







Estudio del mecanismo para obtener metanol a partir de CO A mechanistic study for obtaining methanol from CO

A. Reyes-Zambrano ^a, L.Á. Zárate-Hernández ^a, J. Cruz-Borbolla ^a, J. M. Vásquez-Pérez ^a, I. S. Ibarra-Ortega ^a
R. L. Camacho-Mendoza ^{a,*}

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, km 4.5 Carretera Pachuca Tulancingo, C.P. 42184 Mineral de la Reforma Hidalgo, México

Resumen

Se realizó un estudio del mecanismo de la reacción de hidrogenación catalítica del monóxido de carbono (CO) para generar metanol con el cúmulo de rutenio tetranuclear (Ru₄), aplicando la teoría de funcionales de la densidad (TFD) con el funcional de intercambio y correlación PBE y la base orbital 6-31G** para los átomos de C, O, H y para el cúmulo de rutenio se utilizó la base con un potencial nuclear efectivo LANL2DZ. Las barreras energéticas inferiores a 27.5 kcal/mol y $\Delta G = -13.3$ kcal/mol demuestran que el mecanismo de reacción es favorable para generar metanol.

Palabras Clave: cúmulo, hidrogenación, catálisis, metanol, TFD.

Abstract

A mechanistic study of the catalytic hydrogenation of carbon monoxide for generating methanol with the tetranuclear cluster of ruthenium (Ru₄) was carried out, applying the density functional theory (DFT) with the exchange and correlation functional PBE and the orbital base 6-31G** for the C, O, H atoms and for the ruthenium cluster an effective core potential LANL2DZ was used. Energy barriers lower than 27.5 kcal/mol and $\Delta G = -13.3$ kcal/mol show a favorable reaction mechanism for the generation of methanol.

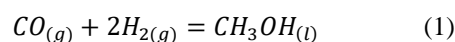
Keywords: cluster, hydrogenation, catalysis, methanol, DFT.

1. Introducción.

Las altas concentraciones de contaminantes en la atmósfera, tales como el monóxido de carbono (CO), han ocasionado el calentamiento global, esto proporciona un área de oportunidad en la investigación teórica y experimental que propicia la búsqueda de nuevas propuestas viables para la solución de este problema. En este contexto, la investigación sobre la transformación y recuperación de contaminantes presentes en el medio ambiente es un tema de interés (Al-Mamoori, *et al.*, 2017) (Wilberforce, *et al.*, 2021) (Abdelkareem, *et al.*, 2021).

Bajo esta premisa, una estrategia es estudiar la transformación del gas monóxido de carbono (CO) el cual se ha identificado como uno de los contaminantes del aire atmosférico, una de las opciones es mediante la producción de combustibles alternos a los hidrocarburos tradicionales, esto es la síntesis de alcoholes, los cuales se obtienen como producto de la reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno

molecular (ecuación 1), el interés de esta transformación reside en que los alcoholes se consideran una fuente de energía sustentable y amigable con el medio ambiente.



En artículos previos tanto teóricos como experimentales se han presentado aportaciones relevantes acerca del mecanismo involucrado, a este respecto se discierne acerca de la ruta a seguir, esto es que en el paso inicial se realice la adsorción del CO, seguido de la hidrogenación o viceversa (Zeinalipour-Yazdi, *et al.*, 2008) (Ge, *et al.*, 2011) (Loveless, *et al.*, 2012,). Por lo que con fundamento en investigaciones previas (Zeinalipour-Yazdi, *et al.*, 2008) (Loveless, *et al.*, 2012) y en el contexto de atrapar el contaminante de la atmósfera (CO), en este trabajo se plantea analizar la primera opción.

Por otra parte, se sabe que se requiere de un catalizador a fin de mejorar la eficiencia y rendimiento de reacción y una

*Autor para la correspondencia: rosa_camacho@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: re368299@uaeh.edu.mx (Angelly Reyes-Zambrano), luis_zarate@uaeh.edu.mx (Luis Ángel. Zárate-Hernández), jcruz@uaeh.edu.mx (Julián Cruz-Borbolla), josemanuel_vasquez@uaeh.edu.mx (José Manuel Vásquez Pérez), israel_ibarra@uaeh.edu.mx (Israel Samuel Ibarra Ortega), rosa_camacho@uaeh.edu.mx (Rosa Luz Camacho-Mendoza).

alternativa es el uso de metales de transición, algunos de los que han funcionado como buenos catalizadores por ejemplo son; Ru, Pd, In, Pt, Cu (Ou, *et al.*, 2019) (Sun, *et al.*, 2020) (Zheng, *et al.*, 2020).

