетов – Maple [11]. Вместе с тем, механизм реакции исследован с привлечением квантово-химического подхода: все DFT-расчеты (преимущественно с использованием метода B3LYP/6-311++G(d)) осуществлялись в программном пакете Gaussian [12], полученные данные визуализировались в программных пакетах GaussView [13] и ChemCraft [14].

Публикации.

По материалам работы подготовлено 5 публикаций в рецензируемых научных журналах (статьи):

1. Саттарова А. Ф., Мустафин А. Г. Квантово-химическое исследование изомеризации аддукта бис-циклоприсоединения галогенметилкетонів к фуллерену по методике Бингеля // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т. 25. – №. 2. – С. 278-284.

2. Саттарова А.Ф., Биглова Ю.Н., Корнилов Д.А., Мустафин А.Г. DFT-исследование механизма реакции Бингеля на примере получения производного фуллерена, содержащего дитерпеновый фрагмент // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75, №. 8. – С. 9-17.

3. Sattarova A. F., Biglova Y. N., Mustafin A. G. Quantum-chemical approaches in the study of fullerene and its derivatives by the example of the most typical

cycloaddition reactions: A review. *Int. J. Quantum Chem.* – 2022. – Т. 122, №. 7. – С. e26863.

4. Sattarova A. F., Biglova Y. N., Mustafin I. A., Mustafin A. G. A Quantum Chemical Study of the Electrochemical Properties of a Series of Methanofullerenes // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* – 2023. – Т. 59, №. 5. – С. 963-966.

5. Sattarova A.F., Gordeev D.N., Ubaidzoda S.N., Saxhautdinov I.M., Ovchinnikov M.Yu., Biglova Yu.N., Mustafin I.A., Akhmetov A.F. Kinetic study of the synthesis of a fullerene derivative containing a diterpene fragment // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* – 2024. – Т. 60, №. 1. – С. 7-13.

И более 20 тезисов докладов, в том числе с международным участием.

Личный вклад автора.

Автор участвовал во всех стадиях научно-исследовательского процесса: от постановки задачи до проведения экспериментальных работ и подготовки публикаций. Все выводы основаны на данных, полученных автором.

Объем и структура диссертации.

Научно-квалификационная работа (диссертация) изложена на 182 страницах, включает введение, обзор литературы, раздел обсуждения результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы (199 библиографическая запись) и приложение. Текст содержит 41 рисунок, 10 таблиц и 6 схем.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общие характеристики фуллеренов C_{60} и C_{70} , присущие им реакции и основные типы продуктов

Впервые новая структура была предложена в 1966 году Дэвидом Джонсом, который предположил, что внедрение в графитовый слой, состоящий из гексагонов, пятиугольных дефектов может превратить этот плоский слой в полую замкнутую структуру. К таким же заключениям пришел в 1971 году японский физик Осава. Параллельно, в том же году, советские ученые Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич и Д.А. Бочвар впервые провели квантово-химический расчет стабильности и электронной структуры фуллерена. Однако, чистая аллотропная форма углерода, в частности, бакминстерфуллерен (C_{60}), практически была обнаружена лишь в 1985 году в процессе прохождения на хаотической плазме лазерного луча на графите [1]. Сферически сформированная клетка фуллерена состоит из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников в своей структуре с 30 сопряженными двойными связями.

Фуллерен, как сильный акцептор электронов в присутствии многих органических и неорганических доноров, участвует в различных типах химических реакций. Высокая электроотрицательность фуллерена проявляется в химических реакциях значительной окислительной способностью – C_{60} способен присоединять к себе до шести свободных электронов. Для фуллерена основным типом химических превращений являются реакции двойной связи – реакции нуклеофильного и радикального присоединения, циклоприсоединения [15]. Такие реакции чрезвычайно востребованы для получения производных фуллеренов и создания новых активных производных. Функционализированные фуллерены можно классифицировать по следующим параметрам (рис. 1): а) цикличность присоединения, б) степени функционализации, с) тип атакованной связи, d) положение заместителя (экзоэдрические, с заместителями вне ядра, и эндоэдральные, с захваченными молекулами внутри ядра фуллерена).

Среди функционализированных производных уже обнаружены обладающие уникальными оптическими [6-17], электрофизическими [18-20], механическими [21-23], трибологическими [24-26], сорбционными [27-30], биологическими свойствами [31-33] соединения и даже новые красители и катализаторы [34-38].

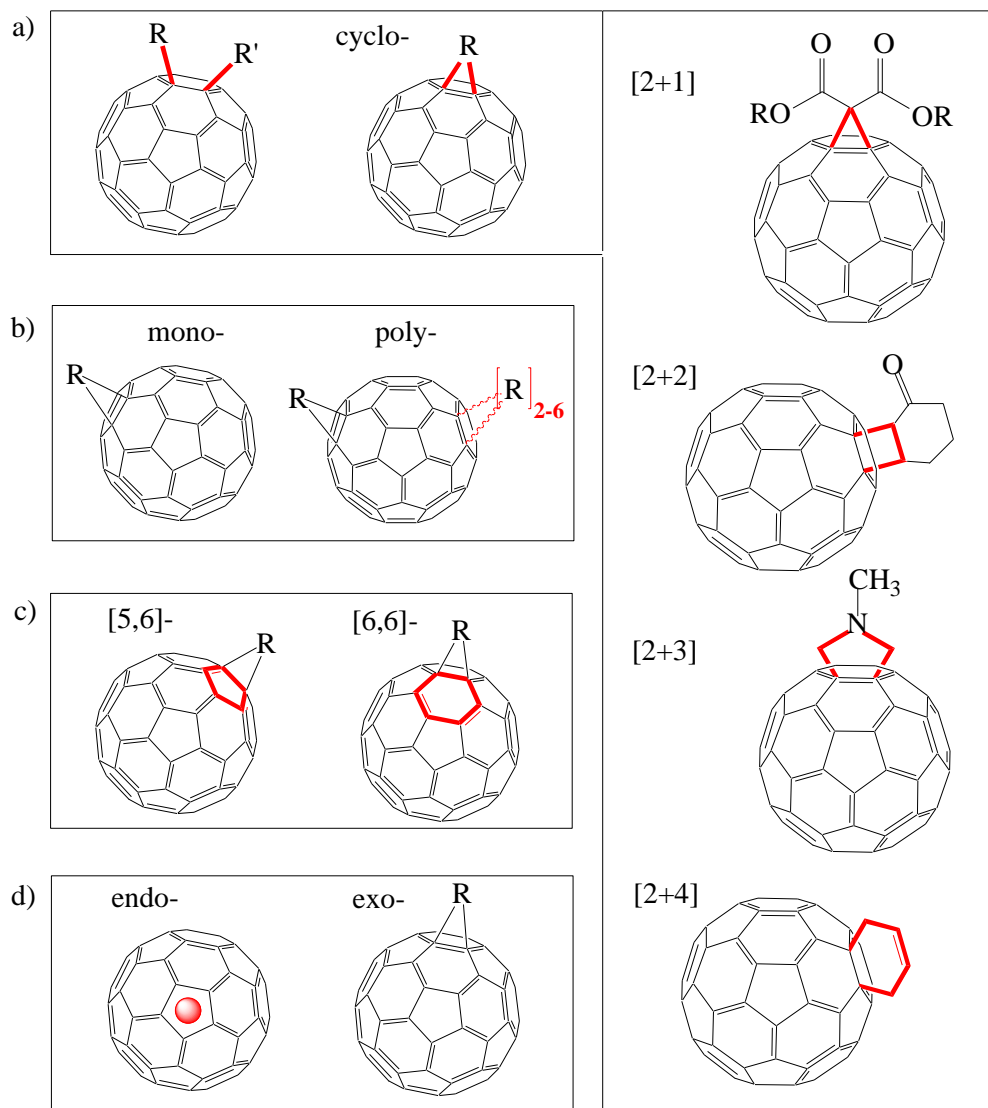


Рисунок 1. Классификация основных типов продуктов функционализации по а) цикличности присоединения, б) степени функционализации, в) типу атакованной связи, д) положению заместителя (эндо/экзо)

Дальнейший литературный обзор разделен на главы согласно выбранных теоретических (квантовая химия) и экспериментальных (ВЭЖХ) подходов исследования и включает изыскания в области наиболее типичных реакций циклоприсоединения. В завершение каждого раздела сделаны выводы, содержащие

ключевые технические характеристики для исследования фуллереновых систем и основные закономерности, касающиеся исследуемой реакции Бингеля.

1.2. Квантово-химические исследования фуллереновых систем

Необходимо отметить тот факт, что процессы с участием фуллерена сопровождаются образованием массива с отличающейся по степени функционализации продуктов. Последние характеризуются близкими физико-химическими показателями, существенно затрудняющими выделение индивидуальных соединений и сопряженных с этим высоким расходом растворителей и большими временными затратами. Решение описанной проблемы представляется, прежде всего, путем задействования квантово-химических методов исследования процессов функционализации фуллерена, в результате использования которых имеет место минимизация эксперимента и вычленение наиболее рационального варианта синтеза вещества запланированного строения.

Развитие компьютерных технологий интенсифицировало касающиеся C_{60} расчетные работы с привлечением квантово-химических методов. Условно их можно разделить на две группы: исследование электронной структуры и геометрических параметров отдельных молекул (HOMO-LUMO, сродство к электрону, изомеры, конформации, региоизомеры), и более фундаментальную – установление механизма реакций (термохимия и кинетика процесса, нахождение интермедиатов (Int) и переходных комплексов (TS)).

Анализ научной литературы позволяет констатировать тот факт, что к наиболее распространенным и эксплуатируемым квантово-химическим программным пакетам относятся: Gaussian [12], Firefly (ранее PC Gamess) [40, 41], ADF [42], ORCA [43], Turbomole [44], зачастую параллельно используют некоторые программы молекулярной динамики: Gromacs [45], AMBER [46], а также комбинированные программные пакеты квантовой химии и молекулярной динамики – NWChem [47].

В подавляющем большинстве научных изысканий для анализа и визуализации полученных данных авторы пользуются графическими

программными обеспечениями ChemCraft [14] и GaussView [13], реже – относительно недавно появившимся Gabedit [48]. Все три выполняют аналогичные функции, различаясь, в основном, незначительными деталями, интерфейсом и дизайном представляемых результатов.

В этой части литературного раздела обобщены сведения по квантово-химическим расчетам применительно к исследованию фуллеренов и их производных. Рассматривается как ряд классических методов, так и современные функционалы квантовых вычислений, а также наиболее популярные базисные наборы, разработанные научными группами Попла [49], Даннинга [50, 51] и Альрихса [52, 53], способные повысить точность и управляемость химических прогнозов и стимулировать новые разработки.

1.2.1. Изучение геометрических параметров и электрохимических свойств отдельных молекул

Геометрические параметры и электрохимические свойства отдельных молекул фуллерена привлекательны в плане практического приложения. Например, в работе [54] с помощью гибридного функционала B3LYP [55, 56] анализировали противовирусные свойства ряда производных фуллерена в качестве ингибиторов протеазы ВИЧ-1, а в [57] – моделировали эндоэдральные фуллерены C_{24} с предполагаемыми противомикробными свойствами. Ghasemi A.S. с соавторами сравнивали электронные и структурные свойства (B3LYP) C_{60} - NH_2 и $Al-C_{60}$ - NH_2 [58]. Оказалось, что энергетическая щель HOMO-LUMO и потенциал ионизации легированного алюминием фуллерена уменьшаются и вызывают снижение стабильности и повышение реакционной способности комплекса, следовательно, допирование в состоянии улучшить доставку лекарственного средства. Samanta P.N. и Das K.K. провели теоретическое исследование C_{60} , предположительно пригодного для транспортировки некоторых противоопухолевых препаратов в головной мозг: темозоломид, прокарбазин, кармустин и ломустин [59]. Для определения электронной структуры и адсорбционных свойств каждого из четырех перечисленных лекарственных средств, фуллерена и молекул, адсорбированных препаратом молекул C_{60} , авторы

использовали метагибридный обменно-корреляционный функционал M06-2X [59]. Приведем некоторые выводы, описанные в указанном исследовании: (1) после адсорбции молекул лекарства на поверхности фуллерена зазоры HOMO-LUMO композитных систем остаются близкими к таковым у исходного C₆₀, поскольку для чистых молекул лекарства обозначенные зазоры больше по крайней мере на 2.4 эВ; (2) во всех четырех случаях взаимодействия C₆₀ с лекарственным средством химические характеристики молекулы последнего в наименьшей степени нарушаются фрагментом фуллерена, следовательно, он является хорошим носителем, доставляющим молекулы противоракового препарата в головной мозг к клеткам-мишеням.

Низшие фуллерены C₂₀ изучали Rad A.S. с соавторами [61]. Методами DFT [62, 63] они раскрыли многообещающий потенциал комплексов C₁₉Cr и C₁₉Ni, как биохимических адсорбентов цитозина и гуанина. Чтобы полностью понять влияние молекул на комплексы металл-фуллерен, в работе рассчитывались геометрические и термодинамические параметры, энергии связи, переносимые заряды, величина дипольных моментов, HOMO-LUMO и индексы активности. Необходимо отметить, что квантово-химические работы в области медицины часто сопряжены с привлечением модели количественного соотношения «структура-свойство» (QSPR) или «структура-активность» (QSAR) [64-66].

Весьма перспективно применение фуллерена в фотовольтаике. Поэтому, в связи с активной разработкой фуллерена в качестве акцептора электронов в солнечных батареях, вполне оправдано проводится большое количество квантово-химических расчетов HOMO-LUMO как экзоэдральных, так и эндоэдральных фуллеренов с разнообразными аддендами. В ряде статей [69-71] с помощью DFT-методов исследовали структуры и электронные свойства низших фуллеренов (C₂₀, C₃₀) и продуктов (P) их функционализации (C₂₀H₁₀, C₂₁H₁₂, C₃₀H₁₀, C₃₆H₁₂): PBE [67]/DZP с выборкой k-точек Monkhorst-Pack 1×1×100 для зоны Бриллюэна - [69], B3LYP/6-31G [70], B3LYP/6-311++G(d,p) [71]. Sikorska C. and Puzyn T. [73] с помощью квантово-химических методов (B3LYP/6-31G(d), PM6 [71]/3-21G(d) и PM7 [73]/3-21G(d)) воспроизвели напряжение холостого хода (V_{oc}) 15

репрезентативных производных $C_{60}R$ (где $R = Et, Me, Pr-n, Pr-i, Bu-n, Bn-i, He-n$ и тд) и одного из общеизвестных фенил- C_{61} бутилметилловый эфир ($PC_{61}BM$). Как оказалось, применение подхода B3LYP/6-31G(d) обеспечивает очень точные (в отличие от полуэмпирических методов) результаты. Roy J.K. с соавторами [75] предложили десять новых производных фуллерена C_{60} и C_{70} с разнообразными аддендами (замещённые группы: сложноэфирная, арильные, алкильные и тд) в качестве акцептора для полимерных солнечных элементов (батареи). Aguirre J.C. с соавторами [76] с помощью расчетов DFT (B3LYP/STO-3G [77]) выяснили, что превосходная локальная подвижность общеизвестного $PC_{61}BM$ обусловлена почти сферической природой ее молекулярных орбиталей, которые обеспечивают сильную электронную связь между соседними молекулами. Отмечается, что в сочетании методов DFT и рекурсивная компенсация движения во времени (TRMC) предоставляет инструмент для скрининга новых производных фуллеренов на предмет хорошей локальной подвижности при разработке неописанных молекул, способных улучшить макроскопическую подвижность электронов, предлагаемую $PC_{61}BM$. Представлены и два фуллерена-кандидата (6,9,12,15,18-пентакис(4-трет-бутилфенил)-1-гидро[60]фуллерен и 6,9,12,15,18-пентакис(4-метилфенил)-1-гидро[60]фуллерен) для использования в фотогальванике. Аналогичная работа опубликована ранее авторами статьи [77]. С помощью полуэмпирического метода PM3 [78, 79] исследованы производные фуллерена с различными потенциалами восстановления, успешно используемые как акцепторы электронов в объемных солнечных элементах с гетеропереходом. Одноточечные расчеты DFT (B3LYP/3-21G*) проводили с целью исследования энергетических уровней пограничных орбиталей; Morvillo P. and Bobeico E. сопоставили теоретически самые низкие уровни LUMO (рассчитанных методами PM3 и B3LYP/3-21G+) различных фуллеренов (2-OMe- $PC_{61}BM$, 4-OMe- $PC_{61}BM$, 2,5-OMe- $PC_{61}BM$, 3,4-OMe- $PC_{61}BM$, 2,3,4-OMe- $PC_{61}BM$, 2,4,6-OMe- $PC_{61}BM$, 2-SMe- $PC_{61}BM$, 4-SMe- $PC_{61}BM$, 2,3,4,5,6-F- $PC_{61}BM$, 2-Me- $PC_{61}BM$, 2-NHMe- $PC_{61}BM$, 3-OMe- $PC_{61}BM$, 2,3,4,5,6-OMe- $PC_{61}BM$) с напряжением холостого хода фотоэлектрического устройства на основе

смеси поли поли(2-метокси-5-(3',7'- диметилтокси)–1,4- фениленвинилен с акцепторными молекулами.

Vessally E. с соавторами провели анализы общей энергии, оптимизации геометрии, пограничных молекулярных орбиталей и плотности состояний продуктов взаимодействия между ионом Mg^{2+} и атомом Mg на наноструктурах, включая наноконус, нанотрубку, нанолист и наноклетку C_{60} (рис. 2) с использованием уровня теории $\omega B97XD$ [80] и базисного набора 6-31G(d) [82]. Изменения напряжения в V-ячейке располагаются в следующем порядке: конус>трубка>лист>клетка. Указанное исследование рассматривает возможность применения магния в качестве анода в батареях с учетом его высоких значений V ячейки. С помощью рассчитанных термодинамических параметров определяется энергия адсорбции: взаимодействие между ионом магния и поверхностью наноструктур сильнее, чем с атомом Mg. В результате становится очевидно, что эти наноструктуры подходят в качестве анодов магний-ионных аккумуляторов.

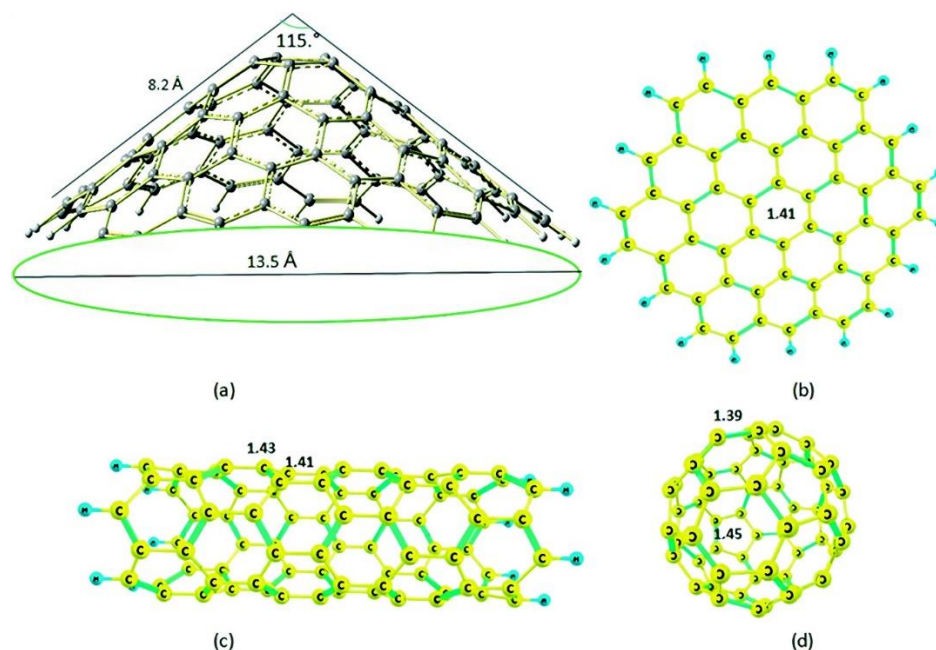


Рисунок 2. Оптимизированные молекулярные структуры (a) наноконуса; (b) нанолиста; (c) нанотрубки и (d) наноклетки [82]

Изучая производные фуллерена (MP, PC₆₁BM, PC₇₁BM, бис-PC₆₁BM and трис-PC₆₁BM) и их вклад в эффективность преобразования энергии органических солнечных элементов, группа ученых под руководством Zhang Y. [83] пришла, в

том числе, к следующим выводам: (1) фуллереновой клетки важнее чем число атомов углерода в его каркасе, чтобы влиять на локальные геометрические параметры, выравнивание уровней энергии, гиперполяризуемость и оптическое поглощение в видимой области; (2) самые низкие энергии (LUMO) почти одинаковы для выбранных производных фуллерена, а энергии орбиталей вблизи пограничных молекулярных орбиталей для бис-PC₆₁BM и трис-PC₆₁BM показывают двукратную и трехкратную квази-вырожденность, соответственно. Для решения поставленных задач ученые использовали дальнедействующий исправленный кулоновский ослабляющий функционал CAM-B3LYP [84] и базисный набор Попла 6-31G(d, p) и 6-31G+(d, p).

Помимо прочего Gayathri S.S. and Patnaik A. в статье [85] описали электронную структуру диада дидодецилоксибензол-C₆₀. DFT-расчёты методом B3LYP/3-21G(d) уровней энергии HOMO-LUMO показали, что большая часть электронного распределения LUMO располагается на сфероиде C₆₀, а HOMO – на доноре алкоксибензола с небольшим орбитальным коэффициентом, распространяющимся на мостик, что свидетельствует о слабом переносе заряда при взаимодействии между донором и фрагментом C₆₀ в основном состоянии. Отмечено отклонение от планарности, а именно двугранный угол ~13° между бензольным кольцом и кислородом алкилбензола, приводящий к искаженной конфигурации. Энергия этой планарной структуры всего на 8 кДж×моль⁻¹ выше, чем у оптимизированной структуры, и рассматривается как энергетический барьер для достижения молекулой планарности.

Небезынтересна публикация [86], где в процессе исследования долгоживущего разделения зарядов на больших расстояниях для системы ферроцен-порфириин-фуллерен, методами DFT рассчитали энергии реорганизации растворителей. Расчеты проводили для начальных и конечных электронных состояний с использованием равновесной и неравновесной сольватации, обеспечиваемой моделью диэлектрического континуума. Для порфириин-фуллереновая диада теоретические значения на 0.12 эВ меньше наблюдаемых, причем для ферроцен-порфириновая диады эта разница уменьшается до 0.03–0.09

эВ. Подобную разницу авторы объяснили использованием небольшого базисного набора (3-21G). В случае триад расчеты предсказывают связи для процессов разделения зарядов порядка тех, которые были выведены экспериментально. TD-DFT [86, 87] и CASSCF [88, 89] использовали для изучения кинетики внутримолекулярной реорганизации и реорганизации растворителя.

Для девяти образцов супрамолекулярных фуллерен-порфиринометаллопорфириновых триад с целью разработки и получения материалов для многообещающих экологически чистых фотоэлектрических устройств в работе [91] исследовали набор физико-химических величин: теоретические энергии НОМО, LUMO, величину запрещенной зоны, химическая жесткость, мягкость, химический потенциал, электроотрицательность, индекс электрофильности, электроноакцепторная способность.. Вычисления проводили с помощью метода DFTB+ [92], также применялся ZINDO/S [93] на основе метода HF [94, 95] с помощью программного обеспечения ORCA [43]. Оба метода являются полуэмпирическими, их использование обусловлено, в первую очередь, колоссальным в рамках квантовой химии размером триад. Авторы обнаружили, основное влияние на свойства комплексов оказывает двукратно порфириновый и металлопорфириновый фрагменты. При двойном увеличении комплекс показал более высокую электрофильность и способность акцептировать электроны, а также более низкую химическую твердость.

Применением метода B3LYP с базисным набором 6-311G(d, p) позволяет предсказывать и описывать структуры функционализированных фуллеренов, как, например, это имело место в случае гексабромфуллерена [96]. Переход между НОМО и LUMO выявил различные возможности переноса заряда. В работе [97] наряду с экспериментальным изучением влияния взаимного расположения донора электронов хлорина и акцептора электронов фуллерена C₆₀ на фотоиндуцированный перенос электронов, теоретически исследовались (DFT: TPSS [97]-D3 [98, 100] /def2-TZVP [52] //def2-SVP [52, 102]) различные супрамолекулярные хлорин-фуллереновые диады с определенным расстоянием и ориентацией (рис. 2).

В научной работе [103] описано исследование заряженных ($C_{59}X^-$, где $X = B, Al, Ga, In, \text{ and } C_{59}X^+$, где $X = N, P, As, Sb$) и нейтральных ($C_{59}X$, где $X = Si, Ge, Sn$) аналогов молекул фуллерена с использованием функционала B3LYP и базисного набора Штуттгарта-Дрездена содержащего псевдопотенциал для электронов углеродного ядра (SDDALL) [103]. В статье представлены структурные особенности, такие как длины связей, а также энергии НОМО-LUMO и E_{gap} . Авторы подчеркивают, что замена атома углерода фуллерена гетероатомом приводит к образованию уникального химического центра на поверхности фуллерена, который можно использовать в качестве реакционного центра или для изменения электронных свойств.

Еще одной многообещающей областью применения фуллерена и, в частности, эндоэдральных фуллеренов, можно считать их технологическое приложение: например, как наноразмерный переключатель, бит памяти и как кубиты для квантовых вычислений [105-110, 112].

Из-за крайних трудностей в производстве и выделении чистых образцов эндо-фуллеренов, теоретические изыскания – полезные инструменты в изучении и прогнозировании их структурных и электронных свойств. Фуллереновая клетка может рассматриваться в качестве клетки Фарадея [105], которая защищает атом, заключенный внутри от большинства применяемых полей; не более 25% поля проникает внутрь молекулы и ее можно рассматривать как почти идеальный «контейнер» или «ловушку» для любого высокореактивного комплекса [106].

В более ранних работах Achiba Y. с соавторами полуэмпирическим методом (AM1 [107]) исследовали электронные свойства $La@C_{82}$. Было обнаружено, что электронная структура вещества сильно зависит от положения атома La, который захвачен внутри клетки симметрии C_2 и прочно связан с атомами углерода клетки, а $La@C_{82}$ характеризуется сильными электронодонорными свойствами [108]. Полуэмпирические (PM3-UHF [79ф]) расчеты в [109] показали, что азот в $N@C_{60}$ является атомарным и не связан ковалентно с атомами углерода в каркасе фуллерена. Исследуя связывание атомов группы V ПСХЭ в фуллеренах, Larssona J.A. and Greer J.C. [110], помимо прочего, провели DFT-расчеты $N@C_{60}$ и $P@C_{60}$

(B3LYP) с привлечением базисного набора TZVP [102] в программном пакете Turbomole [44, 111]. Авторы пришли к выводу, что эндодральные атомы расположены в центре клетки и в значительной степени сохраняют свою атомную природу, а фуллереновая клетка претерпевает незначительные геометрические искажения, но подвергается "электронной деформации", ограниченной до нескольких молекулярных орбиталей. Атом «подвешен» в клетке за счет взаимного отталкивания между атомом и молекулой C_{60} и эффективно изолирован, так как он может быть подвергнут электронному и механическому исследованию посредством магнитных взаимодействий или колебательного возбуждения без существенного нарушения его молекулы-хозяина. Позднее Ren X.Y. с соавторами методом B3LYP/6-31G(d) изучали структурные и электронные свойства $C_4H_4@C_{60}$ [112]. Тетраэдран (группа симметрии T_d), расположенный в высокосимметричной (I_h) клетке фуллерена, снижает ее симметричность до C_{3v} . Как и в предыдущих работах, показано, что инкапсулированный C_4H_4 существует только в молекулярной форме и не адсорбируется на внутренней поверхности фуллерена.

Немаловажно, что само существование стабильной, высокосимметричной объемной молекулы фуллерена было теоретически предсказано [113] и квантово-химически описано [113] задолго до экспериментального обнаружения C_{60} . Позднее структура фуллерена с фундаментальной точки зрения была исследована в работах [113-118]. Так, в статье [114] методом B3LYP/6-31G* Lee K.H. с соавторами изучали ионные формы существования фуллеренов C_{60} и C_{70} . Это первая демонстрация совместного влияния электронного эффекта (конденсированные функции Фукуи граничащих молекулярных орбиталей) и геометрического эффекта (пирамидальные углы π -орбиталей) на кластер фуллерена, которая позднее оказалась полезной для выяснения реакционных центров на клетках фуллеренов. Молекулу фуллерена C_{60} проанализировали и с точки зрения глобальной и локальной реакционной способности в статье [115] с использованием двойного дескриптора, который адаптировали под высокую симметрию этой молекулы. Ранее полуэмпирическими методами (PM3) исследовали различные структуры димеров фуллерена, образованных под

внешним воздействием от простого до частично графитизированного материала [117]. Высшие фуллерены (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{90} , C_{96} , C_{180} , C_{240} , C_{320}) и теплоты их образования изучил Chan В. с соавторами [118]. Для расчетов использовали широкий диапазон двугибридных [118-124] и ряд популярных одногибридных DFT-методов, а также оценивалась их производительность. Обнаружилось, что использование величин B3LYP/6-31G (d) привело к небольшим отличиям от значений B3LYP/6-31G(2df, p). Используя наилучшие оценочные значения, авторы получили формулу $\Delta_f H$ на атом углерода = $722n^{-0.72} + 5.2$ кДж×моль⁻¹ (n = количество атомов углерода), которая позволяет оценить $\Delta_f H$ для высших фуллеренов.

В статье [120] Поклонский Н.А. с соавторами методом РМЗ в программе MORAS 7.0 исследованы качественные особенности полносимметричных мод колебаний молекулы C_{60} . Результаты расчетов показали, что такие колебания являются ангармоническими, и авторы предполагают наличие резонанса Ферми между высокочастотным режимом и режимом «дыхания». Данные, представленные в статье, могут быть использованы для дальнейшего улучшения модели фуллерена. В 2021 году та же группа ученых опубликовала всесторонний обзор методов, используемых для решения загадки образования фуллеренов [122]. В статье приводятся основные результаты и предлагается дальнейшая стратегия с использованием многомасштабного подхода, которая сочетает в себе различные методы моделирования, такие как атомистическое моделирование, кинетические модели и метод графов. Процесс образования фуллеренов авторы делят на две стадии: 1) самоорганизация углеродной системы без предшественников определенной структуры; 2) последующее преимущественное образование изомеров фуллеренов определенного строения. В статье основное внимание уделяется второму этапу, рассматриваются основные проблемы вышеперечисленных методов и подчеркивается, что проблема может быть решена только путем объединения всех подходов.

К электрохимическим и структурным особенностям производных фуллерена так или иначе прибегают при изучении механизма образования производных фуллерена.

1.2.2. Исследование механизма реакций функционализации фуллерена

Параллельно с постижением геометрических и электронных свойств функционализированных фуллеренов, активно исследуются термодинамические и кинетические аспекты функционализации. Изучение механизма реакции открывает широкие возможности вариации условий реакций *in situ* и позволяет ответить на многие теоретические вопросы. Не смотря на то, что химическая модификация фуллерена может достигаться разнообразными методами, описанными в разделе 2.1, в этом разделе мы сосредоточимся на процессах циклоприсоединения, наиболее типичными из которых представляются: реакция Дильса-Альдера [125], и, основной предмет исследования данной работы, реакция нуклеофильного [2+1]-циклоприсоединения Бингеля (или Бингеля-Хирша) [126, 127].

1.2.2.1 Чашеобразные полиены

Как отдельное направление можно выделить изыскания в области ближайших родственников фуллерена, а именно, чашеобразных полиенов, к которым применимы более точные методы квантово-химических расчетов (за счет меньшего числа атомов относительно систем фуллерена), и основные механизмы реакций которых показательны и для химии фуллеренов.

Mojića M. с соавторами использовали DFT методы для моделирования реакции Дильса-Альдера трииндентрифениленовый (тип [1+1]) и пентациклопентакораннуленовый (тип [2+2]) (рис. 3) фрагменты с молекулами этилена и 1,3-бутадиена [128]. Ученые задались целью доказать возможность использования реакций циклоприсоединения Дильса-Альдера для поэтапного наращивания и димеризации фрагментов фуллеренов в качестве способа получения C₆₀.

В статье приведены все стационарные точки на пути реакции, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d,p). TS подтверждены процедурой релаксации вдоль

внутренней координаты реакции (IRC [129]) – в каждом случае сечения FORWARD и REVERSE рассчитывались независимо. Представленные расчеты продемонстрировали возможность привлечения реакции Дильса-Альдера как метода для постепенного наращивания размера фрагментов фуллерена, что было подтверждено кинетическим и термодинамическим анализом.

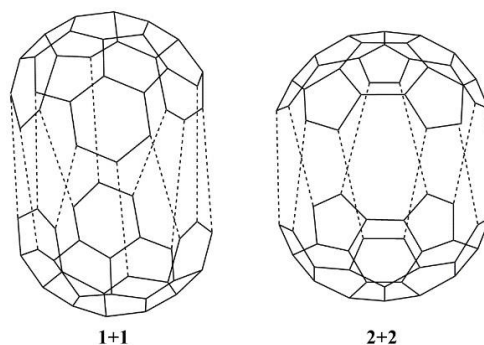


Рисунок 3. Реакция димеризации между двумя фрагментами типа [1+1] и между двумя фрагментами типа [2+2] [128]

TS указывают на то, что взаимодействия с этиленом благоприятны на вогнутой поверхности фрагментов, в то время как реакции с бутадиеном, более крупной молекулой, предпочтительны на выпуклой поверхности. Даже если фрагмент типа [1+1] стабильнее, чем [2+2] из-за его более низкой пирамидальной связи, наиболее благоприятны реакции присоединения бутадиена последнего варианта. В этом конкретном случае барьеры активации ниже, чем для других реакций, более того, свободные энергии процесса отрицательны, в отличие от положительных значений для иных.

Позднее те же авторы [130] использовали функционал B3LYP для выяснения влияния замены H^+ на границе трииндентрифенилена (фрагмент 1) и пентациклопентакораннулена (фрагмент 2) на ускорение реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера с 1,3-бутадиеном. Тестируемые заместители включали электронодонорные ($-NH_2$, $-OMe$, $-OH$, $-Me$, $-i-Pr$) и электроноакцепторные ($-F$, $-COOH$, $-CF_3$, $-CHO$, $-CN$, $-NO_2$) группы. Обзор механизмов реакции обнаруживает, что взаимодействие не сопровождается образованием Int, а возникающие TS (IRC = 0) трансформируются в продукты (FORWARD) и R (REVERSE) без признаков активированных комплексов. Авторы

суммировали рассчитанные стандартные значения энергии активации E_a , стандартные энергии Гиббса, энтальпии и энтропии активации предполагаемых реакций Дильса-Альдера. В случае двойного замещения фрагментов 1 и 2 только те, что замещены $-\text{NO}_2$, имеют более низкую энергию активации, чем незамещенные фрагменты. Значения энергии активации в случае монозамещенных фрагментов ближе к значениям, полученным для незамещенных. Однако только реакции фрагмента 1, замещенного одной группой $-\text{NH}_2$, $-\text{OMe}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$ или $-\text{NO}_2$, имеют более низкий энергетический барьер, чем тот же незамещенный фрагмент. А в случае фрагмента 2 E_a только, монозамещенной $-\text{NO}_2$ структуры, ниже, чем энергетический барьеры для незамещенного аналога. Таким образом, для обоих фрагментов 1 и 2, моно- и дизамещенных, самые низкие барьеры активации наблюдаются для замещения группами $-\text{NO}_2$.

1.2.2.2. Экзоэдральные фуллерены

Циклоприсоединение необъемных аддендов (1,4 – циклоприсоединение и 1,3 – диполярное циклоприсоединение)

Как продолжение развития квантово-химических исследований механизмов реакций с участием фуллерена, можно выделить циклоприсоединение необъемных аддендов, таких как озон [131] и трехатомная сера [133], на примере которых устанавливали наиболее выгодные позиции для атаки фуллереновой клетки.

С помощью метода теории функционала плотности РВЕ изучили систему фуллерен-озон: три режима синхронного добавления озона ([6,6]-, [5,6]- и 1,4-присоединение) к C_{60} и три режима добавления озона к C_{70} (ab-, cc- и de-присоединение) [131]. В работе рассчитан активационный барьер реакции, свидетельствующий о том, что связи [6,6] в фуллерене C_{60} наиболее благоприятны для воздействия озона и такое взаимодействие требует пренебрежительно малой энергии активации. Аналогичные расчеты осуществлены и для фуллерена C_{70} (наиболее выгодна атака озона по ab- и cc- связи C_{70}). Рассчитаны эффективные константы скорости соответствующих реакций, отлично согласующиеся с экспериментальными данными, что позволяет говорить о применимости гибридных и, в частности, РВЕ функционалов для моделирования

циклоприсоединения к фуллерену. К аналогичным выводам приходят и авторы работы [133].

Теоретические исследования механизма 1,3-диполярного циклоприсоединения дифенилдиазометана (DDMf) к фуллеренам C_{60} и C_{70} с привлечением метода функционала плотности M06-2X и в вакууме, и в растворителях осуществляли Суи С. Х. с соавторами [138]. На том же теоретическом уровне ученые изучили влияние диполярофила (используя общие акцепторы: тетрацианоэтилен (TCNE), 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон (DDQ), и хлоранил (CA)). Влияние заместителей на течение пяти процессов было исследовано путем моделирования реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения на примере 12 различных замещенных DDMf и пяти диполярофилов. Включая пять реакций с незамещенным DDMf, изучено 65 процессов 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Согласно модели искажения/взаимодействия, согласованная геометрия TS в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения имеет место в случае, когда участвующие 1,3-диполь или диполярофил искажаются в момент образования структуры TS, а затем искаженные реагенты взаимодействуют друг с другом, что приводит к продуктам.

Оптимизированная геометрия реагентов, Int, TS и продуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения DDMf, а также связи [6-6] фуллерена показаны на рис. 4. Интервалы между реагентами и TS сообщаются впервые. Термохимический анализ установил тот факт, что переход от реагентов к Int неблагоприятен, однако экзотермичен ($\Delta G_{Int} = 3.8$ ккал \times моль $^{-1}$): ΔG_{T} составляет 0.9 ккал \times моль $^{-1}$ и это свидетельствует о протекании спонтанного и экзотермического процесса [138]. От Int к продукту реакция должна преодолеть энергетический барьер активации, равный 16.9 ккал \times моль $^{-1}$. Остальные четыре процесса осуществляются по механизму, подобному взаимодействию C_{60} и DDMf. Значения ΔG^{\ddagger} составляют 16.9, 15.8, 14.6, 13.9 и 18.7 ккал \times моль $^{-1}$ для реакций DDMf и C_{60} , C_{70} , TCNE, DDQ и CA, соответственно (для абсолютных значений ΔG^{\ddagger} : CA> C_{60} > C_{70} >TCNE>DDQ).

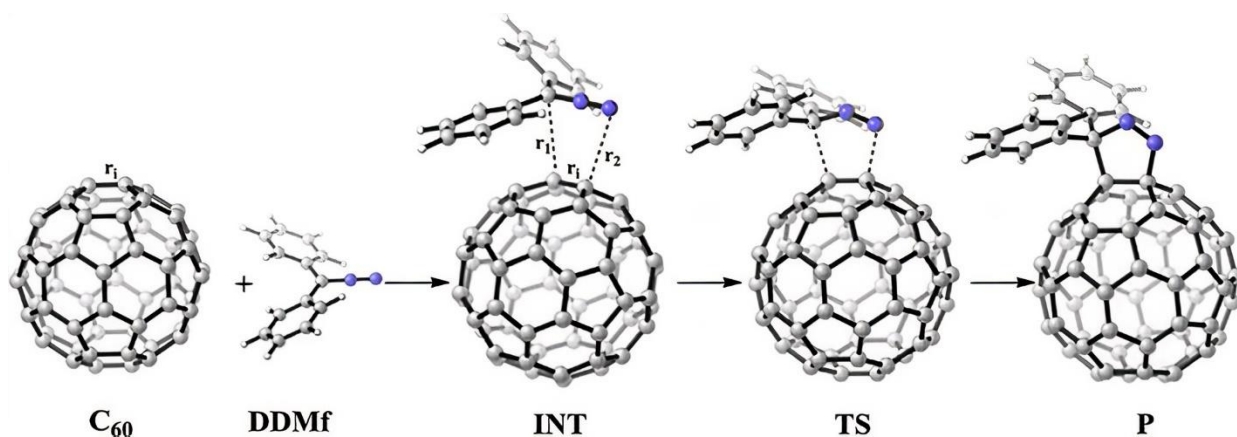


Рисунок 4. Путь реакции для реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения DDMf к C_{60} , рассчитанный методом M06-2X/6-31G(d,p) в газовой фазе. Серые, синие и белые шары обозначают атомы углерода, азота и водорода соответственно [138]

Изучая вышеперечисленные процессы, авторы пришли к следующим выводам: (1) экзопуть более благоприятен для реакций DDMf с DDQ (или CA) due to steric and thermodynamic effects; (2) за счет стерических и термодинамических эффектов; (2) реакция 1,3-дипольного цикла является прототипом перициклической реакции «без механизма». Однако для всех 65 реакций 1,3-дипольного циклоприсоединения между реагентом и TS располагался один Int; (3) искажение структур TS является сдерживающим фактором, но энергия взаимодействия способствует реакции. Кроме того, щель HOMO-LUMO имеет прямую связь с энергией взаимодействия; (4) растворители, такие как толуол и CH_3CN оказывают незначительное влияние на энергетический профиль реакции, а также на искажение и энергию взаимодействия для пяти незамещенных реакций; (5) электронодонорные группы (такие как $-MeO$ и $-Me$) способствуют, а электроноакцепторные группы (такие как $-Cl$, $-CF_3$, и $-NO_2$) предотвращают пять незамещенных реакций; и (6) бирадикальный путь для реакций DDMf с двумя фуллеренами маловероятен.

Иногда для демонстрации возможности протекания реакции используют DFT-расчеты по известной формуле изменения энергии Гиббса в зависимости от абсолютной температуры: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, без прямого установления механизма реакции (без нахождения Int и TS), как показано в [137]. В данной статье авторы

провели термодинамический анализ (Gaussian, PM3, UB3LYP/6-31G(d, p) для интервала температур 278 – 528 K) реакций с участием C₂₀, C₆₀, графена и воды, с использованием хлора в качестве катализатора и определил возможные химические реакции, приводящие к выделению водорода при температурах, близких к 300 K.

Реакция Дильса-Альдера

В химическом синтезе функционализации C₆₀ наиболее распространенной и почти классической представляется реакция циклоприсоединения Дильса-Альдера.

В публикациях [140, 141] показано, что метод B3LYP/6-31G(d) дает хорошую энергетику для простых реакций Дильса-Альдера и отличную геометрию для изогнутых полиаренов [142]. Расчеты так же производили и с помощью двухслойного подхода ONIOM [143] (ONIOM2) в различных комбинациях [144]. Авторы проанализировали результаты одноточечных вычислений для семи на тот момент совсем недавно определенных мета-гибридных функционалов: PW6B95 [59], PWB6K [59], M05 [145], M05-2X [146], M06 [147] и M06-2X [59, 147].

Авторы работ подчеркивают, что результаты одноточечных вычислений (SP) с привлечением метагибридных функционалов, доступных в NWChem [47], в целом, намного лучше полученных с чистыми и гибридными функционалами плотности результатов. Определенные с использованием методов M06/6-31G(d)//(ONIOM2(B3LYP/6-31G(d):SVWN/STO-3G) и M06-2X/6-31G(d)//ONIOM2(B3LYP)/6-31G(d):SVWN/STO-3G) дают энергии реакции и энергетические барьеры с небольшими ошибками: первый метод предпочтителен для энергий процесса (ошибка составляет ± 1.5 ккал \times моль⁻¹), а второй – для энергетических барьеров (ΔH^\ddagger переоценивается только на ± 0.2 ккал \times моль⁻¹). Последние отклонения находятся в пределах диапазона точности для одиночных эталонных методов DFT. Поскольку наличие точных энергетических барьеров важнее, чем энергий реакции, Osuna S. с соавторами рекомендует в качестве надежного и доступного метода вычисления для изучения реакционной способности [6,6]-связей в фуллеренах и нанотрубках либо ONIOM2 (M06-2X/6-31G(d):SVWN/STO-3G), либо M06-2X/6-31G(d)//ONIOM2(B3LYP/6-

31G(d):SVWN/STO-3G), хотя такие методы, как ONIOM2 (M06/6-31G(d):SVWN/STO-3G) или ONIOM2 (PW6B95/6-31G(d):SVWN/STO-3G) также показывают удовлетворительные результаты [139].

С помощью методологии DFT (B3LYP/6-31G*) в работе [148] удалось показать, что высокая реакционная способность и региоселективное присоединение в процессе Дильса-Альдера обусловлены смещением π -орбитали у двойной связи фуллерена.

Рассматривая возможные типы циклоприсоединения 1,3-*cis*-бутадиена к фуллерену в рамках реакции Дильса-Альдера, авторы статьи [149] обнаружили Int и TS (рис. 5), термодинамические показатели которых они впоследствии также изучили с помощью функционала M06-2X. Первоначальные теоретические расчеты с базисным набором 3-21G(d) обнаружили, что порфирины имеют более сильное комплексообразование с C_{70} , чем с C_{60} . Расчеты теории функционала плотности (DFT) также выявили, что некоторые из сайтов C_{70} характеризуются более высокими значениями энергии реакции, чем C_{60} , что вполне объяснимо менее устойчивым строением первого.

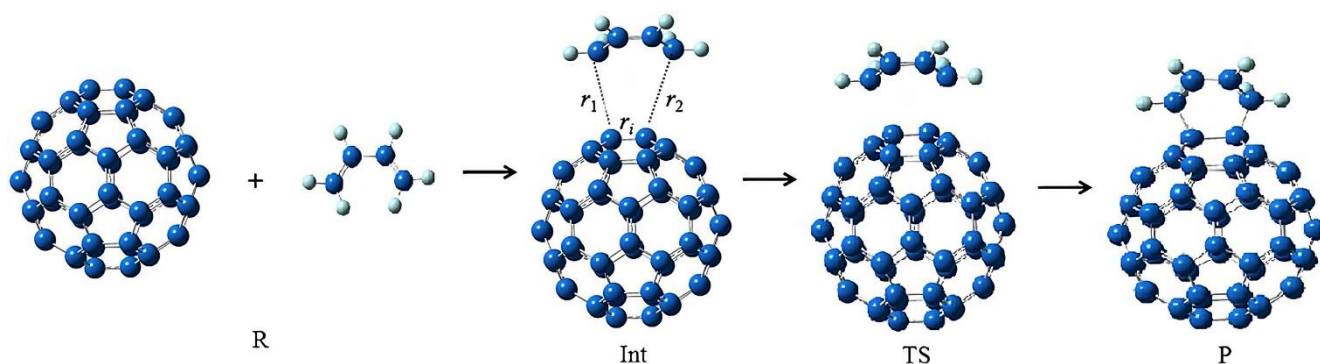


Рисунок 5. Структуры реагентов (R), промежуточного соединения (Int), переходного соединения (TS) и продукта (P) реакции Дильса-Альдера 1,3-*cis*-бутадиена с C_{60} [149]

Позднее в публикации [150] ученые провели масштабное исследование 1,3-диполярного циклоприсоединения дифенилдиазометана к C_{60} и C_{70} . Их выводы подтверждают незначительное влияние толуола на энергетический профиль реакции, более благоприятный экзо-путь из-за стерических и термодинамических

взаимодействий, а так же тот факт, что щель НОМО-LUMO имеет прямую связь с энергией взаимодействия.

Реакция Бингеля

Фундаментальное исследование, касаемое региоселективности полиприсоединения (рис. 6), провел в 1996 году Djojo F. с соавторами [151]. Используя первоначально полуэмпирический метод AM1, а затем метод HF/3-21G, авторы пришли к следующим выводам, которые дополняют существующие экспериментальные данные: (1) Предпочтительными продуктом реакции в большинстве случаев являются экваториальные и *trans*-3-изомеры; (2) Образование *cis*-1-изомера возможно только при отсутствии стерических затруднений, создаваемых аддендом. В данном случае основными продуктами реакции будут *cis*-1 и экваториальные изомеры; (3) Присоединение по e'' – связи более предпочтительно, чем атака по e' – позиции.

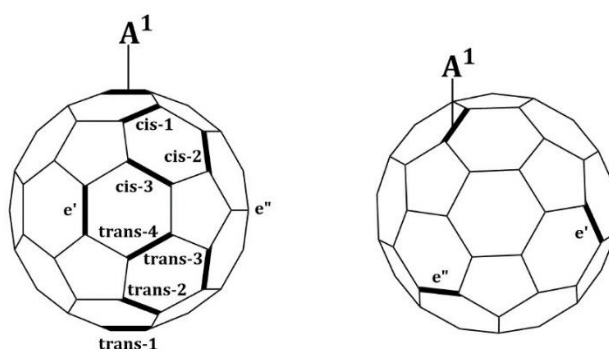


Рисунок 6. Позиционные расположения [6,6] двойных связей относительно первого адденда A^1 в 1,2-моноаддукте C_{60} [151]

Данные, приведенные в [152] показывают, что вышеперечисленные принципы справедливы не только в случае бис-присоединения, но и при образовании аддуктов полициклопропанирования (от трис- до гексакис-).

Martínez-Herrera M. с соавторами рассматривали энтальпии образования и горения метанофуллеренов бингелевского типа: диэтил 1,2-метано[C_{60}]фуллерен-61, 61-дикарбоксилат и диэтил 1,2-метано[C_{70}]фуллерен-71, 71-дикарбоксилат, без установления механизма реакция и энергии активации. Расчетные данные авторов хорошо соотносятся с результатами, полученными ими же в ходе эксперимента. Достигнутое совпадение вновь подтвердило пригодность гибридного функционала

V3LYP для расчета подобных структур [153].

В процессе синтеза в рамках методологии Бингеля нового дибензилметанофуллерена е,е,е-трис аддукта Bräse S. с соавторами обнаружила и смогла выделить высший гексасис-аддукт [154]. Расчеты DFT показали, что между шестью аддендами аддукта нет значительных стерических затруднений и структурные параметры внутри дикетонного фрагмента практически не изменяются при сравнении моно[бис(бензоил)метано]фуллерен с гексасис[бис(бензоил)метано]фуллерен.

С целью оценки эффективности различных типов функционалов плотности, были применены функциональный блок BP86 [134, 135] generalized gradient approximation (GGA), функционал meta-GGA [155-158] TPSS и гибридный функционал V3LYP [54,55]. Каждый функционал использовался в сочетании с базисным набором def2-SV(P) [102]. Природа полученных стационарных точек (минимальная или седловая точка первого порядка) подтверждена анализом силовых постоянных и частот колебаний. Все расчеты проводились в программном пакете TURBOMOLE [44].

На процесс циклопропанирования фуллерена по Бингеля огромное влияние оказывает сильное основание. Эту роль изучили на примере ароматической системы, что суммировано в виде статьи [159], опубликованной Zhang H. с соавторами в 2018 году. В ней представлен возможный механизм катализа для энантиоселективного внутримолекулярного S_N2 - нуклеофильного замещения альдегида с трехзамещенными бромистыми аллилами. Исследована также роль DBU и N-гетероциклических карбенов (NHC) в данном процессе. Расчеты, описанные в статье, проводились в программном пакете Gaussian с использованием интегрального уравнения поляризованной континуальной модели (IEFPCM [159-163]) на уровне M06-2X/6-31G(d, p). Во всех обсуждениях применяли энергию Гиббса.

Результаты расчетов показывают, что каталитический цикл процесса четырехстадийен, включая нуклеофильную атаку NHC на субстрат, генерацию Int, S_N2 - нуклеофильное замещение и, наконец, регенерацию NHC вместе с продуктом

(рис. 7). Стадия нуклеофильного замещения S_N2 была представлена как шаг, определяющий скорость и энантиоселективность. Энергетический барьер через TS, приводящее к R-конфигурации P, оказался ниже, чем к S-конфигурации, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами. DBU вводится в эксперимент как основание, и девятый атом этого соединения (рис. 16) располагает парой свободных электронов, в связи с чем DBU применяется для содействия переносу протона. Тщательный анализ профилей реакции, обнаружил, что барьеры переноса протонов элементарных ступеней через TS3 (25.4 ккал×моль⁻¹) и TS5 (22.8 ккал×моль⁻¹) в действительности похожи, но относительная энергия TS3 (38.6 ккал×моль⁻¹) намного выше, чем у TS5 (25.0 ккал×моль⁻¹).

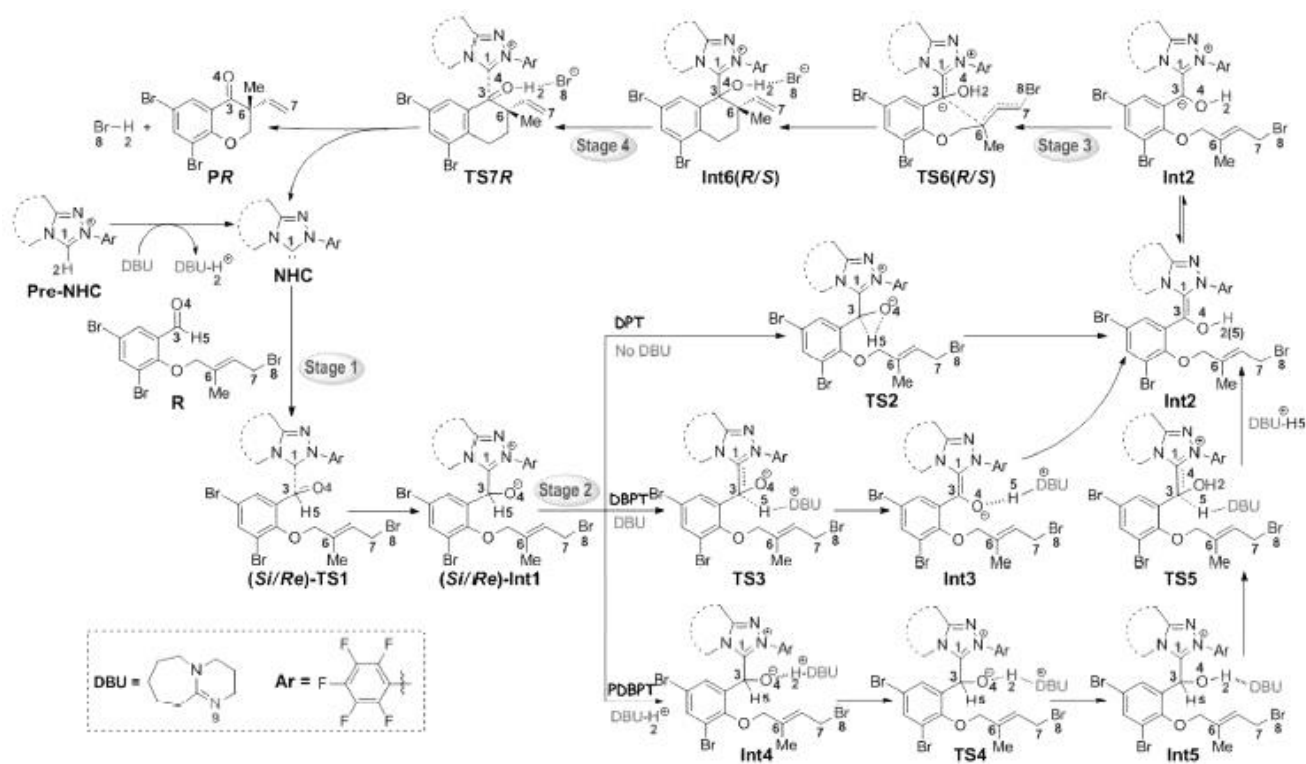


Рисунок 7. Механизм реакций, предложенный Zhang H. с соавторами [159]

Рассчитанные свободные энергии показывают, что энергии Int4, TS4 и Int5 более чем на 10 ккал×моль⁻¹ ниже, чем в случае S_i-Int1. Полученные результаты демонстрируют следующее: DBU-H⁺ в состоянии снизить все стационарные точки на энергетическом профиле пути и основная причина этого заключается в том, что комбинация DBU-H⁺ с S_i-Int1 придает системе большую энергетическую стабильность. Еще одна важная роль DBU – нейтрализация отрицательных зарядов

на атоме кислорода для уменьшения разделения зарядов и стабилизации стационарных точек вдоль координат реакции. Помимо описания роли DBU, публикация [159] содержит структуры TS и Int.

1.2.2.3. Эндоэдральные фуллерены

Реакция Дильса-Альдера

Обширное количество разработок посвящено исследованию образования эндоэдральных фуллеренов. Продолжая свои изыскания, авторы [163] изучили и эндоэдральные продукты $M_3N@C_{80}$ ($M = Sc, Lu, Gd$). Оценена и термодинамическая стабильность, и кинетические аспекты реакции Дильса-Альдера *s-cis*-1,3-бутадиена на всех связях клеток I_h-C_{80} и $D_{5h}-C_{80}$ и их эндоэдральных производных в программном пакете ADF [41] (метод BP86/TZP//BP86/DZP). Фактическая оптимизация геометрии и поиск TS (рис. 18) были выполнены с помощью программы QUILD [165] (QUantum-regions Interconnected by Local Descriptions), которая функционирует как оболочка для программы ADF [41].

Отметим некоторые выводы, сделанные авторами на примере скандия в качестве металла нитридного кластера: расчеты BP86/TZP//BP86/DZP показали, что все эндоэдральные виды менее реакционноспособны, чем их гомологичные полые клетки. В случае варианта, когда Sc_3N инкапсулирован внутри икосаэдрической клетки, аддукт [5,6] стабильнее, чем [6,6] на $12 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$. Однако разница энергий между соответствующими TS заметно меньше ($4 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$). Связь $D_{5h}-b$, наиболее соответствующая уникальному [5,6]-типу связи в икосаэдрической клетке – самая реакционноспособная с кинетической точки зрения относительно I_h во всех случаях, что согласуется с экспериментальными данными.

Описан синтез и характеристики нового Li^+ -инкапсулированного производного фуллерена $[Li^+@C_{60}(C_6H_8)](PF_6^-)$ в результате реакции Дильса-Альдера $[Li^+@C_{60}](PF_6^-)$ с 1,3-циклогексадиена [6]. При этом удалось найти TS и, соответственно, величину активационного барьера изучаемого процесса (рис. 8).

Несмотря на то, что авторы в своей работе использовали DFT-функционал M06-2X, отмечено, что гибридный функционал B3LYP так же хорошо согласуется с экспериментальными данными.

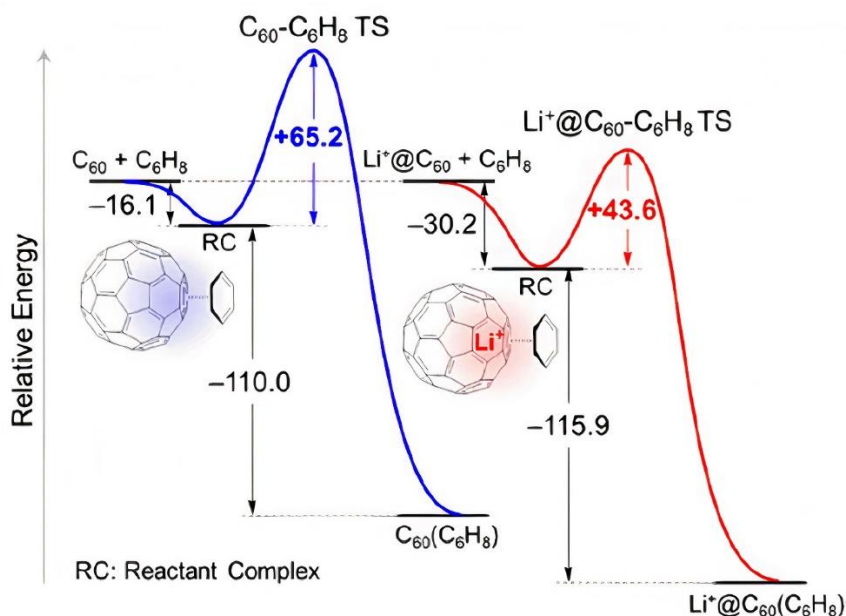


Рисунок 8. Энергетическая диаграмма (в кДж×моль⁻¹) для реакции Дильса-Альдера: чистый C₆₀ (left) и Li⁺@C₆₀ (справа) с C₆H₈, рассчитанный DFT-методом (M06-2X/6-31G (d)). Структуры переходного состояния C₆₀-C₆H₈ (to the left) и Li⁺@C₆₀-C₆H₈ (to the right) [6]

Аналогичные исследования по влиянию катионов щелочных металлов и металлов с большими зарядами на реакцию способность и региоселективность C₆₀ проводили Cui C.-X. и Liu Y.-J. [166]. В итоге работы сделаны следующие выводы: (1) для изолированных молекул M⁺@C₆₀ (M = H, Li, Na и K) и Ca²⁺@C₆₀ положение катионов металлов внутри клеток C₆₀ было различным; (2) взаимодействия между катионами металлов и C₆₀ являются экзотермическими и эксергонными, за исключением Cs⁺; (3) реакции [6-6] связей согласованные и синхронные, тогда как все процессы по [6-6] связям согласованные и асинхронные; (4) катионы металлов могут способствовать взаимодействию циклопентадиен и C₆₀, поскольку уменьшают барьеры активации и реакции становятся более экзотермическими и эксергонными или менее эндотермическими и

эндергоническими; (5) Na^+ обладает относительно сильной каталитической активностью среди $\text{M}^+@C_{60}$, и циклоприсоединение Дильса-Альдера цикlopентадиена к $\text{Ca}^{2+}@C_{60}$ происходит легче, чем все пять $\text{M}^+@C_{60}$; (6) инкапсулированные катионы изменяют как энергии искажения, так и взаимодействия и комбинированный эффект способствует протеканию реакций Дильса-Альдера катион-инкапсулированных молекул C_{60} ; (7) разрыв НОМО- LUMO снижается по мере протекания процесса, что облегчает взаимодействие между реагентами; (8) активационный барьер в растворителе подобен барьеру активации в вакууме для всех реакций, но теплота реакции благоприятнее для прямых процессов $\text{M}^+@C_{60}$; (9) инкапсулированные катионы металлов с большим зарядом повышают реакционную способность связи [6-5] в C_{60} , что важно, особенно когда аддукт [6-5] – целевой продукт.

Свойства $\text{M}^+@C_{60}$ ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$ и Ca) теоретически исследованы с помощью теории функций плотности (M06-2X), кроме того обозначенные соединения описаны термодинамически (рис. 9) [166].

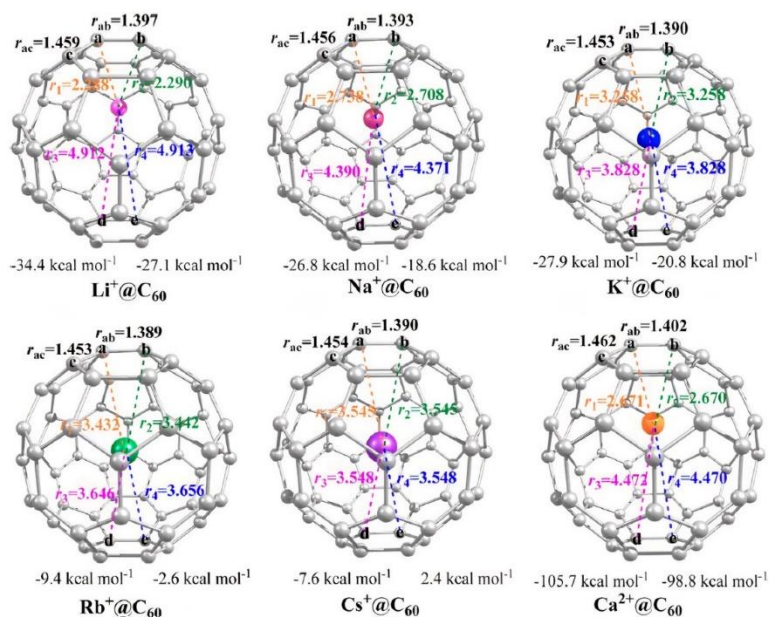


Рисунок 9. Доминирующие геометрические параметры (в Å) и энергия взаимодействия (ккал×моль⁻¹) в энтальпии (слева) и энергии Гиббса (справа) $\text{M}^+@C_{60}$, рассчитанных на уровне M06-2X/6-31G(d, p) [166]

Влияние толуола на структуры всех стационарных точек мало для изученных процессов. Для двух реакций не инкапсулированного C_{60} относительные энтропии и энергия Гиббса RC, TS и продуктов находятся в пределах $1 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$ (рис. 10).

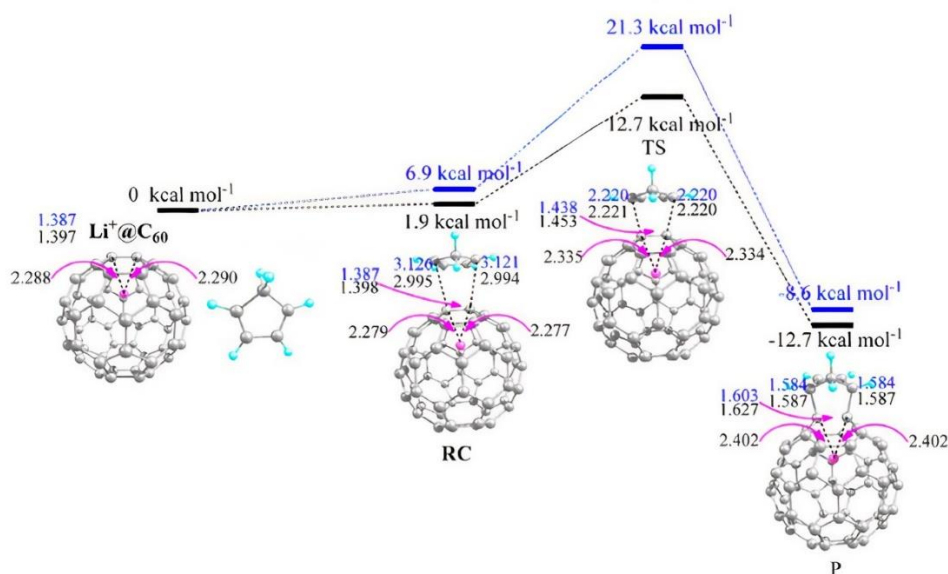


Рисунок 10. Профили энергии реакции (энергия Гиббса) и доминирующие структурные параметры (в Å) RC, TS и продуктов для [6–6] связей пустого C_{60} (синий) или $Li^+@C_{60}$ (черный), рассчитанного в M06-2X/6-31G (d, p) уровень теории. Также показаны расстояния между Li^+ и двумя атакованными атомами углерода [166]

Присоединение по Дильса-Альдера циклопентадиена к $Li^+@C_{60}$ по связи [6,6] ниже почти на $2.0 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$. В других реакциях присоединения циклопентадиена к $M^+@C_{60}$, где $M^+ = Na^+, K^+, Cs^+, Rb^+$ как по связи [6,6], так и по связи [6,5], толуол лишь незначительно снижает энергетический барьер.

При преобразовании реагентов в продукты длины двух новых возникающих связей C-C (r_5 и r_6) становятся короче, тогда как r_1 , r_1 и r_2 – длиннее, что сопровождается постепенными изменениями в гибридизации C_a и C_b от sp^2 до sp^3 [166]. Расположение Li^+ в клетке C_{60} не фиксировано. Когда циклопентадиен приближается к $Li^+@C_{60}$, r_1 и r_2 изменяются с 2.288 и 2.290 Å в R до 2.402 и 2.402 Å в P, соответственно; таким образом, Li^+ движется к центру клетки фуллерена по мере протекания реакции. Длины r_5 и r_6 в TS шестичленного углеродного кольца почти равны (2.220 и 2.221 Å) и это свидетельствует, что реакция является

синхронным процессом. Оба r_5 и r_6 в TS почти такие же, как и связи [6-6] полого C_{60} . В других пяти реакциях связи [6-6] имеются процессы, аналогичные реакциям связи [6-6] в реакции $Li^+@C_{60}$, за исключением того, что r_5 и r_6 в TS все более длинные (более ранние TS), чем в [6-6] связь пустой реакции C_{60} .

Исходя из вышесказанного можно констатировать, что на данном этапе развития изысканий основные усилия научных работников были сосредоточены на описании реакции Дильса-Альдера и в меньшей степени касались реакции Бингеля, что отчасти объясняется ее более поздним открытием. Однако в последние годы интерес к реакции и постижению ее механизма резко возрос, что нашло отражение в интенсификации публикаций на данную тему в научных изданиях.

Реакция Бингеля

Реакция Бингеля-Хирша представляет собой процесс циклопропанирования, в котором фуллерен и диэтилбромомалонат взаимодействуют в присутствии сильного основания, например, DBU или NaN, с образованием метанофуллерена или фуллероида [166]. Проведенные ранее расчеты этого процесса методом DFT показали, что открытый аддукт [6,6] стабильнее закрытого, а вращение металлического кластера внутри клетки частично затруднено после образования продукта [167].

Martínez J.P. с соавторами провели квантово-химическое исследование региоселективности, термодинамики и кинетики 65 возможных механизмических путей присоединения по Бингеля-Хирша диметилбромомалоната к эндоэдральному металлофуллерену $La@C_{2v}-C_{82}$. Они представляются результатом сочетания присутствующих в $La@C_{2v}-C_{82}$ 24 неэквивалентных атомов углерода и 35 различных связей при использовании расчетов DFT с поправкой на дисперсию (рис. 11) [1].

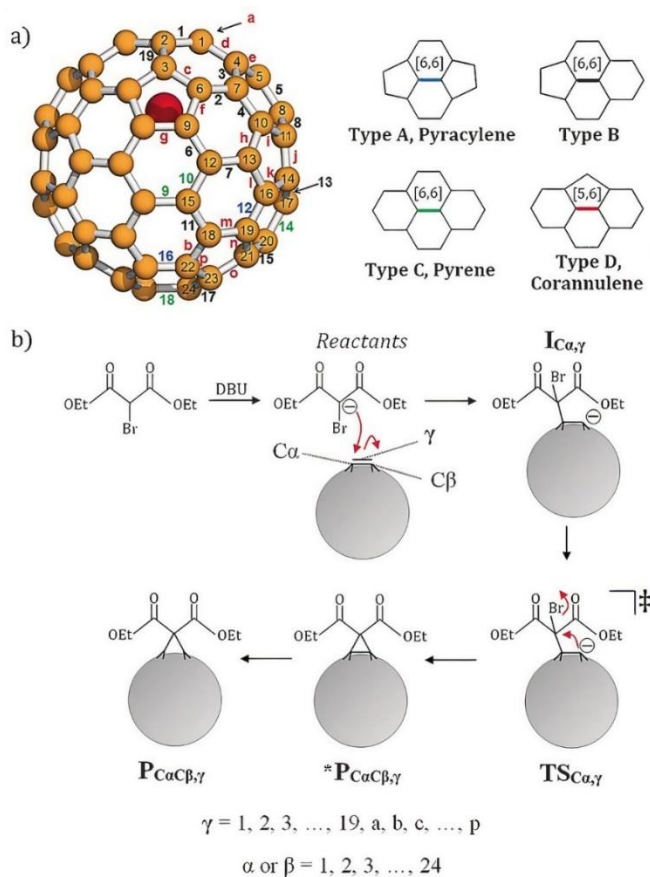


Рисунок 11. а) 24 неэквивалентных атома углерода и 35 различных связей $\text{La}@C_{2v}\text{-C}_{82}$. Для связей цифры обозначают связи [6,6], а строчные буквы обозначают связи [5,6]. Типы облигаций различаются цветовым кодом (тип А: синий, тип В: черный, тип С: зеленый, тип D: красный). Метки, присвоенные теми же авторами в предыдущей работе [168] б) Общий механизм нуклеофильной [2+1] реакции Бингеля-Хирша с $\text{La}@C_{2v}\text{-C}_{82}$ [1]

Предложена оптимизация 24 из 26 возможных TS [1]. Самые низкие энергии активации соответствуют $\text{TS}_{\text{C}15,11}$ и $\text{TS}_{\text{C}3,19}$ составляют 5.7 и 6.3 ккал×моль⁻¹. Тем не менее $\text{I}_{\text{C}15,11}$ и $\text{I}_{\text{C}3,19}$ дестабилизированы относительно $\text{I}_{\text{C}2,19}$ на 14.8 и 7.3 ккал×моль⁻¹, соответственно. Фактически, в случае образования $\text{I}_{\text{C}15,11}$, скорее всего, разложился на реагенты, поскольку процесс возникновения этого Int определенно неблагоприятен ($G_{\text{tot}} = -0.2$ ккал×моль⁻¹), поэтому путь реакции с самым низким энергетическим барьером, но дестабилизированным Int был отброшен. В этой связи делается заключение, что предпочтителен маршрут синтеза производного фуллерена по связи 19, а не на связи 11 (хотя полностью исключить возможность образования последних нельзя). Изолированная структура моноаддукта $\text{La}@C_{2v}\text{-C}_{82}$

C_{82} соответствует $P_{C_{2}C_{3},19}$, то есть фуллероиду, образованному по связи [6,6], что согласуется с экспериментальными данными [3].

Авторы также изучили относительную стабильность моноаддуктов с открытой/закрытой клеткой (фуллероид/метанофуллерен) и пришли к следующим выводам: (1) Во всех случаях, когда можно было оптимизировать как аддукты с закрытой, так и открытой клеткой, структура фуллероид оказалась более стабильной, чем аддукт метанофуллерена, за исключением случая $*P_{C_9C_9,g}$; (2) Барьер реакции для превращения циклопропанированного аддукта в фуллероидную структуру составляет около 1 ккал×моль⁻¹.

Все расчеты DFT были выполнены с привлечением программы ADF [41]. Для расширения молекулярных орбиталей использовался несокращенный набор орбиталей Слейтера (STO) качества двойного z(DZP) и тройного z(TZP), содержащих диффузные функции и один набор функций поляризации. Приближение замороженного ядра (FCA) [41] применяли во время процедуры SCF для основных орбиталей C, O и La (1s для C и O и 1s2s2p3s3p4s3d4p для La). Функционал BP86 использовался для самосогласованного расчета энергий и градиентов. Авторы подчеркивают: несмотря на то, что стандартные функционалы DFT, такие как BP86, недооценивают энергетические барьеры [169] эта недооценка одинакова для всех переходных состояний системы, и не должна влиять на основные выводы. Показано, что дисперсионные поправки необходимы для корректного описания термодинамики и кинетики процессов с фуллеренами, нанотрубками и другими системами [170]. Оптимизация геометрии проводилась без ограничений симметрии в газовой фазе. Все стационарные точки характеризовались аналитическими частотными расчетами. Электронные энергии были определены в решении с базисным набором TZP, установленным с помощью одноточечных энергетических расчетов при геометриях, оптимизированных с помощью DZP (то есть BP86-D3 (BJ)/TZP//BP86-D3 (BJ)/DZP). Энергию Гиббса в растворе (G_{tot}) рассчитывали по электронным энергиям на уровне теории (COSMO: толуол). Показано, что геометрия газовой фазы практически идентична таковой, оптимизированной под неявным присутствием толуола [1].

Следует отметить успешную работу Alegret N. с соавторами, касающуюся квантово-химического описания реакции Бингеля-Нирша для экзофуллеренов ($Gd_3N@C_{2n}$ ($2n = 82, 84$), моделируемых с помощью $Y_3N@C_{2n}$ -системы). Так, в статье [4] оптимизированы R, P, RC, найдено TS. По сути, реакция Бингеля-Хирша представляет собой тип нуклеофильного [2+1]-циклоприсоединения, в котором броммалонат реагирует с фуллереновой клеткой. Согласно схеме, представленной на рисунке 12, реакция Бингеля-Хирша происходит в две отдельные стадии. На первой – заряженный Int образуется практически безбарьерным способом за счет взаимодействия депротонированного броммалоната с фуллереном. После этого высвобождается бромид-анион и наводится вторая связь между малонатом и клеткой.

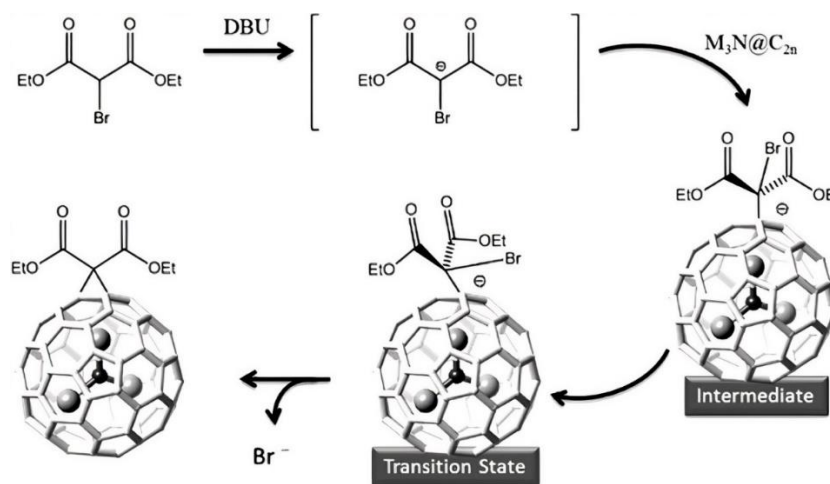


Рисунок 12. Механизм реакции броммалоната с фуллереновой клеткой [4]

В вышеописанном исследовании найден набор Int и TS. Следует отметить, что энергетические различия между Int не так значительны, как для продуктов-конформеров. Выявлено, что TS с минимальной энергией – это P, которые представляют собой моноаддукты на связях типа [6,6] (рис. 13). Ориентации с одним ионом Gd^{3+} , направленным в сторону пенталеновой единицы, выбраны для каждого региоизомера и промежуточного звена из-за ограниченного вращения кластера Gd_3N в этих клетках. Затем рассматривалась модель, в которой Gd^{3+} был заменен на Y^{3+} , т.к. расчеты с металлами, у которых есть незаполненные 4f-оболочки, еще не являются рутинными.

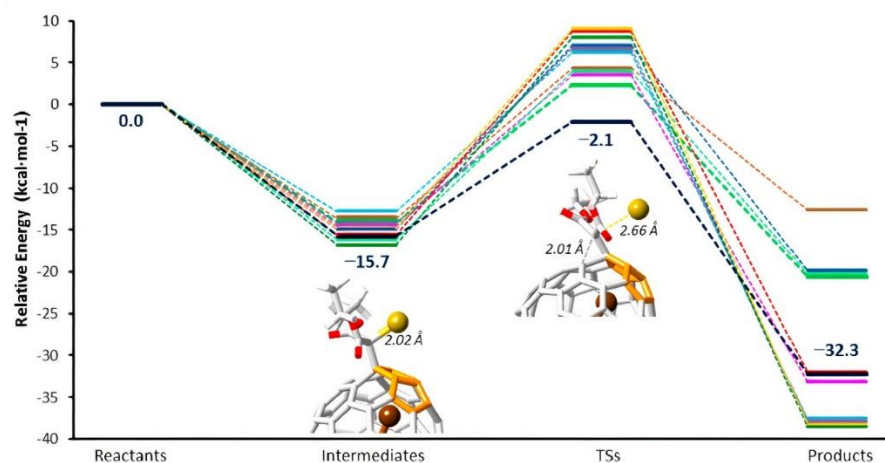


Рисунок 13. Энергетическая диаграмма (в ккал×моль⁻¹) относительных энергий различных Int и TS для реакции Бингеля-Хирша между Y₃N@C_s-C₈₂ и броммалонатом, с учетом эффекта растворителя орто-дихлорбензола (o-DCB) [4]

Продукты, находящиеся под кинетическим контролем реакции Бингеля-Hirsch на Sc₃N@C_{2n} (2n = 80, 68), ни что иное, как аддукты на связях типа [6,6] вблизи пенталенового звена. Разность энергий между первым набором моноаддуктов и остальными возможными региоизомерами составляет более 11 ккал×моль⁻¹ [4]. Все стационарные точки первоначально рассчитаны с привлечением ADF 2009 с базисным набором Слейтера качества TZP [172] и функционалом BP86. На втором этапе наиболее стабильные Int и TS повторно оптимизированы с помощью функционала M06-2X и базисным набором 6-31G** [4].

Обширная теоретическая работа, касающаяся присоединения броммалонатов Бингеля-Хирша к эндодральным фуллеренам, содержащим нитрид скандия, проведена уже упомянутыми авторами [5]. Поставленные задачи решались с помощью методологии DFT (BP86/TZP) с комбинированным использованием кодов ADF2009 [41] и Gaussian [12]. Оптимизация геометрии седловых точек впервые была проведена с квантовыми областями, связанными локальными описаниями (QUILD). На следующем этапе минимумы (R, Int и P), а также TS, полученные на уровне BP86/TZP, использовались в качестве начальных геометрических фигур и пересчитывались с помощью функционала M06, который адекватнее описывает термодхимию, с привлечением базисного набора 6-311G**.

Эффекты растворителя в оптимизированных геометриях учитывались одноточечными расчетами энергии с применением модели поляризуемого континуума (PCM) [163] для моделирования эффектов *o*-DCB.

Как и предполагалось ранее для того же типа реакции на полой молекуле C_{60} , авторы подтвердили, что образование Int – безбарьерный процесс [5]. Были рассчитаны разнообразные Int, возникающие при добавлении броммалоната к $Sc_3N@C_{80}$. В этих структурах малонатная группа связана с одним атомом C клетки (C_α), как показано на рис. 14. Для образования конечного продукта malonate должен связывать второй атом C углеродной клетки, обозначенный как C_β , который также соединен с C_α в нефункционализированном фуллерене. Поскольку каждый атом C_α фуллерена связан с тремя атомами C_β , через три различающихся TS возможно возникновение соответствующих продуктов, которые могут быть получены из одного Int, если разрешено вращение вокруг связи C_α - C_{mal} (рис. 14). Правильная конформация броммалоната в Int для генерации данного TS – это конформация, в которой уходящая группа Br расположена в плоскости, определяемой атомами C_{mal} , C_α и C_β . Последние образуют двугранный угол 180° , как показано на рис. 14 б.

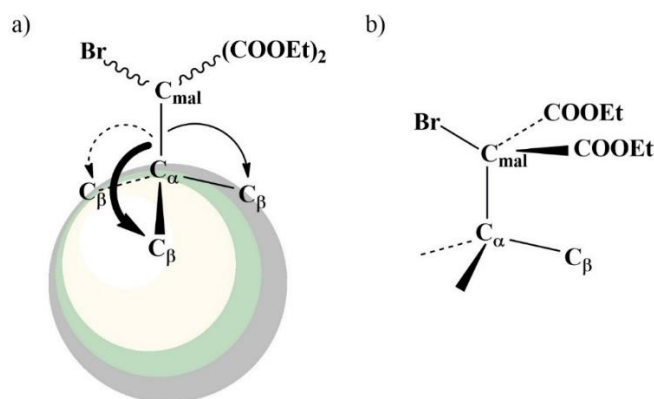


Рисунок 14. а) Пути, которыми может следовать каждый промежуточный продукт на пути к формированию продукта через различные TS. Три возможных пути показаны тонкими, пунктирными и жирными стрелками б) Ориентация броммалоната в интермедиате с образованием моноаддукта по связи C_α - C_β [5].

Результаты показывают, что три Int охватывают диапазон энергий всего в 3 ккал×моль⁻¹. TS, полученный из Int 2b, имеет минимальную энергию. Энергия всех остальных TS более чем на 5 ккал×моль⁻¹ выше (рис. 15). Поскольку

определяющим скорость протекания процесса Бингеля-Хирша является превращение Int в продукт, авторами сделан вывод о предпочтительности с кинетической точки зрения получения продукта с минимальной энергией TS, то есть аддукта [6,6].

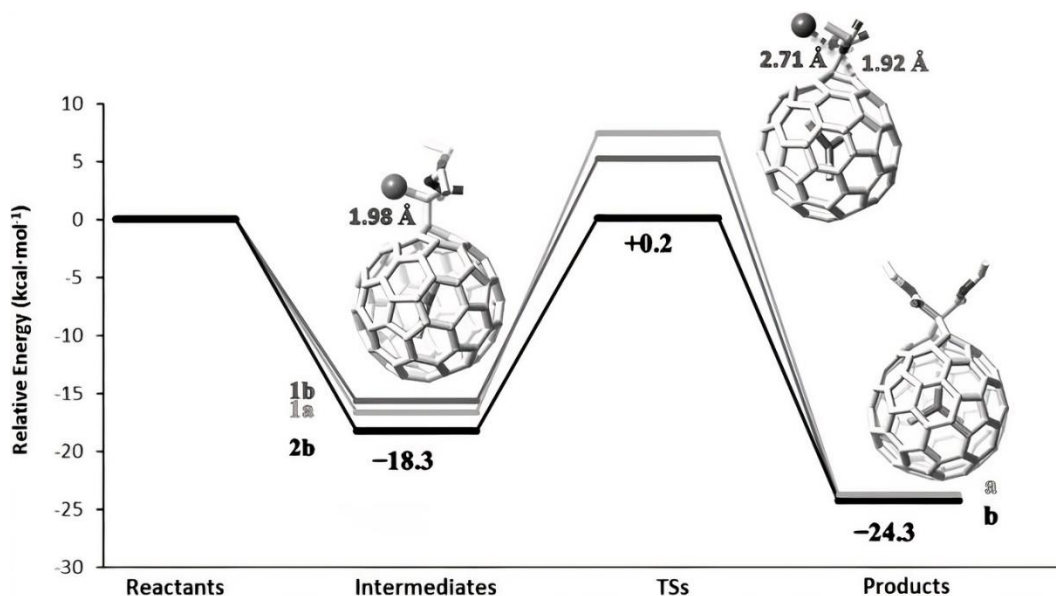


Рисунок 15. Энергетические профили (в ккал×моль⁻¹) для добавления броммалоната Бингеля-Хирша к Sc₃N@I_h-C₈₀ с учетом эффектов растворителя (o-DCB). Черные, темно-серые и светло-серые линии соответствуют реакционным путям 2b, 1b и 1a соответственно. Связь Br-C_{mal} увеличивается с 1.92 и 1.98 Å в R и Int, соответственно, до 2.71 Å в TS [5]

Подобные расчеты для фуллерена Sc₃N@D₃-C₆₈ без IPR демонстрируют аналогичные пути реакции, несмотря на отличную топологию углеродных связей и отличающуюся свободу вращения внутреннего нитридного кластера. По результатам расчетов двух металлофуллеренов Alegret N. с соавторами предсказали, что реакция протекает под кинетическим контролем и образуются фуллероиды с открытой клеткой на [6,6] связях и это хорошо согласуется с экспериментальными данными [5]. Теоретические исследования также обнаруживают, что прогнозирование реакционной способности эндоэдральных металлофуллеренов непросто и часто требуется точный анализ ППЭ.

