

PRÁCTICO COMPUTACIONAL N° 7

Caracterizando procesos químicos por análisis de puntos estacionarios sobre superficies de energía potencial (SEP): determinación de las energías de activación y reacción y el efecto de la correlación electrónica

Tareas a llevar a cabo:

Parte A: Estudio de la reacción de isomerización y disociación del formaldehído

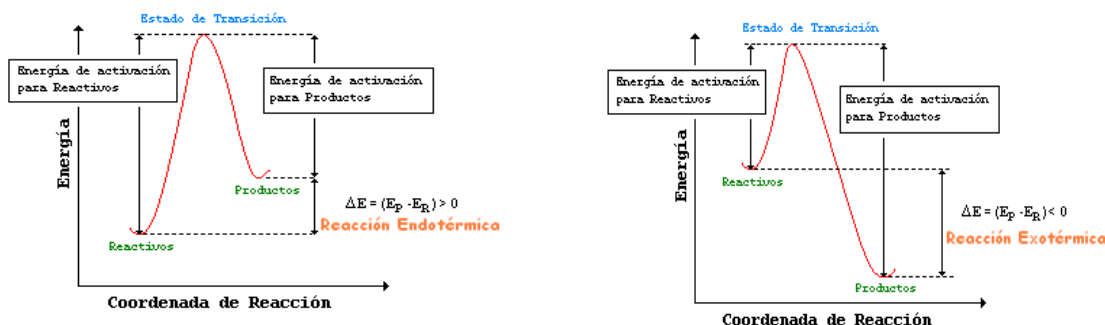
- Localizar sobre una SEP determinada al nivel HF/6-31G* la estructura de las *especies estables* participantes en reacciones de disociación e isomerización del formaldehído (reactivo y productos posibles).
- Mejorar la estimación de la energía de dichas especies estables mediante cálculos *single-point* sobre las estructuras HF/6-31G* usando métodos que introducen la correlación electrónica (MP2/6-31G* y B3LYP/6-31G*)
- Localizar el *estado de transición* de cada proceso reactivo estudiado en la SEP HF/6-31G* utilizando para ello una técnica de búsqueda de puntos de ensilladura de primer orden.
- Mejorar la estimación de la energía de cada estado de transición con cálculos *single-point* MP2/6-31G* y B3LYP/6-31G*
- Calcular las energías de reacción y activación para cada uno de los procesos químicos estudiados, comparando las estimaciones realizadas con y sin correlación electrónica.

Parte B: Estudio del estado de transición rotacional del malonaldehído

- Localización exacta del estado de transición rotacional del malonaldehído (ya estudiado en forma aproximada en la Práctica N°5) a partir de la curva de energía potencial del proceso.

Hasta ahora nos hemos concentrado en la determinación y el análisis de propiedades energéticas y estructurales (geométricas y electrónicas) de *especies químicas estables* usando distintos tipos de métodos (cuánticos y clásicos). En esta práctica ampliaremos estos estudios, incluyendo la caracterización de especies inestables formadas durante la transformación química de las moléculas: los *complejos activados o estados de transición*, tarea más compleja que la localización de un mínimo sobre la superficie de energía potencial correspondiente.

El conocimiento de la energía de las especies estables e inestables participantes en una reacción química nos permite determinar el valor de la **energía o barrera de activación** para el proceso (medida como diferencia entre la energía de reactivos y estado de transición), la que determina a su vez la velocidad de la reacción (es decir, la cinética del proceso). Por otra parte, el cálculo de la **energía de la reacción** (calculada como la diferencia entre la energía de productos y reactivos) permite determinar la termodinámica del proceso. En las siguientes figuras se muestran representaciones gráficas de la energía potencial del sistema en función de la coordenada de reacción para dos casos posible



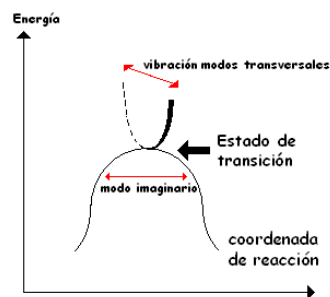
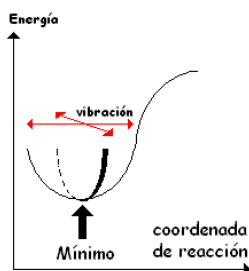
El perfil de la izquierda corresponde a una reacción **endotérmica**, donde los reactivos tienen menor energía que los productos; el perfil de la derecha corresponde a una reacción **exotérmica**, donde los productos poseen menor energía que los reactivos, y por tanto el proceso químico ocurre con liberación de energía.