Con base en lo anterior, el objetivo de este trabajo es realizar un estudio sistemático mediante la teoría de los funcionales de la densidad (TFD) de la hidrogenación de monóxido de carbono para obtener metanol utilizando el cúmulo tetranuclear de rutenio como catalizador.

2. Metodología computacional

La optimización total de productos, reactivos y estados de transición se realizó con el funcional de intercambio y correlación PBE, el cual ha sido reportado con buenos resultados (Ernzerhof & Scuseria, 1999) (Rangel, *et al.*, 2021), (y la base orbital 6-31G** (Hariharan & People, 1973) para los átomos de C, O, H y para el cúmulo de rutenio se utilizó un potencial de core efectivo LANL2DZ (Hay & Wadt, 1985), para el cúmulo metálico se realizó un barrido con diferentes multiplicidades ($m=2S+1$; con $S=0,1,2,3,4,5$) a fin de localizar el estado basal.

El cálculo de las frecuencias de vibración armónica se realizó para garantizar que los reactivos, intermediarios (I) y productos correspondan a un mínimo en la superficie de energía potencial (PES). Se realizó el cálculo de frecuencias en los estados de transición y se verificó que presentaran una frecuencia negativa (Jensen, 2007). Además, se calculó la coordenada de reacción intrínseca (IRC) con el objetivo de garantizar que cada estado de transición (ET) conecte correctamente con los reactivos y productos. La energía total (ΔE), el cambio de la entalpía (ΔH) y energía libre de Gibbs (ΔG) de todos los sistemas se muestran en la Tabla A1.

Se aplicó un criterio de convergencia para la energía total, minimizada hasta 10^{-6} u.a. (unidades atómicas), mientras que las geometrías se optimizaron con un umbral de 10^{-5} u.a. para la fuerza promedio empleando el programa Gaussian 09 (Frisch, *et al.*, 2008).

3. Estudio sistemático

3.1. Propiedades estructurales y electrónicas de las moléculas aisladas

El estado fundamental para el cúmulo de Ru4 fue una estructura tetraédrica con multiplicidad de nonete semejante a la obtenida en la literatura, (Zhang, *et al.*, 2004) (Bae, *et al.*, 2005), El cúmulo obtenido presentó distancias de enlace promedio de 2.46 Å, ángulos de 54°, y frecuencias positivas que corroboran la estabilidad del sistema (Figura 1). Los datos obtenidos están en concordancia con los reportados en la literatura (experimental 2.30 -2.75 Å) (Srivastava & Pahuja, 2014).

Por otra parte, de la optimización del monóxido de carbono (Figura 1) se obtuvo una longitud de enlace C1-O2 de 1.15 Å, un ángulo de 180° y una banda de absorción en 2122 cm^{-1} , los cuales son congruentes con reportes previos (Adams, *et al.*, 2011).

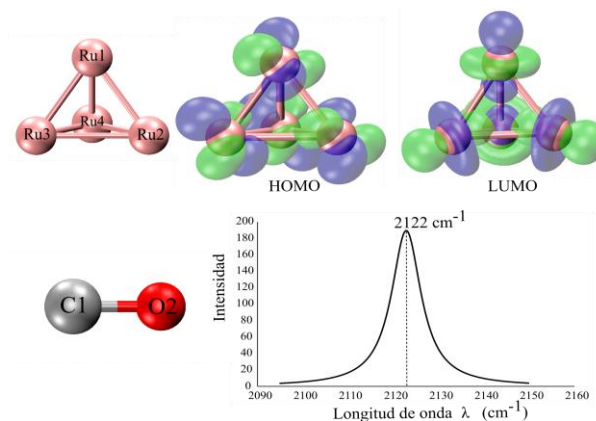


Figura 1: Moléculas aisladas Ru4 y CO.

3.2. Etapa 1: Adsorción de CO y primera hidrogenación

Inicialmente se realizó la adsorción del monóxido de carbono en el átomo apical Ru1, propiciando el primer paso de la reacción, (Figura 2), y la formación de un intermediario uno (I1) con una energía libre de Gibbs de -30.9 kcal/mol, esta interacción produce la formación de un enlace a Ru1-C1 a 1.84 Å (Adams, *et al.*, 2011), además se genera un ligero alargamiento de 0.4 Å en los enlaces de Ru1-Ru2 y Ru1-Ru3 con respecto del cúmulo aislado.