Позднее коллектив ученых под руководством Solà M. [2] с привлечением метода DFT, изучил циклоприсоединение Бингеля-Хирша ко всем

неэквивалентным связям $Sc_3N@D_{3h}-C_{78}$. Региоселективность, выделяемая с помощью вычислений, позволила разработать набор правил, прогностические критерии ароматичности (РАС) для идентификации наиболее активных связей данного эндоэдрального металлофуллерена на основе простой оценки структуры его клетки (рис. 16).

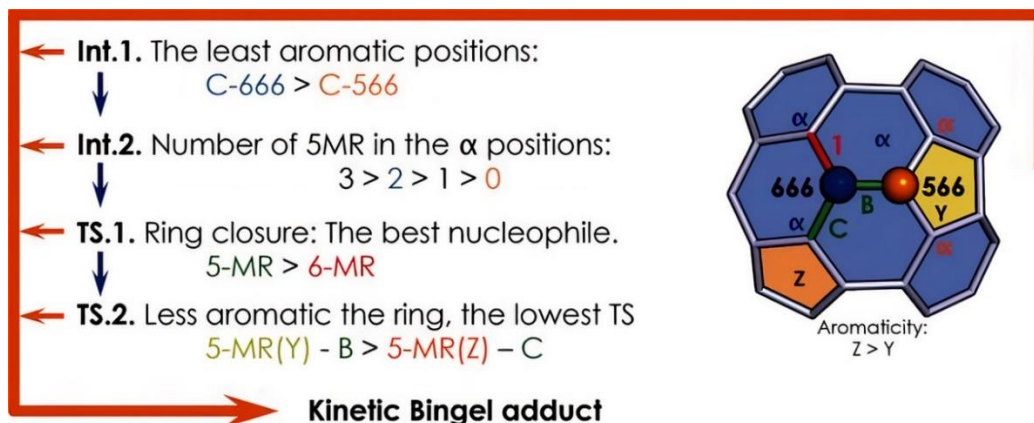


Рисунок 16. РАС для циклопропанирования Бингеля-Хирша эндоэдральных фуллеренов [2]

Промежуточные соединения с наибольшей ароматичностью (и, следовательно, с минимальной энергией) Int приводят к самым низким активационным барьерам в реакции Бингеля-Хирша. Критерии РАС, предложенные в публикации [2] предполагают следующее: (1) промежуточное звено с наименьшей энергией должно располагаться в области 666 (C-666); (2) среди всех возможных C-666, более предпочтительными представляются те, что имеют больше пятиугольных колец (5-MR), прилегающих к области 666 (обозначается как α -позиция на рис. 15). Согласно РАС, наиболее низкоэнергетические переходные состояния для замыкания циклопропанового кольца реализуются на: (1) 5-MR и (2) среди всех 5-MR, расположенных далеко от металлического кластера. Следовательно, указанные кольца продемонстрируют меньшую ароматичность, и отрицательный заряд.

Авторы применили РАС для прогнозирования предпочтительных продуктов циклопропанирования Бингеля в условиях Хирша для $Sc_3N@D_{5h}-C_{80}$, а затем провели соответствующие расчеты методом BP86-D/TZP//BP86-D/DZP. INT12 и INT34 действительно оказались самыми стабильными, как предсказано на основе

РАС, и их энергия более чем на 3 ккал×моль⁻¹ ниже, чем у иных возможных Int (рис. 17). Более того, соответствующие присоединению к связям 1, 2, 3 и 4 TS характеризуются самыми низкими значениями энергии, в соответствии с прогнозами РАС. Соответствующий обозначенным четырем аддендам Int на 1.9 ккал×моль⁻¹ менее стабилен, чем изолированные реагенты, а TS3 имеет самый низкий активационный барьер (рис. 16). Таким образом, согласно прогнозу РАС, подтвержденного расчетами DFT, присоединение по связи 3 является предпочтительным кинетическим продуктом реакции Бингеля-Хирша. Тем не менее P3 – не самый стабильный термодинамический продукт ($\Delta G_R = -20.4$ ккал×моль⁻¹, в то время как для P1 $\Delta G_R = -32.1$ ккал×моль⁻¹).

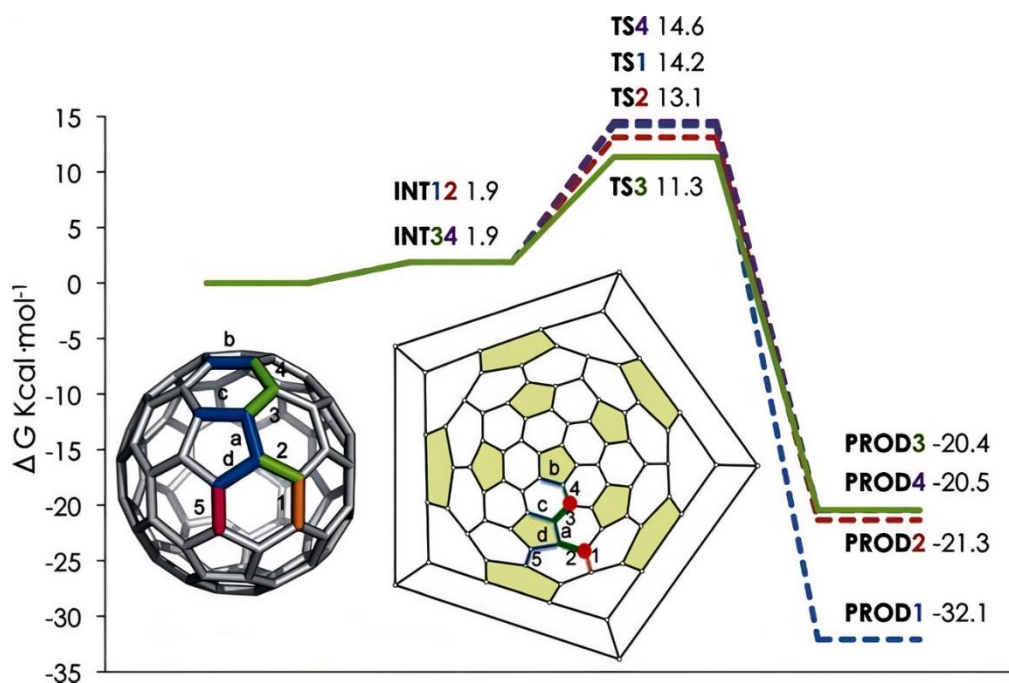


Рисунок 17. Профиль реакции (в энергия Гиббса), рассчитанный на уровне теории BP86-D/TZP//BP86-D/DZP для циклоприсоединения Бингеля-Хирша к выбранным неэквивалентным связям $Sc_3N@D_{5h}-C_{80}$ (в ккал×моль⁻¹) и пять неэквивалентных [6,6] связей: пиреновая связь 1; пирациленовая связь 5; связи типа В (2, 3, 4 и 5) и четыре [5,6]- кораннуленовые связи типа D (a–d) [2]

Проанализировав реакцию Бингеля-Хирша с участием $Sc_3N@D_{3h}-C_{78}$ Solà M. с соавторами, предложили набор доступных правил для предсказания наиболее благоприятных сайтов присоединения Бингеля-Хирша на основе упрощенной оценки структуры клетки [2]. Авторы подчеркивают, что почти полное

соответствие между предсказаниями РАС, экспериментальными данными и расчетами DFT указывает на то, что предложенные правила представляются довольно общими и их можно распространить на иные реакции циклопропанирования Бингеля-Хирша для эндодральных фуллеренов.

Вывод из литературного обзора по главе 1.2

На основании представленного обзора научной литературы следует констатировать следующее. Сложности при квантово-химических расчетах фуллеренов возникают из-за больших размеров этих молекул, причем, в результате функционализации они существенно увеличиваются. Как следствие, возрастает ресурсозатратность подобных расчетов. Из использованных при расчетах функционалов можно выделить гибридные (в порядке снижения применимости): V3LYP, M06-2X (включает в себя вдвое большее количество нелокальной обменной энергии, обеспечивает эффективную и надежную основу для предсказания электронных структур, частот колебаний, термодинамики и кинетики, валентных и ридберговских возбуждений, интенсивностей комбинационного рассеяния и нековалентных взаимодействий [176]), PBE, BP86, V3P86. Поскольку привлечение поляризационных функций уточняет описание преобразования пи-сигма в наведении связи C-C, многие ученые ограничиваются валентно-расщепленным базисным набором Попла с добавлением одной поляризационной функции 6-31G(d) [177], но, по большому счету, сложно выделить определенный базис, т.к. используют и базисные наборы Даннинга, Альрихса и Слейтера.

Вместе с тем, по годам в расчетных работах прослеживаются явные тенденции расширения базисных наборов и задействование более ресурсозатратных методов учета электронной корреляции, что, несомненно, созвучно с развитием компьютерных технологий.

Привлекаемые в настоящее время квантово-химические методы можно охарактеризовать и в контексте решаемой проблемы. Как правило, определение параметров обособленных молекул содержит более дорогостоящие вычисления, а исследования механизмов реакции ограничиваются гибридными функционалами.

Перспективно использование квантово-химических и вычислительных методов в изучении механизмов процессов, их химических прогнозов и кинетических закономерностей с целью грамотного управления процессом. В исследованиях механизмов получения экзоэдральных фуллеренов очевиден пробел в виде отсутствия установленного механизма реакции Бингеля (с обнаружением соответствующих интермедиатов и переходных комплексов). Квантово-химический подход способствует пониманию сущности протекания процессов с участием фуллеренов и их детализации. Более того, возникает возможность повышения точности и управляемости химических прогнозов и стимулирования новых разработок. Поэтому научные изыскания подобного направления целесообразны и актуальны.

1.3. ВЭЖХ-исследования фуллереновых систем

Поиск вариантов качественного и количественного контроля за течением процесса с применением физико-химических методов анализа имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Относительно кинетики реакции Бингеля ясность отсутствует, в том числе ввиду ограниченной растворимости фуллерена и его производных. При реализации хорошей растворимости фуллерена и продуктов его функционализации в основных типовых органических растворителях для описания физико-химических свойств и изучения кинетики активно используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Разработка новых методических приемов и режимов проведения хроматографического эксперимента, особенно в рамках изучения перспективных соединений, одними из которых являются фуллерен и его функционализированные производные - развивающееся направление химии.

В этой части обзора приведены основные работы по ВЭЖХ-исследованиям фуллереновых систем: синтез и разделение продуктов его функционализации, изучение кинетических параметров процесса, в том числе выявление основных технических деталей и условий хроматографирования.

1.3.1. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии для синтеза и разделения продуктов функционализации фуллерена

Для метанофуллеренов, получаемых по реакции Бингеля, элиминирование метаногруппы происходит при переносе двух и трех электронов на молекулу. Отщепление адденда из дианиона зарегистрировано для монозамещенного бис(этоксикарбонил)метано[60]фуллерена. При восстановлении этого аддукта и последующем окислении был выделен фуллерен C_{60} с 60%-ным выходом. Этот процесс назвали ретро-реакцией Бингеля, которая была рассмотрена Yanilkin V. V. с соавторами в работе [180]. Данный синтез проведен в результате электрохимического восстановления бис(диалкоксифосфорил) метанофуллеренов. Фуллерены (C_{60} и C_{70}) для этой реакции выделены с помощью ВЭЖХ на хроматографе Gilson с УФ-детектором и колонкой с обращенной фазой C18 (Partisil 5 ODS 3), подвижная фаза была приготовлена смешением толуола и ацетонитрила в объемном соотношении 1:1 [180].

Систематическое применение электрохимической ретро-реакции Бингеля к тетракис-, пентакис- и гексакис-малонату аддуктов C_{60} , продуцирующие трис-аддукты с 30% выходом в своей работе рассмотрели Fender N. S. с соавторами [181]. Из полученных трис-аддуктов (*транс-4, транс-2, е*)- и (*транс-3, транс-4, е*)- изомеры были основными продуктами, в то время как (*е, е, е*)- и (*транс-3, транс-3, транс-3*)- изомеры, которые изображены на рис. 18, образуются в относительно небольших количествах.

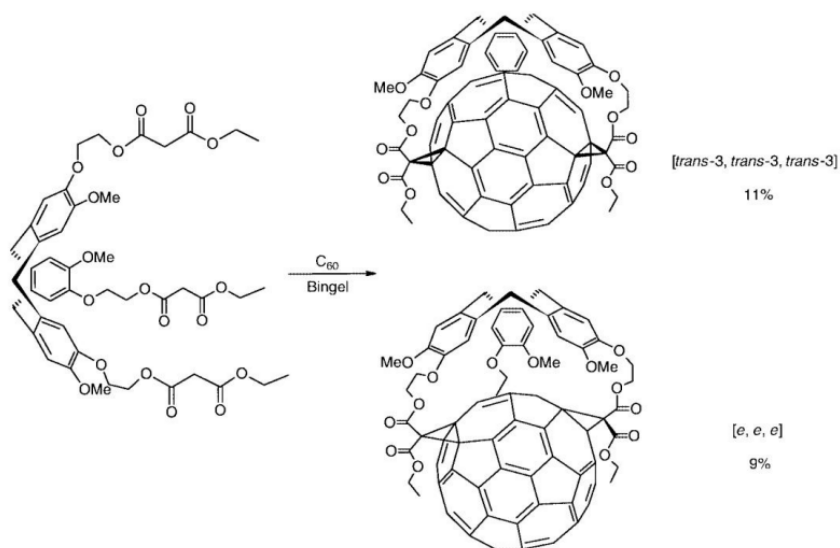


Рисунок 18. Изомеры (*e, e, e*) и (*транс-3, транс-3, транс-3*) [181]

Количественный и качественный контроль за образованием в результате реакции изомеризации новых тетракис-аддуктов осуществлялся с помощью ВЭЖХ. Анализ проводился на колонке Lichrosorb Si₆₀SiO₂ (250 мм × 4 мм). Подвижную фазу готовили смешиванием толуола и этилацетата в соотношении (95:5 для электрохимического продукта или 99:1 для трис-аддуктов), а разделение проводили с помощью колонки Supelcosil LC-SiSiO₂ (250 мм × 10 мм; толуол–этилацетат (95:5), используемая скорость потока в обоих случаях составила 1 мл/мин) [181].

Полученные новые метанофуллерены из реакции ретроциклопропанирования, содержащие флуоресцентные малонаты антрацена, были изучены в работе группой ученых под руководством Echegoyen L. [182]. Поскольку антраценовые группы подвергаются термическому [4+2]-циклоприсоединению с [6,6]-связью фуллерена, образование соответствующих побочных продуктов, наряду с аддуктами Бингеля, было подтверждено ЯМР, ВЭЖХ и циклической вольтамперометрией.

Перед проведением реакции Бингеля малонаты 1 и 2 были получены реакцией 9-антраценметанола с этоксикарбонилхлоридом или малонилхлоридом, соответственно, которая изображена на рис. 19. Эти реакции проводились с разбавлением растворов исходных веществ в дихлорметане. Два малоната 1 и 2 образовались с 27 % и 36 % выходами.

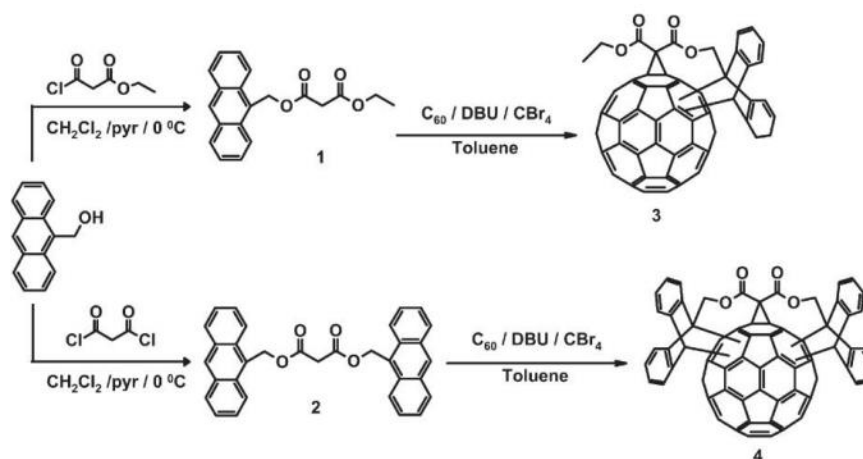


Рисунок 19. Реакция образования метанфуллеренов 3, 4 [182]

Хроматограммы ВЭЖХ, полученные авторами для региоизомерных смесей указывают на то, соединение 3 имеет разные изомеры со сходной полярностью и показывает очень широкий пик по сравнению с C_{60} . Хроматограмма ВЭЖХ для 4 показывает широкий сигнал между 8 и 10 мин, что указывает на присутствие дополнительных продуктов с аналогичной полярностью [182].

Таким образом авторы охарактеризовали региоизомерные смеси (3 и 4), которые помимо ожидаемых аддуктов Бингеля, содержат продукты циклоприсоединения Дильса-Альдера между антраценом и C_{60} .

Herrmann A. и Diederich F. в своей работе [183] также изучили нуклеофильное циклопропанирование C_{60} с использованием оптически активного производного 2-броммалоната в присутствии основания, которое давало три конституционально изомерные пары диастереоизомерных моноаддуктов. Все семь моноаддуктов получены авторами в оптически чистом состоянии с помощью препаративной ВЭЖХ на колонке Buckyclutcher I, подвижную фазу готовили смешением гексана и хлористого метилена в соотношении 7:3. Выделенные соединения представляют собой первые оптически чистые аддукты изначально хирального фуллерена. Таким образом, в данной работе подчеркивается важность более подробного изучения ковалентной химии высших фуллеренов, которые значительно отличаются от известной химии C_{60} и C_{70} [183].

Также изомеры фуллеренов были изучены Xiao L. с соавторами [184], а именно ряд региоизомерных бис-метанофуллеренов (диэтил [60]фуллеренобисацетат), полученных реакцией сульфониевого илида с C_{60} . Семь стабильных результирующих региоизомеров полностью выделены и идентифицированы с помощью ВЭЖХ (JAL 980- C_{60}) с толуолом в качестве элюента на препаративной колонке Grom-Sil 100SiL NP-I (250 мм × 20 мм, размер частиц 5 мкм).

Структуры этих бис-аддуктов присвоены авторами на основании: 1) отношения полярностей региоизомеров с порядком элюирования из ВЭЖХ; 2) сравнения их УФ спектров со спектрами соответствующих бис-аддуктов Бингеля-Хирша; и 3) идентификации их молекулярной симметрии по спектрам ЯМР.

Электрохимические свойства полученных региоизомерных производных бис-метанофуллере́на исследованы методом циклической вольтамперометрии. Бис-аддукты демонстрировали более негативное восстановление потенциала, чем C_{60} .

Ряд региоизомерных бис-метанофуллеренов диэтилметано-[60]фуллеренобисацетаты получены реакцией сульфониевого иллада с C_{60} . Авторами было выяснено, что предпочтительными продуктами были *транс-4-*, *транс-3-* и экваториальные продукты [184].

В своей работе Gubskaya V. P. с соавторами [185] синтезировали и исследовали новые хроматографически чистые моно- и гекса-метанофуллерены C_{60} и C_{70} , содержащие активные аллильные группы, синтезированные по реакции Бингеля-Хирша. Чистота и состав синтезированных соединений контролировались масс-спектрометрией MALDITOF и ВЭЖХ, их структура была установлена с помощью спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Анализ ВЭЖХ проводили на приборе Agilent Technologies, хроматограф серии 1200 с УФ-детектором с использованием колонок с обращенной фазой C18 (Partisil 5 ODS 3), элюент толуол/ CH_3CN в соотношении 1:1 [185].

В последние годы актуализировались исследования реакции образования полимерных оксидов фуллеренов (PFO) при длительном озонировании. Franco Cataldo и другие [186] провели анализ озонирования C_{60} и C_{70} с помощью диодной матрицы ВЭЖХ, который показал, что оксиды фуллеренов C_{60} и C_{70} ($[C_{60}]$ -PFO и $[C_{70}]$ -PFO), которые рассматривались как однородные производные состоят из различных компонентов. Разделение и идентификацию первых продуктов озонирования фуллере́на C_{60} проводили в изократических условиях с использованием системы HPLC DiodeArray модели 1100 от Agilent Technologies. Анализ был выполнен на колонке C8 Zorbax Eclipse XDB-C8 (150 мм × 4,6 мм), которая была специально разработана для высокополярных и оксигенированных соединений [186]. Первоначально учёными была проведена серия анализов раствора полимерного фуллеренового озонида $[C_{60}]$ -PFO в MeOH (около 130 мг в 50 мл) с использованием чистого метанола в качестве подвижной фазы при скорости потока 1 мл/мин. Позже авторы выяснили, что разделение пиков лучше

при использовании смеси метанол/вода в соотношении 80:20, так что все представленные авторами результаты, относятся к использованию этой подвижной фазы. Результаты анализов ВЭЖХ, которые проведены авторами для [C₆₀]-PFO и [C₇₀]-PFO демонстрируют, что они состоят по крайней мере из девяти различных компонентов, которые разделены разным временем удерживания [186].

Khuzin A. A. с соавторами в своей работе [187] исследовали синтез целевых метанофуллеренов, который осуществлен с использованием реакции Бингеля-Хирша и каталитического циклоприсоединения диазосоединений к углеродным кластерам, что дал учёным возможность изучить влияние способа присоединения спиропирана к фуллерену на физико-химические свойства новых гибридных молекул. Продукты реакции анализировали на хроматографе Shimadzu SPD-20A с УФ-детектором при 340 нм. Смеси разделяли на препаративной колонке Cosmosil Buckyprep Waters (250 × 10 мм) при температуре 20°C. В качестве элюента использовали толуол, скорость потока составляла 2.0 мл/мин. Все гибридные молекулы на основе C₆₀ и спиропирана выделены из реакционной смеси на препаративной ВЭЖХ со 100 % чистотой.

В исследовании впервые синтезировали циклопропановые производные фуллерена C₆₀, содержащие спиропирановые адденды и установили, что на фотохромное и ацидохромное поведение полученных гибридных молекул влияет природа и положение заместителей в хроменовых или индольных ароматических кольцах, а также способ связывания фуллерена со спиропираном [187].

1.3.2. Исследования кинетики функционализации фуллерена

Авторы работы [9] изучили кинетику реакции Бингеля на примере взаимодействия галогенметилкетонов (хлор- и бромметилкетон) с фуллереном C₆₀ путем отбора проб реакционной смеси через различные промежутки времени и разделения компонентов с помощью ВЭЖХ. Кинетические исследования проводились на жидкостном хроматографе SHIMADZU LC-20. Условия эксперимента по хроматографии оптимизировали на колонке SUPELCO SIL C18 (150 мм × 4.6 мм, размер частиц 5 мкм). Оптимальную подвижную фазу готовили смешением толуола и ацетонитрила в соотношении 1:1 [9].

Учеными был проведён селективный синтез новых производных метанофуллерена. Экспериментальное изучение кинетики реакции фуллерена с агентом циклопропанирования, содержащим фталимидный блок было проведено с помощью ВЭЖХ с количественным контролем хода процесса по расходу C_{60} и накоплению моно- и диаддуктов. Полученные авторами результаты показали, что изменение отношения исходных реагентов не влияет на выход ни моно-, ни бисаддуктов; независимо от природы агента, эти выходы составляют 55% и 28%, соответственно [9].

Те же авторы продолжили исследование в работе [9], в которой рассмотрели кинетику нуклеофильного циклопропанирования фуллерена биологически активным аддендом. Процесс исследовался учёными в условиях гомогенного катализа с помощью ВЭЖХ, экспериментальные условия которой оптимизировали на колонке Symmetry C18 (150 мм × 4.6 мм, размер частиц 5 мкм). Оптимальную подвижную фазу готовили смешиванием толуола и ацетонитрила в соотношении 60:40 по объему. Используемая скорость потока составляла 1.0 мл/мин. Объем вводимой пробы составлял 20 мкл, а температура колонки и спектрофотометра с проточной кюветой составляла 25°C. Для испытуемых продуктов в качестве идентификации были использованы УФ-спектры и времена удерживания [9].

Исследованная авторами реакция превращения C_{60} в метанофуллерены, представленная на рис. 20, является наиболее эффективным способом синтеза циклопропанированных аддуктов. Введение хлор- (3a-d) и бромметилкетонов (4a-d) в реакцию Бингеля с растворенным в толуоле фуллереном с добавлением DBU приводит к образованию метанофуллеренов (5a-d). Для определения зависимости природы галогена и длины алкильной цепи субстрата ($n = 1, 2, 3, 5$, рис. 19) на процесс циклопропанирования фуллерена авторы проанализировали его кинетические особенности. Этому способствовала высокая растворимость метанофуллеренов с дитерпеновым фрагментом в типичных органических растворителях.

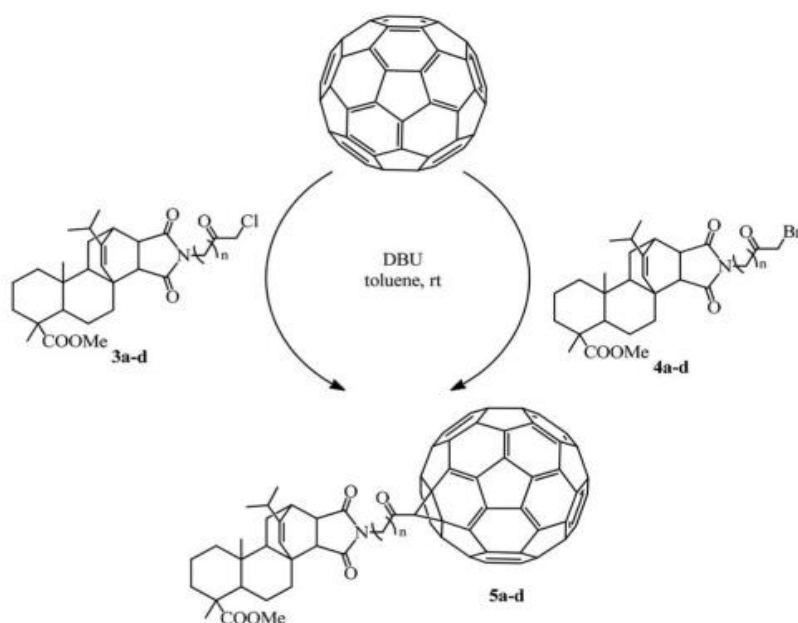


Рисунок 20. Циклопропанирование фуллерена C_{60} галогенметилкетонами в условиях Бингеля, где a, b, c, d соответствуют $n = 1, 2, 3, 5$ [9]

Также по результатам ВЭЖХ авторами были построены кинетические кривые расходования фуллерена C_{60} и кривые количественного образования метанофуллеренов при различных мольных соотношениях исходных реагентов, которые изображены на рис. 21.

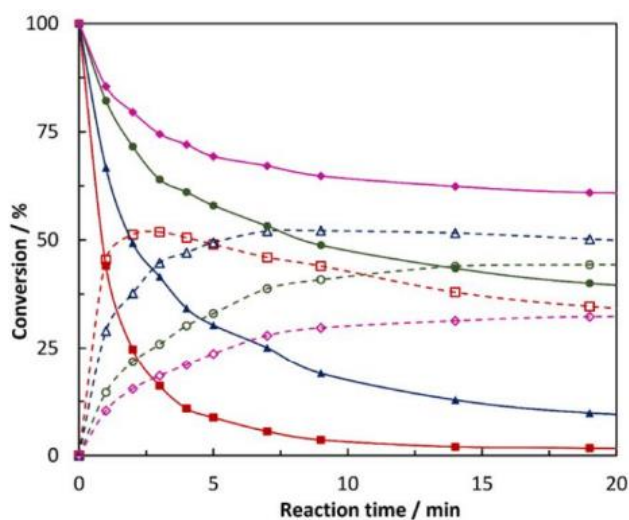


Рисунок 21. Кинетические кривые расхода фуллерена C_{60} (сплошная линия) и накопление метанофуллерена (прерывистая линия) в зависимости от времени реакции для различных мольных соотношений реагирующих веществ (C_{60} : галогенметилкетон = 0.5:1, 1:1, 1:2 и 1:4, моль:моль, розовая, зеленая, синяя и красная линии соответственно) [9]

Поскольку полученные вещества являются биологически активными и их эффективность зависит от степени функционализации C_{60} , кинетические исследования были применены к синтезу монозамещенных метанофуллеренов. По максимумам на кинетических кривых авторы отметили, что при образовании моноаддуктов присутствует двух- и четырехкратный избыток галометилкетона по сравнению с C_{60} . Помимо этого, авторами было подтверждено [9], что хлорпроизводное увеличивает скорость процесса на 15–20%, а выход на 15%, чем у производного брома.

Silvestrini S. с соавторами [8] провели исследование кинетики реакции циклопропанирования C_{60} диэтилмалонатом на жидкостном хроматографе Nacalai-Tesque Cosmosil (Buckyprep 250 мм × 5 мм, толуол, скорость потока - 1 мл/мин). Полученные концентрационные профили реакции были использованы для расчета соответствующих констант скорости. Авторами были рассмотрены три кинетически значимые стадии для моделирования процесса, которые представлены на схеме 1.



Схема 1. Кинетически значимые стадии циклопропанирования фуллерена C_{60} , предложенные авторами статьи [8]

Константы скорости для каждой элементарной стадии составляют: $k_1 = 3.13 \times 10^2 \text{ л}^2 \times \text{моль}^{-2} \times \text{с}^{-1}$, $k_2 = 2.10 \times 10^4 \text{ л}^2 \times \text{моль}^{-2} \times \text{с}^{-1}$, и $k_3 = 5.23 \times 10^3 \text{ л}^2 \times \text{моль}^{-2} \times \text{с}^{-1}$ и позволили определить лимитирующую стадию, как образование промежуточного соединения диэтилброммалоната. Учёными было установлено, что константа скорости его образования была на два порядка ниже, чем на следующих стадиях [8].

Вывод из литературного обзора по главе 1.3

В вышеупомянутых разделах рассмотрено применение ВЭЖХ для фуллереновых систем, а именно для изучения кинетики [8, 9, 179], синтеза [180, 181, 185, 187] и разделения продуктов функционализации фуллерена [182-184,

186]. Показано, что ВЭЖХ является неотъемлемой частью синтеза этой трехмерной молекулы, а новые методики и режимы проведения анализа хроматографического эксперимента активно разрабатываются. Благодаря использованию ВЭЖХ, учёные предлагают новые подходы синтеза функционализированных производных фуллерена, и подбирают более благоприятные условия его проведения.

В рассматриваемых работах прослеживаются наиболее используемые параметры хроматографирования – размеры хроматографической колонки, характеристики неподвижной фазы, температура термостата колонок, скорость потока подвижной фазы, состав подвижной фазы, объем вводимой пробы. Так, в качестве подвижной фазы учёные в основном, используют толуол чаще всего в смеси с ацетонитрилом. В зависимости от задачи используются различные объемные соотношения подвижной фазы - например, в работах [9, 180, 185] использовалось соотношение 1:1. В другой работе [181] подвижная фаза была приготовлена смешением толуола с этилацетатом, в соотношении 95:5, а в работе [183] подвижную фазу готовили уже смешением гексана и хлористого метилена в соотношении 7:3.

В качестве неподвижной фазы наиболее часто используется силикагель с привитыми С-18 фазой [9-8, 185] или С-8 фазой [186] и размером частиц 5 мкм, реже применяются другие сорбенты. А длина используемой колонки варьируется от 5 до 25 см (для сильноудерживаемых и слабоудерживаемых производных фуллерена, соответственно), внутренний диаметр от 3 до 4,6 мм. Например, в работах [9, 179, 186] длина используемой колонки составляла 15 см с внутренним диаметром 4,6 мм, а в работах [8, 181, 184, 187] – 25 см.

Чаще всего в рассматриваемых исследованиях выбирается скорость потока, которая составляет 1 мл/мин, что позволяет проводить исследования с достаточной эффективностью, продолжительностью и давлением в системе. Однако в некоторых случаях [187] для сокращения времени анализа скорость хроматографирования увеличивалась до 2 мл/мин.

Температура хроматографического процесса также оказывает влияние на эффективность, стабильность времени удерживания веществ и на давление в

хроматографической системе. Температура термостата колонок во всех рассмотренных в данной работе ВЭЖХ исследованиях задавалась на уровне 20-35°C для поддержания постоянства условий анализа.

Анализ научной литературы показывает, что использование ВЭЖХ позволяет решать всё более сложные аналитические и препаративные задачи, благодаря чему разрабатываются новые методические приемы и режимы проведения хроматографического эксперимента.

Подводя итоги, можно сделать вывод о том, что в настоящее время одним из самых перспективных аналитических и технологических физико-химических методов анализа, очистки и выделения веществ остаётся ВЭЖХ. В дальнейшем ожидается только развитие метода как в аппаратном, так и в методическом плане и ещё более обширное его применение.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Модельные реакции циклопропанирования фуллерена объемными галогенметилкетонами по Бингелю

Имея ввиду тот факт, что структуры, включающие малеопимаримидный фрагмент, отличается физиологическая активность широкого спектра, вариант конструирования молекул, в которых присутствуют дитерпеновые фрагменты в сочетании с фуллереном представляется весьма перспективным направлением органической химии [188, 189].

2.1.1. Производные фуллерена с различной степенью разветвленности углеводородной цепи: синтез субстратов и продуктов модельной реакции а и модельная реакция в

Согласно поставленной цели, первоначально синтезирован новый галогенметилкетон с более разветвленным углеводородным радикалом в условиях реакции Арндта-Эйстерда (схема 2). Для этого, смесь метилового эфира малеопимаровой кислоты и валина, взятые в мольном соотношении 1:2 выдерживали при температуре 140°C в условиях ультразвукового воздействия в течение 40 минут.

Взаимодействием полученной карбоновой кислоты **1** с оксалилхлоридом получали хлорангидрид **2**, который вовлекался в реакцию Арндта-Эйстерта в присутствии четырехкратного избытка раствора диазометана в хлористом метиле, что привело к образованию diaзокетонов **3**. После чего при взаимодействии с соответствующими кислотами он трансформировался в целевые фтор-, хлор- и бромметилкетоны. Последующий синтез в условиях реакции Финкельштейна приводил к образованию йодметилкетона.

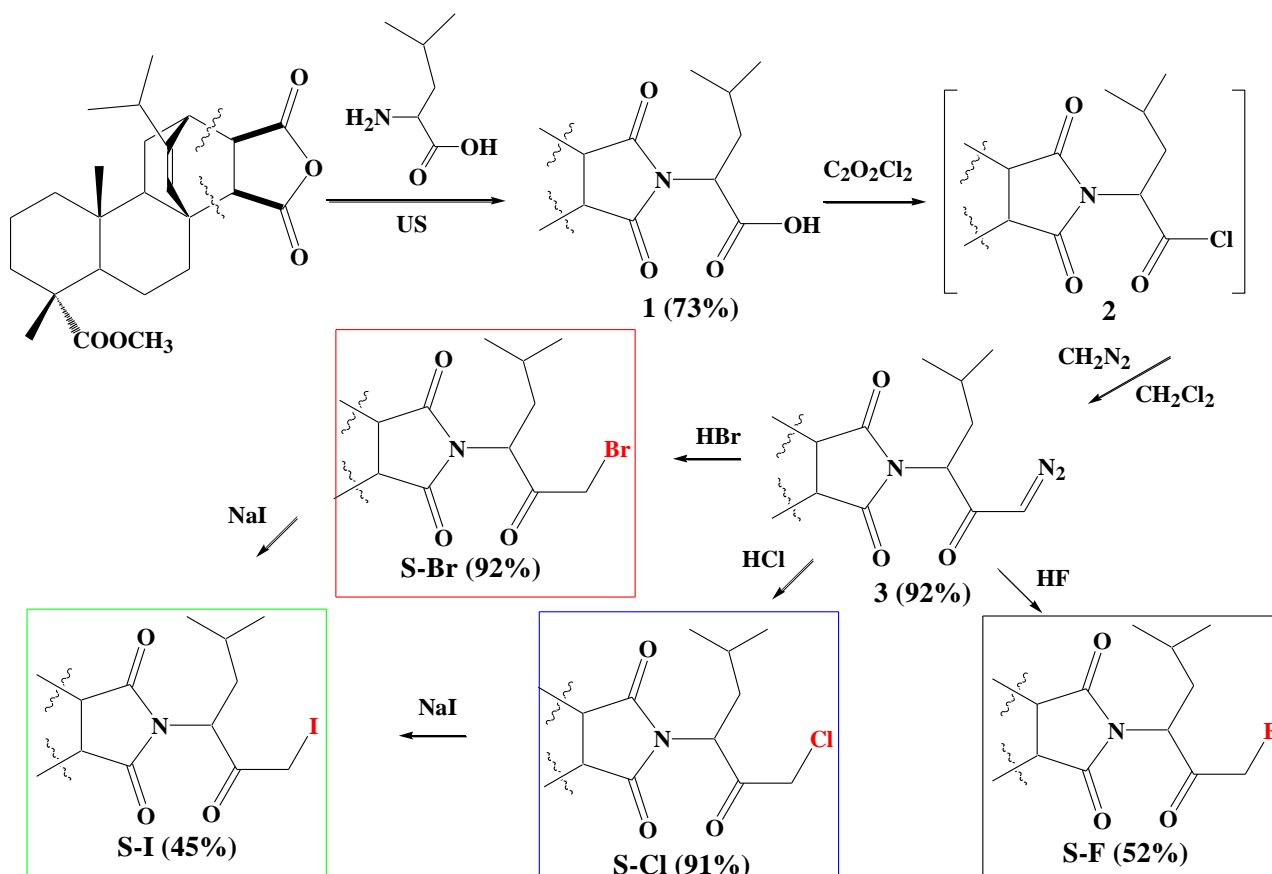


Схема 2. Синтез галогенметилкетонов в условиях реакции Арндта-Эйстера

Последние, в свою очередь, использовались в качестве функционализирующего субстрата в реакции Бингеля (схема 3, модельная реакция **a**). В то же время субстраты и продукты модельной реакции **b**, синтезированные и описанные ранее [190] были предоставлены авторами для кинетического исследования. Как видно, реакция **a** отличается большим разветвлением цепи, тогда как реакция **b** более длинной углеводородной цепью.

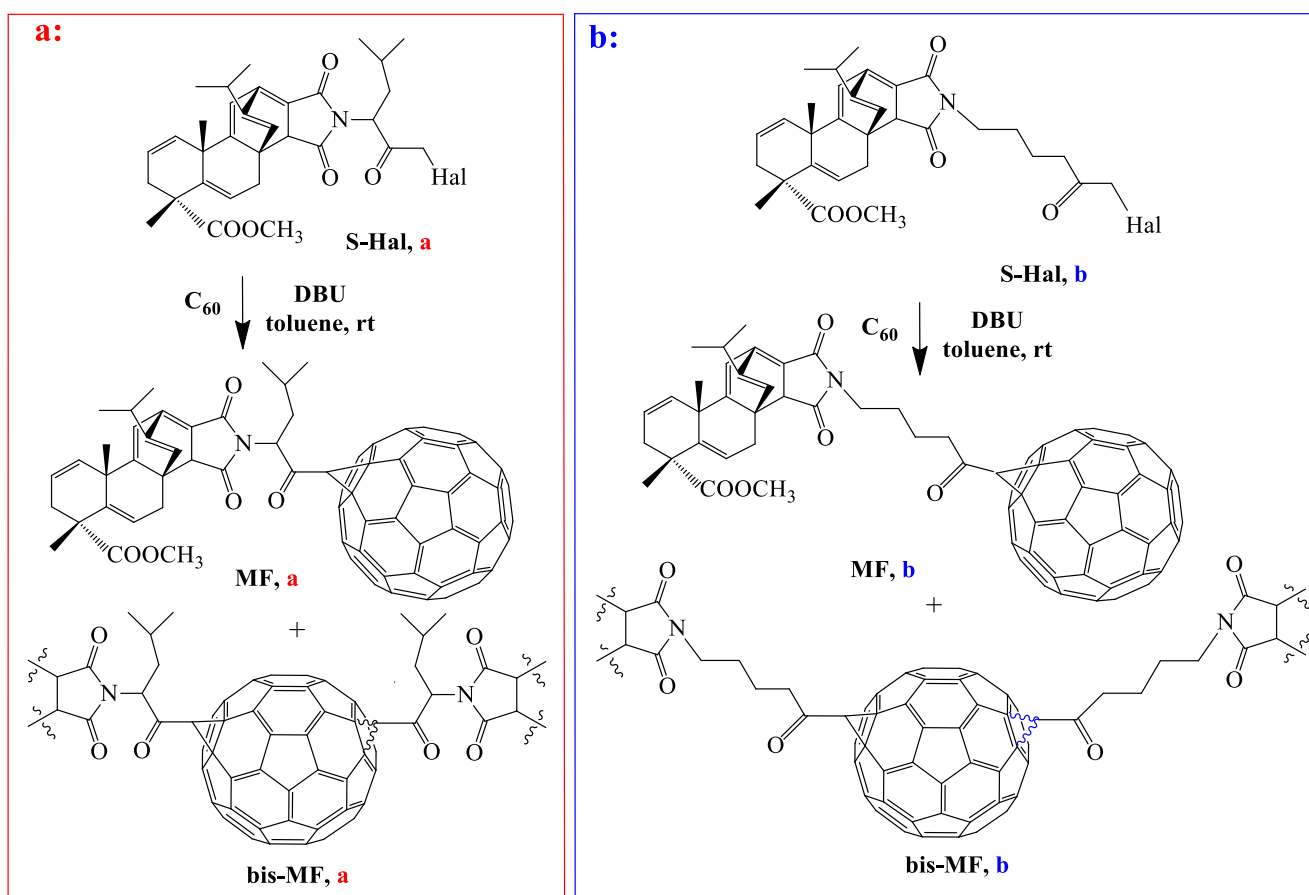


Схема 3. а) Взаимодействие полученных галогенметилкетонов с фуллереном в условиях реакции Бингеля (где Hal = F, Cl, Br, I); б) взаимодействие предоставленных [190] галогенметилкетонов с фуллереном в условиях реакции Бингеля (где Hal = Cl, Br)

Структуры соединений **1**, **2**, **3**, **S-F**, **S-Cl**, **S-Br**, **S-I**, **mono-MF**, **bis-MF** установлена различными корреляционными методами ЯМР и описаны в методической части работы (разделы 3.3.1 – 3.3.4).

2.1.2. Модельная реакция циклопропанирования фуллерена по Бингелю для квантово-химического исследования (модельная реакция с)

Помимо описанных выше, в качестве модельной реакции для квантово-химических расчетов, ввиду менее объемного функционализирующего агента была выбрана реакция циклопропанирования фуллерена галогенметилкетонами с фталемидным блоком (хлорметилкетонем (**Cl-K**) и бромметилкетонем (**Br-K**) с образованием моно-аддукта 2-{1-бензил-2-[циклопропан [1f,2f][60]фуллерен]-2-оксиэтил}-1H-изоиндол-1,3(2H)-дион (**mono-MF**, **с**) и бис-аддукта 2,2'-

[бициклопропано[60]фуллерен бис(1-окси-3-фенилпропан-1,2-диил)]бис(1H-изоиндол-1,3(2H)-дион) (**bis-MF, c**) (схема 4), описанных ранее научной группой Мустафина А. Г. в статье [9].

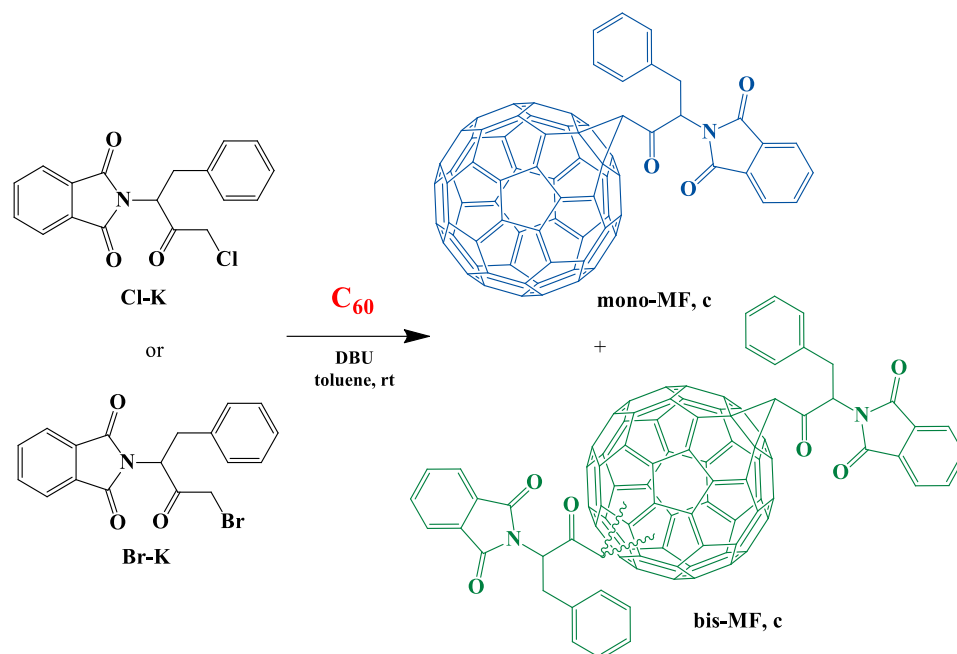


Схема 4. Модельная реакция взаимодействия хлор- и бромметилкетона, с фталимидным фрагментом [9]

2.2. ВЭЖХ-исследование кинетических параметров реакции Бингеля

Количественное определение испытуемых веществ проводилось с помощью метода внешнего стандарта (метод абсолютной калибровки). Площадь хроматографического пика была использована как параметр, характеризующий содержание испытуемого вещества в образце. Зависимость между концентрацией растворов и площадью хроматографического пика во всем диапазоне выбранных концентраций была линейной (см. подробнее в разделе 3.4).

Исследование концентрационной зависимости расходования C₆₀ и образования аддуктов моно- и бисприсоединения, осуществленной методом ВЭЖХ, позволило установить кинетические конверсионные кривые реакции Бингеля на примере двух модельных реакций: с разветвленным углеводородным радикалом (изобутиловый фрагмент, модельная реакция **a**) и линейным (бутиловый фрагмент – модельная реакция **b**).

2.2.1. Модельная реакция а

Варьирование природы галогена (рис. 22) функционализирующего субстрата реакции **а** продемонстрировало, что наиболее быстрое течение реакции наблюдается при использовании в качестве циклопропанирующего агента хлорметилкетона. По тангенсу угла наклона кинетических кривых соответствующих реакций можно судить о том, что скорость реакции снижается в ряду галогенов **Cl** → **Br** → **I**. При использовании фторсодержащего функционализирующего субстрата не наблюдается значимого накопления моноаддукта, его конверсия составляет менее 3%. Эта особенность сохраняется при использовании всех используемых в работе мольных соотношений реагирующих веществ, а также при повышении температуры реакционной смеси. Отметим, однако, что при этом наблюдается расходование C_{60} , при чем, его доля растет с увеличением мольного соотношения реагирующих веществ, из чего можно предположить наличие неуставленного на данный момент побочного процесса.

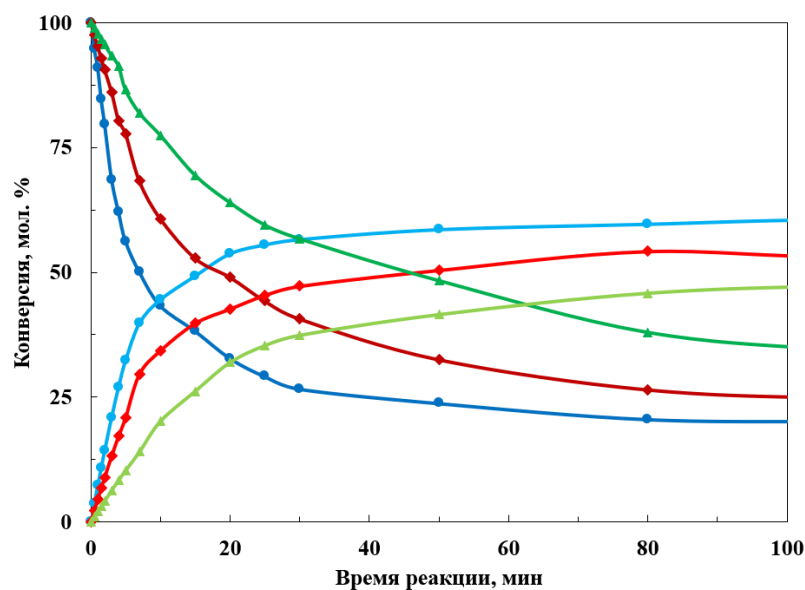


Рисунок 22. Кинетические кривые взаимодействия C_{60} и **S-Hal, а**, где **Hal** = Cl (синие кривые), Br (красные кривые), I (зеленые кривые), при $T=25$ и мольном соотношении исходных веществ 1:1:1.5

В результате варьирования соотношения концентрации исходных веществ (рис. 23) было выяснено, что увеличение мольного соотношения влечет за собой,

помимо увеличения скорости процесса, значительный рост конверсии бис-аддукта, не оказывая влияния на выход целевого аддукта моноприсоединения.

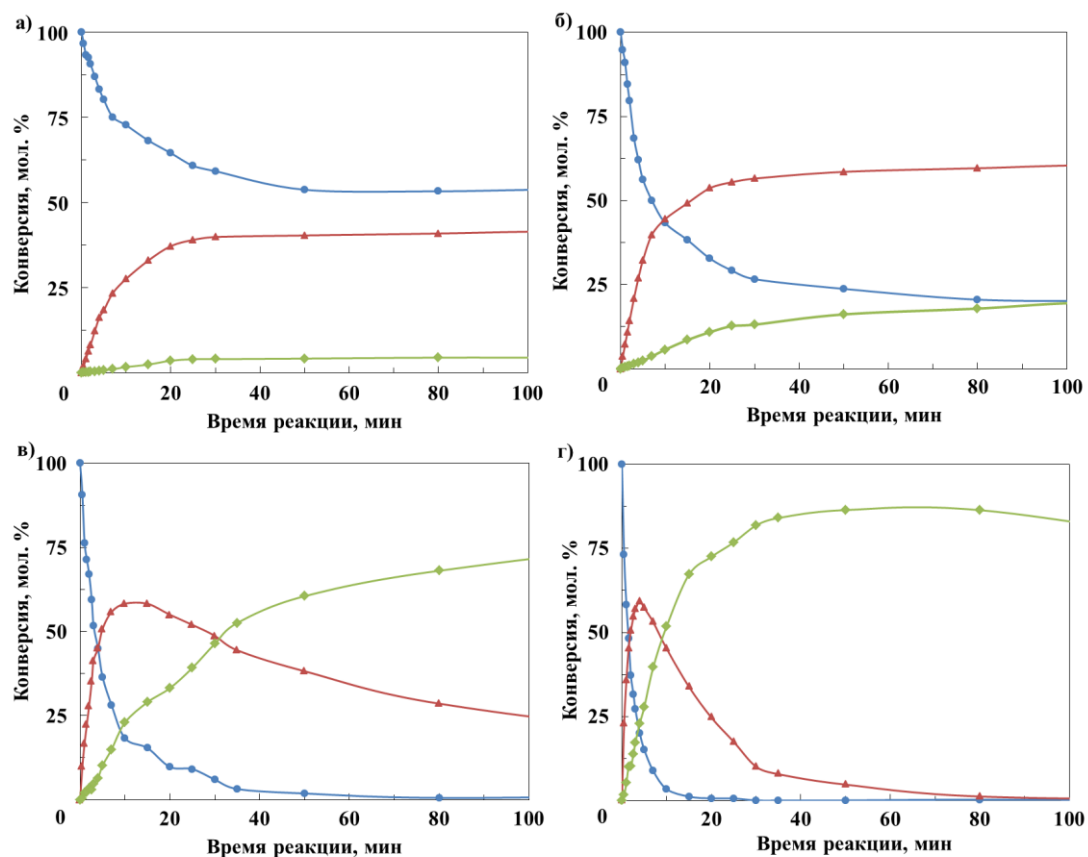


Рисунок 23. Кинетические кривые взаимодействия C_{60} и **S-Cl**, а: расходование C_{60} (синяя кривая), накопление моно- (красная кривая) и бис-аддукта (зеленая кривая) при $T=25$ для мольных соотношений C_{60} :**S-Cl**:DBU: а) 1:0.5:0.75; б) 1:1:1.5; в) 1:2:3.5; г) 1:4:6.5

Аналогичная зависимость была получена и для реакции взаимодействия C_{60} с бром- (рис. 24) и йодсодержащим (рис. 25) субстратом. Из графиков видно, что скорость возрастает с увеличением мольного соотношения функционализирующего субстрата. Так, расходование фуллерена самое высокое при использовании мольном соотношении реагирующих веществ 1:4:6.5 и самое низкое при соотношении 1:0.5:0.75 моль:моль:моль. Конверсионные закономерности сохраняются: увеличение мольного соотношения реагирующих веществ начиная с эквимольного соотношения не оказывает значимого влияния на выход аддукта моноприсоединения.

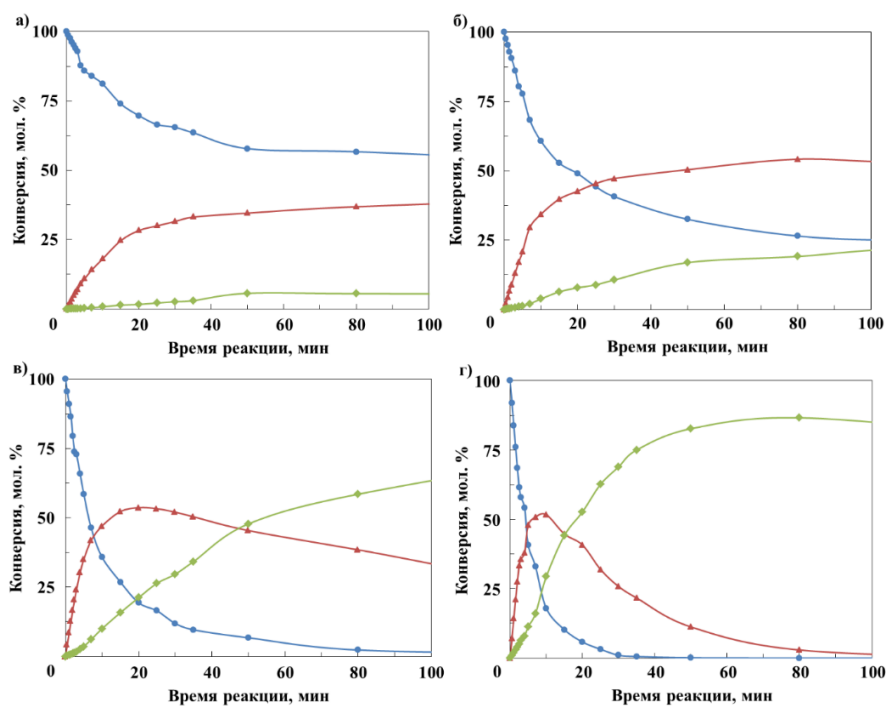


Рисунок 24. Кинетические кривые взаимодействия C₆₀ и S-Br, а: расходование C₆₀ (синяя кривая), накопление моно- (красная кривая) и бис-аддукта (зеленая кривая) при T=25 для мольных соотношений C₆₀:S-Br:DBU: а) 1:0.5:0.75; б) 1:1:1.5; в) 1:2:3.5; г) 1:4:6.5

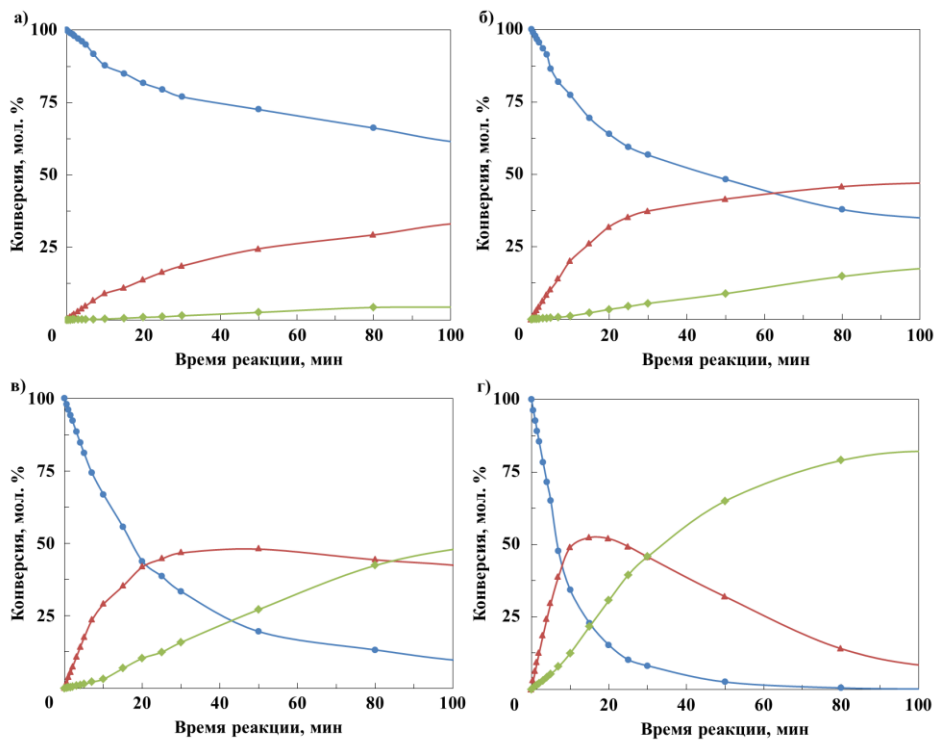


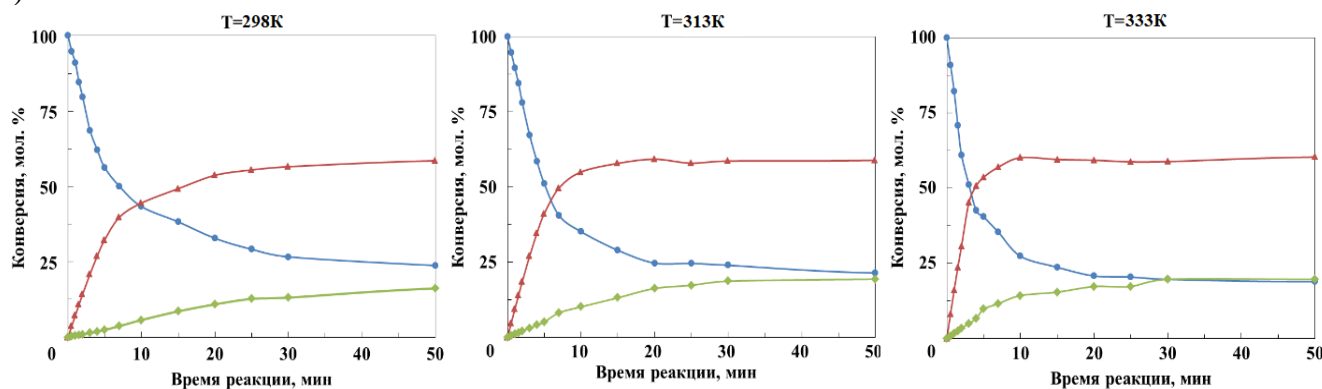
Рисунок 25. Кинетические кривые взаимодействия C₆₀ и S-I, а: расходование C₆₀ (синяя кривая), накопление моно- (красная кривая) и бис-аддукта (зеленая кривая)

при $T=25$ для мольных соотношений $C_{60}:S-I:DBU$: а) 1:0.5:0.75; б) 1:1:1.5; в) 1:2:3.5; г) 1:4:6.5

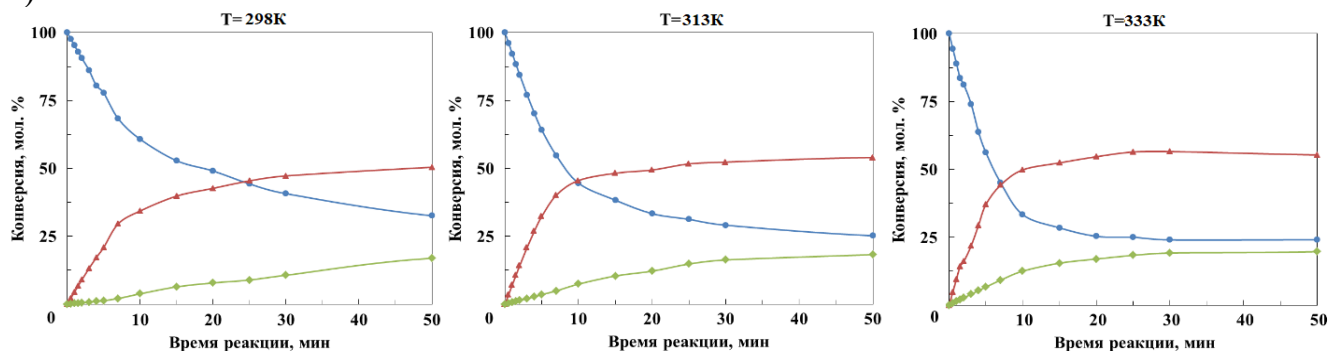
Максимальный выход моно-аддукта при использовании бромсодержащего аналога составляет 53%, независимо от количества избытка используемого субстрата. При этом конверсия бис-аддукта увеличивается от 5% - при реализации мольного соотношения 1:0.5:0.75 до 86% - при 1:4:6.5 моль:моль:моль.

Циклопропанирование фуллера также осуществлялось при различной температуре процесса ($T=298, 313, 333K$). Полученные кинетические кривые для мольного соотношения реагирующих веществ, равного 1:1:1.5 представлены на рисунке 26.

а)



б)



в)

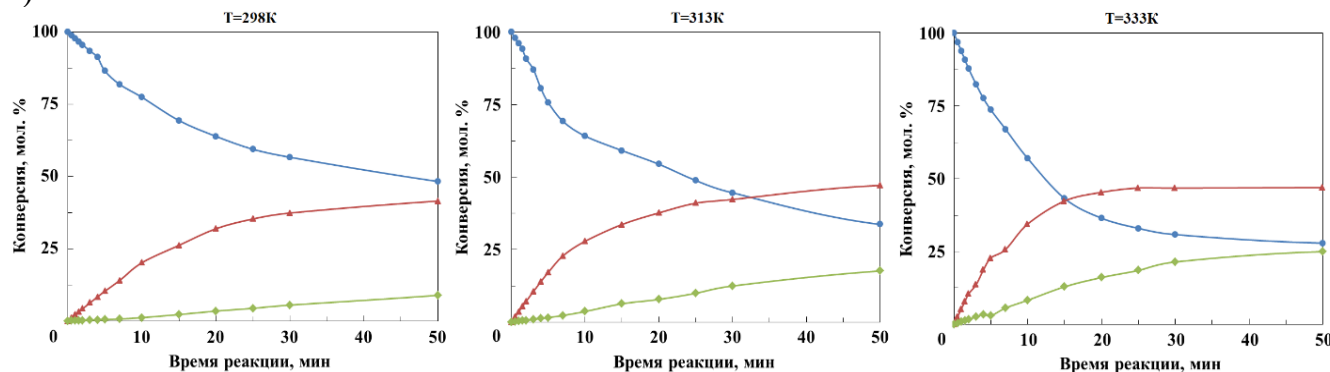


Рисунок 26. Кинетические кривые взаимодействия C_{60} и **S-Hal**, а) **Cl**, б) **Br**, в) **I** расходование C_{60} (синяя кривая), накопление моно- (красная кривая) и бис-аддукта (зеленая кривая) при $T=298, 313, 333$ К, слева, посередине и справа, соответственно

Отметим, что для исследования температурной зависимости использовались эквимольное соотношение реагирующих веществ и двукратный избыток субстрата по отношению к фуллерену, как для наиболее применимых в тонком органическом синтезе. Проведение реакции при недостатке субстрата по отношению к C_{60} осуществлялось в рамках исследования влияния мольного соотношения исходных веществ на скорость реакции и конверсию продуктов, поэтому выполнялось только при комнатной температуре. В следствие того, что использование четырехкратного избытка субстрата увеличивает выход аддуктов полиприсоединения, которые не являются целевыми, дальнейшее исследование этого соотношения представляется нецелесообразным.

Установлено, что повышение температуры реакции на 10° влечет за собой увеличение скорости реакции в ~ 1.6 раза при использовании всех галогенметилкетонов, в этой связи оптимально проводить реакцию при комнатной температуре.

2.2.2. Модельная реакция **b**

Аналогичная серия экспериментов была проведена и для модельной реакции **b**, при использовании хлор- (рис. 27) и бромметилкетона (рис. 28). Уже на этапе проведения эксперимента было обнаружено, что реакция протекает с меньшей скоростью.

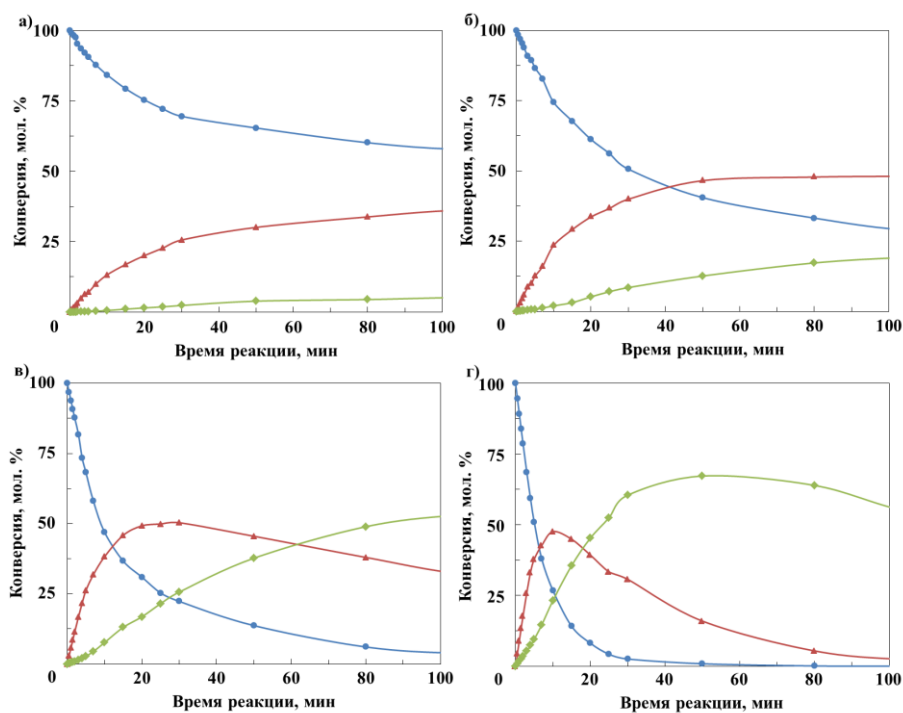


Рисунок 27. Кинетические кривые взаимодействия C_{60} и $S-Cl$, **б**: расходование C_{60} (синяя кривая), накопление моно- (красная кривая) и бис-аддукта (зеленая кривая) при $T=298K$ для: а) 1:0.5:0.75; б) 1:1:1.5; в) 1:2:3.5; г) 1:4:6.5

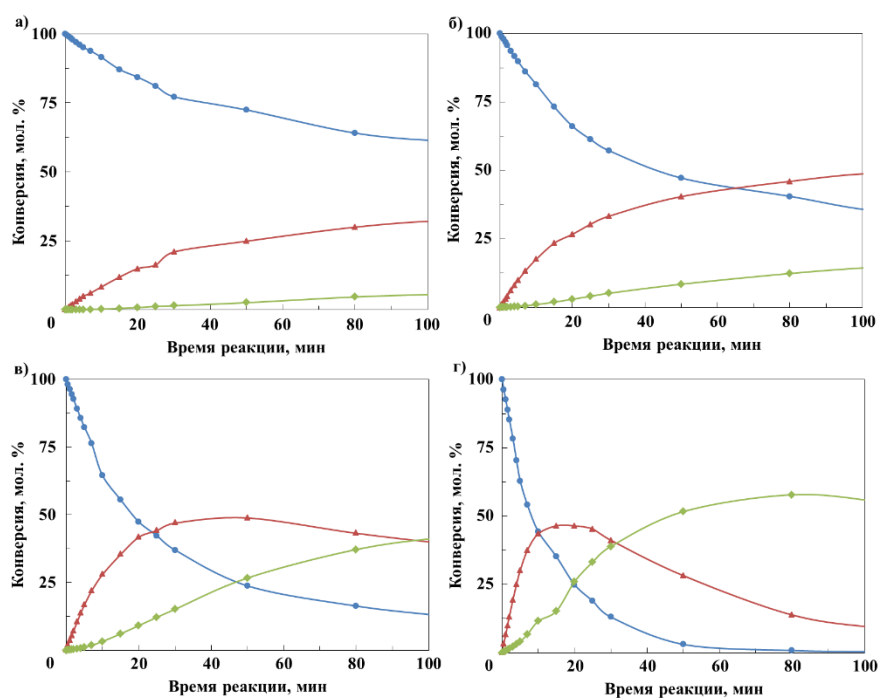
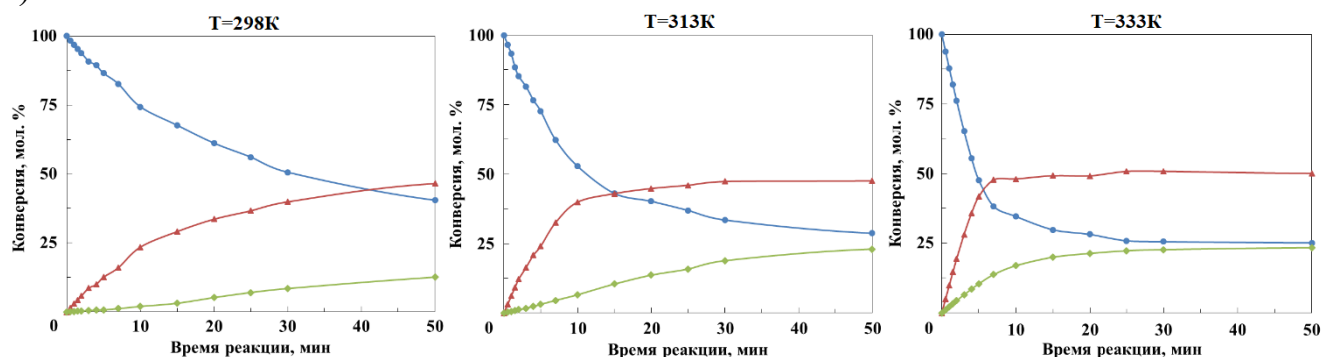


Рисунок 28. Кинетические кривые взаимодействия C_{60} и $S-Br$, **б**: расходование C_{60} (синяя кривая), накопление моно- (красная кривая) и бис-аддукта (зеленая кривая) при $T=298K$ для: а) 1:0.5:0.75; б) 1:1:1.5; в) 1:2:3.5; г) 1:4:6.5

Увеличение температуры модельной реакции **b** также влияет только на скорость процесса, при этом конверсию аддуктов моно и бис-присоединения остается неизменной, что наглядно продемонстрировано на рисунке 29.

а)



б)

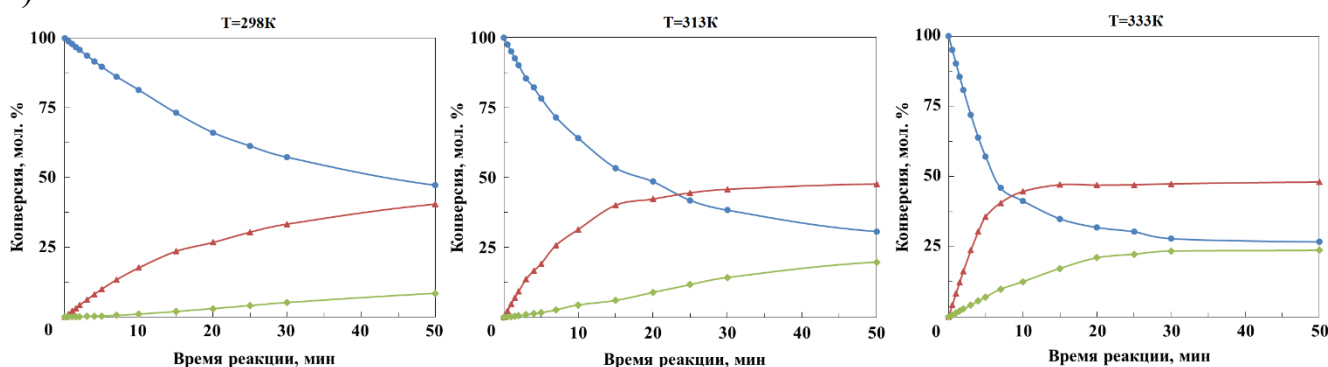


Рисунок 29. Кинетические кривые взаимодействия C_{60} и **S-Hal**, а, где а) **Cl**, б) **Br**. Расходование C_{60} - синяя кривая, накопление моно-аддукта - красная кривая и бис-аддукта - зеленая кривая при $T=298, 313, 333$ К, слева, посередине и справа, соответственно

2.2.3. Конверсионные параметры модельных реакций а и б

На основании полученных кривых графическим методом были определены основные конверсионные параметры реакции Бингеля при варьировании мольного соотношения реагирующих веществ, температуры и природы галогена функционализирующего субстрата для обоих модельных реакций.

Сравнивая конверсионные кинетические кривые модельных реакций **a** и **b**, следует отметить следующее: скорость протекания реакции **a** выше скорости **b**, что видно по начальной скорости соответствующих реакций; более того, выход аддукта моно-присоединения в среднем на 10% больше в случае синтеза **mono-MF**, а. Кроме того, расход бис-аддукта реакции **b** происходит быстрее, что косвенно

свидетельствует о предпочтительном образовании аддуктов полиприсоединения. Данное наблюдение можно объяснить меньшим стерическим затруднением субстратов с бутиловым фрагментом в реакции **b** (табл. 1).

Увеличение температуры модельной реакции **b** также влияет только на скорость процесса, при этом максимально достижимые выходы аддуктов моно и бис-присоединения (значения выхода, соответствующие участку плато на кривых взаимодействия фуллерена и субстрата, взятых в мольных соотношениях 1:0.5:0.75 и 1:1:1.5 и пиковые значения выхода - для мольных соотношений 1:2:3.5 и 1:4:6.5, соответственно) практически не меняются, что наглядно продемонстрировано в таблице 1; увеличение мольного соотношения реагирующих веществ влияет на выход аддуктов бисприсоединения.

Таблица 1

Сопоставление максимально достижимых конверсионных параметров модельных реакций **a** и **b**: взаимодействия C_{60} с хлор-, бром- и йодметилкетонном

Т, К	Мольное соотношение реагентов $C_{60}:S-$ $Hal:DBU$	Выход mono- MF, a мол. %			Выход bis-MF, a мол. %			Выход mono-MF, b мол. %		Выход bis- MF, b мол. %	
		Cl	Br	I	Cl	Br	I	Cl	Br	Cl	Br
298	1 : 0.5 : 0.75	40'	37'	35'	5'	5'	6'	36'	34'	6'	6'
	1 : 1 : 1.5	59'	53'	48'	20'	22'	24'	49'	50'	23'	21'
	1 : 2 : 3.5	58	53	48	76	75	72	50	48	61	52
	1 : 4 : 6.5	59	52	52	86	86	82	47	48	67	57
313	1 : 1 : 1.5	60'	55'	47'	19'	23'	24'	48'	49'	24'	23'
	1 : 2 : 3.5	59	53	47	77	74	72	47	47	63	54
333	1 : 1 : 1.5	60'	56'	48'	19'	22'	25'	50'	48'	23'	24'
	1 : 2 : 3.5	61	57	48	76	74	73	51	47	62	54

где ' – значение конверсии, соответствующее выходу кривой на плато (для кривых без максимума)

В таблице 2 представлены конверсионные параметры реакции циклопропанирования C_{60} объемными галогенметилкетонами модельных реакций **a** и **b**, соответствующие 10-ой минуте протекания химического процесса.

Таблица 2

Сопоставление основных конверсионных параметров модельных реакциях **a** и **b**: взаимодействия C_{60} с хлор-, бром- и йодметилкетонам на 10 минуте реакции

Т, К	Мольное соотношение реагентов $C_{60}:S-$ Hal:DBU	Выход mono- MF, a мол. %			Выход bis-MF, a мол. %			Выход mono-MF, b мол. %		Выход bis- MF, b мол. %	
		Cl	Br	I	Cl	Br	I	Cl	Br	Cl	Br
298	1 : 0.5 : 0.75	25	18	9	2	1	0	13	8	1	0
	1 : 1 : 1.5	45	34	20	6	4	1	23	17	2	1
	1 : 2 : 3.5	58	47	29	23	10	3	38	28	8	3
	1 : 4 : 6.5	45	51	49	49	30	12	47	44	23	12
313	1 : 1 : 1.5	55	46	27	10	7	4	42	31	6	5
	1 : 2 : 3.5	58	51	36	28	14	7	46	44	16	9
333	1 : 1 : 1.5	57	50	34	14	13	8	48	45	17	12
	1 : 2 : 3.5	52	54	42	36	19	11	49	46	33	22

2.2.4. Математическое моделирование кинетических параметров реакции

Бингеля в программном пакете DIP Solver

Моделирование механизма реакции

Предполагаемый механизм реакции был описан Хиршем [191] (схема 5) и заключается в первоначальном депротонировании субстрата **A** при участии сильного основания с формированием реакционноспособного нуклеофила **B**, атакующего электронодефицитную двойную связь C_{60} . Образующийся промежуточный карбанион **C** в результате внутримолекулярного S_N2 -замещения

атома галогена трансформируется в метанопроизводное **D**. Дальнейшее течение реакции сопровождается образованием аддуктов полиприсоединения **E**.

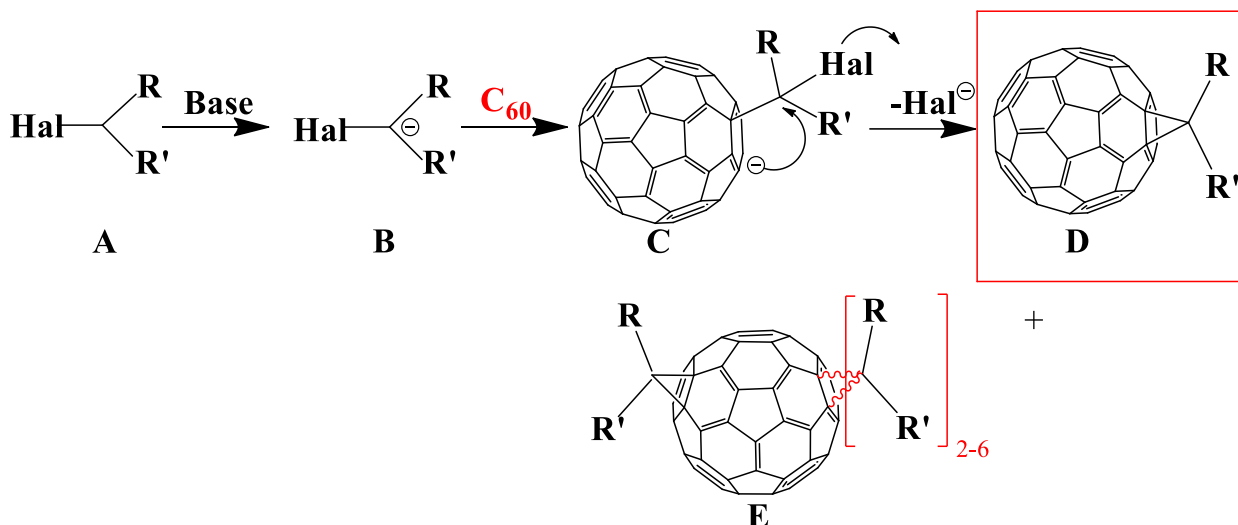


Схема 5. Механизм реакции Бингеля, где Base – основание, R – заместитель, R' – электроноакцепторный заместитель, Hal – галоген [191]

Решение обратной задачи химической кинетики в программном пакете DIPSolver [10] включало в себя установление механизма реакции, которое осуществлялось посредством перебора предполагаемых механизмических путей процесса и установление системы дифференциальных уравнений, наилучшим образом описывающих изучаемую систему. Рассматривались разнообразные варианты, с различным числом включаемых стадий, протекающих параллельно, последовательно и последовательно-параллельно, некоторые из которых приведены в таблице 3. Основным критерием выбора кинетически значимых стадий механизма являлись хорошая корреляция всех кинетических кривых, полученных экспериментально и смоделированных в программном пакете DIPSolver и соответствие получаемых констант скоростей в рамках взаимодействия C₆₀ с одним типом субстрата, при разном мольном соотношении реагирующих веществ и при одной температуре. Помимо этого, на качественном уровне проводился анализ чувствительности получаемых констант путем последовательного изменения их значений до $\pm 30\%$. Константа определялась как высокочувствительная при видимом отклонении теоретической кинетической кривой относительно экспериментальной при изменении ее значения до 10%.

Варианты рассматриваемых кинетических стадий реакции циклопропанирования C₆₀ галогенметилкетонами модельных реакций **a** и **b**

Теоретические элементарные стадии	Кинетически стадии
Вариант 1	
(1) $\text{Hal-S} + \text{DBU} \leftrightarrow \text{Hal-S}^- + \text{DBU-H}^+$	(1) $\text{B} + \text{M} \rightarrow \text{B}' + \text{M}'$
(2) $\text{C}_{60} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{mono-MF} + \text{Hal}^-$	(2) $\text{A} + \text{B}' \rightarrow \text{D} + \text{N}$
(3) $\text{mono-MF} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{bis-MF} + \text{Hal}^-$	(3) $\text{D} + \text{B}' \rightarrow \text{E} + \text{N}$
(4) $\text{bis-MF} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{poly-MF} + \text{Hal}^-$	(4) $\text{E} + \text{B}' \rightarrow \text{F} + \text{N}$
(5) $\text{Hal}^- + \text{DBU-H}^+ \leftrightarrow \text{DBU} + \text{Hal-H}$	(5) $\text{M}' + \text{N} \rightarrow \text{M} + \text{P}$
Вариант 2 (параллельный)	
(1) $\text{Hal-S} + \text{DBU} \leftrightarrow \text{Hal-S}^- + \text{DBU-H}^+$	(1) $\text{B} + \text{M} \rightarrow \text{B}' + \text{M}'$
(2) $\text{C}_{60} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{mono-MF} + \text{bis-MF} + \text{Hal}^-$	(2) $\text{A} + \text{B}' \rightarrow \text{D} + \text{E} + \text{N}$
(3) $\text{mono-MF} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{bis-MF} + \text{poly-MF} + \text{Hal}^-$	(3) $\text{D} + \text{B}' \rightarrow \text{E} + \text{F} + \text{N}$
(4) $\text{bis-MF} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{poly-MF} + \text{Hal}^-$	(4) $\text{E} + \text{B}' \rightarrow \text{F} + \text{N}$
(5) $\text{Hal}^- + \text{DBU-H}^+ \leftrightarrow \text{DBU} + \text{Hal-H}$	(5) $\text{M}' + \text{N} \rightarrow \text{M} + \text{P}$
Вариант 3 (последовательно-параллельный)	
(1) $\text{C}_{60} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{mono-MF} + \text{Hal}^-$	(1) $\text{A} + \text{B} = \text{D}$
(2) $\text{mono-MF} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{bis-MF} + \text{Hal}^-$	(2) $\text{D} + \text{B} = \text{E}$
(3) $\text{bis-MF} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{poly-MF} + \text{Hal}^-$	(3) $\text{E} + \text{B} = \text{F}$
(4) $\text{C}_{60} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{bis-MF} + \text{Hal}^-$	(4) $\text{A} + \text{B} = \text{E}$
(5) $\text{C}_{60} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{poly-MF} + \text{Hal}^-$	(5) $\text{A} + \text{B} = \text{F}$
Вариант 4 (параллельно-последовательный)	

$(1) C_{60} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{mono-MF} + \text{bis-MF} + \text{poly-MF} + \text{Hal}^-$	$(1) A + B = D + E + F$
$(2) \text{mono-MF} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{bis-MF}$	$(2) D + B = E$
$(3) \text{bis-MF} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{poly-MF}$	$(3) E + B = F$

В конечном итоге, согласно схемам 3, 5 и данным кинетического эксперимента, были выделены три кинетически значимые и экспериментально наблюдаемые стадии для моделирования процесса, которые представлены в общем виде в таблице 4. Экспериментально наблюдаемые стадии включают в себя: (1) стадию образования моноаддукта **mono-MF**, (2) стадию образования бисаддукта **bis-MF**, (3) стадию дальнейшего преобразования аддуктов в сложноразделимую смесь продуктов полиприсоединения, которые наблюдались лишь на качественном уровне. Установленный механизм соответствует трехступенчатому последовательному механизму. Отметим, что несмотря на то, что экспериментальное наблюдение за сложно разделимой смесью поли-аддуктов производилось лишь на качественном уровне, включение этой стадии необходимо для наиболее точного описания химического превращения бис-аддукта когда начинается снижение его конверсии.