El estudio de la reactividad química en forma cuantitativa y la elucidación de mecanismos de reacción representan dos ejemplos claros de aplicaciones de los modelos computacionales introducidos en este curso en los que este tipo de herramientas de análisis se convierten en las más potentes disponibles para ese fin. Como ya se mencionó en la parte teórica del curso, la estructura de especies estables (reactivos, intermediarios y productos de una reacción química caen en esta categoría) puede generalmente ser determinada usando un amplio rango de métodos espectroscópicos. Esas mismas técnicas experimentales proveen, sin embargo, poca (si es que proveen alguna) información sobre los caminos de reacción (el conjunto de etapas elementales que conducen de reactivos a productos) que describen las transformaciones de interés. La **energía de activación** de una reacción puede ser determinada experimentalmente en muchos casos a partir de datos sobre la dependencia de la constante de velocidad del proceso con la temperatura, pero es importante notar que en cualquier caso el tratamiento de esta información implica cierto grado de modelización del problema (por ejemplo, la suposición de un comportamiento tipo Arrhenius para las curvas de K_{vel} vs $1/T$, o de expresiones más complejas). La **estructura geométrica del estado de transición** involucrado usualmente sólo puede postularse a partir de la teoría, y en muy contadas reacciones ha sido determinada experimentalmente, recurriendo a experimentos de alto costo basados en el uso de tecnología láser de alta precisión (**femtoquímica**). Los métodos computacionales también pueden ser empleados para caracterizar **intermediarios reactivos de vida corta**, que se corresponde con **mínimos locales poco profundos** sobre la superficie de energía potencial. Tales intermediarios reactivos pueden ser determinados en forma experimental, pero la información detallada sobre sus geometrías es usualmente muy difícil de obtener de esa manera.

El modelado de la estructura de las especies participantes en una reacción química permite determinar si una estructura corresponde al intermediario de una reacción o al estado de transición de un proceso químico particular (en el primer caso se tratará de un **mínimo** sobre la superficie de energía potencial (SEP) y en el segundo de un **punto de ensilladura de primer orden**). También a partir del análisis global de la SEP es posible identificar cuáles son los caminos de reacción competitivos que se ven favorecidos desde el punto de vista cinético (aquéllos que involucran el pasaje por un estado de transición de menor energía) y calcular la velocidad de la reacción.

Repasemos ahora las diferencias entre **mínimos** y **puntos de ensilladura de primer orden**. Hemos definido en la Práctica N° 2 que ambos son **puntos estacionarios** (con gradiente de la energía potencial respecto a las posiciones nucleares nulo) por lo tanto al buscar una estructura de estos dos tipos (las únicas con significado químico en la SEP) se debe minimizar el gradiente de la energía respecto a las posiciones de los átomos del sistema. Buscar **especies estables** (representadas por **mínimos**) requiere minimizar el valor de la energía; buscar un **estado de transición** (representado por un **punto de ensilladura de primer orden**) implica maximizar la energía sobre la **coordenada de reacción** y minimizarla en las restantes direcciones. La búsqueda de un punto estacionario recibe el nombre general de **optimización de geometría**.

Ambos tipos de puntos se diferencian en la **curvatura** (derivadas segundas de la energía respecto a las posiciones nucleares) *de la zona de la SEP que los rodea*. Cerca de un **mínimo** cualquier variación en las posiciones nucleares del sistema conducirá a un aumento de energía, es decir que la SEP presentará curvatura positiva en todas las dimensiones y estaremos en el fondo de un pozo de energía potencial (ver imagen arriba). La matriz de derivadas segundas de un mínimo (llamada **Hessiana**) tendrá $3N-6$ valores propios positivos para una molécula no lineal o $3N-5$ para una lineal, siendo N el n° total de átomos. En un **punto de ensilladura de 1^{er} orden** por el contrario se encuentra una -y sólo una- combinación de movimientos nucleares (que definen la “**coordenada de reacción**”) que convierten al **estado de transición** un máximo que conecta con reactivos y productos, disminuyendo la energía potencial del sistema en ambos sentidos (ver imagen de la izquierda) mientras cualquier otro tipo de movimiento genera un aumento de la misma. Esto implica que el



Hessiano de un punto de ensilladura de primer orden tiene un único valor propio negativo y todos los restantes positivos.