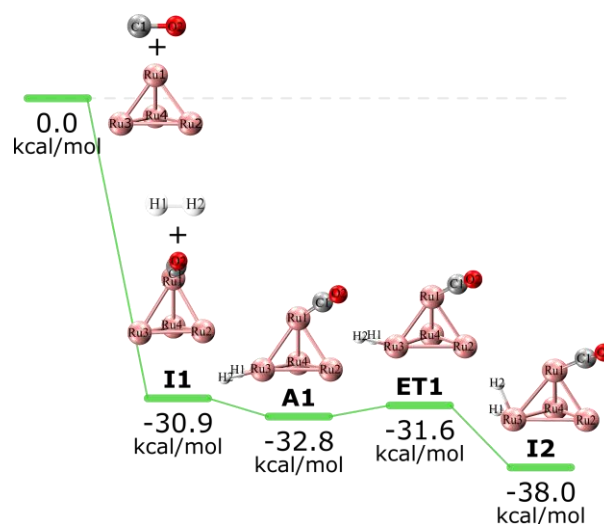


Figura 2: Adsorción de CO y primera hidrogenación, valores de ΔG en kcal/mol

Posteriormente se realiza la adición del hidrógeno molecular (Figura 2), explorando todas las posibilidades de unión metal-ligante como son; coordinarse solamente a uno de los átomos de rutenio del cúmulo, o bien a dos de ellos, o a uno de ellos y al carbonilo (Figura A1), de las cuales se obtuvo una estructura de mínima energía que se identifica como un compuesto de adición (A1) con un valor de $\Delta G = -32.8$ kcal/mol, presentando enlaces en 1.59 y 1.63 Å entre H1-Ru3, H2-Ru3 respectivamente. Mientras que el estado de transición ET1 se localizó en un valor de $\Delta G = -31.6$ kcal/mol, con una frecuencia vibracional de -498 cm^{-1} .

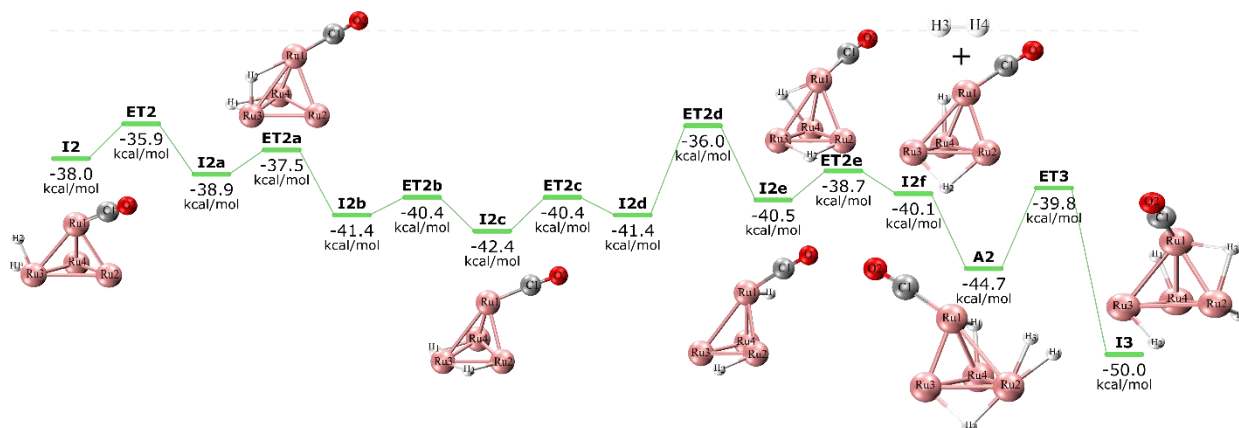


Figura 3: Reordenamiento de H₁ y H₂ y segunda hidrogenación, valores de ΔG en kcal/mol

La primera etapa del mecanismo se ve favorecida energéticamente por la adición del hidrógeno molecular. Para el siguiente paso de la reacción se lleva a cabo la migración y reacomodo de los hidrógenos (Figura 3), dando pauta a la formación de los siete intermediarios I2, I2a, I2b, I2c, I2d, I2e y I2f, y sus respectivos estados de transición; los cuales presentaron una frecuencia vibracional negativa; ET2 = -64 cm^{-1} , ET2a = -476 cm^{-1} , ET2b = -289 cm^{-1} , ET2c = -289 cm^{-1} , ET2d = -438 cm^{-1} , ET2e = -237 cm^{-1} . La variación de energía en el reordenamiento de hidrógenos es inferior a 5.47 kcal/mol.

Además, en los diferentes reacomodos se identifica preferentemente al hidrógeno coordinado en forma de puente a dos átomos de Ru, por ejemplo, en el intermediario I2c, el átomo de H1 forma un puente con los átomos de Ru3 y Ru4, de la misma manera el hidrógeno 2 (H2) se coordina con los átomos Ru2 y Ru3. Mientras que la interacción entre Ru1-CO no presenta modificación significativa respecto de la distancia de enlace por efecto de la hidrogenación.

Por otra parte, los intermediarios I2b así como I2c, tienen valores de ΔG de -41.4 y -42.4 kcal/mol respectivamente, indicando espontaneidad en estas etapas de reacción previas a la segunda hidrogenación.