Таблица 4

Сопоставление теоретических элементарных актов и кинетически значимых стадий реакции Бингеля

Теоретические элементарные стадии	Кинетически значимые стадии
$(1) \text{Hal-S} + \text{DBU} \leftrightarrow \text{Hal-S}^- + \text{DBU-H}^+$	✗ не учитывается, т.к. скорость этой стадии значительно превышает скорость последующих, принята как мгновенная и равновесная
$(2) C_{60} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{mono-MF} + \text{Hal}^-$	$(1) A + B \rightarrow D$
$(3) \text{mono-MF} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{bis-MF} + \text{Hal}^-$	$(2) D + B \rightarrow E$
$(4) \text{bis-MF} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{poly-MF} + \text{Hal}^-$	$(3) E + B \rightarrow F$

(5) $\mathbf{Hal}^- + \text{DBU-H}^+ \leftrightarrow \text{DBU} + \mathbf{Hal-H}$	\times не учитывается, т.к. скорость этой стадии значительно превышает скорость последующих, принята как мгновенная и равновесная
---	---

На основе постулированного механизма была составлена система однородных дифференциальных уравнений (ОДУ):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B], \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] - k_2[D][B] - k_3[E][B], \quad (2)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[D][B], \quad (3)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_2[D][B] - k_3[E][B], \quad (4)$$

$$\frac{d[F]}{dt} = k_3[E][B]. \quad (5)$$

ОДУ решали с использованием метода Розенброка 4-порядка точности [192]:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{13}{6}c_1 + \frac{1}{6}c_2 - 2c_3 + \frac{2}{3}c_4, \quad (6)$$

$$c_1 = h[E - h \cdot J]^{-1}f(y_n), \quad (7)$$

$$c_2 = h[E - h \cdot J]^{-1}f(y_n - c_1), \quad (8)$$

$$c_3 = h[E - h \cdot J]^{-1}f\left(y_n + \frac{1}{8}c_1 + \frac{3}{8}c_2\right), \quad (9)$$

$$c_4 = h[E - h \cdot J]^{-1}f\left(y_n + \frac{3}{8}c_1 + \frac{19}{24}c_2 - \frac{1}{6}c_3\right), \quad (10)$$

$$J = \begin{pmatrix} -k_1[B] & -k_1[A] & 0 & 0 & 0 \\ -k_1[B] & -k_1[A] - k_2[D] - k_3[E] & -k_2[B] & -k_3[B] & 0 \\ +k_1[B] & 0 & -k_2[B] & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +k_2[B] & -k_3[B] & 0 \\ 0 & +k_3[E] & 0 & +k_3[B] & 0 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

где y_{n+1} и y_n – векторы решений на n -м и $n+1$ -м шаге интегрирования, соответственно; c_i – i -й инкремент; h – шаг интегрирования (шаг по времени); E – единичная матрица; J – Якобиан системы дифференциальных уравнений; f – вектор-функция, $\mathbf{A} = \text{C}_{60}$, $\mathbf{Hal-S}$ – субстрат, $\mathbf{Hal-S}^- = \mathbf{B}$ – депротонированный

субстрат, **MF = D** – монометанофуллерен, **DMF = E** – бисметанофуллерен, **POLY-MF = F** – полиметанофуллерен.

Значения кинетических констант скорости, описывающие экспериментально наблюдаемые закономерности, были локализованы с использованием функционала σ_{MAD} :

$$\sigma_{MAD} = \frac{\sum_{i=1}^N |C_{i,exp} - C_{i,calc}|}{N}, \quad (12)$$

где **MAD** – среднее абсолютное отклонение; $C_{i,exp}$ и $C_{i,calc}$ (моль×л⁻¹) – экспериментально определенные и рассчитанные концентрации участников процесса, соответственно в момент времени τ , N – число экспериментальных точек.

Метод Нелдера-Мида (метода n -мерного деформируемого многогранника) [193] использовали для минимизации указанного выше функционала.

Определение констант скоростей

Сравнение кинетических кривых и визуализации, основанной на численном решении ОДУ, отображаемого в визуализаторе VizKin [194], показывает, что они практически совпадают, таким образом, полученное приближенное аналитическое решение достаточно точно описывает кинетику исходного химического процесса. Полученные в программном пакете DIP Solver константы для кинетически значимых стадий процесса циклопропанирования фуллерена в условиях Бингеля обеих модельных реакций (**a** и **b**) отображены в таблице 5.

Таблица 5

Установленные константы скорости для реакции функционализации фуллерена S-Cl, S-Br и S-I по методике Бингеля, при T= 298, 313, 333 К

	Hal	T, K	$k_1, \text{л} \times (\text{моль} \times \text{с})^{-1}$	$k_2, \text{л} \times (\text{моль} \times \text{с})^{-1}$	$k_3, \text{л} \times (\text{моль} \times \text{с})^{-1}$
a	Cl	298	2.44	0.73	0.02
		313	4.39	1.28	0.04
		333	8.03	2.30	0.09
	Br	298	1.32	0.53	0.02
		313	2.18	0.82	0.03

	I	333	4.92	1.84	0.07
		298	0.56	0.29	0.01
		313	1.17	0.66	0.02
		333	2.38	1.32	0.02
b	Cl	298	0.89	0.47	0.09
		313	2.22	1.20	0.14
		333	6.22	3.07	0.30
	Br	298	0.52	0.28	0.08
		313	1.47	0.77	0.15
		333	3.85	2.13	0.29

Значения k представляют собой среднее значение четырех для $T = 298$ К и двух измерений для $T = 313$ К, 333 К.

Анализ кинетических характеристик двух модельных реакций (табл. 2) позволяет заключить, следующее: (1) при комнатной температуре модельная реакция **a** – взаимодействие C_{60} с субстратом, содержащим более разветвленный углеводородный радикал, протекает быстрее по первым двум стадиям процесса, однако константа скорости образования поли-аддукта выше при участии субстратов модельной реакции **b**. С ростом температуры данная тенденция сохраняется для первой стадии образования аддукта моно-присоединения, при этом скорость накопления бисаддукта выравнивается и в конечном итоге начинает превалировать в модельной реакции с бутиловым фрагментом (**b**); (2) модельная реакция **b** показывает более высокую способность к образованию аддуктов полиприсоединения. Так, отношение k_1/k_2 для этого процесса составляет в среднем 1.9 против 3.3 в случае использования субстратов в модельной реакции **a**. Этот факт можно объяснить стерическими затруднениями, возникающими на пути галогенметилкетонов в модельной реакции **a** в связи с большей разветвленностью углеводородного фрагмента; (3) скорость взаимодействия фуллерена с йод- и бромметилкетонами в среднем в 4 и 2 раза ниже, чем при взаимодействии C_{60} с хлорсодержащим аналогом в обеих модельных реакциях.

Установление активационных параметров

Последующая обработка полученных констант скоростей в координатах уравнения Аррениуса позволяет найти энергетические барьеры для каждой из рассматриваемых реакций. На рисунке 30 представлены корреляционные уравнения для модельной реакции **a**.

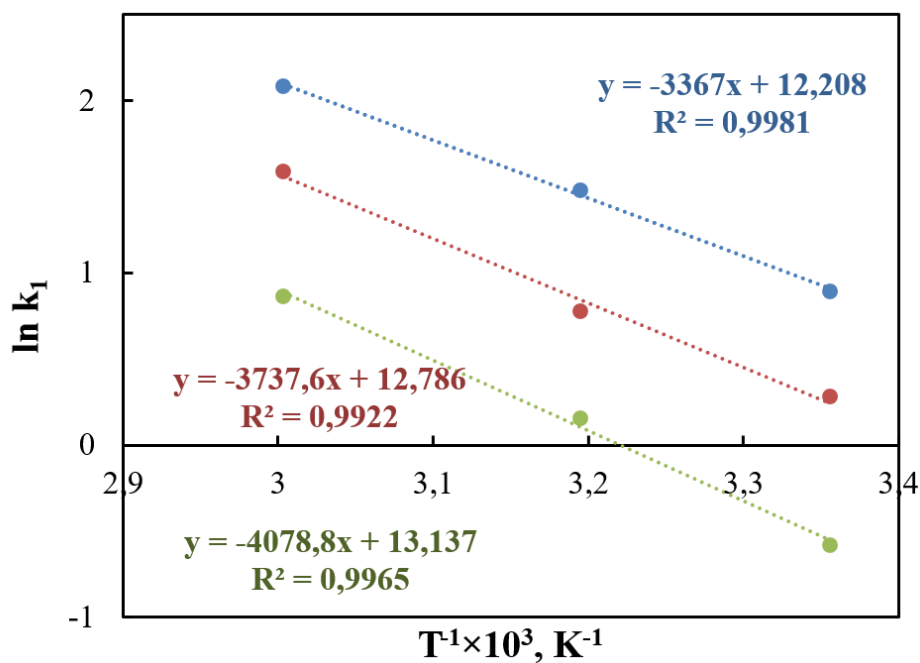


Рисунок 30. Обработка констант скоростей реакции **a**: взаимодействие фуллерена с S-Cl (синяя кривая), S-Br (красная кривая) и S-I (зеленая кривая) в координатах уравнения Аррениуса

Таким образом, энергия активации составляет 6,7, 7,4 и 8,1 ккал \times моль $^{-1}$, (соответствующие предэкспоненциальные множители – 2,0, 3,6, 5,1 $\times 10^6$ л \times (моль \times с) $^{-1}$) для хлор-, бром- и йодметилкетона, используемых в модельной реакции **a**, соответственно. Эти значения достаточно близки, что объясняется схожестью природы функционализирующего субстрата, однако разница в сродстве к электрону Cl, Br и I обуславливает более быстрое течение реакции при использовании хлорсодержащего аналога, поскольку стадия депротонирования субстрата, то есть отрыва протона метильной группы, осуществляется легче.

Аналогичные расчеты, проведенные для модельной реакции **b** представлены на рисунке 31. В этом случае, для протекания химической реакции необходимо преодоление энергетического барьера равного 10,9 и 11,3 ккал \times моль $^{-1}$

(соответствующие предэкспоненциальные множители – $9.0, 10.1 \times 10^7 \text{ л} \times (\text{моль} \times \text{с})^{-1}$) для хлор- и бром- содержащего субстрата, соответственно.

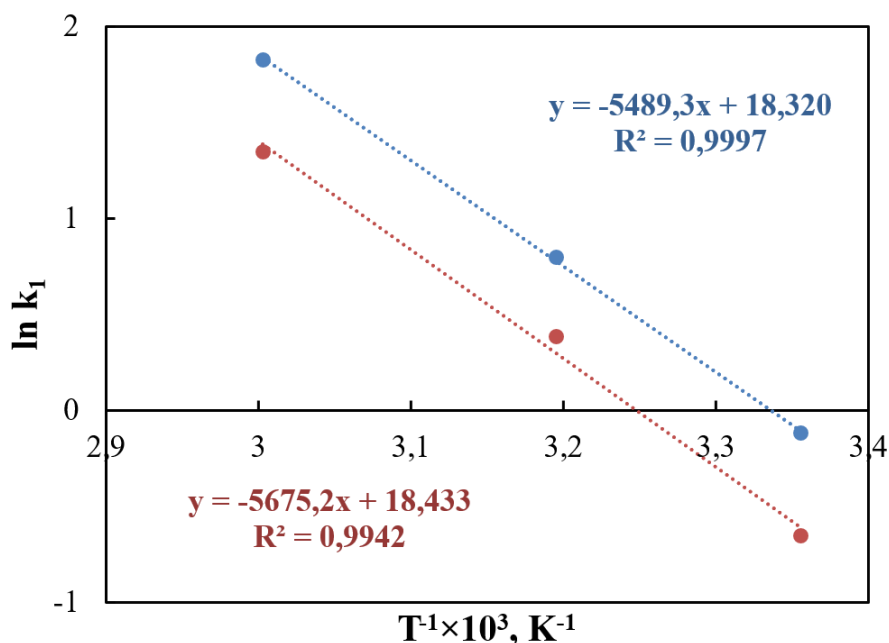


Рисунок 31. Обработка констант скоростей реакции **b**: взаимодействие фуллерена с S-Cl (синяя кривая) и S-Br (красная кривая) в координатах уравнения Аррениуса

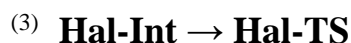
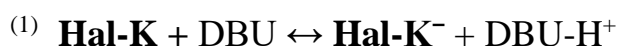
2.3. DFT – исследование механизма и активационных параметров реакции

Бингеля

Для установления механизма реакции и активационных характеристик реакции Бингеля было осуществлено квантово-химическое моделирование вышеописанных процессов, методика проведения которых подробно описана в разделе 3.6.

2.3.1. Моделирование элементарных актов

Согласно схеме 3, 5 и данным расчетов, реакционный цикл до образования моно-аддукта **MF** должен проходить через четыре стадии и представляется следующим образом (схема б):



где **Hal-K** - галогенметилкетон (**F-K**, **Cl-K**, **Br-K** или **I-K**),

Hal-H – HCl или HBr,

Hal-Int – **Cl-Int** или **Br-Int**,

Hal-TS – **Cl-TS** или **Br-TS**.

Схема 6. Постадийная схема реакции циклопропанирования образования моно-аддукта **mono-MF**

Ранее при изучении влияния DBU на процесс внутримолекулярного S_N2 -замещения на примере ароматической системы обнаружено, что DBU-H⁺ в состоянии снизить все стационарные точки на профиле энергетического пути [6]. Основная причина этого заключается в том, что комбинация DBU-H⁺ с соответствующим депротонированным субстратом придает системе большую энергетическую стабильность. Тем не менее, перенос протона, осуществленный в первой стадии за счет наличия пары свободных электронов на атоме азота DBU представляет особую сложность в составлении энергетического профиля. Депротонирование субстрата (в нашем случае хлор- и бромметилкетоны) идет параллельно на протяжении всего пути, до полного израсходования галогенметилкетонов и является экзотермическим процессом (таблица 7 и 9), в связи с чем сложно оценить энергетический вклад этой стадии.

Для исследования реакции Бингеля в научной литературе общепринято рассматривать первую стадию депротонирования субстрата отдельно. При этом опускают влияние энергетики процесса на реакцию в целом [4, 5].

Изменение доминантных геометрических параметров и энергетический профиль модельной реакции a и b

Процедура оптимизации позволяет найти точку глобального минимума, т.е. самое устойчивое конформационное состояние молекулы, которое характеризуется величиной полной энергии молекулы и других характеристических функций, например, энергию Гиббса. Соответственно, сравнивая эти величины между участниками, продуктами, а также промежуточными комплексами можно

установить величину активационного барьера, согласно рассматриваемого механизма реакции.

Оптимизация геометрии всех участников процесса, проведенная без ограничения по симметрии (соответствующие координаты приведены в приложении), позволила выявить основные изменения геометрических параметров на пути превращения фуллерен → продукт (рис. 32). Отметим, что рассчитанная полная энергия для оптимизированных структур фуллерена и DBU совпадает с литературными данными [159, 6].

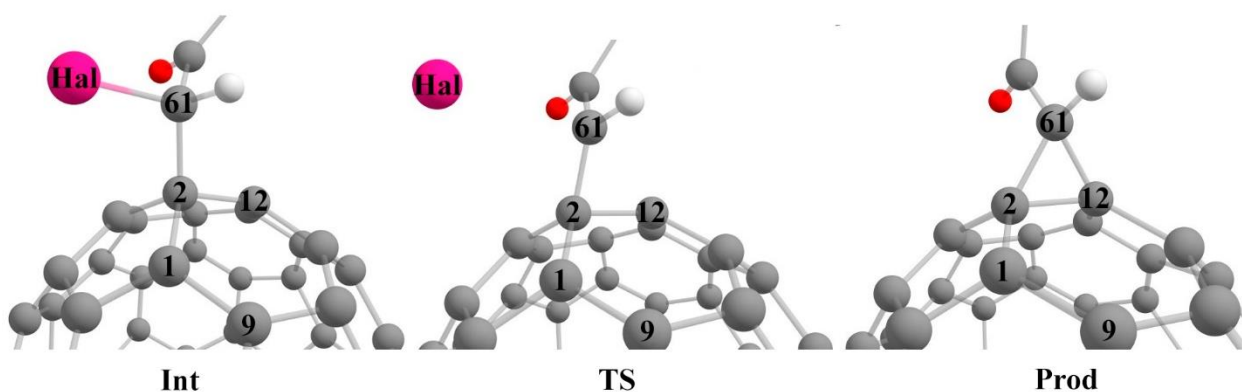


Рисунок 32. Фрагментарное изображение структурных изменений на пути реакции $\text{Int} \rightarrow \text{TS} \rightarrow \text{Prod}$, а также обозначения доминантных геометрических параметров, где серый – C, белый – H, красный – O, розовый – Hal

Доминантные структурные изменения, возникающие на пути превращения исходных веществ в целевой продукт реакции сведены в таблицу 5. Все углы и длины связи используют внутреннюю номенклатуру, введенную на рисунке 32.

Таблица 6

Доминантные геометрические параметры реакции Бингеля на примере модельных взаимодействий **a** и **b**

Структура	$\angle(\text{C61}, \text{C2}, \text{C12}), ^\circ$				$r(>\text{C61}-\text{Hal}), \text{Å}$			
C_{60}	-				-			
Hal	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
Int	110.7	105.9 / 107.8	105.5 / 105.5	106.3	1.403	1.860 / 1.837	2.042 / 2.040	2.236
TS	78.3	83.3 / 83.4	83.4 / 83.3	79.9	1.929	2.418 / 2.419	2.564 / 2.559	2.912

mono-MF	56.8 / 58.4				-			
Структура	$r(>C2-C12<)$, Å				$\varphi(C12, C2, C1, C9)$, °			
C₆₀	1.395				-			
Hal	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
Int	1.532	1.534 / 1.533	1.532 / 1.533	1.527	18.4	18.6 / 18.7	18.3 / 18.6	19.3
TS	1.557	1.539 / 1.539	1.535 / 1.537	1.539	13.3	14.3 / 14.5	14.0 / 14.3	13.9
mono-MF	1.622 / 1.589				6.7 / 7.1			

Увеличение длины атакованной [6,6]-связи на 0.227 Å относительно нефункционализованного C₆₀, свидетельствует о разрыве двойной связи фуллерена. Двугранный угол связи >C1–C2<, прилегающей к функционализованной [6,6]-связи бензольного кольца, увеличивается до 6.7°, проходя свой максимум через интермедиат (в среднем 18.5°). Можно говорить о трансформации sp²-гибридизованного атома C2 в sp³-гибридизованную конфигурацию в моменте образования интермедиата и постепенную его обратную стабилизацию. Структурные изменения, отвечающие за образование переходного комплекса – это угол, образующийся между метиленовым углеродом, связанным с кетонным фрагментом и атакованный двойной связью фуллерена и удлинение связи углерод – галоген. Первый уменьшается практически в 2 раза в ходе протекания процесса. При отрыве галогена связь углерод – галоген удлиняется в среднем на 0.5 Å в случае фтор-, хлор- и бромметилкетона, и на 0.8 Å в случае моделирования йодметилкетона.

На рисунке 33 представлен энергетический профиль вышеописанных взаимодействий, полученный по результатам анализа поверхности потенциальной энергии путем релаксированного сканирования по координате реакции на уровне DFT методом B3LYP/6-311+G(d) в среде толуола, поскольку моделирование элементарных актов в среде толуола лучше коррелирует с экспериментальными данными, и соответствует общепринятым положениям относительно соотношения стабильности промежуточного интермедиата и продукта.

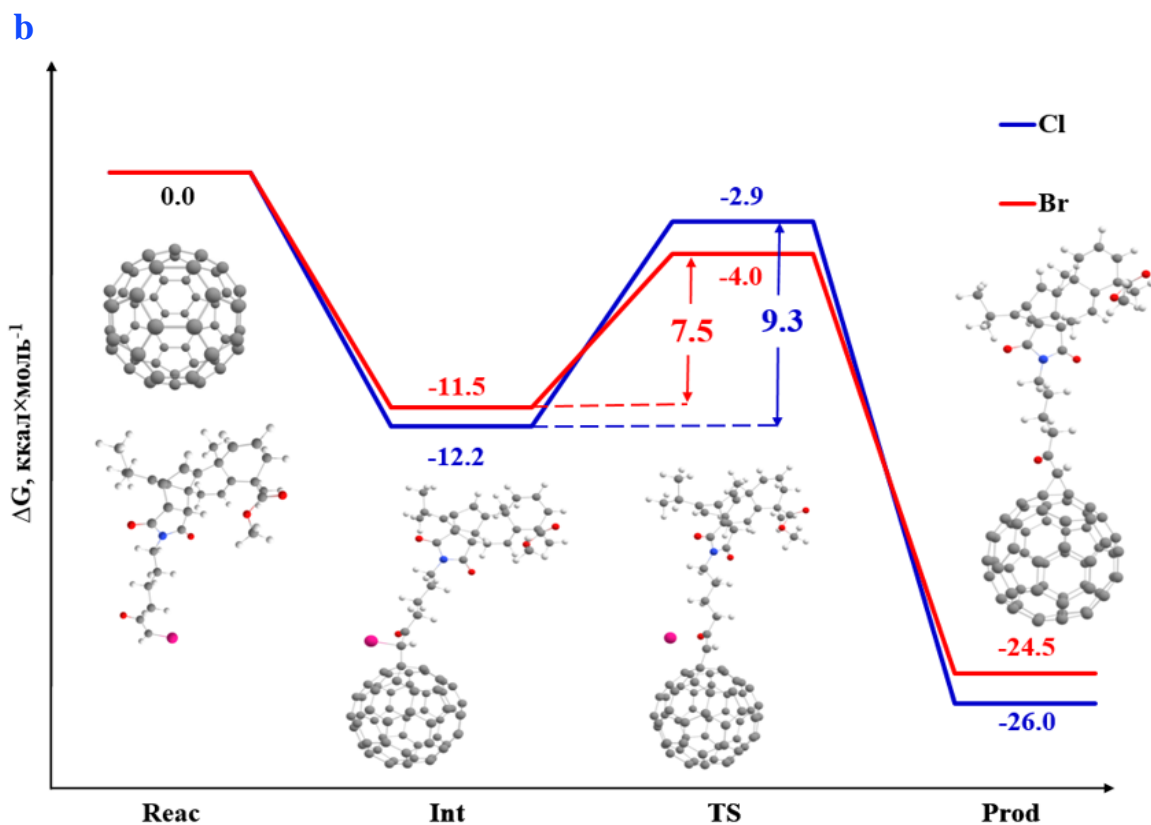
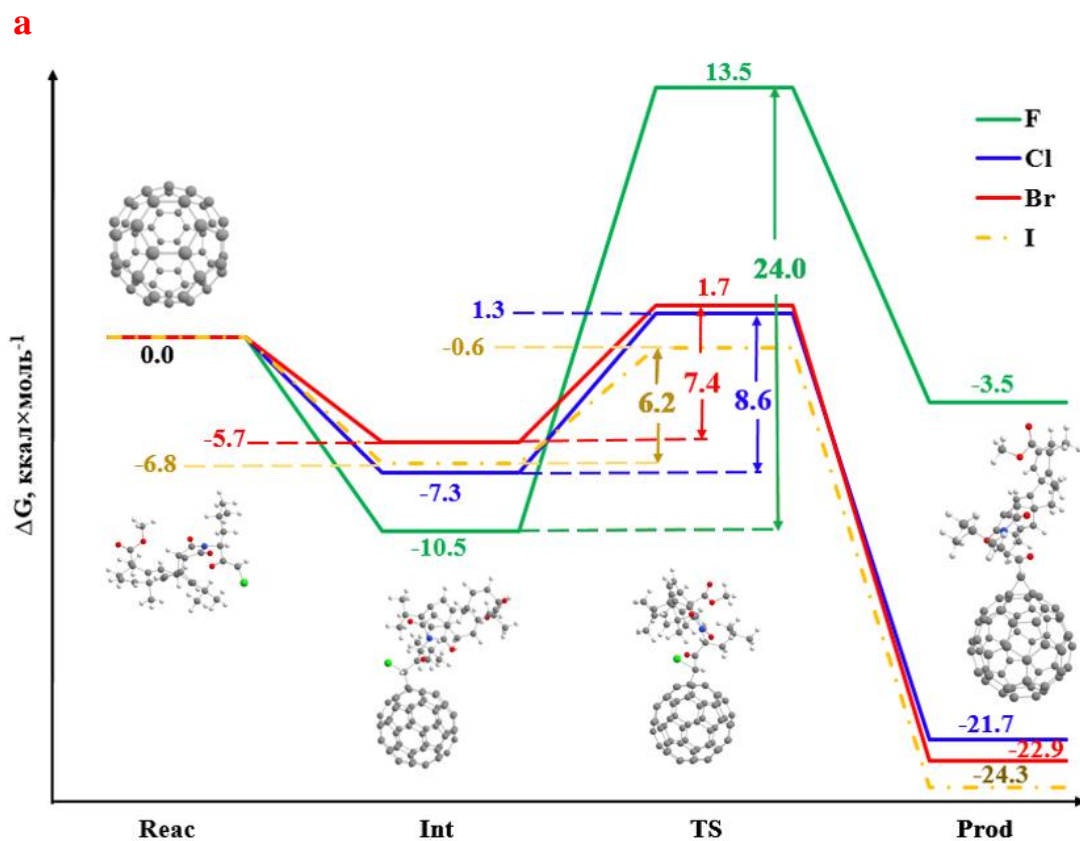


Рисунок 33. Энергетический профиль модельной реакции **a** (сверху) и **b** (снизу) (в энергиях Гиббса) циклоприсоединения галогенметилкетонов (фторметилкетон – зеленым, хлорметилкетон – синим, бромметилкетон – красным, йодметилкетон –

желтым пунктиром) к фуллерену. Серый – С, белый – Н, красный – О, синий – N, зеленый/розовый – Hal

Энергия активации снижается в ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ и составляет 24.0, 9.1, 7.1, 6.2 ккал×моль⁻¹ соответственно, при этом необходимый для преодоления барьер сопоставим в случае использования субстратов, содержащих хлор, бром и йод, тогда как использования фтора создает значительное препятствие на пути процесса. Это может быть связано с его небольшим радиусом и значительными электроотрицательными свойствами. Результаты теоретического расчета и эксперимента удовлетворительно согласуются; в случае галогенов Cl, Br, I следует говорить о кинетическом контроле реакции.

Также была рассчитана энтальпия первой ступени депротонирования субстрата (табл. 7), реакция является экзотермическим процессом.

Таблица 7

Энтальпия первой стадии депротонирования субстрата модельной реакции **a**

Стадия с соответствующим кетоном	ΔH , ккал×моль ⁻¹	
	модельная реакция a	модельная реакция b
$F-S + DBU \leftrightarrow F-S^- + DBU-H^+$	-72.4	–
$Cl-S + DBU \leftrightarrow Cl-S^- + DBU-H^+$	-68.0	-70.9
$Br-S + DBU \leftrightarrow Br-S^- + DBU-H^+$	-74.4	-70.2
$I-S + DBU \leftrightarrow I-S^- + DBU-H^+$	-78.2	–

*Изменение доминантных геометрических параметров и энергетический профиль модельной реакции **c***

Оптимизация геометрии всех участников процесса модельной реакции **c** демонстрирует те же закономерности структурных изменений по ходу реакции, что и описанные ранее для модельных реакций **a** и **b**. В соответствии с уже обнаруженными ключевыми изменениями геометрии участников процесса, представленных на рисунке 32, геометрические параметры для модельной реакции **c** обобщены в таблице 8.

Доминантные геометрические параметры модельной реакции с

Структура	$r(>C2-C12<)$, Å		$\angle(C61, C2,$ $C12)$, °		$\varphi(C12, C2, C1,$ $C9)$, °		$r(>C61-Hal)$, Å	
	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br
C_{60}	1.395		–		0.0		–	
Int	1.534	1.533	106.4	105.5	18.5	18.1	1.847	2.038
TS	1.538	1.535	83.6	83.4	14.2	14.1	2.423	2.569
MF	1.586		58.6		7.0		–	

На рисунке 34 представлен энергетический профиль модельной реакции с, полученный по результатам анализа поверхности потенциальной энергии путем релаксированного сканирования по координате реакции на уровне DFT методом V3LYP/6-311+G(d) в среде толуола.

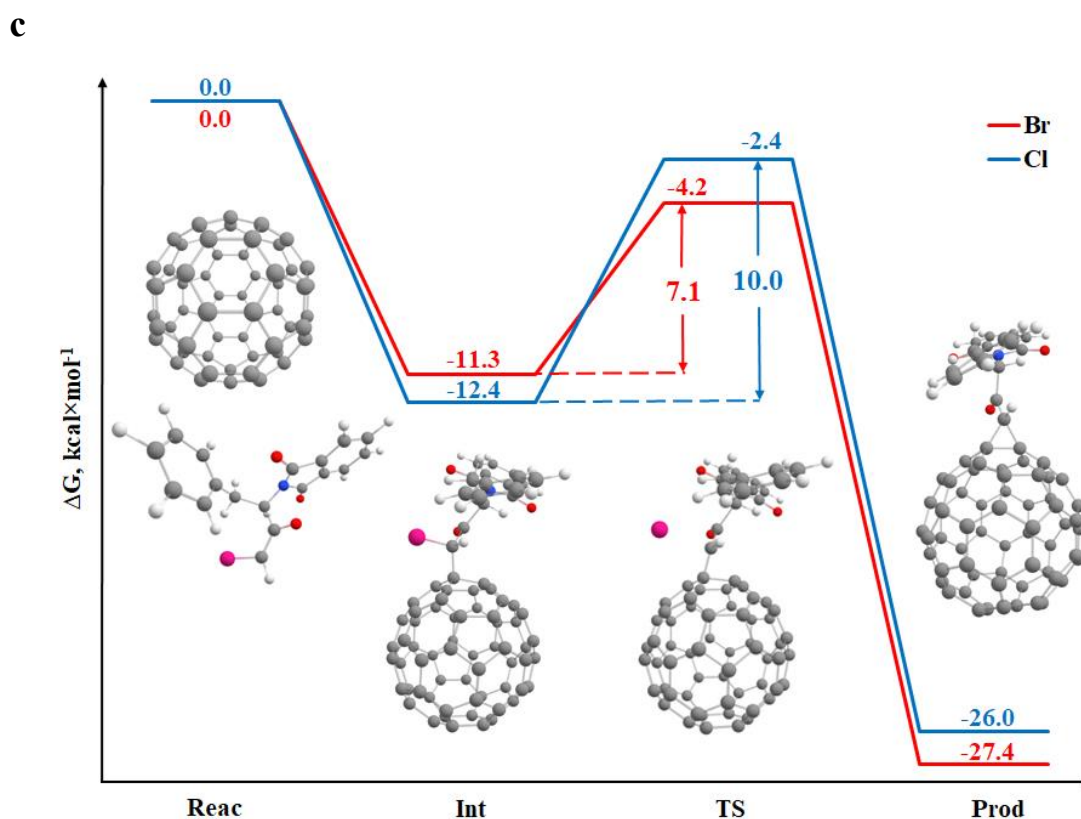


Рисунок 34. Энергетический профиль реакции (в энергии Гиббса) циклоприсоединения галогенметилкетонов (хлорметилкетон - синим,

бромметилкетон - красным) к фуллерену. Серый – С, белый – Н, красный – О, синий – N, розовый – Hal

Как видно из рисунка 34, интермедиат, являющийся промежуточным карбанионом, термодинамически стабильнее реагентов, что соответствует общепринятым положениям относительно соотношения стабильности промежуточного интермедиата, реагентов и продукта. Энергия активации реакции Бингеля при взаимодействии фуллерена с хлорметилкетон с фталемидным блоком почти на $3.0 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$ больше, чем в случае использования бромметилкетона, что указывает на затруднение течения реакции в случае привлечения хлорсодержащего субстрата. Полученная диаграмма хорошо коррелирует с экспериментальными данными образования метанофуллерена с фталемидным блоком по методике Бингеля.

Аналогично была рассчитана энтальпия первой степени депротонирования субстрата (табл. 9), реакция является экзотермическим процессом. Данные расчета демонстрируют, что значения энтальпии депротонирования исходного субстрата мало зависят от используемого галогена.

Таблица 9

Энтальпия первой стадии депротонирования субстрата модельной реакции **с**

Стадия с соответствующим кетоном	ΔH , $\text{ккал} \times \text{моль}^{-1}$
Cl-K + DBU \leftrightarrow Cl-K⁻ + DBU-H ⁺	-67.4
Br-K + DBU \leftrightarrow Br-K⁻ + DBU-H ⁺	-67.3

2.3.2. Электрохимические параметры метанофуллеренов модельных реакций

Поскольку одним из потенциальных направлений применения производных фуллерена является их разработка в качестве фотоактивных слоев в солнечных элементах, целесообразно установить энергии НОМО и LUMO, а также величину ширины запрещенной зоны (E_{gap}), как основных параметров, определяющих эффективность преобразования света в подобных устройствах. На рисунке 35 представлены значения вышеупомянутых параметров для моно-аддуктов модельных реакций **a** и **b**.

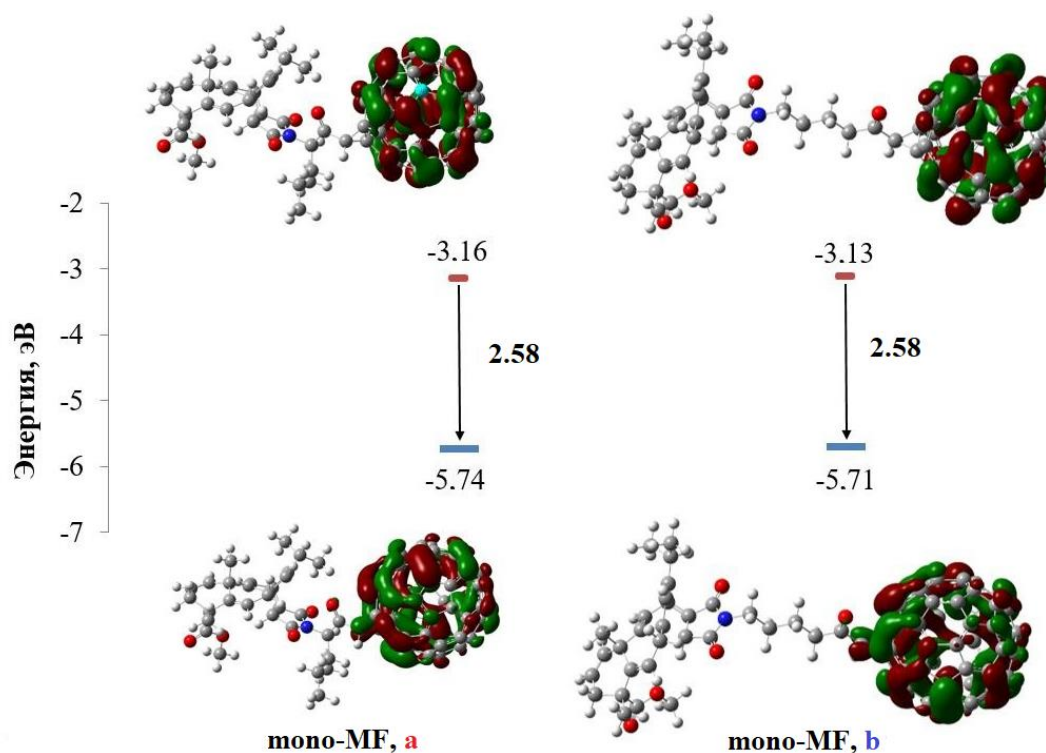


Рисунок 35. Энергетические параметры (красная черта – LUMO, синяя – HOMO) молекулярных орбиталей исследованных метанофуллеренов **mono-MF, a** и **mono-MF, b**

Метилвый эфир фенол-С₆₁-масляной кислоты или [60]PCBM, один из наиболее широко используемых фуллеренов в солнечной энергетике, по сей день остается эталоном электрохимических характеристик для новых метанопроизводных фуллерена. На рисунке 36 представлены энергии HOMO и LUMO, а также величина ширины запрещенной зоны для эталонных [60]PCBM и С₆₀, а также монометанофуллерена модельной реакции с. По значениям E_{gap} видно, что акцепторные свойства возрастают в ряду: [60]PCBM → **mono-MF, a** = **mono-MF, b** = **mono-MF, c** → С₆₀. Причем, значения E_{gap} соизмеримы в случае метанопроизводных модельных реакций и [60]PCBM, что свидетельствует о том, что изучаемые в работе метанопроизводные фуллерена могут быть рассмотрены в качестве акцепторных фрагментов для разработки фотоактивных слоев в солнечных элементах. По рассчитанным значениям величины запрещенной зоны видно, что определяющим фактором для проявления акцепторных свойств служит функциональная группа, а не длина углеводородной цепи соответствующих аддендов.

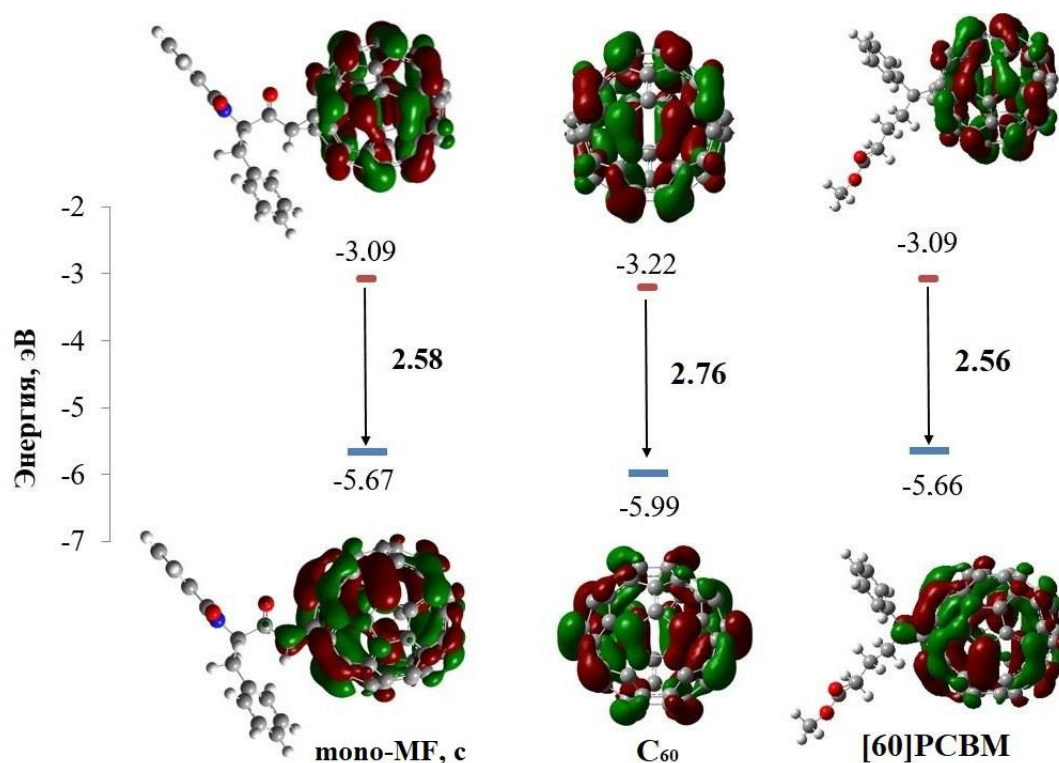


Рисунок 36. Энергетические параметры (красная черта – LUMO, синяя – НОМО) молекулярных орбиталей исследованных метанофуллеренов **mono-MF, c** и эталонных [60]PCBM и C₆₀

2.3.3. Аспекты региоселективности в бисаддукте метанофуллерена

В этом разделе описано исследование второй стадии полиприсоединения функционализирующего субстрата к метанофуллерену (**mono-MF**), когда дальнейшее циклопропанирование последнего возможно сразу по девяти позициям [6,6]-связи относительно исходного аддукта: *cis-1*, *cis-2*, *cis-3*, *e'*, *e''*, *trans-1*, *trans-2*, *trans-3*, *trans-4* (описанных ранее в литературном обзоре, рис. 6). Это приводит к соответствующей смеси региоизомеров бис-аддукта **bis-MF**. Рассчитанную для каждого региоизомера свободную энергию Гиббса (с учетом термической поправки), в качестве термохимического параметра, сопоставляли относительно наиболее выгодного с точки зрения пространственного расположения аддендов региоизомера **bis-MF-e''** (рис. 37 и 38). Отметим, что для обеих модельных реакций закономерность образования бисаддуктов идентичная.

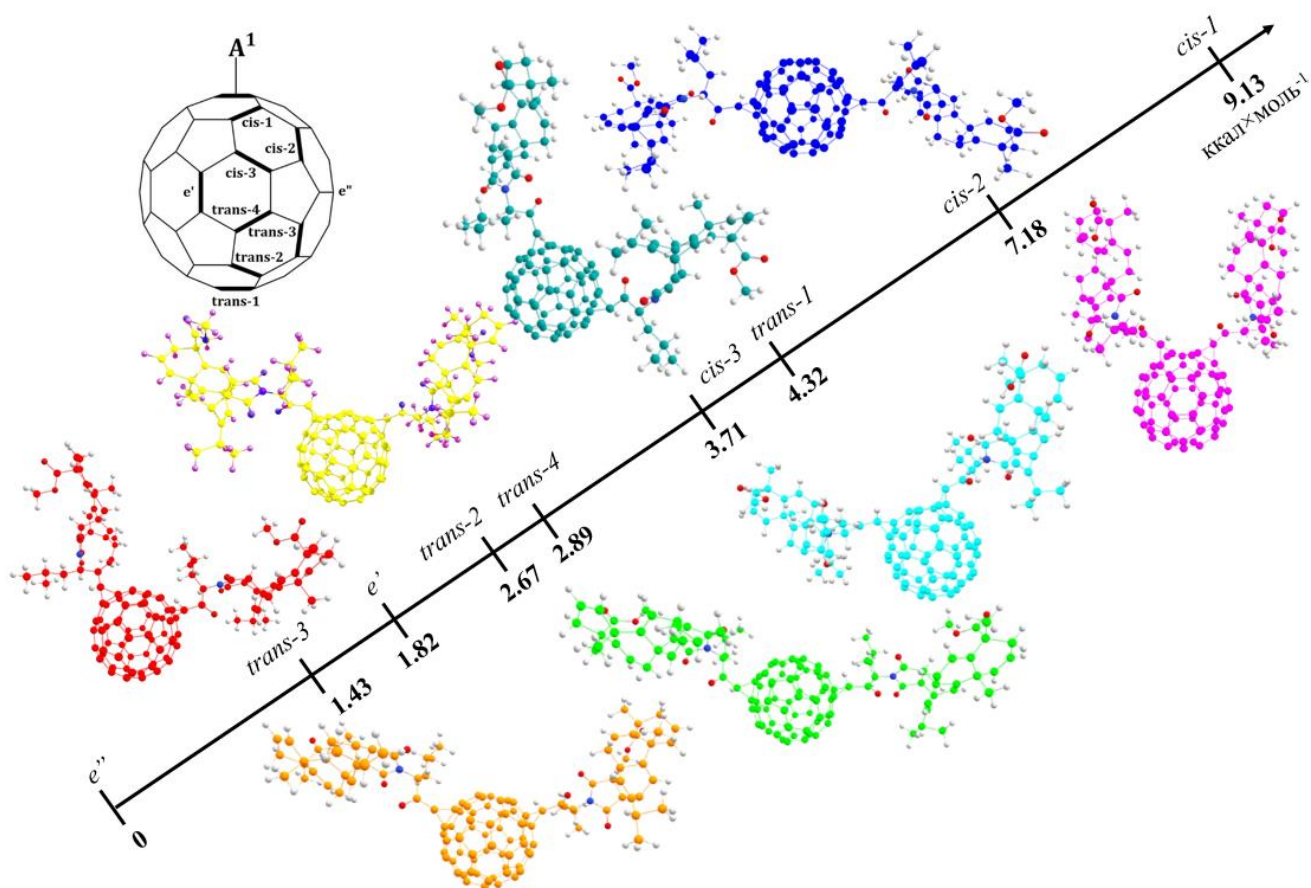


Рисунок 37. Позиционное расположение региоизомеров бис-циклопропанирования **a** в условиях реакции Бингеля

Наиболее термодинамически стабильными и, соответственно, преимущественно образующимися в ходе реакции являются экваториальные (e' , e'') и *trans-3* изомеры, причем присоединение по e'' - связи более предпочтительно, чем атака по e' – позиции. Последнее хорошо согласуется с экспериментально установленным рядом фундаментальных закономерностей, касаемых региохимии полиприсоединения к фуллерену [151]. Термодинамическая неустойчивость региоизомеров *cis-1* и *cis-2* объясняется, в первую очередь, стерическими затруднениями расположения объемных аддендов.

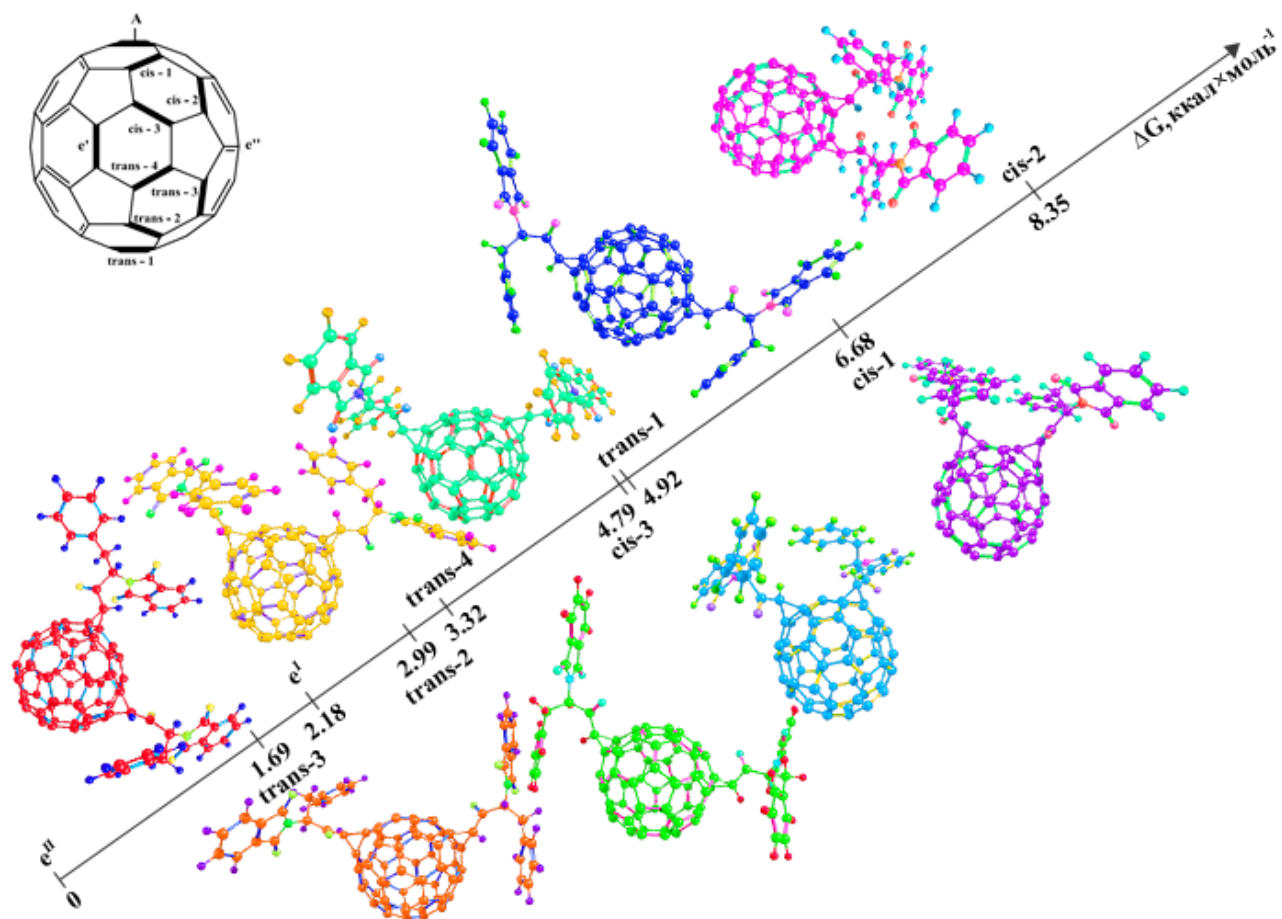


Рисунок 38. Позиционное расположение региоизомеров бис-циклопропанирования с по реакции Бингеля

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Реактивы и материалы

Химически чистые петролейный эфир, этилацетат, хлористый метилен, хлороформ и ацетон использовали в качестве элюентов для хроматографического выделения индивидуальных веществ. Фуллерен C₆₀ (99.5% основного вещества), 1,8-дiazобидцикло-[5.4.0]ундец-7-ен (DBU), валин (2-амино-3-метилбутановая кислота), оксалилхлорид, нитрозометилмочевина и MgSO₄ (Aldrich) использовались без какой-либо дополнительной очистки. Используемые ацетонитрил и толуол имели чистоту для ВЭЖХ и были получены фильтрованием через мембранный фильтр 0.45 мкм. Особо чистые HCl и HBr применялись в концентрации растворов 37% и 48%, соответственно.

Субстраты модельной реакции **b** метил 2-(5'-хлор-4'-оксопентил)-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-*e*]изоиндол-6-карбоксилат (**S-Cl, b**) и метил 2-(5'-бром-4'-оксопентил)-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-*e*]изоиндол-6-карбоксилат (**S-Br, b**) в виде порошков от белого цвета и продукты реакции метил 2-{4'[1^f,2^f-метанофуллерен-5'-ил]-4'-оксобутил}-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-*e*]изоиндол-6-карбоксилат (**mono-MF, b**) и диметил 2,2'-[1, 1'-(диметанофуллерен-3, 3'-ил)бис(4-метил-1-оксо-1,2-пентандиил)]бис[6, 9а-диметил-12-(1-метилэтил)-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-*e*]изоиндол-6-карбоксилат] (**bis-MF, b**) в виде порошков коричневого цвета были синтезированы в Уфимском институте химии и предоставлены для исследования.

В кинетическом эксперименте для растворения всех соединений использовался толуол марки ХЧ для ВЭЖХ, исходные растворы всех реагентов (галогенметилкетоны, фуллерен и DBU) готовились в концентрации $6,9 \times 10^{-4}$ моль/л.

3.2. Приборы и оборудование

ИК спектры записывали на приборе IR-Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer–Shimadzu) в тонком слое или вазелиновом масле. Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker-AM 500 с рабочей частотой 500.13 МГц (^1H), 125.76 МГц (^{13}C), внутренний стандарт – тетраметилсилан. Для корректного отнесения сигналов в спектрах ЯМР для продуктов реакций использовали методы гомо- и гетероядерной двумерной корреляции COSY, NOESY, HSQC и HMBC. Масс-спектры получены на хроматомасс-спектрометре LCMS-2010EV фирмы Shimadzu в режиме химической ионизации при атмосферном давлении. Масс-спектры MALDI регистрировались на масс-спектрометре ULTRAFLEX III в линейном режиме с использованием *p*-нитроанилина в качестве матрицы. Температуру плавления определяли на нагревательном столике Voetius. Элементный анализ был осуществлен при помощи прибора EURO EA-3000 CHN. Для экспериментов под ультразвуковым воздействием использовали прибор “УЗДН-2Т” с рабочей частотой 22 кГц. Кинетические исследования проводились на жидкостном хроматографе SHIMADZU LC-20 AT.

Во время работы использовались механические лабораторные дозаторы марки Sartorius на 100, 200 и 1000 μL .

Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu 2600 в растворе толуола при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 900 до 190 нм, используя кварцевую кювету (10 мм).

3.3. Методика проведения синтеза

3.3.1. Общая методика получения иминов метилового эфира малеопимаровой кислоты

Смесь метилового эфира малеопимаровой кислоты и аминсоединения при мольном соотношении равном 1 : 2 при температуре 140°C в условиях ультразвукового воздействия выдерживали в течение 40 минут. Время ультразвукового воздействия контролировали по исчезновению метилового эфира малеопимаровой кислоты в реакционной массе методом тонкослойной

хроматографии. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли воду. Выпавший твердый осадок промывали дистиллированной водой, растворяли в хлористом метиле и сушили над сульфатом магния. Растворитель упаривали. Продукт хроматографировали смесью элюентов хлороформ : ацетон = 9 : 1.

2'-(12-изопропил-6-(метоксикарбонил)-6,9а-диметил-1,3-диоксотетрадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-2(1H)-ил)-4-метилпентановая кислота (**1**) Выход 91%, прозрачный маслообразный продукт. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д., J/Hz): 0.52 (с, 3H, H-17), 0.74 (д, 3H, $J = 5.2$, H-5'), 0.85-0.89 (м, 6H, H-15, H-5'), 0.85-0.89 (м, 6H, H-15, H-6'), 0.91-0.93 (м, 6H, H-16, H-6'), 0.88 (м, 1H, H_{ax} -9), 1.08 (с, 3H, H-18), 1.16 (м, 1H, H_{eq} -5), 1.21 (м, 1H, H_{eq} -10), 1.32 (м, 1H, H_{eq} -9), 1.35 (м, 1H, H-9b), 1.38-1.67 (м, 2H, H_{gem} -8), 1.45 (м, 1H, H_{ax} -5), 1.56 (м, 1H, H_{eq} -7), 1.62 (м, 1H, H_{ax} -10), 1.67 (м, 1H, H_{ax} -4), 1.71 (м, 1H, H-5a), 1.86 (м, 1H, H_{ax} -7), 2.19 (м, 1H, $J = 6.8$, H-14), 2.41 (м, 1H, H-4'), 2.43 (м, 1H, H_{eq} -4), 2.57 (д, 1H, $J = 8.6$, H-3a), 2.81 (дд, 1H, $J = 8.5$, $J = 2.6$, H-11a), 3.0029 (с, 1H, H-11), 3.52 (с, 3H, H-20), 4.33 (м, 1H, H-2'), 4.76 (уш. с, 1H, OH), 5.23 (с, 1H, H-13). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 14.98 (C17), 16.70 (C18), 15.88 (C8), 18.89 (C5'), 18.99 (C15), 19.85 (C6'), 19.97 (C16), 20.66 (C5), 23.85 (C4'), 26.55 (C10), 31.43 (C14), 34.21 (C4), 35.21 (C3'), 35.28 (C11), 36.56 (C7), 37.23 (C9a), 38.1 (C9), 39.22 (C3b), 44.2 (C2'), 44.63 (C11a), 46.35 (C6), 48.50 (C5a), 50.65 (C20), 51.31 (C3a), 53.36 (C9b), 124.66 (C13), 146.55 (C12), 172.25 (C1'), 177.85 (C1), 178.66 (C3), 179.96 (C19).

3.3.2. Методика получения diaзосоединений в условиях реакции Арндта-Эйстера

К суспензии 20 ммоль N-малеопимаримида замещенной аминокислоты в 100 мл CH_2Cl_2 прибавляли по каплям 80 ммоль оксалилхлорида и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение суток. После упаривания растворителя и избытка оксалилхлорида полученный хлорангидрид без дополнительной очистки вовлекали в дальнейшие превращения. К охлажденному до -50°C раствору 10 ммоль хлорангидрида в 20 мл CH_2Cl_2 прибавляли в один прием охлажденный

раствор диазометана, полученного из 40 ммоль нитрозометилмочевины. Смесь перемешивали при этой температуре 2 ч, затем маточный раствор упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, 8 : 2).

Метил 2-(1-диазо-5-метил-2-оксогексан-3-ил)-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3б,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоксилат (3)
Выход 67%, светло-желтый маслообразный продукт. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д., J/Hz): 0.53 (с, 3H, H-17), 0.75-0.79 (д, 3H, $J = 6.8$, H-15, H-6'), 0.89 (д, 3H, $J = 6.7$, H-16), 0.96 (м, 1H, H_{ax} -9), 1.13 (с, 3H, H-18), 1.15 (м, 1H, H_{eq} -5), 1.19 (д, 3H, $J = 7.3$, H-5'), 1.21 (м, 1H, H_{eq} -10), 1.29 (м, 1H, H_{eq} -4'), 1.39 (м, 1H, H-9b), 1.42 (м, 1H, H_{eq} -9), 1.49 (м, 1H, H_{ax} -5), 1.51-1.59 (м, 2H, H_{gem} -8), 1.52 (м, 1H, H_{eq} -7), 1.65 (м, 1H, H_{ax} -4), 1.67 (м, 1H, H_{ax} -10), 1.69 (м, 1H, H_{ax} -4'), 1.72 (м, 1H, H_{ax} -7), 1.76 (м, 1H, H-5a), 2.09 (м, 1H, $J = 6.6$, H-14), 2.22 (м, 1H, H_{eq} -4), 2.46 (д, 1H, $J = 8.3$, H-3a), 2.89 (дд, 1H, $J = 8.4$, $J = 3.$, H-11a), 3.03 (м, 1H, H-11), 3.47 (с, 3H, H-20), 4.56 (с уш., 1H, H-3'), 4.77 (с, 1H, $J = 7.4$, H-1'), 5.55 (с, 1H, H-13), ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 14.89 (C17), 15.99 (C18), 16.02 (C8), 18.88 (C15), 19.54 (C6'), 20.63 (C16), 21.76 (C5), 24.54 (C5'), 27.23 (C10), 35.59 (C4'), 32.66 (C14), 34.23 (C4), 35.12 (C11), 36.89 (C7), 37.42 (C9a), 38.11 (C9), 40.45 (C3b), 44.78 (C11a), 46.89 (C6), 48.89 (C5a), 50.79 (C20), 51.35 (C3a), 52.77 (C9b), 54.45 (C3'), 55.86 (C1'), 123.55 (C13), 146.33 (C12), 175.23 (C1), 177.29 (C3), 177.96 (C19), 188.56 (C2').

3.3.3. Методика получения галогенметилкетонов

Методика получения фтор-, хлор- и бромметилкетона: К раствору 1 ммоль диазокетона в 10 мл хлористого метилена при перемешивании прибавляли 1 мл 40%-го раствора HF, 37%-го раствора HCl или 48%-го раствора HBr, соответственно. После окончания выделения газа раствор перемешивали 1 ч. Далее отделяли органический слой, промывали 5%-ным раствором соды. Сушили над MgSO_4 , растворитель упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле (петролейный эфир\этилацетат, 8\2).

Метил 2-(1-фтор-5-метил-2-оксогексан-3-ил)-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3б,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоксилат (S-F,

а). Выход 85%, порошкообразное вещество белого цвета. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д., J/Hz): 0.56 (с, 3H, H-17), 0.84 (м, 1H, H_{ax}-9), 0.87 (д, 3H, $J = 6.8$, H-6'), 0.87 (д, 3H, $J = 6.8$, H-15), 0.96 (д, 3H, $J = 6.8$, H-16), 1.13 (с, 3H, H-18), 1.16 (м, 1H, H_{eq}-7), 1.24 (м, 1H, H_{eq}-10), 1.38 (м, 1H, H-9b), 1.39 (м, 1H, H_{eq}-9), 1.43- 1.49 (м, 2H, H_{gem}-8), 1.51 (м, 1H, H-4'), 1.54 (м, 1H, H_{eq}-5), 1.62 (д, 3H, H-5'), 1.63 (м, 1H, H_{ax}-4), 1.68 (м, 1H, H_{ax}-10), 1.71 (м, 1H, H-5a), 1.78 (м, 1H, H_{ax}-5), 1.99 (м, 1H, H_{ax}-7), 2.17 (м, 1H, $J = 6.8$, H-14), 2.39 (м, 1H, H_{eq}-4), 2.39 (д, 1H, $J = 8.3$, H-3a), 2.51 (с, 1H, H-11), 2.88 (дд, 1H, $J = 8.3$, $J = 2.8$, H-11a), 3.68 (с, 3H, H-20), 4.19 (с, 2H, H-3'), 4.57 (д, 1H, $J = 7.3$, H-1'), 5.49 (с, 1H, H-13). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 15.66 (C17), 16.67 (C18), 16.96 (C8), 19.09 (C15), 19.46 (C6'), 20.83 (C16), 21.66 (C5), 24.46 (C5'), 27.25 (C10), 32.25 (C14), 34.04 (C11), 35.04 (C4), 35.48 (C4'), 36.63 (C7), 37.67 (C9a), 38.04 (C9), 40.73 (C3b), 45.28 (C11a), 47.08 (C6), 49.43 (C5a), 51.93 (C20), 52.15 (C3a), 54.62 (C9b), 55.40 (C3'), 65.88 (C1'), 124.42 (C13), 147.15 (C12), 176.95 (C3), 177.80 (C1), 178.11 (C19), 204.55 (C2').

Метил 2-(1-хлор-5-метил-2-оксогексан-3-ил)-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3б,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоксилат (**S-Cl, а**). Выход 70%, светло-желтый маслообразный продукт. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д., J/Hz): 0.56 (с, 3H, H-17), 0.83-0.85 (м, 6H, H-15, H-6'), 0.91-0.94 (м, 6H, H-16, H-7'), 0.97 (м, 1H, H_{ax}-9), 1.11 (с, 3H, H-18), 1.15 (м, 1H, H_{eq}-5), 1.19 (м, 1H, H-5'), 1.22 (м, 1H, H_{eq}-10), 1.33 (м, 1H, H-4'), 1.39 (м, 1H, H_{eq}-9), 1.40 (м, 1H, H-9b), 1.41-1.59 (м, 2H, H_{gem}-8), 1.43 (м, 1H, H_{ax}-5), 1.49 (м, 1H, H_{eq}-7), 1.58 (м, 1H, H_{ax}-10), 1.64 (м, 1H, H_{ax}-4), 1.71 (м, 1H, H-5a), 1.82 (м, 1H, H_{ax}-7), 2.12 (м, 1H, $J = 6.5$, H-14), 2.48 (м, 1H, H_{eq}-4), 2.49 (д, 1H, $J = 8.3$, H-3a), 2.76 (дд, 1H, $J = 8.4$, $J = 2.3$, H-11a), 3.20 (с, 1H, H-11), 3.55 (с, 3H, H-20), 4.25 (с, 2H, H-1'), 4.64-4.71 (м, 1H, H-3'), 5.22 (с, 1H, H-13). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 14.23 (C17), 15.83 (C18), 16.56 (C8), 18.64 (C6'), 19.98 (C15), 20.56 (C16), 21.13 (C5'), 21.56 (C5), 26.85 (C10), 31.93 (C14), 34.45 (C4), 35.03 (C11), 35.25 (C4'), 36.44 (C7), 37.21 (C9a), 37.78 (C9), 39.55 (C3b), 43.46 (C11a), 44.88 (C5a), 45.02 (C1'), 46.55 (C6), 51.66 (C20), 52.45 (C3a), 53.23 (C9b), 54.36 (C3'), 122.12 (C13), 145.45 (C12), 175.42 (C1), 177.13 (C3), 178.15 (C19), 195.42 (C2').

Метил 2-(1-бром-5-метил-2-оксогексан-3-ил)-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3б,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоксилат (**S-Br, a**). Выход 96%, порошкообразное вещество белого цвета. Т.пл. 111-113°C. ЯМР ¹H (CDCl₃, δ м.д., J/Hz): 0.52 (с, 3H, H-17), 0.80-0.84 (м, 6H, H-15, H-6'), 0.91-1.01 (д, 3H, H-16, H-7'), 0.94 (м, 1H, H_{ax}-9), 1.1 (с, 3H, H-18), 1.13 (м, 1H, H_{eq}-5), 1.16 (м, 1H, H_{eq}-10), 1.19 (д, 3H, H-5'), 1.29-1.61 (м, 1H, H-4'), 1.33 (м, 1H, H_{eq}-9), 1.39 (м, 1H, H_{ax}-5), 1.42-1.64 (м, 2H, H_{gem}-8), 1.44 (м, 1H, H-9b), 1.49 (м, 1H, H_{eq}-7), 1.58 (м, 1H, H_{ax}-10), 1.64 (м, 1H, H_{ax}-4), 1.69 (м, 1H, H-5a), 1.75 (м, 1H, H_{ax}-7), 2.22 (м, 1H, J = 6.6, H-14), 2.45 (м, 1H, H_{eq}-4), 2.55 (д, 1H, J = 8.2, H-3a), 2.89 (дд, 1H, J = 8.2, J = 2.9, H-11a), 2.99 (с, 1H, H-11), 3.45(с, 3H, H-20), 3.76 (д, 1H, H-1'), 4.55 (с, 2H, H-3'), 5.13 (с, 1H, H-13). ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ м.д.): 14.89 (C17), 15.56 (C18), 16.85 (C8), 18.65 (C15), 19.33 (C6'), 20.59 (C5'), 20.22 (C16), 21.45 (C5), 26.18 (C10), 29.96 (C1'), 31.63 (C14), 32.15 (C4'), 35.56 (C11), 35.89 (C4), 36.14 (C7), 37.78 (C9a), 38.55 (C9), 40.02 (C3b), 44.87 (C11a), 46.45 (C6), 48.71 (C5a), 50.21 (C20), 51.46 (C3a), 53.49 (C9b), 54.31 (C3'), 125.56 (C13), 141.78 (C12), 174.25 (C1), 175.11 (C3), 178.09 (C19), 194.25 (C2').

Методика получения йодметилкетона: К раствору 1 ммоль хлор- и бромметилкетона в 10 мл ацетона при перемешивании добавляли 1 мл 1М раствора йодида натрия. После выпадения осадка отделяли органический слой, промывали 5%-ным раствором соды. Сушили над MgSO₄, растворитель упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле (петролейный эфир : этилацетат, 8 : 2).

Метил 2-(1-йод-5-метил-2-оксогексан-3-ил)-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3б,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоксилат (**S-I, a**). Выход 64%, порошкообразное вещество светло-желтого цвета. ЯМР ¹H (CDCl₃, δ м.д., J/Hz): 0.57 (с, 3H, H-17), 0.88(д, 3H, J = 6.8, H-15), 0.88 (д, 3H, J = 6.8, H-6'), 0.94 (м, 1H, H_{ax}-9), 0.98 (д, 3H, J = 6.8, H-16), 1.02 (с, 3H, H-18), 1.03 (м, 1H, H-9b), 1.24 (м, 1H, H_{eq}-10), 1.28 (м, 1H, H_{eq}-7), 1.42- 1.46 (м, 2H, H_{gem}-8), 1.49 (д, 3H, J = 6.6, H-5'), 1.52 (м, 1H, H_{eq}-5), 1.59-1.74 (м, 1H, H-4'), 1.64 (м, 1H, H_{ax}-10), 1.68 (м, 1H, H_{ax}-4), 1.74 (м, 1H, H_{ax}-5), 1.78 ((м, 1H, H-5a), 1.86 (м, 1H, H_{ax}-7), 1.92 (м, 1H, J = 6.7, H-14), 1.99 (м, 1H, H_{eq}-9), 2.18 (м, 1H, H_{eq}-4), 2.43 (д, 1H, J = 8.3, H-3a), 2.90 (дд, 1H,

$J = 8.3$, $J = 2.8$, H-11a), 3.11 (с, 1H, H-11), 3.67 (с, 3H, H-20), 3.74 (д, 1H, $J = 7.3$, H-1'), 4.89 (с, 2H, H-3'), 5.41 (с, 1H, H-13). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 2.09 (C1'), 15.73 (C17), 16.69 (C8), 16.98 (C18), 19.60 (C15), 20.35 (C16), 21.69 (C5), 24.84 (C5'), 27.34 (C10), 32.29 (C14), 35.06 (C4), 35.06 (C4'), 35.17 (C11), 36.64 (C7), 37.69 (C9a), 38.09 (C9), 40.88 (C3b), 45.37 (C11a), 47.09 (C6), 49.45 (C5a), 51.92 (C20), 52.21 (C3a), 54.38 (C9b), 54.74 (C3'), 124.40 (C13), 147.18 (C12), 176.67 (C1), 177.82 (C3), 179.09 (C19), 197.73 (C2').

3.3.4. Реакция Бингеля бром- или хлорметилкетонов с фуллереном C_{60}

Реакция Бингеля бром- или хлорметилкетонов с фуллереном C_{60} : Фуллерен C_{60} , 0.1 г (0.138 ммоль), растворяли в 35 мл толуола, и смесь 0.138 ммоль бром- или хлорметилкетонов и 0.021 мл (0.138 ммоль) диазабицикло [4.2.0] ундец-7-ен (DBU) перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Смесь фильтровали, фильтрат промывали 5% водным раствором HCl и органическую фазу отделяли, сушили над MgSO_4 и выпаривали. Остаток хроматографировали на силикагеле, толуол использовали для выделения остатка фуллерена, продукт выделяли элюентом петролейный эфир : этилацетат, 8 : 2.

Метил 2-(1-(1^f,2^f-метанофуллерен-5'-ил)-4-метил-1-оксопентан-2-ил)-12-изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксогексадекагидро-3б,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоксилат (**mono-MF, a**) Выход 60%, порошкообразное вещество темно-коричневого цвета. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д., J/Hz): 0.63 (с, 3H, H-17), 0.91 (м, 1H, H_{ax}-9), 1.03 (д, 3H, $J = 6.8$ Hz, H-6'), 1.03 (д, 3H, $J = 6.8$, H-15), 1.05 (м, 1H, H_{eq}-5), 1.08 (д, 3H, $J = 6.8$, H-16), 1.18 (с, 3H, H-18), 1.25 (м, 1H, H_{eq}-7), 1.29 (м, 1H, H_{eq}-10), 1.33 (м, 1H, H_{eq}-9), 1.41 (м, 2H, H_{gem}-8), 1.46 (м, 1H, H_{ax}-5), 1.48 (м, 1H, H-9b), 1.51 (м, 1H, H_{ax}-4), 1.52 (м, 1H, H_{ax}-10), 1.53 (д, 3H, $J = 6.7$, H-5'), 1.58-1.74 (м, 1H, $J=6.7$, H-4'), 1.69 (м, 1H, H_{ax}-7), 1.79 (м, 1H, 1.9, H-5a), 2.09 (м, 1H, $J = 6.9$, H-14), 2.37 (м, 1H, H_{eq}-4), 2.54 (д, 1H, $J = 8.3$, H-3a), 3.15 (дд, 1H, $J = 8.3$, $J = 2.9$, H-11a), 3.24 (с, 1H, H-11), 3.56(с, 3H, H-20), 4.23 (с, 1H, H-13), 5.01 (с, 1H, H-3'), 5.25 (м, 1H, H-1'), ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 14.45 (C17), 15.45 (C18), 16.42 (C8), 20.15 (C6'), 20.17 (C15), 20.57 (C16), 21.44 (C5), 23.74 (C5'), 26.78 (C10), 32.55 (C14), 34.85 (C11),

35.07 (C4'), 35.89 (C4), 36.56 (C7), 37.22 (C9a), 38.63 (C9), 41.74 (C3b), 44.12 (C11a), 45.32 (C6), 48.41 (C5a), 51.45 (C20), 52.88 (C3a), 53.22 (C9b), 54.78 (C3'), 57.12 (C1'), 125.23 (C13), 144.12 (C12), 172.78 (C1), 176.96 (C3), 177.56 (C19), 191.45 (C2').

Диметил 2,2'-[1, 1'-(диметанофуллерен-3, 3'-ил)бис(4-метил-1-оксо-1,2-пентандиил)]бис[6, 9а-диметил-12-(1-метилэтил)-1,3-диоксогексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоксилат] **(bis-MF, a)** Выход 20%, порошкообразное вещество темно-коричневого цвета.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д., J/Hz): 0.62 (уш.с, 6H, $2\times\text{H-17}$), 0.97 (м, 2H, $2\times\text{H}_{\text{ax}}-9$), 0.91 (м, 12H, $2\times(\text{H-15, H-6}')$), 1.05 (м, 12H, $2\times(\text{H-16, H-7}')$), 1.19 и 1.50 (м.м, 4H, $2\times\text{CH}_2-4'$), 1.59 (уш.с, 2H, $2\times\text{H-18}$), 2.29 (м, 2H, CH, $2\times\text{H-5}'$), 1.13 (м, 2H, $2\times\text{H}_{\text{eq}}-5$), 1.23 (м, 2H, $2\times\text{H}_{\text{eq}}-10$), 1.40 (м, 2H, $2\times\text{H}_{\text{eq}}-9$), 1.40- 1.63 (м, 4H, $2\times\text{H-8}$), 1.46 (м, 2H, $2\times\text{H-9b}$), 1.45 (м, 2H, $2\times\text{H}_{\text{ax}}-5$), 1.55 (м, 2H, $2\times\text{H}_{\text{eq}}-7$), 1.78 (м, 2H, $2\times\text{H}_{\text{ax}}-7$), 1.69 (м, 2H, $2\times\text{H}_{\text{ax}}-10$), 1.71 (м, 2H, $2\times\text{H}_{\text{ax}}-4$), 1.78 (м, 2H, 1.9, $2\times\text{H-5a}$), 2.19 (м, 2H, $2\times\text{H-14}$), 2.39 (м, 2H, $2\times\text{H}_{\text{eq}}-4$), 2.61 (м, 2H, $2\times\text{H-3a}$), 1.19 и 1.49 (м, 4H, $2\times\text{H-4}'$), 3.01 (м, 2H, $2\times\text{H-11a}$), 3.07 (м, 2H, $2\times\text{H-11}$), 3.69 (с, 6H, $2\times\text{H-20}$), 5.21 (с, 2H, $2\times\text{H-13}$), 5.59 (м, 2H, $2\times\text{H-3}'$), 7.12 (м, 2H, $2\times\text{H-1}'$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 15.81 (C17), 16.77 (C18), 17.05 (C8), 2060 (C15, C6'), 21.46 (C16, C7'), 21.70 (C5), 22.79 (C5'), 24.83 (C4'), 27.34 (C10), 27.34 (C4), 32.66 (C14), 35.02 (C11), 36.76 (C7), 37.70 (C9a), 37.95(C9), 41.18 (C3b), 44.96 (C11a), 47.15 (C6), 49.50 (C5a), 52.02 (C20), 52.52 (C3a), 54.72 (C9b), 54.83 (C3'), 58.28 (C1'), 58.48 (C1f, C2f), 124.66 (C13), 125,30 128.23, 129.04, 140.98, 142.84, 143.77, 143.88, 144.63, 144.72, 145.18, 145.87, 145.97, 146.21, 143.50, 147.00 (C12), 147.31, 147.50, 147.64, 147.94, 176.94 (C3), 178.12 (C1), 179.13 (C19), 188.59 (C2').

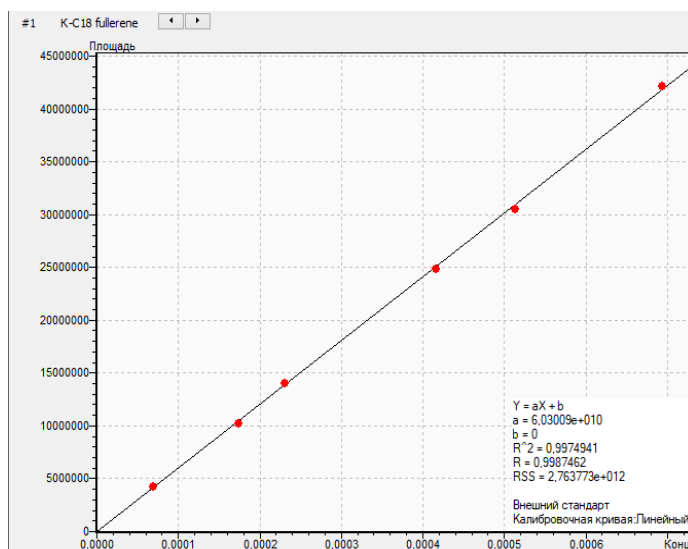
3.4. Условия и методика проведения хроматографического исследования

Для разделения целевых пиков использовали хроматографическую колонку Phenomenex Luna 5 μm C18(2) 100 \AA , LC Column 250 \times 4.6 mm, подвижная фаза – толуол/ацетонитрил в соотношении 4:6, режим элюирования – изократический, скорость потока элюента – 1 мл/мин, детекция – 330 нм, объем вводимой пробы – 20 мкл, время анализа – 10 мин, температуры проточной ячейки спектрофотометра и колонки – 30°C, параметра идентификации – УФ-спектры определяемых веществ и времена удерживания. Полученные результаты обрабатывались в пакете

прикладных программ к хроматографическому оборудованию Shimadzu «LabSolutoins».

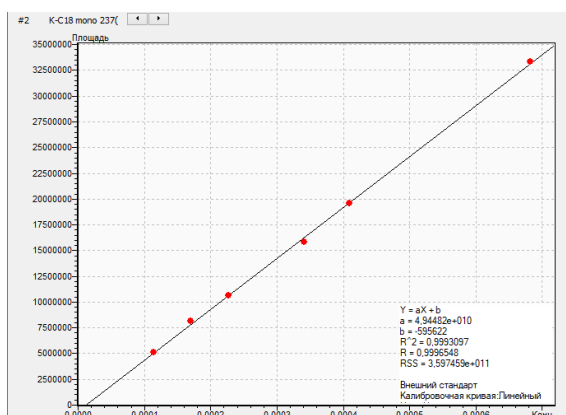
Первоначально проведён метод абсолютной калибровки для количественного определения испытуемых веществ. Площадь хроматографического пика была использована как параметр, характеризующий содержание испытуемого вещества в образце. Во всем диапазоне концентраций наблюдалась линейная зависимость площади пика от концентрации (рис. 39).

1) C₆₀



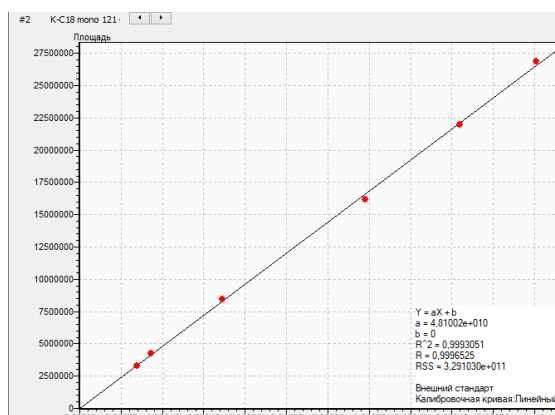
Модельная реакция а

2) моно-MF, а

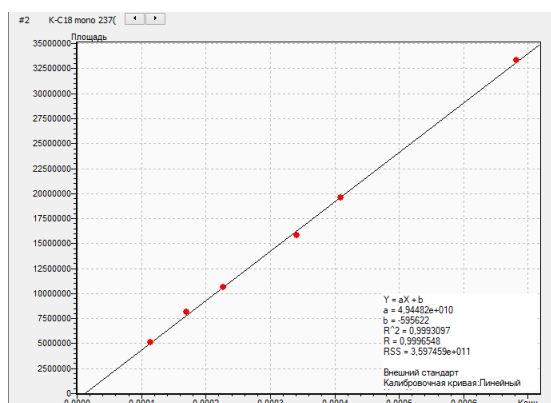


Модельная реакция б

4) моно-MF, б



3) bis-MF, a



5) bis-MF, b

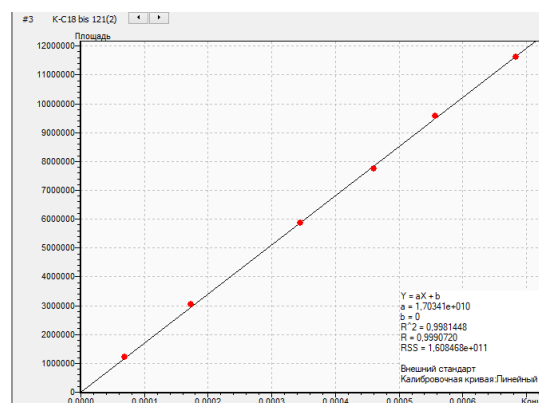


Рисунок 39. Калибровочный график фуллерена и продуктов моно- и bis-присоединения модельных реакций **a** и **b**

Времена удерживания, используемые в качестве качественного параметра анализируемого соединения приведены в таблице 10.

Таблица 10

Времена удерживания анализируемых в работе веществ (условия хроматографирования см. выше в этом разделе)

Модельная реакция	Соединение	Время удерживания, мин
—	C ₆₀	8.99
a	mono-MF, a	4.40
	bis-MF, a	3.33
	poly-MF, a	2.83
b	mono-MF, b	4.24
	bis-MF, b	3.12
	poly-MF, b	2.73

Для кинетического исследования осуществлялся отбор проб реакционной смеси через различные промежутки времени с их последующим вколом в хроматографическую систему. Интервал времени отслеживания реакции составлял 24 часа, что позволяло качественно отслеживать накопление аддуктов полиприсоединения. На основании полученного набора хроматограмм (рис. 40) в дальнейшем строились кинетические кривые реакции.

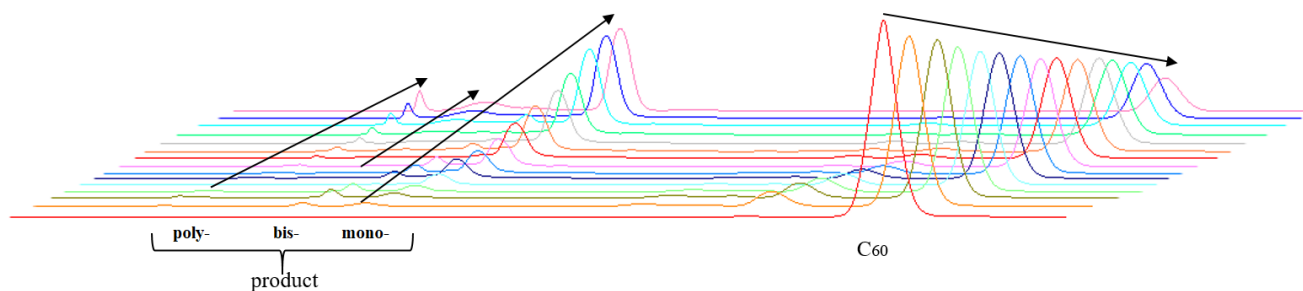


Рисунок 40. Типичное изменение вида хроматограмм с течением времени реакции

На основании полученных хроматограмм строили кинетические кривые расходования фуллерена, и фиксировали зависимости скорости модельных реакций от разных мольных соотношений реагирующих веществ, температур, природы галогена функционализирующего субстрата.

3.5. Методика обработки результатов кинетического эксперимента

Для обработки экспериментальных данных и решения обратной кинетической задачи применялась программа DIP Solver [10] вместе с визуализатором VizKin [194] (рис. 41), не так давно разработанные Овчинниковым М. Ю. в Уфимском институте химии. Нахождение констант скоростей и подтверждение предполагаемого механизма реакции осуществлялось методом п-мерного деформируемого многогранника на основании экспериментальной зависимости концентрации от времени и предполагаемого механизма реакции.

Решение прямой задачи химической кинетики осуществляется на основании кинетической схемы протекания реакции, которую отражает предполагаемый механизм химического превращения. Под механизмом в формальной кинетике понимают определенную совокупность элементарных стадий (элементарных реакций), через которые осуществляется превращение исходных веществ в конечные продукты реакции.

Полученная нелинейная система дифференциальных уравнений решалась методом дифференциального решателя, используя метод Розенброка.

Для выяснения области значений коэффициентов k_1 , k_2 , k_3 при которых приближенное аналитическое решение мало отличается от точного решения

исходной системы, была проведена предварительная подборка констант в программном пакете Maple [9, 196, 197]. Коэффициенты варьировались как по отдельности, так и одновременно.

Сравнение численного решения исходной системы и полученного приближенного аналитического показывает, что они практически совпадают, что свидетельствует о том, что полученное приближенное аналитическое решение достаточно точно описывает кинетику исходного химического процесса.

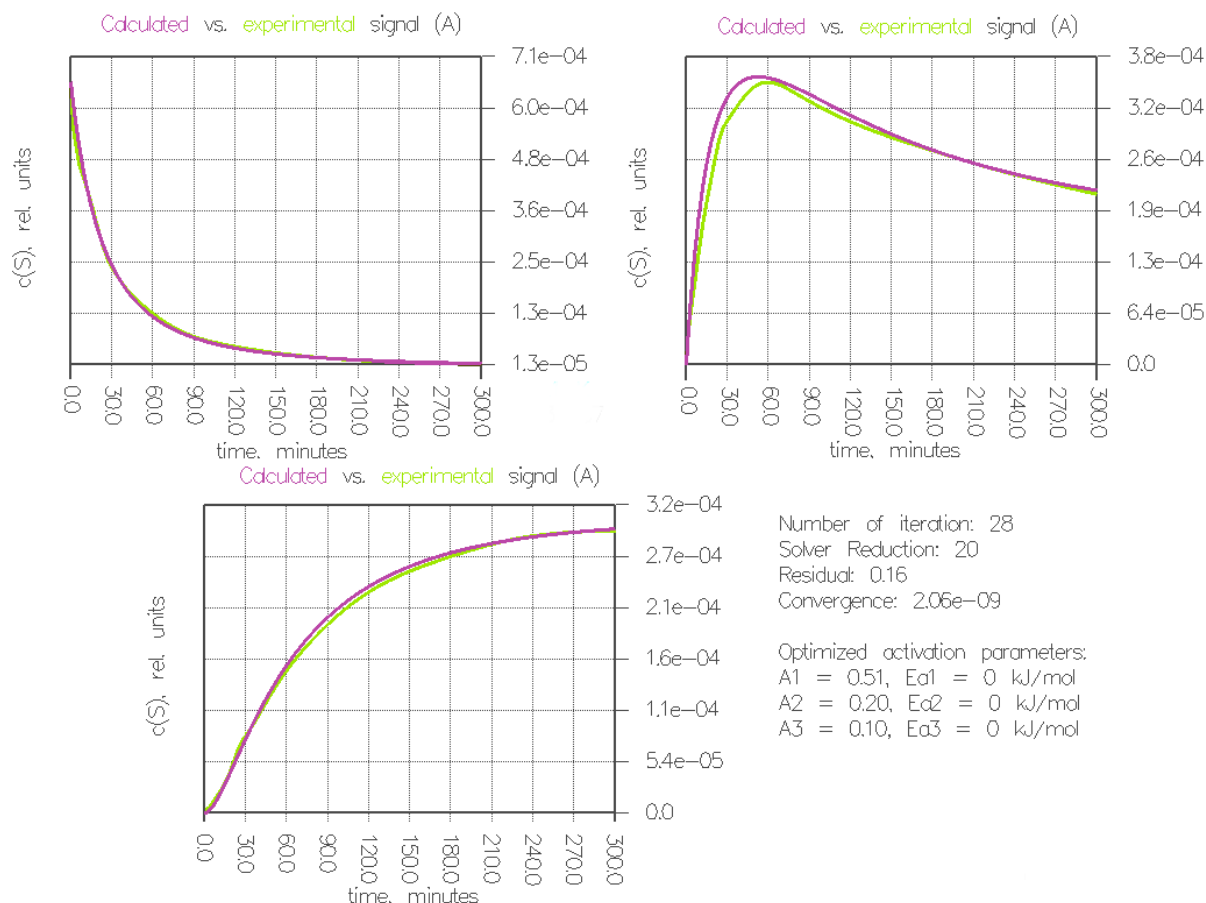


Рисунок 41. Интерфейс программного пакета VizKin [194], содержащий пример решения обратной задачи, полученного в программе DIPSolver [10]

3.6. Методика проведения квантово-химических расчетов

Все теоретические расчеты выполнялись с помощью пакета программ Gaussian [12]. Полученные результаты обрабатывали в программных пакетах ChemCraft [14] и GaussView [13]. Геометрии реагентов (Rs), промежуточных продуктов (Int), переходных состояний (TSs) и продуктов (Ps) были полностью оптимизированы с использованием функционала B3LYP. Для описания

молекулярных орбиталей всех атомов использовались валентно-расщепленные базисные наборы Попла [48]: для расчета ППЭ модельных реакций **a** и **b** (до образования аддукта моно-присоединения) – с добавлением поляризационной и диффузных функций – 6-311++G(d) (кроме случая использования йодметилкетона, в этом случае – 3-21G, что связано с ограничениями применения базисного набора), для оптимизации аддуктов бис-присоединения модельных реакций **a** и **c** – с добавлением поляризационной функции – 6-31G(d). Частоты гармонических вычислений были вычислены на соответствующем теоретическом уровне для проверки стационарных точек и нахождения нулевой колебательной энергии (ZPVE) и тепловых поправок в стандартном состоянии (298 К и 1 атм). Учет описания растворителя (толуол, диэлектрическая проницаемость = 2.374) производили путем принятия концепции самосогласованного поля реакции (SCRF) [163] вместе с опцией SMD [198]. Все структуры были повторно оптимизированы, а затем ZPVE и тепловые поправки были получены путем частотных расчетов в толуоле на тех же теоретических уровнях, что и в вакууме. Частотный анализ структур TS во всех случаях содержит лишь одну мнимую частоту, что соответствует характеристике переходного комплекса. Другие стационарные точки не содержат отрицательных частот. Процедура релаксированного сканирования вдоль координаты реакции (IRC [129, 163]) в направлении от TS приводит к исходному веществу и продукту соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Методом ВЭЖХ получены кинетические кривые реакции циклопропанирования C_{60} галогенметилкетонами, содержащими дитерпеновый фрагмент: как синтезированные впервые (субстраты и продукты модельной реакции **a**, включающие разветвленный изобутиловый фрагмент) и предоставленные для исследования (субстраты модельной реакции **b**, содержащие бутиловый фрагмент) и установлено следующее:

- использование более разветвленного галогенсодержащего субстрата модельной реакции **a** предпочтительнее как с точки зрения кинетики, так и с точки зрения конверсии целевого аддукта моно-присоединения (конверсия выше на 10-13%); более того, модельная реакция **b** обнаруживает более высокую способность к образованию нецелевых аддуктов полиприсоединения;

- скорость взаимодействия фуллерена с йод- и бромметилкетонами в среднем в **4** и **2** раза ниже, чем при взаимодействии C_{60} с хлорсодержащим аналогом в обеих модельных реакциях; с фторметилкетонами не наблюдается значимого накопления моно-аддукта;

- оптимальные мольные соотношения реагирующих веществ составляют **1:1:1.5** и **1:2:3.5**, – в этих случаях достигается высокая конверсия моноаддукта, с сохранением возможности контроля за ходом реакции;

- повышение T реакции на $10^\circ C$ влечет за собой увеличение скорости реакции лишь в **~1.6** раза при вовлечении всех галогенметилкетонах, поэтому оптимально проводить реакцию при комнатной температуре;

2) Методами математического моделирования показаны кинетически значимые стадии процесса; установлено, что реакция протекает последовательно, а константы скорости при комнатной температуре составляют 2.44 и 1.32, 0.56 $л \times (\text{моль} \times \text{с})^{-1}$ для **хлор-, бром** и **йодметилкетона** модельной реакции **a**, и, 0.89 и 0.52 $л \times (\text{моль} \times \text{с})^{-1}$ для **хлор** и **бромметилкетона** модельной реакции **b**.