Los valores propios λ_i del Hessiano definen la frecuencia ν_i del modo normal de vibración correspondiente a las $3N-6$ ($3N-5$) combinaciones posibles de movimientos nucleares según la expresión (donde μ_i representa la masa reducida del modo normal):

$$\nu_i = \sqrt{\lambda_i / \mu_i}$$

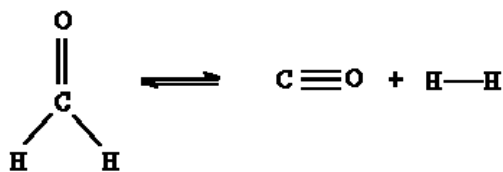
En el caso de un punto de ensilladura de primer orden, el valor propio negativo del Hessiano dará origen a una *frecuencia* imaginaria. De esta forma, si se realiza un análisis vibracional del punto estacionario, se puede determinar si la estructura considerada es o no un estado de transición. El estudio del espectro vibracional (infrarrojo) de especies estables e inestables se aborda en la Práctica N° 8 del curso.

El resultado correspondiente a la búsqueda de la estructura de uno o más estados de transición puede ser particularmente sensible al nivel de cálculo empleado. Una opción posible consistiría en emplear métodos semiempíricos, que siendo cuánticos, son relativamente rápidos. Sin embargo, es bueno recordar que estos métodos están parametrizados en base a información de especies estables (al igual que los campos de fuerza clásicos disponibles) por lo que pueden ser menos apropiados para la búsqueda de estados de transición en comparación con los métodos *ab initio* (que son más costosos en términos de recursos computacionales).

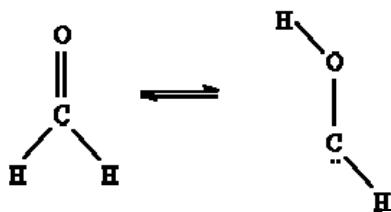
Parte A: Estudio de la reacción de isomerización y disociación del formaldehído

En este práctico se realizará la búsqueda de las **especies estables y estados de transición** correspondientes a dos reacciones competitivas que involucran transformar la molécula de formaldehído. Para determinar las estructuras realizando optimizaciones de geometría se emplearán cálculos *ab initio* al nivel HF/6-31G*. Posteriormente veremos que la correlación electrónica resulta esencial para lograr una buena descripción cuantitativa de esos procesos, mejorando los valores de energía obtenidos inicialmente para cada especie con cálculos *single-point*, desarrollados a nivel MP2/6-31G* y B3LYP/6-31G*. Esta estrategia permite incluir la energía de correlación electrónica recurriendo respectivamente a una aproximación post-HF perturbacional o al uso de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

Veamos en detalle los procesos a estudiar:



La primera reacción corresponde a la disociación del formaldehído para dar monóxido de carbono (CO) e hidrógeno molecular (H₂).



La segunda es una reacción de migración 1,2 de hidrógeno en la que el formaldehído se transforma en hidroxicarbeno (HCOH). Esta transformación puede dar lugar a una estructura *trans* o a una *cis*; en este caso se estudiará la primera posibilidad, que corresponde al isómero *trans*, más estable.

▪ **Búsqueda de la geometría de reactivos y productos**

El primer paso de esta práctica consiste en optimizar la geometría de las especies estables involucradas en las dos reacciones: formaldehído, monóxido de carbono, hidrógeno molecular y *trans*-hidroxicarbeno de acuerdo al siguiente protocolo:

1. Dibuje la estructura de cada especie estable con las herramientas de diseño, mejorándola con la opción Model Build previo a su optimización al nivel HF/6-31G*.
Note que en el caso del monóxido de carbono (CO) la molécula presenta un triple enlace, para poder construirla deberá activar la opción Allow Ions y la opción Explicit Hydrogens en la Tabla Periódica que despliega al hacer L-click sobre la herramienta de diseño.
2. Cada una de las optimizaciones se llevará a cabo a nivel *ab initio* HF usando la base 6-31G* (Medium en el menú del programa). Elija como límite de convergencia para el ciclo SCF un valor de 0.001 y el algoritmo de búsqueda *Eigenvector following*, con un valor de umbral de RMS del gradiente de 0.1 kcal/mol.Å.
3. Una vez obtenida la estructura optimizada de cada especie, registre su valor de energía en la Tabla I, procediendo a archivar las estructuras en formato HIN.
4. Después de completar la serie de cálculos, recupere cada una de las especies optimizadas y proceda a realizar un cálculo *single-point* con el mismo conjunto de base, incluyendo la energía de correlación a través de los métodos MP2 y B3LYP.
 - **Cálculos MP2:** elija *ab initio* en el menú Setup. Haga L-click sobre el botón Options en la caja de diálogo desplegada. Esto abrirá una nueva caja en la que puede activar la opción MP2 correlation energy. Vaya al menú Compute y seleccione la opción Single Point. De esta forma obtendrá un valor de energía total de la estructura como suma de la energía del SCF y la energía de correlación. Registre los valores de ambas magnitudes para cada especie (se recomienda registrar un archivo *log* con la información correspondiente).
 - **Cálculos B3LYP:** elija Density Functional en el menú Setup, en la caja de diálogo desplegada haga L-click sobre el botón Options. Esto desplegará una nueva caja en la que puede activar la opción Exchange Correlation y luego el funcional híbrido B3LYP.
5. Mientras la computadora desarrolla la siguiente parte, proceda a ganar tiempo calculando las *energías de reacción* de c/u de los 2 procesos químicos en estudio y complete la Tabla II.

▪ Localización de los estados de transición

El programa *HyperChem* incluye dos alternativas para determinar la estructura de puntos de ensilladura de primer orden correspondientes a estados de transición:

- Sincronic Transit; que utiliza una combinación de métodos de tipo quasi-newtonianos;
- Eigenvector following, que sigue el movimiento de un modo normal de vibración seleccionado.

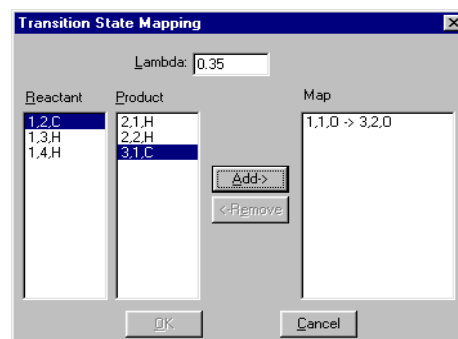
Disponer de una estructura de partida que se ubique en una zona de curvatura adecuada resulta crucial para buscar un estado de transición. El programa *HyperChem* le permite buscar una estructura inicial aproximada interpolando entre la estructura de reactivos y productos del proceso.

Producción de una estructura de partida adecuada por interpolación (Reaction Map).

En el caso de la reacción de disociación,

1. Recupere la estructura ya optimizada a nivel HF/6-31G* del formaldehído.
2. Usando la opción Merge del menú File, cargue las estructuras optimizadas de las moléculas de monóxido de carbono e hidrógeno.
3. Seleccione la molécula de formaldehído y usando la opción Name Selection del menú Select identifíquela como reactivo.
4. Seleccione las moléculas de monóxido de carbono e hidrógeno y con el mismo procedimiento identifíquelas como productos de la reacción.
5. Vaya a la opción Reaction Map del menú Setup y establezca una conexión entre los átomos de reactivos y productos para generar por interpolación una estructura de partida para la optimización del estado de transición.
6. Elija el valor de la variable Lambda, fijándolo en 0.35 para la reacción de disociación. Esta variable define la posición de la estructura de la geometría de partida para optimizar el estado de transición a lo largo de la coordenada de reacción. Su valor debe estar comprendido entre 0 (reactivos) y 1 (productos); un número menor de 0.5 implica por ejemplo que el estado de transición se asemeja más a reactivos que a productos.

La caja de reactivos (Reactant) muestra la lista de átomos en las moléculas que se identificaron previamente como tales. El primer número en el listado corresponde a la molécula; el segundo al número de átomo en ella y finalmente aparece el símbolo del elemento químico. De la misma forma, la caja de productos (Product) muestra los átomos que forman parte de cada molécula siguiendo el mismo esquema de presentación. Los átomos de reactivos y productos deben ser relacionados de pares en la caja Map.