3.3. Etapa 2: Segunda hidrogenación

De manera análoga a la primera hidrogenación se analizan los diferentes modos de coordinación al adicionar una nueva molécula de hidrógeno (Figura 3), llevando a obtener un compuesto de adición (A2) en -44.7 kcal/mol, por lo que este aducto es el precursor del estado de transición ET3 con una energía de activación de 4.9 kcal/mol.

Esta segunda adición (Figuras 4 y 5) conlleva a la formación de una serie de intermediarios los cuales se identifican como I3, I3a, I3b, I3c, I3d, I3e, I3f, I3g, I3h, I3i, I3j, I3k, I3l, I3m, I3n, I3o, I3p, mientras que la coordenada de reacción se completa con los estados de transición correspondientes.

Del reordenamiento de los hidrógenos se distingue un comportamiento similar en cada una de las coordenadas de reacción, esto es, la variación de la energía de activación entre intermediarios y estado de transición es menor a 9.0 kcal/mol en todos los pasos

Todos los intermediarios presentaron valores de ΔG negativos y la distancia de enlace entre los átomos de rutenio

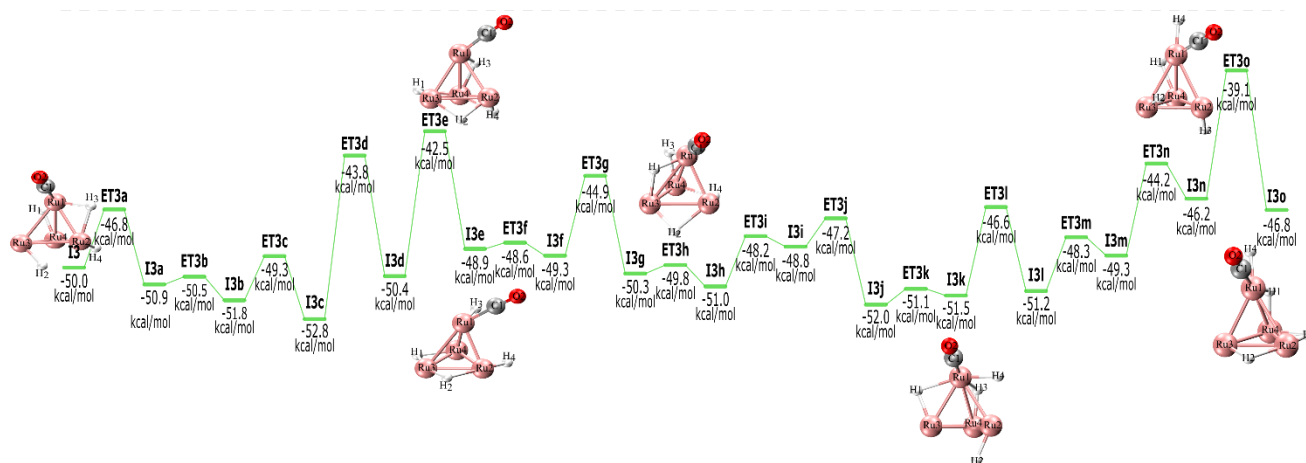


Figura 4: Segunda hidrogenación y reordenamiento de hidrógenos, valores de ΔG en kcal/mol