- Установлены экспериментально наблюдаемые энергии активации, составляющие 6.7, 7.4 и 8.1 $\text{ккал} \times \text{моль}^{-1}$ для **хлор-, бром** и **йодметилкетона**

модельной реакции **a**, и 10.9 и 11.3 ккал×моль⁻¹ для **хлор**- и бромметилкетона модельной реакции **b**.

3) Квантово-химическим методом исследованы активационные параметры реакции Бингеля при варьировании природы галогена функционализирующего субстрата на примере модельной реакций **a**: энергии активации снижаются в ряду **F→Cl→Br→I** и составляют 24.0, 9.1, 7.1, 6.2 ккал×моль⁻¹, соответственно, аналогичная (**Cl→Br**) закономерность обнаружена и на примере модельной реакции **b**, однако в этом случае энергия активации выше и составляет 9.3 и 7.5 ккал×моль⁻¹. Та же тенденция сохраняется и при использовании галогенметилкетонов, содержащих фталемидный фрагмент.

4) Обнаружено, что наиболее термодинамически стабильными и, соответственно, преимущественно образующимися в ходе реакции повторного циклопропанирования метанофуллерена по методике Бингеля являются экваториальные (*e'*, *e''*) и *trans*-3 изомеры бис-присоединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lukoyanova O. et al. "Open rather than closed" malonate methano-fullerene derivatives. The formation of methanofulleroid adducts of $Y_3N@C_{80}$ //Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Т. 129. – №. 34. – С. 10423-10430.
2. Garcia-Borràs M. et al. The regioselectivity of Bingel–Hirsch cycloadditions on isolated pentagon rule endohedral metallofullerenes //Angewandte Chemie. – 2016. – Т. 128. – №. 7. – С. 2420-2423.
3. Martínez J.P. et al. Reaction mechanism and regioselectivity of the Bingel–Hirsch addition of dimethyl bromomalonate to $La@C_{2v}-C_{82}$ //Chemistry–A European Journal. – 2016. – Т. 22. – №. 17. – С. 5953-5962.
4. Alegret N. et al. Bingel–Hirsch addition on Non-Isolated-Pentagon-Rule $Gd_3N@C_{2n}$ ($2n = 82$ and 84) metallofullerenes: Products under kinetic control //The Journal of Organic Chemistry. – 2013. – Т. 78. – №. 19. – С. 9986-9990.
5. Alegret N., Rodríguez-Forteza A., Poblet J. M. Bingel–Hirsch Addition on Endohedral Metallofullerenes: Kinetic Versus Thermodynamic Control //Chemistry–A European Journal. – 2013. – Т. 19. – №. 16. – С. 5061-5069.
6. Ueno H. et al. Kinetic study of the Diels–Alder reaction of $Li^+@C_{60}$ with cyclohexadiene: greatly increased reaction rate by encapsulated Li^+ //Journal of the American Chemical Society. – 2014. – Т. 136. – №. 31. – С. 11162-11167.
7. Osuna S., Swart M., Sola M. The reactivity of endohedral fullerenes. What can be learnt from computational studies? //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Т. 13. – №. 9. – С. 3585-3603.
8. Silvestrini S. et al. Continuous flow synthesis of methanofullerenes in microstructured reactors: a kinetic study. – 2011.
9. Biglova Y. N. et al. Kinetic investigation of the cyclopropanation process of fullerene C_{60} by halogenmethyl ketones under the conditions of the Bingel reaction //New Journal of Chemistry. – 2020. – Т. 44. – №. 18. – С. 7277-7285.
10. Пат. №2023615775 (РФ).
11. Char B. W. et al. The design of Maple: A compact, portable and powerful

computer algebra system //Computer Algebra: EUROCAL'83, European Computer Algebra Conference London, England, March 28–30, 1983 Proceedings. – Springer Berlin Heidelberg, 1983. – C. 101-115.

12. Frisch M.J. et al. *Gaussian 16*. – 2016.

13. Dennington R., Keith T. A., Millam J. M. *GaussView 6.0.16* //Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA. – 2016.

14. Zhurko G.A., Zhurko D.A. *ChemCraft version 1.6*.
<http://www.chemcraftprog.com>. – 2009.

15. Hirsch A., Brettreich M. *Fullerenes: chemistry and reactions*. – John Wiley & Sons, 2006.

16. Lu X. et al. Current status and future developments of endohedral metallofullerenes //Chemical Society Reviews. – 2012. – T. 41. – №. 23. – C. 7723-7760

17. Das S., Presselt M. Progress and development in structural and optoelectronic tunability of supramolecular nonbonded fullerene assemblies //Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – T. 7. – №. 21. – C. 6194-6216.

18. Kang S. et al. Electrochemically organized isolated fullerene-rich thin films with optical limiting properties //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – T. 8. – №. 37. – C. 24295-24299.

19. Badamshina E., Estrin Y., Gafurova M. Nanocomposites based on polyurethanes and carbon nanoparticles: Preparation, properties and application //Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – T. 1. – №. 22. – C. 6509-6529.

20. Stroyuk O., Raevskaya A., Gaponik N. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals //Chemical Society Reviews. – 2018. – T. 47. – №. 14. – C. 5354-5422.

21. Martynov I. V. et al. Impressive radiation stability of organic solar cells based on fullerene derivatives and carbazole-containing conjugated polymers //ACS applied materials & interfaces. – 2019. – T. 11. – №. 24. – C. 21741-21748.

22. Zhu S. E., Li F., Wang G. W. Mechanochemistry of fullerenes and related materials //Chemical Society Reviews. – 2013. – T. 42. – №. 18. – C. 7535-7570.

23. Badamshina E., Gafurova M. Polymeric nanocomposites containing non-covalently bonded fullerene C₆₀: properties and applications //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – T. 22. – №. 19. – C. 9427-9438.
24. Cao Z. et al. Super-Elasticity and Ultralow Friction of Hydrogenated Fullerene-Like Carbon Films: Associated with the Size of Graphene Sheets //Advanced Materials Interfaces. – 2018. – T. 5. – №. 6. – C. 1701303.
25. Sun J., Du S. Application of graphene derivatives and their nanocomposites in tribology and lubrication: a review //RSC advances. – 2019. – T. 9. – №. 69. – C. 40642-40661.
26. Zhang R. et al. Interface-Sliding-Induced Graphene Quantum Dots Transferring to Fullerene-Like Quantum Dots and Their Extraordinary Tribological Behavior //Advanced Materials Interfaces. – 2019. – T. 6. – №. 24. – C. 1901386.
27. Wu K. et al. The tribological performance of fullerene-like hydrogenated carbon films under ionic liquid lubrication //Surface and Interface Analysis. – 2015. – T. 47. – №. 9. – C. 903-910.
28. Uchikawa S. et al. Dielectric and Sorption Responses of Hydrogen-Bonding Network of Amorphous C₆₀(OH)₁₂ and C₆₀(OH)₃₆ //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – T. 123. – №. 38. – C. 23545-23553.
29. Velzeboer I., Kwadijk C., Koelmans A. A. Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes //Environmental science & technology. – 2014. – T. 48. – №. 9. – C. 4869-4876.
30. Avnisi R. et al. C₆₀ fullerene soil sorption, biodegradation, and plant uptake //Environmental science & technology. – 2014. – T. 48. – №. 5. – C. 2792-2797.
31. Zhang M., Tao S., Wang X. Interactions between organic pollutants and carbon nanomaterials and the associated impact on microbial availability and degradation in soil: a review //Environmental Science: Nano. – 2020. – T. 7. – №. 9. – C. 2486-2508.
32. Nierengarten I., Nierengarten J. F. Fullerene sugar balls: a new class of biologically active fullerene derivatives //Chemistry—An Asian Journal. – 2014. – T. 9. – №. 6. – C. 1436-1444.

33. Hashimoto A., Takamura-Enya T., Oda Y. Synthesis and In Vitro Biological Evaluation of Psoralen-Linked Fullerenes //Photochemistry and Photobiology. – 2019. – T. 95. – №. 6. – C. 1403-1411.
34. Bianco A. et al. Biological applications of fullerenes //Fullerenes–Principles and Applications. Royal Chemical Society, Cambridge. – 2007. – C. 301-328.
35. Plehn T., Megow J., May V. Concerted charge and energy transfer processes in a highly flexible fullerene–dye system: a mixed quantum–classical study //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – T. 16. – №. 25. – C. 12949-12958.
36. Chen T. et al. Fullerene-like MoS₂ nanoparticles as cascade catalysts improving lubricant and antioxidant abilities of artificial synovial fluid //ACS Biomaterials Science & Engineering. – 2019. – T. 5. – №. 6. – C. 3079-3088.
37. Zhai Y., Zhu Z., Dong S. Carbon-based nanostructures for advanced catalysis //ChemCatChem. – 2015. – T. 7. – №. 18. – C. 2806-2815.
38. Shah S. et al. Highly Acidic, Thermal Stable NbPO₄@Fullerene Catalyst for Dehydration of Cyclohexanol //ChemistrySelect. – 2017. – T. 2. – №. 20. – C. 5640-5645.
39. Gopiraman M. et al. Reducing-agent-free facile preparation of Rh-nanoparticles uniformly anchored on onion-like fullerene for catalytic applications //RSC advances. – 2020. – T. 10. – №. 5. – C. 2545-2559.
40. Schmidt M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system //Journal of computational chemistry. – 1993. – T. 14. – №. 11. – C. 1347-1363.
41. Gordon M. S., Schmidt M. W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later //Theory and applications of computational chemistry. – Elsevier, 2005. – C. 1167-1189.
42. Te Velde G. et al. Chemistry with ADF //Journal of Computational Chemistry. – 2001. – T. 22. – №. 9. – C. 931-967.
43. Neese F. The ORCA program system //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – T. 2. – №. 1. – C. 73-78. Frank (2012).
44. TURBOMOLE V6. 4; University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007; TURBOMOLE GmbH, s. 2, 2012.
45. Berendsen H. J. C., van der Spoel D., van Drunen R. GROMACS: A

message-passing parallel molecular dynamics implementation //Computer physics communications. – 1995. – T. 91. – №. 1-3. – C. 43-56.

46. Case D. A. et al. Amber 2021. – University of California, San Francisco, 2021.

47. Apra E. et al. NWChem: Past, present, and future //The Journal of chemical physics. – 2020. – T. 152. – №. 18. – C. 184102

48. Allouche A. R. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares //Journal of computational chemistry. – 2011. – T. 32. – №. 1. – C. 174-182.

49. Hehre W. J. et al. Ab initio //Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York. – 1986.

50. Dunning Jr T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen //The Journal of chemical physics. – 1989. – T. 90. – №. 2. – C. 1007-1023.

51. Wilson A. K. et al. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton //The Journal of chemical physics. – 1999. – T. 110. – №. 16. – C. 7667-7676.

52. Weigend F., Furche F., Ahlrichs R. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H–Kr //The Journal of chemical physics. – 2003. – T. 119. – №. 24. – C. 12753-12762.

53. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – T. 7. – №. 18. – C. 3297-3305.

54. Ibrahim M. et al. Structural and electronic properties of new fullerene derivatives and their possible application as HIV-1 protease inhibitors //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2010. – T. 75. – №. 2. – C. 702-709.

55. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction //The Journal of chemical physics. – 1992. – T. 96. – №. 3. – C. 2155-2160.
56. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density //Physical review B. – 1988. – T. 37. – №. 2. – C. 785.
57. Xu L. et al. Molecular structure, electronic property and vibrational spectroscopy of C₂₄-glycine and Gd@C₂₄-glycine complexes //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2012. – T. 98. – C. 183-189.
58. Ghasemi A. S., Mashhadban F., Ravari F. A DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al-doped C₆₀ fullerene //Adsorption. – 2018. – T. 24. – №. 5. – C. 471-480.
59. Samanta P. N., Das K. K. Noncovalent interaction assisted fullerene for the transportation of some brain anticancer drugs: a theoretical study //Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2017. – T. 72. – C. 187-200.
60. Zhao Y., Truhlar D. G. Design of density functionals that are broadly accurate for thermochemistry, thermochemical kinetics, and nonbonded interactions //The Journal of Physical Chemistry A. – 2005. – T. 109. – №. 25. – C. 5656-5667.
61. Rad A. S., Aghaei S. M. Potential of metal–fullerene hybrids as strong nanocarriers for cytosine and guanine nucleobases: a detailed DFT study //Current Applied Physics. – 2018. – T. 18. – №. 2. – C. 133-140.
62. Parr R. G. W. Yang Density-Functional Theory of Atoms and Molecules Oxford. – 1989.
63. Koch W., Holthausen M. C. A chemist's guide to density functional theory. wileyvch, verlag gmbh. – 2000.
64. Karelson M., Lobanov V. S., Katritzky A. R. Quantum-chemical descriptors in QSAR/QSPR studies //Chemical reviews. – 1996. – T. 96. – №. 3. – C. 1027-1044.
65. Roy K., Kar S., Das R.N., Understanding the Basics of QSAR for Applications in Pharmaceutical Sciences and Risk Assessment, Academic Press, USA 2015, pp. 1–478.

66. Rohe A. et al. Identification of peptidic substrates for the human kinase Myt1 using peptide microarrays //Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2015. – T. 23. – №. 15. – C. 4936-4942.
67. Lancelot J. et al. Schistosome sirtuins as drug targets //Future Medicinal Chemistry. – 2015. – T. 7. – №. 6. – C. 765-782.
68. Burke K., Ernzerhof M., Perdew J. P. The adiabatic connection method: a non-empirical hybrid //Chemical Physics Letters. – 1997. – T. 265. – №. 1-2. – C. 115-120.
69. Kaur M., Sawhney R. S., Engles D. Proliferating miller indices of C20 fullerene device under DFT-NEGF regime //Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2017. – T. 71. – C. 184-191.
70. Dheivamalar S., Sugi L. Density functional theory (DFT) investigations on doped fullerene with heteroatom substitution //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – T. 151. – C. 687-695.
71. Nasiri Kokhdan S., Reisi-Vanani A., Hamadani M. Ab initio and TD-DFT study of the structural and spectroscopic properties of C30H10 as a new bucky bowl //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2016. – T. 24. – №. 9. – C. 577-587.
72. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements //Journal of Molecular modeling. – 2007. – T. 13. – C. 1173-1213.
73. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters //Journal of molecular modeling. – 2013. – T. 19. – №. 1. – C. 1-32.
74. Sikorska C., Puzyn T. The performance of selected semi-empirical and DFT methods in studying C₆₀ fullerene derivatives //Nanotechnology. – 2015. – T. 26. – №. 45. – C. 455702.
75. Roy J. K., Kar S., Leszczynski J. Optoelectronic properties of c60 and c70 fullerene derivatives: Designing and evaluating novel candidates for efficient p3ht polymer solar cells //Materials. – 2019. – T. 12. – №. 14. – C. 2282.

76. Aguirre J. C. et al. Understanding Local and Macroscopic Electron Mobilities in the Fullerene Network of Conjugated Polymer-based Solar Cells: Time-Resolved Microwave Conductivity and Theory //Advanced Functional Materials. – 2014. – T. 24. – №. 6. – C. 784-792.
77. Krishnan R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions //The Journal of chemical physics. – 1980. – T. 72. – №. 1. – C. 650-654.
78. Morvillo P., Bobeico E. Tuning the LUMO level of the acceptor to increase the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells: A quantum chemical study //Solar energy materials and solar cells. – 2008. – T. 92. – №. 10. – C. 1192-1198.
79. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications //Journal of computational chemistry. – 1989. – T. 10. – №. 2. – C. 221-264.
80. Stewart J. J. P. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program //Journal of computer-aided molecular design. – 1990. – T. 4. – №. 1. – C. 1-103.
81. Chai J. D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – T. 10. – №. 44. – C. 6615-6620.
82. Vessally E. et al. A DFT study on nanocones, nanotubes (4, 0), nanosheets and fullerene C₆₀ as anodes in Mg-ion batteries //RSC advances. – 2019. – T. 9. – №. 2. – C. 853-862.
83. Zhang Y. et al. The electronic structures and optical properties of fullerene derivatives for organic solar cells: The number and size effects of fullerene-cage //Materials Chemistry and Physics. – 2018. – T. 204. – C. 95-104.
84. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) //Chemical physics letters. – 2004. – T. 393. – №. 1-3. – C. 51-57.
85. Gayathri S. S., Patnaik A. A new fullerene C₆₀–didodecyloxy benzene dyad: An evidence for ground state electron transfer //Chemical physics letters. – 2005. – T. 414. – №. 1-3. – C. 198-203.

86. Lee S. H. et al. Long-lived long-distance photochemically induced spin-polarized charge separation in β , β' -pyrrolic fused ferrocene-porphyrin-fullerene systems //Chemical Science. – 2012. – T. 3. – №. 1. – C. 257-269.
87. Runge E., Gross E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems //Physical review letters. – 1984. – T. 52. – №. 12. – C. 997.
88. Casida M. E. Time-dependent density functional response theory for molecules //Recent Advances In Density Functional Methods: (Part I). – 1995. – C. 155-192.
89. Eade R. H. A., Robb M. A. Direct minimization in mc scf theory. The quasi-newton method //Chemical Physics Letters. – 1981. – T. 83. – №. 2. – C. 362-368.
90. Schlegel H. B., Robb M. A. MC SCF gradient optimization of the $H_2CO \rightarrow H_2 + CO$ transition structure //Chemical Physics Letters. – 1982. – T. 93. – №. 1. – C. 43-46.
91. Rezvani M. et al. DFT/TD-semiempirical study on the structural and electronic properties and absorption spectra of supramolecular fullerene-porphyrine-metalloporphyrine triads based dye-sensitized solar cells //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – T. 194. – C. 57-66.
92. Aradi B., Hourahine B., Frauenheim T. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method //The Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – T. 111. – №. 26. – C. 5678-5684.
93. Anderson W. P. et al. Utility of the semiempirical INDO/1 method for the calculation of the geometries of second-row transition-metal species //Inorganic Chemistry. – 1990. – T. 29. – №. 1. – C. 1-3.
94. Hartree D. R. Results of calculations of atomic wave functions. I.—Survey, and self-consistent fields for Cl^- and Cu^+ //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1933. – T. 141. – №. 844. – C. 282-301.
95. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems //Zeitschrift für Physik. – 1930. – T. 61. – C. 126-148.

96. Christy P. A., Peter A. J., Lee C. W. Structural, vibrational, spectroscopic, NMR and quantum chemical studies on fullerene and bromofullerenes //Physica B: Condensed Matter. – 2019. – T. 555. – C. 9-17.
97. Stranius K. et al. Effect of Mutual Position of Electron Donor and Acceptor on Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Chlorophyll–Fullerene Dyads //The Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – T. 118. – №. 8. – C. 1420-1429.
98. Tao J. et al. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids //Physical review letters. – 2003. – T. 91. – №. 14. – C. 146401.
99. Grimme S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu //The Journal of chemical physics. – 2010. – T. 132. – №. 15. – C. 154104.
100. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory //Journal of computational chemistry. – 2011. – T. 32. – №. 7. – C. 1456-1465.
101. Becke A. D., Johnson E. R. A density-functional model of the dispersion interaction //The Journal of chemical physics. – 2005. – T. 123. – №. 15. – C. 154101.
102. Zheng J., Xu X., Truhlar D. G. Minimally augmented Karlsruhe basis sets //Theoretical Chemistry Accounts. – 2011. – T. 128. – №. 3. – C. 295-305.
103. Simeon T. M., Yanov I., Leszczynski J. Ab initio quantum chemical studies of fullerene molecules with substitutes $C_{59}X$ [X= Si, Ge, Sn], $C_{59}X$ –[X= B, Al, Ga, In], and $C_{59}X$ [X= N, P, As, Sb] //International journal of quantum chemistry. – 2005. – T. 105. – №. 4. – C. 429-436.
104. Dunning Jr T. H., Hay P. J. Modern Theoretical Chemistry, Ed. HF Schaefer III, Vol. 3. – 1976.
105. Pietzak B. et al. Buckminsterfullerene C_{60} : a chemical Faraday cage for atomic nitrogen //Chemical Physics Letters. – 1997. – T. 279. – №. 5-6. – C. 259-263.
106. Delaney P., Greer J. C. C_{60} as a Faraday cage //Applied physics letters. – 2004. – T. 84. – №. 3. – C. 431-433.

107. Dewar M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model //Journal of the American Chemical Society. – 1985. – T. 107. – №. 13. – C. 3902-3909.
108. Nagase S. et al. A theoretical approach to C_{82} and $La@C_{82}$ //Chemical physics letters. – 1993. – T. 201. – №. 5-6. – C. 475-480.
109. Mauser H. et al. Stabilization of atomic nitrogen inside C_{60} //Angewandte Chemie International Edition in English. – 1997. – T. 36. – №. 24. – C. 2835-2838.
110. Larsson J. A. et al. Phosphorous trapped within buckminsterfullerene //The Journal of chemical physics. – 2002. – T. 116. – №. 18. – C. 7849-7854.
111. Ahlrichs R. et al. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole //Chemical Physics Letters. – 1989. – T. 162. – №. 3. – C. 165-169.
112. Ren X. Y. et al. Endohedral complex of fullerene C_{60} with tetrahedrane, $C_4H_4@C_{60}$ //Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2008. – T. 27. – №. 4. – C. 558-562.
113. Osawa, E. Superaromaticity / E. Osawa // Kagaku. – 1970. – T. 25. – C. 854–863.
114. Bochvar D. A., Galpern E. G. Hypothetical systems-carbododecahedron, s-icosahedron and carbo-s-icosahedron //Doklady Akademii Nauk Sssr. – 1973. – T. 209. – №. 3. – C. 610-612.
115. Lee K. H. et al. Preferential site of attack on fullerene cations: Frontier orbitals and rate coefficients //The Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – T. 110. – №. 41. – C. 11730-11733.
116. Martínez J. I., Moncada J. L., Larenas J. M. The dual descriptor to measure local reactivity on Buckminster fullerenes: An analysis within the framework of conceptual DFT //Journal of molecular modeling. – 2010. – T. 16. – C. 1825-1832.
117. Khavryutchenko A. V., Khavryutchenko V. D. Quantum chemistry simulation of C_{60} -fullerene interaction under external pressure //Zeitschrift für Naturforschung A. – 2005. – T. 60. – №. 1-2. – C. 41-46.

118. Chan B. et al. From C_{60} to infinity: large-scale quantum chemistry calculations of the heats of formation of higher fullerenes //Journal of the American Chemical Society. – 2016. – Т. 138. – №. 4. – С. 1420-1429.

119. Neese F., Schwabe T., Grimme S. Analytic derivatives for perturbatively corrected “double hybrid” density functionals: Theory, implementation, and applications //The Journal of chemical physics. – 2007. – Т. 126. – №. 12. – С. 124115.

120. Biczysko M. et al. Harmonic and anharmonic vibrational frequency calculations with the double-hybrid B2PLYP method: analytic second derivatives and benchmark studies //Journal of Chemical Theory and Computation. – 2010. – Т. 6. – №. 7. – С. 2115-2125.

121. Бубель О. Н. и др. Полносимметричные колебания фуллерена C_{60} //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2000. – Т. 71. – №. 12. – С. 741-744.

122. Popov A. M. et al. Multiscale modeling strategy to solve fullerene formation mystery //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – Т. 29. – №. 10. – С. 755-766.

123. Vazart F. et al. Accurate Infrared (IR) Spectra for Molecules Containing the C-N Moiety by Anharmonic Computations with the Double Hybrid B2PLYP Density Functional //Journal of Chemical Theory and Computation. – 2015. – Т. 11. – №. 9. – С. 4364-4369.

124. L. Goerigk, S. Grimme, WIREs Comput. Mol. Sci. 2014, 4, 576 – 600.

125. Diels O., Alder K. Synthesen in der hydroaromatischen Reihe //Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1928. – Т. 460. – №. 1. – С. 98-122.

126. Bingel C. Cyclopropanierung von fullerenen //Chemische Berichte. – 1993. – Т. 126. – №. 8. – С. 1957-1959.

127. Hirsch A. et al. Regiochemistry of multiple additions to the fullerene core: synthesis of a Th-symmetric hexakis adduct of C_{60} with Bis (ethoxycarbonyl) methylene //Journal of the American Chemical Society. – 1994. – Т. 116. – №. 20. – С. 9385-9386.

128. Mojica M., Méndez F., Alonso J. A. Growth of fullerene fragments using the diels-alder cycloaddition reaction: First step towards a C₆₀ synthesis by dimerization //Molecules. – 2013. – T. 18. – №. 2. – C. 2243-2254.
129. Truhlar D. G., Steckler R., Gordon M. S. Potential energy surfaces for polyatomic reaction dynamics //Chemical Reviews. – 1987. – T. 87. – №. 1. – C. 217-236.
130. Mojica M., Méndez F., Alonso J. A. The Diels-Alder cycloaddition reaction of substituted hemifullerenes with 1, 3-butadiene: Effect of electron-donating and electron-withdrawing substituents //Molecules. – 2016. – T. 21. – №. 2. – C. 200.
131. Sabirov D. S., Khursan S. L., Bulgakov R. G. Ozone addition to C₆₀ and C₇₀ fullerenes: A DFT study //Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2008. – T. 27. – №. 2. – C. 124-130.
132. Møller C., Plesset M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems //Physical review. – 1934. – T. 46. – №. 7. – C. 618.
133. Anafcheh M., Naderi F., Zahedi M. Thiozonation and thiozonolysis of triatomic sulfur (S₃) on the C₇₀ fullerene: a DFT study //Structural Chemistry. – 2018. – T. 29. – C. 1299-1306.
134. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior //Physical review A. – 1988. – T. 38. – №. 6. – C. 3098.
135. Perdew J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas //Physical Review B. – 1986. – T. 33. – №. 12. – C. 8822.
136. Bil A., Latajka Z., Morrison C. A. C₇₀ oxides and ozonides and the mechanism of ozonolysis on the fullerene surface. A theoretical study //The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113. – №. 36. – C. 9891-9898.
137. Poklonski N. A. et al. Quantum chemical calculation of reactions involving C₂₀, C₆₀, graphene and H₂O //International Journal of Nanoscience. – 2019. – T. 18. – №. 03n04. – C. 1940008.
138. Cui C. X., Liu Y. J. A theoretical study of the mechanisms for 1, 3-dipolar cycloadditions of diphenyldiazomethane to C₆₀ and C₇₀ //Journal of Physical Organic Chemistry. – 2014. – T. 27. – №. 10. – C. 823-832.

139. Osuna S. et al. Diels–Alder reaction between cyclopentadiene and C₆₀: An analysis of the performance of the ONIOM method for the study of chemical reactivity in fullerenes and nanotubes //The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113. – №. 35. – C. 9721-9726.
140. Goldstein E., Beno B., Houk K. N. Density functional theory prediction of the relative energies and isotope effects for the concerted and stepwise mechanisms of the Diels–Alder reaction of butadiene and ethylene //Journal of the American Chemical Society. – 1996. – T. 118. – №. 25. – C. 6036-6043.
141. Barone V., Arnaud R. Diels–Alder reactions: An assessment of quantum chemical procedures //The Journal of chemical physics. – 1997. – T. 106. – №. 21. – C. 8727-8732.
142. Petrukhina M. A. et al. X-ray quality geometries of geodesic polyarenes from theoretical calculations: what levels of theory are reliable? //The Journal of organic chemistry. – 2005. – T. 70. – №. 14. – C. 5713-5716.
143. Chung L. W. et al. The ONIOM method and its applications //Chemical reviews. – 2015. – T. 115. – №. 12. – C. 5678-5796.
144. Dapprich S. et al. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives //Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 1999. – T. 461. – C. 1-21.
145. Zhao Y., Schultz N. E., Truhlar D. G. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions //The Journal of chemical physics. – 2005. – T. 123. – №. 16.
146. Zhao Y., Schultz N. E., Truhlar D. G. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions //Journal of chemical theory and computation. – 2006. – T. 2. – №. 2. – C. 364-382.
147. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class

functionals and 12 other functionals //Theoretical chemistry accounts. – 2008. – T. 120. – C. 215-241.

148. Ikuma N., Susami Y., Oshima T. Kinetics and regioselectivity in the Diels–Alder reaction of fulleroids vs. methanofullerene and C₆₀ //Organic & Biomolecular Chemistry. – 2010. – T. 8. – №. 6. – C. 1394-1398.

149. Gao X. F., Cui C. X., Liu Y. J. Trapping intermediates and comparing relative reactivities: a DFT M06-2X study on Diels–Alder cycloadditions of butadiene to C₆₀ and C₇₀ //Journal of Physical Organic Chemistry. – 2012. – T. 25. – №. 10. – C. 850-855.

150. Cui C-X., Liu Y-J. // J.Chem.Soc.Pak. – 2015. - T. 37. – №. 4. – C. 760-768.

151. Djojo F., Herzog A., Lamparth I., Hampel F., Hirsch A. // A European Journal. – 1996. – V. 2. – P. 1537-1547

152. Hirsch A., Lamparth I., Schick G. Regioselectivity of multiple cyclopropanations of C₆₀ and introduction of a general bond-labeling algorithm for fullerenes and their derivatives // Liebigs Annalen. – 1996. – V. 1996. – P. 1725-1734.

153. Martínez-Herrera M., Amador, A., Rojas A. // J. Phys. Chem. – 2011. – Vol. 115. –P. 20849–20855

154. Giovannitti A. et al. Single and multiple additions of dibenzoylmethane onto buckminsterfullerene //European Journal of Organic Chemistry. – 2013. – T. 2013. – №. 35. – C. 7907-7913.

155. Becke A. D., Roussel M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model //Physical Review A. – 1989. – T. 39. – №. 8. – C. 3761.

156. Becke A. D. Thermochemical tests of a kinetic-energy dependent exchange-correlation approximation //International Journal of Quantum Chemistry. – 1994. – T. 52. – №. S28. – C. 625-632.

157. Proynov E. I., Vela A., Salahub D. R. Nonlocal correlation functional involving the Laplacian of the density //Chemical physics letters. – 1994. – T. 230. – №. 4-5. – C. 419-428.

158. Perdew J. P. et al. Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation //Physical review letters. – 1999. – T. 82. – №. 12. – C. 2544.

159. Zhang H. et al. Theoretical study on the mechanism and enantioselectivity of NHC-catalyzed intramolecular SN 2' nucleophilic substitution: what are the roles of NHC and DBU? //Organic Chemistry Frontiers. – 2018. – T. 5. – №. 9. – C. 1493-1501.

160. Cancès E., Mennucci B., Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics //The Journal of chemical physics. – 1997. – T. 107. – №. 8. – C. 3032-3041.

161. Mennucci B., Tomasi J. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries //The Journal of chemical physics. – 1997. – T. 106. – №. 12. – C. 5151-5158.

162. Mennucci B., Cancès E., Tomasi J. Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: theoretical bases, computational implementation, and numerical applications //The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – T. 101. – №. 49. – C. 10506-10517.

163. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models //Chemical reviews. – 2005. – T. 105. – №. 8. – C. 2999-3094.

164. Osuna S. et al. Full Exploration of the Diels–Alder Cycloaddition on Metallofullerenes $M_3N@C_{80}$ (M= Sc, Lu, Gd): The D_{5h} versus I_h Isomer and the Influence of the Metal Cluster //Chemistry–A European Journal. – 2012. – T. 18. – №. 29. – C. 8944-8956.

165. Swart M., Bickelhaupt F. M. QUILD: QUAntum-regions interconnected by local descriptions //Journal of Computational Chemistry. – 2008. – T. 29. – №. 5. – C. 724-734.

166. Cui C. X., Liu Y. J. Role of encapsulated metal cation in the reactivity and regioselectivity of the C_{60} Diels–Alder reaction //The Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – T. 119. – №. 12. – C. 3098-3106.

167. Kiely A. F. et al. The first structurally characterized homofullerene

(Fulleroid) //Journal of the American Chemical Society. – 1999. – T. 121. – №. 34. – C. 7971-7972.

168. Garcia-Borràs M. et al. Diels–Alder and Retro-Diels–Alder Cycloadditions of (1, 2, 3, 4, 5-Pentamethyl) cyclopentadiene to La@ C_{2v}-C₈₂: Regioselectivity and Product Stability //Chemistry–A European Journal. – 2013. – T. 19. – №. 14. – C. 4468-4479.

169. Feng L. et al. The bingel monoadducts of La@C₈₂: Synthesis, characterization, and electrochemistry //Chemistry–A European Journal. – 2006. – T. 12. – №. 21. – C. 5578-5586.

170. Swart M., Solà M., Bickelhaupt F. M. Energy landscapes of nucleophilic substitution reactions: A comparison of density functional theory and coupled cluster methods //Journal of Computational Chemistry. – 2007. – T. 28. – №. 9. – C. 1551-1560.

171. Osuna S., Swart M., Sola M. Dispersion corrections essential for the study of chemical reactivity in fullerenes //The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – T. 115. – №. 15. – C. 3491-3496.

172. Slater J. C., Phillips J. C. Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids //Physics Today. – 1974. – T. 27. – №. 12. – C. 49-50.

173. Cai T. et al. Synthesis and characterization of a non-IPR fullerene derivative: Sc₃N@ C₆₈ [C (COOC₂H₅)₂] //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – T. 112. – №. 49. – C. 19203-19208.

174. Aroua S. et al. Essential Factors for Control of the Equilibrium in the Reversible Rearrangement of M₃N@ I_h-C₈₀ Fulleropyrrolidines: Exohedral Functional Groups versus Endohedral Metal Clusters //Chemistry–A European Journal. – 2014. – T. 20. – №. 43. – C. 14032-14039.

175. Filippone S. et al. On the Mechanism of the Thermal Retrocycloaddition of Pyrrolidinofullerenes (Retro-Prato Reaction) //Chemistry–A European Journal. – 2008. – T. 14. – №. 17. – C. 5198-5206.

176. Reiher. M., Salomon O., Hess BA //Theor. Chem. Acc. – 2001. – T. 107. – №. 1. – C. 48-55.

177. Truhlar D. G. Applications and validations of the Minnesota density functionals //Chemical Physics Letters. – 2011. – T. 502. – №. 1-3. – C. 1-13.

178. Hariharan P. C., Pople J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies //Theoretica chimica acta. – 1973. – T. 28. – C. 213-222.

179. Biglova Y. N. et al. Kinetic study of the reaction of nucleophilic cyclopropanation of C₆₀ fullerene with halogenated maleopimarimide //International Journal of Chemical Kinetics. – 2019. – T. 51. – №. 5. – C. 311-320.

180. Yanilkin V. V. et al. Retro-Bingel reaction in the electrochemical reduction of bis (dialkoxyphosphoryl) methanofullerenes //Russian chemical bulletin. – 2002. – T. 51. – №. 1. – C. 72-77.

181. Fender N. S. et al. Preparation of [60] fullerene tris-malonate adducts by addend removal from higher adducts via the electrochemical retro-Bingel reaction //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 2000. – №. 9. – C. 1924-1928.

182. Herranz M. Á., Echegoyen L. Tandem addition reactions of dialkoxyanthracenes with C₆₀. Thermal vs. electrochemical stability of Diels–Alder adducts //New Journal of Chemistry. – 2004. – T. 28. – №. 4. – C. 513-518.

183. Herrmann A., Diederich F. Synthesis, Separation, and Characterization of Optically Pure C₇₆ Mono-Adducts //Helvetica chimica acta. – 1996. – T. 79. – №. 7. – C. 1741-1756.

184. Xiao L. et al. Synthesis and electrochemical behavior of regioisomeric bismethanofullerene derivatives //Fullerene science and technology. – 2000. – T. 8. – №. 1-2. – C. 77-88.

185. Gubskaya V. P. et al. Synthesis and structure of allylated derivatives of fullerenes C₆₀ and C₇₀ //Russian Chemical Bulletin. – 2016. – T. 65. – №. 6. – C. 1556-1565.

186. Cataldo F. Structural analogies and differences between graphite oxide and C₆₀ and C₇₀ polymeric oxides (fullerene ozopolymers) //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2003. – T. 11. – №. 1. – C. 1-13.

187. Khuzin A. A. et al. Synthesis, photo and acidochromic properties of

spiropyran-containing methanofullerenes //RSC Advances. – 2020. – Т. 10. – №. 27. – С. 15888-15892.

188. Tretyakova E. V. et al. Synthesis and anticancer activity of quinopimaric and maleopimaric acids' derivatives //Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2014. – Т. 22. – №. 22. – С. 6481-6489.

189. Tretyakova E. V. et al. (2015). Synthesis and antiviral activity of maleopimaric and quinopimaric acids' derivatives //Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2015. – Т. 23. – №. 20. – С. 6543-6550.

190. Маликова Р. Н. Синтез и химические трансформации имидов метилового эфира малеопимаровой кислоты : дис. – 2019.

191. Hirsch, A. The chemistry of the fullerenes / A. Hirsch. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – 423 p.

192. Rosenbrock H. H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations //The Computer Journal. – 1963. – Т. 5. – №. 4. – С. 329-330.

193. Nelder J. A., Mead R. A simplex method for function minimization //The computer journal. – 1965. – Т. 7. – №. 4. – С. 308-313.

194. Пат. № 2023615770 (РФ)

195. Makeev A. G., Slinko M. M., Luss D. Mathematical modeling of oscillating CO oxidation on Pt-group metals at near atmospheric pressure: Activity of metallic and oxidized surfaces //Applied Catalysis A: General. – 2019. – Т. 571. – С. 127-136.

196. Char B. W. et al. On the design and performance of the Maple system. – University of Waterloo. Department of Computer Science, 1984.

197. Char B. W. et al. Maple User's Guide, WATCOM Publications Ltd //Waterloo, Ontario, Canada. – 1985.

198. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions //The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – Т. 113. – №. 18. – С. 6378-6396.

199. Fukui K. The path of chemical reactions-the IRC approach //Accounts of chemical research. – 1981. – Т. 14. – №. 12. – С. 363-368.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Декартовы координаты структур участников процесса

Декартовы координаты структур участников реакции Бигеля, фигурирующие во всех модельных реакциях оптимизированных методом B3LYP/6-311+G(d), где 1 – H; 6 – C; 7 – N.

C ₆₀				DBU			
6	-1.175871000	0.382064000	3.327527000	6	2.576443000	-1.231161000	0.000000000
6	-0.726728000	-1.000256000	3.327527000	6	2.477744000	0.230756000	0.000000000
6	0.726728000	-1.000256000	3.327527000	6	1.415626000	1.042579000	0.000000000
6	1.175871000	0.382064000	3.327527000	6	1.521410000	-2.067645000	0.000000000
6	0.000000000	1.236384000	3.327527000	6	0.105411000	-1.749119000	0.000000000
6	0.000000000	2.423303000	2.593971000	6	-0.574057000	-0.565695000	0.000000000
6	-1.175871000	2.805367000	1.829843000	1	3.581318000	-1.642296000	0.000000000
6	-2.304698000	1.985226000	1.829843000	1	3.425322000	0.765333000	0.000000000
6	-2.304698000	0.748842000	2.593971000	1	1.587014000	2.113312000	0.000000000
6	-3.031426000	-0.251414000	1.829843000	1	1.734200000	-3.135222000	0.000000000
6	-2.600253000	-1.578429000	1.829843000	1	-0.571101000	-2.595762000	0.000000000
6	-1.424382000	-1.960493000	2.593971000	6	-0.823105000	1.846242000	0.000000000
6	-0.697653000	-2.960749000	1.829843000	1	-0.314932000	2.804778000	0.000000000
6	0.697653000	-2.960749000	1.829843000	6	-2.181876000	1.750234000	0.000000000
6	1.424382000	-1.960493000	2.593971000	1	-2.814566000	2.627577000	0.000000000
6	2.600253000	-1.578429000	1.829843000	7	0.000000000	0.758558000	0.000000000
6	3.031426000	-0.251414000	1.829843000	6	-2.700189000	0.418915000	0.000000000
6	2.304698000	0.748842000	2.593971000	7	-1.964554000	-0.651137000	0.000000000
6	2.304698000	1.985226000	1.829843000	1	-3.779817000	0.259703000	0.000000000
6	1.175871000	2.805367000	1.829843000	DBU-H ⁺			
6	0.726728000	3.423559000	0.593459000				
6	-0.726728000	3.423559000	0.593459000	DBU-H ⁺			
6	-1.424382000	3.196877000	-0.593459000				
6	-2.600253000	2.342557000	-0.593459000	DBU-H ⁺			
6	-3.031426000	1.749098000	0.593459000				
6	-3.480569000	0.366778000	0.593459000	DBU-H ⁺			
6	-3.480569000	-0.366778000	-0.593459000				
6	-3.031426000	-1.749098000	-0.593459000	DBU-H ⁺			
6	-2.600253000	-2.342557000	0.593459000				
6	-1.424382000	-3.196877000	0.593459000	DBU-H ⁺			
6	-0.726728000	-3.423559000	-0.593459000				
6	0.726728000	-3.423559000	-0.593459000	DBU-H ⁺			
6	1.424382000	-3.196877000	0.593459000				
6	2.600253000	-2.342557000	0.593459000	DBU-H ⁺			
6	3.031426000	-1.749098000	-0.593459000				
6	3.480569000	-0.366778000	-0.593459000	DBU-H ⁺			
6	3.480569000	0.366778000	0.593459000				
6	3.031426000	1.749098000	0.593459000	DBU-H ⁺			
6	2.600253000	2.342557000	-0.593459000				
6	1.424382000	3.196877000	-0.593459000	DBU-H ⁺			
6	0.697653000	2.960749000	-1.829843000				
6	-0.697653000	2.960749000	-1.829843000	6	2.762552000	0.841808000	0.000000000
6	-1.424382000	1.960493000	-2.593971000	6	1.708921000	1.842408000	0.000000000
6	-2.600253000	1.578429000	-1.829843000	6	0.370881000	1.748981000	0.000000000
6	-3.031426000	0.251414000	-1.829843000	6	2.555176000	-0.487502000	0.000000000
6	-2.304698000	-0.748842000	-2.593971000	6	1.279202000	-1.182465000	0.000000000
6	-2.304698000	-1.985226000	-1.829843000	6	0.000000000	-0.748740000	0.000000000
6	-1.175871000	-2.805367000	-1.829843000	1	3.779875000	1.217473000	0.000000000
6	0.000000000	-2.423303000	-2.593971000	1	2.048317000	2.875461000	0.000000000
6	1.175871000	-2.805367000	-1.829843000	1	-0.213871000	2.659908000	0.000000000
6	2.304698000	-1.985226000	-1.829843000	1	3.420719000	-1.143373000	0.000000000
6	2.304698000	-0.748842000	-2.593971000	1	1.366165000	-2.266384000	0.000000000
				6	-1.816498000	0.840452000	0.000000000
				1	-2.092665000	1.888442000	0.000000000

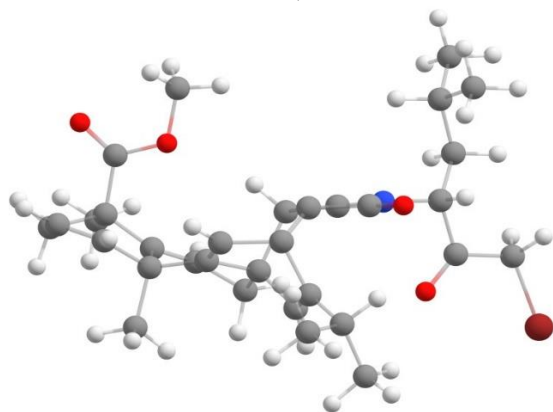
6	3.031426000	0.251414000	-1.829843000	6	-2.806190000	-0.155576000	0.000000000
6	2.600253000	1.578429000	-1.829843000	1	-3.854930000	0.103195000	0.000000000
6	1.424382000	1.960493000	-2.593971000	7	-0.503928000	0.595413000	0.000000000
6	0.726728000	1.000256000	-3.327527000	6	-2.364032000	-1.451311000	0.000000000
6	-0.726728000	1.000256000	-3.327527000	7	-1.043569000	-1.713998000	0.000000000
6	-1.175871000	-0.382064000	-3.327527000	1	-3.022670000	-2.313176000	0.000000000
6	0.000000000	-1.236384000	-3.327527000	1	-0.738529000	-2.679785000	0.000000000
6	1.175871000	-0.382064000	-3.327527000				

Декартовы координаты структур участников модельной реакции **a**, оптимизированных методом B3LYP/6-311++G(d) (и B3LYP/3-21G для всех соединений с йодом), где 1 – H; 6 – C; 7 – N; 8 – O; 9– F; 17 – Cl; 35 – Br; 53– I.

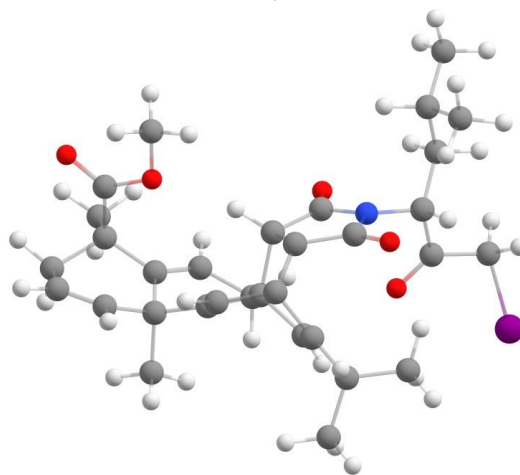
F-S, a				Cl-S, a			
6	-3.287887000	1.134325000	0.174945000	6	-3.410799000	1.202594000	0.244078000
6	-3.316752000	-0.148406000	1.039838000	6	-3.414607000	-0.051388000	1.150863000
6	-1.873926000	1.330007000	-0.354409000	6	-2.027552000	1.346102000	-0.375577000
6	-2.298749000	-0.373675000	1.881493000	6	-2.353013000	-0.272408000	1.937988000
6	-0.667829000	0.981169000	0.538236000	6	-0.777523000	0.998001000	0.454957000
6	-1.072767000	0.504548000	1.942170000	6	-1.108434000	0.580564000	1.896670000
6	-1.468846000	1.714043000	-1.573977000	6	-1.689286000	1.675488000	-1.630932000
6	0.017955000	1.774704000	-1.682088000	6	-0.211006000	1.694089000	-1.830880000
6	0.635584000	0.553381000	-1.502210000	6	0.386792000	0.463846000	-1.644305000
6	0.009827000	-0.226115000	-0.356542000	6	-0.184453000	-0.257229000	-0.433965000
6	2.103383000	0.439351000	-1.384492000	6	1.855003000	0.312257000	-1.615892000
6	1.212399000	-0.886367000	0.310773000	6	1.041104000	-0.925691000	0.182186000
6	-4.335597000	1.11778000	-0.919509000	6	-4.522361000	1.175812000	-0.785285000
6	-4.483544000	-1.123365000	0.874077000	6	-4.609149000	-1.004416000	1.084950000
1	-2.296241000	-1.252832000	2.518574000	1	-2.330034000	-1.131167000	2.601676000
1	-1.250617000	1.380344000	2.582425000	1	-1.232255000	1.482152000	2.513379000
1	-2.102020000	1.874388000	-2.440118000	1	-2.370596000	1.819227000	-2.462846000
6	-5.499097000	0.480795000	-0.773868000	6	-5.687924000	0.570094000	-0.550001000
6	-5.769760000	-0.371620000	0.438038000	6	-5.902778000	-0.237102000	0.703460000
1	-4.159063000	1.743884000	-1.790434000	1	-4.385122000	1.771193000	-1.684299000
1	-6.267080000	0.553664000	-1.540815000	1	-6.499055000	0.636097000	-1.271747000
1	-6.123506000	0.241224000	1.280308000	1	-6.191040000	0.410253000	1.544753000
7	2.366532000	-0.484541000	-0.352778000	7	2.160284000	-0.582358000	-0.569006000
8	2.974532000	0.983301000	-2.045159000	8	2.696175000	0.804980000	-2.351250000
6	3.900984000	-2.947447000	-1.275660000	6	3.501843000	-3.167032000	-1.431086000
6	4.074766000	-2.261120000	0.094476000	6	3.831584000	-2.397260000	-0.135842000
1	3.465109000	-2.781414000	0.840383000	1	3.278082000	-2.838975000	0.698976000
6	3.711848000	-0.759842000	0.120948000	6	3.527772000	-0.882735000	-0.183797000
8	1.193220000	-1.644785000	1.263949000	8	1.061691000	-1.647593000	1.163020000
6	4.205516000	-4.447274000	-1.140996000	6	3.771992000	-4.664648000	-1.220284000
1	4.035218000	-4.968502000	-2.089911000	1	3.493706000	-5.241437000	-2.109687000
1	5.252972000	-4.613019000	-0.856314000	1	4.836543000	-4.850199000	-1.025615000
1	3.573173000	-4.918896000	-0.379614000	1	3.202427000	-5.059562000	-0.370861000
6	3.921283000	-0.071594000	1.487689000	6	3.870523000	-0.113292000	1.115372000
6	5.166071000	-0.478925000	2.272830000	6	5.207177000	-0.490378000	1.756909000
1	5.048544000	-1.509213000	2.635489000	1	5.126051000	-1.485830000	2.202918000
8	3.175063000	0.785033000	1.902835000	8	3.151804000	0.750714000	1.557140000
1	6.053647000	-0.447503000	1.624708000	1	5.997624000	-0.524633000	1.001494000
6	-3.632925000	2.372036000	1.073759000	6	-3.675863000	2.476581000	1.118861000
1	-4.623135000	2.247767000	1.522786000	1	-4.639762000	2.388461000	1.629443000
1	-2.907093000	2.510025000	1.879716000	1	-2.901125000	2.626750000	1.875604000
1	-3.641561000	3.282469000	0.464964000	1	-3.703408000	3.366153000	0.480495000
6	-4.225554000	-2.172650000	-0.236506000	6	-4.439231000	-2.093694000	-0.004008000
8	-5.088133000	-2.916697000	-0.654002000	8	-5.350163000	-2.802414000	-0.377748000
8	-2.950190000	-2.222454000	-0.673001000	8	-3.179115000	-2.226879000	-0.466824000
6	-4.783934000	-1.933345000	2.157529000	6	-4.846497000	-1.769701000	2.408891000
1	-4.984691000	-1.253865000	2.991803000	1	-4.981184000	-1.061779000	3.232747000
1	-5.660434000	-2.566665000	1.994125000	1	-5.744734000	-2.387349000	2.319274000
1	-3.951781000	-2.585014000	2.440127000	1	-4.012060000	-2.431403000	2.659765000

6	-2.691213000	-3.222613000	-1.675594000	6	-2.997782000	-3.273332000	-1.438743000
1	-3.309591000	-3.046037000	-2.559026000	1	-3.623414000	-3.091674000	-2.316046000
1	-1.633120000	-3.124663000	-1.919476000	1	-1.941092000	-3.244206000	-1.705625000
1	-2.905794000	-4.219978000	-1.283978000	1	-3.260011000	-4.243144000	-1.008777000
6	0.667754000	2.712708000	-0.675326000	6	0.521538000	2.650098000	-0.900848000
6	0.265816000	2.213228000	0.518396000	6	0.181545000	2.204018000	0.332801000
6	1.538945000	3.899125000	-0.983022000	6	1.396941000	3.804373000	-1.304630000
1	-0.762959000	-0.972792000	-0.540618000	1	-0.984099000	-0.990384000	-0.542097000
1	2.846564000	-2.846231000	-1.568222000	1	2.427595000	-3.046703000	-1.627895000
1	-0.245340000	-0.041310000	2.402371000	1	-0.266623000	0.033380000	2.328355000
1	-6.549356000	-1.108405000	0.228636000	1	-6.709568000	-0.961034000	0.564982000
6	4.763562000	-2.308351000	-2.374844000	6	4.271434000	-2.635332000	-2.649920000
1	4.493148000	-1.263838000	-2.562207000	1	4.015096000	-1.596546000	-2.883751000
1	5.828707000	-2.343648000	-2.107818000	1	5.356064000	-2.690203000	-2.483928000
1	4.644965000	-2.851081000	-3.319743000	1	4.045620000	-3.236017000	-3.538497000
1	5.125745000	-2.366161000	0.398555000	1	4.902180000	-2.524722000	0.074268000
1	4.365982000	-0.218015000	-0.575986000	1	4.143004000	-0.414865000	-0.964592000
1	0.473994000	2.713418000	1.459961000	1	0.457125000	2.733048000	1.240744000
6	0.796063000	4.900218000	-1.888905000	6	0.621351000	4.787481000	-2.202621000
1	1.466132000	5.712027000	-2.193325000	1	1.289694000	5.568248000	-2.582718000
1	0.422891000	4.410999000	-2.795701000	1	0.178738000	4.272281000	-3.062560000
1	-0.059639000	5.343593000	-1.365528000	1	-0.187776000	5.274211000	-1.644798000
6	2.096550000	4.571455000	0.277672000	6	2.041536000	4.510699000	-0.105537000
1	1.294340000	5.012248000	0.882503000	1	1.284525000	4.988330000	0.528785000
1	2.639920000	3.853807000	0.901613000	1	2.609690000	3.806420000	0.511588000
1	2.786478000	5.377354000	0.004365000	1	2.727589000	5.292643000	-0.449074000
1	2.386883000	3.501430000	-1.560807000	1	2.200735000	3.366927000	-1.915943000
9	5.349710000	0.362229000	3.342131000	17	5.718028000	0.644903000	3.045141000

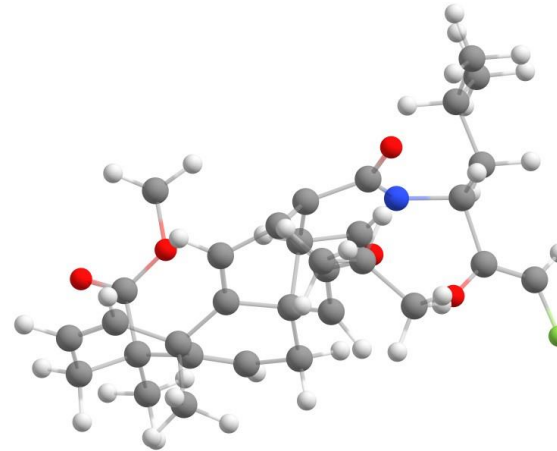
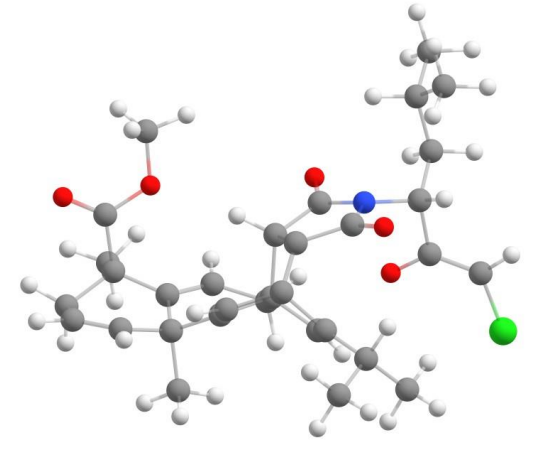
Br-S, a



I-S, a



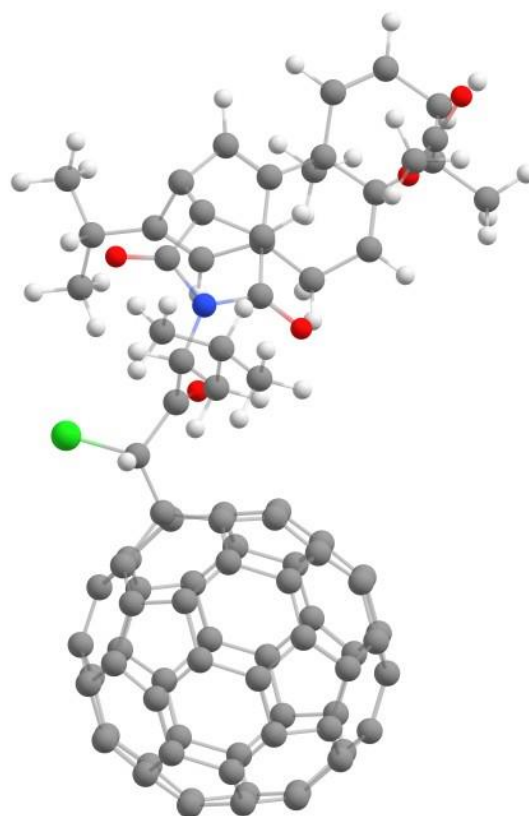
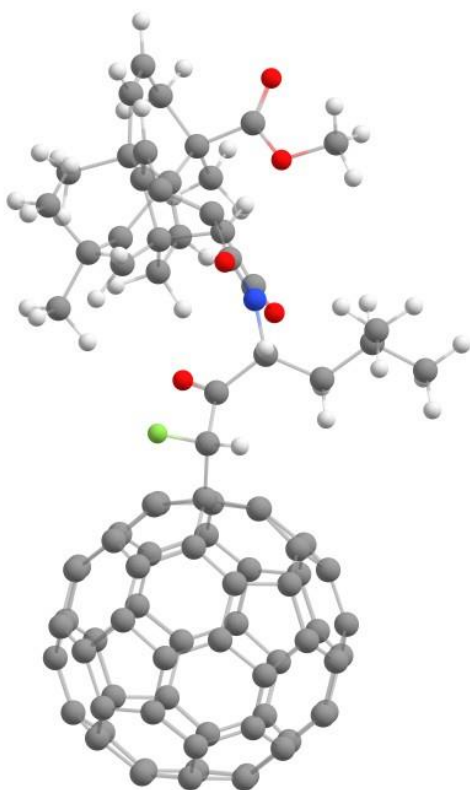
6	3.719367000	1.271726000	-0.358415000	6	-3.752346000	-1.539102000	-0.077570000
6	3.660040000	0.065615000	-1.326480000	6	-3.690903000	-0.633627000	-1.332316000
6	2.394077000	1.360298000	0.382393000	6	-2.547515000	-1.213135000	0.792155000
6	2.541661000	-0.128433000	-2.031896000	6	-2.520271000	-0.488227000	-1.962985000
6	1.082455000	1.030427000	-0.354180000	6	-1.195761000	-0.897479000	0.110897000
6	1.295969000	0.698598000	-1.837160000	6	-1.229503000	-1.067384000	-1.418850000
6	2.160315000	1.618868000	1.673935000	6	-2.480357000	-1.004931000	2.114525000
6	0.704939000	1.595357000	1.999842000	6	-1.097387000	-0.620001000	2.553937000
6	0.119699000	0.363851000	1.806172000	6	-0.649944000	0.557192000	1.988012000
6	0.596362000	-0.280803000	0.514878000	6	-1.063600000	0.694868000	0.524185000
6	-1.339247000	0.166073000	1.903413000	6	0.783867000	0.908191000	2.077155000
6	-0.659411000	-0.962539000	-0.017180000	6	0.149985000	1.308678000	-0.149148000
6	4.914719000	1.210834000	0.568429000	6	-5.068595000	-1.420366000	0.668636000
6	4.864622000	-0.872280000	-1.411435000	6	-4.956283000	0.099495000	-1.748388000
1	2.470705000	-0.952854000	-2.732371000	1	-2.439574000	0.131276000	-2.848432000
1	1.355737000	1.632655000	-2.408753000	1	-1.134332000	-2.132670000	-1.665774000
1	2.904277000	1.733452000	2.452980000	1	-3.315085000	-0.995247000	2.802088000
6	6.059603000	0.636433000	0.204321000	6	-6.211760000	-1.123349000	0.051312000
6	6.174176000	-0.100750000	-1.101828000	6	-6.228799000	-0.734051000	-1.410873000
1	4.851678000	1.751972000	1.507353000	1	-5.062342000	-1.706397000	1.715732000
1	6.926392000	0.677895000	0.857874000	1	-7.154122000	-1.131581000	0.590411000
1	6.375093000	0.593412000	-1.928055000	1	-6.259753000	-1.618411000	-2.061977000
7	-1.715481000	-0.687134000	0.843601000	7	1.178974000	1.352916000	0.796685000
8	-2.117011000	0.592694000	2.733241000	8	1.563024000	0.857661000	3.039894000
6	-2.816210000	-3.388565000	1.733678000	6	2.461472000	4.077477000	0.819833000
6	-3.317023000	-2.588267000	0.516435000	6	2.876592000	2.929563000	-0.134069000
1	-2.832529000	-2.962266000	-0.388174000	1	2.329967000	3.019042000	-1.077746000
6	-3.099053000	-1.060753000	0.601518000	6	2.582665000	1.527177000	0.449128000
8	-0.739256000	-1.649738000	-1.012944000	8	0.267676000	1.669853000	-1.322611000
6	-2.963453000	-4.890438000	1.454688000	6	2.810944000	5.432129000	0.163025000
1	-2.571406000	-5.484999000	2.284699000	1	2.477770000	6.262245000	0.795755000
1	-4.014813000	-5.168664000	1.321165000	1	3.896312000	5.519435000	0.027370000
1	-2.424409000	-5.186763000	0.550120000	1	2.330477000	5.529709000	-0.817458000
6	-3.647013000	-0.268671000	-0.611277000	6	3.002767000	0.364453000	-0.481436000
6	-5.043168000	-0.684500000	-1.061967000	6	4.452133000	0.461827000	-0.936271000
1	-4.985595000	-1.628418000	-1.604535000	1	4.538473000	1.210000000	-1.728173000

8	-3.025111000	0.622423000	-1.124005000	8	2.239563000	-0.547388000	-0.788268000
1	-5.708728000	-0.821990000	-0.210245000	1	5.106898000	0.744415000	-0.110269000
6	3.894203000	2.592064000	-1.184468000	6	-3.657663000	-3.043942000	-0.518820000
1	4.809046000	2.546632000	-1.778703000	1	-4.500051000	-3.282171000	-1.174655000
1	3.058458000	2.768600000	-1.862313000	1	-2.726214000	-3.246438000	-1.051035000
1	3.966880000	3.447014000	-0.507773000	1	-3.704650000	-3.685303000	0.367275000
6	4.801471000	-2.018761000	-0.370196000	6	-5.141274000	1.402411000	-0.951077000
8	5.734095000	-2.752121000	-0.143410000	8	-6.142641000	2.108705000	-1.028372000
8	3.606767000	-2.156096000	0.235534000	8	-4.078749000	1.729394000	-0.137447000
6	4.999428000	-1.559925000	-2.788947000	6	-4.992625000	0.495432000	-3.246580000
1	5.042438000	-0.808535000	-3.580247000	1	-4.946230000	-0.403155000	-3.868801000
1	5.914622000	-2.153627000	-2.817352000	1	-5.925389000	1.032268000	-3.441604000
1	4.166096000	-2.231245000	-3.004794000	1	-4.158314000	1.152320000	-3.508762000
6	3.514922000	-3.235745000	1.185093000	6	-4.276080000	2.964202000	0.662209000
1	4.235974000	-3.095294000	1.990369000	1	-5.211638000	2.902782000	1.220955000
1	2.498651000	-3.199319000	1.571016000	1	-3.415047000	2.999831000	1.326565000
1	3.704237000	-4.190825000	0.695183000	1	-4.308604000	3.836518000	0.006076000
6	-0.114925000	2.588769000	1.190022000	6	-0.063251000	-1.691636000	2.192016000
6	0.120910000	2.210628000	-0.086131000	6	-0.127141000	-1.751173000	0.840312000
6	-0.945879000	3.719723000	1.726437000	6	0.772522000	-2.544914000	3.129590000
1	1.417174000	-0.994885000	0.516157000	1	-1.994733000	1.174869000	0.231982000
1	-1.746638000	-3.179398000	1.858654000	1	1.374260000	4.027060000	0.955939000
1	0.429628000	0.166371000	-2.231957000	1	-0.371029000	-0.551766000	-1.854026000
1	7.004448000	-0.807720000	-1.078617000	1	-7.099154000	-0.109945000	-1.630793000
6	-3.532783000	-3.000410000	3.033805000	6	3.137147000	3.956491000	2.205012000
1	-3.370214000	-1.955605000	3.309050000	1	2.801136000	3.064351000	2.744432000
1	-4.613814000	-3.163260000	2.951216000	1	4.228759000	3.917530000	2.092556000
1	-3.176577000	-3.610523000	3.868700000	1	2.892992000	4.831689000	2.818143000
1	-4.391469000	-2.773618000	0.404544000	1	3.952644000	3.014711000	-0.330719000
1	-3.648745000	-0.667100000	1.465012000	1	3.127798000	1.389600000	1.391659000
1	-0.239733000	2.778361000	-0.937531000	1	0.435109000	-2.466509000	0.251006000
35	-5.896938000	0.601025000	-2.260879000	6	0.467887000	-4.049921000	2.918197000
6	-0.097271000	4.641552000	2.620551000	1	1.039215000	-4.653318000	3.633087000
1	-0.725027000	5.407168000	3.084615000	1	-0.598607000	-4.256575000	3.055505000
1	0.392319000	4.081358000	3.421654000	1	0.752978000	-4.353737000	1.905027000
1	0.678876000	5.149409000	2.039675000	6	2.284771000	-2.259875000	2.946030000
6	-1.668714000	4.506526000	0.628622000	1	2.589797000	-2.499701000	1.920969000
1	-0.960432000	5.020406000	-0.029443000	1	2.484203000	-1.203879000	3.141310000
1	-2.294946000	3.857027000	0.012235000	1	2.871562000	-2.872994000	3.639683000
1	-2.314542000	5.268737000	1.072538000	1	0.493624000	-2.272379000	4.153426000
1	-1.706520000	3.254196000	2.368245000	53	5.218244000	-1.413444000	-1.779732000
F-S⁻, a				Cl-S⁻, a			
							
6	-3.212647000	1.155508000	0.157527000	6	3.170433000	-1.400408000	0.180420000
6	-3.286962000	-0.145388000	0.992606000	6	3.315733000	-0.108559000	1.022857000
6	-1.798091000	1.308420000	-0.388940000	6	1.787943000	-1.412049000	-0.465868000
6	-2.263747000	-0.438289000	1.807672000	6	2.270946000	0.295671000	1.759751000
6	-0.600095000	0.897147000	0.480063000	6	0.583396000	-0.849102000	0.305118000
6	-1.000782000	0.383491000	1.872088000	6	0.923836000	-0.376804000	1.725080000
6	-1.395638000	1.716032000	-1.602422000	6	1.436830000	-1.778080000	-1.709193000
6	0.092394000	1.750077000	-1.740087000	6	-0.031394000	-1.628666000	-1.955602000
6	0.682950000	0.506616000	-1.569092000	6	-0.475996000	-0.325851000	-1.828879000
6	0.044978000	-0.293603000	-0.451048000	6	0.195170000	0.410886000	-0.688646000
6	2.154414000	0.358210000	-1.436227000	6	-1.931390000	-0.022666000	-1.748339000
6	1.234175000	-0.994444000	0.197491000	6	-0.908884000	1.305965000	-0.145468000
6	-4.276528000	1.208735000	-0.918903000	6	4.285976000	-1.557807000	-0.830892000
6	-4.498519000	-1.065360000	0.822205000	6	4.618627000	0.698757000	0.938213000
1	-2.289806000	-1.337227000	2.417672000	1	2.347413000	1.195392000	2.363066000
1	-1.132517000	1.240445000	2.548798000	1	0.903956000	-1.240405000	2.406017000
1	-2.044906000	1.933224000	-2.446199000	1	2.117092000	-2.069116000	-2.504236000
6	-5.465605000	0.619556000	-0.774919000	6	5.505443000	-1.052607000	-0.639271000
6	-5.757739000	-0.248437000	0.421708000	6	5.816861000	-0.203433000	0.563954000
1	-4.080131000	1.841851000	-1.780602000	1	4.086071000	-2.188775000	-1.693369000
1	-6.238297000	0.739504000	-1.532238000	1	6.299058000	-1.238390000	-1.360414000
1	-6.070013000	0.358763000	1.284811000	1	6.059346000	-0.835839000	1.431567000
7	2.403251000	-0.563128000	-0.410829000	7	-2.121770000	0.918956000	-0.727071000

8	3.019149000	0.896256000	-2.118316000	8	-2.825513000	-0.478188000	-2.449848000
6	4.216132000	-2.861627000	-1.149401000	6	-3.669179000	3.543823000	-0.702786000
6	4.236769000	-2.141063000	0.213690000	6	-3.755896000	2.464769000	0.393796000
1	3.651402000	-2.717395000	0.937690000	1	-3.092834000	2.738191000	1.219291000
6	3.728652000	-0.688840000	0.222448000	6	-3.420934000	1.029568000	-0.046015000
8	1.161127000	-1.840619000	1.074120000	8	-0.724647000	2.279122000	0.566143000
6	4.661740000	-4.322466000	-0.978736000	6	-3.997558000	4.923587000	-0.112438000
1	4.604237000	-4.872769000	-1.927367000	1	-3.892066000	5.717528000	-0.864023000
1	5.701442000	-4.377047000	-0.627269000	1	-5.030539000	4.956268000	0.261123000
1	4.036603000	-4.846243000	-0.245220000	1	-3.332992000	5.161973000	0.726543000
6	3.639670000	0.037603000	1.617207000	6	-3.368399000	0.037102000	1.177933000
6	4.448993000	-0.446247000	2.603305000	6	-4.573289000	-0.566222000	1.430849000
8	2.858935000	1.049329000	1.662487000	1	-5.477332000	-0.420082000	0.856400000
1	5.088439000	-1.317843000	2.563805000	8	-2.255411000	-0.081262000	1.775810000
6	-3.498588000	2.383169000	1.089818000	6	3.266211000	-2.643387000	1.128774000
1	-4.487396000	2.291068000	1.552397000	1	4.227433000	-2.648143000	1.654808000
1	-2.753250000	2.469446000	1.884680000	1	2.465318000	-2.643272000	1.872885000
1	-3.474010000	3.308425000	0.503526000	1	3.185110000	-3.566540000	0.543897000
6	-4.306101000	-2.097333000	-0.316899000	6	4.529446000	1.804686000	-0.146216000
8	-5.193701000	-2.833784000	-0.702636000	8	5.451104000	2.159821000	-0.853674000
8	-3.062021000	-2.130745000	-0.824863000	8	3.325112000	2.405307000	-0.159079000
6	-4.819313000	-1.888231000	2.091474000	6	4.943675000	1.442744000	2.258252000
1	-4.984364000	-1.216716000	2.940157000	1	4.983792000	0.728608000	3.087095000
1	-5.720705000	-2.485816000	1.925397000	1	5.916227000	1.941958000	2.176367000
1	-4.008531000	-2.574147000	2.353825000	1	4.194986000	2.202281000	2.496278000
6	-2.845008000	-3.091560000	-1.870034000	6	3.173030000	3.510017000	-1.061145000
1	-3.506928000	-2.890262000	-2.716665000	1	3.363881000	3.193688000	-2.090190000
1	-1.800742000	-2.974615000	-2.159523000	1	2.139287000	3.834680000	-0.940519000
1	-3.033214000	-4.104325000	-1.503761000	1	3.867644000	4.315200000	-0.802967000
6	0.773810000	2.615990000	-0.676230000	6	-0.886264000	-2.412796000	-0.960982000
6	0.373111000	2.090485000	0.502493000	6	-0.526030000	-1.920140000	0.247442000
6	1.760389000	3.723711000	-0.927323000	6	-1.913101000	-3.457684000	-1.304107000
1	-0.742796000	-1.017760000	-0.658909000	1	1.096455000	0.999439000	-0.853119000
1	3.176578000	-2.871924000	-1.507816000	1	-2.627894000	3.572037000	-1.051104000
1	-0.181687000	-0.205004000	2.291487000	1	0.133308000	0.288370000	2.079389000
1	-6.572898000	-0.945913000	0.208624000	1	6.688966000	0.427806000	0.373503000
6	5.070906000	-2.152421000	-2.211456000	6	-4.568116000	3.240341000	-1.911227000
1	4.702730000	-1.142820000	-2.418456000	1	-4.292556000	2.298127000	-2.396351000
1	6.115614000	-2.071092000	-1.878855000	1	-5.621908000	3.165063000	-1.607439000
1	5.067852000	-2.713107000	-3.156067000	1	-4.497849000	4.037531000	-2.663429000
1	5.272909000	-2.124932000	0.578497000	1	-4.778052000	2.432767000	0.796481000
1	4.370058000	-0.074466000	-0.416865000	1	-4.153430000	0.682601000	-0.777618000
1	0.694338000	2.476985000	1.463015000	1	-0.939848000	-2.274863000	1.185244000
6	1.108258000	4.876936000	-1.712562000	6	-1.267351000	-4.616614000	-2.087510000
1	1.857269000	5.626256000	-1.998610000	1	-2.031688000	-5.320069000	-2.440587000
1	0.628809000	4.506943000	-2.627118000	1	-0.718136000	-4.242699000	-2.959792000
1	0.341170000	5.378587000	-1.108206000	1	-0.561412000	-5.171463000	-1.456089000
6	2.446540000	4.200052000	0.360139000	6	-2.694128000	-3.953849000	-0.081155000
1	1.730658000	4.694015000	1.031781000	1	-2.032094000	-4.454535000	0.637411000
1	2.889619000	3.348327000	0.889909000	1	-3.193168000	-3.125445000	0.431922000
1	3.233118000	4.928281000	0.124318000	1	-3.458958000	-4.677901000	-0.388127000
1	2.534267000	3.281558000	-1.571664000	1	-2.624759000	-2.959671000	-1.979183000
9	4.493703000	0.170840000	3.840508000	17	-4.802616000	-1.650031000	2.826102000

Br-S ⁻ , a				I-S ⁻ , a			
6	-3.289614000	-1.576797000	-0.146349000	6	-3.424185000	-1.681331000	0.075580000
6	-3.487333000	-0.375364000	-1.104219000	6	-3.594050000	-0.743491000	-1.147840000
6	-1.963887000	-1.402773000	0.588866000	6	-2.196178000	-1.231273000	0.856519000
6	-2.432020000	0.060722000	-1.807224000	6	-2.508850000	-0.414172000	-1.858503000
6	-0.761246000	-0.793169000	-0.149481000	6	-0.965985000	-0.710163000	0.080195000
6	-1.038094000	-0.481433000	-1.626716000	6	-1.112262000	-0.825187000	-1.448243000
6	-1.674807000	-1.624781000	1.881157000	6	-2.037958000	-1.080661000	2.179332000
6	-0.249023000	-1.309405000	2.208248000	6	-0.680202000	-0.529658000	2.534196000
6	0.078846000	0.015889000	1.992939000	6	-0.449969000	0.714577000	1.970699000
6	-0.570145000	0.581214000	0.747057000	6	-0.997253000	0.852115000	0.552822000
6	1.500077000	0.456004000	1.985018000	6	0.916023000	1.291969000	1.968566000

6	0.482815000	1.533826000	0.200036000	6	0.070017000	1.653991000	-0.183784000
6	-4.458754000	-1.762064000	0.797167000	6	-4.675904000	-1.756381000	0.929094000
6	-4.855664000	0.316555000	-1.162661000	6	-4.981173000	-0.187641000	-1.437237000
1	-2.541613000	0.898741000	-2.489185000	1	-2.591339000	0.242723000	-2.717634000
1	-0.896255000	-1.396423000	-2.220239000	1	-0.903041000	-1.860973000	-1.749642000
1	-2.382784000	-1.910786000	2.653427000	1	-2.803943000	-1.226400000	2.931010000
6	-5.700766000	-1.389928000	0.483893000	6	-5.898998000	-1.605169000	0.420488000
6	-5.996256000	-0.662899000	-0.800690000	6	-6.093117000	-1.198888000	-1.024703000
1	-4.268245000	-2.306619000	1.718667000	1	-4.540085000	-2.046569000	1.966243000
1	-6.526283000	-1.597038000	1.162171000	1	-6.782207000	-1.742008000	1.038056000
1	-6.118650000	-1.375639000	-1.630562000	1	-6.048902000	-2.067210000	-1.696712000
7	1.679282000	1.324445000	0.896541000	7	1.179188000	1.762145000	0.668539000
8	2.376739000	0.152245000	2.783240000	8	1.723786000	1.400054000	2.905419000
6	3.004809000	4.068326000	0.608357000	6	2.439449000	4.369101000	-0.060373000
6	3.250184000	2.866399000	-0.324084000	6	2.817465000	3.023622000	-0.729798000
1	2.620232000	2.964893000	-1.212121000	1	2.223606000	2.901562000	-1.639428000
6	3.012389000	1.477597000	0.288786000	6	2.564347000	1.802487000	0.170117000
8	0.262626000	2.416534000	-0.612307000	8	-0.058090000	2.194018000	-1.286352000
6	3.254293000	5.381482000	-0.148792000	6	2.824247000	5.541601000	-0.990608000
1	3.036869000	6.255199000	0.480184000	1	2.512802000	6.502421000	-0.560957000
1	4.302341000	5.457288000	-0.470551000	1	3.912367000	5.565943000	-1.135055000
1	2.625623000	5.444920000	-1.044882000	1	2.349110000	5.428586000	-1.972387000
6	3.131004000	0.335351000	-0.788117000	6	2.788143000	0.425075000	-0.586706000
6	4.359042000	-0.270900000	-0.803917000	6	4.084049000	0.005155000	-0.523105000
8	2.102192000	0.107650000	-1.493939000	1	4.892550000	0.513727000	-0.024476000
1	5.189690000	-0.051541000	-0.149256000	8	1.759344000	-0.124409000	-1.133500000
6	-3.201592000	-2.895075000	-0.987824000	6	-3.175982000	-3.146977000	-0.431605000
1	-4.115422000	-3.032582000	-1.576480000	1	-4.028438000	-3.477927000	-1.033541000
1	-2.349316000	-2.879837000	-1.672296000	1	-2.268635000	-3.199417000	-1.035871000
1	-3.084742000	-3.756625000	-0.320763000	1	-3.063947000	-3.814389000	0.429578000
6	-4.938571000	1.495499000	-0.157369000	6	-5.283284000	1.062499000	-0.592588000
8	-5.943907000	1.828976000	0.437852000	8	-6.376800000	1.626930000	-0.574542000
8	-3.783718000	2.182254000	-0.082126000	8	-4.216233000	1.513449000	0.142829000
6	-5.149536000	0.940847000	-2.549913000	6	-5.197430000	0.225907000	-2.915283000
1	-5.074473000	0.173649000	-3.327377000	1	-5.080274000	-0.647309000	-3.564142000
1	-6.162826000	1.358538000	-2.563930000	1	-6.207101000	0.634692000	-3.019188000
1	-4.450935000	1.745064000	-2.793932000	1	-4.480329000	0.992167000	-3.222620000
6	-3.793149000	3.356550000	0.741713000	6	-4.492740000	2.696855000	0.987572000
1	-4.040961000	3.097863000	1.774779000	1	-5.336535000	2.495980000	1.651225000
1	-2.781992000	3.758507000	0.674196000	1	-3.571952000	2.850654000	1.546147000
1	-4.526082000	4.079671000	0.371451000	1	-4.727744000	3.561528000	0.362690000
6	0.744435000	-2.093646000	1.352463000	6	0.437194000	-1.447868000	2.007819000
6	0.434413000	-1.742291000	0.082184000	6	0.264465000	-1.443292000	0.663769000
6	1.824399000	-3.008820000	1.862508000	6	1.409913000	-2.283485000	2.815383000
1	-1.532417000	1.088244000	0.795539000	1	-1.996990000	1.231498000	0.361258000
1	1.944962000	4.047434000	0.895369000	1	1.350058000	4.370151000	0.068180000
1	-0.283816000	0.219392000	-1.990942000	1	-0.344704000	-0.201667000	-1.907842000
1	-6.931448000	-0.102502000	-0.718865000	1	-7.058482000	-0.701956000	-1.158449000
6	3.848585000	4.010637000	1.891092000	6	3.102222000	4.540248000	1.325709000
1	3.618416000	3.123377000	2.490291000	1	2.765799000	3.768241000	2.026209000
1	4.921592000	3.985182000	1.653864000	1	4.194590000	4.473282000	1.230979000
1	3.669894000	4.893615000	2.519273000	1	2.856252000	5.523246000	1.748528000
1	4.295321000	2.875030000	-0.665388000	1	3.882575000	3.027203000	-0.995084000
1	3.716389000	1.301217000	1.104271000	1	3.192735000	1.834224000	1.060253000
1	0.946888000	-2.137939000	-0.788346000	1	0.874393000	-2.013013000	-0.023039000
35	4.731500000	-1.680329000	-2.076106000	6	1.870477000	-3.539531000	2.037569000
6	1.237406000	-4.048658000	2.835894000	1	2.521881000	-4.152144000	2.672966000
1	2.036669000	-4.641288000	3.297741000	1	1.012903000	-4.144239000	1.721417000
1	0.667428000	-3.560807000	3.635365000	1	2.442719000	-3.244795000	1.150826000
1	0.562840000	-4.739537000	2.313363000	6	2.655113000	-1.464194000	3.248220000
6	2.632962000	-3.676026000	0.742538000	1	3.236910000	-1.201679000	2.356937000
1	1.991657000	-4.317044000	0.122863000	1	2.361927000	-0.532803000	3.734727000
1	3.116063000	-2.942406000	0.090109000	1	3.280290000	-2.063381000	3.922949000
1	3.418361000	-4.310031000	1.172812000	1	0.873022000	-2.604335000	3.720822000
1	2.506885000	-2.367276000	2.440189000	53	4.666456000	-1.843132000	-1.485192000
F-Int, a				CI-Int, a			

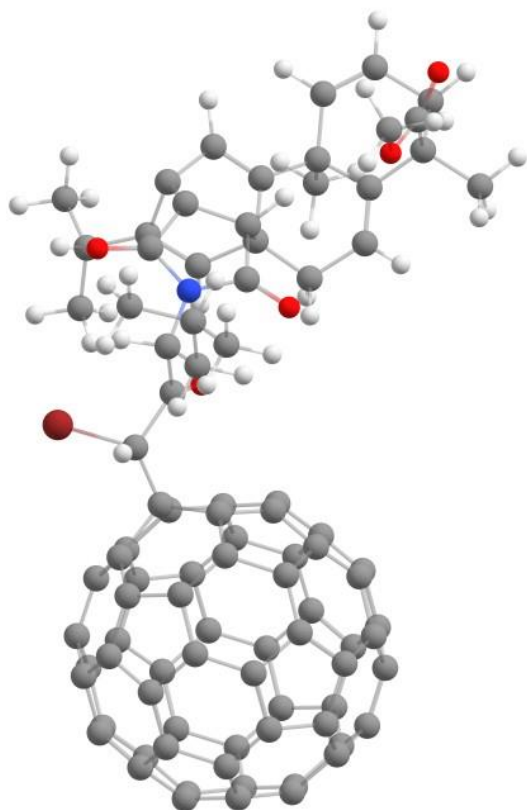


6	-7.732624000	1.330841000	-1.569670000
6	-7.188954000	2.362181000	-0.550886000
6	-7.014945000	0.005710000	-1.341641000
6	-5.868998000	2.397387000	-0.321300000
6	-5.524443000	-0.000902000	-0.960993000
6	-4.903676000	1.403768000	-0.917934000
6	-7.514493000	-1.239736000	-1.336324000
6	-6.470878000	-2.268740000	-1.052146000
6	-5.893260000	-2.136235000	0.195109000
6	-5.619417000	-0.684819000	0.540884000
6	-4.690320000	-2.918514000	0.557520000
6	-4.275255000	-0.740769000	1.261646000
6	-9.240222000	1.198777000	-1.510907000
6	-8.180412000	3.263088000	0.194395000
1	-5.452699000	3.115061000	0.378369000
1	-4.614117000	1.701316000	-1.935543000
1	-8.561947000	-1.509875000	-1.422298000
6	-10.028962000	2.209969000	-1.143921000
6	-9.449848000	3.510173000	-0.653580000
1	-9.673169000	0.273850000	-1.883550000
1	-11.111196000	2.105326000	-1.179139000
1	-9.184472000	4.162319000	-1.499106000
7	-3.792748000	-2.048584000	1.205791000
8	-4.473811000	-4.105805000	0.367494000
6	-2.646157000	-2.581079000	4.000186000
6	-1.836773000	-2.051295000	2.800108000
1	-1.775366000	-0.961584000	2.851357000
6	-2.404921000	-2.448600000	1.421533000
8	-3.727370000	0.194790000	1.811998000
6	-2.017763000	-2.069707000	5.305488000
1	-2.608136000	-2.381972000	6.175793000
1	-1.001181000	-2.463292000	5.433222000
1	-1.953461000	-0.975697000	5.314161000
6	-1.551903000	-1.931443000	0.241776000
6	-0.223622000	-2.658192000	-0.043014000
8	-1.957853000	-1.076330000	-0.515647000
1	-0.054998000	-3.454795000	0.691161000
6	-7.402537000	1.813316000	-3.023653000
1	-7.858472000	2.791376000	-3.209012000
1	-6.326084000	1.899874000	-3.193299000
1	-7.804051000	1.100273000	-3.752102000
6	-8.654050000	2.618507000	1.523348000
8	-9.762367000	2.759088000	1.997436000
8	-7.668451000	1.954723000	2.160758000
6	-7.562861000	4.625451000	0.597508000
1	-7.172756000	5.136673000	-0.288314000
1	-8.328814000	5.257867000	1.059505000
1	-6.745938000	4.510247000	1.314506000
6	-8.004046000	1.446056000	3.462310000
1	-8.816232000	0.717740000	3.390958000