7. Seleccione los átomos de cada par haciendo L-click sobre cada átomo en la caja de reactivos y su correspondiente en la caja de productos. Presione Add. En la caja Map se mostrará la conexión establecida entre cada átomo del reactivo y cada átomo del producto.
8. Cuando todos los pares estén definidos haga L-click en OK. El resultado de esta operación hace que los átomos de producto sean borrados de la pantalla y los átomos de los reactivos se reubiquen de acuerdo al valor de interpolación (el valor de λ) entre reactivos y productos seleccionado para obtener la geometría de partida para la búsqueda del estado de transición.
9. Archive la estructura generada bajo el nombre *ts_dis.hin*, para poder utilizarla nuevamente más adelante.

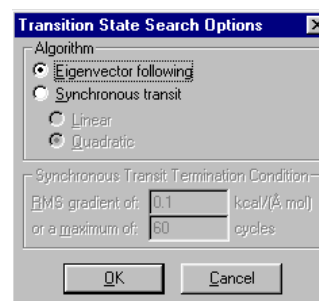
En el caso de la reacción de isomerización,

10. Repita los pasos 1-6 para generar con el Reaction Map una estructura inicial para el estado de transición de la reacción de isomerización (migración 1,2 de hidrógeno). Use un valor de Lambda = 0,4.
11. Archive la estructura generada bajo el nombre *ts_iso.hin*

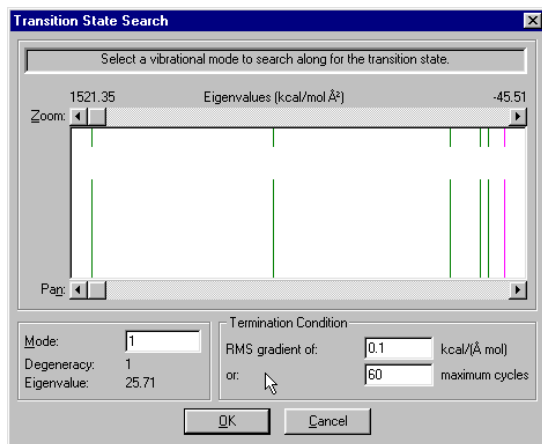
Optimización de geometría del TSs con el método Eigenvector following.

Para optimizar los estados de transición de las reacciones de disociación e isomerización del formaldehído usaremos el método Eigenvector Following. Este método evalúa la matriz Hessiana para conocer la curvatura de la SEP en la estructura inicial propuesta y a partir de esa información el usuario elige un modo normal de vibración cuyos movimientos guían el proceso de optimización, minimizando el gradiente y maximizando la energía. Este método es eficaz si uno de los modos normales de vibración de la estructura tiende a llevarla a un punto de ensilladura de primer orden. Note que en términos generales, la performance del algoritmo no será buena si se parte de una estructura que corresponde a un mínimo.

1. Recupere la estructura inicial del estado de transición del proceso de isomerización (archivo *ts_iso.hin*)
2. Seleccione el nivel de cálculo *ab initio* con la base 6-31G*
3. Active la opción Transition State en el menú Compute. En el cuadro de diálogo seleccione el método Eigenvector Following.



Al terminar el cálculo de las derivadas segundas de la energía, se despliega una ventana en la que se selecciona el vector propio (asociado a un valor propio Eigenvalue y por tanto a un modo normal de vibración) a seguir para la búsqueda del estado de transición.



4. Elija el modo normal de menor energía, que será seguido en la optimización del estado de transición. Mantenga el valor del RMS gradient en 0.1 y en número máximo de ciclos en 60.
5. Siga la evolución del cálculo poniendo especial atención al valor del gradiente y al número de valores propios negativos.
6. Al converger el cálculo registre el valor final de la energía y archive la estructura bajo el nombre de *ts_iso_hf.hin*

Note que si se tomara la estructura de la molécula de formaldehído como punto de partida para la optimización del estado de transición, la elección del modo vibracional de menor energía llevaría al estado de transición de la reacción de transformación de formaldehído a trans-hidroxicarbano. Dado que el cálculo requiere bastante tiempo, a efectos prácticos es mejor partir de las estructuras iniciales obtenidas interpolando con el Reaction Map, tal como se está realizando en este procedimiento. En cada caso la elección del modo vibracional de menor energía lleva a las estructuras optimizadas de los 2 estados de transición posibles.