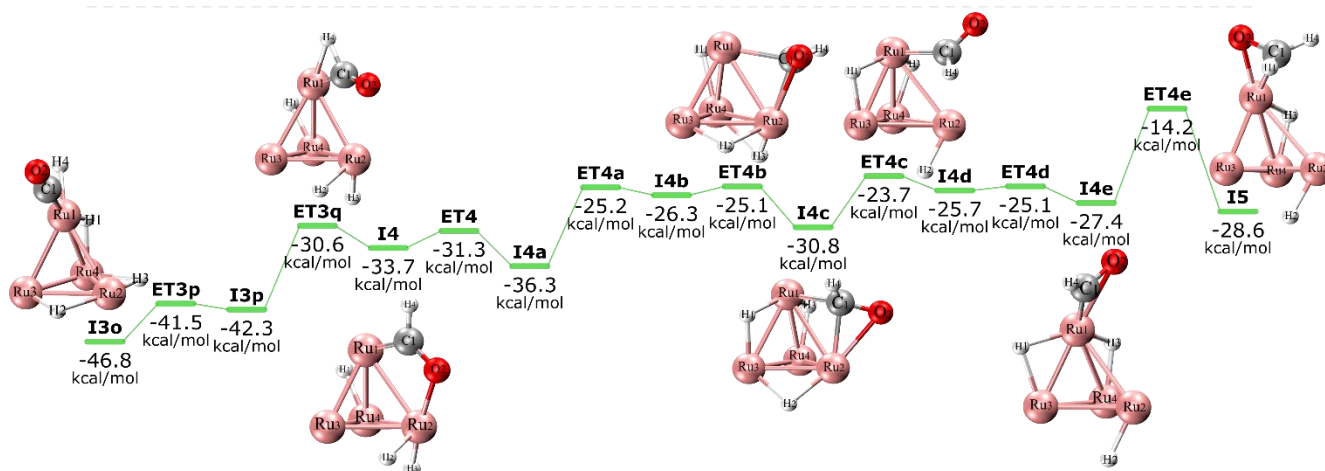


Figura 5. Reordenamiento de CO y migración de los hidrógenos (H₁, H₂), valores de ΔG en kcal/mol

e hidrógenos oscila entre 1.6 y 2.0 Å, presentando hidrógenos coordinados en tipo puente a los átomos de Ru. Mientras que el carbonilo unido al átomo de Ru1 no presentó modificación significativa en su posición y distancia.

En el estado de transición ET3q que presenta una frecuencia vibracional de -119 cm^{-1} se puede observar la ruptura del enlace Ru1–H4 y la formación de los enlaces C1–H4 y O2–Ru2 formando el intermediario I4 con un valor de $\Delta G = -33.7 \text{ kcal/mol}$, la distancia de enlace Ru1–C1 fue de 1.89 Å y Ru2–O2 de 2.18 Å.

Posteriormente del intermediario I4 al I4c se observan el reacomodo de hidrógenos con barreras de energía inferiores a 11.02 kcal/mol, del intermediario I4c al I4e se observa el reacomodo del carbonilo, migrando del Ru2 al Ru1 con barreras de energía inferiores a 7.15 kcal/mol.

Es el intermediario I4e el precursor de la ruptura del enlace de hidrógeno H1 con el átomo de rutenio Ru1, formando un enlace con el carbono a 1.12 Å que se observa en el intermediario I5, esta transformación ocurre a través del estado de transición ET4e con una energía de activación de 13.2 kcal/mol.

El intermediario I5 presentó un valor de $\Delta G = -28.6 \text{ kcal/mol}$, en el cual se observa (Figura 5) que los hidrógenos H1 y H4 forman enlaces con el carbono, la distancia de enlace C1–H1 fue de 1.11 Å y C1–H4 de 1.10 Å.

3.4. Etapa 3: Formación y abstracción de metanol

En la Figura 6 se puede observar la formación del enlace C1–H3 con una energía de activación de 10.6 kcal/mol para el paso determinante (I5c a ET5c) dando pauta a la formación del intermediario I6 a una ΔG de -25.9 kcal/mol , se obtuvieron distancias de enlace promedio C–H de 1.11 Å correspondientes a la formación del grupo metilo.

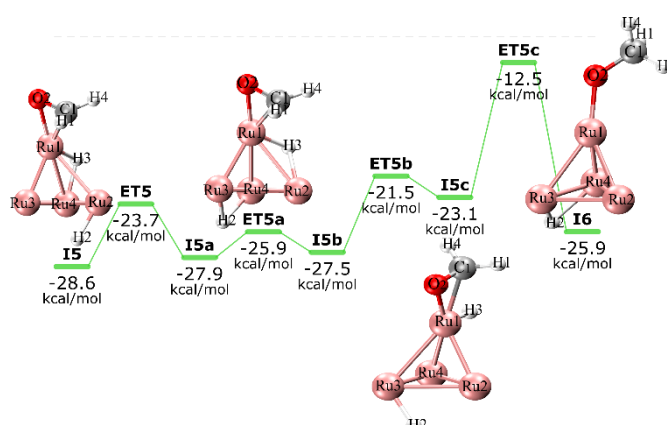


Figura 6: Migración del hidrógeno para obtención de grupo metilo, valores de ΔG en kcal/mol

Finalmente, en la Figura 7 se puede apreciar la formación de metanol mediante la migración del hidrógeno H2 al átomo de oxígeno, siendo el paso determinante de la reacción (I6c a ET6c) con una energía de activación de 27.5 kcal/mol dando lugar al intermediario I7 con un $\Delta G = -5.8 \text{ kcal/mol}$, en este paso se ha completado la formación de metanol unido al cúmulo metálico el cual se desprende espontáneamente del cúmulo con un $\Delta G = -7.5 \text{ kcal/mol}$.

4. Conclusiones

Se realizó un estudio sistemático del mecanismo de reacción para la obtención de metanol con la teoría de funcionales de la densidad obteniendo barreras energéticas menores a 27.5 kcal/mol, $\Delta G = -13.3 \text{ kcal/mol}$ y $\Delta H = -29.0 \text{ kcal/mol}$ para la reacción global siendo exergónica y exotérmica.