6	-7.583968000	1.465606000	-1.575995000
6	-6.943278000	2.505944000	-0.624693000
6	-6.941101000	0.109832000	-1.310551000
6	-5.616716000	2.468507000	-0.437932000
6	-5.440027000	0.027743000	-0.980123000
6	-4.733909000	1.391874000	-1.018543000
6	-7.513429000	-1.101191000	-1.233738000
6	-6.522607000	-2.180544000	-0.942801000
6	-5.889591000	-2.031239000	0.274162000
6	-5.524001000	-0.585995000	0.550037000
6	-4.725005000	-2.868977000	0.642151000
6	-4.167497000	-0.690769000	1.240685000
6	-9.093984000	1.431232000	-1.462321000
6	-7.851769000	3.501752000	0.104173000
1	-5.133950000	3.189737000	0.213759000
1	-4.461596000	1.628201000	-2.056869000
1	-8.577452000	-1.310445000	-1.274056000
6	-9.805342000	2.508093000	-1.124590000
6	-9.128182000	3.790888000	-0.720672000
1	-9.595611000	0.518014000	-1.772410000
1	-10.892611000	2.471626000	-1.120496000
1	-8.846720000	4.379672000	-1.606457000
7	-3.764884000	-2.025634000	1.232364000
8	-4.588020000	-4.075016000	0.507378000
6	-2.808879000	-2.560343000	4.085710000
6	-1.907929000	-2.097664000	2.923375000
1	-1.795426000	-1.011474000	2.955828000
6	-2.414281000	-2.498346000	1.519267000
8	-3.554180000	0.233657000	1.738357000
6	-2.235450000	-2.042550000	5.413758000
1	-2.887860000	-2.307534000	6.254897000
1	-1.246150000	-2.475830000	5.610036000
1	-2.123743000	-0.952303000	5.401331000
6	-1.468078000	-2.047078000	0.381482000
6	-0.121234000	-2.782275000	0.296437000
8	-1.806932000	-1.231624000	-0.448361000
1	0.060670000	-3.361676000	1.202180000
6	-7.275845000	1.860512000	-3.060693000
1	-7.679824000	2.854639000	-3.277655000
1	-6.202384000	1.874407000	-3.266677000
1	-7.742797000	1.140313000	-3.741511000
6	-8.328310000	2.955271000	1.475158000
8	-9.385666000	3.246679000	1.995256000
8	-7.402518000	2.190392000	2.087679000
6	-7.138734000	4.839292000	0.425043000
1	-6.746050000	5.284546000	-0.494612000
1	-7.849360000	5.537895000	0.879562000
1	-6.307355000	4.705641000	1.122344000
6	-7.734126000	1.764668000	3.419928000
1	-8.629234000	1.137085000	3.409270000

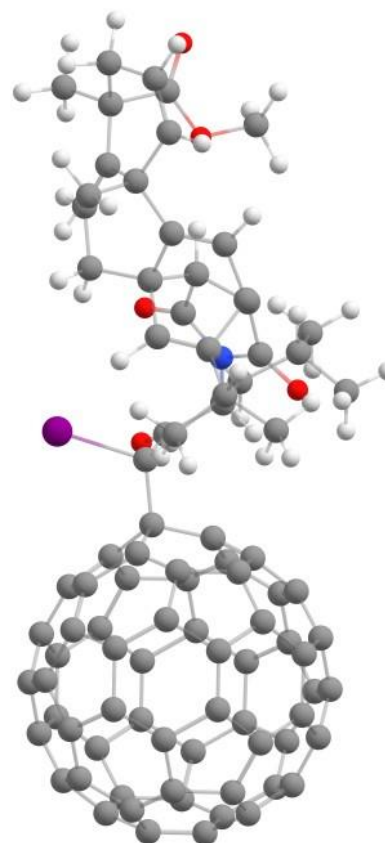
1	-7.093042000	0.975081000	3.832097000	1	-6.868824000	1.199415000	3.766603000
1	-8.314206000	2.259887000	4.123293000	1	-7.914291000	2.629242000	4.064301000
6	-5.304854000	-2.245532000	-2.035321000	6	-5.400085000	-2.266503000	-1.969997000
6	-4.824944000	-0.984102000	-1.925323000	6	-4.838266000	-1.034586000	-1.927694000
6	-4.827425000	-3.387295000	-2.891401000	6	-5.038163000	-3.464149000	-2.804916000
1	-6.325726000	-0.099825000	1.128985000	1	-6.178206000	0.061834000	1.132726000
1	-3.659816000	-2.160936000	3.930646000	1	-3.797765000	-2.099976000	3.947805000
1	-3.977325000	1.385155000	-0.338830000	1	-3.791101000	1.340400000	-0.468306000
1	-10.180577000	4.051541000	-0.047675000	1	-9.801952000	4.410059000	-0.123493000
6	-2.767276000	-4.112589000	4.013818000	6	-2.996571000	-4.084778000	4.127425000
1	-3.307302000	-4.495010000	3.140588000	1	-3.503124000	-4.465673000	3.233946000
1	-1.775601000	-4.584566000	4.031789000	1	-2.028039000	-4.596178000	4.211129000
1	-3.308500000	-4.449587000	4.906452000	1	-3.599536000	-4.376902000	4.996009000
1	-0.806653000	-2.424926000	2.856224000	1	-0.905032000	-2.521460000	3.056258000
1	-2.414999000	-3.540863000	1.333086000	1	-2.477310000	-3.590306000	1.448524000
1	-4.023703000	-0.605067000	-2.552537000	1	-4.049017000	-0.726798000	-2.607369000
6	-5.935792000	-3.831687000	-3.866183000	6	-6.254321000	-3.942658000	-3.621290000
1	-5.632136000	-4.735554000	-4.407011000	1	-6.021489000	-4.876884000	-4.145185000
1	-6.867389000	-4.052175000	-3.332112000	1	-7.119020000	-4.122753000	-2.972238000
1	-6.145784000	-3.048034000	-4.604614000	1	-6.542672000	-3.195243000	-4.370851000
6	-3.510431000	-3.085874000	-3.619343000	6	-3.811016000	-3.225380000	-3.693530000
1	-3.622228000	-2.246360000	-4.317009000	1	-4.006094000	-2.444600000	-4.439643000
1	-2.706544000	-2.843839000	-2.916520000	1	-2.941723000	-2.924464000	-3.100128000
1	-3.195400000	-3.958892000	-4.202161000	1	-3.549594000	-4.142763000	-4.232646000
1	-4.646859000	-4.221336000	-2.197441000	1	-4.789647000	-4.261545000	-2.088561000
9	-0.410232000	-3.278371000	-1.287556000	6	3.131484000	3.832149000	0.113935000
6	3.445870000	3.692965000	0.964394000	6	1.902317000	3.137480000	0.425967000
6	2.209112000	3.005442000	1.259275000	6	2.033883000	2.577478000	1.755539000
6	2.435888000	2.157419000	2.411735000	6	3.337401000	2.946645000	2.283265000
6	3.808962000	2.338349000	2.853125000	6	4.020457000	3.724350000	1.263705000
6	4.437704000	3.290564000	1.953562000	6	5.394858000	3.573429000	1.076358000
6	5.771444000	3.120818000	1.581304000	6	5.946317000	3.530231000	-0.268888000
6	6.178533000	3.351756000	0.204155000	6	5.094412000	3.636733000	-1.370681000
6	5.228288000	3.740681000	-0.743080000	6	3.665172000	3.803601000	-1.181499000
6	3.841453000	3.930029000	-0.359532000	6	2.991482000	3.033423000	-2.210653000
6	3.013949000	3.439438000	-1.446407000	6	1.818638000	2.335485000	-1.912396000
6	1.831549000	2.747439000	-1.172445000	6	1.253096000	2.376387000	-0.566885000
6	1.410288000	2.513669000	0.206635000	6	0.669655000	1.095860000	-0.278302000
6	0.771128000	1.230399000	0.277841000	6	0.838231000	0.534771000	0.999639000
6	1.027476000	0.389466000	1.376808000	6	1.513108000	1.313656000	2.037585000
6	1.858257000	0.888118000	2.473898000	6	2.253417000	0.383970000	2.851513000
6	2.609700000	-0.232371000	2.976505000	6	3.501819000	0.733327000	3.367555000
6	3.926286000	-0.065610000	3.407606000	6	4.055401000	2.045012000	3.071680000
6	4.537855000	1.251588000	3.340437000	6	5.485309000	1.883045000	2.872679000
6	5.925205000	1.071571000	2.948639000	6	6.142624000	2.633689000	1.897527000
6	6.530692000	1.988773000	2.089236000	6	7.154836000	2.011848000	1.058793000
6	7.406061000	1.522315000	1.025349000	6	7.029573000	2.562955000	-0.278890000
6	7.183885000	2.361545000	-0.138537000	6	7.241146000	1.751741000	-1.398893000
6	7.222915000	1.810903000	-1.424430000	6	6.356524000	1.864696000	-2.545341000
6	6.235549000	2.216270000	-2.408984000	6	5.307282000	2.789329000	-2.536056000
6	5.260811000	3.163818000	-2.080256000	6	4.005645000	2.413624000	-3.052387000
6	3.890477000	2.974218000	-2.512861000	6	3.798546000	1.134377000	-3.574998000
6	3.540702000	1.251588000	-3.272211000	6	2.573984000	0.418016000	-3.268476000
6	2.306405000	1.145309000	-2.988817000	6	1.606470000	1.008044000	-2.445686000
6	1.472954000	1.583929000	-1.951880000	6	0.918704000	0.225529000	-1.437659000
6	0.840118000	0.629830000	-1.063431000	6	1.192305000	-1.125071000	-1.292687000
6	1.035682000	-0.728809000	-1.243574000	6	1.095800000	-1.860834000	0.066941000
6	1.018719000	-1.744746000	-0.073514000	6	1.085661000	-0.853828000	1.224090000
6	1.194893000	-1.024379000	1.267456000	6	2.019837000	-0.951201000	2.298763000
6	2.225514000	-1.399126000	2.178291000	6	3.056298000	-1.903257000	2.347084000
6	3.193651000	-2.386326000	1.902139000	6	4.350022000	-1.512498000	2.834561000
6	4.553573000	-2.174178000	2.309771000	6	4.584025000	-0.231153000	3.372462000
6	4.932803000	-1.056432000	3.081752000	6	5.804989000	0.472662000	3.050860000
6	6.160608000	-0.356674000	2.780431000	6	6.791313000	-0.122078000	2.252400000
6	7.017050000	-0.804848000	1.764830000	6	7.464233000	0.660777000	1.232164000
6	7.634786000	0.153288000	0.866932000	6	7.678552000	-0.188560000	0.068391000
6	7.669213000	-0.425257000	-0.469947000	6	7.565326000	0.347345000	-1.218577000
6	7.462212000	0.387923000	-1.588819000	6	6.891840000	-0.406727000	-2.262002000
6	6.634468000	-0.083671000	-2.685631000	6	6.143894000	0.531690000	-3.082432000
6	5.875480000	1.047641000	-3.193209000	6	4.890666000	0.172557000	-3.584732000
6	4.554930000	0.868339000	-3.613772000	6	4.333295000	-1.134870000	-3.285605000
6	3.940808000	-0.445630000	-3.542199000	6	2.897267000	-0.974633000	-3.090977000
6	2.546992000	-0.265828000	-3.153938000	6	2.240335000	-1.703385000	-2.089457000
6	1.945897000	-1.168709000	-2.264926000	6	2.992576000	-2.639983000	-1.269417000
6	2.708810000	-2.298722000	-1.757667000	6	2.428403000	-2.648303000	0.050169000
6	2.285454000	-2.571247000	-0.413824000	6	3.271729000	-2.725330000	1.145828000
6	3.228020000	-2.929001000	0.534933000	6	4.701188000	-2.876496000	0.952137000
6	4.615915000	-3.101956000	0.150037000	6	5.371438000	-2.124966000	1.989290000
6	5.438938000	-2.631257000	1.240937000	6	6.561013000	-1.447716000	1.709056000
6	6.638115000	-1.963770000	0.978185000	6	7.116103000	-1.491799000	0.363087000
6	7.048339000	-1.733440000	-0.400475000	6	6.471614000	-2.222340000	-0.639040000
6	6.255411000	-2.193079000	-1.455835000	6	6.354323000	-1.665169000	-1.978112000
6	6.041415000	-1.347146000	-2.620141000	6	5.050976000	-2.034672000	-2.501286000
6	4.668753000	-1.529651000	-3.057491000	6	4.366608000	-2.816977000	-1.479994000
6	4.038935000	-2.487606000	-2.157659000	6	5.240948000	-2.930758000	-0.339352000
6	5.015000000	-2.892196000	-1.176590000	17	-0.353990000	-4.085186000	-1.010505000

Br-Int, a



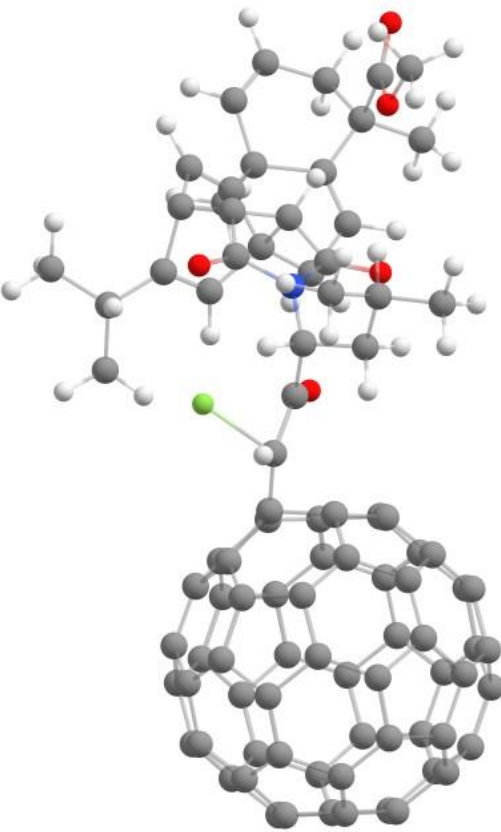
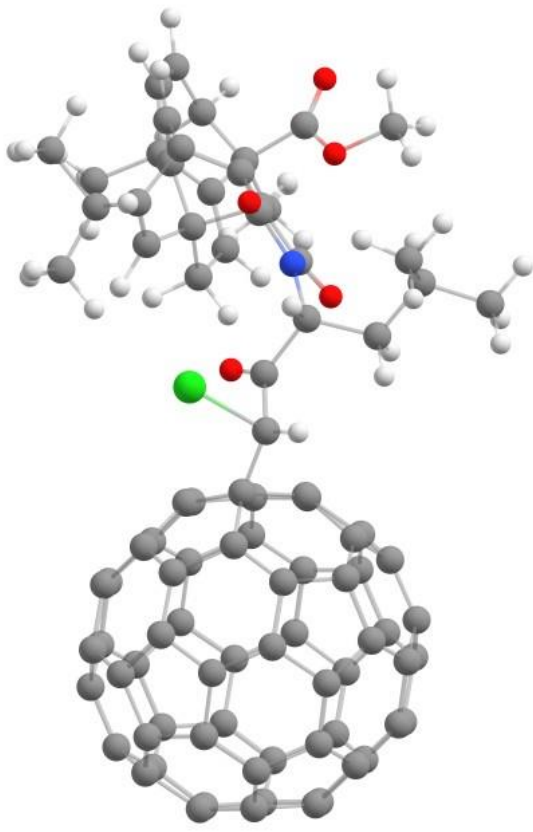
6	-7.313818000	1.799646000	-1.583892000
6	-6.801172000	2.698602000	-0.431694000
6	-6.710091000	0.410683000	-1.415986000
6	-5.509094000	2.617227000	-0.084976000
6	-5.264374000	0.264140000	-0.909896000
6	-4.558928000	1.610085000	-0.683566000
6	-7.288105000	-0.791061000	-1.565480000
6	-6.340595000	-1.912748000	-1.290641000
6	-5.867301000	-1.928924000	0.005658000
6	-5.550296000	-0.534462000	0.509690000
6	-4.743371000	-2.812385000	0.396533000
6	-4.295717000	-0.736678000	1.350088000
6	-8.825649000	1.775349000	-1.670357000
6	-7.796993000	3.605373000	0.299829000
1	-5.114143000	3.241162000	0.710401000
1	-4.156821000	1.973081000	-1.640051000
1	-8.338331000	-0.976747000	-1.765978000
6	-9.576452000	2.808880000	-1.286146000
6	-8.959496000	4.017140000	-0.633445000
1	-9.281954000	0.918958000	-2.160471000
1	-10.655153000	2.788812000	-1.425782000
1	-8.569764000	4.713420000	-1.390960000
7	-3.867578000	-2.055691000	1.200755000
8	-4.575588000	-3.990040000	0.122409000
6	-3.112500000	-2.980293000	4.017020000
6	-2.140124000	-2.340032000	3.006641000
1	-2.059063000	-1.268424000	3.205449000
6	-2.529948000	-2.539672000	1.525023000
8	-3.770927000	0.105285000	2.053756000
6	-2.647214000	-2.665878000	5.446918000
1	-3.353693000	-3.061037000	6.187203000
1	-1.666738000	-3.116543000	5.649170000
1	-2.556258000	-1.585540000	5.608340000
6	-1.513306000	-1.889557000	0.554912000
6	-0.163634000	-2.592849000	0.448578000
8	-1.805167000	-0.935834000	-0.135253000
1	0.030906000	-3.225698000	1.313270000
6	-6.815997000	2.377073000	-2.952878000
1	-7.185574000	3.398770000	-3.088362000
1	-5.724922000	2.395686000	-3.016614000
1	-7.193348000	1.760434000	-3.776027000
6	-8.440160000	2.890787000	1.517159000
8	-9.568004000	3.097532000	1.915322000
8	-7.579736000	2.075444000	2.159561000
6	-7.132166000	4.879066000	0.879121000
1	-6.627961000	5.433989000	0.081558000

I-Int, a

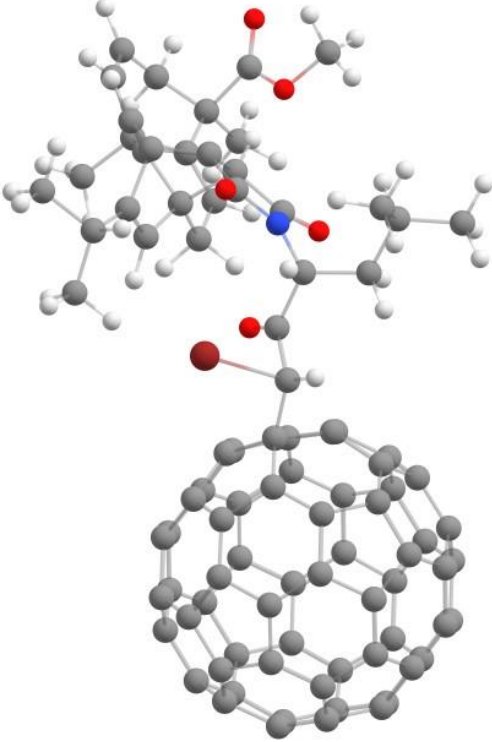
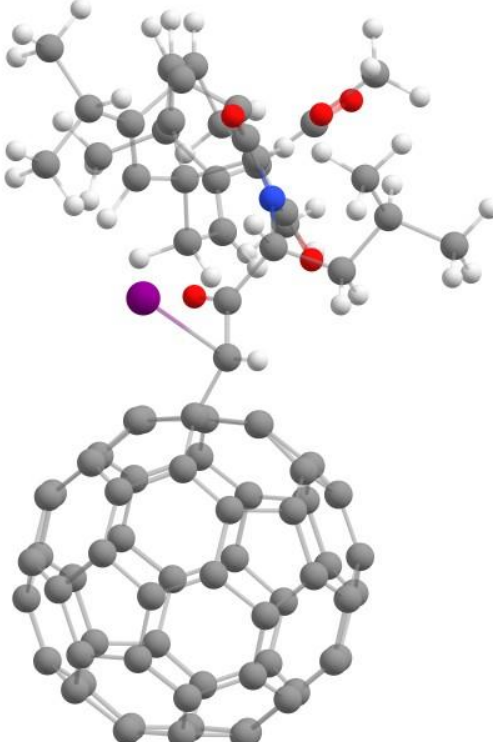


6	7.923109000	-1.826637000	-0.555614000
6	8.136404000	-1.108427000	0.798974000
6	6.633648000	-1.298043000	-1.165876000
6	7.093269000	-0.977365000	1.624789000
6	5.430521000	-0.989033000	-0.240371000
6	5.685078000	-1.375826000	1.231346000
6	6.385370000	-0.901414000	-2.420323000
6	4.996659000	-0.350212000	-2.585799000
6	4.764780000	0.759223000	-1.799824000
6	5.367067000	0.635182000	-0.405190000
6	3.417450000	1.352073000	-1.668178000
6	4.305114000	1.259536000	0.499148000
6	9.116458000	-1.692449000	-1.482912000
6	9.509321000	-0.523083000	1.091101000
1	7.205096000	-0.486957000	2.584996000
1	5.520604000	-2.453217000	1.362075000
1	7.103275000	-0.855796000	-3.228423000
6	10.362543000	-1.563736000	-1.027384000
6	10.637283000	-1.385067000	0.450291000
1	8.925478000	-1.823187000	-2.543483000
1	11.207136000	-1.557015000	-1.709881000
1	10.687184000	-2.351413000	0.970458000
7	3.228246000	1.642075000	-0.295661000
8	2.581857000	1.608601000	-2.542882000
6	2.959898000	4.684147000	-0.302763000
6	2.328470000	3.732858000	0.739717000
1	2.987181000	3.631434000	1.608766000
6	2.027401000	2.319305000	0.213719000
8	4.346976000	1.385389000	1.726326000
6	3.212918000	6.058902000	0.357903000
1	3.705442000	6.741503000	-0.344841000
1	2.259393000	6.507805000	0.662350000
1	3.845082000	5.956989000	1.248105000
6	1.328142000	1.468170000	1.298538000
6	0.936188000	0.055309000	0.855259000
1	1.413704000	-0.205315000	-0.088050000
8	1.006410000	1.944038000	2.383108000
6	7.759652000	-3.368118000	-0.302828000
1	8.660865000	-3.755213000	0.182170000
1	6.897058000	-3.573508000	0.333803000
1	7.621221000	-3.880648000	-1.260469000
6	9.681918000	0.861328000	0.440037000
8	10.745689000	1.476160000	0.423056000
8	8.532976000	1.372205000	-0.117494000
6	9.806711000	-0.334060000	2.600341000
1	9.776698000	-1.302444000	3.108686000

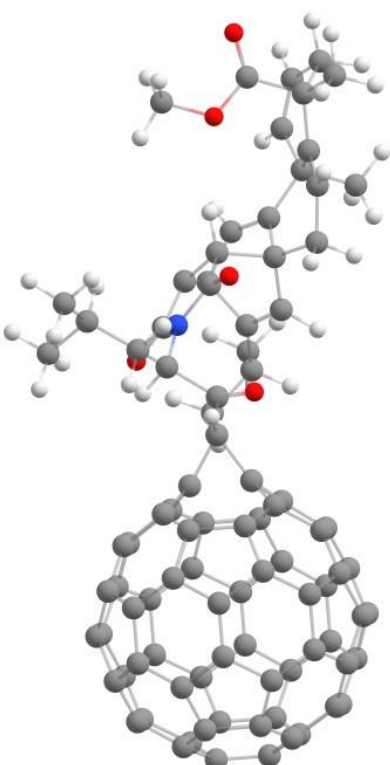
1	-7.895212000	5.523845000	1.328580000	1	10.801267000	0.109167000	2.706154000
1	-6.395346000	4.642322000	1.651122000	1	9.080613000	0.335333000	3.070235000
6	-8.073341000	1.484265000	3.372684000	6	8.696269000	2.690119000	-0.778055000
1	-8.939453000	0.850395000	3.164687000	1	9.522675000	2.652139000	-1.490167000
1	-7.245084000	0.892693000	3.763227000	1	7.745214000	2.864789000	-1.276898000
1	-8.364537000	2.260171000	4.085868000	1	8.900756000	3.461650000	-0.032607000
6	-5.097024000	-1.886363000	-2.171890000	6	3.930836000	-1.387770000	-2.208433000
6	-4.543636000	-0.680670000	-1.898739000	6	4.195283000	-1.658423000	-0.905400000
6	-4.644354000	-2.972938000	-3.108889000	6	2.976350000	-2.079321000	-3.153741000
1	-6.280002000	0.042765000	1.076147000	1	6.361352000	1.016946000	-0.178112000
1	-4.096583000	-2.511135000	3.875897000	1	3.928595000	4.267920000	-0.613151000
1	-3.693416000	1.471180000	-0.031277000	1	4.967461000	-0.853129000	1.866587000
1	-9.705435000	4.561576000	-0.049402000	1	11.582844000	-0.857383000	0.602202000
6	-3.274655000	-4.494442000	3.813218000	6	2.071338000	4.848525000	-1.558437000
1	-3.702018000	-4.737705000	2.834541000	1	1.999424000	3.913555000	-2.122099000
1	-2.306795000	-5.007375000	3.896219000	1	1.061838000	5.164378000	-1.267015000
1	-3.938480000	-4.918320000	4.576733000	1	2.491525000	5.614967000	-2.221530000
1	-1.140281000	-2.768383000	3.153660000	1	1.381331000	4.156653000	1.092373000
1	-2.547157000	-3.608017000	1.284501000	1	1.342044000	2.348308000	-0.640471000
1	-3.668896000	-0.304067000	-2.420545000	1	3.689379000	-2.443140000	-0.354652000
6	-5.717891000	-3.231861000	-4.184626000	6	2.142288000	-3.175021000	-2.455595000
1	-5.445434000	-4.098723000	-4.797796000	1	1.501526000	-3.674452000	-3.190062000
1	-6.695285000	-3.430953000	-3.729846000	1	2.783403000	-3.929680000	-1.986294000
1	-5.823453000	-2.365088000	-4.848592000	1	1.493043000	-2.734115000	-1.691721000
6	-3.266583000	-2.704578000	-3.727175000	6	2.043832000	-1.074211000	-3.878405000
1	-3.261063000	-1.774632000	-4.309217000	1	1.323241000	-0.641272000	-3.179394000
1	-2.489984000	-2.640588000	-2.958710000	1	2.612297000	-0.249275000	-4.313502000
1	-2.995547000	-3.520743000	-4.406867000	1	1.491409000	-1.596522000	-4.667301000
1	-4.566757000	-3.881609000	-2.493874000	1	3.612856000	-2.554341000	-3.919008000
6	3.189690000	3.954613000	0.276129000	53	1.723599000	-1.440677000	2.318534000
6	1.959460000	3.274540000	0.616492000	6	-7.718939000	1.179684000	-0.193737000
6	2.125564000	2.686846000	1.930335000	6	-7.049630000	1.956310000	-1.234378000
6	3.452624000	3.023650000	2.419864000	6	-6.816927000	1.073872000	-2.375097000
6	4.114505000	3.809128000	1.392643000	6	-7.343326000	-0.246451000	-2.038211000
6	5.479093000	3.638901000	1.156241000	6	-7.893991000	-0.180360000	-0.689695000
6	5.984576000	3.612759000	-0.207242000	6	-7.768105000	-1.265947000	0.175384000
6	5.098355000	3.755449000	-1.277568000	6	-7.435047000	-1.037336000	1.576693000
6	3.679183000	3.942091000	-1.036668000	6	-7.258768000	0.259997000	2.053156000
6	2.958046000	3.203901000	-2.057169000	6	-7.397399000	1.396150000	1.143144000
6	1.784196000	2.520049000	-1.732240000	6	-6.410841000	2.403500000	1.513442000
6	1.265090000	2.543898000	-0.368011000	6	-5.759294000	3.133571000	0.517446000
6	0.669384000	1.267530000	-0.083879000	6	-6.099021000	2.909667000	-0.888204000
6	0.868054000	0.680290000	1.177688000	6	-4.873212000	3.034069000	-1.669304000
6	1.591775000	1.427083000	2.206097000	6	-4.651765000	2.193705000	-2.755635000
6	2.342924000	0.469104000	2.977050000	6	-5.645651000	1.188069000	-3.114705000
6	3.613916000	0.787397000	3.456229000	6	-4.931032000	-0.012247000	-3.552210000
6	4.180469000	2.094942000	3.166496000	6	-5.443879000	-1.274980000	-3.245816000
6	5.599820000	1.913029000	2.916692000	6	-6.665656000	-1.387203000	-2.458048000
6	6.237329000	2.671472000	1.934295000	6	-6.526281000	-2.526570000	-1.551678000
6	7.209906000	2.048902000	1.050171000	6	-7.060281000	-2.462117000	-0.266477000
6	7.049997000	2.627905000	-0.272072000	6	-6.301307000	-2.982373000	0.865855000
6	7.208988000	1.834871000	-1.413457000	6	-6.533203000	-2.100874000	2.006101000
6	6.288712000	1.985166000	-2.527217000	6	-5.491158000	-1.815420000	2.884805000
6	5.256938000	2.927235000	-2.465184000	6	-5.305068000	-0.454958000	3.384123000
6	3.932233000	2.583888000	-2.944581000	6	-6.166652000	0.556950000	2.970363000
6	3.685417000	1.318505000	-3.483636000	6	-5.637927000	1.877299000	2.630923000
6	2.459259000	0.616993000	-3.149476000	6	-4.267969000	2.111561000	2.708615000
6	1.530740000	1.207183000	-2.283241000	6	-3.586893000	2.892697000	1.670696000
6	0.863392000	0.416831000	-1.267946000	6	-4.337450000	3.412920000	0.603378000
6	1.115981000	-0.940795000	-1.159234000	6	-3.786269000	3.332834000	-0.741263000
6	1.056057000	-1.697005000	0.190819000	6	-2.533944000	2.767272000	-0.951785000
6	1.100141000	-0.716352000	1.367441000	6	-2.303501000	1.893460000	-2.081799000
6	2.067741000	-0.851130000	2.408115000	6	-3.331967000	1.607060000	-2.970777000
6	3.088470000	-1.820429000	2.401821000	6	-3.506623000	0.254351000	-3.481629000
6	4.404615000	-1.461712000	2.853377000	6	-2.627914000	-0.749798000	-3.042682000
6	4.678698000	-0.195143000	3.406901000	6	-3.168113000	-2.070796000	-2.702829000
6	5.900600000	0.494261000	3.057666000	6	-4.534037000	-2.322298000	-2.802739000
6	6.848681000	-0.101322000	2.214834000	6	-5.205030000	-3.100987000	-1.762575000
6	7.500966000	0.689772000	1.187547000	6	-4.478546000	-3.602044000	-0.685813000
6	7.660781000	-0.140493000	0.001390000	6	-5.039677000	-3.535448000	0.661836000
6	7.514284000	0.421822000	-1.270683000	6	-3.952470000	-3.235760000	1.585309000
6	6.793251000	-0.300388000	-2.304815000	6	-4.172107000	-2.396109000	2.667972000
6	6.034743000	0.666420000	-3.081451000	6	-3.173195000	-1.389588000	3.035251000
6	4.758713000	0.338558000	-3.547541000	6	-3.872582000	-0.200861000	3.473950000
6	4.189165000	-0.964766000	-3.254691000	6	-3.368180000	1.056192000	3.135057000
6	2.763571000	-0.784406000	-3.009232000	6	-2.136073000	1.176399000	2.368094000
6	2.127375000	-1.521587000	-2.000576000	6	-2.264305000	2.352228000	1.481212000
6	2.889785000	-2.486431000	-1.223798000	6	-1.763335000	2.224098000	0.177384000
6	2.370904000	-2.509669000	0.114010000	6	-1.020381000	1.089890000	-0.276291000
6	3.248492000	-2.623068000	1.179101000	6	-1.392637000	0.829661000	-1.628036000
6	4.667958000	-2.794228000	0.934382000	6	-1.519976000	-0.463254000	-2.164756000
6	5.385834000	-2.074543000	1.962427000	6	-1.409889000	-1.591757000	-1.216047000
6	6.576808000	-1.412007000	1.654688000	6	-2.411450000	-2.586989000	-1.577958000
6	7.085622000	-1.439432000	0.290369000	6	-3.047690000	-3.340867000	-0.589879000
6	6.395660000	-2.139679000	-0.703029000	6	-2.721052000	-3.115988000	0.802466000
6	6.243186000	-1.554731000	-2.026659000	6	-1.784572000	-2.133634000	1.129890000
6	4.916508000	-1.891622000	-2.511936000	6	-2.013903000	-1.250385000	2.269766000
6	4.252990000	-2.681320000	-1.483024000	6	-1.448249000	0.044326000	1.979837000
6	5.163149000	-2.832507000	-0.375198000	6	-0.608509000	-0.031797000	0.675618000

35 -0.476596000 -3.967888000 -1.028679000				6 -1.080263000 -1.398269000 0.111342000			
F-TS, a мнимая частота - 538.4i cm ⁻¹				Cl-TS, a мнимая частота - 370.2i cm ⁻¹			
							
6	-7.445801000	-2.091268000	0.868902000	6	7.185402000	-1.825565000	-1.464198000
6	-7.174672000	-2.317452000	-0.638736000	6	6.511092000	-2.700057000	-0.378715000
6	-6.708577000	-0.831859000	1.308886000	6	6.673782000	-0.397362000	-1.321075000
6	-5.930006000	-2.128876000	-1.098948000	6	5.203576000	-2.525437000	-0.140790000
6	-5.321881000	-0.519451000	0.723908000	6	5.203994000	-0.149341000	-0.940627000
6	-4.808286000	-1.597345000	-0.242501000	6	4.385463000	-1.441295000	-0.797077000
6	-7.119945000	0.157400000	2.116617000	6	7.348549000	0.759628000	-1.400654000
6	-6.084361000	1.221710000	2.286076000	6	6.464985000	1.946378000	-1.191125000
6	-5.755326000	1.861146000	1.108857000	6	5.879512000	1.982890000	0.057377000
6	-5.665686000	0.898161000	-0.058312000	6	5.422309000	0.611010000	0.511970000
6	-4.579272000	2.763724000	1.034925000	6	4.787789000	2.941787000	0.359376000
6	-4.492706000	1.433413000	-0.870790000	6	4.121428000	0.899179000	1.250785000
6	-8.925283000	-2.050659000	1.189355000	6	8.696456000	-1.914336000	-1.421088000
6	-8.345616000	-2.690696000	-1.553526000	6	7.369888000	-3.688463000	0.417839000
1	-5.705537000	-2.286817000	-2.149393000	1	4.696848000	-3.128213000	0.606338000
1	-4.341843000	-2.408093000	0.335391000	1	4.038987000	-1.762120000	-1.790005000
1	-8.111257000	0.262364000	2.546201000	1	8.422596000	0.869107000	-1.511481000
6	-9.827410000	-2.725609000	0.474770000	6	9.334040000	-3.005689000	-0.994691000
6	-9.430835000	-3.470544000	-0.772734000	6	8.577973000	-4.173285000	-0.418173000
1	-9.222568000	-1.531874000	2.097363000	1	9.254945000	-1.088049000	-1.853774000
1	-10.873755000	-2.733647000	0.773058000	1	10.419442000	-3.063782000	-1.042028000
1	-9.036445000	-4.467596000	-0.525220000	1	8.208412000	-4.832425000	-1.217903000
7	-3.853295000	2.421645000	-0.125179000	7	3.783015000	2.235946000	1.049835000
8	-4.292603000	3.679030000	1.786722000	8	4.746259000	4.134146000	0.106914000
6	-3.069535000	4.554487000	-2.185624000	6	2.991606000	3.468116000	3.723592000
6	-2.165008000	3.398592000	-1.715741000	6	2.023545000	2.759847000	2.755057000
1	-2.236455000	2.570348000	-2.426520000	1	1.903224000	1.715804000	3.059508000
6	-2.472368000	2.866746000	-0.302432000	6	2.452815000	2.794908000	1.270412000
8	-4.201249000	1.079777000	-1.999141000	8	3.501030000	0.102833000	1.930834000
6	-2.694196000	4.957953000	-3.619486000	6	2.509308000	3.272922000	5.169293000
1	-3.362407000	5.741334000	-3.998940000	1	3.209910000	3.723408000	5.883324000
1	-1.668258000	5.347694000	-3.662068000	1	1.529421000	3.743781000	5.324439000
1	-2.754085000	4.102326000	-4.302441000	1	2.409974000	2.209522000	5.417602000
6	-1.526649000	1.696534000	0.067358000	6	1.448367000	2.066823000	0.338103000
6	-0.207302000	2.119363000	0.609658000	6	0.076299000	2.635843000	0.290303000
8	-1.812097000	0.533448000	-0.169835000	8	1.774396000	1.092772000	-0.319256000
1	-0.003585000	3.170927000	0.752307000	1	-0.166893000	3.467717000	0.934193000
6	-6.866783000	-3.296445000	1.686588000	6	6.766992000	-2.346090000	-2.881849000
1	-7.327396000	-4.233840000	1.357371000	1	7.069633000	-3.391208000	-3.005391000
1	-5.783636000	-3.386685000	1.570213000	1	5.687135000	-2.280410000	-3.038685000
1	-7.081438000	-3.160031000	2.752221000	1	7.258350000	-1.748915000	-3.657858000
6	-9.046699000	-1.438239000	-2.141734000	6	7.953321000	-3.040932000	1.701250000
8	-10.214487000	-1.404407000	-2.473384000	8	9.016213000	-3.348764000	2.200759000
8	-8.204252000	-0.405885000	-2.339110000	8	7.109655000	-2.158148000	2.270998000

6	-7.903650000	-3.524837000	-2.781626000	6	6.565231000	-4.917109000	0.910196000
1	-7.370239000	-4.421741000	-2.450922000	1	6.089176000	-5.416949000	0.060552000
1	-8.783022000	-3.828986000	-3.359415000	1	7.236612000	-5.626829000	1.405725000
1	-7.244270000	-2.960238000	-3.446368000	1	5.786025000	-4.638679000	1.624573000
6	-8.769514000	0.742629000	-2.991144000	6	7.533898000	-1.616224000	3.532094000
1	-9.569467000	1.172524000	-2.382374000	1	8.464683000	-1.055108000	3.413477000
1	-7.944909000	1.447293000	-3.100061000	1	6.723885000	-0.959880000	3.850684000
1	-9.175544000	0.467494000	-3.968369000	1	7.692318000	-2.417362000	4.259179000
6	-4.756949000	0.697186000	2.830571000	6	5.303712000	2.019790000	-2.177139000
6	-4.388660000	-0.235856000	1.920765000	6	4.6444146000	0.854354000	-1.974313000
6	-4.046396000	1.166129000	4.070523000	6	4.996835000	3.153899000	-3.116214000
1	-6.518272000	0.721435000	-0.712231000	1	6.059164000	-0.023254000	1.127212000
1	-4.102222000	4.178526000	-2.205080000	1	3.972842000	2.980560000	3.632091000
1	-4.012350000	-1.183624000	-0.866402000	1	3.480896000	-1.242735000	-0.217086000
1	-10.296023000	-3.618691000	-1.423770000	1	9.229558000	-4.775848000	0.219558000
6	-3.023627000	5.768170000	-1.244536000	6	3.171518000	4.959594000	3.401461000
1	-3.379602000	5.522205000	-0.238693000	1	3.613684000	5.117118000	2.412589000
1	-1.999287000	6.155752000	-1.155571000	1	2.206994000	5.484531000	3.429190000
1	-3.651302000	6.581886000	-1.629482000	1	3.829061000	5.437359000	4.138645000
1	-1.118934000	3.736987000	-1.715928000	1	1.036660000	3.232621000	2.835841000
1	-2.334374000	3.648918000	0.443441000	1	2.508859000	3.829082000	0.917746000
6	-3.504667000	-0.854057000	2.042266000	1	3.791230000	0.552015000	-2.574457000
1	-4.990822000	1.113803000	5.285622000	6	6.203930000	3.437127000	-4.031086000
1	-4.510151000	1.561729000	6.163316000	1	6.023859000	4.334008000	-4.634978000
1	-5.920962000	1.660798000	5.090031000	1	7.115960000	3.599065000	-3.444446000
1	-5.253814000	0.078018000	5.536741000	1	6.385415000	2.598123000	-4.714841000
6	-2.727618000	0.423990000	4.320824000	6	3.704560000	2.941503000	-3.914258000
1	-2.887817000	-0.657504000	4.425194000	1	3.771710000	2.049679000	-4.551382000
1	-2.031967000	0.627829000	3.502060000	1	2.840258000	2.841251000	-3.250255000
1	-2.271364000	0.783032000	5.251438000	1	3.520357000	3.803199000	-4.565544000
1	-3.793291000	2.220153000	3.882621000	1	4.853455000	4.036810000	-2.475778000
9	-1.457893000	2.140720000	2.079485000	6	-2.990852000	-3.670409000	0.980429000
6	3.862735000	-2.082310000	-3.199923000	6	-1.795393000	-2.879635000	1.195018000
6	2.607823000	-1.361835000	-3.118008000	6	-2.016856000	-2.044128000	2.354217000
6	2.881473000	0.035307000	-3.361823000	6	-3.346473000	-2.322464000	2.873611000
6	4.305463000	0.188715000	-3.613528000	6	-3.951171000	-3.331511000	2.020851000
6	4.915034000	-1.126403000	-3.512656000	6	-5.313439000	-3.268269000	1.723492000
6	6.181416000	-1.266385000	-2.942823000	6	-5.776900000	-3.544945000	0.374402000
6	6.453828000	-2.370822000	-2.038607000	6	-4.855501000	-3.870799000	-0.623444000
6	5.444000000	-3.288853000	-1.739919000	6	-3.439448000	-3.941260000	-0.316356000
6	4.128021000	-3.147875000	-2.334370000	6	-2.710787000	-3.409492000	-1.455513000
6	3.144673000	-3.520076000	-1.330788000	6	-1.572150000	-2.628473000	-1.252978000
6	1.945193000	-2.813588000	-1.231945000	6	-1.097261000	-2.350597000	0.095968000
6	1.661793000	-1.708091000	-2.137692000	6	-0.562302000	-1.012572000	0.121366000
6	0.930870000	-0.701620000	-1.411027000	6	-0.791206000	-0.202607000	1.234039000
6	1.203968000	0.647477000	-1.637001000	6	-1.531909000	-0.733424000	2.366336000
6	2.201342000	1.012647000	-2.628414000	6	-2.341352000	0.336987000	2.906893000
6	2.906804000	2.175543000	-2.138724000	6	-3.614806000	0.071238000	3.418620000
6	4.272962000	2.333436000	-2.390448000	6	-4.127347000	-1.289353000	3.394235000
6	4.985755000	1.311706000	-3.140098000	6	-5.544925000	-1.220963000	3.082613000
6	6.302860000	1.166875000	-2.544023000	6	-6.127025000	-2.191068000	2.265193000
6	6.889667000	-0.095852000	-2.447876000	6	-7.092404000	-1.803575000	1.250267000
6	7.598113000	-0.478518000	-1.238339000	6	-6.874780000	-2.639141000	0.081457000
6	7.327433000	-1.883384000	-0.984618000	6	-7.019474000	-2.103679000	-1.201075000
6	7.171427000	-2.343203000	0.325526000	6	-6.064951000	-2.446915000	-2.241789000
6	6.124647000	-3.302770000	0.636162000	6	-5.003875000	-3.311918000	-1.959950000
6	5.277355000	-3.766268000	-0.374155000	6	-3.678416000	-3.027350000	-2.473830000
6	3.856685000	-3.910069000	-0.122196000	6	-3.458507000	-1.891999000	-3.257187000
6	3.331364000	-3.592858000	1.132749000	6	-2.266719000	-1.088498000	-3.052429000
6	2.076790000	-2.868577000	1.231802000	6	-1.344124000	-1.446727000	-2.061944000
6	1.400175000	-2.478430000	0.069411000	6	-0.733931000	-0.437059000	-1.225545000
6	0.781899000	-1.174298000	-0.022067000	6	-1.038971000	0.901031000	-1.405913000
6	0.833650000	-0.298088000	1.048743000	6	-1.084224000	1.896713000	-0.246183000
6	0.911676000	1.214963000	0.874902000	6	-1.062217000	1.217400000	1.134155000
6	1.203128000	1.656360000	-0.590077000	6	-2.096916000	1.521852000	2.103156000
6	2.343173000	2.518678000	-0.845398000	6	-3.145323000	2.405877000	1.843610000
6	3.178549000	3.015327000	0.156936000	6	-4.464998000	2.109903000	2.340229000
6	4.592885000	3.136114000	-0.090882000	6	-4.706842000	0.976349000	3.135332000
6	5.143173000	2.828630000	-1.347873000	6	-5.899046000	0.181466000	2.917565000
6	6.394224000	2.101763000	-1.431319000	6	-6.831991000	0.552554000	1.943829000
6	7.082193000	1.734231000	-0.270357000	6	-7.433254000	-0.457776000	1.093179000
6	7.687774000	0.419451000	-0.171975000	6	-7.581381000	0.102120000	-0.242891000
6	7.521792000	-0.057288000	1.194102000	6	-7.377982000	-0.705418000	-1.365330000
6	7.268230000	-1.410573000	1.435467000	6	-6.651910000	-0.186426000	-2.511223000
6	6.289181000	-1.798332000	2.435686000	6	-5.839084000	-1.263343000	-3.052923000
6	5.581123000	-2.968021000	1.940938000	6	-4.561840000	-0.990599000	-3.549523000
6	4.212429000	-3.108834000	2.183648000	6	-4.045813000	0.366928000	-3.523064000
6	3.497029000	-2.086957000	2.928166000	6	-2.624670000	0.298184000	-3.213745000
6	2.175983000	-1.943742000	2.332294000	6	-2.042748000	1.256945000	-2.372952000
6	1.594966000	-0.673819000	2.211364000	6	-2.859356000	2.330898000	-1.832823000
6	2.308029000	0.492264000	2.706214000	6	-2.383309000	2.651024000	-0.517284000
6	2.010321000	1.606867000	1.852050000	6	-3.293234000	2.952787000	0.479741000
6	3.011416000	2.507482000	1.534830000	6	-4.707882000	3.010161000	0.178708000
6	4.328555000	2.359970000	2.116005000	6	-5.433919000	2.488979000	1.320179000
6	5.307001000	2.742901000	1.117063000	6	-6.591625000	1.732471000	1.130046000
6	6.524144000	2.064368000	1.030315000	6	-7.061642000	1.455534000	-0.219212000
6	6.803504000	0.959814000	1.936739000	6	-6.364377000	1.958678000	-1.320430000
6	5.862192000	0.590031000	2.900813000	6	-6.154040000	1.118646000	-2.489453000
6	5.599191000	-0.818361000	3.153267000	6	-4.826184000	1.399338000	-3.006218000

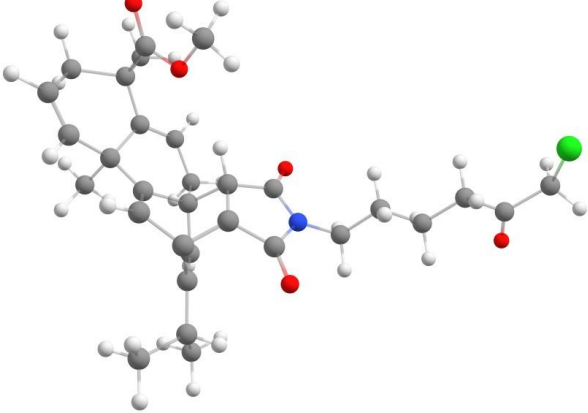
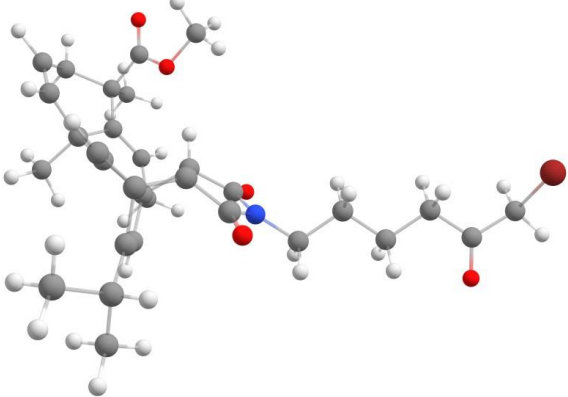
6	4.176635000	-0.967893000	3.405125000	6	-4.220738000	2.409816000	-2.151572000
6	3.567238000	0.349777000	3.302655000	6	-5.167532000	2.754417000	-1.119390000
6	4.602842000	1.304652000	2.995791000	17	0.745523000	4.266517000	-1.365471000
Br-TS, a мнимая частота - 378.3i cm ⁻¹				I-TS, a мнимая частота - 370.4i cm ⁻¹			
							
6	-7.206537000	1.846950000	-1.572910000	6	-6.303519000	2.479282000	-1.557062000
6	-6.704203000	2.746334000	-0.416871000	6	-5.477103000	3.252382000	-0.498601000
6	-6.618969000	0.452624000	-1.391491000	6	-6.122263000	0.990829000	-1.295807000
6	-5.419910000	2.651060000	-0.045689000	6	-4.235433000	2.835283000	-0.225786000
6	-5.182903000	0.292356000	-0.863739000	6	-4.740425000	0.471819000	-0.850795000
6	-4.469543000	1.631477000	-0.622007000	6	-3.657633000	1.565557000	-0.815171000
6	-7.203537000	-0.743863000	-1.555478000	6	-7.041676000	0.015857000	-1.255195000
6	-6.270987000	-1.875540000	-1.268835000	6	-6.449937000	-1.310156000	-0.882960000
6	-5.818273000	-1.897097000	0.034050000	6	-5.861089000	-1.319098000	0.364955000
6	-5.492547000	-0.508436000	0.548581000	6	-5.127387000	-0.023912000	0.683646000
6	-4.710073000	-2.796528000	0.433997000	6	-4.942795000	-2.440131000	0.705541000
6	-4.247466000	-0.731190000	1.400106000	6	-3.878589000	-0.476563000	1.417622000
6	-8.716917000	1.837757000	-1.683455000	6	-7.760795000	2.898893000	-1.583358000
6	-7.701690000	3.670807000	0.290165000	6	-6.147145000	4.407038000	0.231293000
1	-5.033798000	3.274681000	0.754602000	1	-3.624066000	3.352318000	0.504896000
1	-4.042708000	1.989554000	-1.569774000	1	-3.284767000	1.734989000	-1.833903000
1	-8.251047000	-0.920266000	-1.778263000	1	-8.109559000	0.143601000	-1.373766000
6	-9.463049000	2.881956000	-1.319299000	6	-8.157409000	4.127023000	-1.250491000
6	-8.842991000	4.088767000	-0.666567000	6	-7.182095000	5.133194000	-0.679709000
1	-9.174258000	0.981467000	-2.172614000	1	-8.464431000	2.183811000	-1.998161000
1	-10.539787000	2.871936000	-1.474745000	1	-9.195924000	4.425791000	-1.359582000
1	-8.431140000	4.773477000	-1.423057000	1	-6.643975000	5.667147000	-1.474941000
7	-3.811151000	-2.041278000	1.216099000	7	-3.799389000	-1.868668000	1.295784000
8	-4.582637000	-3.982682000	0.185377000	8	-5.097866000	-3.656086000	0.530413000
6	-3.082336000	-3.169498000	3.959942000	6	-3.187244000	-3.167295000	3.930720000
6	-2.109075000	-2.431253000	3.019682000	6	-2.109796000	-2.608986000	2.968036000
1	-2.059740000	-1.376115000	3.304368000	1	-1.867367000	-1.577955000	3.241323000
6	-2.467792000	-2.524592000	1.520111000	6	-2.554689000	-2.615156000	1.486965000
8	-3.742102000	0.091430000	2.142083000	8	-3.050499000	0.229611000	1.996750000
6	-2.662172000	-2.941654000	5.420042000	6	-2.633861000	-3.146533000	5.373930000
1	-3.372632000	-3.409050000	6.113171000	1	-3.396422000	-3.485141000	6.085384000
1	-1.672877000	-3.376095000	5.616347000	1	-1.767902000	-3.815750000	5.454366000
1	-2.609710000	-1.872764000	5.658860000	1	-2.316303000	-2.136193000	5.658063000
6	-1.451665000	-1.765593000	0.625410000	6	-1.493729000	-2.010948000	0.527417000
6	-0.089995000	-2.350901000	0.570118000	6	-0.123020000	-2.523259000	0.672226000
8	-1.759514000	-0.754934000	0.014638000	8	-1.779720000	-1.111717000	-0.281434000
1	0.141072000	-3.197228000	1.200425000	1	0.108798000	-3.279523000	1.402479000
6	-6.681287000	2.414320000	-2.935907000	6	-5.748174000	2.807860000	-2.988951000
1	-7.038548000	3.439084000	-3.082315000	1	-5.837567000	3.882086000	-3.177385000
1	-5.589106000	2.421238000	-2.981071000	1	-4.700346000	2.516755000	-3.081873000
1	-7.050316000	1.797016000	-3.762283000	1	-6.332431000	2.263627000	-3.738409000
6	-8.374534000	2.975169000	1.502348000	6	-6.983720000	3.915018000	1.425822000
8	-9.503058000	3.207347000	1.885237000	8	-7.713575000	4.645948000	2.092679000
6	-7.539713000	2.145167000	2.158348000	8	-6.839587000	2.576862000	1.706804000
6	-7.032109000	4.941766000	0.869951000	6	-5.153282000	5.452871000	0.799088000

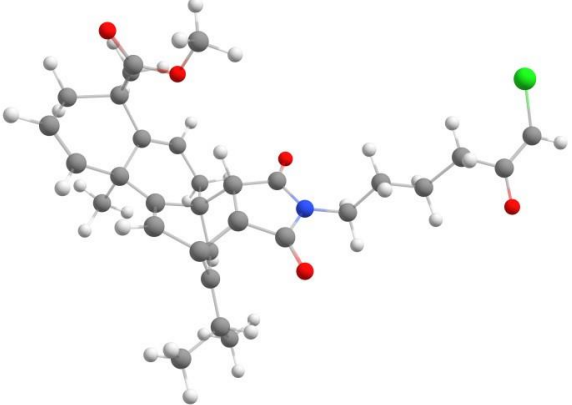
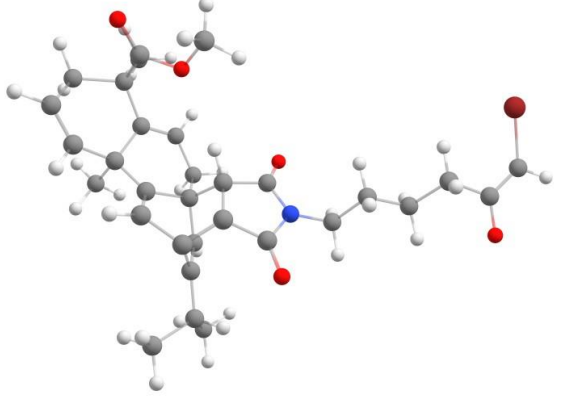
1	-6.508236000	5.483939000	0.076225000	1	-4.584612000	5.903935000	-0.019467000
1	-7.794971000	5.599053000	1.301402000	1	-5.722127000	6.225125000	1.325246000
1	-6.310749000	4.703067000	1.655913000	1	-4.454196000	4.997837000	1.506219000
6	-8.062134000	1.562095000	3.362790000	6	-7.656489000	2.091274000	2.843971000
1	-8.937212000	0.945452000	3.140945000	1	-8.706912000	2.344083000	2.686947000
1	-7.251392000	0.953496000	3.763718000	1	-7.500606000	1.014517000	2.850507000
1	-8.348743000	2.342365000	4.073264000	1	-7.314334000	2.547413000	3.775519000
6	-5.010845000	-1.855689000	-2.130550000	6	-5.320746000	-1.740124000	-1.839558000
6	-4.456089000	-0.653045000	-1.846210000	6	-4.407181000	-0.746980000	-1.744006000
6	-4.527914000	-2.945939000	-3.047948000	6	-5.270082000	-3.036038000	-2.601417000
1	-6.222346000	0.072744000	1.111046000	1	-5.619012000	0.815891000	1.166399000
1	-4.077578000	-2.721855000	3.826098000	1	-4.060750000	-2.504487000	3.884817000
1	-3.619995000	1.481432000	0.048503000	1	-2.813418000	1.213170000	-0.220988000
1	-9.592067000	4.647530000	-0.100186000	1	-7.706319000	5.867164000	-0.061343000
6	-3.190809000	-4.669676000	3.646887000	6	-3.632000000	-4.596094000	3.541012000
1	-3.587744000	-4.853731000	2.643446000	1	-4.149887000	-4.605327000	2.576679000
1	-2.208252000	-5.156272000	3.715672000	1	-2.760209000	-5.260021000	3.479082000
1	-3.856379000	-5.167056000	4.363580000	1	-4.314717000	-4.998142000	4.300072000
1	-1.102258000	-2.848610000	3.152298000	1	-1.208593000	-3.223789000	3.071824000
1	-2.454436000	-3.567080000	1.189840000	1	-2.757107000	-3.634765000	1.145627000
1	-3.571011000	-0.283085000	-2.354435000	1	-3.482268000	-0.734358000	-2.305332000
6	-5.657270000	-3.392241000	-3.995040000	6	-6.513472000	-3.156666000	-3.518346000
1	-5.340542000	-4.259572000	-4.585577000	1	-6.530524000	-4.139176000	-4.003586000
1	-6.556875000	-3.671897000	-3.434058000	1	-7.434681000	-3.036132000	-2.936650000
1	-5.928500000	-2.588597000	-4.691865000	1	-6.484360000	-2.382279000	-4.293637000
6	-3.251471000	-2.566419000	-3.809366000	6	-3.964855000	-3.201638000	-3.405548000
1	-3.400272000	-1.663281000	-4.415823000	1	-3.854576000	-2.386166000	-4.131113000
1	-2.417243000	-2.412027000	-3.118989000	1	-3.092882000	-3.220666000	-2.743749000
1	-2.964661000	-3.381115000	-4.483723000	1	-3.985560000	-4.149797000	-3.954140000
1	-4.277920000	-3.797677000	-2.397045000	1	-5.316987000	-3.826401000	-1.837883000
6	3.260594000	3.825826000	0.995003000	6	2.599009000	3.914786000	0.433926000
6	2.045450000	3.089444000	1.281233000	6	1.427898000	3.099003000	0.719899000
6	2.287350000	2.265515000	2.444701000	6	1.630285000	2.462916000	2.010298000
6	3.651235000	2.495925000	2.894194000	6	2.923678000	2.892125000	2.536577000
6	4.255233000	3.463965000	1.994650000	6	3.523887000	3.793576000	1.558946000
6	5.597761000	3.338025000	1.633679000	6	4.896066000	3.760724000	1.333560000
6	6.005642000	3.571444000	0.258693000	6	5.415011000	3.852671000	-0.027697000
6	5.051474000	3.919780000	-0.699927000	6	4.533722000	3.971003000	-1.098205000
6	3.656104000	4.055793000	-0.326779000	6	3.095344000	4.009959000	-0.864420000
6	2.851541000	3.536093000	-1.419638000	6	2.447799000	3.267251000	-1.940095000
6	1.692722000	2.807318000	-1.148006000	6	1.342729000	2.468547000	-1.667439000
6	1.273107000	2.572747000	0.227254000	6	0.813415000	2.374522000	-0.307662000
6	0.686482000	1.258431000	0.303729000	6	0.333136000	1.024171000	-0.095361000
6	0.931505000	0.459766000	1.421040000	6	0.544833000	0.413811000	1.135875000
6	1.748685000	0.977351000	2.505923000	6	1.206514000	1.152527000	2.207183000
6	2.538657000	-0.117734000	3.027245000	6	2.043735000	0.218617000	2.944965000
6	3.845565000	0.102668000	3.471259000	6	3.271343000	0.627138000	3.457968000
6	4.412855000	1.439712000	3.396406000	6	3.722351000	1.999521000	3.243030000
6	5.809521000	1.305957000	3.018683000	6	5.161186000	1.960744000	3.003281000
6	6.391264000	2.236733000	2.156324000	6	5.734440000	2.821246000	2.073384000
6	7.288299000	1.790978000	1.103415000	6	6.770389000	2.333347000	1.168287000
6	7.049369000	2.614947000	-0.069097000	6	6.572348000	2.969809000	-0.129506000
6	7.109833000	2.052456000	-1.346759000	6	6.805741000	2.255161000	-1.301400000
6	6.120219000	2.417855000	-2.346136000	6	5.884060000	2.382304000	-2.425795000
6	5.111354000	3.332368000	-2.031025000	6	4.775481000	3.219404000	-2.328732000
6	3.751791000	3.095566000	-2.475460000	6	3.486197000	2.784929000	-2.848525000
6	3.447269000	1.957090000	-3.225735000	6	3.360090000	1.536260000	-3.449821000
6	2.234450000	1.208511000	-2.948720000	6	2.193493000	0.706413000	-3.173068000
6	1.377224000	1.622692000	-1.922337000	6	1.210666000	1.160324000	-2.292081000
6	0.767568000	0.653750000	-1.038653000	6	0.602375000	0.255466000	-1.335055000
6	1.007141000	-0.698824000	-1.208202000	6	0.978104000	-1.071781000	-1.294677000
6	1.072033000	-1.671242000	-0.031300000	6	1.028539000	-1.867529000	0.010323000
6	1.141057000	-0.971886000	1.333650000	6	0.905919000	-0.989009000	1.268664000
6	2.206804000	-1.304577000	2.258909000	6	1.901454000	-1.091111000	2.322213000
6	3.204210000	-2.235327000	1.963759000	6	2.993884000	-1.945651000	2.247145000
6	4.557672000	-1.988107000	2.391563000	6	4.278100000	-1.503238000	2.747427000
6	4.884102000	-0.852390000	3.152786000	6	4.423282000	-0.253721000	3.362530000
6	6.096464000	-0.112696000	2.863277000	6	5.590642000	0.565166000	3.072449000
6	6.964385000	-0.539647000	1.853058000	6	6.584345000	0.101685000	2.212150000
6	7.565369000	0.429703000	0.955899000	6	7.180205000	1.005221000	1.236432000
6	7.625831000	-0.158730000	-0.374844000	6	7.423609000	0.252246000	0.007235000
6	7.401870000	0.637551000	-1.501481000	6	7.239815000	0.863653000	-1.230291000
6	6.599302000	0.130612000	-2.600943000	6	6.593240000	0.133301000	-2.315195000
6	5.806591000	1.231726000	-3.123326000	6	5.755227000	1.072602000	-3.054592000
6	4.496579000	1.004961000	-3.552991000	6	4.522613000	0.658769000	-3.552283000
6	3.926281000	-0.328878000	-3.476604000	6	4.068562000	-0.710440000	-3.337887000
6	2.525881000	-0.194896000	-3.101075000	6	2.625210000	-0.672765000	-3.103130000
6	1.946065000	-1.114236000	-2.216019000	6	2.050603000	-1.519468000	-2.152829000
6	2.742398000	-2.213070000	-1.695874000	6	2.891373000	-2.457268000	-1.414625000
6	2.319469000	-2.488766000	-0.352339000	6	2.366545000	-2.591510000	-0.079026000
6	3.262734000	-2.812398000	0.605858000	6	3.234239000	-2.690986000	0.988049000
6	4.657764000	-2.935582000	0.238939000	6	4.669812000	-2.716041000	0.758118000
6	5.459343000	-2.425933000	1.334113000	6	5.316814000	-1.984125000	1.837512000
6	6.636792000	-1.722065000	1.074442000	6	6.441213000	-1.206138000	1.581490000
6	7.052173000	-1.488580000	-0.300665000	6	6.966317000	-1.113940000	0.221008000
6	6.280870000	-1.979612000	-1.357106000	6	6.348847000	-1.812843000	-0.811902000
6	6.049180000	-1.151457000	-2.530377000	6	6.156455000	-1.172192000	-2.110329000
6	4.687335000	-1.384428000	-2.977940000	6	4.866142000	-1.603387000	-2.634950000

6	4.082607000	-2.354003000	-2.076763000	6	4.264823000	-2.508132000	-1.656677000
6	5.063502000	-2.720942000	-1.084291000	6	5.177720000	-2.637296000	-0.539385000
35	-0.846309000	-4.036717000	-1.207847000	53	-0.722016000	-4.875116000	-0.936646000
mono-MF, a							
							
6	8.395201000	-1.748043000	0.554201000				
6	8.430405000	-0.645617000	1.638970000				
6	7.164263000	-1.535648000	-0.315383000				
6	7.285599000	-0.317721000	2.253286000				
6	5.847941000	-1.042879000	0.327194000				
6	5.945537000	-0.886693000	1.853606000				
6	7.033672000	-1.638181000	-1.645457000				
6	5.640523000	-1.334716000	-2.102965000				
6	5.253838000	-0.037781000	-1.828671000				
6	5.684570000	0.394556000	-0.433506000				
6	3.889066000	0.466993000	-2.064606000				
6	4.498624000	1.225712000	0.051867000				
6	9.681561000	-1.818250000	-0.243179000				
6	9.758854000	0.049478000	1.940028000				
1	7.278236000	0.435195000	3.035556000				
1	5.777666000	-1.863696000	2.328767000				
1	7.831796000	-1.814257000	-2.358881000				
6	10.861649000	-1.495346000	0.289519000				
6	10.952307000	-0.908939000	1.673939000				
1	9.630066000	-2.255848000	-1.236898000				
1	11.779149000	-1.634666000	-0.278005000				
1	10.947605000	-1.699404000	2.438923000				
7	3.540986000	1.263618000	-0.951613000				
8	3.165111000	0.317295000	-3.035231000				
6	2.941366000	4.174527000	-1.611909000				
6	2.204492000	3.345609000	-0.540245000				
1	2.646019000	3.548465000	0.441185000				
6	2.210070000	1.821232000	-0.782388000				
8	4.389993000	1.778932000	1.132508000				
6	2.944662000	5.655257000	-1.202326000				
1	3.510117000	6.259276000	-1.921108000				
1	1.923129000	6.056013000	-1.164913000				
1	3.396608000	5.797831000	-0.213622000				
6	1.447821000	0.989149000	0.272419000				
6	0.153831000	1.580327000	0.799230000				
1	0.294489000	2.509374000	1.349916000				
8	1.831423000	-0.106895000	0.617921000				
6	8.250974000	-3.148046000	1.246310000				
1	9.089424000	-3.319214000	1.928518000				
1	7.323107000	-3.231199000	1.818596000				
1	8.254973000	-3.939295000	0.488977000				
6	10.009075000	1.270531000	1.019597000				
8	11.058962000	1.878137000	1.002904000				
8	8.954586000	1.621285000	0.254939000				
6	9.852873000	0.579420000	3.389532000				
1	9.695137000	-0.238732000	4.099230000				

1	10.842701000	1.012652000	3.557490000
1	9.111720000	1.357691000	3.594755000
6	9.176087000	2.759192000	-0.598992000
1	10.009674000	2.567846000	-1.278990000
1	8.247789000	2.892048000	-1.155094000
1	9.398270000	3.647070000	-0.002227000
6	4.609781000	-2.263612000	-1.482601000
6	4.750801000	-2.022871000	-0.156200000
6	3.793827000	-3.351352000	-2.134471000
1	3.388721000	-3.967835000	-1.319866000
1	6.604541000	0.960881000	-0.281706000
1	3.985901000	3.833929000	-1.640135000
1	5.144547000	-0.235314000	2.211328000
1	11.882545000	-0.348827000	1.799733000
6	2.343673000	3.994971000	-3.016022000
1	2.427073000	2.964031000	-3.375784000
1	1.281985000	4.276553000	-3.028994000
1	2.861919000	4.636050000	-3.738509000
1	1.158370000	3.677461000	-0.507003000
1	1.696188000	1.605786000	-1.729421000
1	4.253821000	-2.638632000	0.590956000
6	-6.131143000	-2.860200000	1.750857000
6	-6.636041000	-1.731032000	2.516217000
6	-7.570829000	-1.002317000	1.677005000
6	-7.645920000	-1.680454000	0.393756000
6	-6.754492000	-2.827598000	0.439367000
6	-6.017906000	-3.183543000	-0.692224000
6	-4.629462000	-3.583906000	-0.559875000
6	-4.029009000	-3.616873000	0.699050000
6	-4.795990000	-3.248795000	1.878465000
6	-3.913524000	-2.522641000	2.774791000
6	-4.398374000	-1.441790000	3.509892000
6	-5.786491000	-1.036066000	3.379079000
6	-5.834918000	0.416525000	3.435336000
6	-6.733422000	1.114204000	2.627105000
6	-7.619199000	0.391920000	1.733090000
6	-7.749941000	1.164789000	0.507555000
6	-7.827195000	0.511655000	-0.724254000
6	-7.771456000	-0.939389000	-0.781699000
6	-7.009995000	-1.312904000	-1.961963000
6	-6.148882000	-2.411105000	-1.918173000
6	-4.840720000	-2.333308000	-2.541676000
6	-3.898564000	-3.052323000	-1.699196000
6	-2.601954000	-2.565531000	-1.530650000
6	-1.975056000	-2.595416000	-0.221338000
6	-2.674860000	-3.119820000	0.870308000
6	-2.605627000	-2.445885000	2.144697000
6	-1.836797000	-1.285267000	2.266290000
6	-2.342342000	-0.160816000	3.031459000
6	-3.595423000	-0.237681000	3.644148000
6	-4.476641000	0.905252000	3.599973000
6	-4.062523000	2.069627000	2.944013000
6	-5.001333000	2.793222000	2.105001000
6	-6.308807000	2.330137000	1.952440000
6	-6.943805000	2.363292000	0.644688000
6	-6.250216000	2.869426000	-0.454965000
6	-6.333154000	2.191390000	-1.738956000
6	-7.103984000	1.034810000	-1.869951000
6	-6.598369000	-0.093652000	-2.635558000
6	-5.341397000	-0.020949000	-3.238905000
6	-4.443423000	-1.163816000	-3.190528000
6	-3.089415000	-0.664777000	-3.021188000
6	-2.183961000	-1.348445000	-2.202854000
6	-1.292083000	-0.622842000	-1.318817000
6	-1.160074000	-1.406954000	-0.075931000
6	-1.065798000	-0.779719000	1.156335000
6	-0.937379000	0.699410000	1.315761000
6	-1.893200000	1.058009000	2.404471000
6	-2.749045000	2.146815000	2.333752000
6	-2.883444000	2.931854000	1.088859000
6	-4.274848000	3.319143000	0.962868000
6	-4.892349000	3.359455000	-0.292168000
6	-4.141715000	2.986912000	-1.467819000
6	-5.025916000	2.264381000	-2.367073000
6	-4.540189000	1.182241000	-3.099734000
6	-3.150642000	0.776495000	-2.964595000
6	-2.302376000	1.464919000	-2.093980000
6	-1.328221000	0.763720000	-1.290849000
6	-1.092504000	1.561239000	-0.050070000
6	-2.156925000	2.604710000	-0.045887000
6	-2.808377000	2.591918000	-1.332207000
6	2.604613000	-2.809026000	-2.947903000
1	2.941092000	-2.154396000	-3.756856000
1	2.041928000	-3.643595000	-3.383182000
1	1.926265000	-2.226885000	-2.316553000
6	4.699105000	-4.239297000	-3.008696000
1	5.521823000	-4.671122000	-2.427876000
1	4.120458000	-5.060440000	-3.446587000
1	5.132907000	-3.657726000	-3.831082000

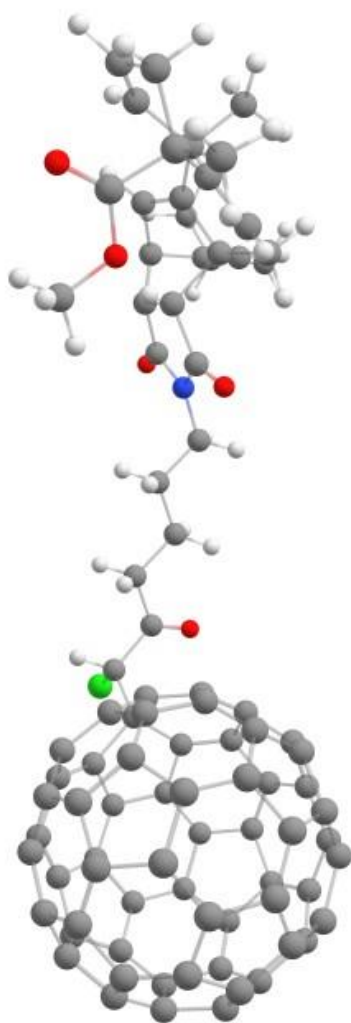
Декартовы координаты структур участников модельной реакции **b**, оптимизированных методом B3LYP/6-311++G(d), где 1 – H; 6 – C; 7 – N; 8 – O; 17 – Cl; 35 – Br.