7. Repita los pasos 1-6 partiendo de la estructura *ts_dis.hin*. Registre el valor de energía obtenido una vez finalizada la optimización del TS y archive este resultado bajo el nombre *ts_dis_hf.hin*
8. Una vez halladas las estructuras optimizadas de cada estado de transición realice inmediatamente un cálculo *single point* a nivel MP2/6-31G* y B3LYP/6-31G* sobre cada una de ellas y registre las energías correspondientes como ya hizo en los casos anteriores.

▪ Cálculo de las energías de activación

Una vez que dispone de las energías HF/6-31G*, MP2/6-31G* y B3LYP/6-31G* de todas las estructuras optimizadas involucradas en las 2 reacciones, estará en condiciones de:

1. Calcular las energías de activación de la reacción directa y registrarlas en la Tabla II que integra este protocolo.
2. Estudiar la influencia de la energía de correlación sobre los valores obtenidos.

▪ Análisis global de los procesos y el efecto de la energía vibracional de punto cero.

Discuta con su instructor/a el papel que juega la energía vibracional de punto cero en la determinación exacta de las energías de activación y reacción.

Tabla I. Valores energéticos (kcal/mol) de las especies involucradas en las reacciones de disociación e isomerización.

Moléculas		Reacción de disociación (Dis)					Reacción de isomerización (Iso)		
		Reactivo	Productos		Suma de productos	Estado de transición	Reactivo	Producto	Estado de transición
		CH ₂ O	H ₂	CO	H ₂ + CO	TS Dis	CH ₂ O	CHOH	TS Iso
HF (optimización)	E _{int}	-71452,2	-707,1	-70744,1	-71451,2	-71343,8			
	ZPE _{exp}	18,3	6,6	3,5	10,1	12,2	18,3	18,2	13,9
	E _{int} + ZPE	-71433,9	-700,5	-70740,6	-71441,1	-71331,6			
MP2 (Single point)	E _{corr} MP2	-192,2	-10,8	-180,3	-191,1	-202,5			
	E _{int}	-71644,4	-717,9	-70924,4	-71642,3	-71546,3			
	ZPE _{exp}	18,3	6,6	3,5	10,1	12,2	18,3	18,2	13,9
	E _{int} + ZPE	-71626,1	-711,3	-70920,9	-71632,2	-71534,1			
DFT-B3LYP (Single point)	E _{int}	-71812,1	-733,3	-71069,1	-71802,4	-71722,3			
	ZPE _{exp}	18,3	6,6	3,5	10,1	12,2	18,3	18,2	13,9
	E _{int} + ZPE	-71793,8	-726,7	-71065,6	-71792,3	-71710,1			

E_{int} = Energía InternaE_{corr} = Energía de correlación

ZPE = Energía vibracional de punto cero

Tabla II. Energías relativas (kcal/mol) para los procesos de disociación e isomerización (reacciones directas).

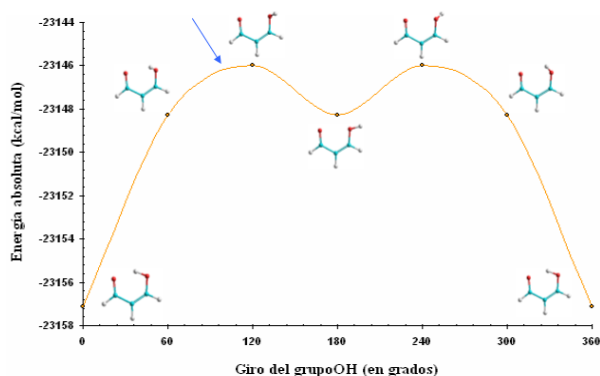
Energías relativas	Reacción de disociación (Dis)				Reacción de isomerización (Iso)			
	ΔE CH ₂ O → H ₂ +CO	ΔE + ZPE CH ₂ O → H ₂ +CO	E _a CH ₂ O → H ₂ +CO	E _a + ZPE CH ₂ O → H ₂ +CO	ΔE CH ₂ O → CHOH	ΔE + ZPE CH ₂ O → CHOH	E _a CH ₂ O → CHOH	E _a + ZPE CH ₂ O → CHOH
HF (optimización)	1,0	-7,2	108,4	102,3				
MP2 (single point)	2,1	-6,1	98,1	92,0				
MP2 (optimización)	---	-5,5	---	91,9	---	61,2	---	89,5
DFT-B3LYP (single points)	9,7	1,5	89,8	83,7				
DFT-B3LYP (optimización)	---	-2,2	---	84,0	---	56,8	---	86,9
Datos experimentales	---	-0.4 a -2.2	---	79.2 ± 0.8	---	---	---	---