La coordenada de reacción intrínseca nos permite identificar de manera inequívoca los intermediarios de reacción.

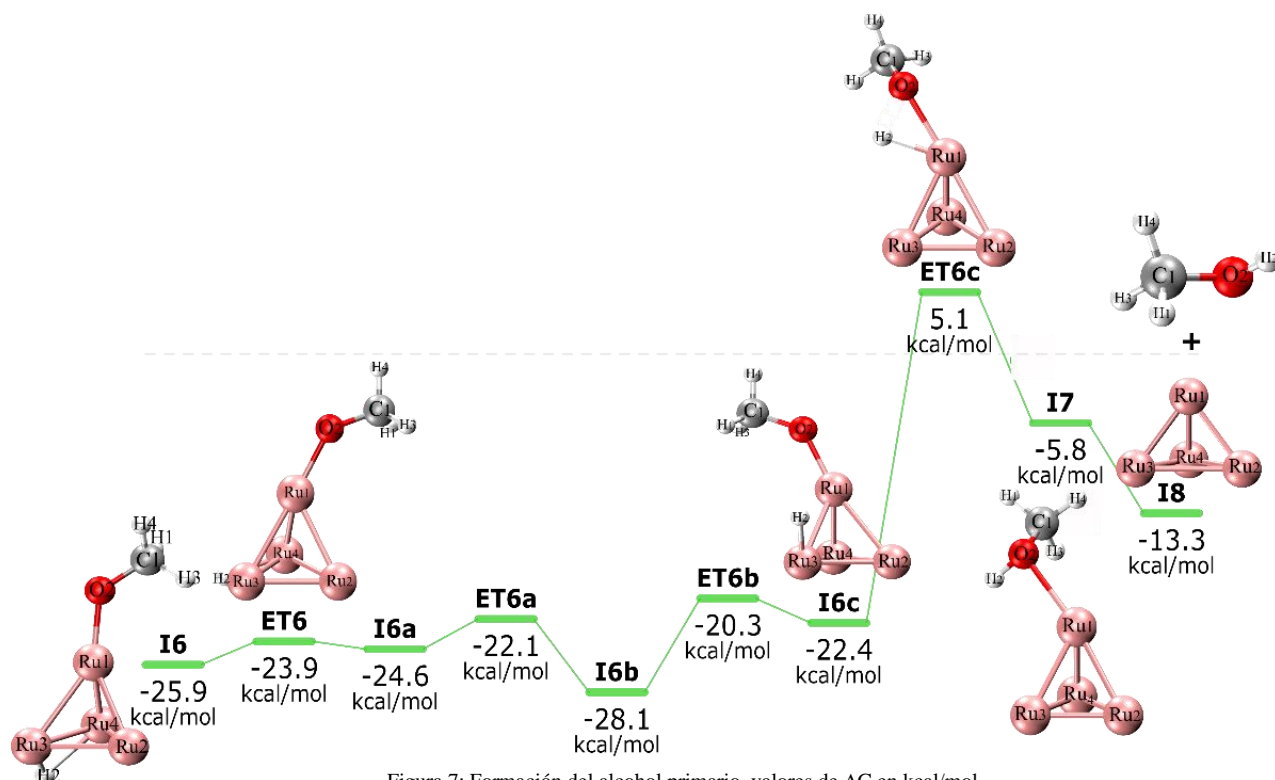


Figura 7: Formación del alcohol primario, valores de ΔG en kcal/mol

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por los recursos otorgados y el tiempo de cómputo.

A.R.Z. agradece a CONACYT por la beca otorgada No. 813388.

Los autores agradecen al sistema Nacional de Investigadores (SNI-México) por el estímulo otorgado