Cl-S, b				Br-S, b			
							
6	-4.221860000	0.066333000	0.072232000	6	-4.786456000	-0.028156000	-0.037773000
6	-3.817499000	-1.166488000	0.914807000	6	-4.381767000	-1.225687000	0.854209000
6	-2.961745000	0.844208000	-0.279691000	6	-3.537625000	0.784071000	-0.350290000
6	-2.894855000	-1.009021000	1.873544000	6	-3.511390000	-1.013453000	1.850515000
6	-1.823171000	0.965676000	0.751591000	6	-2.453872000	0.969324000	0.729487000
6	-2.148479000	0.285208000	2.091743000	6	-2.819973000	0.310729000	2.070054000
6	-2.616687000	1.424308000	-1.438076000	6	-3.157539000	1.347933000	-1.505724000
6	-1.281746000	2.089044000	-1.366827000	6	-1.850260000	2.059641000	-1.389402000
6	-0.244180000	1.216812000	-1.111967000	6	-0.797650000	1.229844000	-1.064298000
6	-0.615932000	0.191255000	-0.055483000	6	-1.184748000	0.217752000	-0.000402000
6	1.129267000	1.691643000	-0.832479000	6	0.544704000	1.757899000	-0.733873000
6	0.680125000	0.037583000	0.740987000	6	0.076689000	0.127789000	0.858873000
6	-5.047874000	-0.306825000	-1.141848000	6	-5.540391000	-0.459070000	-1.279374000
6	-4.454154000	-2.519657000	0.594814000	6	-4.957536000	-2.607197000	0.539940000
1	-2.601473000	-1.847850000	2.497153000	1	-3.220103000	-1.826413000	2.508422000
1	-2.735193000	0.974418000	2.715849000	1	-3.458941000	0.994203000	2.647504000
1	-3.162315000	1.362872000	-2.373751000	1	-3.655939000	1.245618000	-2.463905000
6	-5.856477000	-1.368327000	-1.147670000	6	-6.311978000	-1.547677000	-1.295522000
6	-5.881203000	-2.330160000	0.011112000	6	-6.360418000	-2.480955000	-0.114361000
1	-5.051906000	0.389968000	-1.976129000	1	-5.527332000	0.216397000	-2.130907000
1	-6.501015000	-1.565388000	-2.001519000	1	-6.907729000	-1.787884000	-2.173405000
1	-6.544328000	-1.967769000	0.810568000	1	-7.072381000	-2.121706000	0.643389000
7	1.628951000	0.907281000	0.223202000	7	1.019851000	1.016179000	0.363399000
8	1.763482000	2.572961000	-1.389306000	8	1.174640000	2.646903000	-1.283073000
6	2.974756000	1.050128000	0.765254000	6	2.333316000	1.216831000	0.963571000
8	0.870548000	-0.709571000	1.685111000	8	0.247049000	-0.589833000	1.829492000
6	-5.137670000	1.003552000	0.933369000	6	-5.773146000	0.897231000	0.754989000
1	-6.032947000	0.462805000	1.255504000	1	-6.664546000	0.333929000	1.047893000
1	-4.624847000	1.376086000	1.824282000	1	-5.316295000	1.307913000	1.659449000
1	-5.451748000	1.866685000	0.336727000	1	-6.086416000	1.734772000	0.122538000
6	-3.671565000	-3.298165000	-0.492515000	6	-4.098007000	-3.385630000	-0.487821000
8	-4.081306000	-4.326849000	-0.988249000	8	-4.456150000	-4.431418000	-0.987701000
8	-2.482693000	-2.754475000	-0.823802000	8	-2.902531000	-2.822703000	-0.757682000
6	-4.533112000	-3.459595000	1.820154000	6	-5.063147000	-3.519155000	1.784504000
1	-5.090011000	-2.976337000	2.629083000	1	-5.672444000	-3.035174000	2.554285000
1	-5.042796000	-4.385192000	1.538823000	1	-5.529233000	-4.467869000	1.504346000
1	-3.543168000	-3.729384000	2.200041000	1	-4.083779000	-3.746252000	2.216191000
6	-1.741070000	-3.478852000	-1.823204000	6	-2.086991000	-3.549818000	-1.695529000
1	-2.319206000	-3.551931000	-2.747527000	1	-2.604885000	-3.650342000	-2.652428000
1	-0.828676000	-2.904076000	-1.983464000	1	-1.177046000	-2.960316000	-1.809630000
1	-1.505818000	-4.485431000	-1.468910000	1	-1.855893000	-4.545311000	-1.308651000
6	-1.192044000	3.154214000	-0.284393000	6	-1.847220000	3.152886000	-0.331466000
6	-1.485095000	2.473124000	0.851247000	6	-2.171157000	2.489465000	0.806252000
6	-0.871125000	4.609339000	-0.489680000	6	-1.565080000	4.612813000	-0.558389000
1	-0.987792000	-0.795523000	-0.333148000	1	-1.509998000	-0.787611000	-0.269784000
1	-1.225041000	0.087668000	2.642456000	1	-1.917943000	0.158936000	2.668690000
1	-6.261445000	-3.306339000	-0.300914000	1	-6.693046000	-3.476772000	-0.418421000
1	-1.634404000	2.969170000	1.807232000	1	-2.381992000	3.002767000	1.741304000
6	-1.825005000	5.233313000	-1.526650000	6	-2.489847000	5.179506000	-1.653009000
1	-1.524540000	6.262473000	-1.752412000	1	-2.213088000	6.212630000	-1.890644000
1	-1.815566000	4.663707000	-2.462358000	1	-2.418450000	4.588665000	-2.572739000
1	-2.855244000	5.254003000	-1.151166000	1	-3.536489000	5.174149000	-1.325407000
6	-0.851910000	5.412245000	0.816817000	6	-1.632718000	5.446372000	0.727135000
1	-1.844514000	5.436444000	1.283374000	1	-2.646160000	5.448074000	1.147216000
1	-0.146401000	4.986609000	1.538788000	1	-0.947918000	5.061816000	1.490886000
1	-0.550617000	6.447186000	0.622305000	1	-1.356614000	6.486018000	0.520726000
1	0.140739000	4.630651000	-0.922353000	1	-0.535490000	4.658303000	-0.944897000
6	3.973405000	0.073923000	0.130204000	6	3.385923000	0.242069000	0.420084000
1	3.616141000	-0.951289000	0.292358000	1	3.044524000	-0.784485000	0.606404000
1	3.991736000	0.242314000	-0.954530000	1	3.456401000	0.367152000	-0.668391000

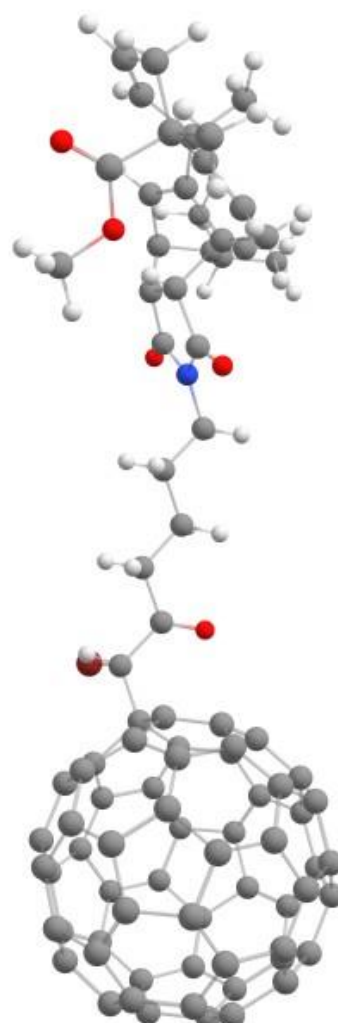
6	5.381560000	0.240272000	0.712652000	6	4.757951000	0.466920000	1.065545000
1	5.358996000	0.086379000	1.798997000	1	4.682758000	0.357037000	2.154800000
1	5.732421000	1.268503000	0.562342000	1	5.092677000	1.496447000	0.889453000
6	6.387976000	-0.727692000	0.088044000	6	5.817552000	-0.499286000	0.533498000
1	6.439963000	-0.595812000	-1.002359000	1	5.927434000	-0.405740000	-0.555335000
1	6.078605000	-1.774661000	0.223381000	1	5.518830000	-1.545957000	0.698820000
6	7.788589000	-0.570573000	0.640613000	6	7.186680000	-0.297591000	1.158063000
1	3.280439000	2.084160000	0.582206000	1	2.621444000	2.250324000	0.751696000
1	2.909501000	0.881450000	1.844268000	1	2.219692000	1.091063000	2.044515000
6	8.883987000	-1.572601000	0.249390000	6	8.289367000	-1.295725000	0.808685000
1	8.963846000	-2.323471000	1.041350000	1	8.016990000	-2.314295000	1.093093000
8	8.101242000	0.295604000	1.433398000	8	7.433018000	0.593772000	1.946376000
1	9.833765000	-1.042242000	0.175560000	1	9.221993000	-0.993930000	1.280520000
17	8.624164000	-2.472267000	-1.300016000	35	8.628589000	-1.360607000	-1.139992000
Cl-S⁻, b				Br-S⁻, b			
							
6	-4.197398000	0.020254000	0.123513000	6	-4.679708000	-0.269617000	0.150441000
6	-3.737968000	-1.253021000	0.872984000	6	-4.075248000	-1.495960000	0.874915000
6	-2.966838000	0.852015000	-0.221423000	6	-3.550564000	0.693976000	-0.198208000
6	-2.784275000	-1.131934000	1.806349000	6	-3.127272000	-1.285248000	1.798081000
6	-1.800494000	0.941621000	0.778350000	6	-2.386403000	0.894792000	0.787911000
6	-2.058818000	0.162484000	2.080106000	6	-2.541754000	0.076191000	2.081678000
6	-2.682158000	1.518636000	-1.349439000	6	-3.353968000	1.401461000	-1.320062000
6	-1.367485000	2.229637000	-1.306762000	6	-2.121680000	2.247591000	-1.282742000
6	-0.291102000	1.354055000	-1.127668000	6	-0.956233000	1.490383000	-1.130160000
6	-0.593573000	0.273617000	-0.108099000	6	-1.128231000	0.369652000	-0.123334000
6	1.078558000	1.830912000	-0.894907000	6	0.357760000	2.108846000	-0.905485000
6	0.738752000	0.109333000	0.628950000	6	0.223331000	0.339452000	0.595127000
6	-5.049404000	-0.300538000	-1.086868000	6	-5.510380000	-0.664074000	-1.053013000
6	-4.348196000	-2.604003000	0.486260000	6	-4.542162000	-2.899125000	0.475482000
1	-2.442810000	-2.003391000	2.356701000	1	-2.686084000	-2.121979000	2.331100000
1	-2.635861000	0.792109000	2.773794000	1	-3.173789000	0.631244000	2.790939000
1	-3.279402000	1.504828000	-2.257112000	1	-3.957938000	1.335608000	-2.220932000
6	-5.819593000	-1.388236000	-1.146905000	6	-6.160845000	-1.827088000	-1.118071000
6	-5.787095000	-2.424156000	-0.054223000	6	-6.000679000	-2.867709000	-0.041204000
1	-5.093350000	0.446372000	-1.875180000	1	-5.645866000	0.084016000	-1.829729000
1	-6.472203000	-1.556012000	-2.001129000	1	-6.804801000	-2.052679000	-1.965521000
1	-6.441545000	-2.133921000	0.781514000	1	-6.669056000	-2.660368000	0.808083000
7	1.650981000	0.996865000	0.094533000	7	1.027450000	1.329468000	0.066226000
8	1.672228000	2.763509000	-1.422007000	8	0.840434000	3.106339000	-1.426570000
6	3.035213000	1.113610000	0.551388000	6	2.398711000	1.582772000	0.506475000
8	0.968065000	-0.674648000	1.538814000	8	0.548323000	-0.428372000	1.489128000
6	-5.108658000	0.874767000	1.069637000	6	-5.663202000	0.469812000	1.120904000
1	-5.981146000	0.293106000	1.386169000	1	-6.463601000	-0.206190000	1.440348000
1	-4.572762000	1.203977000	1.964078000	1	-5.152593000	0.842869000	2.012916000
1	-5.460349000	1.766674000	0.539425000	1	-6.116325000	1.325580000	0.608416000
6	-3.542641000	-3.305651000	-0.639279000	6	-3.684640000	-3.493748000	-0.673065000
8	-4.029000000	-4.075918000	-1.442277000	8	-4.096975000	-4.306892000	-1.475204000
8	-2.222824000	-3.048573000	-0.581633000	8	-2.401687000	-3.088695000	-0.638329000
6	-4.367974000	-3.611996000	1.661937000	6	-4.433990000	-3.920270000	1.634842000
1	-4.901927000	-3.181848000	2.515530000	1	-4.996904000	-3.562667000	2.503169000
1	-4.877635000	-4.531086000	1.353475000	1	-4.846746000	-4.884322000	1.318963000
1	-3.360045000	-3.881929000	1.988830000	1	-3.397589000	-4.084666000	1.942322000
6	-1.409286000	-3.756452000	-1.533193000	6	-1.532899000	-3.691596000	-1.613266000
1	-1.695842000	-3.488043000	-2.553246000	1	-1.869405000	-3.449324000	-2.624563000
1	-0.384979000	-3.447156000	-1.325746000	1	-0.546244000	-3.269521000	-1.422897000
1	-1.521700000	-4.836205000	-1.403824000	1	-1.519159000	-4.778090000	-1.492841000
6	-1.265789000	3.190885000	-0.126797000	6	-2.106945000	3.200430000	-0.091885000
6	-1.500584000	2.441749000	0.976374000	6	-2.245255000	2.415931000	1.003060000
6	-0.930210000	4.655012000	-0.237130000	6	-1.933210000	4.693474000	-0.185675000
1	-0.935765000	-0.711305000	-0.432442000	1	-1.368886000	-0.641514000	-0.457592000
1	-1.108330000	-0.051006000	2.575952000	1	-1.567260000	-0.039796000	2.563067000
1	-6.146946000	-3.386797000	-0.425791000	1	-6.261127000	-3.858454000	-0.421720000
1	-1.574953000	2.858795000	1.978401000	1	-2.351854000	2.809901000	2.011461000
6	-1.919258000	5.368202000	-1.178310000	6	-3.006628000	5.307007000	-1.104410000
1	-1.606426000	6.403894000	-1.357104000	1	-2.811057000	6.373019000	-1.271146000
1	-1.971490000	4.853046000	-2.143426000	1	-3.015331000	4.802720000	-2.076617000
1	-2.928622000	5.386818000	-0.747561000	1	-4.006102000	5.209205000	-0.661515000

6	-0.833889000	5.361827000	1.120358000	6	-1.895534000	5.389147000	1.180463000
1	-1.800991000	5.358690000	1.639633000	1	-2.849656000	5.275170000	1.711085000
1	-0.098061000	4.876500000	1.770724000	1	-1.103081000	4.977922000	1.815171000
1	-0.529764000	6.406629000	0.988166000	1	-1.707507000	6.462223000	1.059312000
1	0.059677000	4.692451000	-0.716342000	1	-0.959808000	4.844258000	-0.676243000
6	3.997319000	0.177548000	-0.191331000	6	3.438603000	0.738735000	-0.243501000
1	3.637955000	-0.854863000	-0.081943000	1	3.183736000	-0.322686000	-0.121297000
1	3.964369000	0.416057000	-1.263253000	1	3.368315000	0.964109000	-1.316502000
6	5.435434000	0.296587000	0.327757000	6	4.863990000	1.001483000	0.254449000
1	5.454737000	0.064693000	1.403190000	1	4.922941000	0.770196000	1.328574000
1	5.800666000	1.325387000	0.230075000	1	5.122274000	2.062200000	0.152448000
6	6.424811000	-0.618582000	-0.402031000	6	5.932495000	0.192859000	-0.492272000
1	6.338826000	-0.437640000	-1.485855000	1	5.824827000	0.381449000	-1.572193000
1	6.168703000	-1.671663000	-0.242618000	1	5.783662000	-0.881308000	-0.341289000
6	7.878752000	-0.317767000	0.012349000	6	7.348405000	0.633893000	-0.081565000
1	3.327450000	2.156984000	0.403474000	1	2.585602000	2.648542000	0.349109000
1	3.038881000	0.890585000	1.622676000	1	2.437141000	1.368203000	1.578780000
6	8.798509000	-1.351314000	0.166379000	6	8.341514000	-0.304712000	0.187944000
1	9.828756000	-1.171792000	0.441804000	1	9.355742000	-0.021972000	0.434111000
8	8.204170000	0.891676000	0.195659000	8	7.579671000	1.875429000	-0.002283000
17	8.456289000	-3.084351000	-0.101245000	35	8.134542000	-2.230688000	0.048931000

Cl-Int, b



Br-Int, b

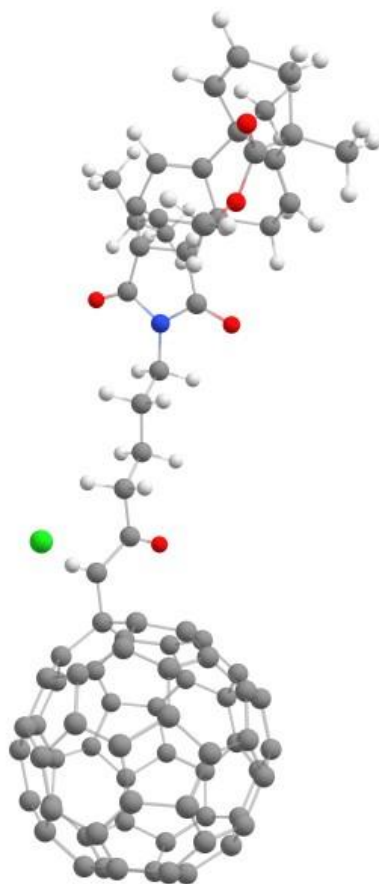


6	10.534112000	1.393176000	0.286329000	6	11.461481000	1.135686000	0.348089000
6	9.488484000	2.475199000	0.649837000	6	10.551869000	2.356366000	0.627806000
6	9.806348000	0.069856000	0.085568000	6	10.578683000	-0.096107000	0.194612000
6	8.518822000	2.157937000	1.518477000	6	9.533065000	2.208274000	1.485398000
6	8.610148000	-0.292076000	0.985638000	6	9.330545000	-0.260492000	1.081959000
6	8.328356000	0.764626000	2.066479000	6	9.160013000	0.880492000	2.098736000
6	9.991148000	-0.866868000	-0.855838000	6	10.664475000	-1.097570000	-0.692753000
6	9.052596000	-2.020140000	-0.711225000	6	9.589449000	-2.118823000	-0.511551000
6	7.726308000	-1.666380000	-0.842865000	6	8.318616000	-1.615727000	-0.694322000
6	7.411150000	-0.361232000	-0.138601000	6	8.152277000	-0.245668000	-0.066183000
6	6.622607000	-2.617357000	-0.570344000	6	7.104279000	-2.411843000	-0.396995000
6	6.015622000	-0.613492000	0.436402000	6	6.727099000	-0.297473000	0.488458000
6	11.380001000	1.784110000	-0.907973000	6	12.375417000	1.355463000	-0.839811000
6	9.570974000	3.845381000	-0.030604000	6	10.819848000	3.666630000	-0.118862000
1	7.774803000	2.894696000	1.803447000	1	8.881727000	3.045758000	1.713777000
1	8.989060000	0.588355000	2.927662000	1	9.775770000	0.671899000	2.985575000

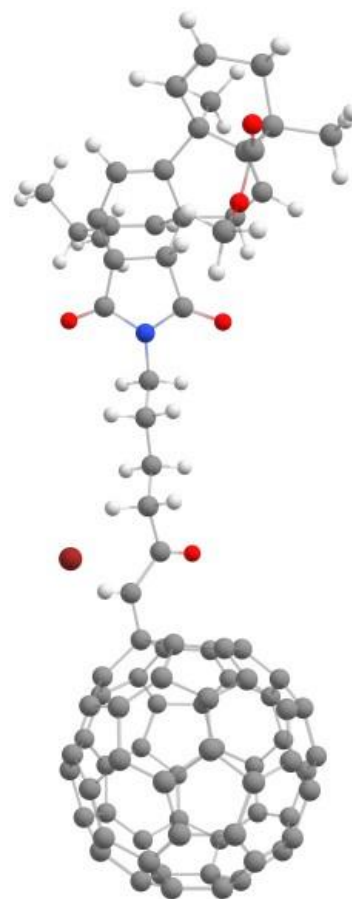
1	10.663292000	-0.797473000	-1.704776000	1	11.356272000	-1.156773000	-1.526562000
6	11.652806000	3.057257000	-1.197344000	6	12.813605000	2.568015000	-1.181912000
6	11.030477000	4.183374000	-0.415696000	6	12.319662000	3.801600000	-0.473947000
1	11.852057000	0.981158000	-1.468296000	1	12.754814000	0.471936000	-1.346700000
1	12.320153000	3.303977000	-2.020029000	1	13.525569000	2.686960000	-1.995539000
1	11.599768000	4.381075000	0.504845000	1	12.886286000	3.973939000	0.453249000
7	5.627632000	-1.907818000	0.121104000	7	6.191016000	-1.550912000	0.234359000
8	6.541386000	-3.794974000	-0.880643000	8	6.887676000	-3.586513000	-0.645900000
6	4.347683000	-2.489365000	0.520706000	6	4.847832000	-1.952885000	0.647513000
8	5.347271000	0.176768000	1.078447000	8	6.147189000	0.601368000	1.071973000
6	11.533988000	1.217347000	1.480042000	6	12.406047000	0.900706000	1.576291000
1	12.039432000	2.165318000	1.690204000	1	13.020640000	1.788911000	1.753966000
1	11.031258000	0.888178000	2.393612000	1	11.846876000	0.683429000	2.490487000
1	12.293100000	0.470677000	1.222505000	1	13.071785000	0.054015000	1.376523000
6	8.746655000	3.886336000	-1.345038000	6	10.043180000	3.737367000	-1.460533000
8	9.045466000	4.551033000	-2.314760000	8	10.435266000	4.335363000	-2.440441000
8	7.601914000	3.179057000	-1.268164000	8	8.833620000	3.145169000	-1.402222000
6	8.997526000	4.985112000	0.847831000	6	10.369327000	4.914654000	0.680228000
1	9.508634000	5.006514000	1.815729000	1	10.854674000	4.927660000	1.661425000
1	9.149009000	5.948420000	0.349362000	1	10.650332000	5.822872000	0.136818000
1	7.925632000	4.867091000	1.027057000	1	9.286792000	4.937746000	0.831709000
6	6.725746000	3.294379000	-2.404897000	6	8.014608000	3.298270000	-2.576247000
1	7.214134000	2.908661000	-3.303388000	1	8.496137000	2.833511000	-3.440361000
1	5.847144000	2.699619000	-2.155193000	1	7.074628000	2.798879000	-2.341325000
1	6.450351000	4.339060000	-2.569693000	1	7.846567000	4.357012000	-2.788902000
6	9.147116000	-2.710525000	0.642089000	6	9.575092000	-2.741151000	0.877624000
6	8.885025000	-1.716301000	1.526060000	6	9.419667000	-1.675992000	1.702207000
6	9.469329000	-4.160519000	0.879781000	6	9.715397000	-4.204180000	1.197887000
1	7.406909000	0.586160000	-0.679141000	1	8.273279000	0.664649000	-0.654707000
1	7.306176000	0.653707000	2.437376000	1	8.124579000	0.916112000	2.447083000
1	11.036272000	5.105635000	-1.001298000	1	12.455046000	4.684907000	-1.102389000
1	8.992670000	-1.844568000	2.600407000	1	9.491489000	-1.757834000	2.784048000
6	10.797073000	-4.540178000	0.196490000	6	10.999588000	-4.776484000	0.567544000
1	10.976251000	-5.618164000	0.278809000	1	11.045564000	-5.862059000	0.709860000
1	10.779270000	-4.278391000	-0.867081000	1	11.032585000	-4.572748000	-0.508307000
1	11.642296000	-4.017818000	0.661349000	1	11.893328000	-4.334726000	1.025172000
6	9.467309000	-4.543213000	2.364850000	6	9.640566000	-4.502640000	2.700294000
1	10.258066000	-4.015453000	2.912695000	1	10.479163000	-4.044136000	3.239267000
1	8.508367000	-4.305699000	2.837981000	1	8.708801000	-4.127246000	3.137020000
1	9.642332000	-5.618402000	2.480903000	1	9.682674000	-5.583111000	2.875931000
1	8.669941000	-4.725931000	0.377244000	1	8.862739000	-4.696354000	0.706018000
6	3.252079000	-2.287472000	-0.533821000	6	3.770981000	-1.567215000	-0.374536000
1	3.129320000	-1.211762000	-0.715072000	1	3.809319000	-0.481641000	-0.533299000
1	3.584576000	-2.738740000	-1.478236000	1	4.006441000	-2.043167000	-1.335821000
6	1.917333000	-2.901443000	-0.095917000	6	2.369847000	-1.978634000	0.092024000
1	1.585793000	-2.448042000	0.846318000	1	2.142497000	-1.512655000	1.058282000
1	2.043772000	-3.971414000	0.111796000	1	2.333670000	-3.062096000	0.264264000
6	0.818240000	-2.720652000	-1.142388000	6	1.280209000	-1.595952000	-0.909022000
1	1.107065000	-3.175441000	-2.103485000	1	1.431545000	-2.092747000	-1.877629000
1	0.640694000	-1.658109000	-1.358495000	1	1.305617000	-0.515296000	-1.118581000
6	-0.515769000	-3.326608000	-0.730406000	6	-0.128732000	-1.922070000	-0.426534000
1	4.523783000	-3.555233000	0.691328000	1	4.876028000	-3.036750000	0.788809000
1	4.062575000	-2.017977000	1.465412000	1	4.647603000	-1.472373000	1.609781000
6	-1.679594000	-3.099346000	-1.716018000	6	-1.227866000	-1.738430000	-1.476137000
1	-1.304340000	-2.659656000	-2.642348000	1	-0.886387000	-1.091559000	-2.284823000
8	-0.662471000	-3.947968000	0.300303000	8	-0.356082000	-2.318949000	0.697645000
6	-6.379495000	-2.078250000	-2.116456000	6	-5.941460000	-1.861333000	-2.505212000
6	-7.483090000	-2.059204000	-1.165037000	6	-7.125377000	-2.255223000	-1.752732000
6	-8.256976000	-0.854764000	-1.407657000	6	-8.143185000	-1.241494000	-1.964959000
6	-7.631891000	-0.136657000	-2.508062000	6	-7.586810000	-0.228603000	-2.849179000
6	-6.473967000	-0.897938000	-2.938811000	6	-6.228072000	-0.618456000	-3.177102000
6	-5.304398000	-0.231033000	-3.325346000	6	-5.227721000	0.356521000	-3.280960000
6	-4.003889000	-0.730538000	-2.918930000	6	-3.905969000	0.114803000	-2.733980000
6	-3.911253000	-1.883316000	-2.156560000	6	-3.621988000	-1.091554000	-2.115985000
6	-5.115312000	-2.524368000	-1.709028000	6	-4.667546000	-2.061578000	-1.956952000
6	-4.910852000	-3.001500000	-0.350592000	6	-4.521639000	-2.691650000	-0.654309000
6	-5.982531000	-3.010156000	0.552695000	6	-5.662575000	-3.096007000	0.053405000
6	-7.288554000	-2.513015000	0.137292000	6	-6.988287000	-2.855712000	-0.503514000
6	-7.861866000	-1.783327000	1.253978000	6	-7.866062000	-2.470850000	0.587399000
6	-8.607113000	-0.623515000	1.024254000	6	-8.846679000	-1.495340000	0.386750000
6	-8.808754000	-0.149160000	-0.335055000	6	-8.988132000	-0.867285000	-0.916643000
6	-8.754118000	1.302580000	-0.315998000	6	-9.307823000	0.534325000	-0.706599000
6	-8.153881000	1.993073000	-1.373816000	6	-8.773856000	1.507858000	-1.556870000
6	-7.577081000	1.259676000	-2.483485000	6	-7.893276000	1.119065000	-2.640981000
6	-6.365014000	1.952119000	-2.898955000	6	-6.854890000	2.133074000	-2.762570000
6	-5.250723000	1.213127000	-3.305254000	6	-5.546775000	1.750735000	-3.071308000
6	-3.906575000	1.608966000	-2.892160000	6	-4.411887000	2.377031000	-2.398059000
6	-3.122053000	0.423751000	-2.687340000	6	-3.384256000	1.389700000	-2.217286000
6	-2.250713000	0.354545000	-1.581832000	6	-2.670308000	1.349208000	-1.003662000
6	-2.076058000	-0.816194000	-0.788000000	6	-2.303852000	0.139294000	-0.344011000
6	-2.764525000	-2.138924000	-1.147212000	6	-2.586802000	-1.229747000	-0.973211000
6	-3.574455000	-2.667877000	0.062056000	6	-3.375660000	-2.130690000	0.009192000
6	-3.370388000	-2.225269000	1.358924000	6	-3.461469000	-1.864128000	1.366076000
6	-4.469832000	-2.195710000	2.303905000	6	-4.642743000	-2.244353000	2.114730000
6	-5.755108000	-2.591233000	1.912717000	6	-5.724438000	-2.861052000	1.473645000
6	-6.911312000	-1.833370000	2.354357000	6	-7.082111000	-2.475586000	1.812855000
6	-6.739226000	-0.714139000	3.173397000	6	-7.306231000	-1.495125000	2.783167000
6	-7.514967000	0.488094000	2.939212000	6	-8.326192000	-0.485145000	2.578423000

6	-8.428609000	0.535830000	1.881389000	6	-9.079943000	-0.481111000	1.400404000
6	-8.528332000	1.725973000	1.054907000	6	-9.373262000	0.770931000	0.725007000
6	-7.694847000	2.819818000	1.312976000	6	-8.886044000	1.972328000	1.251026000
6	-7.076194000	3.544146000	0.216772000	6	-8.338182000	2.988934000	0.370293000
6	-7.291865000	3.135276000	-1.101507000	6	-8.273524000	2.760281000	-1.006322000
6	-6.198568000	3.121552000	-2.056032000	6	-7.100264000	3.156371000	-1.763363000
6	-4.910370000	3.492766000	-1.646171000	6	-6.012165000	3.746836000	-1.105655000
6	-3.748112000	2.754216000	-2.085101000	6	-4.653979000	3.380895000	-1.438434000
6	-2.813905000	2.699237000	-0.978036000	6	-3.884722000	3.367107000	-0.209652000
6	-2.080183000	1.537460000	-0.735042000	6	-2.916055000	2.385305000	0.001485000
6	-1.881071000	1.068024000	0.611614000	6	-2.776988000	1.762469000	1.293256000
6	-1.934711000	-0.393837000	0.568443000	6	-2.448884000	0.356144000	1.059659000
6	-2.482107000	-1.092358000	1.660077000	6	-2.937601000	-0.618568000	1.946649000
6	-3.073385000	-0.355971000	2.741694000	6	-3.828659000	-0.225859000	3.002449000
6	-4.293901000	-1.041697000	3.157096000	6	-4.876580000	-1.235262000	3.124036000
6	-5.403525000	-0.313176000	3.592878000	6	-6.181029000	-0.866853000	3.461601000
6	-5.356102000	1.136947000	3.631809000	6	-6.509873000	0.528440000	3.689275000
6	-6.653729000	1.631337000	3.209007000	6	-7.826218000	0.768286000	3.126709000
6	-6.750646000	2.777019000	2.415594000	6	-8.110078000	1.972909000	2.478679000
6	-5.541555000	3.470001000	1.998939000	6	-7.074784000	2.987037000	2.355347000
6	-5.742877000	3.944217000	0.638487000	6	-7.215574000	3.615079000	1.050816000
6	-4.685899000	3.922485000	-0.271831000	6	-6.080983000	3.988455000	0.329811000
6	-3.382644000	3.431746000	0.141742000	6	-4.759193000	3.755151000	0.885423000
6	-3.189345000	2.976453000	1.447702000	6	-4.623874000	3.152055000	2.137605000
6	-2.418294000	1.768697000	1.692646000	6	-3.607736000	2.134566000	2.351371000
6	-3.025944000	1.051895000	2.795322000	6	-4.148406000	1.126097000	3.239870000
6	-4.190390000	1.796557000	3.219455000	6	-5.508268000	1.499737000	3.559054000
6	-4.291427000	2.993382000	2.394274000	6	-5.805028000	2.757559000	2.886029000
17	-2.333100000	-4.742293000	-2.216595000	35	-1.333368000	-3.557524000	-2.393684000

Cl-TS, **b**
мнимая частота - $362.5i \text{ cm}^{-1}$



Br-TS, **b**
мнимая частота - $361.8i \text{ cm}^{-1}$

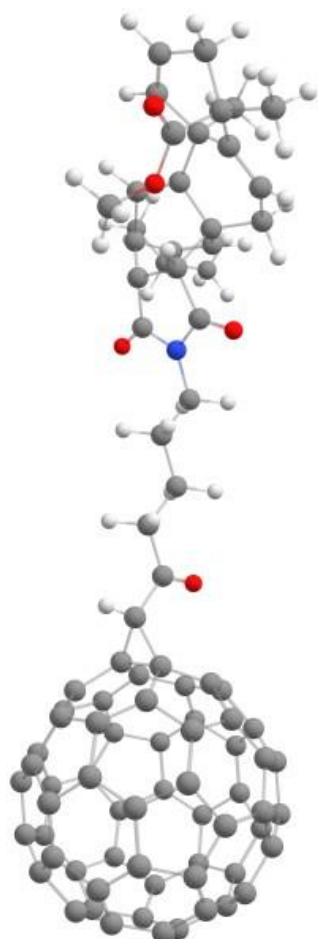


6	11.583839000	-0.908078000	-0.335082000	6	11.783627000	0.812306000	0.268380000
6	10.736949000	-2.102213000	-0.837388000	6	11.033397000	2.050762000	0.815128000
6	10.645166000	0.251820000	-0.028674000	6	10.762262000	-0.280547000	-0.019898000
6	9.742850000	-1.858895000	-1.702186000	6	10.054750000	1.858957000	1.709984000
6	9.423068000	0.507920000	-0.930005000	6	9.556443000	-0.470376000	0.918919000
6	9.335100000	-0.466054000	-2.116963000	6	9.571239000	0.489358000	2.120407000
6	10.658656000	1.105545000	1.004933000	6	10.686235000	-1.118315000	-1.063825000
6	9.549306000	2.104253000	0.940908000	6	9.516720000	-2.044018000	-0.975062000
6	8.295116000	1.533469000	0.989997000	6	8.301607000	-1.392371000	-0.974074000
6	8.206649000	0.273765000	0.152141000	6	8.323375000	-0.141622000	-0.118822000
6	7.058722000	2.322561000	0.772131000	6	7.023974000	-2.102637000	-0.723142000
6	6.800066000	0.363143000	-0.445470000	6	6.934051000	-0.147098000	0.524130000
6	12.465049000	-1.278287000	0.840111000	6	12.646134000	1.142816000	-0.932243000

6	11.034605000	-3.502041000	-0.292344000	6	11.402749000	3.436970000	0.278878000
1	9.135509000	-2.673669000	-2.083346000	1	9.514576000	2.705395000	2.121997000
1	9.971039000	-0.099699000	-2.935923000	1	10.208701000	0.070497000	2.912570000
1	11.319180000	1.059710000	1.864604000	1	11.319943000	-1.102794000	-1.944558000
6	12.943926000	-2.512341000	1.005535000	6	13.197486000	2.346016000	-1.099173000
6	12.527124000	-3.636253000	0.094219000	6	12.886192000	3.480661000	-0.159509000
1	12.787538000	-0.472469000	1.494440000	1	12.893246000	0.327818000	-1.607652000
1	13.632348000	-2.731710000	1.818612000	1	13.870069000	2.532856000	-1.933364000
1	13.130073000	-3.638945000	-0.826087000	1	13.519890000	3.430930000	0.738552000
7	6.201796000	1.537469000	-0.017707000	7	6.247375000	-1.275323000	0.105330000
8	6.791130000	3.437001000	1.189003000	8	6.670675000	-3.191156000	-1.144435000
6	4.853842000	1.947922000	-0.413410000	6	4.888570000	-1.601551000	0.541547000
8	6.282588000	-0.452364000	-1.189291000	8	6.495827000	0.691960000	1.292261000
6	12.559875000	-0.450210000	-1.472476000	6	12.766107000	0.275739000	1.365084000
1	13.217970000	-1.276481000	-1.759799000	1	13.485770000	1.053484000	1.640021000
1	12.023739000	-0.114046000	-2.364170000	1	12.239709000	-0.038650000	2.270428000
1	13.181192000	0.379241000	-1.117516000	1	13.319915000	-0.586570000	0.978121000
6	10.221578000	-3.810706000	0.992932000	6	10.566176000	3.818169000	-0.971363000
8	10.595566000	-4.568278000	1.863779000	8	10.959004000	4.559306000	-1.848075000
8	9.007754000	-3.225617000	1.006452000	8	9.314848000	3.318832000	-0.944204000
6	10.662260000	-4.626197000	-1.290479000	6	11.140092000	4.566629000	1.305381000
1	11.179042000	-4.469173000	-2.242736000	1	11.678864000	4.360970000	2.235941000
1	10.962413000	-5.596964000	-0.882482000	1	11.488529000	5.522430000	0.900324000
1	9.586989000	-4.663999000	-1.485405000	1	10.077175000	4.670857000	1.539774000
6	8.163680000	-3.581321000	2.117093000	6	8.456138000	3.746188000	-2.017551000
1	8.620724000	-3.267243000	3.058892000	1	8.854587000	3.414137000	-2.979594000
1	7.224369000	-3.054805000	1.948106000	1	7.489849000	3.282964000	-1.818042000
1	8.001713000	-4.661847000	2.142515000	1	8.368186000	4.835546000	-2.025253000
6	9.556621000	2.933407000	-0.336150000	6	9.511789000	-2.890415000	0.290709000
6	9.475376000	2.004889000	-1.320919000	6	9.523779000	-1.973132000	1.289162000
6	9.641870000	4.432804000	-0.421013000	6	9.500776000	-4.393244000	0.353955000
1	8.343302000	-0.712493000	0.597443000	1	8.510271000	0.839812000	-0.556414000
1	8.314165000	-0.484364000	-2.506796000	1	8.567017000	0.567658000	2.544767000
1	12.679225000	-4.602256000	0.581345000	1	13.083387000	4.442078000	-0.639521000
1	9.579369000	2.256650000	-2.373561000	1	9.645066000	-2.246471000	2.334542000
6	10.876817000	4.949922000	0.341411000	6	10.673059000	-4.978832000	-0.456360000
1	10.878251000	6.045379000	0.370847000	1	10.601392000	-6.071493000	-0.499349000
1	10.882462000	4.581876000	1.373168000	1	10.668701000	-4.596954000	-1.483093000
1	11.804700000	4.620772000	-0.142579000	1	11.636146000	-4.718108000	-0.002030000
6	9.604226000	4.958747000	-1.861099000	6	9.476605000	-4.936715000	1.787788000
1	10.480255000	4.623159000	-2.430419000	1	10.390594000	-4.667577000	2.331309000
1	8.705311000	4.619830000	-2.387278000	1	8.619192000	-4.547589000	2.348220000
1	9.603336000	6.054220000	-1.865936000	1	9.403101000	-6.029272000	1.778902000
1	8.751704000	4.808077000	0.106083000	1	8.570853000	-4.701565000	-0.147242000
6	3.756845000	1.302474000	0.442701000	6	3.808445000	-0.913954000	-0.303114000
1	3.858063000	0.210998000	0.378696000	1	3.983735000	0.170070000	-0.284118000
1	3.913553000	1.582168000	1.492905000	1	3.910833000	-1.241976000	-1.346058000
6	2.357277000	1.727517000	-0.015934000	6	2.401375000	-1.227919000	0.216552000
1	2.210467000	1.470347000	-1.071552000	1	2.301488000	-0.898610000	1.257721000
1	2.251915000	2.817392000	0.057991000	1	2.218001000	-2.309469000	0.200486000
6	1.241944000	1.079741000	0.807055000	6	1.297241000	-0.562440000	-0.611865000
1	1.292876000	1.396825000	1.852994000	1	1.296687000	-0.955711000	-1.632735000
1	1.348547000	-0.017481000	0.792863000	1	1.472863000	0.523685000	-0.670092000
6	-0.145559000	1.389378000	0.249114000	6	-0.078543000	-0.747874000	0.028521000
1	4.823797000	3.037096000	-0.325593000	1	4.793049000	-2.688675000	0.479682000
1	4.725568000	1.671387000	-1.464425000	1	4.803784000	-1.294704000	1.588342000
6	-1.262679000	1.344899000	1.236344000	6	-1.202817000	-1.043176000	-0.900609000
1	-1.048264000	1.001585000	2.238210000	1	-1.024330000	-0.980917000	-1.964419000
8	-0.327637000	1.613160000	-0.937389000	8	-0.241145000	-0.610567000	1.232235000
17	-0.660556000	3.557715000	2.008029000	6	-5.751194000	-2.977387000	-1.091116000
6	-5.990704000	2.630250000	1.936880000	6	-6.809823000	-3.123649000	-0.103219000
6	-7.086649000	2.919220000	1.024015000	6	-8.021062000	-2.549063000	-0.662176000
6	-8.212307000	2.083495000	1.403425000	6	-7.706157000	-2.053226000	-1.993084000
6	-7.808121000	1.284783000	2.550223000	6	-6.303830000	-2.322877000	-2.251540000
6	-6.436163000	1.629109000	2.874542000	6	-5.529017000	-1.387480000	-2.949051000
6	-5.545182000	0.632526000	3.292735000	6	-4.176153000	-1.094339000	-2.524990000
6	-4.181443000	0.617785000	2.807507000	6	-3.637141000	-1.743698000	-1.428880000
6	-3.746705000	1.595129000	1.930366000	6	-4.451010000	-2.657981000	-0.679432000
6	-4.675955000	2.580850000	1.456205000	6	-4.149612000	-2.496112000	0.733140000
6	-4.399262000	2.842656000	0.053560000	6	-5.167293000	-2.660415000	1.682997000
6	-5.455532000	3.143190000	-0.817650000	6	-6.523792000	-2.966621000	1.251532000
6	-6.824326000	3.167822000	-0.321744000	6	-7.439775000	-2.231926000	2.106730000
6	-7.679673000	2.594455000	-1.346422000	6	-8.606029000	-1.678551000	1.571761000
6	-8.763483000	1.790212000	-0.984264000	6	-8.902762000	-1.840204000	0.157614000
6	-9.035268000	1.528986000	0.420034000	6	-9.503471000	-0.606303000	-0.318456000
6	-9.485358000	0.153296000	0.541504000	6	-9.201528000	-0.130728000	-1.597708000
6	-9.097572000	-0.613715000	1.643842000	6	-8.284467000	-0.865182000	-2.447368000
6	-8.241444000	-0.038837000	2.663031000	6	-7.482332000	0.101317000	-3.182773000
6	-7.318809000	-1.072409000	3.109238000	6	-6.130849000	-0.155989000	-3.420232000
6	-5.996813000	-0.739804000	3.410200000	6	-5.144012000	0.908937000	-3.294108000
6	-4.904642000	-1.614031000	3.001683000	6	-3.931450000	0.342425000	-2.761371000
6	-3.776005000	-0.792874000	2.645668000	6	-3.190144000	1.061033000	-1.820519000
6	-2.989658000	-1.141604000	1.545329000	6	-2.533168000	0.438650000	-0.690140000
6	-2.433747000	-0.167764000	0.628977000	6	-2.621850000	-1.084074000	-0.500117000
6	-2.690130000	1.332542000	0.860367000	6	-3.134071000	-1.487552000	0.882594000
6	-3.285802000	2.031785000	-0.362492000	6	-3.242300000	-0.585804000	1.927337000
6	-3.325463000	1.440398000	-1.613331000	6	-4.301767000	-0.718166000	2.902835000
6	-4.420500000	1.712389000	-2.517754000	6	-5.245454000	-1.746790000	2.794963000

6	-5.466273000	2.561619000	-2.136225000	6	-6.646456000	-1.475791000	3.062617000
6	-6.836835000	2.218618000	-2.470449000	6	-7.050290000	-0.192700000	3.439735000
6	-7.110199000	1.048366000	-3.182948000	6	-8.261365000	0.381482000	2.886584000
6	-8.235576000	0.214311000	-2.808660000	6	-9.024431000	-0.345264000	1.968180000
6	-9.046292000	0.575622000	-1.728935000	6	-9.583616000	0.316246000	0.801282000
6	-9.497431000	-0.434959000	-0.787018000	6	-9.354809000	1.679716000	0.597397000
6	-9.117196000	-1.768360000	-0.961272000	6	-9.047707000	2.177678000	-0.732572000
6	-8.720417000	-2.570036000	0.183780000	6	-8.966005000	1.290857000	-1.808747000
6	-8.704105000	-2.003923000	1.460737000	6	-7.912503000	1.434236000	-2.796044000
6	-7.613615000	-2.290595000	2.373871000	6	-6.966133000	2.456209000	-2.665522000
6	-6.566554000	-3.126736000	1.972119000	6	-5.565107000	2.201195000	-2.933691000
6	-5.194100000	-2.799543000	2.302721000	6	-4.785215000	2.951618000	-1.974029000
6	-4.365741000	-3.169971000	1.176463000	6	-3.627995000	2.389833000	-1.427109000
6	-3.292383000	-2.355009000	0.804909000	6	-3.332327000	2.549195000	-0.019766000
6	-3.022078000	-2.093355000	-0.591746000	6	-2.711807000	1.319222000	0.445320000
6	-2.551759000	-0.722062000	-0.703322000	6	-2.990524000	0.853239000	1.730879000
6	-2.913516000	0.039366000	-1.815596000	6	-3.916056000	1.577477000	2.563667000
6	-3.779059000	-0.531439000	-2.815422000	6	-4.722706000	0.611664000	3.298250000
6	-4.706282000	0.500652000	-3.260813000	6	-6.066625000	0.872605000	3.568508000
6	-6.021283000	0.174270000	-3.594546000	6	-6.675095000	2.108543000	3.105661000
6	-6.479356000	-1.200770000	-3.486595000	6	-8.026116000	1.802949000	2.673764000
6	-7.842473000	-1.176202000	-2.990279000	6	-8.568302000	2.439139000	1.554441000
6	-8.280837000	-2.147805000	-2.087302000	6	-7.772476000	3.405514000	0.816229000
6	-7.364565000	-3.182506000	-1.638078000	6	-8.069077000	3.243791000	-0.598579000
6	-7.636429000	-3.443722000	-0.233177000	6	-7.052124000	3.381479000	-1.544707000
6	-6.584161000	-3.718204000	0.641803000	6	-5.698628000	3.689853000	-1.116155000
6	-5.217951000	-3.745827000	0.148186000	6	-5.413681000	3.844191000	0.241439000
6	-4.956994000	-3.493964000	-1.199620000	6	-4.202097000	3.269241000	0.804469000
6	-3.831391000	-2.656461000	-1.582813000	6	-4.503443000	2.778979000	2.130877000
6	-4.220925000	-1.863159000	-2.726963000	6	-5.905854000	3.034069000	2.392901000
6	-5.594619000	-2.192567000	-3.050811000	6	-6.471028000	3.698309000	1.227404000
6	-6.051454000	-3.206026000	-2.110888000	35	-0.385441000	-3.464043000	-1.056128000

mono-MF, b



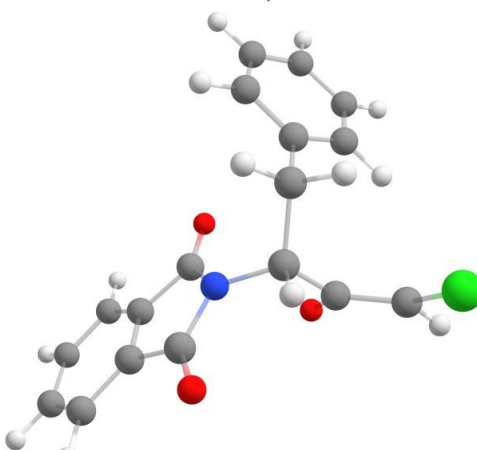
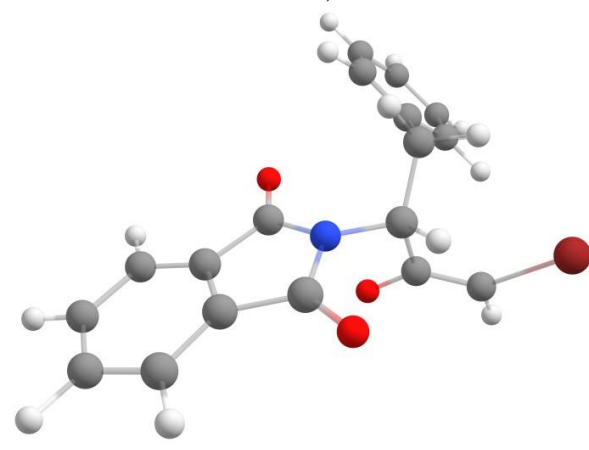
6	-11.877175000	-0.363330000	0.204002000				
6	-11.273818000	-1.587692000	0.932171000				
6	-10.744620000	0.582993000	-0.168696000				
6	-10.311619000	-1.379182000	1.840902000				
6	-9.559966000	0.777979000	0.797481000				
6	-9.709350000	-0.019868000	2.103567000				
6	-10.551405000	1.272988000	-1.301859000				
6	-9.302858000	2.090819000	-1.264605000				
6	-8.153967000	1.338539000	-1.136165000				

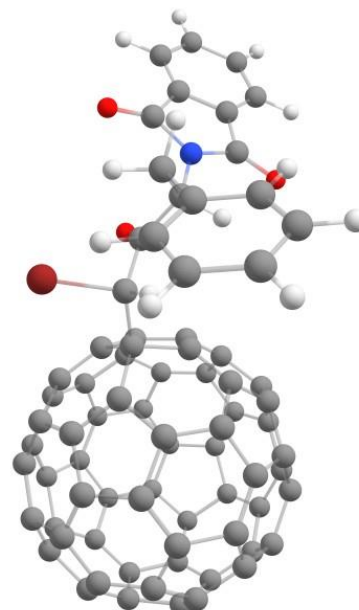
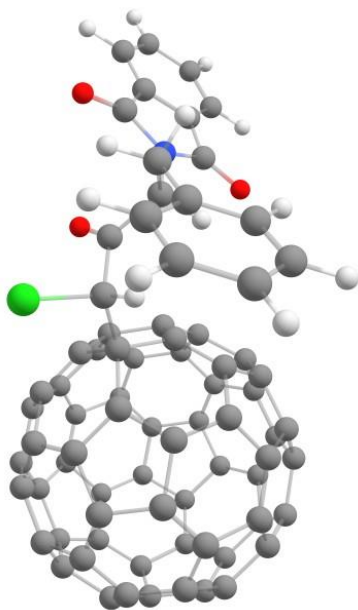
6	-8.328099000	0.210049000	-0.134758000
6	-6.831039000	1.960425000	-0.906179000
6	-6.971677000	0.166484000	0.569093000
6	-12.734932000	-0.758472000	-0.980801000
6	-11.769015000	-2.985642000	0.558878000
1	-9.879520000	-2.213243000	2.385122000
1	-10.328823000	0.552101000	2.809212000
1	-11.149502000	1.204728000	-2.204428000
6	-13.412403000	-1.907716000	-1.010827000
6	-13.245053000	-2.934779000	0.078000000
1	-12.877423000	-0.017486000	-1.763220000
1	-14.086396000	-2.128655000	-1.835581000
1	-13.889570000	-2.705328000	0.939449000
7	-6.171071000	1.178838000	0.059646000
8	-6.344579000	2.946172000	-1.436145000
6	-4.821028000	1.456993000	0.533820000
8	-6.629182000	-0.610869000	1.443187000
6	-12.835215000	0.400244000	1.182643000
1	-13.636391000	-0.264351000	1.520342000
1	-12.309484000	0.776488000	2.064416000
1	-13.288946000	1.253944000	0.667934000
6	-10.977249000	-3.596158000	-0.624753000
8	-11.302562000	-4.629229000	-1.171279000
8	-9.876741000	-2.901629000	-0.979169000
6	-11.652806000	-4.001693000	1.718980000
1	-12.204055000	-3.639316000	2.592381000
1	-12.070497000	-4.962763000	1.406537000
1	-10.614197000	-4.173411000	2.017123000
6	-9.123132000	-3.471737000	-2.065531000
1	-9.744372000	-3.547940000	-2.961209000
1	-8.288954000	-2.789747000	-2.231728000
1	-8.760325000	-4.467008000	-1.797362000
6	-9.265988000	3.088726000	-0.116919000
6	-9.396867000	2.306236000	0.983085000
6	-9.136511000	4.582484000	-0.237191000
1	-8.598863000	-0.795227000	-0.459004000
1	-8.733322000	-0.137099000	2.581760000
1	-13.529140000	-3.928672000	-0.277315000
1	-9.537958000	2.718638000	1.979199000
6	-10.229353000	5.147614000	-1.165049000
1	-10.071308000	6.218467000	-1.334432000
1	-10.217970000	4.644492000	-2.138110000
1	-11.225395000	5.015791000	-0.725384000
6	-9.120994000	5.297037000	1.119705000
1	-10.074019000	5.168825000	1.647710000
1	-8.320684000	4.916922000	1.764038000
1	-8.959537000	6.371506000	0.981362000
1	-8.167660000	4.756771000	-0.729608000
6	-3.749175000	0.681593000	-0.243176000
1	-3.957642000	-0.392735000	-0.155774000
1	-3.827050000	0.941358000	-1.307097000
6	-2.339578000	0.989651000	0.274478000
1	-2.266905000	0.739449000	1.340023000
1	-2.139792000	2.066046000	0.204825000
6	-1.253570000	0.231782000	-0.489490000
1	-1.284690000	0.472895000	-1.563631000
1	-1.419463000	-0.855809000	-0.436812000
6	0.154967000	0.513993000	0.013499000
1	-4.664258000	2.534338000	0.428703000
1	-4.789816000	1.192200000	1.594791000
6	1.255897000	-0.210226000	-0.715452000
1	0.916223000	-0.850752000	-1.526810000
8	0.381253000	1.269511000	0.939839000
6	5.420532000	1.261257000	-3.164444000
6	6.545124000	2.081875000	-2.747438000
6	7.747519000	1.274613000	-2.856242000
6	7.360246000	-0.040372000	-3.341602000
6	5.920068000	-0.042801000	-3.532289000
6	5.170911000	-1.182284000	-3.219206000
6	3.890067000	-1.060408000	-2.552068000
6	3.402331000	0.194328000	-2.222956000
6	4.195453000	1.364862000	-2.499387000
6	4.038560000	2.297268000	-1.398149000
6	5.119316000	3.092553000	-1.004764000
6	6.397020000	2.977231000	-1.689127000
6	7.447477000	3.108373000	-0.694405000
6	8.603746000	2.332326000	-0.796642000
6	8.756661000	1.396572000	-1.899215000
6	9.422201000	0.209760000	-1.391329000
6	9.051853000	-1.052481000	-1.859525000
6	7.999925000	-1.179306000	-2.850933000
6	7.224622000	-2.367760000	-2.532858000
6	5.840672000	-2.366094000	-2.709386000
6	4.977267000	-2.983015000	-1.717536000
6	3.768577000	-2.190700000	-1.609506000
6	3.164138000	-2.023028000	-0.373804000
6	2.463104000	-0.765200000	0.019693000
6	2.593639000	0.451253000	-0.994661000
6	3.139595000	1.722048000	-0.424800000

6	3.409229000	1.888016000	0.924536000
6	4.539768000	2.689754000	1.344659000
6	5.375448000	3.295104000	0.401135000
6	6.814787000	3.304698000	0.599573000
6	7.364901000	2.717244000	1.739428000
6	8.568170000	1.913179000	1.634218000
6	9.175571000	1.723134000	0.391362000
6	9.683149000	0.411519000	0.024168000
6	9.568456000	-0.656468000	0.914774000
6	9.187560000	-1.971943000	0.427945000
6	8.932236000	-2.166146000	-0.931017000
6	7.806327000	-2.980525000	-1.349203000
6	6.980148000	-3.574630000	-0.394405000
6	5.539809000	-3.578845000	-0.583410000
6	4.921430000	-3.380419000	0.706367000
6	3.769794000	-2.594097000	0.802049000
6	3.613152000	-1.658424000	1.900557000
6	2.901151000	-0.495379000	1.424244000
6	3.287994000	0.760545000	1.864634000
6	4.346392000	0.890809000	2.844547000
6	5.116322000	2.081673000	2.530957000
6	6.496626000	2.097912000	2.728455000
6	7.171085000	0.915786000	3.241587000
6	8.448323000	0.799376000	2.562907000
6	8.940976000	-0.458868000	2.210956000
6	8.175196000	-1.652074000	2.525937000
6	8.328099000	-2.588010000	1.423560000
6	7.247482000	-3.374998000	1.021040000
6	5.971136000	-3.255802000	1.703666000
6	5.823406000	-2.356673000	2.758836000
6	4.620329000	-1.546874000	2.864074000
6	4.995194000	-0.240244000	3.349268000
6	6.434678000	-0.229415000	3.546832000
6	6.947597000	-1.539737000	3.181752000

Декартовы координаты структур участников модельной реакции с, оптимизированных методом B3LYP/6-311+G(d), где 1 – H; 6 – C; 7 – N; 8 – O; 17 – Cl; 35 – Br.

Cl-K, с				Br-K, с			
6	2.765973000	-0.854658000	-0.457554000	6	-3.258084000	-0.697414000	0.508099000
6	2.509570000	0.039074000	0.583114000	6	-2.866378000	-0.271195000	-0.763548000
6	4.060944000	-1.161104000	-0.850868000	6	-4.595047000	-0.766215000	0.870445000
6	3.539031000	0.663355000	1.272053000	6	-3.796549000	0.102350000	-1.721962000
6	5.107705000	-0.536104000	-0.161290000	6	-5.543007000	-0.389336000	-0.090419000
6	4.850692000	0.361611000	0.883477000	6	-5.150177000	0.038066000	-1.365146000
1	4.247759000	-1.860029000	-1.660273000	1	-4.888386000	-1.101773000	1.860288000
1	3.327395000	1.355531000	2.081075000	1	-3.481436000	0.429578000	-2.707834000
1	6.135950000	-0.750433000	-0.438575000	1	-6.600318000	-0.429812000	0.155320000
1	5.683999000	0.829220000	1.400331000	1	-5.908866000	0.322606000	-2.088601000
6	1.461147000	-1.349945000	-0.977653000	6	-2.030511000	-1.026989000	1.290220000
6	1.031562000	0.154425000	0.762098000	6	-1.377918000	-0.320002000	-0.835007000
7	0.471043000	-0.689252000	-0.226458000	7	-0.951007000	-0.760887000	0.425795000
8	1.241882000	-2.153393000	-1.863207000	8	-1.926941000	-1.431479000	2.430118000
8	0.415796000	0.822848000	1.561532000	8	-0.643198000	-0.063405000	-1.769904000
6	-0.938329000	-0.994076000	-0.392994000	6	0.444573000	-0.978449000	0.801489000
6	-1.717380000	0.077639000	-1.216204000	6	1.077681000	0.249793000	1.515970000
6	-1.536758000	-1.473654000	0.942768000	6	1.158194000	-1.644734000	-0.410920000
6	-3.054583000	-1.609593000	1.078918000	6	2.277351000	-0.949857000	-1.162358000
1	-1.334504000	-0.008808000	-2.239148000	1	0.572244000	0.301035000	2.487800000
17	-3.774366000	-2.666281000	-0.210253000	8	0.799273000	-2.753422000	-0.744677000
8	-0.836849000	-1.815413000	1.869499000	6	0.989080000	1.613535000	0.857142000
6	-1.612290000	1.525043000	-0.782022000	6	-0.196617000	2.360862000	0.925045000
6	-0.599037000	2.340628000	-1.304175000	6	2.099418000	2.191601000	0.224082000
6	-2.529796000	2.097884000	0.107535000	6	-0.282530000	3.628353000	0.349111000
6	-0.487275000	3.678918000	-0.927714000	6	2.017844000	3.461536000	-0.350256000
6	-2.424384000	3.435688000	0.486852000	6	0.824738000	4.182282000	-0.295678000

6	-1.398490000	4.230350000	-0.026240000	1	-1.057296000	1.954521000	1.450779000
1	0.107090000	1.922156000	-2.018069000	1	-1.211961000	4.188089000	0.414688000
1	0.306875000	4.292384000	-1.345231000	1	2.892352000	3.889159000	-0.833672000
1	-3.147992000	3.858454000	1.178763000	1	0.761286000	5.171725000	-0.740359000
1	-1.316347000	5.273538000	0.266543000	1	2.456549000	-1.473426000	-2.098331000
1	-3.264366000	-2.074739000	2.040962000	1	3.038822000	1.645146000	0.188729000
1	-3.348963000	1.500138000	0.501076000	1	2.122051000	-0.001845000	1.723316000
1	-2.765812000	-0.234374000	-1.263438000	1	0.407515000	-1.776342000	1.550944000
1	-0.948038000	-1.896368000	-1.021744000	1	2.099512000	0.111947000	-1.312395000
1	-3.552563000	-0.640351000	1.014039000	35	3.967701000	-1.103517000	-0.126668000
Cl-K, c				Br-K, c			
							
6	3.074378000	-0.189929000	-0.412040000	6	3.382556000	-0.517175000	-0.315300000
6	2.518422000	0.894990000	0.255878000	6	3.065928000	0.749321000	0.162487000
6	4.447412000	-0.387045000	-0.467157000	6	4.675286000	-1.018439000	-0.251832000
6	3.315399000	1.840193000	0.885613000	6	4.034637000	1.576439000	0.712393000
6	5.261839000	0.550584000	0.179268000	6	5.658769000	-0.200413000	0.317795000
6	4.702055000	1.648890000	0.847431000	6	5.341392000	1.079341000	0.794285000
1	4.863500000	-1.243164000	-0.990671000	1	4.903407000	-2.011671000	-0.628015000
1	2.866603000	2.688066000	1.394744000	1	3.774100000	2.567522000	1.072037000
1	6.342371000	0.427678000	0.165672000	1	6.682345000	-0.559951000	0.393887000
1	5.357782000	2.361050000	1.343396000	1	6.124266000	1.692982000	1.234289000
6	1.956078000	-1.007554000	-0.969439000	6	2.127753000	-1.137471000	-0.836578000
6	1.030879000	0.845105000	0.086325000	6	1.614702000	1.005261000	-0.105088000
7	0.770551000	-0.316368000	-0.696799000	7	1.121478000	-0.168967000	-0.730953000
8	2.053446000	-2.071900000	-1.558333000	8	2.001500000	-2.265718000	-1.281503000
8	0.252457000	1.731548000	0.366877000	8	1.052668000	2.077241000	-0.008579000
6	-0.477283000	-1.079392000	-0.575363000	6	-0.272232000	-0.613275000	-0.600829000
6	-1.696897000	-0.420577000	-1.272733000	6	-1.297220000	0.271555000	-1.377233000
6	-0.597398000	-1.483850000	0.942518000	6	-0.507998000	-0.851404000	0.933609000
6	-1.531391000	-2.422454000	1.325155000	6	-1.548522000	-1.658477000	1.331629000
1	-1.383081000	-0.175413000	-2.296347000	1	-0.792245000	0.632990000	-2.281664000
17	-2.478450000	-3.435226000	0.171789000	8	0.320548000	-0.304750000	1.724465000
8	0.211380000	-0.916644000	1.740387000	6	-2.003943000	1.435240000	-0.703463000
6	-2.391863000	0.790457000	-0.679526000	6	-1.690638000	2.760985000	-1.028918000
6	-2.494984000	1.973628000	-1.421696000	6	-3.068747000	1.206433000	0.182600000
6	-3.036735000	0.732138000	0.565682000	6	-2.407808000	3.828604000	-0.487314000
6	-3.208895000	3.072753000	-0.941926000	6	-3.782976000	2.272473000	0.732043000
6	-3.745122000	1.830891000	1.050931000	6	-3.458153000	3.588666000	0.399505000
6	-3.838426000	3.006072000	0.301168000	1	-0.861783000	2.956587000	-1.702890000
1	-2.001678000	2.035360000	-2.390250000	1	-2.139306000	4.849010000	-0.755015000
1	-3.269339000	3.981173000	-1.538672000	1	-4.601189000	2.069827000	1.420350000
1	-4.231085000	1.766852000	2.022577000	1	-4.018529000	4.418762000	0.825749000
1	-4.396048000	3.859708000	0.681879000	1	-1.776395000	-1.894056000	2.360457000
1	-1.584989000	-2.807576000	2.333663000	1	-3.330832000	0.185153000	0.436691000
1	-2.961596000	-0.180494000	1.151062000	1	-2.076743000	-0.423486000	-1.708229000
1	-2.438825000	-1.222170000	-1.362079000	1	-0.285913000	-1.584520000	-1.101319000
1	-0.286904000	-1.991068000	-1.149780000	35	-2.732295000	-2.583902000	0.083330000
Cl-Int, c				Br-Int, c			

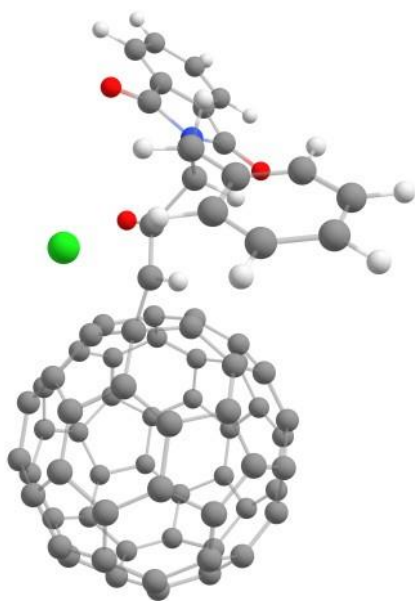


6	-0.060979000	2.077526000	1.147228000
6	-1.130015000	0.969280000	0.988797000
6	-0.570930000	-0.096169000	1.963353000
6	0.443293000	0.488006000	2.798861000
6	0.751641000	1.819628000	2.301755000
6	2.052025000	2.329849000	2.411810000
6	2.612916000	3.062302000	1.304073000
6	1.845416000	3.262785000	0.149503000
6	0.489680000	2.752362000	0.070514000
6	0.237484000	2.333546000	-1.316951000
6	-0.498833000	1.148452000	-1.508572000
6	-1.131288000	0.432937000	-0.448993000
6	-0.975749000	-0.959632000	-0.723466000
6	-0.729943000	-1.923877000	0.270097000
6	-0.467084000	-1.437881000	1.633135000
6	0.586957000	-2.253416000	2.204143000
6	1.528655000	-1.691171000	3.075275000
6	1.454012000	-0.286032000	3.386010000
6	2.813928000	0.233087000	3.468389000
6	3.106210000	1.509916000	2.994894000
6	4.321054000	1.743256000	2.234403000
6	4.014807000	2.706834000	1.187935000
6	4.594991000	2.567793000	-0.075962000
6	3.799518000	2.790269000	-1.275707000
6	2.447751000	3.125073000	-1.157142000
6	1.455400000	2.533764000	-2.051338000
6	1.881961000	1.627768000	-3.043459000
6	1.096956000	0.431064000	-3.274099000
6	-0.062174000	0.198284000	-2.533248000
6	-0.362671000	-1.121518000	-2.041843000
6	0.500744000	-2.186802000	-2.300472000
6	0.792609000	-3.154654000	-1.262207000
6	0.198553000	-2.986936000	0.004907000
6	1.004624000	-3.208864000	1.202235000
6	2.349485000	-3.573040000	1.094631000
6	3.331929000	-2.976311000	1.989187000
6	2.928278000	-2.058544000	2.962729000
6	3.725710000	-0.865974000	3.205000000
6	4.895607000	-0.644795000	2.473196000
6	5.199706000	0.687396000	1.977320000
6	5.804083000	0.549172000	0.663283000
6	5.510954000	1.476012000	-0.342039000
6	5.274780000	1.021020000	-1.705453000
6	4.231980000	1.845195000	-2.288495000
6	3.278142000	1.265858000	-3.137031000
6	3.360798000	-0.154364000	-3.453667000
6	2.006131000	-0.671682000	-3.541378000
6	1.714729000	-1.951548000	-3.064800000
6	2.766262000	-2.766483000	-2.480816000
6	2.192111000	-3.501698000	-1.361286000
6	2.961322000	-3.729310000	-0.211921000
6	4.311622000	-3.202965000	-0.131519000
6	4.548187000	-2.750816000	1.232749000
6	5.314453000	-1.604204000	1.465822000
6	5.883251000	-0.866875000	0.351373000
6	5.649856000	-1.301265000	-0.958169000
6	5.352725000	-0.340926000	-2.006717000
6	4.372094000	-0.939407000	-2.899061000
6	4.068517000	-2.272350000	-2.402311000

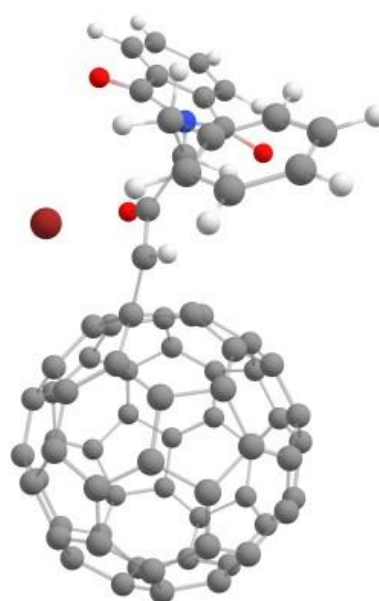
6	0.037509000	2.008963000	-0.799323000
6	1.029890000	0.828262000	-0.664702000
6	0.473245000	-0.128899000	-1.746820000
6	-0.459337000	0.571445000	-2.587172000
6	-0.721213000	1.880973000	-2.011241000
6	-1.983899000	2.471950000	-2.151380000
6	-2.566159000	3.156533000	-1.024019000
6	-1.856119000	3.229188000	0.181094000
6	-0.536330000	2.636835000	0.293724000
6	-0.388676000	2.105112000	1.657571000
6	0.270532000	0.869904000	1.801644000
6	0.924332000	0.194717000	0.727503000
6	0.676937000	-1.202678000	0.888783000
6	0.433992000	-2.075753000	-0.185556000
6	0.276000000	-1.481006000	-1.521230000
6	-0.786324000	-2.190481000	-2.205010000
6	-1.643892000	-1.515231000	-3.082514000
6	-1.475183000	-0.098318000	-3.283622000
6	-2.797791000	0.503611000	-3.398877000
6	-3.046428000	1.758564000	-2.848205000
6	-4.288117000	2.007936000	-2.138180000
6	-3.990048000	2.876000000	-1.008974000
6	-4.648374000	2.682171000	0.208461000
6	-3.911543000	2.771730000	1.461706000
6	-2.539241000	3.034292000	1.440187000
6	-1.633854000	2.324408000	2.339639000
6	-2.164223000	1.377155000	3.238390000
6	-1.459949000	0.123493000	3.421673000
6	-0.273499000	-0.123023000	2.729435000
6	-0.018942000	-1.420451000	2.156770000
6	-0.953079000	-2.448562000	2.289675000
6	-1.237504000	-3.321732000	1.168836000
6	-0.564141000	-3.099830000	-0.048842000
6	-1.311432000	-3.188915000	-1.300028000
6	-2.677412000	-3.481002000	-1.291474000
6	-3.572998000	-2.766000000	-2.190300000
6	-3.065836000	-1.807085000	-3.071334000
6	-3.781997000	-0.555937000	-3.266862000
6	-4.978763000	-0.319215000	-2.584286000
6	-5.236729000	0.990094000	-2.007317000
6	-5.922213000	0.795215000	-0.741112000
6	-5.636235000	1.629719000	0.344142000
6	-5.502871000	1.065753000	1.680592000
6	-4.451552000	1.783684000	2.377211000
6	-3.581617000	1.091962000	3.231392000
6	-3.759349000	-0.339917000	3.437020000
6	-2.442018000	-0.940164000	3.557679000
6	-2.194173000	-2.197832000	3.003760000
6	-3.253459000	-2.907113000	2.306859000
6	-2.657575000	-3.593823000	1.168106000
6	-3.370629000	-3.693325000	-0.034122000
6	-4.684128000	-3.085605000	-0.147189000
6	-4.815936000	-2.523630000	-1.484448000
6	-5.504715000	-1.321279000	-1.673095000
6	-6.095345000	-0.632658000	-0.538762000
6	-5.960868000	-1.171559000	0.745257000
6	-5.671826000	-0.307021000	1.875791000
6	-4.778339000	-1.023149000	2.772347000
6	-4.520204000	-2.333257000	2.195592000

6	4.861254000	-2.495694000	-1.203487000	6	-5.254782000	-2.425194000	0.943629000
6	-2.563869000	1.493738000	1.261297000	6	2.494808000	1.278040000	-0.803015000
6	-3.632451000	0.412809000	1.034476000	6	3.530581000	0.164640000	-0.645901000
6	-4.680640000	0.683016000	-0.074900000	6	4.752707000	0.476024000	0.253130000
8	-3.648790000	-0.614661000	1.672589000	8	3.407936000	-0.917317000	-1.174924000
7	-5.551593000	-0.476618000	-0.195486000	7	5.629179000	-0.688526000	0.276441000
6	-5.494104000	2.001767000	0.108793000	6	5.528423000	1.786564000	-0.115596000
6	-4.878414000	3.236096000	-0.523105000	6	5.164296000	2.992746000	0.730573000
6	-4.605532000	4.374701000	0.245887000	6	4.480620000	4.088444000	0.186917000
6	-4.609081000	3.280515000	-1.899736000	6	5.533044000	3.040789000	2.083927000
6	-4.073539000	5.525158000	-0.340870000	6	4.173189000	5.200482000	0.974953000
6	-4.076464000	4.426523000	-2.487785000	6	5.228317000	4.149585000	2.871657000
6	-3.807247000	5.554786000	-1.709403000	6	4.547767000	5.236697000	2.317660000
1	-4.796890000	4.352616000	1.315772000	1	4.161711000	4.055283000	-0.851704000
1	-4.813396000	2.408209000	-2.517161000	1	6.063280000	2.198243000	2.523982000
1	-3.859472000	6.393783000	0.276495000	1	3.633908000	6.035830000	0.535766000
1	-3.866031000	4.436477000	-3.554025000	1	5.521062000	4.164838000	3.918577000
1	-3.384491000	6.445665000	-2.166360000	1	4.305802000	6.100824000	2.931057000
6	-5.391307000	-1.435254000	-1.213093000	6	5.633798000	-1.606982000	1.341046000
6	-6.462678000	-0.898782000	0.788317000	6	6.342834000	-1.168358000	-0.836603000
6	-6.304465000	-2.561100000	-0.856760000	6	6.457021000	-2.762693000	0.877196000
6	-6.943182000	-2.241563000	0.340866000	6	6.877535000	-2.502556000	-0.426585000
6	-6.555715000	-3.753681000	-1.519130000	6	6.804176000	-3.934675000	1.533033000
6	-7.862107000	-3.101472000	0.923869000	6	7.664202000	-3.404350000	-1.127708000
6	-7.477991000	-4.632208000	-0.936270000	6	7.594542000	-4.854850000	0.832574000
6	-8.121314000	-4.310883000	0.266295000	6	8.017642000	-4.593710000	-0.477405000
1	-6.047751000	-3.991408000	-2.448729000	1	6.465878000	-4.126005000	2.546783000
1	-8.351502000	-2.841491000	1.857526000	1	7.982719000	-3.191348000	-2.143549000
1	-7.696786000	-5.579789000	-1.421068000	1	7.881786000	-5.788161000	1.309288000
1	-8.829840000	-5.014147000	0.695731000	1	8.626779000	-5.328729000	-0.996705000
8	-4.668934000	-1.320729000	-2.181788000	8	5.088379000	-1.446374000	2.414151000
8	-6.807353000	-0.262551000	1.763493000	8	6.511613000	-0.576948000	-1.883015000
1	-4.122845000	0.723911000	-1.017140000	1	4.370514000	0.560971000	1.275763000
1	-6.471780000	1.821362000	-0.354010000	1	6.592500000	1.569204000	0.023817000
1	-5.689257000	2.171325000	1.170770000	1	5.395794000	2.005168000	-1.176874000
1	-2.733226000	2.348348000	0.607357000	1	2.681680000	2.095639000	-0.107685000
17	-2.814546000	2.167095000	2.962965000	35	2.882728000	2.119369000	-2.618378000

Cl-TS, c
мнимая частота - $362.4i \text{ cm}^{-1}$

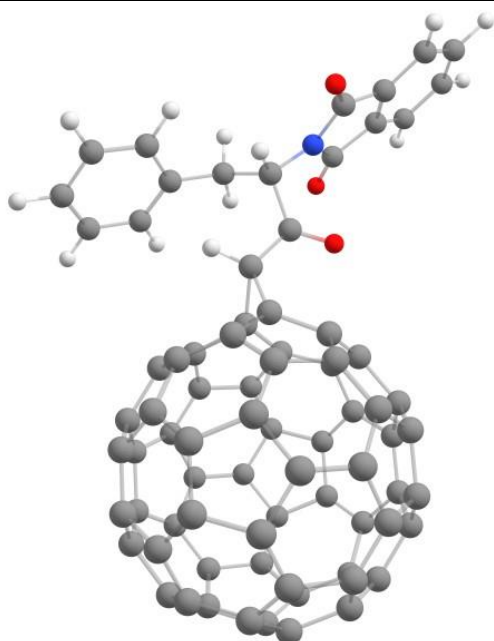


Br-TS, c
мнимая частота - $357.9i \text{ cm}^{-1}$



6	0.004756000	1.981590000	1.366303000	6	-0.019247000	1.974859000	-1.078776000
6	-1.020207000	0.891017000	1.061940000	6	0.956152000	0.830925000	-0.814353000
6	-0.527881000	-0.266823000	1.930548000	6	0.473194000	-0.240939000	-1.791397000
6	0.478111000	0.216287000	2.837434000	6	-0.481303000	0.340666000	-2.697092000
6	0.799643000	1.591795000	2.496343000	6	-0.776218000	1.696926000	-2.266380000
6	2.102826000	2.074536000	2.670369000	6	-2.056920000	2.232111000	-2.451971000
6	2.680038000	2.924832000	1.658328000	6	-2.650670000	3.022257000	-1.401245000
6	1.925180000	3.256872000	0.526272000	6	-1.933919000	3.245674000	-0.219069000
6	0.568470000	2.772672000	0.381201000	6	-0.599526000	2.707225000	-0.058897000
6	0.343356000	2.491281000	-1.051165000	6	-0.442114000	2.311987000	1.354999000
6	-0.405979000	1.368897000	-1.405736000	6	0.259533000	1.143522000	1.654503000
6	-1.087936000	0.536681000	-0.434054000	6	0.952783000	0.363763000	0.648217000
6	-0.915838000	-0.838452000	-0.856722000	6	0.728464000	-1.033101000	0.960276000
6	-0.665138000	-1.881253000	0.035267000	6	0.482456000	-1.995870000	-0.018843000
6	-0.429445000	-1.562697000	1.456160000	6	0.315687000	-1.564715000	-1.419341000
6	0.612473000	-2.441919000	1.937631000	6	-0.730728000	-2.371863000	-2.006515000
6	1.547702000	-1.990001000	2.876645000	6	-1.613094000	-1.820757000	-2.943590000
6	1.478474000	-0.627113000	3.340183000	6	-1.484795000	-0.430149000	-3.300820000

6	2.838427000	-0.130908000	3.495105000	6	-2.822429000	0.119719000	-3.469678000
6	3.144222000	1.189290000	3.169867000	6	-3.102506000	1.421251000	-3.057949000
6	4.369673000	1.497075000	2.453660000	6	-4.346622000	1.713407000	-2.367671000
6	4.081210000	2.573020000	1.517676000	6	-4.065687000	2.706011000	-1.342105000
6	4.677841000	2.573399000	0.254092000	6	-4.713984000	2.632281000	-0.106453000
6	3.896799000	2.931052000	-0.920704000	6	-3.972236000	2.876333000	1.121421000
6	2.546737000	3.258933000	-0.783423000	6	-2.608577000	3.169882000	1.061760000
6	1.569261000	2.778308000	-1.751208000	6	-1.686434000	2.586423000	2.027031000
6	1.996956000	1.981895000	-2.828128000	6	-2.180984000	1.726151000	3.022724000
6	1.209566000	0.828930000	-3.205217000	6	-1.443344000	0.523647000	3.343073000
6	0.039191000	0.527885000	-2.502997000	6	-0.254095000	0.238019000	2.666870000
6	-0.277010000	-0.841944000	-2.161954000	6	0.036424000	-1.112676000	2.235913000
6	0.584875000	-1.877059000	-2.534280000	6	-0.871553000	-2.143046000	2.493580000
6	0.859776000	-2.950438000	-1.604804000	6	-1.139621000	-3.133712000	1.474560000
6	0.253877000	-2.927385000	-0.336660000	6	-0.481691000	-3.036596000	0.236479000
6	1.039642000	-3.283867000	0.837143000	6	-1.228103000	-3.279160000	-0.990616000
6	2.381758000	-3.644157000	0.707863000	6	-2.584406000	-3.604680000	-0.941231000
6	3.356795000	-3.160543000	1.674718000	6	-3.504291000	-3.018903000	-1.905450000
6	2.946677000	-2.352124000	2.737939000	6	-3.026744000	-2.146993000	-2.887099000
6	3.747607000	-1.200259000	3.121135000	6	-3.777245000	-0.944617000	-3.213242000
6	4.926779000	-0.907097000	2.431470000	6	-4.974968000	-0.665823000	-2.549955000
6	5.244822000	0.470128000	2.090974000	6	-5.266288000	0.691600000	-2.118567000
6	5.864816000	0.475309000	0.777452000	6	-5.939284000	0.618805000	-0.833282000
6	5.588202000	1.509064000	-0.121500000	6	-5.670243000	1.573173000	0.151703000
6	5.370433000	1.209868000	-1.530163000	6	-5.520032000	1.163258000	1.540981000
6	4.333816000	2.095680000	-2.026520000	6	-4.478867000	1.975455000	2.142917000
6	3.396111000	1.624935000	-2.951454000	6	-3.594050000	1.406674000	3.065051000
6	3.473373000	0.249695000	-3.423190000	6	-3.730596000	0.003515000	3.427875000
6	2.116098000	-0.244255000	-3.581169000	6	-2.395969000	-0.544664000	3.600840000
6	1.810711000	-1.566048000	-3.252563000	6	-2.116338000	-1.847503000	3.185609000
6	2.850511000	-2.449721000	-2.754014000	6	-3.160225000	-2.656704000	2.580223000
6	2.260432000	-3.301257000	-1.731113000	6	-2.553687000	-3.447661000	1.519361000
6	3.009157000	-3.651224000	-0.602683000	6	-3.265256000	-3.689381000	0.339662000
6	4.364069000	-3.155925000	-0.448701000	6	-4.597252000	-3.139591000	0.171162000
6	4.581646000	-2.857955000	0.960227000	6	-4.748307000	-2.731200000	-1.218518000
6	5.352004000	-1.751524000	1.328997000	6	-5.470332000	-1.576033000	-1.532203000
6	5.936291000	-0.897985000	0.308291000	6	-6.070380000	-0.782648000	-0.472919000
6	5.724611000	-1.183930000	-1.043127000	6	-5.922513000	-1.174891000	0.860144000
6	5.443162000	-0.110250000	-1.980830000	6	-5.649784000	-0.183949000	1.887310000
6	4.473574000	-0.599376000	-2.946485000	6	-4.734955000	-0.774719000	2.850045000
6	4.155497000	-1.977052000	-2.604959000	6	-4.443648000	-2.132571000	2.417454000
6	4.929594000	-2.337254000	-1.429151000	6	-5.178669000	-2.379024000	1.188345000
6	-2.436144000	1.264990000	0.868084000	6	2.369352000	1.149772000	-0.533362000
6	-3.520914000	0.251279000	0.764283000	6	3.441588000	0.123139000	-0.509770000
6	-4.777553000	0.653882000	-0.062983000	6	4.712284000	0.459211000	0.328183000
8	-3.415470000	-0.878993000	1.205187000	8	3.317001000	-0.978905000	-1.014863000
7	-5.651105000	-0.510501000	-0.159948000	7	5.581508000	-0.712285000	0.323054000
6	-5.541884000	1.932190000	0.397685000	6	5.477199000	1.768608000	-0.042030000
6	-5.124027000	3.199094000	-0.327724000	6	5.105534000	2.963153000	0.819526000
6	-4.497477000	4.250389000	0.355423000	6	4.351863000	4.028369000	0.306005000
6	-5.388601000	3.355627000	-1.697712000	6	5.532989000	3.029815000	2.155087000
6	-4.143275000	5.423854000	-0.316142000	6	4.034419000	5.126157000	1.110783000
6	-5.036325000	4.526025000	-2.368499000	6	5.217601000	4.125159000	2.958094000
6	-4.411568000	5.567375000	-1.677439000	6	4.465857000	5.180882000	2.436220000
1	-4.267063000	4.128055000	1.410607000	1	3.995742000	3.974117000	-0.720726000
1	-5.878084000	2.551167000	-2.244243000	1	6.122392000	2.213034000	2.568535000
1	-3.650908000	6.224791000	0.230079000	1	3.443955000	5.939455000	0.695754000
1	-5.249825000	4.625692000	-3.430230000	1	5.559206000	4.155432000	3.990250000
1	-4.133086000	6.480098000	-2.198829000	1	4.216573000	6.035881000	3.060225000
6	-5.570563000	-1.400818000	-1.242102000	6	5.501187000	-1.691903000	1.325553000
6	-6.413441000	-1.040131000	0.898485000	6	6.326539000	-1.158157000	-0.785114000
6	-6.408547000	-2.578894000	-0.870137000	6	6.327223000	-2.840026000	0.847558000
6	-6.908667000	-2.366048000	0.412859000	6	6.817441000	-2.522714000	-0.417441000
6	-6.704889000	-3.730494000	-1.584634000	6	6.619848000	-4.050887000	1.458221000
6	-7.728151000	-3.296333000	1.034692000	6	7.623227000	-3.402639000	-1.124525000
6	-7.528175000	-4.679215000	-0.965029000	6	7.429334000	-4.949563000	0.751857000
6	-8.031800000	-4.465366000	0.325063000	6	7.923302000	-4.630161000	-0.520061000
1	-6.305375000	-3.884201000	-2.582505000	1	6.227348000	-4.286466000	2.442813000
1	-8.108936000	-3.118784000	2.035885000	1	7.996179000	-3.143221000	-2.110673000
1	-7.778877000	-5.597391000	-1.489705000	1	7.676714000	-5.911274000	1.193556000
1	-8.665405000	-5.221344000	0.781455000	1	8.546334000	-5.349332000	-1.045325000
8	-4.952443000	-1.210859000	-2.271794000	8	4.891271000	-1.587143000	2.372037000
8	-6.648513000	-0.497903000	1.956932000	8	6.551001000	-0.532894000	-1.799212000
1	-4.416308000	0.806104000	-1.086609000	1	4.364867000	0.533635000	1.365418000
1	-6.603500000	1.749618000	0.196045000	1	6.543170000	1.558741000	0.096386000
1	-5.432983000	2.053879000	1.476172000	1	5.323885000	1.990556000	-1.099349000
1	-2.600764000	2.236376000	0.422793000	1	2.539065000	2.080188000	-0.009580000
17	-3.172761000	2.150487000	2.999513000	35	3.139867000	2.264834000	-2.716419000
mono-MF, c							



6	0.927974000	-1.200599000	1.022267000
6	1.220506000	0.265775000	0.983194000
6	0.344161000	0.866838000	2.032510000
6	-0.234109000	-0.199962000	2.809350000
6	0.118882000	-1.463960000	2.189198000
6	-0.790028000	-2.526252000	2.215341000
6	-0.964907000	-3.339183000	1.035634000
6	-0.224298000	-3.047309000	-0.113800000
6	0.731052000	-1.959351000	-0.120619000
6	0.676236000	-1.325489000	-1.449075000
6	0.818760000	0.045899000	-1.589820000
6	1.158435000	0.949172000	-0.446964000
6	0.233787000	2.113017000	-0.579974000
6	-0.426238000	2.673245000	0.501665000
6	-0.370640000	2.037088000	1.832798000
6	-1.671155000	2.200475000	2.450868000
6	-2.212848000	1.184497000	3.245451000
6	-1.477165000	-0.044158000	3.429848000
6	-2.423778000	-1.146582000	3.447320000
6	-2.087050000	-2.360998000	2.851216000
6	-3.067719000	-3.077223000	2.054150000
6	-2.372796000	-3.682644000	0.929730000
6	-2.985304000	-3.731025000	-0.323062000
6	-2.213702000	-3.440334000	-1.521308000
6	-0.864862000	-3.102172000	-1.416139000
6	-0.311886000	-2.036581000	-2.233829000
6	-1.137512000	-1.352017000	-3.130836000
6	-1.016853000	0.081581000	-3.252193000
6	-0.074769000	0.759680000	-2.472301000
6	-0.428857000	2.025385000	-1.855753000
6	-1.704956000	2.565412000	-2.040155000
6	-2.386252000	3.173435000	-0.921197000
6	-1.759744000	3.213563000	0.329314000
6	-2.527130000	2.926804000	1.528843000
6	-3.883315000	2.612851000	1.435422000
6	-4.441742000	1.550200000	2.256302000
6	-3.623178000	0.851496000	3.144694000
6	-3.754363000	-0.591727000	3.269945000
6	-4.696904000	-1.276648000	2.500468000
6	-4.346686000	-2.544641000	1.880575000
6	-4.982834000	-2.597264000	0.576107000
6	-4.315765000	-3.180310000	-0.503132000
6	-4.370222000	-2.553688000	-1.815330000
6	-3.073626000	-2.717637000	-2.445554000
6	-2.545441000	-1.695313000	-3.234549000
6	-3.295034000	-0.464372000	-3.423277000
6	-2.348387000	0.637190000	-3.434020000
6	-2.685674000	1.853603000	-2.842115000
6	-3.982109000	2.021869000	-2.209574000
6	-3.796376000	2.838211000	-1.020608000
6	-4.530128000	2.562442000	0.133865000
6	-5.479099000	1.464866000	0.147701000
6	-5.423973000	0.838725000	1.459861000
6	-5.548476000	-0.546797000	1.577727000
6	-5.727836000	-1.363539000	0.388843000
6	-5.780740000	-0.763132000	-0.869658000
6	-5.090393000	-1.370993000	-1.995135000

6	-4.541956000	-0.304891000	-2.815044000
6	-4.892050000	0.963241000	-2.195276000
6	-5.656269000	0.679577000	-0.993289000
6	2.425802000	0.979583000	0.391296000
6	3.648600000	0.216009000	-0.020844000
6	5.010224000	0.910022000	0.224546000
8	3.589515000	-0.901943000	-0.491490000
7	6.075046000	-0.072252000	0.110943000
6	5.272556000	2.146092000	-0.688190000
6	4.481509000	3.388980000	-0.333936000
6	3.547423000	3.922404000	-1.231071000
6	4.687001000	4.049488000	0.887401000
6	2.828861000	5.077777000	-0.916118000
6	3.969472000	5.202152000	1.206606000
6	3.036018000	5.719590000	0.304953000
1	3.382910000	3.428404000	-2.185840000
1	5.421118000	3.663603000	1.592201000
1	2.108142000	5.474166000	-1.626116000
1	4.143707000	5.700129000	2.156701000
1	2.477624000	6.618131000	0.552510000
6	6.585605000	-0.734093000	1.245695000
6	6.535426000	-0.655471000	-1.088468000
6	7.505831000	-1.783078000	0.725623000
6	7.471885000	-1.739671000	-0.668688000
6	8.298593000	-2.696249000	1.405819000
6	8.230944000	-2.607680000	-1.439708000
6	9.067584000	-3.578855000	0.636541000
6	9.033862000	-3.535425000	-0.763571000
1	8.315559000	-2.721263000	2.490958000
1	8.195705000	-2.565545000	-2.523857000
1	9.699773000	-4.310563000	1.131486000
1	9.640303000	-4.234557000	-1.332394000
8	6.303326000	-0.459771000	2.395406000
8	6.241873000	-0.305346000	-2.212549000
1	5.027893000	1.231569000	1.272905000
1	6.344210000	2.361025000	-0.595856000
1	5.104033000	1.863316000	-1.729536000
1	2.616858000	1.948302000	0.842263000

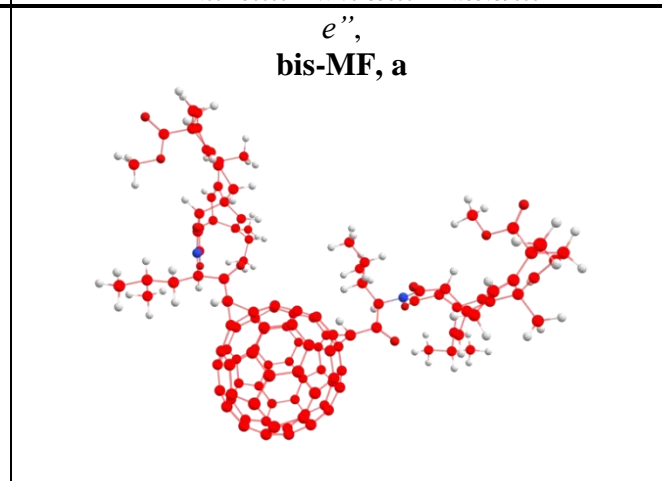
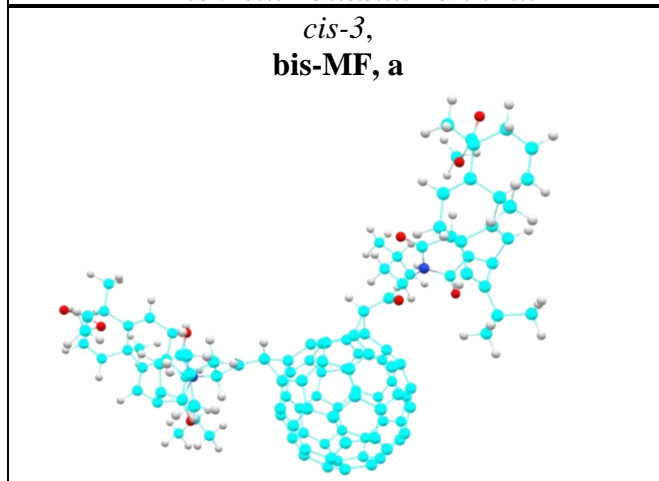
Декартовы координаты структур аддуктов бис-присоединения модельной реакции **a**, оптимизированных методом B3LYP/6-31G(d), где 1 – H; 6 – C; 7 – N; 8 – O.