 ΔE = Energía de reacciónE_a = Energía de activación directa (energía estado de transición – energía reactivo)

ZPE = Energía vibracional de punto cero

Parte B: Localización exacta del estado de transición rotacional del malonaldehído

En la Práctica N° 5 construyó la curva de energía de potencial para la isomerización rotacional de la molécula de malonaldehído, obteniéndose una representación de apariencia similar a la mostrada:



La curva presenta dos máximos para valores del ángulo de rotación cercanos a 120 (flecha azul) y 240 grados, que serían primeras aproximaciones a puntos de ensilladura (no son exactos en tanto la curva se construyó modificando el ángulo de rotación a geometría congelada).

1. Recupere la estructura del malonaldehído previamente optimizada en la Práctica N° 5 (nivel PM3, carga 0, multiplicidad 1, límite SCF 1×10^{-5} , RMS= 0.1) con el nombre **malonaldehído_hb.hin**.
2. Mida los valores de distancias y ángulos que se especifican en la Tabla III.
3. Modifique la estructura del malonaldehído rotando el grupo hidroxilo (-OH) 120 grados.
 - ➡ seleccione los átomos C-O-H del grupo funcional alcohol con la herramienta de selección (asegúrese que las opciones Atoms y Multiple Selection estén activadas en el menú Select).
 - ➡ Vaya al menú Edit y active la opción Rotate. Entre las opciones presentes en dicho cuadro elija Apply to Molecules y coloque un valor de 120 grados para la rotación.
4. Una vez obtenida la estructura vaya al menú Setup y elija el método semiempírico PM3. Antes de iniciar la optimización de geometría del estado de transición realice un cálculo *single-point* y complete los datos que pide la Tabla III.
5. Active la opción Transition State en el menú Compute. Elija el algoritmo Eigenvector following en el cuadro de diálogo desplegado.
6. Elija el modo normal de vibración de menor energía, a ser seguido en la optimización del estado de transición. Mantenga el valor de RMS gradiente en 1 y el número máximo de ciclos en 135. Siga la evolución del cálculo poniendo especial atención al valor del gradiente y al número de valores propios negativos. Al converger el cálculo registre el valor final de la energía junto con los datos estructurales en la Tabla III y archive la estructura bajo el nombre **ts_malonal.hin**.
7. Compare y analice con el instructor de clase los resultados recogidos en la Tabla III.

Tabla III. Datos estructurales y energéticos correspondientes a las especies Malonald-hb optimizado, Malonald-hb rotado a 120°, TS Malonald-hb-nhb (estado de transición para la isomerización rotacional)

	Energía relativa (kcal/mol)	Distancia (Å)		Ángulo (°)	
		O _{carb} -O _{alc}	O _{alc} -H _{hb}	C-C=C	C=C-O-H
Malonald-hb	0				
Malonald-hb+120-sp					
TS Malonald-hb-nhb					

⇒ Cuestionario final

1. A partir de los valores energéticos obtenidos a nivel HF/6-31G* de las especies estables de los dos procesos químicos: ¿Qué puede concluir sobre la termodinámica de cada proceso?

2. Al incluir la correlación electrónica a nivel MP2/6-31G* y B3LYP/6-31G* en las energías: ¿se ven afectados esos valores energéticos? ¿de qué forma?

3. ¿Cuál de los dos procesos está favorecido cinéticamente? ¿Qué elementos tomó en cuenta para llegar a una conclusión?

4. En base a las energías de activación relativas a reactivos (reacción directa) y a productos (reacción inversa): ¿En qué dirección se ve favorecido cada uno de los procesos químicos?

5. ¿Qué ocurre con los valores de la energía de activación cuando se incluye correlación electrónica? ¿A qué se deben estas variaciones?

6. ¿Qué diferencia hay entre la estructura inicial generada interpolando reactivos y productos con Reaction Map y la obtenida por optimización del TS con el método Eigenvector Following?

7. ¿Qué puede concluir sobre la comparación de la geometría y energía de las estructuras obtenidas en forma aproximada y exacta para el TS de la rotación del malonaldehído?