Referencias

- Abdelkareem, M. A., Lootah, M. A., Sayed, E. T., Wilberforce, T., Alawadhi, H., Yousef, B. A., & Olabi, A. G. (2021). Fuel cells for carbon capture applications. *Science of The Total Environment*, 769, 144243. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144243
- Adams, B. D., Asmussen, R. M., Chen, A., & Mawhinney, R. C. (2011). Interaction of carbon monoxide with small metal clusters: a DFT, electrochemical, and FTIR study. *Canadian Journal of Chemistry*, 89(12), 1445-1456. DOI: 10.1139/v11-120
- Al-Mamoori, A., Krishnamurthy, A., Rownaghi, A. A., & Rezaei, F. (2017). Carbon capture and utilization update. *Energy Technology*, 5(6), 834-849. DOI:10.1002/ente.201600747
- Bae, Y. C., Osanai, H., Kumar, V., & Kawazoe, Y. (2005). Atomic structures and magnetic behavior of small ruthenium clusters. *Materials transactions*, 46(2), 159-162. DOI: 10.2320/matertrans.46.159
- Ernzerhof, M., & Scuseria, G. E. (1999). Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *The Journal of chemical physics*, 110(11), 5029-5036. DOI: 10.1063/1.478401
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., & Fox, D. J. (2016). *Gaussian 09, Revision A. 02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT
- Ge, G. X., Yan, H. X., Jing, Q., & Luo, Y. H. (2011). Theoretical study of hydrogen adsorption on ruthenium clusters. *Journal of Cluster Science*, 22(3), 473-489. DOI: 10.1007/s10876-011-0395-1
- Hariharan, P. C., & Pople, J. A. (1973). The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica chimica acta*, 28(3), 213-222. DOI: 10.1007/bf00533485
- Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of chemical physics*, 82(1), 270-283. DOI: 10.1063/1.448799.
- Jensen, F. (2007) *Introduction to Computational Chemistry Second Edition* Ed. John Wiley & Sons. Cap.12. Pags. 416-417.
- Loveless, B. T., Buda, C., Neurock, M., & Iglesia, E. (2013). CO chemisorption and dissociation at high coverages during CO hydrogenation on Ru catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 135(16), 6107-6121. DOI: 10.1021/ja311848e
- Ou, Z., Qin, C., Niu, J., Zhang, L., & Ran, J. (2019). A comprehensive DFT study of CO₂ catalytic conversion by H₂ over Pt-doped Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), 819-834. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.008
- Rangel P. U. J., Zárate H. L. A., Camacho, M. R. L., González, M., & Cruz, B. J. (2021). Estudio TFD de cúmulos de Pt-Ir con geometría prisma triangular. *Páidi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*. DOI: 10.29057/icbi.v9iEspecial2.7996
- Srivastava, S., & Pahuja, A. (2014). Magnetic properties of small ruthenium clusters in fullerene cage—A DFT study. *International Journal of Modern Physics B*, 28(27), 1450184. DOI: 10.1142/s0217979214501847
- Sun, K., Rui, N., Zhang, Z., Sun, Z., Ge, Q., & Liu, C. J. (2020). A highly active Pt/In₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol with enhanced stability. *Green Chemistry*, 22(15), 5059-5066 DOI: 10.1039/d0gc01597k
- Wilberforce, T., Olabi, A. G., Sayed, E. T., Elsaid, K., & Abdelkareem, M. A. (2021). Progress in carbon capture technologies. *Science of The Total Environment*, 761, 143203. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143203
- Zhang, W., Xiao, L., Hirata, Y., Pawluk, T., & Wang, L. (2004). The simple cubic structure of Ir clusters and the element effect on cluster structures. *Chemical physics letters*, 383(1-2), 67-71. DOI: 10.1016/j.cplett.2003.11.005

Zeinalipour-Yazdi, C. D., Cooksy, A. L., & Efstathiou, A. M. (2008). CO adsorption on transition metal clusters: trends from density functional theory. *Surface science*, 602(10), 1858-1862. DOI: 10.1016/j.susc.2008.03.024

Zheng, H., Narkhede, N., Han, L., Zhang, H., & Li, Z. (2020). Methanol synthesis from CO₂: a DFT investigation on Zn-promoted Cu catalyst. *Research on Chemical Intermediates*, 46(3), 1749-1769. DOI:10.1007/s11164-019-04061-2

Apéndice A. Material suplementario

Tabla A1. Energías relativas de intermediarios, estados de transición y productos del mecanismo completo en kcal/mol donde ΔE es el cambio de la energía total, ΔH es el cambio de la entalpía a 298 K y ΔG es el cambio de energía libre de Gibbs a 298 K.