<i>cis-1</i> , bis-MF, a				<i>cis-2</i> , bis-MF, a			
6	7.098504000	4.171717000	-1.501087000	6	-6.283267000	-6.202800000	-1.817882000
6	7.525995000	2.823857000	-0.874210000	6	-6.817606000	-4.913050000	-1.150547000
6	5.671839000	4.479913000	-1.069815000	6	-4.845481000	-6.423063000	-1.367864000
6	6.644368000	1.814940000	-0.867736000	6	-6.012821000	-3.843196000	-1.093218000
6	4.646683000	3.331968000	-0.929813000	6	-3.910239000	-5.209067000	-1.166965000
6	5.218261000	1.966257000	-1.338957000	6	-4.572340000	-3.873906000	-1.543297000
6	5.132152000	5.645950000	-0.688497000	6	-4.229407000	-7.559507000	-1.013335000
6	3.686162000	5.508525000	-0.327292000	6	-2.804786000	-7.330759000	-0.612964000
6	3.477555000	4.670155000	0.748982000	6	-2.681735000	-6.521197000	0.498739000
6	4.344239000	3.423183000	0.670971000	6	-3.633467000	-5.333996000	0.438236000
6	2.140316000	4.268067000	1.217960000	6	-1.385969000	-6.045165000	1.018268000
6	3.425885000	2.326935000	1.210937000	6	-2.800143000	-4.194487000	1.020089000
6	8.067731000	5.292888000	-1.185266000	6	-7.175680000	-7.400424000	-1.561986000
6	8.919539000	2.703949000	-0.254986000	6	-8.225012000	-4.918757000	-0.551194000
1	6.918634000	0.848792000	-0.455496000	1	-6.363418000	-2.915477000	-0.651465000
1	5.153800000	1.860158000	-2.431334000	1	-4.499162000	-3.728249000	-2.630466000
1	5.660330000	6.581657000	-0.539086000	1	-4.690312000	-8.535939000	-0.908427000
6	9.369448000	5.070805000	-0.995117000	6	-8.493445000	-7.277617000	-1.391414000
6	9.918331000	3.669256000	-0.954426000	6	-9.141264000	-5.920710000	-1.308260000
1	7.686604000	6.309692000	-1.230182000	1	-6.723188000	-8.385792000	-1.638452000
1	10.055276000	5.902838000	-0.851121000	1	-9.120934000	-8.160829000	-1.293372000
1	10.115360000	3.294272000	-1.969833000	1	-9.347502000	-5.520375000	-2.311918000

7	2.200496000	2.888837000	1.527452000	7	-1.554697000	-4.689690000	1.374519000
8	1.147697000	4.955332000	1.393821000	8	-0.348276000	-6.662202000	1.192770000
6	1.672138000	2.461864000	4.502110000	6	-1.016697000	-4.244852000	4.351534000
6	1.248952000	1.495530000	3.378363000	6	-0.717481000	-3.231820000	3.227090000
1	1.999461000	0.704533000	3.276216000	1	-1.550285000	-2.524908000	3.144316000
6	1.034972000	2.154901000	1.996877000	6	-0.459494000	-3.855333000	1.840392000
8	3.724253000	1.153573000	1.364993000	8	-3.148027000	-3.034731000	1.164382000
6	1.955847000	1.662744000	5.783834000	6	-1.355581000	-3.488832000	5.645517000
1	2.306550000	2.321821000	6.586363000	1	-1.623211000	-4.186209000	6.447609000
1	1.048854000	1.158224000	6.141265000	1	-0.497216000	-2.899056000	5.992964000
1	2.721039000	0.895280000	5.618638000	1	-2.197662000	-2.801420000	5.501649000
6	0.546133000	1.171294000	0.914421000	6	-0.076444000	-2.859297000	0.719667000
6	-0.634948000	0.303883000	1.309879000	6	0.689760000	-1.624025000	1.142660000
1	-0.374732000	-0.417905000	2.075397000	1	0.133689000	-0.986775000	1.828496000
8	1.068819000	1.092452000	-0.177303000	8	-0.326156000	-3.093862000	-0.442604000
6	7.102608000	4.035229000	-3.063379000	6	-6.270265000	-6.011630000	-3.374273000
1	8.101967000	3.760702000	-3.414812000	1	-7.280216000	-5.795023000	-3.735907000
1	6.397080000	3.275666000	-3.411468000	1	-5.614325000	-5.193423000	-3.683473000
1	6.826160000	4.991042000	-3.520998000	1	-5.919941000	-6.929496000	-3.858488000
6	8.937932000	3.118309000	1.236854000	6	-8.237932000	-5.398059000	0.921614000
8	9.954129000	3.143921000	1.899012000	8	-9.261027000	-5.540599000	1.557843000
8	7.729362000	3.436170000	1.744795000	8	-7.017416000	-5.634145000	1.445454000
6	9.491881000	1.269515000	-0.315194000	6	-8.894724000	-3.525567000	-0.558341000
1	9.526903000	0.922394000	-1.352577000	1	-8.932749000	-3.132523000	-1.579074000
1	10.503288000	1.262514000	0.099551000	1	-9.912464000	-3.607077000	-0.167426000
1	8.893740000	0.559513000	0.263701000	1	-8.358199000	-2.804675000	0.065778000
6	7.738235000	3.841605000	3.126612000	6	-7.020956000	-6.093595000	2.810111000
1	8.393432000	4.704730000	3.265770000	1	-7.590480000	-7.021972000	2.897353000
1	6.705319000	4.099362000	3.361479000	1	-5.973980000	-6.258504000	3.065604000
1	8.085759000	3.023354000	3.762082000	1	-7.464467000	-5.340029000	3.465525000
6	2.844755000	4.989823000	-1.480086000	6	-1.978494000	-6.710454000	-1.727263000
6	3.397948000	3.777986000	-1.731230000	6	-2.615398000	-5.535186000	-1.952084000
6	1.807920000	5.716119000	-2.297053000	6	-0.877774000	-7.330312000	-2.549660000
1	1.641135000	5.114617000	-3.201604000	1	-0.684959000	-6.642477000	-3.384762000
1	5.298393000	3.371556000	1.197506000	1	-4.599200000	-5.365258000	0.944729000
1	2.610418000	2.947195000	4.196842000	1	-1.906118000	-4.821132000	4.059376000
1	4.601018000	1.168397000	-0.918556000	1	-4.023383000	-3.045681000	-1.088935000
1	10.868501000	3.636385000	-0.414362000	1	-10.100288000	-5.976726000	-0.786059000
6	0.630542000	3.561263000	4.761071000	6	0.136173000	-5.234482000	4.581624000
1	0.489427000	4.212972000	3.892522000	1	0.319690000	-5.868639000	3.708202000
1	-0.342200000	3.123746000	5.022961000	1	1.067121000	-4.703234000	4.821715000
1	0.942525000	4.195244000	5.599231000	1	-0.090673000	-5.896986000	5.424945000
1	0.308559000	1.012026000	3.670724000	1	0.173397000	-2.657018000	3.511307000
1	0.247885000	2.914796000	2.079303000	1	0.400063000	-4.536701000	1.904173000
1	3.124760000	3.197689000	-2.610776000	1	-2.362157000	-4.901458000	-2.799904000
6	-6.688181000	-0.055548000	-3.558157000	6	6.594843000	1.092155000	-3.097974000
6	-7.171734000	-1.109523000	-2.679297000	6	6.469125000	2.269319000	-2.270029000
6	-8.213299000	-0.548212000	-1.833411000	6	7.520694000	2.239637000	-1.268288000
6	-8.364339000	0.853310000	-2.182056000	6	8.301289000	1.033975000	-1.480809000
6	-7.421220000	1.156578000	-3.246733000	6	7.726994000	0.323512000	-2.612398000
6	-6.769199000	2.392201000	-3.269967000	6	7.667688000	-1.071139000	-2.600335000
6	-5.360035000	2.462633000	-3.606580000	6	6.474443000	-1.751444000	-3.072184000
6	-4.654670000	1.297528000	-3.911991000	6	5.384236000	-1.012599000	-3.531522000
6	-5.333576000	0.010790000	-3.886949000	6	5.441779000	0.438827000	-3.548735000
6	-4.408011000	-0.969355000	-3.346493000	6	4.127965000	0.948602000	-3.210938000
6	-4.866854000	-1.974490000	-2.491656000	6	4.011179000	2.098772000	-2.446925000
6	-6.279874000	-2.046957000	-2.157919000	6	5.195947000	2.737428000	-1.933293000
6	-6.394972000	-2.470296000	-0.773766000	6	4.921212000	3.195853000	-0.583244000
6	-7.401815000	-1.933027000	0.036926000	6	5.937248000	3.173297000	0.376608000
6	-8.326480000	-0.953305000	-0.502934000	6	7.258497000	2.683645000	0.027943000
6	-8.597241000	0.030952000	0.535956000	6	7.775211000	1.946282000	1.169226000
6	-8.740295000	1.378419000	0.199627000	6	8.530808000	0.788804000	0.965447000
6	-8.622341000	1.797704000	-1.186747000	6	8.796348000	0.322538000	-0.386078000
6	-7.944458000	3.082703000	-1.211176000	6	8.740511000	-1.128681000	-0.378233000
6	-7.035490000	3.373464000	-2.230192000	6	8.186785000	-1.812061000	-1.463979000
6	-5.787800000	4.049452000	-1.920670000	6	7.319160000	-2.954748000	-1.237092000
6	-4.749923000	3.481901000	-2.766257000	6	6.258639000	-2.916974000	-2.228424000
6	-3.465635000	3.288834000	-2.257082000	6	4.961976000	-3.293910000	-1.879392000
6	-2.733300000	2.073110000	-2.567041000	6	3.826014000	-2.528109000	-2.359403000
6	-3.314649000	1.103013000	-3.386623000	6	4.033275000	-1.406568000	-3.174088000
6	-3.174443000	-0.289248000	-3.035101000	6	3.250830000	-0.215026000	-2.970473000
6	-2.457647000	-0.644978000	-1.882633000	6	2.288006000	-0.197930000	-1.968835000
6	-2.899312000	-1.719026000	-1.037371000	6	1.940788000	1.033434000	-1.204976000
6	-4.099692000	-2.353078000	-1.322146000	6	2.909090000	2.302494000	-1.464355000
6	-5.060117000	-2.664696000	-0.250086000	6	3.563154000	2.850731000	-0.243403000
6	-4.778424000	-2.302523000	1.054080000	6	3.277208000	2.385555000	1.034572000
6	-5.794664000	-1.716368000	1.878300000	6	4.327926000	2.336568000	2.029270000
6	-7.096693000	-1.553207000	1.396927000	6	5.631300000	2.738668000	1.717422000
6	-7.836790000	-0.343782000	1.713546000	6	6.769872000	1.983713000	2.215804000
6	-7.248431000	0.636752000	2.510965000	6	6.564199000	0.866738000	3.025194000
6	-7.403805000	2.039648000	2.166801000	6	7.354852000	-0.333557000	2.820165000
6	-8.134051000	2.403519000	1.032380000	6	8.316018000	-0.373941000	1.807271000
6	-7.643133000	3.457353000	0.160407000	6	8.447707000	-1.560592000	0.977140000
6	-6.444159000	4.107448000	0.458194000	6	7.616594000	-2.661523000	1.194428000
6	-5.495767000	4.409261000	-0.604725000	6	7.041304000	-3.374181000	0.064943000
6	-4.156594000	4.214619000	-0.079484000	6	5.692833000	-3.773794000	0.425094000
6	-3.158357000	3.661494000	-0.888020000	6	4.668349000	-3.734441000	-0.526540000
6	-2.232303000	2.686175000	-0.349959000	6	3.348142000	-3.253422000	-0.169044000

6	-1.966718000	1.690762000	-1.399429000	6	2.829871000	-2.494216000	-1.321393000
6	-1.806257000	0.351877000	-1.076990000	6	2.071411000	-1.345311000	-1.140277000
6	-1.651718000	-0.158223000	0.314847000	6	1.582255000	-0.892667000	0.192546000
6	-2.380029000	-1.507341000	0.353082000	6	1.799742000	0.582568000	0.208164000
6	-3.447821000	-1.788563000	1.475314000	6	2.388662000	1.229078000	1.258414000
6	-3.752663000	-0.662888000	2.431531000	6	2.929979000	0.482740000	2.411377000
6	-5.174543000	-0.703938000	2.711999000	6	4.114331000	1.173303000	2.871912000
6	-5.900128000	0.450153000	3.025915000	6	5.211379000	0.459918000	3.369145000
6	-5.231075000	1.722968000	3.001307000	6	5.171604000	-0.982167000	3.387403000
6	-6.154206000	2.713946000	2.472227000	6	6.490371000	-1.480715000	3.044342000
6	-5.687216000	3.726532000	1.635647000	6	6.620052000	-2.620226000	2.249980000
6	-4.275466000	3.789774000	1.295749000	6	5.434502000	-3.308482000	1.767929000
6	-3.396109000	2.824476000	1.792946000	6	4.163324000	-2.828590000	2.095338000
6	-2.339651000	2.293594000	0.974690000	6	3.089633000	-2.841876000	1.129994000
6	-2.008013000	0.920510000	1.452310000	6	2.162870000	-1.716204000	1.458300000
6	-3.113285000	0.565833000	2.406064000	6	2.876724000	-0.902584000	2.476092000
6	-3.875335000	1.768072000	2.663756000	6	4.030439000	-1.640100000	2.918674000
6	0.459376000	5.851279000	-1.567679000	6	0.436909000	-7.504312000	-1.768740000
1	0.562216000	6.426940000	-0.643072000	1	0.300163000	-8.157884000	-0.902082000
1	-0.261236000	6.358816000	-2.219613000	1	1.199976000	-7.944725000	-2.421559000
1	0.052666000	4.871621000	-1.300199000	1	0.809663000	-6.544824000	-1.398447000
6	2.343982000	7.094422000	-2.727936000	6	-1.353072000	-8.675611000	-3.131692000
1	3.275781000	7.003798000	-3.297559000	1	-2.261059000	-8.555389000	-3.733134000
1	1.609567000	7.613702000	-3.354071000	1	-0.574950000	-9.112725000	-3.767655000
1	2.542223000	7.722722000	-1.851358000	1	-1.570593000	-9.390120000	-2.328554000
6	4.831594000	-3.988740000	-2.050844000	6	-6.073652000	5.835852000	1.424415000
6	3.602487000	-4.116533000	-2.981702000	6	-6.424507000	5.268639000	0.027639000
6	4.357539000	-4.026254000	-0.605485000	6	-4.560704000	5.964185000	1.531642000
6	2.492089000	-3.433625000	-2.672092000	6	-5.679506000	4.267937000	-0.460655000
6	3.018979000	-3.354159000	-0.218850000	6	-3.653576000	4.896270000	0.879927000
6	2.338420000	-2.639796000	-1.397254000	6	-4.444769000	3.747375000	0.234495000
6	4.900428000	-4.651058000	0.449220000	6	-3.826010000	6.950313000	2.065303000
6	4.100693000	-4.440980000	1.697114000	6	-2.356371000	6.684819000	1.953911000
6	2.825027000	-4.959670000	1.615480000	6	-1.920009000	6.611115000	0.646487000
6	2.187395000	-4.679778000	0.265066000	6	-2.886454000	5.824089000	-0.227292000
6	1.801225000	-4.758073000	2.656247000	6	-0.546423000	6.227788000	0.270070000
6	0.727146000	-4.424198000	0.613329000	6	-1.958526000	5.050353000	-1.160821000
6	5.898475000	-5.021609000	-2.352714000	6	-6.801866000	7.131021000	1.721237000
6	3.692040000	-5.036798000	-4.200446000	6	-7.580617000	5.897544000	-0.752373000
1	1.621257000	-3.480855000	-3.318743000	1	-5.910062000	3.834189000	-1.428624000
1	2.759521000	-1.630630000	-1.505191000	1	-4.712071000	3.013941000	1.008539000
1	5.751804000	-5.322862000	0.432582000	1	-4.198069000	7.893793000	2.450437000
6	6.088284000	-5.501422000	-3.583263000	6	-8.010423000	7.391798000	1.219198000
6	5.157250000	-5.135678000	-4.708983000	6	-8.649349000	6.466413000	0.217132000
1	6.587452000	-5.278010000	-1.552132000	1	-6.357691000	7.797486000	2.456077000
1	6.913288000	-6.179923000	-3.789085000	1	-8.546545000	8.291638000	1.512313000
1	5.440425000	-4.171449000	-5.156493000	1	-9.153638000	5.627797000	0.719428000
7	0.577145000	-4.483029000	1.989421000	7	-0.645249000	5.367713000	-0.844909000
8	1.902948000	-4.841863000	3.867479000	8	0.516637000	6.592566000	0.745176000
6	-1.234338000	-6.808504000	3.079392000	6	0.743281000	6.488080000	-3.312023000
6	-1.674894000	-5.445417000	2.502557000	6	0.684562000	4.993797000	-2.935405000
1	-1.865144000	-5.564297000	1.430082000	1	-0.136543000	4.515361000	-3.480093000
6	-0.681882000	-4.286014000	2.717318000	6	0.511369000	4.709533000	-1.427592000
8	-0.173681000	-4.184099000	-0.175640000	8	-2.290808000	4.284231000	-2.048399000
6	-2.236739000	-7.891087000	2.649381000	6	0.809993000	6.629056000	-4.840642000
1	-1.921368000	-8.878981000	3.003791000	1	0.797020000	6.683998000	-5.137668000
1	-3.232783000	-7.692306000	3.065912000	1	1.732385000	6.185115000	-5.237470000
1	-2.335440000	-7.940334000	1.558255000	1	-0.037039000	6.131619000	-5.327843000
6	-1.249572000	-2.862878000	2.445875000	6	0.488778000	3.213362000	-1.041228000
6	-2.214786000	-2.677634000	1.312212000	6	1.437369000	2.308511000	-1.800912000
1	-2.451377000	-3.611371000	0.816658000	1	1.235893000	2.265715000	-2.870153000
8	-0.921972000	-1.973210000	3.212207000	8	-0.202754000	2.799655000	-0.136196000
6	5.508747000	-2.595523000	-2.288331000	6	-6.542691000	4.823983000	2.526760000
1	5.817157000	-2.499246000	-3.333967000	1	-7.621221000	4.656254000	2.448774000
1	4.833078000	-1.769123000	-2.053235000	1	-6.039553000	3.857067000	2.440795000
1	6.397891000	-2.500594000	-1.655754000	1	-6.327848000	5.231488000	3.520437000
6	3.278811000	-6.493803000	-3.874810000	6	-7.124808000	7.098776000	-1.619975000
8	3.387824000	-7.401802000	-4.672033000	8	-7.896710000	7.907845000	-2.090105000
8	2.763806000	-6.669025000	-2.640394000	8	-5.798347000	7.134520000	-1.863276000
6	2.787045000	-4.585283000	-5.370259000	6	-8.257447000	4.909822000	-1.732722000
1	3.036186000	-3.560697000	-5.663656000	1	-8.611953000	4.026799000	-1.191729000
1	2.936986000	-5.249145000	-6.226035000	1	-9.110023000	5.397407000	-2.214671000
1	1.724974000	-4.617221000	-5.109451000	1	-7.575457000	4.577099000	-2.520986000
6	2.365356000	-8.018787000	-2.336114000	6	-5.368295000	8.204208000	-2.725631000
1	3.217079000	-8.697256000	-2.426319000	1	-5.605389000	9.172818000	-2.278635000
1	2.000902000	-7.991466000	-1.308929000	1	-4.290037000	8.080346000	-2.828765000
1	1.575284000	-8.345736000	-3.016616000	1	-5.859643000	8.131193000	-3.698920000
6	3.975735000	-2.976014000	2.071671000	6	-1.943875000	5.397859000	2.648384000
6	3.333974000	-2.445986000	0.999046000	6	-2.658613000	4.457335000	1.983535000
6	4.628613000	-2.241294000	3.214881000	6	-1.136084000	5.218621000	3.908649000
1	4.496138000	-1.169667000	3.017463000	1	-1.259906000	4.170194000	4.214441000
1	2.233759000	-5.411853000	-0.542126000	1	-3.644931000	6.334592000	-0.822421000
1	-0.259608000	-7.063649000	2.638282000	1	-0.191896000	6.956636000	-2.974526000
1	1.276467000	-2.492663000	-1.183694000	1	-3.811532000	3.215533000	-0.479759000
1	5.197897000	-5.881430000	-5.507188000	1	-9.407343000	6.992708000	-0.368009000
6	-1.074155000	-6.789581000	4.607346000	6	1.913077000	7.224966000	-2.641613000
1	-0.267370000	-6.124518000	4.929235000	1	1.826633000	7.235865000	-1.550199000
1	-2.005023000	-6.470630000	5.095329000	1	2.872476000	6.759219000	-2.904680000

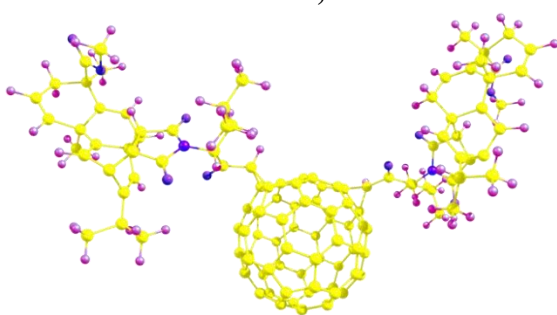
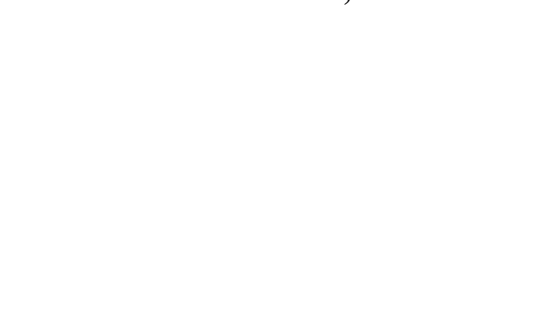
1	-0.835701000	-7.793450000	4.977428000	1	1.951806000	8.267825000	-2.977071000
1	-2.631456000	-5.161346000	2.965240000	1	1.618517000	4.518669000	-3.262800000
1	-0.375864000	-4.242438000	3.765139000	1	1.370677000	5.123614000	-0.882221000
1	3.232639000	-1.368591000	0.874654000	1	-2.707317000	3.426614000	2.329633000
6	3.991114000	-2.566646000	4.577277000	6	0.367746000	5.475837000	3.705359000
1	4.053321000	-3.636617000	4.797479000	1	0.552714000	6.497880000	3.362185000
1	4.510147000	-2.016030000	5.370844000	1	0.901112000	5.321873000	4.650993000
1	2.932889000	-2.291437000	4.601564000	1	0.789690000	4.799475000	2.955935000
6	6.141584000	-2.540865000	3.229693000	6	-1.699742000	6.117646000	5.025697000
1	6.613819000	-2.262564000	2.280812000	1	-2.759588000	5.911744000	5.212596000
1	6.634389000	-1.982045000	4.033632000	1	-1.148804000	5.957354000	5.959380000
1	6.327219000	-3.608050000	3.401614000	1	-1.602250000	7.176135000	4.755739000



6	-10.824706000	3.385164000	-1.604807000	6	-2.480320267	-9.697618326	-11.817377267
6	-9.961469000	4.657532000	-1.428741000	6	-2.574787338	-8.210665874	-12.235437397
6	-10.126239000	2.223893000	-0.911142000	6	-2.627866437	-9.789380422	-10.304811212
6	-8.633566000	4.552729000	-1.574075000	6	-1.939919040	-7.294942464	-11.491487018
6	-8.584768000	2.123446000	-0.946208000	6	-2.013791398	-8.690412680	-9.407721553
6	-7.930372000	3.233447000	-1.784676000	6	-1.231977295	-7.631591934	-10.201698584
6	-10.648623000	1.246948000	-0.156560000	6	-3.310611423	-10.676908555	-9.567776556
6	-9.603489000	0.304636000	0.353968000	6	-3.201426004	-10.396448783	-8.100295729
6	-8.686991000	0.917982000	1.184685000	6	-3.741220548	-9.177253368	-7.743261496
6	-8.258601000	2.276573000	0.647831000	6	-3.378423777	-8.085737511	-8.740535316
6	-7.492365000	0.237107000	1.715325000	6	-3.631529036	-8.610031907	-6.386120764
6	-6.768420000	2.326668000	0.982212000	6	-3.156682242	-6.863215688	-7.853712457
6	-12.250365000	3.584336000	-1.131811000	6	-3.465649438	-10.572845294	-12.564733715
6	-10.652591000	5.971549000	-1.059354000	6	-3.416363782	-7.840331976	-13.458005712
1	-7.999631000	5.428438000	-1.475752000	1	-1.969213105	-6.246010836	-11.769983774
1	-7.950240000	2.944417000	-2.845112000	1	-0.217502935	-8.005657771	-10.399547027
1	-11.681824000	1.163563000	0.163540000	1	-3.962424386	-11.458993734	-9.942714222
6	-12.855520000	4.771967000	-1.193004000	6	-3.857901850	-10.292437116	-13.808908601
6	-12.101158000	6.005867000	-1.612839000	6	-3.443621665	-9.009734710	-14.480960702
1	-12.810550000	2.698119000	-0.845170000	1	-3.757120798	-11.509108841	-12.095772288
1	-13.904313000	4.870494000	-0.922015000	1	-4.500628854	-10.981403473	-14.352590520
1	-12.059761000	6.088492000	-2.708900000	1	-2.445624093	-9.105834946	-14.933706286
7	-6.418754000	1.150030000	1.629748000	7	-3.354752342	-7.233363675	-6.530781200
8	-7.390912000	-0.875084000	2.206770000	8	-3.795959484	-9.152239174	-5.305405546
6	-5.194187000	1.857675000	4.330235000	6	-5.515793397	-5.470696110	-5.317700091
6	-4.404073000	1.706598000	3.014064000	6	-4.008272551	-5.144314984	-5.310206365
1	-4.256772000	2.693883000	2.563657000	1	-3.778551352	-4.469956171	-6.142153916
6	-5.056681000	0.776502000	1.968178000	6	-3.075520132	-6.372518732	-5.394357787
8	-5.999200000	3.240928000	0.742385000	8	-2.865193320	-5.739125497	-8.222773408
6	-4.488010000	2.876810000	5.237606000	6	-6.322813454	-4.163508704	-5.339326347
1	-5.056322000	3.039569000	6.160507000	1	-7.397985346	-4.367997241	-5.397597639
1	-3.488149000	2.524151000	5.522778000	1	-6.146711698	-3.576323800	-4.428463921
1	-4.371155000	3.845954000	4.738324000	1	-6.052237306	-3.538110896	-6.198258729
6	-4.241097000	0.587305000	0.670406000	6	-1.564157102	-6.047773535	-5.366765220
6	-2.743975000	0.414425000	0.847278000	6	-1.127735377	-4.975218481	-4.390593804
1	-2.254143000	1.303025000	1.243966000	1	-1.624438063	-4.017852465	-4.535386813
8	-4.769715000	0.518343000	-0.417281000	8	-0.766876916	-6.668678327	-6.035432460
6	-10.927439000	3.036144000	-3.129853000	6	-1.059245526	-10.248384389	-12.187444375
1	-11.375275000	3.870881000	-3.677813000	1	-0.883913936	-10.148900700	-13.263112649
1	-9.949844000	2.823622000	-3.570878000	1	-0.262210611	-9.716184239	-11.661208148
1	-11.561413000	2.153602000	-3.266886000	1	-0.991286878	-11.309123502	-11.923131083
6	-10.788035000	6.158058000	0.473834000	6	-4.901290538	-7.585745927	-13.098688374
8	-11.540930000	6.963085000	0.980354000	8	-5.754262784	-7.377046852	-13.935786604
8	-9.946903000	5.393646000	1.200599000	8	-5.167537393	-7.596143870	-11.776430501
6	-9.887596000	7.219381000	-1.562508000	6	-2.921166819	-6.561470513	-14.172282596
1	-9.745898000	7.161520000	-2.646331000	1	-1.873912943	-6.678332360	-14.467971071
1	-10.460576000	8.120969000	-1.326510000	1	-3.527459406	-6.382935788	-15.064515685
1	-8.904008000	7.318001000	-1.093771000	1	-2.999820516	-5.674470549	-13.536558670
6	-10.004923000	5.610800000	2.622671000	6	-6.545671088	-7.360049159	-11.432814536
1	-11.003477000	5.381957000	3.003119000	1	-7.186138796	-8.121459964	-11.884573279
1	-9.264208000	4.935379000	3.051378000	1	-6.589116421	-7.416023264	-10.344890911
1	-9.762638000	6.649488000	2.860411000	1	-6.862765741	-6.374235883	-11.781621561
6	-8.828246000	-0.368098000	-0.766827000	6	-1.763541294	-10.423392963	-7.609198159
6	-8.264839000	0.681968000	-1.413185000	6	-1.181954838	-9.437822166	-8.335864200

6	-2.480320267	-9.697618326	-11.817377267	6	-2.480320267	-9.697618326	-11.817377267
6	-2.574787338	-8.210665874	-12.235437397	6	-2.574787338	-8.210665874	-12.235437397
6	-2.627866437	-9.789380422	-10.304811212	6	-2.627866437	-9.789380422	-10.304811212
6	-1.939919040	-7.294942464	-11.491487018	6	-1.939919040	-7.294942464	-11.491487018
6	-2.013791398	-8.690412680	-9.407721553	6	-2.013791398	-8.690412680	-9.407721553
6	-1.231977295	-7.631591934	-10.201698584	6	-1.231977295	-7.631591934	-10.201698584
6	-3.310611423	-10.676908555	-9.567776556	6	-3.310611423	-10.676908555	-9.567776556
6	-3.201426004	-10.396448783	-8.100295729	6	-3.201426004	-10.396448783	-8.100295729
6	-3.741220548	-9.177253368	-7.743261496	6	-3.741220548	-9.177253368	-7.743261496
6	-3.378423777	-8.085737511	-8.740535316	6	-3.378423777	-8.085737511	-8.740535316
6	-3.631529036	-8.610031907	-6.386120764	6	-3.631529036	-8.610031907	-6.386120764
6	-3.156682242	-6.863215688	-7.853712457	6	-3.156682242	-6.863215688	-7.853712457
6	-3.465649438	-10.572845294	-12.564733715	6	-3.465649438	-10.572845294	-12.564733715
6	-3.416363782	-7.840331976	-13.458005712	6	-3.416363782	-7.840331976	-13.458005712
1	-1.969213105	-6.246010836	-11.769983774	1	-1.969213105	-6.246010836	-11.769983774
1	-0.217502935	-8.005657771	-10.399547027	1	-0.217502935	-8.005657771	-10.399547027
1	-3.962424386	-11.458993734	-9.942714222	1	-3.962424386	-11.458993734	-9.942714222
6	-3.857901850	-10.292437116	-13.808908601	6	-3.857901850	-10.292437116	-13.808908601
6	-3.443621665	-9.009734710	-14.480960702	6	-3.443621665	-9.009734710	-14.480960702
1	-3.757120798	-11.509108841	-12.095772288	1	-3.757120798	-11.509108841	-12.095772288
1	-4.500628854	-10.981403473	-14.352590520	1	-4.500628854	-10.981403473	-14.352590520
1	-2.445624093	-9.105834946	-14.933706286	1	-2.445624093	-9.105834946	-14.933706286
7	-3.354752342	-7.233363675	-6.530781200	7	-3.354752342	-7.233363675	-6.530781200
8	-3.795959484	-9.152239174	-5.305405546	8	-3.795959484	-9.152239174	-5.305405546
6	-5.515793397	-5.470696110	-5.317700091	6	-5.515793397	-5.470696110	-5.317700091
6	-4.008272551	-5.144314984	-5.310206365	6	-4.008272551	-5.144314984	-5.310206365
1	-3.778551352	-4.469956171	-6.142153916	1	-3.778551352	-4.469956171	-6.142153916
6	-3.075520132	-6.372518732	-5.394357787	6	-3.075520132	-6.372518732	-5.394357787
8	-2.865193320	-5.739125497	-8.222773408	8	-2.865193320	-5.739125497	-8.222773408
6	-6.322813454	-4.163508704	-5.339326347	6	-6.322813454	-4.163508704	-5.339326347
1	-7.397985346	-4.367997241	-5.397597639	1	-7.397985346	-4.367997241	-5.397597639
1	-6.146711698	-3.576323800	-4.428463921	1	-6.146711698	-3.576323800	-4.428463921
1	-6.052237306	-3.538110896	-6.198258729	1	-6.052237306	-3.538110896	-6.198258729
6	-1.564157102	-6.047773535	-5.366765220	6	-1.564157102	-6.047773535	-5.366765220
6	-1.127735377	-4.975218481	-4.390593804	6	-1.127735377	-4.975218481	-4.390593804
1	-1.624438063	-4.017852465	-4.535386813	1	-1.624438063	-4.017852465	-4.535386813
8	-0.766876916	-6.668678327	-6.035432460	8	-0.766876916	-6.668678327	-6.035432460
6	-1.059245526	-10.248384389	-12.187444375	6	-1.059245526	-10.248384389	-12.187444375
1	-0.883913936	-10.148900700	-13.263112649	1	-0.883913936	-10.148900700	-13.263112649
1	-0.262210611	-9.716184239	-11				

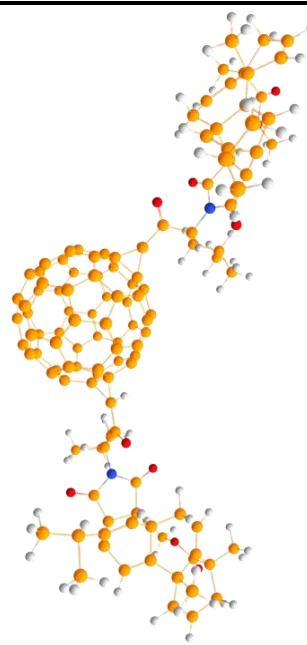
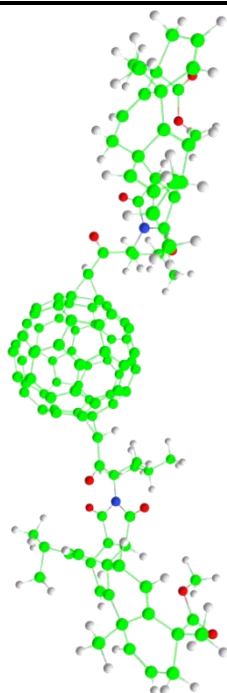
6	-8.856207000	-1.809453000	-1.208894000	6	-1.081684263	-11.434833476	-6.723121705
1	-8.372846000	-1.843621000	-2.195268000	1	-0.002999709	-11.236610096	-6.794067474
1	-8.732896000	3.193133000	1.001648000	1	-4.057653788	-7.819772862	-9.551307772
1	-6.185824000	2.262285000	4.083273000	1	-5.738038360	-6.014919353	-6.246315516
1	-6.875295000	3.327833000	-1.516569000	1	-1.109722164	-6.730062315	-9.596280650
1	-12.595060000	6.906871000	-1.241347000	1	-4.134657281	-8.750114554	-15.287379742
6	-5.393403000	0.519401000	5.058249000	6	-5.936041859	-6.355557270	-4.133799350
1	-5.988281000	-0.188835000	4.471886000	1	-5.453105303	-7.337999483	-4.155898330
1	-4.426814000	0.048774000	5.283914000	1	-5.688370341	-5.873955849	-3.178091028
1	-5.913778000	0.673924000	6.010575000	1	-7.019255491	-6.522940229	-4.145810107
1	-3.412697000	1.300938000	3.253995000	1	-3.779932764	-4.609930950	-4.378785069
1	-5.143466000	-0.233418000	2.391589000	1	-3.242449726	-7.011007405	-4.516170896
1	-7.753987000	0.558011000	-2.366165000	1	-0.104010940	-9.287384232	-8.333823494
6	1.120928000	-5.047460000	-3.059658000	6	0.329247000	-3.106906000	3.384926000
6	2.298861000	-4.318651000	-2.613710000	6	-1.015265000	-2.609430000	3.135912000
6	2.881437000	-5.031693000	-1.502765000	6	-1.884523000	-3.740102000	2.922538000
6	2.068272000	-6.210085000	-1.251798000	6	-1.086407000	-4.949308000	3.045219000
6	0.977899000	-6.217690000	-2.214458000	6	0.281602000	-4.557880000	3.335021000
6	-0.295036000	-6.643431000	-1.825543000	6	1.346904000	-5.269077000	2.780112000
6	-1.471852000	-5.915452000	-2.265154000	6	2.499159000	-4.556854000	2.252577000
6	-1.334173000	-4.790513000	-3.080580000	6	2.541950000	-3.158912000	2.291825000
6	-0.010156000	-4.351104000	-3.486684000	6	1.431916000	-2.426694000	2.870960000
6	-0.007592000	-2.899174000	-3.482218000	6	1.243585000	-1.216066000	2.092000000
6	1.119532000	-2.201631000	-3.046715000	6	-0.050770000	-0.737315000	1.856141000
6	2.297842000	-2.922131000	-2.605079000	6	-1.201672000	-1.449051000	2.381889000
6	2.915646000	-2.17760000	-1.530991000	6	-2.283459000	-1.344253000	1.430247000
6	3.439911000	-2.863323000	-0.444005000	6	-3.098494000	-2.443241000	1.198061000
6	3.429844000	-4.313617000	-0.434981000	6	-2.897966000	-3.659717000	1.960748000
6	3.195294000	-4.761696000	0.926578000	6	-3.150728000	-4.792685000	1.088806000
6	2.426161000	-5.901583000	1.169667000	6	-2.393028000	-5.958226000	1.211166000
6	1.844037000	-6.635275000	0.057248000	6	-1.336705000	-6.037545000	2.206994000
6	0.525151000	-7.087773000	0.460507000	6	-0.231796000	-6.779572000	1.630707000
6	-0.525060000	-7.087784000	-0.460418000	6	1.084145000	-6.404229000	1.911581000
6	-1.843950000	-6.635294000	-0.057167000	6	2.074846000	-6.392538000	0.849668000
6	-2.426083000	-5.901626000	-1.169596000	6	2.943277000	-5.246931000	1.065770000
6	-3.195227000	-4.761743000	-0.926524000	6	3.410063000	-4.506476000	-0.024392000
6	-3.046822000	-3.588594000	-1.765792000	6	3.504458000	-3.068184000	0.034571000
6	-2.139684000	-3.607518000	-2.828126000	6	3.046570000	-2.399953000	1.161781000
6	-1.315711000	-2.447097000	-3.072934000	6	2.226195000	-1.181731000	1.041494000
6	-1.435600000	-1.322874000	-2.246491000	6	1.883209000	-0.663259000	-0.201629000
6	-0.258721000	-0.590920000	-1.827685000	6	0.539823000	-0.205513000	-0.442688000
6	0.994388000	-1.005243000	-2.253031000	6	-0.398440000	-0.186481000	0.581796000
6	2.202592000	-0.874001000	-1.404864000	6	-1.853249000	-0.408359000	0.348482000
6	1.926928000	-0.363374000	0.130393000	6	-2.280621000	-0.828063000	-1.149995000
6	2.420030000	-1.284072000	1.191411000	6	-3.032523000	-2.112547000	-1.270005000
6	3.192379000	-2.407043000	0.936581000	6	-3.477898000	-2.834953000	-0.174361000
6	3.046875000	-3.588536000	1.765829000	6	-3.500555000	-4.281808000	-0.224445000
6	2.139737000	-3.607453000	2.828163000	6	-3.071659000	-4.963393000	-1.369210000
6	1.334240000	-4.790452000	3.080635000	6	-2.272601000	-6.171432000	-1.244245000
6	1.471931000	-5.915402000	2.265225000	6	-1.941235000	-6.660490000	0.021014000
6	0.295123000	-6.643401000	1.825626000	6	-0.606068000	-7.165063000	0.277826000
6	-0.977817000	-6.217666000	2.214533000	6	0.350944000	-7.160916000	-0.739714000
6	-2.068189000	-6.210087000	1.251873000	6	1.716604000	-6.763908000	-0.445679000
6	-2.881367000	-5.031700000	1.502822000	6	2.210765000	-6.003390000	-1.580988000
6	-3.429782000	-4.313645000	0.435028000	6	3.035403000	-4.893815000	-1.373106000
6	-3.439866000	-2.863351000	0.444032000	6	2.889380000	-3.702048000	-2.167111000
6	-3.192341000	-2.407088000	-0.936561000	6	3.332850000	-2.537142000	-1.351611000
6	-2.420002000	-1.284114000	-1.191412000	6	2.439295000	-1.193072000	-1.480426000
6	-1.926914000	-0.363390000	-0.130419000	6	1.269324000	-1.290923000	-2.401105000
6	-0.500862000	-0.081412000	-0.470333000	6	0.156464000	-0.594568000	-1.810429000
6	0.500873000	-0.081400000	0.470317000	6	-1.150538000	-0.952821000	-2.118060000
6	0.258741000	-0.590888000	1.827675000	6	-1.378241000	-2.102653000	-2.941412000
6	1.435630000	-1.322825000	2.246491000	6	-2.531397000	-2.817738000	-2.425525000
6	1.315754000	-2.447036000	3.072953000	6	-2.571145000	-4.212391000	-2.493298000
6	0.007639000	-2.899122000	3.482245000	6	-1.507662762	-4.977104043	-3.049469629
6	0.010218000	-4.351052000	3.486732000	6	-1.276434000	-6.162922000	-2.300957000
6	-1.120859000	-5.047427000	3.059716000	6	0.009799000	-6.646996000	-2.055733000
6	-2.298798000	-4.318637000	2.613758000	6	1.164918000	-5.932072000	-2.572705000
6	-2.297794000	-2.922117000	2.605107000	6	0.992556000	-4.754132000	-3.309735000
6	-2.915608000	-2.177768000	1.531009000	6	1.867804000	-3.616126000	-3.100453000
6	-2.202575000	-0.874004000	1.404871000	6	1.048879000	-2.393638000	-3.219264000
6	-0.994364000	-1.005217000	2.253030000	6	-0.302968000	-2.805847000	-3.498726000
6	-1.119492000	-2.201597000	3.046731000	6	-0.294913238	-4.224174957	-3.583184371
6	-8.074501000	-2.746437000	-0.270350000	6	-1.485920079	-11.315594634	-5.242691608
1	-8.483339000	-2.725735000	0.743990000	1	-2.560979767	-11.468562469	-5.110566042
1	-8.125108000	-3.774848000	-0.647537000	1	-0.950096571	-12.067533613	-4.651191381
1	-7.021714000	-2.455025000	-0.204646000	1	-1.246156030	-10.325988215	-4.842486595
6	-10.313534000	-2.283052000	-1.367749000	6	-1.346947754	-12.858116859	-7.250382931
1	-10.868163000	-1.651648000	-2.070860000	1	-1.017280590	-12.970911133	-8.289227984
1	-10.341778000	-3.314394000	-1.737064000	1	-0.815673172	-13.596713546	-6.639461543
1	-10.835877000	-2.256930000	-0.403767000	1	-2.417157769	-13.093670088	-7.206622173
6	10.824681000	3.385190000	1.604811000	6	-11.405020000	2.577790000	-0.907548000
6	9.961426000	4.657549000	1.428776000	6	-10.688064000	3.552898000	-1.871628000
6	10.126230000	2.223927000	0.911111000	6	-10.367243000	1.954767000	0.015038000
6	8.633525000	4.552724000	1.574115000	6	-9.521594000	3.174749000	-2.411329000
6	8.584761000	2.123456000	0.946186000	6	-8.964305000	1.606763000	-0.532788000
6	7.930354000	3.233426000	1.784689000	6	-8.818231000	1.892731000	-2.036085000
6	10.648627000	1.247011000	0.156506000	6	-10.438649000	1.706522000	1.330302000

6	9.603509000	0.304696000	-0.354042000	6	-9.182049000	1.086734000	1.858572000
6	8.686998000	0.918051000	-1.184740000	6	-8.081677000	1.910652000	1.732587000
6	8.258588000	2.276621000	-0.647847000	6	-8.051808000	2.609011000	0.380069000
6	7.492381000	0.237173000	-1.715395000	6	-6.708418000	1.485997000	2.059699000
6	6.768405000	2.326701000	-0.982223000	6	-6.566549000	2.607552000	0.022949000
6	12.250336000	3.584394000	1.131818000	6	-12.545981000	3.237114000	-0.159444000
6	10.652525000	5.971584000	1.059413000	6	-11.317715000	4.920597000	-2.141001000
1	7.999577000	5.428426000	1.475816000	1	-9.002983000	3.826494000	-3.107576000
1	7.950238000	2.944372000	2.845118000	1	-9.221895000	1.044423000	-2.606839000
1	11.681828000	1.163652000	-0.163602000	1	-11.244457000	1.996132000	1.996463000
6	12.855473000	4.772034000	1.193028000	6	-13.255013000	4.235420000	-0.689739000
6	12.101094000	6.005917000	1.612885000	6	-12.863939000	4.848820000	-2.008706000
1	12.810534000	2.698192000	0.845157000	1	-12.847821000	2.790722000	0.784549000
1	13.904261000	4.870583000	0.922032000	1	-14.121110000	4.634778000	-0.166553000
1	12.059706000	6.088524000	2.708948000	1	-13.263408000	4.263381000	-2.850021000
7	6.418756000	1.150079000	-1.629800000	7	-5.863235000	1.994964000	1.050079000
8	7.390948000	-0.875002000	-2.206882000	8	-6.300066000	0.869484000	3.030290000
6	5.194139000	1.857658000	-4.330307000	6	-3.779902000	3.944401000	2.112850000
6	4.404064000	1.706627000	-3.014105000	6	-3.546641000	2.946172000	0.960592000
1	4.256801000	2.693923000	-2.563710000	1	-3.694021000	3.457512000	0.003344000
6	5.056685000	0.776536000	-1.968225000	6	-4.443746000	1.690085000	0.995881000
8	5.999162000	3.240925000	-0.742337000	8	-6.059079000	3.070650000	-0.983684000
6	4.487943000	2.876774000	-5.237686000	6	-2.900904000	5.186628000	1.899955000
1	5.056226000	3.039500000	-6.160610000	1	-3.084421000	5.934765000	2.679655000
1	3.488069000	2.524118000	-5.522814000	1	-1.835008000	4.925762000	1.935859000
1	4.371116000	3.845934000	-4.738428000	1	-3.097505000	5.656768000	0.929100000
6	4.241113000	0.587316000	-0.670449000	6	-4.187009000	0.669864000	-0.136439000
6	2.743988000	0.014452000	-0.847306000	6	-2.738768000	0.450585000	-0.523218000
1	2.254144000	1.303030000	-1.244022000	1	-2.246919000	1.346578000	-0.897910000
8	4.769751000	0.518300000	0.417225000	8	-5.087788000	0.031581000	-0.635431000
6	10.927410000	3.036135000	3.129849000	6	-12.058724000	1.418909000	-1.737789000
1	11.375227000	3.870866000	3.677832000	1	-12.774123000	1.828382000	-2.457605000
1	9.949814000	2.823587000	3.570860000	1	-11.315453000	0.836880000	-2.289270000
1	11.561396000	2.153600000	3.266868000	1	-12.594593000	0.737746000	-1.068039000
6	10.787938000	6.158126000	-0.473774000	6	-10.873311000	5.989657000	-1.111436000
8	11.540881000	6.963101000	-0.980304000	8	-11.357712000	7.100980000	-1.065165000
8	9.946692000	5.393822000	-1.200523000	8	-9.882906000	5.593715000	-0.285990000
6	9.887507000	7.219391000	1.562599000	6	-10.958052000	5.491327000	-3.532608000
1	9.745819000	7.161503000	2.646423000	1	-11.260165000	4.788986000	-4.315804000
1	10.460467000	8.120996000	1.326618000	1	-11.477883000	6.441337000	-3.684423000
1	8.903913000	7.318000000	1.093873000	1	-9.885555000	5.680481000	-3.638753000
6	10.004639000	5.611039000	-2.622588000	6	-9.454311000	6.584143000	0.667139000
1	11.003139000	5.382099000	-3.003118000	1	-10.288317000	6.882740000	1.306925000
1	9.263815000	4.935725000	-3.051275000	1	-8.670900000	6.104530000	1.254393000
1	9.762458000	6.649767000	-2.860260000	1	-9.065653000	7.466288000	0.152527000
6	8.828279000	-0.368078000	0.766738000	6	-8.850954000	-0.229578000	1.174796000
6	8.264854000	0.681962000	1.413123000	6	-8.705746000	0.135648000	-0.122557000
6	8.856251000	-1.809447000	1.208765000	6	-8.902443000	-1.629032000	1.733568000
1	8.372977000	-1.843626000	2.195182000	1	-8.846710000	-2.311233000	0.873696000
1	8.732864000	3.193200000	-1.001642000	1	-8.444424000	3.620178000	0.263832000
1	6.185790000	2.262261000	-4.083393000	1	-4.829346000	4.268337000	2.071025000
1	6.875273000	3.327803000	1.516595000	1	-7.759927000	1.958666000	-2.300093000
1	12.594979000	6.906932000	1.241401000	1	-13.268161000	5.860045000	-2.103468000
6	5.393313000	0.519357000	-5.058284000	6	-3.526913000	3.324018000	3.495537000
1	5.988201000	-0.188864000	-4.471912000	1	-4.216333000	2.502227000	3.715376000
1	4.426711000	0.048735000	-5.283902000	1	-2.500947000	2.938809000	3.569821000
1	5.913660000	0.673839000	-6.010632000	1	-3.652882000	4.076295000	4.282877000
1	3.412669000	1.300989000	-3.253998000	1	-2.500736000	2.614946000	1.000681000
1	5.143482000	-0.233381000	-2.391640000	1	-4.244861000	1.132075000	1.921359000
1	7.754006000	0.557971000	2.366100000	1	-8.606521000	-0.603195000	-0.915514000
6	8.074433000	-2.725675000	0.270271000	6	-7.722124000	-1.953082000	2.666999000
1	8.483175000	-2.725675000	-0.744106000	1	-7.699435000	-1.280029000	3.529055000
1	8.125044000	-3.774808000	0.647432000	1	-7.809725000	-2.984056000	3.030098000
1	7.021647000	-2.454943000	0.204677000	1	-6.764767000	-1.850535000	2.147172000
6	10.313580000	-2.283083000	1.367475000	6	-10.247185000	-1.860891000	2.448547000
1	10.868291000	-1.651706000	2.070546000	1	-11.095878000	-1.678488000	1.779896000
1	10.341834000	-3.314432000	1.736770000	1	-10.312988000	-2.892318000	2.812898000
1	10.835832000	-2.256955000	0.403445000	1	-10.346138000	-1.192540000	3.312468000
<i>e'</i>, bis-MF, a				<i>trans-1</i>, bis-MF, a			
							

6	0.477137099	-9.876212880	3.253757262	6	-5.010061020	-5.888331477	-15.104701297
6	1.785218434	-9.145281659	2.868115453	6	-6.153397377	-4.847725376	-15.167770715
6	-0.657485159	-9.309310497	2.413722461	6	-4.736981431	-6.216548772	-13.644528229
6	1.745145026	-7.821288762	2.691299139	6	-6.140151461	-3.835182595	-14.295756529
6	-0.687911125	-7.803783705	2.086781636	6	-4.820207246	-5.103209631	-12.582465901
6	0.464712031	-7.026203519	2.735641911	6	-5.129852196	-3.725142889	-13.181834567
6	-1.663127585	-9.949071737	1.805437484	6	-4.492982721	-7.401938643	-13.073619101
6	-2.561059829	-9.014706067	1.066159445	6	-4.289194663	-7.287183187	-11.600135081
6	-1.933517935	-8.344533352	0.040031258	6	-5.396214861	-6.822765207	-10.925819448
6	-0.547927576	-7.873322820	0.446225556	6	-6.065813669	-5.681470549	-11.671458609
6	-2.591216557	-7.246980076	-0.696158634	6	-5.348696638	-6.466767798	-9.493976548
6	-0.427512573	-6.515668545	-0.237533148	6	-6.516761559	-4.750635668	-10.550992949
6	0.600598380	-11.380800139	3.144106206	6	-5.296602857	-7.115024775	-15.943847405
6	3.059291024	-9.967608134	2.667913147	6	-7.269661431	-5.038364031	-16.195960496
1	2.645679175	-7.274996085	2.434995900	1	-6.917386977	-3.079958131	-14.320851460
1	0.195310056	-6.780645887	3.769968646	1	-4.198716867	-3.273566969	-13.544841394
1	-1.795271893	-11.021957491	1.736374814	1	-4.533633650	-8.370066588	-13.557758949
6	1.757843766	-12.009074396	3.341829019	6	-6.037138064	-7.055520245	-17.048884307
6	3.030958679	-11.237576323	3.556356237	6	-6.735170430	-5.783750848	-17.445628815
1	-0.312518079	-11.951917535	3.008473426	1	-4.784726983	-8.035377633	-15.680623729
1	1.800959042	-13.094511345	3.334818655	1	-6.160924858	-7.935059347	-17.674319546
1	3.131928404	-10.933235432	4.606253006	1	-6.053098418	-5.115563546	-17.987297523
7	-1.622918678	-6.238766172	-0.891520605	7	-6.094513646	-5.278876887	-9.336069828
8	-3.728694430	-7.180213348	-1.116392115	8	-4.822476036	-7.060071098	-8.574197792
6	-0.887938043	-5.764243482	-3.798285103	6	-8.600940584	-5.596316990	-7.653303073
6	-0.990430260	-4.661034610	-2.727634056	6	-7.694215565	-4.350639694	-7.650863440
1	0.005162367	-4.445636281	-2.332997274	1	-8.113932187	-3.595784108	-8.319720904
6	-1.936387086	-4.980668975	-1.548478853	6	-6.224883847	-4.611147477	-8.051622016
8	0.545963845	-5.793399949	-0.238117220	8	-7.154148954	-3.727370912	-10.677464878
6	0.178154436	-5.376483451	-4.831595476	6	-10.049247028	-5.175078968	-7.371153618
1	0.307072052	-6.165166622	-5.578316668	1	-10.724242393	-6.034556175	-7.414898575
1	-0.101679333	-4.462259544	-5.366670874	1	-10.146874282	-4.733176015	-6.373351699
1	1.150115917	-5.201721621	-4.361156981	1	-10.402705709	-4.437233764	-8.097249075
6	-2.051260916	-3.863441508	-0.481373366	6	-5.310637097	-3.360591480	-8.032388986
6	-2.264092078	-2.459926153	-1.025097654	6	-5.422434761	-2.488463788	-6.792355466
1	-1.292977922	-2.130256634	-1.404936369	1	-6.353526036	-1.924920190	-6.899639175
8	-2.002819699	-4.107964386	0.694425608	8	-4.548099856	-3.123831991	-8.930789296
6	0.145264948	-9.587948915	4.758015961	6	-3.704289668	-5.262124570	-15.703746838
1	0.963640449	-9.926704547	5.396471238	1	-3.872938958	-4.955938133	-16.738119238
1	-0.015373001	-8.526268749	4.948285266	1	-3.371117134	-4.388732020	-15.142183616
1	-0.761192524	-10.124826284	5.048284343	1	-2.898456745	-6.000121377	-15.691409682
6	3.217481040	-10.475882254	1.211774091	6	-8.435748974	-5.905330815	-15.655297892
8	4.012214520	-11.328434086	0.894787703	8	-9.293095841	-6.372760331	-16.366207378
8	2.429062725	-9.850433356	0.317400246	8	-8.443058636	-6.052553386	-14.317027957
6	4.346897587	-9.168043152	2.973826943	6	-7.912271081	-3.704629298	-16.642079956
1	4.305871151	-8.766651712	3.988614108	1	-7.145251963	-3.031117839	-17.030223272
1	5.216878442	-9.821664419	2.889363063	1	-8.645671815	-3.892292290	-17.428290844
1	4.495143028	-8.333279197	2.286202640	1	-8.428235618	-3.194571493	-15.826447449
6	2.595464406	-10.265474676	-1.052159177	6	-9.547286466	-6.808226167	-13.782910574
1	2.358348801	-11.323979668	-1.159535367	1	-9.538383566	-7.824156179	-14.177870347
1	1.901415816	-9.657033212	-1.627586030	1	-9.401790471	-6.814859693	-12.705038859
1	3.619899287	-10.091364524	-1.381159368	1	-10.493780815	-6.331641147	-14.037935010
6	-3.176894805	-7.945781159	1.952365151	6	-3.146598374	-6.360587463	-11.221839150
6	-2.101672869	-7.306411632	2.462963350	6	-3.508225101	-5.179654398	-11.769771015
6	-4.623881405	-7.702861154	2.210104156	6	-1.913828901	-6.703693032	-10.459102143
1	-4.770012399	-6.885199894	2.919388396	1	-1.250194234	-5.841138988	-10.366377365

1	0.333349451	-8.468656905	0.217954661	1	-6.902478748	-5.867105292	-12.341317369
1	-0.550485263	-6.684171762	-3.304785479	1	-8.573837526	-6.032395642	-8.659675336
1	0.602152536	-6.068531423	2.232055973	1	-5.500240796	-3.053050127	-12.406768029
1	3.901414098	-11.852160621	3.324064113	1	-7.568459511	-5.991452776	-18.117830675
6	-2.231233499	-6.055272345	-4.480729111	6	-8.138889582	-6.668369001	-6.657269107
1	-2.987836587	-6.421888712	-3.782804908	1	-7.143058260	-7.055356327	-6.886430126
1	-2.628756216	-5.156875346	-4.966881329	1	-8.119711345	-6.273821150	-5.634796786
1	-2.113871466	-6.817737107	-5.256097233	1	-8.823404785	-7.521444110	-6.662155743
1	-1.346561327	-3.747784532	-3.212188748	1	-7.702298550	-3.925096854	-6.643641395
1	-2.956411680	-5.111343670	-1.929378494	1	-5.771286668	-5.301915585	-7.330720079
1	-2.195692159	-6.540243737	3.227228109	1	-2.847804287	-4.317218060	-11.768586999
6	-8.434655383	-0.746899591	-1.994336751	6	-8.434655383	-0.746899591	-1.994336751
6	-8.515658917	0.617482270	-1.581284116	6	-8.515658917	0.617482270	-1.581284116
6	-8.723904449	1.418856562	-2.743890825	6	-8.723904449	1.418856562	-2.743890825
6	-8.772206269	0.550195245	-3.876098395	6	-8.772206269	0.550195245	-3.876098395
6	-8.592593813	-0.788335315	-3.412285109	6	-8.592593813	-0.788335315	-3.412285109
6	-7.840849720	-1.707768851	-4.180760996	6	-7.840849720	-1.707768851	-4.180760996
6	-6.924842263	-2.592750394	-3.538317889	6	-6.924842263	-2.592750394	-3.538317889
6	-6.768382872	-2.552848038	-2.132739466	6	-6.768382872	-2.552848038	-2.132739466
6	-7.527630368	-1.625180178	-1.357267068	6	-7.527630368	-1.625180178	-1.357267068
6	-6.693434445	-1.148423111	-0.301833836	6	-6.693434445	-1.148423111	-0.301833836
6	-6.773731308	0.202369907	0.106683245	6	-6.773731308	0.202369907	0.106683245
6	-7.688744670	1.089259787	-0.535840940	6	-7.688744670	1.089259787	-0.535840940
6	-7.060893477	2.366922490	-0.643722297	6	-7.060893477	2.366922490	-0.643722297
6	-7.267390081	3.160503229	-1.796566639	6	-7.267390081	3.160503229	-1.796566639
6	-8.102651495	2.685221380	-2.850625030	6	-8.102651495	2.685221380	-2.850625030
6	-7.525399585	3.095941492	-4.091584507	6	-7.525399585	3.095941492	-4.091584507
6	-7.575181014	2.235698771	-5.213562115	6	-7.575181014	2.235698771	-5.213562115
6	-8.200524868	0.956596630	-5.104572275	6	-8.200524868	0.956596630	-5.104572275
6	-7.443092430	0.028411374	-5.881598992	6	-7.443092430	0.028411374	-5.881598992
6	-7.263096142	-1.297078094	-5.421579287	6	-7.263096142	-1.297078094	-5.421579287
6	-5.989761341	-1.928126978	-5.545844268	6	-6.028020978	-1.952822187	-5.525199485
6	-5.779481715	-2.728240835	-4.381131080	6	-5.779481715	-2.728240835	-4.381131080
6	-4.488929715	-2.821788480	-3.810537906	6	-4.488929715	-2.821788480	-3.810537906
6	-4.330896921	-2.783354849	-2.390893521	6	-4.330896921	-2.783354849	-2.390893521
6	-5.467134300	-2.649782538	-1.556015454	6	-5.467134300	-2.649782538	-1.556015454
6	-5.419998185	-1.783993344	-0.425688258	6	-5.419998185	-1.783993344	-0.425688258
6	-4.235266052	-1.062483125	-0.137260958	6	-4.235266052	-1.062483125	-0.137260958
6	-4.317263838	0.306822695	0.277428584	6	-4.317263838	0.306822695	0.277428584
6	-5.581727121	0.934021545	0.396502238	6	-5.581727121	0.934021545	0.396502238
6	-5.747972133	2.281781062	-0.056245831	6	-5.747972133	2.281781062	-0.056245831
6	-4.672409277	2.967123144	-0.651435705	6	-4.672409277	2.967123144	-0.651435705
6	-4.881498056	3.768308121	-1.816780355	6	-4.881498056	3.768308121	-1.816780355
6	-6.172706859	3.864479903	-2.385632798	6	-6.172706859	3.864479903	-2.385632798
6	-6.333719848	3.825649238	-3.804799074	6	-6.333719848	3.825649238	-3.804799074
6	-5.201636374	3.691425705	-4.642778232	6	-5.201636374	3.691425705	-4.642778232
6	-5.252156065	2.823255862	-5.775461956	6	-5.252156065	2.823255862	-5.775461956
6	-6.432976157	2.098543002	-6.058496541	6	-6.432976157	2.098543002	-6.058496541
6	-6.351138664	0.733868451	-6.471136479	6	-6.351138664	0.733868451	-6.471136479
6	-5.089221568	0.107908520	-6.595382734	6	-5.089221568	0.107908520	-6.595382734
6	-4.907256692	-1.229409455	-6.129960476	6	-4.868997055	-1.204714246	-6.150605259
6	-3.604190127	-1.323904416	-5.556273205	6	-3.636895839	-1.253109338	-5.592103127
6	-3.395411327	-2.116550131	-4.400670034	6	-3.388043322	-2.144523363	-4.359887683
6	-2.560525363	-1.640169389	-3.348512782	6	-2.560525363	-1.640169389	-3.348512782
6	-3.140920126	-2.056055461	-2.098456008	6	-3.140920126	-2.056055461	-2.098456008
6	-3.093143976	-1.205676215	-0.972662907	6	-3.093143976	-1.205676215	-0.972662907
6	-2.378970849	0.081440390	-1.063812236	6	-2.378970849	0.081440390	-1.063812236
6	-3.225736029	1.011486903	-0.298430021	6	-3.225736029	1.011486903	-0.298430021
6	-3.399611502	2.334971021	-0.771135036	6	-3.399611502	2.334971021	-0.771135036
6	-2.818765727	2.754666596	-2.025485724	6	-2.818765727	2.754666596	-2.025485724
6	-3.737738644	3.635448714	-2.663338784	6	-3.737738644	3.635448714	-2.663338784
6	-3.897883412	3.597292184	-4.071566009	6	-3.897883412	3.597292184	-4.071566009
6	-3.142219946	2.672558323	-4.849461755	6	-3.142219946	2.672558323	-4.849461755
6	-3.978506439	2.191371385	-5.902114749	6	-3.978506439	2.191371385	-5.902114749
6	-3.897293155	0.839690822	-6.309142490	6	-3.897293155	0.839690822	-6.309142490
6	-2.980094972	-0.047959909	-5.667001160	6	-2.980094972	-0.047959909	-5.667000789
6	-2.148669079	0.424987562	-4.621412676	6	-2.148669374	0.424987394	-4.621413047
6	-1.937085459	-0.377715088	-3.461649822	6	-1.937085459	-0.377715088	-3.461649822
6	-1.863740877	0.505637607	-2.321741805	6	-1.863740877	0.505637607	-2.321741805
6	-2.064106268	1.847945716	-2.800619405	6	-2.064106268	1.847945716	-2.800619405
6	-2.229094343	1.796706326	-4.212109998	6	-2.229094343	1.796706326	-4.212109998
6	-6.002478440	-7.747833188	1.525233561	6	-1.408265896	-7.588992967	-9.304870765
1	-6.356853080	-8.778375120	1.408999333	1	-1.319459268	-8.636451855	-9.614792880
1	-6.755053757	-7.203668520	2.107146570	1	-0.421992711	-7.263584619	-8.954896261
1	-5.967127626	-7.296413256	0.527195970	1	-2.090366617	-7.555096575	-8.447725322
6	-4.633562677	-9.037395954	2.978559192	6	-1.481279549	-7.536778849	-11.679949832
1	-3.628602297	-9.306888681	3.322850868	1	-1.982031729	-7.195934881	-12.593284982
1	-5.281730547	-8.985162796	3.860748317	1	-0.400897227	-7.465029275	-11.849459657
1	-4.997880403	-9.857486376	2.349406614	1	-1.724684767	-8.596940381	-11.546083856
6	-3.252639914	9.423146759	7.072412039	6	-3.252639914	9.423146759	7.072412039
6	-2.191572817	8.325695658	7.324987832	6	-2.191572817	8.325695658	7.324987832
6	-4.359547804	8.834266349	6.210797720	6	-4.359547804	8.834266349	6.210797720
6	-1.833041996	7.541237136	6.304249101	6	-1.833041996	7.541237136	6.304249101
6	-4.007255772	7.835863826	5.091195250	6	-4.007255772	7.835863826	5.091195250
6	-2.497604908	7.599706722	4.952001742	6	-2.497604908	7.599706722	4.952001742
6	-5.685011401	8.987194954	6.312684138	6	-5.685011401	8.987194954	6.312684138
6	-6.423360427	8.220845413	5.267025188	6	-6.423360427	8.220845413	5.267025188
6	-6.245171763	6.858310703	5.354359699	6	-6.245171763	6.858310703	5.354359699

6	-4.798428186	6.502412567	5.649594110	6	-4.798428186	6.502412567	5.649594110
6	-6.738766255	5.935666741	4.313082202	6	-6.738766255	5.935666741	4.313082202
6	-4.574673927	5.240535955	4.823245323	6	-4.574673927	5.240535955	4.823245323
6	-3.765763988	10.038941105	8.356370709	6	-3.765763988	10.038941105	8.356370709
6	-1.624726541	8.157138203	8.735603458	6	-1.624726541	8.157138203	8.735603458
1	-1.081947597	6.771798236	6.441761910	1	-1.081947597	6.771798236	6.441761910
1	-2.063579729	8.399485614	4.339887670	1	-2.063579729	8.399485614	4.339887670
1	-6.214285445	9.505202260	7.103160593	1	-6.214285445	9.505202260	7.103160593
6	-3.005668842	10.133095979	9.445604369	6	-3.005668842	10.133095979	9.445604369
6	-1.637232565	9.510703673	9.491021992	6	-1.637232565	9.510703673	9.491021992
1	-4.744035874	10.508829358	8.333086723	1	-4.744035874	10.508829358	8.333086723
1	-3.372603406	10.650383391	10.327564800	1	-3.372603406	10.650383391	10.327564800
1	-0.890483031	10.173611330	9.034929828	1	-0.890483031	10.173611330	9.034929828
7	-5.734890598	4.964826830	4.108226420	7	-5.734890598	4.964826830	4.108226420
8	-7.807061196	5.933502891	3.735456786	8	-7.807061196	5.933502891	3.735456786
6	-6.546485678	2.148284129	4.897560826	6	-6.546485678	2.148284129	4.897560826
6	-5.652593080	2.498843788	3.692599380	6	-5.652593080	2.498843788	3.692599380
1	-4.603343732	2.386895003	3.975234451	1	-4.603343732	2.386895003	3.975234451
6	-5.864728322	3.914780655	3.111627036	6	-5.864728322	3.914780655	3.111627036
8	-3.567583266	4.566466076	4.796286080	8	-3.567583266	4.566466076	4.796286080
6	-6.140108522	0.777169745	5.453927879	6	-6.140108522	0.777169745	5.453927879
1	-6.726693705	0.523536387	6.341520904	1	-6.726693705	0.523536387	6.341520904
1	-6.304909731	-0.015453373	4.715681899	1	-6.304909731	-0.015453373	4.715681899
1	-5.083420538	0.754101285	5.735781639	1	-5.083420538	0.754101285	5.735781639
6	-4.977065926	4.259570734	1.889627608	6	-4.977065926	4.259570734	1.889627608
6	-4.916699053	3.196161309	0.805051749	6	-4.916699053	3.196161309	0.805051749
1	-4.256456093	2.411373591	1.184801163	1	-4.256456093	2.411373591	1.184801163
8	-4.403790374	5.312542959	1.804505059	8	-4.403790374	5.312542959	1.804505059
6	-2.600763336	10.600885349	6.269904584	6	-2.600763336	10.600885349	6.269904584
1	-1.759459154	11.017178531	6.827601849	1	-1.759459154	11.017178531	6.827601849
1	-2.234803174	10.281251382	5.293646922	1	-2.234803174	10.281251382	5.293646922
1	-3.334878355	11.394968820	6.112854367	1	-3.334878355	11.394968820	6.112854367
6	-2.464004705	7.183455009	9.602356487	6	-2.464004705	7.183455009	9.602356487
8	-2.336562348	7.091464323	10.799946759	8	-2.336562348	7.091464323	10.799946759
8	-3.313930837	6.409323057	8.901614290	8	-3.313930837	6.409323057	8.901614290
6	-0.186358068	7.589814982	8.743256680	6	-0.186358068	7.589814982	8.743256680
1	0.468639850	8.222551191	8.140584410	1	0.468639850	8.222551191	8.140584410
1	0.194879221	7.562391437	9.765571540	1	0.194879221	7.562391437	9.765571540
1	-0.134233402	6.574444733	8.345838727	1	-0.134233402	6.574444733	8.345838727
6	-4.066848971	5.456638370	9.676951636	6	-4.066848971	5.456638370	9.676951636
1	-4.691461414	5.970756823	10.407518393	1	-4.691461414	5.970756823	10.407518393
1	-4.681203162	4.917343426	8.959490546	1	-4.681203162	4.917343426	8.959490546
1	-3.395594263	4.772456391	10.195926041	1	-3.395594263	4.772456391	10.195926041
6	-6.032328641	8.606489908	3.850837986	6	-6.032328641	8.606489908	3.850837986
6	-4.705812638	8.352406834	3.813378537	6	-4.705812638	8.352406834	3.813378537
6	-6.912147447	9.164231041	2.785918533	6	-6.912147447	9.164231041	2.785918533
1	-6.348054201	9.378946470	1.875586488	1	-6.348054201	9.378946470	1.875586488
1	-4.463790049	6.326569576	6.669533339	1	-4.463790049	6.326569576	6.669533339
1	-6.361859438	2.891495277	5.683203646	1	-6.361859438	2.891495277	5.683203646
1	-2.310973130	6.675390456	4.403884461	1	-2.310973130	6.675390456	4.403884461
1	-1.320027731	9.344658325	10.521156043	1	-1.320027731	9.344658325	10.521156043
6	-8.042113395	2.178636288	4.555439824	6	-8.042113395	2.178636288	4.555439824
1	-8.382724339	3.168393582	4.241881741	1	-8.382724339	3.168393582	4.241881741
1	-8.276586362	1.471516779	3.751393877	1	-8.276586362	1.471516779	3.751393877
1	-8.643198641	1.892696999	5.423343815	1	-8.643198641	1.892696999	5.423343815
1	-5.849169473	1.772215288	2.899493437	1	-5.849169473	1.772215288	2.899493437
1	-6.894416029	4.003829403	2.744988070	1	-6.894416029	4.003829403	2.744988070
1	-4.091447349	8.619979802	2.958443748	1	-4.091447349	8.619979802	2.958443748
6	-8.346236249	9.082377414	2.230680483	6	-8.346236249	9.082377414	2.230680483
1	-9.054948778	9.613623189	2.876136082	1	-9.054948778	9.613623189	2.876136082
1	-8.413081364	9.526767447	1.231102186	1	-8.413081364	9.526767447	1.231102186
1	-8.685412743	8.043114981	2.153210669	1	-8.685412743	8.043114981	2.153210669
6	-6.997799213	10.446960204	3.633780353	6	-6.997799213	10.446960204	3.633780353
1	-6.145144011	10.531254426	4.317141197	1	-6.145144011	10.531254426	4.317141197
1	-7.004666843	11.342813021	3.002505367	1	-7.004666843	11.342813021	3.002505367
1	-7.910165428	10.463893044	4.240748096	1	-7.910165428	10.463893044	4.240748096
<i>trans-2,</i> bis-MF, a				<i>trans-3,</i> bis-MF, a			

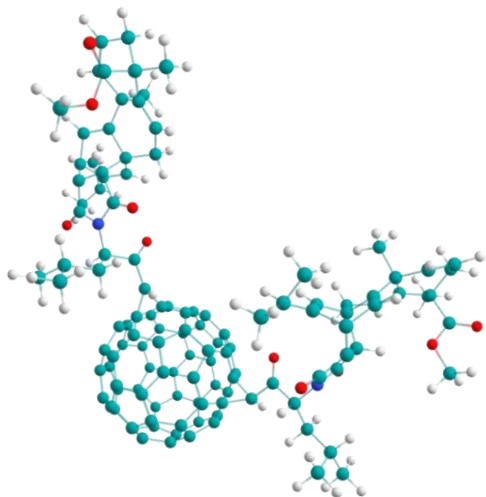


6	4.144103414	-7.433549109	-8.519306087	6	4.758639986	-1.017169613	-12.274629818
6	2.934158714	-8.023955076	-9.281875069	6	4.303452429	-2.459305551	-11.947360726
6	3.622786032	-6.616134321	-7.346929996	6	4.314834080	-0.102982067	-11.142507080
6	1.872893394	-7.240178211	-9.494564574	6	3.077708409	-2.640841684	-11.446937597
6	2.336881344	-5.782551457	-7.508223843	6	2.956091878	-0.341178865	-10.455842038
6	1.753612188	-5.848795670	-8.925827291	6	2.164669703	-1.498776902	-11.078584733
6	4.078548544	-6.550141733	-6.090527489	6	4.979490853	0.895574868	-10.549432741
6	3.265969030	-5.629427541	-5.243265161	6	4.182741455	1.536761930	-9.463190092
6	1.957029014	-6.029831586	-5.094161217	6	3.881557717	0.684202144	-8.424773258
6	1.376250982	-6.537739697	-6.402450193	6	3.473436120	-0.688688671	-8.930244710
6	0.944426694	-5.171822563	-4.447923423	6	2.953860364	1.066172518	-7.341887077
6	-0.062391685	-6.033698332	-6.363714574	6	2.367508356	-1.100663216	-7.964609362
6	5.141024245	-8.494395704	-8.104815773	6	6.242515048	-0.928995460	-12.559917362
6	2.984033187	-9.486380425	-9.727282068	6	5.283264088	-3.612055006	-12.172528588
1	1.013712121	-7.616416941	-10.038017194	1	2.720622016	-3.638839988	-11.219830823
1	2.273255302	-5.122743349	-9.562637176	1	1.625513869	-1.132231987	-11.960437091
1	4.870080019	-7.151724998	-5.660537826	1	6.011175175	1.175383657	-10.724504472
6	5.322284143	-9.606558661	-8.814236763	6	6.918072381	-1.942630397	-13.097696350
6	4.447119736	-9.922467724	-9.995905715	6	6.260903767	-3.275800706	-13.327563977
1	5.792467336	-8.272017224	-7.265457263	1	6.726044662	0.032292511	-12.416817587
1	6.099546632	-10.313207400	-8.537484122	1	7.964419948	-1.824302600	-13.364598474
1	4.806149590	-9.408818459	-10.897217807	1	5.701690828	-3.278750845	-14.272219298
7	-0.240925250	-5.284820492	-5.205838059	7	2.145493467	-0.058745600	-7.071028171
8	1.037533213	-4.505617811	-3.436779372	8	2.877412751	2.114056043	-6.732784649
6	-2.547908660	-6.586477594	-3.723217237	6	2.542638415	-1.240467178	-4.303274900
6	-2.693051623	-5.428763541	-4.729447743	6	1.190461320	-1.160168144	-5.037466502
1	-2.959635568	-5.831672684	-5.709211250	1	0.987933899	-2.114479649	-5.529006431
6	-1.442440357	-4.534118787	-4.881071169	6	1.080509471	-0.027236889	-6.082351567
8	-0.925360071	-6.254811055	-7.185738496	8	1.781923673	-2.161901542	-7.950738660
6	-3.803887871	-7.466699836	-3.771862561	6	2.561717164	-2.481607121	-3.401139109
1	-3.708175282	-8.325612953	-3.101533691	1	3.529495292	-2.591013663	-2.903475430
1	-4.693085152	-6.907033728	-3.461185859	1	1.797459064	-2.415484005	-2.618863414
1	-3.988055349	-7.850152378	-4.779637181	1	2.375419675	-3.396522951	-3.971038631
6	-1.595714507	-3.360508970	-5.880698280	6	-0.285505630	0.062629131	-6.807633699
6	-2.871778886	-2.546190868	-5.741650496	6	-1.508874451	-0.010857121	-5.908324488
1	-3.668782769	-3.151925420	-6.181982879	1	-1.617961207	-1.062388197	-5.628316238
8	-0.742190806	-3.104474330	-6.687286634	8	-0.358086185	0.209747826	-7.998318111
6	4.929852589	-6.461629169	-9.464821468	6	4.047024317	-0.532554719	-13.584126293
1	5.273550319	-6.995416622	-10.353112978	1	4.291301033	-1.197991836	-14.414572745
1	4.317858581	-5.620123412	-9.791169639	1	2.961975416	-0.507558324	-13.478221638
1	5.804106857	-6.062719435	-8.944524734	1	4.385429863	0.474415174	-13.840351810
6	2.447309966	-10.457458525	-8.644395592	6	6.173924942	-3.887307410	-10.933711827
8	2.614652325	-11.652768302	-8.690843142	8	7.161420719	-4.581675993	-10.974093311
8	1.732747793	-9.862206240	-7.670860820	8	5.726209884	-3.328308704	-9.793639018
6	2.137013943	-9.760523397	-10.991490161	6	4.576531788	-4.951303594	-12.485195743
1	2.452789736	-9.102080299	-11.803481283	1	3.918185708	-4.834308415	-13.348609789
1	2.269317469	-10.796737138	-11.307683861	1	5.319948687	-5.717706889	-12.711423281
1	1.070102724	-9.601937698	-10.823603946	1	3.975563270	-5.313258393	-11.648858302
6	1.175696684	-10.748516217	-6.681017136	6	6.505473082	-3.613830272	-8.615985361
1	1.970066533	-11.283337404	-6.160316536	1	7.522104867	-3.238478447	-8.733275997
1	0.628709999	-10.109044711	-5.991885594	1	5.999680010	-3.101841511	-7.800472394
1	0.504422571	-11.468494843	-7.149038651	1	6.537722953	-4.687611663	-8.431660196
6	3.213149403	-4.209122405	-5.779135606	6	2.856388356	2.100255107	-9.943269903
6	2.676494650	-4.359881444	-7.009940022	6	2.225623788	1.020448618	-10.454894892
6	3.681172939	-2.966135088	-5.104490331	6	2.397486713	3.516358619	-9.886087104
1	3.548099171	-2.091427867	-5.744948748	1	1.410009435	3.633280049	-10.338001190

1	1.377459111	-7.599481315	-6.638845519	1	4.200420884	-1.494179146	-9.006780452
1	-1.698654003	-7.204925292	-4.039402737	1	3.329679741	-1.367782842	-5.056959828
1	0.708363515	-5.537348319	-8.916866617	1	1.395933414	-1.843674412	-10.385970295
1	4.463785124	-10.990234412	-10.217180862	1	7.006216470	-4.068366184	-13.403162017
6	-2.276035751	-6.099395096	-2.293634758	6	2.856095572	0.027011581	-3.496979353
1	-1.338418895	-5.544794127	-2.208509067	1	2.939534442	0.916684534	-4.125846570
1	-3.084641425	-5.450246634	-1.938319973	1	2.081179429	0.217368429	-2.745477722
1	-2.212431031	-6.944821600	-1.602598904	1	3.805101905	-0.078829627	-2.963587655
1	-3.525766403	-4.798259656	-4.405875127	1	0.405406250	-1.012356730	-4.290814900
1	-1.221573384	-4.056611062	-3.918878498	1	1.195566084	0.940251503	-5.579023870
1	2.595669178	-3.532378063	-7.708981430	1	1.278562701	1.101376724	-10.980708003
6	-8.434655383	-0.746899591	-1.994336751	6	-8.434655383	-0.746899591	-1.994336751
6	-8.515658917	0.617482270	-1.581284116	6	-8.515658917	0.617482270	-1.581284116
6	-8.723904449	1.418856562	-2.743890825	6	-8.723904449	1.418856562	-2.743890825
6	-8.772206269	0.550195245	-3.876098395	6	-8.772206269	0.550195245	-3.876098395
6	-8.592593813	-0.788335315	-3.412285109	6	-8.592593813	-0.788335315	-3.412285109
6	-7.840849720	-1.707768851	-4.180760996	6	-7.840849720	-1.707768851	-4.180760996
6	-6.924842263	-2.592750394	-3.538317889	6	-6.924842263	-2.592750394	-3.538317889
6	-6.768382872	-2.552848038	-2.132739468	6	-6.768382872	-2.552848038	-2.132739468
6	-7.527630368	-1.625180178	-1.357286706	6	-7.527630368	-1.625180178	-1.357286706
6	-6.693434445	-1.148423111	-0.301833836	6	-6.693434445	-1.148423111	-0.301833836
6	-6.773731308	0.202369907	0.106683245	6	-6.773731308	0.202369907	0.106683245
6	-7.688744670	1.089259787	-0.535840940	6	-7.688744670	1.089259787	-0.535840940
6	-7.060893477	2.366922490	-0.643722297	6	-7.060893477	2.366922490	-0.643722297
6	-7.267390081	3.160503229	-1.796566639	6	-7.267390081	3.160503229	-1.796566639
6	-8.102651495	2.685221380	-2.850625030	6	-8.102651495	2.685221380	-2.850625030
6	-7.525399585	3.095941492	-4.091584507	6	-7.525399585	3.095941492	-4.091584507
6	-7.575181014	2.235698771	-5.213562115	6	-7.575181014	2.235698771	-5.213562115
6	-8.200524868	0.956596630	-5.104572275	6	-8.200524868	0.956596630	-5.104572275
6	-7.443092430	0.028411374	-5.881598992	6	-7.443092430	0.028411374	-5.881598992
6	-7.263096142	-1.297078094	-5.421579287	6	-7.263096142	-1.297078094	-5.421579287
6	-5.989761341	-1.928126978	-5.545844268	6	-5.989761341	-1.928126978	-5.545844268
6	-5.779481715	-2.728240835	-4.381131080	6	-5.779481715	-2.728240835	-4.381131080
6	-4.488929715	-2.821788480	-3.810537906	6	-4.488929715	-2.821788480	-3.810537906
6	-4.330896921	-2.783354849	-2.390893521	6	-4.330896921	-2.783354849	-2.390893521
6	-5.467134300	-2.649782538	-1.556015454	6	-5.467134300	-2.649782538	-1.556015454
6	-5.419998185	-1.783993344	-0.425688258	6	-5.419998185	-1.783993344	-0.425688258
6	-4.235266052	-1.062483125	-0.137260958	6	-4.235266052	-1.062483125	-0.137260958
6	-4.317263838	0.306822695	0.277428584	6	-4.317263838	0.306822695	0.277428584
6	-5.581727121	0.934021545	0.396502238	6	-5.581727121	0.934021545	0.396502238
6	-5.747972133	2.281781062	-0.056245831	6	-5.747972133	2.281781062	-0.056245831
6	-4.672409277	2.967123144	-0.651435705	6	-4.672409277	2.967123144	-0.651435705
6	-4.881498056	3.768308121	-1.816780355	6	-4.881498056	3.768308121	-1.816780355
6	-6.172706859	3.864479903	-2.385632798	6	-6.172706859	3.864479903	-2.385632798
6	-6.333719848	3.825649238	-3.804799074	6	-6.333719848	3.825649238	-3.804799074
6	-5.201636374	3.691425705	-4.642778232	6	-5.201636374	3.691425705	-4.642778232
6	-5.252156065	2.823255862	-5.775461956	6	-5.252156065	2.823255862	-5.775461956
6	-6.432976157	2.098543002	-6.058496541	6	-6.432976157	2.098543002	-6.058496541
6	-6.351138664	0.733868451	-6.471136479	6	-6.351138664	0.733868451	-6.471136479
6	-5.089221568	0.107908520	-6.595382734	6	-5.089221568	0.107908520	-6.595382734
6	-4.907256692	-1.229409455	-6.129960476	6	-4.907256692	-1.229409455	-6.129960476
6	-3.636895839	-1.253109338	-5.592103127	6	-3.636895839	-1.253109338	-5.592103127
6	-3.388043322	-2.144523363	-4.359887683	6	-3.388043322	-2.144523363	-4.359887683
6	-2.560525363	-1.640169389	-3.348512782	6	-2.560525363	-1.640169389	-3.348512782
6	-3.140920126	-2.056055461	-2.098456008	6	-3.140920126	-2.056055461	-2.098456008
6	-3.093143976	-1.205676215	-0.972662907	6	-3.093143976	-1.205676215	-0.972662907
6	-2.378970849	0.081440390	-1.063812236	6	-2.378970849	0.081440390	-1.063812236
6	-3.225736029	1.011486903	-0.298430021	6	-3.225736029	1.011486903	-0.298430021
6	-3.399611502	2.334971021	-0.771135036	6	-3.399611502	2.334971021	-0.771135036
6	-2.818765727	2.754666596	-2.025485724	6	-2.818765727	2.754666596	-2.025485724
6	-3.737738644	3.635448714	-2.663338784	6	-3.737738644	3.635448714	-2.663338784
6	-3.897883412	3.597292184	-4.071566009	6	-3.897883412	3.597292184	-4.071566009
6	-3.142219946	2.672558323	-4.849461755	6	-3.142219946	2.672558323	-4.849461755
6	-3.978506439	2.191371385	-5.902114749	6	-3.978506439	2.191371385	-5.902114749
6	-3.897293155	0.839690822	-6.309142490	6	-3.897293155	0.839690822	-6.309142490
6	-2.980094677	-0.047959741	-5.667000789	6	-2.980094677	-0.047959741	-5.667000789
6	-2.148669374	0.424987394	-4.621413047	6	-2.148669374	0.424987394	-4.621413047
6	-1.937085459	-0.377715088	-3.461649822	6	-1.937085459	-0.377715088	-3.461649822
6	-1.863740877	0.505637607	-2.321741805	6	-1.863740877	0.505637607	-2.321741805
6	-2.064106268	1.847945716	-2.800619405	6	-2.064106268	1.847945716	-2.800619405
6	-2.229094343	1.796706326	-4.212109998	6	-2.229094343	1.796706326	-4.212109998
6	3.783218707	-2.302810260	-3.718421489	6	3.783218707	-2.302810260	-3.718421489
1	4.591970592	-2.742924072	-3.124006921	1	3.451440171	5.266357100	-9.093384460
1	3.983285153	-1.228668539	-3.803864580	1	1.714227171	5.516079843	-9.306466048
1	2.853721102	-2.421228699	-3.149985084	1	2.308368124	4.545405093	-7.953521063
6	5.114750186	-3.500196893	-5.281222518	6	3.470860581	3.827805207	-10.945553745
1	5.171034855	-4.229697199	-6.097169693	1	3.747215501	2.929693346	-11.509585214
1	5.816328758	-2.690808460	-5.513139344	1	3.115979346	4.573714395	-11.665821983
1	5.471223101	-3.995218236	-4.370733856	1	4.383733666	4.222098763	-10.484789169
6	-3.252639914	9.423146759	7.072412039	6	-3.252639914	9.423146759	7.072412039
6	-2.191572817	8.325695658	7.324987832	6	-2.191572817	8.325695658	7.324987832
6	-4.359547804	8.834266349	6.210797720	6	-4.359547804	8.834266349	6.210797720
6	-1.833041996	7.541237136	6.304249101	6	-1.833041996	7.541237136	6.304249101
6	-4.007255772	7.835863826	5.091195250	6	-4.007255772	7.835863826	5.091195250
6	-2.497604908	7.599706722	4.952001742	6	-2.497604908	7.599706722	4.952001742
6	-5.685011401	8.987194954	6.312684138	6	-5.685011401	8.987194954	6.312684138
6	-6.423360427	8.220845413	5.267025188	6	-6.423360427	8.220845413	5.267025188
6	-6.245171763	6.858310703	5.354359699	6	-6.245171763	6.858310703	5.354359699