Etiqueta	ΔE	ΔH	ΔG	Etiqueta	ΔE	ΔH	ΔG
00_Reactivos	0.0	0.0	0.0	42_ET3l	-73.8	-73.7	-46.6
01_I1	-41.7	-40.5	-30.9	43_I3l	-80.0	-78.1	-51.2
02_A1	-52.1	-50.6	-32.8	44_ET3m	-76.1	-75.0	-48.3
03_ET1	-50.3	-49.7	-31.6	45_I3m	-77.9	-75.8	-49.3
04_I2	-56.8	-55.6	-38.0	46_ET3n	-71.3	-71.3	-44.2
05_ET2	-55.9	-55.2	-35.9	47_I3n	-73.1	-72.3	-46.2
06_I2a	-58.6	-57.1	-38.9	48_ET3o	-66.4	-65.9	-39.1
07_ET2a	-56.4	-56.3	-37.5	49_I3o	-74.8	-73.5	-46.8
08_I2b	-60.3	-59.4	-41.4	50_ET3p	-68.5	-68.4	-41.5
09_ET2b	-58.5	-58.8	-40.4	51_I3p	-69.2	-68.2	-42.3
10_I2c	-61.0	-60.5	-42.4	52_ET3q	-59.0	-58.1	-30.6
11_ET2c	-58.5	-58.8	-40.4	53_I4	-63.8	-61.2	-33.7
12_I2d	-60.3	-59.4	-41.4	54_ET4	-60.9	-59.1	-31.3
13_ET2d	-53.4	-54.0	-36.0	55_I4a	-66.8	-64.4	-36.3
14_I2e	-58.9	-57.9	-40.5	56_ET4a	-55.4	-53.2	-25.2
15_ET2e	-57.4	-57.4	-38.7	57_I4b	-55.7	-53.5	-26.3
16_I2f	-58.9	-58.3	-40.1	58_ET4b	-54.4	-53.1	-25.1
17_A2	-73.2	-71.3	-44.7	59_I4c	-61.4	-59.3	-30.8
18_ET3	-67.1	-66.6	-39.8	60_ET4c	-53.4	-51.6	-23.7
19_I3	-76.1	-76.0	-50.0	61_I4d	-54.5	-51.8	-25.7
20_ET3a	-72.6	-73.7	-46.8	62_ET4d	-54.3	-52.2	-25.1
21_I3a	-77.9	-77.7	-50.9	63_I4e	-56.8	-53.9	-27.4
22_ET3b	-77.1	-77.8	-50.5	64_ET4e	-46.0	-41.7	-14.2
23_I3b	-78.2	-78.2	-51.8	65_I5	-61.7	-55.6	-28.6
24_ET3c	-76.0	-76.6	-49.3	66_ET5	-56.3	-51.4	-23.7
25_I3c	-80.5	-80.0	-52.8	67_I5a	-61.3	-55.1	-27.9
26_ET3d	-70.2	-70.4	-43.8	68_ET5a	-58.9	-53.9	-25.9
27_I3d	-78.4	-77.5	-50.4	69_I5b	-60.7	-54.7	-27.5
28_ET3e	-66.8	-68.8	-42.5	70_ET5b	-54.8	-49.1	-21.5
29_I3e	-75.7	-75.2	-48.9	71_I5c	-56.5	-49.8	-23.1
30_ET3f	-75.1	-75.9	-48.6	72_ET5c	-46.1	-39.7	-12.5
31_I3f	-75.3	-75.4	-49.3	73_I6	-60.3	-50.8	-25.9
32_ET3g	-71.1	-71.5	-44.9	74_ET6	-58.7	-49.8	-23.9
33_I3g	-77.5	-77.0	-50.3	75_I6a	-59.4	-49.5	-24.6
34_ET3h	-77.2	-77.4	-49.8	76_ET6a	-57.7	-48.3	-22.1
35_I3h	-78.2	-77.9	-51.0	77_I6b	-63.5	-53.3	-28.1
36_ET3i	-75.5	-75.7	-48.2	78_ET6b	-55.6	-46.2	-20.3
37_I3i	-75.5	-75.2	-48.8	79_I6c	-57.4	-47.5	-22.4
38_ET3j	-74.9	-74.7	-47.2	80_ET6c	-30.2	-20.8	5.1
39_I3j	-79.7	-78.9	-52.0	81_I7	-44.0	-30.4	-5.8
40_ET3k	-77.9	-78.7	-51.1	82_Productos	-41.3	-29.0	-13.3
41_I3k	-79.3	-78.5	-51.5				

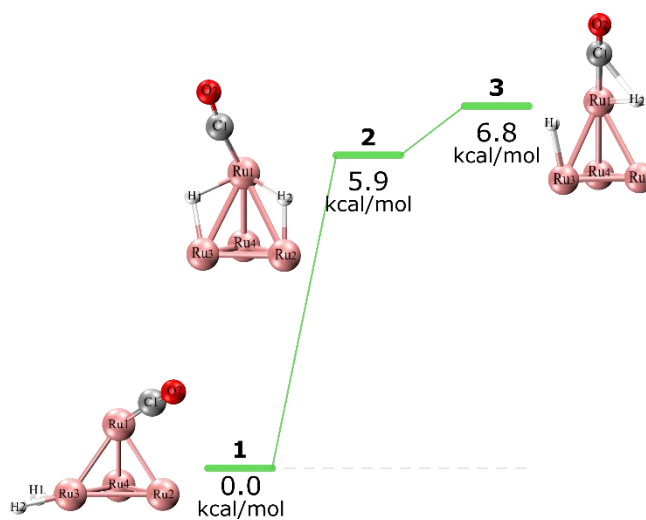


Figura A1. Posibles estructuras de la primera hidrogenación y sus energías relativas.