6	-4.798428186	6.502412567	5.649594110	6	-4.798428186	6.502412567	5.649594110
6	-6.738766255	5.935666741	4.313082202	6	-6.738766255	5.935666741	4.313082202
6	-4.574673927	5.240535955	4.823245323	6	-4.574673927	5.240535955	4.823245323
6	-3.765763988	10.038941105	8.356370709	6	-3.765763988	10.038941105	8.356370709
6	-1.624726541	8.157138203	8.735603458	6	-1.624726541	8.157138203	8.735603458
1	-1.081947597	6.771798236	6.441761910	1	-1.081947597	6.771798236	6.441761910
1	-2.063579729	8.399485614	4.339887670	1	-2.063579729	8.399485614	4.339887670
1	-6.214285445	9.505202260	7.103160593	1	-6.214285445	9.505202260	7.103160593
6	-3.005668842	10.133095979	9.445604369	6	-3.005668842	10.133095979	9.445604369
6	-1.637232565	9.510703673	9.491021992	6	-1.637232565	9.510703673	9.491021992
1	-4.744035874	10.508829358	8.333086723	1	-4.744035874	10.508829358	8.333086723
1	-3.372603406	10.650383391	10.327564800	1	-3.372603406	10.650383391	10.327564800
1	-0.890483031	10.173611330	9.034929828	1	-0.890483031	10.173611330	9.034929828
7	-5.734890598	4.964826830	4.108226420	7	-5.734890598	4.964826830	4.108226420
8	-7.807061196	5.933502891	3.735456786	8	-7.807061196	5.933502891	3.735456786
6	-6.546485678	2.148284129	4.897560826	6	-6.546485678	2.148284129	4.897560826
6	-5.652593080	2.498843788	3.692599380	6	-5.652593080	2.498843788	3.692599380
1	-4.603343732	2.386895003	3.975234451	1	-4.603343732	2.386895003	3.975234451
6	-5.864728322	3.914780655	3.111627036	6	-5.864728322	3.914780655	3.111627036
8	-3.567583266	4.566466076	4.796286080	8	-3.567583266	4.566466076	4.796286080
6	-6.140108522	0.777169745	5.453927879	6	-6.140108522	0.777169745	5.453927879
1	-6.726693705	0.523536387	6.341520904	1	-6.726693705	0.523536387	6.341520904
1	-6.304909731	-0.015453373	4.715681899	1	-6.304909731	-0.015453373	4.715681899
1	-5.083420538	0.754101285	5.735781639	1	-5.083420538	0.754101285	5.735781639
6	-4.977065926	4.259570734	1.889627608	6	-4.977065926	4.259570734	1.889627608
6	-4.916699053	3.196161309	0.805051749	6	-4.916699053	3.196161309	0.805051749
1	-4.256456093	2.411373591	1.184801163	1	-4.256456093	2.411373591	1.184801163
8	-4.403790374	5.312542959	1.804505059	8	-4.403790374	5.312542959	1.804505059
6	-2.600763336	10.600885349	6.269904584	6	-2.600763336	10.600885349	6.269904584
1	-1.759459154	11.017178531	6.827601849	1	-1.759459154	11.017178531	6.827601849
1	-2.234803174	10.281251382	5.293646922	1	-2.234803174	10.281251382	5.293646922
1	-3.334878355	11.394968820	6.112854367	1	-3.334878355	11.394968820	6.112854367
6	-2.464004705	7.183455009	9.602356487	6	-2.464004705	7.183455009	9.602356487
8	-2.336562348	7.091464323	10.799946759	8	-2.336562348	7.091464323	10.799946759
8	-3.313930837	6.409323057	8.901614290	8	-3.313930837	6.409323057	8.901614290
6	-0.186358068	7.589814982	8.743256680	6	-0.186358068	7.589814982	8.743256680
1	0.468639850	8.222551191	8.140584410	1	0.468639850	8.222551191	8.140584410
1	0.194879221	7.562391437	9.765571540	1	0.194879221	7.562391437	9.765571540
1	-0.134233402	6.574444733	8.345838727	1	-0.134233402	6.574444733	8.345838727
6	-4.066848971	5.456638370	9.676951636	6	-4.066848971	5.456638370	9.676951636
1	-4.691461414	5.970756823	10.407518393	1	-4.691461414	5.970756823	10.407518393
1	-4.681203162	4.917343426	8.959490546	1	-4.681203162	4.917343426	8.959490546
1	-3.395594263	4.772456391	10.195926041	1	-3.395594263	4.772456391	10.195926041
6	-6.032328641	8.606489908	3.850837986	6	-6.032328641	8.606489908	3.850837986
6	-4.705812638	8.352406834	3.813378537	6	-4.705812638	8.352406834	3.813378537
6	-6.912147447	9.164231041	2.785918533	6	-6.912147447	9.164231041	2.785918533
1	-6.348054201	9.378946470	1.875586488	1	-6.348054201	9.378946470	1.875586488
1	-4.463790049	6.326569576	6.669533339	1	-4.463790049	6.326569576	6.669533339
1	-6.361859438	2.891495277	5.683203646	1	-6.361859438	2.891495277	5.683203646
1	-2.310973130	6.675390456	4.403884461	1	-2.310973130	6.675390456	4.403884461
1	-1.320027731	9.344658325	10.521156043	1	-1.320027731	9.344658325	10.521156043
6	-8.042113395	2.178636288	4.555439824	6	-8.042113395	2.178636288	4.555439824
1	-8.382724339	3.168393582	4.241881741	1	-8.382724339	3.168393582	4.241881741
1	-8.276586362	1.471516779	3.751393877	1	-8.276586362	1.471516779	3.751393877
1	-8.643198641	1.892696999	5.423343815	1	-8.643198641	1.892696999	5.423343815
1	-5.849169473	1.772215288	2.899493437	1	-5.849169473	1.772215288	2.899493437
1	-6.894416029	4.003829403	2.744988070	1	-6.894416029	4.003829403	2.744988070
1	-4.091447349	8.619979802	2.958443748	1	-4.091447349	8.619979802	2.958443748
6	-8.346236249	9.082377414	2.230680483	6	-8.346236249	9.082377414	2.230680483
1	-9.054948778	9.613623189	2.876136082	1	-9.054948778	9.613623189	2.876136082
1	-8.413081364	9.526767447	1.231102186	1	-8.413081364	9.526767447	1.231102186
1	-8.685412743	8.043114981	2.153210669	1	-8.685412743	8.043114981	2.153210669
6	-6.997799213	10.446960204	3.633780353	6	-6.997799213	10.446960204	3.633780353
1	-6.145144011	10.531254426	4.317141197	1	-6.145144011	10.531254426	4.317141197
1	-7.004666843	11.342813021	3.002505367	1	-7.004666843	11.342813021	3.002505367
1	-7.910165428	10.463893044	4.240748096	1	-7.910165428	10.463893044	4.240748096

trans-4,
bis-MF, a

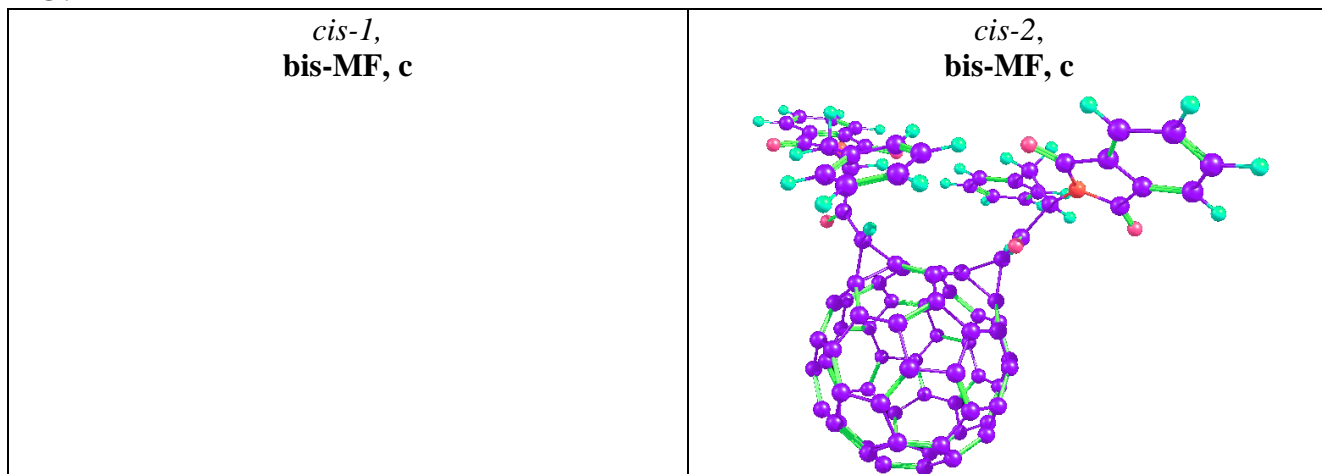


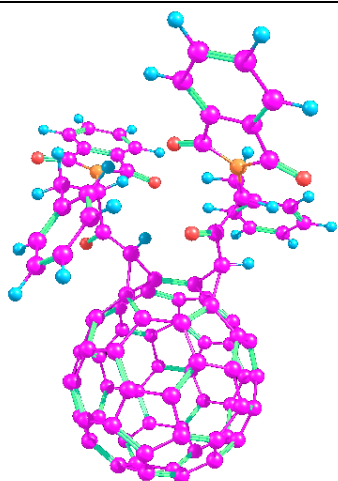
6	6.798950497	1.330420717	-0.482409027
6	6.915641099	1.449555677	-2.020670058
6	5.638589819	0.401770852	-0.157482927
6	5.794077012	1.583981358	-2.734708442
6	4.364075352	0.439581313	-1.022705562
6	4.418051648	1.507744105	-2.122844439
6	5.557129509	-0.560854480	0.768442792
6	4.235105473	-1.252029712	0.748877799
6	3.976745224	-1.912706169	-0.431222177
6	4.399519926	-1.089728326	-1.635739856
6	2.656913382	-2.505544502	-0.724058048
6	3.310005840	-1.387046072	-2.660343235
6	8.098520786	0.903454088	0.165561207
6	8.300852541	1.370985102	-2.664547908
1	5.839567378	1.684767563	-3.813069031
1	4.127323156	2.476168906	-1.698182082
1	6.359644914	-0.909084003	1.407207877
6	9.282584871	1.217681416	-0.356255968
6	9.383080905	1.903700527	-1.690921137
1	8.042171467	0.424435213	1.138041885
1	10.198524208	0.966681245	0.171129552
1	9.254833211	2.988687735	-1.583884802
7	2.364967615	-2.222831812	-2.075761996
8	1.931761094	-3.156527411	0.000707637
6	2.212463575	-4.676430644	-3.856560540
6	1.313766151	-3.432859200	-3.997063713
1	1.725094540	-2.773553827	-4.764829751
6	1.113105449	-2.621448561	-2.697542457
8	3.267957799	-0.986599356	-3.803673017
6	2.434182416	-5.305818614	-5.238353897
1	3.109336096	-6.163998261	-5.175675064
1	1.491452943	-5.662229534	-5.668063529
1	2.870182455	-4.590221366	-5.941481013
6	0.195655571	-1.380875212	-2.836721538
6	-1.111716807	-1.614711116	-3.576239485
1	-0.855838905	-1.664394794	-4.638350673
8	0.496422504	-0.318480049	-2.361856309
6	6.466669411	2.736935782	0.123671929
1	7.247979437	3.453890680	-0.136422857
1	5.514954421	3.127137813	-0.238478161
1	6.412177502	2.668963080	1.212969196
6	8.718490775	-0.083102344	-3.003539968
8	9.849789617	-0.392852811	-3.291886772
8	7.702809624	-0.966886052	-3.000005310
6	8.392121229	2.153171416	-3.995214158
1	8.101516758	3.194059777	-3.838078200
1	9.416896731	2.127151196	-4.369886966
1	7.747814802	1.736157685	-4.771489579
6	8.053817475	-2.315542606	-3.365465048
1	8.782687453	-2.721478777	-2.663930549
1	7.125211689	-2.880248944	-3.322820364
1	8.470862161	-2.341120932	-4.372163501
6	3.062400814	-0.312451928	0.970623369
6	3.177587654	0.574557793	-0.042071980
6	2.058891090	-0.356710917	2.070722965
1	1.347868258	0.468886881	1.994282504
1	5.373944564	-1.234931286	-2.096817071
1	3.189963769	-4.346839680	-3.483000016
1	3.677956195	1.290458833	-2.893993170
1	10.366945838	1.747617199	-2.134783632
6	1.648580350	-5.707453659	-2.869698060
1	1.564173412	-5.315605792	-1.853191934
1	0.655194166	-6.049458886	-3.182270888
1	2.293879091	-6.589231873	-2.820925106

1	0.331722589	-3.760028727	-4.349482263
1	0.619160733	-3.253740961	-1.949989434
1	2.541786675	1.452291678	-0.114830711
6	-8.434655383	-0.746899591	-1.994336751
6	-8.515658917	0.617482270	-1.581284116
6	-8.723904449	1.418856562	-2.743890825
6	-8.772206269	0.550195245	-3.876098395
6	-8.592593813	-0.788335315	-3.412285109
6	-7.840849720	-1.707768851	-4.180760996
6	-6.924842263	-2.592750394	-3.538317889
6	-6.768382872	-2.552848038	-2.132739468
6	-7.527630368	-1.625180178	-1.357286706
6	-6.693434445	-1.148423111	-0.301833836
6	-6.773731308	0.202369907	0.106683245
6	-7.688744670	1.089259787	-0.535840940
6	-7.060893477	2.366922490	-0.643722297
6	-7.267390081	3.160503229	-1.796566639
6	-8.102651495	2.685221380	-2.850625030
6	-7.525399585	3.095941492	-4.091584507
6	-7.575181014	2.235698771	-5.213562115
6	-8.200524868	0.956596630	-5.104572275
6	-7.443092430	0.028411374	-5.881598992
6	-7.263096142	-1.297078094	-5.421579287
6	-5.989761341	-1.928126978	-5.545844268
6	-5.779481715	-2.728240835	-4.381131080
6	-4.488929715	-2.821788480	-3.810537906
6	-4.330896921	-2.783354849	-2.390893521
6	-5.467134300	-2.649782538	-1.556015454
6	-5.419998185	-1.783993344	-0.425688258
6	-4.235266052	-1.062483125	-0.137260958
6	-4.317263838	0.306822695	0.277428584
6	-5.581727121	0.934021545	0.396502238
6	-5.747972133	2.281781062	-0.056245831
6	-4.672409277	2.967123144	-0.651435705
6	-4.881498056	3.768308121	-1.816780355
6	-6.172706859	3.864479903	-2.385632798
6	-6.333719848	3.825649238	-3.804799074
6	-5.201636374	3.691425705	-4.642778232
6	-5.252156065	2.823255862	-5.775461956
6	-6.432976157	2.098543002	-6.058496541
6	-6.351138664	0.733868451	-6.471136479
6	-5.089221568	0.107908520	-6.595382734
6	-4.907256692	-1.229409455	-6.129960476
6	-3.604190127	-1.323904416	-5.556273205
6	-3.395411327	-2.116550131	-4.400670034
6	-2.560525363	-1.640169389	-3.348512782
6	-3.140920126	-2.056055461	-2.098456008
6	-3.093143976	-1.205676215	-0.972662907
6	-2.378970849	0.081440390	-1.063812236
6	-3.225736029	1.011486903	-0.298430021
6	-3.399611502	2.334971021	-0.771135036
6	-2.818765727	2.754666596	-2.025485724
6	-3.737738644	3.635448714	-2.663338784
6	-3.897883412	3.597292184	-4.071566009
6	-3.142219946	2.672558323	-4.849461755
6	-3.978506439	2.191371385	-5.902114749
6	-3.897293155	0.839690822	-6.309142490
6	-2.980094972	-0.047959909	-5.667001160
6	-2.148669079	0.424987562	-4.621412676
6	-1.937085459	-0.377715088	-3.461649822
6	-1.863740877	0.505637607	-2.321741805
6	-2.064106268	1.847945716	-2.800619405
6	-2.229094343	1.796706326	-4.212109998
6	1.272664807	-1.340691944	2.956854768
1	1.911580366	-1.776308041	3.733471778
1	0.434973889	-0.843558403	3.459089485
1	0.860297522	-2.167070088	2.366803029
6	3.197355447	0.052199546	3.023766060
1	4.009344811	0.552523350	2.483897727
1	2.841540250	0.741780809	3.797704540
1	3.626123369	-0.819855527	3.530507307
6	-3.252639914	9.423146759	7.072412039
6	-2.191572817	8.325695658	7.324987832
6	-4.359547804	8.834266349	6.210797720
6	-1.833041996	7.541237136	6.304249101
6	-4.007255772	7.835863826	5.091195250
6	-2.497604908	7.599706722	4.952001742
6	-5.685011401	8.987194954	6.312684138
6	-6.423360427	8.220845413	5.267025188
6	-6.245171763	6.858310703	5.354359699
6	-4.798428186	6.502412567	5.649594110
6	-6.738766255	5.935666741	4.313082202
6	-4.574673927	5.240535955	4.823245323
6	-3.765763988	10.038941105	8.356370709
6	-1.624726541	8.157138203	8.735603458
1	-1.081947597	6.771798236	6.441761910
1	-2.063579729	8.399485614	4.339887670
1	-6.214285445	9.505202260	7.103160593
6	-3.005668842	10.133095979	9.445604369

6	-1.637232565	9.510703673	9.491021992
1	-4.744035874	10.508829358	8.333086723
1	-3.372603406	10.650383391	10.327564800
1	-0.890483031	10.173611330	9.034929828
7	-5.734890598	4.964826830	4.108226420
8	-7.807061196	5.933502891	3.735456786
6	-6.546485678	2.148284129	4.897560826
6	-5.652593080	2.498843788	3.692599380
1	-4.603343732	2.386895003	3.975234451
6	-5.864728322	3.914780655	3.111627036
8	-3.567583266	4.566466076	4.796286080
6	-6.140108522	0.777169745	5.453927879
1	-6.726693705	0.523536387	6.341520904
1	-6.304909731	-0.015453373	4.715681899
1	-5.083420538	0.754101285	5.735781639
6	-4.977065926	4.259570734	1.889627608
6	-4.916699053	3.196161309	0.805051749
1	-4.256456093	2.411373591	1.184801163
8	-4.403790374	5.312542959	1.804505059
6	-2.600763336	10.600885349	6.269904584
1	-1.759459154	11.017178531	6.827601849
1	-2.234803174	10.281251382	5.293646922
1	-3.334878355	11.394968820	6.112854367
6	-2.464004705	7.183455009	9.602356487
8	-2.336562348	7.091464323	10.799946759
8	-3.313930837	6.409323057	8.901614290
6	-0.186358068	7.589814982	8.743256680
1	0.468639850	8.222551191	8.140584410
1	0.194879221	7.562391437	9.765571540
1	-0.134233402	6.574444733	8.345838727
6	-4.066848971	5.456638370	9.676951636
1	-4.691461414	5.970756823	10.407518393
1	-4.681203162	4.917343426	8.959490546
1	-3.395594263	4.772456391	10.195926041
6	-6.032328641	8.606489908	3.850837986
6	-4.705812638	8.352406834	3.813378537
6	-6.912147447	9.164231041	2.785918533
1	-6.348054201	9.378946470	1.875586488
1	-4.463790049	6.326569576	6.669533339
1	-6.361859438	2.891495277	5.683203646
1	-2.310973130	6.675390456	4.403884461
1	-1.320027731	9.344658325	10.521156043
6	-8.042113395	2.178636288	4.555439824
1	-8.382724339	3.168393582	4.241881741
1	-8.276586362	1.471516779	3.751393877
1	-8.643198641	1.892696999	5.423343815
1	-5.849169473	1.772215288	2.899493437
1	-6.894416029	4.003829403	2.744988070
1	-4.091447349	8.619979802	2.958443748
6	-8.346236249	9.082377414	2.230680483
1	-9.054948778	9.613623189	2.876136082
1	-8.413081364	9.526767447	1.231102186
1	-8.685412743	8.043114981	2.153210669
6	-6.997799213	10.446960204	3.633780353
1	-6.145144011	10.531254426	4.317141197
1	-7.004666843	11.342813021	3.002505367
1	-7.910165428	10.463893044	4.240748096

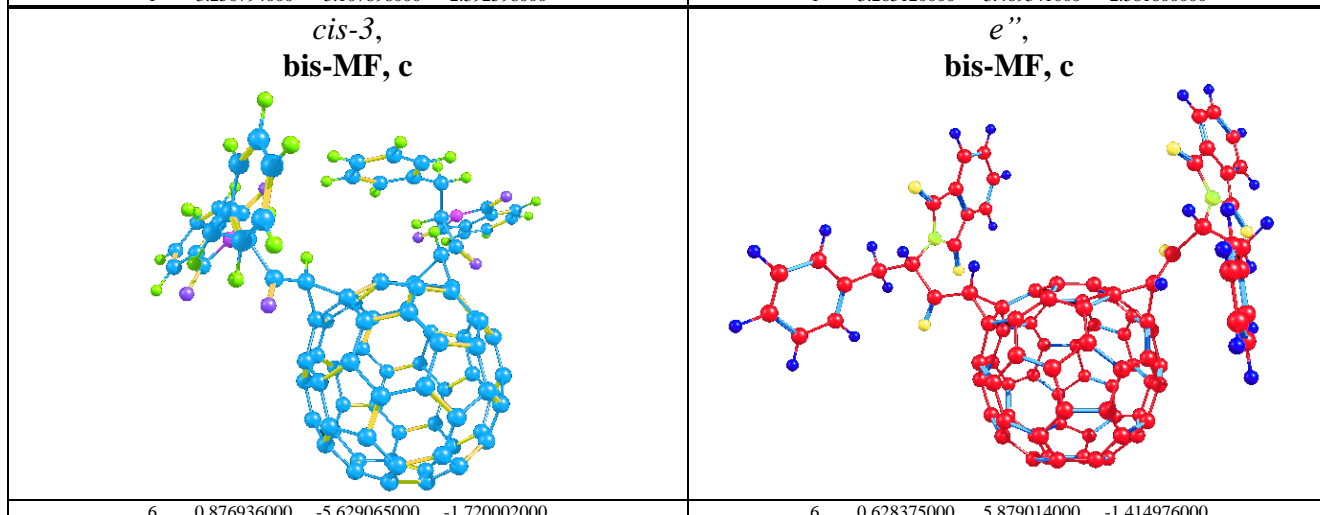
Декартовы координаты структур аддуктов бис-присоединения модельной реакции **c**, оптимизированных методом B3LYP/6-31G(d), где 1 – H; 6 – C; 7 – N; 8 – O.





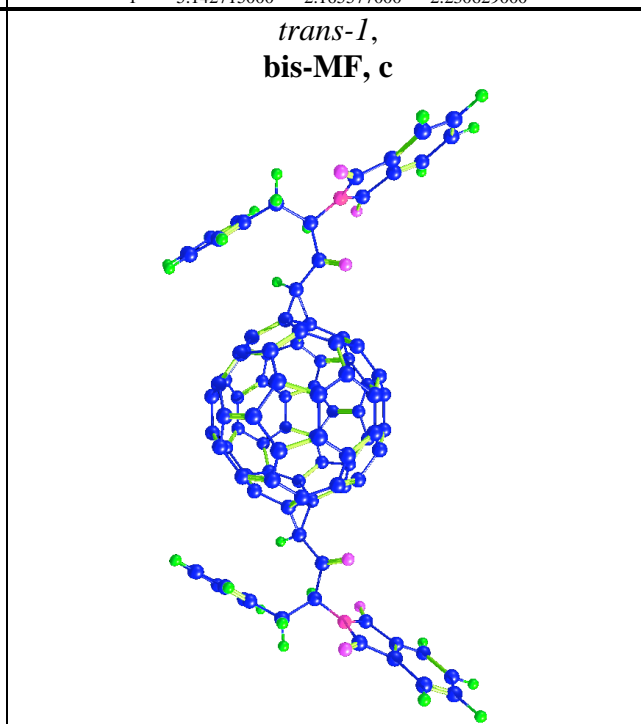
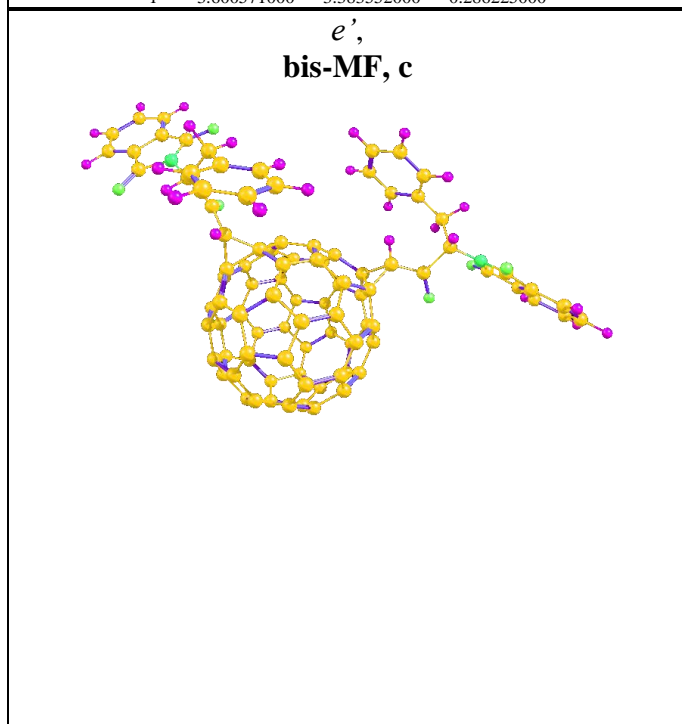
6	5.506766000	2.391539000	-1.535665000	6	-5.669950000	-1.977048000	1.084800000
6	4.723714000	3.170085000	-0.589269000	6	-4.567729000	-2.249935000	1.990471000
6	5.207100000	2.869689000	0.750342000	6	-4.470762000	-1.140201000	2.926995000
6	6.277852000	1.899066000	0.630622000	6	-5.513113000	-0.184076000	2.598499000
6	6.464974000	1.603981000	-0.781052000	6	-6.250375000	-0.698834000	1.457466000
6	6.778447000	0.305457000	-1.188021000	6	-6.708065000	0.175980000	0.468506000
6	6.144959000	-0.259238000	-2.367704000	6	-6.599943000	-0.192103000	-0.932141000
6	5.222314000	0.497834000	-3.093187000	6	-6.043900000	-1.422228000	-1.289634000
6	4.896741000	1.851645000	-2.668971000	6	-5.571353000	-2.334599000	-0.261187000
6	3.479547000	2.065219000	-2.901663000	6	-4.367456000	-2.980741000	-0.753612000
6	2.722740000	2.805121000	-1.987187000	6	-3.302187000	-3.236451000	0.115601000
6	3.361030000	3.366725000	-0.810103000	6	-3.408985000	-2.862589000	1.515472000
6	2.422017000	3.274601000	0.295119000	6	-2.105241000	-2.401340000	1.957310000
6	2.889819000	3.003395000	1.582458000	6	-2.012529000	-1.334069000	2.860653000
6	4.307691000	2.790856000	1.814915000	6	-3.219839000	-0.692773000	3.351291000
6	4.442069000	1.731612000	2.801737000	6	-2.957141000	0.731077000	3.471648000
6	5.470875000	0.795582000	2.682882000	6	-3.964184000	1.651285000	3.158606000
6	6.408221000	0.881592000	1.579851000	6	-5.264639000	1.185123000	2.710978000
6	6.730746000	-0.471189000	1.154380000	6	-5.738463000	2.094583000	1.679784000
6	6.913539000	-0.752399000	-0.201077000	6	-6.444249000	1.599918000	0.581301000
6	6.364091000	-1.970818000	-0.771244000	6	-6.167894000	2.111560000	-0.751390000
6	5.887800000	-1.665969000	-2.109752000	6	-6.264606000	1.005411000	-1.686059000
6	4.714730000	-2.259146000	-2.584996000	6	-5.381411000	0.925311000	-2.765765000
6	3.754101000	-1.468824000	-3.334533000	6	-4.802084000	-0.356425000	-3.135301000
6	4.004409000	-0.120003000	-3.583103000	6	-5.126920000	-1.504605000	-2.413041000
6	2.930008000	0.850920000	-3.457702000	6	-4.093234000	-2.468222000	-2.075154000
6	1.654130000	0.432614000	-3.065621000	6	-2.768137000	-2.242225000	-2.464187000
6	0.857359000	1.223959000	-2.166999000	6	-1.666924000	-2.567554000	-1.590555000
6	1.392563000	2.375762000	-1.617827000	6	-1.936916000	-3.018924000	-0.309797000
6	1.203427000	2.664669000	-0.192193000	6	-1.193753000	-2.490729000	0.845734000
6	0.477333000	1.800665000	0.615264000	6	-0.215991000	-1.515407000	0.684092000
6	0.994647000	1.470548000	1.917717000	6	-0.127458000	-0.423002000	1.606514000
6	2.159035000	2.078640000	2.413750000	6	-1.003825000	-0.323682000	2.678858000
6	3.106362000	1.296782000	3.171593000	6	-1.588003000	0.975502000	3.065675000
6	2.846835000	-0.055971000	3.404822000	6	-1.269631000	2.130998000	2.371797000
6	3.921702000	-1.027480000	3.289652000	6	-2.312224000	3.052536000	2.002283000
6	5.206382000	-0.612033000	2.937491000	6	-3.634068000	2.839045000	2.405311000
6	5.990300000	-1.394576000	1.995373000	6	-4.727186000	3.119529000	1.490815000
6	5.461931000	-2.565839000	1.450488000	6	-4.455233000	3.606123000	0.212089000
6	5.653532000	-2.860478000	0.037221000	6	-5.191578000	3.094773000	-0.933027000
6	4.436166000	-3.474293000	-0.458517000	6	-4.270975000	3.006961000	-2.051077000
6	3.972278000	-3.177802000	-1.739695000	6	-4.363772000	1.943726000	-2.949568000
6	2.554240000	-2.948747000	-1.969734000	6	-3.155882000	1.289512000	-3.427507000
6	2.421535000	-1.901584000	-2.946111000	6	-3.429846000	-0.122568000	-3.544589000
6	1.389468000	-0.969179000	-2.803013000	6	-2.431451000	-1.045004000	-3.212932000
6	0.416328000	-1.071225000	-1.740124000	6	-1.121387000	-0.607278000	-2.809643000
6	-0.064439000	0.318411000	-1.422902000	6	-0.534387000	-1.638399000	-1.905893000
6	-0.320151000	0.647672000	0.095609000	6	0.255643000	-1.053913000	-0.651897000
6	-0.171221000	-0.466001000	1.135779000	6	0.382029000	0.427181000	-0.540594000
6	0.704160000	0.094248000	2.209344000	6	0.413064000	0.777365000	0.907545000
6	1.626476000	-0.663898000	2.916536000	6	-0.212116000	2.170625000	1.317859000
6	1.955988000	-2.035425000	2.495494000	6	-0.800211000	2.962690000	0.199042000
6	3.369476000	-2.246050000	2.725861000	6	-2.026778000	3.557239000	0.670703000
6	4.128362000	-3.000803000	1.823224000	6	-3.083244000	3.832248000	-0.204907000
6	3.496825000	-3.553296000	0.646885000	6	-2.966846000	3.459766000	-1.593823000
6	2.138034000	-3.314116000	0.421901000	6	-1.806092000	2.816858000	-2.034673000
6	1.645582000	-3.007145000	-0.907815000	6	-1.902531000	1.709797000	-2.970940000
6	0.535061000	-2.083552000	-0.802165000	6	-0.871135000	0.747568000	-2.651969000
6	0.228560000	-1.911341000	0.664726000	6	-0.115053000	1.266949000	-1.496251000
6	1.357547000	-2.575583000	1.371974000	6	-0.711820000	2.559870000	-1.126484000
6	-1.449549000	0.701431000	-0.922456000	6	0.946824000	-1.865957000	-1.745787000
6	-2.110285000	1.998452000	-1.279453000	6	1.534018000	-3.196293000	-1.382761000
6	-3.647441000	1.947200000	-1.475732000	6	3.082012000	-3.286300000	-1.398324000
8	-1.519352000	3.053686000	-1.398947000	8	0.859556000	-4.131640000	-1.001874000
7	-4.238588000	3.092901000	-0.775228000	7	3.485986000	-4.483578000	-0.676802000
6	-4.002228000	1.895363000	-2.982137000	6	3.742983000	-3.206098000	-2.805506000

6	-3.430098000	0.670098000	-3.669591000	6	3.772297000	-1.820440000	-3.420661000
6	-2.368926000	0.798942000	-4.575548000	6	3.180679000	-1.585513000	-4.668872000
6	-3.948954000	-0.608577000	-3.420704000	6	4.404327000	-0.749508000	-2.769901000
6	-1.835924000	-0.321035000	-5.217029000	6	3.210858000	-0.314480000	-5.247131000
6	-3.415871000	-1.729080000	-4.057603000	6	4.428220000	0.524616000	-3.336919000
6	-2.358397000	-1.588779000	-4.959002000	6	3.829250000	0.743472000	-4.580239000
1	-1.959358000	1.785301000	-4.780618000	1	2.690974000	-2.404892000	-5.190426000
1	-4.766294000	-0.726641000	-2.713740000	1	4.884682000	-0.906382000	-1.806053000
1	-1.013813000	-0.200918000	-5.917609000	1	2.744823000	-0.152728000	-6.215600000
1	-3.824302000	-2.713486000	-3.845724000	1	4.905369000	1.338713000	-2.799540000
1	-1.943769000	-2.462291000	-5.454981000	1	3.842021000	1.735157000	-5.024324000
6	-4.195530000	3.111358000	0.627537000	6	3.712721000	-4.455048000	0.710008000
6	-4.678288000	4.334810000	-1.289856000	6	3.373529000	-5.807199000	-1.157940000
6	-4.746356000	4.423648000	1.055958000	6	3.867428000	-5.873629000	1.132943000
6	-5.028540000	5.159673000	-0.093578000	6	3.658563000	-6.683513000	0.016128000
6	-4.968795000	4.940118000	2.324423000	6	4.155696000	-6.412399000	2.378557000
6	-5.547650000	6.443574000	-0.024212000	6	3.729290000	-8.066100000	0.099697000
6	-5.494340000	6.236077000	2.406799000	6	4.228582000	-7.807990000	2.474276000
6	-5.778444000	6.975851000	1.251282000	6	4.017905000	-8.621483000	1.353129000
1	-4.742628000	4.359261000	3.213212000	1	4.316230000	-5.772818000	3.240898000
1	-5.760812000	7.007972000	-0.926659000	1	3.562337000	-8.686484000	-0.775274000
1	-5.683091000	6.677102000	3.381395000	1	4.449929000	-8.268909000	3.432675000
1	-6.182689000	7.979495000	1.348060000	1	4.078523000	-9.700817000	1.459976000
8	-3.757189000	2.202823000	1.312687000	8	3.765420000	-3.444465000	1.387256000
8	-4.771764000	4.655189000	-2.455456000	8	3.124337000	-6.132089000	-2.299534000
1	-4.045239000	1.054575000	-0.984552000	1	3.448688000	-2.449968000	-0.792379000
1	-5.094668000	1.906342000	-3.068890000	1	4.771041000	-3.565805000	-2.672320000
1	-3.637992000	2.802218000	-3.466079000	1	3.256033000	-3.916644000	-3.476817000
1	-2.128679000	-0.136930000	-0.885972000	1	1.567044000	-1.247371000	-2.386724000
6	-1.082766000	-1.663744000	1.396998000	6	1.250503000	1.847008000	1.594349000
6	-2.399216000	-2.011083000	0.763212000	6	2.340734000	2.569732000	0.866692000
6	-3.569774000	-2.290760000	1.734303000	6	3.603521000	2.934143000	1.686331000
8	-2.539043000	-2.163746000	-0.435795000	8	2.236847000	2.900978000	-0.297950000
6	-3.991153000	-1.073251000	2.610739000	6	4.474399000	1.719546000	2.123610000
7	-4.691825000	-2.840060000	0.989701000	7	4.386812000	3.906448000	0.938729000
6	-3.107671000	-0.818200000	3.818475000	6	3.887255000	0.860616000	3.225669000
6	-2.505942000	0.433213000	4.005827000	6	3.619755000	-0.495241000	3.001000000
6	-2.911244000	-1.810222000	4.792292000	6	3.630162000	1.392695000	4.499196000
6	-1.717039000	0.681727000	5.131781000	6	3.098336000	-1.300650000	4.015694000
6	-2.120419000	-1.563882000	5.914473000	6	3.103297000	0.592642000	5.513128000
6	-1.517508000	-0.315480000	6.086362000	6	2.833746000	-0.757644000	5.272956000
1	-2.667581000	1.215504000	3.269592000	1	3.823996000	-0.938801000	2.030682000
1	-3.388434000	-2.782244000	4.680789000	1	3.850252000	2.439082000	4.703102000
1	-1.255228000	1.657388000	5.258720000	1	2.909425000	-2.349697000	3.808871000
1	-1.979676000	-2.344926000	6.657056000	1	2.909587000	1.021826000	6.492736000
1	-0.900005000	-0.122954000	6.959521000	1	2.424463000	-1.380312000	6.064038000
1	-5.009233000	-1.296564000	2.954178000	1	5.427032000	2.145934000	2.462694000
1	-4.061310000	-0.176318000	1.991452000	1	4.703788000	1.111393000	1.245988000
1	-1.039951000	-1.958291000	2.442793000	1	1.451535000	1.628596000	2.638436000
6	-4.985473000	-4.220495000	1.003155000	6	4.253641000	5.291653000	1.172145000
6	-5.469064000	-2.150207000	0.046588000	6	5.126953000	3.643329000	-0.228225000
8	-5.411988000	-0.959037000	-0.196837000	8	5.377532000	2.544927000	-0.685823000
8	-4.425707000	-5.042340000	1.700031000	8	3.617327000	5.784005000	2.081889000
6	-6.376272000	-3.172187000	-0.554221000	6	5.559609000	4.977402000	-0.739154000
6	-7.368854000	-3.031652000	-1.513030000	6	6.341726000	5.299824000	-1.838369000
6	-6.088348000	-4.411037000	0.020631000	6	5.040775000	5.963267000	0.101015000
6	-8.070081000	-4.185218000	-1.888679000	6	6.588232000	6.658052000	-2.077708000
6	-6.777492000	-5.559075000	-0.341643000	6	5.279907000	7.311016000	-0.124882000
6	-7.779162000	-5.428585000	-1.312588000	6	6.065701000	7.647642000	-1.234718000
1	-7.589025000	-2.063512000	-1.952028000	1	6.742094000	4.525164000	-2.484986000
1	-8.852652000	-4.116015000	-2.638824000	1	7.193591000	6.950855000	-2.930864000
1	-6.543574000	-6.517253000	0.111743000	1	4.869365000	8.069169000	0.534718000
1	-8.340081000	-6.304652000	-1.625258000	1	6.273502000	8.692419000	-1.447429000
1	-3.250794000	-3.107896000	2.392598000	1	3.265120000	3.469341000	2.581600000



6	1.910467000	-5.515286000	-0.704981000	6	1.965690000	5.563048000	-0.951520000
6	1.348506000	-5.959853000	0.560979000	6	2.617280000	4.759489000	-1.973689000
6	-0.035156000	-6.333014000	0.329370000	6	1.681727000	4.587280000	-3.073308000
6	-0.326316000	-6.129231000	-1.080660000	6	0.452488000	5.274834000	-2.727957000
6	-1.578712000	-5.647432000	-1.471303000	6	-0.780877000	4.723167000	-3.083937000
6	-1.674188000	-4.645669000	-2.516721000	6	-1.882806000	4.745381000	-2.137609000
6	-0.518095000	-4.168624000	-3.134291000	6	-1.715027000	5.326648000	-0.881541000
6	0.784377000	-4.667969000	-2.728961000	6	-0.436277000	5.907860000	-0.511010000
6	1.717303000	-3.553918000	-2.757972000	6	-0.204760000	5.618723000	0.894264000
6	2.703578000	-3.438110000	-1.775216000	6	1.083985000	5.314798000	1.338119000
6	2.802219000	-4.442120000	-0.733348000	6	2.190428000	5.288395000	0.399140000
6	3.181881000	-3.773367000	0.499911000	6	3.078451000	4.201995000	0.781062000
6	2.652599000	-4.213643000	1.717051000	6	3.699257000	3.423476000	-0.201792000
6	1.712351000	-5.321906000	1.746759000	6	3.460725000	3.711386000	-1.604970000
6	0.704028000	-5.028370000	2.752075000	6	3.418325000	2.448843000	-2.321425000
6	-0.629910000	-5.379464000	2.527534000	6	2.521882000	2.286610000	-3.382996000
6	-1.006604000	-6.045641000	1.291249000	6	1.633608000	3.373565000	-3.762552000
6	-2.304075000	-5.537889000	0.884222000	6	0.352303000	2.799756000	-4.130515000
6	-2.586057000	-5.342659000	-0.467707000	6	-0.832721000	3.459632000	-3.799418000
6	-3.301203000	-4.152158000	-0.896596000	6	-1.967561000	2.704355000	-3.293954000
6	-2.740572000	-3.724182000	-2.154646000	6	-2.610124000	3.493892000	-2.271541000
6	-2.606413000	-2.357174000	-2.415697000	6	-3.130389000	2.859500000	-1.137951000
6	-1.400857000	-1.864388000	-3.054735000	6	-2.952860000	3.466287000	0.170324000
6	-0.380942000	-2.749180000	-3.410176000	6	-2.265589000	4.678285000	0.296385000
6	0.993003000	-2.375735000	-3.174651000	6	-1.340568000	4.858956000	1.389417000
6	1.285995000	-1.136633000	-2.590421000	6	-1.145320000	3.819130000	2.306173000
6	2.350054000	-1.012166000	-1.620325000	6	0.196322000	3.508188000	2.763377000
6	3.024622000	-2.146772000	-1.198257000	6	1.286058000	4.238872000	2.294294000
6	3.331842000	-2.359234000	0.226346000	6	2.524865000	3.559559000	1.946350000
6	2.966888000	-1.423441000	1.182130000	6	2.624212000	2.171174000	2.079199000
6	2.363602000	-1.879549000	2.414724000	6	3.321158000	1.375565000	1.096153000
6	2.229076000	-3.242396000	2.696609000	6	3.815509000	1.990258000	-0.042973000
6	1.023669000	-3.741598000	3.341935000	6	3.640660000	1.376939000	-1.372186000
6	0.000031000	-2.859978000	3.689881000	6	2.967291000	0.174111000	-1.517896000
6	-1.387210000	-3.222699000	3.455378000	6	2.000164000	0.028894000	-2.580708000
6	-1.694575000	-4.459400000	2.884420000	6	1.794376000	1.048395000	-3.513486000
6	-2.725430000	-4.549120000	1.864380000	6	0.447611000	1.358296000	-3.970781000
6	-3.398689000	-3.398780000	1.449254000	6	-0.639557000	0.638575000	-3.480619000
6	-3.691609000	-3.190818000	0.041283000	6	-1.873213000	1.318361000	-3.131184000
6	-3.566783000	-1.779227000	-0.250092000	6	-2.433189000	0.670312000	-1.961652000
6	-3.069665000	-1.363409000	-1.475124000	6	-3.082769000	1.424574000	-0.996227000
6	-2.228970000	-0.139473000	-1.641361000	6	-3.013158000	1.106359000	0.463860000
6	-1.101306000	-0.562924000	-2.515661000	6	-2.785349000	2.417339000	1.140388000
6	0.217137000	-0.219700000	-2.253094000	6	-1.879062000	2.575418000	2.176731000
6	0.608544000	0.496533000	-1.034799000	6	-0.969821000	1.478595000	2.557216000
6	2.015503000	0.122103000	-0.711912000	6	0.295813000	2.066521000	2.911207000
6	2.359476000	-0.103407000	0.832628000	6	1.488687000	1.413350000	2.574061000
6	1.218553000	0.059949000	1.770517000	6	1.460689000	0.147197000	1.906283000
6	1.294409000	-0.967792000	2.775198000	6	2.695749000	0.016223000	1.075938000
6	0.141028000	-1.443751000	3.402384000	6	2.493689000	-0.634714000	-0.354307000
6	-1.147474000	-0.937871000	2.991541000	6	1.105146000	-1.050544000	-0.706526000
6	-2.094287000	-2.028381000	3.024576000	6	0.864562000	-0.723870000	-2.078105000
6	-3.077680000	-2.111781000	2.035190000	6	-0.432015000	-0.426972000	-2.515972000
6	-3.174395000	-1.100020000	0.997518000	6	-1.524792000	-0.422298000	-1.580312000
6	-2.281020000	-0.039316000	0.983908000	6	-1.290856000	-0.730074000	-0.245430000
6	-1.772801000	0.587753000	-0.268810000	6	-2.033883000	-0.072643000	0.871906000
6	-0.312472000	0.782776000	-0.061055000	6	-0.993327000	0.260372000	1.888941000
6	-0.019370000	0.520403000	1.351287000	6	0.236307000	-0.389217000	1.525611000
6	-1.226220000	0.017385000	1.971001000	6	0.052457000	-1.000627000	0.198777000
6	2.959676000	1.043314000	0.041001000	6	3.329639000	-1.313201000	0.720837000
6	4.419677000	1.102992000	-0.293111000	6	4.811926000	-1.470841000	0.543064000
6	5.031386000	2.524292000	-0.261664000	6	5.363046000	-2.894523000	0.775069000
8	5.071206000	0.123725000	-0.590637000	8	5.542906000	-0.543807000	0.265121000
7	4.834012000	3.110521000	1.067263000	7	4.586867000	-3.872384000	0.014291000
6	6.502660000	2.564848000	-0.728492000	6	6.882589000	-2.998034000	0.508236000
6	6.641516000	2.515186000	-2.238692000	6	7.727603000	-2.498161000	1.664406000
6	6.918972000	1.316106000	-2.907460000	6	8.366094000	-1.253002000	1.621443000
6	6.488869000	3.685274000	-2.996732000	6	7.882600000	-3.294550000	2.808629000
6	7.042380000	1.288858000	-4.297640000	6	9.146442000	-0.817119000	2.693669000
6	6.608501000	3.660492000	-4.386396000	6	8.657931000	-2.859166000	3.883286000
6	6.887097000	2.459491000	-5.041673000	6	9.294988000	-1.617779000	3.827190000
1	7.024838000	0.401596000	-2.332480000	1	8.236244000	-0.620277000	0.748900000
1	6.282775000	4.627614000	-2.492071000	1	7.392024000	-4.265294000	2.854785000
1	7.260135000	0.349541000	-4.799248000	1	9.637107000	0.151436000	2.642852000
1	6.491325000	4.579135000	-4.955510000	1	8.769004000	-3.491192000	4.760610000
1	6.984671000	2.437267000	-6.123860000	1	9.902974000	-1.277534000	4.661360000
6	4.024023000	4.237122000	1.299263000	6	4.163380000	-5.101053000	0.563066000
6	5.445858000	2.650150000	2.255259000	6	4.311539000	-3.788549000	-1.364307000
6	4.142037000	4.533116000	2.754278000	6	3.529817000	-5.846990000	-0.561450000
6	4.990965000	3.583382000	3.326644000	6	3.620319000	-5.062936000	-1.714303000
6	3.557169000	5.536071000	3.513813000	6	2.928333000	-7.096950000	-0.579555000
6	5.287561000	3.597949000	4.681399000	6	3.113070000	-5.498018000	-2.929775000
6	3.852368000	5.561159000	4.883241000	6	2.414132000	-7.546254000	-1.803058000
6	4.702966000	4.607651000	5.457508000	6	2.505002000	-6.760038000	-2.958932000
1	2.898723000	6.269984000	3.059672000	1	2.862132000	-7.697870000	0.322041000
1	5.946685000	2.853064000	5.116151000	1	3.187798000	-4.879743000	-3.818866000
1	3.414338000	6.331272000	5.511551000	1	1.936366000	-8.520211000	-1.857863000
1	4.911063000	4.652846000	6.522592000	1	2.096237000	-7.136194000	-3.892326000
8	3.364376000	4.810369000	0.451346000	8	4.310948000	-5.431484000	1.722452000

8	6.177767000	1.687163000	2.338136000	8	4.590364000	-2.844034000	-2.075146000
1	4.421445000	3.152629000	-0.922647000	1	5.167126000	-3.151126000	1.824684000
1	6.935361000	3.500418000	-0.355665000	1	7.105251000	-4.056862000	0.332582000
1	7.044166000	1.740737000	-0.258855000	1	7.116562000	-2.453586000	-0.410451000
1	2.507078000	2.006184000	0.265337000	1	2.831941000	-2.169868000	1.168941000
6	-2.568865000	1.293012000	-1.351874000	6	-3.519541000	-0.131877000	1.189555000
6	-3.964304000	1.751565000	-1.032805000	6	-4.422049000	-1.113070000	0.505638000
6	-4.131880000	3.250267000	-0.664683000	6	-5.587516000	-1.688382000	1.348700000
8	-4.903116000	0.986511000	-0.965026000	8	-4.243780000	-1.473481000	-0.640390000
6	-3.589554000	4.285670000	-1.692310000	6	-6.632582000	-0.631264000	1.818782000
7	-5.526681000	3.498648000	-0.345864000	7	-6.216213000	-2.769978000	0.610016000
6	-2.083721000	4.475961000	-1.710918000	6	-6.212902000	0.212248000	3.006384000
6	-1.375211000	4.378145000	-2.916600000	6	-6.125856000	1.606120000	2.898105000
6	-1.369196000	4.787323000	-0.543433000	6	-5.936775000	-0.379022000	4.249084000
6	0.007796000	4.571374000	-2.956331000	6	-5.764882000	2.390037000	3.996074000
6	0.012547000	4.976120000	-0.579055000	6	-5.573320000	0.400333000	5.347001000
6	0.707460000	4.865968000	-1.786015000	6	-5.484951000	1.789127000	5.223340000
1	-1.913832000	4.147341000	-3.833259000	1	-6.342984000	2.081759000	1.944609000
1	-1.896261000	4.889240000	0.403139000	1	-6.014836000	-1.458601000	4.362483000
1	0.535382000	4.487998000	-3.902889000	1	-5.701635000	3.469504000	3.889350000
1	0.557573000	5.210192000	0.330850000	1	-5.364352000	-0.076512000	6.300931000
1	1.783704000	5.007916000	-1.800275000	1	-5.202065000	2.396815000	6.078409000
1	-4.064890000	5.238457000	-1.427253000	1	-7.531790000	-1.200538000	2.084298000
1	-3.956891000	4.032209000	-2.690210000	1	-6.911955000	0.002401000	0.973914000
1	-1.965007000	2.014416000	-1.894341000	1	-3.743622000	0.049646000	2.235847000
6	-5.998305000	3.523462000	0.980674000	6	-5.858273000	-4.115657000	0.820461000
6	-6.580877000	3.456493000	-1.278833000	6	-7.013966000	-2.612323000	-0.542071000
8	-6.455441000	3.391103000	-2.484738000	8	-7.439798000	-1.561773000	-0.975038000
8	-5.293567000	3.508030000	1.970309000	8	-5.131463000	-4.511179000	1.710253000
6	-7.832477000	3.540009000	-0.470506000	6	-7.239315000	-3.993392000	-1.061937000
6	-9.157649000	3.573569000	-0.878558000	6	-7.981956000	-4.425053000	-2.150966000
6	-7.483947000	3.582787000	0.880590000	6	-6.552996000	-4.892355000	-0.244482000
6	-10.137716000	3.649854000	0.119652000	6	-8.015349000	-5.802795000	-2.402666000
6	-8.446048000	3.659914000	1.877094000	6	-6.580719000	-6.258811000	-0.483097000
6	-9.787764000	3.692478000	1.475607000	6	-7.326278000	-6.705297000	-1.581746000
1	-9.417372000	3.537318000	-1.931960000	1	-8.510886000	-3.716357000	-2.780571000
1	-11.187072000	3.674467000	-0.160319000	1	-8.583693000	-6.179549000	-3.248355000
1	-8.163103000	3.689908000	2.924734000	1	-6.042071000	-6.948514000	0.159327000
1	-10.570917000	3.749434000	2.226258000	1	-7.371376000	-7.767860000	-1.803217000
1	-3.600571000	3.383552000	0.286225000	1	-5.142715000	-2.165577000	2.230629000

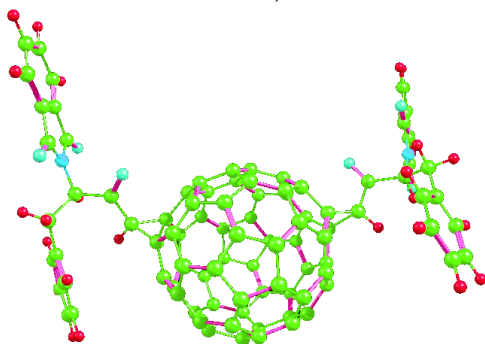


6	-1.356138000	5.202755000	-1.859451000	6	-3.059725000	1.166021000	1.115706000
6	-2.353652000	5.050001000	-0.812485000	6	-3.681095000	-0.187876000	0.979808000
6	-1.771955000	5.521748000	0.434243000	6	-3.047075000	-1.016899000	2.047880000
6	-0.415765000	5.956220000	0.159224000	6	-2.296512000	-0.146338000	2.914929000
6	-0.158628000	5.758978000	-1.260307000	6	-2.300748000	1.188563000	2.343042000
6	1.100449000	5.331580000	-1.689398000	6	-1.173379000	2.006011000	2.481632000
6	1.210829000	4.330458000	-2.736217000	6	-0.726563000	2.795407000	1.358485000
6	0.056290000	3.797241000	-3.312513000	6	-1.428063000	2.726809000	0.151559000
6	-1.251742000	4.242020000	-2.867723000	6	-2.607479000	1.898510000	0.028400000
6	-2.142749000	3.092550000	-2.870333000	6	-2.608421000	1.320020000	-1.327154000
6	-3.098409000	2.941011000	-1.859933000	6	-3.060088000	0.027532000	-1.549877000
6	-3.200536000	3.941627000	-0.812113000	6	-3.679711000	-0.811538000	-0.477797000
6	-3.512364000	3.259561000	0.431264000	6	-3.045684000	-2.155550000	-0.618115000
6	-2.957736000	3.717511000	1.631189000	6	-2.608334000	-2.894456000	0.470368000
6	-2.066272000	4.866409000	1.631839000	6	-2.608802000	-2.314190000	1.828873000

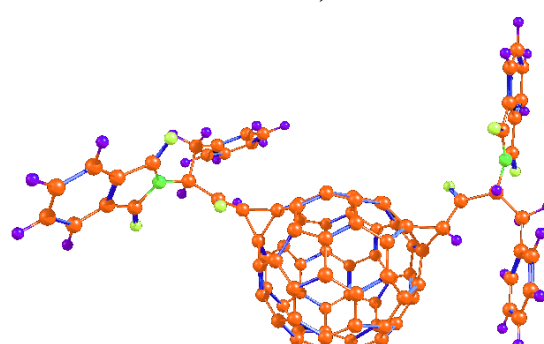
6	-1.013798000	4.617551000	2.599901000	6	-1.428657000	-2.800057000	2.513015000
6	0.292727000	5.034053000	2.336631000	6	-0.726237000	-1.972084000	3.394567000
6	0.596989000	5.718590000	1.091563000	6	-1.171857000	-0.613400000	3.602405000
6	1.903034000	5.268666000	0.642422000	6	0.000030000	0.233936000	3.734062000
6	2.148794000	5.077327000	-0.716446000	6	0.000032000	1.513542000	3.183135000
6	2.901045000	3.917161000	-1.165617000	6	1.173437000	2.006003000	2.481617000
6	2.327671000	3.459711000	-2.407907000	6	0.726613000	2.795401000	1.358476000
6	2.245114000	2.086269000	-2.659455000	6	1.428097000	2.726799000	0.151541000
6	1.043031000	1.538307000	-3.260312000	6	0.696910000	2.670538000	-1.103048000
6	-0.025863000	2.371302000	-3.582784000	6	-0.696893000	2.670543000	-1.103039000
6	-1.390620000	1.944490000	-3.311462000	6	-1.428372000	1.803621000	-2.011321000
6	-1.632036000	0.698169000	-2.727136000	6	-0.726560000	0.978698000	-2.894575000
6	-2.659425000	0.529707000	-1.725739000	6	-1.173260000	-0.378712000	-3.100968000
6	-3.356116000	1.641015000	-1.276441000	6	-2.300302000	-0.843674000	-2.414707000
6	-3.615527000	1.841519000	0.160572000	6	-2.296371000	-2.180502000	-1.846876000
6	-3.173701000	0.921932000	1.098318000	6	-1.171790000	-3.000783000	-1.984979000
6	-2.544890000	1.396707000	2.309280000	6	-0.726336000	-3.790089000	-0.859609000
6	-2.459185000	2.763345000	2.590195000	6	-1.428424000	-3.724229000	0.348452000
6	-1.251811000	3.310976000	3.190432000	6	-0.697598000	-3.665245000	1.602956000
6	-0.178402000	2.474077000	3.489566000	6	0.697603000	-3.665250000	1.602947000
6	1.181655000	2.901868000	3.218781000	6	1.428680000	-2.800067000	2.512997000
6	1.411223000	4.162445000	2.655239000	6	0.726277000	-1.972089000	3.394557000
6	2.397679000	4.305327000	1.611265000	6	1.171910000	-0.613409000	3.602390000
6	3.109011000	3.181166000	1.178780000	6	2.296560000	-0.146355000	2.914900000
6	3.367045000	2.980227000	-0.236772000	6	2.300799000	1.188546000	2.343013000
6	3.333950000	1.566514000	-0.520484000	6	3.059760000	1.165999000	1.115668000
6	2.749759000	1.126575000	-1.698194000	6	2.607505000	1.898491000	0.028367000
6	1.839920000	-0.029775000	-1.702096000	6	2.608426000	1.320001000	-1.327188000
6	0.799459000	0.238644000	-2.659411000	6	1.428371000	1.803610000	-2.011340000
6	-0.514591000	-0.169805000	-2.399546000	6	0.726542000	0.978693000	-2.894584000
6	-0.826108000	-0.881188000	-1.198692000	6	1.173229000	-0.378721000	-3.100983000
6	-2.239789000	-0.584772000	-0.820961000	6	-0.000019000	-1.226222000	-3.230185000
6	-2.524815000	-0.371286000	0.719789000	6	-0.000021000	-2.509801000	-2.688134000
6	-1.341804000	-0.489054000	1.622567000	6	1.171754000	-3.000792000	-1.984994000
6	-1.426636000	0.526792000	2.627209000	6	0.726309000	-3.790094000	-0.859618000
6	-0.264230000	1.051665000	3.207673000	6	1.428413000	-3.724240000	0.348434000
6	1.027577000	0.589332000	2.771411000	6	2.608331000	-2.894475000	0.470335000
6	1.940404000	1.747884000	2.776955000	6	2.608820000	-2.314210000	1.828840000
6	2.904311000	1.896021000	1.791699000	6	3.047105000	-1.016922000	2.047841000
6	3.189527000	0.837642000	0.777529000	6	3.681118000	-0.187903000	0.979761000
6	2.205262000	-0.405528000	0.772469000	6	3.679711000	-0.811565000	-0.477844000
6	1.536679000	-0.711101000	-0.528861000	6	3.060081000	0.027510000	-1.549916000
6	0.174774000	-1.097339000	-0.259681000	6	2.300277000	-0.843692000	-2.414738000
6	-0.090999000	-0.895515000	1.174170000	6	2.296344000	-2.180520000	-1.846905000
6	1.105766000	-0.380583000	1.779885000	6	3.045672000	-2.155573000	-0.618154000
6	-3.116661000	-1.550081000	-0.036990000	6	-4.975797000	-0.573173000	0.280168000
6	-4.588655000	-1.646802000	-0.297014000	6	-5.952122000	0.475403000	-0.158761000
6	-5.197672000	-3.070490000	-0.281424000	6	-7.453247000	0.116707000	-0.036087000
7	-5.284412000	-0.668618000	-0.481633000	8	-5.599427000	1.566311000	-0.559673000
8	-6.646812000	-2.968765000	-0.258450000	6	-8.244278000	1.332253000	-0.136803000
6	-4.703920000	-3.993107000	-1.436959000	6	-7.936906000	-0.963335000	-1.049878000
6	-3.310110000	-4.561382000	-1.258174000	6	-7.467867000	-2.374799000	-0.761384000
6	-2.286728000	-4.250105000	-2.162505000	6	-6.617545000	-3.042261000	-1.652011000
6	-3.021642000	-5.437628000	-0.200115000	6	-7.896211000	-3.054437000	0.389511000
6	-1.007060000	-4.789150000	-2.012034000	6	-6.196462000	-4.349427000	-1.398125000
6	-1.744678000	-5.976857000	-0.045647000	6	-7.475435000	-4.358825000	0.648057000
6	-0.731639000	-5.652720000	-0.951612000	6	-6.621937000	-5.010491000	-0.245824000
1	-2.493856000	-3.579162000	-2.992845000	1	-6.283511000	-2.533316000	-2.553108000
1	-3.805534000	-5.708569000	0.504741000	1	-8.571896000	-2.561304000	1.085762000
1	-0.227195000	-4.532221000	-2.723542000	1	-5.535535000	-4.848514000	-2.101487000
1	-1.542634000	-6.656187000	0.778345000	1	-7.818946000	-4.868889000	1.544105000
1	0.263031000	-6.073887000	-0.833894000	1	-6.294298000	-6.026868000	-0.045583000
6	-7.367393000	-3.005219000	0.951759000	6	-8.660085000	2.033365000	1.013067000
6	-7.458474000	-2.570774000	-1.341141000	6	-8.465853000	2.077500000	-1.314370000
6	-8.775727000	-2.674430000	0.597055000	6	-9.261482000	3.303820000	0.520766000
6	-8.829317000	-2.410640000	-0.772197000	6	-9.139783000	3.332962000	-0.868887000
6	-9.908033000	-2.604226000	1.395776000	6	-9.855422000	4.344317000	1.220595000
6	-10.018213000	-2.067219000	-1.398601000	6	-9.608454000	4.403744000	-1.615612000
6	-11.113666000	-2.255745000	0.773495000	6	-10.330058000	5.431861000	0.476210000
6	-11.167741000	-1.991465000	-0.601464000	6	-10.208106000	5.461167000	-0.919358000
1	-9.853789000	-2.809968000	2.460293000	1	-9.942982000	4.311273000	2.302138000
1	-10.047443000	-1.862855000	-2.464336000	1	-9.506791000	4.415826000	-2.696321000
1	-12.022214000	-2.187258000	1.365036000	1	-10.798947000	6.267809000	0.987484000
1	-12.117570000	-1.722060000	-1.054634000	1	-10.584248000	6.319681000	-1.468544000
8	-6.889192000	-3.266487000	2.038012000	8	-8.534419000	1.633930000	2.153850000
8	-7.096192000	-2.429686000	-2.490625000	8	-8.189310000	1.731335000	-2.443977000
1	-4.927731000	-3.528034000	0.678125000	1	-7.620622000	-0.251511000	0.983219000
1	-5.424384000	-4.818627000	-1.486807000	1	-9.032945000	-0.932078000	-1.017245000
1	-4.786114000	-3.458120000	-2.385625000	1	-7.649382000	-0.657869000	-2.058159000
1	-2.624543000	-2.492780000	0.179660000	1	-5.419452000	-1.485826000	0.665556000
6	3.671679000	-0.558605000	1.142403000	6	4.975808000	-0.573211000	0.280104000
6	4.632330000	-1.294144000	0.258189000	6	5.952137000	0.475353000	-0.158847000
6	5.703107000	-2.153654000	0.973439000	6	7.453258000	0.116729000	-0.035931000
8	4.607108000	-1.204241000	-0.952739000	8	5.599453000	1.566325000	-0.559593000
6	5.139400000	-3.455664000	1.617253000	6	7.937032000	-0.963526000	-1.049436000
7	6.787647000	-2.437603000	0.047866000	7	8.244278000	1.332269000	-0.136833000
6	4.317993000	-3.242394000	2.872418000	6	7.467894000	-2.374912000	-0.760721000
6	2.950695000	-3.544386000	2.895312000	6	6.617674000	-3.042523000	-1.651332000
6	4.914867000	-2.758367000	4.046972000	6	7.896037000	-3.054327000	0.390382000

6	2.194687000	-3.359303000	4.054974000	6	6.196499000	-4.349619000	-1.397236000
6	4.162851000	-2.570255000	5.206373000	6	7.475169000	-4.358643000	0.649137000
6	2.798071000	-2.869239000	5.213221000	6	6.621776000	-5.010460000	-0.244734000
1	2.473899000	-3.928309000	1.996402000	1	6.283793000	-2.533752000	-2.552584000
1	5.979793000	-2.533606000	4.056568000	1	8.571638000	-2.561075000	1.086631000
1	1.134456000	-3.597035000	4.050291000	1	5.535653000	-4.848824000	-2.100591000
1	4.643386000	-2.195601000	6.106233000	1	7.818525000	-4.868534000	1.545343000
1	2.211410000	-2.723109000	6.115920000	1	6.294066000	-6.026782000	-0.044330000
1	6.013097000	-4.074620000	1.855345000	1	9.033067000	-0.932297000	-1.016647000
1	4.566794000	-4.005057000	0.867002000	1	7.649663000	-0.658254000	-2.057820000
1	3.832085000	-0.693422000	2.207651000	1	5.419462000	-1.485867000	0.665488000
6	7.933718000	-1.617840000	-0.002660000	6	8.659928000	2.033661000	1.012923000
6	6.743880000	-3.344307000	-1.032271000	6	8.466007000	2.077230000	-1.314553000
8	5.868834000	-4.155652000	-1.252869000	8	8.189664000	1.730766000	-2.444116000
8	8.183225000	-0.724331000	0.782207000	8	8.534105000	1.634506000	2.153787000
6	8.007056000	-3.114858000	-1.794724000	6	9.139865000	3.332806000	-0.869283000
6	8.490472000	-3.752181000	-2.927972000	6	9.608631000	4.403409000	-1.616206000
6	8.720293000	-2.087432000	-1.176335000	6	9.261372000	3.304007000	0.520394000
6	9.724562000	-3.321637000	-3.432232000	6	10.208174000	5.461010000	-0.920128000
6	9.944240000	-1.654171000	-1.665416000	6	9.855203000	4.344682000	1.220051000
6	10.440174000	-2.289449000	-2.811049000	6	10.329930000	5.432049000	0.475465000
1	7.926657000	-4.549644000	-3.401861000	1	9.507118000	4.415225000	-2.696932000
1	10.134695000	-3.793756000	-4.320501000	1	10.584382000	6.319393000	-1.469472000
1	10.488734000	-0.852534000	-1.176158000	1	9.942614000	4.311904000	2.301613000
1	11.393814000	-1.977277000	-3.227154000	1	10.798738000	6.268127000	0.986599000
1	6.151758000	-1.534252000	1.758874000	1	7.620535000	-0.251269000	0.983470000

trans-2,
bis-MF, c



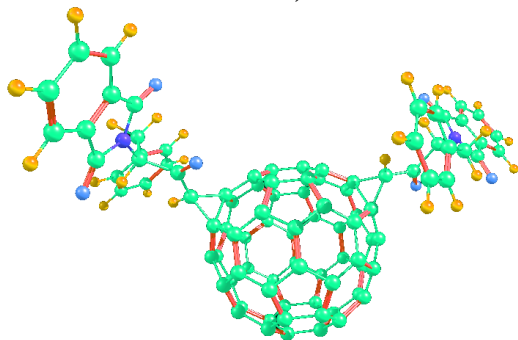
trans-3,
bis-MF, c



6	2.274669000	1.226514000	0.604516000	6	-1.716991000	-1.474304000	-2.566678000
6	1.356902000	1.389757000	1.709313000	6	-0.448660000	-2.030715000	-2.996673000
6	1.666523000	0.400530000	2.726284000	6	-0.426558000	-3.441848000	-2.647559000
6	2.766209000	-0.402154000	2.260746000	6	-1.675819000	-3.762141000	-1.984608000
6	3.281040000	0.191819000	0.991148000	6	-2.483795000	-2.558757000	-1.927058000
6	3.690458000	-0.840711000	-0.145156000	6	-3.272133000	-2.312515000	-0.814186000
6	3.021362000	-0.653646000	-1.469090000	6	-3.525617000	-0.937604000	-0.292780000
6	2.184310000	0.417115000	-1.744751000	6	-2.700448000	0.231083000	-0.982823000
6	1.804103000	1.372808000	-0.689771000	6	-1.766396000	-0.181174000	-2.072253000
6	0.425060000	1.753150000	-0.920514000	6	-0.550575000	0.579390000	-1.938606000
6	-0.452421000	1.958765000	0.150661000	6	0.678110000	0.059930000	-2.362405000
6	0.029322000	1.771947000	1.497424000	6	0.725477000	-1.276850000	-2.904564000
6	-1.038781000	1.182733000	2.286642000	6	1.962700000	-1.894540000	-2.464083000
6	-0.735203000	0.240755000	3.272528000	6	1.980335000	-3.254825000	-2.140728000
6	0.643549000	-0.159384000	3.496349000	6	0.762581000	-4.042869000	-2.233898000
6	0.665823000	-1.575395000	3.781757000	6	0.752180000	-4.986968000	-1.126950000
6	1.709820000	-2.364581000	3.283772000	6	-0.448346000	-5.296396000	-0.484602000
6	2.777070000	-1.766714000	2.509027000	6	-1.685494000	-4.676134000	-0.923901000
6	3.152574000	-2.724509000	1.450854000	6	-2.484760000	-4.399154000	0.246462000
6	3.508037000	-2.284625000	0.185940000	6	-3.239857000	-3.223965000	0.300676000
6	2.988387000	-2.956428000	-0.977546000	6	-3.303968000	-2.451549000	1.527851000
6	2.688297000	-1.960668000	-1.988685000	6	-3.386872000	-1.049577000	1.192709000
6	1.592572000	-2.145223000	-2.838329000	6	-2.683027000	-0.129705000	1.955334000
6	0.745212000	-1.020902000	-3.151775000	6	-1.918737000	0.952027000	1.314363000
6	1.030734000	0.230330000	-2.600116000	6	-1.881569000	1.079915000	-0.064072000
6	-0.049180000	1.058626000	-2.092147000	6	-0.618187000	1.339638000	-0.714751000
6	-1.369861000	0.603776000	-2.138378000	6	0.553422000	1.545914000	0.024801000
6	-2.288333000	0.859860000	-1.052100000	6	1.830167000	1.053368000	-0.438243000
6	-1.824390000	1.496652000	0.087010000	6	1.884203000	0.293839000	-1.594794000
6	-2.191883000	1.009603000	1.427985000	6	2.690085000	-0.935320000	-1.657322000
6	-3.011038000	-0.098072000	1.584007000	6	3.418896000	-1.363184000	-0.557918000
6	-2.659472000	-1.102432000	2.561956000	6	3.387242000	-2.759427000	-0.193160000
6	-1.563765000	-0.931304000	3.414302000	6	2.710094000	-3.697781000	-0.979651000
6	-0.701422000	-2.060011000	3.730588000	6	1.956416000	-4.771066000	-0.347699000
6	-0.975847000	-3.317953000	3.195149000	6	1.917438000	-4.872978000	1.042960000
6	0.105476000	-4.145048000	2.686357000	6	0.671428000	-5.193873000	1.714481000
6	1.418754000	-3.674204000	2.725386000	6	-0.489049000	-5.402619000	0.965890000
6	2.304779000	-3.890965000	1.595993000	6	-1.750661000	-4.845893000	1.418384000
6	1.835396000	-4.573000000	0.467385000	6	-1.805699000	-4.103420000	2.598175000
6	2.185981000	-4.095275000	-0.851272000	6	-2.601579000	-2.885956000	2.657358000
6	1.041410000	-4.277159000	-1.723871000	6	-1.897536000	-1.923536000	3.467031000
6	0.749062000	-3.322664000	-2.697475000	6	-1.929649000	-0.571405000	3.112103000

6	-0.625457000	-2.916101000	-2.925537000	6	-0.718103000	0.222586000	3.199207000
6	-0.626376000	-1.498162000	-3.201876000	6	-0.712107000	1.148245000	2.091722000
6	-1.660897000	-0.703273000	-2.700579000	6	0.501960000	1.449830000	1.463146000
6	-2.749386000	-1.284726000	-1.960990000	6	1.742221000	0.884135000	1.928232000
6	-3.278061000	-0.259439000	-1.012824000	6	2.670873000	0.766674000	0.764493000
6	-3.672422000	-0.785860000	0.433602000	6	3.540318000	-0.559983000	0.698339000
6	-3.466674000	-2.243840000	0.677459000	6	3.331502000	-1.535631000	1.808186000
6	-2.940362000	-2.412791000	2.007698000	6	3.339982000	-2.865426000	1.253429000
6	-2.120713000	-3.501291000	2.323402000	6	2.625396000	-3.902001000	1.860597000
6	-1.758411000	-4.440175000	1.285295000	6	1.825437000	-3.622394000	3.029754000
6	-0.382813000	-4.843497000	1.507003000	6	0.614432000	-4.418631000	2.944476000
6	0.467172000	-5.052522000	0.420649000	6	-0.601470000	-3.885331000	3.376470000
6	-0.028398000	-4.865004000	-0.934543000	6	-0.654153000	-2.532779000	3.909712000
6	-1.349095000	-4.465327000	-1.145880000	6	0.510165000	-1.767381000	3.981265000
6	-1.658409000	-3.471813000	-2.160475000	6	0.480600000	-0.358086000	3.625103000
6	-2.737978000	-2.640843000	-1.670139000	6	1.732372000	-0.025484000	2.972835000
6	-3.101794000	-3.128095000	-0.325193000	6	2.541773000	-1.256122000	2.912426000
6	-2.235510000	-4.248834000	-0.016562000	6	1.775829000	-2.318309000	3.537156000
6	-4.717053000	-0.238639000	-0.527811000	6	4.183488000	0.805578000	0.893353000
6	-5.429022000	1.046417000	-0.230682000	6	5.052284000	1.395899000	-0.176226000
6	-6.937640000	1.093008000	-0.575793000	6	6.317343000	2.148114000	0.303787000
8	-4.875150000	1.993922000	0.289390000	8	4.811682000	1.266138000	-1.359619000
7	-7.556097000	2.202646000	0.131276000	7	7.277070000	2.218820000	-0.786895000
6	-7.240508000	1.146931000	-2.103185000	6	6.020905000	3.555370000	0.902605000
6	-6.983663000	-0.143960000	-2.853662000	6	5.321585000	3.538372000	2.246268000
6	-5.987665000	-0.214484000	-3.835830000	6	4.006627000	4.003331000	2.375356000
6	-7.752815000	-1.289926000	-2.598602000	6	5.981737000	3.073253000	3.394075000
6	-5.756528000	-1.398773000	-4.539035000	6	3.361606000	3.994448000	3.613981000
6	-7.523122000	-2.475325000	-3.296837000	6	5.340307000	3.061267000	4.632588000
6	-6.521702000	-2.533587000	-4.269352000	6	4.025780000	3.520865000	4.745631000
1	-5.389350000	0.667361000	-4.052732000	1	3.484330000	4.376578000	1.497537000
1	-8.544414000	-1.252257000	-1.852544000	1	7.009911000	2.724145000	3.318882000
1	-4.978164000	-1.432274000	-5.296447000	1	2.340620000	4.357859000	3.692215000
1	-8.130168000	-3.351798000	-3.086220000	1	5.868592000	2.699006000	5.510511000
1	-6.342820000	-3.456246000	-4.814472000	1	3.525442000	3.512580000	5.710014000
6	-8.172185000	2.015396000	1.385193000	6	8.283127000	1.241505000	-0.931041000
6	-7.405278000	3.570828000	-0.179688000	6	7.192434000	3.054510000	-1.921332000
6	-8.506652000	3.378250000	1.883241000	6	8.939915000	1.520215000	-2.237748000
6	-8.043263000	4.307637000	0.951473000	6	8.285014000	2.599259000	-2.831865000
6	-9.151030000	3.773525000	3.046704000	6	10.008055000	0.886955000	-2.856815000
6	-8.206970000	5.671350000	1.145045000	6	8.672963000	3.090240000	-4.069800000
6	-9.319298000	5.148685000	3.253167000	6	10.406326000	1.373306000	-4.108530000
6	-8.854336000	6.082343000	2.317499000	6	9.749046000	2.457299000	-4.705467000
1	-9.505599000	3.040738000	3.764883000	1	10.508878000	0.047128000	-2.385157000
1	-7.841413000	6.385594000	0.413854000	1	8.154942000	3.929659000	-4.523055000
1	-9.816412000	5.499044000	4.153264000	1	11.236749000	0.902719000	-4.627206000
1	-8.998097000	7.142337000	2.506975000	1	10.079960000	2.810243000	-5.678127000
8	-8.370801000	0.936086000	1.907181000	8	8.526608000	0.370557000	-0.119228000
8	-6.892486000	4.026268000	-1.180567000	8	6.410947000	3.967993000	-2.084568000
1	-7.398262000	0.191959000	-0.153635000	1	6.799520000	1.530076000	1.070072000
1	-8.301740000	1.411467000	-2.187727000	1	6.994578000	4.050470000	1.002929000
1	-6.679749000	1.971597000	-2.548056000	1	5.449667000	4.136577000	0.175834000
1	-5.331455000	-1.011922000	-0.978370000	1	4.522535000	0.980812000	1.909765000
6	4.723098000	0.045554000	0.529086000	6	-4.214638000	0.146642000	-1.103091000
6	5.406961000	1.158361000	-0.206456000	6	-5.091596000	1.177100000	-0.457953000
6	6.894071000	1.402711000	0.148162000	6	-6.348604000	1.602901000	-1.254671000
8	4.829035000	1.862249000	-1.009796000	8	-4.824447000	1.685181000	0.612310000
7	7.863519000	0.311112000	-0.396704000	6	-7.479164000	0.530913000	-1.267468000
7	7.281569000	2.732225000	-0.294473000	7	-6.827929000	2.880595000	-0.752814000
6	7.784985000	-1.024601000	0.313954000	6	-7.190158000	-0.690805000	-2.115226000
6	7.329871000	-2.166960000	-0.356520000	6	-7.031324000	-1.950983000	-1.525117000
6	8.185103000	-1.151015000	1.653378000	6	-7.097870000	-0.590802000	-3.512093000
6	7.263731000	-3.401374000	0.293345000	6	-6.777094000	-3.081207000	-2.305246000
6	8.117684000	-2.381448000	2.306637000	6	-6.841860000	-1.716793000	-4.294426000
6	7.654514000	-3.511397000	1.627930000	6	-6.678953000	-2.966835000	-3.692009000
1	7.025064000	-2.088156000	-1.397461000	1	-7.109637000	-2.047805000	-0.444760000
1	8.559228000	-0.280039000	2.188214000	1	-7.236257000	0.375809000	-3.992935000
1	6.906021000	-4.274952000	-0.244738000	1	-6.655667000	-4.049376000	-1.827196000
1	8.432598000	-2.459577000	3.343843000	1	-6.775804000	-1.619500000	-5.374806000
1	7.602387000	-4.470344000	2.136025000	1	-6.480277000	-3.844652000	-4.300616000
1	8.873110000	0.724865000	-0.283400000	1	-8.370157000	1.040098000	-1.654865000
1	7.697030000	0.190220000	-1.469217000	1	-7.708430000	0.244203000	-0.239011000
1	5.348158000	-0.489464000	1.237259000	1	-4.549669000	-0.197597000	-2.076804000
6	7.235348000	3.835117000	0.582156000	6	-6.441592000	4.092876000	-1.359759000
6	7.500455000	3.132160000	-1.629969000	6	-7.500830000	3.096449000	0.468712000
8	7.570889000	2.400591000	-2.595301000	8	-7.933527000	2.239946000	1.211066000
8	7.014325000	3.765758000	1.775136000	8	-5.810359000	4.181670000	-2.394403000
6	7.666510000	4.615240000	-1.577668000	6	-7.596812000	4.579812000	0.611793000
6	7.932983000	5.516896000	-2.597449000	6	-8.187295000	5.340533000	1.610055000
6	7.513768000	5.034128000	-0.255635000	6	-6.968929000	5.174670000	-0.482921000
6	8.040068000	6.869776000	-2.249663000	6	-8.126204000	6.734038000	1.479364000
6	7.619766000	6.370812000	0.100840000	6	-6.903966000	6.553455000	-0.623928000
6	7.886278000	7.290059000	-0.921880000	6	-7.494949000	7.331101000	0.380075000
1	8.048780000	5.179575000	-3.622732000	1	-8.672479000	4.866892000	2.457795000
1	8.244380000	7.606986000	-3.020960000	1	-8.574279000	7.364091000	2.242523000
1	7.497429000	6.684630000	1.132846000	1	-6.411524000	7.004345000	-1.479912000
1	7.973780000	8.346385000	-0.684012000	1	-7.463398000	8.414534000	0.307675000
1	6.970694000	1.431611000	1.241538000	1	-6.034385000	1.800387000	-2.286250000

trans-4,
bis-MF, c



6	-2.789963000	0.478762000	-1.119654000
6	-1.674001000	0.754626000	-2.073104000
6	-1.723551000	-0.228310000	-3.127602000
6	-2.727519000	-1.216995000	-2.787593000
6	-3.326917000	-0.857333000	-1.521898000
6	-3.626276000	-1.855535000	-0.608656000
6	-3.310332000	-1.692586000	0.820664000
6	-2.706189000	-0.535222000	1.287461000
6	-2.449537000	0.655432000	0.418596000
6	-1.053310000	1.077538000	0.735354000
6	-0.130847000	1.432365000	-0.240535000
6	-0.452568000	1.267311000	-1.669596000
6	0.762550000	0.862413000	-2.346670000
6	0.706016000	-0.047308000	-3.410366000
6	-0.564343000	-0.607719000	-3.809348000
6	-0.356430000	-2.001017000	-4.167340000
6	-1.319096000	-2.955540000	-3.837920000
6	-2.529518000	-2.556202000	-3.140396000
6	-2.874165000	-3.595610000	-2.199106000
6	-3.398788000	-3.244746000	-0.951989000
6	-2.951346000	-3.942620000	0.240357000
6	-2.894241000	-2.984053000	1.328451000
6	-1.876174000	-3.081166000	2.283553000
6	-1.221432000	-1.880729000	2.741413000
6	-1.613611000	-0.643681000	2.225310000
6	-0.608306000	0.346202000	1.880552000
6	0.752751000	0.062365000	2.054022000
6	1.720078000	0.503928000	1.091800000
6	1.272891000	1.138575000	-0.061743000
6	1.833331000	0.785675000	-1.374930000
6	2.817064000	-0.182752000	-1.496107000
6	2.717031000	-1.160502000	-2.556025000
6	1.703921000	-1.084725000	-3.516193000
6	1.052799000	-2.297886000	-3.985368000
6	1.444468000	-3.540139000	-3.486262000
6	0.443533000	-4.536925000	-3.145128000
6	-0.912797000	-4.250580000	-3.318365000
6	-1.874100000	-4.644837000	-2.302771000
6	-1.440504000	-5.309477000	-1.154247000
6	-1.995353000	-4.954917000	0.143972000
6	-0.930260000	-5.043227000	1.127194000
6	-0.871539000	-4.126787000	2.177678000
6	0.407407000	-3.563335000	2.576535000
6	0.191240000	-2.179040000	2.921436000
6	1.155718000	-1.228419000	2.581777000
6	2.384045000	-1.614435000	1.937245000
6	2.855166000	-0.469868000	1.101004000
6	3.455958000	-0.844886000	-0.317164000
6	3.484379000	-2.298885000	-0.652908000
6	3.125267000	-2.452527000	-2.040855000
6	2.504779000	-3.619792000	-2.497057000
6	2.170106000	-4.660463000	-1.552954000
6	0.892618000	-5.228724000	-1.948364000
6	-0.033104000	-5.605710000	-0.973735000
6	0.285165000	-5.435448000	0.436261000
6	1.512441000	-4.886564000	0.813558000
6	1.579764000	-3.930957000	1.904053000
6	2.584270000	-2.938070000	1.578909000
6	3.144927000	-3.285838000	0.258417000
6	2.474686000	-4.487653000	-0.198870000
6	4.317684000	-0.222109000	0.770721000
6	4.857607000	1.167424000	0.620670000
6	6.282832000	1.416811000	1.171829000
8	4.235978000	2.051892000	0.066790000
7	6.789369000	2.670596000	0.638532000
6	6.384755000	1.372430000	2.726295000
6	6.303077000	-0.012495000	3.335725000
6	5.246722000	-0.358455000	4.187897000
6	7.296639000	-0.970682000	3.080993000

6	5.175186000	-1.629441000	4.762377000
6	7.227506000	-2.241672000	3.651145000
6	6.164030000	-2.575757000	4.493448000
1	4.473343000	0.375051000	4.403581000
1	8.136405000	-0.718170000	2.436312000
1	4.345848000	-1.877749000	5.418995000
1	8.006931000	-2.969597000	3.442140000
1	6.109663000	-3.565629000	4.938016000
6	7.592024000	2.703085000	-0.519404000
6	6.367576000	3.961127000	1.021095000
6	7.753364000	4.143270000	-0.863209000
6	7.017560000	4.894462000	0.053914000
6	8.472805000	4.745203000	-1.885573000
6	6.972583000	6.279130000	-0.013342000
6	8.432156000	6.143172000	-1.963991000
6	7.693724000	6.897828000	-1.042832000
1	9.040507000	4.150029000	-2.594076000
1	6.396260000	6.853177000	0.705522000
1	8.980272000	6.652273000	-2.751686000
1	7.680831000	7.980548000	-1.130691000
8	8.041618000	1.723913000	-1.081334000
8	5.654009000	4.230828000	1.964707000
1	6.935544000	0.642615000	0.750988000
1	7.355136000	1.819913000	2.973912000
1	5.624496000	2.029732000	3.153807000
1	4.989892000	-0.930593000	1.244273000
6	-3.457500000	1.555590000	-0.281434000
6	-4.911809000	1.488488000	0.072128000
6	-5.663480000	2.839561000	0.154736000
8	-5.474422000	0.441927000	0.324367000
6	-5.906582000	3.519412000	-1.226088000
7	-6.905891000	2.651469000	0.886011000
6	-4.673333000	4.125260000	-1.864479000
6	-4.162146000	3.613993000	-3.064147000
6	-4.027238000	5.224567000	-1.277836000
6	-3.029448000	4.175283000	-3.657892000
6	-2.894608000	5.786381000	-1.866619000
6	-2.390587000	5.261163000	-3.059081000
1	-4.656655000	2.768823000	-3.537322000
1	-4.417042000	5.649251000	-0.354565000
1	-2.647820000	3.762076000	-4.587549000
1	-2.408127000	6.637143000	-1.396994000
1	-1.507881000	5.697755000	-3.518015000
1	-6.646332000	4.308679000	-1.044297000
1	-6.379539000	2.801459000	-1.899451000
1	-3.076272000	2.552240000	-0.479843000
6	-6.977640000	2.885669000	2.274060000
6	-8.059527000	1.997458000	0.404179000
8	-8.262995000	1.654850000	-0.741868000
8	-6.094233000	3.387838000	2.940533000
6	-8.964785000	1.868002000	1.584649000
6	-10.241126000	1.331974000	1.672655000
6	-8.320616000	2.403852000	2.700286000
6	-10.860335000	1.345595000	2.929229000
6	-8.924835000	2.424726000	3.949063000
6	-10.212955000	1.883663000	4.049401000
1	-10.732218000	0.916641000	0.798164000
1	-11.858522000	0.931319000	3.039461000
1	-8.412666000	2.842838000	4.810079000
1	-10.719111000	1.878496000	5.010576000
1	-5.062117000	3.510715000	0.779386000